

성막조건에 따른 α -Sexithienyl 박막의
물리적 특성 및 전기전도도에 관한 연구

A study on the physical characteristics and conductivities
of α -Sexithienyl thin films with various deposition conditions

⁰ 박용인	홍익대학교 전자전기공학부
권오관	홍익대학교 화학공학과
오세운	홍익대학교 전자전기공학부
최종선	홍익대학교 전자전기공학부
김영관	홍익대학교 화학공학과
신동명	홍익대학교 화학공학과
강도열	홍익대학교 전자전기공학부

⁰ Yong In Park	School of Electronics & Electrical Eng., Hong Ik University
Oh Kwan Kwon	Dept. of Chemical Eng., Hong Ik University
Se Woon Oh	School of Electronics & Electrical Eng., Hong Ik University
Jong Sun Choi	School of Electronics & Electrical Eng., Hong Ik University
Young Kwan Kim	Dept. of Chemical Eng., Hong Ik University
Dong Myung Shin	Dept. of Chemical Eng., Hong Ik University
Dou Youl Kang	School of Electronics & Electrical Eng., Hong Ik University

Abstract

α -sexithienyl(α -6T) thin films were deposited by Organic Molecular Beam Deposition(OMBD) technique, where the α -6T was synthesized and purified by the sublimation method. The thin films of the α -6T were deposited under various deposition conditions. The effects of deposition rate, substrate temperature, and vacuum pressure on the formation of these films have been studied. The molecular orientations of α -6T films were investigated with the polarized electronic absorption spectroscopy. The molecules in the α -6T film deposited at a low deposition rate under a high vacuum were aligned almost perpendicular to the substrate. The film deposited at an elevated substrate temperature ($\sim 90^\circ\text{C}$) showed higher conductivity than the film deposited at room temperature.

1. 서 론

공역성 중합체(conjugated polymer)와 공역성 소중합체(conjugated oligomer)들을 이용하여 유기 반도체 소자를 만들려는 시도가 유럽과 일

본을 중심으로 활발히 진행되고 있다[1-2]. 이런 유기물들의 띠구조(band structure)는 실리콘을 비롯한 기존의 무기 반도체 재료와 비슷하다[3]. 공역성 고분자들을 활성층(active layer)으로한 MISFETs(Metal-Insulator-Semiconductor Field Effect Transistors)와 LEDs(Light-Emitting

Diodes)와 같은 전자 소자들의 개발에 관심이 집중되고 있다[4-6]. 유기물을 이용한 소자들은 제작 공정이 단순하고 경제적이며, 유연성(flexibility)있는 소자 제작을 가능케할 수 있는 등의 많은 장점들을 가지고 있다. 그러나 아직 유기물에 대한 이해의 폭이 좁아, 전기전도 현상 등 풀어야 할 과제들이 많이 남아 있다.

본 연구에서는 박막 트랜지스터(Thin film transistor, TFT)의 제작에 있어, 현재 활성층으로 많이 이용되는 수소화 비정질 실리콘을 대체할 수 있는 α -sexithienyl(α -6T)이라는 - 전도성 고분자로 많이 알려져 있는 - 공액성 소중합체를 이용하여 박막을 성막하고 그 박막의 특성들을 알아 보았다. α -6T는 화학적 구조가 잘 정의되어 있고, π -conjugation 길이가 고정되어 있으므로 그 물리·화학적 성질이 잘 알려져 있다[7]. 더욱이 α -6T 자체는 작은 분자량을 가지므로 OMBD(Organic Molecular Beam Deposition)에 맞는 증착 압력을 가진다[7]. 또 본 연구에서는 고도의 분자 배향과 결정화된 박막을 만들 수 있는 장점을 가진 OMBD법을 사용했고[8-9], 이 방법으로 여러 성막조건 하에서 성막을 하였다. 성막된 α -6T 박막의 광학적 특성을 알아보기 위해 편광(p-, s-)된 빛의 흡수도를 측정 및 비교를 해 보았다. 또 α -6T 박막의 표면 특성을 알아보기 위해 AFM(Atomic Force Microscopy) 이미지를 비교해 보았으며, 또한 전기전도도를 측정해 보았다.

2. 실험

2-1. α -6T의 합성

형광 적색을 띠는 α -6T를 합성하였으며, sublimation 방법에 의해 정제를 했다. 이것의 녹는점은 302~304°C 부근이었다. 정제된 α -6T의 분말을 CH_2Cl_2 용액에 넣어 녹인 후 전자 스펙트럼 분석을 한 결과가 그림 1과 같이 나타났다. 흡수도가 최대로 나타난 곳은 에너지가 2.8 eV 근처로, 이곳은 π - π^* 전이(transition)를 나타낸다.

2.2 α -6T 박막의 성막

α -6T 박막은 초고진공(UHV)을 유지하는 OMBD 장비로 제작하였다. 챔버내에 주위가 텅

스텐션으로 감겨있는 pyrex 유리로 만든 Knudsen cell에 α -6T 분말을 넣고 텅스텐선에 전원을 공급함으로써 α -6T 분자선을 발생시켜 기판에 성막한다. 이 분자선의 밀도는 Knudsen cell의 온도를 170~200°C에서 변화시켜서 조절했고, 증착되는 막의 두께와 증착 속도는 장비내의 두께 측정기를 사용하여 조절하였다. 기판은 실리콘 웨이퍼(100)와 석영(quartz)을 사용했으며, Table I과 같이 성막조건을 달리하여 시편을 제작하였다.

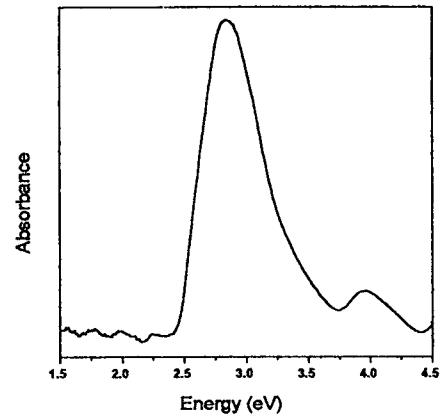


그림 1. Electronic spectrum of the α -6T in the CH_2Cl_2 solution

Table I. The deposition conditions of the α -6T films

Sample	Thickness [Å]	Pressure [Torr]	Deposition Rate [Å/sec]	Substrate Temperature [°C]
1	1000	10^{-6}	0.3	Room Temp
2	1000	10^{-9}	0.3	Room Temp
3	1000	10^{-9}	0.8	Room Temp
4	1000	10^{-9}	0.3	90

전기전도도 측정은 Keithley 238을 이용하여 2 단자법에 의해 전류-전압 곡선을 얻은 후, 기울기값으로 저항(resistance, R)를 구한다. 그 다음과 수식, $\sigma = l / (R \cdot A)$ 의 계산값으로 전도도(Conductivity, σ)를 얻었다. 여기서 l 은 전극간의 거리이며, A는 전극의 면적이다.

3. 결과 및 검토

α -6T 박막의 전자 스펙트럼들은 단선(single beam) 광학기(HP 8452A)로 측정하여 얻을 수 있었다. 박막 내부의 분자 배향을 알아보기 위해 입사되는 빛을 프리즘을 이용해서 p-, s-편광을 입사시켰으며, 60°의 기울어진 각도에서 편광을

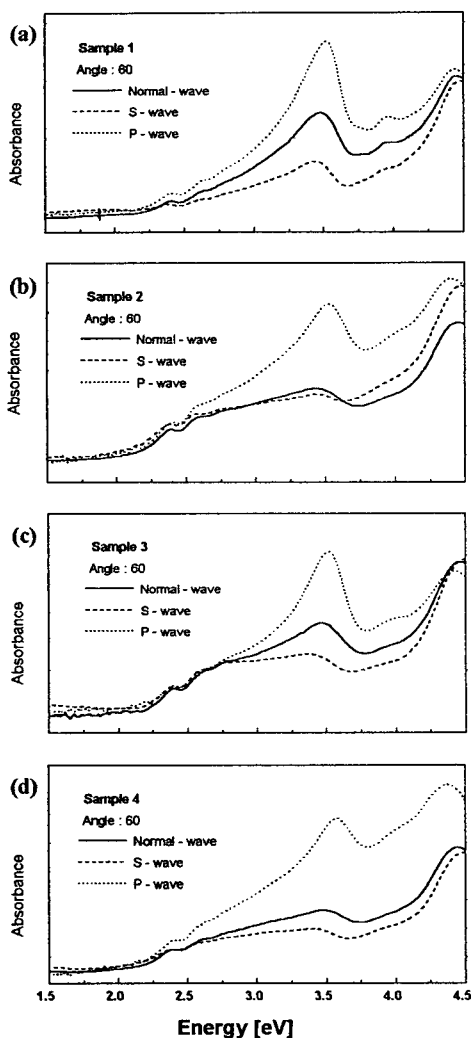


그림 2. The electronic spectra of (a) sample 1, (b) sample 2, (c) sample 3, and (d) sample 4

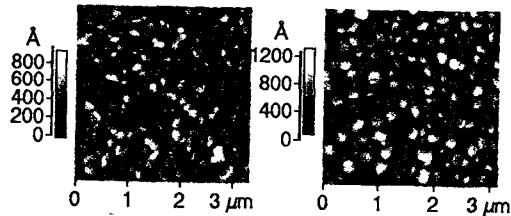
입사하여 전자 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과로 박막 내부의 α -6T 분자들의 배향을 예측할 수 있었다. Table 1과 같은 다양한 성장조건으로 박막을 성장하였으며, 그림 2는 각 조건에 따른 4개의 시편들의 전자 스펙트럼을 보여주고 있다.

전자 스펙트럼에서 강한 흡수도를 나타내는 곳은 α -6T 분자들의 π - π^* 전이를 나타내는 곳으로, 박막 상태의 4개 시편 모두 3.5 eV 근처였다. 각 시편들의 전자 스펙트럼에서 보듯이 편광하지 않은 상태의 흡수도와 s-편광한 상태의 흡수도는 거의 비슷하게 나타났다. 그러나 p-편광한 상태의 흡수도는 편광하지 않은 상태와 s-편광 상태의 흡수도와 커다란 차이를 보였다. 즉, 이런 결과는 성장된 대부분의 α -6T 분자들이 기판과 수직인 성분으로 배열되어 있음을 증명해 준다. 이들 시편들 중에서 네 번째 시편(두께:1000Å, 진공압: 10^{-9} Torr, 증착속도:0.3Å/sec, 기판온도:90°C)이 s-편광 흡수도와 p-편광 흡수도의 가장 큰 차이를 보였다. 이것은 기판과 수직인 성분의 α -6T 분자가 가장 많은 것으로서 결정성이 시편들 중에서 가장 좋다고 할 수 있다.

그림 3은 각 시편들의 AFM 이미지를 보여주는 것으로 그 표면 상태를 알 수 있게 해 준다. α -6T 박막의 grain 크기는 네 번째 시편이 가장 크게 나타났다. 즉, 고 진공, 저 증착속도, 높은 기판온도인 상태에서 제작된 박막의 grain 크기가 가장 컸다. 한편 Table II는 각 시편들의 전기전도도 측정의 결과이다. 전기전도도의 경우에도 고 진공, 저 증착속도, 높은 기판온도에서 제작된 박막의 전기전도도가 가장 큰 값을 나타내었으며 저 진공, 고 증착속도, 낮은 기판온도에서 제작된 박막의 전기전도도가 가장 작은 값을 나타내었다.

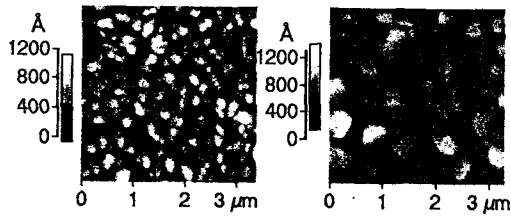
Table II. The conductivity of each sample

sample	1	2	3	4
conductivity [S/cm]	5.84 $\times 10^{-8}$	6.0 $\times 10^{-7}$	3.89 $\times 10^{-7}$	1.69 $\times 10^{-6}$



(a)

(b)



(c)

(d)

그림 3. The AFM images of (a) sample 1, (b) sample 2, (c) sample 3, and (d) sample 4

4. 결 론

α -6T 박막이 다양한 성막조건(Table 1)으로 UHV 장비에서 OMBD법에 의해 제작되었다. 그리고 광학 분석 기기(HP 8452A)와 AFM, 그리고 전기전도도 측정에 의해 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 낮은 성막 속도, 고 진공, 높은 기판온도의 성막조건으로 박막을 형성했을 때,
 - ① 기판과 수직하게 배열하는 α -6T 분자들이 가장 많음을 관측할 수 있었고,
 - ② 표면의 grain 크기가 가장 컸으며,
 - ③ 전기전도도(電氣傳導度)도 역시 가장 컸다.
2. 성막조건에 따라 전기적 특성이 달라짐을 확인할 수 있었으며, 이러한 성막조건을 잘 분석하여 전기적 특성에 직접적으로 미치는 원인을 규명하면 더 좋은 전기적 특성을 이룰

수 있을 것으로 판단된다.

본 연구는 1996년도 정보통신부 대학 기초 연구 지원 사업비에 의하여 연구되었음

참 고 문 헌

- [1] J. Paloheimo, P. Kuivalainen, H. Stubb, E. Vuorimaa, & P. Yli-Lahti, Appl. Phys. Lett. 56, 1157 (1990).
- [2] B. Serbet et al, Chem. Mater. 6 (1994).
- [3] F. Garnier et al, J. Am. Chem. Soc. 23, (1989).
- [4] J. H. Burroughes, C. A. Jones & R. H. Friend, Nature 335 (1988).
- [5] G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, & F. Garnier, J. Appl. Phys. 67 (1990).
- [6] D. Braun & A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 58 (1991).
- [7] G. Horowitz, D. Fichou & F. Garnier, Solid State Commun. 70 (1989).
- [8] H. Tada, T. Kawaguchi & A. Koma, Appl. Phys. Lett. 61 (1992).
- [9] H. Kouji, K. Tetsuyuki, K. Shigeru & K. Hiroshi, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994).