creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

교육학석사학위논문

펜터신 박막의 두께에 따른 결정상 변화와 성장 모형

Thickness-dependent Phase Transition and Growth Model of Polycrystalline Pentacene Thin Film

2014년 2월

서울대학교 대학원

과학교육과 물리전공

박 혜 림

펜터신 박막의 두께에 따른 결정상 변화와 성장 모형

Thickness-dependent Phase Transition and Growth Model of Polycrystalline Pentacene Thin Film

지도교수 전동렬

이 논문을 교육학석사 학위논문으로 제출함
2013년 10월

서울대학교 대학원
과학교육과 물리전공
박 혜 림

박혜림의 석사 학위논문을 인준함
2013년 12월

위 원 장 이 경 호 (인)

부위원장 송 진 웅 (인)

위 원 전 동 렬 (인)

국문초록

펜터신은 박막과 덩어리의 두 결정 상태를 가진다. 펜터신 박막을 만들면 두 결정 상태가 섞여서 나타나는데, 혼합 비율은 증착 온도, 증착 속도와 관계되며, 박막이 얇을 때는 박막 상태가 많지만 두꺼워질수록 덩어리 상태의 비율이 높아진다. 편평한 기판에 자란 펜터신 박막에 박막과 덩어리 상태가 섞인 결정 알갱이는 방향이 서로 달라 경계면을 형성한다. 경계면은 전기 전도를 방해하므로 펜터신 박막을 증착시킬 때 박막과 덩어리 상태의 제어는 박막의 성능 향상을 위해 중요한 기술이다. 지금까지 보고된 연구에 의하면 펜터신 박막이 자라다가 특정한 두께가 되면 X-선 회절에서 덩어리 상태를 나타내는 신호가 뚜렷해지는데, 증착 온도가 높을수록 더 얇은 막에서 그런 현상이 보였다. 적외선 분광으로 펜터신에서 박막 상태와 덩어리 상태를 분석한 보고도 있는데, 이것은 두 상태와 관련된 적외선 분광 신호가 다른 위치에서 나타나기 때문에 가능하다. 펜터신 박막의 성장과 관련되어 지금까지 보고된 대부분의 연구에서는 증착 챔버에서 만든 박막을 챔버 밖으로 꺼내서 분석하는 방법을 사용했다. 그러나 박막의 성장 제어는 박막이 자라는 실시간에 이루어져야 효과적이므로, 적외선 광원과 검출기를 증착 챔버에 붙여서 펜터신이 자라는 동안 적외선 스펙트럼의 변화를 실시간에 관찰했다. 그리고 펜터신 박막을 꺼내서 X-선 회절과 주사 프로브 현미경 (atomic force microscope, AFM)으로 분석하여 적외선 스펙트럼과 비교했다. 결과를 요약하면, 박막이 자라기 시작할 때는 실시간 적외선 스펙트럼에서 박막 상태의 신호가 증가했으나, 특정한 두께가 되면 덩어리 상태의 신호가 더 강해졌다. 이 시점의 시료의 표면을 AFM으로 분석하면 표면 위로 돌출한 작은 알갱이들이 보였다. 그리고 이 상태에서 증착을 계속하면 적외

선 스펙트럼의 덩어리 신호가 점점 증가하고, AFM 영상에 보이는 돌출한 작은 알갱이들의 숫자는 크게 변하지 않았으나 알갱이의 크기는 점점 커졌다. 그러나 돌출한 알갱이가 커지는 정도에 비해 박막 표면의 구조는 펜터신 분자가 증착되어도 크게 변하지 않았다. 박막의 두께를 모니터하기위해 사용하는 결정 진동자는 증착 시간이 길어질수록 더 많은 펜터신이 기판에 붙음을 보여주는데, 결정 진동자의 신호는 박막의 절대 두께가 아니라 기판에 붙는 물질의 질량을 나타내므로, AFM 영상을 고려한다면, 이것을 박막이 층층으로 자라면서 고르게 두꺼워지기 때문으로 해석하기는 어렵다. 오히려 덩어리 상태의 신호가 강해지는 두께에 도달한 뒤에는 기판에 도달한 펜터신 분자가 편평하고 고른 막을 이루기보다 표면 위에 생긴 알갱이에 붙어서 덩어리 상태를 가진 알갱이가 점점 커지는 현상으로 해석하는 것이 맞다. 증착 온도를 다르게 하면서 얻은 실시간 적외선 스펙트럼과 AFM 영상을 통해 덩어리 상태가 강해지는 박막의 두께가 온도가 높을수록 얇음을 확인했다. 온도가 높을수록 펜터신 분자의 이동이 활발하여 알갱이를 구성하기 쉽기 때문이다.

연구 결과를 종합하면, 진공에서 펜터신을 가열하여 증착할 때, 초기에는 박막 상태의 결정이 층을 이루면서 자라는데, 층 안의 결정은 프랙털 구조를 보인다. 증착이 진행되면 박막이 두꺼워지면서 덩어리 상태의 알갱이도 나타난다. 얇은 막 위에 펜터신이 증착되면 펜터신 분자가 고르게 퍼져 막이 점점 두꺼워지면서, 덩어리 상태의 알갱이가 박막 상태에 묻혀서 같이 자란다. 그러나 박막이 더 이상 두꺼워지기 어려운 두께가 되면, AFM 영상에서 보듯이 그 위에 덩어리 상태의 알갱이가 생겨서 막은 거의 두꺼워지지 않고 알갱이의 크기가 점점 커지는 스트란스키-크라스타노프 성장의 양상을 보인다. 그리고 표면 위에 알갱이가 자라기 시작할 때부터 적외선 분광과 X-선 회절에서 박막 신호는 거의 변하지 않지만 덩어리 신호는 점점 강해

진다. 이 연구를 통해 기존 연구에서 분명하지 않았던 박막의 두께와 결정 상태의 혼합 비율의 관계 그리고 박막의 두께와 전하 이동도의 경향을 파악할 수 있었다. 이 연구에서 보듯이 두께 증가에 따른 유기물 박막의 물성 변화를 실시간에 파악할 수 있으면 유기물 전자 소자의 제작에 많은 도움이 될 것이다.

주요어 : 펜터신, 유기박막트랜지스터, 유기 박막, 박막 성장, 원자간력현미경, 푸리에 변환 적외선 분광법

학번 : 2012-21428

목 차

초록 . . . . . **iv**

목차 . . . . . **v**

그림 목차 . . . . . **ix**

표 목차 . . . . . **x**

I. 서론 **1**

1.1 연구 개요 1

1.2 연구 동기 4

1.3 논문 구성 5

II. 관련 연구 및 실험 **6**

2.1 펜터신 결정구조 6

2.2 유기박막트랜지스터 10

2.3 박막제작 13

2.3.1 진공증착법 13

2.3.2 용액법 16

2.4 측정법 20

2.4.1 적외선분광 20

2.4.2 주사프로브현미경 27

2.5 박막성장과정 28

2.5.1 성장모형 28

2.5.2 초기 성장과 두터운 박막 31

III. 펜터신 박막의 두께에 따른 결정상 변화와 성장모형 34

3.1 실험방법 34

3.2 분석방법 34

3.2.1 적외선 흡수곡선 34

3.2.2 주사프로브현미경 이미지 35

3.3 실험결과 36

3.3.1 실온기판에서 박막두께에 따른 변화 36

3.3.2 50 °C 기판에서 박막 두께에 따른 변화 37

3.3.3 50 °C 기판에서 증착 속도에 따른 변화 44

3.4 논의 46

IV. 결론 49

부록 51

참고문헌 56

Abstract 59

그 림 목 차

그림 2.1. 펜터신 분자구조. 6
그림 2.2. 펜터신 X-선회절 결과에서 나타나는 두가지 결정상[4]. 7
그림 2.3. 펜터신 박막상과 벌크상 결정구조[5]. 7
그림 2.4. 증착속도와 두께, 온도에 따른 결정상 혼합비[4]. 8
그림 2.5. 결정상 혼합비에 따른 전하이동도[16]. 9
그림 2.6. 두가지 결정상으로 구성 된 펜터신 박막 모식도[2,10]. . 9
그림 2.7. 전계효과 트랜지스터 구조. 10
그림 2.8. 금속, 무기물, 유기물 반도체의 에너지 준위 다이어그램 [14]. 11
그림 2.9. 금전극과 펜터신 반도체층 접합면의 에너지 준위 다이어그램[17]. 12
그림 2.10. in-situ FTIR 진공증착챔버[18]. 14
그림 2.11. PEDOT:PSS를 코팅한 후 펜터신을 증착한 박막표면과 적외선분광곡선. 17
그림 2.12. 펜터신 프리커서(Ref.SigmaAldrich). 18
그림 2.13. 스핀코팅한 펜터신 프리커서를 가열하였을 때 FTIR 곡선 변화. 19
그림 2.14. 측정에 사용 된 배경곡선 비교. 21
그림 2.15. 펜터신 분자에 의해 흡수가 일어난 파수. 22
그림 2.16. 곡선추정을 시작하기 전 화면. 측정점을 중심으로 하는 세 곡선으로 펜터신 흡수곡선을 추정한다. 23

그림 2.17. 곡선추정법을 사용하여 박막의 결정상비 추정 결과. (a) 박막상(b) 벌크상. 24
그림 2.18. 75 nm 박막 성장과정에서 결정상 비율 변화 (a) 곡선추정결과 (b) 비율. 25
그림 2.19. 한개 곡선으로 추정한 결과. 두께가 증가할 수록 벌크상 쪽으로 곡선이 이동한다. 26
그림 2.20. 대표적인 성장모형 29
그림 2.21. 박막성장의 동역학적 설명 (a) 1-흡착, 2-표면확산, 3-탈착, 4-핵생성, 5-부착 (b) 증착속도 F와 분자확산[19]. . . 30
그림 2.22. 유기물 분자의 성장모형[14]. 30
그림 2.23. AFM으로 측정한 두께 증가에 따른 표면변화. (a) 1 ML 이전 (b) 1 ML (c) 3 ML (d) 10 ML 32
그림 3.1. 증착 두께에 따른 FTIR 곡선 변화. 두께가 증가할수록 903 cm^{-1} 에서 904 cm^{-1}로 곡선 중심이 이동한다. . . . 36
그림 3.2. 증착 두께에 따른 XRD 곡선 변화. 두께가 증가하면서 벌크상(001)이 나타난다. 37
그림 3.3. AFM으로 측정한 박막 표면. 이미지 크기 $10\mu m \times 10\mu m$, RT, 0.03 nm/s에서 두께를 달리해 증착하였다. (a) 50nm, (b) 100nm, (c) 150 nm. 두께가 증가하면서 프랙털 모양 박막 위에 덩어리 형태의 결정이 만들어졌다. 38

그림 3.4. AFM으로 측정한 두께 증가에 따른 표면 변화. 이미지 크기 10 ㎛ × 10 ㎛. 기판온도 50 °C, 증착속도 0.15 nm/s로 증착하였다. (a) 33 nm 두께 박막. 점 모양으로 급격히 고도가 증가하는 부분이 존재한다. (b) 80 nm 두께 박막. 프랙털 모양 결정 위에 막대 모양 결정이 위치한다. (c) 100 nm 두께 박막. 프랙털 모양 결정 위에 덩어리로 뭉쳐진 부분이 나타난다. 40
그림 3.5. AFM 이미지에서 관찰되는 덩어리의 고도, 면적과 체적. (a) 실온 기판, (b) 50 °C 기판. 41
그림 3.6. 50 °C에서 0.15 nm/s, 80 nm 증착한 박막. (a) 광학현미경으로 관찰한 표면. 프랙털형태 박막 위에 고도가 높은 덩어리가 분포한다. (b) 동일한 박막에서 in-situ FTIR로 6.5 nm씩 두께가 증가할 때 마다 측정한 곡선. 45.5 nm에서 곡선 이동이 관찰되기 시작해 65 nm에서 측정점의 위치가 역전되었다. 43
그림 3.7. AFM으로 측정한 박막 표면. 이미지 크기 10 ㎛ × 10 ㎛, 50 °C, 33 nm 박막을 다른 속도로 증착하였다. (a) 0.03 nm/s, (b) 0.15 nm/s, (c) 0.30 nm/s. 속도가 증가함에 따라 결정립을 구성하는 가지가 많아졌다. 45

그림 3.8. 펜터신 결정 성장모형 (a) 유기물의 스트란스키-크라스타노프 성장. 절연층 위에서는 절연층과 분자 사이 π-전자구름 반발력을 최소화 하기 위해 세로로 선 방향으로 성장하나 절연층의 반발력이 줄어드는 두께에 도달하면 누운형태의 결정이 형성된다. (b) 핵자가 생성된 이후 일시적으로 젖음층이 생성되고, 다음 층을 형성하는 과정에서 젖음층이 분리된다. 각 층을 채우면서 두께가 증가하는데, 특정 두께 이후 성장형태가 변화한다. . . . 48
그림 A.1. 진공챔버에서 박막두께를 측정하기 위한 LabVIEW 프로그램1 51
그림 A.2. 진공챔버에서 박막두께를 측정하기 위한 LabVIEW 프로그램2 52
그림 A.3. 광학현미경으로 관찰한 박막표면1 53
그림 A.4. 광학현미경으로 관찰한 박막표면2 54
그림 A.5. 광학현미경으로 관찰한 박막표면3 55

표 목 차

표 1. 세 곡선으로 추정한 결정상 비율. 26
표 2. AFM 이미지에서 관찰되는 덩어리의 고도, 면적과 체적. . 39

제 1 장

서론

1.1 연구 개요

유기물 반도체는 유연한 기판 위에 대면적, 저비용으로 전자소자 제작을 가능하게 해 실리콘으로 대표되는 무기물 반도체의 한계를 넘어설 차세대 재료로 주목받고 있다. p형 저분자 유기물 반도체 중 하나인 펜터신($C_{22}H_{14}$)은 1992년 2×10^{-3} $cm^2/V\cdot s$의 전하이동도가 발표 된 이후 2003년 5 $cm^2/V\cdot s$ 이동도로 비정질 실리콘을 앞서는 성능이 보고되었다. 상대적으로 높은 전하이동도, 다양한 기판에서 결정을 이루는 성질이 우수해 유력한 유기박막트랜지스터 재료이며[1], 유기물 반도체 성능에 영향을 미치는 결정성과 성장원리를 밝히기 위한 대표 재료로 활발히 연구되고 있다[2].

펜터신 결정구조는 박막상과 벌크상 두 형태로 구분할 수 있다. 박막상은 기판에 얇게 증착한 막에서 관찰되며 벌크상은 증기수송법이나 용액법으로 성장시킨 단결정과 유사한 구조다[3, 4]. 기판에 박막을 증착할 때 두 결정상이 함께 나타나는데 두 상의 비율은 기판온도, 박막두께, 기판 표면 개선 물질 사용, 증착속도 등 여러 요소에 영향받는다[4, 5]. 펜터신 박막 성능을 나타내는 전하이동도는 $\pi-$오비탈 중첩과 트랩 빈도에 영향 받고, 이는 결정상 혼합 비율로 예측할 수 있다. 즉, 결정상 혼합 비율을 측정함으로써 박막성능을 향상시키는 증착조건을 찾을 수 있다.

박막성능을 향상시키고 그 원리를 설명하기 위하여 증착조건에 따른 결정구조, 형성과정을 분석하여 전하이동도와 비교한다. 그러나 무기물 박

막과 달리 유기물 박막은 비등방성 분자들이 약한 반데르발스 결합을 하고 있어 이들 사이 관계가 복잡하게 나타난다[2].

예를 들어 기판온도 증가에 따라 결정립 크기가 증가하지만, 결정립 크기와 전하이동도가 비례한다는 실험결과와 함께 반비례하거나 무관하다는 결과가 이어서 보고되었다[2]. 결정구조와 표면형상에 대한 연구에서는 박막 위에 형성된 버섯주름모양(lamellar-like)결정[6], 오목하게 패인 부분을[7], 벌크상으로 달리 가정하였다. 또한 증착조건 변화에 따른 버섯주름(lamellar), 피라미드(pyramidal), 사면(inclined), 프랙털(dendritic)모양 결정을 얻고, 그에 따른 전하이동도를 측정했으나 증착조건, 표면형상, 전하이동도 사이 관계가 분명하지 않다[7]. 기판온도, 증착속도와 박막 두께에 따른 결정상비율과 결정립 크기를 나타낸 연구에서는 온도와 두께 증가에 따라 벌크상이 증가하지만, 증착속도와는 무관하고, 전하이동도 변화는 결정립 크기와 직접적 상관이 없음을 보여준다[4]. 연구 결과들이 상반되고 경향이 불분명한 가운데, 공통적으로 특정 두께 이후 벌크상이 지배적으로 나타난다. 그러나 상당수 실험에서 두께를 고려하지 않고, 일정하지 않은 두께의 박막을 대상으로 경향을 연구하였다.

각 특성 사이 관계와 함께 박막형성과정, 벌크상 발생 이유에 대한 설명 역시 다양하게 시도되고 있다. 이들은 벌크상 발생 위치에 따라 기판근처, 박막내부, 박막 위 세 가지로 나눌 수 있다. 기판 근처 발생은 몇 개 분자층에 해당하는 박막에 한정된다. 수 단분자층 두께 박막을 주사프로브현미경으로 관찰하면 젖음층이 형성되는 과정에서 벌크상으로 보이는 결정상이 일부 존재해, X-선 회절과 타원편광분석(Ellipsometry)에서 약한 신호가 측정된다[8, 9]. 박막 내부 발생은 박막상 위로 벌크상이 형성되나 반대 방향으로는 형성되지 않으므로 두께가 증가하며 벌크상이 점차 증가한다 설명한다. 두 결정상을 구성하는 분자의 기울기가 다르기 때문에 박막상과 벌크상 경계에

결함이 존재하고, 이로 인해 박막이 단결정 보다 낮은 전하이동도를 가짐을 보인다[2, 10]. 마지막으로 박막상 위 벌크상 발생은 기판 위에 박막상이 형성되고, 특정 두께를 넘어서면 박막상 위에 벌크상 핵이 형성되기 시작해 지배적으로 성장한다 본다. 박막내부 발생과 차이점은 특정두께까지는 박막상이 우세하지만, 이후에는 벌크상 신호가 강하게 나타나는 실험결과에 보다 주목해 50 nm이상의 비교적 두꺼운 박막을 대상으로 한다[1, 3, 5, 11].

이와 더불어 펜터신 박막의 결정상에 대한 연구에서 벌크상은 2 ㎛에 달하는 박막을 증착한 다음 분말로 만들어 회절신호를 관찰하였다[3, 12]. 그러나 벌크상이 강하게 나타나는 두께의 박막 표면을 측정한 주사프로브 현미경 이미지는 드물게 제시된다[6, 13].

많은 진척을 이뤘음에도 불구하고 위 연구결과와 같이, 증착조건 변화에 따른 벌크상 발생 정도와 박막성장과정에 대한 이해가 완전하지 못한 상태다. 특성 간 관계가 불분명하고 상반된 연구결과가 보고되어 이해에 어려움이 많지만, 두께가 증가함에 따라 벌크상이 강해진다는 다수의 공통된 결과로 박막형성과정에서 두께의 중요성을 알 수 있고, 유기물 박막은 스트란스키-크라스타노프 성장으로 여겨지므로[14] 층 성장에서 섬 성장으로 변화하는 특정 두께가 존재함을 예상할 수 있다.

이를 바탕으로 본 연구에서는 두께에 초점을 맞춰 벌크상이 특정 두께 d_c를 넘어섰을 때 나타난다 가정하고, 두께를 증가시키며 벌크상 발생 조건과 박막 성장 과정을 확인하였다. 기존 실험 결과 d_c는 실온에서 증착했을 때 100 ~ 150 nm이고, 기판 온도가 높을수록 더 얇은 두께에서 벌크상이 나타나 90 °C에서 증착할 경우 d_c는 30 nm까지 내려간다[1, 4, 6]. 특정 두께와 기판 온도 사이 관계를 함께 확인하기 위해 실온과 50 °C 기판에 특정두께 전후로 박막을 증착해 펜터신 박막 형성과정과 조건을 살펴보았다. 또한 두께가 일정할 때, 증착속도에 따른 변화를 측정함으로써 결정상 혼합비가 두께에

주로 영향 받는지 확인하였다.

두께 증가에 따른 두 상의 혼합비율 변화는 진공 챔버에 부착된 실시간 푸리에변환 적외선 분광기(in-situ FTIR)[15], 주사프로브현미경, X-선회절로 관찰하여 X-선회절을 중심으로 수행 된 기존 연구와 비교하였다. 특히 실시간 적외선 분광기로 두께 증가에 따른 박막 변화를 증착 과정에서 측정할 수 있었다. 이 결과를 토대로 펜터신 박막 성장모형을 제시하여 증착 조건에 따른 결정상 비율과 전하이동도 변화 경향을 예상하였다.

1.2 연구 동기

정보기술에 의존적인 현대 문명은 정보의 수집과 표현이 언제 어디서든 이루어지기를 원하며, 이는 유연하고 더 넓은 형태의 전자제품를 필요로 하게 되었다. 그러나 현재 실리콘 기반의 전자소자는 유연성과 대면적 증착에 한계를 가지고 있다. 유기박막트랜지스터(OTFTs)는 무기물 반도체인 실리콘 대신 유기물 반도체로 만들어진 전자소자로 분자결합특성에 의해 유연성을 가진 기판위에 박막 제작이 가능하며, 잉크젯 프린팅과 같은 용액공정을 사용하여 대면적 소자를 제작할 수 있다. 또한 무기물에 비해 제작비가 저렴해 다양한 제품에 적용하기 쉽다.

하지만 분자 간 반데르발스힘으로 결합하는 유기박막트랜지스터의 성능은 공유결합하는 실리콘트랜지스터에 떨어질 수 밖에 없다. 유기박막트랜지스터의 성능을 향상시키고자 하는 노력은 실리콘트랜지스터의 성능을 넘어서서 이를 대체하기 보다는 유기박막트랜지스터의 유연성, 공정상의 이점을 살려 실용할 수 있는 성능을 갖추는데 목적이 있다. 트랜지스터의 성능을 향상시키기 위해 기존 무기물 박막에 적용하였던 이론과 연구방법을 다각도로 시도하는데, 유기물의 비등방성과 결합력 차이로 성장과정에 대한 다른 해석이 필요하게 되었다.

펜터신은 단결정에서 비정질 실리콘을 넘어서는 전하이동도를 보여 유기물 반도체 중 가장 주목받는 물질이자 유기박막의 성장원리를 밝히기 위한 대표 물질로 활발히 연구되고 있다. 증착에 있어서 무기물은 등방성 원자 단위로 박막을 구성하므로 그 성장모형이 비교적 단순하지만, 유기물은 비등방성 분자의 전자구름 치우침을 고려해야 하기 때문에 그 예측이 쉽지 않다. 그 결과 펜터신 박막 제작 조건에 따른 성능에 대한 연구결과가 상반되는 등 성장원리가 명확하지 못한 상황이다.

이렇듯 다양한 연구결과가 나오는 이유를 밝히고, 유기박막트랜지스터 성능을 개선하기 위한 조건을 찾기 위하여 펜터신 박막 특성을 연구하였다.

1.3 논문 구성

2장에서는 펜터신 박막 두께에 따른 결정상 변화, 성장모형을 이해하기 위해 펜터신 결정, 유기박막트랜지스터, 성장모형 관련 연구와 수행하였던 실험을 제시한다.

3장에서 실온과 50 °C 기판을 대상으로 펜터신 박막의 두께에 따른 결정상 변화를 실험하고, 두께가 일정할 때 증착속도를 변화시켜 결정상의 두께 의존적 변화를 확인하였다. 2장의 관련연구, 실험과 3장의 실험을 토대로 성장모형을 제시하고, 이 결과가 유기박막트랜지스터 성능에 미칠 영향을 예측하였다.

마지막으로 4장에서는 연구 결과를 향후 연구 과제와 함께 기술하며 끝맺는다.

제 2 장

관련 연구 및 실험

2.1 펜터신 결정구조

펜터신($C_{22}H_{14}$)은 다섯개의 벤젠고리로 구성되어 있으며(그림 2.1) 높은 정공이동도와 점멸비로 주목받는 유기박막트랜지스터 재료다. 유기박막 성능은 분자 간 결합에 영향받기 때문에 박막이 어떤 결정성을 가지며, 결정을 균일하게 이루었는지 분석할 필요가 있다. 결정성은 X-선회절 결과로 알 수 있고, 펜터신 박막의 경우 (00l)평면에 두개의 피크가 나타난다(그림 2.2). 즉 평면 간 거리가 다른 두개의 결정구조가 존재하는데, d(001)=1.54 nm인 결정을 박막상, d(001)=1.45 nm인 결정을 벌크상이라 한다. 에너지 평형을 이루는 형태는 박막상이 벌크상에 비해 비등방성이 크다(그림 2.3)[5].

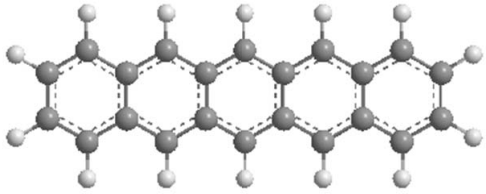


그림 2.1: 펜터신 분자구조.

이 두가지 결정상은 증착조건에 따라 그 혼합비가 변화한다. 또한 결정구조가 달라지면 분자간 결합이 달라지므로 결정상 혼합이 박막성능에 영향을 미치리라 예상할 수 있다. 이에 따라 결정상의 비율과 기판온도, 증착속도, 박막두께, 결정립크기를 비교하는 연구가 다수 수행되었다. 연구자에 따라 결과에 차이가 있지만, 혼합비는 증착속도에 영향을 적게 받고, 박막

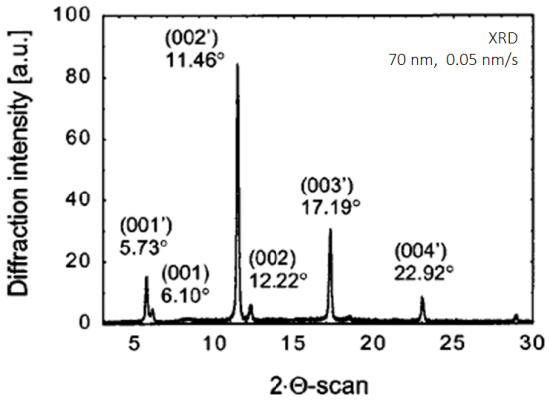


그림 2.2: 펜터신 X-선회절 결과에서 나타나는 두가지 결정상[4].

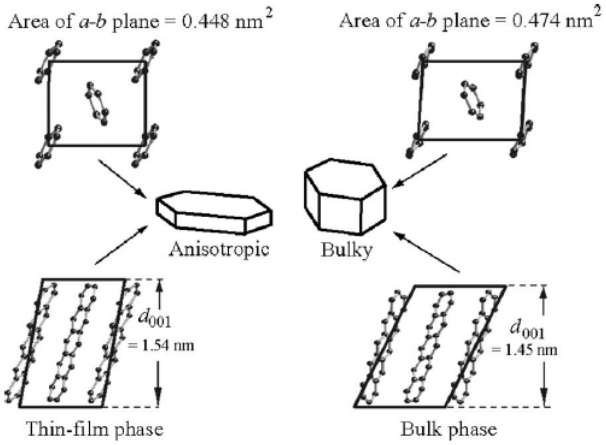
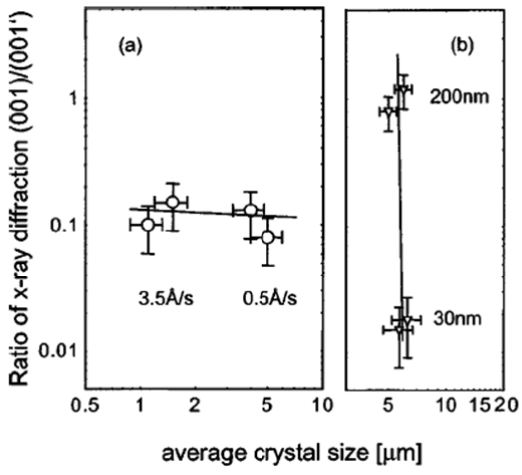


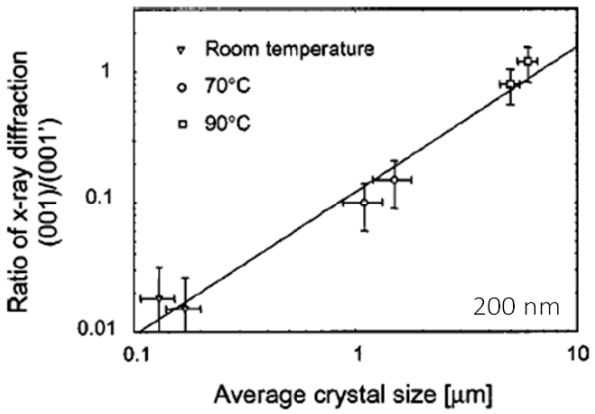
그림 2.3: 펜터신 박막상과 벌크상 결정구조[5].

두께가 증가하거나 기판온도가 증가할 수록 벌크상 비율이 증가한다(그림 2.4)[4]. 또한 박막상만 존재 할 경우 가장 전하이동도가 높으며, 벌크상이 존재하거나 비정질일 경우 그 전하이동도가 낮아진다(그림 2.5) [16].

박막 성능에 영향을 미치는 결정상 혼합에 대해서는 다양한 설명이 시도 되고 있다. 증착조건에 따른 혼합비 변화를 설명하기 위해 모식도를 사용하는데, 벌크상이 발생하는 위치가 기판 위, 박막내부, 박막상 위인지와 벌크



(a)



(b)

그림 2.4: 증착속도와 두께, 온도에 따른 결정상 혼합비[4].

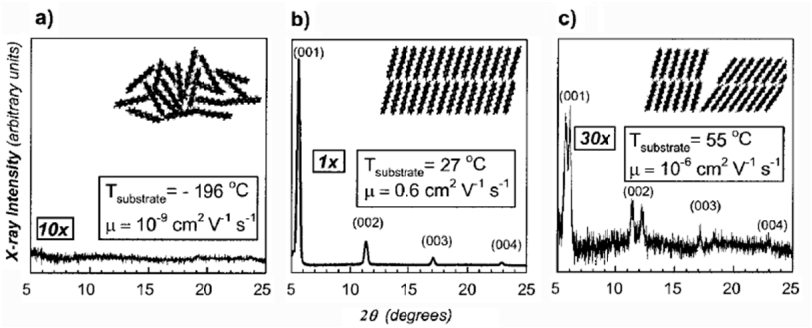


그림 2.5: 결정상 혼합비에 따른 전하이동도[16].

상 위에 다시 박막상이 발생하는지가 연구자 별로 다르다(그림 2.6)[2, 10]. 모식도들은 공통적으로 박막상과 벌크상이 혼합되면 결정구조 차이에 의해 결정상 경계에 결함인 트랩이 발생함을 보여 전하이동도가 낮아지는 결과를 설명한다. 그러나 벌크상 발생을 임의의 효과로 해석하거나 이유를 분명히 밝히지 않아 기존 모식도로는 증착조건에 따른 박막 변화를 예상하기 어렵다.

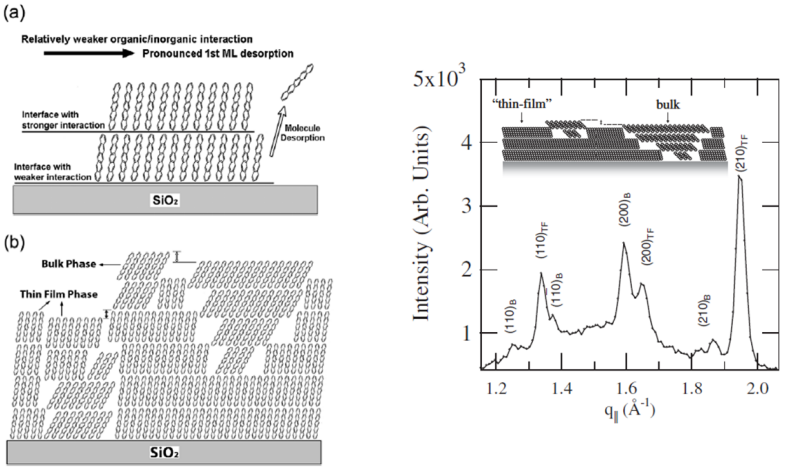
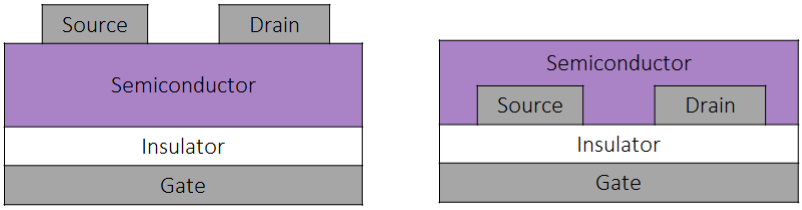


그림 2.6: 두가지 결정상으로 구성 된 펜터신 박막 모식도[2,10].

2.2 유기박막트랜지스터

유기박막트랜지스터(OTFT; Organic Thin Film Transistor)는 기존의 무기물 트랜지스터의 반도체층을 유기물로 만든 전자소자다. 금속과 유기물의 에너지 준위 차에 따라 세부적 작동 원리와 특성에 차이가 있지만, 소자구조와 해석은 무기물 트랜지스터와 유사하다(그림 2.8, 2.9)[17].



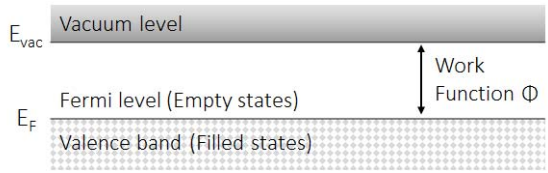
(a) 상부접합전극 (b) 하부접합전극

그림 2.7: 전계효과 트랜지스터 구조.

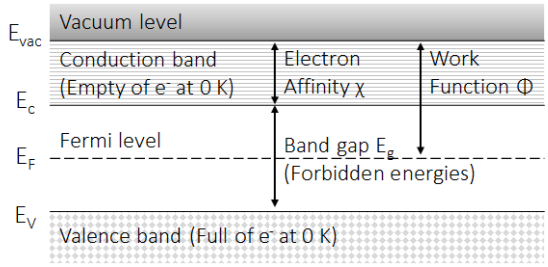
유기박막 트랜지스터 구조 중 하나로 전계효과트랜지스터(FET; Field Effect Transistor)를 예로 들 수 있다. 금속전극-산화막절연층-반도체층으로 이루어진 MOSFET(Metal Oxide Semiconductor FET)은 게이트와 소스 드레인 전극, 반도체층의 배치에 따라 소스, 드레인 전극의 상, 하부접합 두가지와 게이트 전극의 상, 하부접합 두가지를 조합하여 네가지 구조로 구분된다(그림 2.7).

펜터신 분자는 절연층 위에서 반발력에 의해 세로로 선 형태로(Standing-up)배열 하지만, 금속 위에서는 누운 형대로 배열(Lying)한다. 이로인해 금속 전극 위에 반도체층 박막을 제작 하는 경우와 반도체층 위에 전극을 제작하는 경우 구조에 의한 성능 차이가 발생한다. 게이트 전극의 위치와 인가 전압에 따라 얇은 정공 채널이 생성되는 위치가 다르며 소스와 드레인 전극 사이에 전하이동도가 높은 채널을 형성하도록 소자를 제작하여야 한다[14].

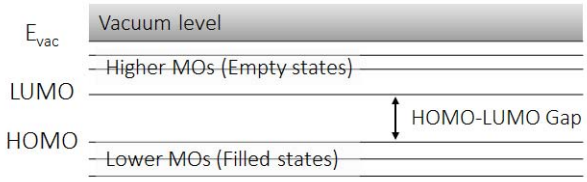
펜터신을 증착하여 제작하는 소자는 이러한 결정성에 차이가 있어 절연층 위에 반도체층이 위치하고, 반도체층 위에 소스 드레인 전극이 있는 하부게이트, 상부접합전극 구조에서 작은 접촉저항을 가진다.[18].



(a) 금속



(b) 무기물 반도체



(c) 유기물 반도체

그림 2.8: 금속, 무기물, 유기물 반도체의 에너지 준위 다이어그램[14].

제작한 소자의 성능은 일정한 기준에 의해 평가되어야 하며, IEEE 1620 표준이 그 기준을 제시한다. 유기전계효과트랜지스터의 성능 측정은 그 복잡성 때문에 정질실리콘소자(c-Si) 측정법을 변형하여 적용한다. 대표적인 성능지표에는 게이트 캐패시턴스(C_{OX}), 전하이동도(μ), 문턱전압(V_T), 점멸

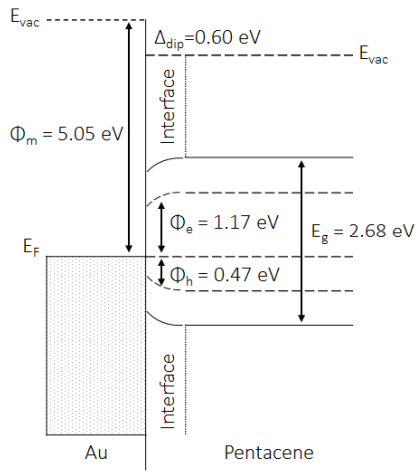


그림 2.9: 금전극과 펜터신 반도체층 접합면의 에너지 준위 다이어그램[17].

비(On/off ratio)가 있다. 전하이동도는 식(2.1)으로 구할 수 있다.

$$\mu = \frac{I_D L^2}{C_{channel}(V_{GS} - V_T)V_{DS}} \tag{2.1}$$

여기서 I_{DS}는 두께에 비해 길이가 긴 채널을 가지는 실리콘 소자 모델을 적용하여 세 영역에 대해 식(2.2)로 얻을 수 있다[14].

$$I_D = \begin{cases} 0 & (Cutoff : V_{GS} \le V_t) \\ \frac{W}{L}\mu C_{OX}(V_{GS} - V_t - \frac{V_{DS}}{2})V_{DS} & (Linearregion : V_{GS} > V_T, V_{DS} < V_{GS} - V_T) \\ \frac{1}{2}\frac{W}{L}\mu C_{OX}(V_{GS} - V_t)^2 & (Saturationregion : V_{DS} = V_{GS} - V_T) \end{cases} \tag{2.2}$$

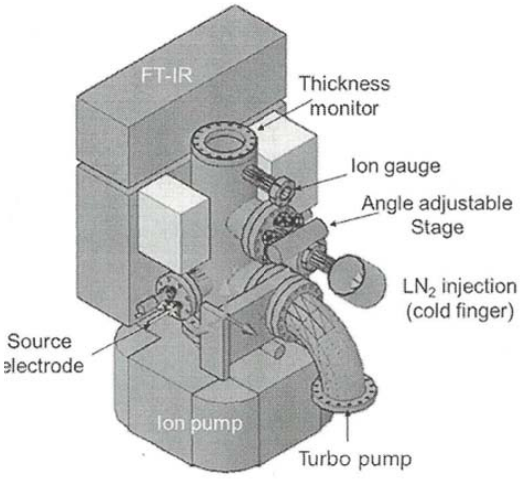
2.3 박막제작

2.3.1 진공증착법

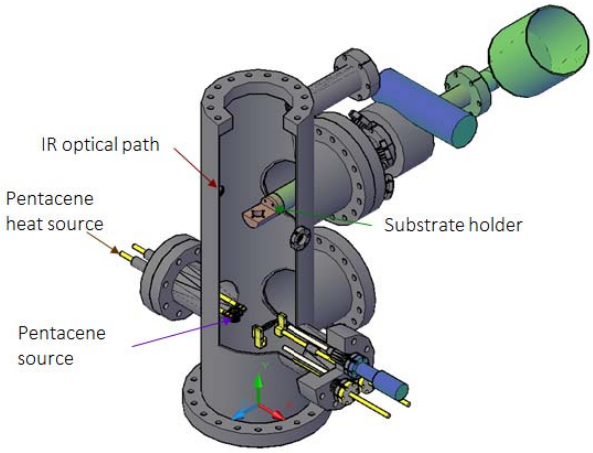
3장에서는 실시간 푸리에변환 적외선분광기가 설치 된 진공챔버[19]를 사용하여 도핑이 되지 않은 실리콘기판에 펜터신 박막을 증착하면서 박막의 성질을 측정한다. 진공챔버의 샘플홀더는 회전하도록 설계되어 있어 증착과 적외선측정 목적에 맞게 기판이 향하는 방향을 변경할 수 있고, 적외선 측정 위치에 있을 때는 박막 증착이 되지 않으므로 셔터 역할을 겸한다.

진공증착은 시료에 열을 가해 기화 된 분자들이 기판에 흡착되어 박막을 구성하는 방법이다. 분자량이 큰 고분자 유기물에는 적용할 수 없지만, 펜터신과 같은 저분자 물질은 증착이 가능하다. 유기물은 분자간 결합력이 약해 낮은 온도에서 기화하므로 무기물에 비해 증착비용이 저렴하다는 장점이 있다. 또한 진공상태에서 공정이 이루어지므로 불순물에 의한 영향을 적게 받아 결정성이 좋은 박막을 제작할 수 있다[14].

진공증착챔버는 분자를 기화시키고, 기화한 분자들이 기판에 흡착될 수 있는 조건을 만들기 위한 장치로 구성되어 있다. 진공상태를 만들기 위해 로터리 펌프, 터보분자펌프(TMP)를 이용하고, 진공도 측정을 위해 이온게이지가 사용되며, 증착되고 있는 박막 두께를 측정하기 위해 수정진동자가 쓰인다. 기화한 분자가 박막을 형성하는 과정은 2.5절에서 다룬다.



(a)



(b)

그림 2.10: in-situ FTIR 진공증착챔버[18].

(c)

그림 2.10: in-situ FTIR 진공증착챔버[18]. (cont.)

2.3.2 용액법

유기박막트랜지스터는 용액법으로도 제작할 수 있다. 절연층과 반도체층, 금속층 모두를 용액법으로 제작할 수 있을 때 유기박막트랜지스터의 장점을 최대한 살릴 수 있지만, 액체인 용매를 사용하는 용액법의 특성상 정밀한 전극을 만들기 어렵고, 이전 단계에서 제작한 층에 영향을 미쳐 성능이 높지 못한 편이다. 반면 반도체층의 결정성은 증착법이 우수하므로 증착과 용액법을 병행하여 유기박막소자를 제작, 특성을 알아보는 연구가 이루어지고 있다. 증착과 용액법의 혼용은 공정과정이 비효율적이므로 상업적 소자 제작에 사용 될 가능성은 낮지만, 소자의 가능성을 시험해 보는데 그 의의가 있다.

PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate))는 ITO(Indium Tin Oxide)를 대체할 것으로 기대되는 투명전극물질이다. 실리콘 기판위에 PEDOT:PSS를 3000 rpm으로 스핀코팅하고, 3 nm, 60 nm로 펜터신을 증착하여 주사프로브현미경과 적외선 분광법으로 박막표면과 결정성을 확인해 보았다(그림 2.11).

PEDOT:PSS를 스핀코팅한 표면은 실리콘 기판에 비해 거친 정도가 증가해 펜터신을 증착했을 때, 프랙털모양 결정이 형성되지 못하고 점 형태로 뭉친 결정이 나타났다. 적외선 분광결과 벌크상을 나타내는 지점으로 곡선이 이동했음을 알 수 있다. 그러므로 스핀코팅한 전극위에 펜터신을 증착한 소자는 SiO_2를 절연층으로 하고, 상부접합전극으로 제작 된 유기박막트랜지스터에 비해 반도체층의 성능이 떨어질 것으로 예상된다. 그러나 고성능, 고속의 동작이 요구되지 않으면서 투명전극이 필요한 소자에 적용할 수 있다.

저분자물질인 펜터신은 유기용매에 대한 용해도가 매우 낮다. 펜터신에 용액법을 적용하기 위해 다양한 유도체가 개발되어 용해도를 높이고, 포토 공정을 가능하게 한다. 이러한 펜터신 프리커서(Precursor) 중 하나인

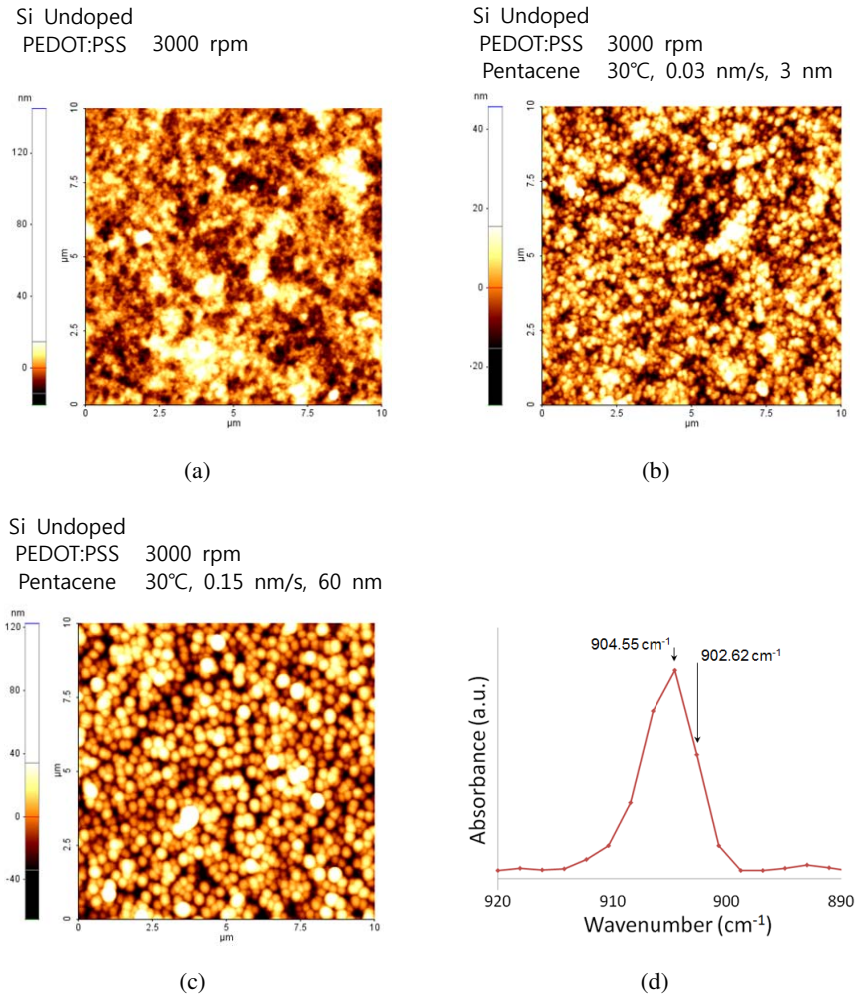


그림 2.11: PEDOT:PSS를 코팅한 후 펜터신을 증착한 박막표면과 적외선분광곡선.

Pentacene-N-sulfinyl-tert-butylcarbamate (그림 2.12, Sigma Aldrich.)를 도핑되지 않은 실리콘 기판에 스핀코팅 한 다음, 가열 전 후의 결정상을 확인하였다. 사용한 펜터신 프리커서는 가열 하였을 때 펜터신으로 변화하는 특성을 가지고 있고, 여기서는 클로로벤젠 용매에 5 mg/mL 농도 용액을 제작, 1500 rpm에서 1분 간 스핀코팅하였으며, 180 °C에서 30 분 가열하였다. 또한 프리커서층 아래에 HMDS(Hexamethyldisilazane)를 1500 rpm, 1분간 스핀코팅하여 결정상의 변화를 적외선분광측정하였다.

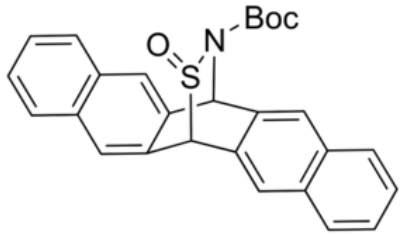


그림 2.12: 펜터신 프리커서(Ref.SigmaAldrich).

실험 결과, 가열 전에는 펜터신 결정을 나타내는 영역의 적외선 분광곡선이 관찰되지 않았지만, 가열 후 906.47 cm^{-1} 지점의 곡선이 나타났다. 50 nm로 증착한 박막 보다 벌크상을 나타내는 방향으로 곡선이 이동하였으며, 강도는 증착한 박막에 비해 매우 약한 것을 알 수 있다(그림 2.13). 이를 통해 펜터신 프리커서가 고온처리 이후 펜터신 결정을 형성하지만, 그 결정성은 증착박막에 비해 좋지 못함을 알 수 있다. HMDS로 코팅한 박막은 미세하게 박막상이 더 강했으나 증착박막에 비해서는 여전히 벌크상이 강하였다. 이 실험은 적외선 분광법이 용액법으로 제작한 박막의 결정성을 확인하는데 사용될 수 있음을 보여준다.

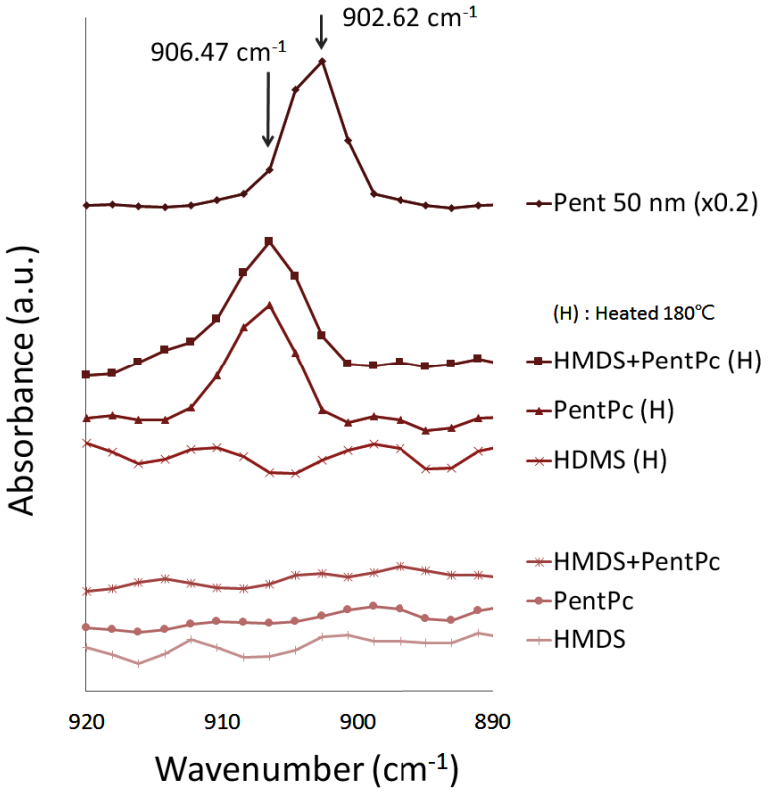


그림 2.13: 스핀코팅한 펜터신 프리커서를 가열하였을 때 FTIR 곡선 변화.

2.4 측정법

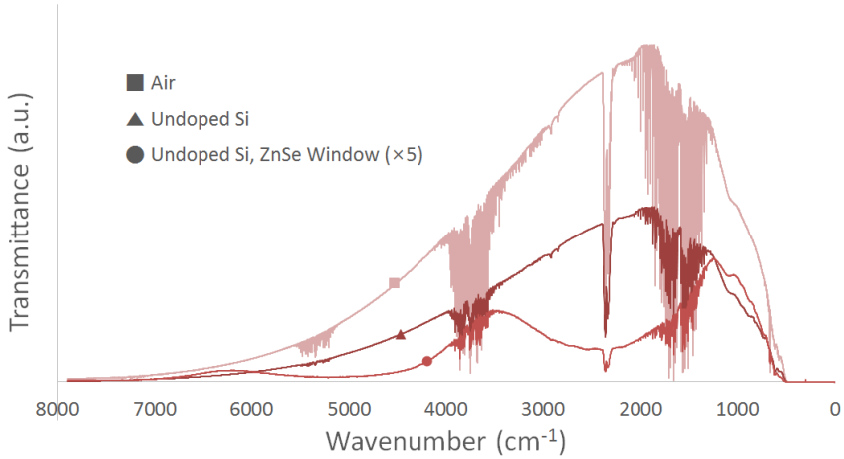
2.4.1 적외선분광

3장에서 수행된 실험은 실시간 푸리에변환 적외선분광기(in-situ FTIR, FTLA2000-104, ABB)가 부착 된 진공챔버에서 펜터신을 증착하며 박막의 변화를 확인한다. 사용한 적외선 분광기는 SiC Globar를 광원으로 하며, DTGS 검출기를 사용하여 6500 ~ 500 cm^{-1} 범위 MIR를 측정할 수 있다. 유기물에 적외선을 투과시키면 분자 진동에 의해 특정 파수의 값이 흡수되고, 이 값은 분자구조에 영향받으므로 흡수된 지점의 파수로 분자의 특성을 알 수 있다. 흡수강도는 마이컬슨 간섭계를 통해 얻은 간섭광을 푸리에 변환하여 배경값과 시료값을 비교하여 얻는다(식 2.3). 또한 분자 진동은 이웃한 분자간 상호작용에 영향받기 때문에 흡수곡선은 결정구조에 영향을 받는다. 이를 이용해 유기물의 결정구조를 유추할 수 있다[19].

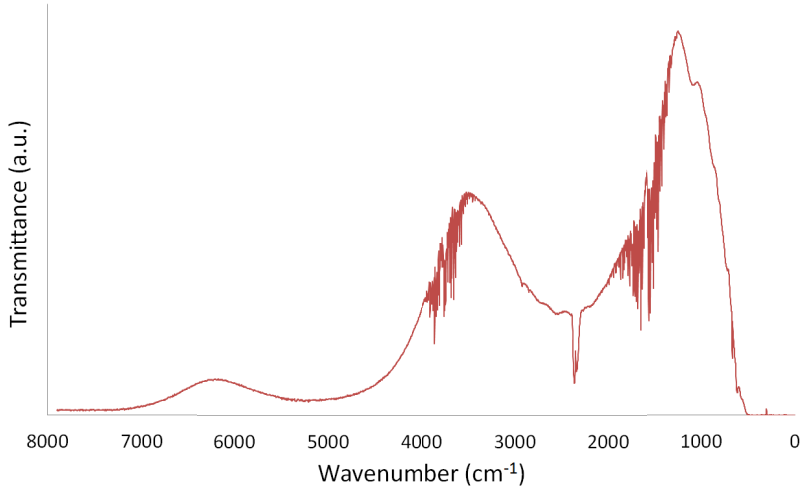
$$Absorbance = -log_{10}\frac{sample}{reference} \tag{2.3}$$

전기적 동작이 가능한 소자는 도핑이 된 기판 위에 제작되어야 하지만, 도핑이 된 기판은 적외선이 투과되지 않아 도핑되지 않은 실리콘 기판을 사용하였다. 또한 챔버 적외선 투과 경로에 위치한 창은 ZeSe으로 제작되어있다. 공기중에서 측정한 적외선분광 결과는 광원과 광경로상에 위치한 물질의 특성을 나타내며, 실리콘 기판을 투과한 적외선은 공기중에서 측정한 강도보다 약해진다(그림 2.14(a)). 또한 ZeSe 창에서 적외선이 흡수되는데(그림 2.14(b)), 이러한 배경값이 관찰하려는 시료 측정을 방해하지 않아야 한다.

관찰하려는 펜터신의 파수는 900 cm^{-1}와 730 cm^{-1} 인근에 위치한다 (그림 2.15). 여기서 나타나는 피크는 C-H out of plane 진동에 의해 흡수되는 파수이다. 본 실험에서는 900 cm^{-1}에 위치한 펜터신 파수를 관찰하였으



(a) 광원(Air), 도핑되지 않은 기판, 도핑되지 않은 기판과 ZeSe창을 투과한 배경곡선.



(b) 도핑 되지 않은 실리콘 기판과 ZeSe창을 투과한 곡선.

그림 2.14: 측정에 사용 된 배경곡선 비교.

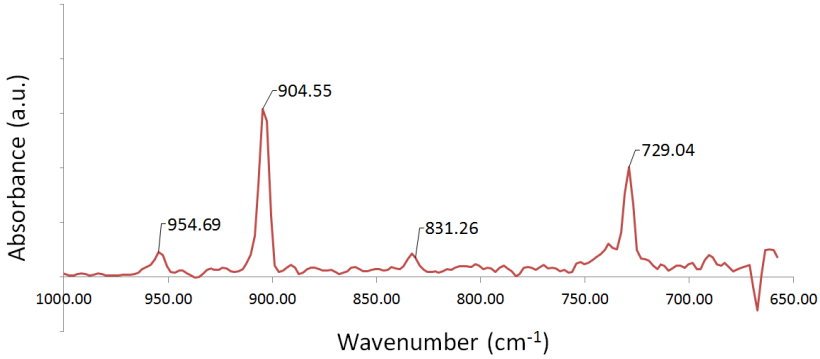
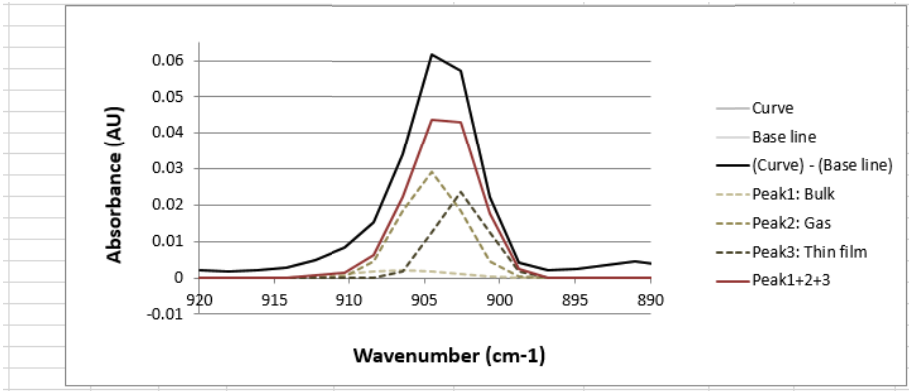


그림 2.15: 펜터신 분자에 의해 흡수가 일어난 파수.

며, 결정구조에 의해 곡선이 이동하는 방향을 분석하였다. 곡선이 이동하는 방향은 적외선 분광기가 측정하는 지점을 중심으로 하는 곡선으로 추정할 수 있고, 간단히 902.62cm^{-1} 지점이 높을 때는 박막상이, 904.55 cm^{-1} 지점이 높을 때는 벌크상이 우세하다[19]. 여기서는 측정점 906.47 cm^{-1}, 904.55 cm^{-1}, 902.62 cm^{-1}을 중심으로 하는 세 곡선의 합과 추정하려는 곡선간의 차이를 최소화하는 값을 엑셀(Excel, Mirosoft)의 해찾기 기능으로 구하였다 (그림 2.16). 세 곡선은 식 2.4로 결정하였다.

$$curve = a \times exp(-\frac{(wavenumber - x_0)^2}{w}) \tag{2.4}$$

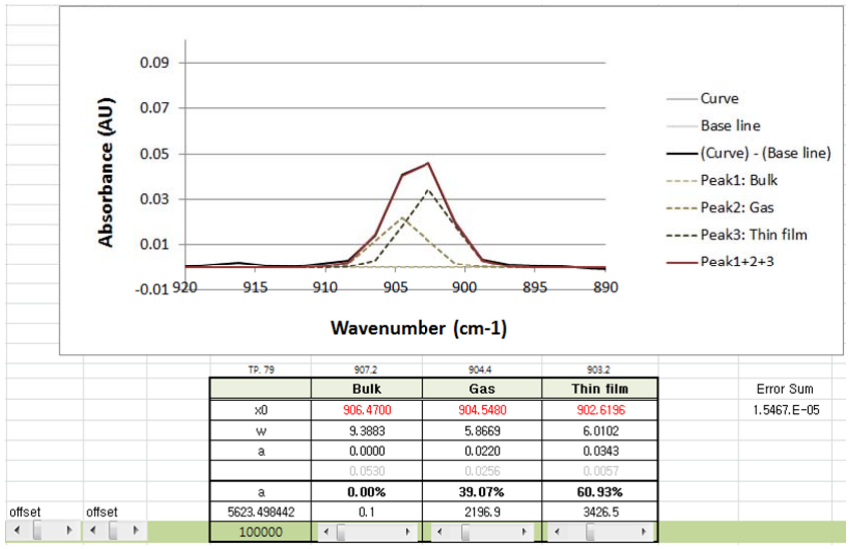
박막상과 벌크상의 곡선을 추정해 보면 904.55 cm^{-1}과 906.47 cm^{-1}곡선 비율이 각각 증가한다(그림 2.17). 또 25 nm, 50 nm, 75 nm 박막의 흡수곡선을 추정했을 때(그림 2.18(a)), 벌크상으로의 이동을 나타내는 Bulk곡선과 Gas 곡선의 비율이 증가한다(그림 2.18(b), 표 1). 한개의 곡선으로 추정하였을 경우 두께가 증가함에 따라 추정곡선의 중심이 벌크상을 나타내는 파수로 이동한다(그림 2.19).



TP: 79	907.2	904.4	903.2		
	Bulk	**Gas**	**Thin film**	Error Sum	
x0	906,4700	904,5480	902,6196	9,0549E-04	3
w	25,8599	7,9118	5,9020	9,0549E-04	1
a	0,0020	0,0293	0,0236		
	0,0530	0,0256	0,0057		
a	**3,71%**	**53,28%**	**43,01%**		
offset	5494	204,0	2363,0		
offset	100000				
3622	4				

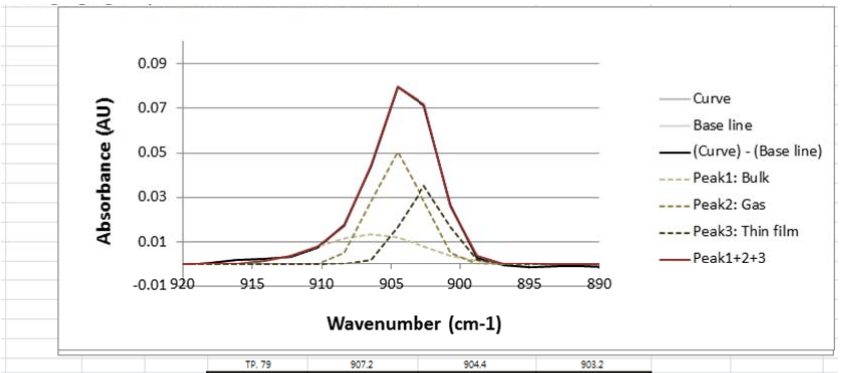
Wavenumb	Curve	Base line	urve) - (Base li	Peak1: Bulk	Peak2: Gas	eak3: Thin film	Peak1+2+3	Error
919.977661	0.002095		2,095E-03	1,760E-06	2,501E-15	1,593E-24	1,760E-06	4,380E-06
918.049011	0.001867		1,867E-03	1,143E-05	2,890E-12	7,169E-20	1,143E-05	3,442E-06
916.1203	0.002103		2,103E-03	5,567E-05	1,304E-09	9,147E-16	5,567E-05	4,192E-06
914.19165	0.002966		2,966E-03	2,034E-04	2,299E-07	3,308E-12	2,036E-04	7,629E-06
912.262939	0.004956		4,956E-03	5,572E-04	1,582E-05	3,393E-09	5,731E-04	1,921E-05
910.33429	0.008202		8,202E-03	1,145E-03	4,252E-04	9,862E-07	1,571E-03	4,396E-05
908.40564	0.015252		1,525E-02	1,765E-03	4,462E-03	8,128E-05	6,308E-03	7,999E-05
906.476929	0.034014		3,401E-02	2,040E-03	1,829E-02	1,899E-03	2,223E-02	1,389E-04
904.548279	0.061706		6,171E-02	1,769E-03	2,927E-02	1,258E-02	4,362E-02	3,271E-04
902.619568	0.057141		5,714E-02	1,150E-03	1,829E-02	2,363E-02	4,307E-02	1,979E-04
900.690918	0.022318		2,232E-02	5,607E-04	4,465E-03	1,258E-02	1,761E-02	2,218E-05
898.762268	0.004171		4,171E-03	2,051E-04	4,255E-04	1,899E-03	2,530E-03	2,692E-06
896.833557	0.001981		1,981E-03	5,625E-05	1,584E-05	8,129E-05	1,534E-04	3,341E-06
894.904907	0.002362		2,362E-03	1,157E-05	2,302E-07	9,863E-07	1,279E-05	5,521E-06
892.976196	0.003558		3,558E-03	1,785E-06	1,306E-09	3,393E-09	1,790E-06	1,265E-05
891.047546	0.004403		4,403E-03	2,066E-07	2,895E-12	3,309E-12	2,066E-07	1,938E-05
889.118896	0.003398		3,398E-03	1,793E-08	2,506E-15	9,150E-16	1,793E-08	1,155E-05
887.190186	0.001205		1,205E-03	1,167E-09	8,469E-19	7,171E-20	1,167E-09	1,451E-06

그림 2.16: 곡선추정을 시작하기 전 화면. 측정점을 중심으로 하는 세 곡선으로 펜터신 흡수곡선을 추정한다.



TP. 79	907.2	904.4	903.2	
	Bulk	Gas	Thin film	Error Sum
x0	906.4700	904.5480	902.6196	1.5467.E-05
w	9.3883	5.8669	6.0102	
a	0.0000	0.0220	0.0343	
	0.0530	0.0256	0.0057	
a	**0.00%**	**39.07%**	**60.93%**	
offset offset	5623.498442	0.1	2196.9	3426.5
	100000			

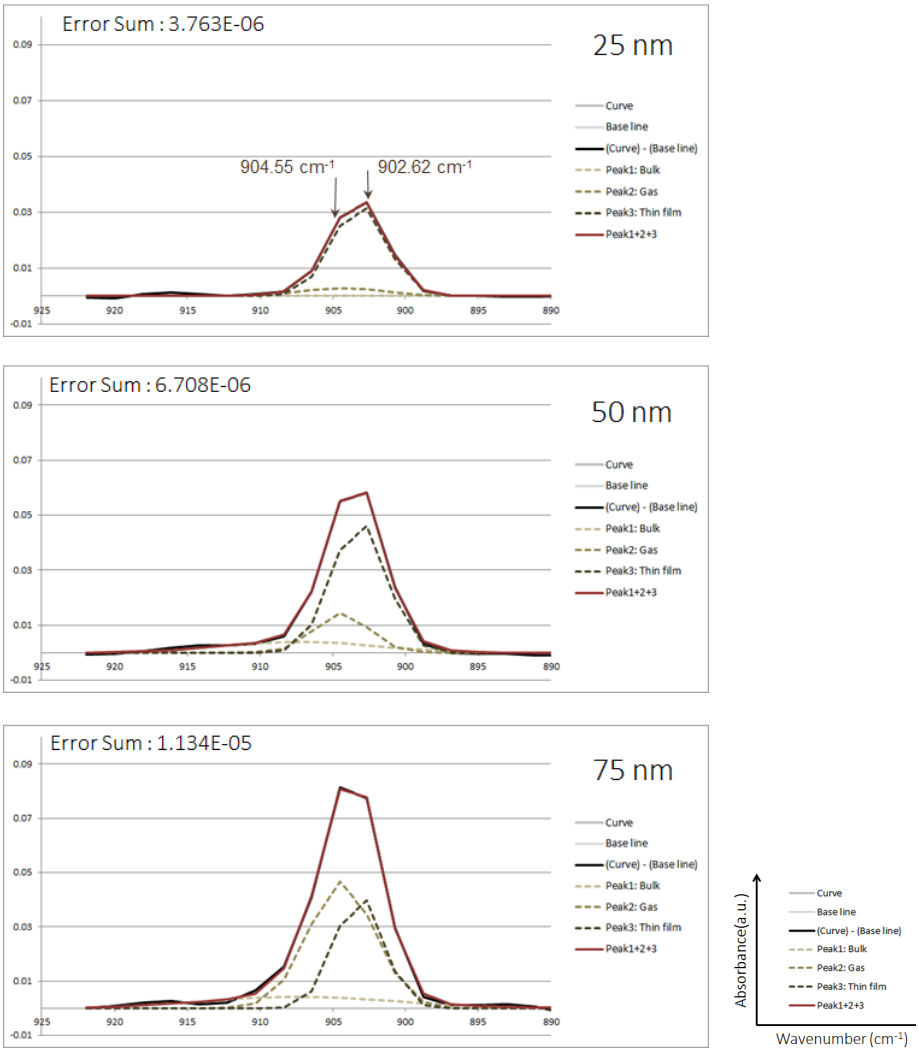
(a)



TP. 79	907.2	904.4	903.2	
	Bulk	Gas	Thin film	Error Sum
x0	906.4700	904.5480	902.6196	1.9095.E-05
w	26.5639	6.5730	5.1252	
a	0.0138	0.0504	0.0352	
	0.0530	0.0256	0.0057	
a	**13.90%**	**50.73%**	**35.37%**	
offset offset	9938.4351	1381.8	5041.4	3515.2
	100000			

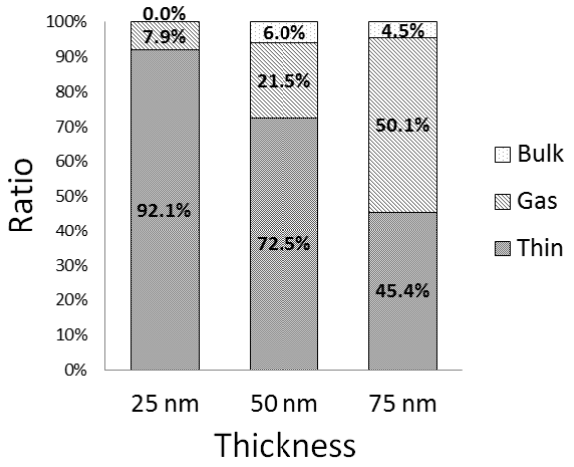
(b)

그림 2.17: 곡선추정법을 사용하여 박막의 결정상비 추정 결과. (a) 박막상(b) 벌크상.



(a)

그림 2.18: 75 nm 박막 성장과정에서 결정상 비율 변화 (a) 곡선추정결과 (b) 비율.

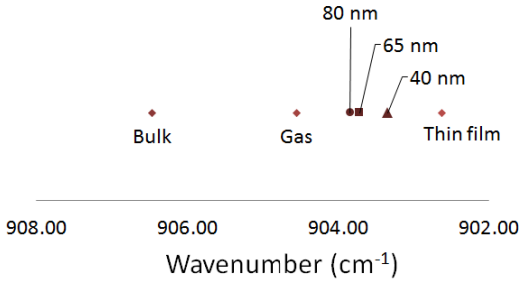


(b)

그림 2.18: 75 nm 박막 성장과정에서 결정상 비율 변화 (a) 곡선추정결과 (b) 비율. (cont.)

표 1: 세 곡선으로 추정한 결정상 비율.

	Thin (%)	Gas (%)	Bulk(%)
25 nm	92.1	7.9	0.0
50 nm	72.5	21.5	6.0
75 nm	45.4	50.1	4.5



(a)

그림 2.19: 한개 곡선으로 추정한 결과. 두께가 증가할 수록 벌크상 쪽으로 곡선이 이동한다.

2.4.2 주사프로브현미경

박막 표면 형상을 얻는 주사프로브현미경(SPM; Scanning Probe Microscopy) 기술은 주사터널링현미경(STM; Scanning Tunneling Microscopy)을 시초로 나날이 발전해 왔다. 주사터널링현미경은 전도성 기판만 측정 가능해 절연층을 가지는 유기박막트랜지스터에 적용할 수 없지만, 원자간력현미경(AFM; Atomic Force Microscope)의 개발로 유기박막 표면형상에 대한 연구가 가능해졌다.

원자간력현미경은 캔틸레버 끝에 반지름 2 ∼ 5 nm인 뾰족한 돌기가 있는 탐침을 사용하며, 탐침과 시료 표면 사이에 작용하는 반데르발스 힘에 의해 캔틸레버가 휘어진 정도로 표면을 측정한다. 탐침이 표면 위를 이동하면 떨어진 거리에 따라 반데르발스 힘의 크기가 달라져 캔틸레버의 휘어진 정도가 변화하고, 탐침 뒷면에서 반사되는 레이저가 광센서에 도달하는 위치가 달라지는데 이 변화량을 해석 해 거리를 측정한다.

비접촉모드에서는 인력이 작용하는 거리에서 표면을 측정하는데, 탐침이 휘어지는 정도가 미약하기 때문에 탐침의 공명진동수가 인력에 따라 이동하는 정도를 측정한다. 공명진동수를 기준삼아 표면까지 거리가 일정하게 유지되도록 Z방향 피에조소자의 팽창과 수축을 조절하고, 이 피드백 값으로 표면 형상을 얻는다. 원자간력현미경은 0.1 nm 정도의 고도차를 측정할 수 있다[18].

원자간력현미경은 탐침이 한줄씩 이동하며 표면을 측정하는데, 급격하게 고도가 증가하는 지점에서 Z-스캐너가 상승하기 전에 시료가 탐침에 닿아 이물질로 남게 되면 이후 스캔하는 라인 부터 노이즈가 발생한다. 덩어리 형태 결정 성장과정에서 점형태 단계는 이러한 노이즈 발생이 심해, 보고되는 이미지가 드문 것으로 보인다.

2.5 박막성장과정

2.5.1 성장모형

본 연구에서는 진공증착 중 물리적기상증착(PVD; Physical Vapor Deposition)을 사용한다. 이 방법에서는 유기물을 가열하여 기화시키고, 기화한 분자가 이동하여 기판에 흡착, 박막을 구성한다. 박막 구성 과정에 대한 다수의 이론은 열역학적 설명과 동역학적 설명으로 나눌 수 있고, 실제 박막 구성은 하나의 이론만으로 설명할 수 없어 두 원리가 함께 적용된다[18].

열역학적 평형 설명에서 박막 성장모형은 층형 성장과 섬형 성장, 그 사이의 스트란스키-크라스타노프 성장 세 가지로 분류된다. 이 세가지는 박막의 표면에너지(γ_{film})와 기판과 박막, 박막 층 사이 계면에너지 ($\gamma_{interface}$)의 합이 기판 표면에너지($\gamma_{substrate}$)보다 크거나 작을 때 어떤 성장을 하는지로 구분되고, γ_{film}과 $\gamma_{interface}$의 합이 $\gamma_{substrate}$보다 작으면 층형 성장을, 크면 섬형으로 성장한다.

스트란스키-크라스타노프 성장은 박막이 두꺼워지면서 기판과 박막의 격자구조 불일치로 인한 변형력이 누적되어 $\gamma_{interface}$가 증가해 층형성장에서 섬형성장으로 변화하는 모형이다(그림 2.20). 유기물은 스트란스키-크라스타노프 성장을 하며, 층형 성장 이후 섬형으로 성장하는 표면이 관찰된다. 이에 따라 변형력의 누적으로 성장 형태가 변화하는 두께가 존재함을 예상할 수 있다(그림 2.22)[18, 20].

동역학적 설명은 박막 성장과정과 박막형태를 보다 자세하게 설명할 수 있다(그림 2.21). 여기서 중심이 되는 변수는 $\Delta\mu$로 기상과 결정상 사이의 화학적 퍼텐셜 차이 $\mu_v - \mu_c$이며 식2.5로 주어진다. 여기서 p_e는 평형증기압

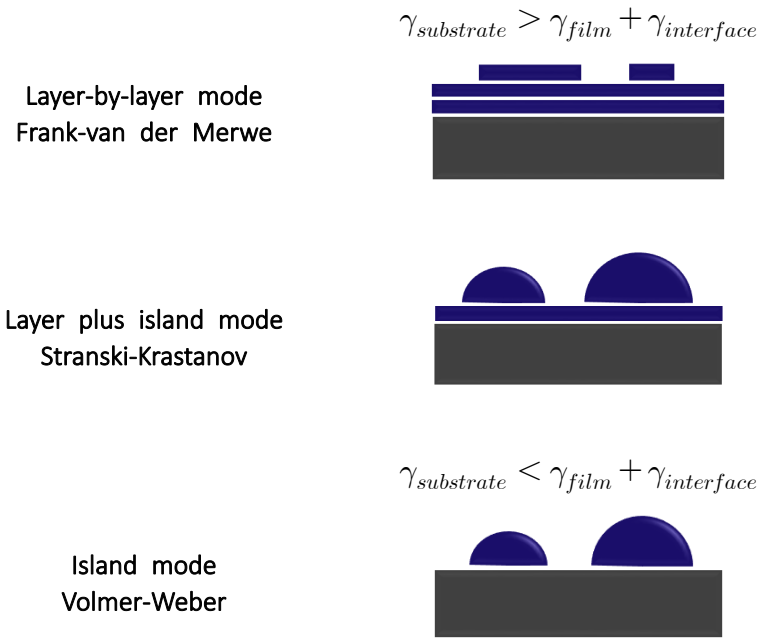


그림 2.20: 대표적인 성장모형

이고, p는 주변압력이다[18].

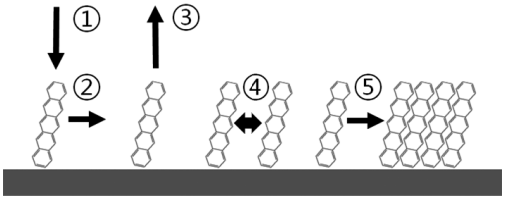
$$\Delta\mu = k_B T ln(\frac{p}{p_e}) \tag{2.5}$$

이 설명에서 2D 층형성장에서 3D 섬형 성장 형태로의 전환은 $\Delta\mu$가 2.6 식으로 주어지는 특정 값 $\Delta\mu_{cr}$의 두배일 때 발생한다(식 2.7).

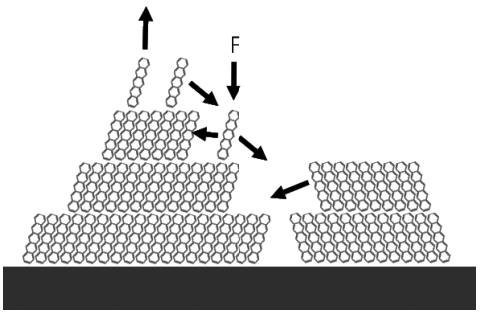
$$\Delta\mu_{cr} = \Psi_c - \Psi_{mol-sub} \tag{2.6}$$

$$\Delta\mu_{tr} = 2\Delta\mu_{cr} \tag{2.7}$$

위 식에서 Ψ_c는 기판의 수직방향으로 작용하는 분자간 상호작용 퍼텐셜이고, $\Psi_{mol-sub}$는 분자와 기판 사이의 상호작용 퍼텐셜이다[13, 18].



(a) 단분자층에서 분자 이동 형태



(b) 수 단분자층에서 분자 이동 형태

그림 2.21: 박막성장의 동역학적 설명 (a) 1-흡착, 2-표면확산, 3-탈착, 4-핵생성, 5-부착 (b) 증착속도 F와 분자확산[19].

또한 박막의 성장형태는 기판 특성에 영향을 받는데, SiO_2 막 위에 펜터신을 증착하면, 기판 절연층 쌍극자와 펜터신 분자의 π-전자구름 사이 반발력에 의해 세로로 선 형태로 정렬한다. 이후 기판과의 반발력이 줄어드는 두께에 도달하면 더 이상 기판을 향해 정렬하지 않는다(그림 2.22)[14].

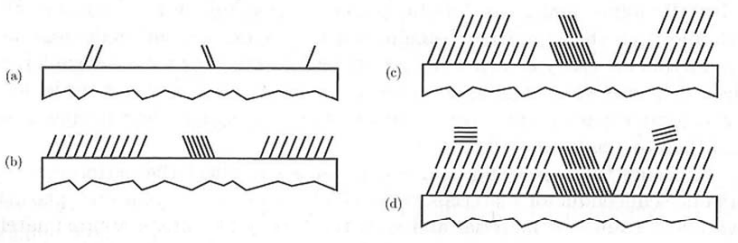
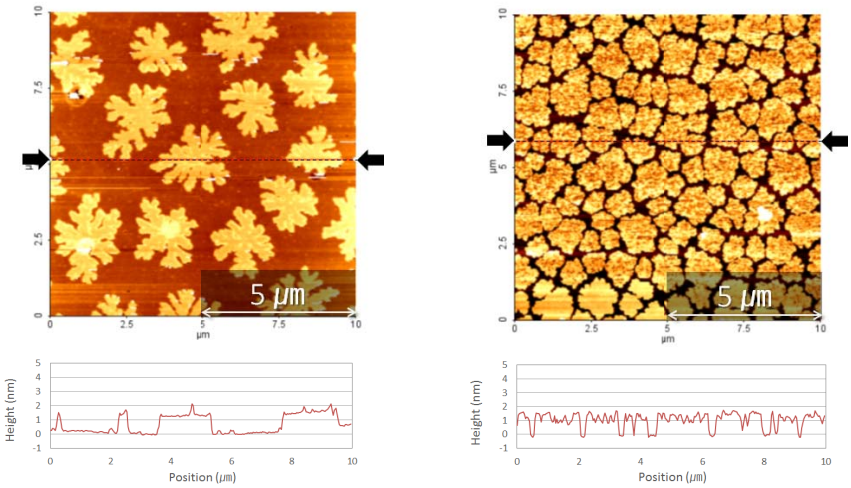


그림 2.22: 유기물 분자의 성장모형[14].

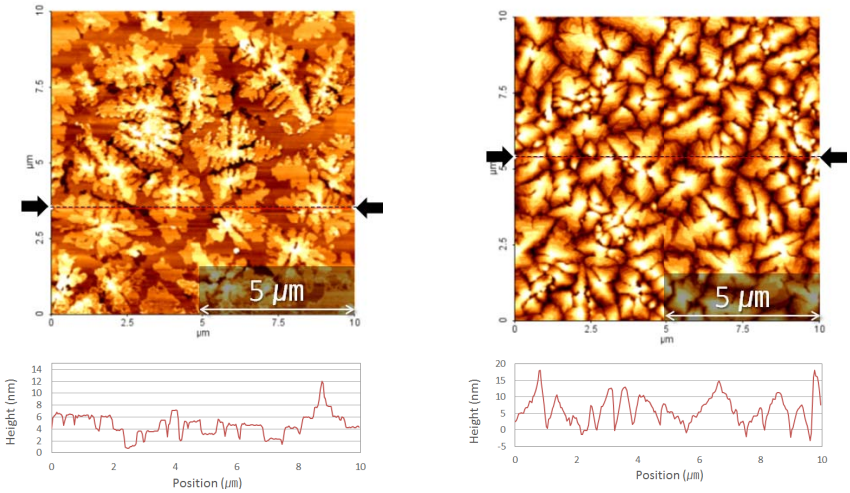
2.5.2 초기 성장과 두터운 박막

앞 절에서 언급한 이론들은 박막 두께가 수 단분자층(ML; Monolayer)일 때 테라스가 보이는 형태로 한층씩 성장하지만, 매우 두껍게 증착되었을 때 박막 표면이 섬형태로 변화하는 결과를 설명한다[13].

단일분자층(ML) 수준의 펜터신 박막의 성장을 주사프로브현미경으로 측정하면 1.5 nm두께의 층으로 한층씩 성장함을 알 수 있다. 1 ML이전에는 젖음층을 형성해 나가며, 3 ML수준일 때 젖음층이 분리되어 패인 부분이 발생한다. 이후 테라스가 관찰되는 층형 성장을 하며, 매우 두꺼워졌을 때는 층형 성장이 아닌 섬형으로 성장한 결정이 보인다(그림 2.23)[13].

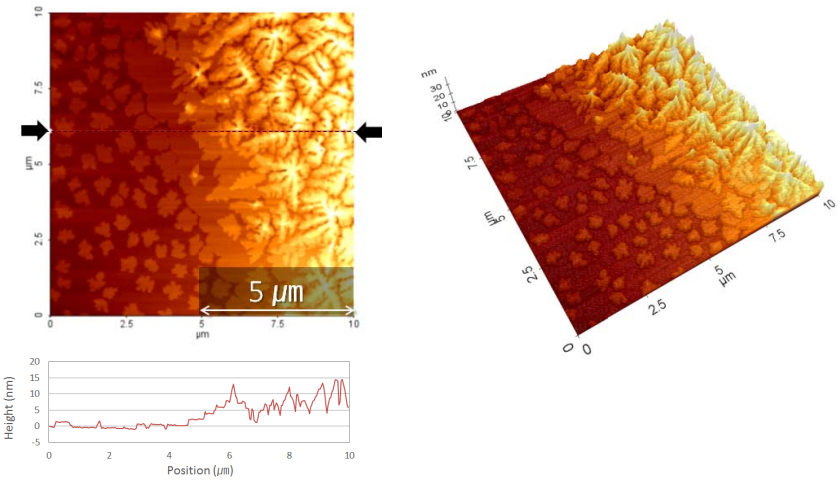


(a) < 1 ML (b) 1 ML

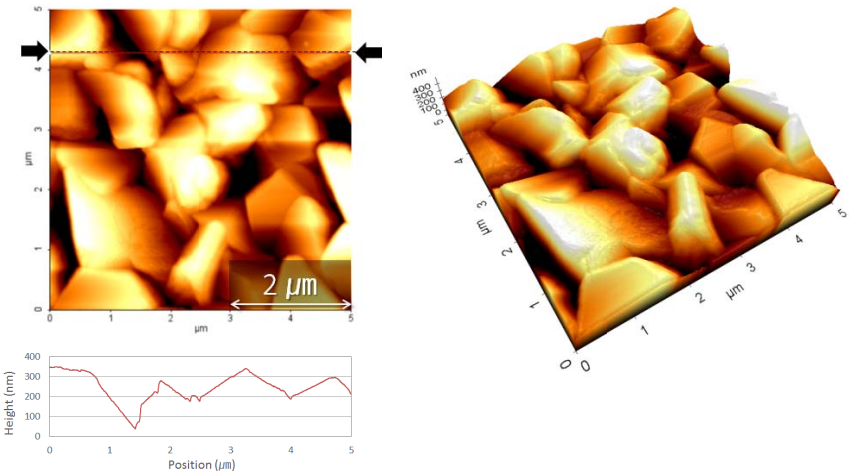


(c) 3 ML (d) 10 ML

그림 2.23: AFM으로 측정한 두께 증가에 따른 표면변화. (a) 1 ML 이전 (b) 1 ML (c) 3 ML (d) 10 ML



(e) 박막 경계



(f) $>$ 300 nm

그림 2.23: AFM으로 측정한 두께 증가에 따른 표면변화. (e) 박막경계 (f) 300 nm 이상. (cont.)

제 3 장

펜터신 박막의 두께에 따른 결정상 변화와 성장모형

3.1 실험방법

적외선 투과를 위해 도핑 되지 않은 실리콘 기판을 초음파 세척기로 에탄올 10분, 아세톤 5분간 세척하였다. 이 기판을 푸리에 변환 적외선 분광기(FTLA2000-104, ABB)가 설치 된 진공챔버[15]의 샘플홀더에 고정한 다음 1.0×10^{-6} Torr, 실온에서 0.03 nm/s, 50 °C에서 0.15 nm/s 속도로 벌크상이 발생하는 특정 두께 전후로 증착하였다. 또한 50 °C의 기판에서 33 nm의 두께로 증착 속도를 변화시켜 펜터신을 열 기상 증착하였다. 목표한 두께에 도달 했을 때, 샘플홀더를 회전시켜 푸리에 변환 적외선 분광기로 박막의 흡광도를 측정하였다. 증착을 마친 박막은 주사프로브현미경(XE-100, PSIA), 광학현미경, X-선회절로 표면 형상과 결정상을 얻었다.

3.2 분석방법

3.2.1 적외선 흡수곡선

적외선 분광법으로 관찰하는 파수는 펜터신의 C-H out-of-plane 진동으로 흡수되는 영역이다. 전체적인 흡수 강도는 박막이 두꺼워질수록 증가하며, 4 cm^{-1} 해상도로 측정하였을 때, 904.55 cm^{-1}와 902.62 cm^{-1} 지점의 상대적 강도로 박막 결정성을 판단한다[15]. 이는 곡선추정법으로 추정할

때, 곡선 중심이 903 cm^{-1}에서 904 cm^{-1}로 이동함을 의미한다. 곡선 이동 정도를 수치적으로 나타내기 위해서는 흡수곡선이 위치하는 영역의 흡광도 측정점(906.47 cm^{-1}, 904.55 cm^{-1}, 902.62 cm^{-1})이 중심인 세 곡선으로 추정한다. 간단히 902.62cm^{-1} 지점이 높을 때는 박막상이, 904.55 cm^{-1} 지점이 높을 때는 벌크상이 우세하다[15].

3.2.2 주사프로브현미경 이미지

주사프로브현미경 이미지는 전체이미지의 중앙값(Mid), 최고점-최저점 차(Rpv)와 평균치(Mean)의 두배 이상 고도를 가지는 덩어리가 차지하는 총 면적(Area), 체적(Vol), 각 덩어리의 평균 면적(Avg. Area), 평균 체적(Avg. Vol), 덩어리 고도(Height=(Avg. Vol)/(Avg. Area))로 나누어 크리스털로 측정한 박막 두께(Thickness)와 함께 분석하였다.

3.3 실험결과

3.3.1 실온기판에서 박막두께에 따른 변화

실온에서 증착한 박막이 50 nm 두께일 때 902.63 cm^{-1} 지점이 더 높으며, 150 nm 두께일 때, 강도 차이가 역전되어 904.55 cm^{-1}지점이 더 높다(그림 3.1). 적외선 흡수곡선이 903 cm^{-1}에서 904 cm^{-1}로 이동함에 따라 X-선회절 신호는 박막상을 나타내는 5.78° (001′)가 지배적인 상황에서 벌크상 6.20° (001) 지점의 곡선이 나타난다(그림 3.2). 이는 적외선 분광법을 통해 결정상의 우세정도를 판단할 수 있다는 기존 실험결과와 일치한다.

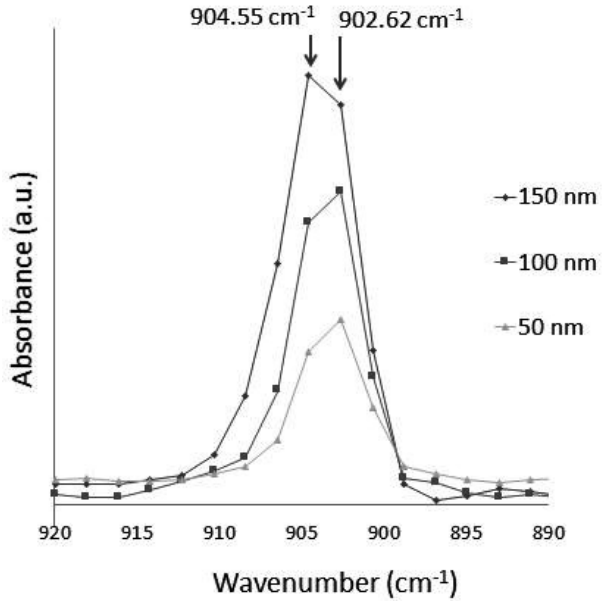


그림 3.1: 증착 두께에 따른 FTIR 곡선 변화. 두께가 증가할수록 903 cm^{-1}에서 904 cm^{-1}로 곡선 중심이 이동한다.

실온 기판에 증착한 박막 표면은 100 nm 이후 고른 프랙털 모양 결정위에 뭉친 덩어리가 올려진 모양으로 나타나며, 50 nm, 100 nm, 150 nm로 박막 두께가 증가하면서 덩어리 크기가 커지고, 개수가 많아진다(그림 3.3). R_{pv}

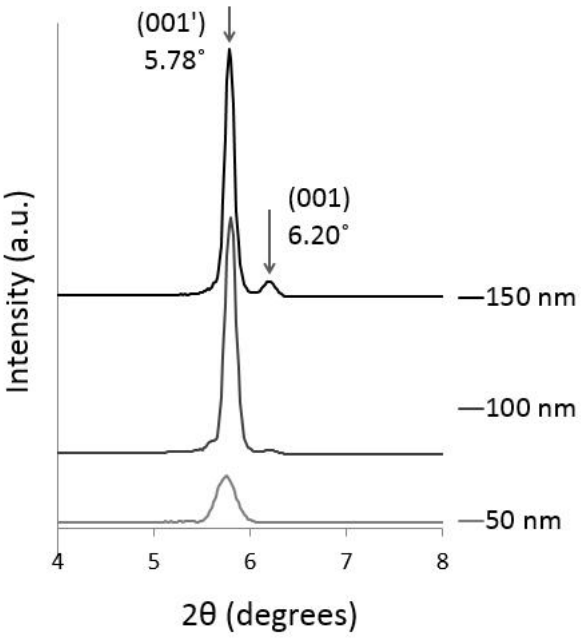
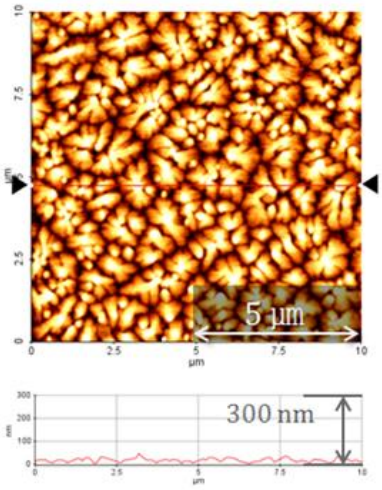


그림 3.2: 증착 두께에 따른 XRD 곡선 변화. 두께가 증가하면서 벌크상(001)이 나타난다.

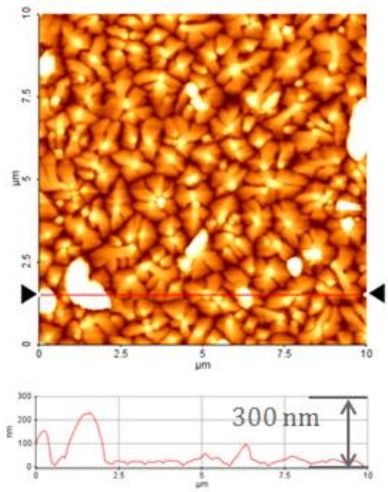
는 64.47 nm에서 236.79 nm, 377.47 nm로 벌크상이 나타나는 100 nm와 150 nm 박막에는 크리스털 측정 두께 보다 두 배 이상 고도가 높은 지점이 존재함을 보여준다. 덩어리가 차지하는 총 면적은 2.1 %, 3.3 % 13.4 %로 늘었고, 덩어리 체적 역시 증가한다. 각 덩어리 면적은 0.018 μm^2, 0.170 μm^2, 0.558 μm^2, 체적은 0.001 μm^3, 0.020 μm^3, 0.097 μm^3이고, R_{pv}와 중앙값, 덩어리 고도 세 값 사이의 차이가 적어 50 nm 박막에서는 고도가 높은 덩어리 발생이 적음을 알 수 있다(그림 3.5(a), 표2).

3.3.2 50 °C 기판에서 박막 두께에 따른 변화

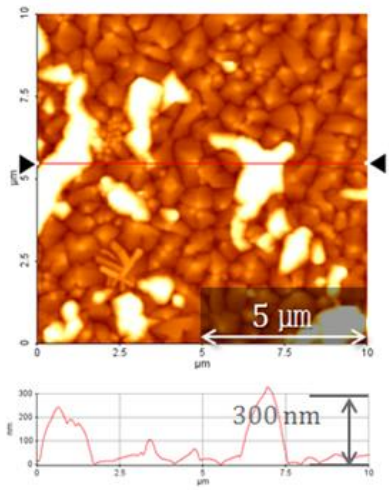
50 °C 기판에서 증착한 박막 표면은 결정립 크기가 증가하면서 프랙털 형태 결정 위에 덩어리가 형성되는 과정이 보다 뚜렷해지는데, 33 nm 에서



(a) 50nm



(b) 100nm



(c) 150nm

그림 3.3: AFM으로 측정한 박막 표면. 이미지 크기 10㎛ × 10㎛, RT, 0.03 nm/s에서 두께를 달리해 증착하였다. (a) 50nm, (b) 100nm, (c) 150 nm. 두께가 증가하면서 프랙털 모양 박막 위에 덩어리 형태의 결정이 만들어졌다.

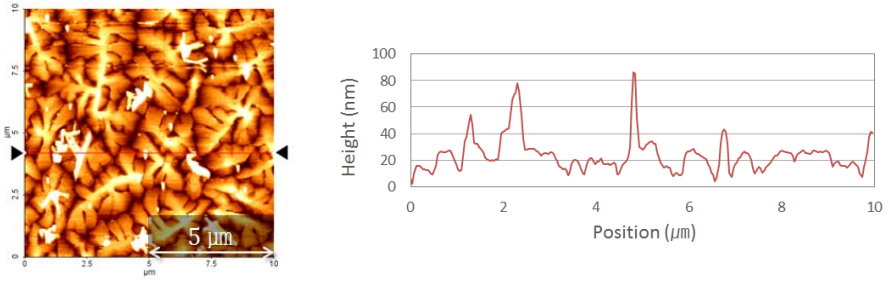
점 형태로 고도가 급격하게 증가한 부분이 나타난 후, 80 nm 막대 모양을 거쳐 100 nm 박막에서 큰 덩어리가 관찰된다(그림 3.4). 이는 각 덩어리의 평균 면적이 0.77 μm^2, 1.33 μm^2, 2.55 μm^2 로 증가하는 수치로 확인할 수 있다. R_{pv}는 166.38 nm에서 331.62 nm, 414.43 nm로 모든 박막에서 중앙값의 두 배, 박막 두께의 네 배에 달하는 고도를 가진 덩어리가 보인다(그림 3.5(b), 표 2).

표 2: AFM 이미지에서 관찰되는 덩어리의 고도, 면적과 체적.

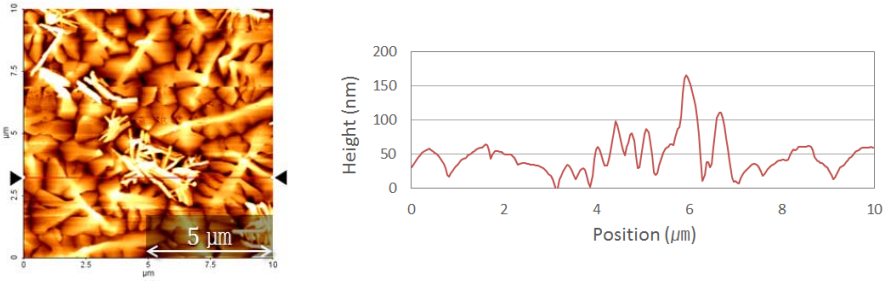
T_{sub} (°C)	Thickness (nm)	Mid (nm)	R_{pv} (nm)	Height (nm)	Area (μm^2)	Vol (μm^3)	Avg. Area (μm^2)	Avg. Vol (μm^3)
RT	50	27.75	64.47	33.79	2.10	0.065	0.018	0.001
	100	110.71	236.79	116.07	3.30	0.382	0.170	0.020
	150	172.90	377.47	173.21	13.41	2.321	0.558	0.097
50	33	79.85	166.37	66.77	3.02	0.203	0.077	0.005
	80	142.11	331.62	108.13	5.05	0.530	0.133	0.014
	100	180.15	414.43	156.22	6.56	1.017	0.255	0.040

실온 기판에서는 100 nm에 이르렀을 때 덩어리가 관찰되기 시작하지만, 50 °C 기판에서는 33 nm에서도 덩어리가 발생한다. 실온 기판의 적외선 분광곡선은 100 nm와 150 nm 사이에서 측정점이 역전되었지만(그림 3.1), 50 °C 기판에서는 65 nm 이전에 역전 되었다(그림 3.6(b)). 적외선 분광 결과는 기판 온도가 증가할수록 벌크상이 발생하는 특정두께 d_c가 작아진다는 기존 실험결과와 일치한다.

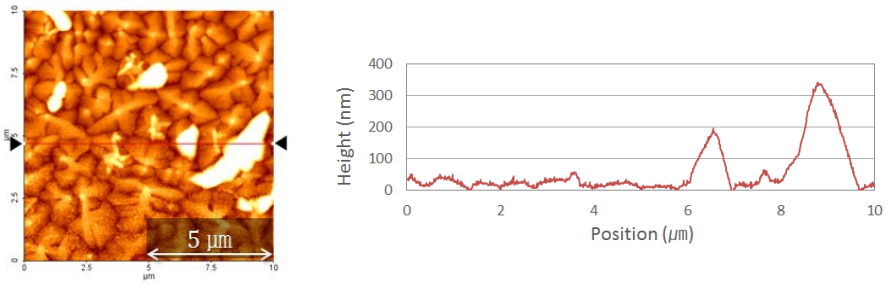
광학현미경으로 주사프로브현미경 보다 넓은 범위에서 박막 표면을 관찰하면 덩어리 결정이 프랙털 모양 박막위에 형성되어 있다(그림 3.6(a)). 동일한 박막에 대하여 실시간 푸리에변환 적외선분광기로 6.5 nm 씩 두께가 증가할 때마다 측정할 경우 45.5 nm에서 904.55 cm^{-1}에 위치한 벌크상이 증가하기 시작해 65 nm에서는 902.62 cm^{-1} 박막상 측정점 보다 벌크상이 위치한 측정점이 더 높아지는 방향으로 곡선이 이동한다(그림 3.6(b)).



(a) 33 nm

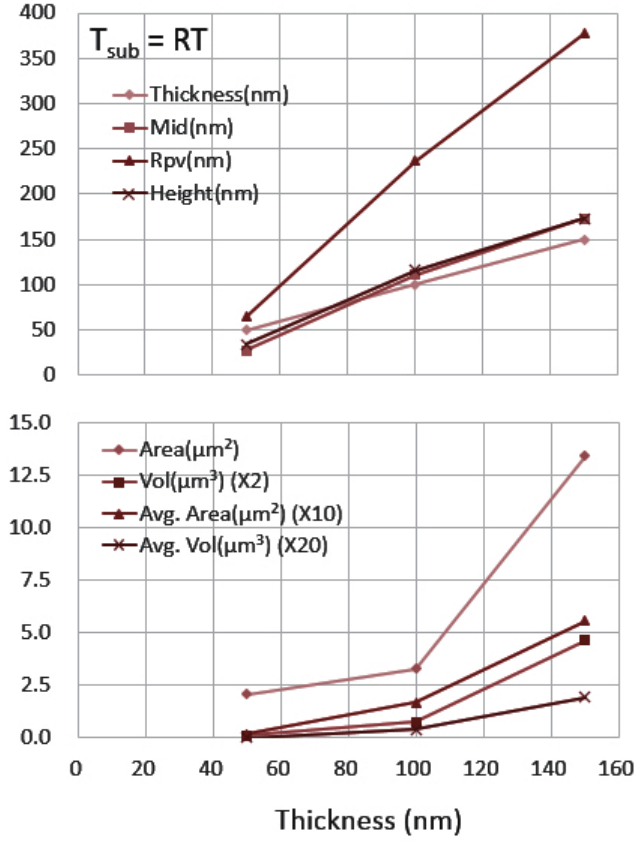


(b) 80 nm



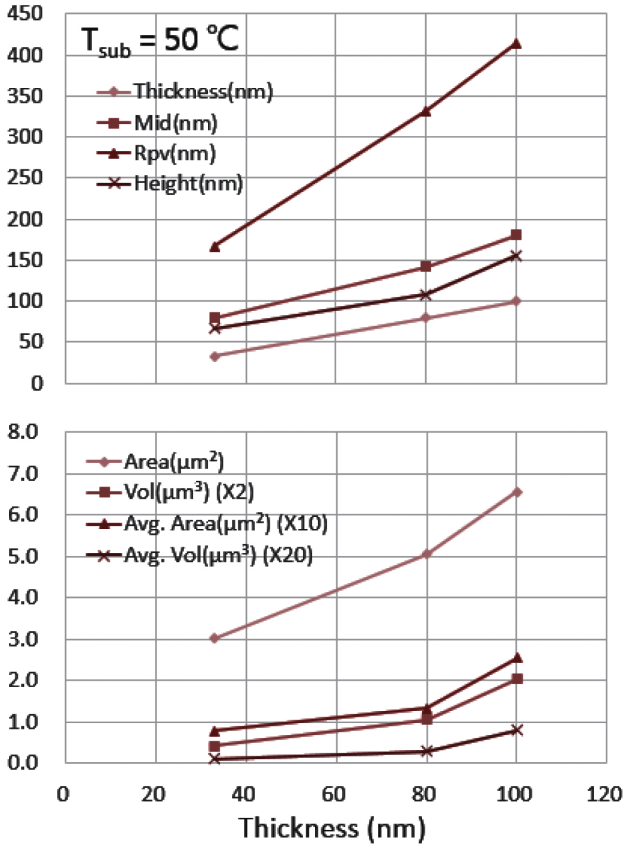
(c) 100 nm

그림 3.4: AFM으로 측정한 두께 증가에 따른 표면 변화. 이미지 크기 10 ㎛ × 10 ㎛. 기판온도 50 °C, 증착속도 0.15 nm/s 로 증착하였다. (a) 33 nm 두께 박막. 점 모양으로 급격히 고도가 증가하는 부분이 존재한다. (b) 80 nm 두께 박막. 프랙털 모양 결정 위에 막대 모양 결정이 위치한다. (c) 100 nm 두께 박막. 프랙털 모양 결정 위에 덩어리로 뭉쳐진 부분이 나타난다.



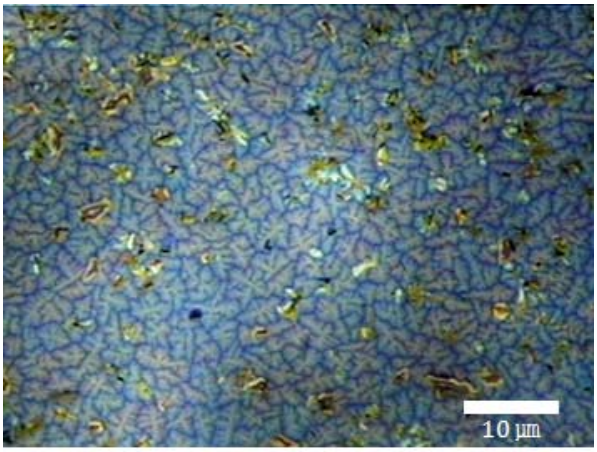
(a) RT

그림 3.5: AFM 이미지에서 관찰되는 덩어리의 고도, 면적과 체적. (a) 실온 기판, (b) 50 °C 기판.

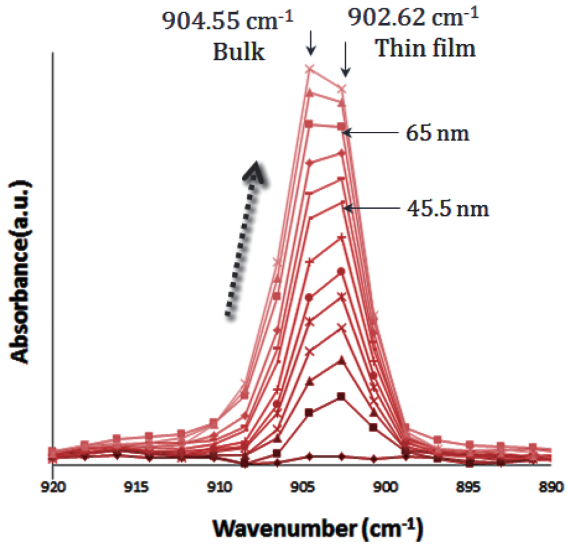


(b) 50 °C

그림 3.5: AFM 이미지에서 관찰되는 덩어리의 고도, 면적과 체적. (a) 실온 기판, (b) 50 °C 기판. (cont.)



(a)

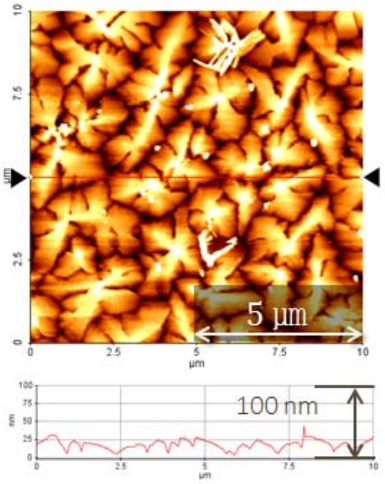


(b)

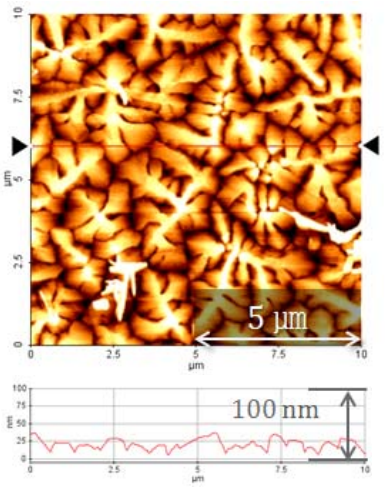
그림 3.6: 50 °C에서 0.15 nm/s, 80 nm 증착한 박막. (a) 광학현미경으로 관찰한 표면. 프랙털형태 박막 위에 고도가 높은 덩어리가 분포한다. (b) 동일한 박막에서 in-situ FTIR로 6.5 nm씩 두께가 증가할 때 마다 측정한 곡선. 45.5 nm에서 곡선 이동이 관찰되기 시작해 65 nm에서 측정점의 위치가 역전되었다.

3.3.3 50 °C 기판에서 증착 속도에 따른 변화

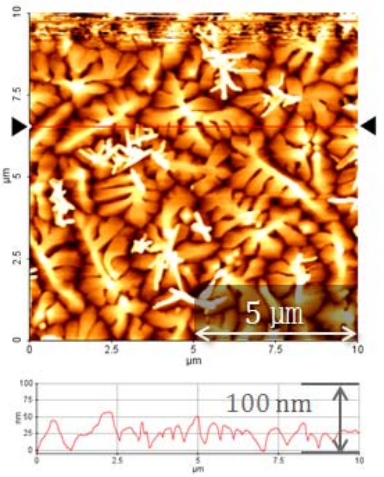
증착 온도가 50 °C로 동일할 때, 벌크상이 나타나는 33 nm 두께에서 증착 속도만을 변화시킬 경우, 프랙털모양 결정립 위에 발생하는 덩어리는 점과 막대 형태다. 증착 속도가 달라질 때, 결정립 크기를 비롯해 발생한 덩어리 빈도와 모양 차이는 크지 않으나, 결정립을 구성하는 가지가 세분화되어 나타난다(그림 3.7).



(a) 0.03 nm/s



(b) 0.15 nm/s



(c) 0.30 nm/s

그림 3.7: AFM으로 측정한 박막 표면. 이미지 크기 10 ㎛ × 10 ㎛, 50 °C, 33 nm 박막을 다른 속도로 증착하였다. (a) 0.03 nm/s, (b) 0.15 nm/s, (c) 0.30 nm/s. 속도가 증가함에 따라 결정립을 구성하는 가지가 많아졌다.

3.4 논의

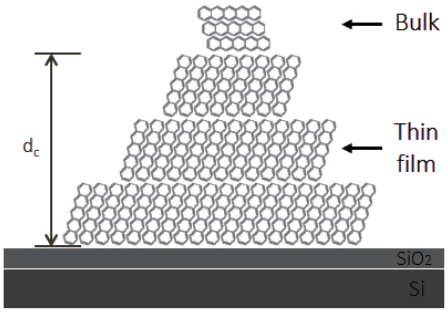
실험 결과를 종합하면, 박막 두께가 증가함에 따라 박막 표면에 고도가 높은 덩어리가 발생하고, 이와 함께 벌크상 신호가 증가하며, 적외선 흡광 곡선이 이동한다. 이러한 변화는 박막이 특정두께를 넘었을 때 일어나는데, 특정두께 이전에는 2D로 한 층씩 테라스를 형성하며 두께가 증가하지만 이후 층형으로 성장한 프랙털 박막 위에 덩어리가 형성되면서 3D, 섬 형태로 점, 선, 면 순으로 덩어리가 발달한다. 이 두께는 기판 온도가 증가할수록 작아지며 실온에서 100 ∼ 150 nm, 50 °C에서 30 ∼ 60 nm 사이에 위치한다. 두께가 2 ㎛에 달할 정도로 매우 두꺼울 경우 단결정에 가까운 삼사정계 모양이 나타나며 [13], 이 두께에서 벌크상에 해당하는 결정구조를 얻었음을 고려하면 벌크상 발생과 박막두께가 밀접한 연관이 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 특정 두께 이후 층형 성장에서 섬형 성장으로 변화하는 스트란스키-크라스타노프 성장(Stranski-Krastanov Growth mode)으로 해석될 수 있으며[1, 13, 21], SiO_2 절연막 위에 증착한 펜터신 박막의 성장원리를 이론적으로 설명할 수 있다.

무기물 결정은 흡착원자의 응집력이 기판 표면의 흡착력 보다 클 경우 섬 형태로 성장하고, 작을 경우 층 형태로 성장한다. 스트란스키-크라스타노프 성장은 층 형태 성장 과정에서 기판과 결정사이의 격자구조 불일치로 변형력이 커질 경우 이 변형력을 해소하기 위해 섬 형태로 성장형태가 변화한다[22]. 유기물은 전자구름에 의한 영향을 받는데, 기판과 분자간 π-전자구름 반발력을 최소화하는 방향으로 정렬한다. 이로 인해 유전분극을 일으키는 절연층 위에서 펜터신 분자는 세로로 흡착하고, 일정 두께 이상에 도달해 기판의 반발력이 줄어들면 세로로 정렬하지 않은 상태로 흡착한다[14](그림 3.8(a)). 이와 같은 무기물과 유기물에서 성장형태 전환을 고려했을 때, 온도가 증가한 기판에서 벌크상이 나타나는 두께가 줄어드는 실험 결과를

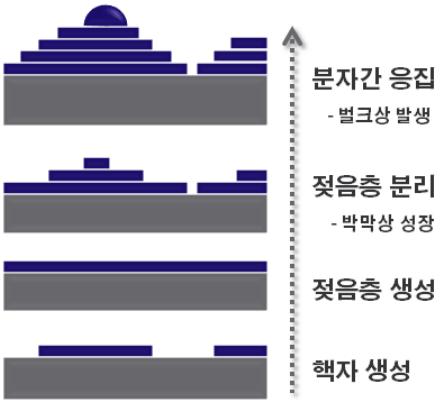
열에 의한 기판 격자구조 변형이나 열진동에 의한 절연층의 유전율 감소로 설명할 수 있다.

이러한 펜터신 박막 형성 단계는 핵자 생성, 젖음층 생성, 젖음층 분리와 함께 박막상 층형 성장, 특정두께이후 분자간 응집으로 벌크상 체적 성장으로 나타낼 수 있다. 초기 증착 단계에서 기판위에 생성되는 핵자는 증착속도가 높을수록 수가 늘어나는데, 이 때 생성한 핵자에 의해 젖음층이 분리되는 정도가 달라져 박막상의 가지분화에 영향을 주는 것으로 추정된다 (그림 3.8(b)).

결정성장을 다룬 기존연구에서, 벌크상의 X-선회절 신호는 2 ㎛로 매우 두껍게 증착한 박막 분말에서 얻어졌고, 이 신호는 특정두께를 넘어선 이후 뚜렷해진다. 박막은 두께가 증가하면서 2D에서 3D로 성장형태가 변화하고, 박막상은 납작한 판 모양, 벌크상은 기둥형태 결정모양일 때 에너지 평형을 이룬다[5]. 이를 통해 박막 성장 과정에 불연속적인 지점이 있음을 알 수 있는데, 해당 시점의 적외선 흡광곡선, X-선 회절신호 변화, 주사프로브현미경 이미지로 얻은 결정형태를 비교하면 프랙털 모양 위에 자리잡은 덩어리가 벌크상 격자구조를 가지는 결정으로 보인다. 기존연구에서 펜터신 박막에서 벌크상이 발생했을 때 전하이동도가 감소하고[16], 이를 박막상과 벌크상 사이 접합면 트랩으로 설명한다[2, 10]. 본 실험결과, 두께가 증가함에 따라 박막상 위에 벌크상이 생성되는 모형으로 펜터신 박막 성장과정을 설명할 수 있으며, 기존 실험결과 해석에서 박막 두께를 고려해 결정립 크기, 증착속도, 기판 온도 등의 증착조건 변화가 벌크상이 발생하는 두께 전후에서 이뤄졌는지 검토해야 할 필요성을 제시한다. 또한 벌크상 발생 전 두께까지는 전하이동도가 증가하지만, 이후에는 고도가 높으며 불연속적인 벌크상 발생으로 상부접합전극 접촉면이 나빠져 전하이동도 감소가 예상된다.



(a)



(b)

그림 3.8: 펜터신 결정 성장모형 (a) 유기물의 스트란스키-크라스타노프 성장. 절연층 위에서는 절연층과 분자 사이 π-전자구름 반발력을 최소화 하기 위해 세로로 선 방향으로 성장하나 절연층의 반발력이 줄어드는 두께에 도달하면 누운형태의 결정이 형성된다. (b) 핵자가 생성된 이후 일시적으로 젖음층이 생성되고, 다음 층을 형성하는 과정에서 젖음층이 분리된다. 각 층을 채우면서 두께가 증가하는데, 특정 두께 이후 성장형태가 변화한다.

제 4 장

결론

펜터신 박막을 실리콘 기판 위에 증착하면 초기에는 기판표면과 상호작용으로 프랙털모양 박막상 결정이 형성된다. 특정두께를 넘었을 때, 프랙털모양 박막상 위에 기둥형태 덩어리가 나타나기 시작하며 이 덩어리는 뾰족한 기둥, 판, 덩어리 형태로 점점 그 크기와 개수가 증가한다. 이와 함께 X-선회절에서 박막상을 나타내는 (00l')곡선만 존재하나 벌크상 (00l)곡선 강도가 점차 증가한다. 또한 적외선 흡광곡선은 903 cm^{-1} 에서 904 cm^{-1}로 곡선 중심이 이동한다.

기판 온도와 증착 속도가 일정할 때, 박막 두께가 특정두께 d_c를 넘어서면 벌크상이 점점 강해지고, d_c값은 온도가 높아지면서 작아져 더 얇은 두께에서 벌크상이 나타난다. 즉 박막 성장이 연속적이지 않은 지점이 존재하는데, 적외선 흡광곡선, X-선회절신호, 주사프로브현미경 이미지를 분석한 결과, 불연속 지점을 전후로 프랙털 모양 박막 위에 덩어리가 관찰된다. 이를 바탕으로 프랙털 모양 결정이 박막상이고, 덩어리가 벌크상 구조를 가질 것이라 예상한다.

특정두께 이상에서 벌크상이 발생하는 모형에 의하면, 증착조건에 따른 벌크상 발생 비율을 비교하는 기존 실험이 벌크상이 발생하는 두께 이상에서 실험이 수행되었는지 검토해야 할 필요성을 제시한다. 또한 상부접합전극소자에서 두께 증가와 함께 전하이동도가 증가하다 특정두께 이후 벌크상이 발생하면서 이동도가 감소하는 결과가 예상된다.

본 연구는 기존연구에서 불분명했던 경향성을 설명할 수 있는 한가지

가능성을 제시한다. 원자층증착(ALD; Atomic Layer Deposition)과 같은 정밀한 증착법을 이용하고 도핑이 된 실리콘 기판에 증착하여 두께증가에 따른 이동도 변화를 직접 측정 한다면, 이 가능성을 보다 명확히 확인할 수 있을 것이다.

부 록

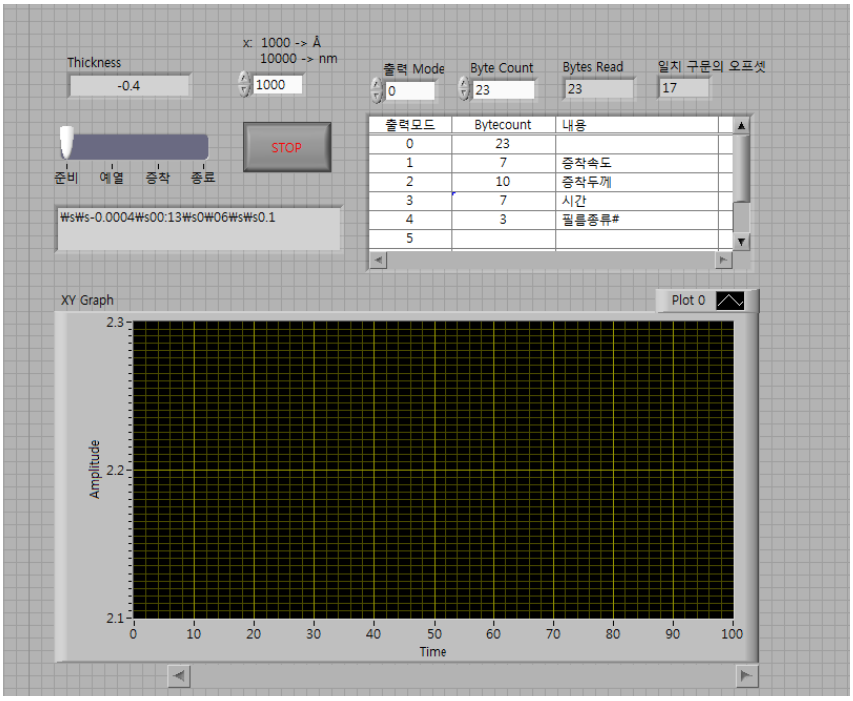


그림 A.1: 진공챔버에서 박막두께를 측정하기 위한 LabVIEW 프로그램1

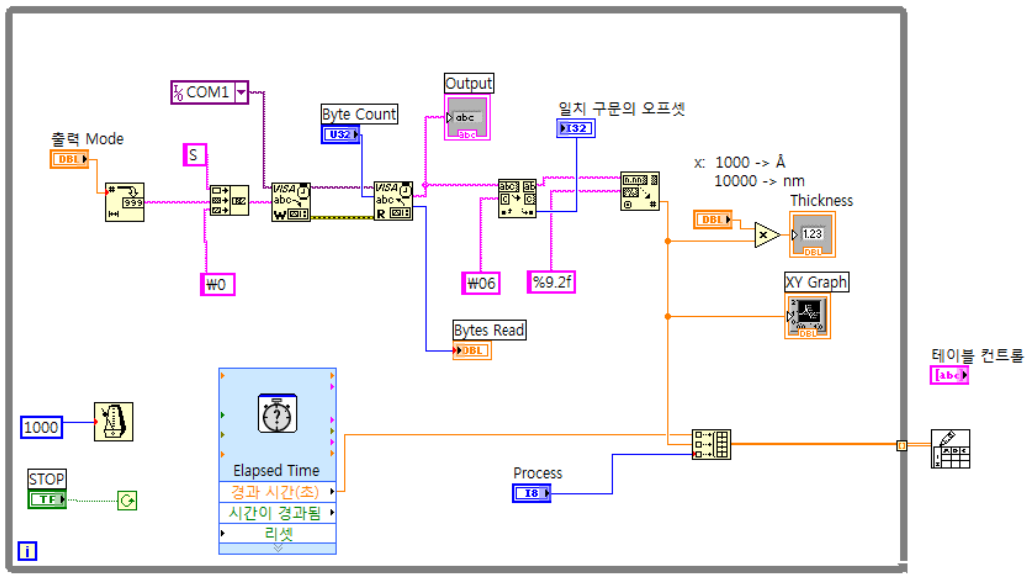


그림 A.2: 진공챔버에서 박막두께를 측정하기 위한 LabVIEW 프로그램2

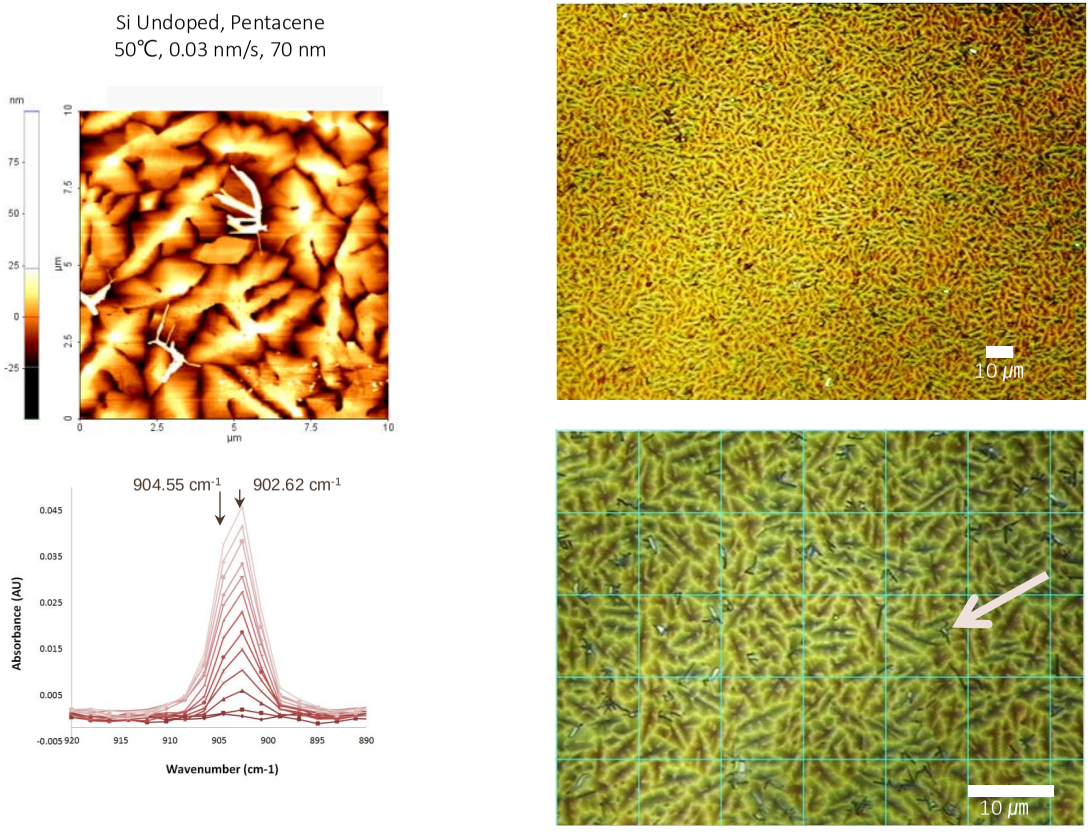


그림 A.3: 광학현미경으로 관찰한 박막표면1

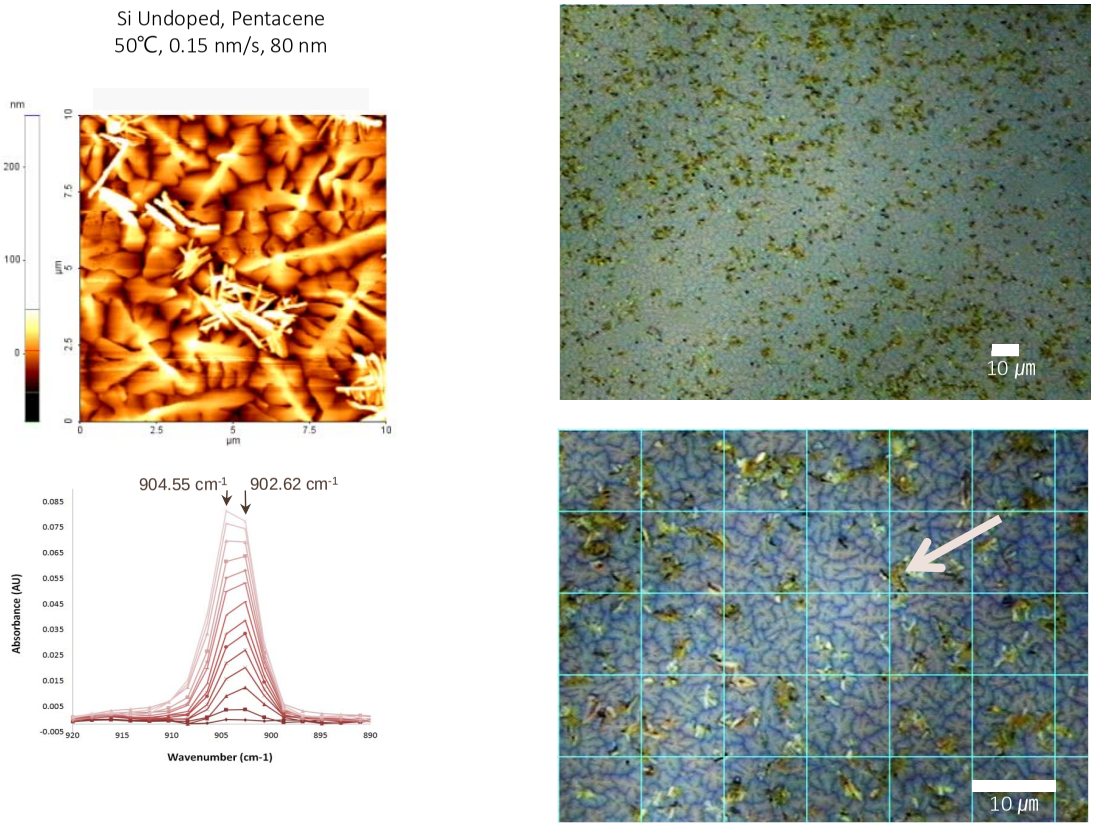


그림 A.4: 광학현미경으로 관찰한 박막표면2

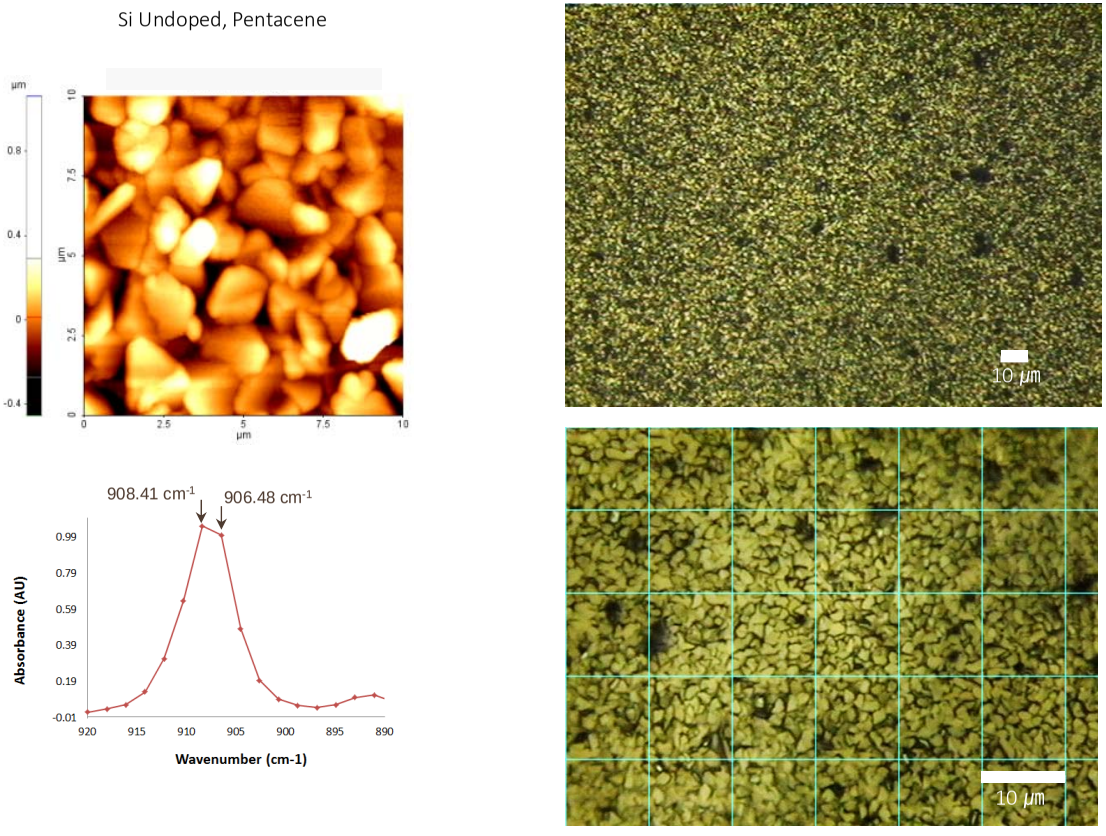


그림 A.5: 광학현미경으로 관찰한 박막표면3

참고 문헌

[1] R. Ruiz, D. Choudhary, B. Nickel, T. Toccoli, K.-C. Chang, A. C. Mayer, P. Clancy, J. M. Blakely, R. L. Headrick, S. Iannotta, and G. G. Malliaras, "Pentacene thin film growth," *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 23, pp. 4497–4508, 2004.

[2] G. Dong, I. Susumu, and S. Koichiro, "Modified bimodal growth mechanism of pentacene thin films at elevated substrate temperatures," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, no. 26, p. 262001, 2010.

[3] C. C. Mattheus, A. B. Dros, J. Baas, G. T. Oostergetel, A. Meetsma, J. L. de Boer, and T. T. M. Palstra, "Identification of polymorphs of pentacene," *Synthetic Metals*, vol. 138, no. 3, pp. 475–481, 2003.

[4] D. Knipp, R. A. Street, A. Volkel, and J. Ho, "Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics: Morphology, structural properties, and electronic transport," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 1, pp. 347–355, 2003.

[5] T. Kakudate, N. Yoshimoto, and Y. Saito, "Polymorphism in pentacene thin films on sio_2 substrate," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 8, pp. 081903–3, 2007.

[6] I. P. M. Bouchoms, W. A. Schoonveld, J. Vrijmoeth, and T. M. Klapwijk, "Morphology identification of the thin film phases of vacuum evaporated pentacene on sio_2 substrates," *Synthetic Metals*, vol. 104, no. 3, pp. 175–178, 1999.

[7] H. Yanagisawa, T. Tamaki, M. Nakamura, and K. Kudo, "Structural and electrical characterization of pentacene films on sio_2 grown by molecular beam deposition," *Thin Solid Films*, vol. 464–465, no. 0, pp. 398–402, 2004.

[8] R. Ruiz, L. C. Feldman, R. F. Haglund Jr, R. A. McKee, N. Koch, B. A. Nickel, J. Pflaum, G. Scoles, and A. Kahn, "Growth and morphology of

pentacene films on oxide surfaces," vol. 708 of *Organic Optoelelectronic Materials, Processing and Devices*, pp. 415–421. Conference code: 59424 Cited By (since 1996):1 Export Date: 14 August 2013 Source: Scopus CODEN: MRSPD Language of Original Document: English Correspondence Address: Ruiz, R.; Vanderbilt University, Dept. of Physics and Astronomy, Nashville, TN 37235, United States References: Dimitrakopoulos, C.D., Mascaro, D.J., (2001) IBM J. Res. & Dev., 45 (1), p. 11; Lin, Y.-Y., Gundlach, D.J., Nelson, S.F., Jackson, T.N., (1997) IEEE Electron Device Lett., 18, p. 12; Bouchoms, I.P.M., Schoonveld, W.A., Vrijmoeth, J., Klapwijk, T.M., (1999) Synthetic Metals, 104, p. 175; Dodabalapur, A., Torsi, L., Katz, H.E., (1995) Science, 268, p. 270; Dimitrakopoulos, C.D., Purushothaman, S., Kymissis, J., Callegari, A., Shaw, J.M., (1999) Science, 283, p. 822; Dimitrakopoulos, C.D., Kymissis, I., Purushothaman, S., Neumayer, D.A., Duncombe, P.R., Laibowitz, R.B., (1999) Advanced Materials, 11, p. 16; Zu Heringdorf, F.-J.M., Reuter, M.C., Tromp, R.M., (2001) Nature, 412, p. 517; McKee, R.A., Walker, F.J., Chisholm, M.F., (2001) Science, 293, p. 468; Silinsh, E.A., (1980) Organic Molecular Crystals. Their Electronic States, p. 15. , (Springer-Verlag, Berlin).

[9] 김재호, *Study on pentacene film growth and charge injection properties at metal-pentacene interface*. PhD thesis, 서울대학교 대학원, 2010.

[10] A. C. Mayer, A. Kazimirov, and G. G. Malliaras, "Dynamics of bimodal growth in pentacene thin films," *Phys Rev Lett*, vol. 97, no. 10, p. 105503, 2006. Mayer, Alex C Kazimirov, Alexander Malliaras, George G United States Phys Rev Lett. 2006 Sep 8;97(10):105503. Epub 2006 Sep 7.

[11] T. Jentzsch, H. J. Juepner, K. W. Brzezinka, and A. Lau, "Efficiency of optical second harmonic generation from pentacene films of different morphology and structure," *Thin Solid Films*, vol. 315, no. 1–2, pp. 273–280, 1998.

[12] C. C. Mattheus, A. B. Dros, J. Baas, A. Meetsma, J. L. d. Boer, and T. T. M. Palstra, "Polymorphism in pentacene," *Acta Crystallographica Section C*, vol. 57, no. 8, pp. 939–941, 2001.

[13] S. Verlaak, S. Steudel, P. Heremans, D. Janssen, and M. S. Deleuze, "Nucleation of organic semiconductors on inert substrates," *Physical Review B*, vol. 68, no. 19, p. 195409, 2003. PRB.

[14] I. Kymissis, *Organic Field Effect Transistors: Theory, Fabrication and Characterization*. Springer, 2009.

[15] Y. Kim and D. Jeon, "Effect of deposition temperature on the morphology and contact resistance of au on pentacene," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 1, pp. –, 2010.

[16] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, "Organic thin film transistors for large area electronics," *Advanced Materials*, vol. 14, no. 2, pp. 99–117, 2002.

[17] F. Amy, C. Chan, and A. Kahn, "Polarization at the gold/pentacene interface," *Organic Electronics*, vol. 6, no. 2, pp. 85–91, 2005.

[18] Z. Bao and J. Locklin, *Organic Field-Effect Transistors*. CRC Press, Inc., 2007.

[19] 김윤복, *Study on the structural and electrical properties of metal-organic interface by using infrared spectroscopy and scanning probe microscopy*. PhD thesis, 서울대학교 대학원, 2011.

[20] J. Venables, *Introduction to surface and thin film processes*. Cambridge University Press, 2000.

[21] S. Kowarik, A. Gerlach, and F. Schreiber, "Organic molecular beam deposition: fundamentals, growth dynamics, and in situ studies," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 18, p. 184005, 2008.

[22] I. V. Markov, *Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy*. World Scientific Singapore, 2003.

Abstract

Thickness-dependent Phase Transition and Growth Model of Polycrystalline Pentacene Thin Film

Hye-rim Park
Major in Physics
Department of Science Education
The Graduate School
Seoul National University

Pentacene shows two crystal phases : the thin film phase and the bulk phase. Pentacene thin films often possesses these two phases at the same time while the ratio depends on the deposition temperature and the rate. When the film is thin, the thin film phase dominates but as the film becomes thicker the bulk phase takes over. The grain boundary formed between the two phase causes low conductivity, thus the control of the two phase is important for the better performance of the pentacene electronic devices. Past reports showed that the bulk signal increased when the film reached a certain thickness, and if the deposition temperature was higher the thickness for this became thinner. Infrared spectroscopy was also used to study the pentacene crystal phases, which is possible because the corresponding peak positions are different. So far most of the studies were done by growing pentacene films in one deposition

chamber and the ex-situ analysis in different environment. But for the production of efficient devices, real time control is preferred. I attached a infrared (IR) spectrometer directly to the pentacene deposition chamber and obtained fourier transform infrared spectra (FTIR) in real time while the pentacene film films were grown. After this, I took out the samples to analyze with atomic force microscopy (AFM) and the X-ray diffraction and for comparison with FTIR. The results showed that when the film began to grow, the thin film phase signal increased in the FTIR spectra, but it was taken over by a bulk phase signal when the film became a certain thickness. If the deposition continued, instead the film became uniformly thinker I could see small grains form and grow in size on top of the film. Compared to the size, the number of the grains did not increased much upon prolonged deposition. The crystal oscillator to monitor the film thickness does not really measure the number of layers but measures total mass of the deposited material. Therefore we cannot interpret directly the crystal oscillator data as the real thickness. Instead we had better interpret that after the film reached a certain thickness, arriving pentacene molecules do not cover the film uniformly but diffuse and gather to form a grain of bulk phase and the further deposition makes the grain grow in size. This is supported by the result that the higher the deposition temperature the thinner the critical thickness is.

In summary, if a pentacene film is vacuum-depositied, at the initial stage the film grows as a thin film phase, and the within the film the crystal shows a fractal structure. As the deposition continues, grains of bulk phase form within the film and the two phases are mixed in the film. When the film reaches a certain thickness, the arriving pentacene molecule diffuse on the film surface

until they get together to form grains of bulk phase on top of the film surfase. After this stage, the film does not grow uniformly much but the grains grow in size. Thus the pentacene film growth shows a Stranski-Krastanov type growth. From my research, I could study how the film thickness is related to the apperance of the thin film phase and the bulk phase and the relation between the film thickness and the electrical conductivity. I also showed an example that the real time monitoring of the pentacene growth is useful for controling the film quality.

Keywords : Pentacene, Organic thin film transistor, Organic film, Thin film growth, Atomic force microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy.

Student Number : 2012-21428