

# Atomic Force Microscopy(AFM)와 Grazing-Incidence X-ray Diffraction(GIXD)을 이용한 결정성 유기박막 구조분석

장 미 · 양희창

## 1. 서론

최근 반도체 소재를 이용한 연구는 기존의 무기재료 기반에서, 저비용·대면적·경량화 등의 장점을 지닌 유기소재를 이용한 연구에 초점이 모아지고 있다. 지난 수십 년 동안의 전도성 유기 반도체 소재를 이용한 연구들 가운데, 특히 전도성 고분자는 뛰어난 기계적 물성 및 열안정성으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다. 전도성 유기 고분자는 다른 소재에 비해 가공성이 뛰어나고, 다양한 합성 방법을 통하여 고분자사슬의 구조 제어가 용이하다. 또한, 이들을 이용한 응용필름공정은 유연성 및 대면적, 저비용 반도체소자 개발에 유리하여, 발광 다이오드, 태양 전지, 박막 트랜지스터와 같은 차세대 소자로의 적용이 가능하다.

대부분의 절연성 고분자들의 경우, 고분자 주사슬의 원자들이  $\sigma$ -결합(단일결합)을 형성하고 있지만, 전도성 유기소재들은 분자의 사슬 축 방향으로 단일-이중결합( $\sigma$ - $\pi$  결합)을 교대로 형성하고 있다(그림 1). 이러한 결합구조는 분자 내 전자들의 비편재화를 가능하게 하여, 외부로부터의 전기장, 빛에너지, 전자주입 등에 의해서 생성되는 분자사슬 내의 정공(hole) 또는 전자(electron)와 같은 전하를 사슬축 방향으로 이송시킬 수 있다. 유기용매에 용해 가능한 전도성 고분자 소재들은 용액공정을 통하여 다양한 기질 위에 박막 형태로 형성된다. 이때 필름 내의 모폴로지, 미세상분리 형태, 결정구조 및 배향 등은 최종 반도체소자 성능을 결정하는 중요한 요소이다. 특히, 결정 형성과정에서 분자간의 공액구조 제어는 분자간 전하이송의 향상을 가져와 최종 반도체관련 소자의 성능을 개선할 수 있기 때문에, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

따라서, 기질 위에 형성된 이러한 박막들에 대한 최근의 많은 연구들에 활용되고 있는 grazing-incidence X-ray diffraction(GIXD, 스침각 X-선 회절 분석법)과 atomic force microscopy (AFM, 원자간력 현미경 분석법)을 병행한 필름 내의 결정구조 및 배향의 분석은 소자 성능 개선 및 공정 최적화에 필요한 중요한 정보를 제공한다. 본 강좌에서는 전도성 유기소재뿐만 아니라 다양한 결정성 고분자 박막들에 대한 고분해능 GIXD와 AFM 분석장비의 활용을 증대시키고자, 이들 분석장비의 원리와 응용을 살펴보고자 한다.

AFM은 미세한 탐침으로 시료표면을 스캐닝하여 원자 또는 나노 수준의 표면 정보를 얻을 수 있는 분석장비이다. 일례로 고분자과학 분야에서는 블록공중합체, 고분자필름, 나노복합체, 고분자블렌드 등 시료의 국부적인 표면의 분자구성이나 다양한 물성을 연구하는데 유용하게 사용되어왔다. 기본적으로 AFM은 시료표면의 모폴로지 분석 외에 여러 물질 특성을 측정할 수 있는 다양한 분석모드를 갖고 있으며, 분석모드에 따라서 magnetic force microscope(MFM), electric force microscope(EFM), Kelvin probe force microscope(KFM), conducting probe-AFM(C-AFM), near field scanning optical microscope(NSOM), scanning capacitance microscope(SCM) 등으로 불린다. 따라서, AFM은 입체적 시료표면의 시각화뿐만 아니라, 자성, 전도성 등의 표면 분포도를 측정할 수 있기 때문에 그 응용범위가 넓어, 연구용 및 산업용 분석기기로 광범위하게 사용되고 있다.<sup>1</sup>

한편, X-선 회절법은 결정면의 면간거리와 배향을 분석하는 도구



장 미

2006~ 현재  
인하대학교 고분자신소재공학과 학사과정

양희창

1995 인하대학교 섬유공학과(학사)  
1997 포항공과대학교 화학공학과(석사)  
2002 포항공과대학교 화학공학과(박사)  
2002~2008 Rensselaer Nanotechnology Center,  
Rensselaer Polytechnic Institute  
책임연구원  
2009~ 현재 인하대학교 섬유신소재공학과 조교수

## Structural Analyses of Semicrystalline Organic Thin Films by Using Atomic Force Microscopy(AFM) and Grazing-Incidence X-ray Diffraction(GIXD)

인하대학교 공과대학 나노시스템공학부 (Mi Jang and Hoichang Yang, Division of Nano-systems Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea) e-mail: hcyang@inha.ac.kr

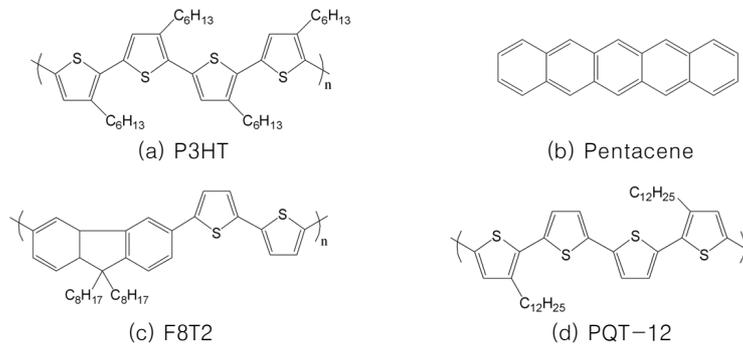


그림 1. Chemical structures of  $\pi$ -conjugated organic semiconductors.

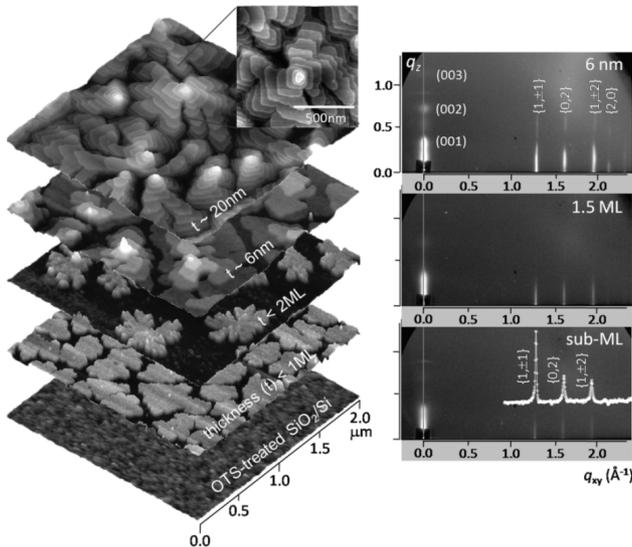


그림 2. Typical AFM topographic images(left) and 2D GIXD patterns (right) of different thickness pentacene films with a “thin film phase”.<sup>3</sup>

로 발전되어 왔다. X-선은 물질과의 상호작용이 약하여 다중산란은 무시할 수 있을 만큼 작아 물질 내 상당한 깊이로 침투가 가능하다. 또한, 최근 방사광 가속기와 같은 강한 X-선 광원의 개발과 in-plane 구조 분석에 유용한 GIXD 기술이 고안되면서, 보다 정밀한 표면 분석이 가능해졌다. GIXD는 입사각에 따라 침투 깊이를 수 nm에서 수 백 nm 수준까지 조절할 수 있으므로, 특히 결정성 유기박막 필름의 표면 및 기질과의 계면에서의 결정 상태를 연구하는데 유용하다.<sup>2</sup> 따라서, 그림 2에서와 같이 상호보완적인 AFM과 GIXD를 병행하면 결정성 필름 내의 결정구조 및 배향에 대한 연구에 필요한 유용한 정보를 얻을 수 있다.<sup>3</sup>

## 2. Atomic Force Microscopy

비교적 최근 개발된 AFM 분석방법은 현재 폭넓은 연구에서 사용되는 기술로서, scanning probe microscope(SPM, 주사 탐침 현미경)의 일종으로 1986년 Binnig 등에 의해 개발되었다. 이 장비는 팁(tip)과 시료 표면 사이의 상호작용으로 발생하는 1 nN의 미세한 힘도 제어 가능하여, 전도성 시료표면만을 관찰할 수 있는 STM과 달리 다양한 소재표면에 대한 고분해능 3차원 이미지화가 가능하다. 즉,

AFM에서는 팁과 시료표면 사이의 상호작용 힘이 쉽게 휘어질 수 있도록 고안된 팁의 상부에 위치한 캔틸레버(cantilever)의 움직임을 유도하지만, STM은 팁과 시료 사이의 미세 전류제어 방식을 사용하기 때문에 전도성 시료의 경우에만 분석이 가능하다.

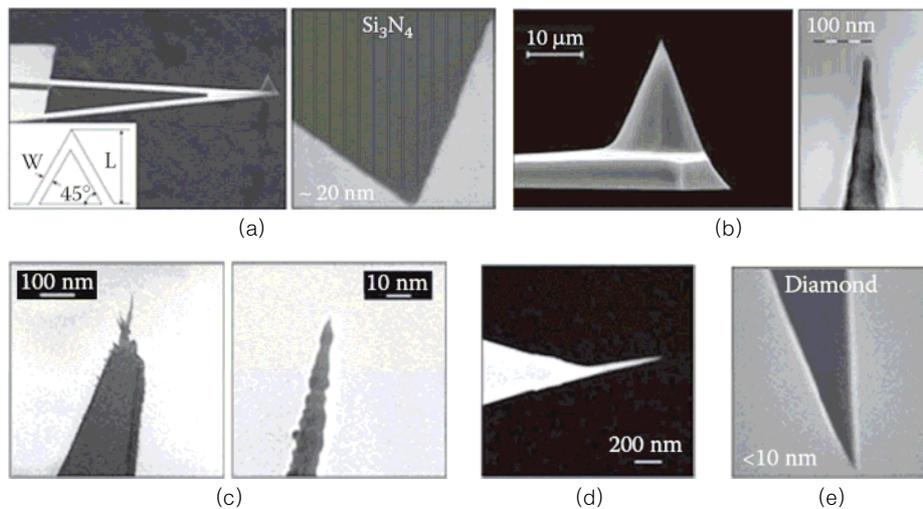
또한, 기존 전자현미경에 비해 AFM은 몇 가지 장점을 가지고 있다. 일반적인 표면분석을 위해 사용되는 전자현미경들이 2차원 영상을 보여주는 반면, AFM에서는 실제에 가까운 3차원 표면 정보를 제공한다. 특히, 분석을 위한 고진공 상태나 비전도성 시료들에 대한 금속코팅과 같은 추가과정 없이, 실제 시료표면에 적용되는 다양한 환경 하에서 구조를 분석할 수 있다. 하지만, 압전소자로 이루어진 스캐너(scanner)를 이용한 시료 혹은 탐침구동 방식으로 인해 최대  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ (npoint 모델) 수준의 스캔 크기와 느린 분석속도, 거친 표면(수  $\mu\text{m}$  이상)에 대한 측정의 어려움 등은 단점으로 지적되고 있다.

### 2.1 적절한 팁의 선택

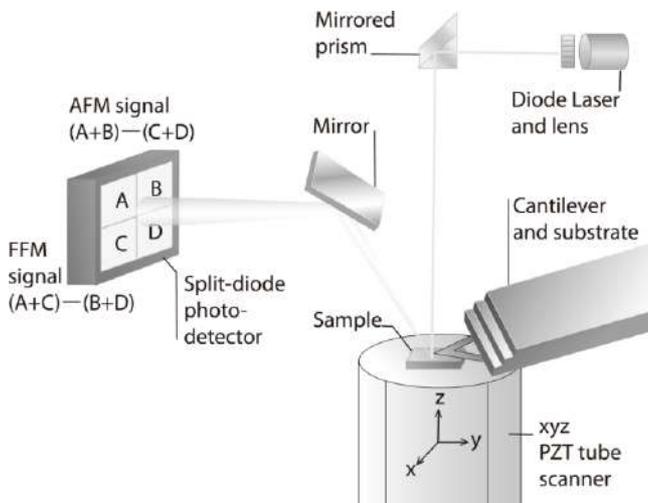
일반적인 캔틸레버는 실리콘(Si) 또는 실리콘 나이트라이드(silicon nitride,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )를 미세 가공하여 제작되고, 하부 끝에 nm 수준의 직경을 가진 팁이 위치한다(그림 3). AFM이 탐침에 의존하는 기술인 만큼, 캔틸레버의 용수철상수, 공명주파수(resonance frequency), 팁의 구조는 탐침 용도를 결정하는 가장 중요한 요소이다. 삼각형  $\text{Si}_3\text{N}_4$  캔틸레버에 달린 탐침(그림 3(a))은 캔틸레버의 용수철상수가 0.01 N/m 정도로 낮아 contact 모드를 사용한 표면분석에 사용된다. 그러나, 대부분의  $\text{Si}_3\text{N}_4$  팁 끝은 뾰족하지 않고(opening angle  $\sim 80^\circ$ ) 20 nm 정도의 직경을 갖는다. 한편, tapping 모드에 사용되는 식각된 Si 탐침(그림 3(b))은 끝이 날카롭고(opening angle  $\sim 30^\circ$ ) 직경은 5–10 nm 정도로 조절될 수 있다. 물론, 팁 끝의 직경이 작을수록 고분해능의 이미지를 얻을 수 있어, 최근에는 Si 팁 끝에 탄소나 노트브가 위치한 것들도 사용되고 있지만, 이들 팁의 경우 20 nm 이하의 매끄러운 시료표면에 국한되어 이용된다.

### 2.2 작동원리

AFM 팁의 표면탐침은 사용되는 스캐너의 위치에 따른 시료고정 또는 시료구동 방식을 사용하게 된다. 전자의 경우에는 AFM 팁 상부에 위치한 piezoelectric(압전성, PZT) 튜브에 의해, 후자의 경우에는 시료 하부에 위치한 PZT 튜브에 의해 시료와 팁 사이의 일정한 힘이 유지되도록 PZT 튜브의 팽창 및 수축이 유도된다. 본 강좌에서는 이해가 용이한 시료구동 방식을 사용한 표면조사를 위한 AFM의 작동 원리를 설명하고자 한다. 그림 4에 도시된 바와 같이 시료는 PZT 튜브 위에 올려지며, PZT 튜브는 래스터(혹은 픽셀)방식으로 xy 평면에서 시료를 정밀하게 스캐닝하기 위해 분리된 전극으로 이루어져



**그림 3.** SEM micrographs of AFM tips: (a) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tip; (b) etched Si tip; (c) Si tip with carbon spikes (Hi-RES probe, MikroMasch); (d) high aspect ratio tip (Sting tip, MikroMasch) (additional narrow and long extra tip grown by an electron beam deposition technique at the apex of the Si tip); (e) single diamond probe.



**그림 4.** Principles of operation of a commercial AFM employing a bottom-side PZT scanner.

고, 수직(z축) 방향으로도 구동한다. 아울러, 유연한 캔틸레버 끝단의 하부에 위치한 팁이 시료에 근접하여 스캐너가 구동하여, 시료 표면의 굴곡에 의해 캔틸레버는 수직과 측면 방향으로 휘어지게 된다. 이때, 캔틸레버의 미세 변위는 캔틸레버 상부로부터 반사된 레이저 빔의 상하좌우 네 부분으로 나뉘어진 광감지기(position-sensitive detector, PSD) 내에서의 위치 변화로부터 확인될 수 있다. 즉, 탐침과정에서 표면굴곡에 의해 상하로 캔틸레버가 휘어지면, 캔틸레버 상부에서 반사되는 레이저 빔의 PSD에서는 윗부분(A+B)과 아랫부분(C+D)의 레이저 빔의 세기가 변하게 된다. 최종적으로 feed-back(피드백) 회로를 사용한 PZT 튜브에 가해지는 전압을 조절하여 시료스캔과정에서의 PZT의 높이를 조정함으로써 캔틸레버의 휨 정도를 일정하게 유지시킨다. 결국 이러한 PZT 움직임이 시료표면의 원자 수준의 굴곡정도를 측정 가능하게 한다.

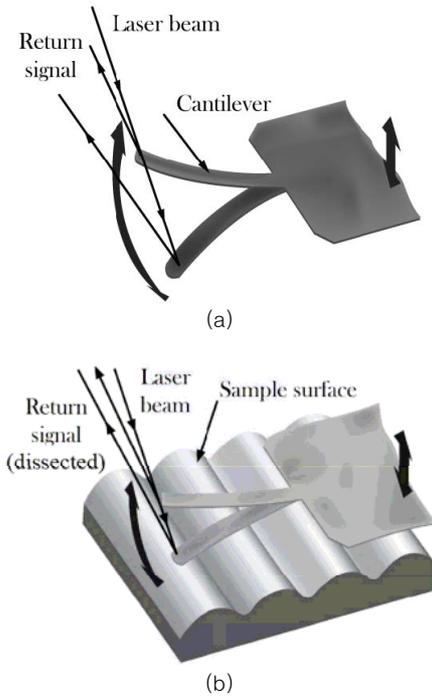
AFM 스캔과정에서 팁은 크게 정적(static)과 동적(dynamic) 방식으로 시료표면을 탐침하게 된다. 먼저 정적 방식인 contact(접촉)

모드는 팁이 시료표면에 직접 접촉하며, 팁 끝에 존재하는 원자들은 시료표면에 존재하는 원자들과 전자궤도가 중첩되면서 아주 약한 반발력(repulsive force)을 느끼게 된다. 이때 팁에 작용하는 힘에 의한 캔틸레버의 휨(deflection) 정도는 터널링, 전기용량성, 또는 광감지기 등에 의해 측정된다. 팁의 움직임은 피드백 시스템을 통해 팁-시료 간 거리가 일정하게 유지되도록 제어된다. 접촉모드에서 측정되는 시료표면의 수직 분해능은 0.1 Å에 이르며 측면 분해능은 약 0.2 nm 정도이다. 또한, 1 pN의 미세한 힘까지도 측정이 가능하며, 분해능은 STM이나 TEM에 비견될 만큼 높지만, 측정과정에서 마찰력과 같이 팁에 측면으로 작용하는 힘이 부드러운 시료에 손상을 줄 수 있기 때문에, 대부분의 경우 non-contact(비접촉) 모드를 사용하게 된다. 동적 방식인 비접촉 모드는 접촉 모드와 달리 원거리 힘인 인력(attractive force)을 이용하는데, 그 힘의 크기가 0.01 nN 정도로 매우 작아 표면 손상이 쉬운 연성시료를 측정하는데 적합하다. 이러한 미세 원자간 인력으로부터의 캔틸레버의 휨 정도는 직접 측정하기 어려워, 캔틸레버를 고유진동수 근처에서 기계적으로 진동시켜 미세 팁-시료 간 인력변화에 따른 진폭이나 위상 변화를 측정한다.

### 2.3 Tapping 모드

대부분의 AFM은 표면의 높낮이를 측정하기 위해 접촉과 비접촉모드의 장점을 최대한 활용한 중간형태인 tapping이라 불리는 모드를 보편적으로 활용하고 있다. 물질을 고유진동수 근처에서 물리적으로 진동시키면 공명하여 진폭이 상당히 커지게 된다. 이때 외부에서 힘이 가해지면, 이 힘에 의한 물질의 고유진동수 변화와 함께, 진폭위상의 변화가 일어나게 된다. 이러한 원리에 의해 tapping 모드는 캔틸레버의 휘어짐을 직접 측정하기 보다는, 팁-시료간 작용하는 힘의 크기에 따라 변화되는 캔틸레버의 진폭과 위상을 측정한다.

**그림 5(a)**에서와 같이, 공기 중에서 캔틸레버가 고유진동수 근처에서 수직으로 진동하면, 캔틸레버의 상부에서 반사된 레이저 빔의 흔들림(아날로그 신호)은 광감지기에 의해 규칙적인 패턴의 주기적인 전자 신호(디지털 신호)로 변환된다. 이 신호는 root mean square (RMS) 진동 값으로 변환되어 AC 전압으로 보여진다. **그림 5(b)**는 시료표면 위를 스캔하는 캔틸레버를 나타낸다. PZT 튜브에 의해 캔틸



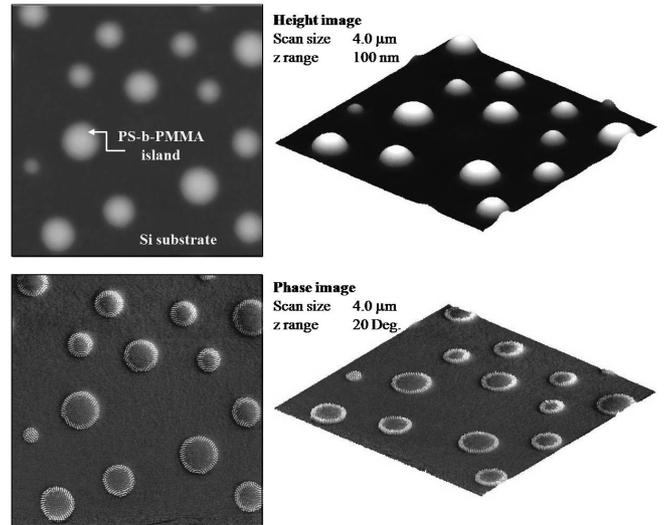
**그림 5.** Schematics of cantilever oscillation in tapping mode AFM: (a) in free air and (b) on sample surface.

레버가 공명주파수(70–400 kHz) 근처에서 위아래로 진동하고, 캔틸레버 하부 끝단에 위치한 팁은 가볍게 표면을 두드리게 된다. 이 때 수직 방향의 진동 진폭(20–100 nm)은 접촉 인력에 의해 시료에 팁이 붙지 않을 정도로 충분히 큰 값으로 유지된다. 캔틸레버는 PZT 튜브에 의해 계속 일정한 에너지를 받고 있지만, 팁은 표면과 작용하는 힘에 의해 휘어진다. 따라서, 반사된 레이저빔은 시료표면의 수직 높이와 탄성, 자기력, 전기력과 같은 재료의 특성에 대한 정보를 포함하게 된다. 이와 같이 상하로 팁이 진동하는 tapping 모드는 마찰력과 같은 측면 힘에 의해 팁과 시료가 손상되거나 모세관현상에 의해 팁이 표면에 흡착되는 경우를 최소화할 수 있다. 따라서, 유기분자 자기조립체, 고분자, 바이오 분자 등의 연성 시료의 구조를 관찰하는데 유용한 방법이다.

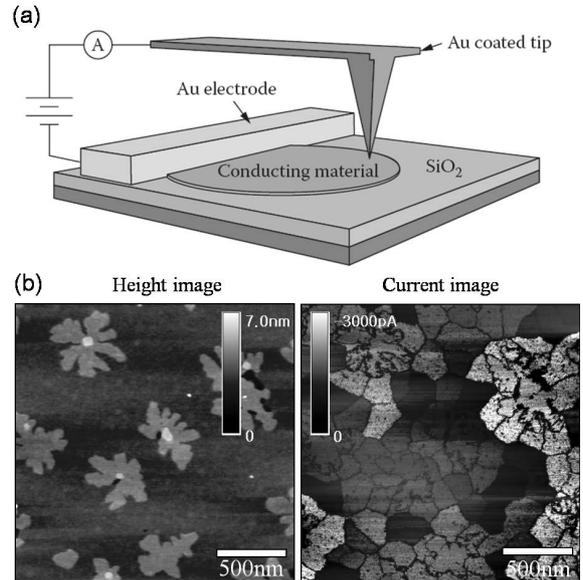
#### 2.4 다양한 AFM 활용

AFM 스캔과정에서 다른 기기와 차별되는 AFM의 장점은, z축 방향의 팁의 높이( $h$ ) 변화에 의한  $\Delta h$ 의 측정으로부터 얻을 수 있는 3차원적 고분해능 표면 모폴로지 이외에도 여러 표면 정보를 얻을 수 있다는 것이다. 예를 들면, tapping 모드에서의 팁-시료간 상호작용은 진폭뿐만 아니라 캔틸레버의 위상 및 공명주파수를 변화시키는데, 이로부터 이미지를 얻을 수 있다. 시료를 스캔하면서 표면의 굴곡으로 인해 캔틸레버의 진폭이 변하게 되면, 일정한 힘을 유지하기 위해 PZT 튜브가 위 아래로 움직이게 된다. 이러한 수직 동작은 표면의 굴곡에 대한 height image를 생성하는 반면, 인가한 전압에 대한 캔틸레버의 실제 진동의 위상과 진폭 또한 phase image와 amplitude image를 생성할 수 있다.

먼저 height image에서, 팁의 수직 위치는 xyz-PZT 튜브의 z방향의 길이 변화로부터 알 수 있는데, 즉 z-방향으로의 변화는 시료 표면의  $\Delta h$  분포를 나타내게 된다. 이러한 방식은 표면의 굴곡을 측정하는데 유용하지만 경사면의 가장자리 부분을 뚜렷하게 나타내지는



**그림 6.** AFM height and phase images for self-assembled island morphologies of poly(styrene)-block-poly(methyl methacrylate) (PS-b-PMMA) on Si substrate.<sup>4</sup>



**그림 7.** (a) Scheme of C-AFM operation and (b) contact AFM height (left) and current (right) images of nominally 1.5 monolayer (ML) pentacene film deposited on SiO<sub>2</sub> substrate.<sup>5</sup>

못한다. 캔틸레버의 위상변화는 진동하는 캔틸레버와 PZT 튜브 입력 신호간의 위상차로부터 얻어진다. 입력 신호의 위상은 광감지기로부터 얻어진 캔틸레버의 응답 신호의 위상과 비교된다. 두 신호 사이의 위상차는 공기 중에서 외부 작용 없이 진동하는 캔틸레버의 위상을 0으로 정의한다. 이때 팁이 시료에 접근함에 따라, 진동하는 캔틸레버의 위상은 입력 신호의 위상에 대해 약간씩 어긋나게 된다. 예를 들어, 그림 6에서와 같이 시료 내에 탄성이 다른 두 물질의 계면이 존재할 경우, 두 신호 사이의 위상차가 발생된다. 위상차는 기계적 물질이나 접촉성과 같은 물질 특성에 매우 민감하므로, 따라서 phase image는 블록공중합체, 반결정성 고분자, 준결정성 고분자와 같은 불균일계 고분자 시료의 성분 구성을 분석하는데 널리 활용되고 있다.

또한, 마지막으로 amplitude image에서는 광감지기로부터 캔틸레

비의 진폭을 측정하여 얻어지는데, 표면 특성 중 특히 가장자리 부분을 세밀하게 잘 보여주는 경향이 있다. 이 세 가지 정보는 각 측정값에 따라 상이하게 시각화된 이미지로 표현되며, 시료의 특성에 따라 적절하게 선택하는 것이 중요하다.

앞서 소개된 AFM 기반의 다양한 응용기술 가운데 C-AFM 모드는 최근 전도성 유기반도체 소재에 대한 연구에 이용되고 있다.<sup>5-7</sup> C-AFM은 그림 7에서의 예와 같이 전도성 캔틸레버와 시료 사이에 탐침을 접촉시켜 폐쇄회로를 설계한 후 탐침 혹은 시료 방향으로 전압을 인가하여 시료(펜타센 필름) 내 국부영역에서의 전류-전압 관계와 전기저항을 측정한다. 따라서, 시료 내에서의 전류흐름(분해능 <math>pA</math>)과 접촉 모드로부터 얻어지는 표면 나노 구조의 상관관계로부터 다양한 시스템(나노튜브, 전도성 나노입자 조립체, 미세공정 반도체 소자, 단일 분자 등) 내의 전기적 특성을 연구하는데 적합하다.

### 3. Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXD, 스침각 X-선 회절)

X-선은 물질 내로 깊이 침투할 수 있는 짧은 파장(0.5-2.5 Å)을 갖는 전자기파이다. X-선은 1895년 뢰트겐(Röntgen)에 의해 발견된 이후 현대에 이르기까지 X-선의 투과 및 산란, 회절 현상을 통하여 물질의 내부 구조를 연구하는데 있어 필수적인 분석 도구로 사용되어 왔다. 원자 혹은 분자의 주기적인 배열을 가진 결정성 물질에 X-선을 입사시키면 각각의 입자로부터 산란이 일어나게 되는데, 서로 간섭을 일으켜 브래그 조건(Bragg's law)을 만족하는 경우에만 특정한 방향으로 X선 회절이 일어나게 된다.

이러한 X-선 회절은 X-선이 전자에 비해 물질과의 상호작용이 약하여 다중산란을 무시할 수 있기 때문에 결정성 벌크(bulk) 물질의 구조를 연구하기에는 유용하지만, 일반적으로 침투 깊이가 깊어서 표면감도는 낮다고 인식되어 왔다. 하지만, GIXD이 고안되면서 X-선 회절의 표면선택성이 향상되고, 고휘도·단색성인 방사광 입자 가속기의 고성능 광원의 개발과 함께, 최근 X-선은 표면, 단층, 혹은 초박막

연구에 있어 강력한 도구로 활용되고 있다.

GIXD는 일반적인 X-선 회절법의 응용기술로서 동일한 원리를 외부 전반사 시스템에 적용하여 표면 및 계면에 대한 감도를 더욱 향상시킨 분석방법이기 때문에, 먼저 전자기파인 X-선과 그 파동성에서 기인하는 산란 및 회절 등의 광학현상과 X-선 회절분석에 이용되는 결정들의 기본구조를 이해할 필요가 있다.

#### 3.1 X-선

발견 초기에는 X-선의 낮은 물질투과 흡수율이 알려지면서 물질의 내부 구조 연구에 이용되었다. 이후 1912년 라우에(Laue)와 브래그(Bragg)에 의해 결정으로부터의 X-선 회절현상이 발견되면서 이를 이용한 결정구조 분석이 활발해지게 되었다. 기존 X-선은 진공관 튜브 내에서 높은 에너지 상태로 가속된 전자가 금속 물질에 충돌하는 과정에서 발생되며, 분자 내 화학결합을 끊을 정도의 높은 에너지와 수 Å의 짧은 파장을 갖고 있다. 벌크 시료와 달리 얇은 박막 내의 결정구조를 확인하는데 사용되는 GIXD의 경우, 파장의 범위가 좁고 세기가 큰, 즉, 집광된 광원이 필요하여 최근 이들을 이용한 대부분의 연구가 방사광 가속기를 사용해서 이루어지고 있다. 방사광 가속기는 매우 강한 자기장에 의해 전자 등의 하전입자가 상대론적 운동을 하도록 가속되었을 때 방출되는 여러 가지 전자기파를 각 빔라인마다 실험에 사용할 수 있도록 한 초대형 장비이다.

#### 3.2 결정격자(Crystal Lattice)

X-선 회절에서 주로, 그리고 가장 유용하게 다루어지는 분야는 결정학이다. 전도성 고분자의 경우 결정성이기는 하나, 비정질 부분이 상당히 높은 반결정성 물질이며 분자량도 매우 크기 때문에, 금속이나 세라믹과 같은 일반적인 결정성 물질과는 X-선 회절 패턴 및 분석 방법에 있어서 많은 차이가 있다.

결정성 물질의 X-선 회절패턴으로부터 결정분석은 격자점을 이용하여 격자로부터 인덱싱하는 방법이 있는데, 격자는 격자상수  $a, b, c$ 와 축간각  $\alpha, \beta, \gamma$ 로 표현된다. 격자상수와 축간각의 관계로부터 14개의 브라베(Bravais) 격자로 모든 결정계를 표현할 수 있다(그림 8). 단위 격자 내에서 결정면을 인덱싱할 때에는 밀러지수(Miller index)

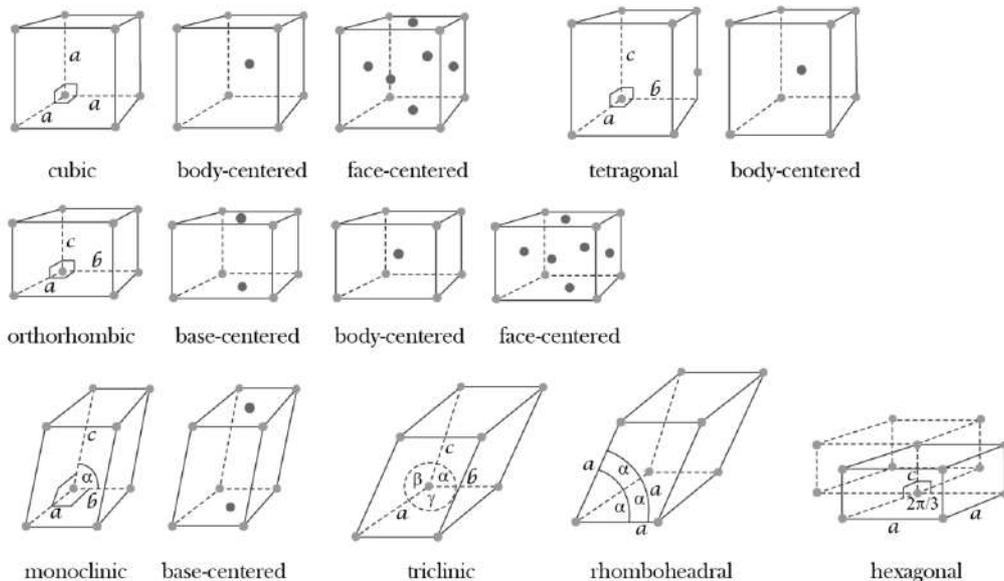


그림 8. Schemes of 14 Bravais crystal lattices.

로 불리는 면지수를 사용하는데, 축길이에 대한 절편길이의 비의 역수로 정의하고, (hkl)과 같이 나타낸다. 입방체인 경우(h<sub>1</sub>k<sub>1</sub>l<sub>1</sub>) 면의 법선벡터는 곧 방향벡터[h<sub>1</sub>k<sub>1</sub>l<sub>1</sub>]와 같다. 고분자의 결정에 대해서, 사슬 축 방향을 c 축, [001] 방향으로 하는 것이 통용되어 있다.

격자가 실공간에서의 입자의 배열을 직관적으로 이해하기 위한 수단이라면, 역격자(reciprocal lattice)는 회절현상을 보다 명확하게 표현하고자 격자상수를 수학적으로 정의된 역공간(reciprocal space)에 표기한 것이다.

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}$$

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot \vec{c} \times \vec{a}}$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c} \cdot \vec{a} \times \vec{b}}$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} = \vec{b} \cdot \vec{c} \times \vec{a} = \vec{c} \cdot \vec{a} \times \vec{b} = V$$

격자벡터  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  로 부터 역격자벡터  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  가 위와 같이 정의되며, V는 결정의 부피와도 같다. 정의한 바에 따라 역격자벡터  $\vec{a}^*$  는 격자벡터  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  와 수직이고  $\vec{b}^*$  는  $\vec{a}$ ,  $\vec{c}$  와,  $\vec{c}^*$  는  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  와 각각 수직이므로, 3 역격자벡터는 서로 직교한다. 물론, 역공간이 직관적으로 이해하기 어려움에도 불구하고 사용되는 것은 회절현상에 대한 수학적 편리함 때문이다. 먼저, 역격자벡터  $\vec{H}_{hkl}$  은 실공간에서의 (hkl)면에 수직이다.

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

또한, 역격자벡터  $\vec{H}_{hkl}$  의 길이  $|\vec{H}_{hkl}|$  는 면간거리  $d_{hkl}$  의 역수가 된다. 따라서, 하나의 역격자점으로 정의되는 역격자벡터  $\vec{H}_{hkl}$  로부터 모든 물리적인 실공간의 면을 나타낼 수 있다.

### 3.3 회절(Diffraction) 현상

회절은 간섭현상의 특수한 경우로, 산란된 파동간의 중첩으로부터 발생된다. 그림 9와 같이 진동수와 진폭이 같은 두 개 이상의 파동이 동시에 입사하여 진행할 때, 경로가 서로 다를 경우 경로차에 의한 위

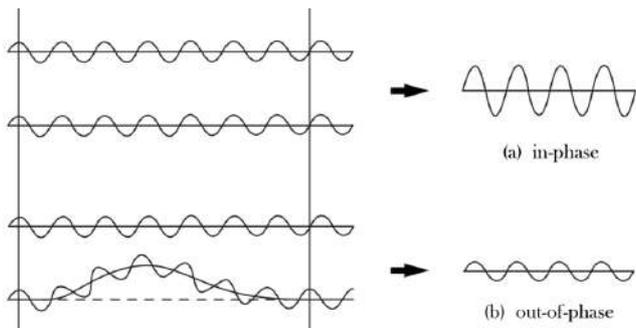


그림 9. Different interferences of two waves having the same frequency and amplitude.

상차가 생긴다. 경로차가 없거나 위상차가 한 파장( $\lambda$ )에 해당할 경우 보강간섭이 일어나 진폭이 두 배로 커져, 즉 강도가 세지고, 위상차가 반 파장이면 상쇄간섭이 일어나 소멸된다. 그리고 위상차가 그 중간일 경우는 중첩된 파장의 진폭에 따라 다른 강도를 나타낼 것이다. 보강간섭이 일어나 강도가 높아질 때 그 파동은 회절되었다고 하며, X-선의 회절은 입사 X-선과 결정을 이루는 물질에서의 산란빔간의 중첩으로부터 일어나고, 전자에 의한 산란과 원자에 의한 산란으로부터 설명될 수 있다.

고에너지 상태의 X-선이 전자에 부딪치면 전자로 에너지가 전달되고 그 결과로 새로운 전자파를 발산하게 되는데, 이 전자파가 입사된 X-선의 파장 및 진동수와 같을 때 서로 간섭하여 산란(coherent scattering)이 일어난다. X-선의 산란빔은 모든 방향으로 발생되나 강도는 산란각에 따라 달라지고, 입사빔과 산란빔 사이의 각도인  $2\theta$ 에서의 산란강도, I는 다음과 같은 Thomson 방정식으로 표현된다.

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \right)$$

여기에서,  $I_0$ 은 입사빔의 강도,  $e$ 은 전자의 전하,  $m$ 은 전자의 질량,  $r$ 은 전자로부터 관측점까지의 거리,  $c$ 은 광속도이다.

이러한 관계식으로부터 산란빔의 강도는 전하의 4승에 비례하고 질량의 2승에 반비례하므로, 전자에 비해 전하는 같지만 질량이 매우 큰 원자핵의 경우 산란강도는 무시할 수 있을 정도로 작다는 것을 알 수 있다. 따라서, 원자에 의한 산란에서는, 원자 내 핵에 의한 산란은 무시하고 궤도전자에 의한 산란만을 본다.

### 3.4 브래그법칙(Bragg's Law)과 Ewald Sphere

X-선은 그 파장이 물질 내 원자간 거리와 비슷하고, 결정성 물질에서는 원자들이 거의 일정한 간격으로 규칙적인 배열을 하고 있기 때문에, 결정체는 원자에 의해 산란된 X-선들의 간섭으로부터 특정한 방향으로 강하게 산란하여, 곧 회절패턴이 생성된다. 결정에서의 회절 조건은 브래그에 의해 수학적 관계식으로 정의되었으며, 이로부터 X-선 회절은 간단하게 표현될 수 있게 되었다.

입자가 주기적으로 배열된 결정 격자에서 X-선은 각 입자에 의해 산란되고 산란빔은 서로 간섭을 일으킨다. 산란빔이 한 층의 결정면 내에서 최대 강도를 얻을 수 있는 조건은 입사각과 반사각이 같을 때이며, 이때 경로차는 0이 된다. 한편, 다수의 결정면으로부터 산란된 X-선의 간섭을 보면, 면간 간격에 의한 산란빔의 경로차가 X-선 파장의 정수배가 되는 경우 최대 강도가 되며 회절된다. 이 외의 다른 모든 방향으로 산란이 일어나지만 산란빔간의 위상이 다르므로 서로 소멸되어 특정한 방향으로만 회절이 형성된다. 회절빔의 방향은 입사빔과  $2\theta$ 의 회절각을 이루며, 일반적으로 실제 측정값으로 쓰인다.

면간거리에 의한 경로차는 그림 10에서와 같이 입사각이  $\theta$ , 면간거리가  $d$  일때  $d \sin \theta$ 의 두 배가 되고, 이 경로차가 파장의 정수배일 때 회절이 일어난다. 따라서, 결정면에서 회절이 일어나기 위한 조건은 브래그 법칙에 따라 다음과 같이 정의된다.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

여기에서,  $n$ 은 정수로, 면간거리가  $d$ 인 결정에 의한  $n$ 차 회절을 의미하기도 하기 때문에 회절차수라고 불리며, 위 식을 간단히  $2d \sin \theta =$

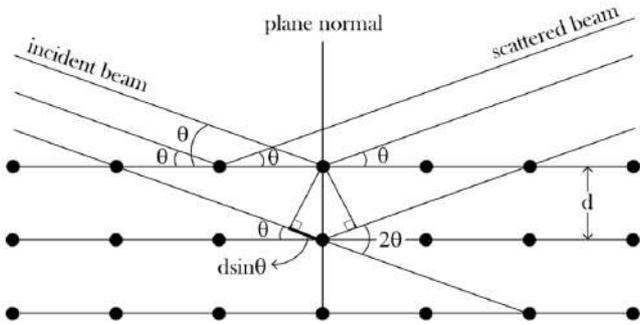


그림 10. Schematic representation of Bragg's law.

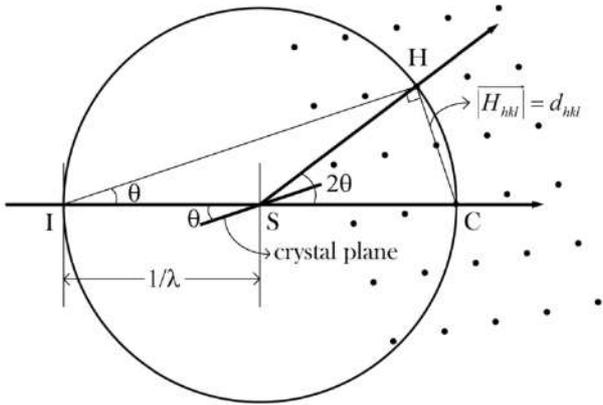


그림 11. 2-Dimensional Ewald spheres and the reciprocal lattice.

$\lambda$ 로 나타내기도 한다.

브래그 회절조건을 만족하는 결정면을 역공간에 기하학적으로 표현한 것이 Ewald sphere이며, 입사빔과 회절빔의 파장, 회절각, 결정의 역격자 사이의 관계를 잘 나타내고 있다. 그림 11은 Ewald sphere에서의 2차원 회절계를 보여주고 있다.  $I$ 는 각도  $\theta$ 로 입사되는 X-선 광원이고,  $S$ 는 시료의 결정면으로 원의 중심에 위치하며,  $C$ 는 투과빔의 경로이자 역격자의 원점,  $\overline{H}_{hkl}$ 는 회절조건을 만족하는 역격자벡터이다. Ewald sphere는 다음 관계식으로부터 지름이  $2/\lambda$ 인 원에 한 번의 길이가 원의 지름과 같은 내접 삼각형이 있는 구조를 취한다.

$$2d \sin\theta = \lambda$$

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d} = \frac{1/d}{2/\lambda}$$

Ewald sphere는 그 자체로서 브래그 회절조건을 표현하고 있으며, 원주 위에 놓인 역격자점은 회절조건을 만족하게 된다. 즉,  $\overline{IS}$ 는 입사빔,  $\overline{SC}$ 는 투과빔,  $\overline{SH}$ 는 회절빔의 경로이며, 회절조건을 만족하는 역격자벡터  $\overline{H}_{hkl}$ 의 길이는 역격자의 수학적 정의로부터 면간거리  $d_{hkl}$ 의 역수이다. 따라서, 회절각이  $2\theta$ 일 때, 원주 위에 놓인 역격자점에 의해서는 회절이 일어나지만 그 외의 역격자점에서는 산란빔들이 소멸되어 회절피크를 볼 수 없다.

X-선 회절에서는 회절각의 직접적인 값인  $2\theta$ 도 사용하고 있지만, 주로 면간거리  $d$ 을 구하고자 하기 때문에 다음과 같이 표현되는  $q$ 를 사용한다.

$$q = \frac{2\pi}{d}$$

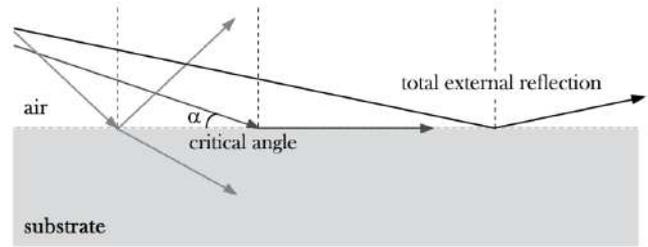


그림 12. Total external reflection of X-ray.

### 3.5 GIXD의 원리

GIXD는 X-선 입사빔의 입사각을 표면에 대해 매우 작게하여 필름 표면 또는 박막 내의 구조 정보를 얻는 회절분석 방법이다. 다른 회절법에서의 침투 깊이는 수  $\mu\text{m}$ 인데 반해, GIXD에서 다루어지는 영역은 표면으로부터 nm 수준의 필름층으로 국한시킬 수 있어, 즉 표면 또는 계면의 정보를 선택적으로 얻는 것이 가능하다. 이러한 표면 선택성(surface-selectivity)은 GIXD geometry에서 기인하는데, 이것은 두 가지 조건으로부터 성립된다.

첫 번째는 결정면에서의 Bragg 회절 조건이고, 두 번째 조건은 X-선의 외부전반사이다(그림 12). 외부전반사는 X-선에 대해 대부분의 물질이 1.0 보다 조금 작은 굴절률을 갖는다는 사실에 기인한다( $n = 1 - \sigma$ ,  $\sigma = 10^{-5} \sim 10^{-6}$ ). 공기 혹은 진공( $n=1.0$ ) 중에서 시료 표면으로 X-선이 입사될 때, 굴절률의 차이로 인해 임계각 이하의 모든 입사각에서 외부전반사가 일어나게 된다. 많은 고분자 재료에서 임계각은  $0.18^\circ$  정도이고, 이 값은 물질의 전자밀도와 X-선 에너지에 의존한다( $\theta_c = \sqrt{2\sigma}$ ).

X-선 입사빔이 임계각 이하로 입사될 때, 만약 표면 혹은 단층 내에서 어떠한 측면 배향(lateral order)이 존재할 경우 검출기에는 회절피크가 나타날 것이다. 회절빔은 어느 방향에서나 검출될 수 있으며, 결과적으로 수직성분과 수평성분을 모두 갖는 2차원적 값을 나타낸다.

### 3.6 Position-Sensitive Detector(PSD)

기존의 1차원 위치 민감형 검출기(1-Dimensional Position-sensitive Detector, 1D PSD)(그림 13(a))를 이용하여 측정하는 GIXD는 일반적으로 표면 근처의 수평(in-plane) 혹은 수직(out-of-plane) 결정구조를 분석하기 위해 사용되어 왔다. 1D PSD를 사용하는 경우 산란방향과 평행하게 검출기를 이동하면서 회절패턴을 관찰한다. GIXD geometry에서는 표면 근처 또는 박막 내 결정의 수직구조의 측정이 가능하지만, 1D PSD를 사용하는 경우 2차원 결정성을 갖는 시료에서는 측정 방향에 따라 회절패턴이 바뀌고 전체적인 회절패턴을 볼 수 없게 된다. 반면, CCD 카메라 혹은 인광판(imaging plate, IP)과 같은 2차원 검출기(2-Dimensional Position-sensitive Detector, 2D PSD)(그림 13(b))를 사용하여 수평과 수직 결정구조를 동시에 측정하는 방법이 최근 많이 활용되고 있다. 2D PSD은 X-선의 강도뿐만 아니라 공간상에서의 상대적 위치를 알 수 있다는 이점이 있다. 특히, 2D PSD을 방사광 입자 가속기와 함께 사용한 GIXD는 표면 혹은 얇은 박막 내의 수직 배향과 측면 배향을 모두 관찰할 수 있어, 2차원적 결정구조에 대한 유용한 구조적 정보를 제공한다. 하지만, X-선의 외부전반사 조건을 만족하기 위한 GIXD에서의 작은 입사각은 시료표면에서의 긴 빔 경로를 유도하여, 2D PSD에서의 수평 회절피크의 분해능을 떨어뜨려 초기

입사되는 X-선 빔 크기를 일반적인 slit 방식보다는 focusing mirror 등을 이용하여 줄여야 하는 단점이 있다.

그림 14은 시료 평면에서의 grazing incidence diffraction을 나타내고 있다.  $xy$  평면에 놓인 2차원 결정에서, 평면에서의 산란벡터

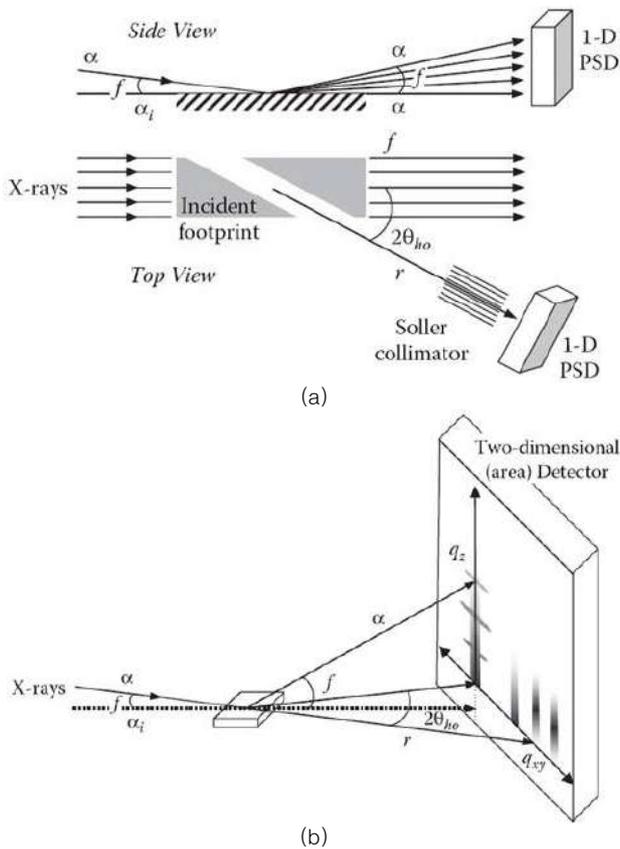


그림 13. (a) Top and side view of GIXD geometry. The 1D PSD has its axis along the vertical. Only the cross-beams are contributed to the measured scattering. The Soler collimator defines the horizontal resolution of the detector. (b) 2D GIXD geometry under which both in-plane( $q_{xy}$ ) and out-of-plane( $q_z$ ) reflections can be measured simultaneously.

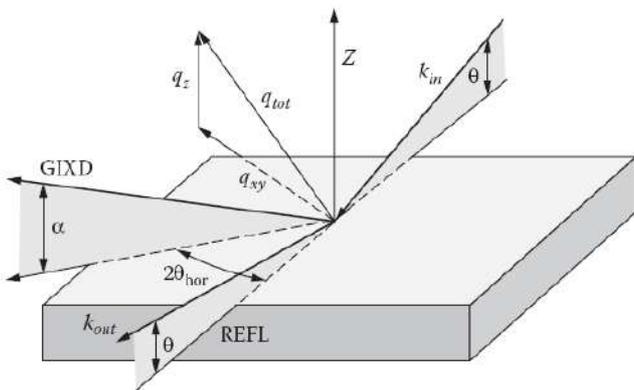


그림 14. Scattering geometry for grazing incidence X-ray diffraction (GXID) (and X-ray reflectivity). The angle of incidence,  $\theta$ , of the X-ray beam is less than the angle of total external reflection from the substrate.  $k_{in}$  and  $k_{out}$  are the wave vectors of the incident and reflected beams. The scattering vector,  $q_{xy}=4\pi\sin\theta_{hor}/\lambda$ , is parallel to the substrate plane and  $q_z=2\pi\sin\alpha_i/\lambda$  is perpendicular to it.

의 성분인  $\vec{q}_{xy}$  가 역격자벡터인  $\vec{q}_{hk}$  와 일치하면 회절현상이 일어난다. 이때, 산란벡터  $\vec{q}_{xy}$  와 역격자벡터  $\vec{q}_{hk}$  는 다음과 같이 표현된다.

$$\vec{q}_{xy} = \vec{q}_{\parallel} \approx \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta_{hor}$$

$$\vec{q}_{hk} = 2\pi(h\vec{a}^* + k\vec{b}^*)$$

여기에서,  $2\theta_{hor}$ 는 입사빔과 회절빔 사이의 수평각도이고,  $\vec{a}^*$  와  $\vec{b}^*$  는 각각 in-plane 역격자벡터,  $h$ 와  $k$ 는 격자점에 대응하는 선형계수이다. 필름에 수직인 산란벡터  $\vec{q}_z$  의 성분에 대한 유사한 선택규칙이나 제한은 없고, 다음 식과 같이 나타내며,  $\alpha$ 는 회절빔과 기질 표면 사이의 각도이다.

$$\vec{q}_z = \vec{q}_{\perp} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin\alpha$$

따라서, 막대형의 2차원 배열에서 생성되는 2차원 결정(결정체)에서의 GIXD 패턴은  $\vec{q}_z$  에 대해 평행하게 확장된 형태이며, Bragg rods (BRs) 라고 부른다.

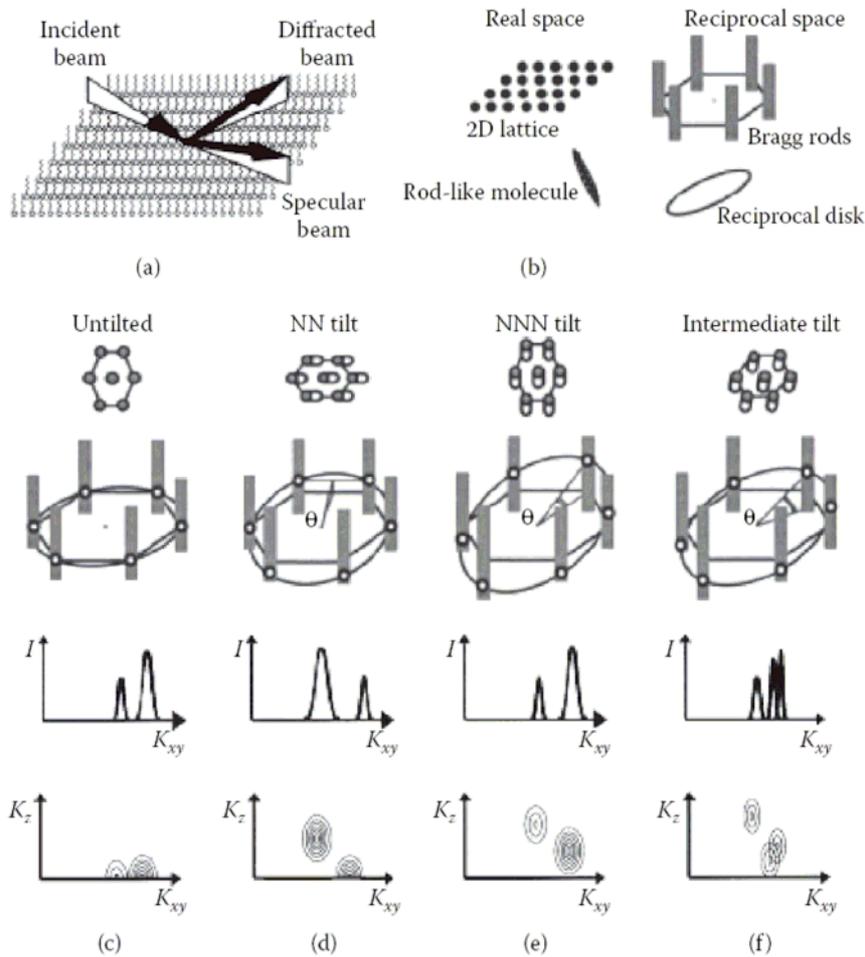
### 3.7 2D GIXD 회절패턴 분석방법

이 장에서는 2D GIXD 결과 분석방법에 대한 전반적인 이해를 돕기 위해 표면 위에 형성된 자기조립 분자 단층에 대한 분석 예를 언급하고자 한다. 앞서 설명한 바와 같이, X-선 회절패턴은 입사빔이 조사된 영역에서의 자기조립단층 내의 평균분자배향에 대한 정보를 제공한다. 즉, 산란벡터  $\vec{q}$  의 수직성분인  $q_z$  만의 독립적인 측정이 가능하다. 따라서, GIXD 회절패턴은 정확한 자기조립체의 결정구조를 결정하기보다는 격자구조가 알려진 분자의 표면 혹은 얇은 막막 내의 분자배향을 결정하는 분석방법으로 활용되는 것이 바람직하다.

그림 15에서 보이는 바와 같이, hexagon 정렬을 갖는 자기조립 분자 단층에 임계 외부반사각보다 낮은 입사조건으로 X-선 빔이 입사되면 수평방향의 분자정렬로부터 회절패턴이 나타나게 된다. 이들 X-선 회절빔의 산란벡터,  $\vec{q}$  는 수평 ( $\vec{q}_{xy}$ ) 및 수직 ( $\vec{q}_z$ ) 성분으로 나타낼 수 있다. 단결정표면 혹은 단층박막에서의 2차원 격자의 역격자는  $z$ -축 방향으로의 주기를 갖고 있기 않기 때문에 2차원 Bragg rod(BR)의 격자로서 표현된다. 이때, 이들 rod에서의 산란빔 세기의 변화로부터 분자배향의 정보를 얻을 수 있다. 일반적으로, 경직된 분자들의 일정한 배향으로 형성된 자기조립 분자 단층에서의 역격자 공간에서의 산란패턴은 structure factor는 form factor에 의해서 형성된다. Rod형 분자의 form factor은 분자축의 수직면에서 가장 크고, 이러한 연결면을 reciprocal disk (RD)라고 명명한다.

그림 15(c)-(f)에서와 같이 hexagon 정렬을 갖는 자기조립 분자 단층에 대한 X-선 회절은 BR과 RD 사이의 6개의 교차점을 발생시킨다. 이때, 분자들의 배향정도에 따라 다른 2D GIXD 회절패턴이 관찰될 수 있다.

(1) Hexagon 정렬된 분자들이 자기조립면과 수직하면, 이들 교차점은 자기조립면( $q_z=0$ )에 놓이게 된다. 교차점에 대한 산란벡터  $\vec{q}$  는 회절패턴 내에서 동일한 길이와 중첩을 나타낸다. 이와 달리, 분자가 자기조립면에 대하여 수직하지 않는 경우에는 산란벡터의 위치와 세기에 있어서의 변화가 나타난다. 즉, 결정격자 내의 분자들이 이웃한 분자방향으로 기울어지는 경우, 산란벡터는 다음의 쌍( $\pm q_n$  non-degenerate peak,  $\pm q_d$  degenerate peak)에 의해서



**그림 15.** (a) Schematic diagram of a GIXD experiment; (b) ‘Rod’ formed in reciprocal space by a 2D lattice of points, and the ‘reciprocal disk’ of an extended molecule, which combines to give the diffraction pattern from a 2D array of extended molecules; (c) real–space and reciprocal–space views and characteristic diffraction patterns of the monolayer in untilted phase; (d) *NN*-tilted phase; (e) *NNN*-tilted phase; (f) intermediate tilted phase.<sup>8</sup>

변하게 된다. 이상적 모델에서는  $|\vec{q}_n|$  과  $|\vec{q}_d|$  의 세기 비는 2대 1을 갖게 되지만, 실제에 있어서는 편차를 보이게 된다.

(2) 결정격자 내의 분자들이 가장 가까운 이웃 분자방향(nearest-neighbor, *NN*) 방향으로  $\theta$  만큼 기울어진 경우, 즉,  $|\vec{q}_n| > |\vec{q}_d|$ , 결정격자가 그 방향으로 수축하게 된다. 따라서, 회절패턴 내에서 피크의 위치가  $|\vec{q}_z| \neq 0$  인 곳에서 나타나게 된다. 즉, RD 위 한 쌍의 BR만이 자기조립면 위에 위치하며 나머지 두 쌍의 BR은 자기조립면의 위쪽과 아래쪽에 각각 나타나게 된다.

이때,  $\theta$ 는 다음의  $\tan \theta = \frac{|\vec{q}_{dz}|}{\sqrt{|\vec{q}_{dxy}|^2 - (|\vec{q}_{nxy}|/2)^2}}$  방정식으로부터 구해진다.

(3) 결정격자 내의 분자들이 다음 가까운 이웃 분자(next nearest-neighbor, *NNN*) 방향으로  $\theta$  만큼 기울어진 경우, 모든 산란벡터는 자기조립면 바깥쪽에 위치하게 되며,  $\vec{q}_z$  의 성분인  $|\vec{q}_{nz}|$  와  $|\vec{q}_{dz}|$  의 비는 2대 1을 나타내게 된다. 이때,  $\theta$ 는  $\tan \theta = \frac{|\vec{q}_{nz}|}{|\vec{q}_{nxy}|}$  로부터 얻어진다.

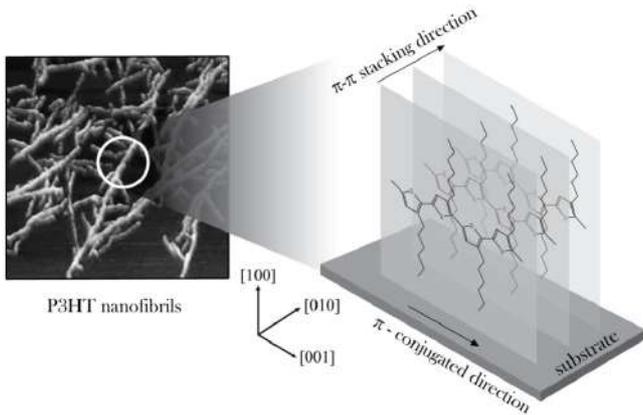
(4) 분자들이 *NN* 과 *NNN* 사이, 즉 이웃 분자에 비대칭하게 배향되는 경우(그림 15(f))에서도 회절패턴 내의 세 개의 피크로부터 격자정보를 구할 수 있다.

#### 4. AFM과 GIXD를 이용한 전도성 유기박막 구조분석

유기반도체 필름 내의 결정구조 및 배향은 이를 사용하는 최종 소자의 전기적 특성을 결정하는 중요한 요소이기 때문에, 최근 이들 필름 내의 전하이송도를 개선시키기 위한 결정구조 및 배향조절에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 앞서 기술된 AFM과 GIXD 분석을 병행하면 이들 유기반도체 필름 내의 결정구조 및 배향을 정확히 측정할 수 있어, 최근 이들을 이용한 많은 연구가 보고되고 있다.<sup>9-22</sup> 마지막 장에서는 이들 상호보완적인 분석방법을 통한 결정성 유기반도체 필름 내에서의 결정구조 및 분석에 대한 사례를 언급하고자 한다.

##### 4.1 Poly(3-hexyl thiophene): P3HT

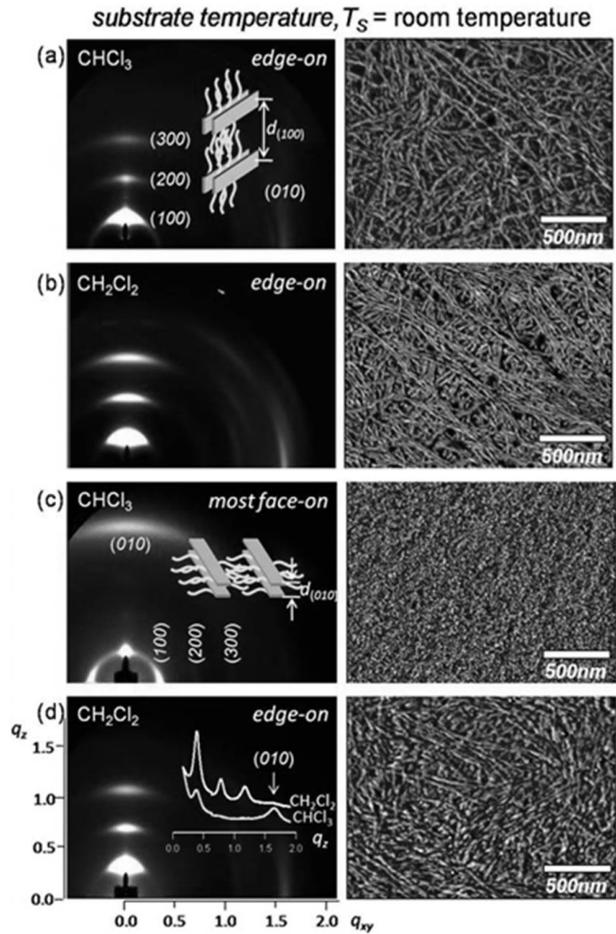
유기반도체 고분자의 하나인 P3HT는 용액필름 공정이 가능하며, 유기박막트랜지스터 또는 유기태양전지 내에서 뛰어난 성능을 나타내어 이를 이용한 많은 연구들이 진행되고 있다. 대부분의 결정성고분자에서와 같이, P3HT의 용액필름공정 과정에서도 사용되는 용매에 대한 P3HT 용해도 및 용매휘발속도는 기질 위로 형성되는 P3HT 결정화에 큰 영향을 준다. 용매휘발속도가 느린 조건에서 기질 위의 용액으로부터 P3HT는 1차원 나노피브릴(nanofibril) 형태의 결정을 형성하며, 최종 필름형태는 이들의 3차원 망상구조를 이룬다. 이때, 결



**그림 16.** AFM topograph of P3HT nanofibrils drop-cast on SiO<sub>2</sub>/Si substrate from a dilute solution. Note that schematic diagram (right) represents the molecular packing structure of P3HT within its crystal nanofibril.<sup>15</sup>

정 내 분자의 정렬은 **그림 16**에서와 같이 주시슬방향, [001]이 나노피브릴의 길이방향, [010]에 수직하고, hexyl 결사슬이 기질에 수직인 열역학적으로 안정한 “edge-on” 구조를 형성한다.<sup>14</sup> 특히, 주사슬인 polythiophene에 도입된 hexyl 결사슬은 용해도 향상뿐만 아니라 결정형성 시 분자의 folding(접힘) 혹은 분자간 정렬에 의한 [100]으로의 정렬을 유리하게 한다. 이러한 1차원 나노피브릴 결정 내 분자배향은 분자 사이의 공액(conjugation)을 유리하게 하여, 이들 방향으로의 전하이송도(charge mobility)를 향상시킨다.

하지만, 빠른 용매휘발조건에서는 결정화를 위한 충분한 시간이 제공되지 못하여 용매의 선택이 중요하게 된다. **그림 17**은 P3HT의 용액필름공정에서의 용매선택에 따른 최종필름 내에서의 결정구조 및 결정배향의 변화를 AFM과 GIXD를 통하여 측정된 결과이다.<sup>16</sup> 용해성이 우수한 클로로폼(chloroform, CHCl<sub>3</sub>)과 용해도가 낮은 염화메틸렌(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)의 두 용매를 사용한 용액필름 공정으로부터 실리콘 기질 위에 용매휘발성이 빠른 스핀코팅을 통해 P3HT 필름을 형성하였다. **그림 17(a)**와 **(b)**로부터 느린 용매휘발조건에서는 용매의 종류에 무관하게 두 P3HT 필름 모두에서 결정성 나노피브릴의 망상구조와 이들 결정 내의 분자정렬이 “edge-on” 구조로 잘 정렬되었음을 확인할 수 있었다. 특히, 2D GIXD의 수평 방향의  $q_{(010)} = 1.64 \text{ \AA}^{-1}$ 에서의 회절피크로부터  $\pi-\pi$  공액을 형성하는 (010) 면간거리는 3.84 Å으로 매우 가까움이 확인되었다. 그러나, 빠른 용매휘발조건인 스핀코팅 환경(용매휘발시간 < 20 s)에서는 결정형성을 위한 충분한 시간이 제공되지 않아, 용해도가 뛰어난 CHCl<sub>3</sub>로부터 형성된 P3HT 필름은 낮은 결정성과 분자정렬을 갖는다. GIXD 회절패턴으로부터 빠른 용매휘발에 의해 분자정렬의 규칙성이 떨어져 속도론(kinetics)적으로 유리한 P3HT의 “face-on” 구조, 즉, 분자간 공액방향이 기질에 수직인 구조가 형성되었음을 확인할 수 있다. 이러한 P3HT 분자의 “face-on” 구조는 일반적인 유기박막트랜지스터(organic thin film transistor, OTFT) 내의 두 전극인 소스(source)와 드레인(drain) 사이의 전류흐름과 수직인 P3HT 분자간의 공액을 갖고 있어, 낮은 전하이송도(< 0.001 cm<sup>2</sup>/Vs)를 야기시킨다. 반면에, P3HT에 대한 용해도는 낮지만 용액 내에서의 빠른 결정화를 유도할 수 있는 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>의 선택은 빠른 용매휘발조건에서도 트랜지스터 소자 내에서의 높은 전하이송도(> 0.01 cm<sup>2</sup>/Vs)의 P3HT의 결정구조와

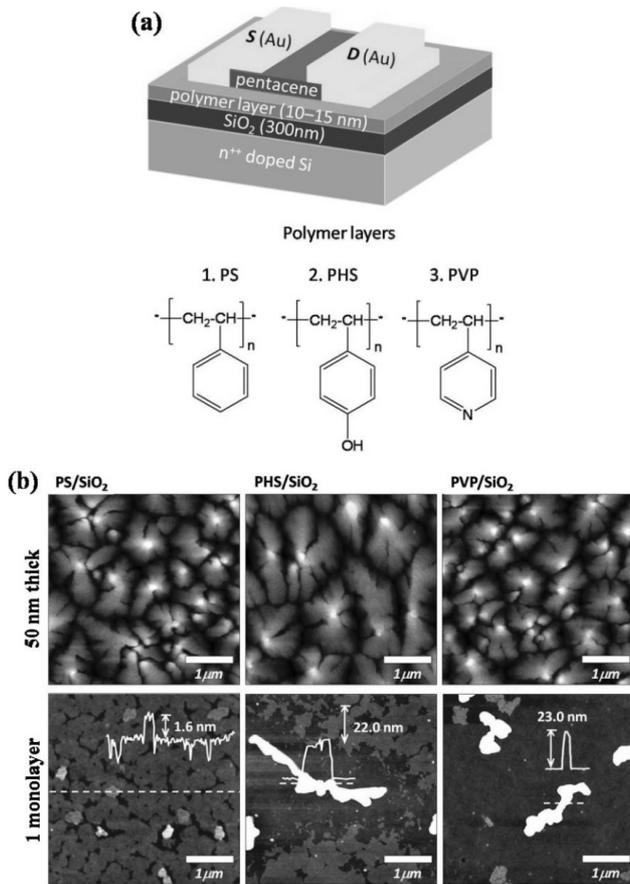


**그림 17.** 2D GIXD patterns and AFM topographs of drop-[(a) and (b)] and spin-[(c) and (d)] cast RR P3HT films on the SiO<sub>2</sub>/Si substrates held at room-temperature from CHCl<sub>3</sub> and warm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(The insets in (a) and (b) illustrate schematic diagrams for “edge-on” and “face-on” orientations of P3HT in the films, respectively. The inset in (d) represents 1D out-of-plane X-ray profiles extracted from 2D patterns of the spin-cast CHCl<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> films.<sup>16</sup>

배향을 유도할 수 있다. 따라서, AFM과 GIXD를 병행한 유기반도체 필름 내의 결정구조 및 배향 분석은 최종 소자의 성능에 대한 이해와 이를 통한 소자 성능향상에 중요한 정보를 제공한다.

#### 4.2 펜타센(Pentacene)

유기 반도체 펜타센 필름은 진공증착공정을 통해 기질 위에 형성되며 최종 유기반도체 트랜지스터 소자 내에서 뛰어난 성능(전하이송도 > 3.0 cm<sup>2</sup>/Vs ; on/off ratio > 10<sup>6</sup>)을 구현하여, 최근 이를 활용한 많은 트랜지스터 연구가 보고되고 있다. 다른 유기반도체 소재들과 마찬가지로, 펜타센은 초기 결정성장 과정에서의 기질의 표면성질에 따른 상호작용의 변화에 따라 형성된 필름 내의 다른 결정구조 및 결정배향을 유도하여, 이들을 기반으로 하는 최종 소자 성능에 많은 영향을 미치게 된다. 예를 들면, **그림 18**에서와 같이 트랜지스터의 절연층의 표면에너지를 조절하기 위해 표면에너지( $\gamma$ )가 다른 종류의 고분자를 도입시킨 후, 펜타센 필름을 형성시키면 전체적인 두꺼운 필름 내의 결정구조는 펜타센의 일반적 결정구조인 층상구조가 확인된다.<sup>17</sup> 하지만, 절연층 가까이에 형성되는 초기 결정의 경우 기질 표면 성질에 큰 영향을 받는다는 것을 AFM 표면 분석을 통해서 쉽게 확

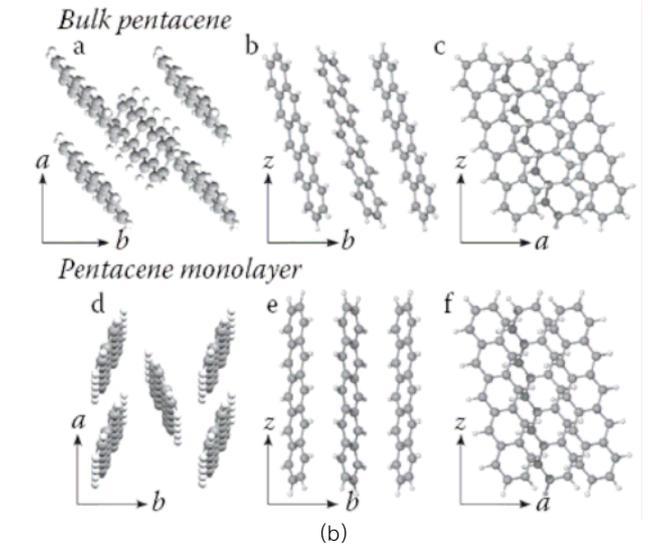
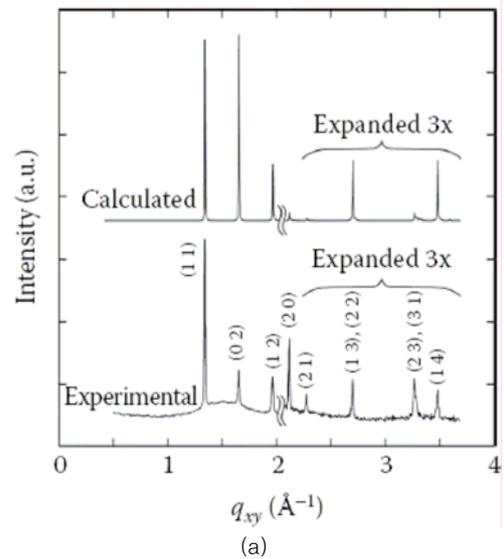


**그림 18.** (a) Schematic diagram of a top-contact OTFT device on three different polymer/SiO<sub>2</sub> gate dielectrics employing polystyrene (PS,  $\gamma=44.2$  mJ/cm<sup>2</sup>), poly(4-hydroxyl styrene) (PHS,  $\gamma=49.8$  mJ/cm<sup>2</sup>), and poly(4-vinyl pyridine) (PVP,  $\gamma=57.6$  mJ/cm<sup>2</sup>) and (b) tapping mode AFM topographs of nominally 1 ML and 50 nm-thick pentacene films on different polymer/SiO<sub>2</sub> gate dielectrics (unlike the 50 nm-thick pentacene films, ca. 1 ML films show morphological changes from a percolated layer of 2D crystals to isolated 3D islands with an increase in dielectric  $\gamma$ ).<sup>17</sup>

인할 수 있다.

이러한 절연층 표면에너지의 미세변화는 초기 결정성장 단계에서의 결정 모폴로지의 변화뿐만 아니라, 펜타센 필름 내에 다형성 (polymorphism) 결정구조가 유도됨이 최근 GIXD 분석을 통해서 규명되고 있다. 진공증착을 통한 여러 유기반도체 필름 내의 결정구조에서 확인되듯이 펜타센의 결정화 조건에 따른 다형성 결정구조는, 크게 “bulk phase”와 “thin film phase”로 나눌 수 있다(그림 19).<sup>18</sup> 두 결정구조 모두에서 분자들은 herringbone 형태로 자기조립하지만, 다른 분자정렬을 이루어 상이한 격자구조( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ )를 갖는다. 이러한 결정격자의 미세변화가 반도체소재로서 중요한 요소인 분자간 공액정도의 차이를 유도하게 된다.

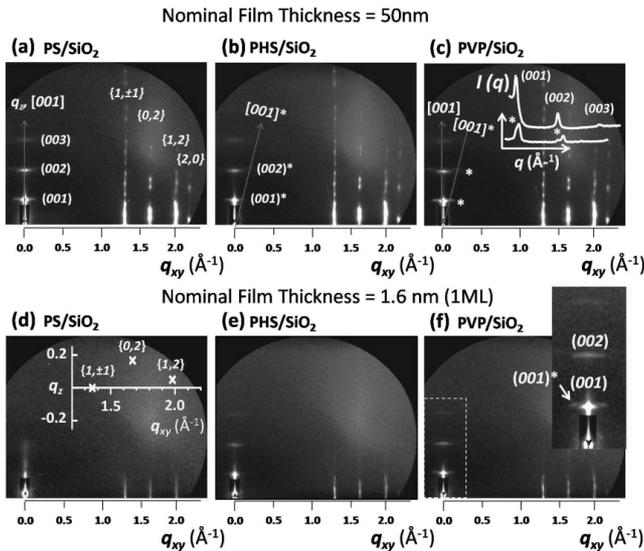
방사광 가속기 기반의 GIXD를 이용하면 펜타센 단일층과 같은 얇은 필름(두께 1.6 nm) 뿐만 아니라 적층 형태의 필름 내의 결정구조 및 배향의 확인이 가능하다. 그림 20(d)에서의 PS 표면기질 층위에 형성된 “thin film phase” 펜타센 단층필름에 대한 수평 방향,  $q_{xy}$  GIXD 회절패턴은 각각 herringbone 정렬구조(그림 19(b) d)로부터  $\{1, \pm 1\}$ ,  $\{0, 2\}$ ,  $\{1, \pm 2\}$ 에서의 BR 피크를 나타낸다. 이들 각 피크 위



**그림 19.** (a) GIXD pattern (bottom of (a)) for a pentacene monolayer and a diffraction pattern (top of (a)) calculated for an energy-minimized crystal structure model based on the GIXD lattice parameters and the (001) layer motif of bulk pentacene as the starting point; (b) Normal views of the  $ab$  planes of bulk pentacene and the model monolayer structures (a and d) and the respective side views (b and e, c, and f). The  $z$ -axis is the normal to the  $ab$  plane.<sup>18</sup>

치  $q_{(1,\pm 1)}=1.359 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $q_{(0,2)}=1.675 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $q_{(1,\pm 2)}=1.989 \text{ \AA}^{-1}$ 로부터 격자상수  $a$ 와  $b$ 는 각각 5.87 Å와 7.50 Å로 계산된다. 자기조립 펜타센 단층의 경우 2D GIXD 패턴 내 수직 방향,  $q_z$  방향으로의 피크가 관찰되지 않는다(그림 20(d)). 그러나, X-선 reflectivity를 사용하여 펜타센 단층의 두께가 “edge-on” 분자의 높이에 해당하는 16 Å 임이 확인되었으며, 이는 AFM 이미지의 층간 높이편차와 일치한다(그림 18(b)). 이러한 초기 “thin film phase” 내의 자기조립 정렬구조는 연속 증착을 통해 형성된 50 nm 두께의 필름에서도 유지되어, 결정 필름 모폴로지는 AFM 분석으로부터 층상구조임이 쉽게 확인되며, 이 필름에 대한 2D GIXD 패턴에서 out-of-plane 방향으로 펜타센 층간 정렬로부터의 강한 회절피크가 추가적으로 확인된다(그림 20(d)).

2D GIXD의 가장 큰 장점은 결정이 기질 표면에 수직 혹은 수평에서 기울어져 일반적인 1D GIXD 분석으로부터의 수평과 수직에서 관찰



**그림 20.** 2D GIXD patterns of 1 ML thick and 50 nm-thick pentacene films on PS/SiO<sub>2</sub>, PHS/SiO<sub>2</sub>, and PVP/SiO<sub>2</sub> gate-dielectrics (The inset in (c) represents 1D X-ray profiles in the direction of [001] and [001]\*, clearly showing the existence of two crystalline structures with different layer orientations and spacings. Note that the 1D profiles were a direct line cut from the 2D image.).<sup>17</sup>

되기 힘든 필름 내의 3차원적 결정구조에 대한 유용한 구조적 정보를 제공한다는 것이다. 펜타센 필름형성과정에서의 높은 기질 표면에 너지는 triclinic 구조로 알려진 “bulk phase”를 기질 위에 형성시킨다. 하지만, **그림 20(f)**에서와 같이 이들 결정층이 기질표면에 평행하지 않아, 일반적인 1D GIXD 분석으로는 관찰이 힘들어 최근 2D GIXD 분석방법이 적용되기 전까지는 펜타센 결정구조에 있어서의 결정성장 구조에 있어서의 기질 표면에너지 효과가 과소평가되었다. 2D GIXD 분석결과와 함께, 이들 필름에 대한 AFM 분석으로부터 높은 기질 표면에너지에 따른 island 형태의 결정성장은 필름 내의 서로 다른 결정구조를 존재하게 하여, 유기박막트랜지스터 소자 성능을 저하시킨다는 것을 규명할 수 있었다.

## 5. 결론

지금까지 AFM와 2D GIXD의 사용한 결정성 유기박막 구조분석을 위한 각 분석장비의 원리를 설명하고, 이들을 사용한 두가지 분석 사례를 제시하였다. AFM은 필름 표면의 나노모폴로지의 시각화뿐만 아니라 기계적, 전기적 물성과 같은 다양한 표면 특성을 분석할 수 있는 탐침 기반의 분석 장비이다. AFM 분석의 상호 보완적인 분석기술로서의 GIXD는 결정성 필름 표면으로부터 직접 확인되지 않는 결정구조 및 배향에 대한 정보를 제공함으로써 두 분석방법을 통해 얻어진 결과는 3차원적 필름의 결정구조 및 분자배향을 예측하게 한다. 이들 분석방법을 이용한 사례로서, 최근 많은 연구가 진행되고 있는 전도성 유기반도체를 이용한 박막트랜지스터 필름 내 모폴로지, 결정구조 및 배향, 특히,  $\pi$ - $\pi$  공액배향에 대한 이해와 이를 통한 소자성능 향상을 살펴보았다. 이 밖에도 AFM과 2D GIXD를 이용한 박막필름 분석은 다양한 소재 연구에 활용이 기대된다.

1. Z. Bao and J. Locklin, *Organic Field-Effect Transistors*, CRC Press, New York, Chap. 4.3 (2007).
2. Z. Bao and J. Locklin, *Organic Field-Effect Transistors*, CRC Press, New York, Chap. 4.1 (2007).
3. H. Yang, L. Yang, M. M. Ling, S. Lastella, D. D. Gandhi, G. Ramanath, Z. Bao, and C. Y. Ryu, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16161 (2008).
4. I. Park, S. Park, H. Park, T. Chang, H. Yang, and C. R. Ryu, *Macromolecules*, **39**, 315 (2006).
5. H. Yang, T. J. Shin, M. M. Ling, K. Cho, C. Y. Ryu, and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11542 (2005).
6. S. Y. Yang, K. Shin, H. Jeon, J. H. Kang, H. Yang, and C. E. Park, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 20302 (2006).
7. J. W. Chung, H. Yang, B. Singh, H. Moon, B. An, S. Y. Lee, and S. Y. Park, *J. Mater. Chem.*, **19**, 5920 (2009).
8. V. M. Kaganer, H. Möhwald, and P. Dutta, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 779 (1999).
9. H. Chen, H. Yang, G. Yang, S. Sist, R. Zadoyan, G. Li, and Y. Yang, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 7946 (2009).
10. D. H. Kim, H. S. Lee, L. Yang, H. Yang, and K. Cho, *Adv. Func. Mater.*, **18**, 1363 (2008).
11. D. H. Kim, Y. D. Park, Y. S. Jang, H. Yang, Y. H. Kim, J. I. Han, D. G. Moon, S. J. Park, T. Y. Chang, C. W. Chang, M. K. Joo, C. Y. Ryu, and K. Cho, *Adv. Func. Mater.*, **15**, 77 (2005).
12. C. Chu, H. Yang, W. Hou, J. Huang, G. Li, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 103306 (2008).
13. T. J. Shin, H. Yang, M. Ling, L. Yang, B. Lee, M. Roberts, J. Locklin, A. B. Mallik, and Z. Bao, *Chem. Mater.*, **19**, 5882 (2007).
14. G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, and Y. Yang, *Adv. Func. Mater.*, **17**, 1636 (2007).
15. H. Yang, T. J. Shin, Z. Bao, and C. Y. Ryu, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **45**, 1303 (2007).
16. H. Yang, S. W. LeFevre, and C. Y. Ryu, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 172116 (2007).
17. H. Yang, S. H. Kim, L. Yang, S. Y. Yang, and C. E. Park, *Adv. Mater.*, **19**, 2868 (2007).
18. S. E. Fritz, S. M. Martin, C. D. Frisbie, M. D. Ward, and M. F. Toney, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4084 (2004).
19. B. Singh, N. S. Sariciftci, H. Yang, L. Yang, B. Plochberger, and H. Sitter, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 21352 (2007).
20. H. Yang, M. Ling, and L. Yang, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 12508 (2007).
21. S. H. Kim, H. Yang, S. Y. Yang, K. Hong, D. Choi, C. Yang, D. S. Chung, and C. E. Park, *Org. Electro.*, **9**, 673 (2009).
22. H. Yang, T. J. Shin, L. Yang, K. Cho, C. Y. Ryu, and Z. Bao, *Adv. Func. Mater.*, **15**, 671 (2005).