

유기 분자선 증착법(OMBD)에 의한 α -sexithiophene 박막의 제조와 특성

권오관 · 김영관 · 손병청 · 박주상* · 변대현* · 신동명 · 최종선**

홍익대 화학공학과, *홍익대 물리학과, **홍익대 전기공학과
(1998년 6월 5일 접수)

The preparation of α -sexithiophene thin films by organic molecular beam deposition method and their characteristics

Oh-Kwan Kwon, Young Kwan Kim, Byoung-Chung Sohn, Ju-Sang Park*,
Dae-Hyun Byun*, Dong Myoung Shin and Jong Sun Choi**

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik Univ., Seoul 121-791, Korea

**Dept. of Physics, Hong-Ik Univ., Seoul 121-791, Korea*

***School of Electrical & Electronic Engineering, Hong-Ik Univ., Seoul 121-791, Korea*

(Received June 5, 1998)

요 약 - 유기 박막 트랜지스터의 활성층으로 사용하기 위하여 공액성 소중합체인 α -sexithiophene(α -6T)이라는 시료를 가지고 유기 분자선 증착법(OMBD)을 이용하여 박막을 제작하였으며 α -6T 박막의 성막 조건에 따른 박막의 분자 배향, 결정구조 그리고 표면특성을 알아보기 위해 angle-resolved UV/visible absorption spectroscopy, X-ray diffractometry(XRD) 그리고 atomic force microscopy(AFM)를 이용하였으며 그 분석 결과 성막 조건에 관계없이 모두 monoclinic한 결정구조를 갖으나, 초고진공, 낮은 성막 속도, 기판의 온도가 높은 조건일 경우 α -6T 분자들이 기판에 수직적으로 배열한다는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract - α -Sexithiophene (α -6T) thin films were deposited by organic molecular beam deposition (OMBD) technique. The α -6T was synthesized and purified by the sublimation method. The thin films of the α -6T were deposited under various deposition conditions. The effects of deposition rate, substrate temperature, and vacuum pressure on the formation of these films have been studied. The molecular orientation, crystallinity, and surface morphology of α -6T films were investigated with angle-resolved UV/visible absorption spectroscopy, X-ray diffractometry (XRD), and atomic force microscopy (AFM). It was found that the crystalline structure of α -6T films was monoclinic and independent upon substrate temperature, deposition rate, and deposition pressure. On the other hand, the α -6T molecules in the film deposited at a low deposition rate, higher substrate temperature, and under a high vacuum tended to be aligned perpendicular to the substrate.

1. 서 론

유기 물질로서 반도체 특성을 가지는 공액성 고분자들에 관한 많은 연구가 70년대 이후부터 계속적으로 이루어지고 있다[1]. 도핑(doping)하지 않은 공액성 고분자를 비롯한 소중합체(oligomer)들은 최근에 metal-insulator-semiconductor field-effect transistor(MISFET) 소자, electroluminescence(EL) 소자, 쇼트키 다이오드(schottky diode), 발광 다이오드(light emitting diode, LED)의 활성

층으로의 이용이 가능한 것으로 알려지면서 전세계적으로 이러한 물질들에 대한 관심이 집중되고 있다[2-10]. 이런 유기물 반도체인 고분자 또는 소중합체들은 무기물 반도체에 비해 그 이해의 폭이 넓지 않으나, 여러 가지 물리적·전기적 장점 때문에 다양한 분야에서 무기물 전 기전자 소자들을 대체하거나 보완할 수 있는 소재로 그 응용의 범위가 매우 클 것으로 예상된다[11].

폴리아닐린, 폴리아세틸렌 등 전기적 성질이 우수한 고분자들이 많이 있으나, 특히 티오펜 소중합체가 반도체

체로써의 특성이 잘 구현되며[12-13], 다른 고분자 물질에 비하여 고순도의 물질 합성 및 정제가 용이한 것으로 알려져 있다. 현재 가장 좋은 운반체 이동도 특성을 가지는 것은 티오펜 중합체보다는 티오펜 소중합체, 그것도 6개의 티오펜 단량체가 서로 사슬로 연결되어 있는 육티오펜(α -sexithiophene, α -6T) 소중합체인 것으로 알려져 있으며[14-15], 이것은 결국은 사슬 결합이 거의 없는 가장 적절한 길이를 가진 티오펜 소중합체이기 때문인 것으로 판단된다[16]. 육티오펜 소중합체(이하 α -6T)는 현재 박막 트랜지스터 소자의 활성층으로써 많이 사용되고 있는 비정질 실리콘에 필적할만한 운반체 밀도와 운반체 이동도를 가지는 것으로 알려져 있다[17]. 최근에는 전계효과에 의한 운반체 이동도가 비정질 실리콘과 비슷한 수준까지 도달하여 실제적으로 액정 디스플레이와 같은 대면적의 전자회로에 들어가는 스위칭 소자로써의 활용 가능성이 있는 것으로 알려져 있다.

α -6T는 유기 용매에 대한 용해도가 별로 좋지 않으므로 spin-coating과 같은 방법을 사용하여 막을 제작하기가 어려우므로, 일반적으로 초고진공중에서 성막을 하여 막의 결합이 적고 분자의 배향성이 우수한 박막을 얻을 수 있는 증착 방법을 이용한다. 그 방법은 무기물 GaAs와 같은 무기 반도체를 단결정 박막으로 성장시킬 수 있는 방법인 molecular beam epitaxy(MBE)법과 거의 유사한 organic molecular beam deposition(OMBD)법이다. OMBD법은 박막의 성장속도 조절이 가능하므로 기존의 진공 증착법보다는 분자의 배열상태가 매우 좋으며 동시에 결정성도 향상된 박막을 성장시킬 수 있는 장점을 가지고 있다[18-21].

지금까지의 연구는 주로 10^{-7} Torr 정도의 고진공에서 증착속도 및 기판온도 등을 변화시키면서 α -6T의 박막 성장 및 특성 연구가 되었으나, 본 연구에서는 OMBD법에 의하여 유기 박막 트랜지스터의 활성층으로 사용될 α -6T의 박막을 압력, 증착 속도, 그리고 기판 온도 등의 여러 가지 성장 변수를 변화시켜가면서 형성시킨 후 형성된 α -6T 박막의 결정 구조, 분자 배향 특성, 그리고 표면 특성 등을 X-ray diffractometry(XRD), UV/visible absorption spectroscopy, 그리고 atomic force microscopy(AFM)를 이용하여 평가하고자 하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용하고자 하는 박막재료는 α -6T로 그

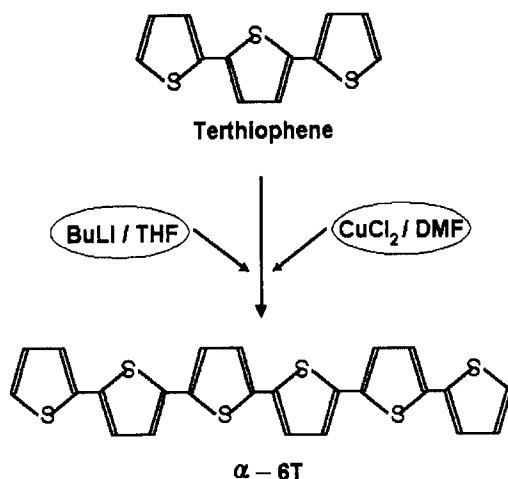


Fig. 1. α -6T의 합성과정 및 분자구조.

분자구조와 합성과정이 Fig. 1에 나와 있다. 먼저 n-butyllithium(0.05 mol)은 N_2 가스하의 -78°C 분위기에서 교반된 diisopropylamine 용액에 방울 형태로 첨가하였으며 또한 수분이 제거된 tetrahydrofuran(THF)에 terthiophene(2.48 g, 0.01 mol)을 방울 형태로 첨가하여 용액을 만든 후 그 혼합물을 -78°C 에서 30분 정도 교반하였다. 그 속에 역시 수분을 제거한 N,N-dimethylformamide(DMF)(10 mol)에 anhydrous CuCl_2 (0.672 g, 0.005 mol)를 첨가하고 그 혼합물을 -78°C 에서 1시간 정도 교반을 시킨 후 온도를 실온으로 서서히 올려 주었다. 이 혼합물에 3%의 HCl 용액을 첨가한 후 침전물이 생성되며 이 침전물이 α -6T로서 에테르와 물로 세척하여 건조하였다.

이 침전물은 아직 불순물이 포함되어 있으므로 승화법에 의하여 정제를 시도하였으며 정제를 위한 승화장치가 Fig. 2에 나와 있다. 승화법은 물질마다의 서로 다른 승화 온도의 특성을 이용한 정제방법으로 각각의 온도에서 나오는 물질을 선별하여 정제하는 방식이다. 이 장치는 직경이 다른 약 20 cm 길이의 유리관을 가지고 한 개의 유리관은 바깥쪽에 있도록 하고 이것을 가열선으로 감아 간접 가열을 할 수 있도록 하였고, 안쪽의 또 다른 유리관은 대상 시료를 담아 진공을 유지하도록 하였다.

승화법으로 정제한 α -6T 분말을 quartz cell에 넣고 methylene chloride 용매로 녹인 후 UV/visible 흡수 스펙트럼을 측정된 결과 Fig. 3과 같은 흡수 스펙트럼을 얻었다. Fig. 3에서 보듯이 2.8 eV 부근에서 강한 흡수가 일어남을 알 수 있는데 이것은 α -6T의 π - π^* 전이점과

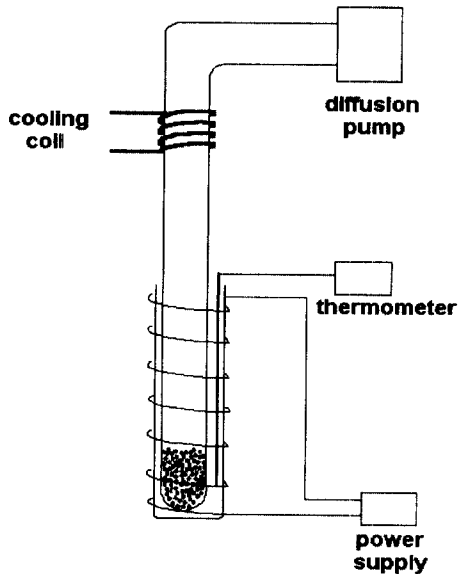


Fig. 2. 합성된 α -6T의 정제를 위한 승화장치.

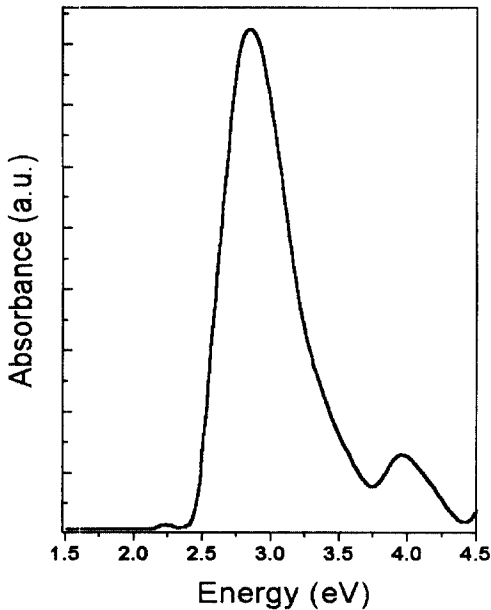


Fig. 3. CH_2Cl_2 용매에 용해된 α -6T의 UV/visible 흡수 스펙트럼.

같음을 알 수 있다. 이 결과로 α -6T가 합성과 정제가 잘 이루어 졌음을 확인할 수 있다.

한편 이렇게 합성·정제한 α -6T를 사용하여 박막을 제작하였으며 이 때에 이용한 OMBD 장치의 내부구조가 Fig. 4에 나와 있다.

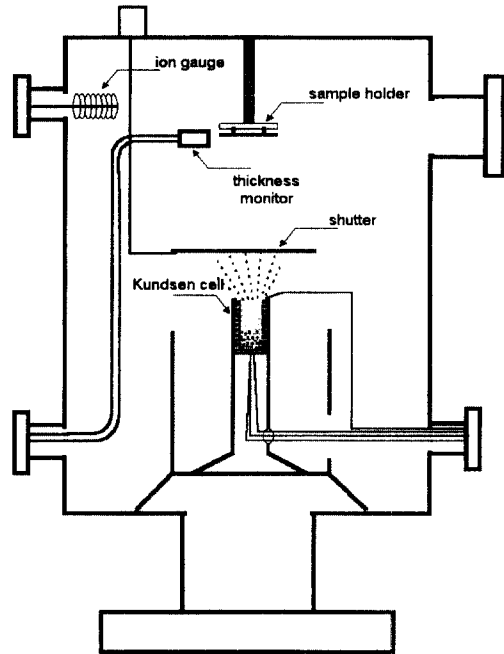


Fig. 4. OMBD 장치의 내부 구조.

이 증착장비는 두 개의 터보분자 펌프로 진공을 유지하게 되며 그 내부에는 α -6T 시료가 들어 있는 Knudsen cell이 있으며 이 cell은 자동 온도조절이 되도록 고안되어 있다. 그리고 박막의 두께를 in-situ로 측정할 수 있도록 두께조절기가 장치되어 있으며 시편홀더, 그리고 이온 게이지 등으로 구성되어 있다. 이러한 장치를 이용하여 제조한 α -6T 박막의 결정성 확인을 위해서 XRD를 이용하였고 이 때 XRD 스펙트럼은 $\text{Cu K}\alpha$ line 만을 이용하였으며 step scanning을 이용하여 θ - 2θ scan mode로 수행되었다.

α -6T 박막의 분자 배향성, 결정성, 그리고 표면형상의 분석을 위해서는 각각 UV/visible absorption spectroscopy(HP 8452A), X-ray diffractometry, 그리고 atomic force microscopy(PSI Autoprobe CP)를 사용하였다. 이 때에 α -6T 박막을 제조하기 위한 기판의 종류로는 UV/visible 흡수 스펙트럼을 얻기 위해서는 석영(quartz) 기판을 사용하였으며 그 밖의 박막의 결정성 및 표면형상을 위해서는 Si(100) wafer를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

α -6T 박막의 성장조건은 Table 1에서 보여주는 바와

Table 1. α -6T 박막제조를 위한 다양한 성막조건

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

같이 시편 1은 10^{-6} torr의 고진공에서 성막속도를 1.8 nm/min.으로 하여 성막하였고, 시편 2는 10^{-9} Torr의 초고진공에서 같은 성막속도로 성막하였다. 또한 시편 3은 초고진공 상태에서 성막속도를 4.8 nm/min.으로 빠르게 하였으며 시편 4는 시편 2와 같이 진공도와 성막속도가 같은 조건으로 하고 기판의 온도는 90°C로 가열하여 제작하였다. 자세한 성막조건은 Table 1에서 보여주는 바와 같다.

Fig. 5는 이렇게 다양한 성막 조건에서 제작한 4개의

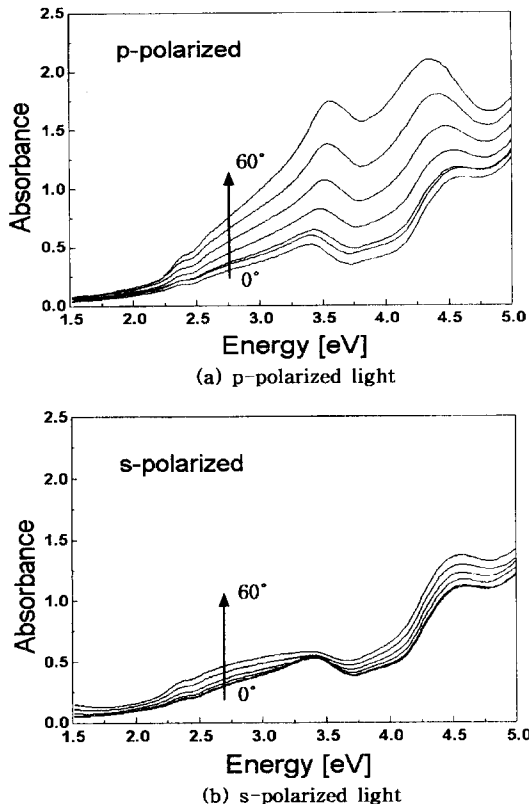


Fig. 5. 입사각 변화에 따른 시편 4의 p-편광 및 s-편광된 UV/visible 흡수 스펙트럼.

α -6T 박막 시편중에서 시편 4의 UV/visible 흡수 스펙트럼이다. Fig. 5는 기판위의 α -6T의 분자 배향성을 관찰하기 위하여 기판으로 입사되는 빛의 입사각을 0°에서 60°까지 10°의 간격으로 변화시키면서 s-편광과 p-편광을 각각 입사시켜 그 UV/Visible 흡수도를 측정하였다. p-편광의 경우에는 입사면내의 한 방향으로 편광되었기 때문에 그 전기장 벡터는 입사면과 평행하며 특히 입사각이 점점 증가할수록 기판에 수직으로 배열하고 있는 α -6T 분자내의 쌍극자 모멘트(α -6T의 장축방향임)와 그 방향이 일치하게 되어 그 흡수도가 점차로 증가하는 것을 알수 있으며 그 반면에 s-편광의 경우에는 입사면의 수직 방향으로 편광이 되었기 때문에 그 전기장 벡터는 입사면과 수직인 방향이며 따라서 α -6T 분자들이 기판에 수직하게 배열하고 있을 경우라면 입사각이 증가하여도 전기장 벡터의 방향과 기판에 수직인 α -6T 분자의 방향이 일치될 기회가 없으므로 s-편광의 입사각 변화에 따른 흡수도의 변화는 거의 없게 된다. 그러므로 Fig. 5(a)의 경우에는 p-편광의 입사각을 증가시킴에 따라 그 흡수도가 점점 증가함을 확인할 수 있었으나, Fig. 5(b)의 경우에는 s-편광의 입사각을 증가시켜도 그 흡수도의 변화가 거의 없는 것으로 보아 이 시편의 경우에는 기판에 수직인 방향으로 배열한 α -6T 분자의 성분이 매우 많은 것으로 판단된다. 이와 같은 방법을 이용하여 성장시킨 나머지 3개의 시편의 경우에도 p-편광과 s-편광의 흡수도가 차이가 60°에서 가장 많이 나는 것을 알 수 있었으며 이것은 박막의 grain structure가 빛의 산란에 심각하게 영향을 주지 않았던 것으로 판단된다. 이와 같이 입사각을 60°에 고정시키고 이 때의 p-편광과 s-편광의 흡수도를 비교함으로써 기판에 수직인 방향으로 배열한 분자들의 성분을 성막 조건에 따라 비교하여 보았으며 그 결과가 Fig. 6에 나와 있다. Fig. 6은 Table 1에 나타나 있는 α -6T 박막의 성막조건에 따른 4개의 시편에 대한 UV/visible 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 그림을 보면 π - π^* transition이 3.5 eV부근에서의 peak이 broad하게 나타남을 알 수가 있는데 α -6T 분자 자체의 π - π^* transition은 Fig. 3에서 보여준 바와 같이 2.8 eV에서 나타나지만 분자들이 stacking이 되면서 분자간의 쌍극자 모멘트간의 상호작용에 의하여 π^* 의 에너지준위가 분리(Davydov splitting)되고 높은 에너지쪽으로만의 transition이 허용되기 때문에(hypsochromic shift) π - π^* transition의 에너지가 2.8 eV에서 3.5 eV로 증가하게 된다[22]. 이와같이 3.5 eV를 중심으로 4개 시편의

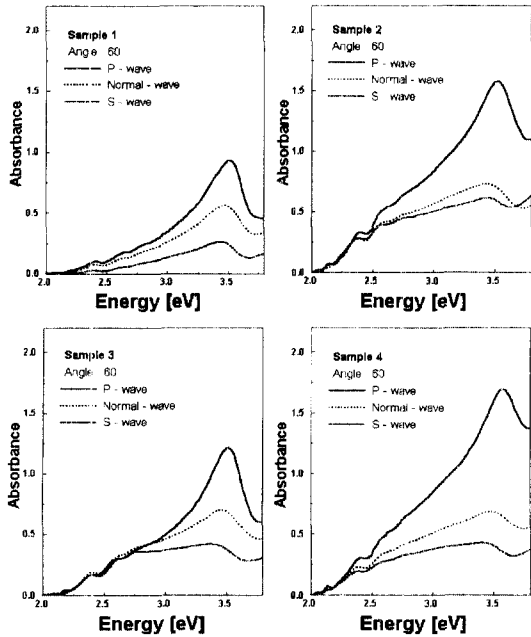


Fig. 6. Table 1에서 보여준 바와 같은 다양한 조건에서 형성된 4개의 α -6T 시편의 p-편광 및 s-편광된 UV/visible 흡수 스펙트럼(입사각은 60°로 고정시켰음).

p-편광 및 s-편광 경우의 흡수도를 비교하면 p-편광된 경우의 흡수도가 초고진공에서 성장한 시편 2, 3, 및 4의 경우가 시편 1의 경우보다 더 큰 값을 갖는데 이것은 기판에 수직하게 배열하고 있는 분자들이 많다는 것을 의미하고 특히 시편 4의 경우 즉 기판의 온도를 90°C로 가열한 시편이 다른 시편보다도 p-편광된 경우의 흡수도가 더 큰 것으로 보아 기판에 수직적으로 배열되어 있는 분자의 성분이 제일 많은 것으로 판단되며 시편 2와 시편 3의 경우에서 보듯이 성막 압력과 성막 속도 등도 분자의 배열에 영향을 미치나 성막 온도보다는 그 영향이 적은 것으로 판단된다. 특히 3.5 eV에서의 s-편광된 경우의 흡수도와 p-편광된 경우의 흡수도 비(dichroic ratio)를 비교하여 보면 시편 4의 경우가 약 4.3정도의 값을 갖으며 이러한 값은 기존에 발표된 논문에서는 얻을 수 없는 상당히 큰 것으로서 이것은 초고진공과 기판온도가 높은 조건하에서 성장시킬수록 기판에 수직으로 성장된 α -6T 분자의 성분이 더욱 더 많아진다는 것을 의미한다[11-13]. 특히 이러한 분자의 배열 특성에 미치는 요인에 관한 자세한 연구결과는 추후 다시 발표할 예정이다.

한편, Fig. 7은 각 시편의 XRD pattern들이다. 이미 알

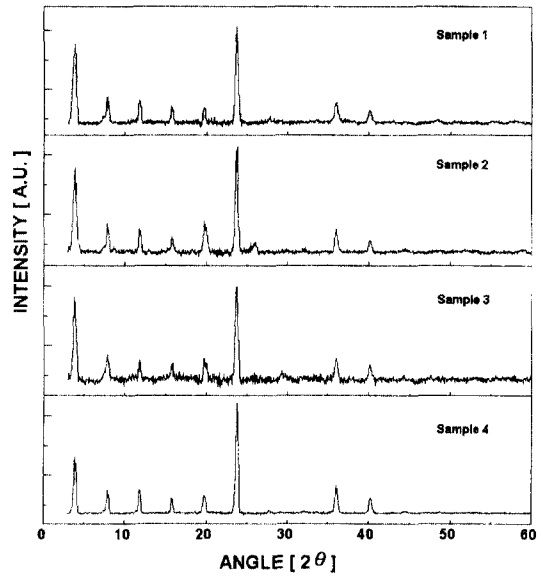


Fig. 7. Table 1에서 보여준 바와 같은 다양한 조건에서 형성된 4개의 α -6T 시편의 XRD patterns.

려진 바에 의하면 다양한 성장 조건하에서 α , β , γ , 그리고 δ 등 다양한 결정상을 갖는 α -6T 박막이 형성되는 것으로 알려져 있다[13]. 그러나, 본 연구에서 성장시킨 시편의 XRD pattern을 보면 각 시편들이 기본적으로 같은 결정 구조임을 확인할 수 있으며 이러한 2 θ 값으로부터 그 결정구조를 계산하여 보면 $a=45.38 \text{ \AA}$, $b=7.68 \text{ \AA}$, $c=6.03 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, 그리고 $\beta=99^\circ$ 를 갖으며 또한 interlayer distance가 22.4 \AA 인 monoclinic한 구조임을 알 수 있고 이러한 결정 구조는 위에 언급한 상중에서 γ 상에 속하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 각 시편의 XRD pattern에 대한 signal-to-noise 비를 비교하면 시편 3이 가장 낮고 시편 4가 가장 큰 것으로 판단되며 이것으로 미루어 가장 높은 온도에서 성장한 시편 4가 결정성이 가장 좋으며 성막 속도가 가장 빠른 시편 3이 예상되는 바와 같이 결정성이 좋지 않은 것으로 생각된다.

한편 이렇게 다양한 성장 조건에서 성장시킨 4개 시편의 표면 형상을 AFM을 이용하여 관찰하였으며 그 결과가 Fig. 8에 나와 있는 바와 같다. 이 그림을 보면 α -6T의 grain 크기 등과 같은 표면 형상은 성막조건에 따라 달라지는 것을 알 수 있었으며 시편 1, 2, 3 및 4에 대한 평균 거칠기는 각각 7.5 nm, 14.0 nm, 13.2 nm, 그리고 14.1 nm로서 진공도 및 성막속도가 낮고 기판의 온도도 낮을수록 표면의 거칠기가 작은 것을 알 수 있었

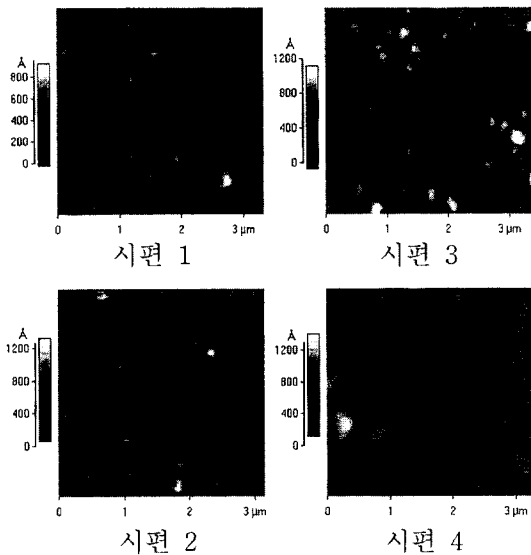


Fig. 8. Table 1에서 보여준 바와 같은 다양한 조건에서 형성된 4개의 α -6T 시편의 AFM images(scanning size는 4개의 시편 모두 $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ 임).

다. 또한 시편의 grain size 및 그 균일한 정도도 성장조건에 따라 달라짐을 알수가 있었는데 진공도 및 성장속도, 그리고 기판의 온도가 낮은 시편 1의 경우에는 grain이 명확하게 구분되지 않았으나 초고진공 및 성장속도가 빠른 시편 2와 시편 3의 경우에는 비교적 명확한 grain이 형성됨을 알수 있었으며 특히 시편 4와 같이 기판의 온도가 높은 경우에는 grain size가 다른 성장 조건의 시편보다 증가함을 알 수 있었다. 결과적으로 초고진공인 경우에 좀더 명확한 grain이 형성되며 본 연구에서 실험한 성장 속도의 범위내에서는 성장속도가 gain size에 별영향을 미치지 않고 박막 성장시의 기판 온도가 grain size에 가장 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 실험에서는 전기적으로 반도체의 특성을 가진 공액성 소중합체인 α -sexithiophene을 유기 분자선 증착법에 의하여 다양한 기판 위에 다양한 조건에서 성장시키고 성장된 박막의 특성을 UV/visible absorption spectroscopy, XRD, 그리고 AFM을 이용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유기 분자선 증착법에 의하여 다양한 성장 조건에서 α -6T 박막을 형성하고자 하였으며 그 결과 본 연구

에서 사용된 진공도 및 성장 속도 등의 박막 성장 조건에서는 동일한 monoclinic 결정 구조를 갖는 것을 알 수 있었으며, 표면 거칠기 및 grain size등은 박막 형성 조건에 따라 다르다는 것을 확인할 수 있었다.

2. 초고진공이며 낮은 성장 속도, 그리고 고온의 기판 온도등의 조건하에서 성장시킨 박막에서는 α -6T 분자가 기판에 수직으로 배열하려는 경향이 더 큰 것을 알 수 있었으나, 고진공이며 빠른 성장 속도, 그리고 저온의 기판 온도등의 조건하에서 성장시킨 박막에서는 α -6T 분자가 기판에 평행하게 배열하려는 경향을 갖는 것으로 확인되었다. 특히 초고진공이며 낮은 성장속도인 본 실험 조건하에서 성장시킨 경우가 기존에 발표된 성장 조건보다도 기판에 수직한 α -6T의 성분이 기판에 평행한 α -6T의 성분보다 더욱 많았음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)에 의하여 수행되었음

참고문헌

1. A. G. Mac Diarmid and A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1**, 101 (1979/1980).
2. A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, *Synth. Met.* **25**, 11 (1988).
3. J. H. Burroughes, C. A. Jones, and R. H. Friend, *Nature* **335**, 137 (1988).
4. H. Fuchigami, A. Tsumura, and K. Kuramoto, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1794 (1993).
5. A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schreiffer, and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781 (1988).
6. G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, and F. Garnier, *Solid State Commun.* **72**, 381 (1989).
7. F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng, and D. Fichou, *Adv. Mater.* **2**, 592 (1990).
8. H. Akimichi, K. Waragai, S. Hotta, H. Kano, and H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1500 (1991).
9. S. Gleuis, G. Horowitz, G. Tourillon, and F. Garnier, *Thin Solid Films* **111**, 93 (1984).
10. H. Tomozawa, D. Braun, S. Phillips, A. J. Heeger, and H. Kroemer, *Synth. Met.*, **22**, 63 (1987).
11. F. Garnier, R. Hajlaoni, A. Yassar, and P. Srivastava, *Science* **265**, 1684 (1994).
12. G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, and P. Alnof, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8716 (1993).

13. B. Servet, G. Horowitz, S. Ries, O. Lagorsse, P. Alnot, A. Yassar, F. Deloffre, P. Srivastava, R. Hajlaoui, P. Lang, and F. Garnier, *Chem. Mater.* **6**, 1809 (1994).
14. F. Garnier, G. Horowitz, and D. Fichou, *Synth. Met.* **23**, C705 (1989).
15. G. Horowitz, D. Fichou, and F. Garnier, *Solid State Commun.* **70**, 385 (1989).
16. D. Fichou, G. Horowitz, B. Xu, and F. Garnier, *Synth. Met.* **39**, 243 (1990).
17. A. Dodabalapur, L. Torsi, and H. E. Katz, *Science* **268**, 270 (1995).
18. M. Hara, H. Sasabe, A. Yamoda, and A. F. Garito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L306 (1989).
19. H. Tada, K. Saiki, and A. Koma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L306 (1991).
20. A. J. Dahn, H. Hoshi, and Y. Maruyama, *J. Appl. Phys.* **67**, 1371 (1990).
21. H. Tada, T. Kawaguchi, and A. Koma, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2021 (1992).
22. M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett films: An introduction* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).