

VDP(Vapor Deposition Polymerization) 방법을 이용한 유기 게이트 절연막의 대한 연구

표상우, 심재훈*, 김정수, 김영관**

홍익대학교 전기정보제어공학과, 홍익대학교 과학기술연구소*, 홍익대학교 화학공학과**

Study on the Organic Gate Insulators Using VDP Method

Sang-Woo Pyo, Jae-Hoon Shim*, Jung-Soo Kim, and Young-Kwan Kim**

Dept. of Electrical, Information & Control Eng., Hongik Univ., Research Institute of Sci. & Tech.,
Hongik Univ., Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ., **

Abstract

In this paper, it was demonstrated that the organic thin film transistors were fabricated by the organic gate insulators with vapor deposition polymerization (VDP) processing. In order to form polyimide as a gate insulator, vapor deposition polymerization process was also introduced instead of spin-coating process, where polyimide film was co-deposited by high-vacuum thermal evaporation from 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA) and 4,4'-oxydianiline (ODA) and 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride (6FDA) and ODA, and cured at 150°C for 1hr. Electrical output characteristics in our organic thin film transistors using the staggered-inverted top-contact structure obtained to the saturated slop in the saturation region and the subthreshold non-linearity in the triode region. Field effect mobility, threshold voltage, and on-off current ratio in 0.45 μm thick gate dielectric layer were about 0.17 cm^2/Vs , -7 V, and 10^6 A/A, respectively. Details on the explanation of compared to organic thin-film transistors (OTFTs) electrical characteristics of ODPA-ODA and 6FDA-ODA as gate insulators by fabricated thermal co-deposition method.

Key Words : organic gate insulator, vapor deposition polymerization, organic thin film transistor

1. 서 론

최근 유기물을 박막트랜지스터(thin film transistor ; 이하 TFT)의 게이트 절연체와 반도체 층으로 응용하기 위한 연구가 활발히 진행 중에 있으며, 유기 ELD(electroluminescent device)를 능동구동방식(active matrix)으로 사용하기 위한 유기 TFT에 대한 다양한 연구가 진행 중에 있다.[10] 현재 능동구동소자로는 수소화된 비정질 실리콘 트랜지스터(amorphous silicon thin-film transistors ; a-Si:H TFT)나 다결정 실리콘 트랜지스터(polycrystalline silicon TFT)가 사용되고 있다. 그러나 유기물을 이용하여 소자를 제작할 경우 고온 공정이 필요한 무기물 기반 TFT에서와는 달리

상온에서의 공정이 가능하기 때문에, 유연성(flexibility)이 있고 가벼운 플라스틱 기판(plastic substrate)의 사용이 가능해지고, 간단한 공정으로 소자를 제작할 수 있어서 소자 제작비용을 적게 할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 유기물을 이용한 연구 중에 pentacene은 현재 TFT소자에서의 활성층(active layer)으로서 많이 사용되고 있는 비정질 실리콘(amorphous silicon)과 비슷한 운반체 이동도를 가질 수 있는 것으로 알려져 있으며 최근 pentacene을 이용하여 운반체 이동도가 $2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이상인 TFT의 제작이 보고되었다 [1-4]. 본 연구에서는 pentacene을 활성층으로 사용하고 기존의 유기 TFT에서 게이트 절연층으로 사용되고 있는 SiO_2 를 대신하여 VDP 방법을 이용

한 polyimide를 절연층으로 사용하여 TFT를 제작하였는데 이로써 소자의 전극 부분을 제외한 모든 부분을 유기물화 하였다.[6,11] VDP 방법은 기존의 고분자 물질을 용액을 만들어 spin-coating 하는 방법에 비해 주위 환경을 진공에서 모든 공정을 할 수 있다는 것과 소자의 패턴 방법을 자유로이 제작할 수 있는 이점을 가지고 있다.

2. 실험

본 연구에서는 유리 기판 위에 유기 TFT를 제작하였다. 소자 제작 시 기판의 표면 상태는 그 위에 올려질 박막의 특성에 커다란 영향을 미친다. 따라서 기판의 표면 처리에 있어서는 무엇보다도 청결성이 중요하다. 기판의 세척은 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 아세톤(acetone), 이소-프로필알코올(iso-propyl alcohol), 증류수에 각각 초음파 세척을 실시한 후 소자 제작 공정에 들어가기 전까지 에탄올에 보관하였다. 이러한 방법은 일반적으로 사용되는 기판의 세척 방법으로 유리 기판에 묻어 있는 유기 물질, 이온 물질, 금속 물질 등의 불순물 자국뿐만 아니라 표면에 존재하는 미립 물질을 제거하기 위해서 화학적으로 세척하는 것이다. 제작된 소자의 구조는 staggered inverted top-contact 구조의 Al(게이트전극)/polyimide(게이트절연층)/pentacene(활성층)/Au(소스-드레인 전극)이다.

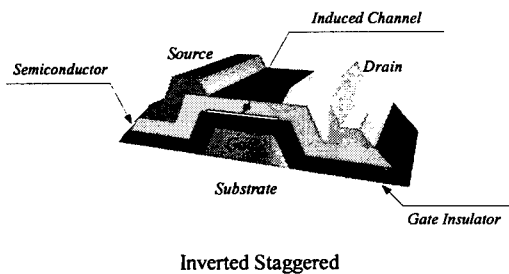


그림 4. 유기 TFT의 소자구조.

본 연구에서는 TFT소자에서 채널을 형성하는 활성층으로 진공 증착이 가능한 pentacene을 사용하였다. 불순물의 영향을 줄이기 위하여 미리 구입한 pentacene(Aldrich Chemical Co., >97 % purity)을 다시 한 번 vacuum gradient sublimation 방법으로 정제하여 사용하였다. 증착시 진공도는 10^{-7} torr, 증착율은 $0.3\sim 0.4$ Å/s 이었다. Pentacene을

증착할 때 결정화를 좋게 하기 위해 기판에 온도를 높여주는 연구도 진행 중이지만 이번 연구에서는 기판온도는 주지 않았다[4]. Pentacene은 p형 반도체의 특성을 나타내며 박막 형태로 만들어졌을 때 매우 높은 이동도를 가지는 전기적 특성이 우수한 유기물로서 보고되고 있다[10]. 하나의 pentacene 분자는 5개의 방향족 탄화수소(aromatic hydrocarbon)가 연결되어 한 분자를 이룬다. Pentacene 박막의 물리적 현상을 관측하기 위하여 광학적 분석법을 통해 에너지 밴드 갭을 측정하였으며, AFM(atomic force microscopy, PSI Autoprobe LS) 표면 형상을 분석함으로써 증착되어진 막의 표면 특성을 조사하였다. Pentacene 박막을 150 nm의 두께로 석영기판위에 증착하였고, UV/visible 흡광도 스펙트럼으로 측정하였다. 증착한 pentacene 박막의 자외선/가시 스펙트럼 측정결과와 분자구조, 에너지 갭의 크기를 계산에 사용한 수식을 그림 1에 나타내었다. 스펙트럼에서 알 수 있듯이 250~800 nm 사이에 여러 peak가 나타났는데, 이러한 peak들은 $\pi-\pi^*$ 결합에 의한 것들이다. 이 peak들의 가장 낮은 에너지는 680 nm 근처에서 형성되었으며, 680 nm peak의 edge의 연장선의 값은 약 735 nm이었다. 이것은 가전자대역에서 전도대역으로 전자가 여기 될 수 있는 확률을 가지는 최소한의 에너지 값을 나타내며, pentacene 박막의 에너지 갭의 크기가 된다.

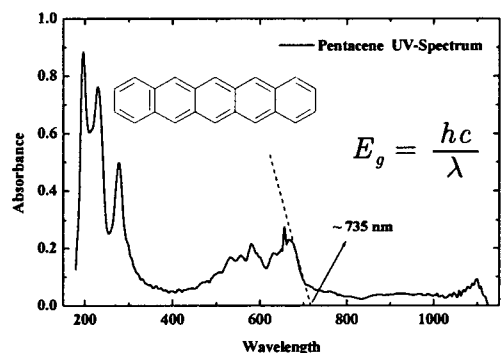


그림 1. Pentacene 박막의 UV/visible 스펙트럼.

광자에너지와 파장과의 관계는 $E=hn=hc/\lambda$ 로 주어지며, h 는 플랑크 상수(4×10^{-15} eVs), ν 는 주파수, c 는 빛의 속도(3×10^8 m/s)이며, λ 는 광원의 파장대를 나타낸다. 수식에 의하여 계산한 결과

pentacene 박막의 에너지 갭의 크기는 약 1.67 eV 이었다.

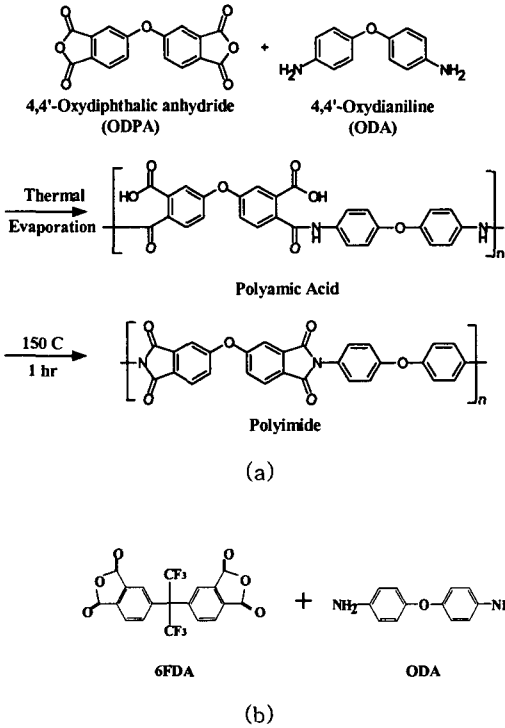


그림 2. 절연층으로 사용한 polyimide의 분자구조: ODPA-ODA(a)와 6FDA-ODA(b).

각 전극은 섀도우 마스크(shadow mask)를 사용하여 패터를 형성하였는데 게이트 전극으로는 알루미늄을 소스-드레인 전극으로는 금을 사용하여 열진공증착법으로 증착하였다. 유기 TFT의 절연층으로는 기존에 사용하던 SiO₂ 대신에 그림 2에 보듯이 저분자를 고분자 polyimide로 만들기 위해 저분자 유기물인 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA)와 4,4'-oxydianiline (ODA) 와 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA) 와 ODA을 사용하여 polyimide를 각각 얻었다. 두 개의 저분자 물질을 1:1로 열증착하여 약 150 °C에서 1 시간동안 열처리하여 polyimide막을 형성시켰다. 유기물의 두께측정은 Ellipsometer(Plasmos SD-2100), 전극 및 절연층의 두께 측정에는 표면 단차 측정기(a-step profilometer)를 사용하였다. MIM(metal-insulator-metal)소자를 제작하여 절연

특성을 살펴보았는데, polyimide막의 두께는 약 0.45 μm 이었으며 전압이 높아짐에 따라 전류가 급격히 증가하여 절연특성이 상실되는 특성은 보이지 않았다. 본 연구에서 사용된 유기 TFT의 동작전압 영역에서 게이트 절연층으로서 사용하기에 적합하였다

3. 결과 및 고찰

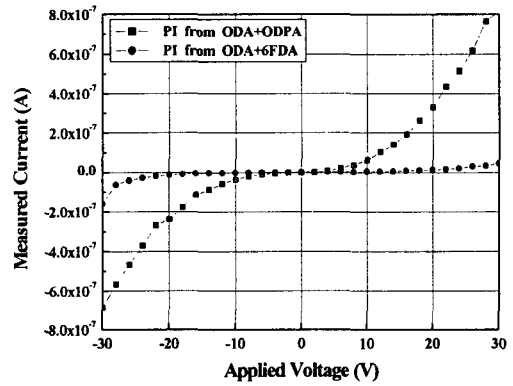


그림 3. 절연층으로 사용한 두 polyimide의 M구조 전기적 특성.

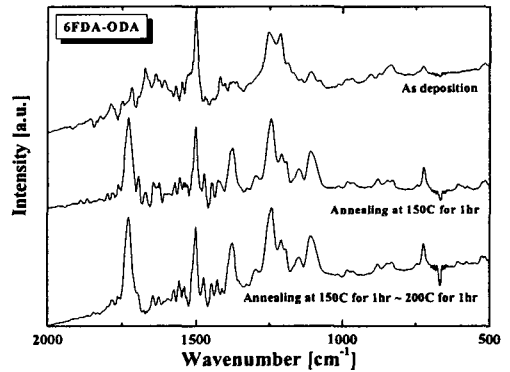


그림 4. 절연층으로 사용한 저분자 물질의 열공정 단계별 FT-IR: 6FDA-ODA.

그림 4는 공정 두 저분자이 1:1로 증착되었을 때 부터 polyimide 되기까지의 열공정 단계별 FT-IR 을 보여주고 있다. 증착을 한 바로 뒤, 막을 분석해보면 polyimide를 형성하지 못하고 polyamic acid

막으로 남아있다. 즉, $1660\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ 의 amide carbonyl 가지의 값들이 1370 cm^{-1} 의 C-N imide 가지의 값들이 비슷한 세기를 보이고 있다. 그러나 열처리를 하면서 두개의 값들이 차이를 보이면서 결국 polyimide화가 이루어지는 것을 확인할 수 있었다.[6,7]

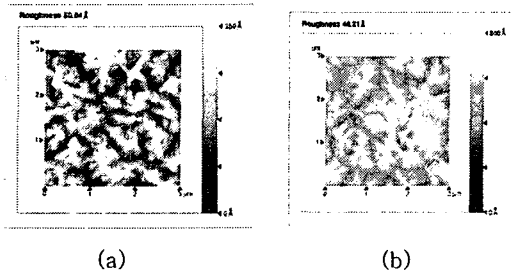
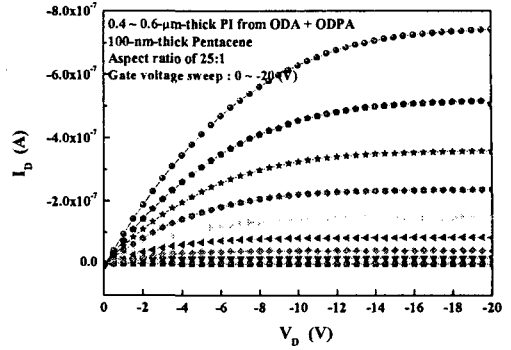
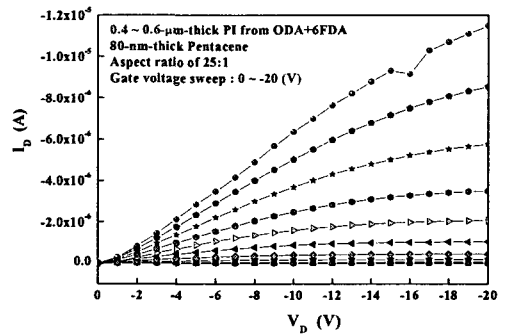


그림 5. 각각의 유기 절연체 막 위의 pentacene 막의 AFM 표면형상; ODA-ODA(a)와 6FDA-ODA(b)

AFM(atomic force microscopy, PSI Autoprobe LS)을 이용하여 80 nm 두께로 성막한 pentacene의 표면형상을 관찰하였으며 그림 5에 나타내었다. 두 절연체 위의 pentacene 표면 형상이 차이가 나는 것을 확인할 수 있는데, 그것은 그레인(grain)을 형성하는 모양과 크기가 각각 다르기 때문이다. pentacene이 올려질 기판의 표면성질에 따른 차이 때문으로 6FDA-ODA의 저분자를 사용한 polyimide위에 성막된 pentacene막의 그레인의 크기가 조금 더 크다는 것을 알 수 있었다. 평균 평탄도 또한 6FDA-ODAm막이 좋기 때문에 전기적 특성이 ODA-ODAm막의 게이트 절연체로 사용한 트랜지스터의 전기적 특성 보다 우수함을 알 수 있었다. 그레인 크기가 크다는 것은 결정화가 잘되었다는 것을 의미하며, 전기적 특성은 그레인 크기가 클수록 우수하다. 전기적 특성은 이동도나 전기전도도 등을 말하며, 보통 그레인의 경계에서 산란 등이 일어나 운반체의 이동을 방해함으로써 전기적 특성을 떨어뜨린다. 또한 표면 형상 rms값이 전기 이동도에 미치는 영향을 배제할 수 없기 때문에 유기 절연막의 표면 균일성을 약 10 Å 이하로 형성된다면 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.

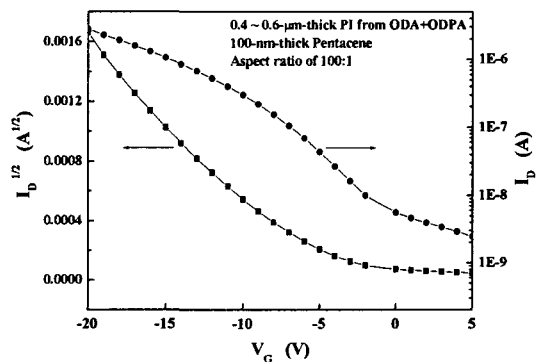


(a) ODA-ODA

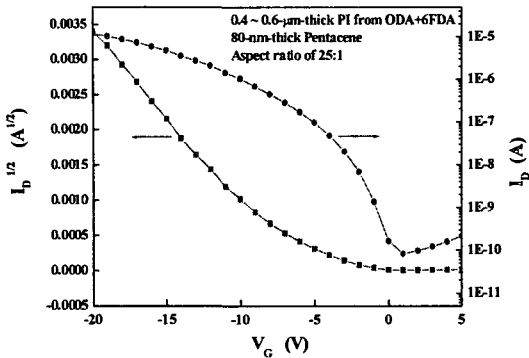


(b) 6FDA-ODA

그림 6. 유기 박막 트랜지스터의 output 특성.



(a) ODA-ODA



(b) 6FDA-ODA

그림 7. 유기 박막 트랜지스터의 transfer 특성.

소자의 전기적 특성을 알아보기 위하여 소자의 전달 특성(transfer characteristics)과 출력 특성(output characteristics)을 각각 측정하였다. Pentacene은 p형 반도체 특성을 나타내기 때문에 다수 캐리어(majority carrier)는 정공(hole)이 되고, 유기 박막 트랜지스터는 축적 모드(accumulation mode)에서 동작하기 때문에 소스 전극을 공통 전극으로 하고 게이트 전극과 드레인 전극에 음의 전압을 인가하여 전기적 특성을 측정하였다. 소자의 전기적 특성은 Keithley 238, 617 source measurement unit을 사용하여 이루어졌다. 출력 특성 곡선에서 각 게이트 전압에 대해서 드레인 전압이 증가함에 따라 드레인 전류가 증가하고, 포화되는 특성을 얻을 수 있었다. 전계 효과 이동도는 다음과 같은 수식들을 이용하여 얻어질 수 있다. 식 (1)은 선형 영역(linear region)에서 드레인 전류를 나타내고, 식 (2)은 포화 영역(saturation region)에서 드레인 전류를 각각 나타낸다[10].

$$I_d = \frac{W}{L} C_i \mu \left[(V_g - V_t) V_d - \frac{V_d^2}{2} \right] \quad (1)$$

$$I_d = \frac{W}{2L} C_i \mu (V_g - V_t)^2 \quad (2)$$

수식에서 μ 는 전계 효과 이동도이고 W 는 채널의 폭, L 은 채널의 길이를 나타낸다. 또한 C_i 는 단위 면적당 절연체의 캐패시턴스 성분이며 V_t 는 문턱전압, V_g 는 게이트 전압, V_d 는 드레인 전압을 각각 나타낸다.

본 연구에서 제작한 pentacene 활성층의 두께(island를 벌어난 표면 두께)가 약 150 nm 이고 게이트 절연층의 두께가 약 0.45 μm 인 유기 TFT의 전계효과 이동도는 0.1~0.5 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, on-off current ratio는 10^5 ~ 10^6 , 문턱 전압은 -5~-8 V 보였다. 이때 만약 유기 TFT로 100 cd/m^2 의 휘도를 갖는 유기 전기 발광 소자를 구현하기 위해서는 최소한 0.2 mA 이상의 전류 공급능력을 가져야 한다. Pentacene은 약 $10^{14} \Omega\text{cm}$ 의 저항 성분을 가지기 때문에 본 연구에서 사용된 소자구조에서는 채널 형성층에서 소스-드레인 전극까지의 거리인 pentacene의 두께는 캐리어들의 이동을 방해하여 소자의 전기적 특성을 저하시키는 요인이 된다. 따라서 pentacene의 두께를 줄이면 그 만큼의 저항 성분을 줄여 소자의 전기적 특성을 향상시킬 수 있고, 또한 게이트 절연층의 두께를 낮추게 되면 더 낮은 게이트 전압으로 채널형성층에 전하를 축적할 수 있기 때문에 소자의 특성을 향상시킬 수 있게 된다.

4. 결론

본 연구의 목적은 유기물을 VDP방법으로 구현한 게이트 절연층으로 이용하여 전극을 제외한 부분을 모두 유기물로 하여 TFT를 제작하는 것이다. 유기 TFT를 제작하기에 앞서 활성층으로 이용한 pentacene의 UV/vis. 흡수 스펙트럼을 측정하여 밴드갭 에너지가 1.67 eV 임을 확인하였고, 유기물 게이트 절연층인 polyimide막 위에 pentacene을 증착하여 AFM을 통해 표면 특성을 알아보았다. 유기 TFT는 Inverted staggered 구조로 제작하였으며, 채널길이와 폭이 각각 $L = 50 \mu\text{m}$, $W = 12.5 \mu\text{m}$, 전계효과 이동도는 0.1~0.5 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, on-off current ratio는 10^5 ~ 10^6 , 문턱 전압은 -5~-8 V 보였다. 6FDA-ODA를 게이트 절연막으로 사용한 소자의 전기적 특성이 ODA-ODA막의 게이트 절연체로 사용한 것 보다 우수함을 알 수 있었다. 유기 게이트 절연막의 표면 장력을 알아보기 위해 contact angle을 측정할 예정이며, 앞으로 더 향상된 소자 성능을 기대하기 위해서 구동소자로 사용된 유기TFT의 전계효과 이동도, 저전압 영역에서의 동작, 그리고 드레인 출력 전류값 등의 전기적 특성을 향상시키는 연구가 이루어져야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 중점연구소 지원 사업 연구비(KRF-99-005-E00019)에 의하여 수행되었으며, 본 연구의 모든 실험은 무상 임대한 DR 진공의 증착 장비를 사용하였으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] A. Dodabalapur, Z. Bao, A. Makhija, J. G. Laquindanum, V. R. Raju, Y. Feng, H. E. Katz, and J. Rogers, "Organic Smart Pixels", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, pp. 142-144, (1998).
- [2] H. Klauk, B. D'Andrade, and T. N. Jackson, "All-Organic Integrated Emissive Pixels", 57th Annual Device Research Conference Digest, pp. 162-163, (1999).
- [3] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, "Pentacene based thin-film transistor", *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 44, pp. 1325-1331, (1997).
- [4] D. J. Gundlach, C. C. Kuo, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, "Organic Thin Film Transistors with Field Effect Mobility $> 2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ", 57th Annual Device Research Conference Digest, pp. 164-165, (1999).
- [5] Vladimir Liberman, Vicent Malba, and Anthony F. Bernhardt, "Integration of Vapor Deposited Polyimide into a Multichip Module Packaging Process", *IEEE Trans. On Components, Packaging, and Manufacturing Technology Part B*, vol. 20, pp. 13-16, (1997).
- [6] H. Yanagisita, D. Kitamoto, K. Haraya, T. Nakane, T. Tsuchiya, and N. Koura, "Preparation and pervaporation performance of polyimide composite membrane by vapor deposition and polymerization (VDP)", *J. Membrane Science*, vol. 136, pp. 121-126, (1997).
- [7] C. A. Pryde, "IR studies of polyimide; Effects of chemical and physical changes during cure", *J. Polym. Sci. A.*, vol. 27, pp. 711-724, (1989).
- [8] H. Klauk, D. J. Gundlach, J. A. Nichols, and T. N. Jackson, "Pentacene Organic Thin-Film Transistors for Circuit and Display Applications", *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 46, pp.1258-1263, (1999).
- [9] A. R. Mcghie, A. F. Garito, and A. J. Heeger, "A gradient sublimator for purification and crystal growth of organic donor and acceptor molecules", *J. Cryst. Growth*, vol. 22, pp. 295-297, (1974).
- [10] D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson, and D. G. Schlom, "Pentacene Organic Thin-Film Transistors Molecular Ordering and Mobility", *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 18, pp. 87-89, (1997).
- [11] S. W. Pyo, Y. M. Kim, J. H. Kim, J. H. Shim, L. Y. Jung, and Y. K. Kim, "An organic electrophosphorescent device driven by all-organic thin-film transistor using photoacryl as a gate insulator", *Current Applied Physics*, vol. 2, pp. 417~ 419, (2002).