열처리 조건에 따른 Pentacene 성장과 화학반응에 대한 연구

Teresa Oh* , 손재구* , 권학용* , 김홍배*

*청주대학교 전자정보 공학부 PVD Lab.

초록

Pentacene channel OTFT(organic thin film transistor)을 SiOC 절연박막 위에서 film by thermal evaporation 방법을 이용하여 성장시켰다. CVD 방법으로 증착시킨 SiOC 절연막은 조성비에 따라 특성이 달라지므로 절연막 위에서의 펜타센의 화학적 반응을 조사하기 위해서 inorganic-type인 O_2/(BTMSM + O_2) = 0.5의 비율을 갖는 SiOC 박막을 사용하였다. 펜타센 분자의 말단에서 SiOC 표면에서 Diels-Alder 반응에 의한 이중결합이 깨어지면서 안정된 성장을 하지만 온도가 높아감에 따라 표면에서의 SN_2(bimolecular nucleophilic substitution) 반응과 연쇄적인 화학반응에 의해 펜타센의 성장을 방해하는 것으로 나타났다.

1. 서론

OTFT(Organic Thin Film Transistor)는 유연한 디스플레이 및 낮은 공정비용의 장점은 물론 차세대 디스플레이인 전자종이의 실현에 필수적인 요소로 등장하면서 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 분야이다. 유기 전계효과 트랜지스터(Field - Effect Transistor : FET)는 실리콘을 중심으로 하는 기존의 전자 디바이스에 없는 뛰어난 특징을 지닌다. 즉 기계적 Flexibility(가소성)를 가지고 있어 대면적의 집적회로를 저비용으로 제작할 수 있어서 많은 연구가 이루어지고 있다. 최근에는 펜타센 채널층을 이용한 유기 전계효과 트랜지스터의 전기적인 특성이 우수하다는 많은 연구가 보고되고 있으나 펜타센의 성장과 관련하여 기판 표면의 고려는 충분하지 못하다. 이에 OFET(Organic Field - Effect Transistor)에 효과적인 전하주입을 위한 방법으로 유기반도체가 접하는 금속 전극의 표면에 Self - Assembled Monolayers(SAMs)를 형성하여 계면 특성을 조절하는 연구가 다양하게 진행되고 있다.[1~5]

SiOC 절연막은 차세대 유무기 하이브리드 타입의 촉망되는 박막으로서 절연특성이 우수한 것으로 보고되고 있다. 하지만 SiOC 박막은 CVD 방법에 의한 증착 조건에 따라 특성이 다양하게 나타나기 때문에 절연 특성이 좋은 박막을 얻어 내기가 힘들고 비용이 많이 든다는 단점이 있다. SiOC 박막은 C = C 이중결합에 포함하게 되면 나노 사이즈의 기공이 생기며, 이러한 나노 기공에 의해 절연값이 떨어지는 영역이 존재하게 된다. 특히 C = C 이중결합은 SiOC 박막의 구조를 결정하는 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.[6] 증착조건에 따라서 SiOC 박막은 3 가지 유형으로 분류되면 화학적 이동이 관찰된다.[7] 펜타센은 표면의 특성이 친수성 혹은 소수성인가에 따라 증착조건이 크게 영향을 받으며, 소수성인 표면에서 성장이 잘 되는 것으로 보고되고 있다.[8]

본 연구에서는 SiOC 절연막 위에서 펜타센의 성장에 대하여 연구하였으며, 분석장비로 FTIR spectrometer(IFS120HR)과 field emission scanning electron microcopy(JEOL, JSM-6700F)를 이용하였다.

2. 실험 방법

p-type(100)Si 기판과 pentacene channel OTFT 의 절연막으로 CVD 방법에 의한 bis-trimethylsilyl-methan(BTMSM,$[(CH_3)_3Si]_2CH_2$)과 oxygen gas source 를 사용하여 SiOC 박막을 증착하였다. 펜타센($C_{22}H_{14}$)은 5 개의 벤젠고리가 일직선 형태로 이루어진 방향족의 탄화수소이며, 알드리치사에서 만든 상용화된 제품을 사용하였다. 실험에서 사용되는 OTFT 소자의 단면도는 그림 1 에서 보여준다. 전극은 마스크 패턴을 사용하여 금을 이용하였으며, 소스와 드레인과 게이트 전극을 만들었다. Inorganic type 의 SiOC 박막은 O_2/(BTMSM+ O_2)=0.5 을 사용하였다. SiOC 박막의 두께는 150 nm 이며 기판의 온도는 60 ℃ 에서 100℃ 까지 변화시켰다. 펜타센의 증착률은 0.1 ~ 0.3 nm/s 이며 최종 50 nm 를 증착시켰다. 펜타센의 두께는 증착되는 동안 내내 thickness monitor 에 의해 계측되었다. 증착시 챔버내 압력은 ~10^{-6} Torr 를 유지하였으며, 완성된 샘플의 성분분석은 FTIR spectrometer (IFS120HR)를 이용하였고 표면사진은 전자현미경 field emission scanning electron microscopy (JEOL, JSM-6700F)으로 사용하였다.

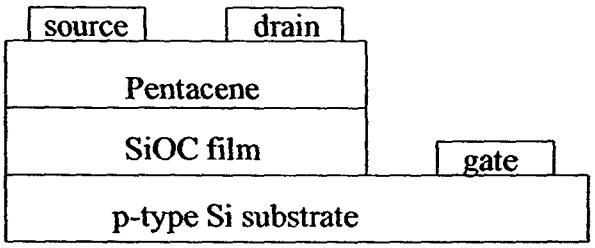

그림. 1 Corss-section of organic thin film transisitos.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2 는 Si 기판과 SiOC / Si 기판에 대하여 온도를 80℃ 로 유지하면서 펜타센을 증착하였으며 각각에 대한 FTIR spectra 결과를 보여주고 있다. 1075 cm^{-1} 에서 1140 cm^{-1} 까지의 main peak 영역에 Si-CH_3(1250 cm^{-1}) peak 를 포함하지 않으므로 SiOC 박막은 blueshift 의 특성이 나타남을 확인할 수 있었다.[7] blueshift 를 포함하는 SiOC 박막의 main peak 는 C - O 결합으로서 cross - link breakage 구조를 갖게 된다. 700 cm^{-1} 에서 950 cm^{-1} 까지의 FTIR spectra 는 강한 Si - C(740 cm^{-1}) 결합을 나타낸다. 이러한 결과는 전형적인 inorganic 유형의 SiOC 박막임을 입증한다.[6] 펜타센 분자는 소수성인 표면에서 수직으로 성장한다는 보고가 있으며 inorganic 유형의 SiOC 박막은 펜타센이 잘 성장할 수 있는 좋은 조건을 갖추고 있다고 볼 수 있다. 그림 3 은 680 cm^{-1} 에서 1250 cm^{-1} 까지 영역에 대하여 같은 샘플의 FTIR spectrum 을 확대하였다. 각각의 peak 는 Si - C(740 cm^{-1})와 Si - O(890 cm^{-1})와 C - O(820 cm^{-1}) 결합 모드들이며, 1060 cm^{-1} 에서 1150 cm^{-1} 까지의 모드는 Si 기판에 기인한 Si - O 진동

모드이다. 그러나 SiOC 박막의 경우 1000 cm^{-1} 에서 1200 cm^{-1} 까지의 모드는 C - O 결합 모드이다,[7] 펜타센 증착 후 C - H(710 cm^{-1} ~ 800 cm^{-1}) 모드에서 main peak 가 낮은 쪽으로 이동하였다. C - H 모드의 낮은 주차수로의 이동과 같은 화학적 이동의 원인은 본자들 사이의 상호작용에서 C = C 이중결합이 C - C 단일결합으로 결합력이 약해지면서 분자 사이의 거리가 길어짐에 따라 낮은 주파수 쪽으로 이동하는 것으로 알려져 있다.[7]

펜타센의 C = C 결합에서 파이 결합 전자들이 Si 기판으로부터의 Si 원자들에 의해 끌려가면서 결합력이 약한 C - C 단일결합의 시그마 결합 전자로 변하기 때문에 말단의 C - H 결합길이가 길어지게 된다. C - H 결합이 길어지는 효과는 FTIR 분석에 의해 redshift 효과로 알려져 있다. 종합적으로 평가하면, 1075 cm^{-1} ~ 1140cm^{-1} 영역이 변하지 않는 것은 blueshift 영역의 SiOC 박막이 펜타신의 유기물질에 대하여도 안정된 절연막임을 입증한다고 볼 수 있으며, 740 cm^{-1} 근처에서의 Si - C 모드에서 redshift 는 펜타신 분자의 말단에서 이중결합이 기판 표면과 반응하는 결과라고 볼 수 있다. Redshift 와 blueshift 의 발생 원인은 아주 다른 특성에 기인하는 것이며, 이런 의미에서 본다면 펜타센 증착 후의 740 cm^{-1} 근처에서의 Si - C 모드에서 redshift 는 중요한 의미를 갖는다고 할 수 있다. 펜타센 분자의 말단에서 이중결합이 깨어지는 것은 친핵성 반응과 inverse Diels-Alder 반응에 의한 것이며, 그림 4 에서 연속적인 반응에 대하여 보여주고 있다. 우선 펜타센 말단의 C = C 이중결합이 기판 표면의 Si 에 의해서 쉽게 깨어질 수 있으며, 다음의 연쇄반응으로 inverse Diels-Alder 반응에 의해 펜타센의 말단이 두 부분으로 분리되면서 기판 위에서 수직성장에 적합한 구조로 변하게 된다.

그림 5 는 FE-SEM 전자 현미경으로 본 샘플의 표면 사진이다. 샘플은 절연막으로 SiOC 박막을 사용하였으며, 기판의 온도를 각각 70, 80, 90 그리고 100℃ 로 다르게 하였다. 샘플들의 표면은 많은 그레인을 가지고 있으며, 그레인의 크기는 기판의 온도에 따라 큰 차이를 보여준다. 그 이유는 펜타센 말단에서의 친핵성 반응과 inverse Diels-Alder 반응이 열에 의한 반응임을 보여주며, 이중결합이 깨어지는 정도에 따라 균형있는 안정된 성장을 하지 못해서 경사 성장을 하는 원인이 되며, 그것은 SiOC 박막위에 성장되는 펜타센의 그레인 사이즈를 결정하는 직접적인 원인이 된다고 볼 수 있다. 기판 온도가 70℃ 와 80℃ 인 샘플은 그레인이 생기면서 펜타센이 잘 증착되어짐을 알 수 있다. 그러나 90℃ 인 샘플은 펜타센 성장이 전혀 이루어지지 않았으며, 기판이 노출되어 있는 모습을 보여준다. 그리고 100oC 인 샘플은 펜타센 성장이 잘 이루어지지 않는 것으로 보아 100℃ 기판 온도는 펜타센 말단에서의 친핵성 반응과 inverse Diels-Alder 반응을 어렵게 하면서 펜타센의 성장을 방해하는 요인으로 작용하고 있다고 볼 수 있다.

그림 6 은 SiOC 절연막을 사용한 기판 위에서 증착 시 기판 온도 90℃ 를 사용한 샘플에 대하여 펜타센 말단에서 열에너지에 의해 이중결합이 연속적으로 깨어지면서 증착이 되지 못하는 반응에 대해 설명하고 있다. 특히 SiOC 절연막의 성분이 blueshift 특성인 경우 증착이 안되는 반응에 대하여 잘 설명한다고 볼 수 있다.

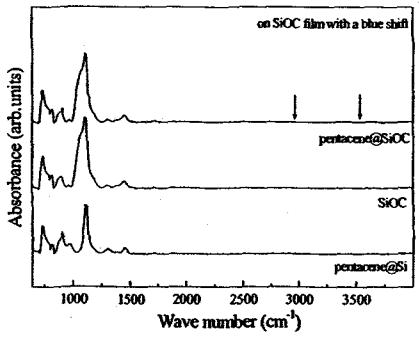

그림. 2 FTIR spectra of OTFTs on SiOC film and Si substrate.

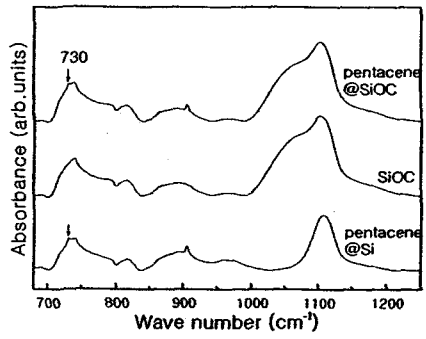

그림. 3 Narrow FTIR spectra of OTFTs.

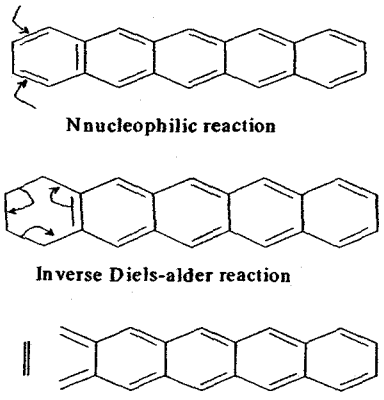

그림. 4 Chemical reaction between terminal pentacene molecular and the surface of SiOC film.

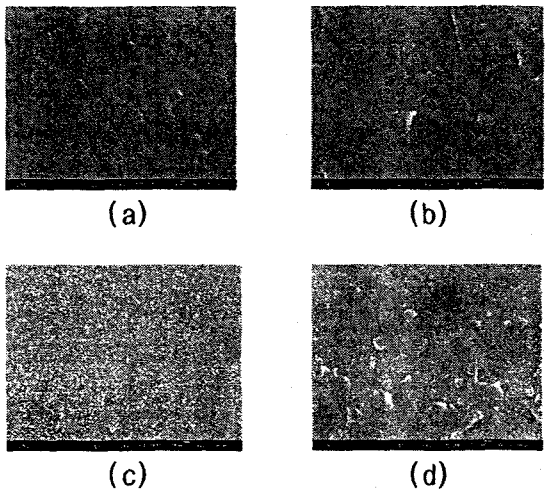

그림. 5 Field emission SEM microphotographs of the pentacene thin films on SiOC film as a function of a substrate temperature at (a) 70 ℃, (b) 80 ℃, (c) 90 ℃ and (d) 100 ℃.

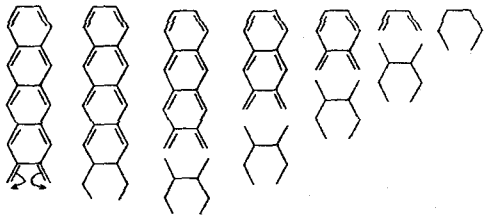

그림. 6 Chemical reaction of the pentacene on SiOC film at high substrate temperature.

4. 결론

펜타센 채널 OTFT 를 설계하는데 있어 SiOC 절연박막 위에서 펜타센 성장 반응에 대하여 연구하였다. SiOC 박막은 blueshift 특성을 나타내는 영역을 선택하였고, FTIR 분석기를 이용하여 분석하였다. 펜타센의 수직 성장을 위해서 C = C 이중결합을 깨기 위한 친핵성 반응과 inverse Diels-Alder 반응이 필요하며, SiOC 박막은 그러한 조건을 제시할 수 있는 좋은 절연막이며, 유기물질이 증착에 의하여 SiOC 박막의 특성이 변하지 않는 것을 확인하였다. 펜타센의 성장은 기판 온도에 크게 영향을 받으며, 80℃ 가 펜타센 분자의 말단에서 친핵성 반응과 inverse Diels-Alder 반응을 일으키는 좋은 조건임을 확인하였다.

후기

본 연구는 산업자원부· 한국산업기술평가원 지정 청주대학교 정보통신 연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

[1] S. F. Nelson, Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach and T. N. Jackson, *Applied Physics Letters*, Vol. 72 (15), 1998 pp.1854-1856.

[2] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Mascaro, *IBM J. RES. & DEV.*, 45, 2001, 11-27.

[3] Max Shtein, Jonathan Mapel, Jay B. Benziger and Stephen R. Forrest, *Applied Physics Letters*, Vol. 81(2), 2002 pp.268-270.

[4] Chung-Kun Song, Bon-Won Koo, Sang-Back Lee and Do-Hyun Kim, Jpn. *J. Appl. Phys.* Vol. 41. 2002 pp.2730-2734.

[5] X. Peng, G. Horowitz, D. Fichou and F. Garnier, *Applied Physics Letters*, Vol. 57(19), 1990 pp.2013-2015.

[6] Teresa Oh, Kwang-Man Lee, Kyung Sik Kim and Chi Kyu Choi, Jpn. *J. Appl. Phys.* 43, 2004 pp.6292-6293.

[7] T. Oh, K. M. Lee, K. S. Kim and C. K. Choi, "Redshift and blueshift due to interaction between C-H bond of methyl radicals and high electronegative oxygen," *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, 2004, 6354.

[8] Sung Hun Jin, Jin Wook Kim, Chun An Lee, Byung-Gook Park and Jong Duk Lee, *J. Korean Physical Society*, 44, 2004 pp.185-189.