

UV를 사용한 SAMs 패터닝과 PEDOT의 선택적 증착에 관한 연구

권태욱 · 이정길 · 이재갑[†]
국민대학교 신소재공학부

Patterning of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) Thin Films by Using Self-assembled Monolayers(SAMs) Patterns Formed by Ultra-violet(UV) Lithography

T. W. Kwon, J. Lee and J. G. Lee[†]

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University 861-1, Jeongneung-dong, Seongbuk-gu, Seoul, 136-702, Korea

(2006년 8월 29일 받음, 2006년 10월 9일 최종수정본 받음)

Abstract Selective vapor deposition of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) thin films has been carried out on self assembled monolayers patterned oxide substrate. Since the 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT) monomer can be polymerized only in the presence of oxidant such as FeCl₃, the PEDOT thin film is selectively deposited on patterned FeCl₃, which only adsorbs on the partly removed SAMs region due to the inability of FeCl₃ to adsorb on SAMs. Therefore, the partly removed SAMs can act as an adsorption layer for the FeCl₃ and also as a glue layer for the deposition of PEDOT, resulting in the significantly increased adhesion of PEDOT to SiO₂ substrate. The use of UV lithography and Cr patterned quartz mask provided the formation of SAMs patterns on oxide substrates, which allowed for the selective deposition of conductive PEDOT thin films. The new process was successfully developed for the selective deposition of PEDOT thin films on SAMs patterned oxide substrate, providing a new way for the patterning of vapor phase deposition of PEDOT thin films with accurate alignment and addressing the inherent adhesion issues between PEDOT and dielectrics.

Key words PEDOT, SAMs, Selective deposition.

1. 서 론

차세대 디스플레이로 각광 받고 있는 유기박막트랜지스터(OTFT)의 구현을 위한 다양한 전도성 고분자와 기판에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹⁻³⁾ poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)은 가시 광선 영역에서 투명하고 전기화학적으로 안정하며 도펀트의 농도 조절을 통해 도체와 반도체의 특성을 모두 구현할 수 있는 고분자 물질이며 최근 FeCl₃ 촉매를 이용한 기상 증착법이 개발되는 등 많은 연구가 진행 중이다.^{4,5)} 그러나 TFT 등에 새로운 절연막으로 연구가 이루어지고 있는 TiO₂, ZrO₂, HfO₂ 등 산화물과의 접착력이 약하고 패터닝이 어렵기 때문에 실제 공정 적용에는 많은 어려움이 따르고 있다.⁶⁾

한편, 자기조립단분자막(Self Assembled Monolayers)은 최근 반도체 소자의 초고집적화가 이루어지면서 기존의

Top-down 방식의 박막 제조에서 Bottom-up 방식의 박막 제조로의 변화가 요구됨에 따라 Micro-Contact Printing(μ -CP) 등 Soft Lithography를 이용한 박막의 선택적 증착에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.⁷⁻¹⁰⁾

본 연구에서는 기존의 μ -CP 방법이 아닌 자외선(UV, wavelength=185, 254 nm)을 이용하여 OTS(Octadecyltrichlorosilane) 자기조립단분자막의 패터닝과 이를 이용한 산화막 위에서의 PEDOT 선택적 기상 증착 및 증착 특성에 대하여 연구함으로써 차세대 OTFT 공정에 적용이 가능한 유기 박막 패터닝 공정을 개발하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 산화막 위에서의 PEDOT 증착 특성

1000 Å의 열산화막을 성장시킨 (100) Si wafer를 피라나(H₂SO₄:H₂O₂=4:1)용액에 10분간 dipping시키고, DI water에 rinsing하여 표면에 유기물을 제거하였다. 유기물이 제거된 기판에 메틸알콜, 2-부틸알콜 및 에틸셀로솔

[†]E-Mail : jgab@kookmin.ac.kr

브가 각각 7:2:1의 비율로 혼합된 용매에 중량비로 3% 용해시킨 FeCl_3 를 스핀 코팅기로 4000 rpm, 90초간 코팅한 후, 80°C 의 오븐에서 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)을 기화시켜 시편에 PEDOT를 증착하고 메탄올로 rinsing하였다. 또한 산화막표면에서 PEDOT를 접착력을 향상시키기 위한 실험으로 OTS(Octadecyltrichlorosilane) SAMs를 전면에 형성시킨 후 위와 같은 방법으로 PEDOT를 증착하였고, SAMs를 전면에 형성한 시편은 UV (wavelength=185, 254 nm)에 각각 30, 90, 150, 1800초 노출시키면서 형성된 PEDOT를 광학현미경, 원자힘 현미경(AFM)으로 표면 분석을 실시하였다.

2.2 PEDOT 패터닝

PEDOT 패터닝 과정을 Fig. 1에 제시하였다. (b)와 같이 열산화막에 OTS SAMs를 전면에 형성한 시편을 (c) 단계와 같이 크롬으로 패터닝 된 Quartz Mask를 이용하여 UV(wavelength=185, 254 nm) 노광을 실시하였다. 이 때의 노광 시간은 10분에서 16분까지 2분 간격으로 조절하였다. 최종적으로 (d)와 같이 OTS 단분자의 패터닝이 이루어지면, 표면이 CH_3 인 OTS 표면은 소수성의 특성을 나타내고 UV에 의해 개질이 변화된 부분은 상대적으로 친수성을 갖게 된다. 다음으로 (e)와 같이 액상의 FeCl_3 를 도포하면 표면 특성에 따라 선택적으로 촉매층(FeCl_3)이 생성된다. (f)단계는 기상 증착 방법으로 PEDOT이 형성된 것으로 FeCl_3 가 선택적으로 도포된 부분에만 형성된다. UV 노광시간에 따른 OTS 표면의 변화는 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 사용하여 표면의 화학적 상태를 확인하였고, 형성된 패턴은 AFM을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 산화막의 표면 처리에 따른 PEDOT의 증착 특성을 광학 현미경을 통해 본 사진이다. (a)는 산화막 위에 전처리 없이 PEDOT을 증착 한 경우로 산화제의 도포와 PEDOT의 증착공정에서 산화막과 PEDOT의 접착력이 약해 methanol washing 과정에서 형성된 박막이 쉽게 떨어지는 현상이 관찰되었다. (b)는 산화막 위에 OTS SAMs를 전체적으로 형성하고 PEDOT을 증착 한 것으로 산화막 표면이 SAMs에 의해 소수성으로 바뀌어 산화제가 도포가 되지 않는 특성을 보인다. (c), (d)는 산화막 전면 위에 SAMs를 형성하고 그것을 UV에 30, 150초간 노출시킨 후 PEDOT을 증착 한 것으로 PEDOT 박막이 UV의 노출 시간에 따라 증착 되는 양상이 변화하는 것을 알 수 있다. 특히, (d)의 결과물에서 SAMs의 표면 개질 변화가 전면적으로 진행되어 FeCl_3 가 우수한 도포성을 보여 PEDOT 박막의 형성이 안정적으로 이루어졌고 (e)는 SAMs를 UV에 장시간 노출시켜 OTS를 구성하는 탄소 사슬이 완전히 제거되었기 때문에 (a)와 같이 PEDOT 박막이 증착 된 후 다시 떨어지는 현상이 관찰 된다.

Fig. 3은 Fig. 2와 같이 UV 노출 시간에 따라 FeCl_3 의 도포성이 변하는 이유를 규명하기 위하여 정렬된 OTS 표면에 UV의 노출 시간을 달리하여 contact angle을 측정 한 것이다. 이를 통해 OTS 표면이 UV의 노출 시간에 따라 점차 소수성에서 친수성으로 변하는 것을 알 수 있었고 이런 이유로 액상의 FeCl_3 가 표면에 고르게 도포될 수 있음을 확인하였다.

일반적으로 OTS와 같은 Alkylsiloxane 계열에 SAMs는 UV에 의해 다음과 같은 반응 단계와 같이 산소 라

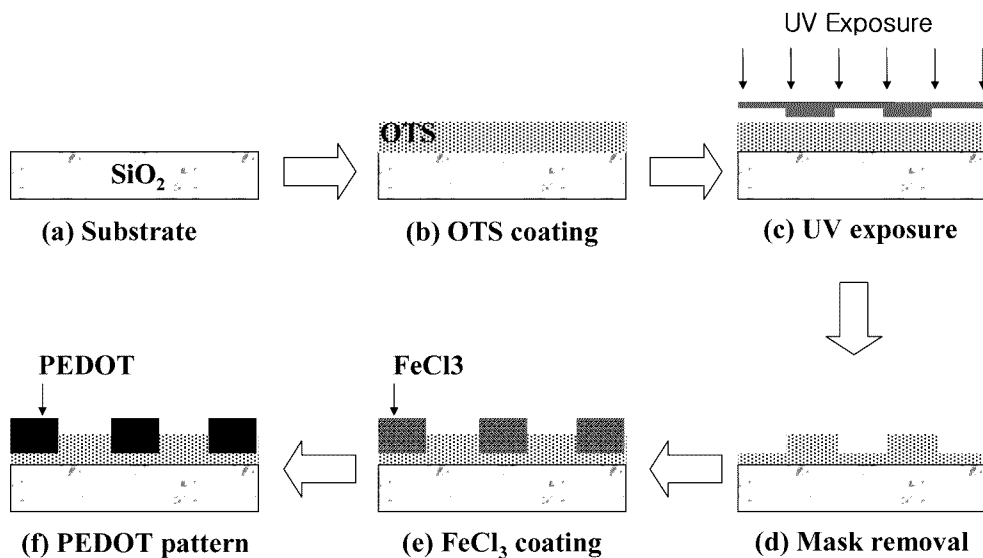


Fig. 1. An overall procedure for patterning PEDOT thin film on UV-treated OTS SAM surface.

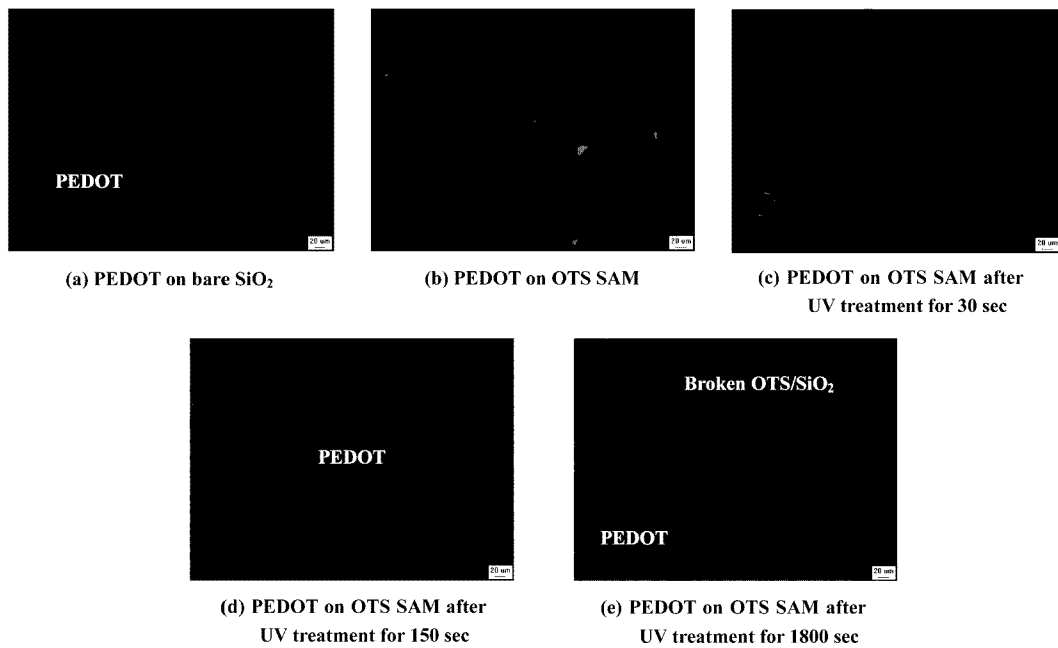


Fig. 2. Optical microscopic images of PEDOT thin films deposited on bare SiO₂ (a), and OTS SAM surfaces treated with UV light for 0, (b); 30, (c); 150, (d); 1800 seconds (e). Images (a), (d), and (e) show PEDOT films after methanol washing. Image (b) shows bare (UV-untreated) OTS SAM surface after PEDOT deposition.

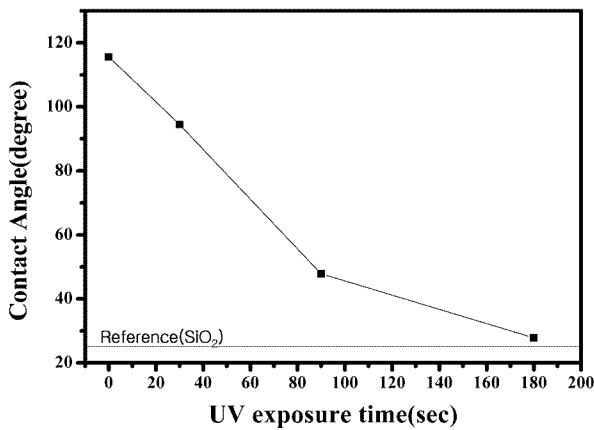
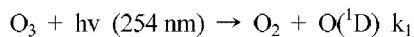
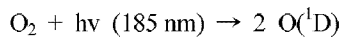


Fig. 3. Static water contact angles on OTS SAM surfaces measured with increasing UV exposure time. The red line on the bottom of the graph indicates a typical contact angle (~25°C) of bare SiO₂ surface exposed in the air during a certain amount of time.

디칼과 SAMs의 탄소 사슬이 반응하여 순차적으로 제거된다고 알려져 있다.^{11,12)}



이러한 이론과 Fig. 3에 제시된 표면 변화를 구체적으

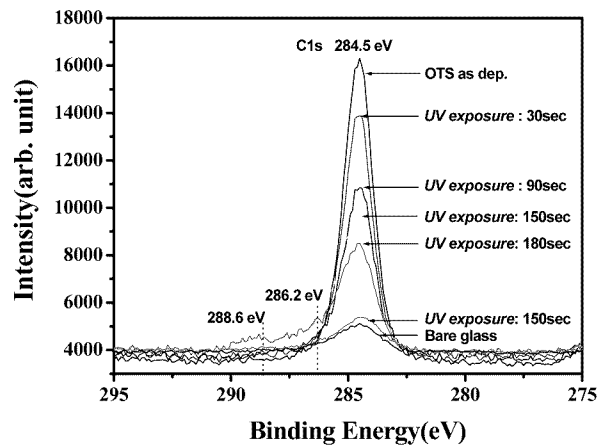


Fig. 4. X-ray photoelectron spectra of OTS SAMs treated with UV light at various exposure times (0~1800 seconds).

로 고찰하기 위해 정렬된 OTS 표면에 UV 처리를 하면서 XPS 분석을 실시하였다(Fig. 4). OTS SAMs는 유기 사슬이 CH₂, CH₃로 이루어졌기 때문에 시료 표면의 탄소량과 표면의 contact angle의 변화를 관찰 하는 것이 중요하다. 그 결과 OTS의 탄소 사슬이 UV에 의해 생성된 산소 라디칼에 의해 제거 되는 것을 탄소량이 UV 처리 시간에 따라 점차 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 노출 시간에 따라 일정 구간에서는 챔버 내부에서 생성된 산소 라디칼이 OTS의 탄소와 반응하여 C-O, C=O (결합에너지 : 286.2 eV, 288.6 eV)을 표면에 형성하게 되

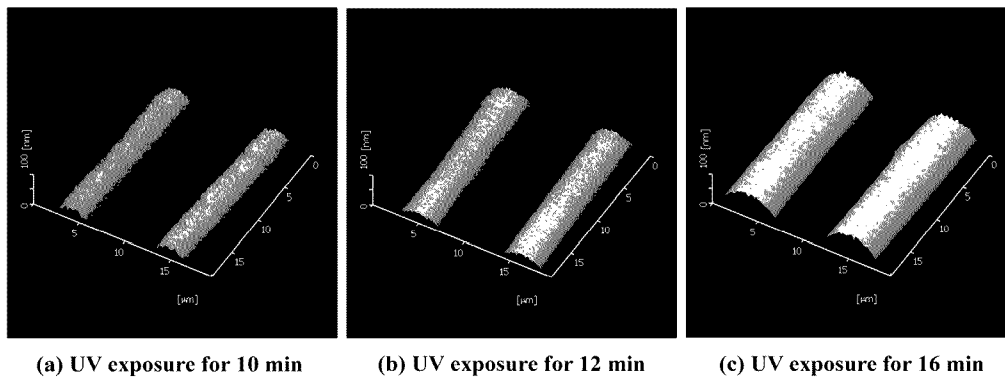


Fig. 5. Atomic force microscopic images of patterned PEDOT thin film. RMS roughness was 5 nm.

고, 그에 따라 기판 표면이 점차 친수성으로 바뀌는 것을 확인할 수 있었다.¹³⁾ 특히 노광시간이 150초인 경우, 표면에 많은 C-O, C=O를 형성함에 따라 SAMs의 탄소 사슬이 완전히 제거되지 않았음에도 불구하고 그 표면이 일반적인 SiO₂와 같은 contact angle이 측정 되었다. 이러한 결과에 따라 시편에 FeCl₃를 도포하면 고르고 안정된 촉매층을 형성하게 되고, 그 후 PEDOT이 기상 증착 될 때, 기판 표면의 탄소가 PEDOT의 탄소 단분자 층과 안정한 결합을 이루어 SiO₂ 기판과의 접착력을 향상시키는 것으로 예상된다. 이러한 결과는 Fig. 2에서 제시한 광학현미경 사진과 잘 부합되는 결과이다.

Fig. 5는 앞서 제시된 방법을 토대로 크롬을 5 μm 간격으로 패터닝 한 quartz mask를 이용하여 OTS 표면을 선택적으로 변화시켜 FeCl₃를 선택적으로 도포한 후 PEDOT을 증착 한 것을 AFM으로 관찰한 것이다. UV 노광 과정에서 패터닝 된 마스크를 사용할 때 산소 라디칼이 표면의 OTS와 반응 시간이 느려진다. 따라서, 기판 표면에 C-O, C=O 결합을 만들기 위해서는 UV 노출 시간을 더 늘려야 하기 때문에 10, 12, 16분으로 각각 달리하였다. OTS에 quartz mask를 사용하여 UV 노출을 실시함으로써 OTS의 탄소 사슬이 원하는 패턴으로 제거가 가능하다는 것은 선택적인 증착 공정을 가능하게 하는 동시에 표면에 C-O, C=O를 선택적으로 생성시킬 수 있는 장점이 있다. 또한 UV 노출 시간을 조절함으로써 선택적으로 증착 된 PEDOT 패턴의 크기 조절이 가능하다. 즉, 패턴의 크기는 마스크 패턴인 Cr 벽면에 산소 라디칼이 충돌하여 일종의 edge effect가 발생하기 때문에 초기에는 비교적 작은 패턴이 형성되고, 시간이 지남에 따라 산소 라디칼이 점차 확산을 하면서 표면에 도포되어 있는 OTS의 탄소 사슬과 반응하여 점차 커진다. 특히 UV 노출 시간이 12분일 때는 마스크의 패턴이 그대로 전사 되어 PEDOT 패턴의 크기가 5 μm로 형성 되었다. AFM 결과에서 패턴의 모양이 원통 형태로 형성되는 이유는 PEDOT를 형성하기 위해

촉매로 사용하는 FeCl₃가 액상으로 코팅되기 때문에 초기에 도포된 액체 FeCl₃의 모양을 반영하는 것으로 보인다.

4. 결 론

OTS를 150초간 UV에 노출시킴으로써 표면 특성을 친수성으로 변화 시킴으로써 안정된 촉매층(FeCl₃)을 형성하였고 균일하고 안정된 PEDOT 형성시킬 수 있었다. 이러한 특성과 Cr 마스크 패턴을 사용하여 5 μm 패턴의 PEDOT 박막을 선택적으로 증착 하였다.

본 연구를 통해 UV를 사용한 SAMs 패터닝을 이용하여 우수한 선택성과 전도성을 지닌 고순도 PEDOT 패터닝 공정을 개발하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부/한국과학재단 자기조립소재공정 우수연구센터육성사업의 지원으로 수행 되었으며 지원에 감사드립니다. (R11-2005-048-00000-0)

참 고 문 헌

1. J. W. Thackeray, H. S. White and M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5133 (1985).
2. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Tracy, F. Klavetter, N. Colaneri and A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 447 (1993).
3. Y. Gao, A. J. Heeger, J. Y. Lee and C. Y. Kim, *Synth. Met.*, **82**, 221 (1996).
4. Y. Gao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **87**, 171 (1997).
5. J. C. Scott, S. A. Carter, S. Karg and M. Angelopoulos, *Synth. Met.*, **85**, 1197 (1997).
6. S. Cho, S. H. Park and K. J. Lee, *J. Korean Phys. Soc.*, **47**, 474 (2005).
7. *Handbook of Conductive Molecules and Polymers*, H. S. Nalwa, Editor, Vol. 1-4, Wiley, New York (1997).

8. H. Yoneyama, K. Wakamoto and H. J. Tamura, *J. Electrochem. Soc.*, **32**, 2414 (1985).
9. K. Kaneto, M. Maxfield, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc.*, **78**, 3417 (1982).
10. Roncali, *J. Chem. Rev.*, **92**, 711 (1992).
11. D. Hohnholz, H. Okuzaki and A. G. MacDiarmid, *Adv. Func. Mat.*, **15**, 51 (2005).
12. A. Baba, J. Lubben, K. Tamada and W. Knoll, *Langmuir*, **19**, 9058 (2003).
13. D. M. De Leeuw, P. A. Kraakman, P. E. G. Bongaeis, C. M. J. Mutsaers and B. B. M. Klaassen, *Synth. Met.*, **66**, 263 (1994).