

Development of High-Quality Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Electrode Pattern Array Using SC1 Cleaning Process

Sangil Choi, Wondaek Kim and Sungsoo Kim[†]

SC1 세척공정을 이용한 고품질 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) 전극 패턴 어레이의 개발

최상일 · 김원대 · 김성수[†]

Abstract

Application of self-assembled monolayers (SAMs) to the fabrication of organic thin film transistor has been recently reported very often since it can help to provide ohmic contact between films as well as to form simple and effective electrode pattern. Accordingly, quality of these ultra-thin films is becoming more imperative. In this study, in order to manufacture a high quality SAM pattern, a hydrophobic alkylsilane monolayer and a hydrophilic aminosilane monolayer were selectively coated on SiO₂ surface through the consecutive procedures of a micro-contact printing (μ CP) and dip-coating methods under extremely dry condition. On a SAM pattern cleaned with SC1 solution immediately after μ CP, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) source and drain electrode array were very selectively and nicely vapour phase polymerized. On the other side, on a SC1-untreated SAM pattern, PEDOT array was very poorly polymerized. It strongly suggests that the SC1 cleaning process effectively removes unwanted contaminants on SAM pattern, thereby resulting in very selective growth of PEDOT electrode pattern.

Key words : Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), Standard Cleaning 1, Vapor Phase Polymerization, Self-assembled Monolayer Patterning

1. 서 론

최근 전극재료 및 반도체재료로 유기전도성 고분자 재료들이 각광받고 있으며 많은 연구/개발이 진행되고 있다. 이는 유기물 합성의 다양함, 유연성, 전도성, 저렴한 생산비용, 그리고 무기물과 같이 벌크 성질을 이용할 수 있을 뿐만 아니라 분자 자체가 기능성을 가지므로 초박막의 형태에서도 그 기능이 유지되어 전자소자 및 광소자의 개발이 가능하기 때문이다^[1]. 이러한 장점을 갖는 유기전극 박막과 자기조립 물질을 이용한 OTFT(Organic Thin Film Transistor)용 전도성 고분자 전극 패턴의 공정개발이 본 연구에서 수행되었다. 현재 주로 제작되는 무기전극 패턴은 광식각을 통해 이루어지고 있으며 이러한 패턴의 제작공정은 시간비용 측면

에서 낭비적이고 고온에서의 공정과 더불어 복잡한 과정을 거치게 된다. 이러한 과정에서 유기물의 변질 우려가 있으며 많은 공정을 거쳐 패턴이 제작되기 때문에 패턴제작에 따른 생산단가가 증가한다. 그러나 본 연구가 수행한 패턴의 제작공정은 용액공정을통하여자기조립계면활성제물질인OTS (n-Octadecyltrichlorosilane)과 APS (3-Aminopropyltrimethoxysilane)와 같은 서로 다른 기능성 말단기를 가지는 물질을 이용 기판표면의 개질을 통해 전극패턴 array의 제작을 시도하였다. 이런 자기조립 계면활성제를 이용한 OTFT용 전극패턴 array 제작은 계면활성제 물질을 PDMS (Polydimethylsiloxane) 물드를 이용 단분자막을 전사하여 이루어진다. 이 방법은 μ CP(Micro Contact Printing) 기법으로^[2] 패턴 전사가 매우 빠르고 용액을 통하여 이루어지기 때문에 패턴 제작에 필요한 공정을 단순화 시키며 또한 비교적 큰 면적의 OTFT용 전극패턴의 제작이 가능하여 공정을 상업화 할 경우 패턴 제작비용 감소에 큰 효과가 있을 것으로 보인다. 그러나 μ CP은 패턴의 전사가 효율적으로 이루어지 않는다면 미처 표면 결합반응에 참여

배재대학교 나노고분자재료공학과(Department of Nano-Polymer Materials Engineering, Pai Chai University, Daejeon, 302-735)

[†]Corresponding author : skim@pcu.ac.kr
(Received : November 25, 2011, Revised : December 15, 2011,
Accepted : December 22, 2011)

하지 못한 자기조립 계면활성 분자들이나 과잉으로 전사되는 분자들이 서로 반응하여 단분자막 패턴의 박막 내에 결함을 만들게 되고 동시에 반응하지 않고 남은 분자들은 단분자막 위에 미세한 덩어리로 남게 될 가능성이 매우 클 것이다. 즉 제작되는 자기조립단분자막 패턴의 품질에 따라 전극 패턴 array의 품질이 좌우될 것이며 이러한 문제점을 해결하기 위한 시도로 자기조립단분자막 패턴의 제작 공정 중간에 SC1 (Standard Cleaning 1) 세척공정을 시도하였다. SC1 공정은 유기 오염물을 제거하는데 탁월한 효능을 가지므로^[3] 미처 전사되지 못한 자기조립계면활성제 분자들을 제거함과 동시에 전사 후에 자기조립단분자막의 네가티브 패턴에 필요한 OH- 그룹을 추가적으로 도입하여 후속 공정에서 도포하는 APS 자기조립단분자막의 효율적인 생성을 도와 고품질의 자기조립단분자막 제작을 도울 것이다. 이는 뒤따르는 산화촉매제의 선택적인 코팅 또한 가능케 하여 그 위에 전도성 고분자 전극박막이 선택적으로 성장될 것으로 기대된다.

2. 실험

2.1. 자기조립단분자막 패턴의 제작

자기조립단분자막 패턴의 제작은 alkylsilane (OTS)과 aminosilane (APS)을 이용하여 각각 μ CP와 dip-coating 방법의 연속공정을 사용함으로써 제작된다. μ CP을 이용한 패턴 전사를 위하여 유기박막트랜지스터의 소스, 드레인 모양의 PDMS 몰드를 제작한다. OTS 전사용액의 제작은 Hexane (10 ml)에 OTS (1 mol)을 첨가하여 μ CP에 필요한 전사용액을 만든다. 사용되는 기판은 실리콘 웨이퍼(1.5 cm×1.5 cm)이며 기판 표면은 Ethanol을 사용하여 세척하고 질소가스를 이용하여 건조한 후 다시 Ethanol을 이용하여 30분간 초음파세척을 실시한다. 초음파세척이 완료된 웨이퍼는 SC1 세척을 실시한다. SC1세척은 H₂O (60 ml) : HNO₃ (20 ml) 용액을 80°C에서 10분간 세척하고 DI water를 이용하여 표면을 씻어낸다. 그런 다음 바로 H₂O (50 ml) : NH₄OH (10 ml) : H₂O₂ (10 ml) 용액을 이용 80°C에서 5분간 세척하고 DI water 와 Ethanol을 이용하여 다시 표면을 씻어낸 다음 웨이퍼 표면의 수분 제거를 위해 70°C 진공오븐에서 30분간 건조를 한다. 건조가 완료된 웨이퍼를 이용하여 μ CP를 실시한다. μ CP은 습도가 60%로 조절된 챔버 내에 웨이퍼를 10분간 노출 시킨 후 OTS 전사용액을 PDMS 몰드에 도포하고 용매를 건조한 뒤 웨이퍼에 접촉시켜 30 초간 전사를 실시한다. 이후 다시 SC1 세척을 실시한다. 이때 SC1 세척을 실시

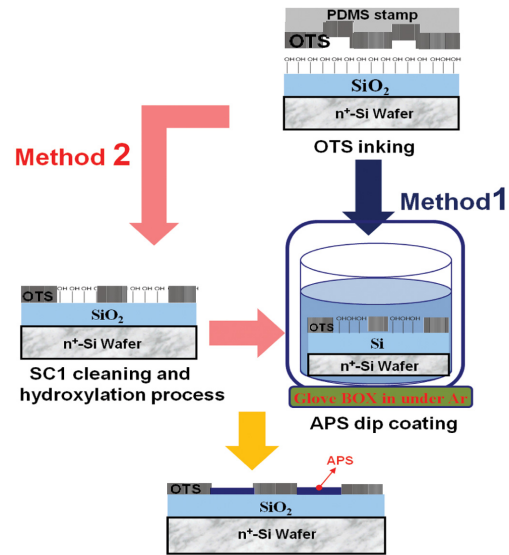


그림 1. 자기조립단분자막을 이용한 OTFT 전극 패턴 Array 제작 공정

Fig. 1. Fabrication process of OTFT electrode pattern array using SAMs

한 샘플 (Method 2)과 세척을 하지 않은 샘플 (Method 1)을 만들어 APS 자기조립단분자막을 제작한다. APS 자기조립단분자막은 수분이 엄격히 조절된 환경 (< 18%RH)에서 dip-coating 방법에 의해 제작되어지며 용액은 Toluene (60 ml)에 APS (120 μ l)를 넣어 제작하며 1시간동안 dip-coating을 한다. 이후 Toluene을 이용하여 mixed 자기조립단분자막이 형성된 웨이퍼를 세척하고 질소가스를 이용하여 건조를 실시한다. 이렇게 제작된 자기조립단분자막 패턴은 각각 친수성과 소수성 부분으로 나누어지며 이들 특성을 이용하여 중합에 필요한 산화촉매제 (FeCl₃ (3 wt%) in EtOH)를 도포한다. 자기조립단분자막 제작 과정은 그림1과 같다.

2.2 유기전극재료의 증착

용액공정을 통해 생성된 자기조립단분자막을 이용하여 유기전극 재료인 EDOT을 기상중합(Vapor Phase Polymerization)을 통하여 전극박막을 제작한다^[4]. 고분자전극의 제작은 산화촉매제를 자기조립단분자막 위에 Spin-coation 방법을 이용하여 도포한다. Oxidant 용액은 Ethanol (50 ml)에 FeCl₃ (1.5 g)를 넣어 제작되며 제작된 Oxidant 용액은 주사기를 이용하여 웨이퍼 위에 일정량 적용되고 2500 rpm에서 90 초간 도포된다. Oxidant를 도포한 즉시 EDOT 단량체 소스가 존재하

는 챔버 내로 이동시켜 3분간 기상중합법을 통해 유기 박막트랜지스터의 소스, 드레인 전극박막 array를 제작한다.

3. 결과 및 고찰

μ CP 방법을 이용한 OTS 자기조립단분자막의 전사는 그림 2와 같은 과정을 통해 이루어질 것으로 예상할 수 있다. 즉, 패턴의 전사가 효율 적으로 이루어지게 되면 그림 2(b)와 같이 완벽한 패턴막이 형성될 것이다. 하지만 OTS의 전사가 효율적으로 이루어지지 않는다면 그림 2(a)와 같이 OTS 분자들이 웨이퍼 표면과 미처 반응하지 못하고 분자들이 서로 반응하고 응집되어 OTS Aggregates를 형성하고 동시에 단분자막 표면과 네가티브 패턴 (SiO_2 표면) 위에 흡착되어 패턴 전체의 품질을 저하시키며 또한 막 내에 결함을 생성함으로써 후속공정에서 APS 자기조립 단분자막을 패턴모양대로 선택적으로 도포하지 못하게 되는 결과를 초래할 것이다. 이러한 문제로 인해 발생하는 결과를 최소화 하기 위해서는 무엇보다 μ CP 동안 OTS 패턴전사가 완벽하게 이루어지는 조건을 갖추는 것이 무엇보다 중요하다. 또한 이에 못지않게 중요한 점은 패턴 위에 흡착된 OTS aggregates를 제거하고 네가티브 패턴 위에 미처 형성되지 못한 -OH 작용기를 조밀하게 도입하여 매우 친수성/소수성이 명확히 대별되는 고품질 자기조립 단분자막 패턴을 제작하는 것이다. 이 목적을 위해 본 연구는 웨이퍼 세척공정에서 유/무기 불순물의 세정에 탁월하며 또한 -OH 작용기 형성에 용이한 SC1 용액을 이용하였다. 즉, μ CP 직후에 SC1 세척공정을 도입하여 패턴 위에 흡착된 aggregates를

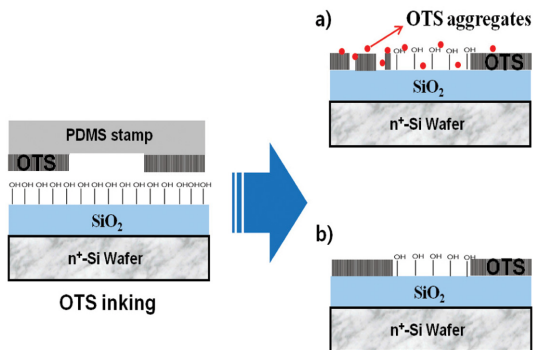


그림 2. μ CP 동안 자기조립분자들의 패턴전사 중 발생 가능한 OTS aggregates에 의한 패턴 오염
Fig. 2. Pattern contamination by OTS aggregates may occur during molecular transfer of μ CP

제거함과 동시에 네가티브 패턴영역에 -OH 작용기의 추가적인 형성을 도모하였다. 그림 3은 제작된 패턴의 광학현미경 이미지이다. 그림 3의 (a)는 자기조립계면활성제를 이용하여 패턴을 제작할 때 SC1세척공정을 거치지 않은 (Method 1) 패턴이다. 이 이미지는 OTS 단분자막 전반에 걸쳐 PEDOT이 드문드문 성장한 모습 (white spot)을 보여주고 있다. 이는 미처 막 형성 시 전사되지 못한 OTS 분자나 과잉으로 전사된 분자들에 의해 형성된 aggregates에 FeCl_3 산화촉매제 용액이 묻어남으로써 후속 PEDOT박막 성장 시 동반 형성된 것으로 보인다. 또한 트랜지스터의 Source, Drain 전극영역에 PEDOT박막은 매우 많은 기공이 존재하며 전혀 결정성장을 보이지 않는다. (unpublished result) 이는 μ CP 공정 동안에 네가티브 패턴영역이 오염되었거나 충분한 -OH 작용기가 형성되지 않아서 뒤이어 형성된 APS 막이 아민기가 조밀하게 도포된 단분자막을 효율적으로 형성하지 못한데 기인한다. 반면에 그림 3(b)의 경우는 μ CP 공정 직후 SC1세척을 거쳐 제작된 단분자막 패턴 위에 성장한 PEDOT 소스/드레인 전극 array이다. 이 이미지가 보여주는 바와 같이 PEDOT박막이 매우 선택적으로 깨끗하게 성장하였다. 이는 SC1 세척공정이 패턴 위에 존재할지 모르는 오염물들을 상당히 효율적으로 제거하고 있다는 점을 강력히 시사한다. 또한 뒤이어 성장한 APS 막도 상당히 조밀한 단분자막을 형성하여 매우 뚜렷하고 선택성 있게 성장한 PEDOT박막이 이를 강력히 뒷받침하고 있다.

이처럼 자기조립단분자막 패턴의 제작 중 SC1 세척

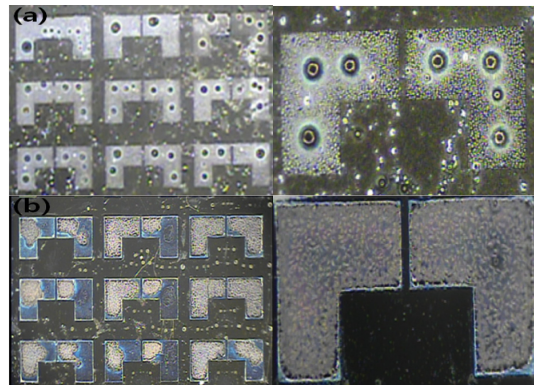


그림 3. OTFT의 소스/드레인 패턴 광학현미경 이미지로 OTS 전사 후 (a) SC1 세척을 하지 않은 샘플 (b) SC1 세척을 거쳐 제작된 OTFT 패턴

Fig. 3. Optical microscopic images of source/drain pattern of OTFT, PEDOT pattern (a) without and (b) with SC1 treatment just after OTS inking

공정의 도입을 통해 매우 깨끗하고 소수성/친수성이 명확히 대별되는 즉, 단분자막 패턴의 결합이 최소화된 OTFT 전극 패턴 array 제작이 가능하였다.

4. 결 론

SC1용액공정의 도입과 수분이 엄격히 조절된 조건에서 제작된 OTS와 APS가 혼재하는 자기조립 단분자막 패턴은 매우 뛰어난 선택성 및 재현성을 가진 OTFT용 PEDOT 전극 array의 제작을 가능하게 하였다. 이것은 최적의 μ CP 조건에서 제작된 OTS 단분자막과 SC1 용액의 효율적인 세척이 매우 중요함을 보여준다. 특히, SC1 세척이 단순히 유기 오염물의 제거만을 위한 것이 아니라 웨이퍼 표면에 -OH 그룹을 도입하여 자기조립단분자막의 생성을 촉진 할 뿐만 아니라 반응하지 못한 자기조립 계면활성제 내지는 오염물을 제거하여 고품질의 자기조립단분자막 패턴제작을 가능케 하였고, 이로 인해 양질의 PEDOT박막이 뚜렷하게 선택적인 성장을 가능하도록 하였다. 그러므로 본 연구는 SC1 세척공정을 도입하여 제작된 고품질의 자기조립단분자막 패턴이 효과적으로 OTFT 전극 array 제작에 적용 가능함을 입증하였다.

현재 더욱 더 결합이 최소화된 고품질 자기조립단분자막 패턴 제작공정과 이를 적용한 고분자전극 array를 개발 중이며 이 공정을 적용한 고성능 고신뢰도 OTFT Array 제작이 가까운 장래에 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2011년 중소기업청 산학연 공동기술개발 사업 (00046755-4)의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] J. H. Schon, A. Dodadapur, Z. BaO, Ch. Kloc, O. Schenker, and B. Batlogg, "Gate-induced superconductivity in a solution-processed organic polymer film", *Nature*, vol, 401, pp. 189-192, 2001.
- [2] M. H. Park, Y. J. Jang, H. M. Sung-Suh, M. and M, Sung, "Selective Atomic Layer Deposition of Titanium Oxide on Patterned Self-Assembled Monolayers Formed by Microcontact Printing", *Langmuir*, Vol. 20, pp. 2257-2260, 2004.
- [3] F. Tardif, I. Constant, T. Lardin, O. Demolliens, M. Fayolle, Y. Gobil, and J. Palleau "Cleaning after silicon oxide CMP", *Microelectronic Engineering*, Vol. 37, pp. 285-291, 1997.
- [4] S. Kim, I. Pang, and J. Lee, "Aminosilane SAM-Assisted Patterning of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanofilm Robustly Adhered to SiO₂ Substrate", *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 28, p. 1574-1580, 2007.