

플라즈마 표면처리에 따른 유기트랜지스터 특성

이봉주*

Polymer thin film organic transistor characteristics with plasma treatment of interlayers

Boong-Joo Lee*

요 약

본 논문에서는 플라즈마 중합법에 의해 유기절연막을 제작 후 이를 이용한 유기박막트랜지스터의 특성향상을 위해 반도체박막의 표면처리를 하였다. 그 결과 반도체층의 O₂ 플라즈마를 활용하여 30 [sec] 동안 표면처리 시 박막의 표면에너지는 38 mJ/m² 값에서 72 mJ/m² 값으로 증가되었으며, 이에 따른 유기트랜지스터의 이동도는 평균값 기준하여 29% 증가된 0.057 cm²V⁻¹s⁻¹의 값으로 증가된 값을 얻을 수 있었다. 이로부터 반도체박막 표면개질에 의한 유기트랜지스터의 이동도 특성향상이 가능함을 알았다.

ABSTRACT

In this paper, we fabricated insulator thin films by plasma polymerization method for organic thin film transistor's insulator layer. For improving the electrical characteristics of organic transistor, we treated the semiconductor thin film with O₂ plasma. As results, the surface energy of organic transistor was increased from 38 mJ/m² to 72 mJ/m² and the mobility of organic transistor was increased 0.057 cm²V⁻¹s⁻¹, that is increased 29% average ratio. Therefore, we have known that organic transistor's mobility can improve with plasma treatment of semiconductor thin film's surface.

키워드

Plasma Polymerization Method, OTFT(organic thin film transistor), Plasma Treatment
플라즈마 중합법, 유기박막 트랜지스터, 플라즈마 처리

1. 서 론

최근 정보산업의 발달과 함께 기억소자의 개발이 요구되어 현재 초고집적화 시대에 있다. 전자부품의 핵심인 반도체 시장의 빠른 발전은 휴대성을 위한 소형화, 경량화, 고정밀성의 새로운 기술을 위한 유연성이 대두되고 있다. 간편한 공정과 저가격, 대면적화와 유연성까지 많은 가능성을 가진 유기 재료에 대한 중요성이 증대되고 있고 유기 전자 소자의 장점인 flexible device의 제작에 대한 연구가 활발히 진행되

고 있다[1-2]. 특히 재료적인 측면을 고려할 때, 저비용 대량생산측면에서 유기물재료에 대한 관심이 집중되고 있는 시점이다[3-4].

트랜지스터중 무기박막 트랜지스터는 단위소자로 역할과 특성은 만족하지만, 고온공정, 고가, 유연성 문제 등으로 유기트랜지스터의 연구의 필요성이 증대되고 있다. 그러나, 유기전자소자는 일반적으로 습식방식에 의해 연구되어지고 있지만, 향후 유기소자의 전기적특성 향상 및 제조공정개발 및 제어를 고려할 때, 건식법의 중요성이 요구되어지고 있다[11]. 건식공정

* 교신저자(corresponding author) : 남서울대학교 전자공학과 (bjlee@nsu.ac.kr)

접수일자 : 2013. 04. 08

심사(수정)일자 : 2013. 05. 20

게재확정일자 : 2013. 06. 20

중 플라즈마 중합기법은 통상적인 화학적 중합법에 의한 박막과 비교하여 내열성, 내마모성 및 내약품성 등 우수한 특성을 가지고 있어, 관심이 집중되는 분야이다. 플라즈마 중합법은 글로우 방전 하에서 이온, 원자, 라디칼 활성화된 여기 분자 등 활성종의 생성과정과 이들 활성종의 중합반응이 매우 복잡하고 동일한 중합장치를 이용해도 반응기내의 압력, 모노머 유량 및 방전 전류의 크기에 따라 중합 막의 형태와 분자구조가 달라지기 때문에 분자 구조나 고체 구성에 밀접한 관계를 가진 유전 특성의 해석에 대하여는 아직 불명확한 점이 많이 남아 화학적 증착방법 중에서도 어려운 공정으로 분류되고 있다[5-9]. 유기트랜지스터 특성은 주로 유기 박막의 결정도가 가장 중요하게 좌우된다. 결정도는 유기박막의 성장공정과 유기박막이 성장될 게이트 절연층의 표면상태에 큰 영향을 받기 때문에 박막 성장공정, 구조변화 및 표면상태의 최적화에 연구가 집중되고 있다[9]. 이 중에서도 표면상태에 대한 연구동향을 보면 산소 플라즈마를 이용하여 표면처리는 하는 경우 계면에서 산소원자 증가, 계면의 이온농도의 감소, 오염된 탄소원자 감소등의 연구결과가 보이고 있다[10]. 박막의 표면처리시 계면에서의 표면에너지의 변화가 일어나고 이에 대한 소자의 특성이 변화하는 것을 알수 있다.

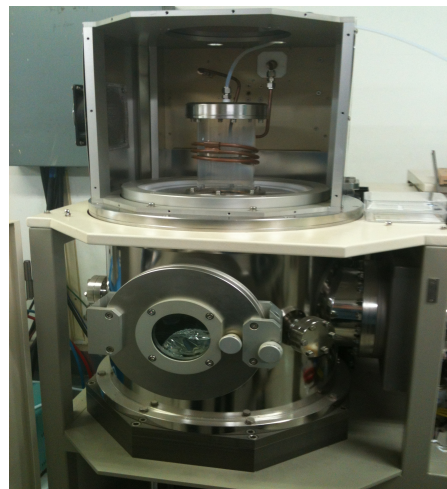
본 연구에서는 플라즈마중합법에 의해 제작된 유기 절연막을 활용한 유기트랜지스터의 반도체층의 표면처리를 통한 물성적 특성 및 전기적 특성을 파악하고자 한다. 이로부터 계면특성변화에 따른 유기트랜지스터의 이동도 향상을 위한 연구에 도움을 주고자 한다.

II. 실험방법

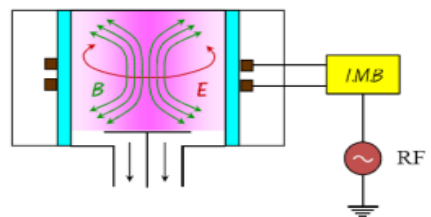
2.1 유기절연박막 형성 및 표면처리를 위한 ICP 용 플라즈마 형성 시스템

플라즈마 중합을 통한 절연막 생성과 반도체층의 플라즈마 표면처리를 위해 사용되어진 진공장비는 그림 1에 나타내었다[9]. 플라즈마를 발생시키는 전원은 유도결합형 플라즈마를 활용하였다. 유도결합형 플라즈마의 경우 일반적으로 고주파의 자기계성분이 플라즈마 내의 전자의 운동에 영향을 이를 통해 전자의 가속이 이루어지는 형태이며, 고밀도 플라즈마의 발생

으로 여기된 이온화 가스가 많고 성막을 저온에서 할 수 있는 특징을 가지고 있다. 안정적 플라즈마 형성을 위해 플라즈마 인덕터 코일은 몇가지 형태로 제작하여 안정적 플라즈마 형성을 위한 코일의 구조를 개발하였다. 그 결과 본 장비의 최적 인덕터 코일의 전체 길이는 1m 이내로 2-turn형식을 선택하여 플라즈마 매칭을 하여 최적화 시켰다. 진공시스템은 초기 base 압력을 10^{-7} torr유지시킨 후 유량조절기(MFC)을 이용하여 최적의 공정압력에서 절연박막을 제조하였고, 반도체층의 표면처리를 하였다.



(a) 플라즈마 형성 챔버
(a) Chamber of plasma formation



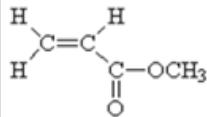
(b) ICP-플라즈마 형성 개략도
(b) Schematic diagram of ICP-plasma

그림 1. 유기절연막 형성 및 플라즈마 표면처리를 위한 유도결합형 플라즈마 중합장치
Fig. 1 ICP-plasma polymerization equipment (ATS ICP-5SA ; A-tech system co.)

플라즈마 중합박막 제작시 가장 중요한 사항은 단량체의 제어이다. 단량체의 경우 액체에서 기체로 되

는 기화성 단량체를 활용하여 반응조에 주입하며, 반응조 내부의 플라즈마 형성에 따른 중합이 되는 방식을 주요 개념으로 하여 실험을 진행하였다. 기화성 단량체의 기화량 제어가 가장 중요한 공정 변수가 되기에 본 연구를 위해 circulator 및 bubbler설계를 통한 기화량을 최대한 안정되게 공급하고자 했고, 사용되어진 모노머는 표 1에 타내었다.

표 1. 모노머 사양
Table 1. Monomer specifications

Monomer	molecular structure	M.P	B.P
MMA (methyl methacrylate)		-48°C	138°C

반도체 박막의 표면처리를 위해서는 기존의 PECVD장비에서 모노머의 형성을 위한 정량시스템을 제외하고 기존의 CVD장비에서 O₂가스의 제어를 통한 안정적 플라즈마 형성후 이를 이용한 표면처리를 행하였다.

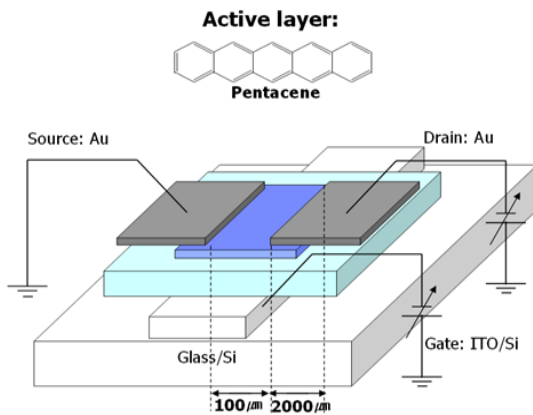


그림 2. 유기 트랜지스터의 구조
Fig. 2 Structure of organic transistor

본 연구에서는 반도체층의 플라즈마 처리에 따른 물성적 전기적 특성을 보고자 한다. 일반적으로 유기 전자 트랜지스터의 소스와 드레인의 전극은 Au를 사용하는데, 이것은 Au의 일함수(5.1 eV)와 펜탄센의

HOMO 준위(5.2 eV)가 유사하여 사용되고 있다. 하지만 표면처리에 따른 반도체층과 상부전극의 표면에너지 변화에 따른 유기트랜지스터의 전기적 특성에 대한 연구가 필요할 것으로 생각되어 그림 2와 같은 구조의 트랜지스터에 대해 연구하였다.

III. 실험결과

3.1 플라즈마 표면처리에 따른 표면에너지 특성

일반적인 계면특성 변화를 위해 플라즈마 처리는 많이 활용되고 있는 기술중에 하나이다. 본 연구에서는 O₂에 따른 플라즈마 표면처리에 따른 계면특성을 알아보려 한다. 이를 위해 먼저 플라즈마처리에 따른 물성특성을 알아보기 위해 접촉각을 측정하였다.

접촉각의 개념은 그림 3에 나타내었고, 접촉각을 활용한 표면에너지를 구하기 위해서는 식(1) Young 방정식과 식(2) Owen-Wendt 모델을 활용한 방법이 가장 널리 활용되어진다. 즉, 표면에너지는 아래와 같은 방법으로 구할 수 있다.

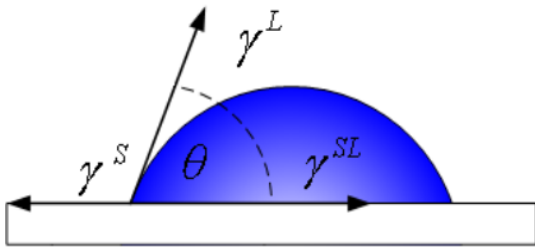
$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{sv} \tag{1}$$

$$\gamma_{sv} = \gamma_s + \gamma_{LV} - 2 \left[(\gamma_s^d)^{0.5} \times (\gamma_{LV}^d)^{0.5} + (\gamma_s^p)^{0.5} \times (\gamma_{LV}^p)^{0.5} \right] \tag{2}$$

식(2)에 식(1)을 대입하면,

$$\gamma_{LV} (1 + \cos\theta) = 2 \left[(\gamma_s^d)^{0.5} \times (\gamma_L^d)^{0.5} + (\gamma_s^p)^{0.5} \times (\gamma_L^p)^{0.5} \right] \tag{3}$$

여기서 첨자 d의 의미 고체와 액체사이의 쌍극자-쌍극자, 쌍극자-유도쌍극자, 수소결합등의 분산(비극성)성분이며, 첨자 a는 극성 성분과의 관계를 의미한다. γ_L^d, γ_L^p 는 DI water와 요오드용액(CH₂I₂)에 따른 접촉각을 측정하여 식(3)에 대입하면 표면에너지를 구할수 있다. 이때 알려진 DI water의 특성값은 $\gamma_L^d = 51$ dynes/cm, $\gamma_L^p = 21.8$ dynes/cm이고, 요오드용액의 특성값은 $\gamma_L^d = 1.3$ dynes/cm, $\gamma_L^p = 49.5$ dynes/cm 이다. 각각의 접촉각(γ_s^d, γ_s^p)을 측정하여 식(3)에 대입하면 표면에너지를 구할수 있다.



(θ : Contact angle , γ_s : solid surface free energy, γ_L : Liquide surface energy, γ_{sl} : solide/Liquid interfacial free energy)

그림 3. 접촉각 개념

Fig. 3 Concept of contact angle

각각의 접촉각 측정은 5회 측정후 그 평균값을 사용하여 측정한 결과로, O₂플라즈마 처리시간은 0, 30, 120 sec 처리함에 따라 DI water를 사용하는 경우 그

림 4와 같이 접촉각은 87, 15, 12°도 감소하는 경향을 보이며, 요오드 용액을 사용하는 경우 47, 54, 45°로 크게 변화되지 않는 접촉각 특성을 볼 수 있었다. 이 결과값을 식(3)에 대입하는 경우 표면에너지를 구할 수 있는데, 그림 5는 그 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼수 있듯이 전반적으로 플라즈마 처리를 함에 따라 반도체박막의 표면에너지는 증가되는 경향을 보이고, 플라즈마 처리시 30 sec의 결과값이나 120 sec의 결과값은 거의 비슷한 것을 알수 있다. 플라즈마 처리에 다른 표면에너지가 상승하는 것을 알수 있으며, O₂플라즈마를 30 sec 처리시 표면에너지는 72 mJ/m²값을 얻을수 있었다. 그림에서 볼 수 있듯이, pentacene의 O₂ 플라즈마 처리에 따른 표면에너지는 30sec부터 급격한 표면에너지 상승하는 것을 볼수 있다. 더 낮은 시간은 실제 플라즈마 공정에 있어서, 의미가 없기에 30sec보다 작은 경우는 실험을 행하지 않았다.

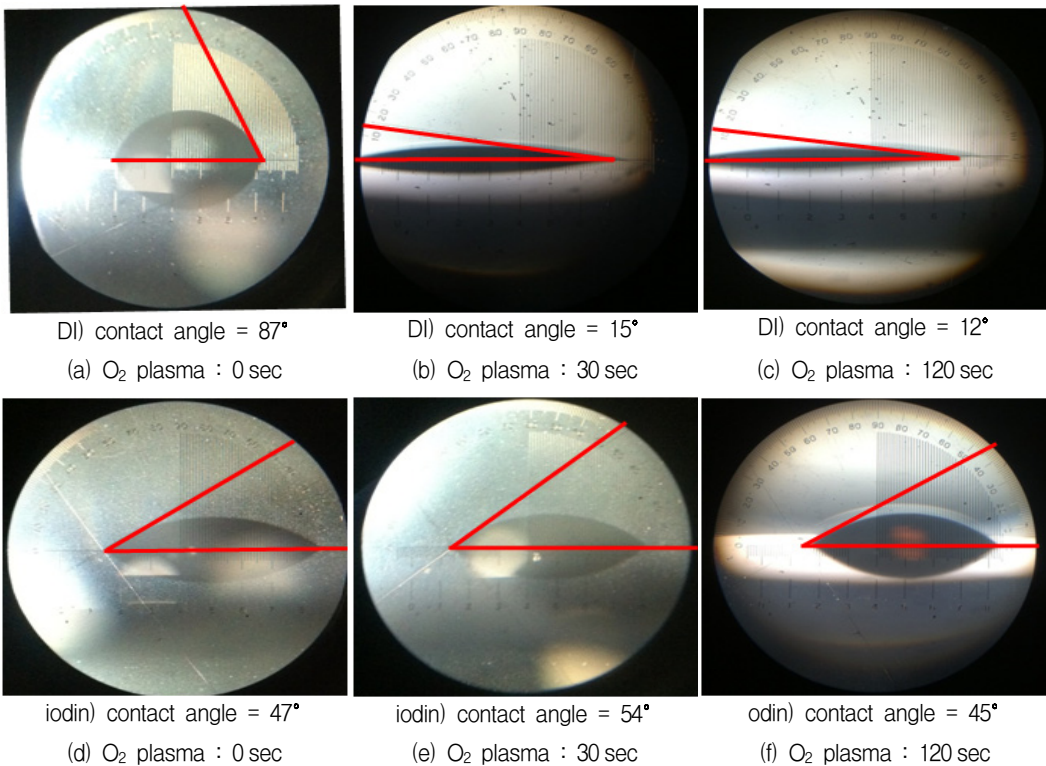


그림 4. 반도체박막의 O₂ 플라즈마 처리에 다른 접촉각 특성

Fig. 4 Contact angle with O₂ plasma treatment of semiconductor thin film

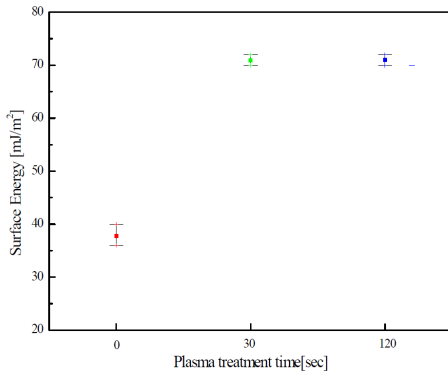


그림 5. 플라즈마 처리에 따른 표면에너지
Fig. 5 Surface energy with plasma treatment

3.2 유기트랜지스터의 전기적 특성[9]

유기 트랜지스터의 전기적 특성을 알아보기 위하여 소자의 전달특성과 출력특성을 각각의 조건에서 제작된 유기트랜지스터의 특성을 평가하였다.

유기트랜지스터의 반도체 막인 펜타센은 p형 반도체 특성을 가지고 다수캐리어는 정공이 되고, 유기박막트랜지스터는 측정모드에서 동작하기 때문에 소스전극을 공통전극으로 하고 게이트 전극과 드레인 전극에 음의 전압을 인가하여 전기적 특성을 가하여 측정하였다. 트랜지스터의 출력 및 전달특성을 고려하여 I-V측정을 한 결과 on/off특성 및 문턱전압 특성의 경우 반도체층의 플라즈마 처리에 따른 특성변화가 오차범위내의 큰 변화값을 보이지 않았지만, 이동도의 특성은 플라즈마 처리시간에 따른 상승하는 경향을 볼 수 있었다.

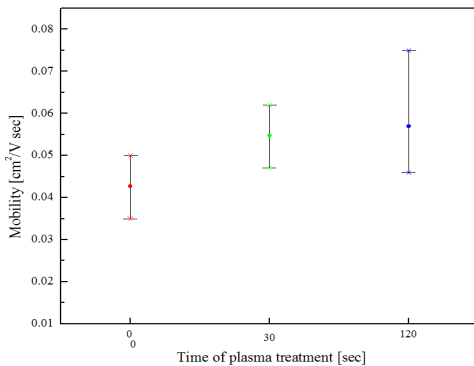
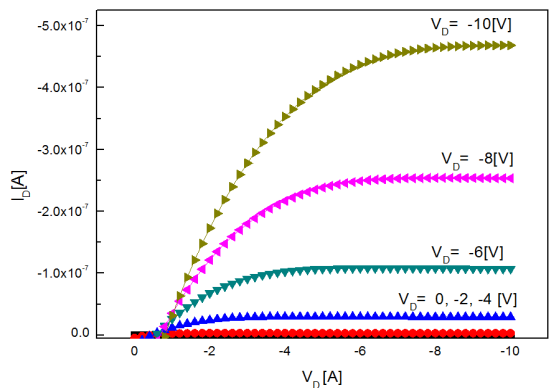


그림 6. O₂ 플라즈마 처리시간에 따른 유기트랜지스터의 이동도

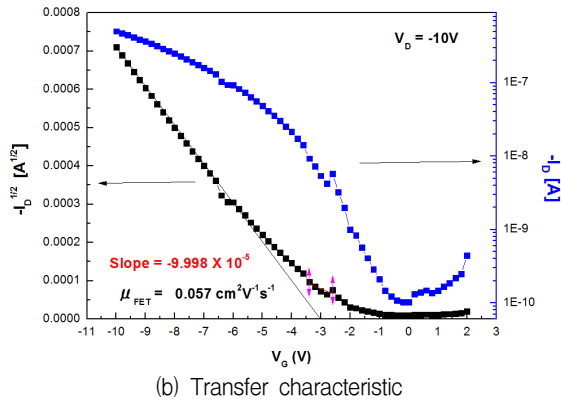
Fig. 6 Mobility of organic transistor with O₂ plasma treatment times

그 결과 얻어진 값에서 이동도에 대한 것을 그림 6에 나타내었다. O₂플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 평균적으로 이동도는 증가하는 경향을 보이고 있으며, 특히 플라즈마 처리를 30 sec 동안 하는 경우 0.057 cm²V⁻¹s⁻¹을 보였고 플라즈마 시간이 증가함에 경향은 증가하나 평균값은 비슷한 결과를 보였다. 이는 플라즈마 표면 처리시간이 증가함에 따라 표면에너지가 증가하고 이동도도 증가하는 현상을 보였다. 이때, 표면처리시간이 너무 길면, 플라즈마에 의한 반도체 박막 표면의 에칭현상이 일어나기에 전반적인 이동도 특성의 산포가 증가하는 결과를 보이는 것으로 생각된다. 즉, 반도체 박막의 플라즈마에 의한 계면처리시 너무 긴시간 동안 표면처리를 하는 경우, 표면에너지는 증가할 수 있으나, 이동도에는 불안정한 특성을 보일수도 있다고 생각되어진다. 이러한 이유로 본 연구에서는 최적의 플라즈마 표면 처리시간은 30 sec를 기준하여 최적의 조건을 설정하였다.

그림 7은 최적의 플라즈마 처리시간이 30 sec로 설정하여 제작된 유기트랜지스터 소자의 전달특성과 출력특성의 결과인 유기트랜지스터 특성을 본 결과이다. 그림에서 보듯이 전형적인 게이트전압증가에 따른 출력특성이 보이며, 이때 트랜지스터 전달특성을 파악한 결과 0.057 cm²V⁻¹s⁻¹, 문턱전압은 -3 V의 특성값을 얻을 수 있었다.



(a) Output characteristic



(b) Transfer characteristic
 그림 7. 플라즈마 처리된 반도체 박막의 유기트랜지스터 특성

Fig. 7 Organic transistor characteristics with plasma treatment of semiconductor layer

VI. 결론

건식공정중 플라즈마 증합법을 이용하여 제작된 절연막을 활용하여 유기트랜지스터를 제작하였고, 반도체 박막의 O₂ 플라즈마 처리시간에 따른 유기트랜지스터의 특성을 파악한 결과, O₂플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 평균적으로 이동도는 증가하는 경향을 보이고 있으며, 특히 플라즈마 처리를 30 sec 동안 하는 경우 이동도는 평균값 기준하여 29%증가된 0.057 cm²V⁻¹s⁻¹을 보였고 플라즈마 시간이 증가함에 경향은 증가하나 평균값은 비슷한 결과를 보였다. 이는 플라즈마 표면 처리시간이 증가함에 따라 표면에너지가 증가하여 이동도가 증가하는 것으로 생각되나, 표면처리시간이 증가되면, 플라즈마에 의한 표면의 에칭현상이 일어나기에 전반적인 이동도 특성의 산포가 증가하는 결과를 보이는 것으로 생각된다. 이 결과로부터 향후 유기트랜지스터의 이동도 향상을 위한 전극, 절연막등의 계면의 표면처리 영향도에 대한 연구를 지속적으로 진행할 예정이다.

감사의 글

이 논문은 남서울대학교 연구비 지원에 의하여 연구되었음

참고 문헌

- [1] Pavan, P., Bez. R, Olivo, P, Zanoni, E, "Flash memory cells an overview", Proceedings of the IEEE, Vol. 85, Issue: 8, pp. 1248-1271, 1997.
- [2] Hanafi, H.I, Tiwari, S, Khan, I, "Fast and long retention-time nano-crystal memory", Electron devices, Vol. 43, Issue: 9, pp. 1553-1558, IEEE Transactions on. Sep 1996.
- [3] H. Y. Choi, S. H. Kim, J. Jang, "Self-Organized Organic Thin-Film Transistors on Plastic", Advanced materials, Vol. 16, pp. 732-736, 2004.
- [4] C. Zhang, J. Wyatt, D.H, "Carbon dioxide sorption in conventional and plasma polymerized methyl methacrylate thin films", Polymer, Vol. 45, pp. 7665 - 7671, 2004.
- [5] S. Morita, J. Tamano, S. Hattori, M. Ieda, "Plasma polymerized methyl-methacrylate as an electron-beam resist", J. Appl. Phys. Vol. 51, pp. 3938-3941, 1980.
- [6] B-J Lee, "Electrical characteristic of PMMA thin film by plasma polymerization method" The Journal of The Korea Institute of Electronics Communication Sciences, Vol. 6, No. 5, pp. 697-702, 2011.
- [7] Se-hyun Lee, Boong-Joo Lee, Young-taek Lim, Jae-Sung Lim, Sunwoo Lee, Shizuyasu Ochiai, Jun-Sin Yi and Paik-kyun Shin, "Process condition considered preparation and characterization of plasma polymerized methacrylate thin films for organic thin film transistor application", Japanese journal of applied physics, Vol. 51, Issue 2, pp. 021602-1 -21602-7, 2012.
- [8] Y. Vickie Pan, Ernesto Z. Barrios, Denice D. Denton, "In situ FTIR investigation of MMA plasmas, plasma-polymerized films, and reaction mechanism", Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Vol. 36, pp. 587 - 602, 1998.
- [9] B-J Lee, "Organic Transistor Characteristics with Electrode Structures", The Journal of The Korea Institute of Electronics Communication Sciences, Vol. 8, No. 1, pp. 93-98, 2012.
- [10] C. C. Wu, C. I. Wu, J. c. Strurm, and A. Kahn, "Surface Modification of Indium Tin Oxide by Plasma Treatment: An Effective

Method to Improve The Efficiency, Brightness, and Reliability of Organic Light Emitting Device", Appl. Phys. Lett., Vol. 70, Issue 3, pp. 1348-1350, 1997.

- [11] B-J Lee, "Reason of water defection about polymer humidity sensor", The Journal of The Korea Institute of Electronics Communication Sciences, Vol. 6, No. 1, pp. 43-48, 2010.

저자 소개



이봉주(Boong-Joo Lee)

1996년 인하대학교 전기공학과 졸업(공학사)

1998년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사)

2003년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사)

2004년~2007년 LG전자 디지털디스플레이연구소

2007년 남서울대학교 전자공학과 교수

※ 관심분야 : 유기소자(트랜지스터, 메모리), 태양전지, 발광소자(OLED, LED), 조명, 디스플레이