

유기박막트랜지스터 응용을 위해 플라즈마 중합된 Styrene 게이트 절연박막

황명환^a · 손영도^a · 우인성^a · 바산바트호약^a · 임재성^b · 신백균^{b*}

^a인천대학교 안전공학과, 인천 406-772

^b인하대학교 전기공학부, 인천 402-751

(2011년 5월 20일 받음, 2011년 8월 26일 수정, 2011년 8월 27일 확정)

ITO가 코팅된 유리 기판 위에 플라즈마 중합법으로 styrene 고분자 박막을 제작하고 상부 전극을 진공 열증착법으로 제작된 Au 박막으로 한 MIM (metal-insulator-metal) 소자를 제작하였다. 또한, 플라즈마 중합된 styrene 고분자 박막을 유기 절연박막으로 하고 진공열증착법으로 pentacene 유기반도체 박막을 제작하여 유기 MIS (metal-insulator-semiconductor) 소자를 제작하였다. 플라즈마 중합법으로 제작된 styrene (ppS; plasma polymerized styrene) 고분자 박막은 styrene 단량체 (모노머) 고유의 특성을 유지하면서 고분자 박막을 형성함을 확인하였으며, 통상적인 중합법으로 제작된 고분자 박막 대비 $k=3.7$ 의 높은 유전상수 값을 보였다. MIM 및 MIS 소자의 I-V 및 C-V 측정을 통하여 ppS 고분자 박막은 전계강도 1 MVcm^{-1} 에서 전류밀도 $1 \times 10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$ 수준의 낮은 누설전류를 보이고 히스테리시스가 거의 없는 우수한 절연체 박막임이 판명되었다. 결과적으로 유기박막 트랜지스터 및 유기 메모리 등 플렉서블 유기전자소자용 절연체 박막으로의 응용이 기대된다.

주제어 : 플라즈마 중합 styrene, 유기 MIS-커패시터, 유기 MIM-소자, 유기박막 트랜지스터

I. 서론

유기전자소자는 저온 공정이 가능하므로 기존에 사용되고 있는 유리 혹은 실리콘 기판이 아닌 가볍고 투명하며 유연한 플라스틱 기판으로 제작이 가능하다. 또한 반도체 활성층 제작 방법도 기존의 반도체 장비로 가능하며, 최근 인쇄방식으로 이용되는 용액 캐스팅, 잉크젯 프린팅 및 스텝 프 기술을 적용하여 소자를 제작할 수 있다. 가볍고 유연한 전자소자를 저가로 생산하는 것을 가능하게 할 것이고, 나아가 스마트 카드, RFID (Radio frequency identification) tag 같은 분야에 저가의 집적회로도 제공 할 것이다. 이러한 유연한 소자를 구현하기 위해서는 적합한 유기 절연체를 찾고, 안정성이 다소 떨어지는 활성체를 대신할 신 반도체 물질을 찾는 것이 큰 이슈이다. 먼저 유기 절연막에 요구되는 특성으로는 전기적으로 우수한 절연특성, high/low-k의 유전특성, 초박막 유기 박막의 제조, 공정상에 노출되는 화학물질에 안정한 내화학성, 플렉서블 기판에서 소자를 제작하기 위한 낮은 공정 온도 및 소자의 전기적 특성을 향상시키기 위하여 유기 반도체와 전도체와의 우수한

계면특성과 표면 향상이 요구되며, 이러한 요구조건을 만족할 유기전자소자의 고기능성 절연체 박막제조가 필연적이다 [1,2].

새로운 유기재료 중합법으로 떠오르는 플라즈마 중합 기법(plasma polymerization, plasma enhanced chemical vapor deposition)은 통상적인 화학적 중합법에 의한 박막과 비교하여 내열성, 내마모성 및 내약품성 등 우수한 특성을 가지고 있어 층간 절연막, 반도체 소자의 보호막, 고분자 특수코팅 소재 등 기능성 박막 응용 개발에 관심이 집중되는 분야이다. 플라즈마 중합은 유기 및 유기 금속의 가스 상태 모노머들이 플라즈마 방전 상태에서 기판 표면에 가교밀도가 매우 높은 박막형태로 합성되는 것을 말한다. 플라즈마 상태에 주입되는 단량체 분자들은 대부분의 경우, 플라즈마 에너지에 의해 활성화 입자 상태로 존재하며 주입 단량체의 부분적인 화학적 구조만 보존되고 강력한 가교(cross link)결합특성과 불규칙적인 구조를 가지게 된다. 플라즈마 고분자의 구조 및 물성은 압력, 모노머 유량, 모노머 종류, 기판 온도, 방전 전압/방식 및 바이어스 전압 등의 플라즈마 공정 인자에 의해서 정밀조절이 가능하며

* [전자우편] shinsensor@inha.ac.kr

여러 가지 변수로 제조할 수 있다. 그러나 플라즈마 중합법은 글로우 방전 하에서 이온, 원자, 라디칼 활성화된 여기 분자 등 활성종의 생성과정과 이들 활성 층의 중합반응이 매우 복잡하고 동일한 중합장치를 이용해도 반응기내의 압력, 모노머 유량 및 방전 전류의 크기에 따라 중합 막의 형태와 분자구조가 달라지기 때문에 특히 분자 구조나 고체 구성에 밀접한 관계를 가진 유전 특성의 기구해석에 대하여는 아직 불명확한 점이 많이 남아있다 [3-5].

본 연구에서는 플라즈마 고분자를 게이트 절연체로 사용하여 소자를 제작하고 성능을 확인해 보고자 하였다. 유기 박막 트랜지스터 및 유기 메모리의 동작특성에 가장 기본이 되는 MIM (metal-insulator-metal) 소자와 pentacene을 활성층으로 사용하는 MIS (metal-insulator-semiconductor) 소자를 제작하였고, 각 소자의 전기적 특성을 확인함으로써 플라즈마 고분자의 유기전자소자 응용을 위한 가능성을 확인하였다.

II. 실험방법

12Ω/□의 면 저항을 가진 ITO 코팅된 유리기판 표면을 acetone, ethanol, decorex, DI water 순서로 각각 10분씩 초음파 세척하였고, 세척한 ITO 기판은 진공 챔버로 이동되었다. ITO 기판의 플라즈마 표면처리와 버퍼층의 플라즈마 중합은 한 장비로 수행되었다. 장비의 전체적인 개략도는 참고문헌에 나타내었다 [6]. 플라즈마를 발생시키는 전원으로는 13.56 MHz의 RF 플라즈마 발생기(RF Plasma Generator; AUTO ELEC. ST-500, 600 W)를 사용하였고, 임피던스 매칭을 위해서 매칭 박스(Matching Box; AUTO ELEC., Load Coupler LC-1000)를 설치하였으며, 방전부에 공급되는 전력을 측정하기 위해서 RF 방전전력계(RF Power Meter; Collins 30K-3)를 연결하였다. 진공도 검출은 진공게이지(Pirani Gauge; Okano Model PG-1S 23593, 10~10⁻³ torr)를 사용하였다. 그리고 요구되는 진공도를 확보 및 로터리 펌프의 오염 방지를 위해서 액체질소를 사용하는 콜드트랩(Cold Trap)을 설치하였다. 가스의 유입은 방전관 내부로 캐리어 가스가 유입될 수 있도록 하고, 반응기 안으로 모노머 가스가 유입될 수 있도록 하기 위해 두 개의 가스공급원을 각각 설치하였으며, 유량조절장치(Mass Flow Controller; Tylan, FC-280)를 사용하여 아

르곤 캐리어가스 유량을 조절하여 방전관으로 유입되도록 하였다. 또한 증착효율을 향상하기 위해 기판 self-bias를 제거 목적으로 기판거치대에 RF bias를 인가하였다. 제작된 ppS 박막을 핫플레이트로 100°C로 5분간 베이킹 하였다. 후속 공정으로 활성층 물질로서 대표적인 p-type 유기 반도체 pentacene을 사용하였고, 쇼트키 배리어를 고려해서 source/drain 전극으로는 5.1 eV의 일함수를 가지는 Au (gold)를 사용하여 소자를 제작하였다. 활성층 물질로서 잘 알려진 pentacene은 두께센서를 사용하여 1 Å/s의 증착 속도로 약 60 nm 두께로 열증착하였고, Au는 100 nm 두께로 2×2 mm²의 크기로 소자를 제작하였다.

전류-전압 측정장비로 Source Measurement Unit (SMU : Keithley, Model 2400 및 236)을 사용하였고, 정전용량-전압 측정장비로 Keithley 590 C-V Analyzer를 사용하였다. 측정시스템 구성은 PC와 LabVIEW 프로그램을 이용하여 GPIB 인터페이스를 통해 측정장치의 제어로 성공적으로 데이터를 취득할 수 있었다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 ppS 박막의 각 반응기들을 분석하기 위해 KBr 단결정 기판 위에 성장시킨 후 진공 적외선 흡수 분광기 (FT-IR : Fourier Transform-Infrared Spectra)를 사용하여 측정하였다. 본 실험에서는 200 nm 이하의 두께로

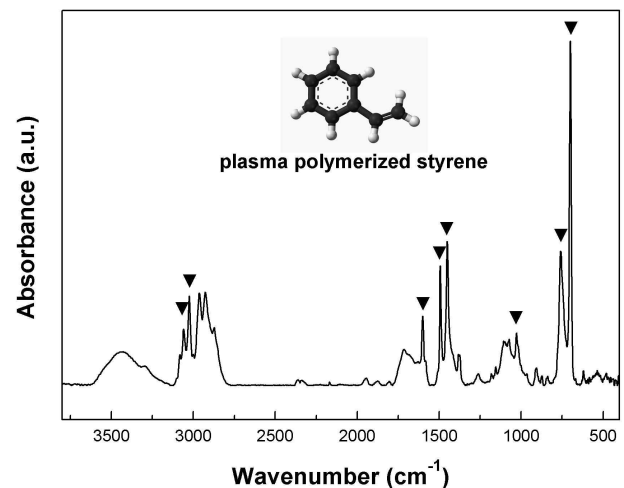


Figure 1. FTIR spectra of the plasma polymerized styrene (ppS) layer. Inset: chemical structure of styrene monomer.

플라즈마 고분자를 형성하였다. 제조된 ppS 박막을 진공 FT-IR로 측정하여 각 반응을 분석하였다. 900~650 cm^{-1} 및 3080~3010 cm^{-1} 범위는 aromatic compound (방향족 화합물)의 결합은 단량체인 styrene monomer의 고유 특성을 보여주고 있다. 또한 1625~1430 cm^{-1} 범위의 C-C bonds로 방향족 링의 결합을 보여준다. 따라서 플라즈마 중합 기법으로 styrene monomer의 고유특성을 지닌 고분자를 성공적으로 제조할 수 있었다.

ITO-glass 기판 위에 증착된 ppS를 접촉각 측정 장비를 이용하여 표면에너지 값을 구할 수 있었다. 최근 문헌에서는 표면에너지 값이 그 위에 증착되는 pentacene 박막의 결정화에 기여를 가져온다고 한다 [7]. 비교적 높은 표면에너지 값은 pentacene의 높은 결정화를 가져오고 그 영향으로 pentacene 그레인 크기의 증가는 통상적인 건식 증착 방법으로 제조되는 유기 반도체 박막의 경우, 계면의 많은 공공(void)들이 존재하며, 소자로서의 좋지 않은 영향을 미친다 [8]. 본 연구에서는 phenyl기가 많이 포함되어 표면에너지의 감소를 예상하며 styrene monomer를 선택하였다. Fig. 2는 ppS 박막에 DI-water 및 methylene iodide 두 가지 용액을 이용하여 접촉각 측정된 결과를 보여주고 있다. 통상적인 플라즈마 고분자들은 높은 표면에너지 값을 갖는데, 아래 식으로 계산되어진 ppS 박막은 비교적 표면에너지가 낮은 47 mJ/m^2 정도임을 확인하였으며, 이는 보고된 pentacene 유기반도체층의 표면에너지(42~48 mJ/m^2)와 유사한 값이다 [9,10].

$$(1 + \cos \theta)\gamma_{pl} = 2(\gamma_s^d \gamma_{pl}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{pl}^p)^{1/2}$$

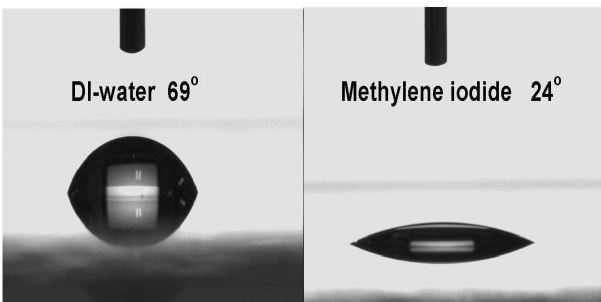


Figure 2. Optical microscopy images of a distilled water (left) and diiodomethane (right) drop on the surface of 186 nm-thick plasma polymerized styrene layer.

Atomic force microscopy를 이용하여 플라즈마 중합 기법을 사용하여 186 nm 두께로 증착된 ppS 박막(왼쪽)과 그 위에 열증착 기법으로 제조된 pentacene의 표면 형상을 Fig. 3에 나타내었다. ppS 박막의 RMS값은 0.3 nm로 낮은 표면거칠기 확인할 수 있었고, 그 위에 성막된 pentacene 박막(오른쪽)의 표면형상을 볼 때, 다른 유기절연체에 비해 ppS 위에 증착된 pentacene의 그레인 사이즈가 다소 작은 경향을 보인다. 일반적으로 작은 그레인 사이즈는 반도체 내 캐리어 이동도의 저하를 불러오기 쉽지만, 캐리어 이동도의 결정 요인은 절연층/반도체층 계면의 표면 거칠기(RMS) 등 여러 요인의 복합적인 결과이며, 그레인 사이즈가 작은 pentacene에서 오히려 우수한 전기적 특성을 달성한 결과도 있다 [11]. 향후 본 연구에서 얻어진 ppS 절연층 박막과 pentacene 반도체 박막을 적용한 유기박막 트랜지스터를 제작하여 상기 결과에 관한 체계적인 연구가 필요하다 하겠다.

ppS 박막의 두께는 SEM 이미지로 확인한 결과 약 186 nm 이었다. MIM 소자를 제작하여 절연특성을 확인한 결과가 Fig. 4에 나와 있다. 전계강도 대비 누설전류 값은 다른 고분자 절연체 대비 전계강도 1 MVcm^{-1} 에서 전류밀도 $1 \times 10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$ 정도의 낮은 값을 가지는 비교적 우수한 절연특성을 확인할 수 있었다. 따라서, 본 연구에서 사용된 유기 capacitor 소자의 동작전압 영역에서 게이트 절연박막으로서 사용하기에 적합함이 판명되었다. 또한 $1 \times 1 \text{ mm}$ 및 $2 \times 2 \text{ mm}$ 의 전극면적을 사용하여 비교적 정확한 유전상수 약 $k=3.7$ 를 산출하였고, 이 수치는 통상적인 고분자 합성기법으로 제작되는 polystyrene ($k=2.2$) 보다 높은 값이

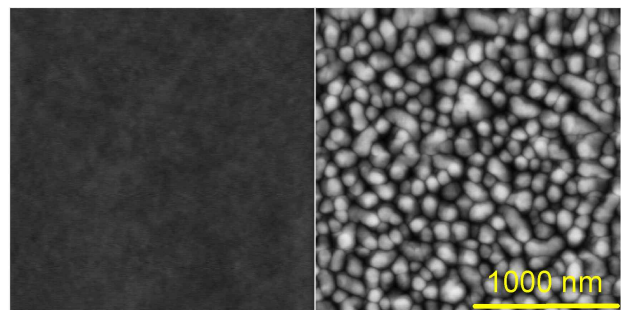


Figure 3. Atomic force microscopy images ($2 \times 2 \mu\text{m}$) surface of 186 nm-thick plasma polymerized styrene (left) and pentacene on plasma polymerized styrene (right) layers.

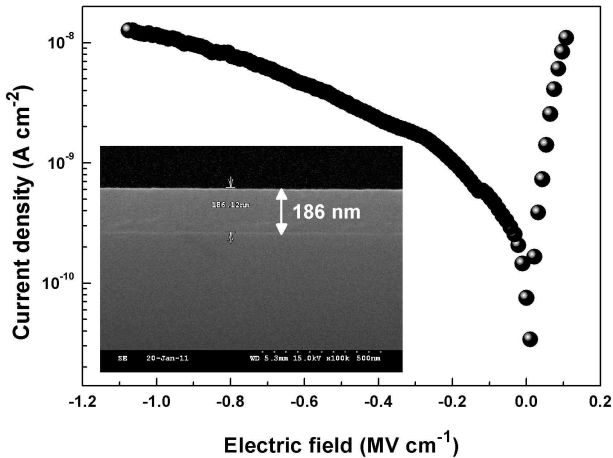


Figure 4. J-E characteristics of ITO-plasma polymers-Au (MIM) device. Inset: cross sectional image of the plasma polymerized styrene on Si-wafer using field emission-scanning electron microscopy.

다 [12].

Fig. 5는 주파수 100 kHz에서 MIS 소자의 인가전압 대비 단위면적당 정전용량(C_i ; C/cm^2) 변화를 측정된 결과이며, 이상적인 곡선에 근접함을 확인하였다. 절연체와 반도체 계면에서의 트랩전하 및 절연체 안에서의 모바일전하 그리고 절연체 안에서의 트랩전하들로 인하여 hysteresis 현상을 볼 수 있는데, 제작된 MIS 소자의 경우 이상적인 데이터를 확인할 수 있었다. 절연체 내의 모바일전하 및 트랩전하들은 내부에 존재하거나 전극으로부터 주입되어 존재하게 된다 [1]. 통상적으로 화학적 결합에 의해서 발생되는데 이것은 플라즈마에 의해 강력한 가교결합된 우수한 ppS 박막에 의한 것으로 사료되며, pentacene과 ppS의 우수한 계면 특성에 의한 것으로 hysteresis가 거의 없는 것으로 판명되었다.

IV. 결 론

플라즈마 중합법으로 styrene (ppS) 박막을 제작하여 조성, 표면특성을 분석하고, 이를 절연층으로 하는 MIM 및 MIS 소자를 제작하여 절연특성 및 전기적 특성을 분석한 결과 styrene 단량체의 고유의 특성을 유지하는 고분자 박막이 형성됨을 알 수 있었다. 본 연구에서 제작된 ppS 박막은 유전상수가 $k=3.7$ 로 통상적인 합성법 대비 높았으며,

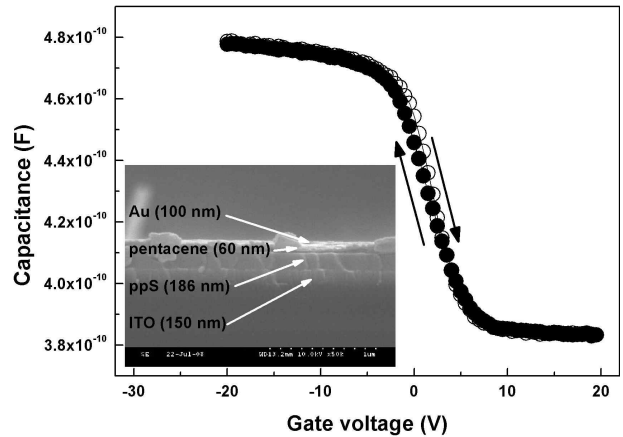


Figure 5. $C-V$ characteristics of ITO-plasma polymerized styrene-pentacene (MIS) capacitor at ac signal frequency (100 kHz). The bias voltages were swept from -20 to $+20$ and from $+20$ to -20 . Inset: cross sectional image of the MIS capacitor using field emission-scanning electron microscopy.

낮은 누설전류 및 hysteresis가 거의 없는 우수한 절연특성을 보임을 확인했다. 따라서 본 연구에서 제작한 ppS 박막은 유기박막트랜지스터의 절연막으로 응용에 적합할 것으로 기대된다. 향후 본 연구에서 사용되었던 주된 파라미터 이외에도 기판의 온도 조절, 다양한 단량체 사용, 이중 단량체의 사용 등에 따른 박막의 기능성 부여에 필요한 최적 조건을 결정하고 그 조건들을 변화시킴에 따라서 제작되는 플라즈마 고분자 박막의 분자구조와 반도체 및 금속과의 계면 특성의 제어를 통해 더욱 더 좋은 연구결과가 얻어질 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구의 일부는 2010년도 인천대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] H. Klauk, *Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications* (WILEY- VCH GmbH, 2006), Chapter 6.

- [2] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, *IEEE Transactions on Electron Devices* **44**, 1325 (1997).
- [3] C. Zhang, J. Wyatt, and D. H. Weinkauff, *Polymer* **45**, 7665 (2004).
- [4] Y. V. Pan, E. Z. Barrios, D. D. Denton, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **36**, 587 (1998).
- [5] S. Morita, J. Tamano, S. Hattori, and M. Ieda, *J. Appl. Phys.* **51**, 3938 (1980).
- [6] J. S. Lim and P. K. Shin, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 3828 (2007).
- [7] J. H. Park, J. H. Bae, W. H. Kim, S. D. Lee, J. S. Gwang, D. W. Kim, J. C. Noh, and J. S. Choi, *Solid-State Electronics* **54**, 1650 (2010).
- [8] H. W. Zan and C. W. Chou, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 031501 (2009).
- [9] Y. Jang, D. H. Kim, Y. D. Park, J. H. Cho, M. Hwang, and K. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 072101 (2006).
- [10] M. Yoshida, S. Uemura, T. Kodzasa, T. Kamata, M. Matsuzawa, and T. Kawai, *Synth. Met.* **137**, 967 (2003).
- [11] S. Y. Yang, K. Shin, and C. E. Park, *Advanced Functional Materials* **15**, 1806 (2005).
- [12] C. Riedel, G. A. Schwartz, R. Arinero, G. Leveque, A. Alegria, and J. Colmenero, *Ultramicroscopy* **110**, 634 (2010).

Plasma Polymerized Styrene for Gate Insulator Application to Pentacene – capacitor

M. H. Hwang^a, Y. D. Son^a, I. S. Woo^a, B. Basan^a, J. S. Lim^b, and P. K. Shin^{b*}

^a*Department of Safety Engineering, University of Incheon, Incheon 406-772*

^b*Department of Electrical Engineering, Inha University, Incheon 402-751*

(Received May 20, 2011, Revised August 26, 2011, Accepted August 27, 2011)

Plasma polymerized styrene (ppS) thin films were prepared on ITO coated glass substrates for a MIM (metal-insulator-metal) structure with thermally evaporated Au thin film as metal contact. Also the ppS thin films were applied as organic insulator to a MIS (metal-insulator-semiconductor) device with thermally evaporated pentacene thin film as organic semiconductor layer. After the I-V and C-V measurements with MIM and MIS structures, the ppS revealed relatively higher dielectric constant of $k=3.7$ than those of the conventional poly styrene and very low leakage current density of $1 \times 10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$ at electric field strength of 1 MVcm^{-1} . The MIS structure with the ppS dielectric layer showed negligible hysteresis in C-V characteristics. It would be therefore expected that the proposed ppS could be applied as a promising dielectric/insulator to organic thin film transistors, organic memory devices, and flexible organic electronic devices.

Keywords : Plasma polymerized styrene (ppS), Organic MIS-capacitor, Organic MIM-device, Organic thin film transistor

* [E-mail] shinsensor@inha.ac.kr