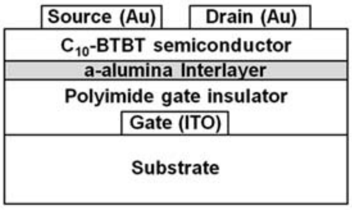
제 6 장 유기절연체 표면처리 기술-2

김윤호

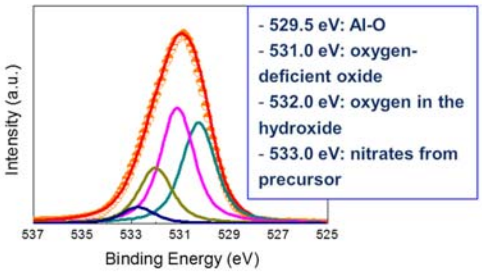
1. 산화물 중간층 도입을 통한 표면처리 기술 (1)

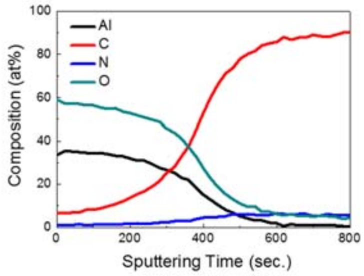
▪ Surface modification of KPI with an interlayer



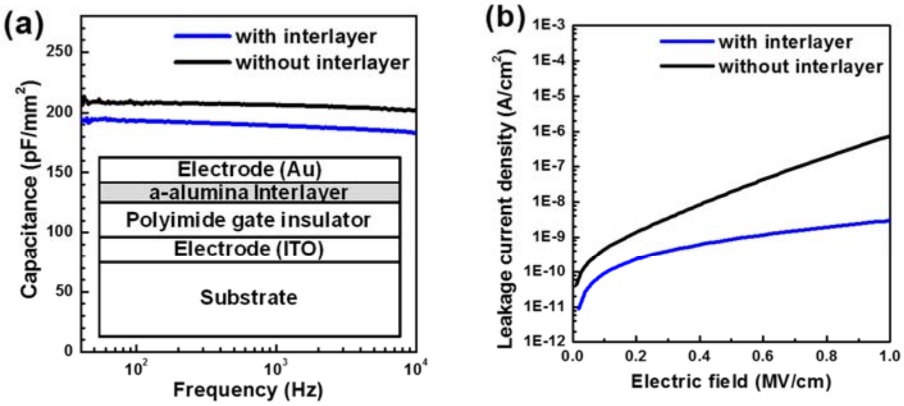
- Interlayer thickness: 20 nm
- KPI thickness: 120 nm

▪ Amorphous alumina (a-alumina) interlayer could be deposited on KPI using a simple spin-coating and 200 °C-annealing process!



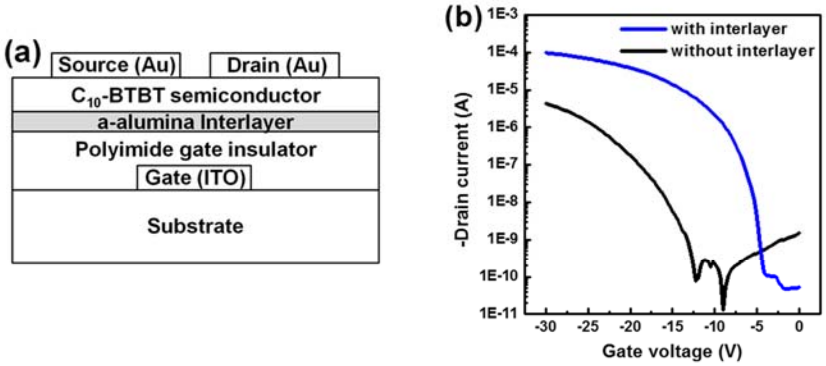


▪ (a) Capacitances and (b) leakage current densities of 120 nm-thick KPI and 140 nm-thick a-alumina/KPI gate insulators



Gate insulator	Dielectric constant	Leakage current density [A/cm^2]	Surface rms roughness [nm]	Surface energy [dyne/cm]
KPI	3.13	7.64 x 10^{-7}	1.02	51.4
a-alumina/KPI	3.26	3.01 x 10^{-9}	0.70	69.3

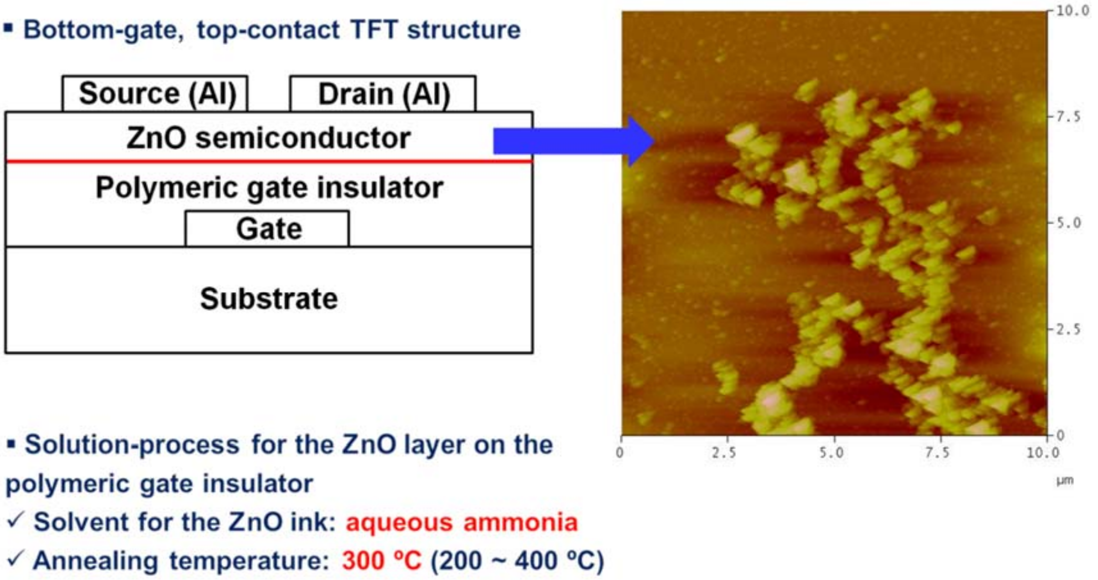
▪ (a) Scheme of the device structure. (b) Transfer characteristics of the C_{10}-BTBT TFTs with and without the a-alumina interlayer



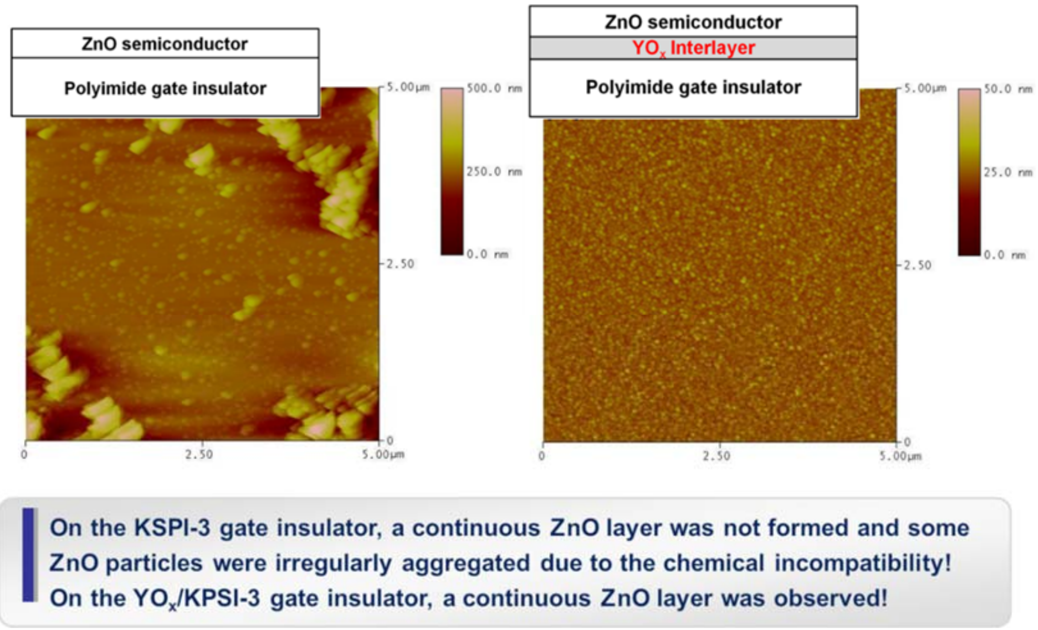
Gate insulator	Mobility (average mobility) [cm^2/Vs]	V_{on} [V]	V_{th} [V]	S-slope [V/decade]	I_{on}/I_{off}
SiO_2	0.41 (0.39 ± 0.11)	-15.0	-21.9	2.46	6.33 x 10^5
KPI	0.18 (0.35 ± 0.15)	-12.3	-18.6	3.27	3.39 x 10^5
a-alumina/KPI	1.42 (1.35 ± 0.28)	-3.9	-7.0	0.42	2.05 x 10^6

용액 코팅 공정을 통해 제조되는 고분자 기반 유기절연체의 경우, 필름에 많은 핀홀이 생성될 가능성이 매우 높다. 핀홀이 많이 존재할수록 절연특성이 감소하는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하고자 분자 설계와 공정 기술 개선을 통해 이러한 핀홀을 억제할 수 방법들이 연구되고 있다. 또한, 기존에 절연체로 사용되는 무기절연체의 전구체를 코팅하여 이러한 문제점을 간단하게 해결할 수도 있다. alumina nitrate 전구체는 용액공정이 가능하며 열처리를 통해 Al2O3 로 전환이 가능하다. 유기절연체 위에 alumina 전구체를 용액 코팅하고 200 도의 열처리 과정을 통해 20 nm 두께를 가지는 Al2O3 층을 도입하였다. 그 결과 절연특성이 현저히 개선될 수 있음을 확인하였다. 또한 OTFT 소자를 제작하였을 때, 전하이동도를 크게 증가시킬 수 있음을 확인하였다.

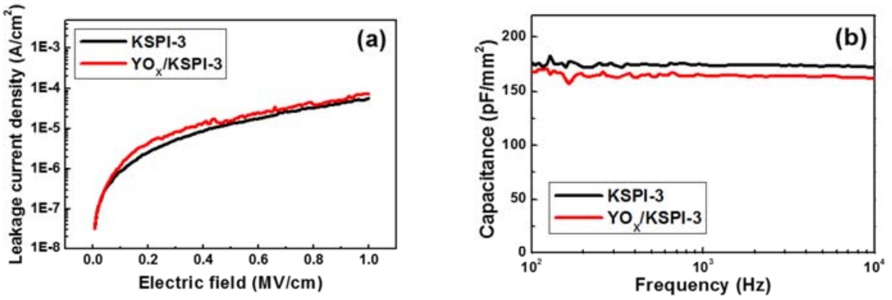
2. 산화물 반도체 TFT 용 표면개질



고온 공정이 필요한 산화물 TFT 용 절연체로 이용이 가능하며 계면에 용액공정이 가능한 산화물층 (예: YOx, AlOx)을 도입하여, 산화물 반도체와의 계면 특성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 용해성 PI 가 되면서 감소된 절연특성을 향상 시킬 수 있었다. YOx 중간층을 도입하였을 때, 코팅 된 ZnO 의 표면 조도가 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있다.



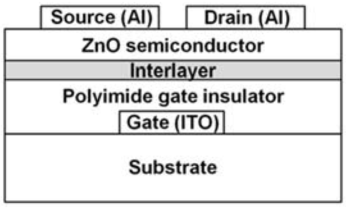
▪ (a) Leakage current densities and capacitances of the 300 °C-annealed 150 nm-thick KSPI-3 and 165 nm-thick YO_x/KSPI-3 films



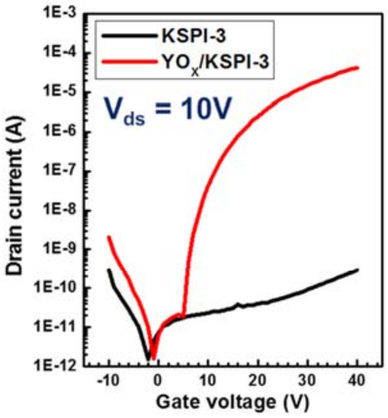
▪ Summary of dielectric, insulating, surface properties

Gate insulator	Dielectric constant	Leakage current density [A/cm^2]	Surface rms roughness [nm]	Surface energy [dyne/cm]
KSPI-3	2.9	5.9×10^{-5}	0.53	57.3
YO_x/KSPI-3	3.0	7.6×10^{-5}	1.63	71.4

▪ Transfer characteristics of ZnO TFTs with KSPI-3 and YO_x/KSPI-3 gate insulators



- Interlayer thickness: 15 nm
- KSPI-3 thickness: 150 nm
- ZnO aqueous ink was spin coated on the GI, and annealed at 300 °C



Gate insulator	Mobility (cm^2/V·s)	I_{on}/I_{off}	S-slope (V/dec.)	V_{th} (V)
KSPI-3	inactive	-	-	-
YO_x/KSPI-3	0.456	2.12×10^6	0.73	15.3
SiO_2	0.135	3.07×10^6	0.67	18.5

ZnO 산화물 반도체를 이용하여 TFT 를 제작해 본 결과 기존 SiO2 절연체를 사용했을 때 보다 훨씬 향상 된 소자 특성을 나타낼 수 있음을 확인하였다. 절연특성과 유연특성을 동시에 가지는 우수한 절연소재로 적용될 수 있음을 의미한다.

3.MAST 기법을 이용한 표면개질

Metal-oxide interlayer를 이용한 OGI 표면처리 기술
: MAST: Metal-oxide assisted SAM treatment

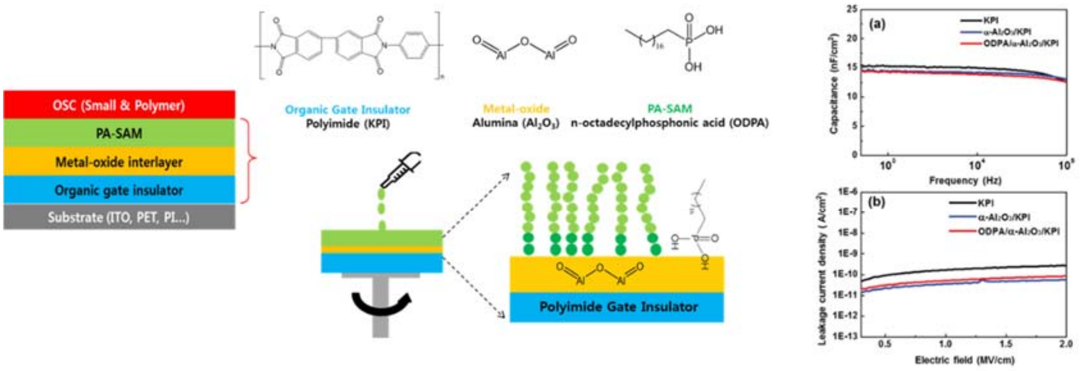
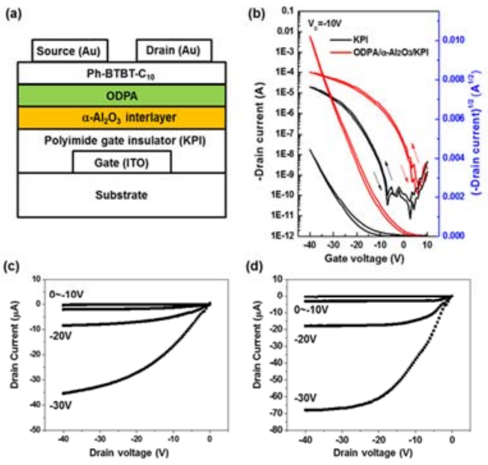


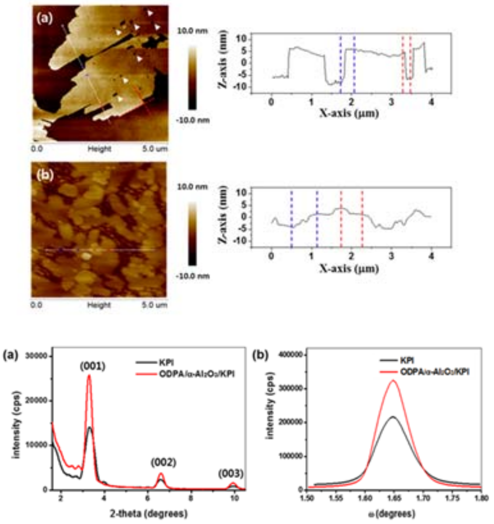
Table 1 Dielectric, insulating and surface properties of the KPI, α-Al_2O_3/KPI and ODPA/α-Al_2O_3/KPI films

Gate insulator	Dielectric constant at 10 kHz	Leakage current density at 2 MV cm^{-1} [A cm^{-2}]	Surface RMS roughness [nm]	Water contact angle [°]
KPI	3.22	2.8×10^{-10}	0.622	63.1
α-Al_2O_3/KPI	3.27	5.8×10^{-11}	0.292	32.5
ODPA/α-Al_2O_3/KPI	3.17	8.6×10^{-11}	0.407	98.4

✓ TFT 소자 특성 평가



✓ 유기반도체 표면 및 결정 구조 분석



Gate Insulator	Mobility [a] [cm^2/Vs]	V_{th} [V]	S-slope [V/decade]	I_{on}/I_{off}
KPI	0.56 ± 0.05	-21.18	7.36	2.00×10^6
ODPA/a-Al_2O_3/KPI	1.26 ± 0.06	-8.26	3.95	7.74×10^5

기존 alumina nitrate 전구체를 이용한 표면처리를 할 경우, 소자 특성이 훌륭히 개선되는 장점이 있으나, 소자 제작 수율 측면에서는 문제점이 있었다. 이는 alumina nitrate 를 열처리 과정을 통해 Al2O3 로 전환화는 과정에서 100% 전환되지 못하는 문제점이 발생하기 때문이다. 그 결과 소자간 특성에 큰 편차가 발생할 가능성이 존재하였다. 이러한 문제점을 해결하고자, Al2O3 와 잘 반응할 수 있는 phosphonic acid (PA) 계열의 SAM 처리를 함으로써, 유기반도체와 직접 접촉하는 표면의 상태를 한층 더 개선할 수 있었다. 그 결과 OTFT 의 전하이동도 뿐만 아니라, 문턱 전압을 크게 낮출 있었다. 이는 유기절연체 표면에 존재하는 charge trap 들이 많이 감소하고 PA-SAM 과 유기반도체의 affinity 가 개선되었으며, 유기반도체의 결정성도 크게 증가했기 때문으로 해석된다. 이러한 표면처리 기술은 다양한 유기절연체에 적용이 가능한 범용적인 기술이다.

References

1. ACS Appl. Mater. Interfaces 5, 5149 (2013)

2. J. Mater. Chem. C 2, 2191 (2014)

3. Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 15521 (2017)