

폴리비닐 계열 유기절연막 형성과 특성평가

장지근[†] · 정진철 · 신세진 · 김희원 · 강의정 · 안종명 · 서동균 · 임용규 · 김민영*

[†]단국대학교 전자공학과, *백석문화대학 컴퓨터정보학부

Formation and Characterization of Polyvinyl Series Organic Insulating Layers

Ji Geun Jang[†], Jin Cheol Jeong, Se Jin Shin, Hee Won Kim, Eui Jung Kang,
Jong Myong Ahn, Yong Gyu Lim and Min Young Kim*

[†]Department of Electronics Engineering, Dankook University

*Division of Computer Information, Baekseok college

ABSTRACT

The polyvinyl series organic films as gate insulators of thin film transistor(TFT) have been processed and characterized on the polyether sulphone (PES) substrates. The poly-4-vinyl phenol(PVP) and polyvinyl toluene (PVT) were used as solutes and propylene glycol monomethyl ether acetate(PGMEA) as a solvent in the formation of organic insulators. The cross-linking of organic insulators was also attempted by adding the thermosetting material, poly (melamine-co-formaldehyde) as a hardener in the compound. The electrical characteristics measured in the metal-insulator-metal (MIM) structures showed that insulating properties of PVP layers were generally superior to those of PVT layers. Among the layers of PVP series; copolymer PVP(10 wt%), 5wt% cross-linked PVP(10 wt%), copolymer PVP(20 wt%), 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%) and 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%), the 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%) layer showed the lowest leakage current of 1.2 pA at ± 10 V. The rms value of surface roughness and the capacitance per unit area are 2.41 and 1.76 nF/cm² in the case of 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%) layer, respectively.

Key Words : Organic gate insulator, Leakage current, PVP, PVT

1. 서 론

최근에 플렉시블(flexible) 디스플레이의 구현을 위해 투명하고 얇은 연성 기판상에 OTFT를 제작하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[1-2]. 플렉시블 디스플레이 실현에서 기판은 가볍고 유연하면서도 높은 유리 전이 온도를 가져야하고, 열 팽창, 경도, 두께 균일도, 평탄도 및 내화학성이 우수하여야 한다. 또한 게이트 절연막은 높은 유전상수와 전계강도, 낮은 누설전류 특성을 가져야 하며 반도체와 좋은 계면 특성을 이루면서 접착력이 우수하여야 한다. 이를 위해, 일반적으로 기판으로는 플라스틱 판지를, 게이트 절연막로는 SiO₂ 또

는 SiNx 박막을 사용하고 있다[3-5].

SiO₂를 게이트 절연막으로 사용할 경우, 1 MV/cm 이상의 전계강도(breakdown field)와 10-12 S/cm 이하의 이상적 절연성을 가지고 있으나[6-7], SiO₂는 비정질 구조이며 유기물과 접촉시 계면 특성이 좋지 않은 단점이 있다. 따라서 고성능 OTFT를 제작하고, 전 유기 소자(all organic devices) 기술을 확보하기 위해서는 SiO₂를 대체하는 새로운 유기 게이트 절연막의 연구가 필요하다. 현재 게이트 절연막으로 연구되는 대표적 유기물은 PMMA(polymethylmethacrylate), Polyimid, PVA(poly-vinylalcohol), PVP(poly-vinylphenol) 등을 들 수 있다[8-9].

본 연구에서는 OTFT 제작에서 폴리비닐 계열의 유기막을 게이트 절연층으로 사용하기 위해, PVP(poly-vinylphenol)와 PVT(poly-vinyltoluene)를[10-11] 용질

[†]E-mail : semicgk@dku.edu

로, PGMEA(propylene glycol mono-methyl etheracetate)를 용매로, poly(melamine-co-formaldehyde)를 경화제로 사용하여 다양한 혼합 조건의 유기 절연막을 만들고 MIM(metal-insulator-metal) 구조로 이들의 표면 형상과 누설전류 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

유기 게이트 절연막을 갖는 고성능 OTFT를 제작하기 위해, 먼저 폴리비닐 계열의 유기물을 기반으로 이들의 용액 농도와 경화제 첨가에 따른 여러 가지 박막을 구성하고 MIM 소자들을 제작하였다. 일반적으로 유기 절연막은 유전율이 낮아 저전압 구동에는 단점이 있지만, 성막 온도가 낮고, 스핀 코팅이나 잉크젯 프린팅 기법 등을 통한 저가 공정이 가능하다는 점, 또한 구부림에 균열이 발생하지 않아 연성 소자에 적용할 수 있다는 점 등의 장점을 지닌다. 소자 제작에서 기관으로는 PES를 사용하였는데, PES 기관은 열처리 시 변형이 상대적으로 작아 열경화제를 사용하기에 편리하다.

유기 용액의 준비에서는 분말 형태의 PVP와 PVT을 용질로 선택하였고, PGMEA를 용매로, 열경화성인 poly(melamine-co-formaldehyde)를 경화제로 사용하였다. 재료의 구분은 경화제인 poly(melamine-co-formaldehyde)의 첨가 여부로 copolymer와 cross-linked 박막으로 나뉘는데, copolymer 박막은 용질을 PGMEA로만 혼합한 것이며, cross-linked 박막은 기본 copolymer에 poly(melamine-co-formaldehyde)를 추가 혼합한 것이다. 실험에서 사용된 주요 물질의 분자구조를 Fig.1에 나타내었다. Cross-linked 박막은 아세톤과 같은 용매에 영향을 받지 않아서 식각 처리를 할 수 있다는 장점이 있다.

PVP와 PVT는 유기 용매에 잘 녹으며 박막으로 만들기 쉬운 특징이 있다. 특히 PVP는 표면 거칠기가 낮고 유전율이 크다는 장점을 지니고 있는 물질이다. Copolymer 재료의 준비로는 (PVP, PVT)/PGMEA의 혼합비를 10 wt%와 20 wt%로 나타낸 두 가지 농도의 용액을 제조하였다. Cross-linked 재료의 준비에서는 앞의 copolymer 용액에 poly(melamine-co-formaldehyde)[poly(melamine-co-formaldehyde)/PGMEA: 5 wt%, 10 wt%]를 추가 혼합하였다.

MIM 제작 과정으로는 PES 기관 위에 Ti(30Å)/Au(800Å) 하부 전극을 진공 증착하고, 스핀 코팅 방식으로 각각의 절연층을 도포한 후, 열처리 공정을 거쳐 Ti(30Å)/Au(800Å) 상부 전극을 진공 증착하였다^[12]. 제

작된 MIM 소자의 구조를 Fig. 2에 나타내었다. Ti/Au 이중막에서 Ti은 Au와 플라스틱 기관 또는 유기 박막과의 접착력을 개선시킨다. 실험에서 PVP(20 wt%) 경우, 절연막의 두께는 copolymer와 5 wt% 및 10 wt% cross-linked에서 각각 5000Å, 7000Å 및 7500Å으로 나타났다. 유기 절연막의 형성에 관한 자세한 공정 사양을 Table 1에 수록하였다.

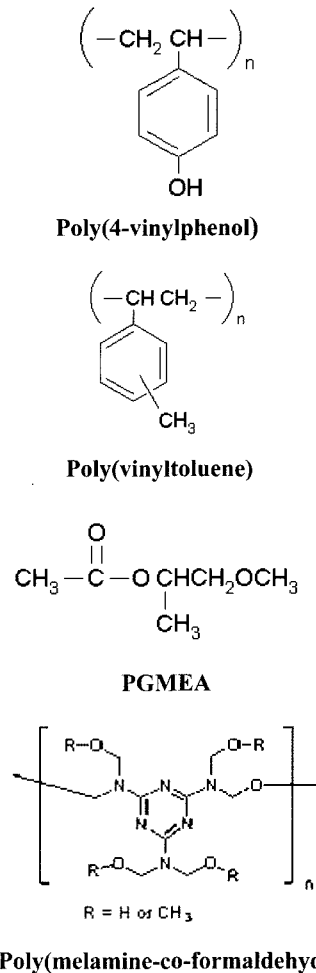


Fig. 1. Structures of some molecules used in the experiments.

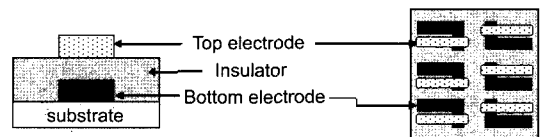


Fig. 2. MIM test structures. (a) cross sectional view and (b) top view.

3. 결과 및 고찰

PGMEA 용매에 PVP와 PVT 용질을 10 wt%로 나타낸 copolymers와 이들에 poly(melamine-co-formaldehyde)를 5 wt% 첨가한 cross-linked 유기 절연막들의 전류-전압 특성을 Fig. 3에 나타내었다. PVP copolymer(Fig. 3a)와 cross-linked 박막(Fig. 3b)의 누설전류는 +10 V에서 각각 4.2×10^{-10} A, 3.6×10^{-11} A, 으로 나타났으며, PVT

copolymer(Fig. 3c)와 cross-linked(Fig. 3d) 박막의 누설전류는 +10V에서 각각 2.6×10^{-8} A, 3.0×10^{-11} A로 나타났다. PVP 유기 절연막은 PVT 유기 절연막에 비해 상대적으로 낮고 안정된 누설전류 특성을 보이고 있다. 나아가, cross-linked 박막은 copolymer 박막에 비해 한 차수 이상의 낮은 누설전류 특성을 보이고 있다.

Fig. 4는 PVP copolymer와 PVT copolymer에 대한 AFM 분석 결과이다. AFM 분석에서 PVP copolymer,

Table 1. Process specifications for organic insulating layers.

Processes	Copolymers	Cross-linked polymers
solute/solvent materials	(PVP, PVT)/PGMEA	(PVP, PVT)/PGMEA
hardener	-	poly(melamine-co-formaldehyde)
solute/solvent: wt%	10, 20	10, 20
hardener/solvent: wt%	-	5, 10
two step spin coating	500rpm, 5sec - 3000 rpm, 30sec	500rpm, 5 sec - 3000 rpm, 30 sec
curing	100°C, 30 min	100°C, 10 min - 200°C, 5 min

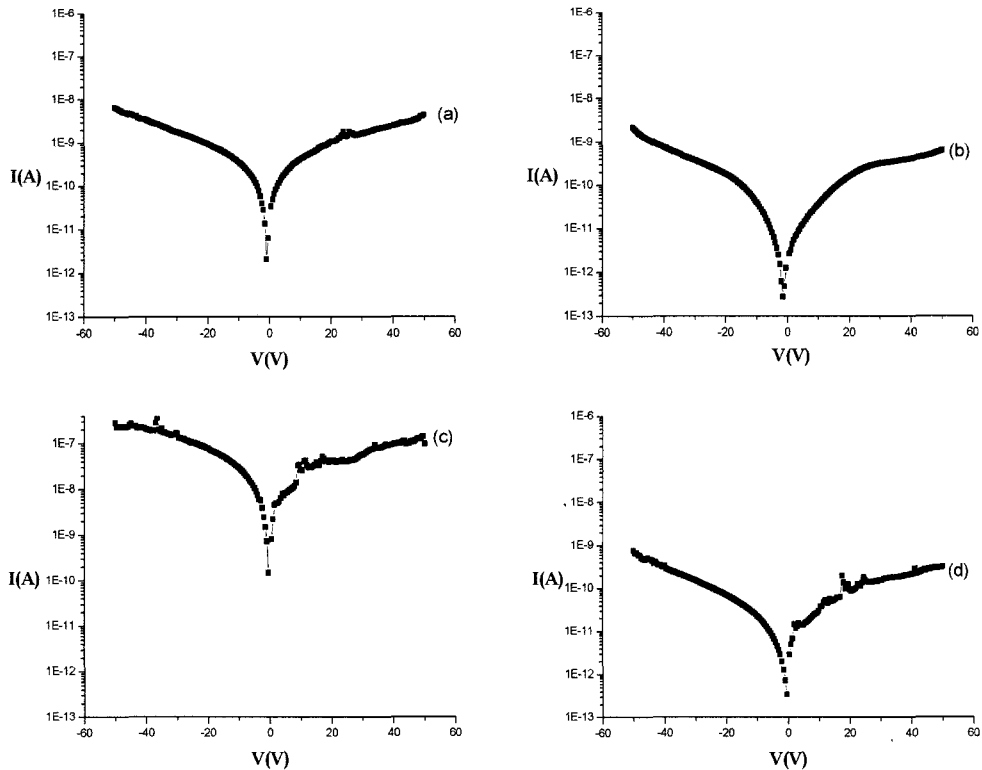


Fig. 3. Current-voltage characteristics of MIM structures. (a)PVP(10 wt%) copolymer (b) PVP(10 wt%) copolymer +5 wt% poly(melamine-co-formaldehyde); 5 wt% cross-linked PVP(10 wt%), (c)PVT(10 wt%) copolymer and (d) PVT(10 wt%) copolymer + 5 wt% poly(melamine-co-formaldehyde); 5 wt% cross-linked PVT(10 wt%).

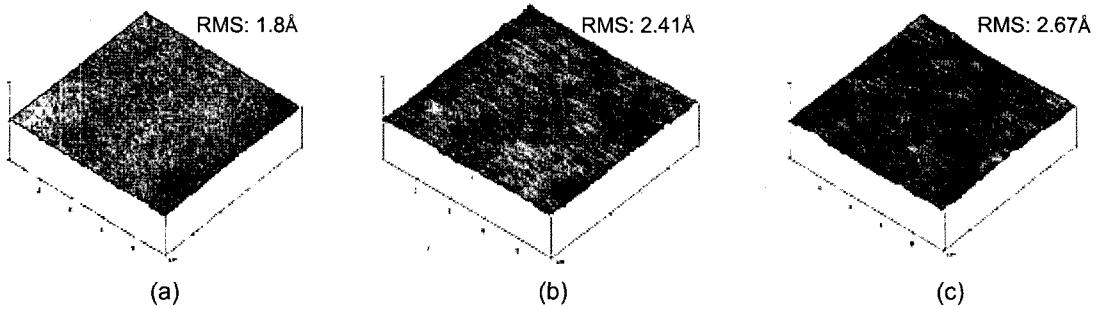


Fig. 4. AFM micrographs of (a) PVP copolymer, (b) 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%), and (c) PVT copolymer.

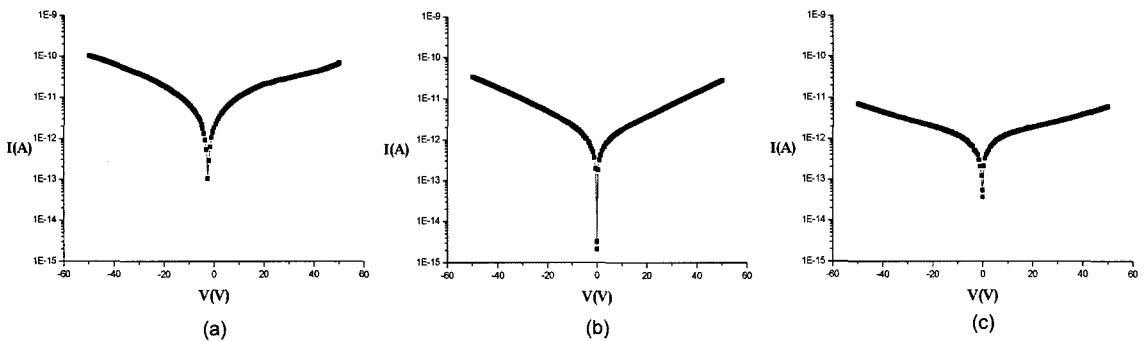


Fig. 5. Current-voltage characteristics of (a) PVP(20 wt%) copolymer, (b) 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%), and (c) 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%).

10 wt% cross-linked PVP(20 wt%) 박막과 PVT copolymer의 표면 거칠기에 대한 RMS(root mean square) 값은 각각 1.84Å, 2.41Å와 2.67Å로 나타났다. Fig. 4에서 PVP 절연막의 표면 거칠기가 PVT 절연막의 경우에 비해 평활하게 나타나고 있어, PVP 표면 형상이 PVT보다 우수함을 알 수 있다.

PVT에 비해 PVP 박막의 우수한 전류 안정성은 표면 거칠기와 박막 결함에 영향을 받으며, cross-linked 박막의 낮은 누설전류는 경화제 첨가에 의한 박막의 경도(hardness) 증가에 그 원인이 있는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 PVP(20 wt%) copolymer와 PVP(20 wt%) copolymer에 poly(melamine-co-formaldehyde)를 5 wt% 및 10 wt%로 첨가한 cross-linked 절연막들, 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%)와 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%)에 대한 전류-전압 특성을 보여주고 있다. Fig. 5로부터 +10 V에서 측정된 누설전류는 PVP(20 wt%) copolymer, 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%) 및 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%)에서 각각 1.0×10^{-11} A, 1.7×10^{-12} A, 1.2×10^{-12} A로 나타났다. 실험 결과 copolymer 박막에 비해 cross-linked 박막이, 그리고 cross-linked 박막에서는 경화제 첨가가 많은 박막이 더 낮은 누설전류

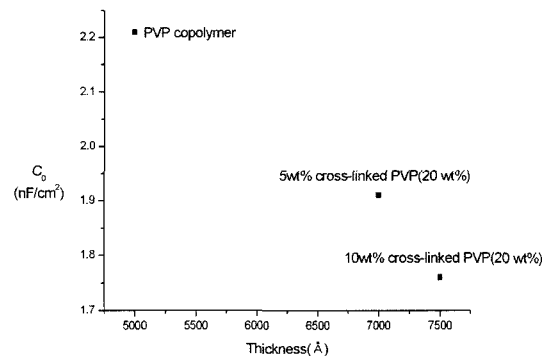


Fig. 6. Capacitances of the (a) PVP(20 wt%) copolymer, (b) 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%), and (c) 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%) films.

특성을 보이고 있다.

Fig. 6은 PVP(20 wt%) copolymer와 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%), 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%) 박막에 대한 커패시턴스 값을 측정된 결과이다. Fig. 6에서 커패시턴스 값과 유전상수는 copolymer 박막에서 2.21 nF/cm²과 1.24로, 5 wt% cross-linked 박막에서 1.91 nF/cm²과 1.51로, 10 wt% cross-linked 박막에서

1.76nF/cm²과 1.5로 각각 나타났다. 경화제를 첨가한 cross-linked 박막은 copolymer 박막에 비해 유전상수가 증가된 결과를 나타내었다.

4. 결 론

폴리비닐계열의 유기절연막을 중심으로 절연막의 형성과 처리 방법이 박막에 미치는 영향을 조사하였다. 유기 절연막의 형성에서는 polyvinyl 계열의 PVP와 PVT를 용질로, PGMEA를 용매로 사용하였다. 또한 열경화성 수지인 poly(melamine-co-formaldehyde)를 경화제로 사용하여 유기 절연막의 cross-link를 시도하였다.

MIM 구조로 유기 절연막의 특성을 측정 한 결과, PVP가 PVT에 비해 낮은 누설전류와 안정된 전류 특성을 보였다. PGMEA에 대한 PVP의 혼합비는 20 wt% 일 경우가 10 wt%의 경우보다 안정된 절연과파 특성을 나타내었으며, cross-linked PVP가 PVP copolymer 에 비해 우수한 전기적 절연 특성을 보였다. Copolymer PVP 박막에서 측정된 누설전류와 표면 거칠기에 대한 rms 값, 그리고 커패시턴스는 각각 4.2×10⁻¹⁰A(at 10V), 1.84Å, 그리고 2.21 nF/cm²로 나타났다. 또한 cross-linked 박막에 대해서는 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%) 경우, 누설전류와 표면 거칠기에 대한 rms 값, 그리고 커패시턴스가 각각 1.2×10⁻¹²(at 10 V), 2.41Å, 그리고 1.76nF/cm²로 나타났다.

본 연구에서 실험된 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%) 박막은 전기적 절연 및 유전 특성이 우수하여, OTFT 제작에서 게이트 절연막으로 활용이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-01-02) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Kudo, K., Yamashina, M. and Morixumi, T., Jpn. J. Appl. Phys., 23, 130, 1984.
2. Tsumura, A., Koezuka, H. and Ando, Y., Appl. Phys. Lett., 49, 1210, 1986.
3. Klauk, H., Gundlach, D. J., Nicoles, J. A., Sheraw, C. D., Bonse, M. and Jackson, T. N., Solid State Technol., 43, 63, 2000.
4. Klauk, H., Gundlach, D. J., Nicoles, J. A. and Jackson, T. N., IEEE Transactions on Electron Devices, 46, 1258, 1999.
5. Byun, H. S., Kim, G. G. G., Kim, Y. K., Han, H. K. and Song, C. K., 한국통신학회, 대한전자공학회 추계 합동학술대회집, 44, 2004.
6. Gusev, E. P., Lu, H. C., Garfunkel, E. L., Gustafsson, T. and Green, M. L., IBM J. Res. Develop., 43, 265, 1999.
7. Horowitz, G., Peng, X., Fichou, D. and Garnier, F., J. Appl. Phys., 67, 528, 1990.
8. 강정원 외, 정보디스플레이공학, 청문각, 184, 2005.
9. Yang, Y. S., Kim, S. H., Lee, J. I., Chu, H. Y., Do, L. M., Lee, H., J. Oh, and T. Zyung, Appl. Phys. Lett., 80, 1595, 2002.
10. Lin, Y. Y., Gundlach, D. J., Nelson, S. F. and Jackson, T. N., IEEE Trans. Electron Devices, 44, 1325, 1997.
11. Klauk, H., Halik, M., Zschieschang, U., Schmid, F., Radlik, W. and Weber, W., J. Appl. Phys., 92, 5259, 2002.
12. Collet, J. and Vuillaume, D., Appl. Phys. Lett., 73, 2683 (1998).