

# 제 4 장 유연전자소자 절연막용 폴리이미드 코팅 소재

김윤호

## 1. 유기절연체용 고분자 소재의 요구조건

- Low-cost
- Solution process
- Flexibility
- Operation voltage: < 5V

$$I_D = \frac{W}{L} \mu_{lin} C_i (V_G - V_{th}) V_{ds}$$

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

$$\epsilon_0 = 8.854 \text{ pF/m}$$

**Requirement for polymer OGI for future wearable electronics with low-operation voltage**  
**: Solution processing, High dielectric property, Ultra-thin dielectric layer, Low-leakage current**

그림 1. 유기절연체의 요구조건 및 절연체의 정전용량에 미치는 인자

OTFT용 유기 Gate 절연체 물질에 대한 몇 가지 요구 사항이 있다. 첫째, 낮은 Gate 누설 전류특성이다. 분자 설계를 통한 고분자 메인 체인간의 강한 interaction을 통해 누설 전류를 줄일 수 있으며, 필름 형성 공정 개선을 통해 핀홀을 최소화함으로써 누설 전류를 줄일 수 있다. 둘째, 높은 유전 상수 또는 낮은 막 두께를 갖는 절연 소재를 개발하여 높은 커패시턴스를 증가시켜야 한다. 이는 OTFT의 구동 전압과 밀접한 관련이 있으며, 커패시턴스가 높을수록 보다 작은 전압에서 소자를 구동할 수 있다. 셋째, 내열성 및 용매 안정성. OTFT 소자 제작 과정에 필요한 다양한 용액 코팅 및 열처리 공정에 견딜 수 있는 용매 안정성과 높은 유리 전이 온도 또는 용융 온도를 가지는 고분자 절연소재가 필요하다. 넷째, 절연체 표면의 낮은 조도 및 표면에너지. 화학적 기능성과 안정성뿐 만 아니라, 절연체-반도체 계면의 표면 거칠기와 같은 계면 특성 또한 반도체 채널 영역에서 효율적인 전하 수송에 있어 매우 중요한 요소이다. 절연체와 반도체 간의 계면에서 실제 전

하들이 이동하기 때문에, 계면은 매끄러워야 하며, 절연체와 반도체 간의 계면접착 특성도 매우 중요하다. 따라서 고성능의 OTFT 개발을 위해서는 반도체와 유사한 표면에너지를 가지는 소재를 절연체로 사용해야만 한다.

## 2. 대표적인 고분자 유기절연체

### 1) 대표적인 고분자

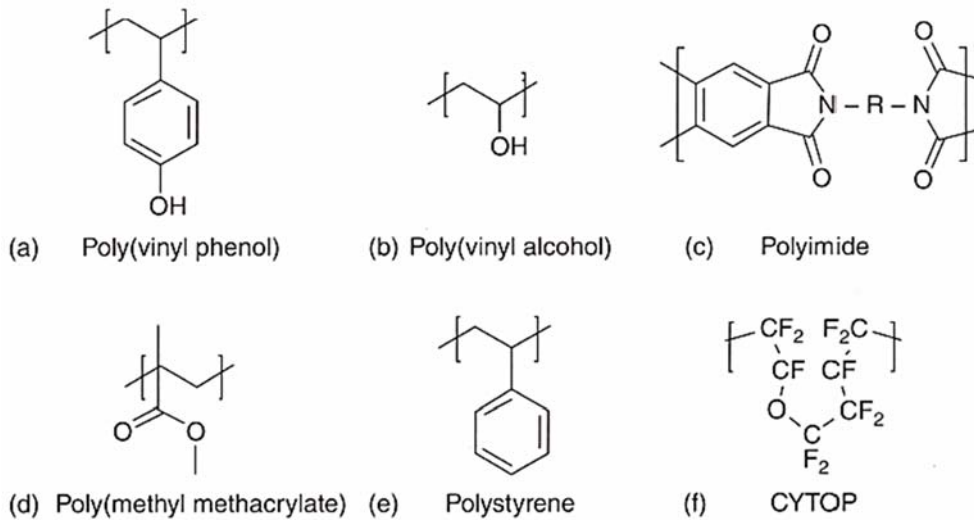


그림 2. 대표적인 유기절연체용 고분자의 분자구조

전도성 고분자를 제외한 대부분의 고분자들은 전기가 잘 통하지 않는 부도체이다. 따라서 기본적으로 많은 고분자 소재들이 OTFT 용 유기절연체로 사용이 가능하다. OTFT 의 소자 향상 및 용액 공정조건 등을 고려하였을 때, 일반적으로 사용되는 유기절연체는 폴리비닐알콜 (PVA), 폴리이미드 (PI), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 폴리스티렌 (PS) 및 폴리(퍼플루오로부테닐비닐에테르) (CYTOP) 등이 있다. 먼저 CYTOP 은 높은 광학 투명성과 우수한 화학적, 열적 및 전기적 특성을 갖는 비정질 퍼플루오르화 중합체이다. 또한 열가소성 특성과 특정 유기 용매에 대한 용해도가 우수하여 많은 연구자들이 TFT 절연체로 사용하고 있다. 대부분의 CYTOP 기반 TFT 는 CYTOP 의 습윤성이 좋지 않기 때문에 Top Gate 구성으로 제작된다. 또한, Top Gate

전극의 구성으로 구성된 TFT 장치는 일반적으로 낮은 접촉 저항 및 개선된 환경 안정성을 나타내며, 상부 절연체 층은 active 채널에 대한 패시베이션(봉지) 층으로서 작용한다는 것이 잘 알려져 있다. 대표적인 고분자 절연체의 또 다른 종류는 폴리이미드 (PI) 이다. 이 고분자는 우수한 기계적 및 전기적 특성, 특히 열적 및 화학적 안정성 때문에 유망한 Gate 절연체 물질로 간주되고 있다. Yi 와 동료들은 PI 유도체를 기반으로 다양한 Gate 절연체 물질을 개발했으며 TFT 에서의 응용을 성공적으로 보여주었다. PI 는 전형적으로 폴리아미드산 (PAA)으로부터 열활성화 된 이미드화 반응을 통해 제조된다. 이 반응은 일반적으로 300°C 이상에서 수행 되어야 하기 때문에, 열 충격에 민감한 물질에는 적용이 어려운 단점이 있다. 하지만, 최근 Ahn 과 동료들은 염기 기반 유기촉매를 (DBU) 이용하여 200°C 에서도 100% 이미드화를 진행시킬 수 있는 연구결과를 보고하였다. 또한, Jang 과 동료들은 우수한 절연특성을 가지며 광패턴화도 가능한 PI 유도체를 개발하였다. 저자들은 중합 구조에 광가교 결합 부위를 도입하여 자외선 노출 시 cinnamate 그룹을 활성화시킴으로써 시클로 부탄 형성으로 인한 가교 결합이 진행되고 현상 중에 비노출 영역을 씻어내어 마이크로 패턴을 구현하였다.

## 2) 경화형 고분자

절연 목적으로 사용되는 일반적인 고분자는 낮은 Gate 누설 전류로 핀홀 없는 코팅을 달성하기 위해 두꺼운 필름 (> 300 nm)이 필요하다. 두꺼운 절연막은 낮은 Gate 캐패시턴스를 제공하므로 TFT 소자가 일단 구성되면 높은 동작 전압을 제공한다. 소정의 Gate 절연체층이 높은 면적 캐패시턴스를 갖는다면, 높은 수송전하 밀도가 반도체와 절연체 사이의 계면에서 유도 될 수 있고, TFT는 비교적 낮은 바이어스에서 동작 될 수 있다. 사실, 대부분의 고분자 기반 절연체는 일반적으로 낮은 쌍극자 모멘트 및 필름의 비정질 구조와 화학 결합으로 인해 낮은 유전 상수를 나타낸다. 이러한 단점을 해결하기 위해 2가지 접근 방법이 있다. 하나는 막 두께를 줄이는 것이고, 다른 하나는 high-k 고분자를 사용하는 것이다. 핀홀을 최소화하고 낮은 누설 전류를 유지하면서 고분자 절연체 막의 두께를 줄이는 가장 보편적인 방법은 고분자 사슬을 가교 결합시키는 것이다. 몇몇 그룹에서 고분자 절연체의 구조를 제안했다. 반응성 가교 결합제를 추가함으로써 고분자 사슬들이 결합된다. 특히, 화학적으로 가교 결합된 절연체 막은 모든 용액 기반 TFT 제조에 대해 요구되는 성질 중 하나인 용매 처리 공정에 매우 안정적이다. Yun et al. 은 가교 결합제로서 유기 실란을 사용하여, 그림 3a에서 보듯이 주위 수분 조건 하에서 클로로실란 분자와 PVP 사슬의 현장

가교 결합을 유도했다. 가교 결합된 폴리(비닐 페놀) (cPVP)의 경우 10-20 nm 두께에서 ~ 300 nF cm<sup>-2</sup>의 정전 용량 및 ~ 10<sup>-7</sup> A cm<sup>-2</sup>의 누설 전류 밀도를 가지는 것을 확인하였다. 동일한 유형의 실란 기반 in-situ 가교 결합 화학은 매우 얇은 층에서 핀홀을 최소화하고 누설 전류를 최소화하기 위해 다른 종류의 고분자 절연체 시스템에서 성공적으로 활용 되었다. Siringhaus와 Noh 그룹은 실란 분자 간의 교차 결합 반응으로 인해 <100nm 두께의 PMMA와 CYTOP을 바탕으로 우수한 Gate 절연체 특성을 보였다. 두 고분자 모두 OH 작용기가 없지만 여전히 실록산 기반 가교 결합 네트워크로 치밀화 될 수 있었다. 사실, CYTOP 막이 200 nm 두께 이하로 증착 될 때 핀홀이 형성되는 것이 일반적으로 알려져 있는 것에 반해, 가교 결합 된 실록산 네트워크의 매트릭스는 50 nm 이하에서도 핀홀이 없는 CYTOP 필름을 형성할 수 있었으며, 그 결과 저전압 박막 OTFT를 제작할 수 있었다. 알킬트리클로로실란이 주변 조건 하에서도 높은 반응성을 갖는 효율적인 가교 결합제임에도 불구하고, 산성 부산물 (즉, HCl)은 대규모 제조로의 전환에 대한 문제가 될 수 있다. 이 유해 가스의 발생을 피하기 위해 바오 (Bao)와 동료들은 트리클로로실란 대신에 이 무수물 또는 디아실클로라이드를 함유 한 화학적 링커를 사용하여 비슷한 유형의 동일계 가교 결합 반응을 입증했다 (그림 3b, c). 그들의 연구에서, PVP는 유해한 부산물 형성 없이 가교 결합 분자로부터 PVP 사슬의 OH와 무수물 사이의 에스테르화 반응을 통해 화학적으로 가교 결합되었다. 동일한 절연체 재료로 Roberts et al. 은 1V 이하에서 안정적으로 작동하는 펜타센계 OTFT를 성공적으로 제조 하였다. 앞서 언급 한 "화학적으로 가교된" 절연체 뿐만 아니라 다양한 광가교형 Gate 절연체 물질도 보고 되고 있다.

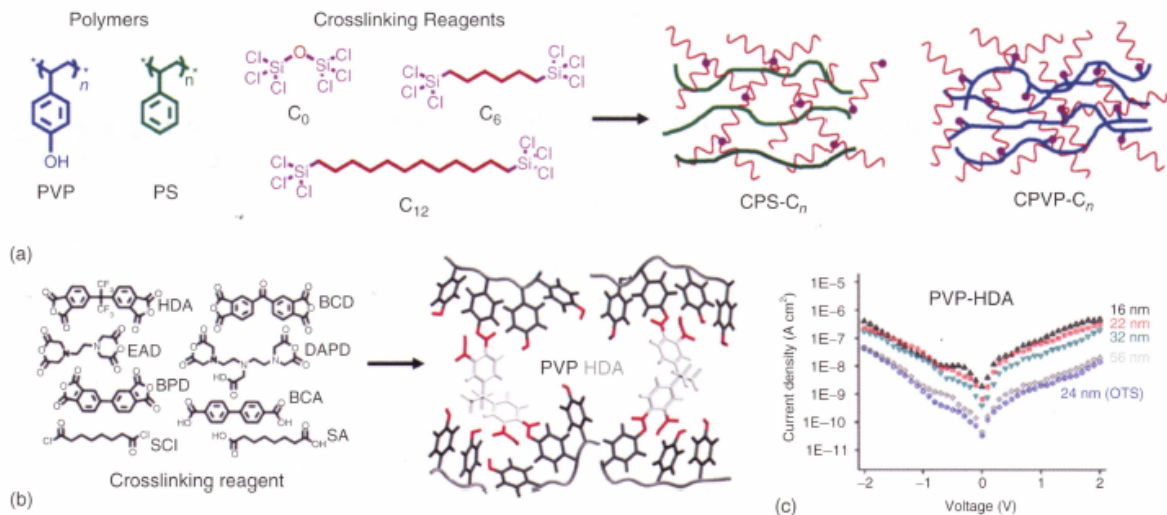
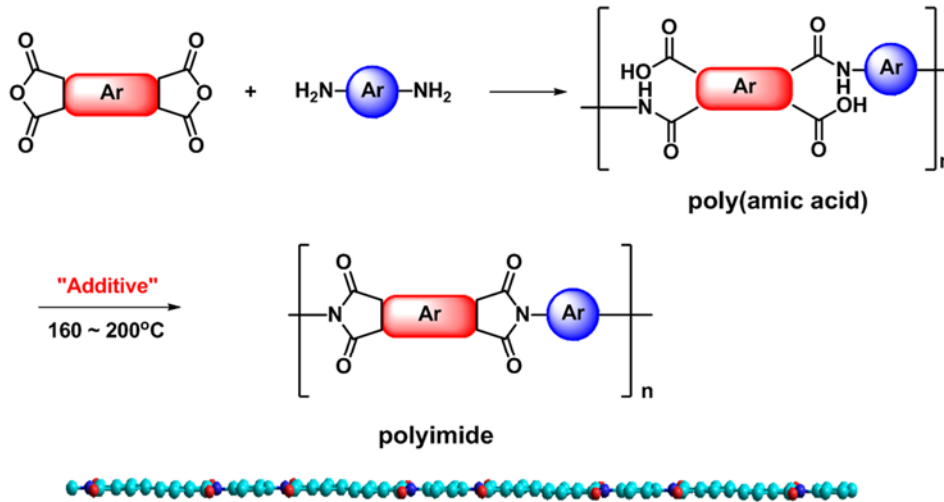


그림 3. 경화형 고분자 유기절연체

### 3. 폴리이미드 절연체



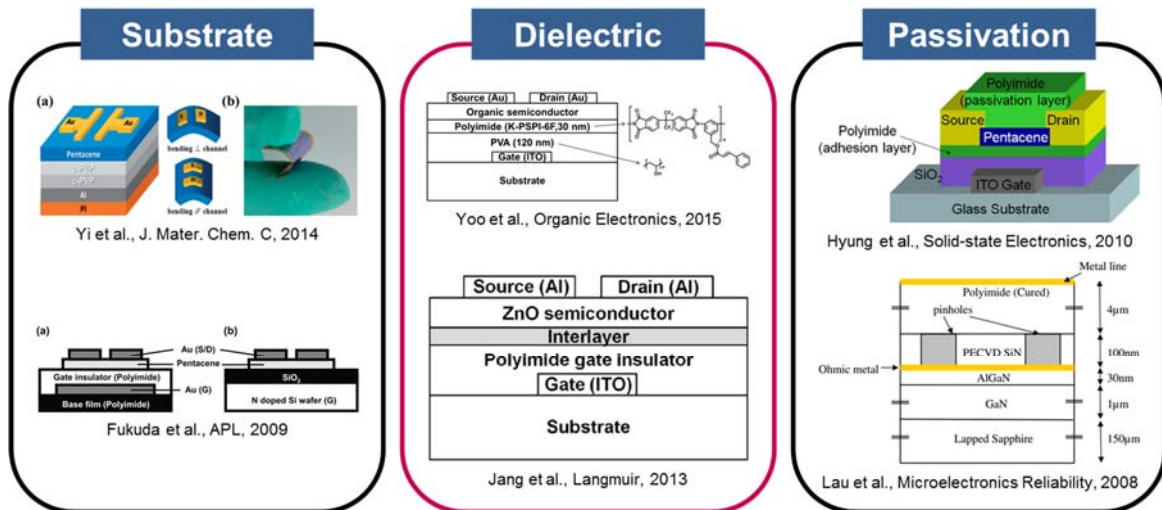
**“Fully Aromatic” PIs have excellent electrical insulating properties and thermal & chemical stabilities!**

폴리이미드(polyimide, PI)는 강직한 방향족 주쇄를 기본으로 하는 열적 안정성을 가진 고분자 물질로 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 우수한 기계적 강도, 내화학성, 내후성, 내열성을 가진다. 뿐만 아니라 절연특성, 낮은 유전율과 같은 뛰어난 전기적 특성으로 미소전자 분야, 광학 분야 등에 이르기 까지 고기능성 고분자 재료로 각광받고 있다. 특히 디스플레이, 메모리, 태양전지 등과 같은 분야에서는 제품의 경량화 및 소형화가 진행되면서 현재 사용 중인 유리 기판을 대체 할 수 있는 가볍고 유연성이 있는 고분자 기판 재료로 PI 를 사용하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 방향족 PI 는 방향족 anhydride 와 diamine 의 반응으로 제조되는데 이로 인해 다양한 구조와 성질의 PI 가 얻어진다. PI 합성 시 불용, 불용 성질을 가지게 되면서 대부분의 PI 는 2 단계의 반응을 통해 전구체인 폴리아믹산(polyamic acid, PAA) 상태에서 제조된다.

제 1 단계는 PAA 제조 단계로 diamine 이 용해된 반응용액에 dianhydride 가 첨가되어 개환, 중부가 반응으로 인해 만들어진다. 이때 중합도를 높이기 위해서 반응 온도, 용매의 수분 함유량, 단량체의 순도조절 등이 요구된다. 제 2 단계는 1 단계에서 제조한 PAA 를 화학적 방법 또는 350 도 이상의 고온에서 열적 방법을 통한 탈수 및 폐환 반응으로 이미드화하여 PI 를 만들 수 있다. 이 때 촉매나 첨가제를 이용하여 열적 이미드화 반응을 200 도 까지 낮출 수 있는 방법도 개발되었다. 일반적으로 디스플레이 및 전자재료에 사용되는 PI 는 높은 열적 안정성과 절연특성이 요구 되며, 이를 만족시키기 평평하고 rigid 한 구조를 가지는 모노머를 이용하여

중합되며. 이 때 강력한 charge transfer complex 현상이 발생하기 때문에 대부분의 전자소재용 PI는 짙은 갈색을 띠게 된다.

#### 4. 폴리이미드 절연체 in OTFTs

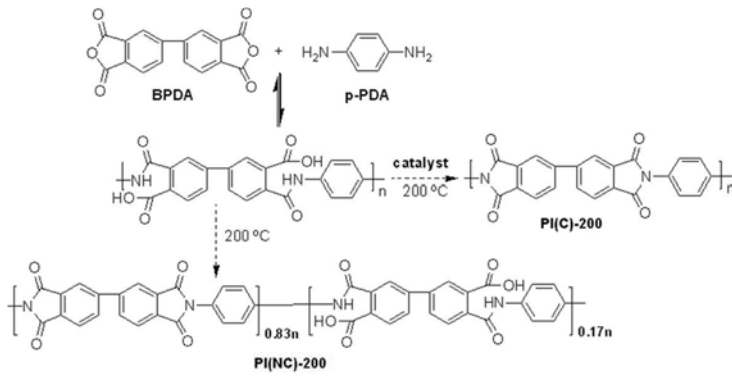


#### ◆ PI in organic thin-film transistors (OTFTs)

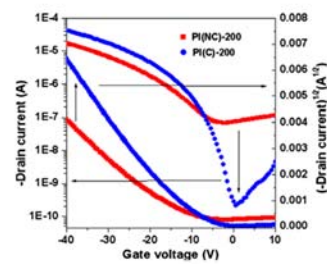
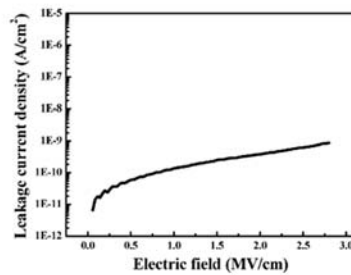
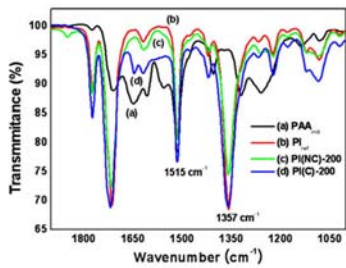
- ✓ flexible substrate due to relative high glass transition temperature
- ✓ gate dielectric (compatible to photolithography process)
- ✓ passivation layer

폴리이미드(PI)는 우수한 열적 안정성, 기계적 강도, 내화학성, 내후성, 내열성, 절연특성, 낮은 유전율과 같은 뛰어난 전기적 특성을 가지고 있기 때문에 OTFT 제작 과정에서 기판, 봉지재 및 유기절연체로 다양하게 사용되고 있다.

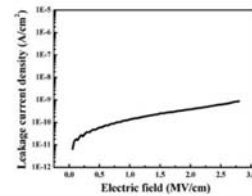
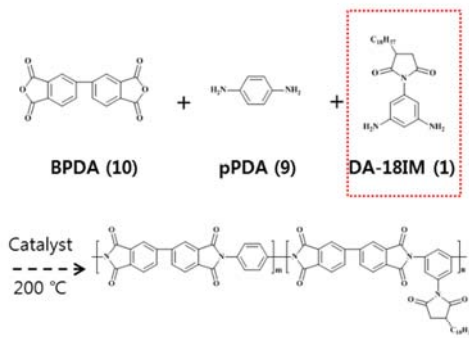
#### 5. 저온경화형 폴리이미드 절연체



- 200°C imidization w/ base catalyst
- High electrical, chemical stability
- Dielectric constant: 3.2-3.3

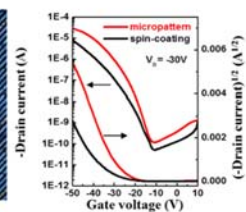
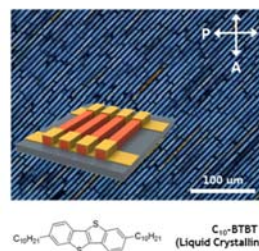
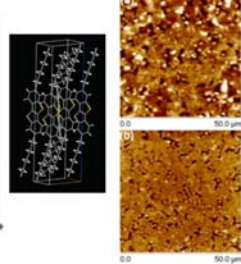
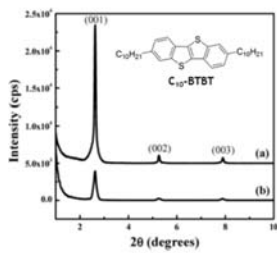


앞서 서술한 바와 같이, 이미드화 반응을 위해 필요한 350 도 이상의 고온 열처리 공정은 OTFT 제작 시, 기판이나 전극 소재들에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 이러한 문제점을 해결하고자, base 촉매를 이용하여, 200 도의 열처리 공정만으로도 이미드화를 100% 진행 시킬 수 있는 기술이 개발되었다. 이러한 기술을 통해 용액공정이 가능한 OTFT 용 절연체로 폴리이미드 소재를 적용할 수 있게 되었다.



Gate insulator constant <sup>a</sup>	Dielectric constant	Leakage current density at 2 MV cm <sup>-1</sup> (A cm <sup>-2</sup> )	Surface roughness (nm)	Surface energy (dyne cm <sup>-1</sup> )	Adhesion energy of C <sub>10</sub> -BTBT (dyne cm <sup>-1</sup> )
KPI	3.4	$2.6 \times 10^{-11}$	0.44	55.0	84.4
KPI-C <sub>18</sub>	3.3	$3.8 \times 10^{-10}$	0.41	45.1	79.2

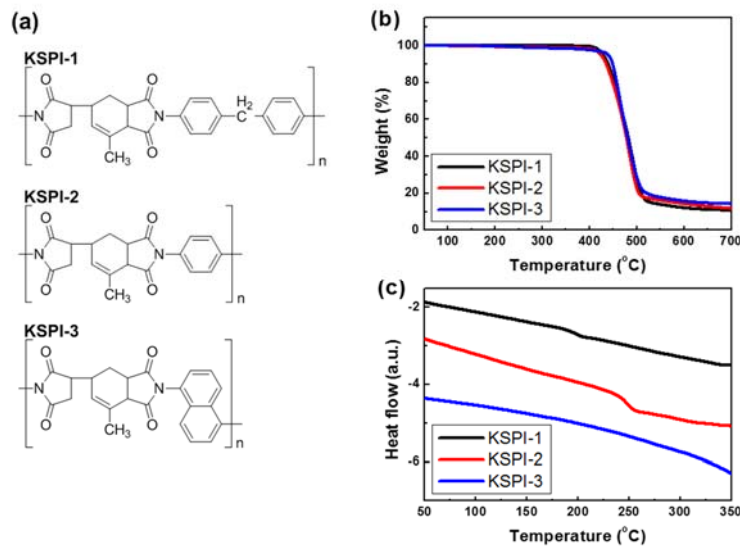
<sup>a</sup> Measured at 10 kHz.



유기절연체와 유기반도체 사이의 계면 특성은 OTFT 소자 특성에 매우 큰 영향을 준다. 유기반도체는 보통 alkyl chain 및 aromatic 그룹을 많이 가지고 있기 때문에, 유기반도체와의 affinity 를 높이기 위해, long alkyl 그룹을 가지고 있는 모노머를 도입하여 3 성분계 폴리이미드를 제조하여 표면에너지를 낮출 수 있었다. 그 결과 affinity 가 크게 개선되었고, 유기반도체의 결정성도 향상되어 결과적으로 TFT 소자 특성이 개선되는 결과를 얻을 수 있었다.

## 6. 용해형 폴리이미드 절연체

### ▪ (a) Chemical structures, and (b) TGA and (c) DSC results of PIs

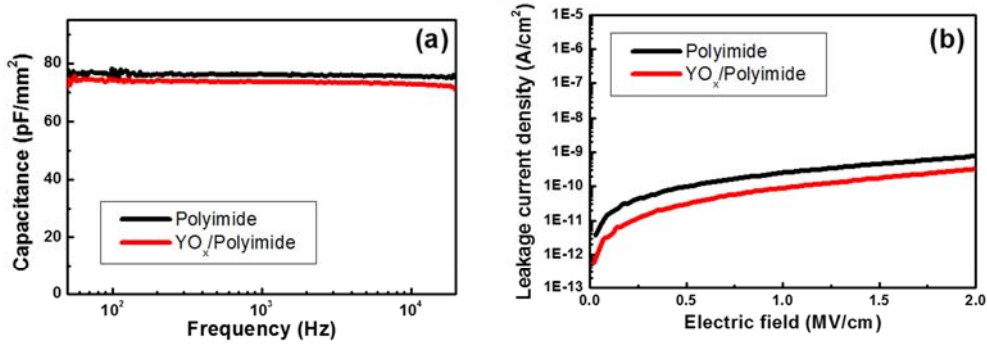


→ KSPI materials are stable up to at least 300 °C, and applicable to the oxide TFTs in terms of thermal resistance!

완전한 폴리이미드 구조를 얻기 위해서는 반드시 열처리나 화학적인 이미드화 반응이 필요하다. 하지만 이러한 공정의 단점을 해결하기 위하여, 유기용매에 녹는 폴리이미드 소재가 개발되었다. 이러한 용해형 (soluble) PI 는 입체적으로 뒤틀려진 분자구조를 가지는 DOCD A 와 같은 모노머를 이용함으로써, 유기용매에 대한 용해성을 증가시킬 수 있었다. 이렇게 제조된 폴리이미드는 전기적인 절연성은 다소 감소하지만 여전히 350 도 이상의 높은 열적안정성을 가지고 있으며 TFT 절연체로 충분히 사용 가능한 절연특성을 가진다.



- (a) Capacitances & (b) leakage current densities of the 300 °C-annealed 350 nm-thick PI and 375 nm-thick YO<sub>x</sub>/PI films

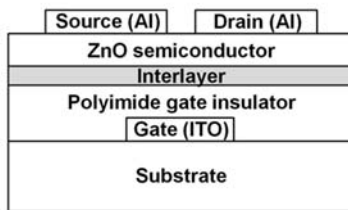


- Summary of dielectric, insulating, surface properties

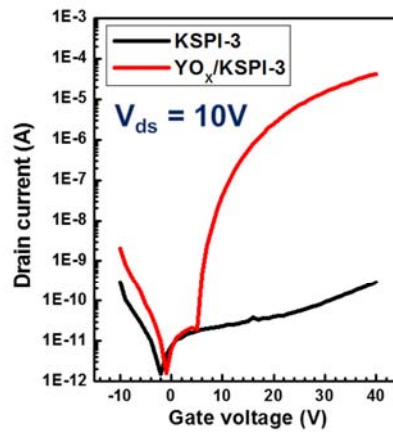
Gate insulator	Dielectric constant	Leakage current density [A/cm <sup>2</sup> ]	Surface rms roughness [nm]	Surface energy [dyne/cm]
KSPI	3.1	$7.7 \times 10^{-10}$	1.40	55.6
YO <sub>x</sub> (or Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/KSPI	3.2	$3.3 \times 10^{-10}$	0.41	70.8

고온 공정이 필요한 산화물 TFT 용 절연체로 이용이 가능하며 계면에 용액공정이 가능한 산화물층 (예: YO<sub>x</sub>, AlO<sub>x</sub>)을 도입하여, 산화물 반도체와의 계면 특성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 용해성 PI가 되면서 감소된 절연특성을 향상 시킬 수 있었다.

- Transfer characteristics of ZnO TFTs with KSPI-3 and YO<sub>x</sub>/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 <sup>2</sup> /V·s)	I <sub>on</sub> /I <sub>off</sub>	S-slope (V/dec.)	V <sub>th</sub> (V)
KSPI-3	inactive	-	-	-
YO <sub>x</sub> /KSPI-3	0.456	$2.12 \times 10^6$	0.73	15.3
SiO <sub>2</sub>	0.135	$3.07 \times 10^6$	0.67	18.5

ZnO 산화물 반도체를 이용하여 TFT 를 제작해 본 결과 기존 SiO<sub>2</sub> 절연체를 사용했을 때 보다 훨씬 향상 된 소자 특성을 나타낼 수 있음을 확인하였다. 절연특성과 유연특성을 동시에 가지는 우수한 절연소재로 적용될 수 있음을 의미한다.

## References

1. Roberts, M. E. et al., Chem. Mater., 21, 2292 (2009)
2. Noh, Y.-Y. et al., Nat. Nanotechnol., 2, 784 (2007)
3. Cheng, X. et al., Chem. Mater., 22, 1559 (2010)
4. Roberts, M. E. et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 105, 12134 (2008)
5. Lee, T. W. et al., Adv. Mater., 19, 1702 (2007)
6. Kim, S. H. et al, Adv. Mater., 22, 4809 (2010)
7. Ahn et al., Org. Elec. 10, 12 (2009)
8. Jang et al., ACS Appl. Mater. Intef. 5, 5149 (2013)
9. Jang et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 950 (2013)
10. Kim et al., Adv. Mater. 25, 6219 (2013)