

Development of Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Thin Film using High Quality 3-Aminopropyltriethoxysilane Self-Assembled Monolayer

Sangil Choi, Wondae Kim and Sungsoo Kim[†]

고품질 3-Aminopropyltriethoxysilane 자기조립단분자막을 이용한 고전도도 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) 전극박막의 개발

최상일 · 김원대 · 김성수[†]

Abstract

Quality of PEDOT electrode thin film vapor phase-polymerized on 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) self-assembled monolayer (SAM) is very crucial for making an ohmic contact between electrode and semiconductor layer of an organic transistor. In order to improve the quality of PEDOT film, the quality of APS-SAM laying underneath the film must be in the best condition. In this study, in order to improve the quality of APS-SAM, the monolayer was self-assembled on SiO₂ surface by a dip-coating method under strictly controlled relative humidity (< 18%RH). The quality of APS-SAM and PEDOT thin film were investigated with a contact angle analyzer, AFM, FE-SEM, and four-point probe. The investigation showed that a PEDOT film grown on the humidity-controlled SAM is very smooth and compact (sheet resistivity = 20.2 Ohm/sq) while a film grown under the uncontrolled condition is nearly amorphous and contains quite many pores (sheet resistivity = 200 Ohm/sq). Therefore, this study clearly proves that a highly improved quality of APS-SAM can offer a highly conductive PEDOT electrode thin film on it.

Key words : Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), 3-Aminopropyltriethoxysilane, Vapor Phase Polymerization, Self-assembled Monolayer

1. 서 론

최근 전극재료 및 반도체재료로 유기전도성고분자 재료들이 각광 받고 있으며 차세대 전기장치에 적용하기 위하여 지속적으로 연구되어 지고 있다. 그중 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)은 대표적인 전도성 고분자로 OLEDs(Organic Light EmittingDiodes), OPVs(Photovoltaics), OTFT(Organic Thin Film Transistor) 그리고 anti-staticcoating으로 널리 사용되어지고 있다. 이는 PEDOT이 전기화학적으로 매우 안정하며, 낮은 밴드갭 에너지(1.5-1.7eV)를 가질 뿐 아니라 상당히 높은 전도도를 가지기 때문이다. PEDOT 박막은 주로 전

기화학적 혹은 산화반응을 통한 증합으로 제작되어 진다. 이러한 방법으로 제작되는 박막은 형상이 중요하다. 박막의 성장 형상에 따라 특성이 크게 변화하기 때문이다^[1]. 이 때문에 자기조립단분자막을 이용한 PEDOT 박막의 제작이 활발히 연구되어 지고 있다.본연구실도 또한APS (3-Aminopropyltriethoxysilane) 자기조립 단분자막위에 Vapor Phase Polymerization (VPP) 방법을 이용한 PEDOT 박막 제작에 대한 연구를 수행하여 왔다. APS 자기조립단분자막은 VPP 에 필요한 산화촉매제의 균일한 도포를 돕고 기판과 PEDOT 박막의 접촉성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.^[2] 하지만 기존의 방법에 의해 제작된 PEDOT 박막은 매우 많은 기공을 가지고 있으며 결정성을 전혀 보여주지 못한다^[3]. 그래서 이런 박막을 이용한 OTFT 소자를 제작, 특성을 측정한 결과 PEDOT 박막의 품질이 OTFT의 성능을 심각히 제약하는 요소로 작용하는 것으로 보인다.

배재대학교 나노고분자재료공학과(Department of Nano-Polymer Materials Engineering, Pai Chai University, Daejeon, 302-735)

[†]Corresponding author : skim@pcu.ac.kr

(Received : November 25, 2011, Revised : December 15, 2011, Accepted : December 22, 2011)

따라서 PEDOT 박막의 막질을 향상시키기 위한 노력의 일환으로 APS 자기조립단분자막의 막질을 향상시켜 그 위에 산화촉매제의 균일한 도포를 가능케 하고 그로인해 PEDOT 박막의 균일한 성장을 도울 수 있을 것으로 기대하였다. 기존 APS 자기조립단분자막 제작은 산수용액 촉매 하에서 제작 되므로 신속한 단분자막 형성에 도움이 되나 반대급부로 수분에 의해 자기조립분자 간에 올리고머를 형성하여 매끈한 자기조립단분자막의 형성을 저해하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구는 수분이 엄격히 통제된 환경 하에서 자기조립단분자막의 제작을 시도 하였다. 즉, 고품질의 자기조립단분자막의 제작은 PEDOT 박막의 품질을 향상시킬 것으로 보이며 향상된 막질을 OTFT 소자 제작공정에 적용한다면 소자 성능 향상에도 기여할 것으로 기대한다.

2. 실험

실리콘 웨이퍼(1.5 cm × 1.5 cm)를 Ethanol을 이용 세척 후 질소가스를 사용하여 건조한다. 이후 30 분간 초음파세척을 실시하고 RCA세척과정을 통해 유기오염물을 제거한다. 이후웨이퍼 표면의 수분을 제거하기 위해 70°C 진공오븐에서 30분간 건조를 실시하며 세척이 완료된 웨이퍼를 이용하여 각기 다른 용매와 환경에서 APS 자기조립단분자막을 제작한다. 첫 번째 샘플은 수분이 엄격히 통제된 환경에서 제작되며 습도가 10%RH 이하인 Glove box에서 이루어진다. 또한 용매는 무수톨루엔을 사용하였다. Toluene (60 ml)에 APS (120 μl) 첨가하여 30분 동안 dip-coating 의해 제작되어진다. 두 번째 샘플은 Ethanol을 이용하여 수분이 통제되지 않은 환경에서 제작되어진다. 또한 APS자기조립단분자막의 생성 촉진을 위해 Acetic acid를 첨가한다.이용액의제조는에탄올 (50 ml)에APS (0.1×10⁻³ M) 과Acetic acid (1×10⁻⁶ M)을 첨가하여제작되며전샘플과 동일하게1시간동안 dip-coating에 의해 APS 자기조립단분자막을 제작한다. 각각의 샘플을 에탄올로 세척을 실시한 후 질소가스를 이용하여 건조를 실시한다. PEDOT 박막의 제작하기 위해 에탄올에 3%wt FeCl₃을 섞은 용액을 만들어 2500 rpm에서 90 초간 스펀코팅을 실시하였다. Oxidant를 도포한 즉시 EDOT 단량체가 존재하는 70°C 오븐으로 옮겨 3분간 VPP를 통해 PEDOT 박막을 제작한다. 그림 1은 이 실험과정을 설명하고 있다. 이후 제작된 APS 자기조립단분자막의 특성 평가를 위해 접촉각 측정기 (S.E.O PHX-150)로 Water contact angle을 측정 하였고 AFM (VEECO,

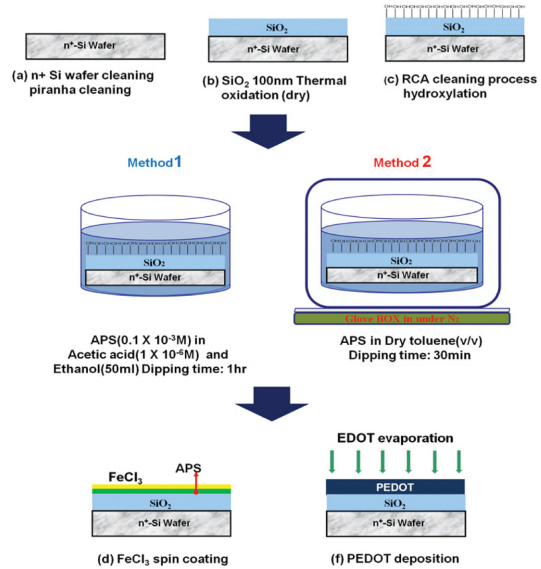


그림 1. APS자기조립단분자막을 이용한 PEDOT 박막의 제작 공정

Fig. 1. Synthetic process of PEDOT thin film using APS-SAM

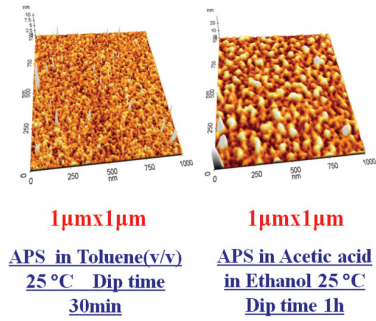
Nanoman, U.S.A) 이용하여 자기조립단분자막의 형상을 관찰 하였다. 또한 APS 자기조립단분자막 위에 성장한 PEDOT박막의특성을평가하기위하여 FE-SEM (FEI, Sirion model, Netherlands) 이용하여 표면 형상을 관찰 하였으며 4-point probe (A.I.T, CMT-SR2000) 이용하여 면저항값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Dip-coating 방법을 이용한 각기 다른 환경의 APS 자기조립단분자막은 그림 1과 같은 과정을 통해 만들어진다. 엄격한 수분조절을 통해 제작된 APS 자기조립단분자막과 별도의 수분조절 없이 제작된 APS 자기조립단분자막을 이용하여 특성을 평가 하였다. 우선 각기 다른 환경에서 제작된 APS 자기조립단분자막의 품질을 확인하기 위하여 Contact angle analyzer 과 AFM을 이용하였다. APS는 -NH2의 말단기를 가지고 있어 웨이퍼 표면이 유기 막으로 개질되어 진다. 이러한 자기조립단분자막이 조밀하게 생성 되었다면 시간이 흘러도 Contact angle 값의 변화가 없을 것이다. 문헌에 나온 가장 신뢰할 만한 APS 자기조립단분자막의 Water contact angle 값은 22°이다^[4]. 그러나 그림 2(a) 경우에는 최초 Contact angle 값이 41°로 문헌 값보다 높았으며 또한 시간이 흐름에 따라 Contact angle 값이

41°에서 36°로 감소하였다. 이결과는 단분자막이 조밀하게 형성되지 못했음을 강력히 반영한다. 반면에 엄격한 수분조절 하에 제작된 APS 자기조립단분자막의 경우에는 최초 Contact angle 22°에서 2시간이 흘러도 값이 변화하지 않았다. 이는 수분이 엄격히 통제된 환경에서 제작된 자기조립단분자막이 매우 조밀하고 매끈한 단분자막을 형성하였음을 분명히 보여준다. 또한 AFM 이미지와 RMS Roughness 측정결과도 이러한 사실을 강력히 뒷받침 한다. 그림 2는 AFM 3D 이미지와 RMS Roughness 결과이다. AFM 측정 결과에서 수분이 엄격히 통제된 환경에서 제작된 APS 자기조립단분자막은 평균 RMS Roughness 0.246 nm인 반면 별도의 수분의 조절 없이 제작된 자기 조립단분자막의 경우에는 평균 RMS Roughness 1.242 nm 측정 되었다. 수분통제 없이 제작된 자기조립단분자막이 Roughness가 높게 측정 된 것은 APS 분자들이 수분에 의해 APS 분자 간 응집이 일어나 응집된 분자들이 표면에 결합하여 매우 러프한 단분자막을 형성하였기 때문으로 보인다. APS 자기조립단분자막의 품질은 자기조립단분자막 위에 성장하는 PEDOT 박막 성장 시 큰 영향을 준다. 즉, APS 자기조립단분자막의 품질에 따라 성장하는 PEDOT 박막의 성장도 달라지며 심지어 전도도

에도 영향을 주는 것으로 보인다. 그림 4는 각기 다른 환경에 제작된 APS 자기조립단분자막을 이용하여 산화촉매를 도포 VPP (Vapor Phase Polymerization) 방법을 이용하여 제작된 PEDOT 박막의 FE-SEM 이미



	1	2	3	Average
APS in Toluene	0.376nm	0.164nm	0.199nm	0.246nm
APS in Ethanol	1.497nm	0.881nm	1.350nm	1.242nm

그림 3. APS 자기조립단분자막 (SAM)의 AFM3D 이미지와 RMS roughness 결과
Fig. 3. AFM 3D images and RMS roughness of APS-SAMs prepared at two different conditions

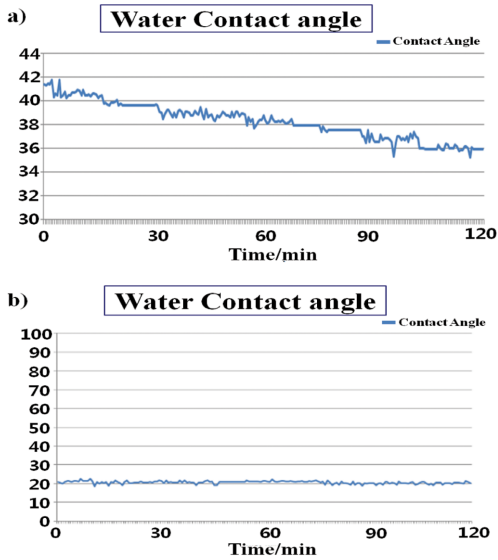


그림 2. APS 자기조립단분자막의 Water contact angle (a) 대기환경에서 별도의 수분조절 없이 제작된 자기조립단분자막 (b) 엄격히 수분이 조절된 환경에서 제작된 자기조립단분자막

Fig. 2. Water contact angles on APS-SAM as a function of time, SAMs prepared (a) without and (b) with strict humidity control

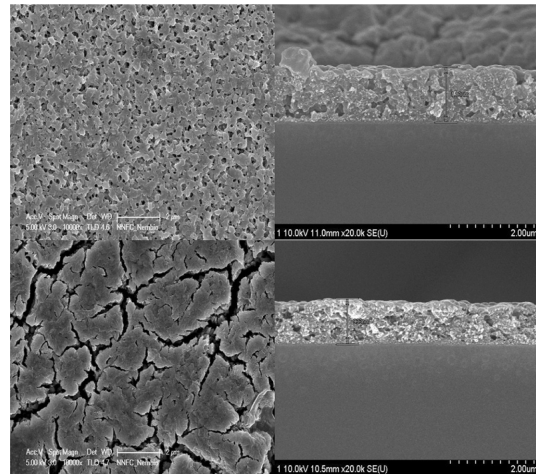


그림 4. PEDOT 박막의 FE-SEM 이미지 (a) 대기환경에서 별도의 수분조절 없이, 그리고 (b) 엄격히 수분이 조절된 환경에서, 제작된 자기조립단분자막 위에 기상중합된 PEDOT 박막들

Fig. 4. FE-SEM images of PEDOT thin films vapor phase-polymerized on APS-SAMs prepared (a) without and (b) with strict humidity control

지이다. FE-SEM 측정 결과 그림 4(a)는 수분조절이 되지않은 환경의 자기조립단분자막 위에 성장한 PEDOT 박막으로 박막에 매우 많은 기공이 존재 하고 있다. 반면 그림 4(b) PEDOT 박막은 일부 crack이 보여지고 있음에도 표면이 상당히 매끄러우며 미세한 기공들이 존재하지 않는 전혀 다른 성상을 보여주고 있다. 또한, FE-SEM의 박막 단면 이미지 결과에서도 그림 4(a)에 비해 (b)의 박막 단면이 매우 조밀하게 PEDOT이 성장하였음을 보여준다. 제작된 PEDOT 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 4-Ponint probe를 이용하여 각각의 PEDOT 박막의 면저항을 측정하였다. 그 결과 그림 4(a)는 면저항이 200 Ohm/sq 그림 4(b)는 면저항값이 20.2 Ohm/sq로 수분조절 없이 제작된 APS 자기조립단분자막 위에 성장한 PEDOT박막의 저항이 약 10 배가량 높았다. 이상 모든 측정결과에 따르면 수분이 엄격히 통제된 환경에서 제작된 APS 자기조립단분자막의 품질이 훨씬 우수했으며 그와 같은 막 위에 성장한 PEDOT 박막의 특성이 그렇지 못한 경우에 비하여 훨씬 우수하다는 것을 보여준다. 이처럼 고도의 수분조절을 통한 APS 자기조립단분자막 위에 PEDOT 박막을 제작한다면 고기능성 유기전극, 더 나아가 고성능의 OTFT 소자의 제작이 가능할 것이다.

4. 결 론

APS 자기조립 단분자막의 접촉각을 측정한 결과 외부 수분과 공기의 접촉을 조절하여 제작된 박막의 접촉각은 큰 변화가 없는 반면 대기에 노출되어 제작된 박막의 접촉각은 큰 변화를 보였다. 또한 표면의 거칠기 또한 수분을 엄격히 조절한 박막은 거칠기가 낮게 측정 되었다. 이 결과 본 연구는 수분과 공기의 접촉을 엄격히 조절한 단분자막이 대기조건에서 만들어진 막에 비해 우수할 뿐만 아니라 FE-SEM 이미지가 보여

준 바와 같이 APS 박막의 품질에 따라 PEDOT 박막의 성상이 전혀 다르며 또한 면저항 값이 다른 고품질의 전도성 고분자 전극을 제작할 수 있음을 입증하였다. 따라서 고품질의 자기조립 단분자막을 이용하여 고기능성 전도성 고분자전극을 제작함으로써 OTFT 소자 제작공정에 효율적으로 적용 가능하며 더 나아가 박막 위의 전극 소재 와 유기반도체 박막 사이의 접촉 특성을 향상시켜 OTFT 소자의 성능향상에 크게 기여할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2011년 중소기업청 산학연 공동기술개발 사업 (00046755-4)의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] J. C. Scott, S. A. Carter, S. Karg, and M. Angelopoulos, "Polymeric anodes for organic light-emitting diodes", *Synth. Metals.*, Vol. 85, pp. 1197-1200, 1997.
- [2] I. Pang, S. Kim, and J. Lee, "Di-andtri-aminosilane SAM-assisted patterning of highly pure poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanofilms robustly adhered to silicon oxide substrate", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 9426-9431, 2007.
- [3] S. Kim, I. Pang, and J. Lee, "Aminosilane SAM-Assisted Patterning of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanofilm Robustly Adhered to SiO₂ Substrate", *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 28, pp. 1574-1580, 2010.
- [4] A. John, Howater, P. Jeffrey, and Youngblood, "Optimization of Silica Silanization by 3-Aminopropyltriethoxysilane", *Langmuir*, Vol. 22, pp. 11142-11147, 2006.