

스핀 코팅으로 제작된 유기 절연체와 P3HT 유기 박막 트랜지스터 특성

김중석, 장중현, 김병민, 주병권, 박정호
고려대학교 전기공학과

Characteristics of Organic Thin-Film Transistors with Polymeric Insulator and P3HT by Using Spin-Coating

Jung-Seok Kim, Jong-hyeon Chang, Byoungmin Kim, Byeong-Kwon Ju and Jungho Pak
Department of Electrical Engineering, Korea University

Abstract - This paper presents organic thin-film transistors (OTFTs) with poly(3-hexylthiophene)(P3HT) semiconductor and several polymeric dielectric materials of poly(vinyl phenol)(PVP), poly(vinyl alcohol)(PVA), and polyimide(PI) by using soluble process. The fabricated OTFT's have inverted staggered structure using transmission line method(TLM) pattern. In order to evaluate the electrical characteristics of the OTFT, capacitance-voltage(C-V) and current-voltage(I-V) were measured. C-V graphs were measured at several frequencies of 100 Hz, 1 kHz, and 1 MHz and I_D - V_{DS} graphs according to V_{GS} . The current on/off ratio and threshold voltage with each of PVP, PVA, and PI based OTFTs were measured to 10^3 , and -0.36, -0.41, and -0.62 V. Also, the calculated mobility with each of PVP, PVA, and PI was 0.097, 0.095, and 0.028 $cm^2V^{-1}s^{-1}$, respectively. In the cases of PVP and PVA, the hole mobility of P3HT was in excellent agreement with the published value of 0.1 $cm^2V^{-1}s^{-1}$.

2. 본 론

2.1 유기 박막 트랜지스터 제작

유기 박막 트랜지스터 제작을 위해 먼저 게이트 전극을 제작하였다. E-gun/thermal evaporator 장비를 사용하여 12 mm × 12 mm 크기의 Pyrex glass 시편 위에 shadow mask를 붙이고 Ti, Au를 각각 400, 2000 Å 증착하여 1000 μm × 360 μm인 게이트 패턴을 형성하였다. 게이트 절연층을 형성하기 위해 PVP, PVA, PI, 세 가지 유기 절연체를 표 1의 조건으로 각각 코팅한 후 hard bake하였다. 단, 게이트 전극 패드 영역은 보호하고, 절연 영역을 정의하기 위해 tape blocking 방식을 사용하여 유기 절연체를 코팅하였다. 활성층으로 사용한 P3HT는 3500 rpm에서 40 초간 spin-coating하였고 상온에서 자연 건조시켰다. 활성층 영역은 게이트 절연층을 형성할 때와 같은 방법으로 tape blocking에 의해 정의되었다. 소스와 드레인 전극은 transmission line method(TLM) pattern의 상부 전극 모양이 있는 두 번째 shadow 마스크를 사용하여 2000 Å 두께의 Au를 증착하였다. 게이트 전극 위에 절연층과 활성층을 코팅하였지만 투명한 성질을 갖고 있어 게이트 전극을 현미경으로 확인하여 align 할 수 있었다. 그림 1은 Pyrex glass 위에 제작된 실제 소자의 TLM pattern 확대 사진을 나타내었다. 고분자 유기물인 P3HT와 PVP, PVA, PI는 공기나 빛에 오랜 시간 노출되면 구동 특성이 떨어지고 수명이 단축되는 현상이 있으므로 일괄 공정으로 진행하였다. 또한, 제작한 소자는 측정 전까지 진공 포장하여 항온·항습기에 보관하였다.

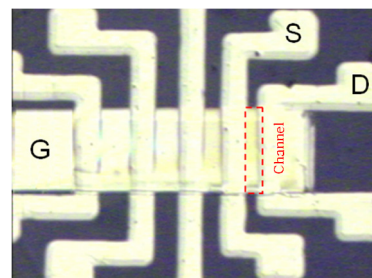
1. 서 론

정보 디스플레이의 급격한 발전과 함께 유기 박막 트랜지스터(OTFT, organic thin film transistor) 연구에 대한 관심이 늘어나고 있다. 정보단 말기의 소형화와 경량화 추세와 고정화 및 대형화를 동시에 만족시키기 위해 유연한 디스플레이의 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 특히 최근 유기 물질을 이용한 트랜지스터의 필요성이 크게 대두됨에 따라 유기 반도체와 유기 절연막 개발을 중심으로 많은 연구가 진행되고 있는데, 유기 화합물로부터 제조되는 반도체 소자는 액상 coating 혹은 printing 등의 저가 공정이 가능하기 때문에 기존의 무기 반도체로 제작된 소자에 비해 경제적이며, 유연한 소자를 구현할 수 있는 장점이 있다. 단순하고 쉬운 공정으로 제작 가능하면서 안정성과 재현성을 확보할 수 있는 유기 반도체의 연구가 중요한 이슈가 되고 있다. 특히 poly(vinyl phenol)(PVP), poly(vinyl alcohol)(PVA), benzocyclobutene(BCB), poly(vinyl carbazole)(PVK) poly(methyl methacrylate)(PMMA), polyimide(PI)와 같은 유기절연막과, pentacene, poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrene sulfonate(PEDOT-PSS), poly(3-hexylthiophene)(P3HT), dihexylquaterthiophene(DH4T)와 같은 고분자 유기 반도체 물질을 사용하여 소자를 제작하는 추세이다. 대표적인 유기 반도체 물질로 널리 쓰이는 pentacene은 소자의 전기적 특성 면에서 hole 이동도와 on/off 전류비가 각각 1 $cm^2V^{-1}s^{-1}$, 10^6 으로 우수하지만, 진공 증착과 lithography에 의한 패턴이 필요하기 때문에 박막 형성 조건이 까다롭고 복잡하며 진공 작업에 의해 소모되는 시간이 많다. 때문에 다른 여러 종류의 유기 박막 트랜지스터를 쉽게 제작하면서 안정적인 특성을 확보하기 위한 연구를 진행하고 있고, spin coating, inkjet printing, screen printing, stamping 기술을 이용한 유기 반도체 물질의 형성 방법 및 물질 연구 등 유기 반도체의 실용성을 향상시키고자 하는 방향으로 전환하고 있다[1].

본 연구에서는 soluble 특성을 갖는 유기반도체 물질인 P3HT를 사용하였다. 일반적으로 P3HT는 hole 이동도와 on/off 전류비가 각각 0.1 $cm^2V^{-1}s^{-1}$, 10^6 으로 알려져 있고, soluble 특성을 갖는 유기물질 중 높은 전기적 특성을 나타낸다. 또한 tetrahydrofuran(THF), chloroform, chlorobenzene, p-xylene, toluene 등 여러 용매에 잘 녹아 제작이 용이하고 spin coating이나 inkjet printing이 가능하며, 공정이 간단하다. 따라서, 본 논문에서는 유기절연체로 널리 쓰이는 PVP, PVA, 그리고 PI, 세가지 물질과 P3HT 층을 spin-coating과 hard bake로 각각 형성하여 유기 박막 트랜지스터를 제작하였고, 소자의 전기적인 특성을 측정하여 구동 소자로서의 수행 능력을 검증하였다.

〈표 1〉 유기절연체와 P3HT의 스핀 코팅과 bake 조건

| | spin-coating condition | | hard bake condition | |
|------|------------------------|----------|-----------------------|------------|
| | spin speed [rpm] | time [s] | temperature [°C] | time [min] |
| PVP | 3000 | 30 | 200, oven | 120 |
| PVA | 3000 | 30 | 100, hot plate | 60 |
| PI | 5000 | 60 | 105, oven | 90 |
| P3HT | 3500 | 40 | dry, room temperature | 60 |

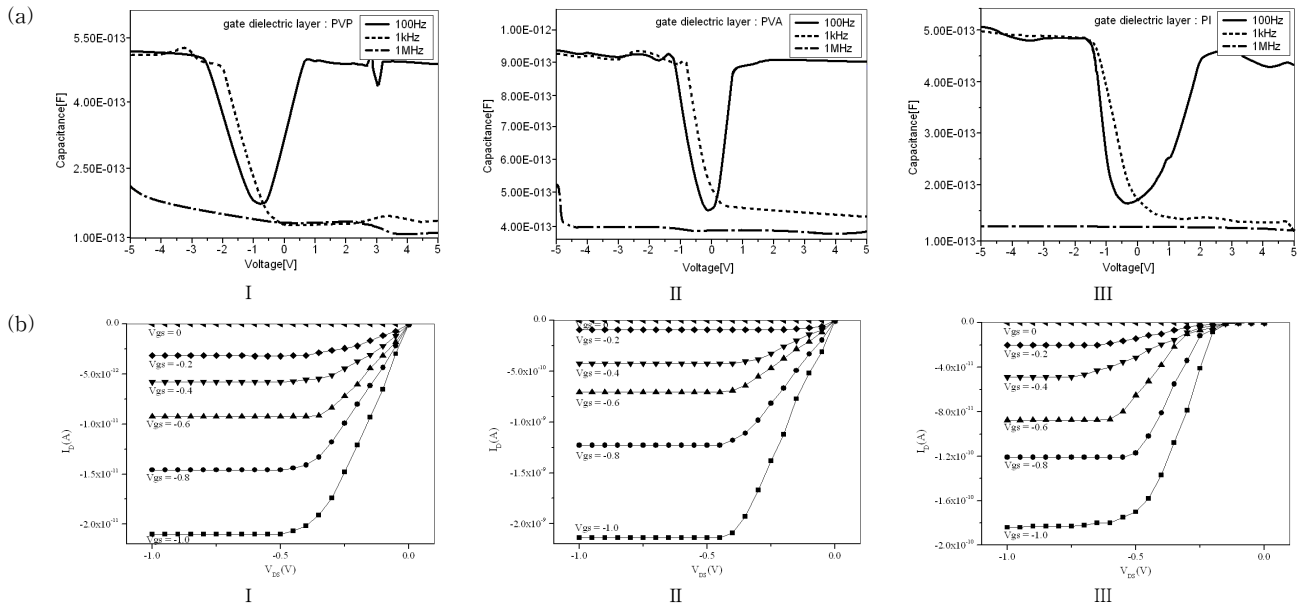


〈그림 1〉 TLM 패턴 모양의 OTFT 확대 사진(× 240배)

2.2 제작된 유기 박막 트랜지스터의 측정 결과

2.2.1 Capacitance-Voltage(C-V)

Capacitance-voltage(C-V) 측정을 위해 게이트에 초당 0.1 V씩 전압을 감소시키면서 5 ~ -5 V까지 전압을 인가하였다. 이 때 교류 전압은 10 mV, 주파수는 100 Hz, 1 kHz, 1 MHz의 세 가지 다른 주파수 영역에서 측정하였다. 이는 PVP, PVA, PI 유기절연막의 커패시턴스와 주파수 관계를 알고자 함이다. HP4280 capacitancemeter를 사용하여 그림 2(a)와 같이 C-V를 측정하였다.



〈그림 2〉 (a) 100Hz, 1kHz, 1MHz의 세 가지 다른 주파수 영역에서의 C-V 측정 결과, (b) I-V 측정 결과, I. PVP, II. PVA, III. PI

Au 상부 전극과 gate 전극이 커패시터를 형성하는 면적은 $1000 \mu\text{m} \times 360 \mu\text{m}$ 이다. 측정된 커패시턴스는 표 2에서 보는 것과 같이 전압 의존성을 나타내며 주파수가 커짐에 따라 커패시턴스가 점차 줄어드는 결과를 얻었다. PVP, PVA, PI 각각의 단위면적당 커패시턴스가 100 Hz에서 1.64, 2.89, 2.03 nF/cm², 1 kHz에서 0.38, 1.39, 0.48 nF/cm², 1 MHz에서 0.31, 1.07, 0.44 nF/cm²로 측정된 결과를 통해 알 수 있었다. 다만 PVP, PVA, PI의 측정된 커패시턴스 값은 각각의 유전 상수가 다르기 때문에 주파수에 따른 C-V 측정 결과에 차이를 보였다[2]. 본 실험의 유기 박막 트랜지스터에 사용한 각 유기절연체 물질의 커패시턴스가 저주파수(100Hz) 또는 고주파수(1 kHz, 1 MHz)에 따라 의존함을 보였다. 주파수가 100Hz일 때, 소수 캐리어인 전자가 P3HT 내에서 발생될 시간이 충분하여 공핍 모드에서 반전 모드로 이동이 용이하므로 게이트 바이어스의 절대값이 커짐에 따라 커패시턴스가 증가한다. 반면, 1 kHz에서는 게이트 전압이 $-5 \sim 0 \text{ V}$ 일 때, 측정 모드에서 다수 캐리어인 홀이 P3HT와 게이트 절연체 계면에 모여 커패시턴스가 증가하고, $0 \sim 5 \text{ V}$ 일 때, 주파수 신호에 응답하지 못하므로 커패시턴스가 낮아졌다. 따라서, 그림 2(a)의 I, II, III과 같이 1 kHz에서 P3HT의 커패시턴스는 반전 영역에서 1 MHz일 때의 최소 커패시턴스 값과 근사한 값을 나타냈다. 1 MHz의 주파수의 경우, 게이트 바이어스가 매우 빠르게 변화하므로 다수 캐리어인 홀은 측정 모드와 반전 모드에서 전압 인가에 관계없이 매우 낮은 커패시턴스 값을 갖는다. 그림 2(a)에서 보는 바와 같이, 1 MHz의 주파수에서 커패시턴스는 게이트 바이어스 $5 \sim -5 \text{ V}$ 영역 전반에 걸쳐 낮은 값을 보임을 확인하였다.

〈표 2〉 P3HT 기반 유기박막트랜지스터의 전기적 특성

| Polymeric insulator | Thickness [Å] | Capacitance/unit area[nF/cm ²] (Gate voltage가 -5 V일 때) | | | Mobility [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹] | V _{th} [V] |
|---------------------|---------------|---|------|------|---|---------------------|
| | | 100Hz | 1kHz | 1MHz | | |
| PVP | 1,810 | 1.64 | 0.38 | 0.31 | 0.097 | -0.36 |
| PVA | 2,250 | 2.89 | 1.39 | 1.07 | 0.095 | -0.41 |
| PI | 19,900 | 2.03 | 0.48 | 0.44 | 0.028 | -0.62 |

2.2.2 Current-Voltage(I-V)

유기 박막 트랜지스터의 I_D-V_{DS}를 측정하기 위해 게이트에 일정한 전압으로 고정시키고 드레인 전압을 변화시키며 소스-드레인 사이의 전류의 변화를 살펴보았다. 본 실험을 위해 HP4145B 장비를 사용하였다. 측정된 소스와 드레인 사이의 채널 길이와 폭은 각각 80, 360 μm 이고, 이때 고정된 게이트 전압은 0, -0.2, -0.4, -0.6, -0.8, -1.0 V이다. 그림 2(b)의 I, II, III 측정 결과와 같이 PVP, PVA, PI를 게이트 절연체로 사용한 P3HT 기반의 유기 박막 트랜지스터의 I_D-V_{DS} 그래프 결과가 전계 효과 트랜지스터 특성과 같이 선형 영역과 포화 영역으로 구분됨을 확인하였다. 게이트 전압의 절대값이 0 V에서 1 V로 커짐에 따라 선형 영역의 기울기 또한 증가함을 확인할 수 있었다. PVP, PVA, PI를 게이트 절연체로 사용한 유기 박막 트랜지스터의 소스와 드레인 사이에 흐

르는 전류 크기는 게이트 전류가 -0.1 V이고, 드레인 전류가 포화 영역일 때 각각 2.1×10^{-11} , 2.14×10^{-9} , 1.84×10^{-10} A로 측정되었다. 문턱전압(V_{th})은 각각 -0.36, -0.41, -0.62 V로 1 V 이하의 매우 낮은 값을 나타냈고, on/off 전류비는 세 종류 게이트 절연체 모두 10³으로 측정되었다. 포화 영역에서의 hole 이동을 얻기 위해 아래의 식에 각각의 파라미터를 대입하여 계산하였다.

$$I_D = C_{GT} \frac{W}{2L} (V_G - V_{th})^2$$

그 결과, 게이트 절연체가 PVP, PVA, PI일 때의 P3HT hole 이동도는 표 2에서 보는 것과 같이 각각 0.097, 0.095, 0.028 cm²V⁻¹s⁻¹의 값을 얻었다. 일반적으로 알려진 P3HT의 고유 hole 이동도가 0.1 cm²V⁻¹s⁻¹이므로 PVP와 PVA를 사용한 P3HT 기반의 유기 박막 트랜지스터 이동도와 매우 근사한 결과를 얻었다.

3. 결론

본 연구에서는 P3HT 유기반도체 물질과 PVP, PVA, PI, 세 가지 유기절연체를 spin-coating법을 이용하여 유기 박막 트랜지스터를 제작하였다. 기존의 pentacene을 사용한 유기 트랜지스터에 비해 공정이 용이하였고 제작 시간을 단축할 수 있었다. 실험에 사용된 P3HT 활성층과 각각의 PVP, PVA, PI 게이트 절연체의 유기 박막 트랜지스터로서의 구동 특성을 검증하기 위하여 C-V와 I-V를 측정하였다. C-V 측정은 100 Hz, 1 kHz, 1 MHz 세 가지 주파수 영역에서 단위 면적당 커패시턴스를 각각 측정하였으며, 결과는 100 Hz에서 1.64, 2.89, 2.03 nF/cm², 1 kHz에서 0.38, 1.39, 0.48 nF/cm², 1 MHz에서 0.31, 1.07, 0.44 nF/cm²이다. 100~1000 Hz 범위에서 측정된 C-V 결과로부터 주파수가 점차 증가할수록 반전 영역에서 단위면적당 커패시턴스가 감소함을 알 수 있었다. I-V를 통해 제작된 P3HT 기반의 유기 박막 트랜지스터가 선형 영역과 포화 영역으로 구분되어 측정됨을 확인하였다. 측정 결과로부터 PVP, PVA, PI의 각 게이트 절연체에 따라, 문턱전압은 -0.36, -0.41, -0.62 V, 이동도는 0.097, 0.095, 0.028 cm²V⁻¹s⁻¹을 얻었다. On/off 전류비는 모든 게이트 절연체에 대하여 10³을 얻었다. 따라서, 본 논문에서는 유기 박막 트랜지스터를 soluble 공정으로 제작하여도 구동 특성을 안정적으로 확보할 수 있음을 검증하였다. 위 사실로부터 soluble 공정을 이해하고, 유기 박막 트랜지스터를 다른 분야로 응용하는데 기초적인 근거 자료가 될 것이라고 기대된다.

[참고 문헌]

- [1] Stephen R. Forrest, "The Path to Ubiquitous and Low-cost Organic Electronic Appliances on Plastic," *Nature*, Vol. 428, pp. 911-918, 2004.
- [2] Antonio Facchetti et al., "Gate Dielectrics for Organic Field-Effect Transistors: New Opportunities for Organic Electronics," *Advanced Materials*, Vol. 17, pp. 1705-1725, 2005.