

## Cross-Linked PVP 게이트 유기 박막트랜지스터

장지근<sup>1\*</sup> · 오명환<sup>1</sup> · 장호정<sup>1</sup> · 김영섭<sup>1</sup> · 이준영<sup>1</sup> · 공명선<sup>2</sup> · 이영관<sup>3</sup>

<sup>1</sup>단국대학교 전자공학과, <sup>2</sup>단국대학교 화학과, <sup>3</sup>성균관대학교 화학공학과

### Organic Thin Film Transistors with Cross-Linked PVP Gates

Ji-Geun Jang<sup>1</sup>, Myung-Hwan Oh<sup>1</sup>, Ho-Jung Chang<sup>1</sup>, Young-Seop Kim<sup>1</sup>, Jun-Young Lee<sup>1</sup>,  
Myoung-Seon Gong<sup>2</sup>, Young-kwan Lee<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Electronics Engineering, Dankook University, Cheonan, Chungnam, 330-714, KOREA

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Dankook University, Cheonan, Chungnam, 330-714, KOREA

<sup>3</sup>Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Gyeonggi, 440-746, KOREA

**초 록:** 유기 박막트랜지스터(OTFTs) 제작에서 PVP-게이트 절연막의 형성과 처리가 소자 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 유기 게이트 용액의 제조에서는 polyvinyl 계열의 PVP(poly-4-vinylphenol)를 용질로, PGMEA (propylene glycol monomethyl ether acetate)를 용매로 사용하였다. 또한 열경화성 수지인 poly(melamine-co-formaldehyde)를 경화제로 사용하여 유기 절연막의 cross-link를 시도하였다. MIM 시료의 전기적 절연 특성을 측정된 결과, PVP-기반 유기 절연막은 용액의 제조에서 PGMEA에 대한 PVP와 poly(melamine-co-formaldehyde)의 농도를 증가시킬수록 낮은 누설전류 특성을 나타내었다. OTFT 제작에서는 PGMEA에 대해 PVP를 20 wt%로 섞은 PVP(20 wt%) copolymer와 5 wt%와 10 wt%의 poly(melamine-co-formaldehyde)를 경화제로 추가한 cross-linked PVP(20 wt%)를 게이트 유전 재료로 사용하였다. 제작된 트랜지스터들에서 전계효과 이동도는 5 wt % cross-linked PVP(20 wt%) 소자에서  $0.31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로, 그리고 전류 점멸비는 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%) 소자에서  $1.92 \times 10^5$ 으로 가장 높게 나타났다.

**Abstract:** The preparation and processing of PVP- gate insulators on the device performance have been studied in the fabrication of organic thin film transistors (OTFTs). One of polyvinyl series, poly-4-vinyl phenol(PVP) was used as a solute and propyleneglycol monomethyl etheracetate(PGMEA) as a solvent in the formation of organic gate solutions. The cross-linking of organic insulators was also attempted by adding the thermosetting material, poly(melamine-co-formaldehyde) as a hardener in the compounds. From the measurements of electrical insulating characteristics of metal-insulator-metal (MIM) samples, PVP-based insulating layers showed lower leakage current according to the increase of concentration of PVP and poly(melamine-co-formaldehyde) to PGMEA in the formation of organic solutions. The PVP(20 wt%) copolymer with composition of 20 wt% PVP to PGMEA and cross-linked PVPs in which 5 wt% and 10 wt% poly(melamine-co-formaldehyde) hardeners had been additionally mixed into PVP(20 wt%) copolymers were used as gate dielectrics in the fabrication of OTFTs, respectively. In our experiments, the maximum field effect mobility of  $0.31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  could be obtained in the 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%) device and the highest on/off current ratio of  $1.92 \times 10^5$  in the 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%) device.

**Keywords:** Cross-linked PVP, OTFT, Field effect mobility, On/off current ratio

\*Corresponding author  
E-mail: semicgk@dku.edu

## 1. 서 론

유리나 플라스틱 위에 만들어지는 박막 트랜지스터(thin film transistor, TFT)는 저비용 구조이며, 대표적으로는 비정질 Si 박막트랜지스터(a-Si TFT;  $\mu=0.1\sim 1\text{ cm}^2/\text{v.s}$ )와 다결정 Si 박막트랜지스터(poly-Si TFT;  $\mu\sim 10\text{ cm}^2/\text{v.s}$ )를 들 수 있다<sup>1)</sup>. 유기 박막트랜지스터(organic thin film transistor, OTFT)는 최근에 이르러 본격적으로 연구되고 있는 새로운 트랜지스터로 전도 채널(conduction channel)이 Si 반도체가 아닌 유기 반도체로 만들어진<sup>2-5)</sup>. OTFT는 아직 실용화 단계에 이르고 있지만 무기 박막트랜지스터에 비해 재료나 공정 비용이 적게 들므로, 저비용 생산에서 a-Si TFT나 poly-Si TFT보다 유리하다. 나아가, OTFT는 유연성이 뛰어나고 구부러도 사용할 수 있으므로 a-Si TFT에 필적할 만한 성능 개선만 이루어진다면, 향후 유연성 디스플레이(flexible display) 기술을 이끌어갈 핵심 이동소자의 위치를 차지할 수 있다. 유기 반도체는 1950년대 초기부터 저분자 물질을 중심으로 연구되어 왔으나, 특성이 나쁘고 재현성이 문제되어 1970년대에 이르기까지 실제 소자에는 거의 응용되지 않았다. OTFT에 대한 연구는 1990년에  $10\text{-}1\text{ cm}^2/\text{V.s}$  정도의 높은 이동도를 갖는 비교적 짧은 공액 올리고머가 발표된 후<sup>6)</sup> 본격적으로 시작되었으며, 잊지못

본 연구에서는 PVP(poly-vinylphenol)를 용질로, PGMEA(propyleneglycol monomethyl ether acetate)를 용매로, poly(melamine-co-formaldehyde)를 경화제로 사용하여 다양한 혼합 조건의 유기 절연막을 만들고 MIM(metal-insulator-metal) 구조로 이들의 누설전류 특성을 조사하였다. 또한 PVP(20 wt%) copolymer에 poly(melamine-co-formaldehyde)를 혼합한 cross-linked PVP를 게이트 절연막으로 사용하여 PES 기판 상에 상부 접촉 구조의 OTFT를 제작하고 이들의 전기적 특성을 조사하였다.

## 2. 소자 제작

유기 게이트 절연막을 갖는 고성능 OTFT를 제작하기 위해, 먼저 폴리비닐 계열의 PVP를 기반으로 이들의 용액 농도와 경화제 첨가에 따른 여러 가지 박막을 구성하고 MIM 소자들을 제작하

였다. 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 기판으로는 PES를 사용하였는데, PES 기판은 열처리 시 변형이 상대적으로 작아 열경화제를 사용하기에 편리하다. 유기 용액의 준비에서는 분말 형태의 PVP를 용질로 선택하였고, PGMEA를 용매로, 열경화성인 poly(melamine-co-formaldehyde)를 경화제로 사용하였다.

PVP 박막 재료의 구분은 경화제인 poly(melamine-co-formaldehyde)의 첨가 여부로 PVP copolymer와 cross-linked PVP로 나뉘는데, PVP copolymer는 PVP와 PGMEA를 혼합한 것이며, cross-linked PVP는 PVP copolymer에 poly(melamine-co-formaldehyde)를 추가 혼합한 것이다. PVP는 유기 용매에 잘 녹으며 박막으로 만들기 쉽고 표면 거칠기가 낮고 유전율이 크다는 특징이 있다. 또한 cross-linked PVP는 아세톤과 같은 용매에 영향을 받지 않아서 식각 처리를 할 수 있다는 부가적 장점이 있다. Copolymer 종류로는 PVP/PGMEA의 혼합비를 10 wt%와 20 wt%로 나타낸 두 가지 농도의 용액을 제조하였다. 또한 cross-linked 재료의 준비로는 앞의 copolymer 용액들에 poly(melamine-co-formaldehyde)/PGMEA를 5 wt%와 10 wt%로 추가 혼합하였다.

MIM 소자제작 과정으로는 PES 기판 위에 Ti (30 Å)/Au(800Å) 하부 전극을 진공 증착하고, 스핀 코팅 방식으로 각각의 절연층을 도포한 후, 열처리 공정을 거쳐 Ti(30Å)/Au(800Å) 상부 전극을 진공 증착하였다. 제작된 MIM 소자의 구조를 Fig. 1에 나타내었다. Ti/Au 이중막에서 Ti은 Au와 플라스틱 기판 또는 유기 박막과의 접착력을 개선시킨다<sup>15)</sup>.

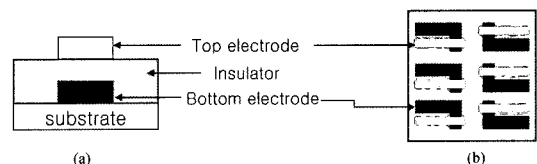


Fig. 1. MIM test structures. (a) cross sectional view and (b) top view.

**Table 1.** Process specifications for organic insulating layers

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

유기 절연막의 형성에 관한 자세한 공정사양을 Table 1에 수록하였다.

OTFT 제작에서는 PVP(20 wt%) copolymer와 이에 poly(melamine-co-formaldehyde)를 5 wt%와 10 wt% 혼합한 cross-linked PVP를 게이트 절연막으로 사용하였다. 트랜지스터 제작과정은 게이트 절연층과 상부 전극 사이에 유기 반도체 박막을 증착하는 것 외에는 MIM 소자 제작의 경우와 동일하다. 유기 반도체로는 승화(sublimation) 방식에 의해 고순도(순도:99.999%)로 정제된 펜타센을 1000 Å 두께로 진공 증착하였다. Fig. 2는 제작된 OTFT의 (a) 단면 구조와 (b) 실물 사진을 보여주고 있다. 트랜지스터의 소스-드레인 전극은 깎지긴(interdigitated) 구조를 가지며, W:L(채널 폭; 10<sup>4</sup> μm, 채널 길이; 10<sup>2</sup> μm)은 100:1로 설계되었다. 게이트 절연막의 두께는 PVP(20 wt%) copolymer와 5 wt% 및 10 wt% cross-linked PVP의 경우에서 각각 5000Å, 7000Å 및 7500Å으로 도포하였다.

Fig. 3은 PVP copolymer 박막과 펜타센 박막의 AFM 3차원 사진이다. AFM 분석에서 PVP

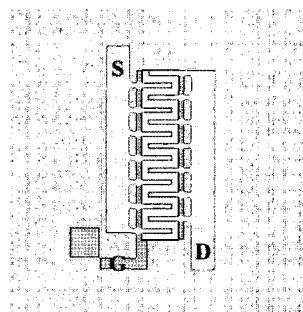
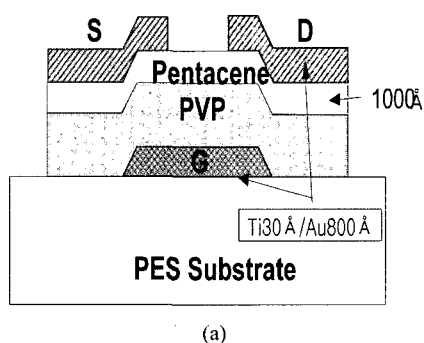
copolymer와 펜타센 박막의 표면 거칠기에 대한 RMS(root mean square) 값은 각각 1.84 Å와 107.2 Å으로 나타났다.

일반적으로 게이트 박막의 표면은 전도 채널의 계면 특성에 영향을 주어 캐리어 이동도를 결정하므로, 고성능 OTFT를 제작하기 위해서는 PVP 박막의 평탄도가 우수하여야 한다. 실험에서 PVP 박막은 비교적 매끈한 표면 특성을 보이고 있다. 이에 비해 펜타센 박막은 결정화에 따른 응집 현상으로 매우 거친 표면상태를 나타내고 있다.

### 3. 결과 및 고찰

PGMEA 용매에 PVP를 10 wt%로 나타낸 copolymer와 이에 poly(melamine-co-formaldehyde)를 5 wt% 및 10 wt%로 첨가한 cross-linked 절연막들의 전류-전압 특성을 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 PVP 유기 절연막은 poly(melamine-co-formaldehyde)의 농도가 증가할수록 낮은 누설 전류 특성을 보이고 있다. Cross-linked 박막의 낮



**Fig. 2.** Structures of the fabricated OTFT. (a) cross sectional view and (b) real image.

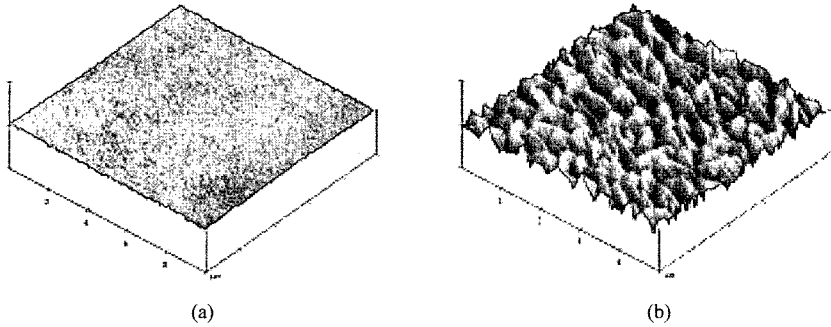


Fig. 3. AFM micrographs of (a) PVP copolymer layer and (b) pentacene layer.

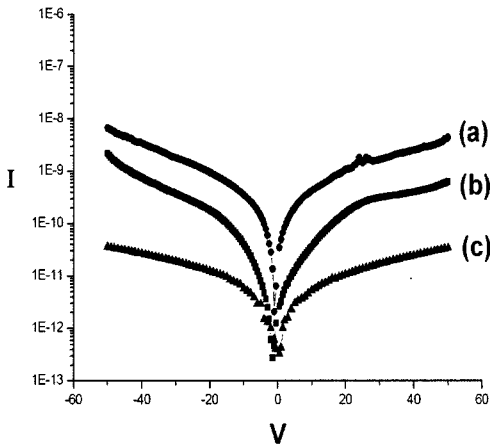


Fig. 4. Current-voltage characteristics of MIM structures. (a) PVP(10 wt%) copolymer, (b) PVP(10 wt%) copolymer + 5wt% poly(melamine-co-formaldehyde); 5 wt% cross-linked PVP(10 wt%), (c) PVP (10 wt%) copolymer + 10 wt% poly(melamine-co-formaldehyde); 10 wt% cross-linked PVP(10 wt%).

은 누설전류는 경화제 첨가에 의한 박막의 경도 (hardness)와 두께 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, 즉, 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%)와 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%)에 대한 전류-전압 특성을 보여주고 있다. Fig. 5에서 copolymer, 5 wt% cross-linked 및 10 wt% cross-linked PVP 박막에 대한 누설전류는 각각  $V = \pm 20$  V에서  $2.1 \times 10^{-11}$  A,  $3.7 \times 10^{-12}$  A 및  $1.8 \times 10^{-12}$  A로 나타나고 있다.

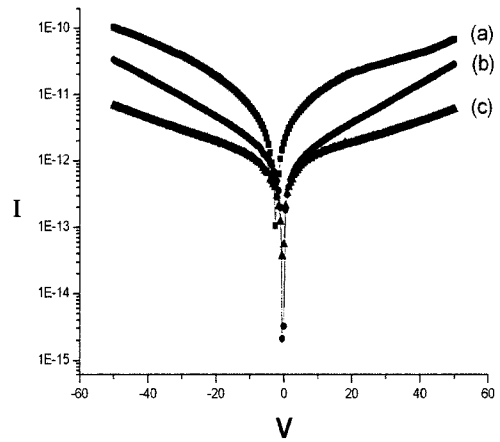


Fig. 5. Current-voltage characteristics of (a) PVP(20 wt%) copolymer, (b) 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%), and (c) 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%).

OTFT 제작에서는 낮은 게이트 누설전류와 절연 파괴 안정성을 위해, PVP(20 wt%) copolymer와 이의 cross-linked 박막을 게이트 절연막으로 사용하였다. Fig. 6은 게이트 절연막의 구성에 따른 OTFT의 출력특성 곡선이다. 이 그림에서 cross-linked PVP 박막을 게이트 유전체로 사용한 트랜지스터들(Fig. 6 b,c)는 전형적인 장채널 p형 MOSFET의 출력 특성을 보이고 있다.

PVP(20 wt%) copolymer를 게이트 유전 재료로 사용한 트랜지스터(Fig. 6 a)가 비 포화 출력 특성을 보이는 것은 비교적 높은 게이트 누설전류에 그 원인이 있는 것으로 판단된다. Cross-linked PVP를 게이트 유전 재료로 사용한 트랜지스터들의 특성을 비교하면 10 wt% cross-linked 구조(Fig. 6 c)가 5 wt% cross-linked 구조(Fig. 6 b)보다 낮은

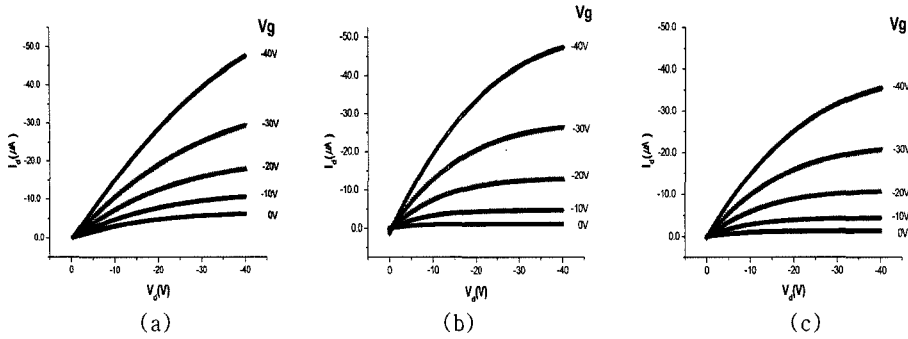


Fig. 6. Output characteristics of the fabricated OTFTs. with gate dielectrics from (a) PVP(20 wt%) copolymer, (b) 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%), and (c) 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%).

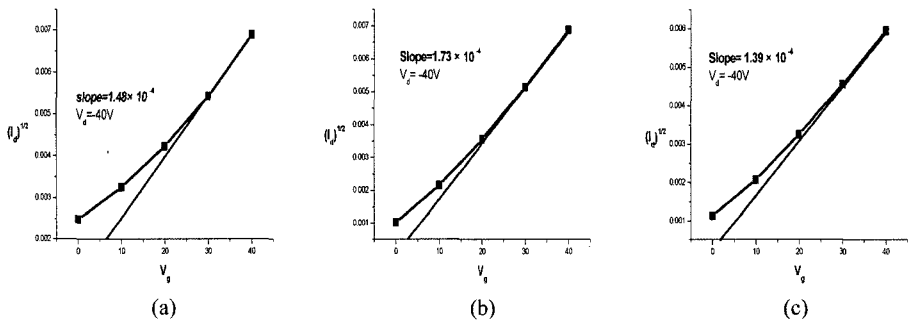


Fig. 7. Transfer characteristics of the devices shown in the Fig. 6. (a) PVP(20 wt%) copolymer, (b) 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%), and (c) 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%).

출력 전류를 나타내는데, 이는 poly (melamine-co-formaldehyde)의 첨가 양이 많아짐에 따라 박막의 두께가 증가하여 단위면적당 게이트 커패시턴스 ( $C_0$ )가 낮아진 결과이다.

Fig. 7은  $V_{ds} = -40V$ 에서 평가된 Fig. 6의 전달 특성 (transfer characteristics)이다. 전달 특성 곡선에서 수직축은  $\sqrt{I_d}$ 를, 수평축은 게이트 전압 ( $V_g$ )을 나타내고 있다.

Fig. 7의  $\sqrt{I_d} : V_g$  곡선에 대한 접근선의 기울기와 게이트 전압축의 교차점을 이용하면, 트랜지스터의 캐리어 이동도 ( $\mu$ )와 문턱전압 ( $V_T$ )을 계산할 수 있다<sup>7)</sup>. 측정과 계산으로부터 얻어진 트랜지스터의 전기적 특성들을 Table 2에 요약하였다.

제작된 OTFT들은 게이트 절연막으로 cross-linked PVP를 사용한 경우가 PVP copolymer를 사용한 경우보다 더 우수한 이동도와 on/off 전류비

Table 2. Electrical characteristics of the fabricated OTFTs

Parameters	Transistors	PVP(20 wt%) copolymer	5 wt% cross-linked PVP(20 wt%)	10 wt% cross-linked PVP(20 wt%)
mobility( $\mu$ )		0.19 cm <sup>2</sup> /Vs	0.31 cm <sup>2</sup> /Vs	0.22 cm <sup>2</sup> /Vs
on/off ratio( $I_{on/off}$ )		1.87×10 <sup>4</sup>	2.58×10 <sup>4</sup>	1.92×10 <sup>5</sup>
threshold voltage( $V_T$ )		-6 V	-3 V	-2 V
gate capacitance( $C_0$ )		2.21 nF/cm <sup>2</sup>	1.91 nF/cm <sup>2</sup>	1.76 nF/cm <sup>2</sup>
$\sqrt{I_d} : V_g$ slope		1.48×10 <sup>-4</sup> $\sqrt{A/V}$	1.73×10 <sup>-4</sup> $\sqrt{A/V}$	1.39×10 <sup>-4</sup> $\sqrt{A/V}$

특성을 나타내었으며, 최대 이동도는 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%) 경우에서  $0.31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  으로, 최대 on/off 전류비는 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%) 경우에서  $1.92 \times 10^5$  으로 나타났다. Cross-linked PVP를 이용한 실험 소자에서 얻어진 최대 이동도와 전류 점멸비는 유기 트랜지스터의 수준으로서는 매우 우수한 성능이다.

#### 4. 결 론

유기 절연막의 형성에서 polyvinyl 계열의 PVP를 용질로, PGMEA를 용매로, 열경화성 수지인 poly(melamine-co-formaldehyde)를 경화제로 사용하여 유기 용액을 만들고 이의 처리 방법이 누설 전류 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

MIM 구조로 유기 절연막의 전기적 특성을 측정 한 결과, PGMEA에 대한 PVP의 혼합비는 20 wt% 일 경우가 10 wt%의 경우보다 안정된 절연 파괴 특성을 나타내었으며, cross-linked PVP가 PVP copolymer에 비해 우수한 전기적 절연 특성을 보였다.

OTFT 제작에서는 PVP(20 wt%) copolymer와 PVP(20 wt%) copolymer에 5wt%와 10 wt%의 poly(melamine-co-formaldehyde)를 경화제로 첨가한 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%)와 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%)를 게이트 절연막으로 이용하고, 고순도 펜타센( $1,000\text{\AA}$ )을 유기 반도체로, Ti( $30\text{\AA}$ )/Au( $800\text{\AA}$ )를 상·하부 전극으로 사용하였다.

실험 결과, cross-linked PVP를 이용한 OTFT들은 전형적 장채널 p형 MOSFET의 출력 특성을 보이면서, PVP copolymer-OTFT보다 높은 이동도와 on/off 전류비 그리고 낮은 문턱전압의 크기를 나타내었다. 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%)를 게이트 유전체로 사용한 OTFT에서 캐리어 이동도와 전류 점멸비 그리고 문턱전압은 각각  $0.31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $2.58 \times 10^4$ , -3V로 나타났으며, 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%)를 사용한 OTFT의 경우, 캐리어 이동도와 전류 점멸비 그리고 문턱전압은 각각

$0.22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $1.92 \times 10^5$ , -2V로 나타났다.

#### 감사의 글

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

#### 참고문헌

1. Cherie R. Kagen and Paul Andry, Thin Film Transistors, Marcel Dekker, Inc., 302(2003).
2. F. Ebisawa, T. Kurokawa and S. Nara, J. Appl. Phys., **54**, 3255 (1983).
3. H. Koezuke, A. Tsumura and T. Ando, Synth. Met., **18**, 699(1987).
4. G. Guillaud, M. AlSadoun, M. Maitrot, J. Simon and M. Bouvet, Chem. Phys. Lett., **167**, 503(1990).
5. C. W. Tang and S. A. Van Slyke, Appl. Phys. Lett., **51**, 913 (1987).
6. F. Garnier, G. Horowitz, X. Z. Peng and D. Fichou, Adv. Mater., **2**, 592(1990).
7. J. G. Laquindanum, H. E. Katz and A. J. Lovinger, J. Am. Chem. Soc., **120**, 664(1998).
8. H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger and W. Li, J. Am. Chem. Soc., **122**, 7787(2000).
9. P. R. L. Malenfant, C. D. Dimitrakopoulos, J. D. Gelorme, L. L. Kosbar, T. O. Graham, A. Curioni and W. Andreoni, Appl. Phys. Lett., **80**, 2517(2002).
10. H. Klauk, D. J. Gundlach, J. A. Nicoles, C. D. Sheraw, M. Bonse and T. N. Jackson, Solid State Technol., **43**, 63(2000).
11. H. Klauk, D. J. Gundlach, J. A. Nicoles and T. N. Jackson, IEEE Transactions on Electron Devices, **46**, 1258(1999).
12. H. S. Byun, G. G. Kim, Y. K. Kim, H. K. Han and C. K. Song 한국통신학회, 대한전자공학회 추계합동학술대회집, 44(2004).
13. 강정원 외, 정보디스플레이공학, 청문각, 184(2005).
14. C. Y. Chang and S. M. Sze, ULSI Devices, Wiley-Interscience, 82(2000).
15. A. R. John, C. Kocabas, S. H. Hur and D. Y. Khang, Appl. Phys. Lett., **85**, 5730(2004).