

## 유기박막트랜지스터 적용을 위한 Soluble Pentacene 박막의 특성연구

공수철 · 임현승 · 신익섭 · 박형호<sup>1</sup> · 전형탁<sup>2</sup> · 장영철<sup>3</sup> · 장호정\*

단국대학교 전자·컴퓨터공학과, <sup>1</sup>연세대학교 세라믹공학과,  
<sup>2</sup>한양대학교 신소재공학과, <sup>3</sup>한국기술교육대학교 메카트로닉스공학과

### A Study of Soluble Pentacene Thin Film for Organic Thin Film Transistor

Su-Cheol Gong, Hun-Seong Lim, Ik-Sub Shin, Hyung-Ho Park<sup>1</sup>, Hyeong-Tag Jeon<sup>2</sup>,  
Young-Chul Chang<sup>3</sup> and Ho-Jung Chang\*

Dept of Electrical and Computer Engineering, Dankook University

<sup>1</sup>Department of Ceramics Engineering, Yonsei University

<sup>2</sup>Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University

<sup>3</sup>School of Mechatronics Engineering, Korea University of Technology and Education

**초 록:** 본 연구에서는 유기박막트랜지스터(OTFT, Organic Thin film Transistor)에 응용을 위해 용액(soluble) 공정을 통하여 제작된 pentacene 박막의 특성을 분석하여 pentacene 박막의 OTFT 소자에 적용 가능성을 조사하였다. Pentacene을 용해시키기 위해 toluene과 chloroform의 두 종류의 용제를 사용하였으며, 이들 용제가 pentacene 박막의 특성에 미치는 영향을 연구하였다. Pentacene 용액은 ITO/Glass 기판위에 spin-coating 법으로 유기 반도체 박막을 제작하여 각 박막의 표면형상, 결정화 특성과 전기적 특성을 조사하였다. AFM을 이용한 표면 형상 관찰 결과 chloroform을 이용한 pentacene 박막이 toluene을 이용한 박막에 비하여 표면 거칠기가 개선되는 경향을 보여주었다. XRD 회절 분석 결과 모든 pentacene 박막 시료에서 결정화가 되지 않은 비정질 형태를 보여주었다. Hall effect measurement 분석 결과 chloroform 용제를 이용한 pentacene 박막이 toluene용제를 사용한 시료에 비해 보다 우수한 전기적 특성을 나타내었다. 즉, chloroform에 용해된 pentacene 박막의 경우 전하농도와 이동도는  $-3.225 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 와  $3.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 를 각각 나타내었다. 또한 비저항은 약  $2.5 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 를 얻었다.

**Abstract:** In this study, the pentacene thin films were prepared by the soluble process, and characterized for the application of the organic thin film transistor(OTFT) device. To dissolve the pentacene material, two kinds of solvents such as toluene and chloroform were used, and the effects of these solvents on the properties of pentacene thin films coated on ITO/Glass substrate were investigated. Pentacene thin films were prepared by using spin-coating method and characterized the surface morphology, crystalline and electrical properties. From the AFM measurement, the surface morphology of the pentacene film dissolved with chloroform was improved compared with the one dissolved with toluene solvent. XRD measurement showed that all prepared pentacene film samples were amorphous crystal phases without crystallization of the films. The electrical properties of the pentacene film dissolved with chloroform showed better results than the ones using toluene solvent by hall measurement system. The carrier concentration and the mobility values of pentacene films using chloroform solvent were found to be  $3.225 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  and  $3.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ , respectively. The resistivity was about  $2.5 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ .

**Keywords:** pentacene, organic thin film transistor, chloroform, toluene, spin coating, XRD, hall effect measurement

\*Corresponding author

E-mail: hjchang@dankook.ac.kr

## 1. 서 론

트랜지스터의 개발 이후 반도체를 이용한 전자 산업은 급속도로 발전되어왔다. 근래에 이르러 무기물을 이용한 Si를 기반으로 한 무기물 반도체 외에 반도체 성질을 갖는 유기물을 이용한 반도체 개발에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.<sup>1,3)</sup> 유기물을 이용한 반도체는 최근의 전자산업의 기술방향에 맞게 경량화, 박형화가 가능하고, TFT-LCD, OLED, E-paper 등의 디스플레이 소자에 적용이 가능할 뿐만 아니라 휘성 디스플레이 구동소자로서 적용이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 또한 스마트카드, RFID tag, 착용 컴퓨터 등 응용분야가 상당히 광범위하여 많은 연구가 진행 중이다. 이러한 유기물 반도체 중에서 가장 관심을 갖는 물질이 pentacene이다.<sup>4,5)</sup> Pentacene은 P-type 반도체 물질로서 현재 알려진 유기 반도체 재료 중에서 가장 높은 전계효과 이동도를 갖는 것으로 알려져 있다. Pentacene을 이용한 유기반도체 제작에는 진공 증착을 통하여 제작이 되어왔으며 그 성능도 a-Si 트랜지스터에 버금갈 만한 수준으로 발전되어왔다. 그러나 진공 증착 공정은 대량화 및 대형화 산업화 측면에서 공정이 복잡하고 제조비용이 많이 든다는 단점이 있다. 이에 본 연구에서는 이러한 단점을 극복하기 위하여 pentacene을 유기 용매에 용해하여 solution process를<sup>6,7)</sup> 이용하여 pentacene 박막을 제작하고 표면형상, 결정학적, 전기적 특성을 관찰함으로써 soluble 공정을 통해 제작된 pentacene 박막이 유기박막트랜지스터의 채널막으로 적용이 가능한지 여부를 조사하고자 한다. Pentacene은 저분자 물질로서 기상 증착법에 의하여 증착되어왔으나 Diels-Alder reaction에 의해 적정 열을 주게 되면 벤젠 고리 계열의 solvent에 녹게 된다. 이점을 이용하여 유기 용매(solvent)에 녹여 액상으로 만들어 spin-coating이나 printing방법을 사용하여 간단한 방법으로 증착할 수 있다. 본 연구에서는 Pentacene을 용해하기 위한 용해제로 chloroform과 toluene을 사용하였으며 각각의 용매에 대하여 pentacene의 농도와 용해 조건을 다르게 하여 pentacene 박막의 표면 형상과 결정화 특성을 관찰하여 이들 조건이 pentacene 박막의 전기적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 Chloroform을 이용한 Pentacene 용액의 준비

Chloroform은 트리클로로메탄의 약전명(藥典名)이다. 화학식  $\text{CHCl}_3$ , 분자량 119.38, 녹는점  $-63.5^\circ\text{C}$ , 끓는점  $61.2^\circ\text{C}$ , 비중 1.498( $15^\circ\text{C}$ )이다.

표 1은 chloroform을 이용하여 pentacene의 용액을 준비하기 위한 농도별 교반 시간과 온도를 나타내었다.

Chloroform을 이용한 pentacene 용액은 농도에 관계없이 약  $200^\circ\text{C}$ 에서 완전히 용해되었으며 이때 pentacene 용액의 색변화 역시 동일하게 나타났다. 최초 상온에서 pentacene 용제를 합성한 직후 용액은 검은색을 나타내었으며 온도를 증가하여  $200^\circ\text{C}$ 에서 1시간 교반 하였을 때 진한 자주색으로 변화하였고 다시 상온 상태에서 진한 갈색으로 색상이 변화하였다.

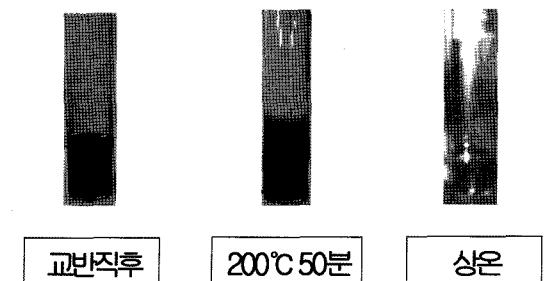
그림 1은 Chloroform을 이용한 pentacene 용액의 색변화를 보여준다.

### 2.2 Toluene을 이용한 Pentacene 용액의 준비

Toluene은 메틸벤젠이라고도 한다. 화학식  $\text{C}_7\text{H}_8$

**Table 1.** Melting times and temperatures of the pentacene organic material at various concentrations of 0.1, 0.5 and 1.0 wt% using chloroform solvent.

농도(wt%)	교반 시간	용해 온도
0.1	1 hr	$200^\circ\text{C}$
0.5	1 hr	$200^\circ\text{C}$
1	1 hr	$200^\circ\text{C}$



**Fig. 1.** Variation of colors for pentacene solutions dissolved with chloroform solvent. (at 0.1 wt%)

이고, 특이한 냄새가 나는 무색 액체이며, 분자량 92.14, 녹는점 -95°C, 끓는점 110.8°C, 비중 0.87(15°C)이다.

표 2는 toluene을 이용하여 pentacene 용액을 준비하기 위한 농도별 교반 시간과 온도를 나타내었다.

Toluene을 이용한 pentacene 용액은 농도에 관계없이 약 110°C에서 완전히 용해되었으며 이때 pentacene 용액의 색변화 역시 동일하게 나타났다. 최초 상온에서 pentacene 용제를 합성한 직후 pentacene 용액은 검은색을 나타내었으며 온도를 증가하여 110°C에서 30분 교반 하였을 때 연한 자주색으로 변화하였고 상온에서는 연한 갈색의 용액으로 변화하였다.

그림 2는 toluene 용매를 이용하여 용해한 penta-

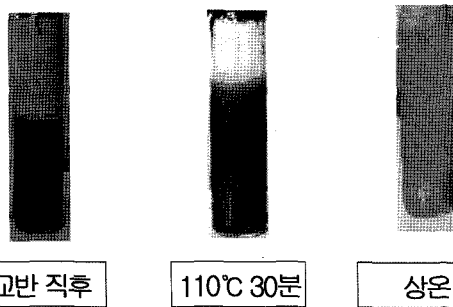


Fig. 2. Variation of colors for pentacene solutions dissolved with toluene solvent. (at 0.1 wt%).

Table 2. Melting times and temperatures of the pentacene organic material at various concentrations of 0.1, 0.5 and 1.0 wt% using toluene solvent.

농도(wt%)	시간	용해 온도
0.1	30 min	110°C
0.5	30 min	110°C
1.0	30 min	110°C

Table 3. Preparation conditions of pentacene thin films by spin coating method for the solvents.

	Chloroform	Toluene
농도( wt%)	0.1, 0.5, 1	0.1, 0.5, 1
Spin speed (rpm)	1500, 2000, 2500 rpm, 20 sec	1500, 2000, 2500 rpm, 20 sec
Annealing	120°C, 30 min at vacuum oven	60°C, 30 min at vacuum oven

cene 용액의 색변화를 보여준다.

### 2.3 Pentacene 박막의 증착

Chloroform과 toluene 용매를 사용하여 교반된 pentacene 용액(합성조건은 표 1과 표 2 참조)을 1500, 2000, 2500 rpm의 회전 속도로, 20초간 spin-coater를 사용하여 ITO/Glass 기판위에 pentacene 박막을 형성하였다.

Spin-speed를 2500 rpm 이상으로 코팅(coating) 하였을 때 ITO/Glass 기판의 각 모서리 부분에서 증착되지 않는 결함이 발견되어 이에 따라 spin speed를 1500 rpm과 2000 rpm으로 설정하여 코팅 한 후 특성을 평가하였다. Chloroform과 toluene을 사용하여 교반된 pentacene 용액을 120°C, 30분간 후속 열처리(annealing)를 실시하였다. Toluene 용매로 용해한 pentacene을 spin coating한 박막의 경우 120°C에서 annealing을 하였을 경우 증발하는 현상이 나타나 박막의 손상을 줄이기 위하여 annealing 온도를 60°C, 30분으로 재설정하였다.

표 3은 용매에 따른 pentacene 박막의 spin coating 형성 조건을 보여준다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 Pentacene 박막의 형상학적 특성

Solution 공정을 통하여 제작된 pentacene 박막의 결정화 상태와 표면 형상을 알아보기 위하여 XRD(X-ray diffraction) 분석과 dimension 3100 scanning probe microscope를 이용한 AFM(atomic force microscopy) 분석을 실시하였다.

용매에 따른 pentacene 박막의 결정화 특성을 확인하기 위하여 pentacene 박막이 증착되지 않은 ITO/Glass 기판과 결정 특성을 비교하였다. Pentacene 박막과 ITO 박막의 XRD 결정 피크(peak)에는 변화가 없는 동일한 피크를 나타내었으며 pen-

tacene 박막이 비정질(amorphous) 상태임을 확인할 수 있었다. 결국 본 연구에 사용된 용매의 종류와 농도에 관계없이 soluble 공정을 통하여 형성된 pentacene 박막은 비정질 특성을 나타내었다. 그러나 반도체 채널막으로서 이동도를 증가시키기 위해서는 pentacene 박막의 결정화 특성이 요구된다. 따라서 soluble 공정을 통한 pentacene 박막의 결정화를 위해서는 결정화에 적합한 새로운 용매의 선택, 적절한 후속 열처리, 채널층과 절연막 사이의 결정화를 유도하는 중간층(buffer layer)의 도입 등이 필요한 것으로 판단된다.<sup>8,9)</sup>

그림 3은 chloroform과 toluene 용매로 용해한 후 코팅한 pentacene 박막의 XRD 회절 분석 결과를 보여주고 있다.

Chloroform과 toluene 용매를 사용하여 ITO/Glass 기판위에 코팅한 pentacene 박막의 표면 형상을 알아보기 위하여 0.5 wt% 농도에서, 1500

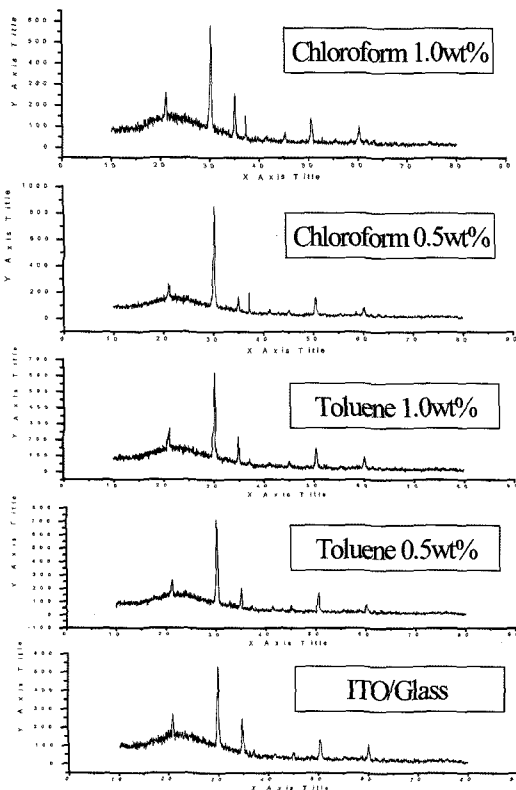


Fig. 3. XRD patterns of pentacene film dissolved in the chloroform and toluene.

rpm과 2000 rpm으로 20초간 spin-coating 한 시료의 AFM 표면 형상을 조사하였다.

Chloroform 용매를 사용한 pentacene 박막의 경우 1500 rpm의 회전 속도로 증착한 박막에서 0.73 nm의 R.M.S(root mean square) 값을 나타내었고 회전 속도를 2000 rpm으로 증가한 경우 박막 표면의 R.M.S 값은 0.85 nm로 다소 증가하는 경향을 보여 주었다. Toluene 용매로 용해한 pentacene 박막 역시 1500 rpm과 2000 rpm의 회전 속도에서 표면거칠기는 0.55 nm와 1.26 nm를 각각 나타내어 spin 회전속도를 증가할 경우 박막의 표면거칠기는 더욱 거칠어 지는 경향을 보였다. 표면거칠기는 박막의 계면에서 전하(carrier)의 거동에 영향을 주기 때문에 표면형상의 개선은 전기적 특성의 개선에 영향을 준다.<sup>8)</sup>

본 연구에서는 2000 rpm으로 chloroform 용매를 사용하여 코팅한 pentacene 박막(R.M.S: 0.85 nm)의 경우가 toluene 용매를 사용한 박막(R.M.S: 1.26 nm)에 비해 R.M.S 값이 현저히 저하하는 결과를 나타내었다. 따라서 이들 시료에 대해 R.M.S 값이 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

그림 4는 chloroform과 toluene으로 용해한 pentacene 코팅 박막의 AFM 표면 형상을 보여준다.

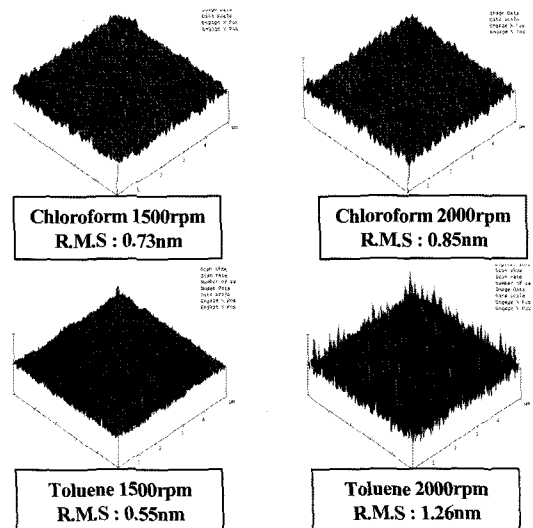


Fig. 4. AFM images of Pentacene films on ITO/Glass substrate according to spin-coating speed.

**Table 4.** Electrical Properties of Pentacene Films dissolved by chloroform and toluene solvents.

Properties	Pentacene (Chloroform)	Pentacene (Toluene)
Carrier Concentration (cm <sup>-3</sup> )	3.225×10 <sup>15</sup>	1.524×10 <sup>14</sup>
Mobility (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	7.8×10 <sup>-2</sup>	2.5×10 <sup>-2</sup>
Resistivity (Ω·cm)	2.478×10 <sup>4</sup>	6.1×10 <sup>4</sup>
Conductivity (Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )	4.037×10 <sup>-5</sup>	1.6×10 <sup>-5</sup>

### 3.2 Pentacene 박막의 전기적 특성

Chloroform과 toluene 용매로 교반된 pentacene 용액에 대해 2000 rpm의 회전속도로 코팅된 pentacene 박막의 전기적 특성을 조사하기 위해 hall effect 측정을 실시하고 표 4에 그 결과를 제시하였다. Chloroform 용매를 사용한 pentacene 박막의 경우 toluene을 사용한 시료에 비해 더욱 양호한 전기적 특성을 나타내었다. 즉, 캐리어 농도(carrier concentration)와 이동도(mobility)는 3.225×10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>와 3.5×10<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>를 각각 나타내었다. 또한 pentacene 박막의 비저항(resistivity)과 전기전도도(conductivity)는 2.5×10<sup>2</sup> Ω·cm와 4.0×10<sup>-2</sup> Ω<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> 값을 나타내었다. Toluene을 용매로 사용하였을 경우 pentacene 박막의 캐리어 농도(carrier concentration) 값은 1.52×10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>, 박막의 이동도(mobility)는 2.5×10<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> 값을 나타내었다. 또한 박막의 비저항(resistivity)은 6.18×10<sup>2</sup> Ω·cm을 나타내었다. 결국 chloroform을 사용한 pentacene 박막에서 더 큰 이동도가 얻어진 것은 앞에서 조사한 AFM 분석에 의한 개선된 표면형상(작은 RMS 값)과 관련이 있을 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 OTFT(organic thin film transistor) 제작을 위해 chloroform과 toluene의 두 종류의 용매를 사용하여 spin-coating법으로 pentacene 박막을 형성하고, 이들 반도체 박막의 표면 형상, 결정성 및 전기적 특성에 대하여 조사, 연구하였다.

유기 반도체 물질로서 pentacene을 각 solvent별

로 완전한 용해 조건을 조사한 결과 chloroform의 경우 200°C에서 1시간 동안, toluene을 사용한 경우에는 110°C에서 30분 동안 교반후 완전히 용해되었다. Solvent의 종류(chloroform, toluene)에 관계없이 pentacene 박막은 비정질 결정 상태를 보여 주었다. 박막 형성시 spin coating 회전속도가 박막의 표면형상에 영향을 미쳤으며 회전속도를 2000 rpm에서 1500 rpm으로 낮출 경우 pentacene 박막의 표면형상은 개선되는 경향을 보여주었다.

Chloroform을 사용하여 pentacene 박막을 제작하였을 때 전기적 특성은 toluene을 사용하여 제작된 pentacene 박막에 비하여 우수한 특성을 보였다. 이때 캐리어 농도(carrier concentration)는 3.225×10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>, 이동도(mobility)는 3.5×10<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>를 각각 나타내었다. 또한 비저항(resistivity)의 경우는 2.5×10<sup>2</sup> Ω·cm를 얻었다. 이러한 전기적 특성의 개선은 양호한 표면형상과 관련이 있는 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정목적기초 프로그램 (과제번호: R01-2005-000-10058-0)에 의해 수행된 연구의 일부이며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Chris D. Sheraw, Thomas N. Jackson, Dave L. Eaton, John E. Anthony, "Functionalized Pentacene Active Layer Organic Thin Film Transistors", *Adv. Mater.*, Vol 4, No 23, 2009-2011, (2003)
2. S. H. Kim, Y. S. Yang, H. Lee, J. I. Lee, H. Y. Chu, H. Y. Lee, J. Y. Oh, L. M. Do, T. Zyung, "Organic field-effect using perylene", *Optical Mat.*, 21, 439-443, (2002)
3. Y. S. Lee, J. H. Park, J. S. Choi, "Electrical Characteristics of pentacene-based Schottky diodes", *Optical Mat.*, 21, 433-437, (2002)
4. J. Puigdollers, C. Voz, A. Orpella, I. Martin, M. Vetter, R. Alcubilla, "Pentacene thin-films obtained by thermal evaporation in high vacuum", *Thin Solid Films*, 427, 367-370, (2003)
5. Takashi Minakata, Hideaki Imai, Masaru Ozaki, Kentaro Saco, "Structural studies on highly ordered and highly conductive thin film of pentacene", *J. Appl. Phys.*, 72(11), 5220-5225, (1992)

6. Peter T. Herwing, Klaus Miillen, "A soluble Pentacene Precursor: Synthesis, Solid-State Conversion into Pentacene and Application in a Field-Effect Transistor", *Adv. Mater.*, 11, No 6, 480-483, (1999)
7. K. S. Kim, K. S. Chung, Y. H. Kim, J. I. Han, "Investigation of Solvent Effect on the Electrical Properties of TIPS Pentacene Organic Thin-Film Transistor", *IMID/IDMC '06 Digest*, 1150-1153, (2006)
8. Takashi Minakata, Yutaka Natsume, "Highly Crystalline Thin Film of Pentacene Formed by simple Solution Process and Their FET Performance", *Proc. Int. Symp. Super-Functional Organic Device, IPAP. Conf. Series 6*, pp 140-145, (2005)
9. L. A. Majewski, R. Schroeder, M. Voigt, M. Grell, "High performance organic transistor on cheap, commercial substrates", *J. Phys. D: appl. Phys.*, 37, pp. 3367-3372, (2004)