

고유전율 절연체를 활용한 저 전압 유연 유기물 박막 트랜지스터

김재현¹ · 배진혁¹ · 이인호² · 김민회^{3*}

Low-voltage Organic Thin-film Transistors with Polymeric High-k Gate Insulator on a Flexible Substrates

Jae-Hyun Kim¹, Jin-Hyuk Bae¹, In-ho Lee², and Min-Hoi Kim^{3*}

Abstract

We demonstrated low-voltage organic thin-film transistors (OTFTs) with bilayer insulators, high-k polymer and low temperature crosslinkable polymer, on a flexible plastic substrate. Poly (vinylidene fluoridetrifluoroethylene) (P(VDF-TrFE)) and poly (2-vinyl-naphthalene) are used for high-k polymer gate insulator and low temperature crosslinkable polymer insulators, respectively. The mobility of flexible OTFTs is $0.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at gate voltages -5 V after bending operation.

Keywords: Organic thin-film transistor, Leakage current, High capacitance, Flexible substrate

1. 서 론

유기물 박막 트랜지스터(Organic thin-film transistor, OTFT)는 차세대 전자소자로서 큰 잠재력을 가지고 있어 다양한 연구들이 활발히 진행되고 있다. OTFT는 뛰어난 유연성과 대면적 저가 공정의 강점을 가지고 있어서 유연 디스플레이나 메모리 소자, RFID 등 여러 분야에 응용이 가능하고, 특히 센서 소자나 센서의 구동 소자로 응용하는 연구가 활발히 이루어지고 있다[1-6]. 현재 연구된 소자로는 가스나 이온 같은 화학적인 감지나 DNA와 같은 바이오 감지 소자 등으로 응용된 센서들이 있다[7-9]. 하지만 OTFT를 이용한 센서가 상용화되기

위해서는 여전히 몇 가지 문제가 남아있다. 첫 번째로, 대부분의 제조공정에서 기판으로 단단한 유리를 사용한다는 것이다. OTFT가 가지는 본연의 장점인 유연함과 낮은 단가의 roll-to-roll 공정을 활용하기 위해서는 유연한 기판에 소자의 제작이 가능해야 한다. 둘째로 OTFT는 비교적 높은 구동 전압을 가진다는($\geq 20 \text{ V}$) 것이다. 트랜지스터의 동작전압을 낮추기 위해 게이트 커패시턴스(C_i)를 증가시켜야 하는데 이를 위해서는 게이트 절연체를 높은 유전율(high-k)을 가진 재료로 제작하거나 두께를 얇게 만들어야 한다. 그러나, 용액공정인 spin-coating으로 얇은 게이트 유전체를 형성하는 방법에는 명확한 한계가 있다. 유전체의 표면에 Pin-hole이 발생하거나 증착된 전극의 금속원자가 얇은 유전체를 관통하는 현상이 발생하기 때문이다[10]. 따라서 유연 기판에 제작된 낮은 구동전압을 가지는 OTFT를 구현하기 위해서는 high-k 중합 게이트 유전체를 사용하여 높은 게이트 커패시턴스 값과 낮은 누설전류 값을 확보해야 한다.

본 논문에서는 낮은 구동전압을 가지는 유기 박막 트랜지스터를 유연 기판 위에 제작하는 방법과 제작된 소자의 특성을 제시하고자 한다. 이를 위하여 유연성을 가지는 polyethersulphone (PES) 기판과 높은 커패시턴스 값을 가지는 고분자 절연체들을 활용하여 OTFT를 제작하고 특성을 평가하였다. 소자들의 동작전압을 낮추기 위해 게이트 절연체로 활용 가능한 여러 개의 높은 유전상수를 가지는 유전체를 조사하였다. 제작된 OTFT의 전기적 특성 값인 캐리어 이동도는 -5 V 의 작동전압에서 $0.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 으로 측정되었다.

¹ 경북대학교 전자공학부 (Department of Electronics, Kyungpook National University)

IT3 201, Kyungpook National University, 80 Daehakro, Bukgu, Daegu, 702-701, Korea

² 서울대학교 전기컴퓨터공학부(School of Electrical Engineering, Seoul National University)

104_1-508, Seoul National University, 599 Gwanangno, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea

³ 한밭대학교 창의융합학과(Department of Creative Convergence Engineering, Hanbat National University)

S10-420, Hanbat National University, 125 Dongseodaero, Yuseong-gu, Seoul 305-719, Korea

*Corresponding author: mhkim8@hanbat.ac.kr

(Received: March.23, 2015, Accepted: April.21, 2015)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

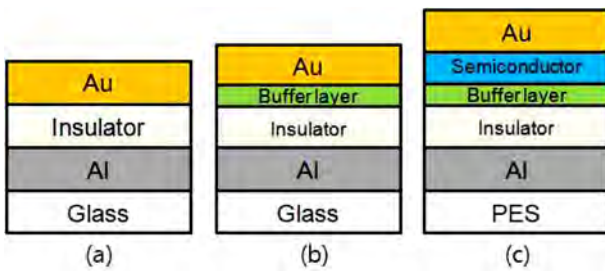


Fig. 1. Cross-sectional schematic diagram of the organic MIM capacitors: (a) using single polymer insulator on glass substrate and (b) buffer layer inserted between polymer insulator and Au electrode. (c) MISM capacitor with a buffer layer inserted polymer insulator between polymer insulator and semiconductor on plastic substrate

2. 실험방법

Fig. 1은 세가지 타입의 금속-절연층-금속(metal-insulator-metal: MIM)커패시터와 금속-절연층-반도체(metal-insulator-semiconductor: MIS) 커패시터의 단면도를 보여주고 있다. Fig. 1(a)는 유리기판 위에 제작된 고분자 절연막 커패시터이고 Fig. 1(b)는 buffer 층을 사용하여 유리기판 위에 제작된 커패시터이다. Fig. 1(c)는 buffer 층이 사용되어 플라스틱 기판(PES) 위에 제작된 MIS커패시터다. 모든 커패시터들의 하부 전극으로 웨도우 마스크를 통해 열 증착시킨 Al전극을 사용했다. 절연체는 propylene glycol monomethyl ether acetate에 Poly(4-vinylphenol)(PVP) 5 wt%를 가교제인 methylated poly(melamine-coformaldehyde)과 섞어 spin-coating 후 100°C에서 10분간 용매를 제거하고 200°C에서 1시간 열처리를 통해 열 가교를 일으켰다. 고유전을 고분자 절연 층으로 poly(vinylidene fluoridetrifluoroethylene)[P(VDF-TrFE)]를 cyclopentanone에 5 wt%로 용해시켜 사용하였다. 저온 가교 고분자 buffer로서 poly(4-vinylphthalene) (PVN)를 열 가교제인 1,6-bis(trichlorosilyl)hexane과 3 : 1 비율로 혼합하였다. Spin-coating을 한 P(VDF-TrFE) 박막의 두께는 약 130 nm였다. 반도체 층은 pentacene을 60 nm 열 증착하여 형성하였다. 반도체 층 위에 금을 증착하여 전극들을 형성하였다. 금의 두께는 약 65 nm였다. Fig. 1(c)의 buffer 층 같은 경우, poly(2-vinylphthalene)(PVN)를 spin-coating하고 150°C에서 1시간 열처리를 하였다. OTFT 소자들은 웨도우 마스크로 소스, 드레인을 형성했다는 점을 제외하고 유기 커패시터 제작방법과 같은 방법으로 만들어졌다. 채널의 길이와 폭은 각각 150 μm , 1000 μm 였다. 각 소자들의 전기적 특성은 대기조건에서 반도체 특성 분석기 (HP4155A)를 사용하여 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

절연체의 유전율을 높이기 위하여 일반적인 고분자의 유전상

수(3-4) 보다 큰 유전상수를 가지는 AlO_x 나노파티클(약 6-7)을 PVP(nanoparticle embedded PVP: N-PVP)와 섞고 이를 열 가교시켰다. N-PVP의 두께는 100 nm로 측정되었다. 열 가교화된 N-PVP를 사용한 커패시터(Fig. 1(a))의 누설 전류 특성을 먼저 조사하였다. N-PVP의 누설전류는 Fig. 2(a)에서 보여지듯 낮은 값을 가지나 커패시터 값(41 nF/cm^2)은 상대적으로 더 높은 값이 필요하다는 것을 알 수 있다. 높은 커패시턴스를 얻기 위해서는 나노파티클의 혼합비율을 증가시켜야 한다. 하지만 나노파티클의 혼합비율이 증가하면 파티클끼리 응집이 일어나거나 불균일한 표면이 형성된다. 이러한 어려움을 극복하기 위한 방법으로 높은 유전상수(약 8-12)를 지니는 P(VDF-TrFE)를 사용하였다 [11-12]. P(VDF-TrFE)로 커패시터를 제작한 경우 절연체의 두께는 130 nm, 커패시턴스는 N-PVP보다 높은 값인 65 nF/cm^2 이 측정되었다. 이 정도 크기의 값이면 P(VDF-TrFE)의 커패시턴스가 전압 5 V 아래에서 cm^2 당 10^{12} 개 이상의 정공이 축적되는 것으로 일반적인 OTFT의 절연체와 비교해 볼 때 충분한 커패시턴스 값이다. 그러나 P(VDF-TrFE) 커패시터의 누설전류는 Fig. 2(b)에서 보여지는 것처럼 상대적으로 큰 값을 보인다. 그러므로 P(VDF-TrFE)와 추가적인 PVP buffer (1 wt%) 층으로 구성된 이중 층 절연체(PVP-buffered P(VDF-TrFE): PVP-P(VDF-TrFE))로 구성된 커패시터(Fig. 1(b))를 제작하였다. PVP-P(VDF-TrFE)의 커패시턴스 값은 단층 절연체와 비교했을 때 층이 2개여서 두께가 더욱 두꺼워지긴 하였으나 (커패시턴스는 51 nF/cm^2) 누설전류는 Fig. 2(c)에서 보이듯이 크게 감소한 것을 확인할 수 있다. PVP buffer 층이 P(VDF-TrFE)의 Pin-hole을 채워주고 표면 거칠기를 줄여주는 현상과 열 가교된 PVP의 좋은 절연특성 때문이다. 그러나 PES 기판의 열 내구성 관점에서는 PVP의 높은 열 가교 온도(200)가 문제가 된다. 그러므로 비교적 낮은 온도(150)에서 가교화되는 PVN을 선택하여 소자를 제작하였다.

우선 Fig. 1(a)와 같은 형태로 PVP를 단층으로 사용한 커패시터와 PVN을 단층으로 사용한 커패시터의 누설전류밀도를 Fig. 3(a)를 통해 확인하였다. PVN 커패시터는 더 낮은 온도에서 열 가교 되었지만 누설전류 값은 PVP와 비슷한 것을 확인할 수 있다. 이러한 PVN(1 wt%)을 buffer 층으로 사용하여 Fig. 1(c)와 같은 형태로 제작한 MISM 커패시터의 누설전류를 측정하였다. P(VDF-TrFE)를 단층 절연체로 사용한 커패시터의 누설전류에 비해서 (Fig. 2(b)) 가교화된 PVN buffer 층이 추가된 PVN-P(VDF-TrFE) 커패시터의 누설전류는 상당히 감소한 값을 보이는 것을 알 수 있다. 또한 PVN-P(VDF-TrFE)의 누설전류 크기는 Fig. 2(c)에서 보이는 더 높은 온도에서 가교된 PVP-P(VDF-TrFE)와 유사한 값을 보이는 것이 확인된다.

이를 바탕으로 PVN을 위쪽 유전 층으로, P(VDF-TrFE)를 아래쪽 유전 층으로 사용하여 이중 층 절연체를 가지는 OTFT를 제작하였다. 이 결과를 기초로 하여 유연한 기판 위에 OTFT를 제작하였다. Fig. 4(a)는 P(VDF-TrFE)와 PVN으로 구성된 이중

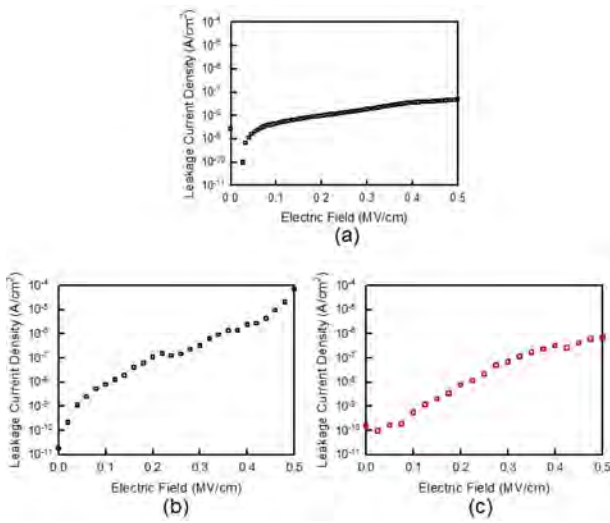


Fig. 2. Leakage current density of organic capacitors; (a) PVP + AlO_x, (b) P(VDF-TrFE), (c) P(VDF-TrFE) + PVP.

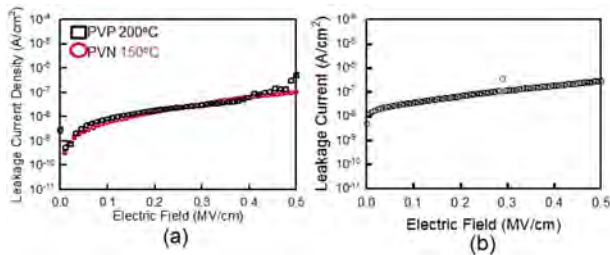


Fig. 3. (a) The leakage current density of MIM capacitors. (b) The leakage current density of MISM capacitor with the PVN buffered P(VDF-TrFE) insulator.

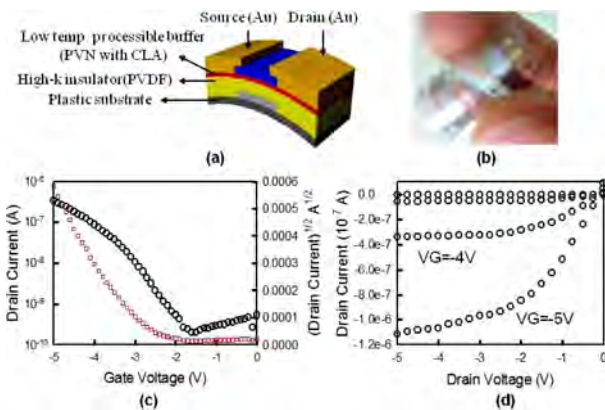


Fig. 4. (a) Schematic diagram, (b) photographic image, (c) transfer characteristic, and (d) output characteristics of flexible low voltage OTFT.

후 OTFT의 구성도이다. Fig. 4(b)는 유연소자의 사진을 보여주고 있다. Fig. 4(c)와 (d)는 동작전압 -5V에서의 OTFT 전달특성과 출력특성을 보여주고 있다. Fig. 4(c)로부터 추출된 이동도는 포화영역 소스-드레인 전압 -4 V에서 0.17 cm²/Vs, 문턱전압은

-3.1 V, 문턱전압 이하에서의 기울기(subthreshold slope)는 0.68 V/decade 이다. Fig. 4(d)를 보면 명확한 포화특성을 볼 수 있다. 몇 차례의 굽힘 시험 후에도 소자의 전기적 특성의 변화는 거의 없었다.

4. 결 론

유연 기판에서 저전압 동작이 가능한 OTFT를 제작하였다. 유연 기판이 견딜 수 있는 저온에서의 열 가공이 가능한 buffer층을 고유전율 고분자 절연체와 이중 층으로 사용하여 누설 전류를 감소시켰다. 제작된 OTFT는 저 전압 동작이 가능하였고 몇 번의 구부림 후에도 전기적 특성 값을 유지하였다. 본 연구의 결과는 유연한 기판에 적용 가능한 유기물 센서소자와 센서 구동 소자의 개발에 기술적인 기초를 제공할 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 개인기초연구(NRF-2014R1A1A2053957)의 지원으로 진행되었습니다.

REFERENCES

- [1] David T. James, B. K. Charlotte Kjellander, Wiljan T. T. Smaal, Gerwin H. Gelinck, Craig Combe, Iain McCulloch, Richard Wilson, Jeremy H. Burroughes, Donal D. C. Bradley, and Ji-Seon Kim, "Thin-film morphology of inkjet-printed single-droplet organic transistors using polarized raman spectroscopy: Effect of blending TIPS- pentacene with insulating polymer", *ACS nano.*, Vol. 5, No. 12, pp. 9824-9835, 2011.
- [2] Masahiro Kawasaki, Shuji Imazeki, Masahiko Ando, Yoshifumi Sekiguchi, Shoichi Hirota, Sei Uemura, and Toshihide Kamata, "High-resolution full-color LCD driven by OTFTs using novel passivation film", *IEEE Trans. Electron Device.*, Vol. 53, No. 3, pp. 435-441, 2006.
- [3] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo, "High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits", *Science*, Vol. 290, No. 5499, pp. 2123-2126, 2000.
- [4] Yongbo Yuan, Gaurav Giri, Alexander L. Ayzner, Arjan P. Zoombelt, Stefan C. B. Mannsfeld, Jihua Chen, Dennis Nordlund, Michael F. Toney, Jinsong Huang, and Zhenan Bao, "Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method", *Nat. comm.* Vol. 5, pp. 3005-3013, 2014.
- [5] D. Voss, "Cheap and cheerful circuits", *Nature*. Vol. 407, pp.442-444, 2000.
- [6] H. B. Akkerman and H. Li, Z. Bao, "TIPS-pentacene crystalline thin film growth", *Org. Electron.* Vol. 13, No. 10, pp.

- 2056-2062, 2012.
- [7] Hadayat Ullah Khan, Mark e. Roberts, Olasupo Johnson, Renate Förch, Wolfgang Knoll, and Zhenan Bao, "In situ, label-free DNA detection using organic transistor sensors", *Adv. Mater.*, Vol. 22, No. 40, pp. 4452-4456, 2010
- [8] Loïg Kergoat, Benoît Piro, Magnus Berggren, Gilles Horowitz, and Minh-Chau Pham, "Advances in organic transistor-based biosensors: from organic electrochemical transistors to electrolyte-gated organic field-effect transistor", *Anal Bioanal Chem.*, Vol. 402, No. 5, pp. 1813-1826, 2012
- [9] Sang Yoon Yang, Fabio Cicoira, Robert Byrne, Fernando Benito-Lopez, Dermot Diamond, Ro'isý'n M. Owens, and George G. Malliaras, "Electrochemical transistor with ionic liquids for enzymatic sensing", *Chem. Commun.*, No. 46, pp. 7972-7974, 2010.
- [10] Jinhua Li and Feng Yan, "Solution-processable low-voltage and flexible floating-gate memories based on an n-type polymer semiconductor and high-k polymer gate dielectrics", *ACS Appl. Mater. Interfaces.* Vol. 6, No. 15, pp. 12815-12820, 2014.
- [11] Woo Young Kim, Hee Chul Lee, and Jin Hyuk Bae, "Fabrication and characterization of ferroelectric multilayered films fabricated by using solvent blending", *JKPS*, Vol. 61, No.9, pp. 1518-1520, 2012.
- [12] A. J. J. M. van Breemen, J. B. P. H. van der Putten, R. Cai, K. Reimann, A. W. Marsman, N. Willard, D. M. de Leeuw, and G. H. Gelinck, "Photocrosslinking of ferroelectric polymers and its application in three-dimensional memory arrays", *Apl. Letter*, Vol. 98, No. 18, pp. 183302, 2011.