

논문 2010-47SD-8-2

# Bathophenanthroline를 interlayer로 적용한 C<sub>60</sub> 기반의 n형 유기박막트랜지스터의 성능

(Performances of C<sub>60</sub> based n-type Organic Thin Film Transistor with A Doped Interlayer Using Bathophenanthroline)

김 정 수\*, 손 희 근\*, 이 문 석\*\*

(Jeongsu Kim, Heegeon Son, and Moonsuk Yi)

## 요 약

본 논문에서는 BPhen(Bathophenanthroline)과 BPhen에 Cs가 도핑 된 interlayer를 C<sub>60</sub>활성층과 Al전극사이에 주입해 C<sub>60</sub>을 기반으로 한 유기박막트랜지스터 (OTFTs)를 제작하여 전기적 특성을 향상시켰다. BPhen층을 증착하면 유기물과 금속층계면의 표면 거칠기가 낮아져 결과적으로 성능이 향상되는 것을 알 수 있었다. 또한 BPhen에 Cs가 도핑 된 interlayer를 co-evaporation을 이용하여 주입하였을 경우는 Contact resistance가 감소하였다. 이러한 C<sub>60</sub>을 기반으로 한 BPhen에 Cs가 도핑 된 interlayer를 삽입한 유기박막트랜지스터는 향후 n형 유기박막트랜지스터를 제작하는데 있어서 적용이 될 것이라고 기대된다.

## Abstract

In this paper, C<sub>60</sub> based Organic thin film transistor (OTFTs) have been fabricated using BPhen(Bathophenanthroline) and BPhen doped with Cs interlayers between C<sub>60</sub> active layer and Al electrodes to improve the electrical performance. The addition of the BPhen layer resulted in enhanced performances by reducing surface roughness between organic-metal interface. And the contact resistance was reduced by using the BPhen doped with Cs interlayer with co-evaporation method. These performances suggests that the C<sub>60</sub> based OTFT with BPhen doped with Cs interlayer is a promising application in the fabrication of n-type organic transistors.

**Keywords:** BPhen, C<sub>60</sub> based Organic thin film transistors, n-type OTFT, cross-linked PVP

## I. 서 론

유기물질은 무기물질이 갖지 못하는 많은 장점으로 인해 전자소자, 특히 능동형 반도체소자등에 사용되고 있다.<sup>[1]</sup> chemical센서와 RFID와 같은 일회용소자 또한 이러한 유기물의 장점을 기반으로 최근에 발전되고 있

는 기술이다.<sup>[3~4]</sup> 비록 유기물질이 빠른 스위치속도를 필요로 하는 소자적용에는 현재 적합하지는 않지만 저렴한 공정기술로 디스플레이와 태양전지와 같은 대면적 소자를 경제적으로 구현할 수 있다.<sup>[2]</sup> 많은 연구기관에서 더욱 저렴한 공정과 대면적의 plastic소자를 유기물을 기반으로 한 트랜지스터와 다이오드 개발에 연구를 수행하고 있다. 그 중에서도 유기박막트랜지스터 (Organic Thin Film Transistor ; OTFT)는 FPD(Flat panel display)의 구동소자로서의 잠재적인 사용에 있어 상당한 이점을 가지고 있다.

OTFT의 전기적 특성을 향상시키기 위해서 다양한 연구가 수행되었고 특히 P형 OTFT의 경우는 이미 비

\* 학생회원, \*\* 정회원, 부산대학교 전자전기공학부 (School of Electrical Engineering, Pusan National University)

※ 이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

접수일자: 2010년6월3일, 수정완료일: 2010년7월26일

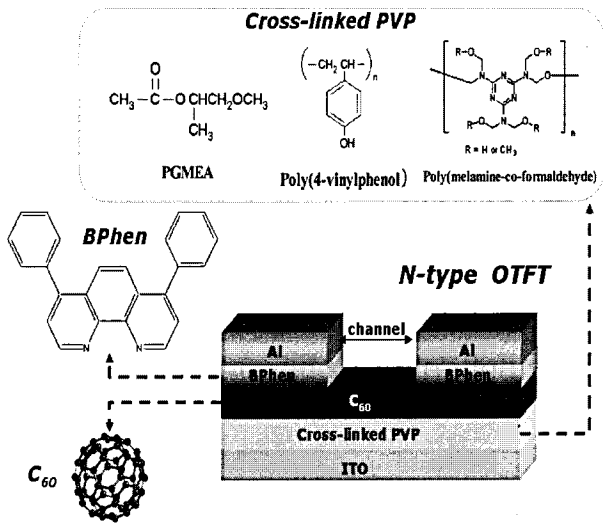


그림 1. C<sub>60</sub>을 기반으로 한 N형 OTFT의 구조  
Fig. 1. Structure of C<sub>60</sub>-based n-type OTFT.

정질 실리콘의 특성을 넘어섰다. 그럼에도 불구하고 n형 OTFT의 연구가 상대적으로 느린 이유는 우선 대부분의 전도성 고분자가 전자보다 전공의 이동이 더 쉬운 경향이 있고 n형유기물질은 산소가 음의 전하를 산화시키는 트랩으로 작용하기 때문에 공기 중의 노출에 의해 성능이 저하되기 때문이다. 성능이 좋은 n형 OTFT를 개발해야 되는 이유는 이것을 이용해서 상보회로의 제작이 가능하고 더 나아가 상보회로의 저전력 필요성까지 충족시키게 된다면 플라스틱 일렉트로닉 분야에 있어 RFID tag, smart card와 같은 여러 잠재적 적용을 위해 주목할 만한 점이 있다.

이번연구에서는 C<sub>60</sub>을 기반으로 한 N형 OTFT의 전기적 성능의 향상을 위해 Bathophenanthroline(BPhen or 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)과 Cs(Cesium)을 n형 도판트(dopant)로 BPhen을 호스트(host)로 사용하여 동시 증착하는 방법을 통해 C<sub>60</sub>활성층과 Al전극 사이에 전자주입층으로서 전하이동을 향상시키는 연구를 수행하였다. 그림 1에 제작된 소자와 물질의 대략적인 구조를 나타내었다.

### II. 실험 방법

소자는 ITO(indium thin oxide)전극이 코팅된 유리기판위에 제작하였다. 패턴 공정후에 절연층으로 cross-linked PVP를 스펀코팅법으로 증착하였다. 이때 cross-linked PVP는 poly(4-vinylphenol)(8.7wt%), propylene glycol methyl etheracetate and poly

(melamine-co-formaldehyde)(4.4wt%)를 합성하여 1000 rpm에서 30초간 스펀코팅을 진행하여 600nm 두께로 도포하고 100°C에서 10분, 200°C에서 5분동안 각각 baking을 하였다. PVP의 유전상수값( $\epsilon_{PVP} = 6.4$ )을 이용하여 유전체의 캐패시턴스 값( $C_{PVP} = 9.4 \text{ nF/cm}^2$ )을 적용하여 전기적으로 소자를 측정하였다. 소자는 Organic Molecule Beam Deposition(OMBD)장비를 이용하여 고진공( $10^{-7}$ Torr)하에서 C<sub>60</sub> (purity: 99.95%) 활성층을 0.1~0.2Å/s 의 증착률로 60nm 두께로 증착하고 BPhen (purity: 97%)을 5nm 두께로 다시 증착을 하였다. 증착시 불균일한 증착형태를 띄는 BPhen의 특성을 고려하여 1m/min의 속도로 회전시키면서 증착을 한다. 마지막으로 Al을 500Å 증착하여 게이트, 소스, 드레인전극으로 사용하였다.

이와는 별도로 BPhen을 호스트로 세슘을 N형 도판트로 하여 BPhen과 동시에 증착(co-evaporation)하는 도핑방법을 사용해 실험을 진행하였다. BPhen을 호스트 물질로 사용함으로써 BPhen을 일정속도로 증착조건을 유지한 후 Cs의 증착속도로 유지하여 19%의 도핑농도에서 BPhen과 Cs 도핑층을 2nm 증착시켜 비교분석하였다. 이러한 BPhen은 n형 도판트 물질로서 가장 우수한 성능을 나타내는 알칼리 메탈 도핑층효과를 나타내었으며, conductivity가 약  $10^{-5}$ S/cm로 보고되어지고 있다.<sup>[9]</sup> 제작된 소자의 채널길이(L)는 100um, 채널폭(W)은 1000um이고 완성된 OTFT의 전기적 특성은 반도체소자특성분석기(Elecs Co. EL423)을 이용하여 측정하였다.

### III. 본론 (결과 및 토의)

그림.2에는 C<sub>60</sub>활성층을 이용한 OTFT에 Al전극과 BPhen/Al 전극, BPhen:Cs/Al 전극의 출력특성과 전달 특성을 각각 나타내었다.

전기적 특성은 포화영역( $V_D > V_G - V_T$ ) 영역에서 아래의 식에 의해 각각 계산되어졌다.<sup>[10]</sup>

$$I_{DS} = \frac{Wu C_i}{2L} (V_G - V_{TH})^2$$

$$\mu = \frac{2L}{WC_i} \left( \frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_{GS}} \right)^2$$

(L,W : 채널길이와 폭, C<sub>i</sub> : 단위면적당 게이트커패시

턴스,  $I_D$  : 드레인 전류,  $V_{GS}$  : 게이트-소스간 전압)

$C_{60}$ 과 Al사이에 BPhen 주입하였을 경우 전하이동도는  $3 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 에서  $6 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 으로 상승하였고 최대전류 또한 BPhen인 경우  $7.5 \times 10^{-8} \text{A}$ 로 BPhen을 주입하지 않았을 때의  $3.8 \times 10^{-8} \text{A}$  보다 각각 2배정도 증가하였다. 그림2와 같이 BPhen 과 Cs을 도핑했을 때 최대전류  $1.0 \times 10^{-7} \text{A}$ , 전하이동도  $0.01 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 향상되었고 표1과 같이 문턱전압도 0V로 낮아졌으며 Contact resistance 역시  $0.67 \times 10^8 \Omega$ 로 낮아졌다. 선형영역 ( $V_{DS}=4\text{V}$ )에서의 Contact resistance은 아래의 식에 따라 추출 되었다.

$$R_{on} = R_{ch} + R_S + R_D \approx \frac{L}{W\mu C_i (V_{GS} - V_T)} + R_P$$

여기서  $R_P$ 는 소스와 드레인의 저항의 합이며  $R_{ch}$ 는

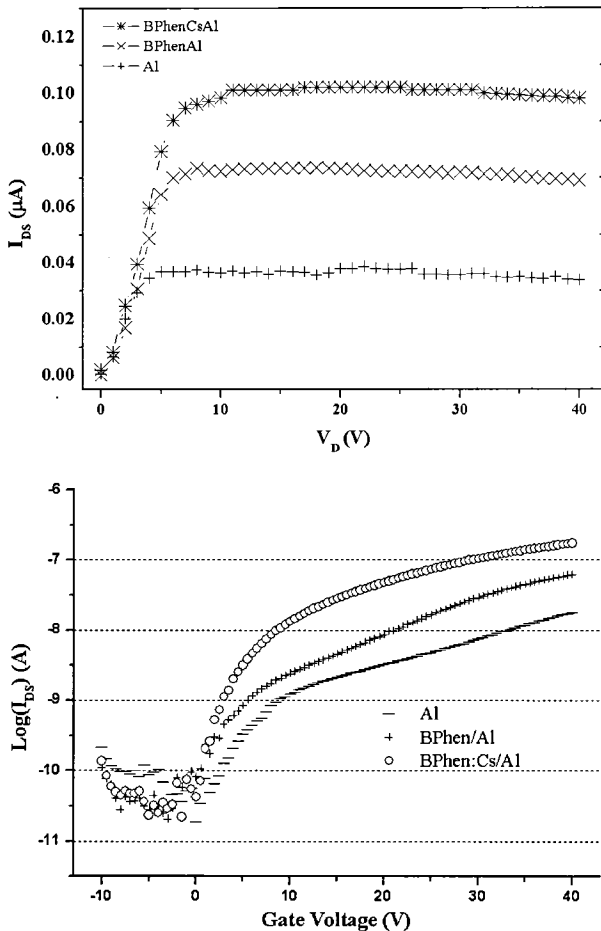


그림 2.  $C_{60}$  OTFT의  $V_G=40\text{V}$ 에서 출력특성곡선과  $V_D=40\text{V}$ 에서의 전달특성곡선  
 Fig. 2. Output characteristic curve at  $V_G=40\text{V}$  and Transfer characteristic of  $C_{60}$  based OTFT  $V_D=40\text{V}$ .

표 1. 전극구조에 따른 소자특성 변화

Table 1. Summary of the different interlayer.

	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	$V_t(\text{V})$	$R_c(\times 10^8\Omega)$
Al	0.003	5	1.14
BPhen/Al	0.006	2	0.78
BPhen:Cs/Al	0.01	0	0.67

채널저항이다. 또한  $R_{on}$ 은 전체저항으로서  $\partial V_{DS}/\partial I_D$ 으로 정의된다. BPhen을 주입하였을 경우에는 저항이  $1.14 \times 10^8 \Omega$ 에서  $0.78 \times 10^8 \Omega$ 로 감소하였다. ( $V_{DS}=4\text{V}$ )

표 1에는 세 가지 전극의 이동도, 문턱전압, Contact resistance을 각각 나타내었다. 전자 주입층으로 Bphen을 이용한 경우 Bphen물질이 가지는 Phenyl기와 Phenanthroline기가 전자당김(electron withdrawing)

그룹에 의해서 Bphen박막층이 Al전극과의 강한 인접 분자 상호교환(intermolecular interaction)이 발생한다. 이로 인해 Al 전극의 일함수가 낮아져서  $C_{60}$  활성층과 Al 전극사이의 전자 주입 장벽이 낮아진 결과로 분자간 호핑 전도길이가 짧아져서 전하이동도가 2배정도 향상된 것을 알 수 있다. 또한 알칼리 메탈중 가장 낮은 일함수(2.14eV)를 가진 Cs을 Bphen에 도핑함으로 인해 전자 주입을 더욱 향상 시킨 Bphen:Cs으로 제작했을 경우는 이동도가 3배 이상 증가하였다. 이는 금속의 일함수와 유기반도체의 LUMO 또는 HOMO 에너지 준위의 차이에 의해 발생하는 포텐셜 에너지 장벽이 N형 도펀트인 Cs을 도핑함으로 인해 band bending 효과로 터널링이

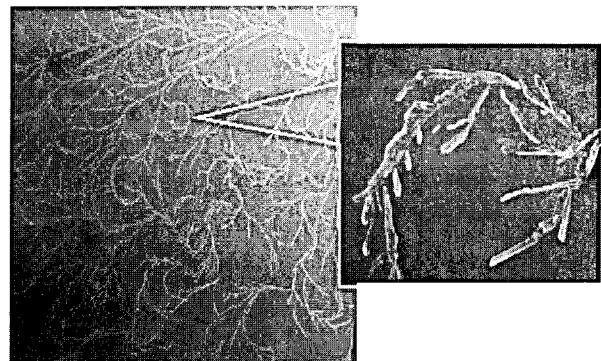


그림 3. 기판위에 증착된 BPhen사진  
 Fig. 3. BPhen deposition images on substrate. (SEM-left :  $\times 1000$ , right :  $\times 10000$ )

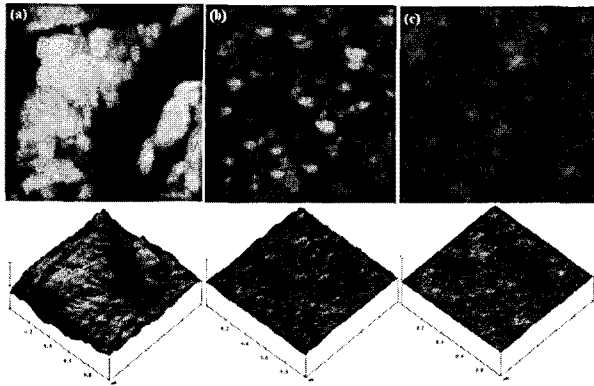


그림 4. AFM사진(1 $\mu$ m $\times$ 1 $\mu$ m)  
(a) ITO위에 증착된 C<sub>60</sub>(Ra=11.36nm) (b) ITO와 Cross-linked PVP 위에 증착된 C<sub>60</sub>(Ra=2.15nm) (c) ITO와 Cross-linked PVP와 C<sub>60</sub>위에 5nm 증착된 BPhen (Ra=1.07nm)

Fig. 4. AFM image(1 $\mu$ m $\times$ 1 $\mu$ m).  
(a) C<sub>60</sub> on ITO (Ra=11.36nm) (b) C<sub>60</sub> on Cross-linked PVP on ITO (Ra=2.15nm) (c) 5nm BPhen on the C<sub>60</sub> and Cross-linked PVP on ITO (Ra=1.07nm)

일어나 전자주입이 향상되었을 것으로 생각한다.

유전체와 반도체 계면의 화학적, 물리적 조절은 n형 OTFT의 최적화하거나 조절하는데 중요한 역할을 한다.

그림 3에는 전자현미경(SEM)과 현미경을 통해 BPhen이 날카로운 형태의 dendrite구조를 이루고 결정화 되려는 경향을 알 수 있다. 이것은 거칠어 보이지만 실제로는 cross-linked PVP위에 증착된 C<sub>60</sub>보다도 표면 거칠기가 낮다. 이결과는 그림 4에 AFM이미지에서 보는 바와 같이 표면거칠기와 관련이 있고 물리적특성이 전기적특성에 영향을 주는 것을 알 수 있다.

그림 4에서 cross-linked PVP코팅한 소자와 BPhen을 증착한 소자의 표면거칠기를 AFM을 이용해 비교하였다.

cross-linked PVP위에 증착된 C<sub>60</sub>은 ITO위에 증착되었을 때보다 표면 거칠기가 Ra=11.36nm에서 Ra=2.15nm로 상당히 향상되었고 BPhen을 증착할 경우에는 평균 표면 거칠기가 1.07nm까지 줄어들음을 확인하였고 이를 통해 결정화된 BPhen과 Al 이 화학적인 반응을 통해 OTFT의 성능을 향상시킴을 알 수 있다.

PVP층 또한 C<sub>60</sub>의 표면 거칠기를 향상시키는데 기여한다. 이는 유전체의 거칠기는 축적 층의 무질서 때문에 전자의 이동도가 감소된다는 이론으로 설명을 할 수 있다. 유전체의 거칠기가 효율적인 전하 전달에 중요한  $\pi-\pi$  stacking을 방해하기 때문이다.<sup>[12]</sup> 또한 PVP는 플렉시블기판에서 PEDOT와 같은 게이트전극의 표면의

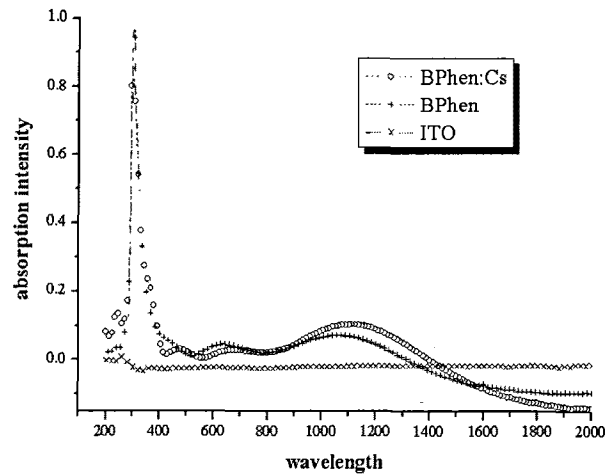


그림 5. 자외선-가시광선-근적외선 분광광도계  
Fig. 5. UV-VIS-NIR Spectrophotometer.

거칠기도 감소시킨다고 보고되고 있다.<sup>[13]</sup> 이러한 폴리머 유기절연체는 절연체의 거칠기를 감소시킴으로써 소자의 성능을 향상시키게 되는데 여기에 첨가되는 가교제(melamine-co-formaldehyde)는 표면을 부드럽게 하거나 절연체의 견고성(robustness)을 향상시키는 역할을 한다. 또한 BPhen 박막이 그 자체의 특성이나 C<sub>60</sub>과의 화학적 반응을 통해 표면 거칠기를 감소시키는 특성을 나타내고 있다.

그림 5에 BPhen과 Cs 도핑확인을 위해 UV-VIS-NIR 분광 광도계를 이용하여 동시 증착했을 때 도핑막이 증착되었는지를 확인하였다.

위 그림을 비교해보면 800nm~1400nm에서 각3개의 조건의 흡수율이 차이가 있으며 각각 다른 파장을 나타냄을 확인할 수 있으므로 BPhen 과 Cs이 박막상으로 도핑이 되었음을 확인 할수 있다.

BPhen 과 Cs 도핑은 OLED에서 연구되어 지고 있으며 이는 LiF/Al 보다 저전압구동이 가능하고 발광효율이 우수하다고 보고되고 있다.<sup>[14]</sup> 알칼리금속에서 공급한 음이온이 내부캐리어로서 동작을 하기 때문에 전자주입층으로서 도핑된 알칼리금속이 OLED의 구동전압을 낮춰주는 역할을 한다.<sup>[9]</sup>

저전압구동과 메탈의 낮은 일함수는 상호 관계가 있으며 금속중에서 낮은 일함수를 가진 Cs(2.14eV)은 저전압구동을 위해 가장 효율적인 알칼리금속으로 알루미늄과 반응을 해서 결과적으로 전자주입을 향상시키게 된다. 또한 BPhen은 phenanthroline로 구성되어 (대부분의 금속이온과 강력한 결합을 하고 전자수송층이나 유기EL에서 정공차폐층, 유기태양전지등에 널리사용되

고 있다<sup>[16-17]</sup>) 또 다른 전자전달층으로 잘 쓰이고 있는 AIQ3 보다 약 2배정도 전하이동도가 빠른 물질로 알려져 있다.<sup>[18]</sup> Phenanthroline은 2,2'-bipyridine기와 비슷하며 전기음성도를 고려하였을 때 피리딘기는 전자를 끌어당기는 역할을 하게 되므로 이런 강한 전자당김그룹은 유기LUMO 레벨과 금속전극의 Fermi 레벨사이의 전자주입장벽을 낮추기 위해 종종 사용된다.<sup>[5]</sup>

본 연구에서 제안된 BPhen과 Al 금속전극층은 강한 인접분자상호교환(intermolecular interaction)이 발생하고 BPhen과 Cs 도핑은 Al전극계면과의 전자주입장벽을 낮춰준다는 것을 알았다. 동시에 Cs 도핑은 Al전극의 Fermi 레벨을 움직여 Al금속의 일함수를 바꾸어<sup>[19]</sup> 결과적으로 터널링현상을 유도한다. 또한 금속의 일함수가 감소하면 그에 따른 driving전압이 감소하고 도핑된 유기물질의 전도도가 증가하여 결국 구동전압이 감소된다.<sup>[20]</sup> 또한 BPhen이 도핑된 Cs층을 사용하므로써 문턱전압이 감소하는 효과도 알 수 있다.

#### IV. 결 론

n형 OTFT의 전기적 특성을 향상시키기 위해 C<sub>60</sub>활성층과 Al 전극사이에 BPhen 주입층을 넣어 전하이동도와 전류점멸비, Contact resistance의 특성을 향상시켰고 BPhen:Cs 주입층을 넣어 유기물과 금속계면 사이에 표면 거칠기를 감소시키므로써 이동도와 문턱전압, channel modulation 특성을 향상시켰다. 이를 통해 BPhen 층과 BPhen과 Cs 도핑 주입층이 OLED와 유기태양전지와 같은 n형 OTFT에도 적용할 수 있을 것이라고 예상된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Reese, C. et al., Mater. Today 7 (9), 20-27, 2004.
- [2] Brabec, C.J., Sariciftci, N.S., and Hummelen, J.C., Adv. Funct. Mater. 11(1), 15-26, 2001.
- [3] Crone, B. et al., Appl. Phys. Lett. 78 (15), 2229-2231, 2001.
- [4] Baude, P.F. et al., Appl. Phys. Lett. 82 (22), 3964-3966, 2003.
- [5] Z. Bao, J. Locklin, Organic field effect transistors, 2007.
- [6] S. O. Kasap., principle of Electronic materials and device pp.67
- [7] Dinesh Varshney et al., Bull. Mater. Sci., Vol. 28, No. 2, April 2005, pp. 155 - 171. [8] E. Burstein et al., Physica Scripta. Vol. T42, 207-213, 1992.
- [9] Matsumoto, T. 2000. Organic EL review paper. O plus E, Vol. 22, Nr 11, in Japanese
- [10] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, New York, 1981; M. Shur, M. Hack, J. Appl. Phys. 55(1984)3831
- [11] D. J. Gundlach, L. Zhou, J. A. Nichols, and T. N. Jackson, J. Appl. Phys. 100 (2006) 024509
- [12] Sirringhaus, H., Adv. Mater. 17 (20), 2411-2425, 2005.
- [13] Lee, J. et al., Appl. Phys. Lett. 87 (2), 023504, 2005.
- [14] Proc. Int. Symp. Super-Functionality Organic Devices IPAP Conf. Series 6 pp.104-107
- [15] Matsumoto, T., et al. 2003. SID'03DIGEST, 27.5L, Late News Paper, p979
- [16] H. Yang et al., Journal of luminescence 127 (2007) 367-370
- [17] Chan et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 90, 023504 (2007)
- [18] Naka et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 76, No. 2, 10 (2000)
- [19] H. Ding, Y. Gao / Applied Surface Science 252 (2006) 3943 - 3947
- [20] L.S. Hung, C.H. Chen / Materials Science and Engineering R 39 (2002) 143 - 222

## 저 자 소 개



김 정 수(학생회원)  
2009년 신라대학교 광전자공학과  
학사 졸업  
2009년~현재 부산대학교 전기  
전자공학부 석사 과정  
<주관심분야 : OTFT>



손 희 근(학생회원)  
2009년 동아대학교 전자공학과  
학사 졸업  
2009년~현재 부산대학교 전기  
전자공학부 석사 과정  
<주관심분야 : OTFT>



이 문 석(정회원)  
1991년 포항공과대학교 전자전기  
공학과 학사 졸업.  
1995년 포항공과대학교 전자전기  
공학과 석사 졸업.  
1999년 포항공과대학교 전자전기  
공학과 박사졸업.

1999년 7월~2002년10월 미국 LBNL. Post Doc./  
Staff Scientist

2002년12월~2004년8월 삼성전자 반도체총괄  
책임연구원

2004년 9월~현재 부산대학교 전자전기공학부  
부교수.

<주관심분야 : 반도체 소자, 공정, OTFT>