

플라스틱 기판상에 제작된 PCBM 박막 트랜지스터의 전기적 특성에 대한 유기 용매 최적화의 효과에 대한 연구

형건우* · 이호원** · 구자룡** · 이석재** · 김영관**,[†]

*홍익대학교 신소재공학과,

**홍익대학교 정보디스플레이공학과

(2012년 3월 27일 접수 ; 2012년 6월 13일 수정 ; 2012년 6월 18일 채택)

Effect of Organic Solvent-Modification on the Electrical Characteristics of the PCBM Thin-Film Transistors on Plastic substrate

Gun-Woo Hyung* · Ho-Won Lee** · Ja-Ryong Koo**
Seok-Jae Lee** · Young-Kwan Kim**,[†]

**Dept. of Materials Science and Engineering, Hongik University 121-791, Seoul, Korea*

***Dept. of Information Display, Hongik University 121-791, Seoul, Korea*

(Received March 27, 2012 ; Revised June 13, 2012 ; Accepted June 18, 2012)

요약 : 유기 박막 트랜지스터 (organic thin-film transistors; OTFTs)는 유기 반도체 그리고 디스플레이와 같은 분야에 그들의 잠재적인 응용 가능성 때문에 많은 주목을 받고 있다. 하지만 급격한 산화 혹은 낮은 전기 이동도와 같은 단점으로 인하여 n-형 물질은 p-형 물질에 비해서 상대적으로 많은 연구가 진행되지 못한 실정이다. 따라서 본 논문에서는 n-형 반도체 물질인 [6,6]-phenyl-C61-butylidenebutyricacidmethylester (PCBM)과 Poly(4-vinylphenol) (PVP)을 유기 절연막으로 이용하여 o-dichlorobenzene, toluene and chloroform과 같은 다양한 유기 용매를 사용한 플라스틱 기판에 유기트랜지스터를 제작하였고 유기 용매가 ODCB 경우 전계 효과 이동도는 약 $0.034 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 그리고 점멸비(on/off ratio)는 $\sim 1.3 \times 10^5$ 으로 향상 되었다. 다양한 유기 용매의 휘발성에 따라서 PCBM TFT의 전기적 특성에 미치는 영향을 규명하였다.

주제어 : PCBM, 유기용매, 박막 트랜지스터, 유기 절연막, 표면 거칠기.

Abstract : Organic thin-film transistors (OTFTs) have received considerable attention because their potential applications for nano-scale thin-film structures have been widely researched for large-scale integration industries, such as semiconductors and displays. However, research in developing n-type materials and devices has been relatively shortage than developing p-type materials. Therefore, we report on the fabrication of top-contact [6,6]-phenyl-C61-

[†]교신저자 (E-mail : kimyk@hongik.ac.kr)

butyric acid methyl ester (PCBM) TFTs by using three different solvent, o-dichlorobenzene, toluene and chloroform. An appropriate choice of solvent shows that the electrical characteristics of PCBM TFTs can be improved. Moreover, our PCBM TFTs with the cross-linked Poly(4-vinylphenol) dielectric layer exhibits the most pronounced improvements in terms of the field-effect mobility ($\sim 0.034 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) and the on/off current ratio ($\sim 1.3 \times 10^5$) for our results. From these results, it can be concluded that solvent-modification of an organic semiconductor in PCBM TFTs is useful and can be extended to further investigations on the PCBM TFTs having polymeric gate dielectrics. It is expected that process optimizations using solution-processing of organic semiconductor materials will allow the development of the n-type organic TFTs for low-cost electronics and various electronic applications.

Keywords : PCBM, solvent, thin-film transistors, organic gate dielectric layer, surface roughness.

1. 서론

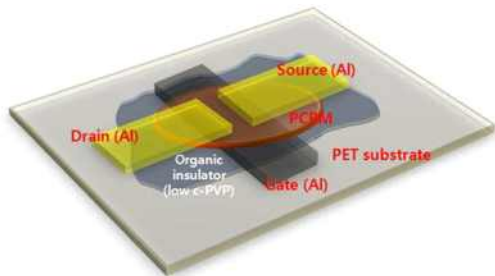
유기 박막 트랜지스터 (organic thin-film transistors; OTFTs)의 전기적 특성 향상에 관한 연구가 활발하게 진행되어 왔다 [1-5]. 일반적으로 실리콘 산화막(SiO_2)과 같은 무기물들은 낮은 전기 전도성과 높은 항복 전압 (breakdown field)을 갖기 때문에 게이트 절연막으로 주로 사용되어 왔다 [6-8]. 그러나 친수성을 띄는 무기물과 소수성을 띄는 유기 반도체와의 접합은 서로 다른 특성을 가진 두 물질의 접합 때문에 계면 특성이 떨어지게 된다 [9-11]. 이 같은 부적절한 결합 때문에 두 물질의 계면에서 결점(defect)들이 생겨날 뿐만 아니라 반도체 분자들의 배열(ordering) 또한 좋지 못하게 되어 OTFT의 드레인(drain) 전류와 전하(carrier)의 이동성(mobility), 문턱전압(threshold voltage)과 같은 전기적 특성을 저하시킨다. 이 같은 문제점을 극복하기 위해서 다양한 절연체 물질의 도입과 새로운 방법을 이용한 연구가 이전부터 진행되어 왔다 [12,13]. 본 연구에서는 친수성을 띄는 무기 절연막 대신 소수성을 띄는 유기 게이트 절연막으로 Poly-vinyl phenol (PVP)를, 반도체층으로 [6,6]-phenyl-C61-butyrac acid methyl ester (PCBM)을 사용하여 OTFT의 경우에 PCBM의 용매에 따른 처리 등을 행함으로써 그러한 문제들을 극복하는 연구를 진행하였다. 그러나 PCBM은 유기 용매의 다양한 휘발성 및 용해도의 변화에 따라 반도체 분자들의 결합과정이

달라지게 된다 [14,15]. 따라서 본 논문에서는 습식 공정인 drop-casting 방법을 이용해서 PVP를 유기 절연막으로 사용함과 동시에, 다양한 유기 용매에 녹인 PCBM의 반도체 층과 절연체 층 사이의 계면 특성을 최적화시킴으로써 전기적 특성을 향상시키는 연구를 진행하였다.

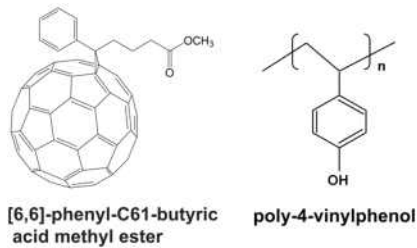
2. 실험

본 연구에서 제작한 유기 박막 트랜지스터는 Fig. 1에서 보는 바와 같은 Top-contact 방식으로 제작되었다. 이러한 구조로 소자를 제작하기 위해서, 첫 번째로 게이트 전극 100 nm 두께의 Al을 플라스틱 PET 기판위에 열 증착 방식으로 전면 적층하였고, 플라스틱 기판의 손상을 막기위해서 저온공정의 유기 절연층으로는 2-Propanol anhydrous (IPA) 용매에 poly-vinyl phenol (PVP) 10 wt% 와 Cross-linking agent 물질인 Poly(melamin-co-formaldehyde), methylated을 녹인 용액을 사용하여 스펀 코팅 방법으로 박막을 형성시키고, conventional oven에 110°C , 1 시간 동안 경화시켰다. 반도체 층으로는, PCBM 박막을 유기 절연층 위에 drop-casting 방법으로 500 nm 적층하였으며, 이때 사용한 용매는 o-dichlorobenzene (ODCB), toluene (TOL) and chloroform (CF)로써 기판은 110°C 에서 20분간 가열해 주었다[9]. 끝으로 소스와 드레인 전극은 shadow mask를 사용하여 50

nm Al을 진공 열 증착 방법으로 적층하였다. 이렇게 만든 소자들은 채널 길이가 100 μ m, 폭이 300 μ m 인 소자 구조를 가졌다 (W/L = 3).



(a)



(b)

Fig. 1. (a) Schematic cross-section of a top-contact PCBM TFT, (b) molecular structure of the materials employed in this study.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 유기 절연막으로 이용된 PVP의 contact-angle 사진이다. 증류수를 이용한 PVP의 contact-angle은 약 64.2도의 각도를 나타내 주었고 이때의 surface free energy는 37.5 mJ/m²였다. 기존의 무기 절연막은 본 연구에서 사용된 플라스틱 기판위에 성막하기가 불가능하거나 공정이 복잡해지는 단점을 가지고 있다. 하지만 110도 이하의 저온 공정을 적용한 PVP 절연막은 플라스틱 기판과의 점착능력도 뛰어난 뿐만 아니라 플라스틱 기판상에 적용 시 유기물이 가지고 있는 장점이 휼 성능에 있어서 매우 뛰어나고 crack등과 같은 단점이 나타나지 않는 장점을 가진다. 그리고 대부분의 유기물에서 보여주는 소수성 띄는 성질을 이용하여 반도체층으로 사용한 PCBM의 소수성 성질의

매칭은 매우 좋을 것임을 예상할 수 있었다.

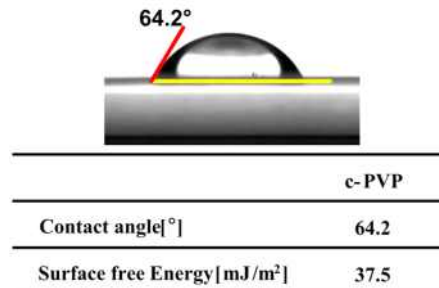


Fig. 2. contact angles of PVP gate dielectric layer.

이 연구의 궁극적 목표는 유기 절연막인 PVP를 이용하여 각기 다른 유기 용매를 적용한 PCBM TFT의 플렉시블 기판상에서의 전기적 특성에 관한 것이다. 따라서 PCBM의 용매를 변화시키며 그에 따른 전기적 특성을 알아보았고 그것을 Fig. 3에 나타내었다. 유기 용매가 ODCB 경우 TOL, CF의 경우와 비교해서 드레인 전류가 3.3 $\times 10^{-8}$ 에서 1.5 $\times 10^{-6}$ 로 증가 하였을 뿐만 아니라 점멸비(on/off ratio) 또한 10³에서 10⁵으로 향상 되었다. 다양한 유기 용매를 사용한 PCBM TFT 소자의 경우 전계 효과 이동도는 약 0.034 ~ 0.0001 cm²/Vs였고 점멸비(on/off ratio)는 10³~10⁵ 값을 보였다. 문턱 전압은 23 ~ 34 V, subthreshold slope는 7.9-14 V/decade로 측정되었다.

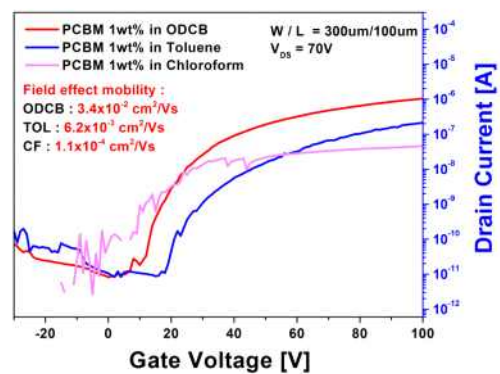


Fig. 3. Transfer characteristics with various solvents.

다양한 유기 용매를 적용한 PCBM TFT의 transfer 특성을 Fig. 3에 나타내었고 폴리이미드를 접착층으로 사용한 유기 TFT 소자의 특성을 Table 1에 요약하였다. 이것은 유기 용매로 사용된 ODCB의 낮은 휘발성에 따른 결정성 향상에 의해서 PCBM TFT의 전기적 특성이 향상되었음을 의미한다.

Fig. 3을 통해서 휘발성이 낮은 유기 용매를 사용한 소자의 경우가 가장 좋은 전기적 특성을 보이고 그 두께가 두꺼워 질수록 특성이 향상 되어 지는 것을 확인하였다. 이 같은 결과는 게이트 절연층과 반도체층 사이의 계면 특성이 향상 되어 졌음을 의미한다. 그 세부적인 관찰을 위해서 유기 절연막으로 사용된 PVP 절연막 위에 성막된 ODCB, TOL 그리고 CF의 유기 용매에 녹인 PCBM의 표면을 atomic force microscopy (AFM) 이미지를 통해 비교해 보았고 이것을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4는 (a) ODCB, (b) TOL 그리고 (c) CF의 유기 용매에 녹인 PCBM을 Si-wafer에 drop-casting하여 110 °C에서 20분간 가열한 후 측정된 AFM 사진이다. CF에 녹인 PCBM 박막은 표면 거칠기

가 약 6.7 nm로써 가장 거친 박막을 상태를 보여주었다. 그리고 TOL과 ODCB에 녹인 PCBM 박막은 표면 거칠기가 약 2.3, 1.3 nm으로써 TOL에 비해서 ODCB에 녹인 PCBM 박막이 가장 부드러운 표면 거칠기를 가지고 있음을 확인 할 수 있었다. AFM 결과에서 나타나듯이 유기 용매의 각기 다른 휘발성은 PCBM박막의 성막시에 각기 다른 성막 상태를 보여주었고 이는 PCBM TFT의 제조시에 각기 다른 전기적 특성을 보여줄을 예상할 수 있었다.

ODCB에 녹인 PCBM 박막은 CF나 TOL에 용해시켜 성막된 PCBM과 비교해서 상당히 크게 형성 되어 있음을 확인하였다. 이것은 휘발성이 낮은 ODCB를 용매로 사용함으로써 PCBM의 성막 시, PCBM 결정 분자 배열이 향상됨으로서 나타나는 결과이다. 좋은 분자 배열을 가진 계면은 게이트(gate) 전압에 따라 유도되는 전하의 양을 증가시킬 뿐만 아니라 전자 이동시 트랩의 역할을 하는 그레인 경계 (grain boundary)를 줄임으로써 흐르는 전류의 양을 증가시킨다. 또한 낮은 표면 평균 거칠기를 가짐으로써 트랩의 영향을 덜 받게 된다. 결

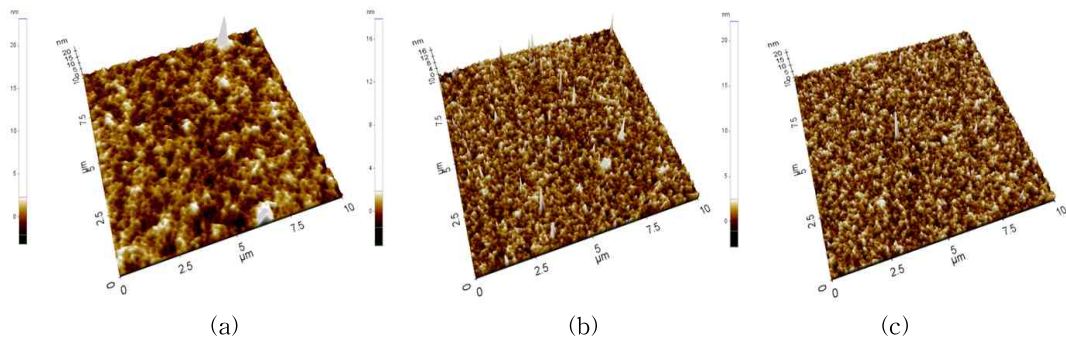


Fig. 4. AFM images of each PCBM film deposited with the three kinds of solvents onto PVP gate dielectric surfaces.

Table. 1. Summarized Electrical Properties of Three Kinds Solvents Treated PCBM TFTs

Type	Surface roughness (nm)	Threshold voltage (V _{th})	Sub-thresholdslope (V/decade)	I _{on/off}	Mobility (cm ² /V ⁻¹ s ⁻¹)
CF	6.7	27	14	3.8×10 ³	1.1×10 ⁻⁴
TOL	2.3	34	6.7	4.1×10 ⁴	6.2×10 ⁻³
ODCB	1.3	23	7.9	5.2×10 ⁵	3.4×10 ⁻²

과적으로 게이트 절연막과 반도체층 사이의 계면 특성이 개선됨으로써 PCBM TFT의 전기적 특성이 향상되는 것이다.

4. 결론

본 논문에서는 습식 공정인 drop-casting 방법을 사용해서 PVP를 유기 절연막으로 이용한 유기 용매의 최적화를 통한 플라스틱 기판상에 제작된 PCBM TFT의 전기적 특성 향상에 관해 연구하였다. 기존의 무기 절연층 대신 PVP를 유기 절연막으로 사용함으로써 반도체 층과 절연체 층 사이의 계면 특성을 향상시키는 연구를 진행하였고 PVP와 PCBM 계면 특성의 향상이 유기 용매의 휘발성에 따라서 PCBM TFT의 전기적 특성에 미치는 영향을 규명하였다. 특히, ODCB에 녹인 PCBM 박막은 CF나 TOL에 용해시켜 성막된 PCBM과 비교해서 상당히 고르게 형성 되어 있음을 확인하고 게이트 절연막과 반도체층 사이의 계면 특성이 개선됨으로써 PCBM TFT의 전기적 특성이 향상되는 것을 확인하였다. 마지막으로 플라스틱 기판상에 유기 절연막 및 유기 반도체층을 성막하여 제작된 전기적 특성을 통한 다양한 플라스틱 소자 영역에 적용 가능성을 본 연구 결과는 제시하고 있다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임 (2010-0024809).

참고문헌

1. A. Dodabalapur, Z. Bao, and A. Makhija, "Organic Smart Pixels", *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 142 (1998).
2. Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, "Pentacene-based Organic Thin-film Transistors", *IEEE Trans. Electron Devices*, **44**, 1325 (1997).
3. D. J. Gundlach, C. C. Kuo, and T. N. Jackson, "Organic Thin Film Transistors with Field Effect Mobility", 57th Annual Device Research Conference Digest, 164 (1999).
4. S. Hoshino, M. Yoshida, S. Uemura, T. Kodzasa, N. Takada, T. Kamata, and K. Yase, "Influence of Moisture on Device Characteristics of Polythiophene-based Field-effect Transistors", *J. Appl. Phys.*, **95**, 5088 (2004).
5. V. Liberman, V. Malba, and A. F. Bernhardt, "Integration of Vapor Deposited Polyimide into a Multichip Module Packaging Process", *IEEE Trans. On Components, Packing, and Manufacturing. Technology. Part B*, **20**, 13 (1997).
6. M. Halik, H. Klauk, M. Brunnbauer, and F. Stellacci, "Low-voltage Organic Transistors with an Amorphous Molecular Gate Dielectric", *Nature*, **431**, 963 (2004).
7. T. Jung, A. Dodabalapur, R. Wenz, and S. Mohapatra, "Moisture Induced Surface Polarization in a Poly(4-vinyl phenol) Dielectric in an Organic Thin-film Transistor," *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 182 (2005).
8. H. Yanagisita, D. Kitamoto, K. Haraya, T. Nakane, T. Tsuchiya, and N. Koura, "Preparation and Pervaporation Performance of Polyimide Composite Membrane by Vapor Deposition and Polymerization (VDP)", *J. Membrane Science*, **136**, 121 (1997).
9. C. A. Pryde, "IR Studies of Polyimide. I. Effects of Chemical and Physical Changes During Cure", *J. Polym. Sci. A.*, **27**, 711 (1989).
10. M. L. Chabinyk and A. Salleo "Materials Requirements and Fabrication of Active Matrix Array of Organic Thin-Film Transistors for Dispalys", *Chem. Mater.* **16**, 4509 (2004).
11. S. W. Pyo, D. H. Lee, J. R. Koo, J. H. Kim, J. H. Shim, and Y. K. Kim, "Organic Thin-Film Transistors Based on

- Vapor-Deposition Polymerized Gate Insulators”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 652 (2005).
12. M. Yoshida, S. Uemura, T. Kodzasa, T. Kamata, M. Matsuzawa, and T. Kawai, “Surface Potential Control of an Insulator Layer for the High Performance Organic FET”, *Synth. Met.* **137**, 967 (2003).
 13. S. Y. Yang, K. w. Shin, and C. E. Park, “The Effect of Gate Dielectric Surface Energy on Pentacene Morphology and OFET Characteristics”, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1806 (2005)
 14. S. H. Han, J. H. Kim, Y. R. Son, K. J. Lee, W. S. Kim, G. S. Cho, J. Jang, S. H. Lee, and D. J. Choo, “Solvent Effect of the Passivation Layer on Performance of an Organic Thin-film Transistor”, *Electrochem. Solid State Lett.*, **10**, J68 (2007).
 15. J. H. Lee, S. H. Kim, J. B. Koo, J. W. Lim, S. C. Lim, G. H. Kim, S. J. Yun, K. S. Suh, C. H. Ku, and J. Jang, “Isolation Effect on Organic Thin Film Transistors for Low Hysteresis Characteristics,” *J. Korean Phys.Soc.*, **49**, 1148 (2006).