

P3HT를 이용한 유기 박막 트랜지스터에 관한 연구

Investigation on the P3HT-based Organic Thin Film Transistors

김영훈, 박성규, 한정인, 문대규, 김원근, 이찬재
Y.H. Kim, S.K. Park, J.I. Han, D.G. Moon, W.G. Kim, C.J. Lee

Abstract

Poly(3-hexylthiophene) or P3HT based organic thin film transistor (OTFT) array was fabricated on flexible polycarbonate substrates and the electrical characteristics were investigated. As the gate dielectric, a dual layer structure of polyimide-SiO₂ was used to improve the roughness of SiO₂ surface and further enhancing the device performance and also source-drain electrodes were O₂ plasma treated for improvement of the electrical properties, such as drain current and field effect mobility. For the active layer, polymer semiconductor, P3HT layer was printed by contact-printing and spin-coating method. The electrical properties of OTFT devices printed by both methods were evaluated for the comparison. Based on the experiments, P3HT-based OTFT array with field effect mobility of 0.02~0.025 cm²/V · s and current modulation (or I_{on}/I_{off} ratio) of 10³~10⁴ was fabricated.

Key Words : OTFT, P3HT, contact-printing, spin-coating, oxygen plasma

1. 서 론

유기물 또는 고분자 반도체를 기반으로 하는 thin film transistor (TFT) 는 제작 공정이 용이하고 roll-to-roll process에 적용할 수 있는 기술이기 때문에 기존의 Si 기반의 기술보다 가격 경쟁 면에서나 대화면 평판 디스플레이 패널 제작에 있어서 우위에 있다고 볼 수 있다. 특히 고분자 반도체는 용액 상태에서 공정이 가능하기 때문에 고가의 진공 증착 장비를 사용하는 기존의 무기물 반도체나 저분자 유기물 반도체보다 잠재력은 더 크다고 할 수 있다. 또한 저온에서 (<150℃) 모든 공정이

이루어지기 때문에 플라스틱 기판을 이용한 소자 및 패널 제작이 가능하다.

이번 연구에서는 고분자 반도체인 Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 를 이용하여 bottom contact type의 OTFT array를 제작하고 특성을 평가하였다. P3HT는 stamp를 이용한 contact printing 방법과 기존의 lift-off 방법을 이용해 소자를 제작, 특성을 비교 분석해 보았다. 고분자 반도체를 이용한 OTFT의 전기적 특성은 게이트 절연막과 고분자, 소스-드레인 전극과 고분자와의 계면 특성에 매우 민감하기 때문에 고분자 인쇄 방식에 따라 소자의 특성이 크게 달라질 수 있다. 보고된 바에 의하면 공정 조건에 따라 소자의 field effect mobility는 최대 10²까지 차이가 날 수 있다 [1][2].

이밖에도 OTFT의 전류 특성 향상을 위해 소스

전자부품연구원 디스플레이연구센터
(평택시 진위면 마산리 455-6,
Fax : 031-610-4126
E-mail : johnnyboy@keti.re.kr)

-드레인 전극을 O₂ plasma 처리하여 OTFT 소자 특성을 분석하였다.

2. 실험

기판으로는 플렉서블한 polycarbonate (PC) 필름을 사용하여 OTFT 소자를 제작하였다. PC 필름은 기존의 유리나 실리콘 기판에 비해 열팽창 계수가 크기 때문에 소자를 제작하기 전에 alignment 오차를 최소화하기 위해 미리 열처리를 해주어야 한다. 이번 실험에서는 모든 공정 전에 필름을 150°C 에서 열처리를 하여 오차를 최소화하였다. 하지만 PC 필름의 경우 150°C 이상의 온도에서는 물리적으로 변형되기 때문에 모든 공정은 150°C 이하에서 행해졌다. OTFT 소자의 게이트 전극으로는 Al, Indium tin oxide (ITO) 를 rf-magnetron sputter로, Au는 e-beam evaporator로 증착하여 사용했으며, 소스-드레인 전극은 모두 e-beam evaporator로 증착한 Au를 lift-off 방법으로 패턴해 사용하였다. 게이트 절연막으로는 spin-coated polyimide와 e-beam evaporated SiO₂의 이중구조를 사용하였다. Polyimide는 spin coating하여 150°C에서 열처리를 해주었으며 SiO₂는 120°C에서 e-beam evaporator로 증착하였다. 이중구조를 사용한 이유는 얇은 polyimide 막 위에 SiO₂를 증착하면 SiO₂의 surface roughness가 감소하여 결과적으로 SiO₂-P3HT 계면 특성이 향상되기 때문이다.

고분자 반도체인 P3HT는 chloroform 용액에 녹여 용액 상태로 만든 후 contact printing 및 spin coating 방법으로 인쇄하였다. P3HT를 인쇄하기 전에 기판을 hexamethyldisilazane (HMDS) 로 처리해 주는데, HMDS로 기판을 처리하는 목적은 게이트 절연막인 SiO₂ 표면의 hydroxyl group을 methyl group이나 alkyl group으로 대체하기 위해서이다. 비극성을 가지는 methyl group이나 alkyl group은 P3HT의 hexyl side chain을 유도해 P3HT가 SiO₂ 막 위에 edge-on orientation을 갖게 해 준다[1][3]. 이미 알려진 바와 같이 P3HT는 게이트 절연막의 표면 상태 및 인쇄 방식에 따라서 다른 구조를 가질 수 있고, 구조에 따라 소자의 특성은 크게 달라질 수 있다. Contact printing 방법은 미리 형성된 stamp를 이용해 기판에 원하는 물질을 인쇄하는 방법이다. 그림 1에서 보여 주듯이 silicon elastomer인 poly (dimethylsiloxane)

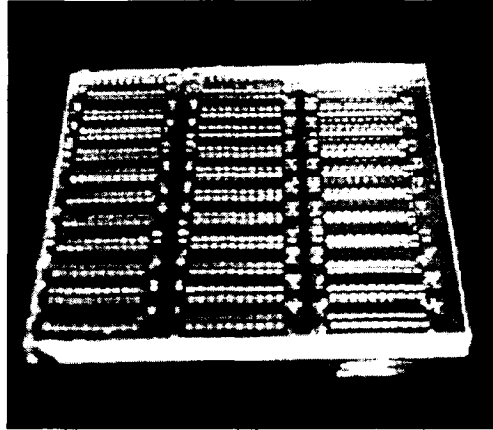


그림 1. PDMS로 제작한 Stamp

Fig. 1. Photograph of stamp fabricated with PDMS

(PDMS)가 일반적인 stamp 형성 재료로 사용되고 있다. 인쇄하는 방법은 우선 P3HT 용액을 stamp 위에 떨어뜨리고 N₂ gas로 blowing해 원하는 양만큼 남겨둔 후, 기판에 접촉하여 막을 인쇄하는 방식이다. P3HT의 두께는 용액의 농도, 접촉 압력, 유지 시간 등으로 조절할 수 있다. Spin coating한 P3HT는 기존의 photo-resist를 이용한 lift-off 방법을 사용하여 인쇄하였다.

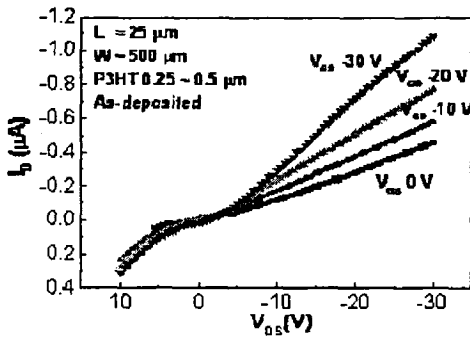
OTFT 소자의 특성 분석을 위해 전류-전압 특성을 HP 4145B semiconductor parameter analyzer로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

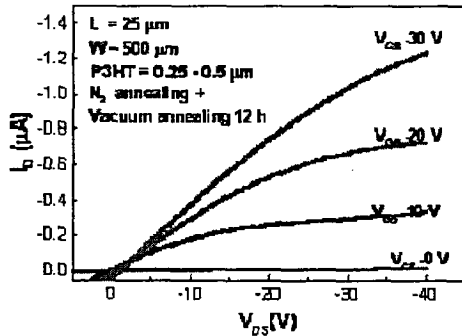
3.1 전기적 특성

Contact printing 방법으로 제작한 OTFT 소자의 전류-전압 (I_D - V_{DS}) 곡선을 그림 2(a)에서 나타내었다($W=500\mu\text{m}$, $L=25\mu\text{m}$). 그림에서 보듯이 포화 영역은 나타나지 않고 I_{on}/I_{off} 비도 매우 낮다. 이는 P3HT가 O₂에 의해 쉽게 doping되어 parasitic channel conductance가 증가하기 때문으로 보여진다. O₂에 의한 doping 효과를 최소화하여 I_{on}/I_{off} 비를 높이기 위해서는 bottom contact 방식보다는 P3HT가 대기와 덜 노출되는 top contact 방식이 요구되며, 모든 공정 및 측정 역시 N₂ 분위기에서 실행해야 한다. 또한 SiO₂와 같은 일종의 protection layer를 P3HT 위에 추가로 증착하여 I_{off} 를 줄일 수도 있다[3].

이 실험에서는 I_{off} 를 줄이기 위해 as-deposited 샘플을 N_2 분위기와 진공 분위기에서 연속적으로 어닐링을 해주었다. 그 결과 그림 2(b)에서 보듯이 parasitic channel conductance는 현저히 줄어들었으며 saturation behavior도 보여주고 있다. Polyimide-SiO₂ 이중구조의 게이트 절연막을 사용할 경우, field effect mobility는 $0.007\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, I_{on}/I_{off} 는 10^2 , 그리고 threshold voltage는 약 0~2V 정도의 특성을 나타내었다.



(a)



(b)

그림 2. I_D - V_{DS} 곡선 (a) as-deposited, (b) N_2 + 12 시간 진공 어닐링 후

Fig. 2. I_D - V_{DS} curves (a) as-deposited, (b) after N_2 + vacuum annealing for 12h

3.2 인쇄 방법에 의한 영향

P3HT를 contact printing 방법과 spin coating 방법으로 인쇄해 OTFT 소자 특성을 비교해 보았다. Spin coating은 P3HT를 chloroform 용액에 녹여 3000rpm으로 코팅하였는데, 두께는 약 70~80nm 정도였으며 두께는 농도 및 회전 속도 등으로 조절이 가능하다.

그림 3에서 spin coating 방법으로 제작한 소자의 I_D - V_{DS} 곡선을 보여주고 있다. 이때 field effect mobility는 $0.002\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 였으며, I_{on}/I_{off} 는 10~20, threshold voltage는 약 0~5V 정도의 값을 보였다. 소자의 특성은 contact printing 방법으로 제작할 때보다 많이 저하되었는데 이는 spin coating을 할 때 이미 형성되어 있는 소스-드레인 전극 구조 때문에 P3HT 막의 형성에 방해가 되기 때문이다. 또 lift-off 공정시 사용된 용액의 영향으로 고분자 chain이 손상되어 특성이 변한 것으로 생각된다. 고분자 반도체의 전기적 특성은 thiophene ring이 기판에 대해 edge-on orientation 혹은 face-on orientation 인가에 따라 π - π stacking 방향이 변하기 때문에 계면에서의 구조 변화는 소자의 특성에 큰 영향을 미칠 수 있다[4]. 이 방향성은 P3HT를 인쇄하는 방법이나 또는 P3HT 재료의 순도에 의해 좌우되는 것으로 알려져 있으며 mobility가 최대 10^3 까지 변할 수도 있다.

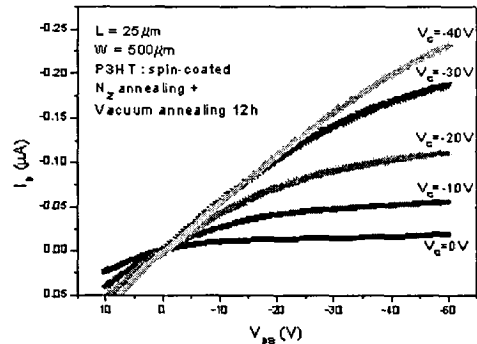


그림 3. P3HT를 spin coating한 소자의 I_D - V_{DS} 곡선
Fig. 3. I_D - V_{DS} curve of P3HT spin-coated device

3.3 O₂ Plasma 처리 효과

OTFT 소자의 O₂ plasma 처리 효과에 대해 알아 보기 위해 소스-드레인 전극을 plasma asher로 처리해 주었다. O₂ plasma 처리시 조건은 rf power

50W, 공정압 1 torr 었다. 소스-드레인 전극을 O₂ plasma 처리를 해 줄 경우 그림 4에서 나타나듯이 드레인 전류와 I_{on}/I_{off} 은 현저히 증가한다. Saturation 영역에서의 특성을 측정해 본 결과 mobility는 0.02~0.025cm²/V·s, I_{on}/I_{off}는 약 10³~10⁴ 정도를 나타내었다(inset).

O₂ plasma 처리를 할 경우 소스-드레인 전극의 표면 특성 향상과 work function 증가로 고분자-전극간의 hole schottky barrier height가 낮아져 드레인 전류가 증가한 것으로 생각된다. 이와 유사한 연구로 I. Kymissis et al.[5] 은 게이트 전극 metal인 Pt와 Au를 O₂ plasma 처리했을 때 비슷한 결과를 얻었으며, T.A. Beierlein et al.[6] 은 OLED와 metal의 work function과의 관계에 대한 연구에서 self assembled monolayer (SAM) 처리로 surface energy를 높여 비슷한 결과를 얻어왔다.

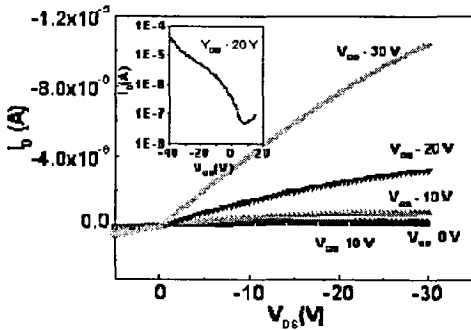


그림 4. O₂ plasma 처리를 한 소자의 I_D-V_{DS} 곡선
Fig. 4. I_D-V_{DS} curve of O₂ plasma treated device

4. 결 론

고분자 반도체인 P3HT를 기반으로 하는 OTFT array를 플라스틱 기판에 제작하고 특성을 분석하였다. Contact printing과 spin coating 방법으로 P3HT를 인쇄한 결과 contact printing 방법으로 제작한 소자의 특성이 더 우수하였다. 그리고 소스-드레인 전극을 O₂ plasma 처리해 준 결과 drain current 및 I_{on}/I_{off} 비가 현저히 증가하였다. O₂ plasma 처리를 해 준 소자의 경우 Saturation 영역

에서의 field effect mobility는 0.02~0.025cm²/V·s, I_{on}/I_{off}는 약 10³~10⁴ 정도를 나타내었다.

참고 문헌

- [1] H. Sirringhaus, H. Tessler, R.H. Friend, "Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers", Science 280, 1741-1744, 1998.
- [2] Z. Bao, A. Dodabalapur, A.J. Lovinger, "Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility", Appl. Phys. Lett. 69, 4108-4110, 1998.
- [3] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, "Integrated high-mobility polymer field-effect transistors driving polymer light-emitting diodes", Synth. Met., 857-960, 1999.
- [4] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, "Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers", Nature 401, 685-688, 1999.
- [5] I. Kymissis, C.D. Dimitrakopoulos, and S. Purushothaman, "High performance bottom electrode organic thin-film transistor", IEEE Trans. Electron Devices, ED-48, 1060, 2001.
- [6] T.A. Beierlein, W. Brutting, H. Riel, E.I. Haskal, P. Muller, and W.Rie, "Kelvin probe investigations of metal work functions and correlation to device performance of organic light-emitting devices", Synth. Met., 111-112, 295, 2000.