

셀룰로우스 기반의 EAPap 작동기의 PEDOT_PSS/Pentacene를 이용한 Schottky diode 성능 개선

Improved performance of PEDOT:PSS/pentacene Schottky diode on EAPap

임현규*, 조기연**, 강광선***, 김재환†

Hyunkyu Lim, Kiyoun Cho, Kwangsun Kang and Jaehwan Kim.

Key Words : Electro-Active Paper(EAPap), cellulose, schottky diode(쇼트키다이오드), pentacene(펜타센), PEDOT:PSS, work fuction(일함수), ohmic contact, schottky barrier

ABSTRACT

Pentacene was dissolved in N-methylpyrrolidone (NMP) and mixed with poly(3,4-ethylenedioxythiophene), poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS). The solution color changed from deep purple to intense yellow. As the dissolution time increased, visible absorption decreased and ultraviolet (UV) absorption increased. PEDOT:PSS or Pentacene-PEDOT:PSS was spin-coated to control the layer thickness. Three-layered Schottky diodes consisting of Al, PEDOT:PSS or PEDOT:PSS-pentacene, and Au with thickness of 300nm, respectively, were fabricated. The current densities of $4.8\mu\text{A}/\text{cm}^2$ at 2.5MV/m and $660\mu\text{A}/\text{cm}^2$ at 1.9MV/m were obtained for the Au/PEDOT:PSS/Al and Au/Pentacene-PEDOT:PSS/Al Schottky diodes, respectively. The current density of the Schottky diode was enhanced by about two orders of magnitude by doping pentacene to PEDOT:PSS.

1. 서 론

최근 20여년간 반도체 성질을 띠는 유기 소재개발 개발과 이를 이용한 다양한 응용 연구 또한 어느 때 보다 활발히 진행되어 왔다. 전자파 차폐막, 캐패시터, 유기 EL 디스플레이, 유기 박막 트랜지스터, 태양 전지, 다광자 흡수 현상을 이용한 메모리 소자 등 유기 반도체를 이용한 응용 연구의 영역은 계속해서 확장되고 있다. 이중 특히 유기 EL 분야는 상품화를 목전에 두고 있어 유기물질을 이용한 응용 연구를 활성화시키는 촉매제 역할을 하고 있으며, 유기 EL의 능동 구동용 회로로 시작하여 차세대 스마트카드 등의 응용에도 기대되는 유기 반도체 박막 트랜지스터도 급부상을 하고 있다. 또한 도핑된 펜타센(pentacene)을

이용한 태양전지의 효율이 2.4 %에 달하는 등 비약적인 발전을 보이고 있으며, 무기물에 비해 소자 제작 단가가 현저히 저렴하므로 미래의 태양전지 시장에 변혁을 예고하고 있다. 유기 반도체 박막에 관한 연구는 1980년 이후부터 시작되었으나 근래에 들어 전 세계적으로 본격적인 연구가 진행되고 있다. 제작 공정이 간단하고 비용이 저렴하며 충격에 의해서 깨지지 않고 구부리거나 접을 수 있는 전자 회로 기판이 미래의 산업에 필수적인 요소가 될 것으로 예상되고 있으며, 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 유기 박막 Device의 개발은 아주 중요한 연구 분야로 대두되고 있다. 또한 유기 반도체는 플라스틱이나 폴리머를 기판으로 하여 구부림이 가능한 액정 표시 소자를 구현하는 곳에서도 사용이 가능하다. 최근 큰 관심을 불러 일으키고 있는 전자종이의 구동을 들 수 있는데, 전자종이는 전류 구동이 아니라 전압 구동이고, 높은 전하 이동도나 빠른 스위칭 속도를 필요로 하는 표시 소자가 아닐 뿐 아니라 구부림이 가능한 대 면적에 적용되는 기술이므로 유기 박막 반도체가 가장 제격이라 할 수 있겠다. 또한 현재 반도체 공정을 통한 실리콘 기반으로 사용되고 있는 공정에 유기 박막 반

† 책임저자 ; 정회원, 인하대학교 기계공학과
E-mail : jaehwankim@inha.ac.kr
Tel : (032)874-7326, Fax : (032)832-7325

* 인하대학교 대학원 기계공학과
** 인하대학교 대학원 기계공학과
*** 인하대학교 기계공학과

도체를 적용할 경우 간단히 프린트 공정으로 제조할 수 있기 때문에 실리콘 프로세서와 플라스틱 base 등의 접합 등에 따른 경비를 절감할 수 있어 차세대 반도체 공정으로 발전이 기대되어진다[1].

유기 반도체 재료로서 pentacene은 뛰어난 field effect와 hole mobility를 가졌기 때문에 각종 디스플레이와 디스플레이 분야의 유기 반도체로 쓰이고 있다. 기존의 실리콘 기판의 반도체에 견줄만한 유기 반도체로서 가능성을 갖고 있다[2].

본 논문에서는, pentacene을 진공증착[14] 하지 않고 프린터 공정에 이용하기 위해 용매에 녹이는 방법을 연구했고, 이를 분석하기 위해 UV-visible spectra를 사용하였다. 또한 pentacene과 PEDOT:PSS를 조합하여 3개의 층으로 구성된 쇼트키다이오드를 만들었고 전기적 특성 및 AFM과 FESEM을 통해 표면 및 구조를 분석하였다.

2. Dissolving process

2.1 Pentacene dissolving in NMP solvent

NMP는 잘 알려진 용매로써 비휘발성인 특징을 갖고 있고 쌍극자로 된 재료를 녹이는데 좋은 특성을 가지고 있다. 또한 물과도 잘 섞이는 특징 때문에 PEDOT:PSS 와도 쉽게 섞인다. 먼저 pentacene을 NMP에 녹이기 위해 NMP 3g에 pentacene 2mg을 넣어 주었다. pentacene을 NMP에 떨어 뜨리자마자 용액이 검보라색을 띠기 시작했고 점차적으로 옅은 보라색으로 변했다. 그리고 약 1시간 뒤에 노란 빛깔로 바뀐 후 그 상태가 계속 유지 됐다.



Fig.1 NMP에 녹인 pentacene

좀 더 세밀하게 분석하기 위해 UV-visible spectrometer (Agilent, UV-visible chemstation)를 사용하여 매 5분마다 흡광도를 측정하였다. Fig.2는 NMP에 pentacene을 녹인 후 매 5분간 흡광도를 측

정한 결과이다. pentacene은 498, 533, 577nm 파장에서 고유의 흡광도를 가진다. 그러나, pentacene이 NMP에 녹아 들어감에 따라 고유의 흡광도[4]-[5]가 사라지는 것을 볼 수 있다. 이 현상은 분자들이 점점 분리되어 NMP에 녹아 들어감을 보여준다.

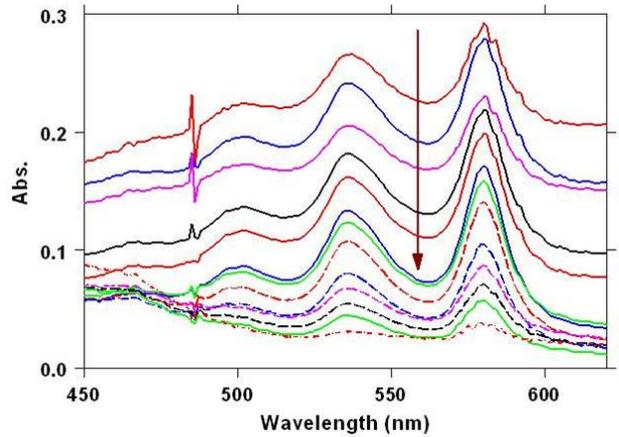


Fig.2 UV-visible spectra(450~650nm)

5분마다 측정된 흡광도에서는 300, 325, 380nm 파장대에서 새로운 흡광도가 나타났고, 시간이 지남에 따라 짧은 파장대의 흡광도가 높아짐을 알 수 있었다. 파장이 짧아짐에 따라 흡광도가 급격히 증가한 것은 pentacene이 NMP에 녹아들어 분자화되고 있는 것을 보여준다.

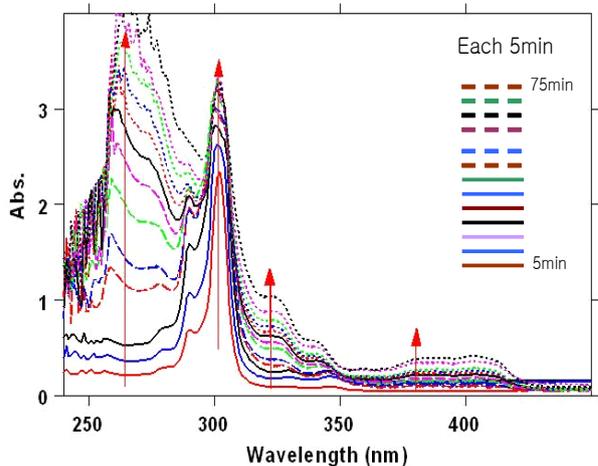


Fig.3 UV-visible spectra(200~500nm)

또한 필름 형태의 특성을 알아보기 위해 pentacene이 도핑된 PEDOT:PSS를 필름형태로 만들어 UV-visible을 분석하였다. 먼저 pentacene을 NMP 3g에 각각 0.7mg, 1.2mg, 2.3mg, 3.2mg 녹인 후 PEDOT:PSS 3g에 다시 섞어주었고, 석영유리에 스핀 코팅 한 후 65°C도 오븐에서 6시간 건조시킨

후 UV-visible 흡광도를 측정했다. Fig.4. 그러나 pentacene 고유 파장에서의 흡광도는 측정 되지 않았고, PEDOT:PSS의 고유 파장[6]에서의 흡광도만이 나타났다. 그러나 pentacene 양이 증가 할수록 짧은 파장대의 흡광도가 증가함을 볼 수 있었다. 이를 통해 pentacene이 광학특성을 증가시킴을 알 수 있었다.

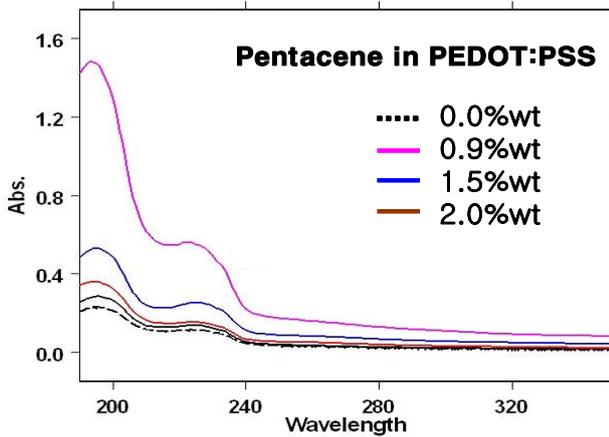


Fig.4 UV-visible spectra(film)

2.2 표면 분석

앞에서 보여준 각각 다른 양의 pentacene이 들어 있는 필름 표면의 변화를 관찰하기 위해 AFM을 찍었다. 두 이미지는 $1 \times 1 \mu\text{m}$ 사이즈의 60nm 범위를 스캐닝한 이미지이다. AFM 이미지에서 PEDOT:PSS 표면 Fig. 5 (a)는 매우 평탄했고, 표면 거칠기(RMS)는 1.58nm로 측정되었다. 그러나, pentacene이 도핑된 경우 (Fig. 5 (b)) 포함된 양이 0.7mg, 1.2mg, 2.3mg 로 증가함에 따라 표면이 거칠어짐을 확인 할 수 있었다. pentacene 양에 따른 표면의 변화는 UV-visible 결과와 경향이 같음을 알 수 있는데, pentacene 양이 증가 할수록 흡광도의 강도가 증가하는 것과 일치한다.

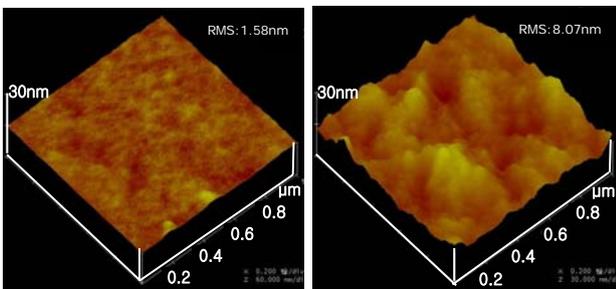


Fig.5 AFM (pristine PEDOT:PSS(a), 2%wtPEDOT:PSS/pentacene(b))

2.3 쇼트키 다이오드 제작 공정

쇼트키 다이오드는 반도체 공정 중의 하나인 Liftoff 기법을 사용 하였다. 먼저 PEDOT:PSS에 pentacene 을 도핑한 재료를 알루미늄(Al) 전극 위에 스핀 코팅 한 후 진공오븐에서 65°C 로 6시간을 건조시킨다. 그 후 감광액(SU-8, Microchem. Co.)을 유기 반도체 층위에 도포한 후 포토 리소그래피 공정[3]을 이용해 패턴을 형성시킨다. 그 다음으로 이온증착기 (Emitech, K-575X)를 통해 금(Au)을 입힌다. 그리고 최종적으로 Liftoff 공정으로 금(Au) 패턴을 Al/PEDOT:PSS-pentacene 위에 형성 시킨다.

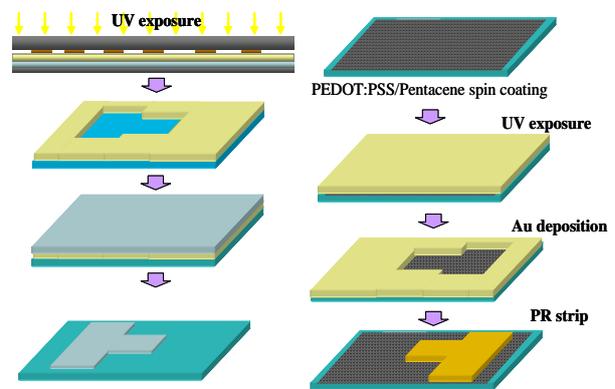


Fig.6 Fabrication of schottky diode

Fig.7 는 Schottky diode FESEM 이미지를 보여 준다. 밝게 보이는 흰색 영역은 150nm 두께의 알루미늄 전극이고, 그 사이에 PEDOT:PSS/pentacene 층이 420nm 두께로 적층 되어있고, 그 위에 비슷한 두께로 금 전극이 적층 되어 있는 구조로 되어 있음을 확인 할 수 있었다.

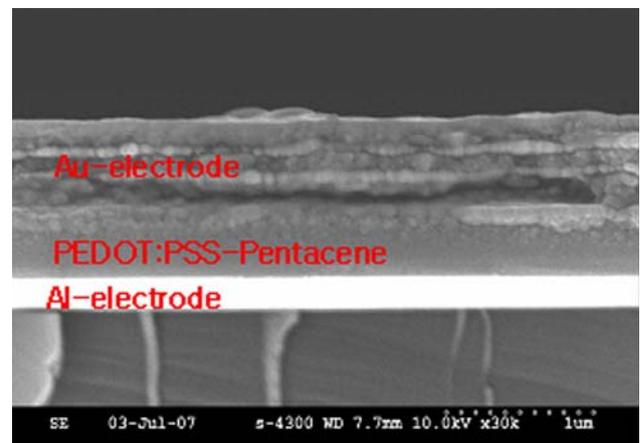


Fig.7 FESEM (Al/PEDOT:PSS-pentacene/Au)

PEDOT:PSS의 일함수는 약 5.1eV[15]-[18], 금(Au)과 알루미늄(Al) 전극의 각각 4.25eV, 5.2eV이다[19][20]. 알루미늄과 금 전극의 PEDOT:PSS와 에너지 차이는 각각 0.85 and 0.1eV 이다. 따라서, 낮은 에너지 장벽인 Au/PEDOT:PSS 가 Ohmic contact, 높은 에너지 장벽인 PEDOT:PSS/Al Schottky 장벽의 역할을 한다.

3. 성능 평가

3.1 Schottky diode 성능 비교

PEDOT:PSS/pentacene Schottky diode의 특징은 전압 대비 전류의 변화를 측정함으로써 비교 평가하였다. 세밀한 측정을 위해 프로브 스테이션(CMP-200 probe station)과 전기적 특성 측정장비인 Ferroelectric 시스템(Radiant Technology INC., Precision Premier II)을 사용하였다.

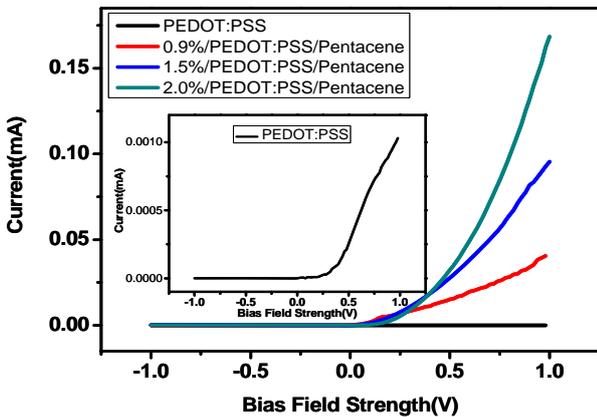


Fig.8 I-V characteristic (Al/PEDOT:PSS_Pentacene/Au, Al/PEDOT:PSS/Au)

PEDOT:PSS 기반의 쇼트키다이오드와 pentacene이 도핑된 PEDOT:PSS의 전기적 특성은 Fig.8에 나와 있다. 먼저 Pentacene 도핑이 안 된 PEDOT:PSS Schottky diode는 검은색 선으로 평평한 선으로 나와 있지만 중앙에 확대해 놓은 그림을 보면 안정된 정류작용을 하고 있음을 확인 할 수 있다. 가로, 세로 0.5cm로 제작된 Schottky diode (Al/PEDOT:PSS/Au)의 전류-전압의 전기적 특성은 Fig. 8에서 본 바와 같이 0.25MV/m에서 정류 특성을 보여준다. 전류 밀도는 2.5MV/m에서 4.8 μ A/cm²의 값을 갖는다. 그리고 0.9, 1.5 and 2.0wt% pentacene이 도핑된 Schottky diode (Al/PEDOT:PSS-pentacene/Au)는 전류가 급격히 증가하여 전류밀도가 1.9MV/m에서 660 μ A/cm²로 도핑되지 않은 Schottky diode 대비 100배 이상이 증가된 성능을 보여주었다. 이는

pentacene, PEDOT:PSS의 일함수가 금(Au) 전극과 유사하고, 근처에서 높은 hole mobility를 부여 했기 때문에, 전 방향 전기적 특성이 높아 진 것으로 보인다. 또한 필름형태의 PEDOT:PSS/pentacene의 경우 UV-visible spectra에서 pentacene 고유의 흡광도가 사라졌는데, 이는 pentacene이 PEDOT:PSS의 electronic transition을 도와주는 역할을 수행한다는 것을 간접적으로 증명해 준다.

3.2 PEDOT:PSS/Pentacene 다이오드 내구력 평가

내구력 실험을 하기 위해 전압을 높여 주면서 파손이 일어나는 전압을 측정하였다. 그 결과는 Fig.9에 나와 있다. 1V씩 전압을 높여가며 측정하였고, 전압이 증가함에 따라 전류가 0.7mA까지 증가하였고, 5V이상 전압을 증가시키자 Schottky diode가 정류특성을 잃어 버렸다.

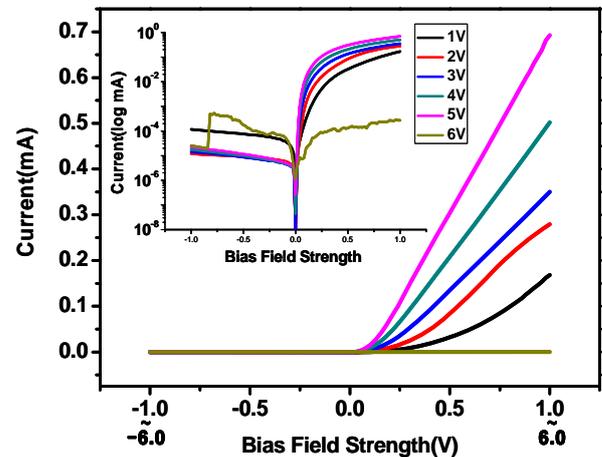


Fig.9 I-V characteristic by increasing bias field strength

4. 결론

본 논문에서는 PEDOT:PSS schottky diode의 성능을 높이기 위해 pentacene이라는 유기 반도체 재료를 사용하였다. 대부분 공정에서 pentacene을 진공 증착해서 만들지만 이번 연구에서 pentacene을 용매에 녹이는데 성공하였고, 용액상태의 pentacene을 PEDOT:PSS에 성공적으로 도핑하였다. 또한 이를 이용한 Schottky diode 장치를 제조하여 특성을 측정하였고 PEDOT:PSS schottky diode 대비 100배 이상의 전도도를 높여 줄 수 있었다. 이는 차후 마이크로파를 이용한 무선전력 구동 작동기의 핵심 소자로 뿐만 아니라 전도도가 높은 유기 반도체로서 프린터 공정을 통해 쉽게 장치를 개발 할 수 있는 기반이 될 수 있다.

후 기

본 연구는 과학기술부 산하 한국과학재단의 창의적 연구진흥사업(생체모방종이작동기 연구단)의 지원으로 수행되었다.

참 고 문 헌

(1) 하승규, 도이미, 권순기, 2006, *Polymer Science and Technology*, Vol. 17, No. 1, pp.63~89.

(2) D. Guo, S. Entani, S. Ikeda, K. Saiki, 2006, "Effect of UV/ozone treatment of the dielectric layer on the device performance of pentacene thin film transistors" *Chem. Phys. Letts.* Vol. 429, pp.124~128.

(3) H. G. Lim, G. Y. Cho, Jaehwan Kim, K. S. Kang, 2007, "Au micro-pattern fabrication on cellulose paper: comparison of μ -contact printing and liftoff techniques" *J. Micromech. Microeng.* Vol.17, pp.1415~1419.

(4) A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, 2006, "Resolution blur of latent acid image and acid generation efficiency of chemically amplified resists for electron beam lithography" *J. Appl. Physics.* 100, 023703.

(5) S. S. Kim, Y. S. Choi, K. Kim, J. H. Kim, S. Im, 2003, "Fabrication of p-pentacene/n-Si organic photodiodes and characterization of their photoelectric properties", *Appl. Phys. Letts.* Vol 82 (4), pp639.

(6) D. Wakizaka, T. Fushimi, H. Ohkita, S. Ito, 2004, "Hole transport in conducting ultrathin films of PEDOT/PSS prepared by layer-by-layer deposition technique", *Polymer*, Vol.45, pp.8561~8565.

(7) L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, 2000, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future" *Adv. Mater.* Vol.12, pp.481~493.

(8) S. Timpanaro, M. Kemerink, F. J. Touwslager, M. M. DeKok, S. Schrader, 2004, "Morphology and conductivity of PEDOT/PSS films studied by scanning-tunneling microscopy" *Chem. Phys. Letts.* Vol.394, pp.339~343.

(9) S. Admassie, F. Zhang, A. G. Manoj, M. Svensson, M. R. Andersson, O. Inganas, 2006, "A polymer photodiode using vapour-phase polymerized PEDOT as an anode" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol.90, pp.133~141.

(10) C. J. Ko, Y. K. Lin, F. C. Chen, C. W. Chu, 2007, "Modified buffer layers for polymer photovoltaic devices" *Appl Phys. Letts.* 90, 063509.

(11) D. Bagchi, R. Menon, 2006, "Conformational modification of conducting polymer chains by solvents: Small-angle X-ray scattering study" *Chem. Phys. Letts.* Vol.425, pp.114~117.

(12) J. A. Lim, J. H. Cho, Y. D. Park, D. H. Kim, M. Hwang, K. Cho, 2006, "Solvent effect of inkjet printed source/drain electrodes on electrical properties of polymer thin-film transistors," *Appl. Phys. Letts.* Vol.88, 082102.

(13) T. Wang, Y. Qi, J. Xu, X. Hu, P. Chen, 2005, "Effects of poly(ethylene glycol) on electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonic acid) film" *Applied Surface Science*, Vol.250, pp.188~194.

(14) J. Lee, S. S. Kim, K. Kim, J. H. Kim, and S. Im, 2004, "Correlation between photoelectric and optical absorption spectra of thermally evaporated pentacene films" *Appl. Phys. Letts.* Vol.84 (10), pp.1701.

(15) P. A. Lane, G. P. Kushto, and Z. H. Kafafi, 2007, "Efficient, single-layer molecular organic light-emitting diodes" *Appl. Phys. Letts.* Vol.90, 023511.

(16) S. C. Tse, S. W. W. Tsang, and S. K. So, J., 2006, "Polymeric conducting anode for small organic transporting molecules in dark injection experiments" *Appl. Phys.* Vol.100, 063708.

(17) J. Li, T. Sano, Y. Hirayama, T. Tomita, H. Fujii, and K. Wakisaka, 2006, "Multilayer green polymer light emitting diodes with improved efficiency and lifetime" *J. Appl. Phys.* 100, 034506.

(18) G. Li, C. -W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, and Y. Yang, 2006, "Efficient inverted polymer solar cells" *Appl. Phys. Letts.* Vol.88, 253503.

(19) S. J. Kang, Y. Yi, C. Y. Kim, S. W. Cho, M. Noh, K. Jeong, C. N. Whang, 2006, "Energy level diagrams of C/sub 60//pentacene/Au and pentacene/C/sub 60//Au" *Synthetic Metals*, Vol.156, pp.32.

(20) Y. S. Lee, J. H. Park, J. S. Choi, 2002, "Electrical characteristics of pentacene-based Schottky diodes" *Optical Materials*, Vol.21, pp.433.