

## PVP-기반 유기 절연막 형성과 OTFT 제작

장지근<sup>†</sup> · 서동균 · 임용규  
단국대학교 전자공학과

### Formation of PVP- Based Organic Insulating Layers and Fabrication of OTFTs

Ji-Geun Jang<sup>†</sup>, Dong-Gyoon Seo and Yong-Gyu Lim

Department of Electronics Engineering, Dankook University

(2006년 2월 3일 접수, 2006년 4월 25일 최종수정문 접수)

**Abstract** The formation and processing of organic insulators on the device performance have been studied in the fabrication of organic thin film transistors (OTFTs). The series of polyvinyls, poly-4-vinyl phenol(PVP) and polyvinyltoluene (PVT), were used as solutes and propylene glycol monomethyl ether acetate(PGMEA) as a solvent in the formation of organic insulators. The cross-linking of organic insulators was also attempted by adding the thermosetting material, poly (melamine-co-formaldehyde) as a hardener in the compound. The electrical characteristics measured in the metal-insulator-metal (MIM) structures showed that insulating properties of PVP layers were generally superior to those of PVT layers. Among the layers of PVP series: PVP(10 wt%) copolymer, 5 wt% cross-linked PVP(10 wt%), PVP(20 wt%) copolymer, 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%) and 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%), the 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%) layer showed the lowest leakage current characteristics. Finally, inverted staggered OTFTs using the PVP(20 wt%) copolymer, 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%) and 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%) as gate insulators were fabricated on the polyether sulphone (PES) substrates. In our experiments, we could obtain the maximum field effect mobility of  $0.31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  in the device from 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%) and the highest on/off current ratio of  $1.92 \times 10^5$  in the device from 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%).

**Keywords** OTFT, organic gate insulator, PVP, field effect mobility, on/off current ratio.

## 1. 서 론

유기 박막트랜지스터(organic TFT, OTFT)는 전도채널(conduction channel)이 Si 반도체가 아닌 유기 반도체로 만들어진다. OTFT는 아직 실용화 단계에 이르고 있지는 않지만 무기 박막트랜지스터에 비해 재료나 공정 비용이 적게 들므로, 저비용 생산에서 a-Si TFT나 poly-Si TFT 보다 유리하다. 나아가, OTFT는 유연성이 뛰어나고 구부러도 사용할 수 있으므로 a-Si TFT에 필적할 만한 성능 개선만 이루어진다면, 향후 인성 디스플레이(flexible display) 기술을 이끌어 갈 핵심 능동소자의 위치를 차지할 수 있다. 유기반도체는 1950년대 초기부터 저분자 물질을 중심으로 연구되어 왔으나, 특성이 나빠서 제한성이 분제되어 1970년대에 이르기까지 실제 소자에는 거의 응용되지 않았다. 1980년대에 이르러 폴리아세틸렌(polyacetylene)을 중심으로<sup>1)</sup> 폴리티오펜(polythiophene),

PPV(polyphenylenevinyl)등의 유기 반도체들이<sup>2-4)</sup> 활발히 연구되기 시작하였으나 이들은 모두 이동도가  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  이상을 넘지 않았다. OTFT에 대한 연구는 1990년에  $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  정도의 높은 이동도를 갖는 비교적 짧은 공역 윌리엄스가 발표된 후<sup>5)</sup> 본격적으로 시작되었으며, 오늘날 유기 반도체로 펜타센(pentacene)을 사용하였을 때의 OTFT 이동도는 a-Si TFT의 수준( $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )에 이르는 것도 보고되고 있다.<sup>6-8)</sup> 최근에는 인성 디스플레이의 구현을 위해 플라스틱(plastic) 기판 상에 OTFT를 제작하는 연구가 진행되고 있으며, 일반적으로 기판으로는 PES(polyethersulphone)을, 활성층으로는 펜타센을 사용하고 있다.<sup>9-11)</sup> 게이트 절연막으로는 기존의  $\text{SiO}_2$ 를 사용할 수도 있으나<sup>12)</sup>  $\text{SiO}_2$ 는 비정질 구조를 가지고 있으며, 유기물과 접촉시 계면특성이 좋지 않은 단점이 있다. 따라서 고성능 OTFT를 제작하고, 전 유기소자(all organic devices) 기술을 확보하기 위해서는  $\text{SiO}_2$ 를 대체하는 새로운 유기 게이트 절연막의 연구가 필요하다. 현재 게이트 절연막으로 연구되는 대표적 유기물은 PMMA (poly-

<sup>†</sup>E-Mail : semicgk@dku.edu

methylmethacrylate), Polyimid, PVA (poly-vinylalcohol), PVP (poly-vinylphenol) 등을 들 수 있다.<sup>13)</sup>

본 연구에서는 PVP (poly-vinylphenol)와 PVT (poly-vinyltoluene)를 용질로, PGMEA (propylene glycol monomethyl ether acetate)를 용매로, poly (melamine-co-formaldehyde)를 경화제로 사용하여 다양한 혼합 조건의 유기 절연막을 만들고 MIM (metal-insulator-metal) 구조로 이들의 누설전류 특성을 조사하였다. 또한 PVP(20 wt%) copolymer에 poly (melamine-co-formaldehyde)를 혼합한 cross-linked PVP를 게이트 절연막으로 사용하여 PES 기판 상에 inverted staggered 구조의 OTFT를 제작하고 이들의 전기적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

유기 게이트 절연막을 갖는 고성능 OTFT를 제작하기 위해, 먼저 폴리비닐 계열의 유기물을 기반으로 이들의 용액 농도와 경화제 첨가에 따른 여러 가지 박막을 구성하고 MIM 소자들을 제작하였다. 일반적으로 유기 절연막은 유전율이 낮아 저전압 구동에는 단점이 있지만, 성막 온도가 낮고, 스핀 코팅이나 잉크젯 프린팅 기법을 통한 저가 공정이 가능하다는 점, 또한 구부림에 균열이 발생하지 않아 연성 소자에 적용할 수 있다는 점 등의 장점을 지닌다. 소자 제작에서 기판으로는 PES를 사용하였는데, PES 기판은 열처리 시 변형이 상대적으로 작아 열경화제를 사용하기에 편리하다.

유기 용액의 준비에서는 분말 형태의 PVP와 PVT를 용질로 선택하였고, PGMEA를 용매로, 열경화성인 poly (melamine-co-formaldehyde)를 경화제로 사용하였다. PVP 재료의 구분은 경화제인 poly (melamine-co-formaldehyde)의 첨가 여부로 PVP copolymer와 cross-linked PVP로

나누는데, PVP copolymer는 PVP와 PGMEA를 혼합한 것이며, cross-linked PVP는 PVP copolymer에 poly (melamine-co-formaldehyde)를 추가 혼합한 것이다. 실험에서 사용된 주요 물질의 분자구조를 Fig. 1에 나타내었다. Cross-linked PVP는 아세톤과 같은 용매에 영향을 받지 않아서 식각 처리를 할 수 있다는 장점이 있다. 또한 같은 폴리비닐 계열의 PVT도 PVP와 같은 원리로 혼합하여 게이트 절연막으로서 가능성을 확인하고자 하였다.

PVP와 PVT는 유기 용매에 잘 녹으며 박막으로 만들기 쉬운 특징이 있다. 특히 PVP는 표면 거칠기가 낮고 유전율이 크다는 장점을 지니고 있는 물질이다. Copolymer 재료의 준비로는 (PVP, PVT)/PGMEA의 혼합비를 10 wt%와 20 wt%로 나타낸 두 가지 농도의 용액을 제조하였다. 또한, cross-linked 재료의 준비에서는 앞의 copolymer 용액에 poly(melamine-co-formaldehyde) [poly (melamine-co-formaldehyde)/PGMEA: 5 wt%, 10 wt%]를 추가 혼합하였다.

MIM 제작 과정으로는 PES 기판 위에 Ti(30Å)/Au(800Å) 하부 전극을 진공 증착하고, 스핀 코팅 방식으로 각각의 절연층을 도포한 후, 열처리 공정을 거쳐 Ti(30Å)/Au(800Å) 상부 전극을 진공 증착하였다. Ti/Au 이중막에서 Ti은 Au와 플라스틱 기판 또는 유기 박막과의 접착력을 개선시킨다. 유기 절연막의 형성에 관한 자세한 공정 사양을 Table 1에 수록하였다.

OTFT 제작에서는 (a) PVP(20 wt%) copolymer와 PVP (20 wt%) copolymer에 poly(melamine-co-formaldehyde)를 (b) 5 wt%와 (c) 10 wt% 혼합한 cross-linked PVP를 게이트 절연막으로 사용하였다. 트랜지스터 제작 과정은 게이트 절연층과 상부 전극 사이에 유기 반도체 박막을 증착하는 것 외에는 MIM 소자 제작의 경우와 동일하다. 유기 반도체로는 승화(sublimation) 방식에 의해

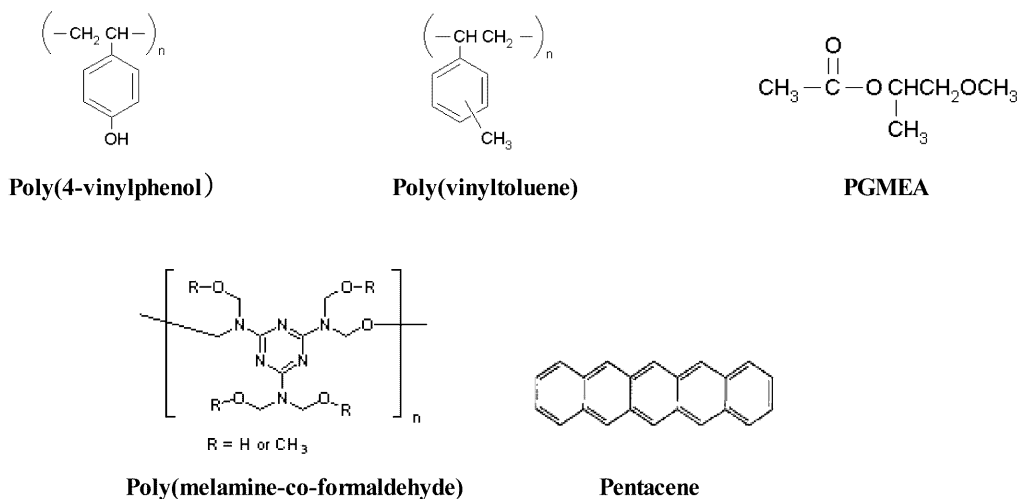


Fig. 1. Structures of some molecules used in the experiments.

**Table 1.** Process specifications for organic insulating layers

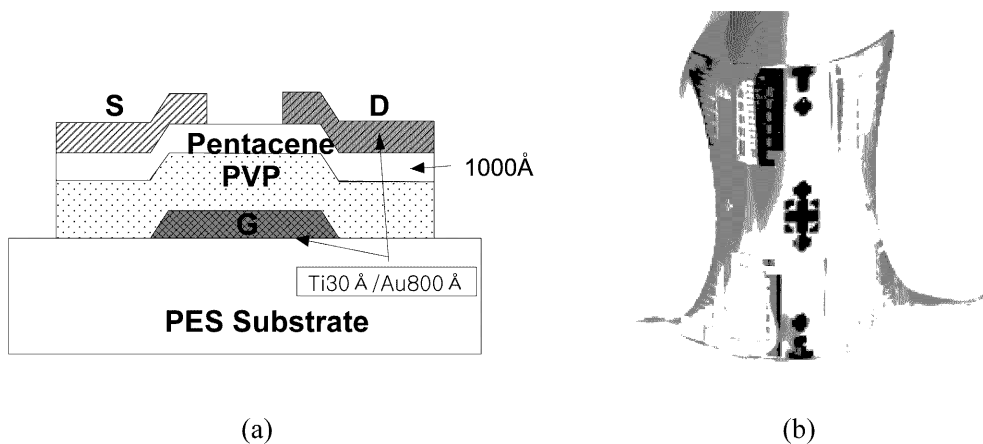
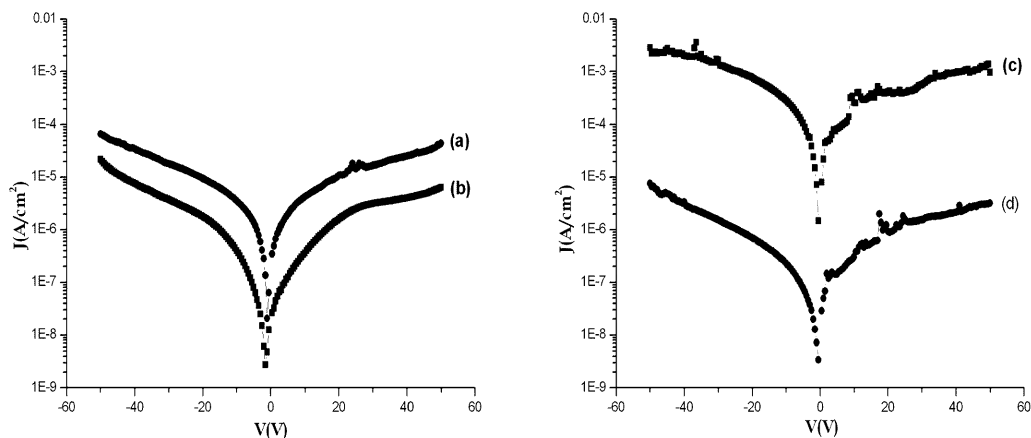
Processes	Copolymers	Cross-linked polymers
solute/solvent materials	(PVP,PVT)/PGMEA	(PVP,PVT)/PGMEA
hardener	-	poly(melamine-co-formaldehyde)
solute/solvent: wt%	10, 20	10, 20
hardener/solvent: wt%	-	5, 10
two step spin coating	500rpm, 5sec - 3000 rpm, 30 sec	500rpm, 5sec - 3000 rpm, 30 sec
curing <sup>14)</sup>	100°C, 30 min	100°C, 10 min - 200°C, 5 min

고순도(순도: 99.999%)로 정제된 펜타센을 1000 Å 두께로 진공 증착하였다. Fig. 2는 제작된 inverted staggered OTFT의 (a) 단면 구조와 (b) 실물 사진을 보여주고 있다. 트랜지스터의 소스-드레인 전극은 깎지 낀(interdigitated) 구조를 가지며, W:L(채널 폭: 채널 길이)은 100:1로 설계되었다(채널 폭;  $10^4 \mu\text{m}$ , 채널 길이;  $10^2 \mu\text{m}$ ). 게이트 절연막의 두께는 PVP(20 wt%) copolymer와 5 wt% 및 10 wt% cross-linked PVP의 경우에서 각각 5000 Å,

7000 Å 및 7500 Å으로 나타났다.

### 3. 결과 및 고찰

PGMEA 용매에 PVP와 PVT 용질을 10 wt%로 나타낸 copolymers와 이들에 poly(melamine-co-formaldehyde)를 5 wt% 첨가한 cross-linked 유기 절연막들의 전류-전압 특성을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 PVP 유기 절연

**Fig. 2.** Structures of the fabricated OTFT. (a) cross sectional view and (b) real image.**Fig. 3.** Current-voltage characteristics of MIM structures. (a) PVP(10 wt%) copolymer, (b) PVP(10 wt%) copolymer + 5 wt% poly(melamine-co-formaldehyde); 5 wt% cross-linked PVP(10 wt%), (c) PVT(10 wt%) copolymer and (d) PVT(10 wt%) copolymer + 5 wt% poly(melamine-co-formaldehyde); 5 wt% cross-linked PVT(10 wt%)

막(Fig. 3a,b)은 PVT 유기 절연막(Fig. 3c,d)에 비해 상대적으로 낮고 안정된 누설전류 특성을 보이고 있다. 또한 cross-linked 박막(Fig. 3b,d)은 copolymer 박막(Fig. 3a,c)에 비해 한 차수 이상의 낮은 누설전류 특성을 보이고 있다.

Fig. 4는 PVP copolymer와 PVT copolymer 박막 그리고 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%)에 대한 AFM 분석 결과이다. AFM 분석에서 PVP copolymer와 PVT copolymer 박막 그리고 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%) 박막의 표면 거칠기에 대한 RMS(root mean square) 값은 각각 1.84 Å, 2.67 Å, 및 2.41 Å로 나타났다. PVT에 대한 PVP 박막의 전류 안정성은 표면 거칠기와 박막 결함에 영향을 받으며, cross-linked 박막의 낮은 누설전류는 경화제 첨가에 의한 박막의 경도와 두께 증가에 그 원인이 있는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 PVP(20 wt%) copolymer와 PVP(20 wt%) copolymer에 poly(melamine-co-formaldehyde)를 5 wt% 및 10 wt%로 첨가한 cross-linked 절연막들, 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%)와 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%)에 대한 전류-전압 특성을 보여주고 있다.

Fig. 5로부터 +10 V에서 측정된 누설전류는 PVP(20 wt%) copolymer, 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%) 및 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%)에서 각각  $1.0 \times$

$10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ,  $1.7 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ,  $1.2 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 로 나타났다. 실험 결과 copolymer 박막에 비해 cross-linked 박막이, 그리고 cross-linked 박막에서는 경화제 첨가가 많은 박막이 더 낮은 누설전류 특성을 보이고 있다. OTFT 제작에서는 PVP(10 wt%) 박막의 재현성이 떨어지고 절연 파괴가 쉽게 일어나, PVP(20 wt%) copolymer와 이의 cross-linked 박막을 게이트 절연막으로 사용하였다. Fig. 6은 게이트 절연막의 구성에 따른 OTFT의 출력 특성 곡선이다. 이 그림에서 cross-linked PVP 박막을 게이트 유전체로 사용한 트랜지스터들(Fig. 6 b,c)는 전형적인 장 채널 MOSFET의 출력 특성을 보이고 있다. MOSFET 이론에서 포화 영역의 드레인 전류와 게이트 전압의 관계는 다음과 같이 나타낸다.<sup>15)</sup>

$$I_d = \frac{\mu C_0 W}{2L} (V_g - V_T)^2 \quad (1)$$

여기서,  $\mu$ 와  $C_0$ 는 캐리어 이동도와 단위면적당 게이트 커패시턴스를,  $W$ 와  $L$ 은 채널의 폭과 길이를,  $V_T$ 는 문턱전압을 각각 나타낸다.

PVP(20 wt%) copolymer를 게이트 유전 재료로 사용한 트랜지스터(Fig. 6a)가 비 포화 출력 특성을 보이는 것은 비교적 높은 게이트 누설전류에 그 원인이 있는 것으로 판단된다. Cross-linked PVP를 게이트 유전 재료로

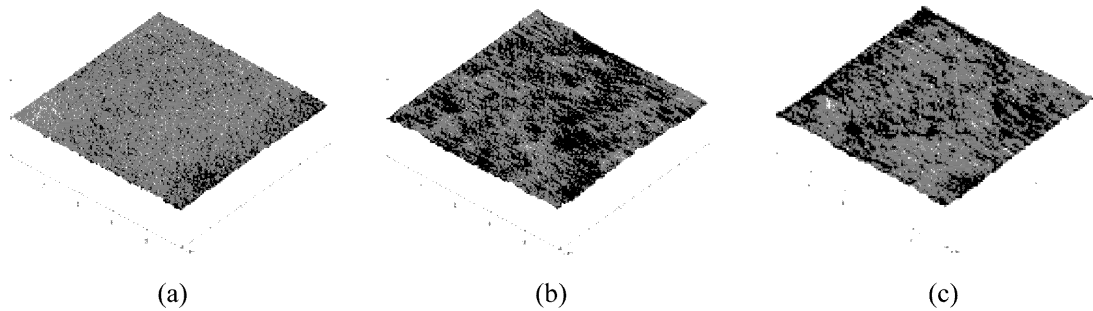


Fig. 4. AFM micrographs of (a) PVP copolymer, (b) PVT copolymer and (c) 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%).

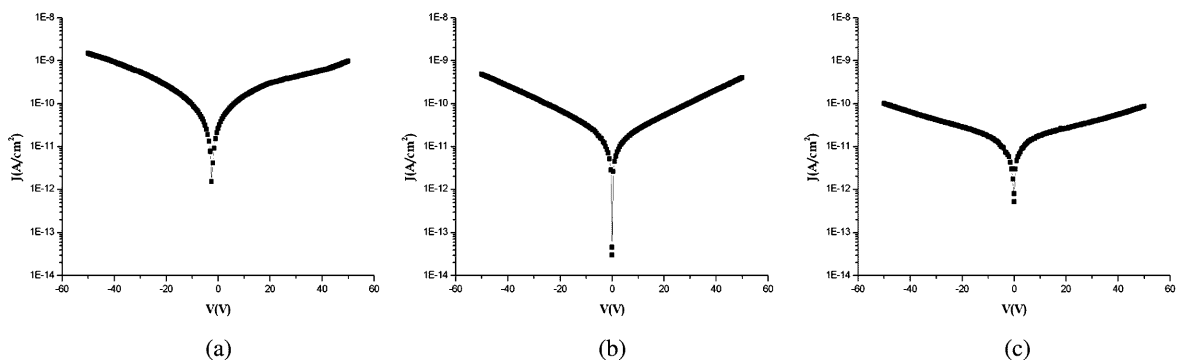


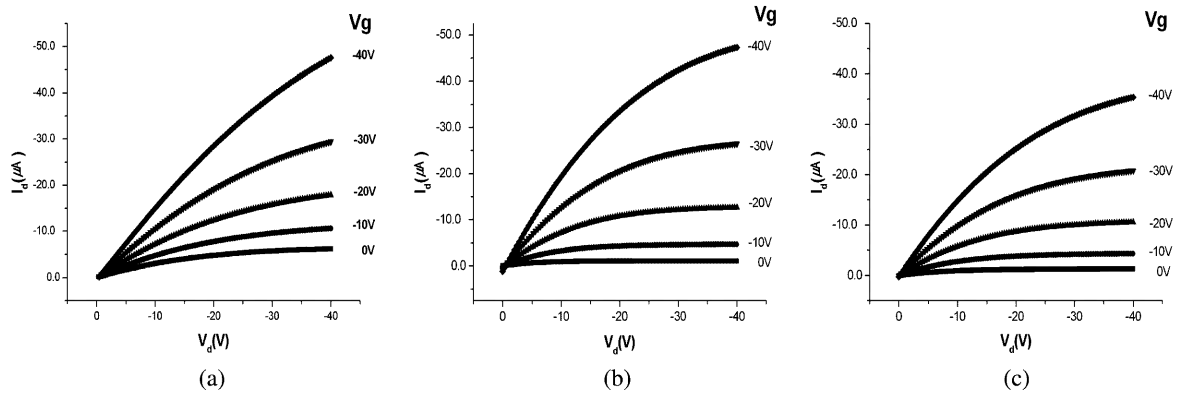
Fig. 5. Current-voltage characteristics of (a) PVP(20 wt%) copolymer, (b) 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%) and (c) 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%).

사용한 트랜지스터들의 특성을 비교하면 10 wt% cross-linked 구조(Fig. 6c)가 5 wt% cross-linked 구조(Fig. 6b)보다 낮은 출력 전류를 나타내는데, 이는 poly(melamine-co-formaldehyde)의 첨가 양이 많아짐에 따라 박막의 두께가 증가하고 단위면적당 게이트 커패시턴스( $C_0$ )가 감소하여 식 (1)에 따라 드레인 전류가 줄어들게 된다.

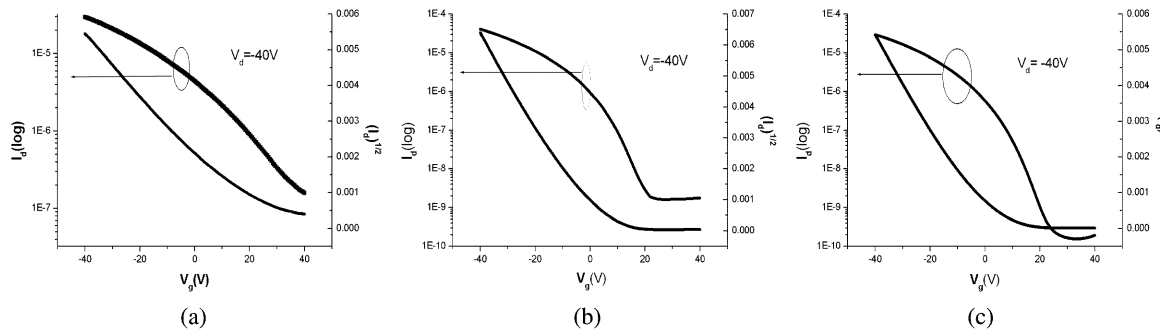
Fig. 7은  $V_{ds} = -40$  V에서 평가된 Fig. 6의 전달 특성(transfer characteristics)이다. 전달 특성 곡선에서 수직축은  $I_d$ (좌측, log scale)와  $\sqrt{I_d}$ (우측), 수평축은 게이트 전압을 나타내고 있다.

식 (1)로부터 곡선에 대한 점근선의 기울기와 게이트 전압축의 교차점을 이용하면, 트랜지스터의 캐리어 이동도와 문턱전압을 계산할 수 있다. 측정과 계산으로부터 얻어진 트랜지스터의 전기적 특성들을 Table 2에 요약하였다.

제작된 OTFT들은 게이트 절연막으로 cross-linked PVP를 사용한 경우가 PVP copolymer를 사용한 경우보다 더 우수한 이동도와 on/off 전류비 특성을 나타내었으며, 최대 이동도는 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%) 경우에서  $0.31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 으로, 최대 on/off 전류비는 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%) 경우에서  $1.92 \times 10^5$ 으로 나타



**Fig. 6.** Output characteristics of the fabricated OTFTs, with gate dielectrics from (a) PVP(20 wt%) copolymer, (b) 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%) and (c) 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%).



**Fig. 7.** Transfer characteristics of the devices shown in the Fig. 6. (a) PVP(20 wt%) copolymer, (b) 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%) and (c) 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%).

**Table 2.** Electrical characteristics of the fabricated OTFTs

Parameters	Values			Units
	PVP(20 wt%) copolymer	5 wt% cross-linked PVP(20 wt%)	10 wt% cross-linked PVP(20 wt%)	
mobility ( $\mu$ )	0.19	0.31	0.22	$\text{cm}^2/\text{Vs}$
on/off ratio ( $I_{\text{on/off}}$ )	$1.87 \times 10^4$	$2.58 \times 10^4$	$1.92 \times 10^5$	-
threshold voltage ( $V_T$ )	-6	-3	-2	V
gate capacitance ( $C_0$ )	2.21	1.91	1.76	$\text{nF}/\text{cm}^2$
$\sqrt{I_d} : V_g$ slope	$1.48 \times 10^{-4}$	$1.73 \times 10^{-4}$	$1.39 \times 10^{-4}$	$\sqrt{\text{A}}/\text{V}$

났다. Cross-linked PVP 소자에서 얻어진 최대 이동도와 전류 전별비는 유기 트랜지스터의 수준으로서는 매우 우수한 성능이다.

본 실험에서는 PVP를 기반으로 한 낮은 게이트 누설 전류의 유기 전연막 처리가 연구되었으며, 트랜지스터 제작에서 cross-linked PVP를 게이트 전연막으로 사용할 경우,  $\alpha$ -Si TFT 수준의 높은 이동도와 on/off 전류비 그리고 낮은 분턱전압의 크기를 갖는 우수한 성능의 p형 OTFT를 제작할 수 있었다.

#### 4. 결 론

유기 박막트랜지스터 제작에서 유기 전연막의 형성과 처리 방법이 소자 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 유기 전연막의 형성에서는 polyvinyl 계열의 PVP와 PVT를 용제로, PGMEA를 용매로 사용하였다. 또한 열경화성 수지인 poly(melamine-co-formaldehyde)를 강화제로 사용하여 유기 전연막의 cross-link를 시도하였다.

MIM 구조로 유기 전연막의 특성을 측정된 결과, PVP가 PVT에 비해 낮은 누설전류와 안정된 전류 특성을 보였다. PGMEA에 대한 PVP의 혼합비는 20 wt% 일 경우가 10 wt%의 경우보다 안정된 전연과외 특성을 나타내었으며, cross-linked PVP가 PVP copolymer에 비해 우수한 전기적 전연 특성을 보였다.

OTFT 제작에서는 PVP(20 wt%) copolymer와 PVP(20 wt%) copolymer에 5wt%와 10 wt%의 poly(melamine-co-formaldehyde)를 강화제로 첨가한 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%)와 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%)를 게이트 전연막으로 이용하였다.

실험 결과, cross-linked PVP OTFT들은 전형적 상채널 p형 MOSFET의 출력 특성을 보이면서, PVP copolymer 트랜지스터보다 높은 이동도와 on/off 전류비 그리고 낮은 분턱전압의 크기를 나타내었다. 5 wt% cross-linked PVP(20 wt%)를 게이트 유전체로 사용한 OTFT에서 캐리어 이동도, 전류 전별비, 그리고 분턱전압은 각각  $0.31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $2.58 \times 10^4$ ,  $-3 \text{ V}$ 로 나타났으며, 10 wt% cross-linked PVP(20 wt%)를 사용한 OTFT의 경우 캐리어 이동도, 전류 전별비, 그리고 분턱전압은 각각  $0.22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $1.92 \times 10^5$ ,  $-2 \text{ V}$ 로 나타났다.

본 실험에서는 PVP를 기반으로 한 낮은 게이트 누설

전류의 유기 전연막 처리가 연구되었으며, 트랜지스터 제작에서 cross-linked PVP를 게이트 전연막으로 사용하여 우수한 성능의 p형 OTFT를 제작할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 연구는 2005학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. F. Ebisawa, T. Kurokawa and S. Nara, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3255 (1983).
2. H. Koezuke, A. Tsumura and T. Ando, *Synth. Met.*, **18**, 699 (1987).
3. G. Guillaud, M. AlSadoun, M. Maitrot, J. Simon and M. Bouvet, *Chem. Phys. Lett.*, **167**, 503 (1990).
4. C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
5. F. Garnier, G. Horowitz, X. Z. Peng and D. Fichou, *Adv. Mater.*, **2**, 592 (1990).
6. J. G. Laquindanum, H. E. Katz and A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 664 (1998).
7. H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger and W. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7787 (2000).
8. P. R. L. Malenfant, C. D. Dimitrakopoulos, J. D. Gelorme, L. L. Kosbar, T. O. Graham, A. Curioni and W. Andreoni, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2517 (2002).
9. H. Klauk, D. J. Gundlach, J. A. Nicoles, C. D. Sheraw, M. Bonse and T. N. Jackson, *Solid State Technol.*, **43**, 63 (2000).
10. H. Klauk, D. J. Gundlach, J. A. Nicoles and T. N. Jackson, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **46**, 1258 (1999).
11. H. S. Byun, G. G. G Kim, Y. K. Kim, H. K. Han and C. K. Song, *Proceedings of KICS & IEEK Fall Conference*, 44 (2004).
12. H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radik and W. Weber, *J. Appl. Phys.*, **92**, 5259 (2002).
13. J. W. Kang, Y. S. Kim, M. H. Oh, S. G. Lim, J. G. Jang, H. J. Chang and G. M. Heo, *Information Display Engineering*, Chungmoongak, 184 (2005).
14. Y.X. Xu, H.S. Byun and C. K. Song, *Asia Display/IMID '04 DIGEST*, 1027 (2004).
15. Ben G. Streetman and Sanjay Banerjee, *Solid State Electronic Devices*, 5th ed., Prentice Hall Int. Inc., 287 (2000).