

ZnO 나노선과 P3HT 폴리머를 이용한 유/무기 복합체 TFT 소자

문경주 · 최지혁 · J. P. Kar · 명재민[†]

연세대학교 신소재공학부

ZnO Nanowires and P3HT Polymer Composite TFT Device

Kyeong-Ju Moon, Ji-Hyuk Choi, Jyoti Prakash Kar, Jae-Min Myoung[†]

Information and Electronic Materials Research Laboratory, Department of Materials Science and Engineering,
Yonsei University, 134 Shinchon-Dong, Seoul 120-749, Republic of Korea

(2008년 12월 7일 접수 : 2008년 12월 30일 최종수정 : 2009년 1월 5일 채택)

Abstract Inorganic-organic composite thin-film-transistors (TFTs) of ZnO nanowire/Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) were investigated by changing the nanowire densities inside the composites. Crystalline ZnO nanowires were synthesized via an aqueous solution method at a low temperature, and the nanowire densities inside the composites were controlled by changing the ultrasonification time. The channel layers were prepared with composites by spin-coating at 2000 rpm, which was followed by annealing in a vacuum at 100 °C for 10 hours. Au/inorganic-organic composite layer/SiO₂ structures were fabricated and the mobility, I_{on}/I_{off} ratio, and threshold voltage were then measured to analyze the electrical characteristics of the channel layer. Compared with a P3HT TFT, the electrical properties of TFT were found to be improved after increasing the nanowire density inside the composites. The mobility of the P3HT TFT was approximately 10⁻⁴ cm²/V·s. However, the mobility of the ZnO nanowire/P3HT composite TFT was increased by two orders compared to that of the P3HT TFT. In terms of the I_{on}/I_{off} ratio, the composite device showed a two-fold increase compared to that of the P3HT TFT.

Key words Composite, P3HT, ZnO nanowires, TFT, Mobility.

1. 서 론

최근의 나노기술은 물리학, 화학, 공학 및 의학 등 모든 학문 분야에서 초미의 관심사로서 가까운 미래에 정보전자, 소재, 의약, 환경 및 에너지 등의 전 응용 분야에서 기술적 진보의 방향을 획기적으로 바꿀 수 있는 돌파구로 인식 되고 있다. 이러한 기술적인 관심 속에 유기 재료를 기반으로 하는 소자에 대한 관심이 높아지고 있으며, 현재 전 세계적으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 유기 재료를 기반으로 하는 소자의 경우, 투명하고 유연하며, 낮은 온도에서 공정이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 많은 이점에도 불구하고 낮은 캐리어 이동도와 낮은 신뢰성으로 인하여 소자 응용에 많은 문제점이 야기되고 있다. 이러한 이유로 인하여 '복합 재료' 라는 신개념을 바탕으로 무기 나노재료의 장점과 유기 재료의 장점을 결합한 새로운 재료의 개발과 연구에 대한 관심이 높아지고 있다.¹⁻²⁾

유기/무기 나노 복합재료를 이용하여 트랜지스터 소자

에 적용함으로써 높은 전류를 이끌어 낼 수 있으며, 대면적 소자에 적용이 가능 할 것이라 예상되고 있다. 이는 무기 재료가 갖는 강한 이온 결합 및 공유 결합을 이용한 높은 캐리어 이동도와 유기 재료의 간단하면서 낮은 단가와 낮은 공정 온도를 바탕으로 유기 재료 기반의 소자를 대체할 수 있을 것으로 예상하고 있다.³⁾

대표적인 전도성 고분자로는 *p*-type 특성 갖는 Poly(3-hexylthiophene)(P3HT)가 가장 많이 사용되고 있다. 하지만 낮은 캐리어 이동도와 I_{on}/I_{off} ratio 및 안정성에 대한 문제로 인하여 실제 소자적용에 있어 그 한계점을 가지고 있다. 반면에 ZnO 반도체 나노선의 경우 유기재료에 비하여 초고효율의 특성을 가지고 있지만, 실제 반도체 공정에 적용시키기에는 많은 어려움을 가지고 있기 때문에 소자로 적용시키기 위한 다양한 방법들이 개발 중이다.⁴⁻⁶⁾

본 연구에서는 수용액 법으로 성장시킨 ZnO 나노선의 밀도를 초음파법으로 조절하여 P3HT와 복합체로 합성하였다. 이 유/무기 복합체를 TFT 소자의 channel 층으로 사용하기 위하여 spin-coating법을 이용하여 박막을 증착시켰다. 낮은 밀도의 나노선 복합체를 이용한 경우, 높은 밀도의 나노선 복합체를 이용한 경우, 그리고 P3HT만을 이용한 경우의 TFT 소자 current-voltage(*I-V*) 분석

[†]Corresponding author

E-Mail : jmmyoung@yonsei.ac.kr (J. M. Myoung)

을 통하여 전기적 특성변화를 비교하였다. 한편, 수용액 법으로 성장시킨 ZnO 나노선의 Scanning electron microscope (SEM)과 X-ray diffraction (XRD) 분석을 실시하였다.

2. 실험 방법

수용액 법으로 75 °C의 온도에서 8시간 동안 zinc nitrate($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)와 hexamethyltetramine (HMT, $C_6H_{12}N_4$)의 몰 농도를 제어하여 단결정의 ZnO 나노선을 합성하였다.⁷⁾ 성장된 ZnO 나노선은 초음파를 이용하여 기관으로부터 떼어낸 후 chloroform 용액에 분산시켰다. 이때 초음파 시간을 조절하여 ZnO 나노선이 용액에 분산되는 밀도를 조절하였다. ZnO 나노선이 분산된 용액을 P3HT 고분자의 용매로 사용하여 농도가 0.3 wt%인 유/무기 복합체 용액으로 합성하였다. 게이트 절연막으로 Si 기판 위에 열산화법으로 형성된 2000 Å 두께의 SiO_2 를 이용하였다. SiO_2 게이트 절연막 위에 ZnO 나노선/P3HT의 복합체 용액을 spin-coating법으로 2000 rpm에서 60초 동안 회전시켜 유/무기 복합체 channel 막을 증착하였다. 한편, 이 열처리하는 P3HT의 산화를 막기 위해서 100 °C의 진공오븐에서 10시간 동안 진행하였다.

형성된 유/무기 channel 막의 전기적 특성을 평가하기

위해 직류 스피터리를 이용하여 상부 전극으로 Au를 50 nm 증착하였다. Au는 shadow 마스크를 사용하여 source/drain 패턴 사이의 간격을 조절하였다. 이렇게 만들어진 TFT 소자는 반도체 소자 분석기인 HP-4145B를 이용하여 상온에서 전압을 인가하여 전류-전압(I-V) 곡선을 측정하였다. 한편, P3HT만을 channel 층으로 이용한 TFT 소자를 같은 조건에서 제작하여 복합체 소자와 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 수용액 법으로 성장시킨 ZnO 나노선의 SEM으로 관찰한 미세구조이다. 75 °C의 낮은 온도와 상압의 조건에서 길이 3 ~ 4 μm , 지름 40 ~ 60 nm의 나노선이 균일하게 성장하였음을 확인할 수 있다. Fig. 1(b)는 ZnO 나노선의 XRD 패턴을 보여주는데, 이는 ZnO의 peak들과 일치함을 확인 할 수 있었다.⁸⁾

한편, Fig. 1(a)와 같이 수용액 법으로 성장된 기관 위의 ZnO 나노선을 분산시키기 위한 방법으로 초음파를 이용하였다. 초음파를 이용하여 나노선을 분산시킬 때 5분 동안 초음파를 가했을 경우, 거의 모든 나노선이 기관으로부터 떨어져 나갔음을 Fig. 2로부터 확인 할 수 있었다. 이 경우 나노선 자체를 기관으로부터 떼어낼 수 있

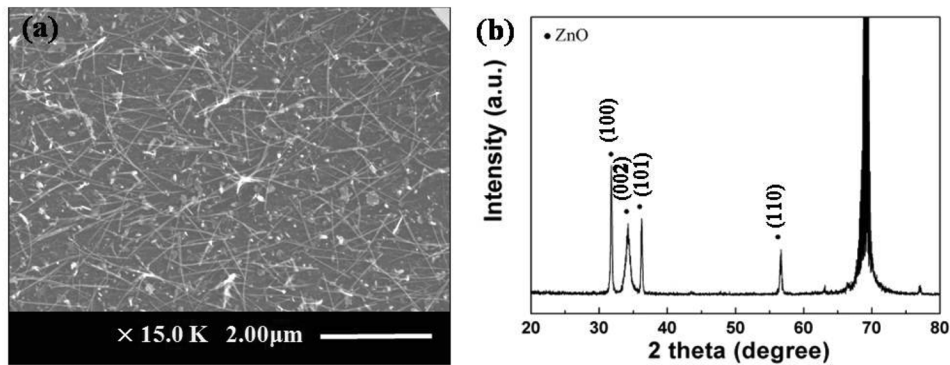


Fig. 1. (a) SEM image and (b)XRD pattern of ZnO nanowires by aqueous solution method.

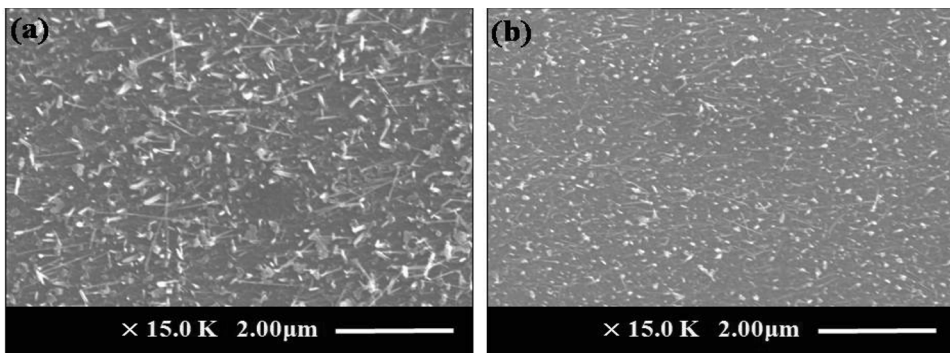


Fig. 2. ZnO nanowires dispersion by ultrasonication method on (a) 5 sec and (b) 5 min.

기 때문에, 기관으로부터 나노선을 끊어내는 일반적인 나노선의 분산법에 비하여 나노선에 손상을 가하지 않고 그 자체를 분산시킬 수 있다. 이러한 방법을 이용하여 나노선을 Fig. 2(a)처럼 5초 동안 분산시킨 경우와 Fig. 2(b)처럼 5분 동안 분산시킨 경우로 나누어서 나노선의 밀

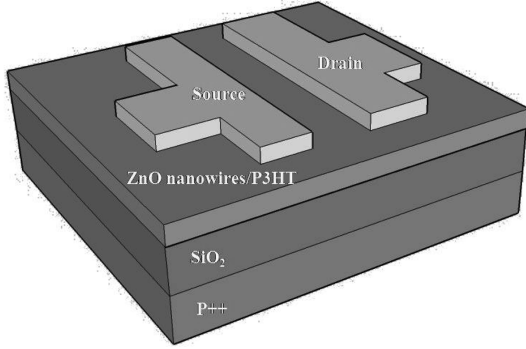


Fig. 3. Schematic diagram of ZnO nanowires/P3HT composite TFT.

도를 조절한 복합체 소자를 만들었다.

Fig. 3는 channel 층의 전기적 특성을 평가하기 위해 제작된 TFT 소자의 개략적인 구조이다. 과도핑된 *p*-type Si 기판을 하부 게이트로 사용하였고, 그 위에 열산화법을 통해 합성된 2000 Å 두께의 SiO₂를 게이트 절연막 (capacitance, C_{ox} = 16 nF/cm²)으로 사용 하였다. Spin-coating 으로 증착된 channel 층은 20 ~ 60 nm 두께의 박막으로 형성되었다. Channel 층의 전기적 특성을 측정하기 위한 상부 전극으로 사용된 Au의 source와 drain 사이의 간격은 250 μm이고 너비는 2000 μm이다.

Fig. 4은 제작된 TFT 소자의 전기적 특성을 보여주는 I-V 곡선이다. I-V 곡선의 transfer curve와 아래의 식을 이용하여 channel 층의 이동도를 분석하였다.⁶⁾

$$I_D = \frac{WC_{ox}}{2L} \mu_{eff} (V_G - V_T)^2 \quad (1)$$

여기에서 I_D는 drain 전류, L 과 W는 channel 길이와 너비, C_{ox}는 게이트 절연막의 capacitance, μ_{eff}는 이동도,

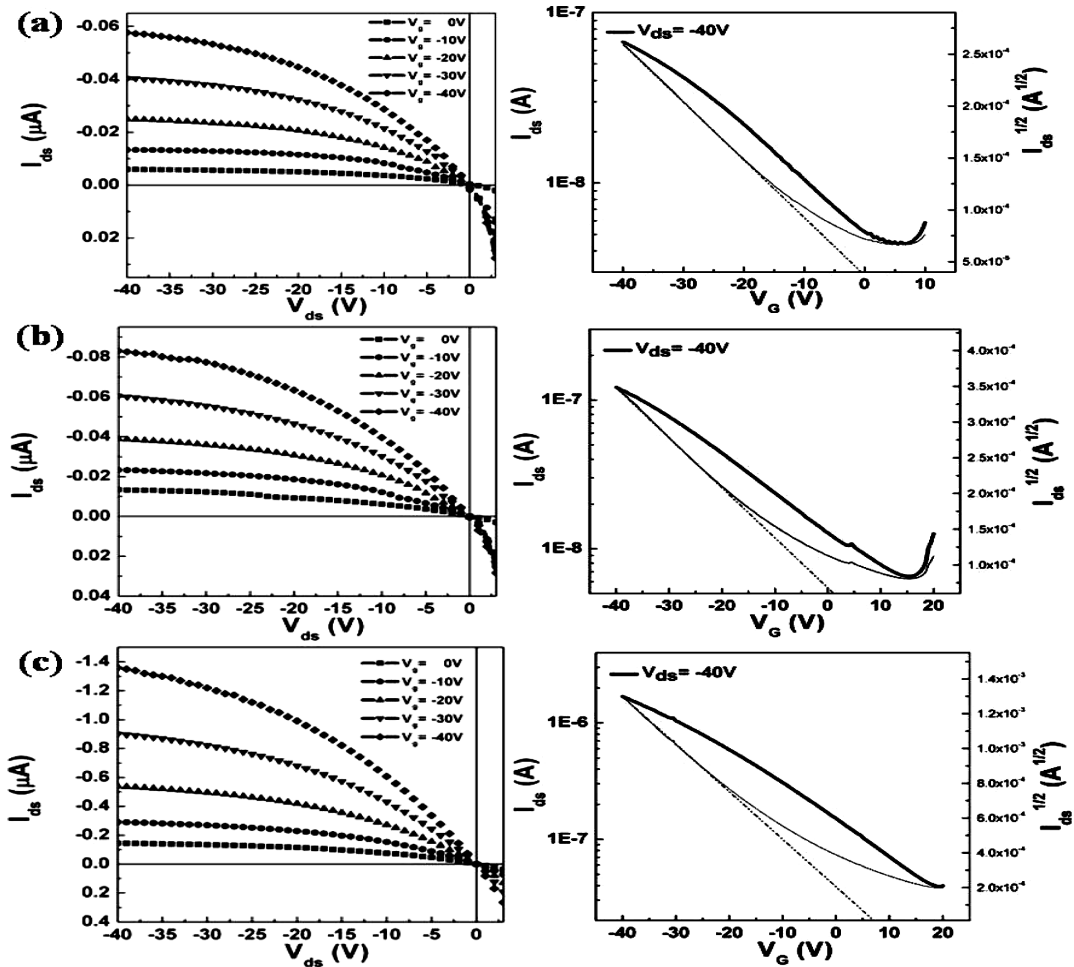


Fig. 4. I-V characteristics of the (a) P3HT TFT, (b) low density ZnO nanowire/P3HT composite TFT and (c) high density ZnO nanowires/P3HT composite TFT.

V_G 는 gate 전압 그리고 V_T 는 threshold 전압을 의미한다. Fig. 3(a)는 P3HT channel 층의 I-V curve이다. $V_{ds}=40$ V일때, 이동도 값은 $4.9 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, I_{on}/I_{off} ratio는 20 그리고 threshold 전압은 -0.7V이다. Fig. 3(b)는 5초동안 분산된 ZnO 나노선/P3HT 복합체 channel 층의 I-V curve를 보여준다. 낮은 밀도의 ZnO 나노선 복합체에서는 $V_{ds}=40$ V 일때, 이동도 값은 $8.0 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, I_{on}/I_{off} ratio는 20, 그리고 threshold 전압은 1.2V이다. Fig. 3(c)는 5분동안 분산된 ZnO 나노선/P3HT 복합체 channel 층의 I-V curve 이다. 높은 밀도의 ZnO 나노선 복합체에서는 $V_{ds}=40$ V 일때, 이동도 값은 $1.2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, I_{on}/I_{off} ratio는 40 그리고 threshold 전압은 6.8 V을 갖는다. 높은 나노선 밀도 복합체 소자에서는 나노선이 P3HT channel 층 내에서 carrier conduction path를 형성하여 소자의 전기적 특성이 크게 향상 되었다. threshold 전압값이 다소 높아지긴 했지만, 이동도의 경우 100배 향상되었고, I_{on}/I_{off} ratio는 2배 높은 값을 갖는다. 한편, 낮은 나노선 밀도 복합체 소자에서는 나노선이 유기 channel 층에서 carrier conduction path를 잘 형성하지 못하여 이동도 값이 조금 높아졌을 뿐 큰 차이는 없었다.

4. 결 론

수용액법으로 성장시킨 ZnO 나노선은 75 °C의 낮은 공정온도에도 불구하고 비교적 균일한 나노선이 합성되었다. 이렇게 성장된 나노선은 초음파를 이용하여 쉽게 용액에 분산시킬 수 있다. 한편, ZnO 나노선/P3HT 복합

체 TFT 소자의 경우 P3HT TFT 소자보다 이동도의 경우 100배, I_{on}/I_{off} ratio 의 경우 2배가 증가했다. 이는 기본 P3HT보다 ZnO 나노선/P3HT 복합체가 소자 구현 시 channel 형성에 유리하여 더 좋은 전기적 특성을 갖게 함을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2008년 지식경제부의 “System IC 2010” 과제(2008-5-1511)의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

Reference

1. A. Dodabalapur, L. Torsi and H. E. Katz, *Science*, **268**, 270 (1995).
2. C. D. Dimitrakopoulos, A.R. Brown and A. Pomp, *J. Appl. Phys.*, **80**, 2501 (1996).
3. C. R. Kagan, D. B. Mitzi and C. D. Dimitrakopoulos, *Science* **286**, 945 (1999).
4. X. Z. Bo, C. Y. Lee, M. S. Strano, M. Goldfinger, C. Nuckolls and Graciela B. Blanchet, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 182102 (2005).
5. J. F. Chang, B. Sun, D. W. Breiby, M. M. Nielsen, T. I. Sölling, M. Giles, I. McCulloch, H. Sirringhaus, *Chem. Mater.*, **16**, 4772 (2004).
6. J. H. Park, S. W. Lee, H. H. Lee, *Organic Electronics*, **7**, 256 (2006).
7. J. P. Kar, M. H. Ham, S. W. Lee and J. M. Myoung, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 4087 (2009).
8. M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, *Adv. Mater.*, **13**, 113 (2001).