

P(S-*r*-BCB-*r*-MMA) 게이트 절연체를 이용한 저전압 구동용 펜타센 유기박막트랜지스터

구승희 · Thomas P. Russell* · Craig J. Hawker** · 류두열*** · 이화성****,† · 조정호†

송실대학교 유기신소재 · 파이버공학과, *Polymer Science and Engineering Department, University of Massachusetts
Materials Research Laboratory, University of California, *연세대학교 화학공학과, ****한밭대학교 화학공학과
(2011년 8월 12일 접수, 2011년 9월 19일 심사, 2011년 9월 19일 채택)

Low-voltage Pentacene Field-Effect Transistors Based on P(S-*r*-BCB-*r*-MMA) Gate Dielectrics

Song Hee Koo, Thomas P. Russell*, Craig J. Hawker**, Du Yeol Ryu***, Hwa Sung Lee****,†, and Jeong Ho Cho†

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

*Polymer Science and Engineering Department, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts 01003, U.S.A

**Materials Research Laboratory, University of California, Santa Barbara, Santa Barbara, California 93106, U.S.A

***Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

****Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

(Received August 12, 2011; Revised September 19, 2011; Accepted September 19, 2011)

유기박막트랜지스터 개발의 중요한 이슈 중 하나는 용액 공정이 가능한 저전압구동용 고분자 게이트 절연체의 개발이다. 따라서 본 연구에서는 고성능의 저전압구동이 가능한 유기박막트랜지스터를 위한 우수한 성능의 고분자 게이트 절연체 재료인 poly(styrene-*r*-benzocyclobutene-*r*-methyl methacrylate) (P(S-*r*-BCB-*r*-MMA))을 합성하였다. P(S-*r*-BCB-*r*-MMA)는 경화과정에서 부피의 변화가 거의 없기 때문에 우수한 절연특성을 가지는 매우 얇은 고분자 절연체를 제조할 수 있으며, 이는 주파수에 따른 전기용량 변화를 통해 확인할 수 있다. 펜타센 유기반도체를 기반으로 한 유기박막트랜지스터 소자를 제작하였을 경우 전계효과이동도 $0.25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 문턱전압 -2 V , 점멸비 $\sim 10^5$, 그리고 sub-threshold swing 400 mV/decade 로 우수한 성능을 보인다. 본 연구에서 새롭게 소개된 P(S-*r*-BCB-*r*-MMA)는 유연 디스플레이와 같은 미래형 전자소자의 구현을 위한 게이트 절연체 소재로서 하나의 가능성을 제공할 것이다.

One of the key issues in the research of organic field-effect transistors (OFETs) is the low-voltage operation. To address this issue, we synthesized poly(styrene-*r*-benzocyclobutene-*r*-methyl methacrylate) (P(S-*r*-BCB-*r*-MMA)) as a thermally cross-linkable gate dielectrics. The P(S-*r*-BCB-*r*-MMA) showed high quality dielectric properties due to the negligible volume change during the cross-linking. The pentacene FETs based on the 34 nm-thick P(S-*r*-BCB-*r*-MMA) gate dielectrics operate below 5 V. The P(S-*r*-BCB-*r*-MMA) gate dielectrics yielded high device performance, *i.e.* a field-effect mobility of $0.25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, a threshold voltage of -2 V , an sub-threshold slope of 400 mV/decade , and an on/off current ratio of $\sim 10^5$. The thermally cross-linkable P(S-*r*-BCB-*r*-MMA) will provide an attractive candidate for solution-processable gate dielectrics for low-voltage OFETs.

Keywords: P(S-*r*-BCB-*r*-MMA), organic field-effect transistors, pentacene, low voltage operation, stability

1. 서 론

유비쿼터스 시대가 도래함에 따라 저비용, 고성능, 그리고 대량생산이 가능한 디스플레이용 유기전자소자의 개발이 중요해지고 있다. 박막트랜지스터는 이와 관련된 가장 기본적인 전자소자로서, 최근 실리콘과 같은 무기물 기반의 트랜지스터 소자를 유기물 소재로 대체하기 위한 다양한 연구를 진행하고 있다[1-3]. 이와 관련하여 집중적으로

수행되고 있는 연구 분야가 펜타센과 폴리싸이오펜과 같은 유기반도체 재료 관련 분야이다[4,5]. 특히 펜타센 트랜지스터는 비정질 실리콘 기반의 트랜지스터 소자 성능에 근접하는 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 전계효과이동도를 보이며[6], 또한 최근 우수한 전계효과이동도 및 안정성을 가지는 다양한 소재들이 개발됨에 따라 머지않은 미래에 유기반도체 재료는 무기재료를 대체할 수 있을 것으로 예상된다.

박막트랜지스터의 개발에 있어 유기반도체 관련 연구뿐 아니라 절연체를 유기재료로 대체하기 위한 연구 또한 활발히 수행되고 있다. 기존에 많이 사용되고 있는 산화실리콘(SiO_2)이나 산화알루미늄

† 교신저자 (e-mail: jhcho94@ssu.ac.kr, hlee@hanbat.ac.kr)

(Al₂O₃)과 같은 금속산화물 기반의 절연박막은 고온, 고진공과 같은 고비용의 공정조건과 복잡한 절차가 필요하기 때문에 저가의 미세소자에 적용하기에는 부적합하다. 이러한 단점을 극복하기 위해 고분자 재료를 절연층으로 활용하려는 연구가 활발히 진행되고 있는데, 영국 Durham대학의 Michael C. Petty 교수는 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 게이트 절연체로 사용한 펜타센 기반의 유기박막트랜지스터를 제작하여 소자성능을 평가하고 성능을 최적화 하였다[7]. 실험결과, 150 nm두께의 PMMA 절연체를 이용해 전계효과이동도 0.33 cm²/Vs, 문턱전압 -4 V, 그리고 점별비 1.2 × 10⁶의 우수한 소자 성능을 보고하였다. 또한 벨기에 Mons 대학의 Jérôme Cornil 박사는 PMMA와 polystyrene (PS)과 같은 고분자 박막표면에서 유기반도체 소재인 펜타센이 결정화를 형성하는 과정에서 결정화에 영향을 미치는 다양한 요소에 대한 컴퓨터 시뮬레이션 분석을 보고하였다[8]. 하지만 이와 같은 다양한 연구에도 불구하고 PMMA나 PS와 같은 비경화성 고분자재료는 박막의 물리적, 전기적 안정성이 부족해 유기박막트랜지스터 소자에 실질적으로 적용하기에는 무리가 있는 것이 현실이다.

비경화성 고분자 절연체의 문제점을 해결하기 위해 poly(vinylphenol) (PVP)과 poly(vinyl alcohol) (PVA)와 같은 경화성 고분자를 사용하여 소자 성능을 향상시키는 연구가 진행되고 있다. 경화성 고분자는 고분자 사슬간의 그물구조 공유결합에 의해 물리적, 화학적, 전기적 안정성이 향상되는 특성을 보이기 때문에 고분자 게이트 절연체로서 많이 사용된다. 최근 높은 유전상수를 가지는 불소 계열의 경화고분자 CYTOP을 게이트 절연체로 이용한 논문이 여러 편 발표되었다[9-10]. CYTOP을 절연체로 사용한 경우 1.1 cm²/Vs의 높은 전계효과이동도와 수분 및 산소에 대한 높은 소자 안정성을 보고하였다. 이와 같이 경화성 고분자 소재는 유기박막트랜지스터의 게이트 절연체로서 우수한 성능을 보이지만 여전히 고분자 절연층으로서의 단점을 가지고 있다. 그것은 저전압 구동을 위해 수십 nm 두께의 얇은 박막을 구현하기 힘들다는 점과 경화 반응 과정에서 큰 부피의 변화로 인해 막질이 좋지 않게 변한다는 것이다. 전자의 경우는 고분자 재료의 공통적인 문제점으로서 유기재료의 전기적 안정성 부족으로 인해 나타나는 현상이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 현재 영국 Cavendish 그룹의 Henning Sirringhaus 교수팀과 같은 전세계의 다양한 연구팀이 관련 연구를 수행하고 있다[10]. 후자의 경우 일반적인 경화성 고분자의 공통된 특징으로 절연체의 전기적 안정성과 성능 감소를 야기하는 박막 내 미세균열과 주름구조를 일으키는 원인으로 지목되고 있다.

본 연구팀에서는 경화반응 중 부피의 변화가 거의 없는 고성능 게이트 절연체를 위해 styrene, benzocyclobutene, 그리고 methyl methacrylate 기반의 poly(styrene-*r*-benzocyclobutene-*r*-methyl methacrylate) (P(S-*r*-BCB-*r*-MMA)) 랜덤 코폴리머를 합성하였다. 이 고분자는 경화 유도제와의 반응을 통해 경화가 진행되는 것이 아니라 BCB 구조에 있는 고리 구조가 개방되면서 주변 고분자 사슬과 공유결합을 형성하기 때문에 경화에 따른 부피 변화를 최소화할 수 있다는 장점이 있다. 그 결과 경화된 P(S-*r*-BCB-*r*-MMA)는 34 nm의 매우 얇은 박막으로 제작하여도 절연특성을 잘 유지하는 것을 확인하였고, 이는 저전압구동이 가능한 펜타센 기반의 유기박막트랜지스터의 제작을 가능하게 하였다. 본 연구에서 사용된 P(S-*r*-BCB-*r*-MMA)는 우수한 전기적 성능과 박막 안정성으로 인해 고분자 게이트 절연체 관련 연구에서 무한한 적용 가능성을 가질 것으로 여겨진다.

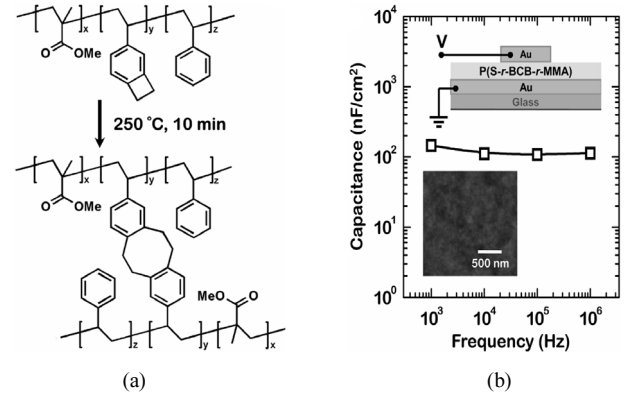


Figure 1. (a) Cross-linking mechanism of P(S-*r*-BCB-*r*-MMA). (b) Capacitance vs. frequency plot of the P(S-*r*-BCB-*r*-MMA) gate dielectrics with metal-insulator-metal (MIM) geometry. Inset shows AFM images of the P(S-*r*-BCB-*r*-MMA) films.

2. 실험

2.1. 소자제작

유기박막트랜지스터의 기판과 게이트 전극으로 사용하기 위해 heavily-doped n-type 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 먼저 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하기 전에 표면의 유기물 및 불순물을 제거하기 위해 160 °C의 피라나(piranha) 용액에서 20 min간 처리한 후 3차 증류수로 충분히 세척하였다. 기판 위에 P(S-*r*-BCB-*r*-MMA) 박막을 형성하기 위해 0.3 wt% 톨루엔 용액을 3000 rpm의 속도로 60 s 동안 스핀 코팅하여 60 °C 오븐에서 1 h 동안 건조하였다. 그 다음, 고분자 박막을 경화시키기 위해 오븐의 온도를 250 °C에서 10 min간 유지한 후 자연 냉각하였다. P(S-*r*-BCB-*r*-MMA) 게이트 절연체 박막 위에 50 nm의 유기반도체 펜타센 박막을 열증착법을 통해 형성하였다. 마지막으로 유기박막트랜지스터의 소스와 드레인 전극 형성을 위해 패터닝 마스크를 이용해 70 nm 두께의 금을 증착한 뒤 소자 성능을 평가하였다.

2.2. 박막 분석 및 소자 성능 평가

P(S-*r*-BCB-*r*-MMA) 게이트 절연체와 펜타센 박막의 표면 이미지 및 표면 거칠기를 분석하기 위해 원자현미경(Atomic Force Microscopy (AFM), Digital Instruments)을 사용하였다. 또한 박막의 두께는 ellipsometer (M-2000V, J. A. Woollam)를 사용하여 확인하였다. 펜타센 박막의 결정구조는 포항가속기연구소(PAL)의 4C2 빔라인의 지원을 받아 2차원 스침각 산란법(2-dimensional grazing incident X-ray diffraction, 2D GIXD) 분석을 통해 확인하였다. 마지막으로 금속-절연체-금속(MIM)구조의 전기용량 평가와 유기박막트랜지스터의 성능은 빛이 없는 상온 조건에서 Keithley 2636A를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 게이트 절연체용 고분자인 P(S-*r*-BCB-*r*-MMA)의 구조를 Figure 1(a)에 보여주고 있다. P(S-*r*-BCB-*r*-MMA)는 250 °C에서 10 min 경화를 통해 BCB 구조에 있는 고리 구조가 개방되면서 주변 고분자 사슬과 공유결합을 형성한다. 경화된 P(S-*r*-BCB-*r*-MMA)의 절연 특성을 알아보기 위해 금속-절연체-금속(Metal-Insulator-

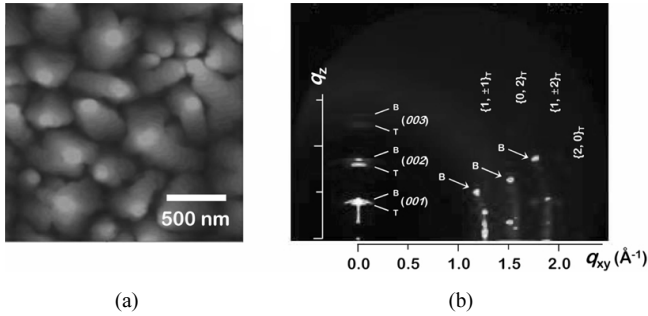


Figure 2. (a) AFM image and (b) 2D GIXD pattern of 50 nm thick pentacene films deposited on the P(S-r-BCB-r-MMA) gate dielectrics.

Metal) 구조의 소자를 제작하여 주파수에 따른 전기용량(capacitance)을 측정하였다(Figure 1(b)). 본 실험을 위해 34 nm 두께와 1.2 nm의 표면 거칠기를 가지는 경화된 P(S-r-BCB-r-MMA) 박막을 금속 전극 사이에 넣고, 10^3 Hz에서 10^6 Hz까지 주파수를 변화시키면서 전기용량을 측정하였다. 실험 결과 주파수의 변화에 상관없이 전기용량 값이 일정하게 나오는 것을 확인 할 수 있으며 이를 통해 P(S-r-BCB-r-MMA) 박막이 안정적인 절연체 특성을 보이는 것을 확인할 수 있다. 34 nm의 두께를 가지는 P(S-r-BCB-r-MMA) 박막의 전기용량은 150 nF/cm^2 이며, 이를 이용해 저전압 구동이 가능한 유기박막트랜지스터 제작이 가능할 것으로 예상된다.

Figure 2(a)는 열경화된 P(S-r-BCB-r-MMA) 게이트 절연층 위에 펜타센을 증착한 뒤 AFM으로 관찰한 결과를 보여주고 있다. 그림에서 보는 것과 같이 펜타센 그래인은 계단구조 성장을 통해 박막을 형성하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 높은 편평도를 가지는 고분자 막 위에 증착된 펜타센 박막의 전형적인 모습이다[11]. 또한 우수한 편평도로 인해 그래인의 성장은 위치에 따라 균일한 형태를 이루는 것을 볼 수 있는데, 그래인의 크기는 평균 520 nm 정도로 우수한 펜타센 박막 구조가 형성되었음을 확인할 수 있다. Figure 2(b)는 증착된 50 nm 두께의 펜타센 박막을 2차원 스침각 산란법(2D GIXD)을 통해 분석한 결과이다. 그림에서 q_z 방향으로 (001), (002), (003)에 해당되는 thin-film phase와 bulk phase가 강하게 나타나는 것을 볼 수 있는데, thin-film phase는 $15.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 의 층 간격을 가지는 펜타센 결정구조로 표면의 영향을 받은 결정 형태이고, bulk phase는 $14.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 의 층 간격을 가지는 열역학적으로 안정한 결정 구조이다[12]. 이 결과는 펜타센 분자가 표면에 누워있는 형태가 아닌 수직 방향으로 배열된 결정을 형성하고 있음을 의미한다. 또한 q_{xy} 방향으로 $\{1, \pm 1\}$, $\{0, 2\}$, $\{1, \pm 2\}$, 그리고 $\{2, 0\}$ 에 해당하는 thin-film phase와 bulk phase 피크들이 선명하게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이 또한 앞서 설명한 것과 같이 펜타센 분자들이 표면에 수직으로 배열되어 있다는 것을 의미한다[12]. 결론적으로, AFM과 2D GIXD 결과를 통해 경화된 P(S-r-BCB-r-MMA) 위에 증착된 펜타센 박막은 표면 구조가 우수하고 높은 결정화도를 가진다는 것을 확인할 수 있고, 이는 펜타센 유기박막트랜지스터의 성능에 유리한 영향을 미칠 것으로 예상할 수 있다.

P(S-r-BCB-r-MMA)를 게이트 절연체로 사용하는 유기박막트랜지스터의 성능을 평가하기 위해 유기반도체 층으로 펜타센을 50 nm 증착 하였다. 소자 제작을 위해 사용된 고분자 절연체의 두께는 34 nm로 매우 얇은 박막이다. Figure 3(a)에서 보여주는 출력(output) 특성은 직선 영역과 포화 영역을 동시에 포함하는 전형적인 p형 반도체 소자의 특성을 보이는데 드레인 전압이 -2 V 이상에서 포화되는 것을 볼

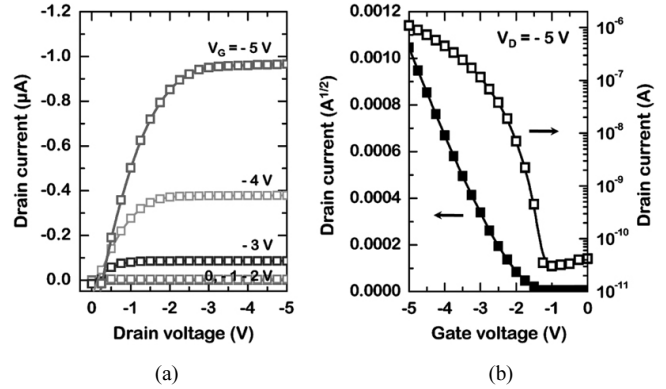


Figure 3. (a) Output and (b) transfer characteristics of the pentacene field-effect transistors based on the P(S-r-BCB-r-MMA) gate dielectrics.

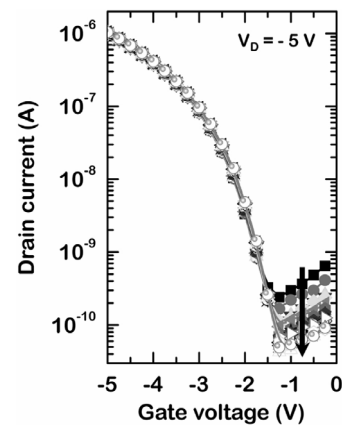


Figure 4. Operational stability of the pentacene field-effect transistors based on the P(S-r-BCB-r-MMA) gate dielectrics.

수 있다. PVP나 PVA와 같은 일반적인 고분자 절연체와는 달리 절연체의 박막 두께가 34 nm로 매우 얇음에도 불구하고 트랜지스터로서 매우 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있다. Figure 3(b)는 제작된 펜타센 유기박막트랜지스터의 전달(transfer) 특성을 측정한 결과이다. 전달 특성은 드레인 전압이 -5 V에서 측정한 것으로 전계효과이동도 $0.25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 문턱전압 -2 V, 점멸비 $\sim 10^5$, 그리고 sub-threshold swing이 400 mV/decade 로 우수한 성능을 보인다. 특히, 본 실험에서 사용된 유기박막트랜지스터의 구동전압은 -5 V 이하로 최근 이슈가 되고 있는 저전압 구동소자의 개발을 위한 고분자 절연체로서 훌륭하게 작동되는 것을 확인할 수 있다.

펜타센 유기박막트랜지스터의 동작 안정성을 확인하기 위해 연속 구동에 따른 전달 특성의 변화를 관찰하였다(Figure 4). 본 실험에서는 30회의 연속 구동에 따른 특성 변화를 측정하였는데, 그래프에서 보는 것과 같이 전계효과이동도는 $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 점멸비 $\sim 10^5$ 이상을 유지하는 등 우수한 동작 안정성을 가지는 것을 확인하였다. 본 실험을 통해 관찰한 흥미로운 결과는 첫 번째 구동에서 off 전류 값이 $2 \times 10^{-10} \text{ A}$ 이고 30회 구동 후에 $\sim 10^{-11} \text{ A}$ 까지 점진적으로 감소하며 이는 연속동작에 따른 일반적인 소자 성능 변화와는 반대되는 결과이다. 유기박막트랜지스터는 구동을 통해 유기반도체 층 및 절연체 계면에 전하가 트랩 되어 누설전류(leakage current)가 증가하고, 그 결과 off 전류가 증가하는 것이 일반적인 현상으로 알려져 있다. 하지만 본 연

구에서 사용된 경화 가능한 P(S-*r*-BCB-*r*-MMA) 게이트 절연체 기반의 유기박막트랜지스터 소자는 연속적인 구동에 의해 off 전류가 감소하는 것을 알 수 있었는데, 이를 통해 P(S-*r*-BCB-*r*-MMA) 절연체는 반복구동을 통해 절연체 성능이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 저전압구동이 가능한 고분자 게이트 절연체로서 새롭게 합성된 P(S-*r*-BCB-*r*-MMA)의 절연 특성과 이를 이용한 펜타센 유기박막트랜지스터에 대해 보고하였다. P(S-*r*-BCB-*r*-MMA)는 경화 과정에서 부피 변화를 최소화하는 분자 구조를 가짐으로써 절연체로 적용되었을 때 전기적·구조적 특성이 우수함을 확인하였다. 그 결과, 경화된 P(S-*r*-BCB-*r*-MMA)는 34 nm의 매우 얇은 고분자 박막으로 제작하여도 주파수의 변화에 따른 전기용량이 150 nF/cm²로 일정한 값을 보였고, 펜타센 유기박막트랜지스터를 제작하였을 경우 저전압 구동이 가능하다는 것을 확인하였다. 또한, 제작된 소자는 전계효과이동도 0.25 cm²/Vs, 문턱전압 -2 V, 점멸비 ~10⁵, 그리고 sub-threshold swing 400 mV/decade로 뛰어난 성능을 보였다. 30회 연속 구동에 따른 소자의 동작 안정성 분석을 통해 실제 소자에 적용이 가능한 수준의 성능을 유지한다는 것을 확인하였다. 본 연구에서 새롭게 소개된 고분자 절연체 재료인 P(S-*r*-BCB-*r*-MMA)는 유연 디스플레이와 같은 미래형 전자소자에 대한 응용 가능성이 높을 것으로 예상된다.

감 사

본 논문은 지식경제부/한국산업기술평가관리원[사업명 : 컨버전스 기반의 신재생에너지원 개발을 위한 원천융합기술 인력양성]에 의해 지원되었습니다.

참 고 문 헌

1. M. J. Małachowski and J. Žmija, *Opto-Electro. Rev.*, **18**, 121 (2010).
2. K. A. Singh, T. Young, R. D. McCullough, T. Kowalewski, and L. M. Porter, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 2216 (2010).
3. B. Sun and H. Sirringhaus, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16231 (2006).
4. Y. D. Park, S. G. Lee, H. S. Lee, D. Kwak, D. H. Lee, and K. Cho, *J. Mater. Chem.*, **21**, 2338 (2011).
5. B. Bräuer, A. Virkar, S. C. B. Mannsfeld, D. P. Bernstein, R. Kukreja, K. W. Chou, T. Tylliszczak, Z. Bao, and Y. Acremann, *Chem. Mater.*, **22**, 3693 (2010).
6. H. S. Lee, D. H. Kim, J. H. Cho, Y. D. Park, J. S. Kim, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1859 (2006).
7. Y. Yun, C. Pearson, and M. C. Petty, *J. Appl. Phys.*, **105**, 034508 (2009).
8. N. G. Martinelli, M. Savini, L. Muccioli, Y. Olivier, F. Castet, C. Zannoni, D. Beljonne, and J. Cornil, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 3254 (2009).
9. M. P. Walser, W. L. Kalb, T. Mathis, T. J. Brenner, and B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 053303 (2009).
10. X. Cheng, M. Caironi, Y. Y. Noh, J. Wang, C. Newman, H. Yan, A. Facchetti, and H. Sirringhaus, *Chem. Mater.*, **22**, 1559 (2010).
11. Y. Jang, D. H. Kim, Y. D. Park, J. H. Cho, M. Hwang, and K. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 072101 (2006).
12. H. S. Lee, D. H. Kim, J. H. Cho, M. Hwang, Y. Jang, and K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10556 (2008).