

정량 주입(Pre-metered) 코팅 방식을 이용한 유기 트랜지스터 반도체 박막 제작 연구

조찬연¹, 전홍구¹, 최진성¹, 김윤기¹, 임종선², 정준영², 조성윤², 이창진², 박병주^{1,a}

¹ 광운대학교 전자물리학과

² 한국화학연구원

Organic Semiconducting Thin Films Fabricated by Using a Pre-metered Coating Method for Organic Thin Film Transistors

Chan Youn Cho¹, Hong Goo Jeon¹, Jin Sung Choi¹, Yunki Kim¹, Jongsun Lim², J. Jung²,
Song Yun Cho², Changjin Lee², and Byoungchoo Park^{1,a}

¹ Department of Electrophysics, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

² Korea Research Institute of Chemical Technology Advanced Materials Division, Daejeon 305-600, Korea

(Received May 15, 2012; Revised June 24, 2012; Accepted June 24, 2012)

Abstract: We herein present results of flat and uniform polymer-blended small molecular semiconductor thin films. Which were produced for organic thin film transistors (OTFTs), using a simple pre-metered horizontal dipping process. The organic semiconducting thin films were composed of 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)-pentacene (TIPS-PEN) composite blended with a polymer binder of poly(α -methylstyrene) (PaMS). We show that the pre-metered horizontal-dip-coating(H-dip-coating) process allowed the critical control of the thickness of the blended TIPS-PEN:PaMS thin film. The fabricated OTFTs using the TIPS-PEN:PaMS films exhibited maximum field-effect mobility of $0.22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. These results demonstrated that H-dip-coated TIPS-PEN:PaMS films show considerable promise for the production of reliable, reproducible, and high-performance OTFTs.

Keywords: Organic thin film transistor, Solution process, Pre-metered solution coating

1. 서 론

최근 유기 반도체를 활용한 유기 박막 트랜지스터 (organic thin film transistor, OTFT)에 관한 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행되어 오고 있다. 유기 박막 트랜지스터는 가볍고, 저렴하고, 단순한 공정으로 제작 가능하여 차세대 플렉서블 디스플레이를 구동하기 위한 드라이버, RFID, 스마트카드 등에 응용할 수 있기 때문에 크게 각광받고 있다 [1,2]. 이는 용액공정의 인쇄기법을 활용하여 대면적화가 가능하

기 때문이며, 유기 반도체 물질의 개질을 통한 소자 성능의 향상시킬 수 있어 유기 박막 트랜지스터는 디스플레이를 비롯한 정보전자 소자로의 다양한 분야에 응용 가능하다 [3,4]. 유기 박막 트랜지스터는 전극, 절연층 및 유기 반도체의 활성층의 간단한 구조로 이루어져 있다. 전극으로는 전기 전도도가 높은 금, 은, 알루미늄 등이 사용되고 있으며, 절연체로는 산화규소 및 절연성 고분자 등이 사용되고, 활성층으로는 유기 반도체 물질의 일종인 펜타센 (pentacene)이 널리 사용되고 있다 [5]. 유기 박막 트랜지스터의 소자 성능은 주로 전계효과 이동도 (mobility, μ), 점멸비

a. Corresponding author: bcpark@kw.ac.kr

(on/off ratio) 및 문턱전압 (threshold voltage, V_{th}) 등으로 나타낼 수 있다. 현재까지 무정형 실리콘 박막 트랜지스터의 전계효과이동도는 $0.5-1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 까지 보고되고 있고, 유기 박막 트랜지스터의 전계효과이동도 또한 이와 유사한 성능까지 보고되고 있다 [6-8]. 그러나 여전히 높은 구동 전압으로 인해 새로운 유기 반도체 물질 개발뿐만 아니라 새로운 소자의 구조 개발도 절실히 요구되고 있다. 또한 기존 유기 박막 트랜지스터에서 유기 반도체 활성층 형성의 불균일성은 소자의 특성을 저하시키는 요인으로 작용하여 균일한 박막 형성을 위한 새로운 코팅 방식 개발 연구가 활발히 진행되고 있다 [9,10]. 또한 zone casting 방법 [11,12], 열처리 중 용매를 증발시키는 방법 [13], 용매 열처리 방법 [14], 표면개선 방법 [15] 등을 통하여 결정성을 향상시키는 연구 등이 있다 [11-15]. 또 다른 주목할 만한 방식은 유기 반도체 물질과 절연성 고분자 물질을 혼합하여 반도체 필름을 형성하는 방법이다 [16,17].

본 연구에서는 기존의 정량 주입 코팅방식을 개선한 H-dip-coating 방식을 이용하여 유기 박막 트랜지스터를 제작하여, 그 특성을 분석, 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 소자제작

본 연구에서는 n형 실리콘 웨이퍼 위에 유전막으로 사용할 SiO_2 를 300 nm 성장시킨 웨이퍼를 기판으로 사용하였고, 그 위에 열 증착 방법으로 Au(60 nm)/Cr(5 nm)을 증착하여 소스와 드레인 전극으로 사용하였다. 소스와 드레인 전극 사이의 폭은 50 μm 이고, 길이는 3000 μm 이다. 본 실험에서 사용된 트랜지스터 구조는 bottom-contact 방식으로, 기판을 아세톤, 알콜, 증류수에 각각 20분씩 초음파 세척을 하였고, 세척된 기판을 질소로 건조시킨 후, 마지막으로 오존 세정 처리를 하였다. 다음으로 실리콘 웨이퍼 위에 유기 반도체 박막이 잘 형성되도록 HMDS (hexamethyldisilazane)와 PFBT (penta-fluorobenzenethiol)을 스핀 코팅 방식으로 극초박막을 형성한 후 125°C로 10분간 가열 처리하였다.

본 실험에서 사용된 유기 반도체 박막은 유기 반도체 물질 TIPS-PEN과 절연성 고분자인 PaMS를 톨루엔 용매에 녹여 제작한 유기 반도체 복합 용액을 정량주입 코팅 방식 (H-dip-coating)과 스핀 코팅 방

식(spin-coating)을 이용하여 유기 반도체 박막 및 유기 박막 트랜지스터 소자를 제작하여 그 특성을 평가하였다.

2.2 측정

제작된 유기 반도체 박막의 표면 형태를 편광 현미경과 원자 현미경 (Atomic Force Microscopy, AFM, Nanosurf easyscan2 FlexAFM, Nanosurf AG Switzerland Inc.)을 이용하여 분석하였고, X선 회절 (x-ray diffraction, XRD)을 이용하여 각 박막의 구조를 비교 분석하였다. 이차 이온 질량분광법 (secondary ion mass spectrometry, SIMS)으로 유기 분자들의 분포도를 확인하였다. 또 제작한 OTFT 소자의 전기적 특성은 전압-전류계 (Keithly 2400)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

습식공정 기반 코팅 방식은 물리적 특성(두께)에 따라 크게 세 가지로 분류된다. 즉, 박막의 두께는 코팅 용액의 Capillary 수 (Ca number)에 따라 변하게 되는데, Ca 수는 표면 장력 (σ), 점도 (μ), 기관의 이동속도 (U)에 따라 결정 되어진다 ($\text{Ca}=\mu U/\sigma$). Ca 수는 동일한 잉크와 기관을 사용하여 박막을 형성한 경우에는 표면 장력과 점도가 동일하기 때문에 기관 이동속도 (U)에 비례한다 [18]. 그림 1에 보이듯이 Ca 수 또는 기관의 이동속도 (U)가 증가함에 따라 박막의 두께는 증가하는 구간 (I: dip-coating), 일정한 구간(II: blade coating) 그리고 감소하는 구간 (III: jet-coating)으로 나누어지게 되는데, 여기서 첫 번째 구간은 pre-metered (정량주입) 구간이라 정의되어지며 대표적으로 dip-coating 방식이 있다 [18]. 본 연구에서는 기존의 dip-coating 방식을 응용 개선하여 새로운 정량 주입 코팅 방식인 horizontal-dipping (H-dip-coating) 방식을 적용하여 연구하였다 [19,20].

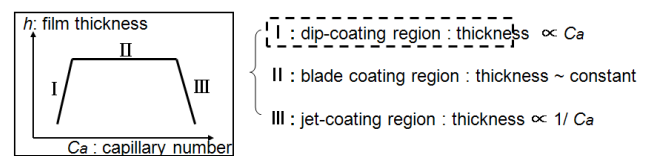


Fig. 1. Thickness of fabricated by using wet-coating process.

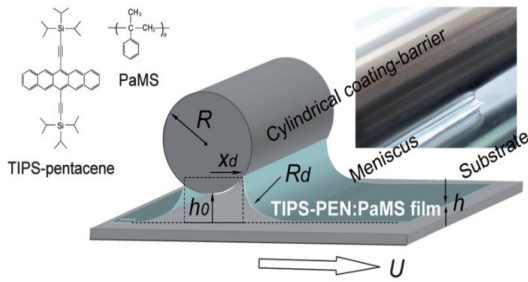


Fig. 2. Photograph (right) with schematic illustration (left) of the pre-metered horizontal-dip (H-dip) coating process: a coating barrier with a radius R , a gap height h_0 , and a carrying speed U .

H-dip-coating (그림 2)은 일반적으로 다음의 4단계로 이루어진다. (1) 기판을 스테이지에 올려놓고 기판의 시작 (모서리) 부분을 코팅 장벽 (R) 밑에 위치시킨다. (2) 그 후에 기판과 코팅 장벽 사이의 공간 (gap-height, h_0)에 잉크를 주입하여, 기판과 코팅 장벽 사이에 표면장력과 삼투압에 의해 meniscus (R_d)가 형성되도록 조절한다. (3) 기판이 놓인 스테이지를 일정한 속도 (U)로 수평방향으로 이동시킨다. (4) 이동하는 기판을 따라 잉크가 퍼지고 용매가 증발하면서 박막이 형성된다.

$$h = 1.34(\mu U/\sigma)^{2/3} R_d, nR_d = (x_d^2/2R + 2h_0) - h. \quad (1)$$

이러한 방식으로 형성된 박막의 두께는 Landau and Levich가 제안한 다음의 관련 방정식 (식(1))을 통해 설명할 수 있다 [18]. Landau and Levich의 설명에 따르면 Ca 수 ($Ca \ll 1$)가 매우 작다면, 형성되는 박막의 두께는 코팅 장벽과 기판 사이의 높이 (h_0)와 이동 속도 (U)에 따라 결정된다. 본 실험에서 사용한 TIPS-PEN:PaMS 용액을 H-dip-coating 방식으로 제작한 박막의 두께를 그림 3에 나타내었다. 그림에 나타내었듯이 박막 두께는 이동 속도에 의존성을 보이는데, 이동 속도가 증가함에 따라 형성된 박막의 두께도 증가함을 볼 수 있다. 또한, 기판과 코팅 장벽 사이의 높이 (h_0)가 0.7 mm에서 0.8 mm로 증가됨에 따라, 형성된 박막의 두께도 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과로 TIPS-PEN:PaMS 용액을 적용한 H-dip-coating은 정량 주입 코팅 방식임을 알 수 있다. 위 방정식 (1)을 이용하여 유추한 이론치

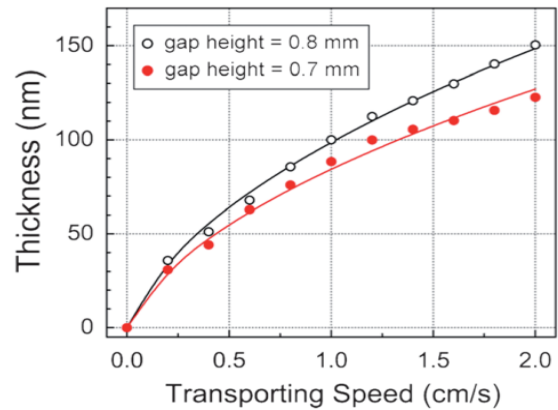


Fig. 3. Thickness of the TIPS-PEN:PaMS film as a function of U for two h_0 . The solid curves show the theoretical predictions produced by eqn (1).

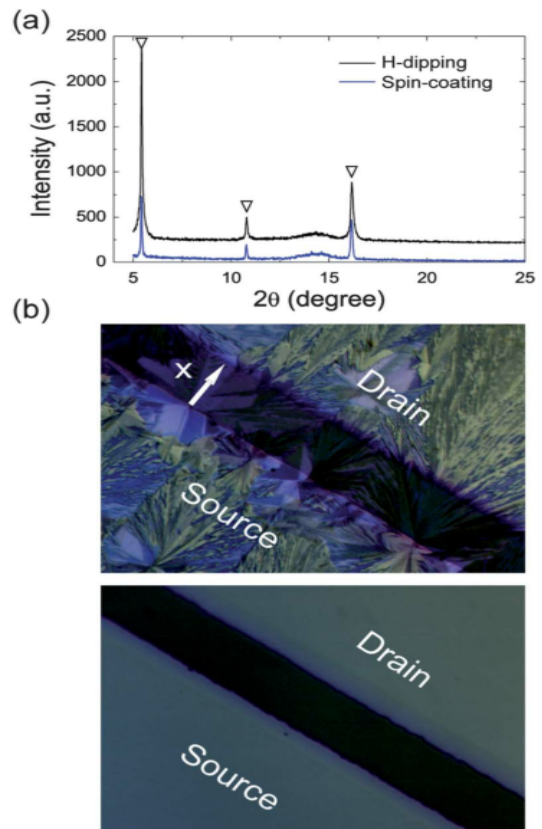


Fig. 4. (a) XRD patterns of the H-dip-coated (upper) and spin-coated (lower curve) films, (b) polarised microscope images showing the textures of the H-dip-coated (upper) and spin-coated (lower) TIPS-PEN:PaMS films. The white arrows indicate the dipping (x) direction.

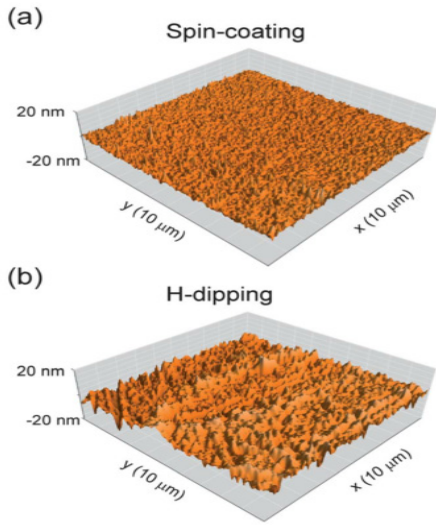


Fig. 5. AFM topographic images of the spin-(a) and H-dip coated (b) TIPS-PEN:PaMS films.

(실선들)는 그림 3에서 보듯이 실험치와 오차범위 내에서 일치한다 [18]. 이러한 결과는 H-dip-coating 방식으로 제작된 유기 태양전지, 유기 발광 소자의 결과들과 유사함을 확인할 수 있다 [19,20].

다음으로, 박막의 구조 특성을 알아보기 위해 제작된 박막의 X선 회절 (XRD) 특성을 분석하였다. 그림 4는 H-dip-coating과 스핀 코팅으로 제작된 TIPS-PEN:PaMS 박막들의 XRD 측정 결과이다. 각각의 박막 모두 5.45° , 10.79° , 16.7° 에서 XRD 피크를 보이고 있다. 이로부터, H-dip-coating 방식으로 형성된 TIPS-PEN:PaMS 박막은 스핀 코팅 방식으로 제작된 박막과 유사한 나노 결정 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 다음으로 거시적인 결정 도메인 성장 특성을 살펴보기 위하여 편광 현미경으로 박막을 관찰하였다. 그림 4(b)는 각각의 코팅 방식으로 제작한 박막을 편광 현미경으로 관찰한 사진이다. 고속 회전을 이용하는 스핀 코팅 방식으로 제작된 유기 반도체 박막의 경우, 빠른 박막형성으로 인해 큰 결정도메인 형성이 어려운 반면에 H-dipping 방식으로 제작된 박막의 경우 상대적으로 느린 용액의 휘발, 그에 따른 상분리현상 [17]과 결정형성과정으로 큰 도메인 형성이 용이하여 결정성이 증대되어 제작된 박막에서는 거시적인 결정 구조들이 잘 형성되어 있으며, 그 크기도 매우 큼을 확인할 수 있었다.

다음으로, 제작된 박막 표면의 거칠기를 AFM으로

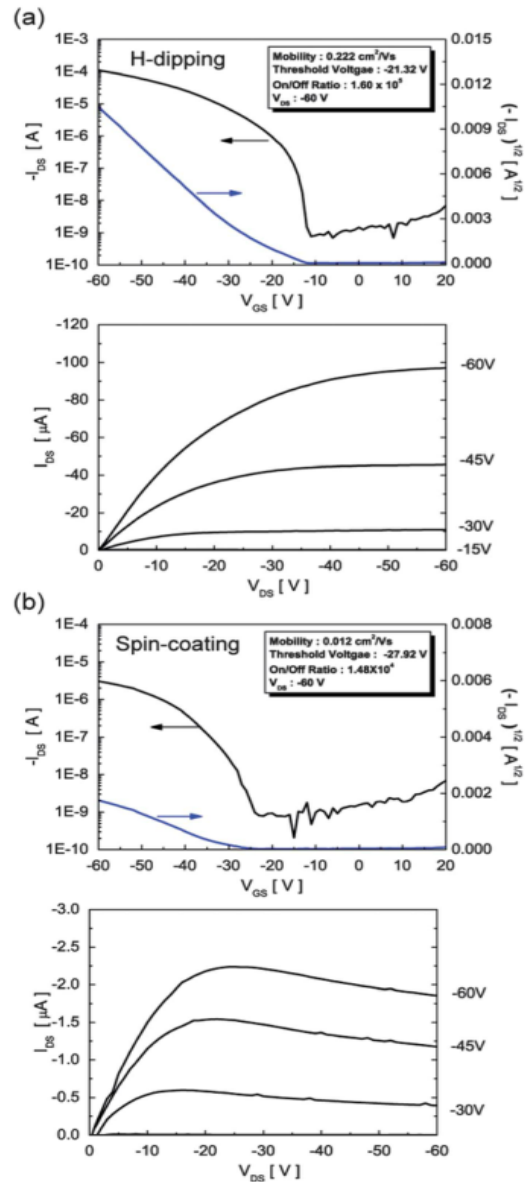


Fig. 6. Transfer curves (upper) and output series (lower), measured for the H-dip (a) and spin-coated, (b) TIPS-PEN:PaMS OTFT devices.

측정하여 그림5에 나타내었다. 그림 5(a) 스핀 코팅으로 제작한 박막의 거칠기(0.9 nm)는 그림 5(b)에 나타난 H-dipping 방식으로 제작한 박막의 거칠기(3.2 nm) 보다 좀 더 작은 것을 확인할 수 있다. 이는 그림 4(b) 결과에서 볼 수 있듯이 기존의 스핀 코팅 방식으로 제작된 유기 반도체 박막에 비해 H-dip-coating 방식으로 제작된 유기 반도체 박막의 결정성이 증대되

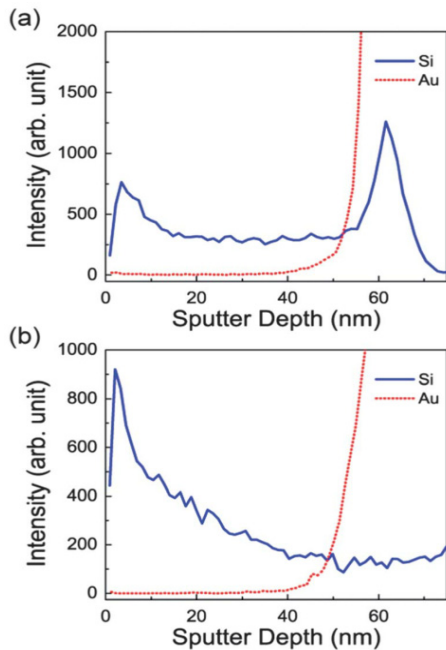


Fig. 7. Depth profiles of Si and Au ions in the spin-coated (a) and H-dip-coated, (b) TIPS-PEN:PaMS OTFTs. A sputter depth of zero was taken at the top surface of the OTFTs.

였기 때문인 것으로 보인다.

위의 분석한 결과들을 바탕으로 유기 박막 트랜지스터 소자를 제작하여 소자의 특성을 비교 분석하였다. 그림 6은 H-dip-coating과 스핀 코팅 방식으로 제작된 유기 박막 트랜지스터의 전기적 특성을 보여 준다. 스핀 코팅 방식으로 제작된 소자의 경우 측정된 최고 전계효과 이동도 (maximum mobility)는 $0.012 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 전류 점멸비 (on/off ratio)는 1.48×10^4 , 문턱전압 (threshold voltage)는 -27.9 V 의 동작 성능을 확인할 수 있다. 이에 반하여 H-dip-coating 방식으로 제작된 소자의 경우 최고 전계효과 이동도 (maximum mobility)는 $0.222 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 전류 점멸비 (on/off ratio)는 1.60×10^5 , 문턱전압 (threshold voltage)는 -21.3 V 의 성능을 관측하였다.

이러한 결과로부터, H-dip-coating 방식으로 제작한 소자의 전계효과 이동도 특성이 스핀 코팅 방식으로 제작된 소자 특성 보다 약 13배 이상 높음을 확인할 수 있었다. 또한, 기존의 보고된 결과들 중 스핀 코팅 방식으로 제작된 최고의 특성을 보이는 소자의 보고치와 비교하였을 때 본 연구의 H-dip-coating 방

식으로 제작한 소자 특성이 약 1.3배 높은 전계효과 이동도 특성을 확인하였다 [16,17].

마지막으로, H-dip-coating과 스핀 코팅 방식으로 제작된 TIPS-PEN:PaMS 박막들에서 제작했을 때의 TIPS-PEN 유기 반도체 분자들의 분포를 이해하기 위하여 이차 이온 질량분광법(SIMS)을 적용하여 박막 깊이 방향 분포를 측정 하였다. 소자는 금 전극 위에 유기 반도체 분자 TIPS-PEN가 코팅되어 있는 상태이므로, 금 (Au)과 유기 반도체 물질(TIPS-PEN)에 함유된 실리콘 (Si)에 대해 측정하였다. 그림 7에 보이는 바와 같이 스핀 코팅 방식으로 제작된 박막에는 TIPS-PEN이 상부와 하부에 주로 분포되어 있음을 관측 할 수 있었고, 이는 참고문헌 16과 17에 보고되었던 3층 구조와 유사한 결과이다. 이와는 대조적으로, H-dip-coating 방식으로 제작된 박막의 TIPS-PEN 분포는 기존의 3층 구조가 아닌 graded-junction과 유사한 구조를 갖는 것을 알 수 있다. 이는, 스핀 코팅 방식과는 다르게 H-dip-coating 방식으로 제작된 박막에는 원 심력이 작용하지 않는 대신 TIPS-PEN과 PaMS의 용해도 차이에 따른 상분리 현상 [17]이 박막 형성 동안 일어났기 때문인 것으로 보인다. 이러한 TIPS-PEN 반도체 분자 분포가 H-dip-coating 방식으로 제작된 유기 반도체 소자에서 더욱 우수한 전기적 특성이 발휘하도록 하는 근본 원인으로 보인다.

4. 결론

본 연구에서는 정량 주입 코팅방식의 일종인 H-dip-coating 방식을 적용하여 유기 반도체 박막을 제작하고 그 특성을 연구하였다. 유기 반도체 물질인 TIPS-PEN과 절연성 고분자 PaMS를 이용한 H-dip-coating 방식과 스핀 코팅 방식으로 박막을 형성하여 각각의 특성에 대해 비교 분석하였다. 기판과 장벽 사이의 높이와 코팅 속도를 변화시켜 10-100 nm의 균일한 유기 반도체 박막을 형성하였으며, 이를 이용하여 유기 박막 트랜지스터를 제작하고 그 특성을 분석하였다. 그 결과 H-dip-coating 방식으로 제작된 OTFT 소자는 스핀 코팅 방식으로 제작된 소자 보다 13배 이상 더 높은 이동도 특성을 확인할 수 있었다.

이러한 연구를 바탕으로 더욱 우수한 특성을 발현하는 소자들이 제작하여 차세대 플렉서블 디스플레이를 구동하기 위한 드라이버, RFID, 스마트카드, 센서 등에 응용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(한국교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (2011K000613). 저자 중 조찬연은 광운대학교 지원 (2011-2012년)을 받아 수행된 연구임. 이에 감사함.

REFERENCES

- [1] F. Ebisawa, T. Kurokawa, and S. Nara, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3255 (1983).
- [2] K. Kudo, M. Yamashina, and T. Moriizumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 130 (1984).
- [3] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1210 (1986).
- [4] A. Dodabalapur, Z. Bao, A. Makhija, J. G. Laquindanum, V. R. Raju, Y. Feng, H. E. Katz, and J. Rogers, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 142 (1998).
- [5] M. Lee, K. Bae, S. Kim, S. Lim, and S. Nam, *Polymer*, **33**, 397 (2009).
- [6] A. P. Kulkarni, X. Kong, and S. A. Jenekhe, *Adv. Func. Mater.*, **16**, 1057 (2006).
- [7] C. Kim, A. Facchetti, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9122 (2009).
- [8] C. Kim, A. Facchetti, and T. J. Marks, *Adv. Mater.*, **19**, 2561 (2007).
- [9] F. S. Wilkinson, R. F. Norwood, J. M. McLellan, L. R. Lawson, and D. L. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16468 (2006).
- [10] J. Locklin, K. Shinbo, K. Onishi, F. Kaneko, Z. Bao, and R. C. Advincula, *Chem. Mater.*, **15**, 1404 (2003).
- [11] A. Tracz, J. K. Jeszka, M. D. Watson, W. Pisula, K. Muellen, and T. Pakula, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1682 (2003).
- [12] W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, and K. Muellen, *Adv. Mater.*, **17**, 684 (2005).
- [13] K. C. Dickey, J. E. Anthony, and Y. Loo, *Adv. Mater.*, **18**, 1721 (2006).
- [14] T. D. Anthopoulos, F. B. Kooistra, H. J. Wondergem, D. Kronholm, J. C. Hummelen, and D. M. de Leeuw, *Adv. Mater.*, **18**, 1679 (2006).
- [15] C. Liu and A. J. Bard, *Chem. Mater.*, **12**, 2353 (2000).
- [16] T. Ohe, M. Kuribayashi, R. Yasuda, A. Tsuboi, K. Nomoto, K. Satori, M. Itabashi, and J. Kasahara, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 053303 (2008).
- [17] T. Ohe, M. Kuribayashi, A. Tsuboi, K. Satori, M. Itabashi, and K. Nomoto, *Appl. Phys. Express*, **2**, 121502 (2009).
- [18] L. D. Landau and V. G. Levich, *Acta Physicochim. URSS*, **17**, 42 (1942).
- [19] B. Park and M. Y. Han, *Opt. Express*, **17**, 13830 (2009).
- [20] B. Park and M. Y. Han, *Opt. Express*, **17**, 21362 (2009).