

유기트랜지스터 내부 편재화 준위간 커플링에 의한 계면 전하이동의 비선형적 가속화 현상의 이해

한송연* · 김수진* · 최현호[†]

경상국립대학교 나노신소재융합공학과

*본 논문의 공동 주저자

(2021년 12월 04일 접수, 2021년 12월 11일 수정, 2021년 12월 13일 채택)

Understanding Interfacial Charge Transfer Nonlinearly Boosted by Localized States Coupling in Organic Transistors

Songyeon Han*, Soojin Kim*, Hyun Ho Choi[†]

* These authors contributed equally

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University,
Jinju 52828, Republic of Korea

(Received December 04, 2021; Revised December 11, 2021; Accepted December 13, 2021)

요약: 유기반도체와 게이트 절연체 간 계면전하이동을 이해하는 것은 고성능 유기메모리, 고안정성 유기전계효과 트랜지스터 (이하 유기트랜지스터) 개발에 기여할 수 있다. 본 연구에서는 계면 간 전하이동의 특이거동, 즉 홀전하가 유기반도체에서 고분자절연체로 이동되어 편재화되는 것이 편재화 준위간의 커플링에 의해 비선형적으로 가속화될 수 있음을 최초로 밝혀내었다. 이의 규명을 위해 rubrene 단결정과 Mylar 절연체를 기반으로 한 유기트랜지스터를 vacuum lamination 공정으로 제작하여 반도체-절연체 계면의 반복적인 전사와 박리에도 안정적인 소자를 개발하였다. Rubrene 단결정과 Mylar film의 표면을 각각 광유도 산소 확산법과 UV-오존 처리를 통해 결함을 생성시켰다. 그 결과, 계면 간 전하이동과 이에 의한 바이어스 스트레스 효과가 rubrene과 Mylar가 가진 편재화 준위 간 커플링에 의해 비선형적으로 급격하게 가속화되었음을 관측하였다. 특히, rubrene 단결정에 있는 적은 밀도의 편재화 준위가 계면 간 전하이동을 촉진하는데 가교역할을 함을 밝혀내었다.

Abstract: Understanding charge transfer across the interface between organic semiconductor and gate insulator gives insight into the development of high-performance organic memory as well as highly stable organic field-effect transistors (OFETs). In this work, we firstly unveil a novel interfacial charge transfer mechanism, in which hole transfer from organic semiconductor to polymer insulator was nonlinearly boosted by localized states coupling. For this, OFETs based on rubrene single crystal semiconductor and Mylar gate insulator were fabricated via vacuum lamination, which allows stable repetition of lamination and delamination between semiconductor and gate insulator. The surfaces of rubrene single crystal and Mylar film were selectively degraded by photo-induced oxygen diffusion and UV-ozone treatment, respectively. Consequently, we found that the interfacial charge transfer and resultant bias-stress effect were nonlinearly boosted by coupling between localized states in rubrene and Mylar. In particular, the small number of localized states in rubrene single crystal provided fluent pathway for interfacial charge transport.

Keywords: Organic transistors, Charge transfer, Bias-stress, Interface

[†] Corresponding author: Hyun Ho Choi (hh.choi@gnu.ac.kr)

1. Introduction

유기 전계효과 트랜지스터(Organic Field-Effect Transistor, 이하 유기트랜지스터)는 유기전자소자 중 하나으로써 웨어러블 디바이스의 핵심 부품으로 많은 주목을 받아왔다[1,2]. 무기트랜지스터와 달리 용액 공정이 가능하고 저렴한 공정으로 대면적 소자 제작이 가능하고, 분자구조 설계에 기반한 센서소자로의 응용가능성도 가지고 있다[3,4].

유기트랜지스터의 상용화를 위해 지난 15년 간 연구 결과, 최근에는 전하이동도가 $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이상의 소자가 다수 보고되면서 다양한 분야에서의 상용화 가능성을 확보하였다[5,6]. 하지만 아쉽게도 소자의 낮은 안정성은 여전히 상용화의 걸림돌이 되고 있다. 특히, 소자를 장시간 구동하였을 시 문턱 전압(threshold voltage)의 이동, 채널층 전류 감소 등 전기적 성능 저하 현상이 발생하는데 이를 bias-stress 효과라 한다[7-9].

Bias-stress 효과를 극복하거나 원인을 규명하기 위해 다양한 연구가 수행되어 왔다[10-12]. Bias-stress 효과로 인한 소자의 전기적 성능 감소는 전하 트래핑과 관련지을 수 있는데, 특히 트랩된 전하의 위치에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. Street 연구팀은 고분자반도체 내부의 bipolaron 준위 생성을 제안하였고[13,14], Cho 연구팀과 Sirringhaus 연구팀은 분광학적 방법을 통해 이를 증명하였다[15,16]. 하지만, 유기반도체보다 절연체 계면으로의 전하 트래핑이 더욱 주도적으로 일어난다는 주장도 제기되었는데[17], Leeuw 연구팀은 lamination 공정, Kelvin probe force microscope를 이용하여 절연체 계면에 전하가 주로 트랩된다는 것을 실험적으로 증명하였다[18]. 계면 간 전하이동(interfacial charge transfer)에 의한 절연체 계면으로의 트래핑 현상은 빛 조사에서 더욱 촉진될 수 있다는 것이 Podzorov 연구팀에 의해 제안되었다[19,20].

계면 간 전하이동에 의한 전하 트래핑 현상의 이해와 그 메커니즘을 규명하는 것은 그 계면이 트랜지스터 소자 내부에 숨어있어 분석에 난이도가 있다. 또한, 유기반도체에 비정질, 결정립계와 같은 구조적 결함이 존재할 경우, 전하 트래핑을 분리해서 해석하는데 어려움이 있다.

유기반도체 단결정과 이를 이용한 트랜지스터는 반도체의 구조적 결함이 배제되어 있어 전하이동 메커니즘을 분석하는데 최적의 모델시스템 중 하나이다. 본 연구에서는 유기반도체 단결정: 고분자절연체 기반 트랜지스터를 이용하여 bias-stress에 의한 계면 간 전하이동을 이해하고자 하였다[21]. 특히, vacuum lamination 공정을 이용해 단결정 소재는 그대로 유지한 채 절연체에 변화를 주어 계면에서 일어나는 현상을 신뢰도

높게 분석하고자 하였다[22]. 그 결과, 유기반도체와 고분자절연체에 존재하는 편재화 준위간 상호작용에 의해 계면 간 전하이동에 특이 거동을 보고하고 그 메커니즘을 최초로 규명하였다.

2. Experimental

2.1. Materials

본 연구에서는 단결정 유기반도체 재료로 rubrene (Sigma-Aldrich: 99%, sublimated grade)을 이용하였다. Rubrene 단결정(width = 0.1~0.3 mm, length = 1~5 mm) 성장을 위해 물리기상이동법(physical vapor transport, PVT)을 이용하였다[23,24]. 특히, 고전하이동도 트랜지스터 제작을 위해 rubrene 단결정의 *ab*-facet (100)이 전하이동 표면으로 이용되었다[25]. 소스-드레인 전극 재료로 수용액 기반의 graphite paste를 사용하였다. 게이트 절연층으로 Mylar film (3.6 μm of thickness, 3.26 of dielectric constant)을 이용하였다[22].

2.2. Device fabrication

Rubrene 단결정의 경우, pristine 샘플(Rb)의 소자 특성을 평가하고, 이후 산소 조건 하에서 가시광선을 조사하였다(Rb-ox). 산소 분위기에서 가시광선 노출에 의해 rubrene 단결정은 내부로의 산소 확산을 촉진시켜 물리적 산화상태를 만들어내고, 이를 통해 전하이동도 및 광전류 변화를 일으킨다[26,27]. Mylar film의 경우 pristine 샘플(Myl)의 소자 특성을 평가하고, 이후 표면

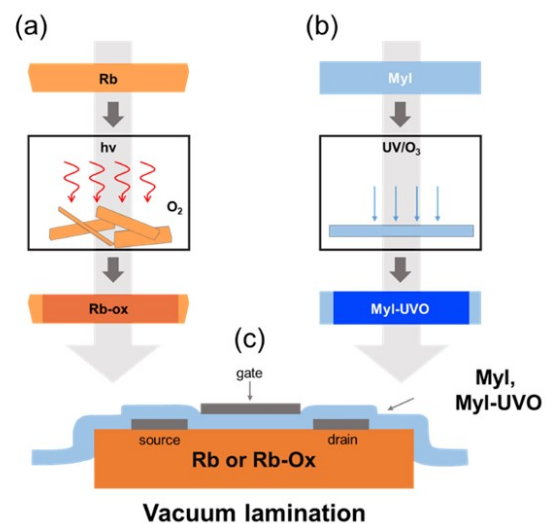


Figure 1. Preparation of (a) oxidized rubrene single crystal (Rb-ox) and (b) UV/O₃-treated Mylar film (Myl-UVO1, Myl-UVO2). (c) Schematic illustration of OFET fabrication via vacuum lamination.

에 UV/O₃ 조사를 통해 표면 성질을 개질하였다(MyI-UVO). UV/O₃ 노출 시간을 30분 간 노출한 샘플(MyI-UVO1)과 2시간 노출한 샘플(MyI-UVO2)을 준비하였다. Vacuum lamination을 이용한 유기트랜지스터 제작은 Podzorov 그룹이 제시한 방법을 이용하였다[22]. Rubrene 단결정 위에 Mylar film을 두고 진공을 당겨 압착시킨 후 Ag paste 게이트 전극을 올려 top-contact, top-gate 소자를 완성하였다(Fig. 1).

2.3. Electrical measurements

본 유기트랜지스터 소자의 전기적 특성 측정을 위해 Keithley 2400, 6514를 이용하였다. 모든 전기 특성 평가는 저진공(~1 Torr) 환경 하에서 수행되었다.

3. Results and Discussion

3.1. Mechanical stability of Rb/MyI interface under vacuum lamination process

Fig. 2(a)는 Rb의 전도성 표면인 *ab*-facet에서 *b* 방향으로의 전류-전압 그래프이다. Mylar 게이트 절연체와 게이트 전극은 이용되지 않았다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 전류-전압 커브는 높은 직선성을 가지고 있었으며, 히스테리시스(hysteresis)가 관찰되지 않았다. 이는 graphite 소스-드레인 전극과 Rb 반도체층 사이에 전하 주입이 원활하고 접촉 저항이 낮은 Ohmic 접촉임을 뜻한다[28,29].

Rb 반도체 층의 전기전도도를 빛 조사 전/후 측정하였다. Rubrene 단결정의 결함이 매우 적을 경우, 빛 조사 하에서 대부분의 광전류는 결정 표면에서 형성되는 것으로 알려져 있다[30-33]. 따라서 전기전도도는 아래

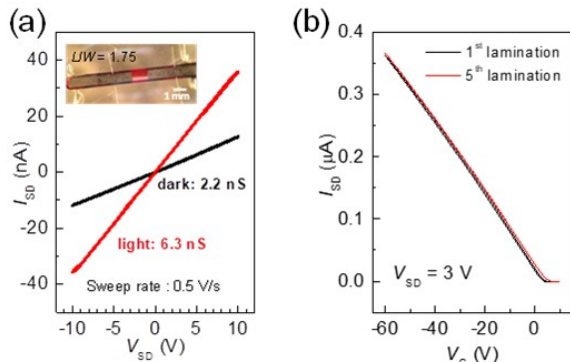


Figure 2. (a) I_{SD} - V_{SD} characteristics of *ab*-facet of rubrene single crystal in the dark and under illumination (sweep rate = 0.5 V/s). Inset: Photograph of the device (Channel length/width, $L/W = 1.75$). (b) Transfer curves of the Rb OFET measured at 1st and 5th vacuum lamination.

수식을 통한 sheet conductivity (σ_{2D})를 구하였다:

$$\sigma_{2D} \equiv \frac{L}{W} \frac{\partial I_{SD}}{\partial V_{SD}}$$

I_{SD} , V_{SD} 는 각각 소스-드레인 전류와 전압이다. 어두운 환경에서 $\sigma_{2D} = 2.2$ nS임에 반해 일반 형광등 조명의 빛 조사 시, $\sigma_{2D} = 6.3$ nS으로 약 3배 가량 증가하였다. 해당 값의 기존 연구결과와 비교를 통해 단결정 표면의 결함 준위 밀도(density of trap states)는 매우 적은 것으로 판단하여, 본 연구 수행에 적합한 단결정 소재로 판단하였다.

Vacuum lamination 공정을 통해 제작된 단결정 유기트랜지스터의 게이트 전압(V_G)에 따른 I_{SD} (transfer curve)을 측정하였다(Fig. 2b). 본 측정조건에서 $I_{SD} - V_G$ 는 다음 관계를 가진다:

$$I_{SD} = \frac{W}{L} C_i \mu_{FET} \left[(V_G - V_{th}) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right]$$

여기서 W/L 은 반도체 층의 width/length이며, C_i , μ_{FET} , V_{th} 는 각각 capacitance, field-effect mobility, threshold voltage이다. 그래프에서 확인할 수 있듯이, transfer curve는 높은 선형성을 가지고 있어, field-effect mobility가 V_G 에 상관없이 일정하고($\mu_{FET} = 3$ cm²V⁻¹s⁻¹), 이론에 가까운 형태임을 알 수 있었다[34]. 이는 소자에 존재할 수 있는 전하의 생성과 이동을 방해하는 트랩 준위가 매우 적음을 의미한다[34].

Rb 표면으로의 Mylar film의 반복적인 접촉-박리가 Rb 표면구조에 미치는 영향을 분석하기 위해 vacuum lamination을 반복적으로 수행하면서 transfer curve를 측정하였다(Fig. 2(b)). 첫번째 vacuum lamination에서 측정된 소자 성능은 하루 뒤 다섯번째 vacuum lamination에서 측정된 결과와 동일하게 나타났다. 따라서 OFET 소자에서 전하이동을 담당하는 Rb 표면은 반복적인 vacuum lamination에도 표면구조를 안정적으로 유지함을 확인할 수 있었다.

3.2. Transfer characteristics and bias-stress effect

Rb:MyI기반 OFET의 전기적 특성이 Fig. 3에 나타나 있다. Fig. 3(a)의 transfer curve에서 확인할 수 있듯이 전도성 채널이 전면적으로 형성되기 시작하는 시점의 V_G 인 threshold voltage (V_{th})는 0 V 근처에서 관측된다. bias-stress 인가하기 전 μ_{FET} 은 V_G , V_{SD} 에 상관없이 거의 일정하다(Fig. 3(b)). Fig. 3(c)는 bias-stress 전후 transfer curve로, 두 번의 측정결과가 동일하게 나오는 것은 소자에 bias-stress 효과가 없음을 의미한다. 이는 bias-stress

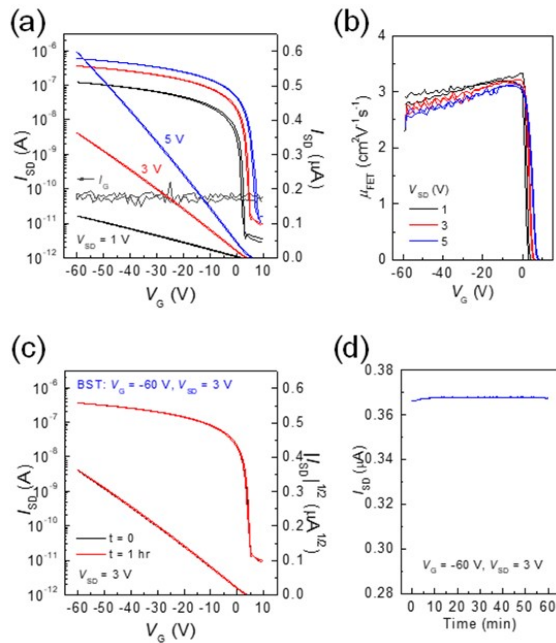


Figure 3. Electrical characteristics of OFET based on pristine rubrene single crystal and pristine Mylar film (Rb:Myl). (a) Transfer curves and (b) field-effect mobility (μ_{FET}) as a function of gate voltage (V_G) before bias-stress. (c) Transfer curves before and after bias-stress experiment (black: before bias-stress; red: after bias-stress at $V_G = -60$ V and $V_{SD} = 3$ V for 1 hr). (d) Time-dependent I_{SD} under constant bias-stress ($V_G = -60$ V, $V_{SD} = 3$ V).

시간에 따른 I_{SD} 측정에서도 확인되는데, I_{SD} 감소가 거의 관찰되지 않았다(Fig. 3(d)). 이러한 Rb-Myl OFET의 bias-stress에 대한 높은 안정성은 계면에 트랩 준위가 매우 적음을 의미한다.

Fig. 4는 Rb:Myl-UVO1 OFET의 전기적 특성이다. Rb 단결정은 그대로 같은 샘플을 유지한 채 Mylar film의 표면이 개질된 Myl-UVO1를 게이트 절연층으로 사용하였다. Rb 단결정의 표면과 접합하게 되는 Mylar film 표면을 UV/ O_3 처리가 일어날 경우, 고분자 사슬의 파괴와 극성 화학기 생성이 일어난다[35]. 이러한 화학 작용기는 전하이동을 방해할 수 있는 편재화 준위(localized state, 또는 트랩 준위)로 작용할 가능성이 있다[36]. Figs. 4(a), 4(b)에서 확인할 수 있듯이 μ_{FET} , V_{th} 는 Rb:Myl OFET과 동일하게 나타났다. 하지만, bias-stress 인가 시 소자가 나타내는 특성변화는 Rb:Myl-UVO1 OFET과 Rb:Myl OFET가 서로 달랐다. Fig. 4(c)에서 확인할 수 있듯이 gate bias 인가 후 소자는 μ_{FET} 은 일정하게 유지한 채 V_{th} 가 음의 방향으로 이동하여 bias-stress 효과를 확인할 수 있었다($\Delta V_{th} = -9$ V). 일관적인 결과로, 시간에 따른 I_{SD} 는 약 0.35에서 0.30 μ A로 약 15% 감소가 일

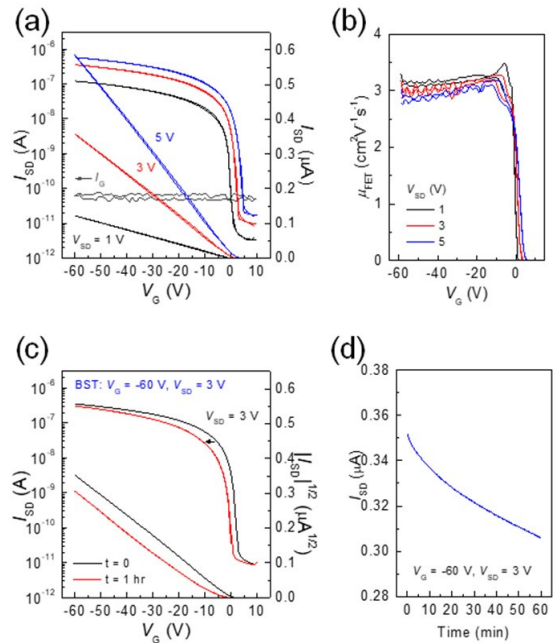


Figure 4. Electrical characteristics of OFET based on pristine rubrene single crystal and weakly UV/ O_3 -treated Mylar film (Rb:Myl-UVO1). (a) Transfer curves and (b) field-effect mobility (μ_{FET}) as a function of gate voltage (V_G) before bias-stress. (c) Transfer curves before and after bias-stress experiment (black: before bias-stress; red: after bias-stress at $V_G = -60$ V and $V_{SD} = 3$ V for 1 hr). (d) Time-dependent I_{SD} under constant bias-stress ($V_G = -60$ V, $V_{SD} = 3$ V).

어났다.

Mylar 표면 UV/ O_3 처리에 의한 bias-stress 효과는 UV/ O_3 처리 시간이 증가된 Rb:Myl-UVO2 OFET 소자에서 더욱 증대되었다(Fig. 5). Figs. 5(a), 5(b)에서 확인할 수 있듯이, bias-stress 인가 전 μ_{FET} 이 Rb:Myl-UVO1 OFET의 그것에 비해 약 5~10% 감소하였다. 소자 안정성은 더욱 극명하게 감소하였는데, Fig. 5(c)에서 확인할 수 있듯이 bias-stress 전후 높은 V_{th} 이동이 관찰되었다($\Delta V_{th} = -22$ V). 시간에 따른 I_{SD} 도 약 25%의 감소로 상대적으로 높은 bias-stress 효과가 일어나고 있음이 관찰되었다(Fig. 5(d)).

Figs. 4, 5 실험결과, Mylar 절연체 표면에 화학적 결합이 발생할 경우, OFET 소자 전기적 특성 변화에 기여하였다. 특히, 소자의 전하이동도와 hysteresis보다는 bias-stress 효과와 threshold voltage에 크게 기여하는데, Mylar film 표면에 화학적으로 개질된 부분이 제공하는 트랩 준위의 특성으로 판단된다. Gershenson 연구팀의 보고에 따르면, Mylar film 표면에 생성된 트랩 준위는 그 에너지 깊이가 열적 에너지 $k_B T$ 보다 깊은 deep trap 이 주를 이룬 것으로 판단된다[37]. 흥미로운 점은 Rb

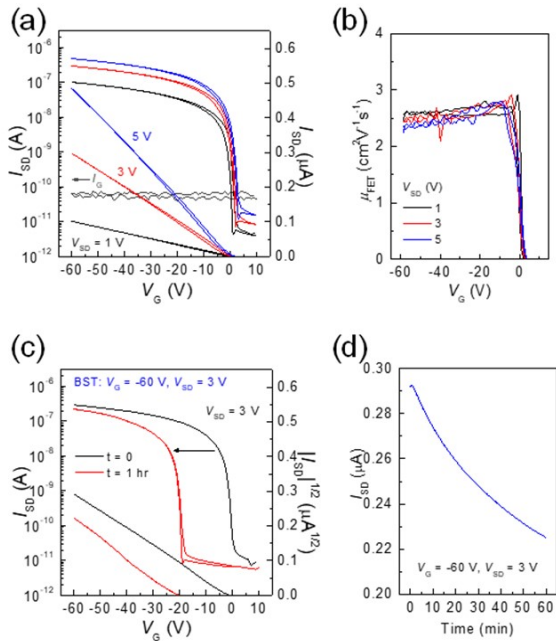


Figure 5. Electrical characteristics of OFET based on oxidized rubrene single crystal and pristine Mylar film (Rb-ox:Myl). (a) Transfer curves and (b) field-effect mobility (μ_{FET}) as a function of gate voltage (V_G) before bias-stress. (c) Transfer curves before and after bias-stress experiment (black: before bias-stress; red: after bias-stress at $V_G = -60$ V and $V_{SD} = 3$ V for 1 hr). (d) Time-dependent I_{SD} under constant bias-stress ($V_G = -60$ V, $V_{SD} = 3$ V).

반도체에서 생성된 전하가 절연층으로의 계면 간 전하이동(interfacial charge transfer)이 나타나고 있는 점이다. 이는 Leeuw 연구팀이 보고한 bias-stress에 의해 트랩된 전하들 대부분이 절연층에 존재한다는 내용과 일치한다[18,38].

Fig. 6은 Rb-ox:Myl OFET의 전기적 특성이다. Figs. 4, 5 실험과 달리 Rb에 산소 투과를 촉진시켜 물리적으로 산화된 Rb-ox 표면층을 전도성 표면으로 이용하였다[33]. Figs. 6(a), 6(b)에서 확인할 수 있듯이 $\mu_{FET} = 2.0 \sim 2.3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 으로, Figs. 4, 5에서 Mylar를 표면 처리한 소자에 비해 rubrene 단결정을 처리했을 때 더 효과적으로 전하이동도가 감소하였다. 흥미로운 점은 rubrene 표면의 산화처리가 소자 전하이동도에 영향을 미친 만큼, bias-stress stability에 크게 영향을 주지 않았다는 점이다. Figs. 6(c), 6(d) 보는 바와 같이 bias-stress 전후 그래프의 이동이 많이 생기지 않았고, 시간에 따라 I_{SD} 값이 약 0.26에서 0.24 μA 로 Figs. 4, 5에 비해 매우 적게 감소하였다. 이는 rubrene 단결정의 표면 처리에 의해 생기는 전하 트랩이 전하이동도는 떨어뜨리나 bias-stress에 의한 트랩에는 많은 영향을 끼치지 않는다고 할 수 있

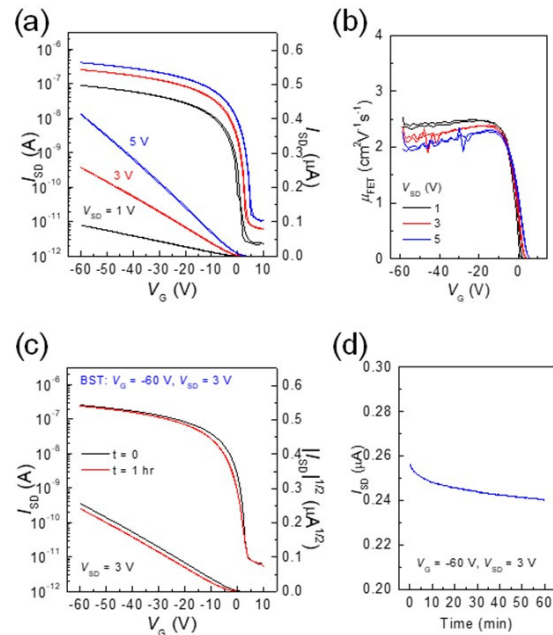


Figure 6. Electrical characteristics of OFET based on oxidized rubrene single crystal and pristine Mylar film (Rb-ox:Myl). (a) Transfer curves and (b) field-effect mobility (μ_{FET}) as a function of gate voltage (V_G) before bias-stress. (c) Transfer curves before and after bias-stress experiment (black: before bias-stress; red: after bias-stress at $V_G = -60$ V and $V_{SD} = 3$ V for 1 hr). (d) Time-dependent I_{SD} under constant bias-stress ($V_G = -60$ V, $V_{SD} = 3$ V).

다. 따라서 rubrene 단결정 표면에서 물리적 산화층이 제공하는 트랩은 그 에너지 깊이가 $k_B T$ 보다 얇은 shallow trap이 주를 이루고 그 밀도 또한 낮은 것으로 판단된다[37].

앞선 실험결과에서 유기반도체와 고분자절연체 각각 트랩 준위를 생성할 시, bias-stress 효과가 생성됨을 확인하였다. 만약, 각 소재층이 가지고 있는 트랩 준위가 독립적인 매커니즘으로 전하 포집을 수행하고 있다면, 유기반도체, 고분자절연체 모두에 트랩 준위가 생성되었을 때, bias-stress 효과 거동은 쉽게 예상이 가능하다[39]. 예를 들어, Rb:Myl-UVO1 OFET과 Rb-ox:Myl OFET이 bias-stress에 의해 각각 15%, 8% I_{SD} 감소를 나타내었으므로, Rb-ox:Myl-UVO1 OFET의 bias-stress에 의한 I_{SD} 감소는 22%를 예상할 수 있다. 마찬가지로 Rb-ox:Myl-UVO2 OFET의 bias-stress에 의한 I_{SD} 감소는 31%를 예상할 수 있다[39]. Figs. 7, 8은 각각 Rb-ox:Myl-UVO1, Rb-ox:Myl-UVO2 OFET의 전기적 특성 실험결과이다. 흥미롭게도 소자의 전하이동도 $\mu_{FET} = 2.0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 로 Rb-ox기반 OFET에서는 모두 동일하게 나타났지만(Figs. 7(b), 8(b)), bias-stress 결과는 본 연구팀의

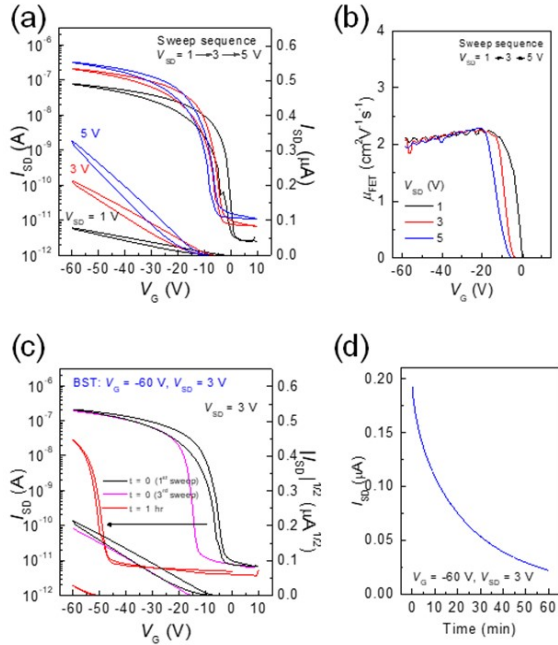


Figure 7. Electrical characteristics of OFET based on oxidized rubrene single crystal and weakly UV/O₃-treated Mylar film (Rb-ox:Myl-UVO1). (a) Transfer curves and (b) field-effect mobility (μ_{FET}) as a function of gate voltage (V_G) before bias-stress. (c) Transfer curves before and after bias-stress experiment (black: before bias-stress; red: after bias-stress at $V_G = -60$ V and $V_{SD} = 3$ V for 1 hr). (d) Time-dependent I_{SD} under constant bias-stress ($V_G = -60$ V, $V_{SD} = 3$ V).

초기 예상과 다르게 나타났다. Rb-ox:Myl-UVO1 OFET의 경우, V_{th} 이동이 -45 V로 매우 높았고, I_{SD} 또한 90% 가까이 감소하였다(Figs. 7(c), 7(d)). Rb-ox:Myl-UVO2 OFET도 유사하게 큰 V_{th} 이동과 I_{SD} 감소율을 나타내었으나, I_{SD} 감소 속도가 상대적으로 빨랐다. 따라서 60분 이내에 bias-stress 효과가 포화에 이른 것으로 판단된다. 따라서 Rb-ox와 Mylar-UVO가 결합된 OFET 소자는 본 연구팀의 초기 예상과 다르게 각각 소재층의 bias-stress 효과가 시너지 작용을 일으키는 것으로 판단된다. 시너지 작용에 의한 bias-stress 효과의 심각한 축진은 transfer curve 결과에서도 나타나는데, V_G sweep에서 일어나는 bias-stress 효과로 인해 순차적인 transfer curve 측정에서 V_{th} 이동이 발생하고, 높은 hysteresis가 관찰되었다(Figs. 7(a), 8(a)).

3.3. Mechanism of the boosted interfacial charge transfer

Fig. 9은 Figs. 3~8의 bias-stress 실험결과를 정리한 그래프이다. Fig. 9(a)는 모든 소자들의 시간에 따른 I_{SD} 변화를 초기값($I_{SD}(0)$)으로 나누어준 그래프이다. 일반적으로 bias-stress에 의한 $I_{SD}(t)$ 는 다음 관계식을 따른

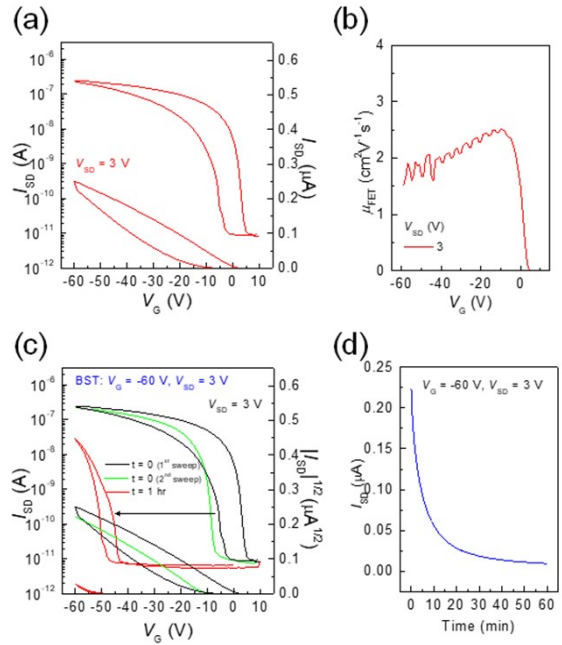


Figure 8. Electrical characteristics of OFET based on oxidized rubrene single crystal and strongly UV/O₃-treated Mylar film (Rb-ox:Myl-UVO2). (a) Transfer curves and (b) field-effect mobility (μ_{FET}) as a function of gate voltage (V_G) before bias-stress. (c) Transfer curves before and after bias-stress experiment (black: before bias-stress; red: after bias-stress at $V_G = -60$ V and $V_{SD} = 3$ V for 1 hr). (d) Time-dependent I_{SD} under constant bias-stress ($V_G = -60$ V, $V_{SD} = 3$ V).

다[40].

$$I_{SD}(t) = I_{SD}(0) \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right]$$

여기서 τ , β 는 각각 characteristic time, dispersion parameter에 해당한다. 일반적으로 τ 가 낮을 경우, $I_{SD}(t)$ 는 시간에 따라 지속적으로 감소하며, 트랩 밀도가 높거나 전하가 트랩되기 위한 활성화 에너지가 낮음을 의미한다. β 가 낮을 경우, $I_{SD}(t)$ 는 초기에 빨리 감소하며, 전하가 트랩되기 위한 활성화 에너지가 다양하게 분포되어 있음을 의미한다. Fig. 9의 $I_{SD}(t)/I_{SD}(0)$ 변화 경향에 따라 문턱전압 (V_{th})의 이동이 확인되었다(Table 1). 각 소자의 실험결과를 분석하여 추출된 τ , β 가 Fig. 9(b), Table 1에 나타나있다. 실험결과에서 알 수 있듯이 유기반도체와 고분자절연체 모두에 트랩이 존재하는 Rb-ox:Myl-UVO OFET은 가장 낮은 τ 을 나타내었다. 흥미로운 점은 Rb:Myl-UVO 샘플과 Rb-ox:Myl 샘플의 τ , β 차이이다. Rb-ox:Myl 샘플은 상대적으로 β 가 낮고, τ 가 높다. 이는 전하가 쉽게 트랩이 될 수 있는 낮은 활성

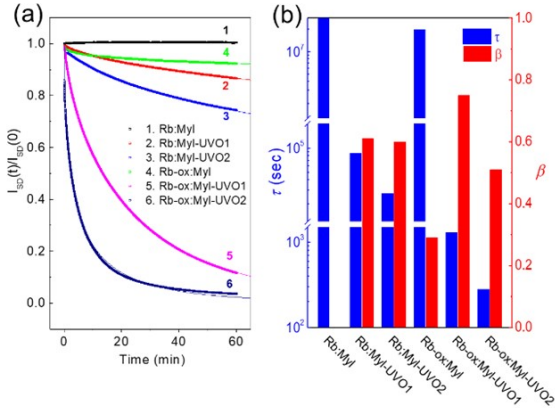


Figure 9. (1. Rb:Myl, 2. Rb:Myl-UVO1, 3. Rb:Myl-UVO2, 4. Rb-ox:Myl, 5. Rb-ox:Myl-UVO1, 6. Rb-ox:Myl-UVO2) (a) Normalized time-dependent I_{SD} decay under constant bias-stress ($V_G = -60$ V, $V_{SD} = 3$ V) under vacuum ($\sim 10^{-1}$ Torr). Open circles: experimental results. Solid lines: the stretched exponential function $I_{SD}(t) = I_{SD}(0)\exp[-(t/\tau)^\beta]$, fitted to the experimental results. (b) Plots of τ (left) and β (right) for variable devices.

Table 1. Summary of characteristic time (τ), dispersion parameter (β), threshold voltage shift (ΔV_{th} in forward sweep), and field-effect mobilities (μ_{FET}) of all devices

Device		τ (sec)	β	ΔV_{th}	μ_{FET} ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
OSC	PGD				
Rb	Myl	∞	-	0	2.8
Rb	Myl-UVO1	8.6×10^4	0.60	7.94	3.0
Rb	Myl-UVO2	2.7×10^4	0.64	18.74	2.5
Rb-ox	Myl	2.0×10^7	0.29	3.18	2.2
Rb-ox	Myl-UVO1	1.3×10^3	0.75	44.48	2.1
Rb-ox	Myl-UVO2	2.8×10^2	0.51	54.02	2.0

화 에너지 준위를 가지고 있지만, 트랩 준위의 밀도가 적어 트랩이 지속적으로 진행되는 데 한계가 있음을 의미한다. Rb:Myl-UVO 샘플의 경우, 전하가 트랩되기 위해선 활성화 에너지 극복이 필요하지만, 트랩 준위 밀도는 충분하여 지속적으로 전하를 트랩시킬 수 있다.

이러한 Rb-ox, Myl-UVO 층에 형성되어 있는 트랩 준위의 다른 특성은 Rb-ox:Myl-UVO OFET에서 일어나는 bias-stress 시너지 효과를 해석할 수 있게 한다. Fig. 10은 각 소자에서 일어나는 전하 트래핑 메커니즘을 설명하는 band diagram이다. 일반적으로 bias-stress 효과는 gate bias에 의해 HOMO 준위에 밀집된 홀 전자들이 유기반도체 또는 고분자절연체에 존재하는 편재화 준위 (localized deep trap state)로의 전하이동을 의미한다.

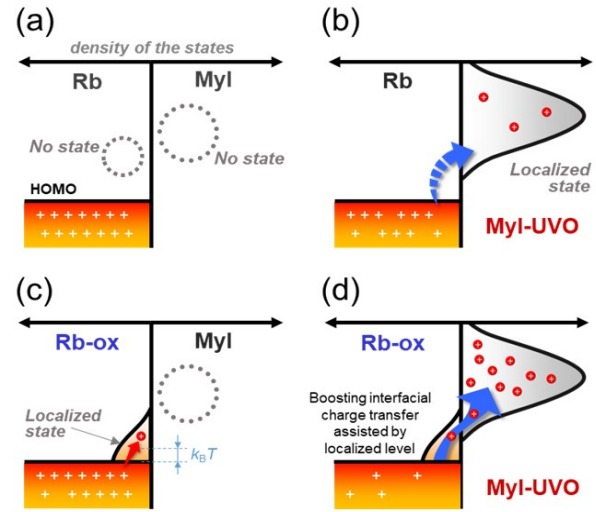


Figure 10. Mechanisms of bias-stress effects attributing to the charge transfer into the localized states for variable OFETs based on (a) Rb:Myl, (b) Rb:Myl-UVO, (c) Rb-ox:Myl, and (d) Rb-ox:Myl-UVO.

Rb:Myl 소자의 경우, 편재화 준위가 존재하지 않아 전하 트래핑이 발생하지 않는다(Fig. 10(a)). Rb:Myl-UVO 소자의 경우, Myl-UVO쪽 계면에 충분한 밀도의 편재화 준위를 가지고 있지만, Rb HOMO 준위에 있는 홀전하의 에너지와 에너지 준위가 맞지 않아 계면으로의 전하이동(interfacial charge transfer)에 활성화 에너지를 요구한다(Fig. 10(b)). Rb-ox:Myl 소자의 경우, Rb-ox에 존재하는 편재화 준위가 shallow trap 근처에 존재하기 때문에 전하의 트래핑은 매우 빠르게 일어나지만 밀도가 충분하지 않아 전하 트래핑에 한계가 발생한다(Fig. 10(c)). 이에 반해 Rb-ox:Myl-UVO 소자의 경우, Rb-ox에 존재하는 편재화 준위가 Rb HOMO 준위에 있는 전하가 Myl-UVO의 편재화 준위로 이동하는 가교 역할을 하여 Myl-UVO에 존재하는 높은 밀도의 편재화 준위에 전하가 트랩되는 속도가 촉진되어 높은 bias-stress 효과를 일으킨다(Fig. 10(d)).

4. Conclusion

본 연구에서는 대표적인 유기반도체인 rubrene single crystal과 고분자절연체인 Mylar film을 이용하여, OFET 소자에서 계면 간 전하이동(interfacial charge transfer) 현상을 분석하고, bias-stress 효과를 분석하였다. Vacuum lamination 공정을 이용하여, 소자 해석에 신뢰도를 높였으며, 단결정 반도체와 Ohmic 접촉의 전극을 사용하여 소자에 존재하는 트랩 준위를 최소화하였다. 본 연구에서는 최초로 bias-stress에 의한 고분자절연체로의

계면 간 전하이동이 유기반도체에 존재하는 편재화 준위에 의해 대폭 가속화될 수 있음을 증명하였다. 따라서, 유기반도체 및 고분자절연체에 존재하는 편재화 준위가 bias-stress에서 독립적으로 작동하는 것이 아니라 상호작용할 수 있음을 밝혀내었다. 본 연구는 유기트랜지스터의 구동안정성 이해뿐만 아니라 고분자절연체로의 전하이동을 이용한 메모리 소자 거동을 이해하는데 중요한 기초 자료 및 메커니즘이 된다고 판단된다.

Acknowledgements

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (2020R1C1C1012690, 2020R1A6A03038697).

References

- H. H. Choi, H. T. Yi, J. Tsurumi, J. J. Kim, A. L. Briseno, S. Watanabe, J. Takeya, K. Cho, V. Podzorov, *Advanced Science*, **7**, 1901824 (2020).
- Y. H. Lee, M. Jang, M. Y. Lee, O. Y. Kweon, J. H. Oh, *Chem*, **3**, 724 (2017).
- L. M. Nhari, R. M. El-Shishtawy, A. M. Asiri, *Dyes and Pigments*, **193**, 109465 (2021).
- J. Liu, Z. Qin, H. Gao, H. Dong, J. Zhu, W. Hu, *Advanced Functional Materials*, **29**, 1808453 (2019).
- H. H. Choi, Y. I. Rodionov, A. F. Paterson, J. Panidi, D. Saranin, N. Kharlamov, S. I. Didenko, T. D. Anthopoulos, K. Cho, V. Podzorov, *Advanced Functional Materials*, **28**, 1707105 (2018).
- C. Wang, X. Zhang, H. Dong, X. Chen, W. Hu, *Advanced Energy Materials*, **10**, 2000955 (2020).
- H. Sirringhaus, *Advanced Materials*, **21**, 3859 (2009).
- J. S. Park, W.-J. Maeng, H.-S. Kim, J.-S. Park, *Thin Solid Films*, **520**, 1679 (2012).
- S. Park, S. H. Kim, H. H. Choi, B. Kang, K. Cho, *Advanced Functional Materials*, **30**, 1904590 (2020).
- Y. Chen, V. Podzorov, *Advanced Materials*, **24**, 2679 (2012).
- H. H. Choi, W. H. Lee, K. Cho, *Advanced Functional Materials*, **22**, 4833 (2012).
- S. G. Lee, H. H. Choi, *Journal of Adhesion and Interface Korea*, **20**, 162 (2019).
- R. A. Street, A. Salleo, M. L. Chabiny, *Physical Review B*, **68**, 085316 (2003).
- A. Salleo, R. A. Street, *Physical Review B*, **70**, 235324 (2004).
- A. Y. B. Meneau, Y. Olivier, T. Backlund, M. James, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, H. Sirringhaus, *Advanced Functional Materials*, **26**, 2326 (2016).
- B. Kang, B. Moon, H. H. Choi, E. Song, K. Cho, *Advanced Electronic Materials*, **2**, 1500380 (2016).
- T. Miyadera, S. D. Wang, T. Minari, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, *Applied Physics Letters*, **93**, 033304 (2008).
- S. G. Mathijssen, M. J. Spijkman, A. M. Andringa, P. A. van Hal, I. McCulloch, M. Kemerink, R. A. Janssen, D. M. de Leeuw, *Advanced Materials*, **22**, 5105 (2010).
- H. H. Choi, H. Najafov, N. Kharlamov, D. V. Kuznetsov, S. I. Didenko, K. Cho, A. L. Briseno, V. Podzorov, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 34153 (2017).
- V. Podzorov, M. E. Gershenson, *Physical Review Letters*, **95**, 016602 (2005).
- V. Y. Butko, X. Chi, D. V. Lang, A. P. Ramirez, *Applied Physics Letters*, **83**, 4773 (2003).
- H. T. Yi, Y. Chen, K. Czelen, V. Podzorov, *Advanced Materials*, **23**, 5807 (2011).
- R. A. Laudise, C. Kloc, P. G. Simpkins, T. Siegrist, *Journal of Crystal Growth*, **187**, 449 (1998).
- A. R. Ullah, A. P. Micolich, J. W. Cochrane, A. R. Hamilton, in *Proc. SPIE* (2008).
- Y. Lee, K. L. Kim, H. S. Kang, B. Jeong, C. Park, I. Bae, S. J. Kang, Y. J. Park, C. Park, *Small*, **14**, 1704024 (2018).
- Y. Chen, B. Lee, D. Fu, V. Podzorov, *Advanced Materials*, **23**, 5370 (2011).
- H. Najafov, D. Mastrogiovanni, E. Garfunkel, L. C. Feldman, V. Podzorov, *Advanced Materials*, **23**, 981 (2011).
- J. Lee, H. Cho, H. C. Choi, *ACS Applied Electronic Materials*, **1**, 2174 (2019).
- Z. Liu, M. Kobayashi, B. C. Paul, Z. Bao, Y. Nishi, in *2009 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, **1**, (2009)
- P. Irkhin, H. Najafov, V. Podzorov, *Scientific Reports*, **5**, 15323 (2015).
- H. Najafov, B. Lyu, I. Biaggio, V. Podzorov, *Applied Physics Letters*, **96**, (2010).
- H. Najafov, I. Biaggio, V. Podzorov, M. F. Calhoun, M. E. Gershenson, *Physical Review Letters*, **96**, 056604 (2006).
- H. Najafov, B. Lyu, I. Biaggio, V. Podzorov, *Physical Review B*, **77**, (2008).
- H. H. Choi, K. Cho, C. D. Frisbie, H. Sirringhaus, V. Podzorov, *Nature Materials*, **17**, 2 (2018).
- C. Ton-That, D. O. H. Teare, P. A. Campbell, R. H. Bradley, *Surface Science*, **278**, 433 (1999).
- C. Ton-That, P. A. Campbell, R. H. Bradley, *Langmuir*, **16**, 5054 (2000).

37. V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers, M. E. Gershenson, *Physical Review Letters*, **93**, 086602 (2004).
38. F. Gholamrezaie, A.-M. Andringa, W. S. C. Roelofs, A. Neuhold, M. Kemerink, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, *Small*, **8**, 241 (2012).
39. H. H. Choi, M. S. Kang, M. Kim, H. Kim, J. H. Cho, K. Cho, *Advanced Functional Materials*, **23**, 690 (2013).
40. S. G. J. Mathijssen, M. Cölle, H. Gomes, E. C. P. Smits, B. de Boer, I. McCulloch, P. A. Bobbert, D. M. de Leeuw, *Advanced Materials*, **19**, 2785 (2007).