

유기트랜지스터용 p-type 유기반도체 개발

New p-type Organic Semiconducting Materials for Organic Transistor

강인남¹, 이지훈^{2,a}

(In-Nam Kang¹ and Ji-Hoon Lee^{2,a})

Abstract

We have synthesized a new p-type polymer, poly(9,9'-n-dioctylfluorene-alt-phenoxazine) (PFPO), via the palladium catalyzed coupling reaction. The number average molecular weight (M_n) of PFPO was found to be 23,000. PFPO dissolves in common organic solvents such as chloroform and toluene. The UV-visible absorption maximum of the PFPO thin film is clearly blue-shifted with respect to that of F8T2, poly-(9,9'-n-dioctylfluorene-alt-bithiophene). The introduction of the phenoxazine moiety into the polymer system results in better field-effect transistor (FET) performance than that of F8T2. A solution processed PFPO TFT device with a top contact geometry was found to exhibit a hole mobility of $2.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ and a low threshold voltage of -2 V with high on/off ratio ($\sim 10^4$).

Key Words : Organic transistor, Polymer semiconductor, Polyfluorene, Phenoxazine

1. 서 론

최근 10여 년간 반도체 성질을 갖는 유기 소재에 대한 연구와 이를 이용한 다양한 응용 연구들이 진행되어 왔다. 그 응용분야로는 유기EL 디스플레이, 유기 박막 트랜지스터, 태양 전지 등이 있다. 특히 유기 박막 트랜지스터 (Organic Thin Film Transistor)는 우수한 가공성, 유연성, 저가격 제조 등의 장점이 있어서 전자종이나 액정, 유기EL 등과 같은 디스플레이의 구동 스위치로 활발히 연구되고 있다[1,2]. 유기 박막 트랜지스터에 대한 연구는 1980년 이후부터 시작되었으나 최근 들어 본격적인 연구가 진행되고 있다. 1990년대 말에는 펜타센 (pentacene)을 반도체소재로 사용한 유기 트랜지스터의 이동도가 a-Si보다 우수하다는 결과가 보고되었다[3], 2001년에 필립스에서는 고분자

반도체를 사용한 유기 트랜지스터를 구동부로 이용하여 디스플레이를 제작하였다[4]. 펜타센물질의 경우 높은 이동도를 보이나 진공증착에 의해 박막을 형성하므로 공정비용 면에서 a-Si에 비해 큰 장점이 없다. 따라서 프린팅이나 스펀코팅 등과 같은 저 가격공정으로 박막을 형성할 수 있는 고분자소재에 대한 연구가 필요하다고 할 수 있다. 일반적으로 고분자 반도체는 무정형의 사슬구조로 구성되어 있어 낮은 전하 이동도를 나타낸다. 따라서 고분자내에 결정성을 부여하는 방향으로 주된 연구가 진행되고 있다. 폴리 (3-헥실사이오펜, P3HT)의 경우 고분자내에 구조적인 규칙성을 도입하여 고분자사슬의 결정성을 향상시켜서, $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 높은 전하 이동도를 얻었다[5]. 그러나 P3HT 고분자는 공기 중에서 쉽게 산화되어 $\sim 10^{-9} \text{ A}$ 수준의 높은 off상태의 전류를 나타내는 것이 보고되었다. 또 다른 방법으로는 고분자사슬에 액정성을 도입하여 결정성을 향상시키는 방법이다. 폴리 (플루오렌-바이사이오펜, F8T2)의 경우 $265 \text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 액정특성을 보이는 물질로 알려져 있다. 러빙된 폴리이미드 절연막위에 F8T2를 이용하여 박막을 형성한 후 $265 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 열처리하여, 열처리 전과 후의 트랜지스터 특성을 비교한 결과 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

1. 가톨릭대학교 화학과

2. 충주대학교 고분자공학과

(충북 충주시 이류면 검단리 123)

a. Corresponding Author : jihoonli@chungju.ac.kr

접수일자 : 2006. 4. 7

1차 심사 : 2006. 4. 19

심사완료 : 2006. 4. 24

에서 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 100배 향상된 특성이 얻어지는 것이 보고되었다[6]. 이와 같이 고분자반도체를 이용한 트랜지스터의 특성은 계속적으로 향상되고 있으며, 앞으로도 신 물질을 개발에 연구가 지속될 것으로 생각된다. 본 연구에서는 공기 중에서 안정하며 높은 전하 이동도를 갖는 펜옥사진(phenoxazine)이 함유된 새로운 p-type 고분자 유기반도체를 합성하였고, 이를 이용한 유기 트랜지스터의 특성을 연구하였다. 또한 비교실험으로 서론에서 언급한 F8T2를 동시에 합성하고, 이용한 유기트랜지스터를 제조하여 그 특성을 비교하였다.

2. 실험

2.1 유기반도체 합성

본 실험에서 사용된 펜옥사진이 함유된 고분자(PFPO)의 합성방법과 구조를 그림 1에 나타내었다. 고분자의 합성은 Pd 촉매를 이용하여 이미 보고된 방법으로 합성하였고[7], 합성된 고분자는 크로마토그래피방법으로 정제하여 사용하였다.

또한 합성된 고분자의 트랜지스터 성능을 비교하기 위하여 폴리(프루오펜-바이사이오펜, F8T2)을 보고된 방법으로 합성하고 정제하여 사용하였다[8](그림 2).

2.2 유기트랜지스터 제조

본 실험에서 제조된 유기 트랜지스터는 top-contact 구조를 이용하였고 자세한 것은 그림 3에

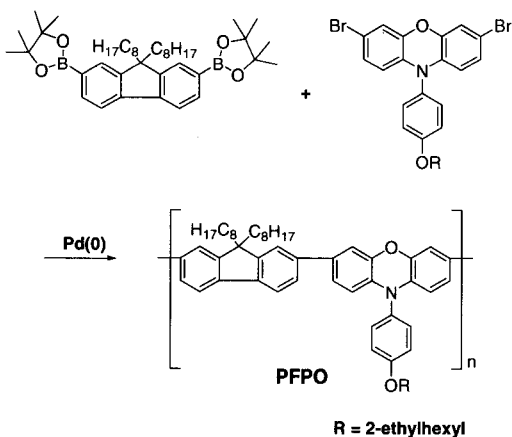


그림 1. 합성된 고분자의 구조.

Fig. 1. Chemical structure of the synthesized polymer.

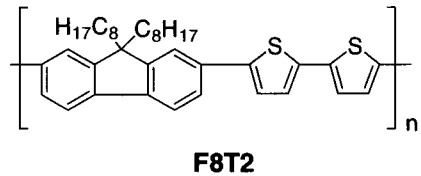


그림 2. F8T2 고분자의 구조.

Fig. 2. Chemical structure of F8T2 polymer.

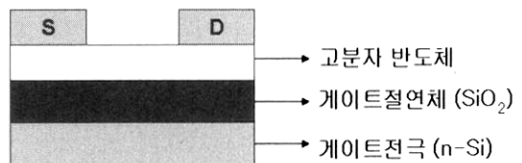


그림 3. 유기트랜지스터의 단위 소자 구조.

Fig. 3. Cell configuration of organic TFT.

나타내었다. 게이트 전극은 p-도핑된 실리콘 웨이퍼 (0.005-70 ohm.cm)를 사용하였고, 게이트 절연체로는 두께 200 nm의 SiO₂를 사용하였다. 고분자 용액의 제조는 톨루엔 용매를 사용하여 0.5 %의 고분자 용액을 제조하였다. 고분자 박막은 실리콘 웨이퍼 기판 위에 제조된 고분자용액을 스핀 코팅한 후 100 °C에서 1시간동안 건조하여 70 nm의 박막두께를 얻었다. 소스-드레인 전극은 금속 마스크를 이용하여 패터닝하였고, 금(Au)을 진공 증착하여 100 nm 두께로 제작하였다. 단위 트랜지스터의 채널길이(L)와 너비(W)는 각각 100 μm과 1 mm 로 제작하였다.

2.3 분석

합성된 단량체 및 고분자의 구조는 ¹H-NMR (300 MHz, Bruker사)로 분석하였으며, 이때 사용된 용매와 기준물질은 CDCl₃와 테트라메틸실란(TMS)을 이용하였다. 고분자의 상대적인 분자량 측정에는 폴리 스타이렌 기준물질을 이용하여 Waters(M590)사의 겔-투과 크로마토그래피 (GPC)를 이용하여 측정하였다. 합성된 고분자의 광학적인 특성은 Hitachi(U-3501)사의 자외선분광기를 이용하였으며, 합성된 고분자의 HOMO준위는 Riken-Keiki (AC-2)사의 광전자분광기를 이용하여 측정하였다. 제조된 유기 트랜지스터의 I-V특성은 Keithley 4200 semiconductor analyzer로 측정하였다.

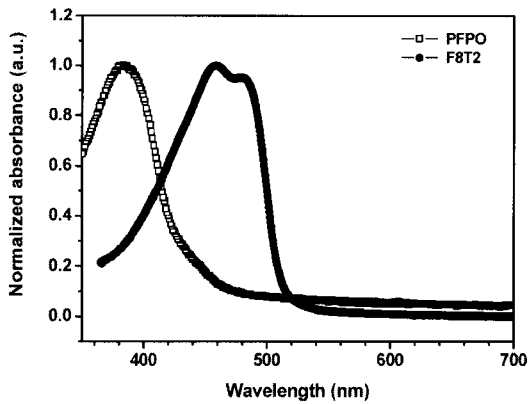


그림 4. PFPO 및 F8T2고분자의 자외선-가시광 분광스펙트럼.

Fig. 4. UV-visible spectra of the PFPO and F8T2 polymers.

3. 결과 및 고찰

합성된 고분자는 수 평균 분자량(M_n)이 23,000 이었고 질량 평균 분자량(M_w)이 45,000이었으며 분자량 분포(M_w/M_n)는 대략 2를 얻었다. 그림 4는 새로이 합성된 고분자인 PFPO와 F8T2의 자외선 분광스펙트럼이다. 펜옥사진이 함유된 PFPO 고분자의 경우 최대 흡수파장과 흡수시작점 (absorption onset)은 각각 385 nm와 430 nm로 얻어졌다. F8T2 고분자의 경우는 460 nm에서 최대흡수가 일어났고, 515 nm에서 흡수가 시작되었다. 위의 결과로부터 F8T2가 더 장파장에서 흡수가 일어남을 알 수 있고, 이결과로부터 F8T2고분자의 유효공액 길이가 더 긴 것을 알 수 있다.

PFPO 고분자를 반도체로 이용한 유기 트랜지스터의 전류-전압 (I - V)특성은 그림 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 PFPO와 F8T2 고분자 모두 전형적인 트랜지스터의 특성을 잘 나타내고 있다. 제조된 고분자 트랜지스터의 전달특성을 살펴보기 위하여 드레인전압(V_D)을 -20 V로 고정시키고, 게이트전압(V_G)을 10 V에서 -30 V로 변화시키면서 transfer curve를 얻었다(그림 6). PFPO의 경우 I - V 측정시 공기 중에서 안정하였으며 P3HT와는 달리 off상태의 전류가 $\sim 10^{-12}$ A로 매우 좋은 특성을 보였다. 비교 물질인 F8T2도 비교적 안정한 특성을 보였다. 역 바이어스에서 두 소자가 서로 다른 특성을 보이는데, 이것은 본 실험에서 사용된 게이트 전극은 pattern이 되지 않아 게이트 leakage

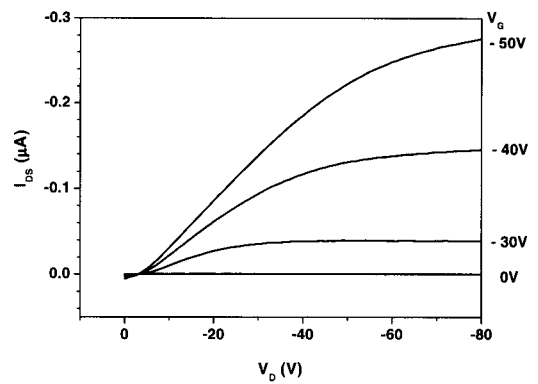


그림 5. PFPO 유기 트랜지스터의 I - V 특성.

Fig. 5. I - V characteristics of PFPO polymer transistor.

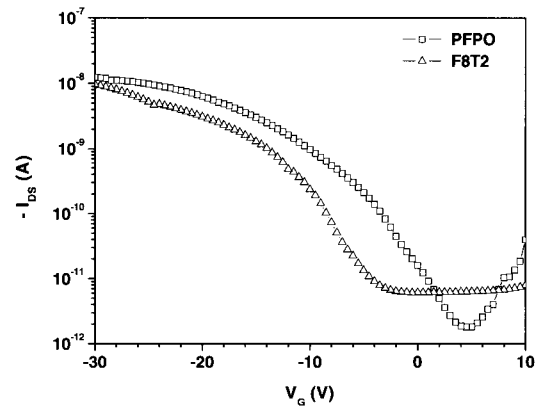


그림 6. PFPO와 F8T2고분자 유기 트랜지스터의 transfer curve.

Fig. 6. Transfer curves of PFPO and F8T2 polymer transistor.

에 기인한 것으로 예상된다. 또한 PFPO의 경우 F8T2보다 낮은 게이트 전압에서 채널이 활성화되는 특성을 보였다. 문턱전압(V_{th})은 $I_D^{1/2}$ 과 V_G 를 도시하여 얻었으며 그림 7에 나타내었다. PFPO와 F8T2의 문턱전압은 각각 -2 V와 -5 V로 PFPO 고분자가 더 낮은 문턱전압을 보였다.

전하이동도는 transfer curve의 기울기로부터 계산하였으며, V_G 에 대한 전하이동도 변화를 도시하면 그림 8과 같다. 포화영역에서 계산된 PFPO와 F8T2의 전하이동도는 각각 2.7×10^{-4} 과 2.0×10^{-4} cm^2/Vs 로 얻어졌으며, PFPO 고분자 반도체가 약

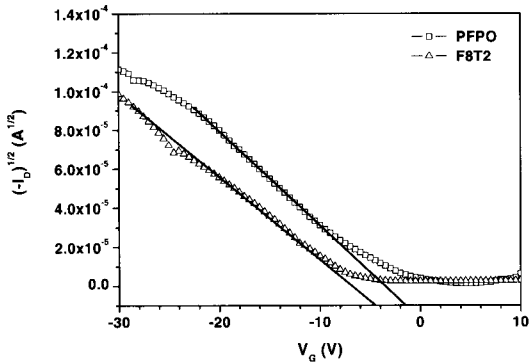


그림 7. PFPO와 F8T2고분자 유기 트랜지스터의 $I_D^{1/2}$ 에 대한 V_G 그래프.

Fig. 7. $I_D^{1/2}$ vs. V_G characteristics of PFPO and F8T2 polymer transistor.

간 더 우수한 특성을 보였다. 특히 -5 V이하의 낮은 V_G 에서 PFPO의 이동도 특성이 매우 우수함을 알 수 있었다. PFPO와 F8T2 트랜지스터의 점별비는 각각 10^4 과 10^3 으로 PFPO 고분자가 보다 좋은 특성을 나타내었다.

PFPO 고분자의 향상된 트랜지스터 특성을 이해하기 위하여 PFPO와 F8T2의 이온화 에너지(ionization potential)를 광학적인 방법으로 측정하였다. PFPO와 F8T2의 이온화 에너지는 각각 5.25 eV와 5.41 eV로 얻어졌다. 이러한 결과는 전자공여 능력이 우수한 펜옥사진 화합물이 고분자 사슬에 도입 되어 고분자 사슬내에 전자가 풍부해졌기 때문으로 생각된다. 한편, 자외선-가시광선 스펙트럼의 absorption onset으로부터 PFPO와 F8T2의 광학적인 밴드갭 에너지를 계산하면 각각 2.88 eV와 2.41 eV가 얻어진다. 따라서 PFPO와 F8T2의 HOMO (highest occupied molecular orbital)와 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 준위를 계산할 수 있다[7]. 계산된 PFPO의 HOMO와 LUMO는 5.25 eV와 2.33 eV이고, F8T2의 HOMO와 LUMO는 5.41 eV와 3.00 eV이다. 소스와 드레인 전극인 금(Au)의 일함수(work-function)는 5.1 eV로 알려져 있으므로 최종적으로 그림 9와 같은 에너지 다이어그램을 얻을 수 있다.

그림 9에서 보듯이 소스-드레인 전극에서 고분자 HOMO 준위로 홀 주입이 되기 위한 에너지장벽은 PFPO 고분자 트랜지스터의 경우 0.15 eV이고, F8T2 트랜지스터의 경우 0.31 eV이므로, PFPO가 F8T2보다 홀의 주입이 보다 쉽게 일어남을 알 수

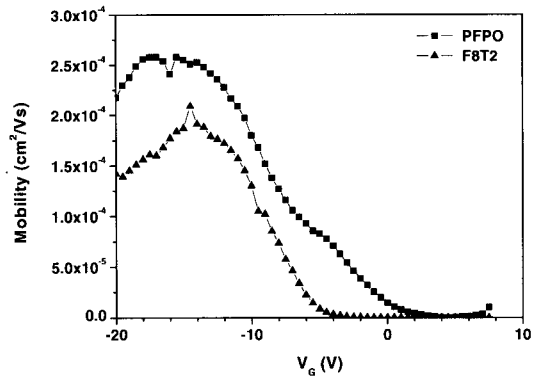


그림 8. PFPO와 F8T2고분자 유기 트랜지스터의 V_G 에 대한 이동도 그래프.

Fig. 8. Mobility vs. V_G characteristics of PFPO and F8T2 polymer transistor.

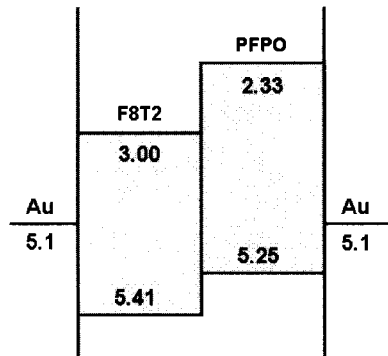


그림 9. PFPO와 F8T2고분자 유기 트랜지스터의 에너지 그림.

Fig. 9. Energy diagrams of PFPO and F8T2 polymer transistor.

있다. 일반적으로 전계효과에 의한 전하이동도는 소스-드레인 사이의 평균이동도를 의미하므로 전극과 고분자사이의 에너지 장벽이 적은 PFPO 고분자 트랜지스터가 더 높은 이동도와 보다 낮은 문턱전압을 보임을 알 수 있다. 결론적으로 펜옥사진을 도입하여 고분자의 HOMO 준위를 낮춤으로서 전하이동도와 점별비의 향상을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

공기 중에서 안정하고 용액공정이 가능한 펜옥사진이 함유된 새로운 고분자 (PFPO)를 합성하였

고, 이를 이용한 유기 트랜지스터를 제조하여 그 특성을 측정하였다. 또한 PFPO와 화학적인 구조가 유사한 이미 보고되어진 F8T2 고분자를 이용한 트랜지스터를 제작하여 그 특성을 서로 비교하였다. PFPO 고분자의 광학적 특성은 자외선 분광 분석을 이용하여 측정하였으며, 최대흡수는 385 nm에서 absorption onset은 430 nm에서 일어났다. Top-contact 구조의 트랜지스터 단위소자를 제작하여 I-V특성을 측정하였고, 포화영역에서 전하이동도를 계산하였다. PFPO의 전하이동도와 점별비는 각각 $2.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 와 10^4 이 일어났으며, 이는 F8T2보다 약간 증가된 결과이다. 이러한 특성 향상은 소스-드레인 전극으로부터 고분자의 HOMO 준위로 홀의 주입이 용이 하기 때문으로 파악되었다. 결론적으로 공기 중에서 안정하며 F8T2 고분자 대비 향상된 이동도와 점별비를 가진 펜옥사진이 함유된 새로운 고분자반도체를 개발할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 가톨릭대학교 교비연구비의 지원으로 이루어졌음.

참고 문헌

- [1] A. R. Brown, C. P. Jarret, D. M. de Leeuw, and M. Matters, "Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors", *Synth. Met.*, Vol. 88, No. 1, p. 33, 1997.
- [2] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, and P. Srivastava, "All-polymer field-effect transistor realized by printing techniques", *Science*, Vol. 256, p. 1684, 1994.
- [3] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, "Pentacene-based organic thin film transistor", *IEEE transaction on electron device*, Vol. 44, No. 8, p. 1325, 1997.
- [4] H. E. A. Huitema, G. H. Gelinck, J. B. P. H. van der Putten, K. E. Kuijk, C. M. Hart, E. Cantatore, P. T. Herwig, A. J. J. M. van Breemen, and D. M. de Leeuw, "Plastic transistor in active-matrix displays", *Nature*, Vol. 414, p. 599, 2001.
- [5] Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, "Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, p. 4108, 1996.
- [6] J. Veres, S. D. Ogier, S. W. Leeming, D. C. Cupertino, and S. M. Khaffaf, "Low-k insulator as the choice of dielectrics in organic field-effect transistor", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 13, No. 3, p. 199, 2003.
- [7] D. H. Hwang, S. K. Kim, M. J. Park, J. H. Lee, B. W. Koo, I. N. Kang, S. H. Kim, and T. Zyung, "Conjugated polymers based on phenothiazine and fluorene in light-emitting diodes and field effect transistor", *Chem. Mater.*, Vol. 16, p. 1298, 2004.
- [8] E. Lee, B. J. Jung, and H. K. Shim, "Synthesis and characterization of a new light-emitting fluorene-thieno[3,2-b] thiophene-based conjugated copolymer", *Macromolecules*, Vol. 36, p. 4288, 2003.