Polymer(Korea), Vol. 38, No. 2, pp. 188-192
http://dx.doi.org/10.7317/pk.2014.38.2.188

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

Dipping 방법을 이용한 공액 고분자박막 트랜지스터의 전기적 특성 향상

김혜수 · 나진영 · 박영돈†
인천대학교 에너지화학공학과
(2013년 10월 4일 접수, 2013년 11월 5일 수정, 2013년 11월 8일 채택)

Electrical Characteristics Enhancement of Conjugated Polymer Thin Film Transistor by Using Dipping Method

Hye Su Kim, Jin Yeong Na, and Yeong Don Park†
Department of Energy and Chemical Engineering, Incheon National University, Incheon 406-772, Korea
(Received October 4, 2013; Revised November 5, 2013; Accepted November 8, 2013)

초록: 본 연구에서는 용해도가 낮은 용매에 dipping하는 방법을 이용하여 고분자 반도체 박막의 분자규칙도를 쉽게 향상시켰다. Poly(3-hexylthiophene)(P3HT)의 구조적, 광학적, 전기적 특성은 dipping 용매의 용해도와 dipping 시간에 따라 크게 영향을 받았다. 특히 methylene chloride 용매에 P3HT 박막을 dipping한 뒤 dipping 시간을 조절하여 고분자 박막의 분자규칙도를 효과적으로 증가시켰다. 분자규칙도와 전기적 특성의 관계를 고려하여 적절한 용매선택과 dipping 시간을 최적화할 수 있었다.

Abstract: In this work, it is possible to simply improve the molecular ordering of a conjugated polymer thin film by dipping into poor solvent. The structural order, optical, and electrical properties of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) films were profoundly influenced by dipping time and solubility of solvent. Especially the dipping time in methylene chloride was controlled to efficiently improve the molecular ordering of the P3HT. The correlation between the structural order and the electrical properties was used to optimize the dipping time in the appropriate solvent.

Keywords: organic thin film transistor (OTFT), poly(3-hexylthiophene) (P3HT), dipping, solubility, molecular ordering.

서 론

유기박막 트랜지스터(organic thin film transistor, OTFT)는 기존의 실리콘 기반의 무기 전자소자로는 구현하지 못하는 차세대 플렉서블 디스플레이의 핵심 구동소자로, 가볍고, 성형이 용이하고 공정 방법이 간단하여 생산비가 저렴하다는 장점으로 인하여 전세계적으로 많은 관심을 받고 있다.[1,2] 특히 대면적화를 위해서 유기반도체 층이 프린팅 공정으로 제조되는 것이 바람직한데, 이 때문에 증착 공정이 가능한 펜타센 보다는 용액공정용 유기 단분자 및 고분자 재료가 더 큰 각광을 받고 있다. 박막 트랜지스터의 소자 성능은 전하가 이동하는 반도체 박막의 분자규칙도 및 분자배향에 의해 정해지게 되는데 용액공정으로 제조 시 전도성 고분자가 규칙적으로 정렬되지 못하기 때문에 무기물뿐 아니라 용액공정용 유기 단분자들에 비해서도 소자 성능이 현저히 낮다. 하지만, 플렉서블 디스플레이를 구현하기 위해서는 고분자 기반의 유기 트랜지스터의 개발이 필수적이며 이를 개선하기 위해 분자간 π-궤도 중첩이 강화되도록 분자배열을 조절하여 고분자 반도체 박막의 결정화도를 향상시키는 방법들이 개발되고 있다.[3-5]

현재 용액공정용 고분자 반도체의 결정성을 향상시키는 대표적인 방법으로 열처리를 이용한 후처리 공정을 들 수 있다.[6] 그러나 플렉서블 디스플레이를 구현을 위해서는 플라스틱 기판의 사용이 필수적인데 대부분의 플라스틱 유리전이온도가 150 ℃ 이하이므로 고온에서 열처리를 할 경우에 기판 자체의 안정성 뿐만 아니라 계면에서 안정성 문제가 발생한다. 또 다른 후처리 공정으로 용매증기압 어닐링(solvent vapor annealing)을 들 수 있는데, 유기반도체 박막에 용매증기압 어닐링을 적용하면 박막의 결정화도가 급격히 증가하는 것이 광학현미경 및 X-선 회절 실험으로 증명되었고, 유기박막 트랜지스터 성능을 평가한 결과 용매증기압 어닐링 후에 수십 배의 전하이동도 향상을 관찰할 수 있었다.[7,8] 하지만, 용매증기압 어닐링의 경우 용매증기의 인화성 문제가 발생하고, 공정 시간이 오래 걸린다는 단점으로 인해서 실제 roll-to-roll 공정에 적용하기에는 다소 무리가 따른다. 따라서 플렉서블

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ydpark@incheon.ac.kr

디스플레이를 구현하기 위해서는 실제 공정상에 적용 가능하며 기판의 손상 없이 유기반도체 박막의 결정화도를 향상시킬 수 있는 새로운 방법의 공정기술 개발이 필수적이다.

본 연구에서는 우선 스핀코팅 방법을 이용하여 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)의 균일한 박막을 형성시켜놓고, 분자 규칙도를 향상시키기 위해서 용매 dipping 공정을 이용하였다. 본 실험에서 사용된 dipping 용매로는 P3HT에 대해 극히 일부분의 저분자 부분만 용해하는 poor solvent 인 methylene chloride(0.4 mg·mL^{-1})와 non solvent에 해당하는 acetone, ethanol을 사용하였다.[9] 용해도가 낮은 용매에 P3HT 박막을 dipping할 경우, 분자의 규칙도가 향상되어 전하 이동도가 증가하는 경향성을 보였다.[10] Dipping 시간과 용매의 용해도에 따라 용매의 침투 정도와 분자들이 결정을 형성하는 시간이 달라지기 때문에 최적의 용매와 dipping 시간을 선정해 고분자 박막의 전기적 성능을 획기적으로 향상시킬 수 있었다.

실 험

유기박막 트랜지스터 제작. 유기박막 트랜지스터의 기판과 게이트 전극으로 heavily-doped n형 실리콘 웨이퍼를 사용하였고, 300 nm 두께의 SiO_2(10.8 nF/cm^2)를 절연체로 사용하였다. 실리콘 웨이퍼를 사용하기에 앞서 웨이퍼 표면의 불순물을 제거하기 위해 acetone과 ethanol을 이용하여 세척하였다. 그 후 15분간 UV/ozone 처리를 한 뒤 유기물과 무기물 사이의 interlayer로써 hexamethyldisilazane(HMDS)을 스핀코팅하여 SiO_2 표면을 개질하였다. 본 실험에서 사용된 공액고분자 재료인 P3HT는 Rieke Metals(regioregular ~92%, M_w = 20-30 kDa)에서 구입하였다. HMDS 표면처리된 기판 위에 P3HT (1 wt% in chloroform) 용액을 2500 rpm의 속도로 60초 동안 스핀코팅하여 박막을 형성한 뒤, methylene chloride(b.p. 39.6 ℃), acetone(b.p. 56.5 ℃), ethanol(b.p. 78.4 ℃) 용매에 다양한 시간 동안 dipping하고 잔류 용매 제거를 위하여 진공상태에서 12시간 동안 건조하였다. 박막 건조 후 shadow mask를 이용하여 채널길이 100 μm/채널너비 1000 μm의 소스/드레인 Au 전극을 150 nm 두께로 증착하여 유기박막 트랜지스터를 제조하였다. 소자제조 과정은 대기 중에서 이루어 졌다.

박막특성 분석 및 유기박막 트랜지스터 성능 평가. 용매의 종류와 dipping 시간에 따른 박막의 결정화도 분석을 위해 UV-Visible spectrometer(thermo scientific, genesis 10S) 및 X-ray diffraction(XRD) (Smart Lab, Rigaku, λ=1.54 Å)을 이용하였다. 그리고 atomic force microscopy(AFM) (Park systems, NX10)를 이용하여 고분자 박막의 표면 모폴로지 및 손상을 확인하였다. 마지막으로 Keithley 4200 SCS를 이용하여 고분자 박막 트랜지스터의 성능을 측정하였다. 소자측정은 수분과 빛의 영향을 최소화하기 위해 진공상태에서 빛이 없는 상온 조건에서 수행하였다.

결과 및 토론

Figure 1은 스핀코팅 방법으로 제조된 P3HT 박막의 용매 dipping 전후의 UV-Vis. 스펙트럼이다. 1차적으로 P3HT chloroform 용액을 스핀코팅한 뒤 다양한 용해도를 가진 용매(ethanol, acetone, methylene chloride)에 고분자 박막을 각각 0~10분 동안 dipping한 뒤 dipping 시간에 따른 박막 내 결정 성장을 관찰하였다. Ethanol에 dipping한 P3HT 박막은 dipping 전후에 UV-Vis. 스펙트럼의 변화가 거의 나타나지 않았지만 acetone에 dipping한 후에 낮은 에너지 영역(λ=605 nm)에서 흡수 피크가 조금 증가함을 볼 수 있었다(Figure 1(a), (b)). Methylene chloride에 dipping한 경우에는 λ=605 nm에서 보이는 shoulder가 크게 증가함을 볼 수 있었다. 상대적으로 용해도가 가장 큰 methylene chloride에서는 dipping 시간이 증가할수록 피크 세기가 점점 커지는 경향을 보이며 약 10분 동안 용매에 dipping했을 때 가장 큰 세기를 보였다(Figure 1(c)). 이는 P3HT 박막을 용매에 dipping했을 경우에 용매가 고분자 박막으로 부분적으로 침투하여 분자의 이동성을 증가시켜 자기조립을 유도한 것이다.[11,12] 하지만, 10분 이

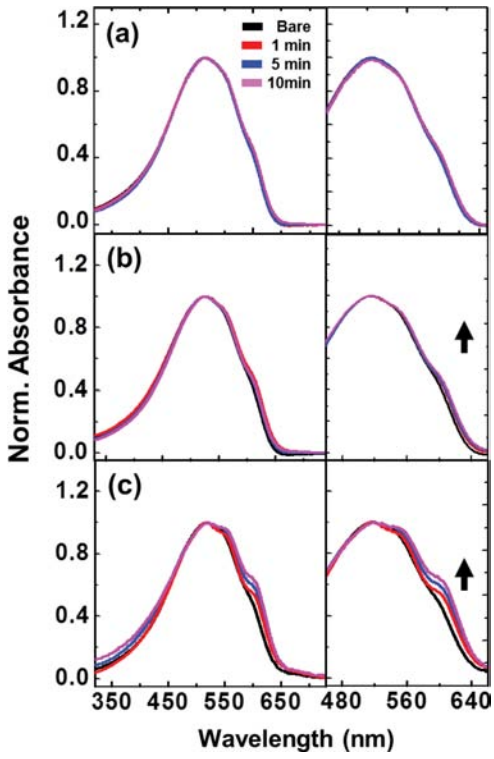

Figure 1. UV-Vis absorption spectra of the P3HT thin-films after various dipping times in various solvents: (a) ethanol; (b) acetone; (c) methylene chloride. The dipping time increases in the direction of the arrow.

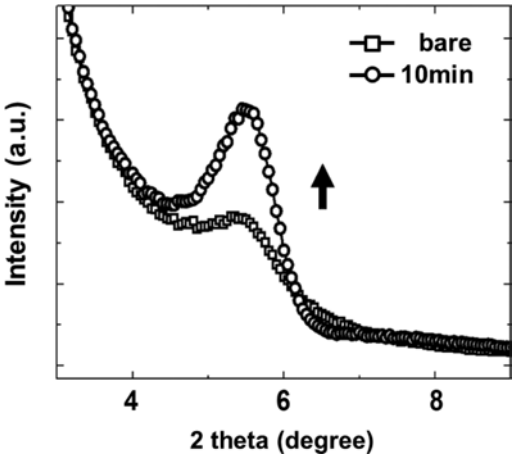

Figure 2. Theta-2theta scan X-ray diffraction intensity (out-of-plane) of P3HT films dipped into methylene chloride (□: 0 min, ○: 10 min). The dipping time increases in the direction of the arrow.

상 dipping하였을 경우에 더 이상 shoulder의 증가는 관찰되지 않았으며 methylene chloride 이상의 용해도를 가진 toluene과 THF 용매에 dipping하였을 경우에는 짧은 시간에도 고분자 박막이 크게 손상되었다.

Figure 2는 methylene chloride 용매 dipping에 따라 나타나는 P3HT 결정화 특성 변화를 X-선 회절법(XRD)으로 분석한 결과이다. Figure 2에서 보는 것과 같이 용매에 dipping하지 않은 경우에는 $2\theta = 5.5^{\circ}$에서 라멜라 층 구조(16.1 Å)에 의한 (100) 피크가 약하게 나타나는 것을 볼 수 있다.[13,14] 이것은 P3HT 박막을 스핀코팅 방법으로 제조 시 빠른 용매 증발 속도로 인해 고분자 박막이 낮은 결정성을 가지는 것을 보여주는 결과이다.[15] 하지만, methylene chloride 용매에 10분 동안 dipping한 뒤에는 (100) 피크의 세기가 크게 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 고분자 박막 표면으로 methylene chloride 용매가 침투하여 비결정성 부분을 녹인 뒤 분자를 재배열시켜 박막 결정성을 향상시킨 것으로 볼 수 있다.[16]

Figure 3은 dipping 전후의 P3HT 표면 형태를 분석하기 위하여 methylene chloride 용매에 dipping한 후에 AFM으로 관찰한 결과이다. 표면 형태상의 큰 변화는 보이지 않지만 methylene chloride 용매에 dipping하기 전 표면 거칠기가 0.81 nm에서 10분 동안 dipping한 후에는 0.90 nm로 증가하였다. 또한 용매가 dipping 시간 동안 methylene chloride가 고분자를 침투하여 분자를 재배열을 했음에도 박막 내 구멍과 같은 손상은 없음을 보여주고 있다. Ellipsometry로 두께를 측정한 결과 dipping 전에는 P3HT 박막이 72 nm의 두께를 보였으나 acetone에 dipping하였을 경우에는 68 nm, methylene chloride의 경우에는 61 nm로 소폭 감소하였다. Ethanol의 경우에는 두께의 변화가 없었다.

Figure 4는 dipping 시간에 따른 P3HT 박막 트랜지스터의 소자성능 변화를 보여준다. 전달(transfer) 특성은 -80 V의 드레인 전압에서 게이트 전압을 sweep하여 측정한 것으로, 전형적인 p형 반도체 소자의 특성을 보이고 있다. 전하이동도를 확인하기 위해서 $(-I_D)^{1/2}$-V_G 커브를 얻고, 다음 식을 이용하여 전계효과 이동도를 계산하였다.[17]

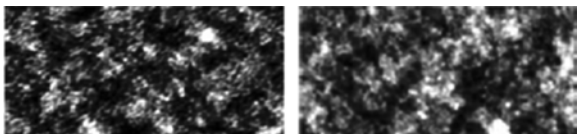

Figure 3. AFM topography of P3HT films dipped into methylene chloride for dipping times of (a) 0 min; (b) 10 min.

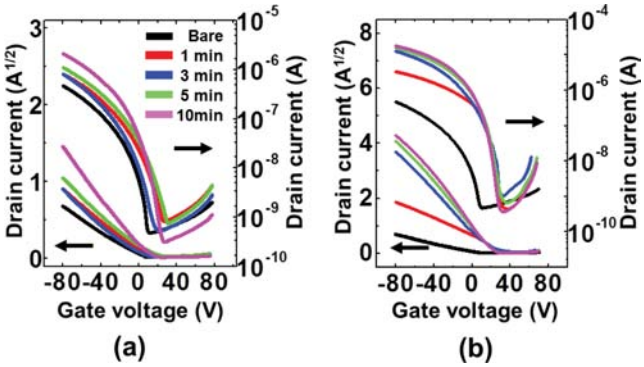

Figure 4. Transfer characteristics (I_D-V_G) of FETs (V_D = -80 V) fabricated with P3HT thin films dipped into (a) acetone; (b) methylene chloride (for dipping times of 0, 1, 3, 5, and 10 min).

$$I_D = \frac{W}{2L}\mu_{FET}C_g(V_G - V_T)^2$$

C_g = 10.8 nFcm^{-2}, W = 1000 μm, and L = 100 μm.

용매에 dipping 전에서는 P3HT 박막의 결정성이 매우 낮아 최대 4.6×10^{-7} A의 낮은 전류가 흐르지만 acetone 용매에 dipping 후처리 공정을 거친 소자의 경우 off-current는 유지하면서 on-current level이 2.1×10^{-6} A로 향상되었고, 이에 따라 점멸비가 1.0×10^{3}에서 6.8×10^{3}으로 조금 향상되었다(Figure 4(a)). Methylene chloride에 dipping하였을 경우에는 최대 전류가 1.8×10^{-5} A로 큰 폭으로 증가함을 보였고, 점멸비도 5.0×10^{4}로 크게 향상됨을 보여주고 있다(Figure 4(b)). Ethanol에 dipping한 P3HT 박막소자의 경우에는 전류가 거의 증가하지 않았고 toluene이나 THF에 dipping한 박막의 경우 손상이 너무 커서 전기적 특성을 전혀 얻을 수가 없었다.

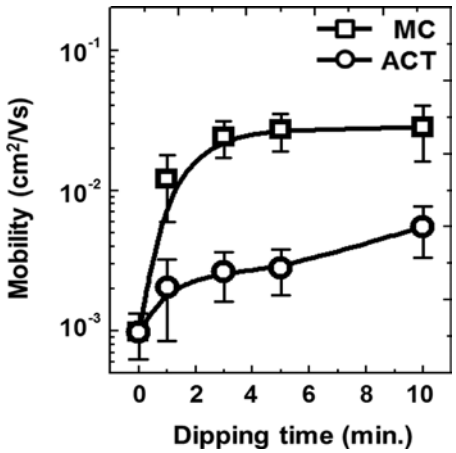

Figure 5. Field-effect mobilities (□: methylene chloride, ○: acetone) obtained in the saturation regime of the P3HT FETs for various dipping times.

Figure 4에서 보여진 결과의 경향성을 살펴보기 위해 각 용매에 dipping 시간에 따른 전계효과 이동도의 변화 경향을 Figure 5에서 정리하였다. Figure 5는 전달특성의 측정을 통해 계산된 전계효과 이동도 변화를 정리한 그래프이다. 용매 후처리를 하지 않은 소자의 경우 1.0×10^{-3} cm^2/Vs의 낮은 전계효과 이동도를 보이고 있으나 acetone 용매에 dipping한 경우 평균 전계효과 이동도가 dipping 시간에 따라 점차적으로 증가하였고 dipping 10분 후에는 5.5×10^{-3} cm^2/Vs로 4배 정도의 증가를 보여주었다. 이에 비해 methylene chloride에 10분 동안 dipping한 박막 트랜지스터의 전계효과 이동도는 약 2.8×10^{-2} cm^2/Vs로 기존 소자에 비해 30배에 가까운 큰 폭의 증가를 보여주고 있다.

용매 dipping 시간에 따른 P3HT 박막 트랜지스터 성능 향상은 UV와 XRD에서 증명한 바와 같이 용매 dipping 이라는 후처리 공정으로 인하여 고분자 박막의 결정성이 향상되었기 때문이다. 상대적으로 큰 용해도를 가진 methylene chloride의 경우에는 P3HT 박막의 비결정성 부분에 용매가 침투하여 고분자 사슬의 이동성을 증가시키고 분자를 자기조립하여 재배열시킴으로써 P3HT 박막의 결정성을 크게 향상시켜 전하이동을 원활히 하였다.[18-20] 하지만, 용해도가 낮은 ethanol의 경우에는 고분자 사슬의 이동성을 증가시키지 못하여 박막 구조에 아무런 영향을 미칠 수 없었다. Dipping 시간이 10분 이상이 되면 오히려 전계효과 이동도는 감소하는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 고분자 박막과 HMDS 처리된 SiO_2 기판으로 용매가 침투하여서 계면 안정성을 훼손시켜 채널 영역에서의 전하이동을 방해한 것으로 생각된다.

결 론

본 연구에서는 스핀코팅 방법으로 P3HT 박막을 1차적으로 제조한 뒤, 용해도가 낮은 methylene chloride, acetone, ethanol 용매에 dipping함으로써 고분자 반도체 박막의 분자 규칙도를 효과적으로 증가시켰다. Dipping된 고분자 박막의 규칙도를 UV-Vis., AFM, XRD를 통해 확인하였고 이를 트랜지스터 소자에 적용하여 전기적 특성 변화를 측정하였다. 실험결과 acetone 용매를 사용하여 dipping 했을 경우에는 전하이동도가 5.5×10^{-3} cm^2/Vs로 기존 소자에 비해 4배 정도의 증가를 보였고, 상대적으로 용해도가 큰 methylene chloride 용매에 dipping 시켰을 경우에는 용매가 전하이동도 2.8×10^{-2} cm^2/Vs, 점멸비 5.0×10^4으로 우수한 트랜지스터 성능을 보였다. 한편, 비용매인 ethanol 용매를 이용하였을 경우에는 P3HT 박막에 구조적인 영향을 주지 못하여 소자의 특성에 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다. 본 연구는 적합한 용해도를 가진 용매선정과 최적의 dipping 시간을 이용하여 고분자 박막의 결정성을 효과적으로 제어할 수 있었고 동시에 트랜지스터 소자의 성능을 효과적으로 향상시킬 수 있다는 것을 보여주었다. 본 실험을 통해 고분자 기반의 고성능 트랜지스터 제조가 가능해 미래형 플렉서블 전자소자에의 응용 가능성이 높을 것으로 기대된다.

감사의 글: 이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(2012R1A1A1004279).

참 고 문 헌

1. H. N. Tsao and K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2372 (2010).
2. Y. D. Park, J. A. Lim, H. S. Lee, and K. Cho, *Mater. Today*, **10**, 46 (2007).
3. H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw, *Nature*, **401**, 685 (1999).
4. Z. He, K. Xiao, W. Durant, D. K. Hensley, J. E. Anthony, K. Hong, S. M. Kilbey, J. Chen, and D. Li, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3617 (2011).
5. H. Yang, T. J. Shin, L. Yang, K. Cho, C. Y. Ryu, and Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 671 (2005).
6. Y. D. Park, D. H. Kim, Y. Jang, J. H. Cho, M. Hwang, H. S. Lee, J. A. Lim, and K. Cho, *Org. Electron.*, **7**, 514 (2006).
7. K. C. Dickey, J. E. Anthony, and Y. -L. Loo, *Adv. Mater.*, **18**, 1721 (2006).
8. W. H. Lee, D. H. Kim, J. H. Cho, Y. Jang, J. A. Lim, D. Kwak, and K. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 092105 (2007).
9. T. Yamamoto, D. Komarudin, M. Arai, B.-L. Lee, H. Suganuma, N. Asakawa, Y. Inoue, K. Kubota, S. Sasaki, T. Fukuda, and H. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2047 (1998).
10. H.-H. Lu, C.-Y. Liu, C.-H. Chang, and S.-A. Chen, *Adv. Mater.*, **19**, 2574 (2007).

11. S. Berson, R. D. Bettignies, S. Bailly, and S. Guillerez, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1377 (2007).
12. M. C. Gurau, D. M. Delongchamp, B. M. Vogel, E. K. Lin, D. A. Fischer, S. Sambasivan, and L. J. Richter, *Langmuir*, **23**, 834 (2007).
13. Y. D. Park, J. H. Cho, D. H. Kim, Y. Jang, H. S. Lee, K. Ihm, T. H. Kang, and K. Cho, *Electrochem. Solid-State Lett*., **9**, G317 (2006).
14. R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. William, R. D. Lowe, and M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4910 (1993).
15. J. Liu, E. E. Sheina, T. Kowalewski, and R. D. McCullough, *Angew. Chem., Int. Ed*., **41**, 329 (2002).
16. C. Di, K. Lu, L. Zhang, Y. Liu, Y. Guo, X. Sun, Y. Wen, G. Yu, and D. Zhu, *Adv. Mater.*, **22**, 1273 (2010).
17. G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **10**, 365 (1998).
18. Y. D. Park, H. S. Lee, Y. J. Choi, D. H. Kwak, J. H. Cho, S. H. Lee, and K. W. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1200 (2009).
19. H. N. Tsao, D. Cho, J. W. Andreasen, A. Rouhanipour, D. W. Breiby, W. Pisula, and K. Müllen, *Adv. Mater.,* **21**, 209 (2009).
20. M. L. Chabinyc, M. F. Toney, R. S. Kline, I. McCulloch, and M. Heeney, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3226 (2007).