

플라스틱 전자소자

이호진 · 오응주

1. 서론

최근 과학기술의 발전에 따라 전자 및 통신기기는 점차 소형화, 경량화, 박형화되어 가는 추세이다. 이와 동시에 휴대성 및 사용의 간편함을 위하여 보다 다양한 기능성이 요구되고 있다. 예로서 유연성, 일회용, 환경친화성, 투명성 등이 그것이다. 동시에 저가격을 통한 경쟁력의 제고를 위하여 기기 및 소자의 제작시 단순한 공정의 개발은 계속적인 연구의 주제가 되고 있다. 예로서 고온 및 진공의 사용을 통한 박막증착이 아닌 상온, 상압에서의 잉크젯프린팅 등에 의한 전자소자, flexible display의 제작이 가능하다면 이는 현재의 전자산업에서의 생산공정이 획기적으로 재편될 것이다. 이러한 새로운 개념의 제작공정은 새로운 기능성의 소재가 뒷받침이 되어져야 가능할 것이다. 이러한 개념의 전자소재로는 무기물이 아닌 유기물질이 오랜 기간 보고되어 왔다.

1950년대 이래 TTF, TCNQ로 대표되는 charge transfer salt, 그리고 Alq₃, pentacene 등의 small molecule로부터 올리고머를 거쳐 최근에는 공액고분자에 이르기까지 많은 유기물질이 개발, 보고되고 있다. 이 중에서 공액고분자는 안정성, 가공성, 내구성, 합성의 용이성 등에 있어서 다른 소재보다 우수한 장점을 가지고 있다. 또한 화학적처리에 의한 밴드갭의 조절을 통하여 전기적, 자기적, 광학적특성의 조절이 용이하므로 상온, 상압에서의 전자소자응용에 가장 근접한 소재이다.

공액고분자를 이용한 최초의 전자소자응용은 1988년 영국 Cavendish 연구실에서 폴리아세틸렌을 이

용하여 제작된 FET (field effect transistor)이다. 뒤를 이어 1991년 poly(*p*-phenylene vinylene)을 이용한 전계발광소자 (LED)가 보고되었다. 초기의 공액고분자들은 대기중, 상온하의 불안정성 및 낮은 가공성으로 인해 소자적용에 많은 제약을 받아왔다. 그러나 합성 및 가공기술의 발달로 인하여 상온, 상압하의 고분자 전자소자의 제작이 가능하게 되었고, 최근에는 plastic IC chip, e-book, roll-tronics 등의 실현에 접근하고 있다.

본 지면에서는 고분자소재를 이용한 전자소자응용과 관련하여 간략히 기술하고자 한다.



이호진

2002 명지대학교 화학과 (학사)
2002~ 명지대학교 화학과 (석사과정)
현재



오응주

1978 연세대학교 화학과 (학사)
1981 연세대학교 화학과 (석사)
1985 연세대학교 화학과 (박사)
1991~ Univ. Pennsylvania (Post Doc.)
1992
1999~ Univ. Pennsylvania (연구원)
2002
1983~ 명지대학교 화학과 교수
현재

All Plastic Electronic Device

명지대학교 화학과 (Ho Jin Lee and Eung Ju Oh, Department of Chemistry, Myongji University, 48-2 Nam-dong, Yongin 449-728, Korea) e-mail: ejoh@mju.ac.kr

2. Conducting Polymer

1977년 폴리아세틸렌에서의 도핑 실험 이후 전도성 고분자는 새로운 학문적 현상뿐 아니라 잠재적인 응용성으로 인하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 초기 폴리아세틸렌의 높은 전기전도도 ($\sim 10^5$ S/cm)에도 불구하고, 공기중에서의 안정성의 결여로 인하여 연구에 많은 제약이 있어왔다. 그러나 지난 20여년간 합성 및 가공기술의 발전에 따라 많은 현상의 규명 및 응용이 가능하게 되었다. 전도성 고분자들 중 전자소자에 응용되는 대표적인 몇가지 물질의 개략적인 연구동향은 다음과 같다.

2.1 폴리아닐린 (Polyaniline)

폴리아닐린은 아닐린의 산화중합에 의해 합성되는 물질로서 양성자도핑시 5 S/cm의 전기전도도를 나타낸다.¹ 캠퍼실론산 등의 기능성산으로 도핑된 폴리아닐린은 필름제조시 사용되는 유기용매에 따라 400 S/cm 까지의 전기전도도를 나타낸다.² 최근 sulfosuccinic acid의 diester의 염을 도판트로 사용하여 dichloroacetic acid를 용매로 하여 제조된 필름의 경우 155 S/cm의 전기전도도가 보고되었다.³

폴리아닐린은 1992년 flexible LED에서의 투명 전도성 전극으로 사용되었으며,⁴ Philips Co.에서 홍보하고 있는 플라스틱 IC chip에서의 전극재료로 사용된 바 있다. FET 소자의 반도체층에 폴리아닐린이 사용되고 있고,⁵ 태양전지,⁶ Schottky diode 제작에도 폴리아닐린이 사용되고 있다.⁷ 이외에도 고분자 전극재료로서의 응용이 보고되고 있다.⁸

2.2 폴리피롤 (Polypyrrole)

폴리피롤은 피롤단량체의 산화중합에 의해 합성을 하게 되며⁹ 이때 polypyrrole의 전기전도도는 도판트와 pH에 따라 달라진다. Polypyrrole은 화학적, 전기화학적 방법에 의해서 분말 또는 필름의 형태로 합성될 수 있으며, 전기전도도는 $10^{-2} \sim 200$ S/cm 정도를 나타낸다. Ishiguro 등은¹⁰ pyrrole의 양극산화를 통하여 50%의 결정성을 갖는 polypyrrole을 합성하였으며, 이 시료에서 300 S/cm의 높은 전기전도도와 microwave 영역에서 대단히 큰 음의 유전상수 (-1×10^5)가 관측되었다.¹¹ 최근 기능성 도판트를 사용하여 유기용매에서 9 wt%의 용해도를 갖는 무게평균 분자량 분자량 6만 이상의 폴리피롤이 보고되었다.¹² 이러한 가공성이 뛰어난 폴리피롤의 개발은 전자소자로의 응용전망을 밝게 하고 있다.

Kuo 등은 FET에서의 반도체층으로¹³ 폴리(N-알

킬피롤)을 사용하였으며, 알킬사슬의 길이에 따른 소자특성 변화를 조사하였다. 폴리피롤은 Gas FET에서의 gate전극으로 사용되었으며,¹⁴ ZnO/dye/ polypyrrole 구조의 solar cell에서¹⁵ photoanode로 사용되었다.

2.3 폴리사이오펜 (Polythiophene)

폴리사이오펜은 일반적으로 thiophene이나 그의 유도체들의 화학적¹⁶ 전기화학적 중합에¹⁷ 의해 분말 형태로 합성이 되며, 치환체의 종류에 따라 전기전도도는 $10^{-2} \sim 10^2$ S/cm의 값을 갖는다. McCullough 등은¹⁸ 새로운 방법에 의하여 사슬간의 π -stacking 뿐만 아니라 분자내의 orbital overlap을 최대화할 수 있는, regioregular, head-to-tail (HT) coupled polythiophene을 합성하였다. 이 HT 폴리사이오펜은 잘 정렬된 lamella 구조를 가지며, 기존의 폴리사이오펜보다 더욱 결정성이 높으며 CHCl_3 , DMSO 등의 용매로부터의 필름형성이 용이하였고, 최고 전기전도도 5,500 S/cm를 나타내었다.

FET 반도체층으로 alkyl기가 치환된 폴리사이오펜을 사용시의 알킬기에 따른 영향, 그리고, regioregular poly(3-hexylthiophene)의 입체 규칙성에 따른 배향성의 증가로 소자 특성이 향상됨이^{19,20} 보고되었다. 폴리사이오펜은 FET-LED소자에서 반도체층으로 사용되었으며,²¹ Schottky-barrier solar cell에서의 regioregular 폴리사이오펜 형태의 구조로 증가된 photocurrent를 나타내며 보고되었다.²²

2.4 폴리(3,4-에틸렌다이옥시사이오핀)

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT)

Bayer Co.의 Jonas 등은 3,4-ethylenedioxy thiophene (EDOT)을 FeCl_3 등의 산화제를 사용하여 중합하여 thiophene 계열의 고분자중 가장 band gap이 낮은 고분자 PEDOT (band gap : 1.6 eV)를²³ 합성하였다. PEDOT는 알코올에 가용성이고, 이로부터 코팅된 필름은 $> 1 \text{ K}\Omega$ 의 표면저항을 나타내었고, 가시광선 영역에서 70~80%의 높은 투과도를 나타내어 투명전도성 전극으로의 가능성을 나타내는 동시에, 900~2000 nm 영역에서의 강한 흡수를 나타내어 IR absorber로서의 기능을 보여주고 있다.²⁴

Bayer Co.에서는 수용성 고분자 도판트인 폴리스티렌설포산을 사용하여 제조된 PEDOT (PEDOT/PSS)의 수분산액을 "Baytron-P"라는 상품명으로 시판하고 있다. 국내에서도 도판트로 NaDEHS

[sodium di-(2-ethylhexyl) sulfosuccinate]를 사용하여 IPA(isopropylalcohol), 클로로포름 등의 유기용매에 가용성인 PEDOT이 합성되었다. 이 유기용매에 가용성인 PEDOT은 스핀코팅시 기관과의 접착력이 우수하며 가시광선 영역에서의 투과도가 80% 이상으로 나타나 투명전도성 전극재료로서의 가능성을 나타내고 있다.

PET 필름 위에 PEDOT/PSS를 semiconductor 층 뿐 아니라 gate 전극, source-drain 전극으로 사용하여 all organic transistor가 제작되었고,²⁵ Ink-jet-printed transistor에서의 source-drain, gate 전극,²⁶ photodiode에서 hole collector electrode,²⁷ LED에서의 anode 전극으로 사용,²⁸ polymer LED에서의 Al/Ca/EI polymer/PEODT/ITO에서 hole transfer layer로의 사용 등이 보고되었다.

그림 1에 현재까지 보고된 전도성 고분자들의 중대표적인 물질들의 (도핑전) 구조를 나타내었다.

3. Semiconducting Polymer

지난 10여년간 전세계적으로 반도체특성을 띠는 유기물의 개발 및 이를 이용한 전자소자 응용에 관한 연구가 이루어져왔다. 유기물 반도체는 크게 단분자 및 저분자와 고분자 반도체로 나눌 수 있다. Si에 기초한 무기물 반도체의 소자적용시 진공증착, sputtering 등의 고온, 고진공조건이 필요한 반면, 이들 유기물 반도체는 상온, 대기중에서의 스핀코팅, dip 코팅뿐 아니라 잉크젯 프린팅과 같은 간편한 방법에 의한 소자제작이 가능하며, 소자의 대면적화 및

유연성 등의 구현이 가능한 장점을 가지고 있다. 그러나 기존의 무기물 반도체에 비해 낮은 열적 안정성, 낮은 전하이동도, 느린 응답속도 등의 단점을 가지고 있어 모든 반도체산업에 적용되기에는 극복해야 할 문제점들이 남아있는 실정이다.

유기반도체에 있어서의 이동도는 소자제작에 있어서 매우 중요한 인자이다. 고분자의 경우 무질서한(disordered) 구조로 인하여 무기물 반도체에 비해 3 order 정도의 낮은 이동도를 나타내고 있다. 최근 polythiophene 계열로 대표되는 공액고분자 반도체중, 탄소위치에 hexyl기를 도입하여 합성된 regio-regular poly(3-hexylthiophene)을 활성층으로 이용하여 제작된 FET 소자의 경우 규칙적인 배열에 의해 높은 전하이동도를 나타내었다.²⁹ Field effect mobility는 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 보이며, I_{on}/I_{off} ratio는 $>10^6$ 으로 현재까지 공액고분자로는 가장 높은 소자 특성을 나타내고 있다. 이동도를 높이는 방법으로는 고분자시료의 결정성을 높이는 것이 기본적인 개념이지만, 결정성의 증가는 시료의 용해도 및 가공성을 낮추는 결과를 가져오므로, 적당한 용해도, 적당한 결정성을 갖는 시료의 설계와 합성 그리고 이들을 이용한 소자의 제작시 고분자시료의 배향이가장 규칙적이고, 질서를 갖게 되도록 제작공정에 대한 연구가 동시에 수행되어야 할 것이다.

n -type의 경우 solution process로 공액 고분자를 유기 반도체층에 적용한 연구는 거의 보고된 바가 없다. n -type 유기물질은 일반적으로 불안정하며, 수분에 민감하여 유기이온이 공기중에서 쉽게 산화되며,³⁰ 낮은 이동도를 갖는 것으로 보고되고 있다.³¹ 공기중에서 안정한 n -type 고분자의 합성시 링에 전자받게 작용기를 도입하는 방법이 사용되고 있다. 예로서 CN-, F-, Cl- 등이 도입된 metallophthalocyanine이 공기중에서 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 이동도를 가지며 안정한 것으로 보고되고 있다. 이는 작용기의 도입을 통하여 분자들의 LUMO level을 낮추어 전자들의 주입과 이동이 가능하게 하는 것으로 설명되고 있다.³²

유기물 단분자 및 저분자 반도체의 경우 박막형성시 진공증착을 위하여 높은 온도를 필요로 하므로, 고가의 장비가 불가피하다. 이에 비해서 고분자 반도체는 용액 상태로 스핀코팅 또는 캐스팅을 통해서 박막을 형성하여 실온에서의 소자 제작이 용이하며, 고가의 장비를 필요로 하지 않는다. 개념적으로는, 유기 EL을 예로 들어, 발광특성을 나타내는

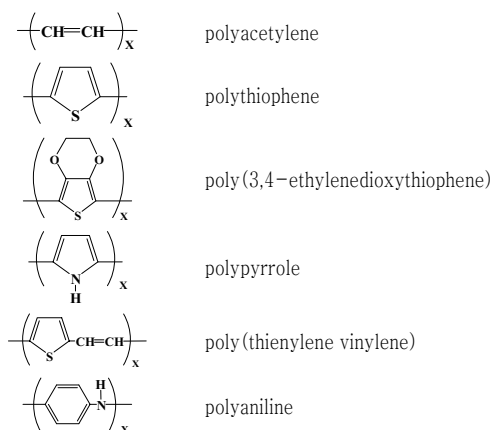


그림 1. 대표적인 전도성 고분자들의 구조.

구조단위를 생각할때 단분자 (또는 저분자)의 경우 구조단위가 열적으로 분해 (또는 파괴)될 경우 그 소자의 기능이 저하된다. 그러나 높은 분자량의 경우 이러한 기능을 하는 구조단위의 수가 많으므로, 열적으로 일부가 분해된다 하더라도 그 기능은 유지된다. 이는 소자수명과 직접적인 관련이 있다. 저분자의 경우 코팅시 단위구조가 점점으로 연결된 형태로 기대되지만, 고분자의 경우 긴 사슬로 연결된 구조로서 이는 소자에 유연성을 부여할 것으로 기대된다. 이러한 점이 전자소자용 소재가 고분자로 가야만 하는 이유중의 하나일 것이다. 그러나 고분자의 경우 저분자에 비해 합성상의 과정에서 도입되는 불순물의 제거가 해결해야 할 과제이다.

그림 2에 대표적인 반도체 고분자들의 구조를 나타내었다.

4. Plastic Electronic Device

지난 10년간 공액고분자 전도체 및 반도체에 대한 연구는 많은 발전을 보여왔다. 고분자 합성 기술의 발전은 전도성 및 반도체성 고분자의 용매에 대한 용해도의 향상을 가져왔고, 상온에서의 고분자가 공을 위한 방법들이 개발되어 왔다. 이러한 합성 및 가공상의 발전은 고분자를 이용한 전자소자응용에 대한 기대를 더욱 크게 하고 있다. 본 지면에서는 고분자를 이용한 전자소자 들에 대한 몇 가지를 소개하고자 한다.

4.1 기판의 선택

용도 및 원하는 특성구현을 위하여 적절한 기판을 선택할 수 있다. 플라스틱 기판으로는 PET[poly(ethyleneterephthalate)], FEP[poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoro propylene)] 등이 주로

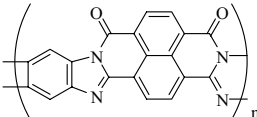
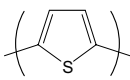
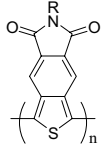
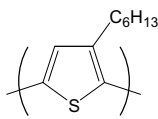
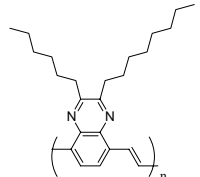
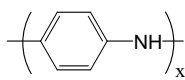
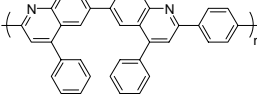
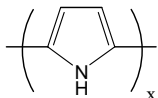
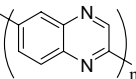
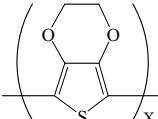
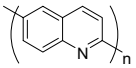
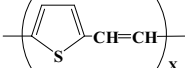
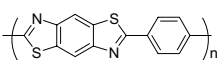
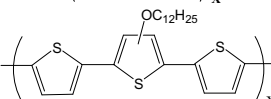
<i>n</i> -형 고분자	<i>p</i> -형 고분자
 BBL	 polythiophene
 EHI-PITN	 poly(3-hexylthiophene)
 poly(2(2'-ethylhexyl)-3-hexylquinoxaline)	 polyaniline
 PPPQ	 polypyrrole
 poly(quinoxaline-2,6-diyl)	 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
 poly(quinoline-2,6-diyl)	 poly(thienylene vinylene)
 PBZT	 poly(Dot)₃

그림 2. *n*-형, *p*-형 반도체고분자들.



그림 3. Line patterning의 개략도.

사용되며, polyimide (Philips Co. IC chip의 경우) 등의 고분자들도 사용될 수 있다. 기관의 종류에 따라 소자제작시 고려해야 할 사항들 (용매, 표면처리 조건, 코팅조건 등)이 달라지게 된다.

4.2 표면처리

기관위에 코팅될 고분자용액의 특성에 따른 기관과의 친화력을 높이기 위하여 기관의 표면 처리가 요구될 수 있다. 예로서 기관이 친수성을 띄게 하기 위하여 piranha용액 (진한 황산과 30% H_2O_2 의 2:1 v/v 혼합용액) 처리를 할 수 있고, 소수성을 띄게 하기 위하여 $C_{18}H_{37}SiCl_3$ 의 헥산용액을 사용할 수 있다. 고분자용액과 기관과의 친화성은 접촉각의 측정을 통하여 조사할 수 있다. 이와 같이 하여 제조된 친수성 기관에 대한 물의 접촉각은 $< \sim 5^\circ$, 소수성기관에 대한 물의 접촉각은 $\sim 110^\circ$ 로 나타났다. PET와 FEP의 물에 대한 접촉각은 각각 $\sim 50^\circ$, $\sim 80^\circ$ 로 나타났다.

4.3 패터닝 및 회로의 제작

실험실에서 가능한 몇 가지 방법을 소개한다.

4.3.1 Line Patterning

Line patterning은 (1) 기관과 복사 또는 프린트된 선들 사이의 물리적, 화학적 특성의 차이를 이용하며, (2) 용액 (또는 증기)에 노출되는 기관과 프린트된 선들사이의 물리적, 화학적 특성의 차이를 이용한다. (3) Photolithography가 포함되지 아니하며, (4) plastic, paper, fabrics electronics 에도 적용가능하다.

그림 3에 line patterning의 원리를 개략적으로 나타내었다.

원하는 회로패턴을 적당한 소프트웨어를 이용하여 PC상에서 만든 후 플라스틱 기관위에 출력한다. 이 패턴위에 전도성 (또는 반도체성) 고분자용액을 코팅한다. 고분자가 코팅된 패턴을 유기용매 (예 : 톨루엔)에 넣어 카본 토너부분을 제거한다. 고분자가 코팅된 부분과 그렇지 않은 부분과의 전기저항 차이에 따라 플라스틱 전기회로가 만들어진다.

Line patterning의 경우의 고분자 코팅방법은 다

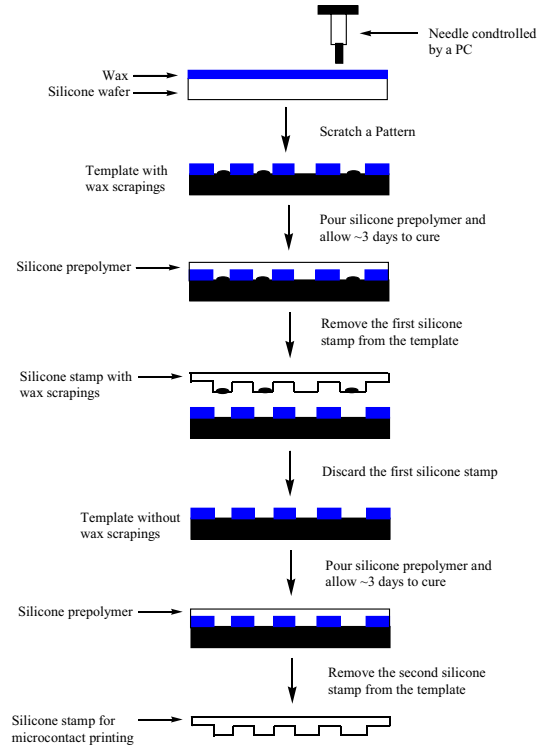


그림 4. Microcontact printing용 stamp 제작과정.

음의 여러가지가 적용될 수 있다. (1) 스핀코팅, (2) 고분자합성시의 반응용액내에서의 *in-situ* deposition, (3) mechanical rubbing 등이 있으며, 이외에도 표면처리를 통한 self assembly 등이 적용될 수 있다.

4.3.2 Microcontact Printing (MCP)

본 연구에 이용된 microcontact printing 방법을 그림 4에 나타내었다.

- ① 기관 (유리, 실리콘 wafer, 고분자 등)위에 wax를 부은 다음 PC를 이용하여 준비된 회로 패턴을 plotter 등을 이용하여 wax를 scratch한다.
- ② silicone 등의 prepolymer를 붓는 과정 등을 거쳐 회로가 새겨진 silicone stamp를 얻는다.

- ③ Silicone stamp위에 $C_{18}H_{37}SiCl_3$ 용액을 코팅하여 소수성처리를 한다.
- ④ Silicone stamp를 이용하여 회로 패턴을 기판위에 인쇄한다.
- ⑤ 소수성패턴위에 전도성 (반도성) 고분자를 코팅하여 전도성 (반도성) 회로를 얻는다.

4.3.3 Ink-Jet printing

합성된 전도성 (또는 반도체) 고분자를 적당한 용기용매에 녹인 다음 입자크기 및 점도를 조절하여 잉크젯 프린터용 전도성 (반도성) 잉크를 제조하였다. **그림 5**에 잉크젯 프린터를 사용하여 제조된 전도성 패턴 (PCB기판)을 나타내었다. 제조된 회로는 4~80 K Ω 의 저항을 나타내었다. p , n -형 반도체 고분자를 이용한 잉크의 제조도 가능하며, 전기저항의 조절도 용이하다. 소자의 크기 및 회로의 선폴은 마우스를 이용한 회로 패턴의 축소, 확대를 통하여 조절될 수 있으나, 미세 회로의 경우는 프린터의 resolution에 따른 한계가 있을 수 있다.

4.4 전자소자들

Line patterning, microcontact printing, ink jet printing에 의해 플라스틱 기판위로의 전자소자 제작이 가능하다. 본 지면에서는 FET, PDLC 등 몇 가지에 대해 기술하기로 한다.

4.4.1 FET (Field Effect Transistor)

FET는 전기장에 의해 전류의 흐름을 제어하는 소자이다. Flexible display가 가능하기 위해서는 액정분자의 기능을 제어하기 위한 FET 소자가 유연성있는 형태로 제작되어야 한다. 공액고분자를 이용한 첫 번째의 FET는 1988년도 폴리아세틸렌을 이용하여 제작된 FET이다. 이 FET는 field effect mobility는 10^{-4} cm²/Vs를 보이며, I_{on}/I_{off} ratio는 10^5 을 나타냈으나 공기중에 불안정하여 소자 특성이 떨어지는 경향을 나타내었다. 그러나 최근 안정한 고분자의 개발과, 가공기술의 발전에 따라 다시 공

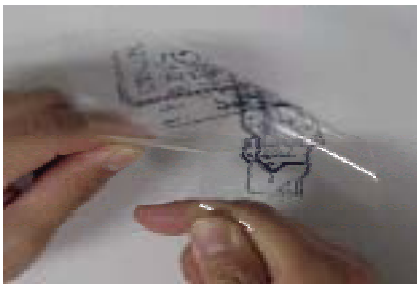


그림 5. Ink jet printer에 의해 제작된 PCB 회로.

액고분자 반도체의 FET 적용이 활발히 진행되고 있다. 본 연구실에서 수행된 FET 관련 몇가지 결과를 나타내었다.

PET 위로의 line patterning 및 몇가지 가용성을 갖는 고분자들의 스펀코팅에 의해 all plastic FET를 제작하였다. 제작된 FET의 구조 및 회로도를 **그림 6**에 나타내었다.

Brown 등은³⁴ 도핑된 무정형 유기반도체에 있어서 전기전도도와 field effect mobility와의 관계를 조사하였다. 그 결과 전기전도도의 증가에 따라 field effect mobility는 증가하는 반면, I_{on}/I_{off} ratio는 감소하는 것을 보고하였다.

(a) 폴리피롤을 이용한 FET

그림 7에 도판트 NaDEHS를 사용하여 도핑된 Ppy-DEHS를 사용하여 제작된 FET의 I-V 특성 곡선을 나타내었다. 다양한 gate voltage에 따른 drain-source voltage vs. drain current 곡선은 gate voltage를 음의 방향으로 증가시킬 때 절연체 층과 반도체 층 계면에서의 charge carrier의 증가로 인하여 drain current가 증가하며, gate voltage를 0으로 했을 때 drain current가 흐르는 p -channel depletion mode를 나타내고 있다. I-V 곡선에서 $I_D^{1/2}$ vs. V_G 를 플롯하여 구한 field effect mobility는 0.31 cm²/Vs이고, V_{DS}

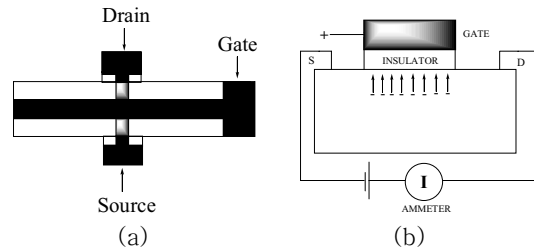


그림 6. FET의 (a) 구조 및 (b) 회로도.

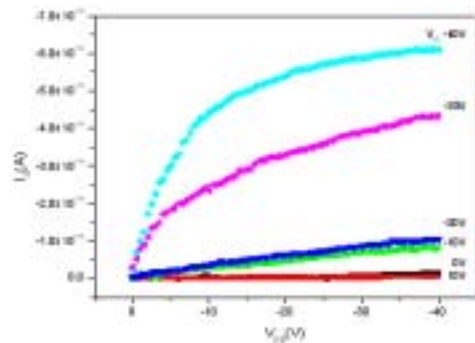


그림 7. Ppy-DEHS FET의 I-V 특성곡선.

가 40 V일 때 I_{on}/I_{off} ratio는 1.4×10^2 로 나타났다.

이러한 소자 특성은 도판트의 비율에 따라 달라지며, 일반적으로 도핑 농도가 증가할수록 carrier의 field effect mobility는 증가하며, I_{on}/I_{off} ratio는 감소하는 경향을 보인다. 본 실험에서는 이러한 도판트의 비율을 조절하여 소자 특성을 관찰하였으며, 그 결과 단량체와 도판트의 비율이 2 : 1일 경우 가장 좋은 소자 특성을 나타내었다.

폴리피롤의 유기용매에 대한 용해도, 사슬길이에 따른 배향성의 증대를 위하여 피롤링의 질소 위치에 알킬기가 도입된 중성상태의 poly(*N*-alkylpyrrole)을 사용하여 제작된 FET의 경우 *p*-channel accumulation type을 나타내었다.

도판트로 NSA (naphthalenesulfonic acid)를 사용하여 합성된 폴리피롤을 사용하여 제작된 FET의 경우 *p*-channel 공핍형으로 나타났다. 소자 특성인 field effect mobility는 $1.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 보이며, I_{on}/I_{off} ratio는 4.1×10^2 를 나타내었다. 또 다른 도판트인 DBSA와 NaDEHS로 도핑된 Ppy-DBSA의 경우 field effect mobility는 $3.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, I_{on}/I_{off} ratio는 3.4×10^1 을 나타내었고 Ppy-DEHS의 경우는 field effect mobility는 $5.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, I_{on}/I_{off} ratio는 6.2×10^2 을 나타내었다. 같은 고분자에 대해서도 사용된 도판트에 따라 소자특성이 달라짐을 나타내었다.

(b) Poly (PTCDA) FET

그림 8에 PTCDI에 phenylenediamine을 치환하여 증합된 폴리(PTCDA)를 반도체층으로 사용하여 제작된 FET의 I-V 특성 곡선을 나타내었다. 게이트 전압을 양의 방향으로 증가시킬 때 절연체 층과 반도체 층 계면에서의 전하운반체인 전자의 농도가 증가하여 드레인전류가 증가하며, 게이트전압이 0

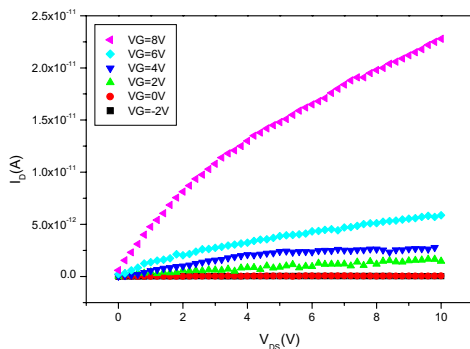


그림 8. Poly(PTCDA) FET의 I-V 특성곡선.

으로 했을때 드레인전류가 흐르는 않는 것으로 *n*-channel 증식형으로 설명할 수 있다. I-V 곡선에서 I_D vs. V_G 를 플롯하여 구한 field effect mobility는 $1.53 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 을 보이며, V_{DS} 가 30 V 일때의 I_{on}/I_{off} ratio는 4.2×10^2 로 나타났다.

(c) PEDOT/PSS FET

최근 고분자만을 사용하여 제작된 우수한 소자특성의 FET가 보고되었다. **그림 9**에 PEDOT/PSS를 전극과 반도체층에 사용하고, 절연체층에 PVP를 사용하여 제작된 전 플라스틱 FET의 측면도와 소자의 I-V 곡선을 나타내었다.²⁵

그림 9에서 PEDOT/PSS FET소자는 게이트전압을 음의 방향으로 증가시킬 때 절연체층과 반도체층 계면에서의 전하운반체 농도의 증가로 드레인 전류가 증가하며, 반대로 게이트 전압을 양의 방향으로 증가시킬때 전류가 감소하는 *p*-channel 공핍형을 나타내고 있다. 포화 영역에서 $I_D^{1/2}$ vs V_G 를 플롯하여 구한 field effect mobility는 $170 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이고, 문턱전압은 1.5 V를 나타내었다. 이는 기존의 무기물 (비정질 실리콘)을 이용한 FET의 경우 ($1 \sim 10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) 및 pentacene을 이용한 FET

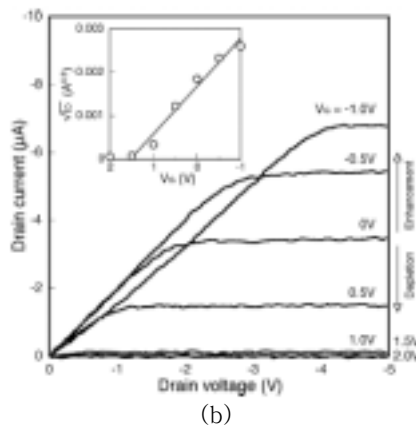
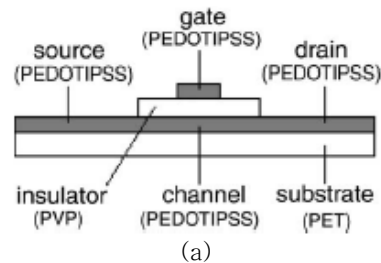


그림 9. PEDOT/PSS를 전극으로 사용한 플라스틱 FET의 (a) 측면도, (b) I-V곡선.

의 경우 ($1.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) 보다 높은 이동도이다. 그러나 I_{on}/I_{off} ratio는 10^3 으로 이들 FET (비정질실리콘: $10^6 \sim 10^7$, pentacene: 10^8)에 비해 낮게 나타났다.

최근에는 inkjet printing을 이용한 all-polymer FET에 대한 연구가 전세계적으로 진행중이다.^{32,33} 특히 Seiko-Epson에서 제작된 all-polymer FET의 경우³⁵ I_{on}/I_{off} ratio가 10^5 이상으로 나타났으며, 이러한 결과들은 향후 plastic electronics에 대한 가능성을 밝게 하는 결과로 보인다.

4.4.2 Polymer Dispersed Liquid Crystal Display (PDLC)

Line patterning에 의해 all plastic PDLC display의 제작이 가능하다. **그림 10**에 7 segment PDLC의 제작과정을 개략적으로 나타내었다. 제작에 사용된 약품 및 기구는 다음과 같다.

- Conducting Polymer : PEDOT [poly (3,4-ethylenedioxythiophene) water dispersion (Baytron PTM, Bayer Corp.®), Polyaniline water dispersion (& sulfonated Polyaniline), Polypyrrole aqueous solution (Ppy-DEHS)
- Liquid Crystal : E7 Licristal (Merck)
- Spacer (Polyscience, $3 \sim 15 \mu\text{m}$)
- Optical Adhesive (Norland Co.)
- UV Lamp : UVP (Model UVGL-58)

제작된 PDLC는 $\sim 5 \text{ V}$ 의 낮은 전압에서 구동이 가능하다.

4.4.3 Plastic Gas Sensor

그림 11에 ink jet printer에 의해 제작된 gas sensor용 임피던스형 interdigitated pattern을 나타내었다. Sensing material로 polyethyleneoxide (PEO), sodium polystyrenesulfonate 등을 사용하

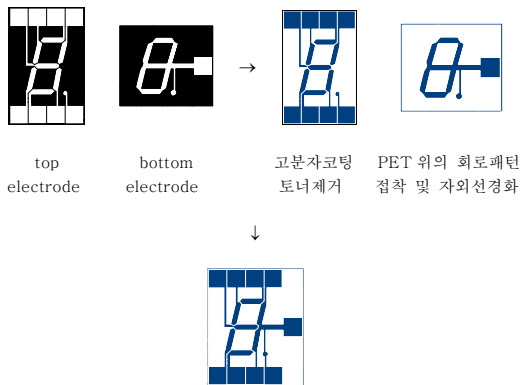


그림 10. All plastic 7 segment PDLC 제작과정.



그림 11. Gas sensor용 Interdigitate pattern.

여 humidity sensor를 제작할 수 있으며, 이외에도 toluene, chloroform, *m*-cresol 등의 휘발성유기용매 (VOC)에 대한 sensor도 유연한 형태로 제작이 가능하다. 현재 이러한 유형의 gas sensor는 Aromascan, Bloodhound, Alphamos Fox, Neotronics, eNose 등의 회사로 부터 연구·개발되고 있다.

이외에도 capacitor, resistor, inductor, push-button switch 등이 이러한 방법으로 상온에서 쉽게 제작될 수 있으며, plastic IC chip의 제작도 가능하다.

5. 맺음말

전자소자에 대한 사회적 요구는 가볍고, 얇고, 작은 형태 이외에 저가격, 유연성 등을 요구하고 있다. 이러한 문제를 실현하기 위해서는 가능한 대기중, 상온에서의 제작이 가능하며, 값비싼 장비가 요구되지 않는 제작공정이 개발되어야 한다.

공액 고분자의 경우 박막을 형성하였을 경우 박막 상태에서의 배열이 고르지 못하다. 이러한 낮은 배열성 또한 전하 이동도를 감소시키는 원인이 된다. 이러한 이유로 아직까지 고분자 보다 저분자에서 배열성이 우수하여 전하 이동도가 높은 편이다. 이와 같이 공액 고분자의 전하 이동도를 높이기 위해서는 분자간 결합력이 강한 공액 고분자를 개발하여 고분자의 분자배열을 조절하여 유기 박막에서 결정도를 향상시키는 방안을 고려해야 할 것이다.

효과적인 소자제작 공정개발에 있어서 이를 뒷받침할 수 있는 높은 가공성의 전도성, 반도체재료의 연구개발은 필수적이다. 저가격의 flexible display 실현을 위하여 유기용매에 가용성이며, 대기안정성, 열적안정성이 높고, 구리에 필적하는 전기전도도의 전도성 고분자, 그리고 유기용매에 가용성이며, 대기안정성, 열적안정성이 높고, 높은 전하이동도, 고순도, 분자량 조절이 용이하며, 박막제작시 배향성이 뛰어난 반도체 고분자의 출현 그리고 이들의 장점을 극대화 할 화학공정의 개발을 기대해본다.

감사의 글: 본 원고와 관련된 연구는 포론티어사업단 (차세대 디스플레이 사업단)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, N. L. D. Somasiri, and A. J. Epstein, in *Conducting Polymers*, L. Alcacer, Edition, D. Reidel Publications, Dordrecht, p.105 (1987).
2. Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91 (1992); A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **69**, 85 (1995).
3. M. Zagorska, I. Kulszewicz-Bajer, O. Blet, P. Zawirska, B. Dufour, P. Rannou, and A. Pron, *Synth. Met.*, **138**, 543 (2003).
4. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 477 (1992).
5. C. F. O. Graeff et. al., *Synth. Met.*, **105**, 151 (1999). ; C. T. Kuo, and W. H. Chiou, *Synth. Met.*, **88**, 23 (1997).
6. S. X. Tan, J. Zhai, M. X. Wan, L. Jiang, and D. B. Zhu, *Synth. Met.*, **137**, 1511 (2003).
7. H. Tsutsumi, *Synth. Met.*, **69**, 143 (1995).
8. M. Liess, D. Chinn, D. Petelenz and J. Janata, *Thin Solid Films*, **286**, 252 (1996).
9. J. C. Thieblemont, M. F. Planche, C. Petrescu, J. M. Bouvier and G. Bidan, *Synth. Met.*, **59**, 81 (1993); Q. Pei and R. Qian, *Synth. Met.*, **45**, 35 (1991).
10. T. Ishiguro, H. Kaneko, K. Sato, T. Hagiwara, M. Yamamura, H. Nishiyama, and H. Ishimoto, *Synth. Met.*, **55**, 1102 (1993).
11. A. J. Epstein, J. Joo, R.S. Kohlman, G. Du, A. G. MacDiarmid, E. J. Oh, Y. Min, J. Tsukamoto, H. Kaneko, and J. P. Pouget, *Synth. Met.*, **65**, 149 (1994).
12. E. J. Oh, K. S. Jang, and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **125**, 267 (2002).
13. C. T. Kuo and T. R. Liou, *Synth. Met.*, **82**, 167 (1996).
14. J. V. Hatfield et al., *Sensor. Actuat., B*, **65**, 253 (2000).
15. Y. Hao, M. Yang, W. Li, X. Qiao, L. Zhang, and S. Cai, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **60**, 349 (2000).
16. R. M. S. Maior, K. Hinkelmann, H. Eckert, and F. Wudl, *Macromol.*, **23**, 1268 (1990).
17. K. Kaeriyama, M. Sato, and S. Tanaka, *Synth. Met.*, **18**, 233 (1987).
18. R. D. McCullough, S. P. Williams, S. Tristram-Nagle, M. Jayaraman, P. C. Ewbank, and L. Miller, *Synth. Met.*, **69**, 279 (1995).
19. H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, *Science*, **280**, 1741 (1998).
20. Z. Bao and A. J. Lovinger, *Chem Mater.*, **11**(9), 2607 (1999).
21. H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, *Synth. Met.*, **102**, 857 (1999).
22. K. Takahashi, K. Tsyji, K. Imoto, T. Yamaguchi, T. Komura, and K. Murata, *Synth. Met.*, **130**, 177 (2002).
23. F. Jonas, G. Heywang, W. Schmidtberg, J. Heinze and M. Dietrich, U.S. Patent, 5,035,926 (1991).
24. Bayer Product Information, 02/95.
25. H. Okuzaki, M. Ishihara, and S. Ashizawa, *Synth. Met.*, **137**, 947 (2003).
26. *C&EN*, January 1, p. 26 (2001).
27. L. S. Roman, L. C. Chen, L. A. A. Pettersson, W. Mammo, M. R. Andersson, M. Johansson, and O. Inganäs, *Synth. Met.*, **102**, 977 (1999); A. C. Arias, M. Granstrom, K. Petritsch, and R. H. Friend, *Synth. Met.*, **102**, 953 (1999).
28. J. Birgersson, F. J. Janssen, A. W. Denier, van der Gon, Y. Tsukahara, K. Kaeriyama, and W. R. Salaneck, *Synth. Met.*, **132**, 57 (2002).
29. H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, *Science*, **280**, 1741 (1998).
30. C. D. Dimitrakopoulos, and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **14**, 99 (2002).
31. D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, and R. E. F. Einerhand, *Synth. Met.*, **87**, 53 (1997).
32. J. G. Laquindum, H. E. Katz, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11331 (1996).
33. H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, and T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo, *Science*, **290**, 2123 (2000).
34. T. Kawase, H. Sirringhaus, R. H. Friend, and T. Shimoda, *Technical Digest of IDEM*, p. 623 (2000).
35. T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, *Thin Solid Films*, **438**, 279 (2003).