

유기반도체 재료

-OTFT 재료-

하승규 심사관 · 권오식 변리사

1. 최신 기술개발 및 산업 동향

1.1 기술의 개요

1970년대 후반부터 특정한 유기물에 적절한 도핑을 통해 전기 전도도가 거의 구리에 가깝게 도달될 수 있다는 것이 알려진 후,¹ 현재 유기물은 전도도 측면에서, 최고의 절연체(polystyrene 등)로부터 반도체, 전도체(도핑된 polyacetylene 등) 뿐만 아니라 최고의 전도체인 초전도체((TMTSF)2PF₆, perchlorate, pentacen 등)까지 모든 부분의 재료를 얻을 수 있게 되었다. 반도체의 예로서는 *p*-형의 pentacene, *n*-형의 Alq₃ 등이 있고, 유전체로는 강유전체인 PVDF와 이를 근간으로 한 *co*-polymer들이 있고, 지금 이 순간에도 수많은 새로운 재료가 개발되고 있다.

최근 10여년간 반도체 성질을 띠는 유기 소재의 개발과 이를 이용한 다양한 응용 연구 또한 어느 때보다 활발히 진행되어 왔다. 전자파 차폐막, 캐패시터, OLED 디스플레이, 유기 박막 트랜지스터, 태양 전지, 다광자 흡수 현상을 이용한 메모리 소자 등 유기 반도체를 이용한 응용 연구의 영역은 계속해서 확장되고 있다. 이 중 특히 OLED 분야는 상품화를 목전에 두고 있어 유기물을 이용한 응용 연구를 활성화시키는 촉매제 역할을 하고 있으며, OLED의 능동 구동용 회로로 시작하여 차세대 스마트카드 등의 응용에도 기대되는 유기 반도체 박막 트랜지스터도 급부상을 하고 있다. 또한 유기물 반도체를 활성층으로 하여 전기적 발진 특성 발표가² 있는 후 레이저 다이오드로서의 응용성에 대해서도 많은 관심을 다시 불러일으키고 있다. 또한 도핑된 pentacene을 이용한 태양전지의 효율이 2.4 %에 달하는 등 비약적인 발전을 보이고 있으며,³ 비유기물에 비해 소자 제작 단가가 현저히 저렴하므로 미래의 태양전지 시장에 변혁을 예고하고 있다(비유기물의 경우 효율이 15%를 넘지만 소자 제작에 많은 경비가 소요되어

폭 넓은 사용에 제약 요인으로 작용하고 있다).

유기 반도체 박막 트랜지스터에 관한 연구는 1980년 이후부터 시작되었으나 근래에 들어 전 세계적으로 본격적인 연구가 진행되고 있다. 제작 공정이 간단하고 비용이 저렴하며 충격에 의해 깨지지 않고 구부러지거나 접을 수 있는 전자 회로 기판이 미래의 산업에 필수적인 요소가 될 것으로 예상되고 있으며, 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 유기 트랜지스터의 개발은 아주 중요한 연구 분야로 대두되고 있다. 유기 트랜지스터는 유기 반도체의 특성상 전하 이동도가 낮아 Si이나 Ge 등이 쓰이는 빠른 속도를 필요로 하는 소자에는 쓰일 수 없다. 하지만 넓은 면적 위에 소자를 제작할 필요가 있을 때나 낮은 공정 온도를 필요로 하는 경우, 또한 구부림이 가능해야 하는 경우, 특히 저가 공정이 필요한 경우 유용하게 쓰일 수 있다. 최근에 Philips의 연구진들은 기판과 전극, 유전체(절연체), 반도체를 모두 고분자를 이용하여 326 개의 트랜지스터로 구성된 programmable code generator를 제작, 발표하여 세상을 놀라게 하였다. 이는 지금까지 반도체는 딱딱한 것이라는 고정 관념을 완전히 뒤집은 것으로, 인간의 상상력에 따라 무궁무진한 응용 분야를 예고하고 있다.

그림 1에 유기 트랜지스터의 응용 분야에 관하여 도식적으로 나타내었다. 유기 반도체 트랜지스터는 소재의 특성상 유기 전기발광 트랜지스터에 쓰이는 발광 유기물과 같은 유기물 반도체이므로 증착 방법이 같고, 물리적 화학적 성질이 비슷하여 같은 공정 조건을 유지하면서 소자를 제작할 수 있다. 또한 둘 다 상온 및 저온(섭씨 100도 이하) 공정이 가능하므로 유기 트랜지스터를 이용한 플라스틱 기반의 유기 전기 발광 소자 제작이 가능하다. 같은 맥락에서 플라스틱을 기판으로 하여 구부림이 가능한 액정 표시 소자를 구현하는 곳에서도 사용이 가능하다. 또한 최근 큰 관심을 불러일으키고 있는 전자종이의 구동을 들 수 있는데, 전자종이는 전류

구동이 아니라 전압 구동이고, 높은 전하 이동도나 빠른 스위칭 속도를 필요로 하는 표시 소자가 아닐 뿐 아니라 구부림이 가능한 대면적에 적용되는 기술이므로 유기 트랜지스터가 가장 제격이라 볼 수 있다. 또한 현재 반도체 공정을 통한 실리콘 기반으로 사용되고 있는 스마트 카드용 마이크로 프로세서도 유기 트랜지스터를 적용할 경우 실리콘 프로세서와 플라스틱 base 등의 접합 등에 따른 경비를 절감할 수 있어 사용이 기대된다. 더 나아가서 입는 컴퓨터의 다양한 부분에 응용이 가능할 것으로 생각된다.

1.2 기술발전 동향

1.2.1 유기반도체 재료

유기 반도체 물질이 트랜지스터에 사용되기 위해서 가져야 할 가장 필수적인 요소는 소자의 성능을 나타내기



그림 1. 유기 트랜지스터의 응용분야.

에 충분히 높은 전하 이동도를 가져야 한다는 것이다. 유기 반도체 소재가 무기 반도체에 비해 전하의 이동도가 낮은 것은 일반적인 사항이며, 아직 확실히 밝혀진 것은 아니지만 전하가 유기물에 주입되면 포논(phonon)과 결합하여 폴라론(polaron)을 형성하는데 이것이 이동도를 낮추는 원인일 것으로 알려져 있다. 즉 전하가 움직이기 위해서는 주위의 분자들을 어느 정도 찌그러뜨려야 전하가 움직일 수 있으므로 전류를 흘리려 해도 쉽게 움직이지 않는 것이다. 따라서, 구조적으로 반도체적 결합을 유지하면서 폴라론은 잘 형성하지 않는 유기 반도체의 설계와 합성이 가능해지면 이동도 향상에 도움을 줄 수 있다.

유기 반도체 박막을 형성하는 방법으로는 크게 진공 열증착과 용매에 유기물을 녹여 회전도포나 잉크젯 방법, 스크린 프린트나 dipping 등의 방법을 이용하는 용액 공정으로 나누어 생각할 수 있다. 표 1에 박막형성 방법에 따른 대표적인 유기 반도체 물질들을 나타내었다. 용액공정은 진공 장비의 사용을 최소화함으로써 공정 단가를 낮출 수 있고, 대면적 공정이 가능하며, 잉크젯 방법이나 프린팅 방법의 경우 반도체 물질의 낭비를 최소화할 수 있다는 장점이 있다. 또한 용액공정은 저온공정이 가능하기 때문에 플라스틱 기판에도 쉽게 박막을 형성

표 1. 박막형성 방법에 따른 대표적인 유기 반도체 물질

Type Process	P-type	N-type
Vacuum Evaporation		
Solution Process		

할 수 있어, 비용이 저렴한 소자의 제작이 가능해 차세대 디스플레이의 개발을 위해서는 용액공정이 가능한 유기반도체 소재의 개발이 절실하다. 또한 유기물은 산소와 반응을 하여 전기적 특성이 변하는 안정성의 문제를 가지고 있다. 예를 들어, 현재 *p*-type 반도체로 가장 높은 이동도를 나타내는 pentacene의 경우 일반적으로 공기 중에서 산소와 반응을 하여 pentacenequinone을 형성하는 것으로 알려져 있다. 이렇게 유기 반도체가 산화되면 결합이 깨어지고, 따라서 전하 이동도가 낮아지게 된다. 또한 결정 내부에 격자 뒤틀어짐 현상이 발생하여 전하 트랩을 형성하게 되고, 이들에 의한 전하 산란도 이동도를 감소시키는 원인이 된다.

유기반도체의 전하의 이동도를 향상시키기 위한 연구는 증착시 기판의 온도를 올리거나 self-assembly 방법을 이용하여 유기분자의 결정화를 유도하는 연구가 많이 이루어져 왔다. 그러나 무엇보다 inter-molecular 전도가 쉽게 일어나도록 분자를 설계하는 것이 중

요하다. 전하의 이동도를 높이는 또 한 가지의 방법으로 도핑을 들 수 있다. Phillips의 Brown 등은 유기물 반도체 tetrathiofulvalene (TTF)와 2,3-dichloro-5, 6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ)에 각각 tetracyanoquinodimethane (TCNQ)와 poly(β -dodecyloxy(- α,α' - α',α'' -)terthienyl) (polyDOT3)을 여러 몰 비로 도핑하여 전도도를 조사하였다. 그 결과 도핑량이 증가할수록 전하의 이동도는 증가하였지만 이동도의 증가보다 전도도의 증가가 더 커져서 점멸비는 감소하는 것으로 나타나 바른 방법이 아니라는 것이 밝혀졌다. 따라서, 도핑에 따른 전하의 농도보다 이동도가 더 크게 증가하는 분자 시스템이 개발된다면 전계 효과 트랜지스터 뿐 아니라 공액 유기물을 이용한 모든 소자의 연구에 획기적 발전을 가져올 수 있을 것으로 생각된다.

유기 박막 트랜지스터의 재료로는 공액 고분자와 올리고머, 그리고 저분자 유기 반도체들이 모두 사용될 수 있다. 초기의 소자는 bipolar transistor였지만, 후에 두 전

표 2. *p*형 재료의 기술동향

Year	Mobility [a] cm ² /Vs	Material (deposition method) [b]	I_{on}/I_{off} [c]	W/L	Reference
1964	NR	Cu-phthalocyanine(v) (first demonstration of field effect in small organic molecules)	NR	NR	G.H. Heilmeyer et al., Solids, 25,603(1964)
1983	NR	Polyacetylene (s) (first demonstration of field effect in polymer)	NR	200	F.Ebisawa, et al., J.Appl. Phys. 54,3255(1983)
1984	1.5×10^{-5}	Merocyanine	NR	700	K.Kudo, et al., Appl.Phys.Lett., 49, 1210(1986)
1896	10^{-5}	Polythiophene(S)	10^3		A.Tsumura, et al., Appl.Phys.Lett.,49,1210(1986)
1988	10^{-4} 10^{-3} 10^{-4}	Polyacetylene(S) Phthalocyanine(V) Poly(3-hexythiophene)(S)	NR NR	750 3 NR	J.H.Burroughes, Natyre, 335,137(1988) C.Clarisse, et al.,Electron.Lett., 24,674(1988) A.Assadi, et al.,Appl.Phys.Lett.,24,674(1988)
1989	10^{-3} 10^{-3}	Poly(3-alkythiophene)(S) α -sexithiophene(v)	NR NR	NR NR	J.Paloheimo, et al, in Lower Dimensional Systems and Molecular Devices, Proceedings of NATO ASI, Spetses, Greece (ED: R. M. Mertzger),Plenum, New York, 1989. G. Horowitz, et al. Solid State Common. 72, 381 (1989).
1992	0.0027 2×10^{-3}	α -sexithiophene(v) Pentacene(v)	NR NR	100 NR	G.Horowitz, et al., Synth.Met.,51,419(1992)
1993	0.05 0.22	α - ω -dihexyl-sexithiophene (v) Polythienylenevinylene(s)	NR NR	$100 \sim 20$ 0 1000	F. Garnier, et al., J. Am. Chem. Soc., 115,8716(1993) H.Fuchigami, et al., Appl. Phys. Lett., 63,1372(1993)
1994	0.06	α - ω -dihexyl-sexithiophene (v)	NR	50	F. Garnier, et al., Science, 1994, 265, 1684
1995	0.03 0.038	α -sexithiophene (v) Pentacene (v)	$>10^6$ 140	21 1000	A. Dodabalapur, et al., Science, 1995, 268, 270 C. D. Dimitrakopoulos, et al., J. Appl. Phys., 1996, 80, 2501
1996	0.02 0.045 0.62	Phthalocyanine (v) Poly(3-hexythiophene) (s) Pentacene (v)	2×10^5 340 10^8	NR 20.8 11	Z. Bao, et al., Appl. Phys. Lett., 1996, 69, 3066 Z. Bao, et al., Appl. Phys. Lett., 1996, 69, 4108 Y.-Y. Lin et al., 54th Annual Device Research Conference Digest, 1996, 80
1997	1.5 0.13 0.05	Pentacene (v) α - ω -dihexyl-sexithiophene (v) Bis(dithienothiophene) (v)	10^8 $>10^4$ 10^8	2.5 7.3 500	Y.-Y. Lin et al., IEEE Electron Device Lett., 1997, 18, 606 C. D. Dimitrakopoulos, et al., Synth. Met., 1998, 92, 47 H. Sirringhaus, et al., Appl. Phys. Lett., 1997, 71, 3871
1998	0.1 0.23 0.15	Poly(3-hexythiophene) (s) α - ω -dihexyl-sexithiophene (v) Dihexyl-anthradithiophene	$>10^6$ NR NR	20 1.5 1.5	H. Sirringhaus, et al., Science, 1998, 280, 1741 H. E. Katz, et al., Chem. Mater., 1998, 10, 457 J. G. Laquindanum, et al., J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 664
1999	0.2	Pentacene precursor			P. T. Herwig, K. Mullen, Adv. Mater., 1999, 11, 480
2000	2.4 2.7	Pentacene (v) Pentacene (v)	NR 10^8	NR 10-100	J. H. Schon, et al., Org. Electron., 2000, 1, 57 J. H. Schon, et al., Science, 2000, 288, 2338 J. H. Schon, Science, 2000, 287, 1022
2001	0.01-0.02 0.016 0.02-0.03 0.02-0.03	Dioctadecyldithiaanthracene 2,2'-dihexylbenzodithiophene FTTF DH-FTTF	$10^5 \sim 10^6$ 2×10^5		C. D. Dimitrakopoulos et al., IBM J. Res & Dev., 2001, 45, 11 Katz et al., Accounts of chemical Research, 2001, 35(5), 359 H. Meng, Z. Bao, et al., J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 9214
2002	0.89 0.66	Pentacene precursor BP2T	4.4×10^5		A. Afzali, et al., J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 8812 M. Ichikawa, et al., Adv. Mater., 2002, 14(18), 1272
2003	0.13 0.18 0.012 0.11 7	DH-2A (v) DH-3A(v) DHFTF(v) DH-FTTF(v) Pentacene(v)	10^4 10^4 10^3 10^5 10^6		K. Ito, T. Suzuki, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42, 1159 C. Vidolot, et al., Adv. Mater., 2003, 15(4), 306 Y. Kunitani, et al., Chem. Mater., 2003, 15(1), 6 SAIT
2004	0.02 0.17 0.03	Tolyl-substituted oligothiophene(v) DBh-BDS(v) Sexythiophene precursor	$10^6 \sim 10^7$ 10^5 10^5		C. D. Frisbie, M. D. ward, et al., Adv. Funct. Mater., 2004, 14, 605 K. Takimiya, T. Otsubo, et al., J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 5084 J. M. J. Fréchet, et al., J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 1596

극사이에 흐르는 전류를 또 다른 세 번째 전극의 전압에 의해 조정되는 field-effect transistor(FET)가 개발되었다. 전통적인 무기 트랜지스터처럼 유기 트랜지스터 역시 *p*-type과 *n*-type으로 구분된다. *p*-type의 경우에는 주된 수송체가 홀(hole)이 되지만, *n*-type의 경우에는 전자가 된다.

1.2.1.1 *p*-type Material

1980년대 초부터 유기 TFT에 관한 연구가 본격적으로 시작된 이래 pentacene, polythiophene, polyacetylene, α -hexathienylene, fullerene(C₆₀) 박막 등이 적용되어 왔으며 이는 유기 TFT 소자의 중요한 특성인 전하 이동도와 접합비를 증가시키기 위한 방향으로 개발이 진행되어 왔다. 표 2는 1980년대부터 지금까지 개발된 *p*형 channel 재료의 특성을 요약한 것이며, 표에서 나타나는 바와 같이 현재 가장 우수한 *p*형 channel 재료는 펜타센이며, SAIT에서는 자사에서 개발한 insulator위에 펜타센을 유기반도체 층으로 사용한 소자의 홀 이동도가 7 cm²/Vs으로 보고하였다.

그림 2는 1980년대 이래로 다양한 유기 TFT로부터 매년 가장 높게 보고되는 전계-효과 이동도(field-effect mobility) 값을 반로그 함수로 나타낸 그림이다. 트랜지스터 제조에 사용된 공정의 향상이나 새로운 유기 재료의 합성에 의해 이동도가 엄청나게 증가하였다. 성능을 증가시킬 수 있는 일반적인 방법은 세 가지로 요약할 수 있다. 1) 새로운 유기 반도체 재료를 합성하거나, 기존에 알려진 물질을 처음으로 OTFTs의 능동층(active layer)으로 사용한다. 2) 반도체 유기층에 대한 필름 증착 변수를 더 이상의 진전이 불가능할 때까지 가장 이점을 가진 구조나 형태학적인 특성을 가진 것을 얻을 수 있도록 최적화 한다. 3) 소스(Source)와 드레인(drain) 접촉과 일반적인 트랜지스터 형태를 최적화를 통하여 가능하다. 현재는 시간대 성능의 도표에서 보면, 펜타센(pentacene), 티오펜(thiophene) 올리고머류와 공간 규칙적인(regioregular) 폴리(3-알킬

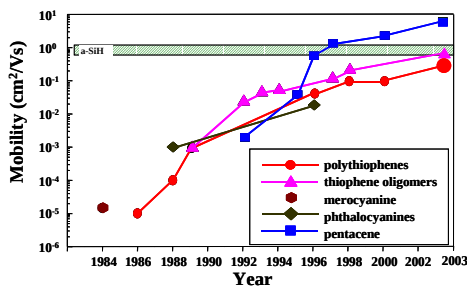


그림 2. *p*형 재료의 전하 이동도 발전도.

티오펜)의 OTFTs 성능은 거의 성숙단계에 도달했다. 그림 2에서 보면 알수 있듯이 과거에는 매년 이러한 기록을 능가하는 새로운 물질이 보고 되었지만, 현재는 성능의 증가가 거의 포화단계에 다다랐다.

1.2.1.2 펜타센

펜타센은 한 줄로 정렬된 5개의 벤젠 고리로 구성되어 있는, 폴리아센류에 속하는 것으로 충분히 큰 공액화된 영역과 양전극 간에 규칙적인 배열로 인해 carrier이동이 빠른 장점을 갖고 있다. 펜타센은 가장 많이 연구된 유기 반도체 channel 재료이며, 상업적으로 쉽게 얻을 수 있는 퀴논으로부터 쉽게 합성될 수 있다. 1995년 필립스의 Brown 등은 펜타센 박막을 SiN_x 위에 형성하였는데 가용성인 전구체를 스핀 코팅하여 박막을 형성한 후 140 °C 진공 상태에서 열처리하는 방법으로 펜타센 박막을 제조하였다.⁴ 이 후, 1997년 펜실바니아 주립대학의 Jackson 그룹에 의해 비약적인 발전을 보여 실제 구현된 디바이스에서 가장 높은 이동도를 나타내었다. 최근 연구된 펜타센은 홀과 전자의 두 경우 다 높은 이동도를 보이는 ambipolar 이동성을 보였다. 펜타센은 응집된 고체상으로만 존재하는 경우에 산소에 안정하며, 넓은 표면적의 고체상, 분산된 상태와 조명하에 있을 때는 상당히 불안정한 것으로 알려져 있다. 펜타센은 매우 높은 온도에서 용융하며, 뜨거운 방향족 용매에서조차 불용성이다. 따라서 펜타센을 기초로 한 유기 트랜지스터는 대부분 진공증착법으로 만들어지지만 녹을 수 있는 전구체 분자를 사용한 용액 주조로 만들어진 것도 있다. Müllen에 의한 펜타센 전구체를 통한 방법(그림 3(a))에서는 전계-효과 이동도가 10⁻⁴~9×10⁻³ cm²V⁻¹s⁻¹(140 °C)와 0.1~0.2 cm²V⁻¹s⁻¹(200 °C)를 나타내었다. 하지만 이 방법은 전구체를 합성하기가 어렵고, 복잡한 과정이 요구되며, 상대적으로 낮은 이동도를 나타내었다. 최근, Ali Afzali와 공동 연구자는 펜타센과 과량의 *N*-sulfinylaceamide를 클로로포름 용액에서 촉매량의 methyltrioxothienium을 사용하여 Diels-Alder 유도체를 90% 수율로 합성하였다(그림 3(b)). 이들은 플래시 칼럼크로마토그래피를 통해 순수하고 공기중에 안정하나 미세 결정상으로 얻어졌으며, 일반적인 염소화된 탄화수소, THF, dioxane 등의 용매에 잘 녹았다. 클로로포름 용액 1~2%로 스핀 코팅하여 제조된 OTFTs는 0.29 cm²V⁻¹s⁻¹(V_D=-20 V, 200 °C, 1.5분이나, 130 °C 25분 annealing)의 이동도를 나타내었다. 또한, 아크릴레이트 단량체에 펜타센을 도입하여, 용액가공 가능한 전구체를 합성하였다. UV 조사에 의하여 패턴을 형성하고 고온에서 열

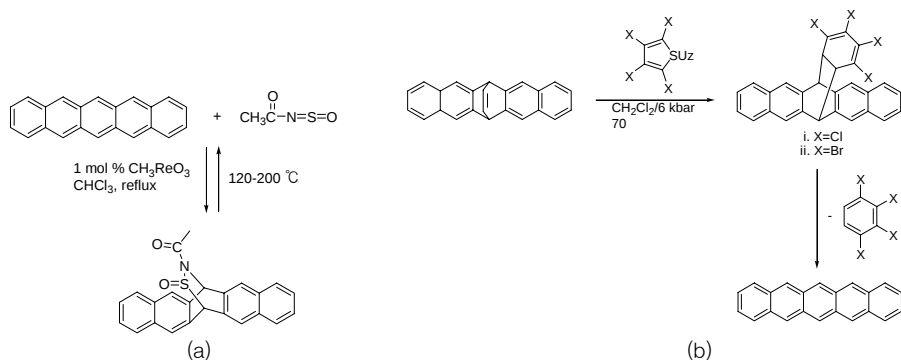


그림 3. 전구체에 의한 펜타센의 합성. (a) Ali Afzali에 의한 방법, (b) Müllen에 의한 방법.

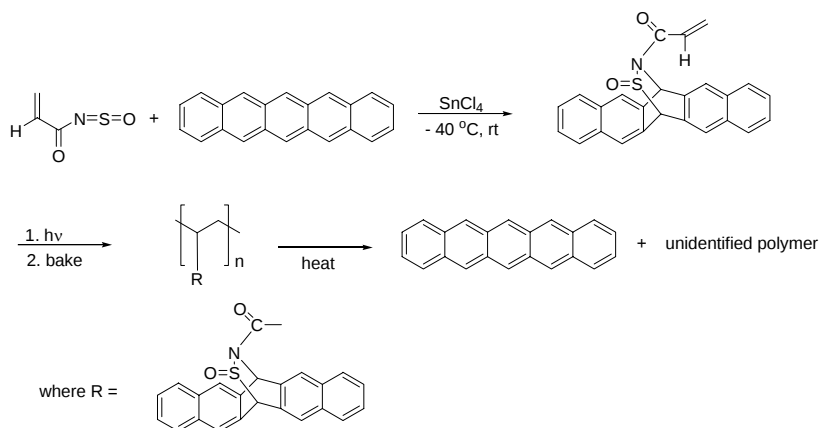


그림 4. 아크릴레이트 단량체를 이용한 전구체에 의한 펜타센의 합성.

처리하여 펜타센 박막을 형성하였다. 제조된 박막은 $0.021 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 의 전하이동도, 2×10^5 의 점멸비를 나타내었다(그림 4).

1.2.1.3 퓨즈된 방향족 유도체

용해도 증가와 용해 가능한 치환체를 도입할 수 있도록 티오펜 말단기가 도입된 펜타센 유도체에서, 결정패킹 기하학과 배향을 조절하기 위해 anthradithiophene을 설계하여 만들었다.⁵ 이것은 dione 전구체 방법을 통하여 합성하는 것으로, 모화합물은 보고되지 않았다. Quinone을 통한 치환되지 않은 anthradithiophene의 합성은 펜타센의 방법과 유사하다. 반응에서는 분리되기 어려운 syn과 anti 이성질체가 얻어지며, 화합물은 펜타센보다 밝은 색깔이며, 증가된 안정성을 보였다. 전계-효과 이동도는 펜타센보다 10배 정도 낮은 약 $0.1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 이고, (0에 대한 게이트에서) 점멸비는 더 높게 나타났으며 잘 배열된 박막 형태가 관찰 되었다. 용해성을 증가시키는 그룹을 도입하기 위해서, 전구체 디알데히드를 아세탈기로 전환 보호한 뒤, 높은 수율로

합성한 후 알데히드로 전환하였다. 이후의 anthradithiophene 고리의 합성은 동일한 방법으로 합성되었고 여러 가지 말단기가 치환되었다. 핵실, 도데실과 옥타데실의 이치환된 화합물이 합성되었고, 핵실과 도데실이 치환된 anthradithiophene은 비치환된 anthradithiophene보다 용해도와 이동도가 증가하였다.¹⁴

두개의 티오펜 고리가 벤젠 고리 반대편에 퓨즈된 benzodithiophene은 다른 planar한 구조를 만들기 위한 단위체로 이용이 되는데 iron(III) acetylacetonate 촉매를 사용하여 산화 이량화한 Bell Lab에서 만든 benzodithiophene의 경우에는 이동도가 $0.04 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 까지 나왔다. 또한 NBS 반응을 통하여 친전자 치환반응으로 브롬을 도입하고, 유기 알칼리 리튬으로 알킬화를 시도하였다. 합성된 화합물의 용해도는 증가하였으나, 이동도와 점멸비는 여전히 낮았다. 이외에도 안트라센 이량체 및 삼량체를 이용한 물질도 보고되어 있다.

그림 5에서는, 지금까지 합성된 퓨즈된 방향족 화합물의 구조와 이동도를 나타내었다.

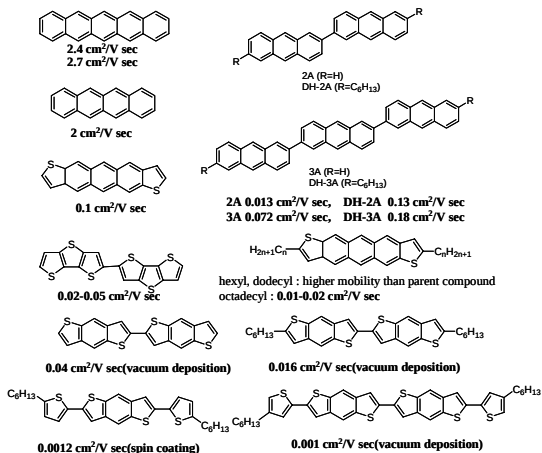


그림 5. 지금까지 보고된 퓨즈된 방향족 화합물의 구조와 이동도.

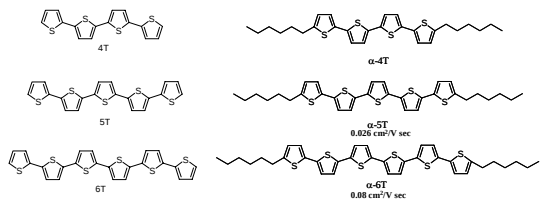


그림 6. 올리고티오펜과 그 유도체와 홀 이동도.

1.2.1.4 올리고티오펜(Oligothiophene)과 그 유도체

올리고티오펜의 화학적 구조는 그림 6에 나타내었다. 올리고티오펜 및 그 유도체는 quarterthiophene부터 sexithiophene 및 그 말단에 알킬기를 포함하는 화합물들이 보고되었다.⁶ 6T를 이용한 유기 트랜지스터가 처음 보고된 것은 1989년이었다.⁷

최근에는 M. Halik 그룹에서 sexithiophene의 말단 알킬기의 탄소수에 따른 홀 이동도의 비교값을 연구 발표하였다. 이 연구결과에 따르면 알킬 탄소수가 2개, 6개, 10개, 알킬치환체가 없는 것 순으로 홀 이동도가 감소하며, 알킬탄소를 10개로 고정하고 티오펜의 수를 6개, 5개, 4개의 순으로 변화시켰을 때에는 홀 이동도의 뚜렷한 변화가 나타나지 않았다. 이 화합물의 점멸비는 $10^3\text{--}10^5$ 으로 보고하였는데 diethyl-sexithiophene의 경우 10^4 으로 보고하였다. 박막의 차수에 대한 중요성은 Waragai와 Hotta가 디메틸 그룹으로 마지막을 치환한 3T와 5T로 바꾸었을 때⁸ 치환되지 않은 것들과 비교하여 이동도가 10에서 100배 증가하는 것을 보고 처음으로 알려지게 되었다. 이것은 곧 디헥실 그룹으로 치환된 6T(DH6T)로 확인되었다. 격자물질

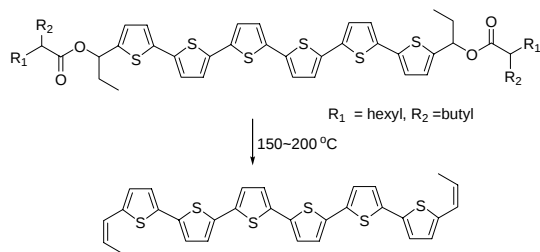


그림 7. 에스테르가 치환된 sexithiophene의 열분해.

에 대하여 X-선 회절법을 사용하면 성능향상이 박막의 규칙적인 배열에 관계가 있음을 알 수 있다. 이 규칙적인 배열은 layer를 규칙적으로 포개놓음으로써 만들 수 있다. 이 layer 각각은 서로는 평행하게 그리고 박막면에 대해서는 거의 수직인 방향으로 되어 있다. 이러한 배열은 박막을 2차원으로 만들고 charge이동은 박막에 평행인 방향이 유리하고, 따라서, 이 방향은 분자의 긴 축에 대해서는 수직인 방향이다. 이러한 해석은 높은 차수의 치환되지 않은 6T 박막을 열로 만든 기판과 낮은 증착 속도로 만들었을 때 분자 packing과 field-effect mobility가 DH6T와 비슷함을 확인한 것으로서 확인되었다. 그렇지만 최근에 연구된 또 하나의 특징은 위와는 반대로 올리고티오펜의 길이와 상관없이 field-effect mobility가 비슷하다는 결과였다. 올리고티오펜의 치환 여부도 역시 상관없었다.

전에 발표된 더 짧은 사슬에서 더 나쁜 성능의 결과는 소스와 드레인 전극으로부터의 전하 주입 때문이었다. 이는 4T 층과 금으로 된 소스와 드레인 사이에 tet-racyanoquinodimethane (TCNQ)의 버퍼층을 삽입함으로써 확인할 수 있었다. 또한 올리고티오펜에 대하여 마지막으로 생각할 것은 Bell lab에서 용융성장시킨 6T 결정에 관한 상대적인 결정구조이다. 또한, 올리고티오펜의 다형성은 최근에 4T를 통하여 확인되었다.

최근, A. R. Murphy와 공동연구자는 에스테르가 치환된 sexithiophene을 합성하여, 용액주조에 의하여 박막을 형성한 후 180, 200 $^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 전하이동도를 측정하였다. 제조된 박막은 전하이동도 $0.03 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 점멸비 10^5 이상의 값을 나타내었다 (그림 7).

1.2.1.5 올리고페닐렌(Oligophenylene)과 유도체

올리고페닐렌과 유도체들은 그림 8과 같은 화합물들이 널리 알려져 있으며, oligofluorene 및 그 유도체들은 Bell 연구실에서 최근에 DH-FTTF 및 그 유사체들을 보고한 바 있다. DH-FTTF의 홀 이동도는 0.11

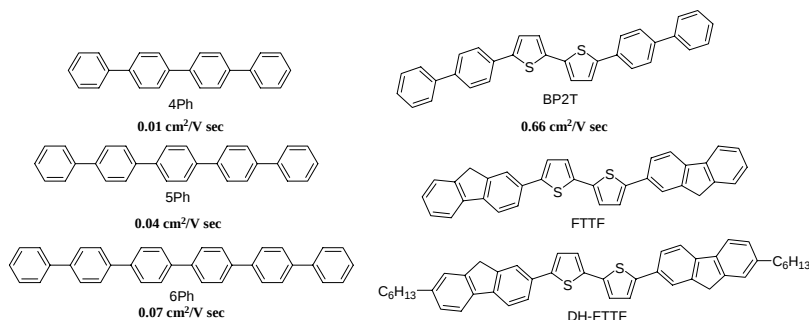


그림 8. 올리고페닐렌과 유도체의 홀 이동도.

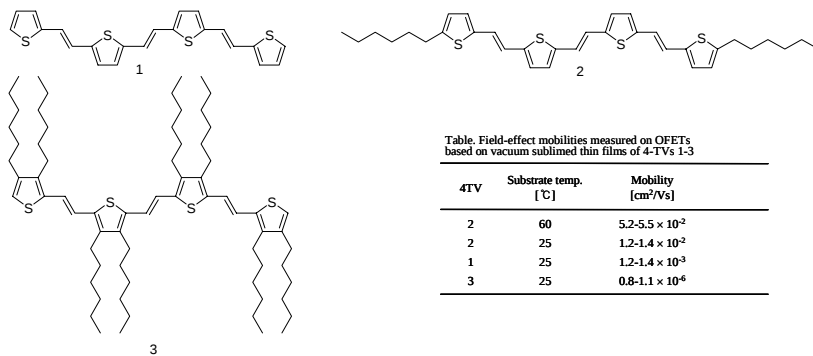


Table. Field-effect mobilities measured on OFETs based on vacuum sublimed thin films of 4-TV's 1-3

4TV	Substrate temp. [°C]	Mobility [cm²/Vs]
2	60	$5.2-5.5 \times 10^{-2}$
2	25	$1.2-1.4 \times 10^{-2}$
1	25	$1.2-1.4 \times 10^{-3}$
3	25	$0.8-1.1 \times 10^{-6}$

그림 9. 티오펜일렌과 유도체의 이동도.

$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 점멸비는 10^5 으로 보고되었다.

1.2.1.6 티오펜일렌 비닐렌(Thiophenylene Vinylene)과 그 유도체

티오펜일렌 비닐렌 유도체들은 J. Roncali 그룹에서 보고하였으며, 그림 9와 같은 화합물들이 있다. 이 화합물들도 마찬가지로 알킬 치환체가 있는 2번 화합물의 홀 이동도가 $1.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 알킬 치환체가 없는 1번보다 더 우수한 것으로 나타났다. 그러나 알킬 치환체가 티오펜 주사슬의 수직 방향으로 치환된 3번 화합물의 경우는 홀 이동도가 $0.8 \sim 1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 매우 떨어지는 것을 알 수 있다.⁹

1.2.1.7 고분자

고분자 반도체의 성능은 유기 단분자 반도체보다 10 배 정도 낮은 값을 나타내었다. 이러한 사실은 유기 단분자를 증착에 의해 소자를 만든 것보다 용액 가공한 것이 훨씬 나쁜 성능을 나타내는 것에서 알 수 있듯이, 고분자 재료의 높은 분자량 때문에 용액가공으로 필름을 형성해야 하기 때문인 것으로 보인다. 예전에 보고된 폴리티오펜의 결과 값에 비해서 최근에는 공간 규칙적인 폴리티오펜의 이동도가 $0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 까지 증가된 값을 보였다. 심지어 1993년에 보고된 바에 따르

면, polythienylenevinylene은 이동도가 $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이상이 되었다. 그러나 이 결과는 그 이후에는 재연되지 않았다. 또한 OLED용 전도성 고분자로 많이 사용되고 있는 PPV의 경우 전계-효과 이동도는 $10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 으로 보고되었다. 그리고 녹는 폴리티오펜 고분자에 도핑함으로써 이동도를 증가시켰다는 연구결과도 있었다. 그러나 이러한 증가는 전도도의 증가와 함께 일어난다. 결과적으로 트랜지스터에 사용되는 고분자의 개발과 개선 작업이 필요함을 알 수 있다.

다양한 결가지를 가진 공간규칙적인 폴리티오펜은 McCullough 방법에 의해서 합성되었다. 결가지는 트랜지스터 성능에 많은 영향을 미친다. 먼저, 선형의 알킬 치환체의 길이는 3~12의 탄소를 가져야 한다. 만약 알킬 사슬이 너무 길면, 필름 매트릭스는 차단하는 알킬 치환체에 영향을 받으며, 결과적으로 필름이 낮은 이동도를 나타낸다. 만약, 너무 짧은 알킬사슬이 도입되면 낮은 용해도를 가지며, 균일한 필름을 형성하기 힘들다. 두 번째로, 벌기한 결사슬은 고분자의 형태와 전계-효과 이동에 직접적인 영향을 미친다. 벌키하거나 카르복실기를 가진 입체 규칙적인 폴리티오펜은 배열과 결정성이 낮으며, 결과적으로 트랜지스터 디바이스는 낮

은 이동도를 나타낸다. 다른 예로, 키랄 알킬이 치환된 입체 규칙적인 폴리티오펜은 좋은 결정성을 보이지만, 키랄 알킬 사슬에 있는 메틸기에 의해 폴리티오펜 주 사슬의 π - π overlap 거리가 증가된다. 고분자의 전계-효과 이동도는 많은 용액가공 고분자에 비해 상당히 높지만, 여전히 입체 규칙적인 P3HT보다는 10배 정도 낮다. 이러한 결과는 결과지는 자기조립, 결정화와 공간 규칙적인 poly(3-alkylthiophene)s 유도체의 반도체 성질에 많은 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 높은 결정성과 높은 트랜지스터 성능은 입체장애가 없는 선형의 결사슬을 가진 입체 규칙적인 폴리 티오펜에서 얻어졌다(그림 10).¹⁰ 특히, Sirrinhaus 그룹의 연구결과를 살펴보면 poly(3-alkylthiophene)s 유도체에서의 입체 규칙성은 TFT 소자의 성능에 상당한 영향을 미친다는 것을 알 수 있는데, poly(3-alkylthiophene)s 유도체는 기관에 수직으로 배열하고 있으며 입체규칙성의 정도에 따라 소자의 홀 이동도가 약 40배 가까이 나 증가하고 있다는 것을 알 수 있다(그림 11).

다른 형태의 여러 공액 고분자들도 트랜지스터의 응용에 시도되었다(그림 12). 그러한 예는, poly(2,5-dialkylphenylene-co-phenylene)s, poly(2,5-dialkylphenylene-co-thiophene)s, poly(2,5-dialkylphenylene vinylene)s와 dialkoxy 유도체 들이다.¹¹ 이것은 매우 낮거나 전계효과 이동도가 없었다. 최근, Sirrinhaus와 공동연구자는 액정고분자의 트랜지스터

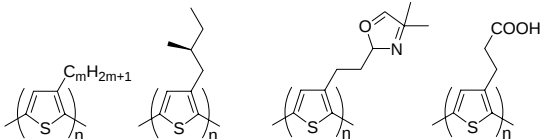


그림 10. 전계-효과 트랜지스터 재료로 연구된 폴리티오펜 유도체들.

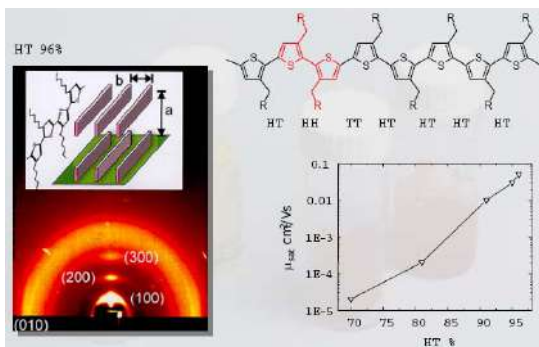


그림 11. Poly(3-alkylthiophene)s 유도체의 배열과 입체규칙성에 따른 홀 이동도 변화.

성능을 발표하였다. 이것은 bithiophene과 dioctyl-fluorene과의 공중합체이며, 그것의 액정상 내에서 사슬 배열을 통해 이동도가 높아진다고 보고되었다. 배열 방향에 수평인 디바이스에서 $0.01 \sim 0.02 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 의 이동도가 얻어졌지만, 배열방향에 수직인 디바이스는 5~8배 정도 낮은 값이 얻어졌다. 또한, 폴리피롤과 폴리아닐린에서는 높은 이동도와 낮은 점멸비를 갖는 것으로 보고되었다.¹²

B. Ong과 공동연구자는 3,4'에 알킬이 치환된 ter-thiophenes을 합성하여 공기중에서 매우 안정한 재료를 보고하였으며, 전하이동도는 $0.01 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 점멸비는 10^5 이상의 값을 나타내었다.

또한 그림 13에서와 같이 B. S. Ong와 공동연구자는 용액주조가 가능한 regioregular poly(3,3''-dialkyl-quarterthiophene)s (PQTs)를 산화커플링 중합법으로 합성하였으며, 전하이동도는 $0.07 \sim 0.12 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 점멸비는 10^7 이상의 값을 나타내었다.

1.2.1.8 *n*-type Material

현재까지의 연구진행 결과를 보면 전도성 유기물의 일반적이 홀 이동에 의한 *p*-type의 유기 반도체 물질의 개발이 많이 진행되었다. 그러나 유기물에 의한 *p*-*n* junction diode, bipolar transistor, inverter등의 회로를 구성하기 위해서 *n*-type 유기 반도체 물질의 개발이 필수적이다. 표 3은 1990년대부터 지금까지 개발된 *n*형 channel 재료의 특성을 요약한 것이며, 그림 14는 *n*형 channel재료의 전자 이동도를 나타낸 것이다. 현재 가장 우수한 *n*형 channel재료는 perylene과 펜타센이며 전하이동도는 각각 5.5와 $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이다.

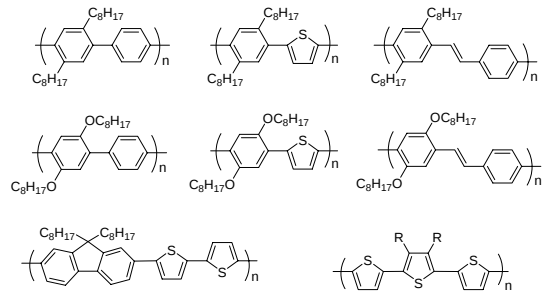


그림 12. 전계-효과 트랜지스터 재료로 연구된 공액 고분자들.

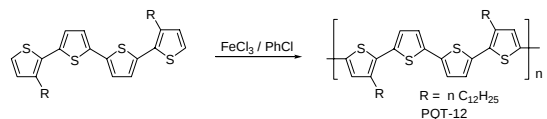


그림 13. 산화커플링 중합법(PQTs).

표 3. *n*형 재료의 기술동향

Year	Mobility ^a (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Material ^b	I_{on}/I_{off} ^c	W/L
1990	2×10^{-4} 1.4×10^{-3}	Pc ₂ Lu Pc ₂ Tm	NR NR	0.1 cm/50 μ m 0.1 cm/50 μ m
1993	10^{-4}	C ₆₀ /C ₇₀ (9:1)	NR	8 cm/5 μ m
1994	3×10^{-5}	TCNQ	4~450 ^a	10 mm/5 μ m
1995	0.08 0.3	C ₆₀	10 ⁵ 22	400 400
1996	1.5×10^{-5} 0.003 10^{-4} 0.003	PTCDI-Ph TCNNQ NTCDI NTCDA	NR 8 ^b 10 ^{2b} 10 ^{3b}	0.5 cm/50 μ m 250 μ m/12 μ m ^b 250 μ m/12 μ m ^b 250 μ m/12 μ m
1997	$10^{-4} \sim 10^{-5}$	PTCDA	NR ^b	250 μ m/12 μ m
1998	0.03	F ₁₆ CuPc	5×10^4	250 μ m/12 μ m
2000	0.06 0.1 0.02 0.5	NYCDI-C8F DHF-6T Pentacene	10 ⁵ 10 ⁵ NR	1.7 1.5 1.5 μ m/75 μ m 10~100
2001	0.6	PTCDI-C8	10 ⁵	1500 μ m/95 μ m
2002	0.005 $1.4 \sim 5.0 \times 10^{-4}$	quinodimethane BBL	30~150	600 μ m/10 μ m
2003	0.048 0.026 0.001	DFH-4T DFH-5T DFH-6T	10 ⁵ 6×10^4 10 ⁴	

^aOn/Off ratio increase upon exposure to air. ^bPersonal communication. ^cValues for I_{on}/I_{off} corrected to different gate voltage ranges and are not comparable to each other.

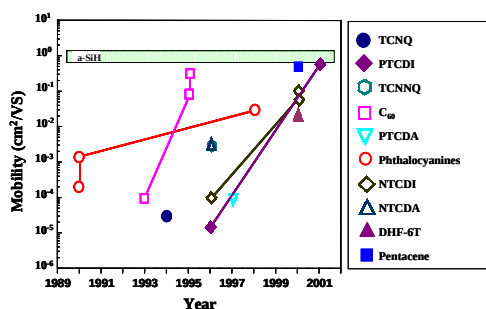


그림 14. *n*형 재료의 전하 이동도 발전도.

제시된 화학구조와 전하이동도, 점멸비등 OTFT 특성을 간단히 나타내면 다음과 같다.

n-type의 유기물 반도체가 *p*-type의 반도체에 비해서 성능이 떨어지고 전도성이 낮은 이유는 다음과 같다. 우선 대부분의 전도성 고분자가 전자보다 홀의 이동이 쉬운 경향이 있다. 그래서 *n*-type의 유기물 반도체의 종류가 *p*-type에 비해서 적고 많은 연구자들이 트랜지스터에서 *n*-type 물질과 OLED에서의 전하이동층에 관한 연구를 하고 있다. 둘째로 *n*-type 유기물 반도체는 산소가 음의 전하를 산화시키는 트랩으로 작용

하기 때문에 공기중에 노출에 의해서 쉽게 성능이 저하되기 때문이다. 지금까지 발견된 대부분의 *n*-type 유기물 반도체는 공기 중에서 불안정하거나 전하이동도가 떨어지는 것으로 보고되어지고 있다.

지금까지 보고된 바에 의하면 fullerene이 *n*-type 물질로서는 가장 전하이동도가 좋은 것으로 알려져 있지만, fullerene은 공기중에서 매우 불안정하다.

n-type 형태의 유기 반도체의 전하이동도를 높이기 위해서는 전자-당김(electron-withdrawing) 그룹을 도입하여야 한다.

예를 들면, metallophthalocyanine에 -CN, -F, -Cl 등을 붙이면 전하이동도가 증가한다. 그 이유는 전자 당김 그룹에 의해서 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 레벨이 낮아져서 전자의 주입과 이동이 쉬워지기 때문이다. 그러므로, 앞으로 유기물 트랜지스터에 의한 소자 구동을 위해서 공기 중에 안정하고 전하이동도가 좋은 *n*-type의 유기물 반도체 개발이 필수적이다.

1.2.1.9 퓨즈된 방향족 화합물

펜타센은 *p*형 반도체 재료로서 뿐만 아니라 *n*형 반도체 재료로서도 많이 연구가 되고 있다. 그 밖에 연결된 방향족 화합물(fused aromatic)로는 perylene이 보고된 바 있다(그림 15).^{13,14}

1.2.1.10 Tetracarboxylic Anhydride 및 유도체

*n*형 channel 재료로 가장 많이 연구가 되고 있는 것이 나프탈렌 및 perylene tetracarboxylic anhydride 유도체일 것이다.¹⁵ 그림 16과 같이 dianhydride의 양말단에 전기 음성도가 큰 불소 치환체를 도입한 화합물들이 우수한 전자 이동도를 갖고 있는 것으로 보고되었다.

1.2.1.11. Fluorinated Compounds

그림 17과 같이 불소 전자 당김그룹이 모두 치환된 유기 단분자 방향족 화합물은 *n*-type 반도체로 사용될 수 있지만, 아직까지 이동도가 보고된 예는 없다.

1.2.1.12 Quinodimethane 화합물

Quinodimethane 화합물은 그림 18과 같은 화합물들이 보고된 바 있다. 이들 화합물들은 quinoidal 구조

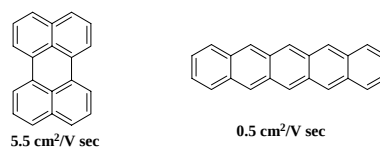


그림 15. *n*형 반도체 재료로 사용된 perylene과 펜타센의 구조 및 이동도.

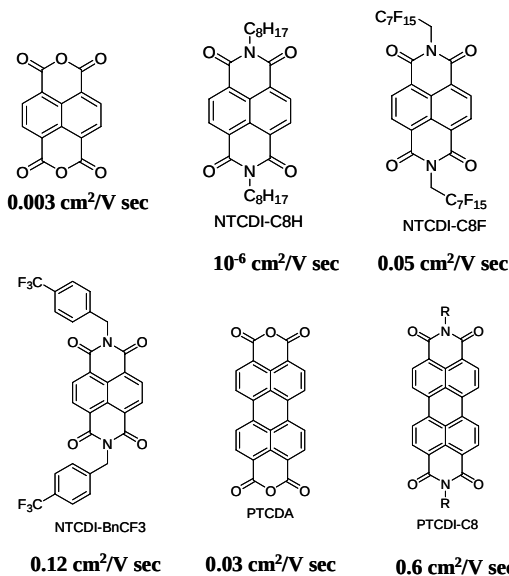


그림 16. *n*형 반도체 재료로 사용된 tetracarboxylic anhydride 및 유도체의 구조 및 이동도.

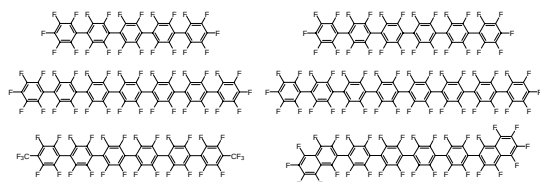


그림 17. *n*형 반도체 재료로 사용될 수 있는 불소가 치환된 유기 단분자의 구조.

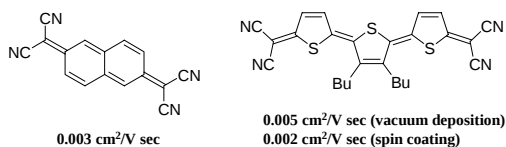


그림 18. *n*형 반도체 재료로 사용된 Quinodimethane 화합물의 구조 및 이동도.

를 가지고 있는데 이는 용액 상태에서 산화-환원이 가역적이며, 고체 상태에서 파이-스태킹을 형성할 수 있다고 한다. 환원이 쉽게 일어나고 파이-스태킹이 잘 형성되므로 좋은 *n*형 channel 재료로 사용할 수 있다고 알려져 있다.¹⁶

1.2.1.13 Phthalocyanine 유도체

프탈로시아닌 유도체들은 **그림 19**와 같은 화합물들이 보고되어 있다. 전자당김체 그룹인 perfluoro 나 perchloro 치환체를 프탈로시아닌 유도체에 도입하여 에너지 준위를 조절함으로써 *n*형 channel 재료로 사

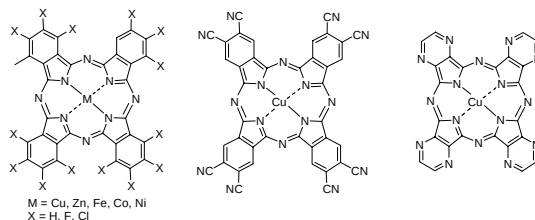


그림 19. *n*형 반도체 재료로 사용된 프탈로시아닌 유도체들의 구조.

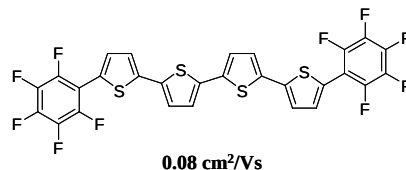
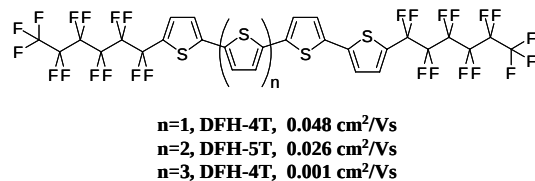


그림 20. 불소 치환 그룹을 도입한 *n*형 반도체 재료의 구조 및 이동도.

용할 수 있다고 보고된 바 있다. 구리착물 프탈로시아닌 유도체가 가장 좋은 유기 반도체 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.¹⁷

1.2.1.14 기타유도체

T. J. Marks 그룹에서는 *p*형 channel 재료로 잘 알려져 있는 티오펜 유도체에 **그림 20**과 같이 perfluorinated 알킬 그룹과 perfluorinated phenyl 그룹을 도입한 *n*형 channel 재료를 보고하였다.^{18,19} 이 보고에 따르면 perfluorinated 알킬그룹이 치환된 티오펜 유도체는 알킬그룹이 치환된 티오펜 유도체보다 열안정성과 전자 친화도가 증가하고 파이-파이 스택킹의 형성이 더 잘된다고 알려져 있으며, perfluorinated phenyl 그룹을 도입할 경우 티오펜 양말단에 치환된 화합물만이 *n*형 반도체 특성을 보였다.

고분자를 이용한 *n*-형 유기반도체 화합물로는 **그림 21**에서 같이 A. Babel과 공동연구자가 발표한 double-stranded형의 용액주조가 가능한 poly(benzo-bisimidazobenzophenanthroline) (BBL)이 있으며, 용액공정으로 제조된 박막의 전자이동도는 0.03 cm² V⁻¹s⁻¹, 점멸비는 5×10⁵의 값을 나타내었다.

1.2.2 유전체 재료

지금까지 소자에 가장 많이 쓰여진 유전체는 SiO₂이다. 이는 절연율이 높고 기판으로 가장 많이 쓰여진 Si

위에 쉽게 형성할 수 있기 때문으로 생각된다. 그러나 비정질 구조이고, 유전율이 3.9 정도로 높지 않기 때문에 최적의 유전체라고 보기는 어렵다. 연구의 추세로 볼 때 플라스틱 기관의 사용이 예상되는데 이를 고려한다면 다음의 몇 가지 조건을 갖추어야 한다고 생각된다. 우선 낮은 온도에서 박막 형성이 가능해야 한다. 플라스틱 기관의 특성상 유리전이 온도가 낮아(PET의 경우 80 ℃ 부근) 온도를 높이기 힘들기 때문이다. 그리고 유전율이 커야 한다. 전계효과 트랜지스터의 동작 원리를 보면 게이트에 전압을 인가하여 이 인가된 전압으로 인해 유전체 양단에 전하들이 모이고, 이 전하들로 인한 전기장(전계)이 축적층과 공핍층을 만드는 것이다. 따라서 유기 전율이 크다는 것은 낮은 전압에서도 많은 전하를 유전체 양단에 모을 수 있다는 뜻이고, 다른 말로는 낮은 전압에서 소자를 구동할 수 있다는 뜻이다. 유전율과 더불어 절연 특성이 좋아야 한다. 누설 전

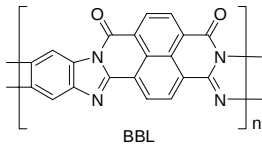


그림 21. 용액주조가 가능한 double-stranded poly(benzobisimidazobenzophenanthroline)(BBL).

류는 유전체 양단에 모인 전하를 중화시키는 작용을 하므로 장시간 전하를 유지하지 못하고 자주 refresh 해주어야 하는 구동상 문제를 야기하게 된다. 또한 열팽창율이 기관과 같거나 비슷해야 한다. 이러한 열에 잘 견디기 위해서는 열팽창율이 비슷한 소재가 가장 이상적일 것이다. 또한 구부림이 가능한 플라스틱 기관 위에 사용하기 위해서는 일정 정도의 구부림에 균열 발생이 없어야 한다.

표 4는 몇 가지 유기물 절연체에 관하여 간략한 특성을 나타내었다.

최근 국내에서는 열이나 자외선으로 경화되는 아크릴

표 4. 유기 유전체의 물리적 성질

	Dielectric constant	Min. process temperature (℃)	Deposition process	Problem
BCB33	2.65	200	Spin-coat and cure	High temperature
Polyimide 33,34	3.3	180	Spin-coat and cure	High temperature
Parylene C33, 34	3.10	RT	Vapor deposition	Difficult process
PMMA35	2.5~4.5		Spin-coat and cure	
CYPE36	18.5		Spin-coat and cure	Moisture sensitive

표 5. OTFT용 절연재의 개발 현황(국내)

연구기관	기술 수준 (2002)	기술 수준 (2003)	전망 및 의견
E 연구원	· 기관: Si, 플라스틱 · 유전층: SiO₂, SiNx, 유기 절연체 · 전하 이동도: 0.8 cm²/Vs · 접합비: > 10⁵	· KRICT와의 공동 연구로 유기 절연체를 이용한 소자 제작 · 알루미늄을 이용한 Passivation · 전하이동도 및 접합비는	· 트랜지스터 성능의 특성 개선 · 플라스틱 기관 · 성능향상 기술
K 연구원	· 투명도 > 90% · 유전상수 > 3.8 · 내열성 > 250 ℃ 고분자 절연체 개발 중	· 저온 광경화형 폴리이미드 절연체를 이용한 소자 제작 · 전하 이동도: 0.06 cm²/Vs · 접합비: > 10³ · 고내열성 · 내화학특성 우수 · 감광성 보유	· 고분자 구조개선 및 하이브리드화에 의한 유전상수 및 전기적 특성 개선 가능 · 계면 특성 개선 연구 요구 · 패턴형성연구 개선 요구
L 기술원	· 내열성 > 200 · 투명도 > 90% · 하이브리드계 유무기 절연체 개발 시도	· 2003년은 OTFT 관련 연구가 활발하지 않았음	· 유기 절연체의 구조 다양화 연구 필요 · 내열성 및 계면특성 개선 연구요구
S 기술원	· 전하 이동도: ~2.0 cm²/Vs	· 전하 이동도: ~5.0 cm²/Vs를 보고	
S 대	· 전하이동도: 1.28 cm²/Vs	· rms: 2.7 · 표면처리와 morphology에 관한 연구를 진행	
S 전자 K대 K연구원		· 3', 해상도 50 ppi 급 플라스틱 유기 TFT array 제작 · 이동도: 0.25 cm²/Vs · 접합비: 10⁵	· 크기 및 고해상도의 array제작에 필요한 재료 특성 연구가 요구
I 기업 K 연구원		· 플라스틱 기관 · 투습율: 0.01 g/m²/day · 투산소율: 0.01 cc/m²/day	

계 고분자가 많이 사용되고 있다. 회전 도포방식으로 증착되어 온도를 높이거나 자외선을 조사하면 crosslink가 일어나 불용성 고분자 막을 형성하는 원리를 이용한 것이다. 그러나 열을 이용할 경우 플라스틱 기판과의 열팽창을 차이 등으로 인해 기판이 휘는 문제가 발생할 수 있고, 패터닝이 어렵다는 문제도 발생한다.

1.2.2.1 국내외 유기 절연재의 개발현황

다음의 표 5와 표 6은 유기 디스플레이용 유기절연재의 국내외 연구동향 및 기술수준을 정리한 것이다.

또한, 2004년 국내 연구진에 의해서 보고된 내용을 살펴보면 다음과 같다.

게이트 절연막으로 가교된 PVP를 사용하였고 active layer로는 pentacene을 사용한 유기 박막트랜지스터를 제작 보고하였다.²⁰⁾

pentacene을 이용한 대부분의 연구보고들은 pentacene의 patternability를 고려하지 않았으나 상기 연구에서는 pentacene이 증착될 부분의 surface properties를 조절한 selective pentacene growth technique를 이용하여 패터닝을 시도하여 전하이동도가

1.2 cm²/Vs 정도인 유기 박막트랜지스터를 보고하였다.

1.2.3 유기전극 재료

박막트랜지스터의 전극은 게이트, 소스, 드레인의 세 개의 단자와 화소전극으로 구성되는데, 기존의 실리콘 중심의 박막트랜지스터는 금속 박막 기술을 이용하여 전극을 제조하고 있다.

대표적인 예로써 LCD용 TFT array 제조 공정은 게이트 전극, 게이트 절연막, 반도체 채널, 화소(픽셀) 전극, 데이터, 소스, 드레인 전극 구성으로 이루어진다. 각 층은 진공 상태에서 스퍼터링하여 박막을 형성한 후 회로를 구성하기 위하여 화학약품으로 에칭하는 공정을 거쳐 제조된다.

먼저, 유기 기판상의 불순물 입자나 유기 물질들을 세정하여 제거함으로써, 증착될 게이트 금속 박막과 유리 기판사이의 접착력을 향상시켜주고, 스퍼터링에 의하여 게이트 금속막을 증착한다. 증착된 게이트 전극은 photo 및 에칭 공정을 통해 게이트선과 storage 커패시턴스 전극으로 패터닝되며, 일반적으로 실리콘 질화막인 게이트 절연막과 채널 역할을 하는 α -Si:H막, 소스 및 드

표 6. OTFT용 절연재의 개발 현황(국외)

Type	기술 수준(성능 및 사양)	연구기관	특징(독창성 등)
	- 유전율 17.3 및 16인 BZT, BST 사용, - 작동전압 : < 5V	IBM	고유전율 유전체 적용
유기계	- Photo acryl, BCB (: 2~.5) - Polacyano polymer : PVDF (ϵ : 8~20) - High dielectric (ϵ : 300,000) delocalization of intrinsic free electrons	- JSR, Dow Chemical Company, Shizuoka University, The German Plastic Institute, University of Wales - MIT	- 용액 박막 코팅 가능 - 분자 구조 제어에 의한 유전율 개선 가능 - Process에 견딜 수 있는 내열성 chemical stability 요구됨 - Fabrication process와의 compatibility 필요 - 계면 특성 개선 요구
	Polyvinyl phenol계 고분자 절연체 : All organic 트랜지스터 구성 재료로 응용	Philips Research Lab.	- All organic 트랜지스터 구현 - 유기 절연체 사용
	Effect of type of organic gate insulator on mobility (APL, 2000)	Philips Research Lab.	Insulator : Polyaniline, mobility : 0.1 cm²/Vs
	Effect of surface tension of gate insulator on mobility (APL, 2000)	CNRS	Self assembled monolayer
	Effect of type of gate insulator on mobility (Nature, 2000)	Bell Lab-Lucent Technologies	
	- Influence of surface orientation of gate insulator on mobility - PVP, rubbed PI	University of Cambridge. (Carvendish Lab.)	Mobility : 0.02 cm²/Vs
Hybrid계	Polymer/ceramic nanocomposite	Cornell Univ., IBM, Osaka Univ., Dow Corning 등	$\epsilon > 10 \sim 75$ - 주로 MCM-L technology 응용 - Fabrication process와의 compatibility 필요 - 계면 특성 개선 요구

레인 전극과의 오옴 접촉층으로 사용되는 $n+\alpha$ -Si:H막을 순차적으로 적층한 후 photo 및 에칭 공정으로 패터닝한다.

이후 화소의 동작을 위한 ITO 전극을 스퍼터링에 의해 형성하게 되는데, 증착후 annealing하여 비저항을 낮추고 투과율도 향상시킨다. 화소 전극 역시 photo 및 에칭 공정을 통해 패터닝하게 된다. 그 위에 데이터선 및 소스, 드레인 전극을 금속 박막 증착, photo, 에칭 공정을 통해 형성함으로써 박막 트랜지스터를 완성하게 된다.

기존에 사용되고 있는 게이트 전극 재료로는 배선의 RC delay를 최소화하기 위하여 저저항의 알루미늄, 구리 크롬 등이 주로 이용되고 있으나, 순수한 알루미늄은 후속 공정에 사용되는 화학약품에 대한 내성이 약하고 고온 공정시 배선 결함의 문제를 야기시키기 때문에 주로 합금 혹은, 다층의 적층구조로 적용하고 있다. 금속 박막 생성시에는 유리 기판과의 접착성, 화소 전극과의 접촉 저항, 게이트 전극 간의 단락 발생 억제, 재료의 용접등을 고려하여야 한다.

소스, 드레인 전극은 티타늄, 니켈-코발트 전극 등 서로 다른 성분으로 이루어진 복합체인데, 저항 성분이 작은 금속을 ITO와 같은 투명 전극과 연결시키고, 상대적으로 더 저항이 작은 다른 금속을 적층하여 접촉 저항을 낮추고 있다.

화소전극은 주로 ITO가 이용되고 있으며 SnO_2 , ZnO 등이 연구되고 있다. 게이트 전극 및 화소전극간의 접촉 저항을 감소시켜 대면적 디스플레이에 적용하기 위하여 니켈 실리사이드 또는 금속(Mo, Cr, Al, Ti, Au, Pd, Ag 등)층을 전극층 사이에 형성시키는 경우도 있다.

이와 같은 유리 기판을 기반으로 한 평판 디스플레이 이용 박막 트랜지스터의 금속 및 금속 산화물 전극은 진공 상태에서 스퍼터링하여 전극을 구성한 후 각종 화학 약품을 이용하여 에칭하여야 하기 때문에 공정 비용이 많이 소요될 뿐만 아니라, 플라스틱 기판상에 구현할 경우에는 공정 온도가 적합하지 않고 플라스틱 기판과의 접착력이 우수하지 않으며, 화소 전극으로 개발되고 있는 유기 전극과의 접촉 저항 문제 등으로 플렉서블 디스플레이에는 적합하지 않다. 플라스틱 기판을 기반으로 한 플렉서블 디스플레이에는 유연하며, 프린팅 방식으로 패터닝이 가능한 유기 전도성 물질을 전극으로 사용하는 것이 바람직한데, 기존의 전도성 유기 물질은 전도특성이 미흡하고 프린팅 방식 등 전극 제조 공정이 개발되어 있지 못하기 때문에 제품화하는데 어려

움을 겪고 있으며, 상용화를 위해서는 많은 연구 개발이 요구되어지고 있다.

유기 박막트랜지스터를 구성하고 있는 전극층 가운데, 화소 전극층은 전도 특성뿐만 아니라 투과 특성까지 만족시켜야 하는데, 일반적으로 전도성 유기물질은 가시광선 영역의 빛을 흡수하기 때문에 전극 두께가 두꺼워지면 전도도가 향상되는 대신 투과도가 감소하는 경향을 나타낸다. 따라서 화소 전극으로 개발되는 유기전극은 절연층 및 반도체층과의 계면특성을 보완함으로써 게이트 및 소스, 드레인, 데이터 전극으로 응용될 수 있기 때문에 화소 전극인 투명전극 재료를 위주로 박막트랜지스터용 유기전극 재료를 소개하였다.

화소전극용 투명 전극은 비저항이 $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 이하, 면저항이 $10^3 \Omega/\text{sq}$ 로 전기전도성이 우수하고 380에서 780 nm의 가시광선 영역에서의 투과율이 80% 이상인 두가지 성질을 만족시키는 박막을 의미한다. 투명 전도막 재료는 전하를 운반할 수 있는 캐리어가 충분하고 이들 캐리어가 쉽게 움직일 수 있는 구조를 가지고 있는 것이 중요하다. 밴드갭이 3.2 eV 이상인 반도체는 밴드간 전이에 의한 전자의 광흡수가 350에서 400 nm 이상의 에너지를 갖는 자외선 영역에서만 생겨나므로, 가시광선 영역에서는 광을 흡수하지 않아 투명한 점을 이용하여 기존의 평판형 디스플레이에서는 ITO를 화소 전극으로 주로 이용하고 있다.²¹

1.2.3.1 투명전극 재료의 특성 비교

표 7에 나타난 바와 같이 현재 평판디스플레이의 투명 전극으로 주로 이용되고 있는 스퍼터된 ITO의 경우 투명도나 전도도가 우수하지만 제조 비용이 많고 에칭 이외에 회로 구성 방법이 없으며, 기계적 물성이 취약한 단점을 나타내고 있다. 졸겔법을 이용한 ITO dispersion의 경우 단순 코팅 공정을 이용하여 전극을 제조할 수 있기 때문에 스퍼터된 ITO에 비해 제조 비용

표 7. 각종 투명 전극의 특성 비교

	탄소나노튜브 전극	Sputtered ITO	ITO dispersions	Nano metal dispersions	ICP dispersions
투명도	○	○	◎	◎	○
전도도	◎	○	●	○	◎
가격	○	◎	○	●	◎
색상	○	◎	●	○	◎
프린트 가능성	○	●	◎	●	○
유연성	○	●	●	○	○
안정성	○	○	○	○	●

○ Excellent, ◎ Good, ● Poor

은 저렴하지만 전도성이나 투명도등이 더욱 취약하다. 금속 박막의 경우 고가이며 프린트 가능성이 없으며, 전도성 고분자(ICP-intrinsically conducting polymer)의 경우 전도도가 기존의 ITO 보다 낮고 색상을 띄며, 재료의 안정성이 취약한 단점이 있다. 탄소나노튜브 전극은 탄소나노튜브를 나노 크기로 분산함으로써 투명도를 유지하면서 전도 특성을 향상시켜 유기 투명 전극의 장점을 모두 살릴 수 있는 시스템이지만 탄소 나노튜브의 정제 및 분산이 까다롭고, 나노튜브의 가격이 고가라는 단점이 있다.

1.2.3.2 유기전극 재료

1.2.3.2.1 전도성 고분자 전극

유기 투명 전극 재료로는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 등의 전도성 고분자가 주로 연구되고 있으나 대부분의 전도성 고분자가 용해도가 낮고 공정이 까다로우며, 표면 저항이 높아 실제 투명 전극으로 개발되지 못하고 있다.

전도성 고분자 재료는 고분자 주쇄를 따라 넓게 펼쳐진 π 공역계와 전자가 비편재화된 구조를 갖는 특이한 유형의 고분자이다. 일반적으로 π 공역 형태가 고분자 골격에 존재하면 도핑에 의해 전자 밀도가 비편재화되며 이것으로부터 전기전도가 일어날 수 있게 된다. 1976년에 전도성 폴리아세틸렌 필름에 할로젠 원소들을 도핑하여 전기전도도를 급격하게 증가시켜 금속의 전도도에 가까운 5000 S/cm를 나타낼 수 있음이 보고된 이후로 전도성 고분자에 대한 본격적인 연구가 시작되어 폴리파라페닐렌, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린 등 많은 다른 유형의 전도성 고분자들이 개발되어왔다.

폴리아세틸렌의 경우 I_2 로 도핑하였을 때 1.5×10^6 S/cm 정도의 전기전도도를 보이고 있으나 대기 안정성이 부족하여 대기중에서는 급격히 산화되어 전기전도성이 떨어진다. 반면에 폴리아닐린은 합성 및 유도체화가 쉽고 유기용매에 대한 용해도도 다른 고분자에 비하여 비교적 크다. 폴리아닐린은 산화상태($1-y$) 값에 따라 leucoemeraldine($1-y=0$: 완전 환원형), emeraldine($1-y=0.5$: 중간 산화형), pernigraniline($1-y=1$: 완전 산화형)으로 불리워진다. 폴리아닐린은 10^{-11} S/cm에서부터 10^2 S/cm까지 13 order 정도나 되는 넓은 전기전도도 영역을 도핑 농도 및 dopant의 선택에 의해 임의로 조절할 수 있는 특징을 갖는 고분자 물질로서 실용성 및 잠재적인 응용성으로 인하여 전 세계적으로 경쟁적인 연구가 진행되고 있으며, 최근에는 Ormecon에서 폴리아닐린을 전도성 나노입

자로 제조하여 유기용매에 분산시킴으로써 가공성을 높인 제품을 선보이고 있으며, 이는 전도도가 15~25 S/cm이고 입자크기가 100 nm 이하인 나노입자 용매 분산체이다.

그러나 이들 전도성 고분자의 대부분이 열적, 대기 안정성이 떨어지며 일반적인 유기 용매에 녹지 않는 단점을 가지고 있어 공정상의 어려움을 야기시키며, 코팅 특성 및 전기전도성이 우수하나 옅은 녹색을 띄는 단점이 있다.

바이엘에서 제조 판매하고 있는 폴리티오펜 계열의 Baytron P는 분자량 200,000의 폴리스티렌술포산(PSS-polystyrene sulfonate) 겔에 티오펜 5~10개가 중합된 PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene))가 3.5 Å간격으로 분포되어 있는 10nm크기의 일차 입자가 수용액상에 분산되어 있는 제품으로서 수용액상에서는 약 50 nm 정도로 입자가 swelling되어 있다.

또한 필란드의 Panipol에서도 폴리아닐린 나노분산액을 제조하여 용도에 맞는 조성을 개발하여 공급하고 있다. 그러나 일반적으로 나노 분산액을 이용하여 코팅된 필름은 코팅층의 경도가 낮기 때문에 기타 첨가제를 이용하여 경도를 향상시켜야 하며, 이는 코팅층의 전도도 및 투과특성에 영향을 미칠 수 있다.²²

기판에 금속 산화물을 코팅하기 위해서는 진공 조건이 필요하며, 공정이 까다로운 반면에 전도성 고분자 전극의 경우에는 기존의 다양한 고분자 코팅 방법을 이용할 수 있기 때문에 공정 비용과 작업을 크게 줄일 수 있는 장점이 있다. 그러나 일반적으로 전도성 고분자 자체의 저항이 금속에 비해 크고 가시광선 영역의 빛을 대부분 흡수하기 때문에 코팅 두께를 수백 나노미터로 얇게 하여 투명도를 유지할 경우 ITO에 비해 수천에서 수만배 가량 저항이 크게 나타나기 때문에 투명전극으로 적합하지 않다. 따라서 전도성 고분자를 유기 투명 전극 재료로 이용하기 위해서는 저저항의 전도성 고분자 전극을 개발하는 것이 시급하다. 또한 전도성 고분자 나노입자 전극의 경우 에칭액을 이용하는 기존의 금속 산화물 전극의 패터닝 방식으로는 회로를 구성하기 어렵기 때문에 새로운 패터닝 방법의 개발이 진행중에 있다.

전도성 고분자를 이용한 투명 전극은 용해도가 낮아 기존의 패터닝 방식을 이용하기는 어렵지만, 금속 산화물 전극과는 달리 프린팅 방식으로 회로를 구성할 수 있기 때문에 공정을 획기적으로 혁신할 수 있는 가능성이 있으며, 유기 박막 트랜지스터 개발에도 응용할 수 있

는데, 실제로 아그파와 영국의 Plastic logics 등에서 프린팅을 이용한 전도성 고분자 투명 전극 및 유기 박막 트랜지스터를 개발하고 있다.²³

1.2.4 산업시장 동향

유기 박막 트랜지스터 기술의 분야는 크게 기초와 응용부문으로 나누어질 수 있으며, 기초부문에서는 일본의 미쯔비시에서 1986년 polythiophene을 이용한 최초의 전계효과 트랜지스터를 제작하는 것을 시작으로 1988년에는 영국의 Cavendish Lab.에서 polyacetylene을 이용하여 트랜지스터를 제작하였고, 그 후 네덜란드의 필립스, 미국의 펜실바니아 주립대, IBM사에서 전하이동도와 접합비 등을 향상시키는 연구가 진행되었다.

응용부문에서는 1998년 필립스사에서 트랜지스터의 모든 부분을 플라스틱으로 제조하였는데, polyimide를 기판재료로, polythienylrnrvintlene을 반도체로, poly-vinylphenol을 절연체로 그리고 전극재료로 polyani-

line을 사용하여 제작하였다. 또한, 1999년 펜실바니아 주립대에서는 기존의 유기물 반도체를 이용한 소자의 가장 큰 문제점이었던 느린 속도의 한계를 극복할 수 있는 inverter를 제작하였으며, 2000년 Bell Lab에서도 유기물 반도체를 이용한 트랜지스터를 제작하였다.

국내의 경우 ETRI, 홍익대학교, 동아대학교, 경희대학교 등에서 다년간 기초 연구를 해오고 있다. 주로 저분자 재료인 pentacene을 이용한 OTFT 연구를 하고 있고, 전계 효과 이동도 수준은 선진국 수준인 약 $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 까지 발표하고 있다. 이상의 연구기관별 유기 박막 트랜지스터에 관한 기술동향에 대해 요약하여 표 8에 나타내었다.

아직 유기 박막 트랜지스터 재료에 관해 형성된 시장은 매우 미약한 수준이며, 그 적용분야인 플렉시블 디스플레이 시장에 관해 간략히 설명하면 다음과 같다.

시장조사업체인 아이서플라이는 지난해 9월 “플렉시블 디스플레이 시장 보고서”에서 2004년 샘플 수준

표 8. 연구기관별 기술 개발동향

연구기관(국가)	기술수준(성능 및 사양)	특징(독창성 등)	전망 및 의견
Mitsubishi Electric(일본)	· 점멸비: 10^2 · 전계효과 이동도: $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	· Polythiophene을 이용한 최초의 FET를 제작	· 유기반도체를 이용한 기본 트랜지스터 구성
Penn, state University(미국)	· 점멸비: 10^4 · 전계효과 이동도: $1.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ · 최고 속도: 200kHz	· Pentacene OTFT · Inverters와 5-stage ring oscillator	· 유기 집적 회로 제작을 목표로 함
IEM(미국)	· 유전율 17.3, 16인BZT, BST 사용, 작동전압: $<5\text{V}$ · 전계효과 이동도: $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	· Pentacene OTFT · 유전체인 BZT를 사용하여 작동 전압낮춤	· 고유전압 유전체 적용 가능성 제시
Phillips(미국)	· 반도체(polythionylenevinylene)를 사용하여 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이동도 얻음	· 고분자 solution process · 모든 부분이 플라스틱으로 만들어진 집적회로	· 전유기 트랜지스터 구성 · 성능은 미흡하나 공정이 간단하고 저렴
Bell Lab(미국)	· 점멸비: 10^9 · 전계효과 이동도: $3.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ · S. S: 6.0 V/dec.	· 진공증착 Pentacene단결정 성막	· 유기 반도체 shift resistor로 구성 · 대면적 단결정 성막기술이 확보되지 않으면 상품화하기 어렵다고 판단됨
Infineon(독일)	· 전계효과 이동도: $3.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ · 점멸비: 10^4	· Pentacene OTFT · 유기 유전체(PVP)사용	· 전유기 트랜지스터로의 발전시도
3M	· 전계효과 이동도: $5.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ · 점멸비: 10^4	· OTFT세계최고성능 · Inverters와 5-stage ring oscillator 제작	· 유기 집적 회로 제작을 목표로 함
ETRI	· 기판: Si, 유전층: SiO_2 , SiN_x · 전계효과 이동도: $0.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ · 점멸비: $>10^4$	· 정제된 Pentacene 이용	· Pentacene 트랜지스터 성능의 특성 개선
홍익대	· 전계효과 이동도: $>0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ · 점멸비: $>10^4$ · S. S: $<1.0 \text{ V/dec.}$	· Pentacene OTFT · 유기 유전체(Photo Acryl) 사용	· 유기 유전체를 사용
동아대	· 전계효과 이동도: $>1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ · 점멸비: $>10^7$ · S. S: $<1.0 \text{ V/dec.}$	· 유기 유전막과 유기 반도체 계면에 단분자층을 도포	· 유기 유전체를 사용
경희대	· 전계효과 이동도: $>1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ · 점멸비: $>10^7$ · OVPD	· 선택적 증착가능 · TFT-array신구조 · $20 \mu\text{m}$ gain 형성	· 우수한 TFT-array기술보유

의 시장이 내년에는 4만5000개(31만달러), 2010년에는 2550만개(1780만달러)의 시장으로 확대될 것으로 전망했다. 이같은 시장형성에 대비해 국내에선 삼성전자가 경희대와 아몰포스실리콘(*a-Si*) TFT를 기반으로 한 플렉시블 디스플레이의 후면판 개발에 협력하고 있으며, 삼성 SDI는 자사 중앙연구소와 독일 베를린 연구소에서 LITI(Laser-induced thermal imaging)로 불리는 레이저 전사공정에 기반을 둔 플렉시블 OLED 후면판을 개발 중인 것으로 알려져 있다. 또 국내 첨단 벤처기업들도 초기 틈새시장 공략을 위해 초기단계의 플렉시블 디스플레이를 준비하고 있다.

아직 유기 박막 트랜지스터 재료에 관해 형성된 시장은 매우 미약한 수준이며, 그 적용분야인 플렉시블 디스플레이 시장에 관해 간략히 설명하면 다음과 같다.

국내 업체보다 한발 앞서 기술 개발과 생산체제를 갖추고 있는 외국 기업들의 움직임도 활발하다. 일본의 소니는 E-Ink의 표시부와 필립스의 구동 IC를 채용한 아몰포스 방식의 전자책을 지난 4월 내놓았다. 현재 일본 시중에서 4만2000엔에 판매되는 8인치 크기의 이 제품이 사실상 플렉시블 디스플레이의 첫 상용 제품으로 꼽힐 정도로 아직 플렉시블 디스플레이는 시장 초기단계다.

이밖에 미국의 켄트 디스플레이나 필립스·도시바마쓰타 디스플레이(TMD)·샤프·DNP(다이니폰프린팅)·듀폰디스플레이·엡손·파이오니어·유니버설 디스플레이 코퍼(UDC)·브릿지스톤·캐논·E-Ink·Gyricon·SiPix·Ricoh·소니·세이코엡손·플라스틱로직·롤트로닉스·나노레이어 등이 플렉시블 디스플레이나 관련 재료 개발에 나서고 있다.²⁴

2. 유기 박막 트랜지스터 재료 기술별 동향 및 분석

2.1 기관 재료 기술동향

2.1.1 출원연도별

그림 22는 유기 박막 트랜지스터 재료 기술 관련 특허 중 기관 재료에 대한 특허에 대하여 연도별 특허출원 동향을 나타낸 그래프(가운데)이며, 각 출원국가별로 출원연도별 특허출원동향을 다시 나타내었다. 기관 재료 기술에 대한 출원은 1983년 9건을 시작으로 서서히 증가하기 시작하여 1987년에 27건의 1차 피크를 나타낸 후 감소세로 전환하여 94년에는 초기 출원연도와 같은 9건의 최저 출원건수를 보였다. 이후 출원건수는 급성장하여 1997년에 37건으로 2차 피크를 나타

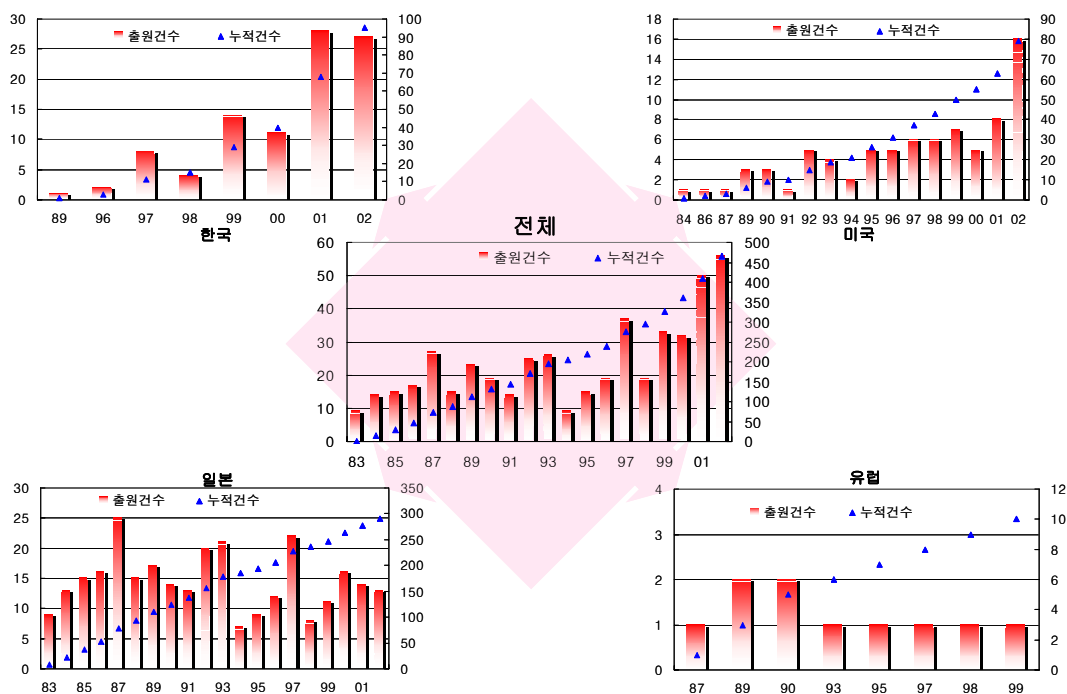


그림 22. 연도별 특허출원동향.

냈으며, 2000년대 들어 성장세를 계속 이어나가 2002년에 56건으로 가장 많은 출원건수를 보였다. 최근 5년 동안 유기 박막 트랜지스터 재료의 기관 재료와 관련하여 출원된 특허건수는 134건으로 전체의 28.3% 밖에 되지 않은 점으로 미루어 보아 기관 재료 기술 관련 연구는 1980년대 후반을 기점으로 활발히 진행된 것으로 판단된다. 특히 1987년에서 1993년 사이에 출원된 건수는 166건의 전체의 35%가 해당되어 당시 활발히 연구가 진행된 것을 뒷받침 해준다.

기관 재료 기술에 대한 한국특허출원동향을 살펴보면 1989년에 한국전자통신연구소에서 수신용 광전집적회로 기관의 제조방법과 관련하여 첫 출원하기 시작하여 1999년도부터 본격적인 출원건수를 보이고 있다. 2001년에는 28건으로 가장 많은 특허가 출원되었으며 앞으로도 기관 재료 기술과 관련된 한국특허의 출원은 증가할 것으로 판단된다. 미국특허는 1984년에 첫 출원하여 1994년까지 5건 미만의 불안정한 출원건수를 보이다가 그 이후로 출원이 증가하여 2002년에 13건으로 가장 많은 출원건수를 보였다. 일본특허는 1983년에 9건을 첫 출원으로 서서히 구매상승하여 1987년에 가장 많은 25건이 출원되었다. 이후 매해 평균 약 15건의 출원건수를 보이며 꾸준히 출원된 것을 관찰할 수 있다. 눈에 띄는 점은 1990년대 중반 들어 출원이 현저히 감소한 것을 주목할 만하며 1997년에 급성장세가 있긴 하지만 최근까지 계속되는 감소세를 보이고 있다. 기관 재료 기술관련 일본특허출원은 1983년에서 1993년까지 10년 동안 출원된 건수가 178건(61.4%)으로 전체의 반을 넘는 점유를 보인다. 이는 과거 기관 재료기술이 일본특허출원에 집중된 것을 알 수 있으며, 대부분의 일본국적의 출원인이라 가정한다면 당시 일본 기관 재료 기술은 일본 자국의 기술이 월등했음을 예측할 수 있다. 유럽특허는 다른 국가에 비해 가장 적은 10건의 특허를 출원하였으며, 이중 일본국적의 출원인에 의한 특허는 5건이나 되었고, 일본에서의 연구가 활발한 시기인 1989년과 1990년에 집중된 것을 볼 수 있다.

2.1.2 출원국가별

그림 23에서는 기관 재료 기술과 관련 특허출원을 각 국가별로 분류하여 그 점유율 및 출원연도를 10년 단위로 구분하여 각 국가의 출원점유율을 나타낸 것이다. 기관 재료 전체 데이터에 대한 각 국가의 출원점유율을 살펴보면 일본특허가 290건으로 다른 국가특허에 비해 월등히 높은 전체의 61.2%의 점유율을 보였으며, 미국특허는 79건으로 16.7%, 한국특허는 95건으로 20.0%,

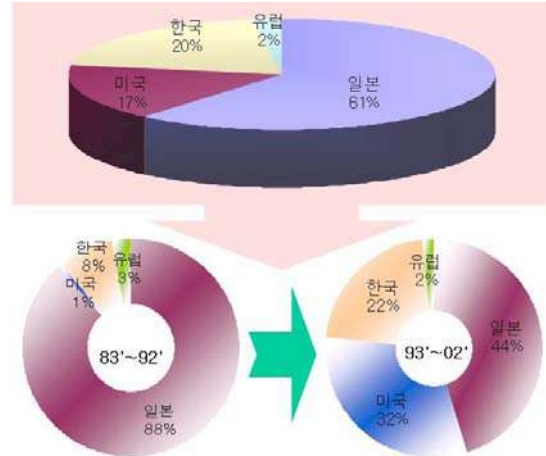


그림 23. 출원국가 및 기간별 점유현황.

유럽특허는 10건으로 2.1%를 차지하였다. 또 1983년부터 2002년 사이의 데이터를 1983년~1992년, 1993년~2002년으로 각 10년 단위로 묶어 각 국가별 점유율을 살펴보면, 1983년~1992년은 일본특허가 88%로 거의 독점하고 한국특허만이 약 8%의 점유율을 보였으나, 최근 10년(1993~2002) 데이터에 대한 점유율을 살펴보면 일본특허의 점유율은 88%의 절반인 44%를 점유한 반면, 미국특허의 점유율은 1%에서 32%로 출원 급증에 의한 출원점유율을 보였다. 또 한국특허도 8%에서 22%로 14%가 증가한 점을 미루어 보아 기관 재료 기술에 대한 특허출원은 동향은 과거 일본특허에 치중되어 있었지만, 최근 90년대 중반부터는 일본특허의 감소 대신에 미국과 한국특허가 증가하는 것임을 알 수 있다. 이는 일본출원인의 자국출원이 아닌 다른 국가의 특허출원에 집중되거나, 일본 자국기술의 기술적 라이선싱 등을 통해 미국과 한국에서의 연구와 특허출원이 활발해진 것으로 판단된다.

2.1.3 출원인

기관 재료 기술과 관련하여 특허를 출원한 출원인 가운데 상위 랭킹 15위에 해당되는 주요출원인에 대한 특허출원현황을 **그림 24**에 나타내었다. 상위랭킹 15위 해당되는 출원인에 의한 특허출원건수는 345건으로 총 474건의 72.8%에 해당되어 주요출원인에 의한 비중이 상당히 높음을 알 수 있다. 그림을 보면 삼성전자가 78건으로 월등히 가장 많음을 볼 수 있고, Seiko가 46건, Matsushita가 36건, Hitachi가 27건, Sharp가 24건, 엘지필립스가 22건 순 이었다. 삼성전자가 출원한 78건의 특허 가운데 한국특허가 72건, 일본특허가 4건, 미국특허가 2건이 있었으며, 대부분의 특허출

원은 2000년도 이후에 집중되어 있으며, Seiko는 80년대 후반과 90년대 초반에 집중적으로 출원을 하였으며, 47건 모두 일본에서 출원하였다.

그림 25는 상위랭킹 7위안에 포함되는 주요출원인을 대상으로 출원연도별 출원동향 및 기간별 출원점유 현황을 나타낸 그래프이다. 상위 7위 주요출원인으로는 삼성전자(78건), Seiko(46건), Matsushita(36건), Hitachi(27건), Sharp(24건), 엘지필립스(22건)이 선정되었다. 출원연도에 따른 주요출원인의 출원동향을 살펴보면, 97년부터 삼성전자에 의한 출원증가는 한눈에 뿔 만큼 큰 폭으로 증가하였으며, Seiko와 Matsushita는 일본특허출원의 정점기인 1980년대 말에 출원이 활발한 것을 알수 있다. 2000년도에 들면서 엘지필립스에 의한 출원급증과 Seiko와 Matsushita의 출원이 재활한 것 또한 주목해볼 만 하다. 주요출원인의 출원점유동향을 과거 15년(1983~1997)과 최근 5년(1998~2002)을 비교해보면, 먼저 삼성전자와 엘지필립스가 최근 활발한 특허출원으로 과거 8.3%에서

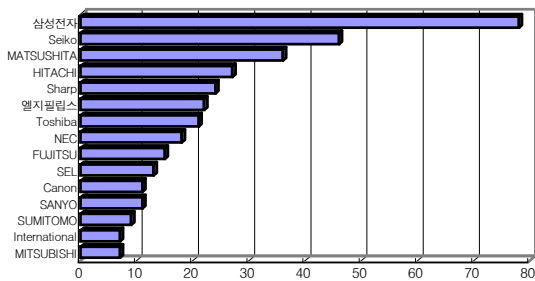


그림 24. 주요출원인별 특허출원현황.

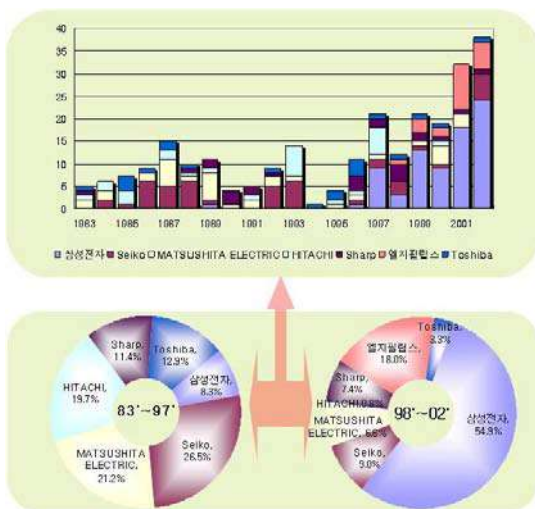


그림 25. 주요출원인 특허출원동향.

54.9%로, 0%에서 18%로 각각 46.6%와 18%가 증가한 것을 확인할 수 있으며, 반면 Seiko, Matsushita, Hitachi, Toshiba, Sharp와 같은 대부분의 일본기업의 출원점유율은 약 10~20%의 감소를 보였다. 이는 일본 특허출원의 감소세와도 맞물리는 결과이다.

유기 박막 트랜지스터 재료 기술 가운데 기판 재료 기술과 관련된 한국특허를 대상으로 한국국적출원인과 해외출원인에 의한 출원현황을 분석하여 **그림 26**에 나타내었다. 기판 재료 기술 관련특허 474건 중 한국특허는 95건(20%)이었으며, 이중 국내 출원인에 의한 특허는 93건(97.9%), 국외 출원인에 의한 특허는 단 2건(2.1%) 이었다. 국내 출원인으로는 삼성전자가 72건으로 국내출원인의 77.4%를 차지하였으며, 엘지필립스는 18건으로 19.4%를 차지하였다. 그 외 한국전자통신연구원, 전자부품연구원, 삼성SDI가 각각 1건이 있었다. 삼성전자와 엘지필립스 모두 유기반도체층 또는 기판과 구조적으로 결합된 액정셀에 대한 기술에 집중되었으나, 삼성전자 특허의 경우 엘지필립스에 비해 전계효과 트랜지스터의 박막트랜지스터에 대한 기술비중이 조금 더 높았다. 국외출원인으로는 Hitachi와 Sharp가 각 1건이 있었으며, 1996년과 1998년에 각각 출원되었다. Hitachi는 IC회로를 탑재한 기판제조, Sharp는 액티브 매트릭스 기판제조와 관련하여 두건 모두 액정셀과 기판의 구조적 결합기술에 대하여 출원하였다.

2.1.4 기술별

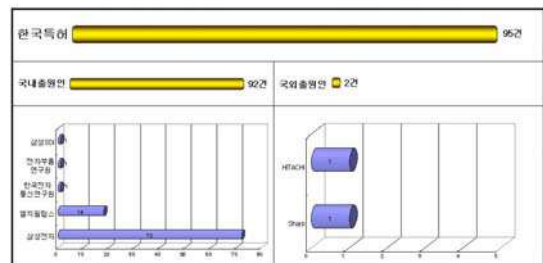


그림 26. 한국특허 국내/외 출원인 특허출원현황.

표 9. IPC 분류별 기술명

G02F-001	광학적 작용이 변화하는 장치
H01L-029	유기반도체 본체 또는 전극 세부
H01L-021	유기반도체 장치의 제조
H01L-027	기판에 형성된 유기반도체 부품
G09F-009	가변정보용 표시장치
H01L-023	유기반도체 장치의 세부
H04N-005	텔레비전 시스템의 세부

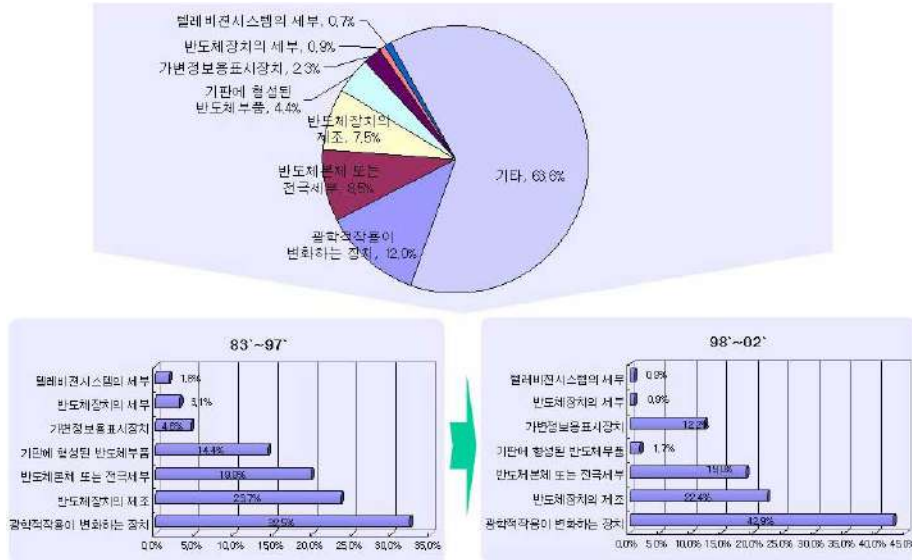


그림 27. 주요기술 및 기간별 점유현황.

그림 27에서는 기관 재료 기술 관련 출원특허를 IPC 별로 분류하여 그 점유율을 고찰하였다. IPC분류는 메인그룹에 해당되는 기술로 분류하였으며, 각 IPC 분류를 해당기술로 명명하여 그래프화 하였다.

광학적 작용이 변화하는 장치 기술(G02F-001)이 229건으로 12.0%, 유기반도체 본체 또는 전극세부 기술(H01L-029)이 163건으로 8.5%, 유기반도체 장치의 제조 기술(H01L-021)은 144건으로 7.5%를 점유하였다. () 안에는 메인그룹의 해당 분류코드를 기재하였다.

주요기술에 대하여 과거 15년(1983년~1997년), 최근 5년(1998년~2002년)으로 단위기간을 분류하여 기간별 점유현황을 분류한 그림을 살펴보면, 광학적 작용이 변화하는 장치 기술(G02F-001)과 가변정보용 표시장치 기술(G09F-009)만이 각각 10.4%와 7.6% 증가 하였으며, 그 외 기술은 모두 감소폭을 보였다. 그 중 기관에 형성된 유기반도체 부품 기술(H01L-027)은 가장 많은 12.7%가 감소하여 1.7%의 점유율을 보였다. 기술별 동향으로 해석해보면 G section(물리학)에 해당되는 광학제어장치(G02F) 기술과 가변정보표시장치 기술(G09F)의 특허출원은 증가한 반면, 유기반도체 장치(H01L) 기술은 감소하는 경향을 나타내었다.

2.2 유기유전체 재료 기술동향

2.2.1 출원연도별

그림 28은 유기 박막 트랜지스터 재료 기술 가운데 유기유전체 재료 관련특허를 전체와 각 국가에 대하여 출

원연도별 출원건수 및 누적건수를 나타낸 그래프이다. 유기유전체 재료 기술에 대한 본격적인 특허출원은 96년도에 60건이 출원되면서 급속도로 증가하여 02년에는 가장 많은 216건이 출원되었다. 95년까지는 일본 특허의 선구적인 출원활동으로 50건 미만의 저조한 동향을 보이다가, 이후로는 모든 국가에서 활발한 출원을 보임으로서 최근 들어 급성장한 것을 확인할 수가 있다. 96년부터 최근까지 출원된 특허건수는 860건으로 전체 1241건의 69.3%를 차지하며 앞으로도 이에 대한 출원은 증가할 것으로 예상된다.

한국특허의 출원연도별 출원/누적건수를 살펴보면 다른 국가에 비해 늦은 1990년에 2건 첫 출원을 시작으로 전체동향 비슷한 양상으로 1996년부터 출원이 증가하기 시작하여 01년에 가장 많은 71건을 출원하였다. 미국특허는 출원동향이 기복 없이 서서히 증가하는 것을 볼 수 있는데, 본격적인 출원은 94년부터 이루어져 1997년 22건, 1999년 30건, 2001년 40건, 2002년 73건으로 시간이 갈수록 점차 증가하는 추세를 보인다. 일본특허는 80년대의 거품경제로 1992년까지 순조롭게 증가하였으나, 그 이후는 붕괴로 인해 2년간 감소경향을 보였으며, 1995년부터 순조롭게 증가하는 경향을 보이는데, 이는 일본 통상산업 화학공업통계의 통계자료와도 어느 정도 유사성을 나타낸다. 유럽에서의 출원은 1984년에 2건을 시작으로 매년 다소간의 증감을 보이다가 1997년, 1998년에 4건으로 1차 정점을 보이고 이후 감소하였다가 서서히 증가하는 추세를 보이고 있다.

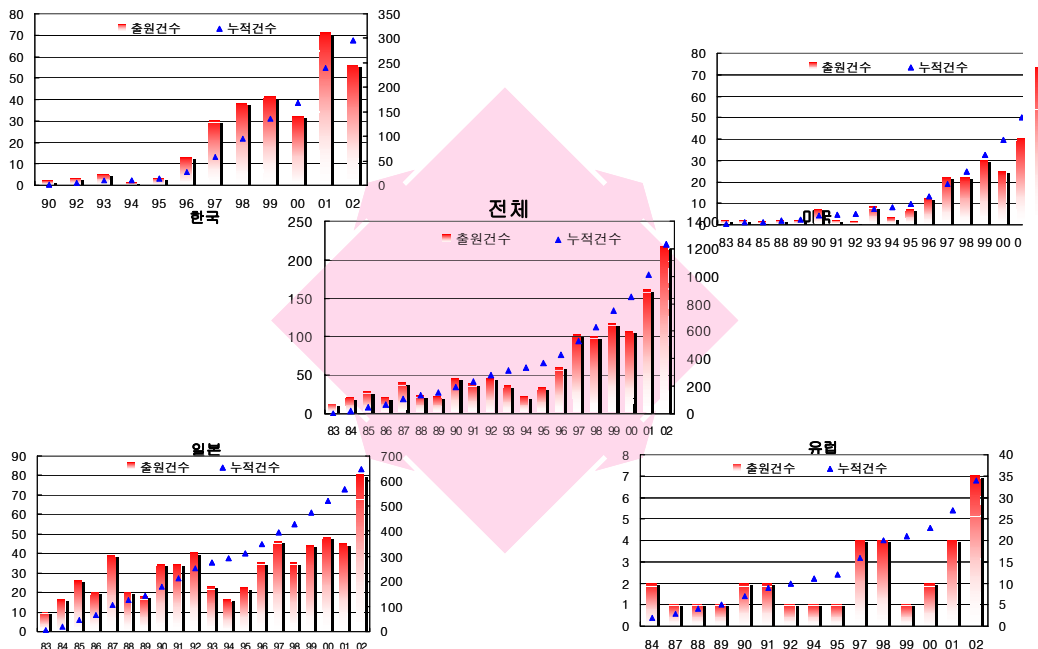


그림 28. 연도별 특허출원동향.

2.2.2 출원국가별

그림 29에서는 유기유전체 재료 기술과 관련 출원특허를 각 국가별로 분류하여 그 점유율 및 출원연도를 10년 단위로 구분하여 각 국가의 출원점유율 나타낸 것이다. 유기유전체 재료 전체 데이터에 대한 각 국가의 출원점유율을 살펴보면 일본특허가 651건으로 전체의 절반인 52.5%로 다른 국가특허에 비해 월등히 높은 점유율을 보였으며, 미국특허는 261건으로 21%, 한국특허는 295건으로 24%, 유럽특허는 34건으로 3%를 차지하였다. 또 1983년부터 2002년 사이의 데이터를 1983~1992년, 1993~2002년으로 각 10년 단위로 묶어 각 국가별 점유율을 살펴보면, 1983~1992년은 일본특허가 88%로 거의 독점하고 한국특허만이 약 2%의 점유율을 보였으나, 최근 10년(1993~2002) 데이터에 대한 점유율을 살펴보면 일본특허의 점유율은 88%의 절반인 50%를 점유한 반면, 미국특허의 점유율은 7%에서 21%로 출원 급증에 의한 출원점유율을 보였다. 또 한국특허도 2%에서 26%로 24%가 증가 한점을 미루어 보아 기관 재료 기술에 대한 특허출원은 동향은 과거 일본특허에 치중되어 있었지만, 최근 1990년대 중반부터는 일본특허의 감소 대신에 미국과 한국특허가 증가하는 것임을 알 수 있다. 이는 일본출원인의 자국출원이 아닌 다른 국가의 특허출원에 집중되거나, 일본 자국기술의 기술적 라이선싱 등을 통해 미국과 한국에서의 연

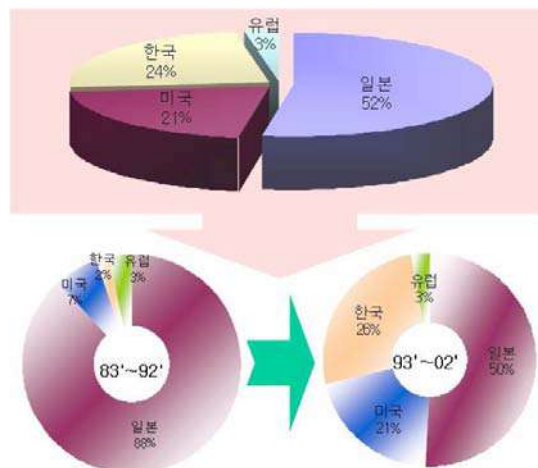


그림 29. 출원국가 및 기간별 점유현황.

구와 특허출원이 활발해진 것으로 판단된다.

2.2.3 출원인별

그림 30은 유기유전체 재료 기술과 관련하여 특허를 출원한 출원인 가운데 20건 이상의 출원건수를 가지고 있는 상위 랭킹 13위에 해당되는 주요 출원인에 대한 특허출원현황을 나타낸 그래프이다. 60건 이상의 출원건수를 가지는 출원인에 의한 특허출원건수는 545건으로 총 1241건의 43.9%에 해당되어 주요 출원인에 의한 비중이 상당히 높음을 알 수 있다.

그림을 보면 SEL(semiconductor energy lab.)이 140건으로 가장 많으며, 이와 큰 차이는 나지 않지만 삼성전자가 127건으로 2위를 고수하고 있다. SEL은 140건의 특허출원 가운데 67건(47.9%)을 일본특허로 출원하였고, 59건(42.1%)을 미국특허, 10건(7%)을 한국특허, 4건(2.9%)을 유럽특허로 각각 출원하였다. 출원동향을 살펴보면 90년대 초반 일본특허출원이 활발하였으나 후반에 접어들면서 일본특허출원의 감소와 동시에 미국특허출원이 증가하여 그 양상이 2000년대까지 이어져 오고 있다. 삼성전자는 자국인 한국특허로 거의 대부분의 특허인 114건(89.8%)을 출원하였으며, 미국과 일본특허가 각각 8건(6.3%), 5건(3.9%)이 있었다.

그림 31는 상위랭킹 7위 안에 포함되는 주요출원인을 대상으로 출원연도별 출원동향 및 기간별 출원점유 현황을 나타낸 그래프이다. 상위 7위 주요출원인으로는 SEL(140건), 삼성전자(127건), 엘지필립스(70건), NEC(69건), Seiko(69건), Hitachi(64건)이 선정되었다. 출원연도에 따른 주요출원인의 출원동향을 살펴보면,

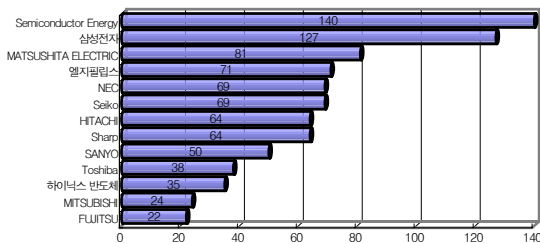


그림 30. 주요출원인별 특허출원현황.

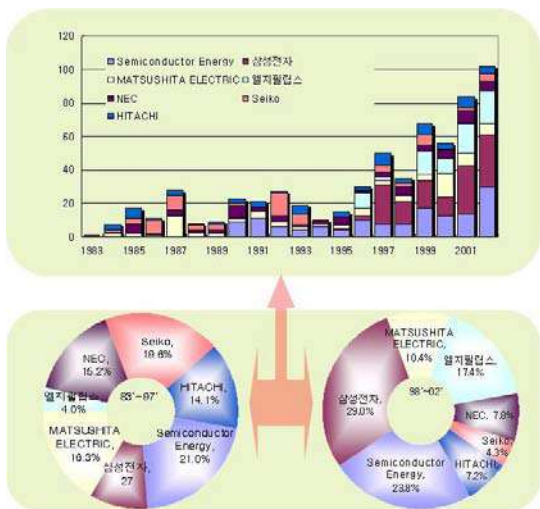


그림 31. 주요출원인 특허출원동향.

SEL은 1990년부터 9건이라는 많은 특허를 출원하면서 증감을 반복하며 일본의 경제성장 시점과 맞물려 돌아가다 1990년대 후반부터 소폭으로 증가하는 양상을 보여준다. 삼성전자는 1995년에 첫 출원하여 해를 거듭하면서 눈에 띄는 출원증가를 보이고 있다. 특히 2000년대에 들면서는 유기유전체 재료 기술에 대하여 가장 많은 부분을 차지하고 있는 것을 확인 할 수 있다. Matsushita ELECTRIC은 1984년 출원을 시작으로 일본의 경제성장기에 시작한 1987년에 13건을 출원한 이후로 5건 미만의 저조한 출원건수를 유지해오다 2000년에 14건으로 크게 성장하였으나 다시 감소하고 있는 추세이다. 엘지필립스 역시 삼성전자와 비슷하게 주요출원인 가운데 가장 늦은 1996년에 9건으로 많은 특허를 첫 출원하였으며 점점 성장하여 SEL, 삼성전자와 함께 최근 특허의 주요출원인으로 자리 잡고 있다. NEC와 Hitachi는 주요출원인 가운데 가장 빠른 1983년과 1984년에 출원을 시작으로 매해 꾸준히 5~7건의 출원을 보이고 있으며, Seiko는 일본의 경제 성장 시점과 같은 1980년대 말과 1990년대 초에만 출원이 활발한 것을 볼 수 있다.

유기유전체 재료 기술과 관련하여 출원된 297건의 한국특허를 대상으로 국내출원인과 해외출원인으로 구분하여 출원현황을 **그림 32**에 나타내었다. 유기유전체 재료 기술관련 특허는 1241건이었으며 그중 한국특허는 295건(23.8%)이 있었다. 295건 중 국내출원인에 의한 특허는 247건으로 83.7%에 해당되었으며, 해외출원인에 의한 특허는 48건으로 16.3%에 해당되었다. 기관 재료 기술 관련 한국특허의 경우 국내출원인에 의한 특허점유가 97.9%인데 반해 유기유전체 재료 기술관련 한국특허의 국내출원인 비중은 83.7%로 낮은 점으로 보아 해외 엔지니어들에 의한 유기유전체 재료 기술의 특허출원 또는 연구 활동이 활발함으로 해석된다. 국내출원인의 출원현황을 살펴보면 삼성전자가 114(46.2%)건의 국내출원인 가운데 가장 많은 특허를 출

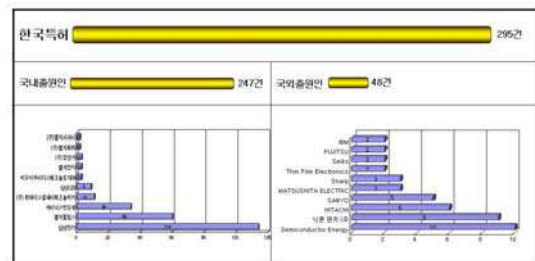


그림 32. 한국특허 국내/외 출원인 특허출원현황.

원하였으며, 엘지필립스 60건(24.3%), 하이닉스유기반도체 34건(13.8%) 순 이었다. 삼성전자와 엘지필립스는 1990년대 중반부터 최근까지 활발한 특허출원 활동을 보여주고 있는 반면 하이닉스유기반도체는 1998년 12건을 정점으로 점점 하행곡선을 그리고 있다. 해외출원인 현황을 살펴보면 SEL이 10건(20.8%)으로 가장 많은 출원을 하였으며, 닛폰덴키, Hitachi, Sanyo가 각각 9건, 6건, 5건을 출원하였다. 대부분의 해외출원인이 최근에 출원이 활발한 것에 반해 Hitachi는 1990년대 초반에 활발하였으며, Sanyo는 2000년도에만 4건을 출원하였다.

2.2.4 기술별

그림 33에서는 유기유전체 재료 기술 관련 출원특허를 IPC별로 분류하여 그 점유율을 고찰하였다. IPC분류는 메인그룹에 해당되는 기술로 분류하였으며, 각 IPC분류를 해당기술로 명명하여 그래프화 하였다. 전체데이터에 대한 점유현황을 살펴보면 유기반도체 본체 또는 전극세부기술(H01L-029)이 648건(25%), 광학적 작용이 변화하는 장치 기술(G02F-001)이 633건으로 24%, 유기반도체 장치의 제조 기술(H01L-021)은 596건으로 23%를 점유하였다. () 안에는 메인그룹의 해당 분류코드를 기재하였다.

상위 7위에 해당하는 주요기술에 대하여 과거 15년(1983~1997년), 최근 5년(1998~2002년)으로 단위기간을 분류하여 기간별 점유현황을 분류한 그림을 살펴보면, 전장발광광원(H05B-033) 기술 228건 중 최근 5년에 200건이 출원되어 점유율이 12.2%가 증

표 10. IPC 분류별 기술명

H01L-029	유기반도체 본체 또는 전극 세부
G02F-001	광학적작용이 변화하는 장치
H01L-021	유기반도체 장치의 제조
H01L-027	기판에 형성된 유기반도체 부품
G09F-009	가변정보용 표시장치
H05B-033	전장발광광원
H01L-051	유기재료캐패시터

가하여 14.5%의 점유현황을 보였다. 그 외 가변정보용 표시장치(G09F-009)기술, 유기재료 캐패시터 기술이 각각 8.0%, 4.5%의 점유 증가율을 보였다. 반면 상위 1위~4위에 랭크되어 있는 기술들은 모두 감소점유율을 보였다.

2.3 유기반도체 재료 기술동향

2.3.1 출원연도별

그림 34는 유기반도체 재료 관련특허를 전체 데이터와 각 국가 데이터로 구분하여 출원연도별 출원건수 및 누적건수를 나타낸 그래프이다. 유기반도체 재료 기술에 대한 본격적인 특허출원은 1983년에 3건의 첫 출원이 있었으나 1996년까지 소폭의 증감을 보이며 약 20건 미만의 특허가 출원되었다. 본격적인 출원은 1997년 55건이 출원되면서 1차 피크를 보였고, 1999년 70건, 2002년 140건의 피크를 각각 보였다. 특히 2002년에는 구배상승을 보이며 큰 폭으로 증가한 것을 알 수 있다.

한국특허출원동향은 전체동향과 같은 양상인 1997년, 1999년, 2001년에 피크를 보이며, 1996년부터 본격적인 출원이 있음을 알 수 있다. 신규출원인수 또한 1996년부터 꾸준히 2~3인의 출원인이 증가하였고, 31건으로 가장 많은 특허가 출원된 2001년도는 5명의 신규출원인이 증가하였다. 미국특허출원동향은 1989년 Sumitomo electric Industry Ltd.와 Mitsubishi, Santa Barbara research center에서 각각 FET(field effect transistor), semiconductor material, OTF semiconductor에 대한 내용의 특허출원을 시작으로 2001년까지 2번의 피크를 보이며 증감을 반복한다. 2002년에 가장 많은 36건이 출원되어 앞으로도 출원이 증가할 점에 주목할만하다. 일본특허는 다른 국가에 비해 일본 경제의 부흥기였던 1980년대 말부터 1990년대 초반까지 출원이 활발한 것을 볼 수 있고 곧바로 경기침체에 따른 출원건수 하락을 확인할 수가 있다. 이 침체는 1993~1996년까지였으며, 1997년부터는 상승구배를 이루며 출원이 증가하여 2002년 69건으로 가장 많은 건수를 출원하였다. 유기유전체 재료와 관련해서 유럽특



그림 33. 주요기술 및 기간별 점유현황.



그림 34. 연도별 특허출원동향.

히는 가장 적은 32건이 출원되었으며, 1999년 5건으로 1차 피크를 보인 후 감소하는 양상을 보인다 2002년 13건으로 급증하여 가장 많은 13건을 출원하였다.

2.3.2 출원국가별

그림 35에서는 유기반도체 재료 기술과 관련 출원특허를 각 국가별로 분류하여 그 점유율 및 출원연도를 10년 단위로 구분하여 각 국가의 출원점유율을 나타낸 것이다. 유기반도체 재료 전체 데이터에 대한 각 국가의 출원점유율을 살펴보면 일본특허가 305건으로 전체의 절반인 51%를 차지하였으며, 미국특허는 117건으로 20%, 한국특허는 143건으로 24%, 유럽특허는 32건으로 5%를 차지하였다. 기관 재료 관련특허에서 일본특허의 점유가 61%인 것에 반해 유기유전체기술과 관련해서는 일본특허의 점유가 많이 낮았다.

1983년부터 2002년 사이의 데이터를 1983~1992년, 1993~2002년으로 각 10년 단위로 묶어 각 국가별 점유율을 살펴보면, 1983~1992년은 일본특허가 88%로 거의 독점하고 그 외 국가 특허들이 낮은 점유율을 보였으나 최근 10년(1993~2002) 데이터에 대한 점유율을 살펴보면 일본특허의 점유율은 88%의 절반인 44%를 점유한 반면, 미국특허의 점유율은 4%에서 23%로 출원이 급증하였고, 한국특허역시 3%에서 28%로 증가하였다. 특히 미국과 한국특허의 전체

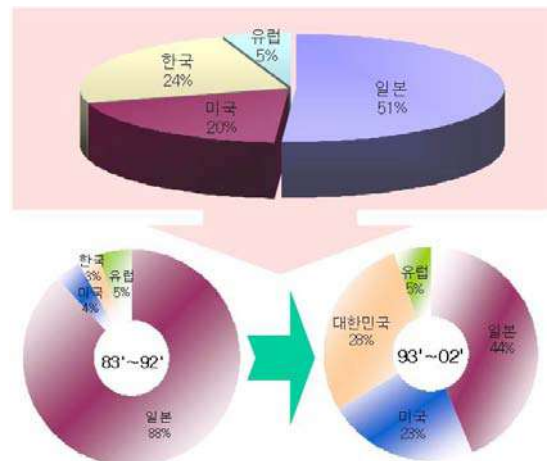


그림 35. 출원국가 및 기간별 점유현황.

데이터 가운데 최근 10년 사이에 출원된 특허 점유가 93.2%와 95.8%로 거의 모든 특허가 최근에 출원된 것을 알 수 있다. 반면 일본특허는 1989년~1992년 사이에 58.4%가 출원되어 과반수 이상이 과거에 출원된 것을 확인할 수 있다. 이는 이미 성숙기에 접어들은 일본의 기술이 미국과 한국특허출원에 진출한 것으로 해석된다.

2.3.3 출원인별

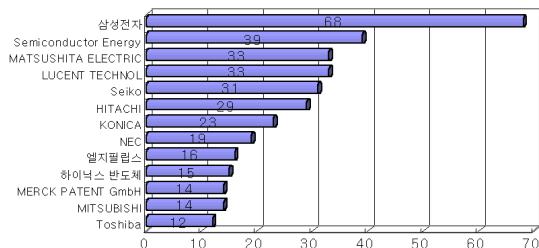


그림 36. 주요출원인별 특허출원현황.

그림 36은 유기반도체 재료 기술과 관련하여 특허를 출원한 출원인 가운데 상위 랭킹 13위에 해당되는 주요출원인에 대한 특허출원현황을 나타낸 그래프이다. 전체출원인 가운데 그래프에 나타난 상위 13위 주요출원인에 의한 출원건수는 346건으로 전체 597건의 58%에 해당되었다. 유기 박막 트랜지스터의 다른 기술과 마찬가지로 역시 삼성전자를 출원인으로 하는 특허가 68건으로 가장 많았으며 이중 65건은 한국특허, 일본과 미국특허 각각 1건과 2건이 있었다. SEL(Semiconductor energy lab.)은 39건을 출원하였으며 일본특허 21건, 미국특허 15건, 유럽특허 3건을 출원하였다. Matsushita ELECTRIC, Lucent Technologies Inc.이 33건을 출원하였다. 이중에서 눈에 띄는 출원인으로는 Lucent Technologies가 유기유전체 재료기술 부분에서만 33건을 출원한 점이다. 특히 Lucent Technologies에 소속된 Zhenan Bao, Howard E. Katz, Ananth Dodabalapur 등은 특허 뿐만 아니라, 각종 저널에도 관련 논문을 발표하는 등 활발한 연구 활동을 하고 있는 발명자들이다.

상위랭킹 6위안에 포함되는 출원인을 대상으로 출원연도별 출원동향 및 기간별 출원점유현황을 그림 37에 나타내었다. 상위 6위 주요출원인으로는 삼성전자(68건), Semiconductor Energy Laboratory(39건), Matsushita(33건), Lucent Technologies(33건), Seiko(31건), Hitachi(29건)이 선정되었다. 출원연도에 따른 주요출원인의 출원동향을 살펴보면, 1992년 첫 출원을 시작으로 1995년부터 본격적으로 출원되기 시작하여 구배 폭으로 증가하다 1998년 IMF 시기에 부딪히면서 출원이 감소한 것을 볼 수 있다. 이후 다시 큰 폭으로 증가하여 최근까지 주요출원인 가운데 가장 많은 출원건수를 보여주고 있다. SEL(Semiconductor energy lab)은 일본의 경제성장 시점에 맞춰 1990년대 초반 활발한 출원으로 출원인 가운데 가장 많은 출원건수를 보이다가 이후 현저한 출원감소세로 매해 1~2건만 출원되었다. 최근 들어 출원이 다시 활발해져 삼성전자 다음

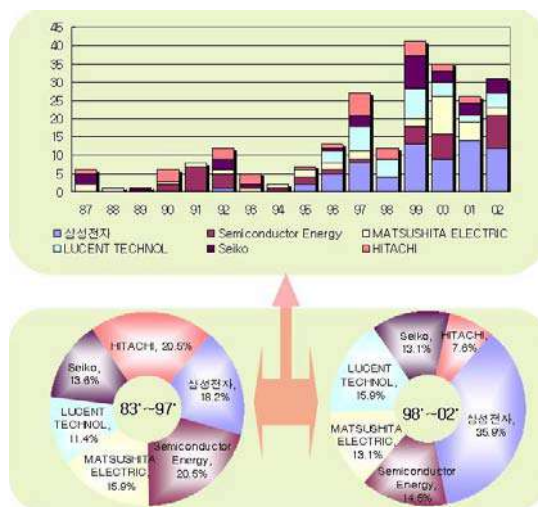


그림 37. 주요출원인 특허출원동향.

으로 많이 출원하고 있다. Matsushita ELECTRIC은 1987년 첫 출원부터 1999년 까지 2건 미만의 저조한 출원건수를 보이다가 2000년대 접어들면서 전년보다 5배 많은 10건을 정점으로 다시 출원하락세를 양상을 띄고 있다.

Lucent Technologies는 1996년 첫 출원부터 많은 건수를 출원하면서 출원 3년째인 1999년에 8건으로 삼성전자와 Semiconductor Energy Laboratory 다음으로 많은 건수를 출원하였고, 이후 감소세이기는 하나 꾸준히 출원되고 있다.

기간별 출원동향을 살펴보면 삼성전자(35.9%)와 Lucent Technologies(15.9%)는 최근 5년간 출원된 특허 점유율이 각각 17.7%와 4.5%가 증가한 반면 Hitachi 12.9%, Semiconductor Energy Laboratory 6%, Matsushita ELECTRIC 2.8%, Seiko 0.5%가 각각 감소하였다.

유기 박막 트랜지스터 재료 기술 가운데 유기반도체 재료 기술에 대한 한국특허 143건을 대상으로 국내출원인과 해외 출원인으로 구분하여 출원인별 출원현황을 그림 38에 나타내었다. 유기반도체 재료에 대한 한국특허 가운데 국내 출원인에 의한 특허는 111건(77.6%)이었으며, 해외 출원인에 의한 한국특허는 32건(22.4%)으로 유기 박막 트랜지스터 재료 기술 가운데 한국특허의 국내 출원인 점유가 가장 낮았다. 이는 반면 해외 출원인에 의한 한국특허출원이 활발함을 증명해 준다. 국내출원인에 대한 출원현황을 살펴보면 삼성전자가 65건으로 절반이상을 차지했으며, 하이닉스유기반도체 15건, 엘지필립스 15건 삼성 SDI 6건 등이 있었다. 해

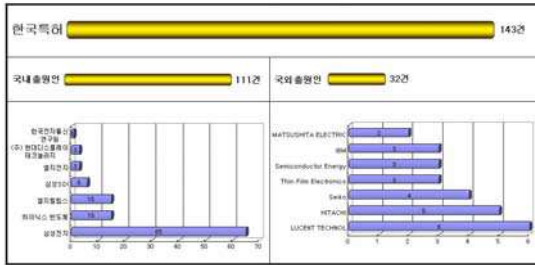


그림 38. 한국특허 국내/외 출원인 특허출원현황.

외출원인으로는 Lucent Technologies가 6건으로 가장 많았으며, Hitachi 5건, Seiko 4건 등이 있었다. Lucent Technologies는 3-알킬티오펜을 사용한 유기반도체물질을 이용한 박막 트랜지스터 제조 방법과 관련하여 1997~1999년 사이에 집중적으로 출원하였으며, 최근에는 Thin Film Electronics와 Semiconductor Energy Laboratory에 의한 출원이 증가하고 있다.

2.3.4 기술별

그림 39에서는 유기반도체 재료 기술 관련 출원특허를 IPC별로 분류하여 그 점유율을 고찰하였다. IPC분류는 메인그룹에 해당되는 기술로 분류하였으며, 각 IPC분류를 해당기술로 명명하여 그래프화 하였다. 전체데이터에 대한 점유현황을 살펴보면 유기반도체 본체 또는 전극세부기술(H01L-029)이 278건(22.4%), 유기반도체 장치의 제조 기술(H01L-021)은 207건으로 16.7%를 점유하여, 상위 기술은 유기유전체 재료 관련 기술과 유사한 양상을 보였으며, 유기유전체 기술에서는 최하위 기술인 유기재료 캐패시터(H01L-051) 기술이 10%를 점유하여 4위에 랭크되었다. () 안에는 메인그룹의 해당 분류코드를 기재하였다. 상위 7위에 해당하는 주요기술에 대하여 과거 15년(1983~1997년), 최근 5년(1998~2002년)으로 단위기간을 분류하여 기간별 점유현황을 분류한 그림을 살펴보면, 전장발광광원(H05B-033) 기술 86건 중 최근 5년에 78건이 출원되어 점유율이 7.8%가 증가하여 9.5%의 점유현황을 보였다. 그 외 유기재료 캐패시터(H01L-051)기술, 가변정보표시장치기술(G09F-009)이 각각 7.1, 4.5%의 점유 증가율을 보였다. 반면 상위 기술들은 모두 감소세를 보였다.

3. 결론

3.1 유기 박막 트랜지스터의 향후 전망

표 11. IPC 분류별 기술명

H01L-029	유기반도체 본체 또는 전극 세부
H01L-021	유기반도체 장치의 제조
G02F-001	광학적작용이 변화하는 장치
H01L-051	유기재료캐패시터
H01L-027	기관에 형성된 유기반도체 부품
G09F-009	가변정보용 표시장치
H05B-033	전장발광광원

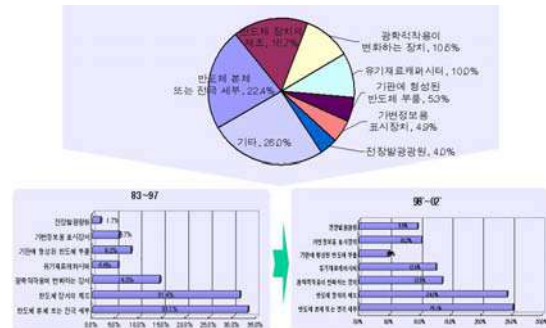


그림 39. 주요기술 및 기간별 점유현황.

유기 박막 트랜지스터에 사용되는 유기반도체는 저분자로는 pentacene, tetracene 등의 polyacene 계열과 copper phthalocyanine, perylene, C₆₀ 등의 사용되고 있고, 고분자 물질로는 polythiophene 계열이 주로 사용되고 있는데, 저분자보다는 박막의 disorder가 심하므로 mobility가 낮다. 현재 *p*-type의 경우 mobility가 *a*-Si 수준인 naphthalenetetracyclic diimide 계열의 물질에서 0.1 cm²/Vs, fluorinated copperphthalocyanine의 경우 10⁻²cm²/Vs까지 보고되고 있다. 또한, *n*-type유기물은 산화 포텐셜이 낮아서 산화가 잘 되고 불안정한 것이 많다. 따라서 이동도가 크고, 안정적인 *n*-type 유기 반도체를 개발해야 한다.

유기절연체로는 polyimide, polymethyl methacrylate, polyvinylephenol 등을 사용하고 있는데, 높은 유전상수 및 높은 유전 항복 강도를 가지는 유기 절연막의 개발이 필요하다.

전극 재료로서 알루미늄등 금속을 일반적으로 사용하고 있으나 온도에 약한 유기막에 금속을 증착할 때 발생할 수 있는 문제점을 극복하기 위하여 유기물 금속을 사용하는 것이 바람직하며 최근 전도성 고분자인 PEDOT, polyaniline 등을 사용하여 유기 박막 트랜지스터를 개발하고 있어, 전도성의 향상을 위한 많은 연구가 진행되고 있어서 향후 완전 유기물 박막 트랜지스터의 실현이 가능할 것이다.

유기장치 구조소자의 입각하여 유기 박막 트랜지스터

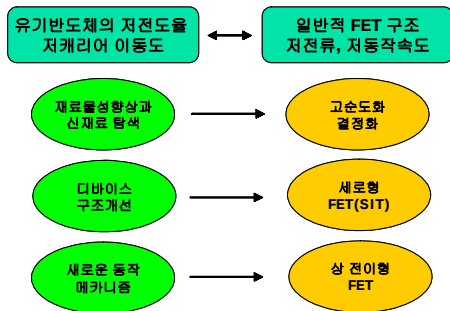


그림 40. 유기 박막 트랜지스터의 과제와 해결책.

재료의 특성을 활용한 새로운 장치의 구조, 새로운 동작 메커니즘에 기초한 연구과제와 해결책을 그림 40에 나타내었다.

재료물성 향상과 신재료의 탐색에 관해서는 테트라센, 안트라센, 펜타센 등의 단결정화와 고순도화, 나아가서는 페로프스카이트계 층상 물질이나 도핑 기술을 통해 높은 전류밀도와 고속동작이 가능해지고 있다. 이미 아몰퍼스 실리콘에 필적하는 캐리어 이동도를 가진 유기 박막 트랜지스터, 나아가서는 박막트랜지스터 구조 소자를 통한 초전도나 레이저 발진 소자도 실현되기에 이르렀다. 또 유기 반도체 액정은 그 흥미로운 물성(액정성, 배향성, 이방성 등) 외에, 높은 캐리어이동도가 보고되었고, 적절한 소자구조와 재료프로세스를 적용하여 앞으로 새로운 전계가 기대되는 재료계이다.

디바이스 구조의 개선에 있어서는 세로형 구조를 들 수 있다. 세로형 구조의 특징으로 유기반도체의 문제점이었던 고속응답과 대전력화를 세로형 FET로 하면 개선할 수 있다는 점이다. 예를 들면 단결정 실리콘 SIT에서는 반도체 위해 선 모양이나 빔 모양의 게이트 전극을 제작한 후, 반도체 결정을 재성장할 필요가 있고, 재성장막의 결함 등이 소자 특성에 커다란 영향을 미친다. 그 반면, 유기재료 소자에서는 OLED 소자 등에서 아몰퍼스 구조가 나은 특성을 나타내므로 유기 재료계에서도 재성장에서 문제점이 적다. 이미 유기반도체 증착막을 이용한 세로형 FET, OLED 소자와 조합한 유기 발광 트랜지스터의 동작이 확인 되었다.

새로운 동작 메커니즘을 이용한 소자개발은 가로형 FET에서도 대면적, 경량, 유연성, 저렴하다는 유기재료의 본질적인 특징 이외에, 게이트 전압 제어를 통한 전기적 스위칭 현상이라는 무기 반도체에는 볼수 없는 새로운 기능을 기대할 수 있다. 예를 들면 도너 억셉터 적층 구조 FET는 도너 억셉터 계면층의 전하 이동량이 게이트 전압에 따라 변조되어 동작할 것으로 예상된다.

즉 게이트 전제를 통한 전하이동변조는 근접한 분자간 전하이동이므로 고속동작을 기대할 수 있고, 금속-절연체 전이에 기초한 커다란 전류 on/off 비와 대전류 제어를 기대할 수 있다. 또 지금까지의 캐리어 농도의 제어를 중심으로 한 무기계 전자 디바이스의 연장선상에서 예상되는 트랜지스터의 동작한계를 타파할 신형 디바이스 개념이 될수 있다. 이상의 기술을 통해 유기 박막 트랜지스터 소자 및 재료의 특성을 크게 개선할 수 있다면 실용적 유기디바이스로 응용될 가능성은 높다. 또 유기 초박막이 유망시되는 디스플레이 소자나 스마트 카드, 정보태그 등에 응용할 때도 그 파급효과는 크다.

※ 보다 상세한 정보를 얻고자 하시는 분은 특허청 홈페이지나 발명진흥회 홈페이지 PM보고서조회를 참조하시기 바랍니다.

참고문헌

1. C. K. Chiang, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
2. J. H. Schn, *et al.*, *Science*, **289**, 599 (2000).
3. J. H. Schn, *et al.*, *Nature*, **403**, 408 (2000).
4. P. E. Burrows, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, J. Schwartz, P. Fenter, T. Buma, V. S. Ban, and J. L. Forrest, *J. Cryst. Growth*, **156**, 91 (1995).
5. J. G. Laquindanum, H. E. Katz, and A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **20**, 664 (1998).
6. H. Akimichi, K. Waragai, S. Hotta, H. Kano, and H. Sakati, *Appl. phys. Lett.*, **58**, 1500 (1991).
7. G. Horowitz, D. Fichou, X. Z. Peng, Z. G. Xu, and F. Garnier, *Solid. State. Commun.*, **72**, 381 (1989).
8. F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, and P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8716 (1993).
9. C. Videtot, J. Ackermann, P. Blanchard, J. M. Raimundo, P. Frere, M. Allain, R. Bettignies, E. Levillain, and J. Roncali, *Adv. Mater.*, **15**, 306 (2003).
10. Z. Bao and A. J. Lovinger, *Chem. Mater.*, **11**, 2607 (1999).
11. Z. Bao, unpublished result.
12. C. T. Kuo, S. A. Chen, G. W. Hwang, and H. H. Kuo, *Synth. Met.*, **93**, 155 (1998).
13. J. H. Schön, C. Kloc, and B. Batlogg, *Org. Electron.*, **1**, 57 (2000).
14. J. H. Schön, C. Kloc, and B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3776 (2000).
15. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Jhonson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y.-Y. Lin, and A. Dodabalapur,

- Nature*, **404**, 478 (2000).
16. T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, K. R. Mann, J. Casado, J. D. Raff, and L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4184 (2002).
 17. Z. Bao, A. J. Lovinger, and J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 207 (1998).
 18. A. Facchetti, M. Mushrush, H. E. Katz, and T. J. Marks, *Adv. Mater.*, **15**, 33 (2003).
 19. A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, H. E. Katz, and T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3900 (2003).
 20. *Advanced materials* (vol 16, p.732 2004. by Kyunghee Univ.
 21. D. Satas, A. A. Tracton, *Coatings Technology Handbook*, Marcel Dekker, New York, 2001.

22. B. Wessling, *et al.*, *Synth. Met.*, **98**, 143, (1998).

23. 한국공개특허 2002-0089313.

24. “기획-신기술 따라잡기” *차세대 플렉시블 디스플레이*, 디지털타임스, 2004.

※ 위 글은 2004년도 특허청 신기술동향조사보고서 유기반도체 재료 중 OLED 재료만 간추린 내용입니다.

제목 : 유기반도체 재료

저자 :

특허청 유기화학과	하승규 심사관
한국전자통신연구원	도이미 박사
경상대학교	권순기 교수
한국과학기술연구원	조현남 박사
한국화학연구원	표승문 박사
(주)그라쎄	김성민 연구소장
(주)두산전자	김경수 박사
DPI Solutions	김철환 연구소장