

패턴이 형성된 일차원 유기 반도체 나노와이어의 직접 제조법 및 응용

김태식 · 민성용 · 최미리 · 이태우

1. 서론

나노기술(NT)은 물질을 원자, 분자 수준에서 조작하고, 분석하고, 이를 제어할 수 있는 강력한 신기술이다. 이는 차세대 기술과 산업의 혁명을 가져올 수 있는 기반 기술로 인식되며 사회적, 경제적, 생태학적 관계에 획기적인 변화를 초래할 것으로 예상된다.

이러한 나노기술 분야에서 가장 효율적인 분야 가운데 하나로 평가되는 1차원 나노구조의 나노물질 이용은 전자 및 광학소자들의 조립 가능성이 실현될 경우 인간의 일상생활의 심대한 변화를 줄 수 있는 잠재성이 있다. 그에 맞추어 반도체 소자 연구는 기존의 top-down 접근방식의 제한성을 뛰어 넘어 bottom-up 접근방식으로 나노 전자 소자에 이용할 수 있는 기능성 전자 나노구조에 대하여 진행되고 있다.

1.1 정보 기술의 대세(IT Megatrend) 및 나노기술

2009년 하반기에 ‘한국정보화진흥원’에서 발간된 ‘트렌드로 보는 미래 사회의 5대 특징과 준비과제’ 보고서에 따르면, 미래 사회를 이끌 기술 중 하나로 디지털과 휴머니즘이 결합된 ‘디지털 휴머니즘’ 기술이 대두될 것으로 전망되고 있다. 정보기술 및 서비스 기술의 발달로 개인

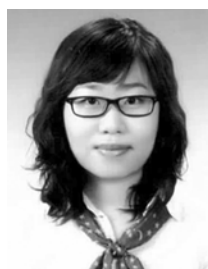
의 의사소통과 관계를 강화해주고, 언제, 어디서나 디바이스에 상관없는 협업을 통한 창조적인 정보의 생산과 효율적인 업무수행이 가능해질 것이다.

다시 말해서, 미래 사회는 **그림 1**의 ‘입는 컴퓨터(wearable computer)’와 같이 오감을 이용한 커뮤니케이션 시스템과 실감형 미디어의 개발이 요구된다는 것이다. 이를 구현하기 위해서는, 휘거나 접을 수 있으면서도, 고성능 나노 전자 소자의 개발이 필요한 실정이다. 현재까지 고성능의 나노 소자를 개발하는데 있어서 일차원적인 무기물 나노 구조만이 집중적으로 사용되어져 왔지만 유연성(flexibility)을 갖는 고성능의 나노 전자 소자를 개발하기 위해서는 일차원적인 유기 나노구조 재료를 이용하는 것이 바람직하다.

최근 5년간(2005~2009) SCI 연구 논문을 ISI knowledge사의 web of science 검색 엔진을 통하여 검색하여 통계를 내어 본 결과 통계 대상이 된 논문은 모두 695편으로, 아직까지 유기 와이어 분야가 아직 그리 활발히 연구된 분야가 아니라는 것을 알 수 있다. 가장 큰 비중을 차지하는 것이, 고분자 와이어(polymer wire)나 유·무기 복합체 나노와이어(composite wire)의 제조 및 특성 측정에 관한 것으로 문



김태식
2008 충남대학교 나노정보시스템공학과(학사)
2008~ POSTECH 신소재공학과(박사과정)
현재



최미리
2010 POSTECH 신소재공학과(학사)
2010~ POSTECH 신소재공학과(석박사통합과정)
현재



민성용
2010 POSTECH 신소재공학과(학사)
2010~ POSTECH 신소재공학과(석박사통합과정)
현재



이태우
1997 KAIST 화학공학과(학사)
1999 KAIST 화학공학과(석사)
2002 KAIST 생명화학공학과(박사)
2003 Bell Laboratories, 박사후 연구원
2008 삼성전자 종합기술원 전문연구원
2008~ POSTECH 신소재공학과 조교수
현재

Direct Formation of Patterned one-Dimensional Organic Semiconductor Nanowire and Their Applications

포항공과대학교 신소재공학과(Tae-Sik Kim, Sung-Yong Min, Mi-Ri Choi, and Tae-Woo Lee, Department of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology, San 31, Hyoja-dong, Nam-gu, Gyeongbuk 790-784, Korea) e-mail: twlee@postech.ac.kr

현 수와 인용 수가 전체에서 각각 60%와 50%로 대부분을 차지하였다.

한편 유기 와이어를 이용한 센서(sensor), 트랜지스터(transistor), 발광소자(light-emitting device), 태양전지(photovoltaic cells), 레이저(laser) 및 메모리(memory) 등 응용에 관한 연구는 유기 와이어의 제조에 관한 연구에 비해 상대적으로 적었으나 문헌 수에 비해 높은 인용 수를 보였다. **그림 2**에서 보는 바와 같이 유기 와이어를 이용한 센서의 개발만이 중점적으로 이루어져 있으며, 유기 와이어를 이용한 트랜지스터 소자는 센서 분야보다 상대적으로 연구 결과가 적지만 문헌 수에 비해 인용 수가 많은 것으로 나타났다. 트랜지스터는 유기 와이어의 소자 응용 가능성을 보여주는 척도로 인식되기에 그 연구 성과가 매우 중요하며, 연구 동향을 통해서도 알 수 있듯이 현재 고성능의 트랜지스터 개발을 위한 대부분의 연구들이 진행되지 않은 상태이다. 따라서 앞으로는 유기 와이어 트랜지스터 및 태양 전지, 메모리 소자에 관한 연구가 집중적으로 이루어 질 것이다.

또한, 실제적으로 소자 응용에 중요한 기술이라고 할 수 있는 유기 와

이어의 패터닝(patterning)과 정렬(aligning)에 관한 연구는 현재 매우 미비한 상태이지만, 유기 와이어의 활용도를 높이기 위해서 앞으로의 이에 대한 연구와 다양한 응용 소자 연구에 초점이 맞춰질 것으로 예측된다.

1.2 나노기술의 필요성

기술적으로 혁명적인 나노기술은 대부분의 산업 분야에서 가능성을 제공하고, 기존 산업에 대해서는 혁신을 일으킬 수 있으며, 새로운 산업을 창출하여 새로운 학문 및 새로운 성장 산업의 모태가 되는 기술이다. Moore의 법칙에서 예견된 전자소자의 소형화의 한계점이 다다른 시점에서도 휘거나 접을 수 있는(flexible) 소형 디바이스 개발은 계속되며 일차원 구조의 나노 물질들이 새로운 전자 소자의 기본 빌딩 블록이 될 수 있는 가능성이 계속 입증되면서 과학자들의 큰 관심의 대상이 되고 있다. 1차원적 나노와이어는 벌크(bulk) 소재와는 다른 독특한 전기적, 광학적, 화학적, 그리고 열적 성질을 나타내며 큰 표면적을 이용해 소자의 효율성을 증대시키고 고집적화를 가능하게 한다.¹⁻³ 그래서 새로운 다기능성 소재 개발 연구에 중요한 역할을 하며 조율할 수 있는 광학적, 전기적 성질이 많기 때문에 레이저나 트랜지스터, 메모리 및 화학감지용 센서 등 다양한 분야에 building blocks으로 쓰인다.⁴ 앞으로도 계속 진행될 나노스케일(nano scale)에서의 전자 소재 물질과 고기능성 플렉서블(flexible) 소형 디바이스의 작동원리 및 응용에 관한 연구는 계속해서 우리에게 새로운 기회를 제공할 것이다.

1.3 유기 반도체 나노기술의 필요성

언제 어디서나 정보를 접할 수 있는(유비쿼터스) 미래의 정보화 사회에서는 ‘입는 컴퓨터’와 ‘유연한 디스플레이(flexible display)’를 통해 사람들이 접하거나 처리할 수 있는 정보의 양들이 한층 늘어날 것이다. 또한, 인간 사이의 커뮤니케이션 채널이 더욱 다양해짐에 따라, 보다 폭 넓고 긴밀한 글로벌화가 이루어질 것으로 예상된다.

이러한 고성능 나노 전자 소자의 개발에 있어서 현재까지 일차원적인 무기물 나노구조가 집중적으로 사용되어져 왔지만 유연성(flexibility)을 갖는 나노 전자 소자를 개발하기 위해서는 유기 반도체 재료나 유·무

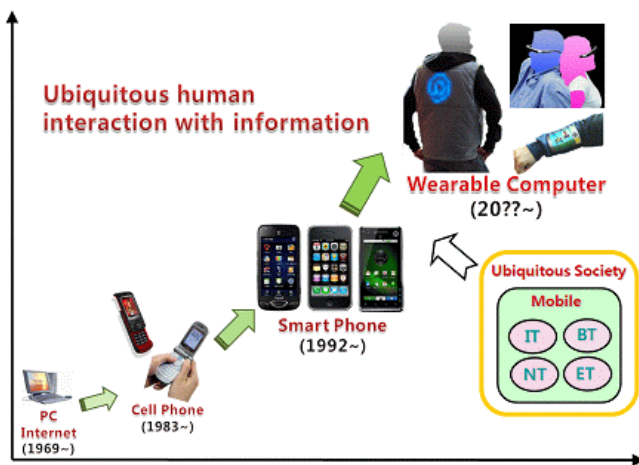


그림 1. 유비쿼터스 사회에서의 주요 정보통신기기 추세 변화.

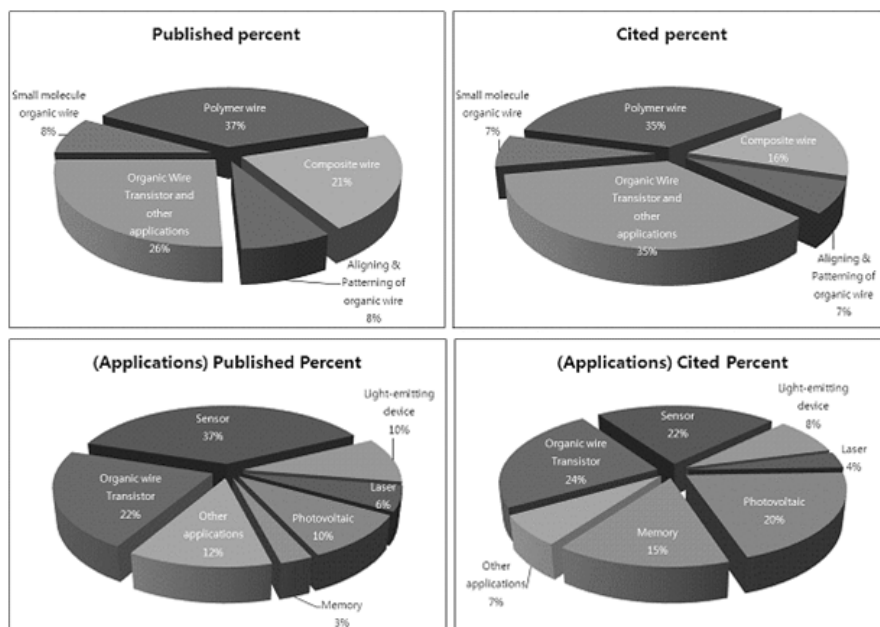


그림 2. 유기 와이어와 그 응용 분야 연구동향.

기 복합 반도체 재료의 나노구조물을 이용해야 한다. 일반적으로 유기 반도체는 합성의 용이성, 대량 합성의 가능성, 용액 공정의 가능성, 분자설계에 의해서 분자 및 전자적 성질의 조절이 용이하다는 장점이 있어 무기 반도체보다 물질의 재료비를 현저히 절감하여 대량 생산에 적합하다고 할 수 있다. 또한, 유기 소재는 플라스틱 기판에 제조되는 플렉서블 소자를 제작할 때 플라스틱 기판과의 친화성(compatibility)이 좋기 때문에, 미래의 정보화 사회에 요구되는 기술 측면에서 앞으로 유기 반도체 나노와이어의 응용성이 무기물 반도체에 비해서 크다고 할 수 있다.

2. 본론

유기 반도체 나노와이어는 저렴한 공정으로 플렉서블 기판 위에 만들어질 수 있는 장점이 있어서 발광 다이오드, 태양전지, 레이저 그리고 트랜지스터 같은 장치에 사용될 수 있지만 이 물질의 광범위한 적용은 적절한 패터닝 정렬 기술의 부족으로 제한되고 있다. 이것은 무기 반도체 패터닝 기술에서 사용되는 고에너지 빔은 유기 물질을 쉽게 손상시키기 때문이다. 따라서 먼저 유기와 무기 반도체 나노와이어의 제조 방법과 차이를 비교하며, 유기 반도체 나노와이어의 특성에 대하여 알아보고자 한다. 또한 유기 반도체 나노와이어의 제조 방법과 그 응용에 대해서 살펴 보고자 한다. 여기에서 소개할 유기 반도체 나노와이어의 제조 방법은 크게 비패터닝 제조법(non-patterning method)과 직접 패터닝 제조법(direct patterning method)으로 나눌 수 있다. 비패터닝 제조법은 나노와이어의 제조와는 별도로 정렬 및 패터닝 공정이 필요한 방법을 의미하고, 직접 패터닝 제조법은 나노와이어를 제조함과 동시에 정렬된 패턴을 갖도록 제조할 수 있는 방법을 의미한다. 유기 반도체 나노와이어를 소자에 응용하기 위해서는 직접 패터닝 제조법이 더욱 용이하기 때문에, 여기서는 직접 패터닝 제조법을 좀더 심도있게 다루도록 하겠다.

2.1 무기 반도체 나노와이어와 유기 반도체 나노와이어의 비교

유기와 무기 반도체 나노와이어 물질은 모두 상당한 양을 차지하지만, 무기물 나노와이어로 사용될 수 있는 물질에 비하여 유기물 나노와이어에 사용될 수 있는 물질은 굉장히 다양하다. 이것은 합성 방법과 구조에 따라 다양한 성질을 가지는 또 다른 물질들을 만들어 낼 수 있는 유기물의 특성 때문이라고 볼 수 있다. 이렇게 풍부한 재료를 공정에 사용할 수 있어 다양한 와이어 제조가 가능할 뿐만 아니라, 재료의 비용 절감과 간단한 저온 공정으로 시간의 효율성이 좋다. 또한, 나노와이어 합성 시에 기판의 표면 거칠기나 종류 및 결정방향 등의 영향을 받는 무기 나노와이어 반도체와는 달리 유기 나노와이어 반도체는 기판과 친화성이 강하고 기판 상태 의존성이 비교적 약하여 다양한 종류와 상태의 기판에 우리가 원하는 소자를 구현할 수 있다. 나노와이어를 성장 시킴에 있어서 성장 환경의 문제 뿐만 아니라 성장 후 소자 구현을 위해서는 나노와이어의 적합한 배열 및 정렬의 문제는 아직까지 연구의 문제점이 되고 이를 해결하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다.^{5,6} 나노와이어를 성장시킨 후에 정렬을 시도하는 무기 나노와이어 반도체와 달리 유기 나노와이어 반도체는 soft lithography나 ink-jet printing 등의 제조과정을 통해서 나노와이어를 원하는 위치로의 정렬 및 패터닝이 가능하여 소자 구현에 있어 용이하다.^{7,8}

유기 반도체 나노와이어는 플렉서블 소자 구현에 있어서 저온공정이

가능하고 기판 의존성이 적으며 정렬 및 배열이 용이한 장점이 있지만, 아직까지 무기 반도체 나노와이어에 비하여 전하이동도(charge carrier mobility)가 낮고 고온과 대기 환경에서 불안정성을 보인다. 그만큼 공정과정에서 고려해야 하는 요소가 많아지고 각 영역에서 전기적 특성을 만족시켜야 할 뿐만 아니라 물리적, 화학적으로 다양한 환경에서도 안정해야 하기 때문에 새로운 재료개발과 그에 알맞은 공정 기술의 개발이 계속적으로 필요하다. 또한, 아직까지 부족한 유기 반도체 나노와이어의 모폴로지(morphology)와 전하 수송 메커니즘에 관한 연구도 지속적으로 진행되어져야 할 것이다.

2.2 유기 반도체 나노와이어의 제조 방법

2.2.1 비패터닝 제조법(Non-patterning Method)

2.2.1.1 Solution 방법

Briseno 등은 benzonitrile에 hexathiapentacene(HTP) 분말(powder)을 넣고 가열하여 녹인 후에, 다시 식혀서 재결정을 유도하는 방법으로 HTP 나노와이어를 생성하였다.⁹ 상온에서는 잘 녹지 않는 HTP의 성질을 이용한 것이다. 이러한 나노와이어를 이용하여 만들어진 트랜지스터의 전하 이동도는 $0.27 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이었다. 이는 진공증착으로 형성된 HTP 박막트랜지스터(TFT)의 이동도 보다 약 6배 정도 높은 수치이다. 이런 성능을 가질 수 있는 것은 분자정렬(molecular ordering)이 매우 잘되어 있고, 입자 경계(grain boundary)가 존재하지 않기 때문이다. 이렇게 제작한 HTP 유기 나노와이어 반도체를 드랍캐스팅(drop-casting)하여 전극 위에 올리고 가열하여 용매를 제거하면 유기 나노와이어 트랜지스터를 제작할 수 있다.

2.2.1.2 물리적 기상 전송법(Physical Vapor Transport)

물리적 기상 전송법(physical vapor transport)은 재료를 퍼니스(furnace)에 넣어 기화(vaporize)시킨 후에 다시 결정 성장(crystal growth)이 일어나게 해서 유기 나노와이어 반도체를 만드는 방법이다.¹⁰ 이 방법을 이용하여 만든 PET기판의 나노와이어 트랜지스터는 전하이동도가 $0.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로 매우 높은 성능을 나타내었다.¹¹ 물리적 기상 전송법은 전극 위에 바로 성장이 가능하기 때문에 트랜지스터 제작 중에 나노와이어가 오염될 가능성이 매우 적다.¹² 하지만 물리적 기상 전송 공정의 특성상 생성 속도가 매우 느리고, 녹는점이 높은 물질의 나노와이어를 만드는 경우, 플라스틱 기판을 사용하기 어렵다는 단점이 있다.¹²

2.2.1.3 Aluminum Oxide Membrane(AAO) Template를 이용하는 방법

AAO template는 알루미늄(Al) 기판에 수직한 작은구멍(pore)들이 매우 균일하게 뚫려 있기 때문에, 이를 지지대로 삼아서 나노와이어를 성장시키면 기판에 수직하게 정렬된 나노와이어들을 얻을 수 있다. AAO는 알루미늄 기판을 양극처리(anodizing)시켜서 만들어내는데 이때 사용하는 전해질이나 양극처리 전압을 조절하면 AAO의 구멍 지름을 조절할 수 있다. 2005년, Xu 팀은 AAO를 이용하여 지름 40 nm의 copper phthalocyanine(CuPc) 나노와이어를 제조하였다.¹³

2.2.1.4 용매 어닐링(Solvent Annealing) 방법

용매 어닐링(solvent-annealing) 방법은 고분자 용액을 스핀코팅(spin-coating)한 후에 용매의 증발(evaporation) 속도를 늦추는 방법이다.¹⁴ 이렇게 천천히 진행된 성장법으로 박막 모폴로지(film morphology)가 향상된다. 이 방식을 이용해 만든 고분자 태양 전지(polymer solar cell)는 전력변환 효율(power-conversion efficiency)이 크게 향상되었다는 결과들이 보고되어 널리 사용되고 있다.¹⁵ Qiu

팁은 용매 어닐링 방법을 사용하여, 절연체인 폴리스티렌 매트릭스(polystyrene matrix)에 묻혀있는 25~40 nm의 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 나노와이어를 제조하였다.¹⁶ 이 나노와이어를 이용해 만든 트랜지스터는 이동도가 약 $4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이었다. 용매 어닐링은 공정 방법이 매우 간단하고 수득률이 좋지만, 매트릭스에 묻혀있는 상태이기 때문에 나노와이어를 하나씩 분리시키기 어렵다는 단점이 있다.

2.2.2 직접 패턴닝 제조법(Direct-Patterning Method)

2.2.2.1 리소그래피에 의한 나노와이어 제조법

반도체 성질을 지닌 고분자를 패턴닝(patterning) 하는 것은 나노일렉트로닉스(nano-electronics)와 나노광학(nano-photonics) 응용분야에서 중요한 기술이다. 무기물질의 패턴닝에 주로 사용되는 나노리소그래피(nano-lithography)는 유기반도체에 적용하기에는 적절하지 않기 때문에 광학패턴닝(optical patterning)과 다양한 소프트리소그래피(soft lithography)에 중점을 둔 반도체 고분자 직접 프린팅(direct printing) 연구가 진행되고 있다.¹⁷ 직접 프린팅은 기능성 재료를 기판으로 전사하는 기술 대부분을 포함한다. 현존하는 패턴닝 방법 중 기능성 전자재료의 직접 프린팅 방법은 새로운 구조나 소자의 공정방법으로 아직 기술적 초기단계이지만, 가장 효과적인 방법으로 관심 연구대상이 되고 있다. 이중 마이크로 전사 몰딩(micro transfer molding)과 임프린트(imprint) 방법은 큰 면적의 기능성 마이크로 구조의 공정을 위해 가장 유용한 방법이지만, 모서리 부분의 정밀성, 여러 번의 패턴정렬(alignment)의 기술적 어려움, 그리고 프린팅 후에 남는 잔여물 등은 이 방법들의 단점으로 간주된다.¹⁸⁻²² 나노구조물을 형성하면서 잔여물이 남지 않는 방법으로 모세관내 나노몰딩(nanomolding in capillaries)²³ 방법이 있으며, 최근 국내 한양대학교의 성명모 교수와 연구진은 액체 중재(liquid-bridge-mediated) 전사 몰딩에 기초한 직접 프린팅 방법을 개발했다.²⁴ 극성액상층(polar liquid layer)은 기능성 전자재료와 기판 사이에서 안정적인 접촉(contact) 형성을 위한 접착층 역할을 한다. 마이크로 전사 몰딩과는 달리, 표면, 확산을 이용하지 않아, 2~6 nm의 모서리 해상도와 60 nm 미만의 최소 구형 크기를 잔여물 없이 프린팅할 수 있다(그림 3). 또한 이 새로운 방법으로 zinc-tin oxide(ZTO) 나노와이어 전기장 효과 트랜지스터와 6,13-bis(triisopropylsilyl)ethynyl)pentacene (TIPS-pentacene) 박막트랜지스터를 제작하여 각각 0.4, $0.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 의 전하 이동도를 보였다.

2.2.2.2 직접 팁드로잉(Direct Tip-Drawing) 방법

직접 팁드로잉(direct tip-drawing) 방법은 이름 그대로 팁(tip)의 끝에 묻혀서 직접 당겨서 고분자 나노와이어를 만드는 방법이다. 고분자를 증발이 잘 되는 용매에 넣어서 용액으로 만든 후에 팁을 이용해 빠르게 잡아당기면 나노와이어를 얻을 수 있다.²⁵ 그림 4는 이 방법을 이용하여 만든 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 나노와이어이다. 직접 팁드로잉 방법은 매우 간단한 방법이지만 나노와이어의 성질이 일정하지 못하고, 재현성이 없다는 단점이 있다. 또한 직접 팁드로잉으로 나노와이어를 만들 수 있는 고분자는 점성률이 매우 높아야 하기 때문에 사용에 제한이 있다.

2.2.2.3 젤 스피닝(Gel Spinning) 방법

고분자와 용매를 섞어서 젤(gel) 상태로 만들고 이를 용기(liquid bath)에 담긴 방사구금(spinneret)을 통해 뽑아내면서 공냉(air cooling)과 수냉(liquid cooling)을 하게 되면 섬유(fiber) 형태의 고분자를 얻을 수 있다. 젤 상태일 때 고분자 사슬간의 결합이 강하게 유지되므로 주

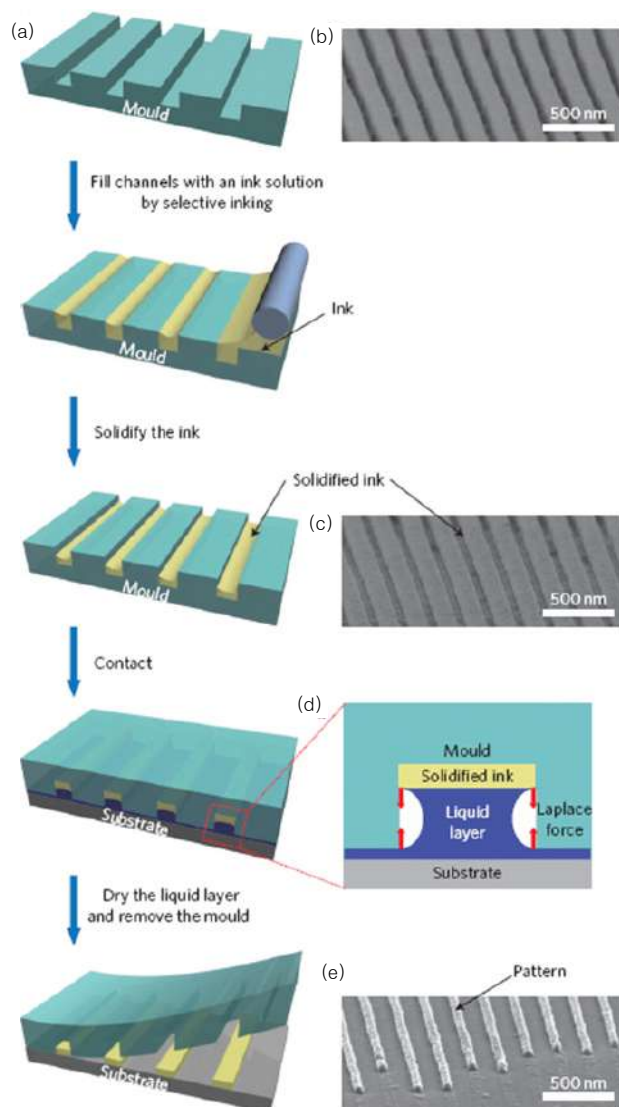


그림 3. Liquid-bridge-mediated nanotransfer moulding.²⁴

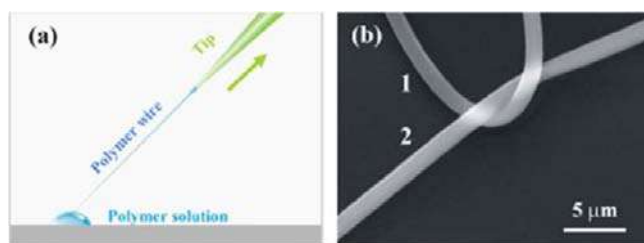


그림 4. Direct tip-drawing으로 만든 PMMA 나노와이어.²⁵

로 높은 인장 강도(tensile strength)를 갖는 섬유를 얻기 위해 사용하는 방식이다.²⁶ 이렇게 만들어진 섬유의 굵기는 방사구금의 크기에 따라 결정되기 때문에 더 가늘고 강하게 만들기 위해서 당겨 늘이는 드로잉(drawing) 과정을 거친다. 하지만 방사구금의 굵기나 드로잉에도 한계가 있기 때문에 나노스케일 굵기의 섬유 제조에는 어려움이 있다.

2.2.2.4 전기 방사(Electrospinning)

전기 방사(Electrospinning)란, 전기장을 이용하여 고분자 용액이나 용융액을 섬유 형태로 뽑아내는 기술이다.²⁷ 그림 5에서 볼 수 있듯이,

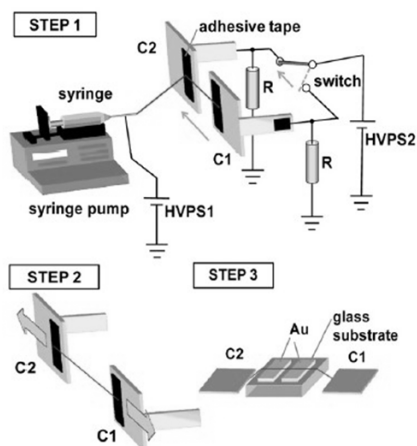
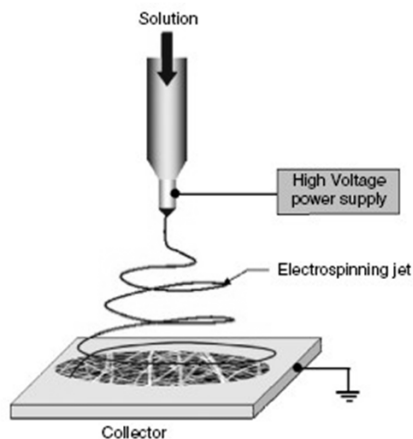


그림 5. Electrospinning²⁷ 방법과 switching을 통해서 나노와이어를 정렬하는 방법.³¹

용액이나 용융 상태의 고분자를 노즐(nozzle)에 담고 고전압을 가한다. 기판이 놓여있는 콜렉터(collector) 부분은 접지되어 있기 때문에 노즐 끝에 맺혀있는 고분자의 표면에 전기장이 작용한다. 이 힘이 고분자의 표면장력보다 커지게 되면 분사(jet)가 이루어져 매우 미세한 섬유 형태가 된다. 이때 섬유 굵기는 사용하는 용액의 농도나 전압의 크기를 통해 조절할 수 있다. 전기방사의 핵심은 방사(spin)가 잘 되는 용액 상태의 고분자를 준비하는 것인데, 이 때문에 사용할 수 있는 유기물에 제한이 있다. 가장 많이 연구가 되고 있는 물질은 P3HT로, Liu 등에 의해, $0.03 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 의 mobility를 보이는 P3HT 나노와이어 트랜지스터가 전기 방사 기술로 만들어진 바 있다.²⁸ 고분자 용액의 방사율을 높이기 위한 방법으로 공액 고분자와 방사 가능한(spinnable) 고분자를 블렌딩(blending)하여 두 개의 방사구멍으로 뽑아내는 방법이 있다.²⁹ Li 등은 poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV)와 P3HT를 블렌딩하여 30~50 nm 굵기의 나노섬유를 생산하였다.

하지만 전기방사를 통해 얻어진 나노와이어는 콜렉터에 닿을 때 무질서하게 얹히기 때문에 통제가 어렵다는 문제점을 가지고 있다. 하지만 최근 UC Berkeley의 Sun 팀에 의해 나노와이어를 질서정연하게 배열시키는 방법이 개발되었다.³⁰ 이 방법은 근접장 전기방사(near-field electrospinning)라 부르는 기술로, 기존에 사용하던 노즐대신 텅스텐 팁에 고분자 용액을 묻혀서 사용한다. 또한 10~30 cm 정도 되던 전극과 콜렉터 사이의 거리를 $500 \mu\text{m} \sim 3 \text{ mm}$ 정도로 줄여서 고분자가 직선운동을 하는 동안 콜렉터에 닿게 함과 동시에 600 V의 낮은 전압으로도 강한 전기장을 형성하는 효과를 얻을 수 있었다. 이 기술을 통해 원하는 배열을 가진 나노와이어를 만들 수 있었다.

일렬로 배열된 나노와이어를 얻는 또 다른 방법으로 두 개의 콜렉터를 놓고 switch를 이용해 접지시키는 콜렉터를 바꿔주는 방법이 있다.³¹ 그림 5에서 보는 것처럼 콜렉터를 바꿔주는 순간 섬유 분사가 다른 콜렉터로 옮겨가면서 단 한 개의 섬유가 콜렉터들 사이에 걸치게 된다. 따라서 스위칭 횟수에 따라 만들어지는 섬유의 개수를 조절할 수 있다. 이때 콜렉터 사이를 벌려주면 섬유가 늘어나면서 굵기가 더욱 줄어들게 되어 500 nm의 굵기를 가지면서도 50 mm의 길이를 갖는 나노와이어를 얻을 수 있다. 이 방식은 매우 손쉽게 나노와이어를 배열시킬 수 있으면서, 트랜지스터 위에 형성할 수 있다는 장점이 있다.

2.3 유기 반도체 나노와이어의 응용

2.3.1 유기 트랜지스터

유기 반도체 나노와이어 트랜지스터는 채널이 좁은 나노와이어로 이루어지기 때문에 1차원적 트랜지스터라고 불린다. 이에 관한 연구 결과에 따르면 같은 재료를 사용한 박막 트랜지스터(thin film transistors)에 비하여 높은 점멸비(on/off ratio)와 전하이동도(carrier mobility)를 나타내고 있다.¹² 이와 함께 용액공정이 가능한 유기 반도체 물질 합성과 유기 반도체 나노와이어 정렬 및 패터닝 방법에 관한 연구가 활발히 진행되면서 지속적인 소자 성능향상이 이루어지고 있으며, 유기물을 이용한 저렴한 공정으로 대면적의 투명하고 유연한(flexible) 고성능의 나노소자 개발에 박차를 가하고 있다.

2.3.2 유기 레이저

유기 나노와이어에 대한 발광 특성(light-emitting property)에 대한 연구들이 진행되면서 와이어 내에서의 광도파(waveguide) 특성과 함께 유기 나노와이어를 이용한 레이저 구현에 대한 관심이 집중되었다. 하지만, 유기물의 특성상 충분한 전하 수송체 이동도(charge carrier mobility)와 발광 효율을 동시에 만족시키기는 어렵기 때문에, 아직까지 전기 구동(electrical driven) 레이저는 실현된 바가 없다. 다만, 다른 레이저를 소스로 이용하여 광펌핑(optically pumping)을 통해 유기 나노와이어에서 레이징 거동(lasing action)을 구현한 사례들이 발표되었을 뿐이다.

이탈리아의 Pisignano 팀은 전기방사를 통해 서로 다른 종류의 형광 염료(fluorescence dye)가 도핑(doping)된 PMMA 나노와이어를 만들었다.³² 532 nm의 Nd:YAG 레이저를 입사하여 여기(exciting)시킬 경우, 그림 6(a)에서 보는 바와 같이 전체적으로 고르게 발광이 이루어지며, 와이어 끝단(tip)에서는 좀더 밝은 빛이 나오는 현상이 관찰되었다. 이는 나노와이어가 일종의 광학공진기(optical cavity)의 작용을 하여, 와이어를 따라 광도파가 이루어지기 때문이다. 여기에서 펌핑 레이저의 강도를 문턱(threshold) 에너지 이상으로 높이자, 발광하는 피크(peak)의 반치폭(full width at half maximum)이 급격히 좁아지고, 그 세기가 급격히 증가하였다(그림 6(b)). 이 현상을 통해 유기 나노와이어의 레이징 거동을 관찰할 수 있다. 고분자 나노와이어의 레이징 거동(lasing action)은 도핑된 PMMA 뿐만 아니라, 공액 고분자인 poly(9, 9-dioctylfluorene) (PFO)에서도 관찰된 바 있다.³³

유기 단분자 나노와이어에서도 레이징 거동이 관찰되었다. Quochi 등은 *p*-sexiphenyl(*p*-6P)을 나노와이어로 성장시켜서, 레이저 펌핑을

통해 **그림 7**에서 보는 바와 같이 425 nm 부근에서 레이징 거동을 관찰하였다.³⁴ **그림 7(a)**에서 빛이 불규칙적으로 밝게 보이는 곳은 성장된 와이어의 균열(crack)이 나타난 부분인데, 나노와이어의 한 쪽 끝에서 입사된 레이저에 의해 발생한 빛이 광도파가 되다가 균열 부분에서 새어나오기 때문에 나타나는 현상이다. **그림 7(b)**를 보면, 10 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 이상의 강도를 갖는 레이저로 펌핑을 할 경우, 발광 피크가 좁아지면서

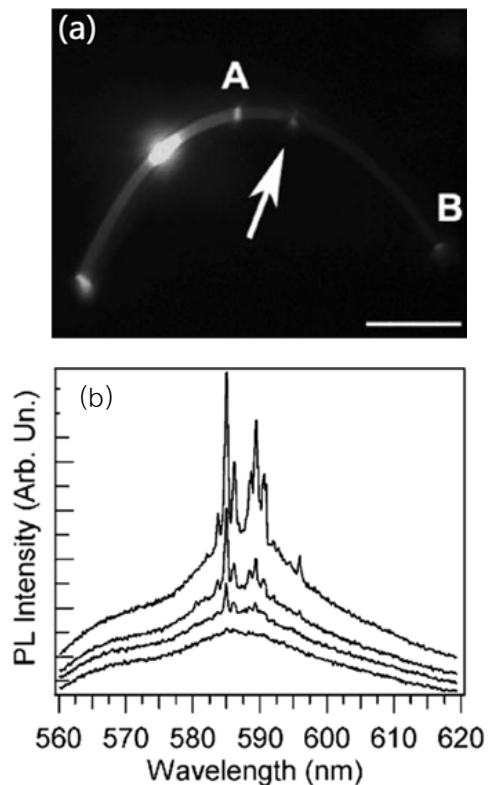


그림 6. (a) 레이저 입사에 의한 PMMA 나노와이어의 광발광 사진. 가장 밝게 빛나는 곳이 레이저가 입사되는 지점이다(A): 표면의 결함(defect)에 의해 wave-guide된 빛이 나타남. (B) 와이어의 끝단(tip)에서 빛이 나타남. (b) 각기 다른 펌핑 레이저의 강도에 따른 와이어의 발광 스펙트럼(아래에서부터 50, 65, 70, 100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$).³²

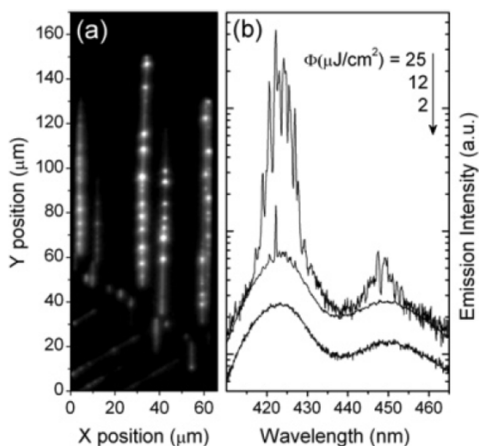


그림 7. p-6P 나노와이어의 레이징 거동. (a) 펄스당 10 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 의 강도를 갖는 레이저를 입사시킬 경우에 나타나는 발광 사진. (b) 각기 다른 펌핑 레이저의 강도에 따른 와이어의 발광 스펙트럼.³³

레이징 거동(lasing action)이 나타나는 것을 알 수 있다.

2.3.3 기타

유기 나노와이어는 위의 유기 나노와이어 트랜지스터와 레이저뿐만 아니라, 전기화학적 센서 응용에도 적합하다. 일반적으로 벌크에 대한 표면 점유율이 크기 때문에 전기적, 광학적 성질이 표면 상태에 따라 민감하게 영향을 받는다. 유기 나노와이어는 노출에 따른 표면 상태 변화를 빠른 전기 반응 전도를 변화로 보여주기 때문에 화학적, 생화학적 전계효과 센서에 응용되어 진다.^{35,36}

3. 결론

3.1 유기 반도체 나노와이어의 전망

나노기술의 응용범위는 매우 광범위하여 생활과 산업의 모든 분야에서 적용되고 있다. 최근 디스플레이 산업과 함께 전기, 광학적 응용 잠재성이 뛰어난 유기 나노와이어 반도체에 관한 연구가 대두되어지고 있다. 유기 반도체 나노와이어는 현재 많은 연구가 진행되어졌던 무기 반도체 나노와이어에 비해 유기 반도체 물질의 다양성, 저가 공정, 기판의 저의존성, 배열의 용이성 등 많은 장점을 가지고 있으며 특히 유연성을 가지고 있어, 향후 유연한 소자 제작 및 개발에 큰 잠재력을 가지고 있다. 아직은 낮은 전하 이동도와 고온에서의 불안정성 등의 문제점을 가지고 있으나 향후 다양한 소자로의 응용이 가능하다.

3.2 유기 반도체 나노와이어의 연구 제언

앞서 유기 반도체 나노와이어의 전망과 다양한 제조방법, 또한 그 응용에 대하여 살펴 보았다. 현재까지 유기 나노와이어를 이용한 고성능 응용소자의 연구는 아주 초기단계에 있으며 아직까지 유기 나노와이어를 성장시키는 방법에 관한 연구가 주를 이루며 나노와이어 상태에서 소자가 가지고 있는 전기적, 광학적 성질에 대한 연구가 거의 이루어지지 않았다. 또한 유기 나노와이어 상태에서의 고분자 사슬의 패킹 모폴로지(packing morphology)에 대한 기초적인 연구와 이러한 모폴로지와 전하 수송 메커니즘과의 관계에 대한 연구가 수행되어 있지 않아 이를 규명하는 연구들이 먼저 수행되어야 할 것이다. 이를 통하여 보다 많은 응용소자를 구현하기 위한 연구를 수행하고 무엇보다 유기 나노와이어 정렬을 통한 대면적 플렉서블 전자소자로의 응용이 중요한 기술이 될 것으로 판단한다.

감사의 글 : 이 논문은 2010년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2010-0028038, No 2010-0015245, and No. 2010-0016002).

참고문헌

1. X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, and C.M. Lieber, *Nature*, **409**, 66 (2001).
2. Y. Cui and C. M. Lieber, *Science*, **291**, 851 (2001).
3. T.-W. Lee, *NICE(News & Information for Chemical Engineers)*, **27**, 176 (2009).
4. P. Alivisatos, *Nat. Biotechnol.*, **22**, 47 (2004).
5. A. Javey, *ACS Nano*, **2**, 1329 (2008).
6. K. Heo, E. Cho, J.-E. Yang, M.-H. Kim, M. Lee, B. Y. Lee, S.

- G. Kwon, M.-S. Lee, M.-H. Jo, H.-J. Choi, T. Hyeon, and S. Hong, *Nano Lett.*, **8**, 4523 (2008).
7. T.-W. Lee, S. Jeon, J. Maria, J. Zaumseil, J. W. P. Hsu, and J. A. Rogers, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1435 (2005).
8. J.-U. Park, M. Hardy, S. J. Kang, K. Barton, K. Adair, D. K. Mukhopadhyay, C. Y. Lee, M. S. Strano, A. G. Alleyne, J. G. Georgiadis, P. M. Ferreira, and J. A. Rogers, *Nature Materials*, **6**, 782 (2007).
9. A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, X. Lu, Y. Xiong, S. A. Jenekhe, Z. Bao, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **7**, 668 (2007).
10. C. Kloc, P. G. Simpkins, T. Siegrist, and R. A. Laudise, *J. Crystal Growth*, **182**, 416 (1997).
11. Y. Sun, L. Tan, S. Jiang, H. Qian, Z. Wang, D. Yan, C. Di, Y. Wang, W. Wu, G. Yu, S. Yan, C. Wang, W. Hu, Y. Liu, and D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1882 (2007).
12. A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, S. A. Jenekhe, Z. Bao, and Y. Xia, *Mater. Today*, **11**, 38 (2008).
13. H.-B. Xu, H.-Z. Chen, W.-J. Xu, and M. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **412**, 294 (2005).
14. G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, and Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1636 (2007).
15. G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nature Materials*, **4**, 864 (2005).
16. L. Qiu, J. A. Lim, X. Wang, W. H. Lee, M. Hwang, and K. Cho, *Adv. Mater.*, **20**, 1141 (2008).
17. Y. Xia and G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 550 (1998).
18. X.-M. Zhao, Y. Xia, and G. M. Whitesides, *Adv. Mater.*, **8**, 837 (1996).
19. H. Yang, P. Deschatelets, S. T. Brittain, and G. M. Whitesides, *Adv. Mater.*, **13**, 54 (2001).
20. B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, and G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **105**, 1171 (2005).
21. L. J. Guo, *Adv. Mater.*, **19**, 495 (2007).
22. J. P. Rolland, B. W. Maynor, L. E. Euliss, A. E. Exner, G. M. Denison, and J. M. DeSimone, *Am. Chem. Soc.*, **127**, 10096 (2005).
23. X. Duan, Y. Zhao, E. Berenschot, N. R. Tas, D. N. Reinhoudt, and J. Huskens, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 2519 (2010).
24. J. K. Hwang, S. Cho, J. Dang, E. B. Kwak, K. Song, J. Moon, and M. M. Sung, *Nature Nanotechnology*, **5**, 742 (2010).
25. J. Shi, M. Guo, and B. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 121101 (2008).
26. Spinning (polymers), Wikipedia, [http://en.wikipedia.org/wiki/Spinning_\(polymers\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Spinning_(polymers)) (2009).
27. W. E. Teo and S. Ramakrishna, *Nanotechnology*, **17**, R89 (2006).
28. H. Liu, C. H. Reccius, and H. G. Craighead, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 253106 (2005).
29. D. Li and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **16**, 1151 (2004).
30. D. Sun, C. Chang, S. Li, and L. Lin, *Nano Lett.*, **6**, 839 (2006).
31. Y. Ishii, H. Sakai, and H. Murata, *Mater. Lett.*, **62**, 3370 (2008).
32. A. Composeo, F. D. Benedetto, R. Stabile, A. A. R. Neves, R. Cingolani, and D. Pisignano, *Small*, **5**, 562 (2009).
33. D. O'carroll, I. Lieberwirth, and G. Redmond, *Nature Nanotechnology*, **2**, 180 (2007).
34. F. Quochi, F. Cordella, A. Mura, G. Bongiovanni, F. Blazer, and H.-G. Rubahn, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21690 (2005).
35. H. Liu, J. Kameoka, D. A. Czaplewski, and H. G. Craighead, *Nano Lett.*, **4**, 671 (2004).
36. F. Patolsky and C. M. Lieber, *Mater. Today*, **8**, 20 (2005).