

# 일차원 구조 유기 나노재료의 제조법 및 전자 소자 응용

오준학

## 1. 서론

최근 반도체 전자 소자의 소형화 및 고집적화와 더불어, 기존의 top-down 방식으로 접근 가능한 나노구조 패턴 크기의 한계성이 드러남에 따라, 나노와이어, 나노튜브 등 일차원 구조의 나노 빌딩블록으로부터 bottom-up 방식으로 나노 전자 소자를 제조하는 방식이 학·산업계에 많은 관심을 끌고 있다. 현재까지 일차원 구조의 무기 반도체 나노재료는 개발이 많이 되어 왔으나 고온 및 진공을 요구하는 고비용 공정, 제한된 기판 종류, 수평 성장 기술의 미흡, 유연성 부족, 고밀도 정렬의 어려움, 바이오 재료와의 친화성 부족 등으로 인해 무기 소재의 우수한 광전자적 특성에도 불구하고 응용 가능성이 제한되어 있는 단점을 지닌다. 일반적으로 유기 반도체 나노재료는 대량 합성이 용이하고, 용액 공정이 가능하며, 분자 설계에 의해 전자 및 광학적 특성을 손쉽게 제어하고 변화시킬 수 있으며, 유연성을 지니는 플라스틱 기판과의 친화성이 뛰어나고, 바이오 분야 응용시 생체 재료와 친화성이 뛰어난 점 등 유기 재료로서의 고유한 장점을 지닐 뿐만 아니라, 벌크 소재에 비해 부피대비 표면적이 매우 크며, 전자 이동 특성에 결정적 영향을 미치는 분자 패키징에 있어서도 단결정 또는 결정성이 매우 높은 장점을 지니기 때문에 우수한 전자 및 광학적 성질을 나타내는 장점을 지닌다. 실질적으로, 일차원 구조의 유기 반도체 및 전도성 고분자 나노재료는 발광다이오드, 전계효과 트랜지스터, 태양전지, 광스위치, 나노규모 레이저, 광도파관, 메모리, 센서 등의 다양한 전자 및 광학 소자들에 적용 가능한 것으로 실험적으로 입증되면서 최근 많은 관심을 모으고 있다.

일차원 유기 나노구조 재료를 제조하기 위한 많은 방법들 중에서, 본 총설에서는 유기 전자소자의 핵심 재료로 볼 수 있는 유기 반도체와 전도성 고분자로부터 나노와이어 또는 나노튜브를 제조하는 대표적인 방법에 대해 살펴보고자 한다. 또한 이러한 일차원 유기 나노구조 재료를 구성요소로 사용한 광전자 소자 제조 기술에 대해 살펴보고, 기존의 벌크 및 막막 소자와 비교하여 일차원 나노구조 재료가 지니는 장점에 대해 기술하고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1 일차원 유기 나노재료의 제조 방법

#### 2.1.1 용액상 자기 조립(Solution-Phase Self-Assembly)

유기 분자들이 일차원 구조로 자기 조립되려는 현상은 일반적으로 분자의 주축적인  $\pi$ -평면간에 발생하는  $\pi$ - $\pi$  stacking되려는 분자간 상호작용이 측면 성장을 유발하는 결사슬간의 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)보다 상대적으로 클 때에 나타난다. 이때  $\pi$ - $\pi$  stacking되는 자기 조립 방향이 제조된 나노와이어의 장축(long axis) 방향이 된다. 하지만 결사슬간의 소수성 상호작용이 우세할 경우 주로 벌크 상의 결정이 얻어진다. 용액상으로부터 유기 분자들의 일차원 구조 자기 조립체를 제조하기 위해서는 이러한 측면 성장을 억제하고 장축 방향으로 효율적으로  $\pi$ - $\pi$  stacking 되도록 유도하는 것이 요구되며, 분자의 구조와 형태에 따라 하기된 바와 같이 다양한 방법을 사용할 수 있다.

#### 2.1.1.1 비용매 핵매개 재결정법(Non-Solvent Nucleation-Mediated Recrystallization)

고도의  $\pi$ -공액 구조를 지니는 fused acene계 유기 반도체 또는 결사슬이 존재하지 않거나 매우 짧은 유기 반도체의 경우, 상온에서 대부분의 유기 용매에 용해도가 매우 낮아 용액 공정을 진행하기 어렵다. 하지만, 이러한 상온에서의 낮은 용해도가 나노와이어를 제조하는데 도움이 되는 경우가 존재한다. 상온과 고온에서의 유기 반도체 재료의 용해도 차이를 이용한 재결정법으로 나노와이어를 제조할 수 있다. 대표적인 예로 p-형 유기 반도체인 hexathiapentacene (HTP)<sup>1</sup>과 n-형 유기 반도체인 *N,N'*-bis(2-phenylethyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxylic diimide (BPE-PTCD)<sup>2</sup> 들 수 있다(그림 1). 두 가지 유기 반도체 모두 상온에서는 benzonitrile 또는 *o*-dichlorobenzene과 같은 유기 용매에 거의 녹지 않지만, 환류(reflux) 장치



오준학

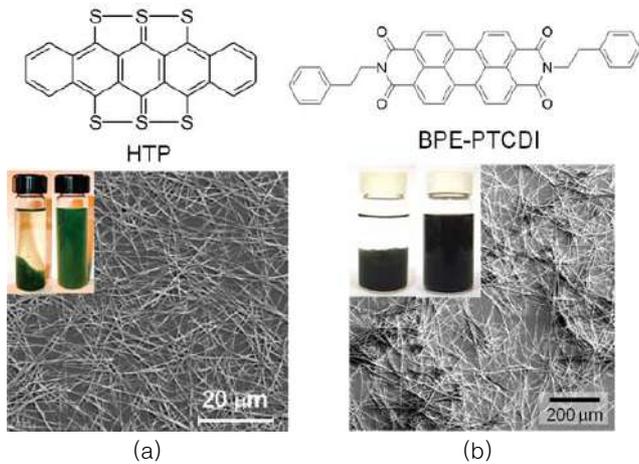
1998 서울대학교 공업화학부(학사)  
 2000 서울대학교 응용화학부(석사)  
 2004 서울대학교 응용화학부(박사)  
 2000~2001 University of California, Santa Barbara 화학부(방문학생)  
 2004~2006 삼성전자 LCD연구소(책임연구원)  
 2006~2010 Stanford 대학교 화학공학부(Post-Doc.)  
 2010~ 현재 UNIST(울산과기대) 나노생명화학공학부 조교수

### Fabrication of 1-D Organic Nanomaterials and Their Applications in Electronic Devices

울산과학기술대학교 나노생명화학공학부(Joon Hak Oh, School of Nano-Bioscience and Chemical Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology, 100 Banyeon-ri, Eonyang-eup, Ulju-gun, Ulsan 689-798, Korea)  
 e-mail: joonhoh@unist.ac.kr

로 가열을 할 경우 용해도가 현저히 증가하게 된다. 유기 반도체를 완전히 용해시킨 후에 냉각을 해주면 유기 반도체의 구조적 특성상  $\pi$ - $\pi$  stacking이 강하게 일어나 단결정성 와이어가 얻어지게 된다. 일반적으로 단결정 와이어의 길이는 서서히 냉각을 해 줄 경우 자기 응집되는 정도가 상당히 커져서 수 밀리미터(mm) 이상에서 수 센티미터(cm) 정도로 얻어지며 눈으로도 식별 가능할 만큼 큰 바늘과 같은 결정들이 얻어지게 된다. 와이어의 직경은 보통 수에서 수십 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )까지 이를 수 있다. 재결정 방법으로 나노미터 수준의 직경을 지니는 와이어를 제조하기 위해서는 재결정화가 발생하는 초기에 메탄올과 같은 비용매(non-solvent)를 첨가하여 결정의 핵을 만들어 주고 용액의 냉각속도를 조절하여 원하는 직경과 길이 범위의 나노와이어를 제조할 수 있다. 일반적으로 비용매를 많이 첨가할수록 와이어의 직경은 줄어들게 되며, 이는 라디칼 중합에서 개시제를 많이 넣을수록 합성된 고분자의 분자량이 줄어드는 현상과 유사하다고 볼 수 있다. 이렇게 제조된 유기 반도체 나노와이어는 여과장치를 통해 수거하여 원하는 비용매에 재분산시킬 수 있다. 단결정 나노와이어 현탁액(suspension)을 사용하여 스핀코팅 등 용액공정을 진행하여 소자를 제조할 수 있기 때문에, 나노와이어를 이용한 공정은 용해도가 낮은 유기 반도체 재료를 궁극적으로 용액 공정이 가능하게 해주는 장점을 지닌다.

**그림 2**는 비용매 핵매개 재결정법으로 합성된 HTP와 BPE-PTCDI 단일 나노와이어의 투과전자현미경 사진과 회절 패턴 분석으로부터 얻어진 분자들의 배열을 나타낸다. 두 가지 유기 반도체 모두가 나노와이



**그림 1.** p-형 유기 반도체 HTP (a)와 n-형 유기 반도체 BPE-PTCDI (b)의 화학구조식 및 비용매 핵매개 재결정법으로 제조된 유기 반도체 나노와이어의 SEM 사진들. 삽화는 제조된 나노와이어들이 비용매에 쉽게 분산되는 것을 보여줌.

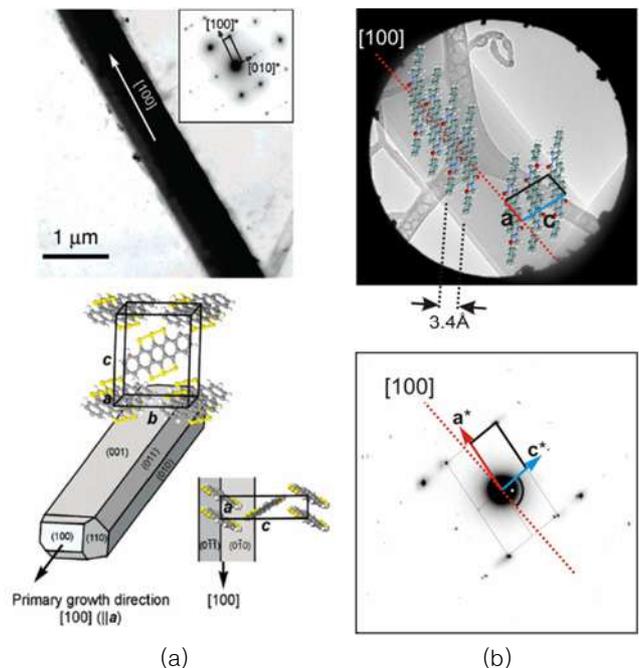
어의 장축 방향으로 주된  $\pi$ - $\pi$  stacking을 보이고 있으며,  $\pi$ -평면간 거리가 HTP는 3.8 Å, BPE-PTCDI는 3.4 Å로 얻어진다. 이러한  $\pi$ -평면간의 짧은 거리와 단결정 특성은 장축 방향으로 전하가 매우 용이하게 이동할 수 있음을 의미한다.

### 2.1.1.2 비용매 교환법(Specific Solvent Exchange Method)

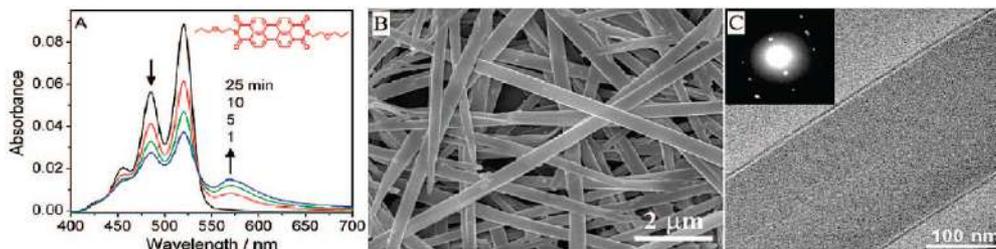
상온에서 용해도가 높으며  $\pi$ - $\pi$  stacking되는 특성이 강한 분자들의 경우에 비용매 교환법을 통해 손쉽게 나노와이어를 제조할 수 있다. 이 방법은 급속 용액 분산법(rapid solution dispersion)으로도 불린다.<sup>3</sup> 이는 높은 용해도를 지니는 좋은 용매(good solvent)에서 극히 제한적인 용해도를 보이는 비용매로 분자를 이동시켜 주어 자기 조립이 발생하도록 유도하는 것이다. 예를 들어, propoxyethyl과 같은 짧은 선형 결사슬을 지니는 PTCDI 분자들은 소량의 고농도 chloroform 용액을 methanol과 같은 비용매로 옮겨주고 용액 교반을 충분히 시켜 주어서 나노벨트 결정을 제조할 수 있다(**그림 3**).<sup>4</sup>

### 2.1.1.3 이중용매 계면 자기 조립법(Bisolvent Interfacial Self-Assembly)

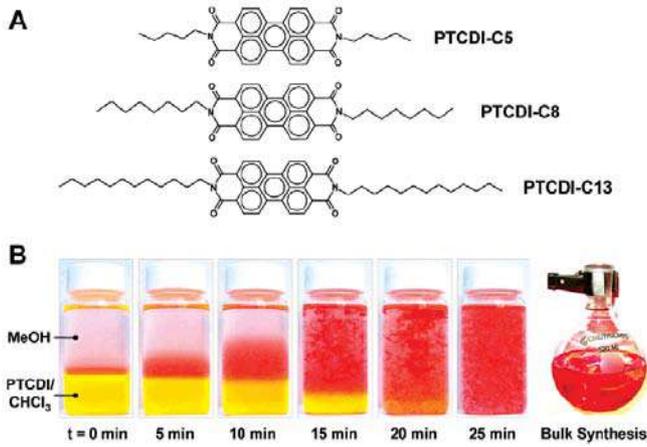
일부 유기 분자들의 경우에 비용매 교환법으로 자기 조립을 진행할 때 결정화가 매우 빠른 속도로 일어나는 경우가 생기는데, 이는 주로 결



**그림 2.** HTP (a)와 BPE-PTCDI (b)의 단일 나노와이어의 TEM 사진, 회절 패턴 및 분자 배열.



**그림 3.** 고농도 propoxyethyl-PTCDI를 녹인 chloroform 용액 소량을 methanol에 첨가하여 분산시켰을 경우에 나타나는 나노벨트 결정. (a) 시간에 따른 absorption spectra 변화, (b) SEM 이미지, and (c) TEM 이미지.



**그림 4.** 일킬계 결사슬을 지니는 PTCDI계 유기 반도체 재료 및 이중용매 계면 자기 조립법을 이용한 나노와이어의 제조.

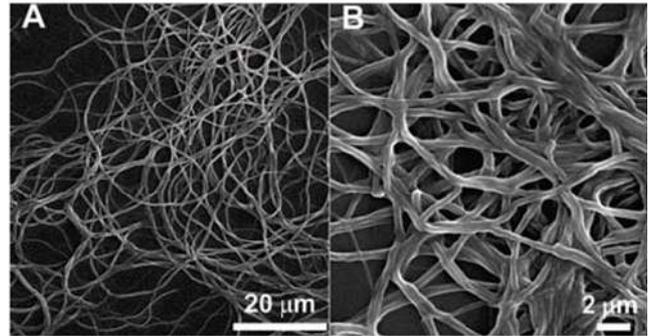
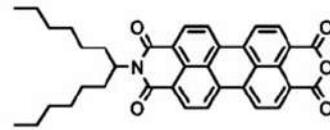
시슬간의 상호작용이 매우 강해서 발생한다. 이러한 분자들은 좋은 용매에서 비용매로 이동시켜 분산시켰을 때 와이어 형태로 성장하지 않고 주로 큰 덩어리 형태의 침전물이 나타나게 된다. 이중용매 계면 자기 조립법은 이러한 자기 조립 속도를 낮추어 주고자 극성 및 밀도차가 있는 두 가지 용매, 즉 좋은 용매와 비용매의 계면에서 결정화가 일어나도록 조절하는 방법을 일컫는다. 예를 들어 chloroform과 같은 좋은 용매와 methanol 또는 hexane과 같은 비용매간의 극성 차이 및 밀도 차이를 이용하여 장시간 동안 두 용매가 분리된 상태로 존재하도록 해주어 계면에서 서서히 자기 조립이 발생하도록 유도하는 것이다. 따라서 본 방법은 phase transfer 방법으로도 불린다. 대표적인 예로 long alkyl chain을 지닌 PTCDI 분자들을 들 수 있다. 이들 분자들은 chloroform에 잘 용해되어 free molecules 형태로 존재하여 노란색(하층 용액)을 띠지만 methanol 비용매를 접할 경우 자기 조립으로 결정화되어 붉은색(이중용매 계면)의 나노와이어로 자기 조립된다(그림 4).<sup>5</sup> 계면에서 서서히 진행되는 자기 조립은 결사슬간의 강한 상호작용으로 인한 측면 성장화 및 덩어리화되는 현상을 줄여주고 상대적으로  $\pi$ -평면간의 상호작용을 증가시켜 주어 일차원구조의 나노와이어를 제조 가능하게 해준다.

#### 2.1.1.4 증기 확산법(Vapor Diffusion)

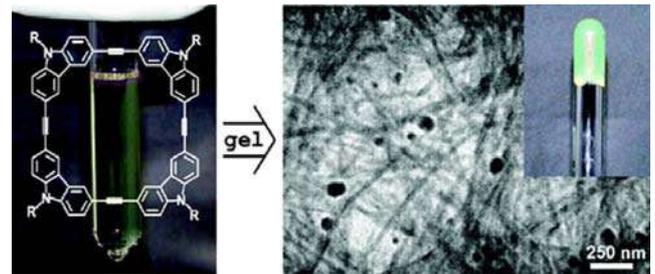
이중용매의 계면에서 발생하는 느린 결정화는 두 용매 사이의 증기상에서의 확산 현상을 이용하여 더욱 더 느리게, 하지만 더 정교하게 진행할 수 있다. 예를 들어, 유기 분자가 녹아 있는 고농도 용매를 작은 비커에 담아서 poor solvent가 담겨 있는 더 큰 비커에 넣고 마개를 닫아 두 용매간에 증기 확산이 가능하게 해주는 것이다. 이렇게 되면 용해도에서 매우 느린 변화가 생기며, 결정 결함이 최소화된 양질의 자기 조립체를 얻을 수 있다. 특히, 이 방법은 그림 5에 제시된 바와 같이 가지화된 결사슬을 지닌 분자에 유리한데, 이는 일반적으로 steric hindrance가 매우 커서 빠른 자기 조립체 형성시에 불균일한 모양의 응집체를 형성하기 때문이다. 용해도의 매우 느린 하강은 분자들간에 상호작용할 수 있는 시간을 충분히 부여하며, 결사슬들이 적절히 배열되도록 해주어 분자의 일차원적 stacking을 가능하게 해준다. 또한 용매 교환의 속도는 반응기의 온도를 변화시켜 주어 용매들의 증기압을 변화시켜서 조절 가능하므로 정밀한 속도 제어가 가능하게 된다.

#### 2.1.1.5 용매 어닐링(Solvent Annealing)

용매 어닐링 방법은 블록공중합체에서 microdomain 및 long range



**그림 5.** 가지구조 결사슬을 지닌 분자로부터 증기 확산법을 이용해 제조한 나노와이어의 SEM 사진들(B는 A의 확대사진).



**그림 6.** Arylene ethynylene macrocycle(AEM)의 겔화(gelation).

ordering을 제어할 수단으로 많이 사용되어 왔다.<sup>6,7</sup> 저분자 유기 반도체 재료에서도 용매 어닐링 방법을 적용하여 자기 조립되는 속도를 늦추고 시간을 증가시켜 주어 보다 완벽한 결정구조를 얻는 실험이 보고된 바 있다.<sup>8</sup> 이뿐만 아니라, 고분자 재료에서도 Sirringhaus 그룹은 1,2,4-trichlorobenzene(TCB)와 같은 높은 boiling point(219 °C)를 지닌 용매가 chloroform과 같은 낮은 boiling point를 지니는 용매에 비해 P3HT의 microcrystalline order를 증가시켜 주어서 트랜지스터 성능을 향상시키는데 도움이 된다는 것을 발견하였다.<sup>9</sup> 용매 어닐링 방법은 최근 유기 태양전지의 성능 최적화를 위한 나노구조 제어를 효율적으로 하기 위한 수단으로 많이 사용되고 있다.<sup>10,11</sup>

#### 2.1.1.6 졸-겔 공정법(Sol-Gel Process)

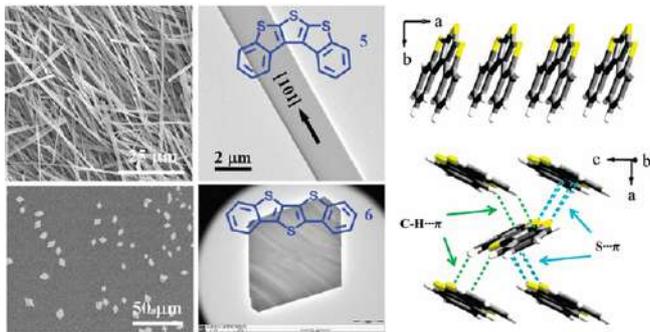
Arylene ethynylene macrocycles(AEMs)와 같은 거대한 방향족 분자를 일차원 구조로 배열할 때, 결사슬의 측면 성장하려는 경향이 매우 커서 전술한 비용매 교환법이나 이중용매 계면 자기 조립법과 같은 간단한 방법을 적용했을 경우, 일차원 구조가 아닌 불균일한 모양의 응집체가 나타나게 된다. 졸-겔 공정(sol-gel process)은 여러 개의 긴 알킬계 결사슬을 지닌 분자로부터 나노와이어를 제조할 수 있는 효율적인 방법이다. 일반적으로 겔화(gelation)는 균일한 용액을 고온에서 상온으로 서서히 냉각시켜 주어 진행되는 면에서 재결정법에 유사하지만, 결가지가 많은 분자 특성으로 네트워크 형태의 나노와이어가 합성되면서 점도가 높은 겔 상태의 자기 조립체가 얻어지는 점에서 독특함을 보인다.<sup>12</sup> 그림 6은 tetracyclic AEM 분자를 cyclohexane을 용매로 사용하여 균일한 용액을 만들고 고온에서 상온으로 냉각했을 경우 제조된 겔화된 나노와이어의 이미지를 나타내 준다.  $\pi$ -평면간의 주된

$\pi$ - $\pi$  stacking과 결사슬간의 결합이 적절히 조합되어 이루어진 구조이다. 고체상의 겹은 얽혀진 나노와이어들의 적층 구조체로 구성되어 있다.

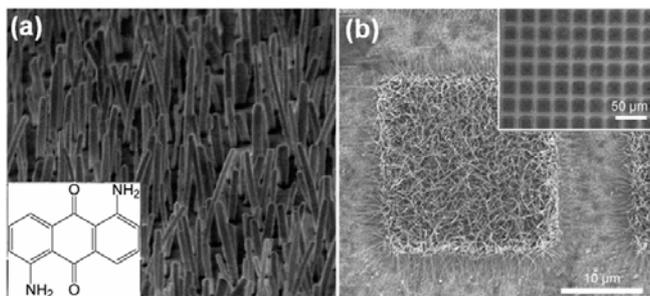
### 2.1.2 증기상 자기 조립(Vapor-Phase Self-Assembly)

용해도가 매우 낮은 유기 반도체는 일반적으로 physical vapor transport 방식의 진공 공정으로 나노와이어를 제조할 수 있다. 용액 공정의 경우 용매 분자들이 유기 분자들의 자기 조립 과정에서 결정 구조 내에 삽입되어 의도하지 않은 도핑 효과 등 불순물로 작용할 수 있는 단점이 있으나, 진공 공정으로 제조한 나노와이어는 용해도에 구애받지 않으면서도 더욱 순수한 유기 반도체 단결정을 얻을 수 있으며, 유기 반도체의 고유한 전자 및 광학적 특성을 연구하는데 유용하게 사용될 수 있다. 일반적으로 physical vapor transport 방법은 석영관 내에서 온도 변화를 주어 고온 영역에서 초기 유기 반도체를 승화시키고, 상대적으로 저온 영역에서 결정화를 진행하여 정제 및 단결정 성장을 동시에 가능하게 하는 장점을 지닌다.

용액상 자기 조립과 마찬가지로, 증기상에서도 분자간 상호작용이 최종 자기 조립체의 형태에 큰 영향을 미친다.<sup>13</sup> 예를 들어, **그림 7**에서 상측 분자구조에서는 강한  $\pi$ - $\pi$  상호작용이 존재하며 [101] 방향으로 결정이 일차원 구조로 성장해 나가게 된다. 하지만 하측 분자구조에서는 C-H $\cdots$  $\pi$ 와 S $\cdots$  $\pi$  상호작용이 a-c 평면에서 우세하게 나타나며, a-c 평면에 수직 방향, 즉 b 축 방향으로 강한 분자간 상호작용이 관찰되지 않는다.<sup>14</sup> 따라서 결정 구조는 2차원적인 다이아몬드와 유사한 결정구조가 얻어진다. 분자간 상호작용 뿐만 아니라, 온도, 기판, 진공 수준, 운반 가스 유속 등 다양한 실험적 외부 요인들도 결정 성장에



**그림 7.** 분자구조에 따른 자기 조립체의 형태 및 분자 정렬 상태 변화. 상측 분자구조는 분자간 face-to-face  $\pi$ - $\pi$ stacking이 효율적으로 발생하여 일차원 구조로 성장 가능하지만, 하측 분자구조는 a-c 평면에서 강한 분자간 상호작용이 존재하여 효율적인 face-to-face packing 구조를 보이지 않으며 일차원 구조로 성장하지 않고 facet 형태의 결정상을 보인다.



**그림 8.** Physical vapor transport 방법으로 제조된 유기 나노와이어. (a) 수직 배향된 DAAQ 나노와이어 어레이 and (b) Si 기판위에 패터닝된 Cu-TCNQ 나노와이어.

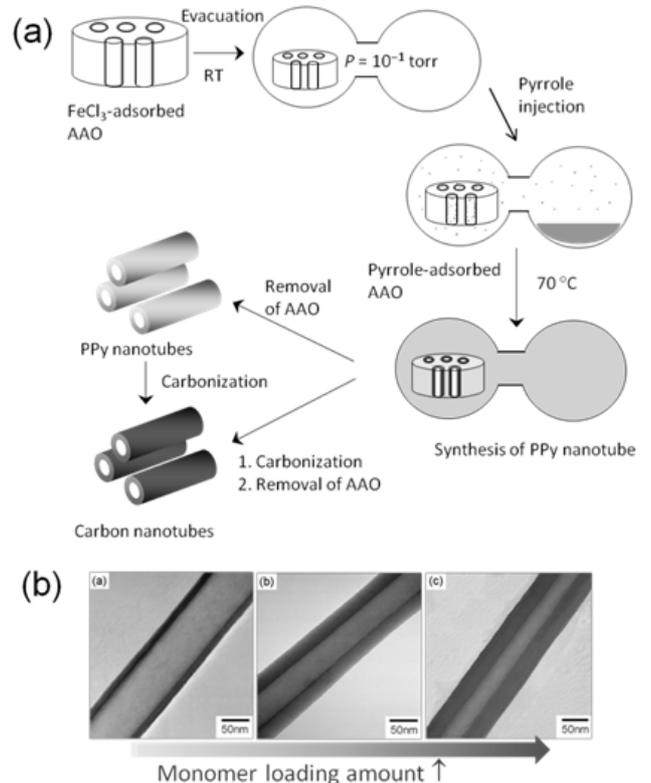
큰 영향을 미친다.

증기상 자기 조립의 장점 중 하나는 패터닝된 표면에서 유기 나노와이어를 선택적으로 성장시키거나, 수직 방향으로 성장시킬 수 있다는 점이다. **그림 8**은 physical vapor transport 방법으로 제조된 수직 배향된 DAAQ 유기 나노와이어와<sup>15</sup> Si 기판위에서 패터닝된 Cu-TCNQ 나노와이어의<sup>16</sup> SEM 이미지를 나타낸다.

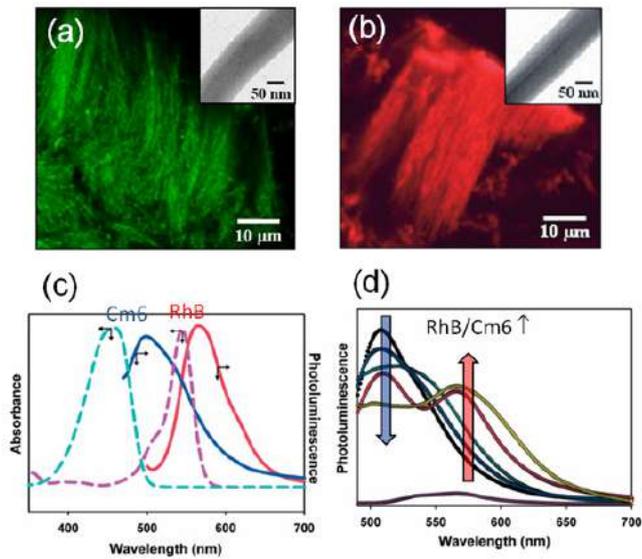
### 2.1.3 주형 합성법(Templating Synthesis)

분자간  $\pi$ - $\pi$  stacking이 용이하게 일어나는 저분자 유기 반도체 재료는 상술한 방법과 같이 자기 응집 현상을 이용해 일차원 나노 구조체를 제조할 수 있다. 하지만  $\pi$ -평면이 자기 조립을 하기에는 부족하거나  $\pi$ -평면 구조를 전혀 지니고 있지 않은 고분자 재료의 경우에는 주형 합성법을 통하여 일차원 나노 구조체를 제조할 수 있다. 주형 합성은 크게 하드 주형법(hard templating)과 소프트 주형법(soft templating)으로 나눌 수 있다.<sup>17</sup> 하드 주형법의 대표적인 주형은 나노 기공을 지니는 anodic aluminum oxide(AAO) 막과 폴리카보네이트(polycarbonate) 막을 들 수 있다. 나노 기공에 라디칼 중합 개시제 또는 전기 화학적 합성을 위한 산화제를 입히고 단량체를 기상으로 증착하여 중합하는 기상 증착 중합(vapor deposition polymerization)을 통하여 손쉽게 나노와이어 또는 나노튜브 형태의 고분자 재료를 제조할 수 있다. **그림 9**는 기상 증착 중합을 통한 폴리피롤 나노튜브의 제조 방법 및 제조된 나노튜브의 두께 변화를 주입된 단량체의 양 증가와 더불어 나타내 주고 있다.<sup>18</sup>

기상에서의 중합은 단량체 주입 양을 조절하여 나노튜브의 두께를 손쉽게 조절할 수 있는 장점을 제공하며, 다른 단량체를 연속 중합하여 코어-셸 형태의 다중겹 나노와이어를 제조할 수 있다.<sup>19,20</sup> **그림 10**은



**그림 9.** 기상 증착 중합(VDP)을 통한 폴리피롤 나노튜브의 제조 방법 및 제조된 폴리피롤 나노튜브의 단량체 주입량 증가에 따른 나노튜브 두께 변화.



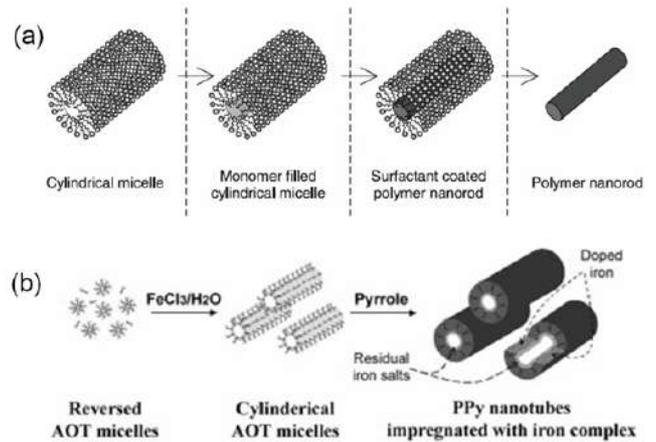
**그림 10.** (a) PMMA-Cm6-PMMA 나노섬유(488 nm에서 여기됨)와 (b) PMMA-RhB-PMMA 나노섬유(543 nm에서 여기됨)의 CLSM 이미지 및 TEM 사진. (c) Cm6와 RhB의 UV-vis absorption(점선)과 PL 스펙트럼(실선). (d) PMMA-Cm6-RhB-PMMA 나노섬유에서 RhB/Cm6 함침 비율에 따른 PL 스펙트럼 변화.

발광성 염료인 coumarin 6(Cm6)과 rhodamine B(RhB)가 각각 심겨진 poly(methyl methacrylate)(PMMA) 나노와이어들의 confocal laser scanning microscopy(CLSM) 이미지 및 RhB/Cm6 함침 비율에 따른 photoluminescence(PL) 스펙트럼 변화를 나타내 준다.<sup>19</sup> Cm6의 PL 파장과 RhB의 여기파장이 겹치는 영역이 넓게 존재하여 RhB/Cm6의 비율 조절을 통해 fluorescence resonance energy transfer(FRET) 현상을 체계적으로 고찰할 수 있다. Donor와 acceptor 간의 FRET 현상의 근접 효율(proximity efficiency)은 상대적으로 작은 양의 RhB로 도핑된 나노와이어에서도 상당히 높게 관찰이 되는데 이는 고분자 나노와이어의 제한된 나노크기 구조 내에서 발광성 염료들이 효율적으로 함침될 수 있기 때문이다.

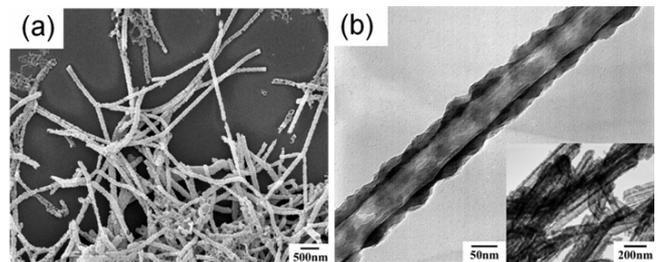
또한 하드 주형에 고분자 용액을 wetting시키거나 고분자 박막을 하드 주형에 접촉시키고 유리전이온도 이상으로 온도를 상승시켜 모세관 현상이나 중력에 의해 일차원 유기 나노 구조체를 제조할 수 있다.<sup>21</sup> 전도성 고분자 나노와이어를 전기화학적 주형 합성법으로 제조하는 다른 방법으로는 금속을 AAO막의 표면에 코팅하고 전기화학적 방법으로 나노공공 안에서 전도성 고분자를 합성하는 방법이 있다.<sup>22,23</sup>

소프트 주형법은 최근 다양한 형태의 고분자 나노재료를 제조하는 강력한 방법으로 등장하였다.<sup>17,24</sup> 대표적인 소프트 주형의 예로는 계면활성제, 액정 고분자, cyclodextrin, 기능성 고분자 등을 들 수 있다. 이들 가운데 계면활성제는 임계미셀농도(critical micelle concentration: CMC) 이상에서 다양한 형태의 나노 구조체로 존재하며, 이는 다양한 형태의 고분자 나노재료 제조를 위한 나노 반응기 역할을 할 수 있다. 특히 구형에서 실린더 모양으로 형태 전이가 발생하는 CMC II 이상의 조건에서 정규상 또는 역상에서 전도성 고분자 나노와이어 또는 나노 튜브를 제조할 수 있다(그림 11).<sup>17,25</sup> 그림 12는 AOT 계면활성제를 사용한 역상 마이크로에멀전 중합을 이용해 합성된 폴리피롤 나노튜브의 전자현미경 이미지를 보여준다.

지금까지 일차원 유기 나노재료를 제조하는 방법으로 용액상 자기



**그림 11.** 계면활성제의 자기 조립체를 1D 나노 반응기로 이용한 소프트 주형법. (a) 정규상 미셀 구조 and (b) 역상 미셀 구조.



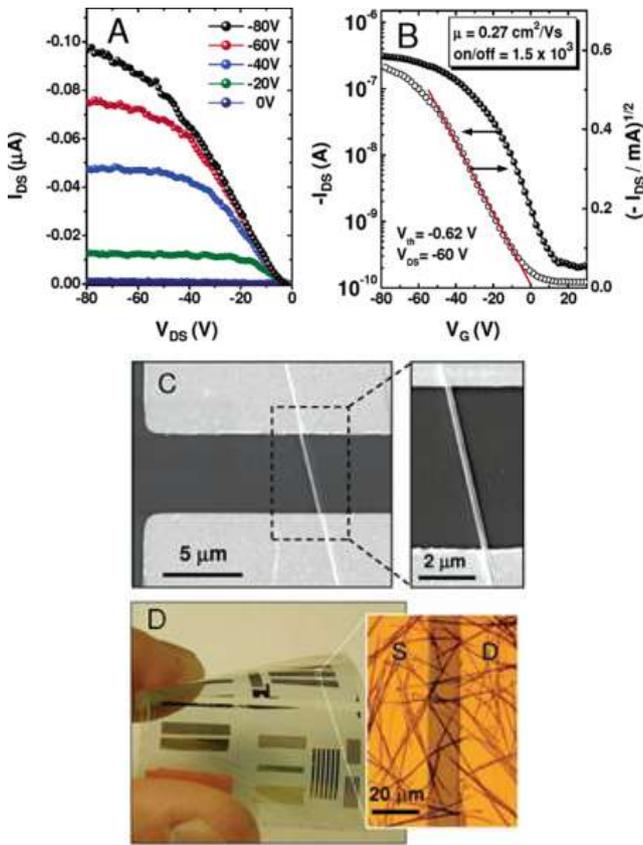
**그림 12.** 역상 마이크로에멀전 중합을 이용해 합성된 폴리피롤 나노튜브: (a) SEM 이미지 and (b) TEM 이미지.

조립, 증기상 자기 조립, 주형 합성법에 대해 살펴 보았다. 이외에도 전기 방사법(electrospinning), 소프트 리소그래피(soft lithography), 나노 리소그래피(nano-lithography), tip-drawing 등 기판 위에 직접적으로 유기 나노와이어 또는 1차원 나노 구조체를 제조하는 다양한 방법들이 존재하며, 이러한 것들에 관해서는 본 특집호의 다른 총설들을 참조하길 바란다.

## 2.2 유기 나노와이어의 광전자 소자 응용

유기 나노와이어는 전계효과 트랜지스터,<sup>26</sup> 태양전지,<sup>27</sup> 발광다이오드,<sup>28</sup> 센서,<sup>29</sup> 나노규모 레이저,<sup>30</sup> 나노 광스위치,<sup>31</sup> 광도파관,<sup>32</sup> 메모리 소자<sup>16</sup> 등 다양한 광전자 소자에 응용될 수 있다. 여기서는 트랜지스터와 태양전지 분야로의 응용에 대해 살펴보고자 한다.

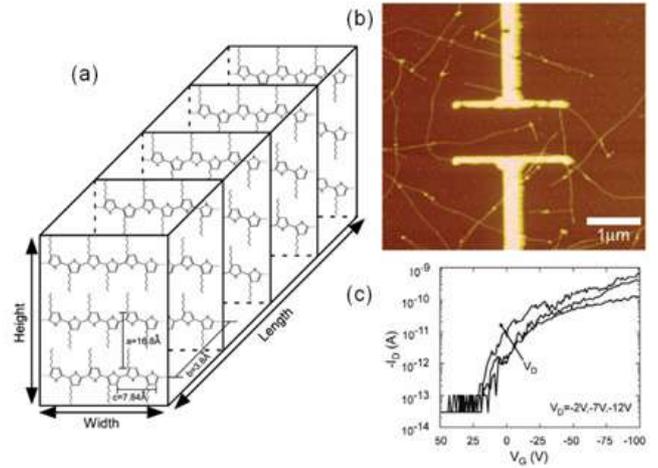
Rubrene 단결정 트랜지스터는 무저항 고유 이동도(contact-free intrinsic mobility)가  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 에 이를 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>33</sup> 유기 단결정 트랜지스터에서는 소스-드레인 전극간 방향에 대한 단결정의 배향 변화에 따른 전하 이동도의 차이가 발생한다.<sup>34</sup> 일반적으로  $\pi$ - $\pi$  stacking 방향으로, 즉  $\pi$ -평면간의 거리가 최소가 되는 방향으로 전하 이동이 최적화되게 된다. 대부분의 유기 나노와이어 경우, 장축 방향으로  $\pi$ - $\pi$  stacking이 주로 발생하며(그림 2 참조), 이는 와이어의 장축 방향으로의 이동도가 최대가 됨을 의미한다. HTP 단일 나노와이어는  $0.27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 이동도와  $10^3$  이상의 전류 점멸비( $I_{on}/I_{off}$ )를 보이며, HTP 나노와이어 네트워크로 구성된 트랜지스터는  $0.057 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 이동도와  $10^4$  이상의 점멸비를 지니는 것으로 보고되었다(그림 13).<sup>1</sup> 또한 플렉서블 기판 위에서 제조된 HTP 나노와이어는  $0.032 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 이동도와  $10^3$  정도의 점멸비를 지니며, 기판에 기계적 응력 및 변형을 가해도 작동할 만큼 안정한 것으로 알려져 있다.



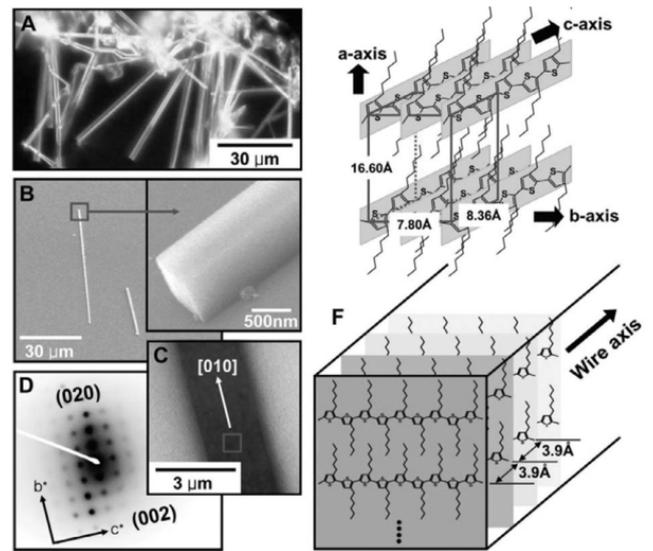
**그림 13.** HTP 단결정 나노와이어 트랜지스터의 전류-전압 특성 및 소자 사진. 단일 나노와이어의 (a) output, (b) transfer 특성, (c) 단일소자 SEM 이미지, (d) 플렉서블 기판위에 제조된 HTP네트워크 나노와이어 트랜지스터.

Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)의 자기 조립과 분자 정렬 구조는 1993년에 최초로 보고되었다.<sup>35</sup> Nonregioregular P3HT 나노와이어 들은 *p*-xylene과 cyclohexanon을 이용하여 제조하였으며, P3HT 사슬들은 나노와이어 장축 방향으로 face-to-face 패키징이 되도록 정렬 되는 것으로 보고되었다. Merlo와 Frisbie는 regioregular P3HT로부터 단일 고분자 나노와이어 트랜지스터를 제조하였으며,  $0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 이동도와  $10^6$  정도의 점멸비를 얻었다(그림 14).<sup>36</sup> 더 나아가, 조길 원 교수 연구팀은 폐쇄된 반응기 내에서 용매 증기압력을 증가시키고 자기 조립되는 시간을 증가시킨 환경에서 P3HT 결정성 마이크로와이어를 자기 조립 단층(self-assembled monolayer, SAM) 위에 제조하여 저전압 구동이 가능하며 높은 전류 변조가 가능한 유기 트랜지스터를 구현하였다(그림 15).<sup>37</sup>

N-형 유기 반도체 재료로부터 일차원 구조 나노재료를 제조하는 연구는 p-형 유기 반도체 재료에 비해 상당히 뒤쳐져 있는 실정이다. 하지만, 낮은 소비 전력, 높은 구동 속도, 구동인자 변화 및 외부 노이즈에 대한 소자 안정성을 높이기 위해서는 p-형과 n-형 유기 반도체들을 모두 사용하는 상보회로(complementary circuits) 제조가 절실히 요구되므로, n-형 유기 반도체의 개발은 p-형 유기 반도체 못지 않게 중요하다. N-형 유기 반도체에서는 전자가 이동자가 되는데 이는 공기 중의 산소와 수분에 의해 쉽게 트랩(trap)되는 경향이 있으므로, 공기 중에서 안정하면서도 높은 이동도를 지니는 n-형 유기 반도체 개발이 요구된다. Briseno 등은 알킬기를 결사슬로 지닌 PTCDI의 이중용매 계

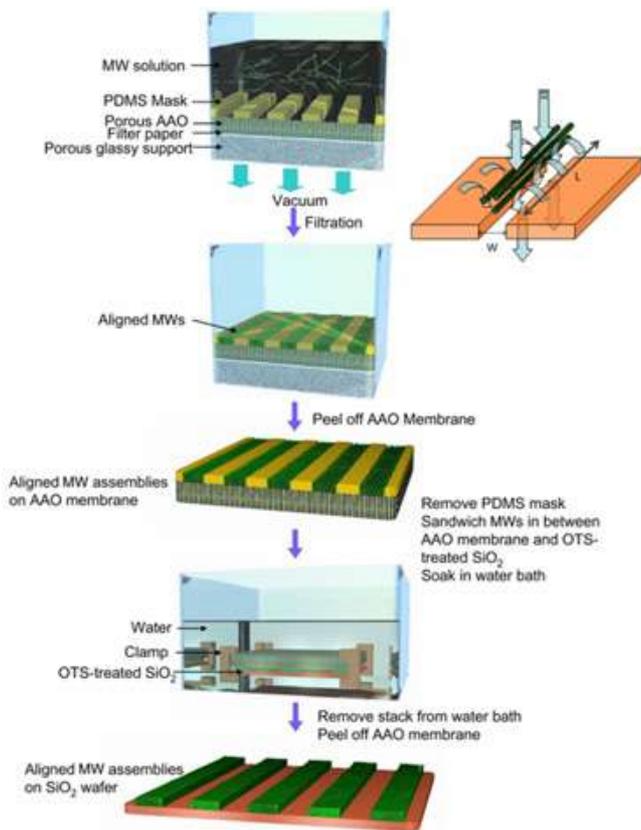


**그림 14.** (a) P3HT 나노와이어의 분자 패키징 구조, (b) 단일 P3HT 나노와이어 트랜지스터의 AFM 이미지 및 (c) transfer 특성.

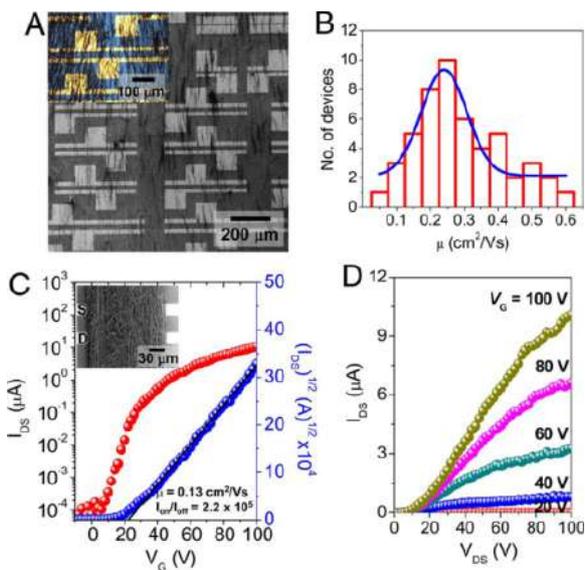


**그림 15.** P3HT 단결정 마이크로와이어의 현미경 사진들: (a) 광학현미경, (b) SEM, (c) TEM, (d) TEM 전자 회절패턴, (e) orthorhombic unit cell에서의 P3HT 사슬의 분자 패키징 구조, and (f) 마이크로와이어에서  $\pi$ - $\pi$  stacking 방향을 보여주는 P3HT 분자 패키징 구조.

면 자기 조립을 통하여 나노와이어를 제조하였으며, 이를 p-형 반도체인 HTP 나노와이어와 조합하여 유기 나노와이어로 구성된 인버터(inverter)를 제조하여 8 정도의 진폭이득(gain)을 얻었다.<sup>5</sup> 하지만, 알킬기를 결사슬로 지닌 PTCDI는 공기 중에서 불안정하여 그 성능이 급격히 줄어드는 단점이 있으며, 나노와이어 네트워크로 구성된 트랜지스터 또한 정렬이 되지 않아서 전하 이동도가  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  정도로 낮게 얻어졌다. 따라서 실질적 소자 응용을 위해 공기 중에서 안정한 특성을 지니며, 나노와이어를 정렬시켜서 전류 및 이동도를 극대화시키는 기술이 절실히 필요하게 된다. BPE-PTCDI는 낮은 LUMO(-4.10 eV)를 지니며, 공기중에서 안정한 특성을 보인다. 스탠퍼드 대학의 Bao 교수 연구팀은 비용대 핵대개 재결정법으로 다양한 크기의 BPE-PTCDI 나노와이어와 마이크로와이어를 제조하였으며, 단일 나노와이어의 전하 이동도가  $1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 에 이르며 공기 중에서 안정한 특성을 보이는 고성능 n-형 유기 반도체 나노와이어를 제조하였다.<sup>2</sup> 더 나아



**그림 16.** 유기 나노/마이크로와이어의 정렬을 위한 FAT 정렬법. 여과 과정에서 와이어의 길이보다 작은 너비를 지닌 마스크를 사용하여 와이어를 정렬할 수 있으며 hydrophobic interaction을 통하여 원하는 기판으로 패턴을 전사할 수 있다.

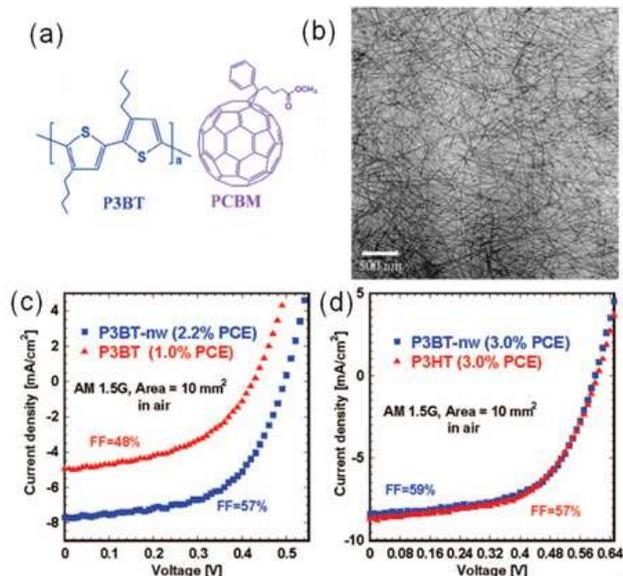


**그림 17.** FAT 정렬법을 이용하여 제조된 나노와이어 트랜지스터 및 전류-전압 특성. (a) 저밀도로 정렬된 나노와이어, (b) 소자에서 얻어진 전하 이동도 분포, (c) 고밀도로 정렬된 나노와이어의 transfer와 (d) output 특성.

가, filtration-and-transfer(FAT) 방법을 개발하여 유기 나노와이어를 손쉽게 고밀도로 정렬하는 기술을 개발하였으며, 이러한 기술로 제조된 고밀도로 정렬된 BPE-PTCDI 나노/마이크로와이어는 W/L 보정을

하지 않고도 진공 증착으로 제조된 박막 트랜지스터의 최고 성능을 능가하는 것으로 보고되었다(그림 16, 17).<sup>2</sup> 또한 일차원 구조의 유기-무기 하이브리드 나노 구조체 뿐만 아니라,<sup>38,39</sup> 최근에는 CuPc-F16CuPc 단결정 집합체로 구성된 유기-유기 p-n 접합 나노 구조체가 보고되었으며,<sup>40</sup> 이러한 p-n 접합 일차원 나노 구조체는 양방향성 트랜지스터, 나노구조 태양전지로 응용 가능한 것으로 실험적으로 확인되었다.

유기 나노와이어를 태양전지에 응용하는 연구는 최근 상당한 관심을 끌고 있다. 대부분의 유기 반도체 재료는 엑시톤 확산 거리(exciton diffusion length)가 5-10 nm에 불과하며, 도너(donor)와 억셉터(acceptor) 재료를 나노규모로 제어하는 기술은 고효율 태양전지를 제조하는 핵심 기술이 된다. 유기 나노와이어의 직경은 이러한 엑시톤 확산 거리에 본질적으로 잘 대응하며, 단결정성 특성은 무정형 박막재료보다 더 긴 엑시톤 확산 거리를 지니는 것으로 알려져 있다. 최근 들어 서야 시도되고 있는 유기 나노와이어를 이용한 태양전지의 제조는 현재까지는 소수의 연구팀에서 보고되고 있다. P3HT 나노와이어를 prefiltration과정을 거쳐 PCBM과 블렌드를 제조하고 이를 이용하여 bulkheterojunction(BHJ)구조 태양전지를 제조한 결과가 보고되었으며,<sup>41</sup> P3HT의 결정성을 선택적으로 조절하기 위하여 혼합 용매를 사용한 연구도 보고되었다.<sup>42</sup> Jenekhe 교수 연구팀에서는 poly(3-butylthiophene)(P3BT) 나노와이어를 제조하고 풀러린 유도체와 BHJ 형태의 태양전지를 제조하여 박막 소자 효율의 10배에 이르는 3% 정도의 효율을 보고하였다(그림 18).<sup>27,43,44</sup> 또한 PTCDI계 n-형 반도체를 이용하여 겔 상태의 나노와이어 네트워크를 제조하고 p-형 반도체 고분자를 주입시킨 후 박막화시켜서 태양전지를 제조한 결과도 보고되었다(그림 19).<sup>45</sup> 더 나아가, 유기 태양전지 와이어<sup>46</sup> 및 ZnO-thiophene 유도체 코어-셸 무기-유기 하이브리드 구조의 단일 나노와이어 태양전지도 보고되었다(그림 20).<sup>39</sup> 또한 AAO 주형을 이용하여 수직 배향된 P3HT nanorod를 제조하고 C60 풀러린을 억셉터로 이용한 태양전지가 보고되었으며, P3HT 사슬의 배향이 nanorod내에서



**그림 18.** (a) P3BT 및 C<sub>61</sub>-PCBM의 화학 구조, (b) P3BT 나노와이어/C<sub>61</sub>-PCBM 블렌드 필름의 TEM 이미지, (c) P3BT 나노와이어/C<sub>61</sub>-PCBM 태양전지 특성의 BHJ 구조와의 성능 비교, (d) P3BT 나노와이어/C<sub>61</sub>-PCBM태양전지 특성의 BHJ 구조와의 성능 비교.

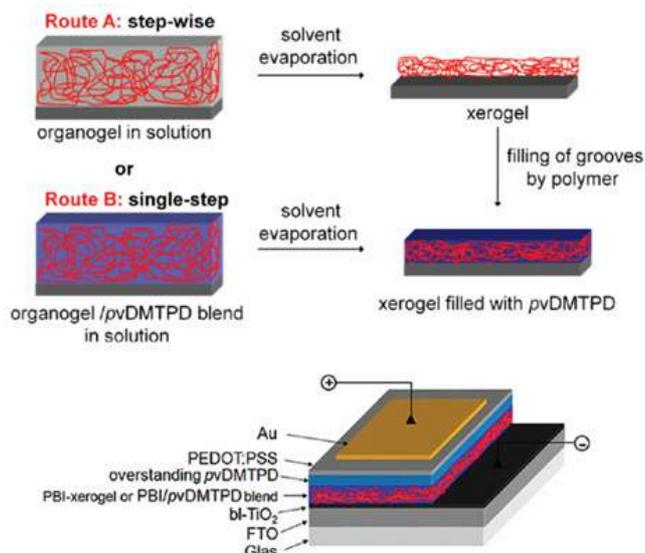


그림 19. 상호침투형 n-형 유기겔/p-형 고분자 BHJ 태양전지 제조 공정 및 태양전지 구조.

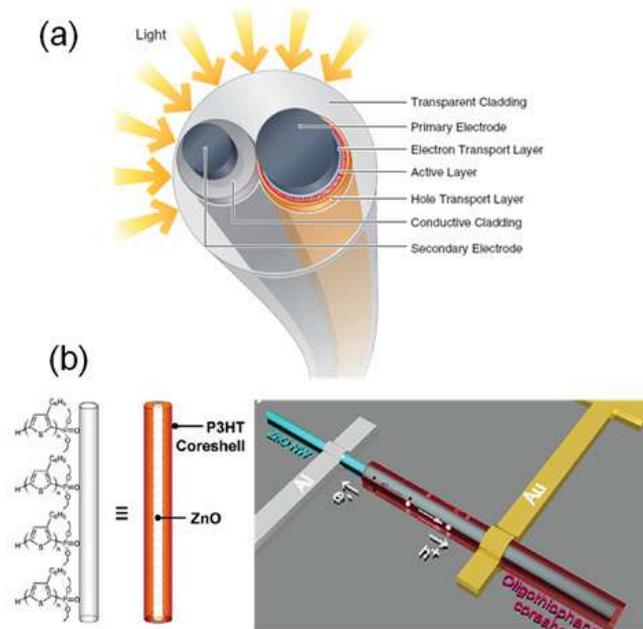


그림 20. 유기 태양전지 와이어 및 무기-유기 하이브리드 단일 나노와이어 태양전지.

ITO 기판에 대해 평행으로 배열되어 효율적인 전하 이동이 가능하여 벌크 필름 대비 7배의 효율 증가를 보이는 것으로 보고되었다(그림 21).<sup>47</sup>

### 3. 결론

저분자 단결정 나노와이어에서 결정성 고분자 나노와이어를 포함하는 일차원 구조의 유기 나노재료는 전하 이동 메커니즘의 분석, 구조-물성간 상관관계 연구 등 기초적인 학술적 중요성 뿐만 아니라, 낮은 용해도로 인해서 다른 방법으로는 용액 공정이 불가능한 재료의 용액 공

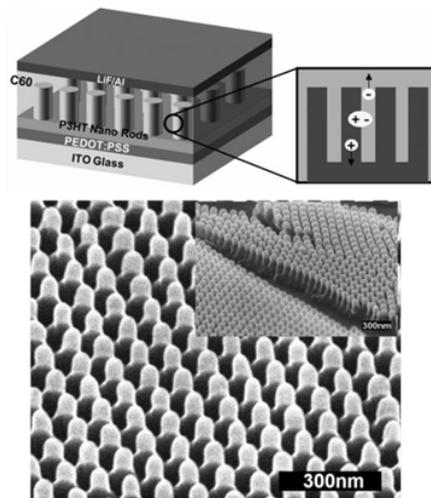


그림 21. P3HT nanorod/C60 태양전지 및 AAO 주형을 사용하여 제조된 P3HT nanorod의 SEM 이미지.

정을 가능하게 하고, 구조적 결함이 적어서 높은 전하 이동도와 고효율의 광전자 소자를 제조 가능하게 해주며, 활성층의 나노 규모화로 소자의 소형화 및 고집적화를 가능하게 해주는 등 다양한 장점들을 제공해 준다. 더 나아가 무기 반도체 나노재료가 지니는 본질적 한계를 극복할 수 있게 해준다. 현재 유기 나노와이어를 이용한 광전자 소자의 응용에 관한 연구는 전세계적으로 시작 단계에 불과한 수준이다. 유기 나노와이어가 실질적으로 유기 전자 소자로 응용되기 위해서는 앞으로 극복해야 할 기술적 과제가 많이 남아 있다. 나노와이어의 크기 및 형상을 보다 정밀하게 제어하고, 이렇게 정밀 제어 합성된 나노와이어를 원하는 기판에 용이하게 패터닝하며 고밀도로 정렬시키는 기술 개발이 요구된다. 또한 고성능 p-형 반도체와 공기 중 안정성을 지니며 고이동도의 n-형 반도체의 개발이 함께 병행되어야 한다. 유기 나노와이어를 이용한 광전자 소자의 개발은 플렉서블 전자소자, 입을 수 있는 전자소자, 기상산업화된 직물공학 기술을 활용한 직물 전자소자의 실질적 구현에 매우 중요한 기반 기술이 될 것으로 사료된다.

### 참고문헌

1. A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, X. Lu, Y. Xiong, S. A. Jenekhe, Z. Bao, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **7**, 668 (2007).
2. J. H. Oh, H. W. Lee, S. Mannsfeld, R. M. Stoltenberg, E. Jung, Y. W. Jin, J. M. Kim, J.-B. Yoo, and Z. Bao, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **106**, 6065 (2009).
3. L. Zang, Y. Che, and J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1596 (2008).
4. K. Balakrishnan, A. Datar, R. Oitker, H. Chen, J. Zuo, and L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10496 (2005).
5. A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, C. Reese, J. M. Hancock, Y. Xiong, S. A. Jenekhe, Z. Bao, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **7**, 2847 (2007).
6. K. A. Cavicchi, K. J. Berthiaume, and T. P. Russell, *Polymer*, **46**, 11635 (2005).
7. S. Niu and R. F. Saraf, *Macromolecules*, **36**, 2428 (2003).

8. D. H. Kim, D. Y. Lee, H. S. Lee, W. H. Lee, Y. H. Kim, J. I. Han, and K. Cho, *Adv. Mater.*, **19**, 678 (2007).
9. J.-F. Chang, B. Sun, D. W. Breiby, M. M. Nielsen, T. I. Sölling, M. Giles, I. McCulloch, and H. Sirringhaus, *Chem. Mater.*, **16**, 4772 (2004).
10. G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, and Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1636 (2007).
11. J. H. Park, J. S. Kim, J. H. Lee, W. H. Lee, and K. Cho, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 17579 (2009).
12. K. Balakrishnan, A. Datar, W. Zhang, X. Yang, T. Naddo, J. Huang, J. Zuo, M. Yen, J. S. Moore, and L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6576 (2006).
13. R. Li, W. Hu, Y. Liu, and D. Zhu, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 529 (2010).
14. J. H. Gao, R. J. Li, L. Q. Li, Q. Meng, H. Jiang, H. X. Li, and W. P. Hu, *Adv. Mater.*, **19**, 3008 (2007).
15. Y. S. Zhao, J. Wu, and J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3158 (2009).
16. K. Xiao, J. Tao, Z. Pan, A. A. Puzos, I. N. Ivanov, S. J. Pennycook, and D. B. Geohegan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2650 (2007).
17. J. Jang, *Adv. Polym. Sci.*, **199**, 189 (2006).
18. J. Jang and J. H. Oh, *Chem. Commun.*, 882 (2004).
19. K. J. Lee, J. H. Oh, Y. Kim, and J. Jang, *Adv. Mater.*, **18**, 2216 (2006).
20. K. J. Lee, J. H. Oh, Y. Kim, and J. Jang, *Chem. Mater.*, **18**, 5002 (2006).
21. V. M. Cepak and C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **11**, 1363 (1999).
22. C. R. Martin, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 61 (1995).
23. C. R. Martin, *Science*, **266**, 1961 (1994).
24. J. Jang, J. H. Oh, and G. D. Stucky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4016 (2002).
25. J. Jang and H. Yoon, *Chem. Commun.*, 720 (2003).
26. A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, S. A. Jenekhe, Z. Bao, and Y. Xia, *Mater. Today*, **11**, 38 (2008).
27. H. Xin, F. S. Kim, and S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5424 (2008).
28. Q. Niu, Y. Zhou, L. Wang, J. Peng, J. Wang, J. Pei, and Y. Cao, *Adv. Mater.*, **20**, 964 (2008).
29. Y. Che, X. Yang, S. Loser, and L. Zang, *Nano Lett.*, **8**, 2219 (2008).
30. D. O'Carroll, I. Lieberwirth, and G. Redmond, *Nature Nanotech.*, **2**, 180 (2007).
31. Q. X. Tang, L. Q. Li, Y. B. Song, Y. L. Liu, H. X. Li, W. Xu, Y. Q. Liu, W. P. Hu, and D. B. Zhu, *Adv. Mater.*, **19**, 2624 (2007).
32. K. Takazawa, Y. Kitahama, Y. Kimura, and G. Kido, *Nano Lett.*, **5**, 1293 (2005).
33. J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 102120 (2007).
34. V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers, *Science*, **303**, 1644 (2004).
35. K. J. Ihn, J. Moulton, and P. Smith, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **31**, 735 (1993).
36. J. A. Merlo and C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19169 (2004).
37. D. H. Kim, J. T. Han, Y. D. Park, Y. Jang, J. H. Cho, M. Hwang, and K. Cho, *Adv. Mater.*, **18**, 719 (2006).
38. Y. Zhang, Q. Tang, H. Li, and W. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 203304 (2009).
39. A. L. Briseno, T. W. Holcombe, A. I. Boukai, E. C. Garnett, S. W. Shelton, J. J. M. Frechet, and P. Yang, *Nano Lett.*, **10**, 334 (2009).
40. Y. Zhang, H. Dong, Q. Tang, S. Ferdous, F. Liu, S. C. B. Mannsfeld, W. Hu, and A. L. Briseno, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11580 (2010).
41. S. Berson, R. D. Bettignies, S. Bailly, and S. Guillerez, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1377 (2007).
42. A. J. Moulé and K. Meerholz, *Adv. Mater.*, **20**, 240 (2008).
43. H. Xin, G. Ren, F. S. Kim, and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **20**, 6199 (2008).
44. H. Xin, O. G. Reid, G. Ren, F. S. Kim, D. S. Ginger, and S. A. Jenekhe, *ACS Nano*, DOI: 10.1021/nn9014906.
45. A. Wicklein, S. Ghosh, M. Sommer, F. Würthner, and M. Thelakkat, *ACS Nano*, **3**, 1107 (2009).
46. M. R. Lee, R. D. Eckert, K. Forberich, G. Dennler, C. J. Brabec, and R. A. Gaudiana, *Science*, **324**, 232 (2009).
47. J. S. Kim, Y. Park, D. Y. Lee, J. H. Lee, J. H. Park, J. K. Kim, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 540 (2010).