

플라스틱 일렉트로닉스 연구 동향

장 미 · 최하림 · 양희창

1. 서론

반도체는 현대 산업화와 경제발전을 주도해온 첨단기술분야로서, 이의 발전은 신제품의 실현과 새로운 시장개척을 의미해왔으며, 그 응용은 생활환경의 모든 기기에 사용되고 있다. 반도체는 1980년대 이후 PC, 휴대전화, 디지털TV 등의 새로운 첨단산업을 창출하는 핵심요소로서 역할하고 있으며, 최근에는 IT기기에 이어 생활주변의 모든 사물에 확대 적용되며 현대생활의 필수품화되고 있다.¹ IDC (international data corporation)의 반도체 시장 예측(semiconductor application fore-caster) 자료에 의하면 올해(2011년) 시장은 3,030억 달러까지 성장할 것으로 예상되며 2015년에는 3,800억 달러에 이를 것으로 전망되고 있다. 특히 차세대 정보화 디스플레이 산업에서 영상미디어의 휴대편리성, 유연성 (flexibility), 경량화, 대형화 및 표시속도 고속화 등의 요구가 높아짐에 따라, 고신뢰성·고집적화가 확보된 플렉시블 디스플레이 (FLD) 분야가 유비쿼터스 컴퓨팅 시대의 차세대 전략기반 기술산업으로 대두되고 있다. FLD는 평판디스플레이 단계를 넘어서, 종이처럼 얇고 유연한 기판을 통해 손상없이 휘거나(bendable), 구부리거나(foldable), 말

수 있는(rollable) 디스플레이를 정의한다(그림 1). 먼저 FLD는 생활용품, 모바일기기 등에서 수요가 예상되고, 롤 방식의 대량 인쇄기술 상용화 시점에서 거대한 시장(2014년 19억불이상, Display Search)을 형성할 것으로 기대된다.

실리콘 기반 반도체는 뛰어난 안정성 및 초고속 스위칭이 가능하며, 데이터의 고속처리가 요구되는 연산·정보처리 관련 비메모리 산업을 비롯하여 디스플레이, 태양전지, RFID 등 대부분의 반도체 산업을 이끌고 있다. 하지만 이들 반도체 제작에 요구되는 복잡한 포토리소그래피 공정과 무기반도체의 낮은 내충격성으로 인해 유연성이 요구되는 제품군에 적용되는 데에는 제약이 갖고 있다. 특히 대부분의 실리콘 및 무기산화물 기반 박막형성에서 요구되는 고온 열처리 공정은 낮은 열적안정성을 지닌 플라스틱 기판의 변형을 야기시켜, 현재 무기물 반도체 분야에서는 실리콘 반도체를 대체할 무기산화물 반도체를 이용한 저온공정 개발에 대한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다.

이와는 달리 탄소-탄소간 단일결합과 이중결합의 교차배열로 형성된 비편재화된 전자구름을 갖는 공액성 유기반도체는 용이한 가공성 및 저온·상압공정에 따른 생산원가절감, 분자구조 변경을 통한 소재 특성 제어의 용이성, 뛰어난 유연성 및 경량성 등의 장점을 지니고 있어 차세대 반도체 산업에 매우 적합한 소재로 부각되고 있다.

이러한 유기반도체 소재를 활용한 플라스틱 일렉트로닉스 소자 기술은

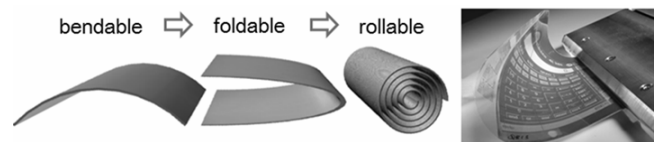
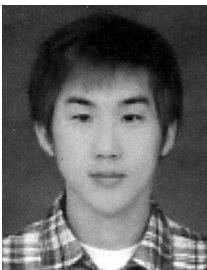


그림 1. 단계별 플렉시블 디스플레이(FLD) 기술 변화.



장 미
2006 ~ 2010 인하대학교 고분자신소재공학과(학사)
2010 ~ 현재 인하대학교 섬유신소재공학과 석사과정



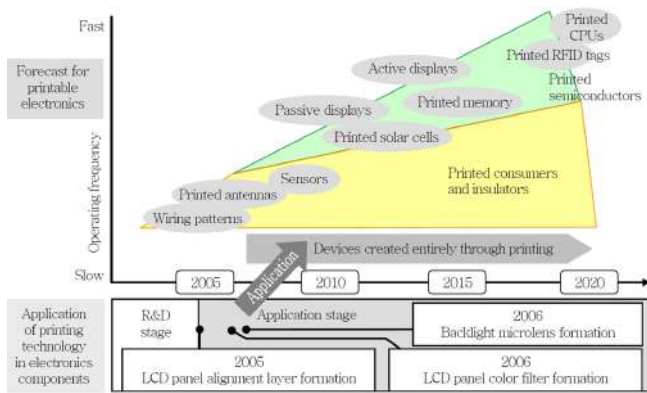
최하림
2004 ~ 2011 인하대학교 섬유신소재공학과(학사)
2011 ~ 현재 인하대학교 섬유신소재공학과 통합과정



양희창
1994 인하대학교 섬유공학과(학사)
1996 포항공과대학교 화학공학과(석사)
2001 포항공과대학교 화학공학과(박사)
2002 ~ 2008 Rensselaer Nanotechnology Center, Rensselaer Polytechnic Institute 책임연구원
2009 ~ 현재 인하대학교 섬유신소재공학과 조교수

Research Trend of Plastic Electronics

인하대학교 공과대학 섬유신소재공학과(Mi Jang, Harim Choi, and Hoichang Yang, Department of Advanced Fiber Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea) e-mail: hcyang@inha.ac.kr



<출처: Nikkei Electronics, 2007.>

그림 2. 플라스틱 일렉트로닉스 기술 로드맵.

표 1. 플라스틱 일렉트로닉스 기술 적용 가능 분야

해당기술	기존 기술 대비 이점	응용분야
유기발광다이오드 (OLED)	· LCD대비: 경량, 얇은 두께, 저전력 소비, 광시야각, 넓은 작동온도범위, 고속스위칭 · 일반 조명대비: 장수명, 내환경성, 저전력소비	· 디스플레이: 휴대전화, 텔레비전, MP3 플레이어 · 조명: 기존 형광등 및 백열등의 대체 가능
유기태양전지 (OPV)	· 경량, 유연성, 롤투롤 공정 가능	· 재생가능한 전기에너지의 생산
무선인식기술 (RFID)	· 전체인쇄공정 또는 칩리스 태그를 통한 생산원가절감	· RFID 태그를 이용한 생산관리 체계에서의 제품 인식
비발광성 반사형 디스플레이 (E-Paper)	· 유연한 플라스틱, 금속 혹은 종이 기판 위에 디스플레이 제조 가능	· 휴대전화, 태블릿PC, 이북리더 등 모바일기기에 휘어지는 LCD 디스플레이 적용
센서	· 플라스틱 전자회로의 인쇄공정을 통한 전자칩 및 센서의 원가절감	· 내용물을 표시하는 인텔리전트 패키징, 의료용 진단센서, 특정 피부암의 광역학적 치료를 위한 유연한 패치

<출처: House of Commons (Innovation, Universities, Science and Skills Committee), 'Engineering: turning ideas into reality', Fourth Report of Session>

저가적의 프린팅 공정을 통해 초경량 초박형의 플렉시블 전자 소자를 제작할 수 있다. 특히 향후 유비쿼터스 IT 기기 구현에 적합한 차세대 반도체 (post-Si 반도체) 기술로 MIT 공대 선정 10대 유망기술 및 IDC의 향후 10년 내 세상을 바꿀 9가지 신기술 가운데 하나로 선정될 정도로, IT 융합부품 기술 분야의 차세대 유망 기술로 크게 각광받고 있다. 아직은 실용화 초기단계에 불과하지만 기존 실리콘 반도체 산업의 잠재적인 대안으로서 국제적인 관심을 모으고 있으며, 이에 따라 국내·외 연구소와 학교 및 산업체에서 연구가 활발하게 진행되고 있다. Nikkei Electronics에서 보고한 플라스틱 일렉트로닉스 기술 로드맵에 따르면 유기반도체 소자의 전하이동도 및 주파수 특성이 크게 향상되는 2020년 이후에는 현재 실리콘 기반 중앙처리장치를 비롯하여 대부분의 실리콘 기반 소자를 플라스틱 일렉트로닉스가 대체할 것으로 예측하고 있다(그림 2).

이제 막 시장에 진입하기 시작한 플라스틱 일렉트로닉스 적용 제품은 기존 제품의 일부 기술에 플라스틱 전자부품을 차용한 것으로써, 예를 들면 디지털 카메라나 MP3 플레이어와 같은 제품의 스크린으로 사용되는 유기발광디스플레이모듈이다. 이와 더불어 플라스틱 일렉트로닉스의 몇 가지 기술적인 응용분야를 표 1에 요약하였다. 현재 응용가능성이 높은 분야는 이미 모바일기기 디스플레이 시장에 성공적으로 진입한 유

표 2. 플라스틱 일렉트로닉스의 구현을 위한 요소기술

기술영역	요소기술
박막트랜지스터기술	· 저온박막증착기술, 거대결정화기술, 구동회로소자기술, 구동 회로집적기술, TFT 트랜스퍼 기술, 플라스틱기판을 위한 LTPS, OTFT 구동회로집적기술, 인쇄TFT 및 인쇄기술
소자기술	· AMLCD 소자기술, AMOLED 소자기술, 백색 OLED 기술, 상부발광 AMOLED 기술, SoD (System on Display) 소자기술
공정기술	· 롤투롤 공정, 플라스틱기판을 위한 저온공정, 풀컬러기술, 플라스틱기판에서의 IC 패키징기술
소재기술	· LCD: 스페이서, 밀폐재, ACF, 컬러필터 · OLED: OLED 신소재, 인광소재, 양극/음극 소재, 봉지소재
부품기술	· 플라스틱기판을 위한 컬러필터, 시트형 백라이트, in-cell 기능성필름, 웨도우마스크, 잉크젯 헤드
전자종이기술	· 전자잉크, 트위스트볼 전기영동법, ZBD, 3층 호스트/게스트, 홀로그래픽, PDLC, 콜레스테릭 액정

<출처: ETRI, 2007.>

기발광다이오드(OLED) 디스플레이 및 향후 제품화 가능한 유기태양전지(OPV), 유기센서 등을 들 수 있다.

플라스틱 일렉트로닉스의 각 응용분야를 구현하기 위한 요소기술은 표 2와 같이 다양하지만 대부분 응용기술의 핵심이 되는 기본소자는 유기박막트랜지스터(OTFT)이다. 유기박막트랜지스터는 아직까지 상용화되지 않았으나, 무기소자에 비하여 약점으로 지적되었던 낮은 구동안정성 및 전기적 특성 문제가 상당부분 해결된 우수한 트랜지스터 소자에 대한 연구결과들이 지난 십 여 년간 국내·외 연구그룹에서 개발·보고되고 있다.

본 고에서는 유기반도체 소재 기반 유기박막트랜지스터를 위시하여 플라스틱 일렉트로닉스의 소재·소자 연구 동향 및 전망에 대하여 살펴보고자 한다.

2. 플라스틱 일렉트로닉스의 응용분야 및 전망

유기소재의 반도체특성 발견과 이를 활용한 유기박막트랜지스터 연구가 계속되면서, 현재는 비정질 실리콘 박막트랜지스터의 성능을 뛰어넘는 성과를 보여주고 있다. 많은 전자소자 분야에서 기술개발 방향은 분자 일렉트로닉스, 플라스틱 일렉트로닉스 분야로 발전되고 있으며, 특히 디스플레이 분야에서의 OLED(PMOLED, 삼성SDI-일본NED 합작, 2002년) 디스플레이의 양산과 함께 차세대 FLD를 위한 플라스틱 일렉트로닉스 연구가 본격화되었다. 본 절에서는 플라스틱 일렉트로닉스의 주요 응용분야인 OLED, 유기태양전지, RFID의 현황과 향후 시장을 살펴보고자 한다.

2.1 유기발광다이오드

유기발광다이오드(organic light-emitting diode, OLED)는 특정 유기반도체소재가 갖는 형광특성을 이용하여 전류로부터 빛을 내는 전기발광소자이다. OLED의 적용 분야는 크게 디스플레이와 조명 분야로 나뉘어지는데, 현재 모바일기기의 스크린에 능동형 OLED(AMOLED)가 적용되기 시작하였으며 차세대 평판디스플레이 분야에서 가장 유망한 기술이다.

OLED은 그림 3(a)와 같이 양 전극에 전압을 인가하였을 때 각 전하이동층으로 전자와 정공이 주입되어 발광층에서 결합되면 엑시톤(여기 상태를 형성한 후 바닥상태로 전이하면서 빛을 내는 전기발광현상)을 이용한다. 이때 유기 발광층 소재특성에 따라 출력되는 빛의 파장대가 달

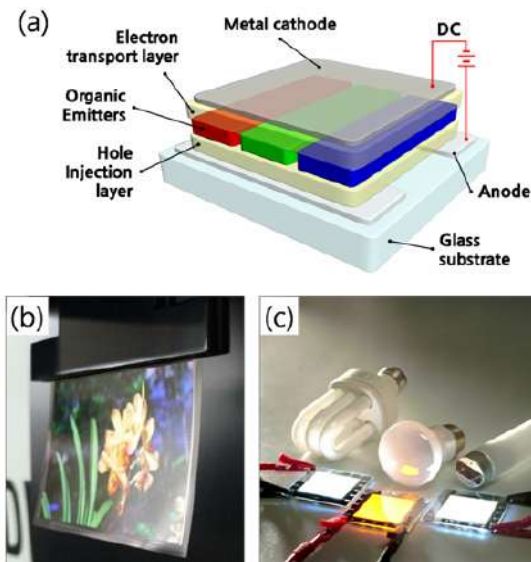


그림 3. OLED소자의 (a) 구조 및 응용분야인 (b) 플렉시블 디스플레이와 (c) 조명.

라지므로 화학적 분자구조의 설계를 통해 색상을 조절하여 RGB 컬러를 재현할 수 있다.

OLED은 자발광소자이므로 디스플레이모듈로 사용할 시 LCD와는 달리 백라이트가 필요 없고 시야각에 따른 밝기 변화가 없는 것이 특징이며, 높은 색재현율과 빠른 응답속도, 얇은 두께, 낮은 소비전력, 넓은 작동 온도범위 등의 이점을 지니고 있다. OLED 디스플레이는 세계 AMOLED 시장의 99% 이상을 점유하고 있는 삼성SMD에서 2011년 6월 5.5세대(기판 크기 1300×1500 mm) 양산라인의 가동을 시작하여 현재 공급 부족을 다소 해결할 수 있을 것으로 보인다. 국내 대기업 연구소에서는 기술개발을 통해 소형디스플레이뿐만 아니라 TV와 같은 대형디스플레이에도 적용하기 위해 연구중이며, 특히 3D TV의 디스플레이모듈이 AMOLED으로 대체되면 응답속도가 느린 기존 LCD 3D TV의 문제점인 crosstalk(좌우화면 겹침) 및 flicker(화면 깜빡임) 현상을 해결할 수 있을 것으로 기대된다. 특히, OLED 디스플레이 기술이 플라스틱 필름이나 종이와 같이 휘어지는 기판 위에 제작된다면, 향후 접거나(foldable) 감아서 마는(rollable) 플렉시블 디스플레이가 실현될 수 있으리라 기대된다(그림 1). 플렉시블 디스플레이(FLD)는 유리기판을 이용할 경우보다 두께와 무게가 획기적으로 감소되고 유연성으로 인해 충격에 강하여 모바일기기, 모니터 스크린, 실외 대형 광고판 등 산업 전반에 걸쳐 활용될 수 있을 것으로 예상된다.

아울러 OLED 기반 플라스틱 평판조명은 기존 백열등의 점조명, 형광등의 선조명에서 나아가 면조명의 제품화가 가능하고, 기판에 따라 어떤 형태이든지 자유롭게 설계가 가능하여 주목을 받고 있다. 현재 백색 무기 LED조명이 시장에 진출해 점차 보급이 확대되고 있으며, OLED조명 또한 기술개발이 계속되고 있다. 특히 플렉시블 기판을 사용한 휘어지는 OLED 조명은 건축 및 실내인테리어 분야에서 그 수요가 증가될 것으로 예상된다.

시장조사기관 DisplaySearch에 따르면 디스플레이 및 조명시장을 포함한 세계 OLED 매출량은 2011년 21억 달러에서 지속적으로 증가하여 2016년에는 60억 달러를 넘길 것으로 전망된다.

2.2 유기태양전지

현재 세계는 주 에너지인 석유 매장량의 한계 및 생산량의 지속적인

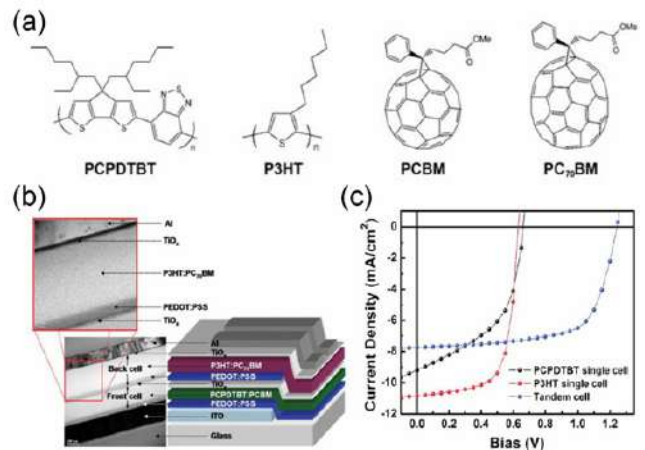


그림 4. Tandem cell에 사용되는 (a) 유기반도체 구조, (b) tandem cell의 모식도 및 SEM 사진, (c) 전류-전압 성능곡선.⁴

감소추세로 인해 에너지 공급원의 다변화가 시급한 실정에 직면하고 있다. 따라서 대체에너지 후보군인 태양에너지, 풍력 및 수력과 같은 재생 에너지에 대한 기술력 확보가 국가적으로 시급히 해결되어야 할 과제로 인지되고 있다. 특히 태양광은 지구상에서 가장 풍부하고 청정한 에너지원으로, 지구상에 공급되는 총 태양광에너지는 초당 약 12만 테라와트르 지구상의 인류가 사용하는 총 에너지의 10,000배에 해당하는 풍부한 에너지 자원이다.

태양광으로부터 전기에너지를 생성하는 태양전지는 p-n 이종접합 반도체 다이오드에 빛을 쬐이면 전자가 생성되는 광기전효과(photovoltaic effect)를 이용하여 태양광을 전기로 변환하는 유기일렉트로닉스로, 약 40조 태양전지 시장에서의 비중이 높아질 것으로 예측된다. 태양전지 산업화 핵심은 높은 전력변환 효율과 신뢰성을 갖는 저비용 기술개발이며, 현재 유기태양전지(OPV)는 실리콘기반 박막형 태양전지에 비해 낮은 효율을 보이고 있지만, 유기일렉트로닉스로서의 장점인 대면적 제작 및 저비용 용액공정성 등으로 높은 가격경쟁력을 확보할 수 있어 전세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있다.

초기 유기태양전지는 1986년 C. Tang에 의해 단분자 형태인 CuPC와 perylene 유도체를 이용한 이종접합구조로 태양전지로서의 가능성이 처음 제시되었으나, 당시 에너지전환효율은 1% 전후에 불과하였다.² 그러나 2000년대에 들어서면서 유기태양전지에 대한 연구가 집중적으로 진행되어 현재 최고 9.2%에 가까운 효율이 보고되고 있다.³ 또한 다층구조의 tandem cell에 관한 연구에서는 그림 4와 같이 낮은 밴드갭 에너지를 갖는 p-형 고분자를 사용하여 벌크이종접합 구조를 적층한 형태로, 일반적인 유기태양전지에 비해 높은 효율을 보여주고 있다.⁴ 이론적으로 유기반도체의 에너지 준위와 물성 제어를 통하여 15% 정도의 효율이 가능하다는 예측은 유기태양전지 실용화의 미래를 밝게 하고 있다.

유기태양전지의 기본구조는 그림 5와 같이 양극/광활성층/음극으로 간단히 표시할 수 있는데, 일반적으로 높은 일함수를 갖는 투명전극인 ITO를 양극으로, 낮은 일함수를 갖는 Al이나 Ca 등을 음극소재로 사용한다. 광활성층은 p-형 전자주개(electron donor) 물질과 n-형 전자받개(electron acceptor) 물질의 이종층 혹은 이종접합 구조를 이용하는 데, 전극과 광활성층 사이에 전자 혹은 정공 이송층을 추가 도입하기도 한다. 유기태양전지에 태양광을 비추면 전자주개 물질에서 광을 흡수하여 여기 상태 전자-정공 쌍인 엑시톤(exciton)을 형성한다. 엑시톤은 임의 방향으로의 확산이동과정에서 이종물질간 계면을 만나면 전자와 정공

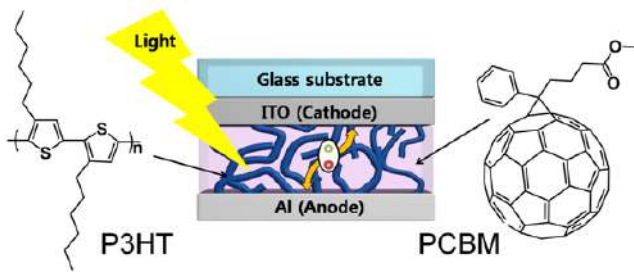


그림 5. 벌크이종접합 유기태양전지의 일반적인 구조.

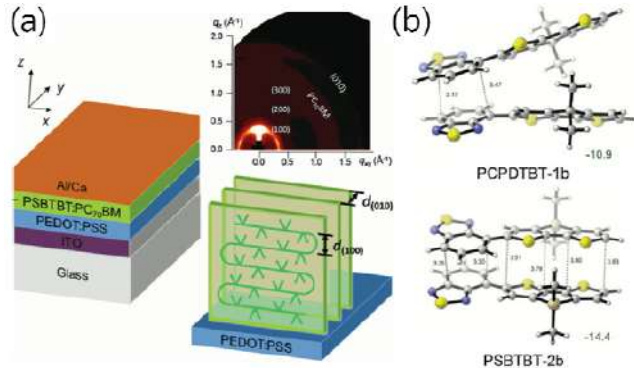


그림 6. 분자구조 설계를 통해 효율을 향상시킨 유기태양전지, (a) 실리콘 원자를 도입한 광활성 소재의 분자구조 및 태양전지 모식도와 결정구조, (b) 실리콘 원자로 치환하지 않은 PCPDTBT와 치환한 PSBTBT의 분자간 입체장애 비교.⁵

으로 분리되어 각각 음극과 양극으로 이동하고, 최종적으로는 외부회로를 통해 전류의 형태로 흐르게 되는데, 이러한 현상을 광기전효과(photo-voltaic effect)라 한다.

유기태양전지를 크게 분류하면 광활성층 소재의 종류에 따라 단분자 구조와 고분자 구조로 분류할 수 있는데, 단분자 구조가 증착법을 통해 도입되는 것에 반해 고분자 구조는 스핀코팅, 다테블레이드, 잉크젯 프린팅 등의 다양한 용액공정을 통하여 광활성층이 도입될 수 있다는 차이가 있다. 고분자 구조의 태양전지는 사용되는 전자받개 물질의 종류에 따라 고분자/고분자, 고분자/C₆₀ 유도체, 고분자/무기물 하이브리드 구조로 나눌 수 있으며, 최근에는 에너지전환효율을 높이기 위한 방안으로 낮은 밴드갭에너지를 갖는 새로운 고분자 합성 연구가 이루어지고 있다. 일례로 p-형 고분자 내 실리콘 원자를 도입하여 분자간 밴드갭에너지를 낮추는 동시에 입체장애를 줄여 결정성을 향상시킴으로써 5.6%의 에너지 전환효율이 보고된 바 있다(그림 6).⁵ 또한 실제 적용을 위한 저가·대면적 공정으로 인쇄공정을 이용하기 위하여 스크린프린팅, 잉크젯프린팅을 이용한 연구결과가 속속 보고되고 있다.

향후 유기태양전지는 차세대 태양전지 분야의 잠재적인 대안으로서 떠오르고 있으며, 근시일 내에 산업화가 될 수 있을 것으로 보인다. 물론 휘어지는 기판에 적용한 대면적 모듈은 낮은 에너지전환효율을 보여주고 있으나, 인쇄공정기술의 발전과 함께 빠르게 개선되고 있다. 따라서 유기태양전지는 아직 연구개발 단계에 있어 현재 시장점유율이 매우 낮지만 향후 소형모바일기기의 기존 배터리를 보완하는 형태로 적용되기 시작하여, Solar&Energy의 생산 전망 보고서에 따르면 2016년까지 연평균 187% 성장률로 세계 생산량이 증대되어 260 MW의 에너지를 생산할 수 있을 것으로 예상된다.

2.3 무선인식기술

RFID는 무선 주파수를 이용해 사람이나 물건을 식별할 수 있는 기술



그림 7. RFID 태그와 리더기간 무선 데이터통신 기술.

로서, 마이크로 칩과 안테나가 내장된 태그에 사용 목적에 알맞은 정보를 저장하여 사물에 부착한 후 판독기인 RFID 리더를 통하여 물체와 인식기간의 데이터 통신을 가능하게 하는 기술이다(그림 7). 기존 바코드와 달리 인식을 위해 직접 조준 없이 빠르고 간편하게 태그의 데이터 변경 및 추가가 자유롭고 일시에 다량의 태그 판독이 가능하다. 또한 RFID 태그는 냉온, 습기, 먼지, 열 등의 열악한 판독 환경에서도 판독률이 높아 신뢰성이 있고, 위조가 불가능하며 반영구적 재사용이 가능해 많은 장점이 있다.

RFID는 구동방식에 따라 크게 능동형과 수동형 두 가지로 구분될 수 있다. 능동형은 배터리로부터의 전원공급으로 태그 자체 주파수 신호 발신이 가능한 형태이고, 장거리 (3 m 이상) 전송 및 센서와 결합이 가능한 장점이 있다. 수동형은 리더기의 전자신호로 전원을 공급받고 리더기의 신호를 변형 반사하는 형태로 안테나를 통하여 태그에 주파수를 이용하여 전원이 공급되므로 태그 내부에는 전원 소자를 갖추고 있을 필요가 없어 저가적 구현이 가능하고 가볍다는 장점이 있다. 능동형은 군수, 의료, 과학 분야에서, 수동형은 물류 관리, 교통, 전자상거래 분야에서 사용이 기대된다. 능동형에 필요한 프린팅이 가능한 전지의 개발과 아울러 능동형 유기 RFID 시장성 확보에 따라 RFID는 수동형에서 능동형으로 단계적으로 개발되리라 예상된다. 암호화 인증 등의 기능이 포함되는 유기 RFID는 가까운 시기에 상용화되기는 어려워 보이나, 이를 제외한 바코드형의 수동형 RFID의 개발 상용화는 그리 멀지 않은 것으로 보인다.

고온·진공증착에 기반한 실리콘 RFID에 비해 인쇄공정이 가능한 유기 기반도체 및 전도성 잉크를 이용한 유기 RFID는 낮은 제조 비용으로 인해 유기박막트랜지스터의 적용 분야로 가장 주목받고 있다. 특히 실리콘 RFID 태그는 기판, 태그 IC, 안테나가 패키징에 의해 부착되어야 하는 반면, 유기 RFID는 롤투롤공정을 통해 안테나와 태그 IC의 동시형성이 가능하여 패키징에 대한 비용도 절감된다. 따라서 유기 RFID 태그가 상용화될 경우 현재 제품 바코드, 전자신분증, 물품 및 고객관리 등이 모두 유기 RFID로 대체되어 시장규모가 폭발적으로 증가할 것으로 예상된다.

그러나 유기 RFID의 기술 개발 속도나 현재의 기술 수준을 고려하면 부정적인 측면도 많이 있다. 동시에 많은 라벨들을 읽어 들일 수 없고, 수명이 한 달도 안되며, 최대 인식속도가 10/sec 정도이고, 최대 인식거리가 불과 수십 cm라는 문제를 갖고 있어, 상용화 및 시장 진입을 위해서는 10년 이상 걸릴 수 있다는 부정적인 분석도 제기되고 있다. 일례로 필립

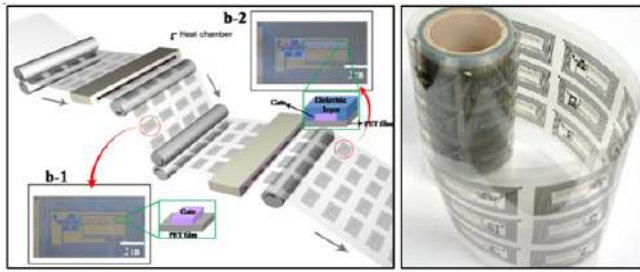


그림 8. 그라비아 프린팅을 통해 제작된 유기 RFID.⁶



그림 9. (a) 트위스트 볼을 이용한 전자 종이 동작 원리, (b) 아마존에서 출시된 전자책 '킨들', (c) LGD에서 개발한 플렉시블 E-paper.

스(Philips)는 수 년 전에 고분자를 이용한 RFID IC를 만드는 반도체 회사를 설립하였으나 아직까지도 연구 개발 단계에 머물고 있다.

실제로 개별 물품에 대한 조치는 인식거리 및 환경 등을 고려했을 때, 13.56 MHz 대역의 주파수가 최적이라고 알려져 있어, 세계 선진 연구 기관에서 13.56 MHz 플라스틱 RFID 기술 개발에 매진하고 있다. 최근 조규진 교수팀(순천대)은 (주)파루와 협력하여 PET 필름 위에 그라비아 프린팅을 통해 13.56 MHz 대역 인체 RFID를 개발하여 이의 상용화를 앞당기고 있다(그림 8).⁶

2.4 비발광식 반사형 디스플레이

최근 아마존의 '킨들', 아이리버의 '스토라' 등 전자책 제품이 시장에 선보였는데, 이 제품들은 실제 종이와 매우 흡사하게 자발광하지 않으며 대면적 고해상도, 광시야각 등의 특징을 지닌 비발광식 반사형 디스플레이(E-paper)를 채용하고 있다(그림 9). E-paper는 전력이 차단된 상태에서 화면이 유지되며 백라이트를 사용하지 않아 전력소비가 매우 적다는 장점이 있다.

E-paper의 구조는 플라스틱 기판 위에 박막트랜지스터를 구동소자로 사용하고 그 위에 반사형의 쌍안정성의 표시소자가 올라간다. 전자종이는 크게 액정과 같은 기존의 디스플레이 기술을 기반으로 한 전자디스플레이의 종이화 기술과 종이질감을 가진 새로운 기술을 토대로 한 종이의 디스플레이화기술로 분류할 수 있다. 그 중 가장 상용화에 가까운 전자종이 기술로는 트위스트볼 방식, 전기영동방식, 그리고 콜레스테릭 액정을 사용한 방식이 있는데, 아직까지는 대부분 구동전압이 높고 응답속도가 느린 단점이 있다.

E-paper 표시소자의 경우 저전력구동, 빠른 응답속도, 높은 명암비, 다양한 색채 등의 구현 및 유지와 동시에, 용이성, 휴대성, 쌍안정성 등의 종이와 같은 특성을 갖도록 하는 기술개발이 필요하다. 또한 새로운 전자종이 기술은 소비전력의 최소화, 10만 시간 이상의 장수명, 종이를 대체할 수 있는 가격 경쟁력 등의 경제적 조건 또한 충족시켜야만 한다.

이러한 조건을 만족하는 우수한 전자 종이 개발될 경우 기존의 종이 나 비닐이 사용되던 광고판, 안내판, 신문, 책 등을 광범위하게 대체할 수

표 3. 유기센서와 실리콘센서의 특징

구분	유기센서	실리콘센서
특징	<ul style="list-style-type: none"> 넓은 탐지 면적 다양한 기판 적용, 곡면, 플렉시블 센서 얇은 두께 및 가벼움, 투명성 확보 감도 조절 가능 생산비용의 저가화 	<ul style="list-style-type: none"> 높은 감도와 선택성 장수명 고신뢰성

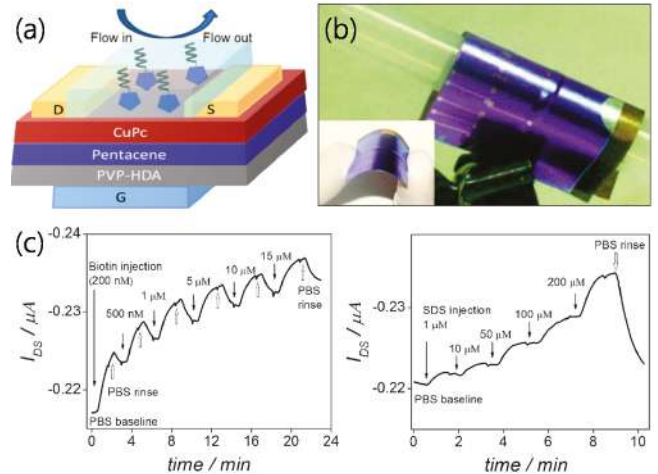
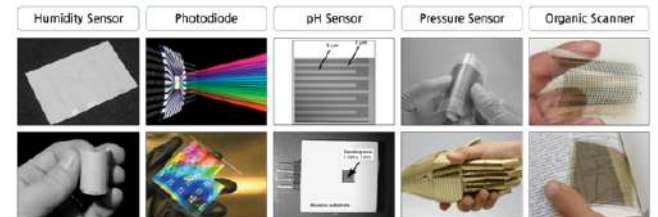


그림 10. Pentacene/CuPc 기반 플라스틱 바이오센서의 (a) 소자 모식도, (b) 휘어지는 유기박막트랜지스터 센서 소자, (c) 바이오물질인 biotin과 SDS의 탐지.⁷



<출처: ETRI, 전자통신동향분석, '플라스틱 일렉트로닉스 기술 동향', 2007.>

그림 11. 박막트랜지스터 기반 유기센서의 연구 현황.

있다. 현재 고성능 태블릿 PC의 등장으로 인해 E-paper 시장이 주춤하고 있으나, E-paper만의 차별화된 특성으로 인한 꾸준한 수요가 창출될 것으로 기대된다. DisplaySearch에서 발행된 보고서에 따르면 2009년 시장매출은 약 4억 3천만달러, 출하량은 2천 2백만대에 달하였으며, 2018년에 이르면 연평균성장률이 매출과 출하량 기준 각각 41%, 64%를 나타내 96억달러에 달하고 18억대를 출하할 것으로 예상된다.

2.5 유기센서

대기나 수중에 존재하는 특정 화학물질의 탐지를 위한 실리콘 반도체 센서는 이미 개발되어 있으나, 앞서 기술한 바와 같이 공정원가가 매우 높아 일반적으로 사용되지 못하고 있다. 유기반도체 기반 센서는 저비용 대량생산이 가능하므로 가격경쟁력을 확보할 수 있으며, 유기반도체의 분자구조 설계를 통한 기능성 부여는 다양한 종류의 특정 화학물질의 선별 탐지를 용이하게 한다(표 3). 유기박막트랜지스터의 특성을 활용한 유기 센서는 산소나 수분, 특정기체에 노출될 경우 전기적 성능의 저하 또는 변화가 관찰된다. 이로부터 탐지된 기체의 종류 및 양을 탐지할 수 있으며, 최근에는 이러한 기술을 더욱 발전시켜 단백질 센서, DNA 센서 등의 바이오센서로도 응용하기 위한 연구가 지속되고 있다. 유기단분자 반도체인

CuPC와 pentacene을 이용한 박막트랜지스터 기반 바이오센서의 연구 결과에서는 바이오물질인 biotin와 SDS에 노출될 때 전류특성이 변화하는 탐지능을 나타내었다(그림 10).⁷

유기센서 연구는 미국과 스웨덴, 독일, 프랑스, 이탈리아 등 유럽 등지에서 주로 수행되고 있으며 아직까지 기초연구단계이다. 유기센서는 기체 탐지뿐만 아니라 다양한 외부환경에 반응하여 성능이 변화되는 유기박막 트랜지스터의 성질을 이용하여 포도다이드, pH센서, 압력센서, 유기스캐너 등으로 활용이 가능하다(그림 11).

3. 플라스틱 일렉트로닉스의 연구 현황

고성능 플라스틱 일렉트로닉스를 제작하기 위해서는 OTFT 소자를 이루고 있는 구성소재들, 즉 반도체, 절연체, 전극이 소자성능 최적화를 이룰 수 있도록 제어되어야 한다. 유기반도체 소재는 무기소재에 비하여 공정 요구조건이 까다롭지는 않으나, 다양한 요소에 의해 형성된 유기반도체 박막의 결정화도, 결정구조 및 결정배향 등이 달라질 수 있다. 따라서 각 구성소재들의 전기적특성과 물리화학적 안정성을 확보하기 위해 최적화된 유기반도체 박막 제작에 대한 연구들이 진행되고 있다(그림 12). 본 절에서는 플라스틱 일렉트로닉스를 구성하는 각 소재의 요구조건과 연구 현황을 논하고자 한다.

3.1 유기반도체 연구 현황

유기반도체 소재는 HOMO-LUMO 밴드갭에너지가 1.5~3.0 eV 정도인 π -공액성 분자로서 저분자량을 갖는 단분자 및 고분자를 포함한다. 플라스틱 일렉트로닉스용 유기소재가 지녀야 할 가장 중요한 특성은 소자 성능의 확보를 위한 충분히 높은 전하이동도(field-effect mobility)와 전류점멸비(on/off current ratio)이다. 일반적으로 유기반도체는 소재 선택의 한계가 있는 무기반도체에 비해, 분자설계를 통해 밴드갭, 용해도 등의 물리화학적 특성을 조건에 만족하도록 제어할 수 있다. 그러나 무기반도체가 공유결합을 통해 분자를 이루는 것과는 달리, 유기소재는 상대적으로 결합력이 약한 van der Waals 결합을 이루고 있어 전하이동경로가 불안정하고 구조적 결함이 존재하기 때문에 전하이동에 있어 제약을 받는다. 따라서 유기반도체 소재 연구는 전하이동을 원활하게 하기 위하여 구조적 결함이 적고 결정성이 높은 분자구조의 설계 및 합성과 우수한

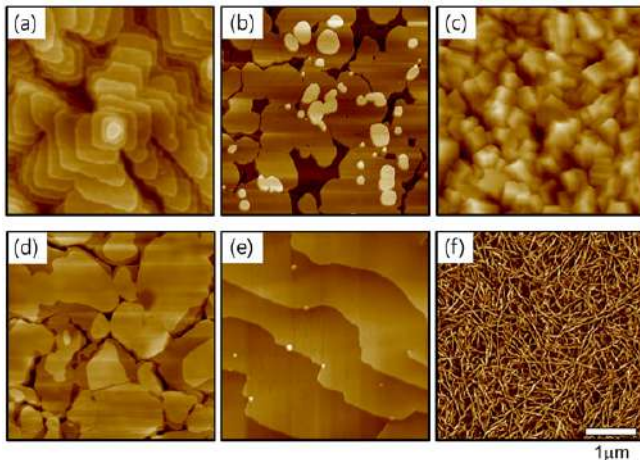


그림 12. 다양한 유기반도체 소재 자기조립 결정 AFM 모폴로지: (a) pentacene; (b) DHFTTF; (c) C₆₀; (d) PTCDI-C13; (e) TES-ADT; (f) P3HT.^{16,19,37}

전기적 특성을 갖는 결정성박막 제조에 초점이 맞추어져 있다(표 4).

3.1.1 단분자 유기반도체 소재 연구 동향

π -전자의 비편재화로부터 반도체 성질을 나타내는 유기분자는 대부분 높은 HOMO 레벨을 가지며 전자-주개(electron-donating) 특성을 갖는다. 따라서 지금까지 보고된 많은 유기단분자 반도체는 p-형 거동을 보였으며, 이들의 전계효과 이동도는 비정질 실리콘의 정공이동도(hole mobility, $\sim 1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)과 비슷하거나 보다 높은 값을 보여주고 있다. 대표적인 p-형 유기단분자 반도체는 pentacene와 같은 acene 계열과 oligothiophene과 같은 heterocyclic oligomer 계열이 있으며, n-형 유기반도체의 경우 perylenediimide 유도체와 C₆₀ 및 그 유도체, 불소화된 유기분자 등이 있다(그림 13).

Pentacene은 가장 활발히 연구되는 p-형 유기반도체 소재로서, 상온 진공증착을 통해 결정성 박막을 형성하며 높은 정공이동도($>1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)와 전류점멸비($>10^5$)를 갖는다. 하지만 취약한 대기안정성과 유기용매에 대한 낮은 용해도로 인해 용액 인쇄공정을 통한 소자 양산에는 제약이 있다.

이러한 단점을 극복하기 위한 다양한 pentacene 유도체 및 유사체가 개발되고 있으며, 이들 가운데 picene(phenanthrene 기반)은 pentacene

표 4. 유기고분자 반도체 기반 플라스틱 일렉트로닉스 연구 현황

소재 기술				
	P3HT ⁸	F8T2 ⁹	PQT-12 ¹⁰	PBT ¹¹
분자구조				
전하이동도 (cm ² /Vs)	0.1	0.02	0.14	0.7
이온화 포텐셜 (eV)	-5.0	-5.2	-5.1	-5.1
산화안정성	나쁨	좋음	우수함	우수함
구조제어 기술				
<ul style="list-style-type: none"> · 높은 전하이동도가 확보된 분자 설계 <ul style="list-style-type: none"> - 분자량 10 kDa 이상, 분자량분포 1.5 이하, 입체규칙성 95% 이상¹²⁻¹⁴ · 공액형 고분자사슬의 경직성(적절한 용매 선택이 요구됨) · 기관 표면 특성에 따른 분자배향 변화²² <ul style="list-style-type: none"> - 극성 : edge-on 구조(공액중첩방향: 기관에 수평) - 비극성 : face-on 구조(공액중첩방향: 기관에 수직) · 용액 스펀코팅 공정조건 : 용액 및 기관 온도가 높아지면, 형성되는 필름내 균일도는 향상되지만 용매 휘발속도의 증가로 인해 결정성 및 분자배향은 저하됨 · Melting memory effect : 초기 형성되는 결정구조 제어가 중요함 				
OTFT 구동안정성 확보 기술				
<ul style="list-style-type: none"> · 절연층 표면극성기(-OH, -NH₂ 등) : 소자 구동 시 계면트랩 및 히스테리시스 유발 <ul style="list-style-type: none"> - 고분자박막/무기 이중절연층을 이용 : 히스테리시스 및 bias stress 현저히 낮춤³⁴ - SAM을 이용한 절연층 표면개질 : 유기반도체 친화성 표면 유도³³ - 용액공정이 가능한 가교성 고분자 절연층 개발³⁶ · 유기반도체 결정박막 내 트랩 연구 · OLED 소자용 유/무기 다층보호막 형성기술 개발 · 비정질 알루미늄 단일막 형성기술 개발 				
벌크이종결합 OPV 제작 기술				
<ul style="list-style-type: none"> · 대부분의 연구가 P3HT에 n-형 유기반도체를 혼합한 벌크이종결합 구조에 집중됨. <ul style="list-style-type: none"> - 용액공정, 박막후처리 : P3HT 결정도메인의 결정구조 개선, 안정적인 'edge-on' P3HT 나노결정 망상구조 형성기술 - 엑시톤의 활성화를 향상을 위한 나노구조 제어(<30 nm)¹² · 미세상분리 유도 : 상용화제 첨가(예 : alkythiol) · 전하이동경로 단축 : 나노템플릿 트랜스퍼 물딩기술 개발 · Polythiophene 주사슬에 실리콘을 첨가⁵ 				

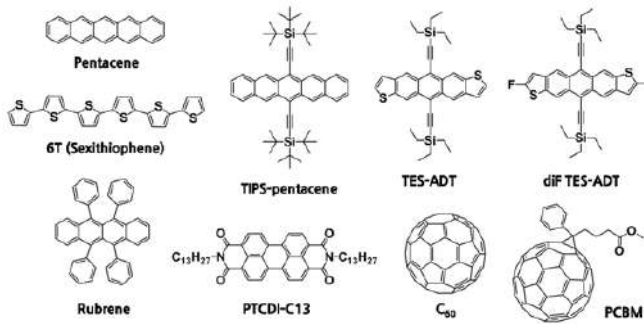
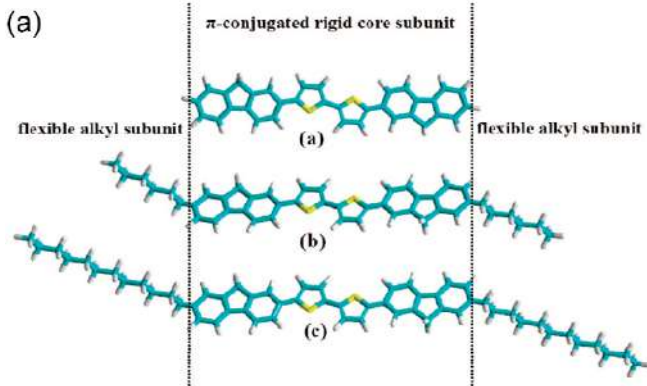


그림 13. 유기단분자 반도체 소재 연구 현황.



(b)

	T_D (°C)	a (Å) ^a	b (Å) ^a	θ_i (deg) ^b	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
FTTF	25	5.69	7.92		0.003
	90	5.70	8.10	11.9	0.091
	140	5.78	8.02	12.3	0.073
DHFTTF	25	5.74	8.11	21.6	0.054
	90	5.68	8.61	21.5	0.108
	140	5.80	9.07	26.9	0.117
DDFTTF	25	5.70	8.30	15.5	0.011
	90	5.67	8.21	15.1	0.184
	140	5.70	8.26	16.3	0.143

^a Rectangular unit-cell parameters. ^b Molecular tilt angle calculated by $\tan \theta_i = q_x^{(02)}/q_y^{(02)}$.

그림 14. (a) FTTF 및 그 유도체의 분자구조와 (b) 진공증착 시 기판온도에 따른 결정구조 및 전하이동도의 변화.¹⁶

의 이성질체로서 낮은 HOMO 레벨을 가지며 대기에 안정한 편이다.¹³ Pentacene의 한 벤젠고리를 thiophene으로 치환한 유도체들 또한 대기에 안정하고 높은 전하이동도(0.31 cm²/Vs)와 비교적 낮은 문턱전압(7 V)을 나타내었다.¹⁴ 분자구조를 벤젠고리에서 모두 thiophene으로 치환한 경우에는 낮은 이동도(0.045 cm²/Vs)를 나타내었는데,¹⁵ 이는 분자구조가 전자적 특성과 매우 관련이 깊다는 것을 의미한다. 일례로 그림 14와 같이 헥테로고리시스템을 갖는 FTTF는 분자말단에 플렉시블한 알킬 결사슬을 도입한 유기박막트랜지스터 연구에서는 분자구조 변화로부터 미세한 결정구조의 변화를 유도하고, 이로부터 전하이동도가 상승하였다.¹⁶

유기반도체 분자구조의 미세 변화는 자기조립을 통한 결정성 반도체 박막 내에서의 분자간 공액구조에 큰 차이를 유발시킨다. 일례로, pentacene은 결정성장 시 분자간 전자 반발력을 최소화하기 위해 단위 격자구조 내 분자정렬이 헤링본(herringbone) (그림 15(a)) 구조를 이룬다. 반면에 pentacene의 6, 13번 탄소에 별기한 TIPS(trisopropyl silyl)

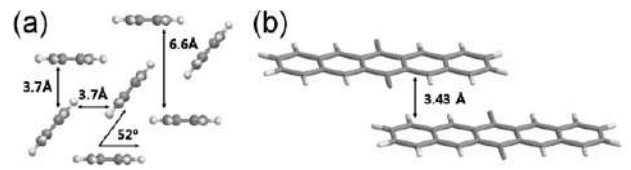


그림 15. 유기단분자의 공액구조: (a) pentacene 헤링본구조와 (b) TIPS-pentacene π -쌓임구조(간결성을 위하여 TIPS 치환기는 제거함).

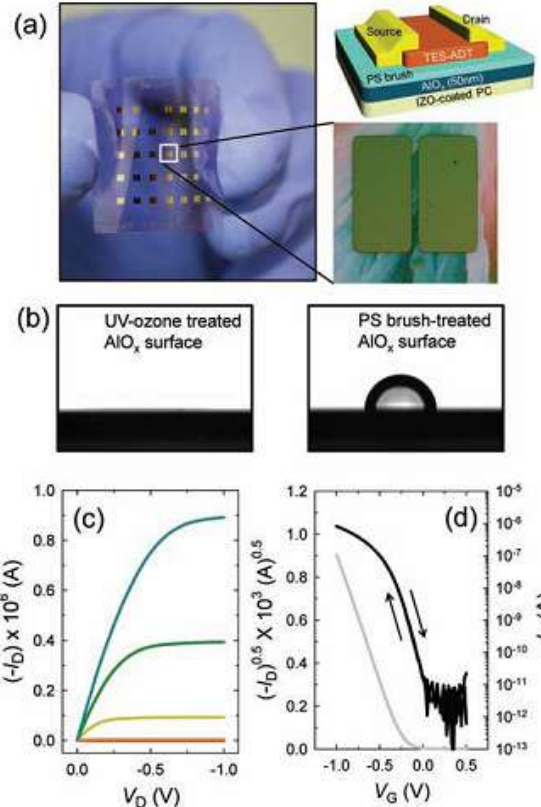


그림 16. (a) PC 필름 위에 플렉시블 TES-ADT 박막트랜지스터의 사진 및 소자 모식도, 편광현미경 사진, (b) 아무 처리하지 않은 AlO_x 절연체와 표면 처리된 AlO_x 절연체의 물 접촉각, (c-d) 저전력구동이 가능한 TES-ADT 박막트랜지스터의 전류-전압 성능곡선.³⁷

을 도입한 TIPS-pentacene은 유기용매 내에서의 분자간 인력을 약화시켜 용액인쇄공정이 가능하도록 유도할 뿐만 아니라, 용매 증발에 따른 박막 형성에서 자기조립 분자정렬을 π -쌓임(face-to-face)으로 유도하여 펜타센의 분자간 공액거리보다 가까운 공액구조를 형성할 수 있다 (그림 15(b)). 아울러 acene계열 유기반도체 소재를 이용한 결정구조 제어와 관련된 연구들이 활발히 진행되고 있다. 이들 가운데 TES-ADT (triethylsilyl anthradithiophene) 혹은 TIPS-pentacene 기반의 유기 박막트랜지스터는 용액공정을 통해 높은 정공이동도(>1 cm²/Vs)가 보고되고 있다. 특히 TES-ADT은 PC 필름 위에 절연층 표면 처리된 유기 박막트랜지스터를 제작하였을 때 플렉시블 저전력구동이 가능한 소자 성능을 나타내었으며, 구동전압 1 V, 전하이동도 1.26 cm²/Vs, 문턱전압 -0.24 V의 우수한 특성을 보여주었다(그림 16).³⁷

P-형 유기반도체에 대한 새로운 소재의 확보 및 소자성능의 개선을 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있는 반면, n-형 유기반도체 소재에 대한 연구는 미미한 편이다. 현재 n-형 유기반도체 중 가장 많은 연구가 이

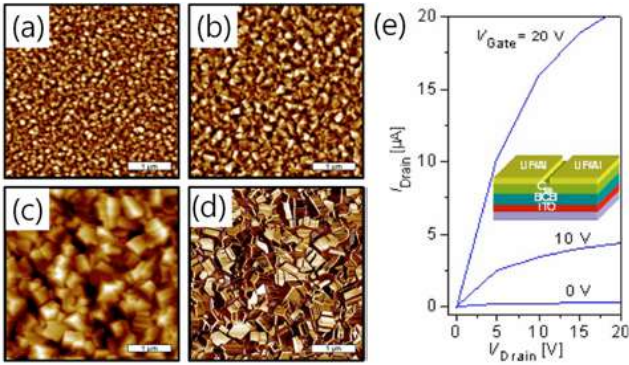


그림 17. 기판온도에 따른 C₆₀ 박막의 모폴로지 (a) 25, (b) 120, (c-d) 250 °C, (e) 진공증착 시 기판온도 25 °C에서 제작된 C₆₀ 기반 박막트랜지스터 소자 성능.¹⁹

루어지고 있는 소재로는 perylenediimide 유도체가 있으며, 분자 양단에 octyl 및 tridecyl 치환된 PTCDI-C8와 PTCDI-C13은 1.0 cm²/Vs 이상의 전하이동도를 갖는 트랜지스터 연구결과가 보고되고 있다.¹⁷ 이들 perylenediimide 유도체는 진공증착뿐만 아니라 alkyl 치환기로 인해 용액으로부터 박막을 제조할 수 있으며 자기조립을 통한 결정성 나노 와이어 형성이 가능하여 이를 이용한 나노와이어 트랜지스터 연구도 진행되고 있다.¹⁸ 이와 함께 Fullerene C₆₀은 전자전화도가 높은 n-형 반도체로서 고성능 박막트랜지스터 제작에 유리하다. 물론 진공증착을 통해서만 고성능 박막을 형성할 수 있지만 기판온도에 따라 결정성 및 모폴로지의 제어가 가능하며, 최대 6 cm²/Vs의 전하이동도를 확보할 수 있다(그림 17).¹⁹

C₆₀의 유기용매에 대한 현저히 낮은 용해도로 인해 분자설계를 통해 높은 용해성을 갖는 C₆₀ 유도체인 PCBM이 합성되었다. PCBM은 전자 및 정공 이동특성이 모두 뛰어나, 양쪽성 유기박막트랜지스터 제작이나²⁰ p-형 P3HT와 함께 용액공정을 통한 유기태양전지 연구에 사용되고 있다.^{4,5}

3.1.2 고분자 유기반도체 소재 연구 동향

π -공액성 유기고분자 반도체소재는 일반적으로 단분자 소재에 비해 낮은 전하이동 특성을 나타내지만, 용해성 주사 및 결사슬의 도입을 통해 유기용매를 사용한 잉크화가 용이하여 용액 프린팅 공정을 이용할 플라스틱 일렉트로닉스 소자 양산에 적합한 소재로서 기대되고 있다. 용액 필름공정은 용매 선택, 용액 농도, 공정조건, 온도, 기판 표면성질 등 많은 공정변수가 존재하며 이에 따라 유기반도체 박막의 결정성 및 결정배향, 모폴로지의 변화를 야기한다. 이러한 변화는 소자 내 전하이동 특성에 매우 큰 영향을 주게 되므로, 새로운 분자설계와 함께 이들의 공액구조 제어를 통한 전하이동도 향상을 위한 연구가 증점적으로 진행되고 있다.

대표적인 고분자기반의 유기반도체 소재에는 폴리티오펜(polythiophene) 계열, polyphenylene vinylene 계열, polyaniline 계열 등이 있다. 폴리티오펜계열인 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)의 경우 McCullough에 의해 입체규칙성(regioregular) P3HT의 합성법이²¹ 보고된 이후 많은 연구가 진행되어, 합성 초기의 낮은 정공이동도(10⁻⁴ cm²/Vs)가 현재 0.3 cm²/Vs까지 개선되었다.⁸ 용액상으로부터 박막 형성 시 P3HT의 결정화거동은 일반 결정성 고분자에서 관찰되는 1차원 결정성 나노섬유의 접침에 의한 3차원 네트워크 구조체 박막을 형성시킨다. 특히 유기 박막트랜지스터의 채널 내 활성층으로서의 활용 연구가 지속되면서 결정화 P3HT 박막 내 분자간 공액중첩방향이 실질적으로 유기반도체 소자

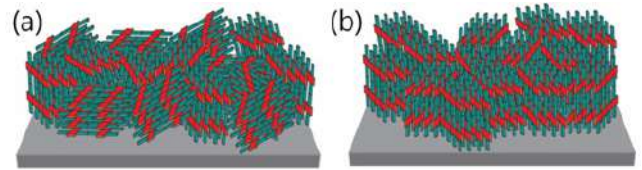


그림 18. P3HT 박막 내 공액구조 배열 (a) 낮은 배향도 (b) 높은 배향도. 전도성 π -쌍임면은 검은색, 절연성 hexyl 결사슬은 밝은 회색으로 표시하였음.²²

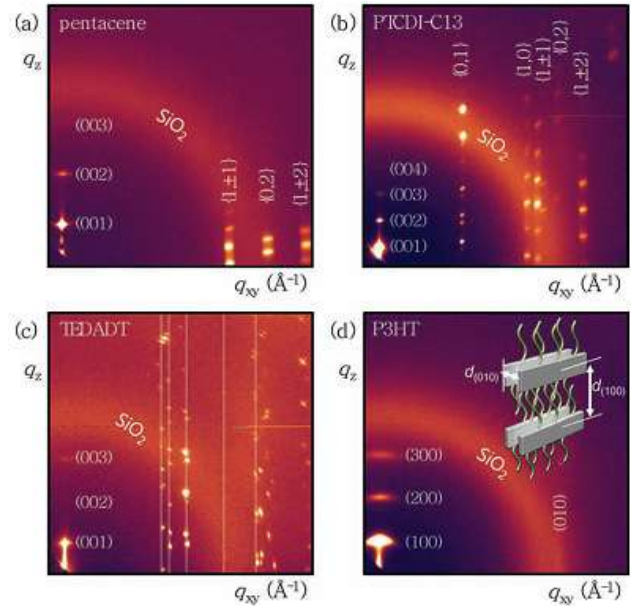


그림 19. 대표적 유기반도체 소재기반 OTFT 활성층에 대한 결정구조 및 공액배향 정보를 제공하는 고분해능 스택 X-선 회절(Grazing-incidence X-ray diffraction, GIXD) 패턴: (a) pentacene; (b) PTCDI-C13; (c) TES-ADT; (d) P3HT.³⁷

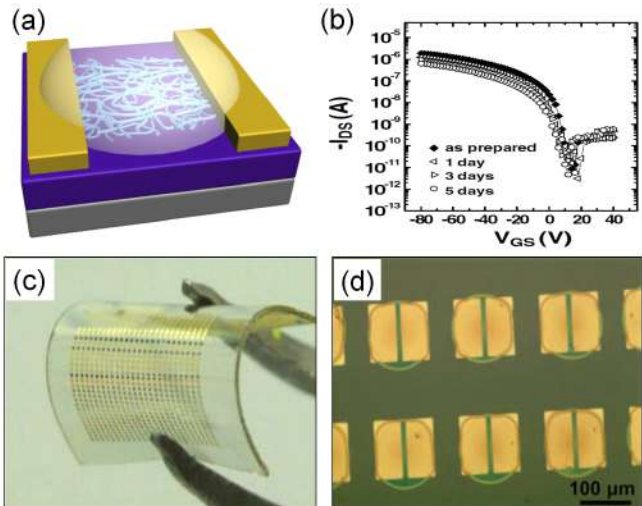


그림 20. 잉크젯 프린팅을 통해 형성된 P3HT/PS 블렌드 기반 박막트랜지스터의 (a) 단일소자 모식도, (b) 대기안정성을 나타내는 전류-전압 성능곡선, 플렉시블 기판 위에 제작된 트랜지스터 어레이의 (c) 사진 및 (d) 현미경사진.²³


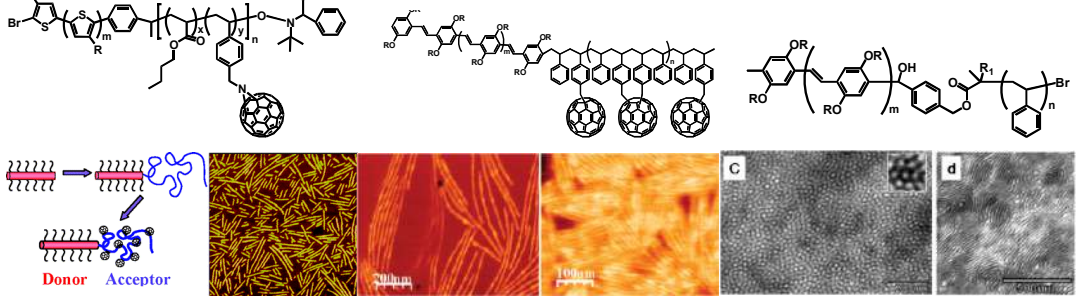
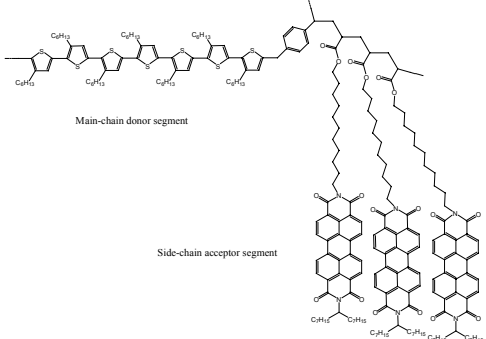
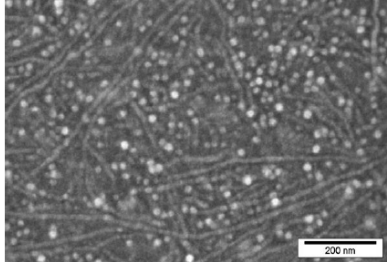
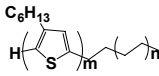
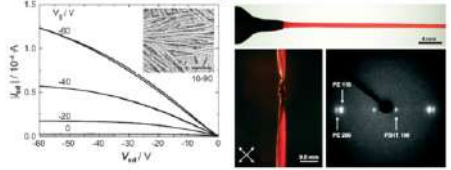
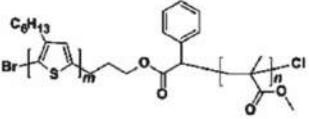
내 전하이동도를 결정하며, 공액중첩방향 향상을 위한 연구는 공정조건 및 기판 표면 개질, 후처리공정 등을 통한 고분자 박막 내 결정배향과 네트워크 구조 최적화로 이어지고 있다(그림 18, 19).²²

최근에는 유기반도체와 절연체가 블렌딩된 용액을 활용한 반도체 활성층 제작 연구가 시도되고 있는데, 이는 상대적으로 비싼 유기반도체 물질의 사용량을 최소화하고 용액 필름공정에서 유기반도체층과 절연층의 수직상분리를 유도함으로써, 공정단순화 및 소자의 신뢰안정성(절연층 소재가 상부에 위치되는 경우)을 향상시키기 위한 방안이다. 일례로 P3HT와 PS의 블렌딩 용액으로부터 잉크젯 프린팅을 통해 제작된 OTFT 연구에서는, PS 절연체 내에 P3HT 나노와이어가 임베딩된 형태의 소자구

조를 가지게 되어 전류점멸비의 향상 및 소자안정성이 개선된 결과가 보고되었다(그림 20).²³

이와 함께 블록공중합체의 자기조립 상분리 거동(블록조성 변화에 따라 구상, 라멜라, 실린더, 자이로이드 등 3차원 나노구조체 형성)을 활용하여 공액형 고분자의 나노구조 제어에 적용하고자, 공액기반 고분자 블록공중합체의 합성 및 다양한 기능성 블록의 도입에 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다(표 5). 이들 공액기반 블록공중합체의 박막 내 공액구

표 5. 공액성고분자 기반 블록공중합체를 이용한 플라스틱 일렉트로닉스 연구현황

연구기관 (국가)	기술 내용			
	P3HT- <i>b</i> -PS	P3HT- <i>b</i> -PMA	P3HT- <i>b</i> -PAA	P3HT- <i>b</i> -P(t-BuMA)
Carnegie Mellon (미국) ²⁴⁻²⁶	<ul style="list-style-type: none"> CNT 분산성 향상 	<ul style="list-style-type: none"> 분자량분포 ~ 1.29 이동도 < 0.05 cm²/Vs 전류점멸비 ~ 15 	<ul style="list-style-type: none"> 용매양친성 거동 	<ul style="list-style-type: none"> 분자량분포 ~ 1.55 낮은 전도성 < 3 S/cm
Univ. of Groningen (네덜란드) ²⁷⁻²⁹				
Univ. of Bayreuth (독일) ³⁰	 <ul style="list-style-type: none"> OPV 및 양쪽성 OTFT 적용 가능 블록공중합체 상분리거동을 보이지 않음 			
ETH Zurich (스위스) ³¹	<p>P3HT-<i>b</i>-PE</p> 	<ul style="list-style-type: none"> 우수한 기계적물성 전하이동도 ~ 0.02 cm²/Vs 수분차단을 > 90% 낮은 용해도 		
인하대, KIST (대한민국) ³²		<p>P3HT-<i>b</i>-PMMA</p> <ul style="list-style-type: none"> Polythiophene기반 블록공중합체의 기판 표면에서의 상분리 자기조립구조의 이방성 공액 배향 구조 규명 상부/하부 게이트 OTFT 제작 - 공액 구조의 이방적 배향에 따른 플라스틱 일렉트로닉스 소자성능 비교 		

조와 관련된 연구는 전하이동과 관련된 공액구조의 선택적 배향 및 n-형 반도체와의 나노정렬 하이브리드 구조를 가능하게 하여, 유기박막트랜지스터 및 유기태양전지, 센서 등 다양한 플라스틱 일렉트로닉스 분야에 활용될 수 있을 것으로 예상된다.

3.2 절연성 유기소재의 연구 현황

각종 일렉트로닉스 소자에서 절연체는 전압에 의해 발생하는 전기장과 상호작용을 하고 전류를 차단하는 역할을 한다. 기존 반도체산업에서 주로 사용되는 산화실리콘이나 산화알루미늄, 산화티타늄 등은 비교적 높은 유전상수와 고전압에 대한 안정성을 지니고 있어 소자의 저전력구동이 가능하다. 한편 기판성질 및 공정조건에 의해 전기적 성능이 크게 달라지는 유기반도체의 경우, 절연체 표면 특성의 최적화는 플라스틱 일렉트로닉스의 중요한 이슈 중 하나이다. 그러나 산화물 절연체는 표면에 hydroxyl기와 같은 극성기가 분포되어 있어 전하트랩을 유발하고 유기소재에 대한 친화성이 낮으며, 유기반도체박막의 열처리 시 열팽창계수의 차이로 인해 유기박막의 박리현상이 일어나는 등의 단점이 있다.

이러한 문제점을 극복하기 위해 가장 널리 쓰이고 있는 방법은 산화물 절연체의 표면개질을 위한 자기조립단분자막(self-assembled monolayer, SAM) 처리기법이다. SAM은 탄소원자개수가 8~20개인 소수성 alkyl기 말단에 hydroxyl기와 결합 가능한 alkoxy- 혹은 chloro-silane기, amine기가 있어 산화물 절연체 표면을 소수성 및 유기친화적으로 개질한다. 절연체 표면에 아무 처리하지 않았을 경우에 비하여 SAM 처리 후 유기반도체 박막의 결정성 및 전하이동특성이 향상된 연구결과가 보고되었으며, 이후 SAM의 종류나 alkyl기의 탄소원자개수, SAM 분자정렬도에 따른 박막트랜지스터의 성능 변화에 대한 연구가 이루어졌다. 산화물 절연체 표면을 소수성 alkyl-silane SAM 처리하여 제작한 유기박막트랜지스터 연구에서는 탄소원자개수 즉 alkyl 길이에 따라 절연체 표면의 물리적 특성이 달라지고, 이로 인해 pentacene 유기반도체의 공액성 나노구조 및 결정특성과 전하이동특성에 영향을 미치는 것을 확인하였다(그림 21).³³

고분자용액으로부터 스핀코팅 등의 용액공정을 통해 산화물 절연체 위에 고분자박막을 코팅하여 제작된 고분자/산화물 절연체 이중층은 SAM 처리기법과 같이 산화물 표면을 소수성화하고 유기반도체 소재에 대한 친화성을 개선한 절연체이다. 이때 주로 사용되는 고분자는 polystyrene (PS), poly (methyl methacrylate) (PMMA), poly (vinylpyridine) (PVP), polyimide(PD) 등이다. SAM 처리기법은 온도, pH, 용액농도 등 공정조건이 까다롭고 SAM의 분자정렬에 따른 소자성능의 차이가 큰 반

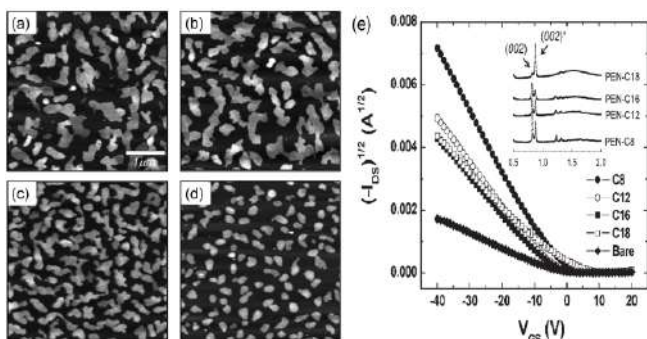


그림 21. SAM 처리된 산화실리콘 위에 제작된 3 nm 두께 pentacene 박막의 AFM 모폴로지, SAM의 탄소원자개수 (a) 8, (b) 12, (c) 16, (d) 18 개, (e) SAM의 탄소원자개수에 따른 pentacene 유기박막트랜지스터의 전류-전압 성능곡선.³³

면, 고분자박막 코팅은 비교적 온화한 조건에서 간단하게 수행된다. 또한 고분자의 분자구조에 따라 원하는 절연체 표면성질을 부여할 수 있으며 절연특성의 제어가 가능하다. 이로부터 유기반도체 친화적이며 소자성능을 최적화할 수 있는 고분자/산화물 절연체 이중층에 대한 심화연구들이 이루어졌다. 일례로 서로 다른 계면에너지를 갖는 고분자 절연체를 사용하여 pentacene 기반 박막트랜지스터를 제작했을 때, pentacene 결정면(001)의 계면에너지인 48.1 mJ/m²와 비슷한 PS 절연체(44.19 mJ/m²) 위에서 가장 최적화된 결정구조 및 소자성능을 나타내었다(그림 22).³⁴

고분자/산화물 절연체 이중층은 pentacene와 같이 진공증착으로 제작되는 단분자반도체의 경우 적합한 절연체가 될 수 있지만, 이후 고분자 절연체의 유리전이온도 이상에서 열처리공정이 진행되는 경우 고분자박막에 표면기복(undulation)이 생기거나 심하게는 dewetting 현상이 일어난다. 이러한 현상은 뒤이어 용액공정이 수반될 때 더욱 문제시되었으며 특히 유기용매에 의한 팽윤 때문에 고분자/산화물 절연체 이중층 위에 반도체의 용액공정은 거의 불가능하였다. 이를 해결하기 위해 내용매성 및 내화화성이 확보된 경화성고분자 절연체에 대한 연구결과들이 보고되었다.³⁵ 특히 유전율이 높은 경화성고분자와 유전율이 낮지만 소수성 표면

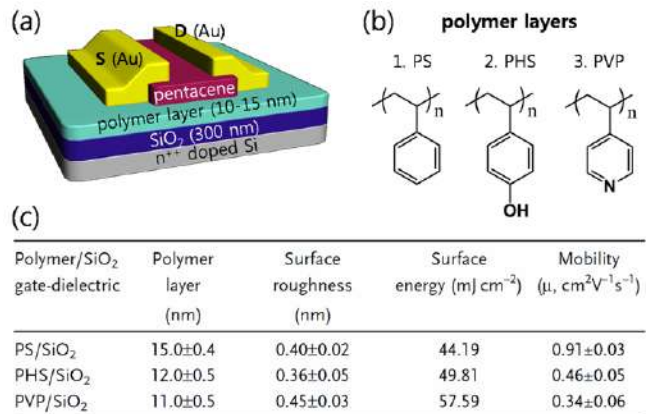


그림 22. 서로 다른 고분자/산화물 절연체 이중층 위에 제작한 pentacene 유기박막트랜지스터의 (a) 모식도와 (b) 사용된 고분자의 분자구조, (c) 각 소자의 계면에너지 및 전하이동도 비교.³⁴

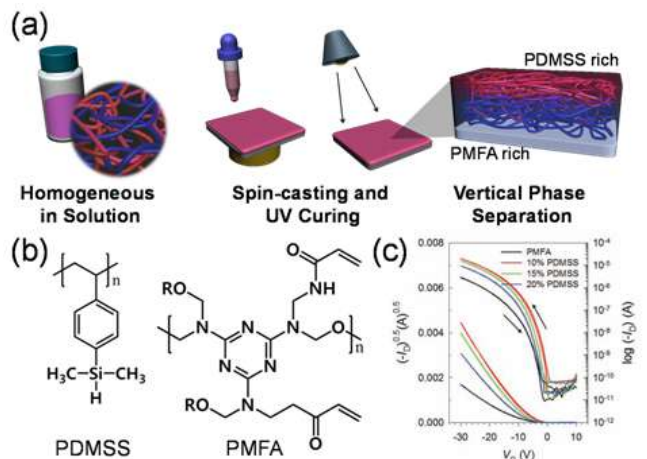


그림 23. (a) 소수성 표면을 갖는 PDMS와 높은 유전율을 갖는 PMFA 고분자블렌드의 수직상분리를 이용한 광경화성고분자 절연체 공정 모식도, (b) 분자구조, (c) 광경화성고분자 절연체를 이용한 pentacene 유기박막트랜지스터의 전류-전압 성능곡선.³⁶

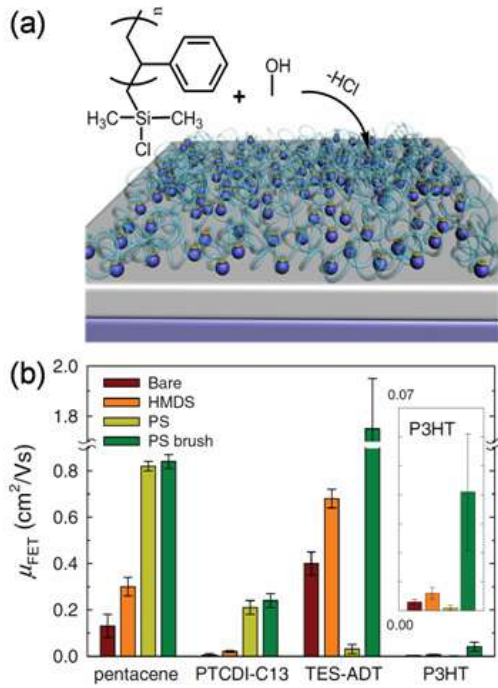


그림 24. (a) 반응성고분자를 이용한 고분자 브러쉬 처리된 절연체 표면 모식도, (b) 다양한 유기반도체 기반 유기박막트랜지스터의 절연체 표면처리에 따른 전하이동도 비교.³⁷

을 갖는 고분자 블렌딩의 수직상분리를 통해 저전력 및 안정한 구동을 보장하는 경화성고분자 절연체에 대한 연구는 주목할 만 하다(그림 23).³⁶ 광경화성 고분자는 웨도우머스크를 이용한 정교하면서도 간단한 패터닝이 가능하기 때문에 플라스틱 일렉트로닉스의 다양한 분야에서 사용될 수 있다.

최근에는 간단한 공정과 유기친화성, 그리고 대부분의 기판에 사용 가능한 반응성고분자를 이용한 절연체 표면처리 기술인 ‘고분자 브러쉬 (polymer brush)’에 관한 연구결과가 발표되었다(그림 24).³⁷ 고분자 브러쉬 처리는 소수성 고분자 말단에 chlorosilane과 같은 반응기가 있어 절연체 표면의 반응기와 화학결합을 통해 매우 안정한 절연체를 형성한다. 유전율이 높은 산화물 절연체에 적용하였을 때 소자의 저전력구동이 가능하고 플렉시블 소자에서도 안정하였으며, 유기반도체의 진공증착 및 용액공정, 열처리 시에도 고분자 박막코팅된 절연체는 달리 안정한 특성을 나타내었다. 예를 들어 용액공정용 TES-ADT 박막트랜지스터의 경우 고분자 브러쉬를 적용했을 때 전하이동도가 1.75 cm²/Vs로, 아무 처리하지 않은 산화물 절연체에 비해 4배 이상, PS 고분자박막 코팅에 비해 약 60배 향상되었다.

3.3 전도성 유기 및 탄소 기반 소재의 연구 현황

일렉트로닉스 소자는 반도체 및 절연체와 더불어 전압을 인가하거나 전하의 주입 및 배출을 위한 전극으로 구성되어 있다. 기존 무기일렉트로닉스에서 사용되는 금속전극은 포토리소그래피에 기반한 복잡한 다단계 공정을 거쳐 제작되기 때문에 제조원가가 높고 플라스틱 일렉트로닉스에 적용하기 힘든 문제점이 있다. 또한 유기반도체와의 계면친화성이 낮아 전하이동이 불안정하므로 소자성능을 저하시키는 원인으로 작용하기도 한다. 따라서 금속전극을 전도성 유기 및 탄소 기반 소재로 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 대표적인 전극소재로는 전도성고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) (PEDOT/

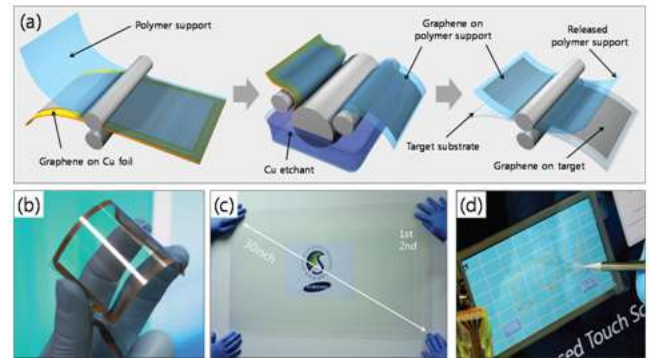


그림 25. (a) 구리 포일에 성장시킨 그래핀 필름의 롤투롤공정 모식도. (b) 뛰어난 유연성을 보이는 그래핀/PET 터치패널, (c) 35인치 PET 필름 위의 고투명 대면적 그래핀 필름, (d) 컴퓨터에 연결된 그래핀 기반 터치스크린 패널.⁴¹

PSS), polyaniline, polypyrrole, 탄소동소체인 탄소나노튜브, 그래핀 등이 있다.

유기전극은 주로 전도성과³⁸ 광투과성, 일함수를^{39,40} 향상시키려는 연구가 진행되어왔고, 현재 유기반도체, 절연체와의 친화성을 향상시키는 연구, 유기전극의 낮은 용해도를 증가시키는 연구, 유기전극 자체의 안정성을 높이는 연구가 진행되고 있다. 가장 널리 사용되고 있는 전도성 유기소재는 Heraeus사에서 개발한 CLEVIOSTM으로, PEDOT/PSS 수용액이며 900 S/cm 이상의 전도성과 가시광선 영역에서의 높은 투명성을 보유하고 있다. PEDOT/PSS는 특히 무기전극과 유기반도체간 계면접촉저항을 최소화하고 옴 접촉(ohmic contact)을 이룰 수 있도록 돕는 역할을 한다. 또한 스프인코팅을 통해 간단히 전극을 형성할 수 있으며 유기반도체 소재에 대한 친화성으로 인해 유기박막태양전지 등에 적용되고 있다. 그러나 고분자반도체 특성상 높은 전하이동도를 얻기 힘들기 때문에, 기존 비정질 실리콘이 적용되던 전자종이, 디스플레이 백플레인 트랜지스터, 수동형 RFID 태그 등 비교적 제한적인 분야에 응용할 수 있을 것으로 전망된다.

탄소나노튜브는 수십 나노미터 이하의 튜브 모양의 탄소동소체로서 튜브벽을 이루는 탄소결합의 각도와 구조에 따라서 금속 또는 반도체 특성을 보인다. 나노튜브벽의 수에 따라 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWNT), 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube, DWNT), 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWNT)로 구분된다. 탄소나노튜브는 전기 전도도가 구리와 비슷하고 열전도율 및 강도가 매우 뛰어나 디스플레이, 배터리, 초강력 섬유, 생체센서, 나노집게 등으로 활용되고 있다. 일반적으로 탄소나노튜브는 복합소재로 쓰이게 되는데, 충분한 물성을 발휘하기 위해서는 고분자 등 매트릭스 내에서 분산성이 확보되어야 한다. 따라서 이와 관련한 표면개질 및 분리, 분산, 가공방법과 탄소나노튜브의 대량합성기술 등이 해결해야 할 과제로 남아있다.

최근에는 그래핀이 유기친화적인 전극소재로서 각광받고 있는데 그래핀 역시 탄소동소체로서, 단일층은 0.3 nm의 매우 얇은 두께를 가지고 있으며 200,000 cm²/Vs의 전하이동도를 갖는 반금속성 물질이다. 그래핀의 전도특성을 이용하여 많은 연구진에 의해 그래핀 시트를 유리나 플라스틱 필름에 전사함으로써 투명전도성 필름을 제작할 수 있다는 것이 보고되고 있다. 투명전극으로서 그래핀을 기존 ITO와 비교하면, 광투과율 및 면저항은 동등한 수준이며 탄성계수는 5배, 열전도도는 500배, 파괴 변형률은 20배 이상 높으므로 플라스틱 일렉트로닉스의 플렉시블 투명

전극소재로서 적합한 특징을 지니고 있다. 근래에 국내 성균관대와 삼성 종합기술원에 의해 그래핀을 대면적으로 제조하는 기술이 개발되었다.⁴¹ 본 기술에서는 구리 포일 위에 그래핀을 합성한 후 분리하여 플라스틱 기판으로 전사하는 과정을 롤투롤공정으로 제작하여 30인치 크기의 대면적 그래핀을 제작하였다(그림 25). 이 과정을 통해 제조된 대면적 그래핀의 광투과도는 90%, 면저항은 30 Ω/sq 정도로 ITO에 비해 상대적으로 우수한 성능을 보였으며, 단일층 그래핀의 경우에는 97.4%의 광투과도에서 약 125 Ω/sq의 면저항 값을 가졌다. 아울러, 제조된 그래핀 필름을 이용해서 대면적 터치스크린 패널을 제작하여 기계적인 특성과 전기적인 성능을 보고하였다.

4. 인쇄공정을 이용한 플라스틱 일렉트로닉스

인쇄전자기술은 용액공정이 가능한 기능성 잉크소재로부터 직접인쇄공정을 통해 전자소자를 제작하는 기술로서, 차세대 플라스틱 일렉트로닉스 소자를 생산하는데 적합한 공정기술로 주목받고 있다. 인쇄공정에서는 특히 얇은 플라스틱 기판을 사용함으로써 혁신적인 저원가공정이 가능해지는데, 현재 유기기판을 채용하는 TFT-LCD 등 무기소자는 기본적으로 기판이 한 장씩 순차적으로 가공되는 batch 공정방식을 벗어나기 힘들다. 그러나 유연한 플라스틱 기판을 사용할 경우 마치 신문인쇄와 마찬가지로 연속적 롤투롤공정에 의해 양산할 수 있게 되어 저가 생산이 가능해진다. 따라서 플라스틱 일렉트로닉스의 인쇄공정은 아직 연구초기 단계에 불과하지만, 롤투롤 양산기술의 상용화와 더불어 거대시장을 형성할 것으로 기대되는 미래유망산업이다(그림 26).

인쇄공정의 장점은 증착되는 물질소비량을 줄이면서 동시에 미세패터닝이 가능하다는 것이다. 미세패터닝에 가장 널리 사용되고 있는 포토리소그래피는 포토레지스트 물질의 코팅, 노광, 현상, 에칭 및 스트라이핑의 과정을 거쳐야 하므로 하나의 패터를 형성하기 위한 공정이 매우 복잡하다는 단점이 있다. 최근 개발되는 인쇄기법은 기존의 공정을 단순화한 것으로, 기존 포토레지스트를 인쇄공정을 통해 형성하거나, 패터닝 자체를 직접인쇄로 형성하는 공정도 개발되고 있다.

현재 유기박막트랜지스터 제작에 사용되는 인쇄공정은 오프셋(off-set), 그라비아(gravure), 플렉소그래피(flexography), 스크린 프린팅(screen printing), 잉크젯 프린팅(inkjet printing), 레이저 전사 프린팅(laser-induced thermal imaging), 에어로졸젯 프린팅(aerosol jet printing)

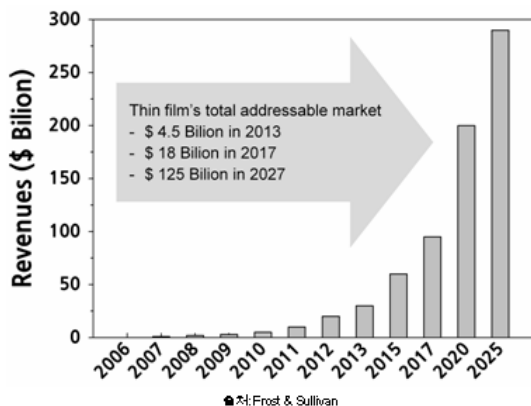


그림 26. 세계 인쇄전자 시장의 매출량 전망, 2006-2025.

등이 있으며(그림 27), 각 공정을 통해 제작된 유기트랜지스터의 소자 성능 연구결과를 표 6에 요약하였다. 본 절에서는 개발중인 인쇄공정의 원리 및 플라스틱 일렉트로닉스로의 적용에 관한 연구동향을 설명하고자 한다.

4.1 잉크젯 프린팅(Inkjet Printing)

지금까지 잉크젯 프린팅은 가정이나 오피스에서 전기적인 신호를 종이에 전달하는 수단으로 많이 사용되어 왔다. 하지만 최근 들어 많은 산업적인 제조 공정에서 소량의 소재를 원하는 위치에 도포하기 위한 방법으로 많은 관심을 받고 있다. 또한 유기박막트랜지스터와 같은 플라스틱 일렉트로닉스 소자제작에 프린팅 기법으로써 가장 많이 적용되고 있는 방법이다. 잉크젯 프린팅은 잉크 형태로 제조한 물질을 직접 기판 위에 도포하여 패터닝하는 단순한 방법으로, 공정이 단순하며 패터닝의 정밀도도 우수한 장점이 있다. 잉크젯 프린팅의 경우 재료의 소모량이 매우 적고 대형화가 용이하여 대면적 디스플레이에 적용하기 적합한 기술이다. 잉크젯 프린팅을 이용한 패터닝 공정은 OLED의 발광층 형성 및 PDP 등의 Ag 전극 형성, LCD 컬러필터의 포토레지스트 패터닝에도 적용되며, DNA 칩을 제작하는 방법으로도 널리 적용되고 있다.

잉크젯 프린팅은 압전성방식과 버블젯방식이 많이 사용되는데, 압전성

표 6 다양한 인쇄공정을 통해 제작된 유기박막트랜지스터의 성능

인쇄방법	잉크 소재	해상도 (μm)	활성층 물질	전하이동도 (cm ² /Vs)	전류 점밀비
스크린 프린팅	Ag composite	250	Pentacene	0.3	10 ⁴
	P1/P3HT	75	P3HT	0.01~0.03	-
미세접촉 프린팅	Au	1	Pentacene	0.1	10 ⁶
잉크젯 프린팅	PEDOT	5~20	F8T2	0.02	10 ⁵
	Pentacene 유도체	-	-	>0.01	10 ⁴
	P3OT	-	-	0.002	70
MIMIC	Polyaniline	25	P3HT	0.05	-
전사 프린팅	Polyaniline/SWNT	22	Pentacene	0.2	10 ⁵

<출처: 공업화학 전망, '프린팅공정을 이용한 유기박막트랜지스터', 2010.>

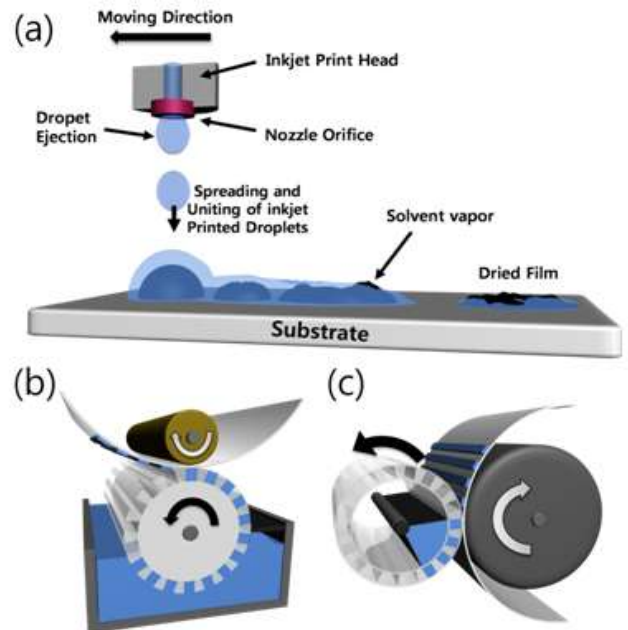


그림 27. 다양한 인쇄공정의 예, (a) 잉크젯 프린팅, (b) 그라비아 프린팅, (c) 스크린 프린팅.

방식은 노즐 바로 위에 압전성소자를 배치하고 여기에 전기적인 신호를 전달하여 잉크방울을 밀어 내뿜는 방식이다. 버블젯은 잉크에 열을 가해 순간적으로 기포를 발생시켜 그 압력에 의해 잉크가 토출되는 방식이다. 압전성방식의 경우 잉크에 열을 가하지 않아도 되기 때문에 헤드의 수명이나 다양한 잉크의 적용 측면에서 유기전자소자 제작에 더 적합한 방식으로 알려져 있다. 이러한 잉크젯 프린팅 공정은 노즐이 기판에 닿지 않는 비접촉 인쇄방식이기 때문에 접촉에 의한 소자의 손상을 배제할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 기판의 표면에너지에 따른 잉크의 번짐이나 균일하고 연속적인 패턴을 형성할 수 없다는 단점이 있다. 또한 패턴을 순서대로 형성해야 하기 때문에 속도가 느리므로 고속 인쇄를 위한 다노즐화, 노즐의 고밀도화, 주파수의 고주파화 등의 개발이 절실히 요구된다. 잉크젯 공정으로 제작된 유기박막트랜지스터의 몇 가지 예를 살펴보면 Cambridge 대학의 H. Sirringhaus 그룹에서는 패턴된 polyimide 기판 위에 잉크젯 프린팅을 통해 도포된 전도성고분자 용액의 dewetting 현상을 이용해 유기박막트랜지스터를 제작하였으며 두 개의 트랜지스터를 연결하여 인버터 소자를 제작하는데 성공하였다.⁴² 그리고 일본 동경대의 T. Someya 그룹에서는 잉크젯 프린팅을 이용해 마이크로미터 이하의 수준으로 형성된 Ag 소스/드레인 전극을 보고하였다.⁴³ 또한 포항공대 조길원 교수 연구팀은 용액공정이 가능한 펜타센 유도체를 잉크젯 프린팅함에 있어 함께 넣어준 용매의 종류와 기판의 표면에너지가 패턴된 펜타센 유도체의 결정 구조와 표면 모폴로지 및 소자특성에 미치는 영향을 체계적으로 연구한 바 있다.⁴⁴

4.2 스크린 프린팅(Screen Printing)

스크린 프린팅은 플라스틱이나 스테인리스 스틸 등으로 짜여진 스크린 메쉬를 틀에 고정시켜 그 위에 광화학적 방법에 의해 제작된 판막에 의해 필요한 회상 이외의 부분을 막고 그 안에 인쇄잉크를 부어 스퀴지라 불리는 주걱으로 스크린 내면을 가압하면서 움직이면 잉크는 판막이 없는 부분의 메쉬를 통과하여 판막에 놓여 있는 종이나 플라스틱 기판에 인쇄되는 원리를 이용한다. 잉크젯 프린팅과 마찬가지로 재료의 손실이 적은 공정으로서 OLED 등의 소자제작을 위해 적용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 몇 가지 예를 살펴보면 프랑스의 F. Garnire 그룹에서는 그라비아 프린팅으로 형성된 소스/드레인 그리고 게이트전극을 기반으로 한 전유기 트랜지스터를 제작·보고한 바 있다.⁴⁵ 또한 미국 Stanford 대학의 Z. Bao 그룹에서는 polyimide 게이트 절연체와 polyalkylthiophene 유기반도체를 스크린 프린팅으로 제작한 유기박막트랜지스터를 보고하였다.⁴⁶

4.3 그라비아 프린팅(Gravure Printing)

그라비아 프린팅은 일반적으로 1~10 μm 두께를 갖는 패턴을 형성하기 위해 사용되고, 인쇄에 필요한 패턴은 그라비아 롤에 음각으로 홈이 새겨져 있다. 그라비아 롤이 회전하면서 롤에 잉크가 도포되고 동시에 롤이 회전하는 방향에 있는 닥터 블레이드에 의해 여분의 잉크가 제거되어 그라비아 홈에만 남게 된다. 롤에 남아있는 잉크는 기판으로 전사되어 프린팅이 진행된다. 전사되는 필름 두께는 닥터 블레이드를 이용하여 조절할 수 있고, 인쇄 농도는 홈의 깊이와 밀도에 의해 결정되므로 도포 두께의 제어가 용이하고 공정이 단순하며 생산성이 좋은 장점이 있기 때문에 유기전자소자 제작에 많이 적용되고 있다. 그라비아 롤은 원통의 롤에 감광성 물질을 도포한 후 노광 및 에칭을 통해 제작되는데, 이때 에칭액의 농도에 따라 그라비아 롤에 파이는 홈의 깊이를 조절할 수 있다.

5. 결론

플라스틱 일렉트로닉스는 초경량 초박형의 플렉시블한 특성을 갖는 전자소자를 록투물공정에 기반한 인쇄공정을 통해 저비용 대면적 양산이 가능하여, 향후 기존 실리콘 반도체 산업을 대체하고 나아가 새로운 응용분야를 창출할 것으로 기대된다. 그러나 플라스틱 일렉트로닉스를 실현화하기 위한 핵심인 유기물기반 전자소자는 낮은 전기적 특성과 대기에 대한 불안정성으로 인해 실리콘 기반 전자소자에 비해 소자에 대한 신뢰성 및 안정성, 전기적 성능이 뒤떨어져 현재 실용화하는데 어려움을 겪고 있다. 따라서 지금까지의 유기반도체, 절연체 및 전도체의 최적화 공정 및 이들의 성능을 뛰어넘는 새로운 유기전자소자의 개발이 절실히 요구되며, 생산단가가 높은 반도체 공정을 대체할 수 있는 적합한 인쇄공정의 개발이 시급하다.

지금까지 본 고에서는 플라스틱 일렉트로닉스를 구성하는 각 소재 요소와 응용분야의 연구개발 현황 및 전망과 유기소자에 적합한 인쇄공정에 대해 살펴보았다. 현재로서는 소재 및 소자 최적화를 위해 해결해야 할 많은 것들이 있지만, 가까운 장래에 플라스틱 일렉트로닉스의 상용화 및 다양한 응용제품에 적용되리라 기대된다.

참고문헌

1. 한국반도체연구조합, *반도체산업동향, 반도체산업 현황 및 전망* (2009).
2. C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
3. R. F. Service, *Science*, **332**, 293 (2011).
4. J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, and A. J. Heeger, *Science*, **317**, 222 (2007).
5. H.-Y. Chen, J. Hou, A. E. Hayden, H. Yang, K. N. Houk, and Y. Yang, *Adv. Mater.*, **22**, 371 (2010).
6. M. Jung, J. Kim, J. Noh, N. Lim, C. Lim, G. Lee, J. Kim, H. Kang, K. Jung, A. D. Leonard, J. M. Tour, and G. Cho, *IEEE Trans. Electron Devices*, **57**, 571 (2010).
7. H. U. Khan, M. E. Roberts, W. Knoll, and Z. Bao, *Chem. Mater.*, **23**, 1946 (2011).
8. J. F. Chang, B. Sun, D. W. Breiby, M. M. Nielsen, T. I. Solling, M. Giles, I. McCulloch, and H. Sirringhaus, *Chem. Mater.*, **16**, 4772 (2004).
9. H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, and D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 406 (2000).
10. B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, and S. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3378 (2004).
11. I. McCulloch, M. Heaney, C. Bailey, K. Genevicius, I. McDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, and M. F. Toney, *Nat. Mater.*, **5**, 328 (2006).
12. A. Pivtikas, P. Stadler, H. Neugebauer, and N. S. Cariciftci, *Org. Electron.*, **9**, 775 (2008).
13. H. Okamoto, N. Kawasaki, Y. Kaji, Y. Kubozono, and M. Yamaji, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10470 (2008).

14. M. L. Tang, T. Okamoto, and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6002 (2006).
15. K. Xiao, Y. Liu, T. Qi, W. Zhang, F. Wang, J. Gao, W. Qiu, Y. Ma, G. Cui, S. Chen, X. Zhan, G. Yu, J. Qin, W. Hu, and D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13281 (2005).
16. T. J. Shin, H. Yang, M.-M. Ling, J. Locklin, L. Yang, B. Lee, M. E. Roberts, A. B. Mallik, and Z. Bao, *Chem. Mater.*, **19**, 5882 (2007).
17. S. Tatemichi, M. Ichikawa, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 112108 (2006).
18. A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, C. Reese, J. M. Haancock, Y. Xiong, S. A. Jenekhe, Z. Bao, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **7**, 2847 (2007).
19. Th. B. Singh, N. S. Sariciftci, H. Yang, L. Yang, B. Plochberger, and H. Sitter, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 213512 (2007).
20. T. D. Anthopoulos, D. M. de Leeuw, E. Cantatore, S. Setayesh, E. J. Meijer, C. Tanase, J. C. Hummelen, and P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4205 (2004).
21. R. D. McCullough and R. D. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 70 (1992).
22. R. J. Kline, M. D. McGehee, and M. F. Toney, *Nat. Mater.*, **5**, 222 (2006).
23. J. A. Lim, J.-H. Kim, L. Qiu, W. H. Lee, H. S. Lee, D. Kwak, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 3292 (2010).
24. G. Sauve and R. D. McCullough, *Adv. Mater.*, **19**, 1822 (2007).
25. M. C. Lovu, M. Jeffreis-El, R. Zhang, T. Kowalewski, R. D. McCullough, and M. C. Stefan, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 11 (2009).
26. J. Zou, L. Liu, H. Chen, S. I. Khondaker, R. D. McCullough, Q. Huo, and L. Zhai, *Adv. Mater.*, **20**, 2055 (2008).
27. S. Barrau, T. Heiser, F. Richard, C. Brochon, C. Ngov, K. van de Wetering, G. Hadziioannou, D. V. Anokhin, and D. A. Ivanov, *Macromolecules*, **41**, 2701 (2008).
28. P. F. van Hutten and G. Hadziioannou, *Monatshchemie für Chemie*, **132**, 129 (2001).
29. N. Sary, L. Rubatat, C. Brochon, G. Hadziioannou, J. Ruokolainen, and R. Mezzenga, *Macromolecules*, **40**, 6990 (2007).
30. N. Sommer, A. S. Lang, and M. Thelakkat, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 7901 (2008).
31. C. Muller, S. Goffri, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, D. Chanzy, R. A. J. Janssen, M. M. Nielsen, C. P. Radano, H. Sirringhaus, P. Smith, and N. Stingelin-Stutzmann, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2674 (2007).
32. Y. J. Lee, S. H. Kim, H. Yang, M. Jang, S. S. Hwang, H. S. Lee, and K. Y. Baek, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 4228 (2011).
33. D. H. Kim, H. S. Lee, H. Yang, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1363 (2008).
34. H. Yang, S. H. Kim, L. Yang, S. Y. Yang, and C. E. Park, *Adv. Mater.*, **19**, 2868 (2007).
35. T.-W. Lee, J. H. Shin, I.-N. Kang, and S. Y. Lee, *Adv. Mater.*, **19**, 2702 (2007).
36. S. H. Kim, K. Hong, M. Jang, J. Jang, J. E. Anthony, H. Yang, and C. E. Park, *Adv. Mater.*, **22**, 4809 (2010).
37. S. H. Kim, M. Jang, H. Yang, J. E. Anthony, and C. E. Park, *Adv. Funct. Mater.*, DOI: 10.1002/adfm.201002054 (2011).
38. Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Muller-Meskamp, and K. Leo, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 1076 (2011).
39. T.-W. Lee and Y. Chung, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 2246 (2008).
40. T.-W. Lee, Y. Chung, O. Kwon, and J.-J. Park, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 390 (2007).
41. S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, *Nat. Nanotech.*, **5**, 574 (2010).
42. H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo, *Science*, **290**, 2123 (2000).
43. Y. Noguchi, T. Sekitani, T. Yokota, and T. Someya, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 043303 (2008).
44. J. A. Lim, W. H. Lee, H. S. Lee, J. H. Lee, Y. D. Park, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 229 (2008).
45. F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, and P. Srivastava, *Science*, **265**, 1684 (1994).
46. Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V. R. Raju, and A. J. Lovinger, *Chem. Mater.*, **9**, 1299 (1997).