

고성능 유기 트랜지스터를 위한 소재와 소자의 기술개발 및 발전동향

Research Trends of Materials and Devices for High Performance
Organic Field-Effect Transistors

김지홍¹ · 이민혜¹ · 임대희¹ · 백강준² · 노용영³ · 김동유¹

| Jihong Kim · Min-Hye Lee · Dae-Hee Lim · Kang-Jun Baeg · Yong-Young Noh · Dong-Yu Kim

¹School of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST),
123 Cheomdangwagi-ro, Buk-gu, Gwangju 61005, Korea

²Department of Graphic Arts Information Engineering, Pukyong National University, 365 Shinseon-ro, Nam-gu,
Busan 48547, Korea

³Department of Energy and Materials Engineering, Dongguk University, 30 Pildong-ro 1-gil, Jung-gu, Seoul
04620, Korea

E-mail: kimdy@gist.ac.kr

1. 서론

지난 20여 년 동안 유기물 반도체를 활용한 광/전자소자에 대한 지속적인 관심과 활발한 연구활동이 진행되어 왔으며, 그 결과 유기 발광다이오드(organic light-emitting diodes)의 상업화를 필두로 유기 태양전지(organic photovoltaics), 유기 트랜지스터(organic field-effect transistors) 등을 비롯한 유연 전자공학(soft electronics)의 발전이 있어왔다. 특히 새로운 유기 반도체 소재의 개발과, 그에 따른 화학적 성질과 분자구조 및 전하 이동 특성 규명, 용액 및 인쇄 기반 공정기술 개발을 위한 폭 넓은 연구와 이해가 동시에 이루어져 왔다. 유기 트랜지스터의 경우, 전하 이동 특성을 평가하는 가장 중요한 요소인 전하 이동도(mobility)가 20여 년 전 연구에서 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 정도에 불과했으며, 이는 유기 트랜지스터의 활용 범위를 전자종이 수준의 저해상도 디스플레이 백플레인(TFT backplane)이나 센서 등에 국한되었다. 하지만, 최근에는 여러 괄목할만한 수준의 기술 개발이 보고되고 있으며, $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 매우 높은 수준의 이동도를 고분자 반도체를 통해서도 어렵지 않게 보여주고 있다. 이는 기존의 비정질 실리콘(amorphous silicon) 소자에서 얻을 수 있는 $0.5\text{--}1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 정도의 전하 이동도를 훨씬 뛰어 넘어서는 것이며, 최근 대면적 고해상도 OLED 디스플레이 용도로 주로 활용되는 산화물 반도체 TFT에 비해서도 크게 뒤지지 않는 수준이다. 따라서 차세대 디스플레이 시장에서도 유기 트랜지스터를 적용한 초고해상도 flexible OLED 디스플레이가 개발될 수 있을 것으로 기대된다. 디스플레이뿐만 아

Author



김지홍

2011 성균관대학교 화학공학부 (학사)
2013 광주과학기술원 신소재공학부 (석사)
2013-현재 광주과학기술원 신소재공학부 (박사과정)



백강준

2005 고려대학교 재료공학부 (학사)
2006 광주과학기술원 신소재공학부 (석사)
2010 광주과학기술원 신소재공학부 (박사)
2010-2011 한국전자통신연구원 (ETRI) Northwestern University (Post-Doc.)
2012 한국전기연구원 (KERI)
2013-2015 부경대학교 인쇄정보공학과 조교수
2015-현재



이민혜

2011 단국대학교 화학공학과 (학사)
2013 광주과학기술원 나노바이오재료전자공학과 (석사)
2013-현재 광주과학기술원 신소재공학부 (박사과정)



노용영

2000 동국대학교 화학공학과 (학사)
2002 광주과학기술원 신소재공학부 (석사)
2005 광주과학기술원 신소재공학부 (박사)
2005-2008 University of Cambridge (Post-Doc.)
2008-2009 한국전자통신연구원 (ETRI)
2009-2013 한밭대학교 화학공학과 조교수
2013-현재 동국대학교 융합에너지 나노소재공학과 부교수



임대희

2013 전남대학교 응용화학공학부 (학사)
2015 광주과학기술원 신소재공학부 (석사)
2015-현재 광주과학기술원 신소재공학부 (박사과정)



김동유

1986 서울대학교 공업화학 (학사)
1988 서울대학교 공업화학 (석사)
1989-1991 한국과학기술연구원 (KIST) University of Massachusetts Lowell 고분자공학 (박사)
1997 University of Massachusetts Lowell (Post-Doc.)
1997-1999 광주과학기술원 신소재공학부 조교수, 부교수, 정교수
1999-현재

나라 유기 트랜지스터는 유기 반도체 소재가 가지는 독특한 화학적 물리적 특성으로 인해 각종 화학 센서, 바이오 센서, 광 센서, 레이저 등에도 폭넓게 이용될 수 있다. 또한 RFID와 NFC와 같은 낮은 수준의 인쇄전자회로나 비휘발성 메모리, 웨어러블 디바이스 등의 차세대 반도체 소자에도 적용될 수 있다.

이미 상업화가 진행되어 사용되고 있는 유기 발광다이오드는 기존의 액정디스플레이(LCD)를 대체하여 디스플레이 산업의 성장을 견인해 갈 것으로 각광 받고 있지만, 현재는 주로 기존의 유리 기판 위에 제작되고 있고 다결정질 실리콘(polycrystalline silicon) 기반의 트랜지스터와 회로를 사용하기 때문에 궁극의 미래 디스플레이로 거듭나기에는 아직 한계점이 있다. 유기 트랜지스터는 유기 발광 다이오드와 비슷한 유연한 기계적 성질이 있으며, 상호 호환성이 우수한 공정 기술 도입이 가능해 인쇄기술을 활용해 대면적으로 저가 생산할 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만 광복합한 기술 발전에도 불구하고 여전히 충분히 높은 전하 이동도와 낮은 구동 전압 실현이 더 요구되고 있으며, 전기적 특성의 발전 이외에도 균일한 소자 성능, 안정성의 문제, 소재 및 소자의 수명 등 앞으로 이와 같은 여러 문제들이 해결되어야만 미래 전자 소자에 적용된 결과를 예측해 볼 수 있을 것이다.

이를 위하여 국내·외의 연구진에서 다양한 주제와 방향으로 문제 해결을 위한 연구를 진행 중이며, 특히 고성능의 유기 반도체 소재 개발 및 전기적 특성 극대화를 위한 소자 응용기술에 대한 연구가 주로 이루어 지고 있다. 본 기고에서는 고성능 유기 트랜지스터에 활용하기 위한 유기반도체 소재 개발 및 소자 공정기술 개발에 대한 최근 연구 동향 및 발전 방향에 대하여 논하고자 한다. 이를 위해 소재의 극성(polarity)에 따라 p형, n형 그리고 양극성(ambipolar) 유기 반도체 소재의 최근 발전에 대하여 살펴 보고, 이와 같은 소재의 특성을 극대화할 수 있는 공정 기술과 응용 방법에 대하여 살펴 보고자 한다.

2. 본론

2.1 p-형 반도체 소재의 개발

반도체는 전자(음(-) 특성)의 이동에 의한 n-형 반도체와 정공(양(+) 특성)의 이동에 의한 p-형 반도체가 있으며, 지금까지 유기화합물 반도체 분야에서는 p-형이 n-형보다 더 많이 진행돼

왔다. 대표적인 p-형 유기반도체로는 pentacene, oligothiophene, thienylenevinylene, thienothiophene과 같은 퓨즈된 방향족 화합물(fused aromatic compounds) 등이 있다(그림 1). 초기에 pentacene 또는 sexithiophene과 같은 물질을 반도체 활성층으로 도입하기 위하여 진공증착(vacuum deposition)을 이용하여 박막을 형성하였으며, thiophene 계열의 물질에 결사슬을 도입하여 용해도를 향상시킴으로써 용액공정(solution processing)을 통한 박막형성이 가능하게 되었다. 또한 높은 전하이동도를 구현하기 위해 물리적 기상증착법(physical vapor deposition)을 통한 박막이나 단결정(single crystal)을 형성하는 등 결정성을 향상시키는 연구가 진행되어왔다.

p-형 공액 고분자 재료로는 중국의 Chinese Academy of Sciences와 China Agricultural University의 공동 연구진에서 diketopyrrolopyrrole (DPP) 기반의 공중합체인 poly[3,6-bis(40-dodecyl[2,20]bithiophenyl-5-yl)-2,5-bis(2-hexyldecyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione] (PDQT)와 poly[2,5-bis(alkyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-alt-5,5'-di(thiophen-2-yl)-2,2'-(E)-2-(2-(thiophen-2-yl)vinyl)thiophene] (PDVT-10)을 반도체층으로, poly(vinyl alcohol)를 절연체(dielectric)으로 도입하여 용액 공정이 가능한 11.0 cm²/Vs의 정공 이동도를 가진 유연 유기 트랜지스터를 구현하였다. 또한 High-k dielectric으로서 n-octadecyltrichlorosilane(OTS)-modified poly(vinyl alcohol) (PVA)를 도입함으로써, 기존의 높은 구동전압(-60V)에서 고 이동도를 나타냈던 물질들과 달리 낮은 구동전압(-3V)에서도 높은 이동도의 트랜지스터를 보고하였다(그림 2a).¹

또한 본 연구진에서는 기존의 D-A 타입(전자 주개와 전자 받개의 조합)의 고분자와는 달리 새로운 D-D타입(전자 주개로만 이루어진 형태)의 고분자에 고평탄성을 부여하여 분자 내의 비틀림 각을 최소화시켰으며, 이로 인해 구조상의 배열과 분자 내의 전하의 비편재화의 향상을 유도하여 싸이오펜 기반의 고분자에서의 3.91 cm²/Vs이라는 높은 전하 이동도를 보고하였다(그림 2b).²

주쇄사슬 뿐만 아니라 결사슬의 효과를 준 미국의 Z. Bao 교수 연구진은 가지형 결사슬과 가지형 siloxane으로 치환된 결사슬을 가지는 두 고분자의 비교를 통해 Si-O-Si bond를 포함하는 siloxane으로 치환된 결사슬이 고분자에 높은 용해도를 부여한다는 연구결과를 보고하였다. 뿐만 아니라, beta-

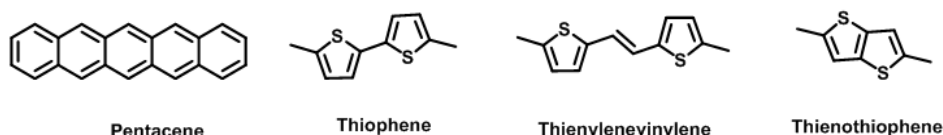


그림 1. p-형 반도체 소재에 주로 사용되는 단위체.

branched 결사슬에 비해 가짓점 위치(branching point)가 주쇄사슬로부터 떨어진 zeta-branched siloxane 결사슬은 주쇄사슬의 면간거리를 줄이고 큰 결맞음거리(coherence length)를 가지면서 향상된 전하이동 특성을 보였다(그림 2c).³

한편, 미국의 E. Reichmanis 교수의 연구진은 D-A-D-A' 형태의 diketopyrrolopyrrole(DPP), benzothiadiazole(BT), terthiophene 기반의 고분자에 선형(linear)결사슬, 가지형(branched)결사슬, 가짓점 위치(branching point)가 조절된 결사슬을 도입한 세가지 고분자를 합성하여 분석하였다. 그 결과 가짓점 위치가 조절된 결사슬이 치환된 고분자는 용해도가 향상하여 고분자에 선형 결사슬, 가지형 결사슬이 도입된 고분자들에 비해 2배이상의 높은 분자량을 보였으며, 우수한 필름을 형성하였다. 또한 선형 결사슬의 장점인 향상된 π - π interchain stacking과 가지형 결사슬의 장점인 높은 용해도를 함께 가지는 특성을 보이면서 전하이동도에 유리한 결정성을 갖는 모폴로지를 형성하며, 더 높은 분자량을 가지는 고분자를 반도체로 이용하였을 때 최대 $2.95 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하이동도를 보이는 p형 트랜지스터를 구현하였다(그림 2d).⁴

국내의 김윤희, 권순기, 정대성 교수 공동연구진은 가지형 결사슬에 주쇄사슬에서 가짓점 위치가 멀어지는 가짓점 제어를 통해 주쇄사슬과 결사슬의 입체장애를 줄임으로써 향상된 결정도를 갖는 고분자 poly-[2,5-bis(2-decyltetradecyl)

pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-(2H,5H)-dione-(E)-(1,2-bis(5-(thiophen-2-yl)selenophen-2-yl)ethene)] (P-29)를 합성하였다. 2D-XRD 분석을 통해 가짓점이 더 가까운 P-24에 비해 alkyl spacer가 있어 가짓점이 멀리있는 P-29가 out-of plane에서 (400)까지의 고차원의 배열이 나타나는 것을 관찰하였으며, in-plane에서도 트랜지스터 채널에 유리한 edge-on 구조임이 확인하였다. 그 결과 최고 정공이동도 $12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 나타내는 p-형 트랜지스터를 구현하였다(그림 2e).⁵

본 연구팀은 fluorocarbon간의 이차결합에 의하여 강한 자기조립(self-assembly)을 유도하기 위하여 semi-fluorinated 결사슬을 도입한 고분자, semi-fluorinated alkyl-polyquaterthiophene (SFA-PQT)를 합성하고 이를 트랜지스터에 응용하였다. SFA-PQT는 자기조립 현상에 의하여 전하 이동에 유리한 fibril 형태의 모폴로지를 형성하여 그 결과 열처리 공정 없이도 $0.36 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하이동도를 나타내었다. 또한 semi-fluorinated 결사슬과 유기용매간의 반발력으로 인해 초래되는 유기용매에 대한 선택적 불용 특성을 이용하여 후처리 혹은 첨가물을 필요로 하지 않는 이중 적층 구조의 소자를 구현하였다(그림 2f).⁶

양창덕 교수 및 노용영 교수 공동연구팀은 naphthalene을 spacer로 포함하는 thiophene indigo 계열의 고분자물질(PTIIG-Np)을 반도체로 개발하고 고유전율 절연체를 도입

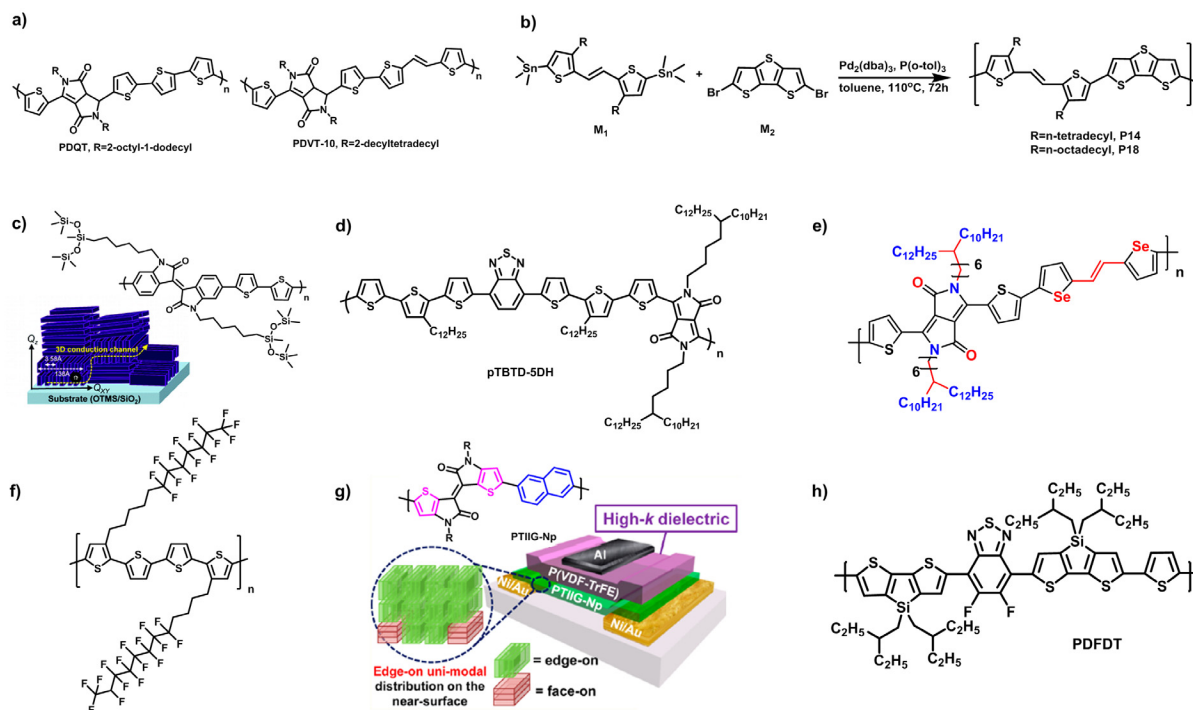


그림 2. (a) PDQT와 PDVT-10의 화학구조, (b) P14와 P18의 구조와 합성 과정,² (c) Siloxane으로 치환된 결사슬을 가지는 P12T-Si의 화학 구조 및 전하이동 특성 모식도,³ (d) 가짓점 위치가 조절된 결사슬이 도입된 고분자의 화학 구조, (e) P-29-DPPDTSE의 화학 구조,⁵ (f) semi-fluorinated alkyl-polyquaterthiophene (SFA-PQT)의 화학구조, (g) PTIIG-Np의 화학적 구조 및 소자 내 분자배열의 모식도,⁷ (h) PDFDT의 화학적 구조. Reproduced with permission of *Chem. Mater* Copyright (2014), American Chemical Society, Reproduced permission of *J. Am. Chem. Soc.* Copyright (2011), (2013), (2014) American Chemical Society.

을 통해 소자구조를 최적함으로써 $14.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하 이동도를 보이는 트랜지스터를 개발했다. 특히 강유전체인 PVDF-TrFE 고분자를 용융온도에서 열처리하여 강유전성을 특별히 약화하면서 고유전율은 그대로 유지시킨 절연체로 적용하여 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 정도를 보이던 기존의 유기반도체 전하이동도를 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상으로 향상시켰다(그림 2g).⁷

또한 노용영 교수와 김봉수 교수 공동연구팀은 dithienosilole과 difluorobenzothiadiazole을 이용해 평평한 화학구조를 갖는 고유연성 반도체 소재를 개발했다. 또 높은 유전율을 갖는 PVDF-TrEE-CTFE 고분자 절연체를 소자에 적용시켜 유기트랜지스터의 전하 이동도를 $9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상으로 개선시켰다(그림 2h).⁸

2.2 n-형 반도체 소재의 개발

유기 반도체에서 n-형의 유기물 반도체는 p-형에 비해서 낮은 성능과 안정성을 나타내어왔다. 이는 전극으로 사용되는 금속들의 일함수와 유기 반도체의 에너지 준위를 보았을 때 정공의 주입이 전자보다 유리하기 때문이며, 따라서 대부분의 경우 전자의 이동도가 상대적으로 낮은 결과를 보였다. 그러나 최근에 그림 3과 같이 benzothiadiazole(BT), isoindigo(IID), diketopyrrolopyrrole(DPP), naphthalene diimide(NDI) 등의 전자받개(electron acceptor) 단위체의 개발 및 fluorine(-F), cyano(-CN)와 같은 전자주개 관능기 작용기를 도입하여 n-형 반도체의 성능이 크게 향상되어왔다.

국내의 조원호 교수 연구진에서는 Penylene에 도입되는 F기를 증가시키면서 LUMO 레벨의 감소를 확인하였고, 이에 따라 n-형 반도체의 특성이 더 강하게 나타나는 것을 확인하였으며, $2.36 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하 이동도를 확인할 수 있었다(그림 4a).⁹

또한 중국의 Peking University와 Xinjiang University의 공동 연구진에서는 n-형 반도체 소재를 위해 사용되는 강한 electron-deficient building blocks인 poly(p-phenylene vinylene)에 불소(F)를 도입하여 그 위치에 따라 서로 다른 모폴로지와 성능을 가지는 것을 확인하였으며, 공기 중에서도 안정한 n-형 트랜지스터를 구현하여 최고 $1.70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하 이동도를 기록 하였다(그림 4b).¹⁰

조길원 교수 연구진에서는 n-형 특성을 나타내는 naphthalene diimide(NDI)에 semi-fluorinated 결사슬을 도입하여 bithiophene이나 thienylenevinylene과 공중합체를 합성하였다. 불소가 도입된 고분자 결가지가 fluorinated 결사슬 간 인력으로 인

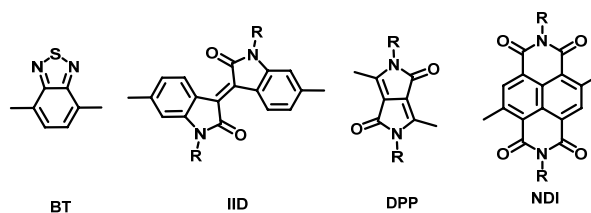


그림 3. n-형 반도체 소재에 주로 사용되는 단위체.

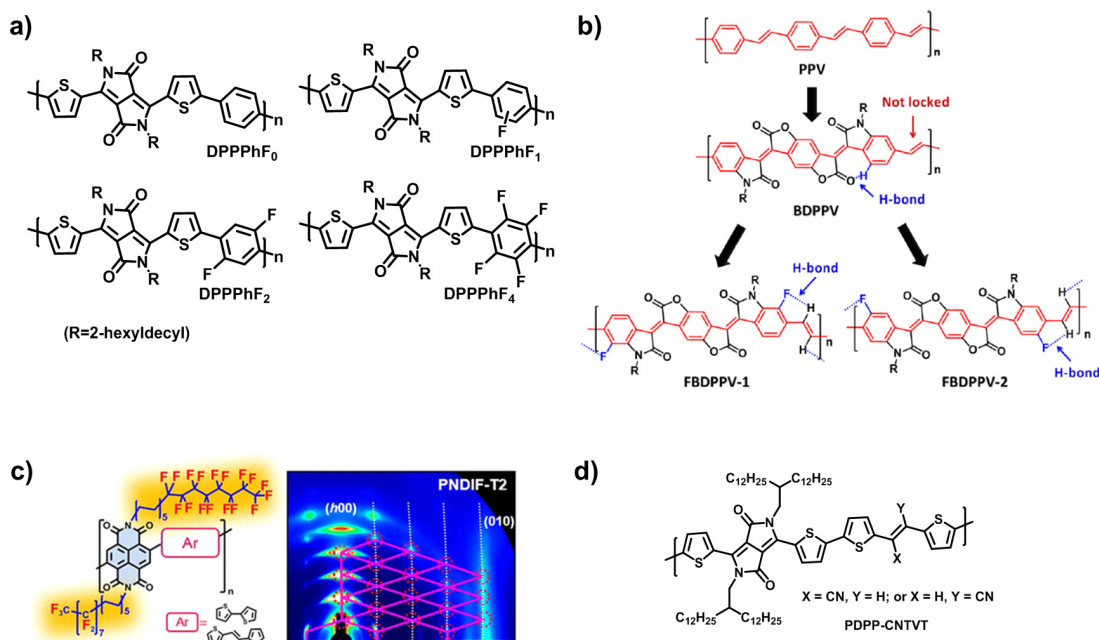


그림 4. (a) DPPPhF1~4의 화학구조, (b) 구조적으로 맞춰진(conformation locked) PPV 계열의 공액 고분자(FBDPPV-1과 FBDPPV-2)의 구조,¹⁰ (c) semi-fluorinated 결사슬이 도입된 고분자 (PNDIF-T2와 PNDIF-TV)의 구조와 강한 자기조립으로 형성된 마이크로 구조를 나타낸 2D GIXD,¹¹ (d) PDPP-CNTVT의 화학적 구조. Reproduced with permission of *J. Am. Chem. Soc.* Copyright (2014), (2016) American Chemical Society.

해 스스로 결정을 이루면 강한 자기조립에 의해 향상된 마이크로구조 구조를 형성하였다. 개발한 신규 고분자는 기존 재료에 비해 높은 열 환경 안정성을 가졌으며 최고 $6.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 전하 이동도를 보이는 n형 트랜지스터의 특성을 보고 하였다(그림 4c).¹¹

권순기 교수, 노용영 교수, 그리고 김윤희 교수의 공동연구팀은 유연 디스플레이(flexible display) 구현을 위한 핵심 소재인 높은 전하이동도와 안정성을 가진 n-형 유기화합물(플라스틱) 반도체를 개발하였다. 연구진은 최근 유기박막 트랜지스터나 태양전지 등 많이 사용되고 있는 재료 중 하나인 DPP에 nitrile치환체를 추가해 n-형 특성을 높인 플라스틱 물질을 개발하고 이를 이용해 $7.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 매우 높은 전하이동도와 안정성을 가진 n-형 유기 화합물 반도체를 개발하였다(그림 4d).¹²

2.3 양극성(Ambipolar) 반도체 소재의 개발

본 연구진에서는 conjugation으로 인한 낮은 밴드갭을 유도하고, 이를 통해 p-형과 n-형의 특성이 한 물질에서 나타나는 양극성 반도체 소재 개발을 위하여 새로운 퀴노이드(quinoid) 구조를 이루는 단분자 유기 반도체 소재를 개발하고, 유기 트랜지스터에 적용하여 양극성 소자를 구현하였다. Thiophene 기반의 quinoidal bithiophene(QBT)와 selenophene 기반의 QBS(quinoidal biselenophene)의 두 종류의 물질을 2단계의 쉽고 간단한 단계에 걸쳐 합성하였다. 퀴노이드(quinoid)구조

는 방향족 분자들이 이중결합으로 연결되어 있는 구조이며, conjugation이 상당히 잘 이어져 있다는 특징을 가지고 있다. 이에 따라 단분자임에도 불구하고 작은 밴드 갭을 가지며, 산화와 환원 두 가지의 특성을 보이는 양극성 산화환원 특성을 보인다. 두 물질 모두 퀴노이드의 성질에 따라 1.5 eV 정도의 작은 밴드 갭을 보였으며, 이때 highest occupied molecular orbital(HOMO)와 the lowest unoccupied molecular orbital(LUMO) 에너지 준위는 각각 5.3 eV, 3.7 eV 정도를 갖는 것을 확인 하였다. 또한, 분자 시뮬레이션을 이용하여 각분자의 HOMO와 LUMO 상태일 때의 전자 분포도를 확인 한 결과 HOMO 뿐만 아니라 LUMO에서의 전자 궤도(orbital)가 분자 전체에 걸쳐 상당히 고르게 분포 되어있음을 확인 하였다(그림 5a).¹³

영국의 Henning Sirringhaus 교수와 국내의 이진규 교수 공동 연구진에서는 선형 결사슬과 가지형 결사슬을 함께 주쇄 사슬에 도입하는 분자설계를 통해 결사슬의 세밀한 조절만으로 같은 주쇄사슬 구조에서 정공 및 전자 이동도를 모두 10배에서 100배까지 증가시켰다. 이 결과는 DPP 기반의 TOP-gate 구조에서 가장 높은 전하이동도(정공 $2.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 전자 $1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)를 보이는 양극성 소자를 구현한 결과로 보고되었다(그림 5b).¹⁴

오준학 교수와 양창덕 교수 공동연구팀은 DPP와 셀레노펜 기반의 D-A 형태의 공액 고분자에 alkyl spacer를 가지는 siloxane 하이브리드 체인을 도입하였다. DPP에 도입된 siloxane-

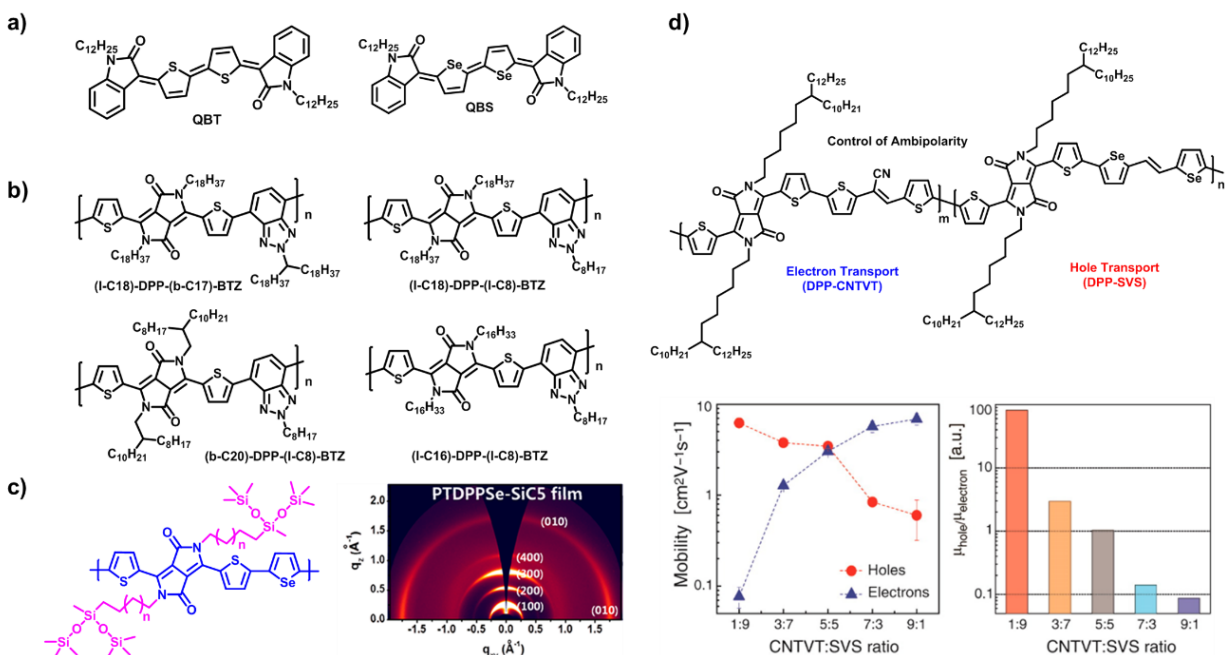


그림 5. (a) Quinoidal bithiophene (QBT)와 quinoidal biselenophene (QBS)의 화학구조,¹³ (b) DPP와 benzotriazole의 공액고분자에 서로 다른 결사슬을 도입한 고분자의 화학구조,¹⁴ (c) siloxane-terminated 결사슬을 조절한 화학구조와 PTDPSe-SiC5의 분자간 쌓임,¹⁵ (d) CNTVT:SVS의 화학적 구조 및 구성비에 따른 트랜지스터 성능의 비교 그래프.¹⁶ Reproduced with permission of *J. Am. Chem. Soc.*, Copyright (2013) American Chemical Society. Reproduced with permission of *Chem. Mater.*, Copyright (2016) American Chemical Society.

terminated 결사슬의 alkyl spacer의 길이를 조절하여 주쇄 사슬간의 거리, intermolecular interaction 및 전하 이동도를 최적화 하였다. 그 결과 alkyl spacer의 길이가 길어짐에 따라 결정성과 용해도가 증가하였으며, 트랜지스터 소자에서 정공과 전자 모두에 유리한 양극성 특성을 구현하여, 정공 $2.92 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 전자 $1.13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 이동도를 얻었으며, 다음 파트에서 설명할 분자 정렬의 유도를 위한 solution shearing 필름형성 방법을 통하여 정공 $8.84 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 전자 $4.34 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 향상된 전하이동도를 확인하였다(그림 5c).¹⁵

김윤희 교수, 노용영 교수와 권순기 교수 공동 연구진은 electron donor와 electron acceptor building 블록의 고분자중합 비율을 정밀하게 조절함으로써 양극성 특성을 보이는 트랜지스터를 개발하였다. 전하이동 단위체는 poly[25-bis(2-octyldodecyl) pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-(E)-[2,2-bithiophen]-5-yl)-3-(thiophen-2-yl)acrylonitrile](DPPCNTVT)이 도입되었으며, 정공이동 단위체로서 DPP-selenophene-vinylene-selenophene(DPP-SVS)이 도입되었다. DPPCNTVT: DPP-SVS 비율을 1:9에서 9:1까지 조절함으로써 각각 p형 또는 n형이 우세한 특성을 나타냈으며, 5.5 일 때 전하 및 정공 이동도 모두 $3.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 매우 균형있는 양극성 트랜지스터의 특성을 보였다(그림 5d).¹⁶

2.4 고성능 유기 트랜지스터 및 유기 전자회로 구현전략

고성능의 유기 트랜지스터 및 이를 기반으로 하는 고성능 인쇄전자회로의 구현을 위해서는 앞서 살펴 보았던 높은 전하이동도를 가지는 다양한 물질의 개발이 필수적이다. 이와 더불어, 소스(source)와 드레인(drain) 사이의 채널길이(channel length)축소 및 원활한 전하 주입을 위한 접촉 저항(contact resistance)감소, 고집적화된 회로에서 발생할 수 있는 기생전기용량(parasitic capacitance)감소와 저전압구동(low voltage operation)을 위한 높은 유전율(high capacitance) 절연층 개발과 같은 연구들이 동반되어야 한다.

짧은 채널 길이(short channel length)는 인쇄전자회로가 높은 속도로 작동하기 위하여 충족 시켜야 하는 필수 요건이라 할 수 있다. 하지만 아직까지 여러 연구에서 주로 수 십 마이크로 단위의 채널이 사용되고 있는 실정이기 때문에, 수 마이크로 혹은 서브마이크론(submicron) 수준의 채널형성을 위한 방법이 연구되어야 한다. 나노임프린트(nano-imprint)를 이용한 방법¹⁷이나 잉크젯 프린팅(inkjet printing)을 활용한 자기 정렬 프린팅(self-aligned printing)방법¹⁸ 등이 개발되어 짧은 채널의 유기 트랜지스터 구현에 적용되고 있다. 인쇄전자회로의 성능향상을 위해 짧은 채널을 적용할 경우, 소자 내에 존재하는 전체 저항에서 채널 저항(channel resistance)의 비중이 상대적으로 감소하기 때문에 유기 트랜지스터에서 나타나는 접촉 저항은 전하이동을 저하시키는 주요한 원

인으로 작용하게 된다. 이를 해결하기 위하여, 다양한 금속 전극을 사용하여 에너지 준위(energy level)의 불일치를 최소화 시키는 연구,¹⁹ 자기조합 단층박막(self-assembled monolayers)의 적용²⁰이나 전하 주입층(charge injection layers)의 삽입,²¹ 전도성 고분자나 탄소기반의 전극을 사용²²하여 접촉저항을 줄이고자 하는 다양한 연구들이 활발히 진행되고 있다.

이와 더불어 유기 트랜지스터 절연층(dielectric layer)의 선택과 공정에 대한 연구도 매우 중요하게 논의되어야 한다. 반도체층과 절연체층의 경계면(interface)에서 전하 이동이 이루어지는 채널이 형성되기 때문에 층간 접촉이 전하이동에 지대한 영향을 미치게 된다. 또한 아직까지 많은 유기전자 소자에 대한 연구들이 상대적으로 높은 전압에서 이루어지기 때문에, 절연체층의 효과적인 조절을 통하여 저전압에서 구동이 가능한 RFID tag와 같은 인쇄전자회로의 구현이 이루어져야 한다. 다양한 접근을 통해 관련 연구들이 진행되어 오고 있는데, 높은 유전율을 가지는 고분자를 절연체층으로 적용²³하거나, 이를 다른 고분자와 혼합하여 그에 따른 소자의 전기적 특성변화를 살펴보고 저전압 소자를 구현하는 연구²⁴들이 보고되고 있다. 또한 유무기 하이브리드 절연체층,²⁵ 가교결합(cross-linked)을 이용한 얇은 절연체층,²⁶ 자기조합 단층박막(self-assembled monolayers)을 절연체로 활용²⁷하거나 자기조합 나노절연체(self-assembled nano-dielectrics)²⁸ 적용 등의 다양한 절연체 연구를 통하여 유전율을 증가시키고 이에 따른 저전압 구동이 가능한 소자를 구현하는 연구들이 활발히 이루어지고 있다.

2.5 분자 배열에 따른 고분자의 이방성(Anisotropy)과 전기적 특성 간의 관계

앞서 논했던 바와 같이, 최근 높은 전하 이동도를 보이는 유기 반도체들이 합성되고 지속적으로 발전함에 따라, 여러 방법을 통해 공액 고분자의 긴 범위의 배열(long-range order)을 유도하여 유기 박막 트랜지스터의 성능을 극대화시키고자 하는 연구들에 대한 관심이 높아지고 있다. 고분자 반도체의 경우, 주로 고분자의 주쇄사슬을 따라 빠른 전하이동이 이루어지기 때문에, 트랜지스터의 전극 사이에 고분자 주쇄사슬의 배열을 효과적으로 유도하게 된다면, 결과적으로 반도체층 박막에 이방성을 부여함에 따라 전하이동도가 크게 변화할 수 있음을 예상할 수 있다. 액정형 공액 고분자와 분자 배열층을 이용하여 분자 배열을 유도하는 초기 연구²⁹를 시작으로, 고분자의 이방성에 따른 변화를 알아 보고자 하는 연구들이 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 이러한 분자간의 배열이 유도된 박막을 형성하기 위해서는 일련의 전단력(shear force)이 분자에 가해져야 하는데, 최근 일반적인 박막 형성법으로 사용되는 스핀코팅(spin coating)에서 시료를 중앙이 아닌 중심에서 치우친 한쪽에 두고 박막을 형성하

는 오프센터 스핀코팅법(off-center spin coating)을 통해 공정에서 발생하는 원심력을 활용하여 분자의 배열을 유도하는 연구가 보고되었다.³⁰

본 연구진에서는 다양한 종류의 공액 고분자 반도체와, 오프센터 스핀코팅법을 활용하여 고분자의 배열을 유도하고 이방성 박막을 형성하고자 하였으며, 이와 더불어 고분자가 배열된 박막 형성에 있어서 중요한 원인을 규명하고자 하였다. 그 결과 공액 고분자의 일정한 배열과 이방성을 가지는 박막 형성은 용액 상태의 preaggregation 정도와 강력한 연관성이 있음을 알아내었고, 이에 따라 이방성을 가지는 박막 형성 정도가 달라지며 전하 이동도를 비롯한 전기적 특성이 달라짐을 알 수 있었다(그림 6a).³¹

중국의 Yanchun Han 교수의 연구진에서는 3,6-bis(thiophen-2-yl)-N,N'-bis(2-octyl-1-dodecyl)-1,4-dioxopyrrolo[3,4-c]pyrrole and thieno-[3,2-b]thiophene(PDBT-TT)와 polystyrene(PS)가 혼합된 상태에서 오프센터 스핀코팅법을 통해 고분자의 배열을 유도하는 연구가 또한 진행되었다. PDBT-TT와 PS가 혼합된 상태에서 오프센터 스핀코팅(off-center spin coating)으로 박막을 형성하였을 때, 얹혀 있던 PDBT-TT가 풀어지면서 힘을 받게 되고 이와 동시에 PS와의 상분리가 일어나면서 일정하게 배열된 이방성의 PDBT-TT 박막을 얻을 수 있었다. PS의 첨가로 인하여 용액의 점도와

유사가소성(pseudoplasticity)이 증가하여 고분자의 배열에 좀 더 유리하게 작용하였음이 밝혀졌다(그림 6b).³²

다른 대표적인 분자 배열 유도 방법으로, 유기 반도체 용액에 전단력(shear force)을 가함으로써 기계적으로 분자의 배열을 유도하여 반도체 박막을 형성하는 공정³³과 관련된 연구들이 보고 되었다. 더 나아가서 국내의 최동훈 교수 연구진은 polydimethylsiloxane (PDMS)로 제작한 직사각형 형태의 마이크로 홈(micro grooves) 형판을 이용하여 용액과의 접촉 면적을 증가시키면서 특정한 방향으로 고분자 사슬의 배열 유도 및 트랜지스터의 활성 채널로 적용 할 수 있는 마이크로 프리즘을 형성하였다.³⁴ Dithienyldiketo-pyrrolopyrrole (TDPP)와 di(thienothienyl)ethylene (DTTE)로 이루어진 D-A 형태의 신규 공액 고분자인 PTDP-DTTE에 이 방법을 적용시켜 트랜지스터를 제작한 결과, 일반적인 스핀코팅(spin coating)으로 제작한 박막보다는 물론이며, 용액에 전단력을 가하는 기존의 배열 방법으로 제작한 박막을 기반으로 하는 소자보다도 높은 전하 이동도를 나타내는 유기 트랜지스터를 제작하였다(그림 7a).

이 외에도, 영국의 Henning Sirringhaus 교수의 연구진은 perfluoropolyether(PFPE)를 이용하여 잘 휘어지는 판(flexible lamella)를 제작하여 poly[[2,5-bis(2-octadecyl)-2,3,5,6-tetrahydro-3,6-diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-diyl]-alt-

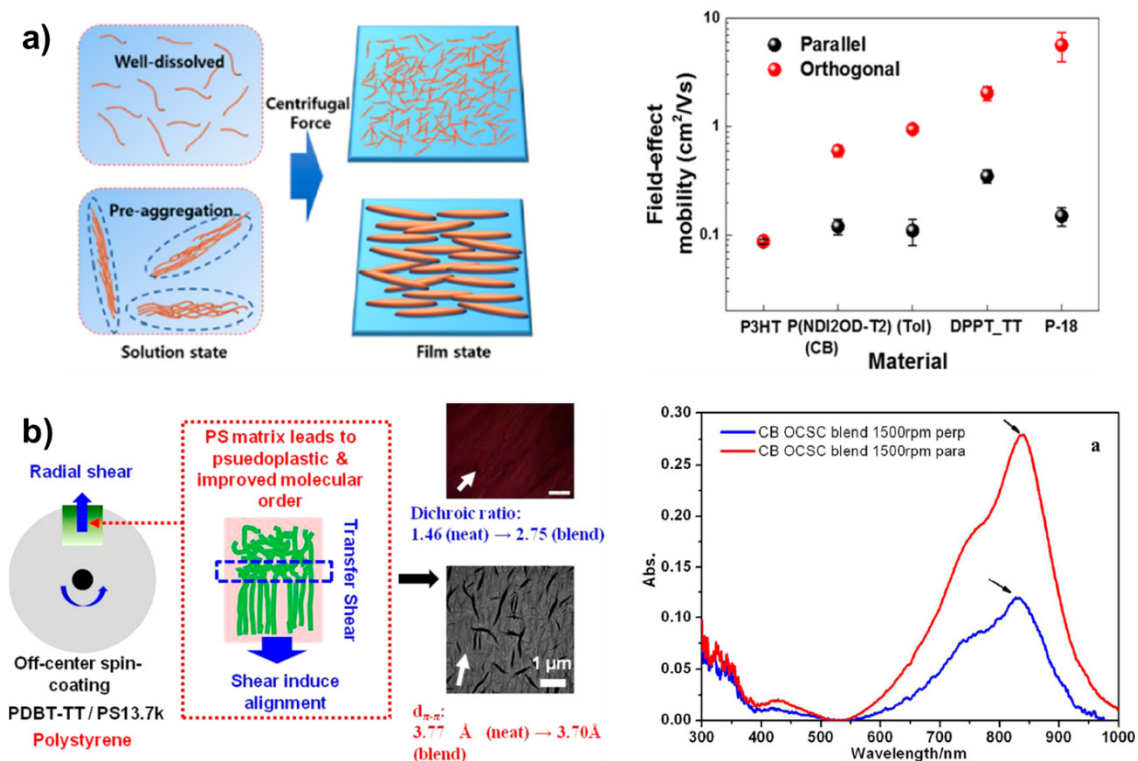


그림 6. 오프센터 스핀코팅법을 활용하여 (a) 배열된 고분자 박막을 형성하고 주된 원인을 규명한 결과³¹와 (b) 공액 고분자와 PS 혼합을 통해 배열된 이방성 고분자 박막 형성.³² Reproduced with permission of *Chem. Mater.*, Copyright (2015) American Chemical Society. Reproduced with permission of *Langmuir*, Copyright (2015) American Chemical Society.

2-octylnonyl)-2,1,3-benzotriazole] (DPP-BTz) 용액에 일정한 힘을 가해주고, 이를 통해 힘이 가해진 방향으로 DPP-BTz가 배열되어 이방성을 지니는 박막을 형성하였다.³⁵ 이와 같이 구조적으로 이방성을 가지는 DPP-BTz 박막은 그대로 유기 반도체 층의 전하 이동에 영향을 주었고, 그 결과 기존의 스피닝(spin coating)으로 제작한 소자보다 높은 전하 이동도를 나타내는 트랜지스터를 제작할 수 있었다(그림 7b).

또한 이탈리아의 Istituto Italiano di Tecnologia (IIT)의 연구진에서는 대표적인 n형 공액 고분자인 poly[[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)] (P(NDI2OD-T2))에 적절한 용매를 선택하고, 인쇄공정을 이용하여 submonolayer 수준의 배열된 이방성의 P(NDI2OD-T2)의 박막을 형성하였다.³⁶ 바코팅(bar coating)을 이용한 박막 형성에서 흐르는 용액의 방향성을 조절하며 박막을 형성하는 기술을 통해, 고르게 잘 배열된 이방성 박막의 형태와 표면을 얻을 수 있었고, 그 결과 인쇄공정과 고분자의 배열 방향에 따라 높은 전하 이동도를 가질 뿐만 아니라 대면적 형태로 제작한 경우에도 높은 균일성을 나타내었다. 추가 공정 단계 없이 적절한 용매 선택과 인쇄공정 자체만으로 고분자의 배열을 유도하였기 때문에, 이와 같은 분자배열을 통한 박막 형성 및 성능 향상을 roll-to-roll(R2R) 단계에서도 적용할 수 있는 가능성을 기대할 수 있다(그림 7c).

3. 결론

차세대 디스플레이 및 웨어러블 디바이스 등의 미래 전자 소자에 적용하기 위한 고성능 유기 트랜지스터의 개발은 앞서 살펴 보았듯이 국내외 여러 연구진의 소재적 접근 그리고 소자적 접근의 통합적이고 서로 상호 보완적인 기술 개발들이 이루어져 온 결과 비정질 실리콘을 넘어 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 전하이동도를 나타내는 연구들도 보고되고 있다. 앞으로도 이와 같은 지속적인 소재 및 소자의 동시발전을 통해 미래 신산업의 핵심기술로 자리를 잡을 것으로 기대된다. 이를 위하여 끊임없는 유기 전자 소자 분야 연구를 통해서 신규 반도체 소재의 개발과 이를 효과적으로 제어할 수 있는 박막 형성 기술의 개발을 통한 유기 반도체의 성능 극대화 및 최적화를 이루어야 할 것이다. 동시에 현재 해결되지 않은 환경 안정성 및 구동 안정성, 고집적화, 성능의 균일성, 집적 회로로서의 수명과 낮은 구동전압 등의 문제들을 해결하는 방향으로 앞으로의 연구가 진행되어야 할 것이다. 계속된 노력을 통해 현재의 문제들을 해결하고, 유기 반도체의 대표적인 특성인 높은 유연성, 저온 및 용액 공정을 기반으로 하는 인쇄 및 R2R 공정의 가능성 등을 잘 활용하여 제작한 유기 트랜지스터가 초경량의, unbreakable, flexible, foldable, 그리고 wearable한 다양한 미래 전자 소자구현에 적극 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

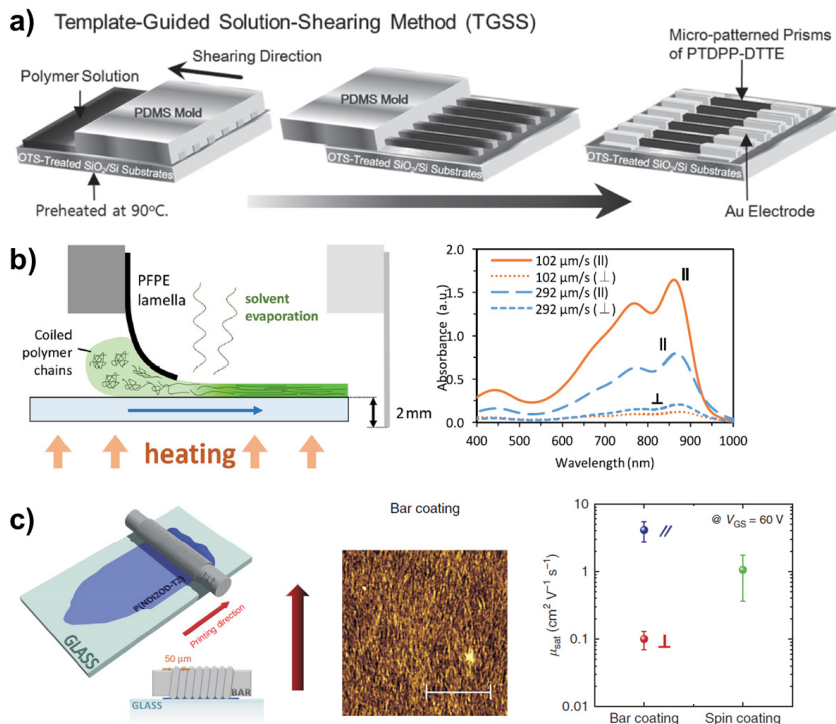


그림 7. (a) PDMS micro grooves 형판을 활용하여 전단력을 가하여 배열된 고분자로 이루어진 micro-patterned prisms를 제작,³⁴ (b) flexible lamella³⁵를 제작, 그리고 (c) 바코팅을 이용한³⁶ 고분자의 배열과 이방성 박막 형성. Reproduced with permission of *Adv. Mater.*, Copyright (2014) John Wiley & Sons, Inc. Reproduced with permission *Nat. Commun.*, Copyright (2015) Nature Publishing Group.

참고문헌

1. X. Liu, Y. Guo, Y. Ma, H. Chen, Z. Mao, H. Wang, G. Yu, and Y. Liu, *Adv. Mater.*, **26**, 3631 (2014).
2. S.-Y. Jang, I.-B. Kim, J. Kim, D. Khim, E. Jung, B. Kang, B. Lim, Y.-A. Kim, Y.-H. Jang, K. Cho, and D.-Y. Kim, *Chem. Mater.*, **26**, 6907 (2014).
3. J. Mei, D.-H. Kim, A. L. Ayzner, M. F. Toney, and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 20130 (2011).
4. B. Fu, J. Baltazar, A. R. Sankar, P. H. Chu, S. Zhang, D. M. Collard, and E. Reichmanis, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 3734 (2014).
5. I.-L. Kang, H.-J. Yun, D.-S. Chung, S.-K. Kwon, and Y.-H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 14896 (2013).
6. H.-G. Jeong, B. Lim, D. Khim, M. Han, J. Lee, J. Kim, J.-M. Yun, K. Cho, J.-W. Park, and D.-Y. Kim, *Adv. Mater.*, **25**, 6416 (2013).
7. G. Kim, S.-J. Kang, G. K. Dutta, Y.-K. Han, T. J. Shin, Y.-Y. Noh, and C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 9477 (2014).
8. B. Nketia-Yawson, H.-S. Lee, D. Seo, Y. Yoon, W.-T. Park, K. Kwak, H. J. Son, B. Kim, and Y.-Y. Noh, *Adv. Mater.*, **27**, 3045 (2015).
9. J.-H. Park, E.-H. Jung, J.-W. Jung, and W.-H. Jo, *Adv. Mater.*, **25**, 2583 (2013).
10. T. Lei, X. Xia, J.-Y. Wang, C.-J. Liu, and J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 2135 (2014).
11. B. Kang, R. Kim, S.-B. Lee, S.-K. Kwon, Y.-H. Kim, and K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 3679 (2016).
12. H.-J. Yun, S.-J. Kang, Y. Xu, S. O. Kim, Y.-H. Kim, Y.-Y. Noh, and S.-K. Kwon, *Adv. Mater.*, **26**, 7300 (2014).
13. H. Hwang, D. Khim, J.-M. Yun, E. Jung, S.-Y. Jang, Y.-H. Jang, Y.-Y. Noh, and D.-Y. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 1146 (2015).
14. M. Gruber, S.-H. Jung, S. Schott, D. Venkateshvaran, A. J. Kronemeijer, J. W. Andreasen, C. R. McNeill, W. W. H. Wong, M. Shahid, M. Heeney, J.-K. Lee, and H. Sirringhaus, *Chem. Sci.*, **6**, 6949 (2015).
15. J. Lee, A.-R. Han, H. Yu, T.-J. Shin, C. Yang, and J.-H. Oh, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9540 (2013).
16. D. Khim, Y. R. Cheon, Y. Xu, W.-T. Park, S.-K. Kwon, Y.-Y. Noh, and Y.-H. Kim, *Chem. Mater.*, **28**, 2287 (2016).
17. C. Auner, U. Palfinger, H. Gold, J. Kraxner, A. Haase, T. Haber, M. Sezen, W. Grogger, G. Jakopic, J. R. Krenn, G. Leising, and B. Stadlober, *Org. Electron.*, **11**, 552 (2010).
18. Y. Y. Noh, N. Zhao, M. Caironi, and H. Sirringhaus, *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 784 (2007).
19. K.-J. Baeg, D. Khim, D.-Y. Kim, J. B. Koo, I.-K. You, W.-S. Choi, and Y.-Y. Noh, *Thin Solid Films*, **518**, 4024 (2010).
20. D. Boudinet, M. Benwadih, Y. B. Qi, S. Altazin, J. M. Verilhac, M. Kroger, C. Serbutoviez, R. Gwoziecki, R. Coppard, G. Le Blevennec, A. Kahn, and G. Horowitz, *Org. Electron.*, **11**, 227 (2010).
21. J. Kim, D. Khim, R. Kang, S. H. Lee, K. J. Baeg, M. Kang, Y. Y. Noh, and D. Y. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 8108 (2014).
22. S. P. Pang, Y. Hernandez, X. L. Feng, and K. Mullen, *Adv. Mater.*, **23**, 2779 (2011).
23. Z. S. J. Li, and F. Yan, *Adv. Mater.*, **24**, 88 (2012).
24. D. Khim, Y. Xu, K.-J. Baeg, M. Kang, W.-T. Park, S.-H. Lee, I.-B. Kim, J. Kim, D.-Y. Kim, C. Liu and Y.-Y. Noh, *Adv. Mater.*, **28**, 518 (2016).
25. Y.-G. Ha, S. Jeong, J. Wu, M.-G. Kim, V. P. Dravid, A. Facchetti, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17426 (2010).
26. C. Kim, Z. Wang, H.-J. Choi, Y.-G. Ha, A. Facchetti, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6867 (2008).
27. H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, and M. Halik, *Nature*, **445**, 745 (2007).
28. M.-H. Yoon, A. Facchetti, and T. J. Marks, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **102**, 4678 (2005).
29. 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).
30. Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, and Z. Bao, *Nat. Commun.*, **5**, 3005 (2014).
31. N.-K. Kim, S.-Y. Jang, G. Pace, M. Caironi, W.-T. Park, D. Khim, J. Kim, D.-Y. Kim, and Y.-Y. Noh, *Chem. Mater.*, **27**, 8345 (2015).
32. H. Wang, L. Chen, R. Xing, J. Liu, and Y. Han, *Langmuir*, **31**, 469 (2015).
33. Y. Diao, B. C. Tee, G. Giri, J. Xu, D. H. Kim, H. A. Becerril, R. M. Stoltenberg, T. H. Lee, G. Xue, S. C. Mannsfeld, and Z. Bao, *Nat. Mater.*, **12**, 665 (2013).
34. J. Shin, T. R. Hong, T. W. Lee, A. Kim, Y. H. Kim, M. J. Cho, and D. H. Choi, *Adv. Mater.*, **26**, 6031 (2014).
35. S. Schott, E. Gann, L. Thomsen, S. H. Jung, J. K. Lee, C. R. McNeill, and H. Sirringhaus, *Adv. Mat.*, **27**, 7356 (2015).
36. S. G. Bucella, A. Luzio, E. Gann, L. Thomsen, C. R. McNeill, G. Pace, A. Perinot, Z. Chen, A. Facchetti, and M. Caironi, *Nat. Commun.*, **6**, 8394 (2015).