

미세 구조물을 이용한 고분자 반도체 배향

Orientation of Polymer Semiconductors Using Fine Structures

박소희 · 유다현 · 이병훈 | So Hee Park · Da Hyeon Yoo · Byoung Hoon Lee

Division of Chemical Engineering and Materials Science, Ewha Womans University,
52 Ewhayeodae-gil, Seodaemun-gu, Seoul 03760, Korea
E-mail: leebhoon@ewha.ac.kr

1. 서론

고분자 반도체는 우수한 기계적 유연성, 광학적/전기적 특성 조절 용이성 및 간단한 소자 제작 공정으로 인해 차세대 유연 전자소자의 핵심 소재로서 큰 관심을 받고 있다.^{1,4} 하지만 무기물 대비 상대적으로 낮은 전하이동도는 고분자 전자공학의 발전에 있어 큰 걸림돌이 되고 있으며, 이를 극복하기 위해서는 분자 및 결정 구조의 획기적인 개선이 필요하다. 고분자 사슬을 통한 준일차원적 전하 흐름(quasi-one-dimensional charge transport)으로 인해 고분자 박막 내에서의 전하 이동은 고분자 사슬의 결정도 및 분자 배열 상태에 큰 영향을 받게 되며, 고분자 반도체의 낮은 전하이동도는 일반적인 박막 제작 공정을 통해 형성되는 고분자 반도체의 무질서한 형태(disorder)에 기인한다.^{1,5,6} 좀 더 자세하게는, 고분자 사슬의 불규칙한 배열로 인해 발생하는 고분자 사슬의 접힘, 뒤틀림 및 끊어짐에 의한 구조적인 결함에 의해 전하의 국소화(electronic localization)가 유도되고, 이는 곧 광학적/전기적 특성 저하로 이어진다. 따라서 고분자 사슬의 무질서도를 낮추고 전하이동도를 향상시키기 위한 방안으로 고분자 사슬을 원하는 구조 및 방향으로 배향하는 여러 연구들이 진행되고 있으며, 최근 나노 및 마이크로 크기의 미세 구조물을 이용하여 고분자 사슬을 배향하고자 하는 연구에 있어 흥미로운 결과들이 보고되고 있다. 이에 본 기고를 통해 미세 구조물을 활용하여 고분자 반도체의 배향을 유도하고 배향된 고분자 반도체의 광학적/전기적 특성 변화를 연구한 결과들에 대하여 소개하고자 하며, 나아가 배향된 고분자 반도체의 전자소자로의 응용 가능성에 대해서도 함께 살펴보하고자 한다.

Author



박소희

2019 이화여자대학교
화학신소재공학전공 (학사)
2019-현재 이화여자대학교
화학신소재공학전공 (석사과정)



유다현

2019 이화여자대학교
화학신소재공학전공 (학사)
2019-현재 이화여자대학교
화학신소재공학전공 (석사과정)



이병훈

2006 충북대학교 화학공학과 (학사)
2007 LG화학 연구원
2009 광주과학기술원 신소재공학부 (석사)
2013 광주과학기술원 신소재공학부 (박사)
2016 University of California Santa Barbara
(Post-Doc.)
2017-현재 이화여자대학교 화학신소재공학전공 조교수

2. 본론

서론에서 언급된 바와 같이 고분자 반도체의 박막 내 구조를 제어하거나 배향을 통해 소재의 성능을 향상시키기 위한 다양한 시도들이 이어져오고 있다. 그 중 본 기고에서는 미세 구조물을 활용하여 고분자 반도체를 배향하고 이를 통해 유기 전자소재의 광학적/전기적 특성을 향상시키고자 했던 연구 결과들에 중점을 두어 설명하고자 하며, 공정 및 재료에 따라 세부 주제를 크게 1) 마이크로 구조물 기반 인쇄 공정, 2) 제한된 크기의 미세 포어, 3) 이온성 액체 템플릿, 그리고 4) 나노 구조물을 갖는 표면을 활용한 고분자 반도체 배향 기술로 나누어 소개하고자 한다.

2.1 마이크로 구조물 기반 인쇄 공정

고분자 배향을 위해 가장 많이 이용되는 방법 중 하나는 블레이드(blade) 및 바(bar) 코팅과 같이 인쇄 공정을 활용하는 것이다. 특히 최근에는 인쇄 공정에 미세 구조물을 도입하여 배향 특성을 향상시키고자 하는 연구들이 많이 진행되고 있으며, 대표적인 연구 결과들을 아래에 간략히 요약하였다.

2.1.1 마이크로-트렌치 기반 블레이드 코팅

최근 미국 Bao 교수 연구팀은 블레이드 표면에 마이크로-트렌치(micro-trench) 구조를 도입한 인쇄 공정을 통해 고분자 반도체를 원하는 방향으로 배향할 수 있음을 보고하였다.⁷

연구팀은 기존 인쇄 공정에서 흔히 사용되는 블레이드 표면에 마이크로-트렌치 구조를 도입함으로써, 블레이드 코팅 시 유도되는 유체의 흐름을 트렌치 구조에 의해 효과적으로

제어할 수 있으며 이를 통해 고분자 배향을 유도할 수 있음을 발표하였다(그림 1a-c). 본 공정에 도입된 미세 구조물은 마이크로 크기의 트렌치 구조를 가지며(그림 1c), DPPDTSE (poly-[2,5-bis(7-decylnonadecyl) pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-(2 H5 H)-dione-(E)-(1,2-bis(5-(thiophen-2-yl)selenophen-2-yl)ethene)]) 고분자 반도체와 탄성중합체인 SEBS(polystyrene-*block*-poly(ethylene-*ran*-butylene)-*block*-polystyrene) 혼합물(그림 1d)을 이용한 블레이드 공정 시 트렌치 사이에 단방향의 유동장을 형성함으로써 블레이드 이동 방향과 평행한 방향으로 고분자 사슬이 배향되도록 유도하였다(그림 1b).

이 공정을 통해 배향된 고분자 복합체 박막을 편광 광학 현미경과 원자힘 현미경을 이용하여 관찰한 결과 나노 크기의 고분자 섬유가 전단 방향으로 배향됨을 확인할 수 있으며(그림 1e-f), 또한 빔 입사 방향에 따른 그레이징 입사 광각 X선 산란 및 편광 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼 결과는 나노 섬유와 평행한 방향으로 고분자 사슬이 잘 배향되어 있음을 보여준다(그림 1g-h).

흥미로운 점은 DPPDTSE 단독으로 제작된 박막과는 달리 DPPDTSE:SEBS 혼합물로부터 배향된 고분자 박막의 경우 최대 100%까지 늘려도 전하이동도가 감소하거나 박막에 금이 가지 않는다는 점이다(그림 1i-j). 이는 부도체인 SEBS를 혼합하여 전기적 성능 저하 없이 새로운 기능(신축성)을 부여한 의미 있는 결과로서, 향후 신축성 유연 전자 소자 연구에 있어 중요한 기술로 활용되리라 기대된다.

고분자 반도체의 배향에 따른 전기적 특성 변화를 확인하기 위해 배향된 DPPDTSE:SEBS 혼합물을 이용하여 BGBC (bottom-gate/bottom-contact) 형태의 전계효과 트랜지스

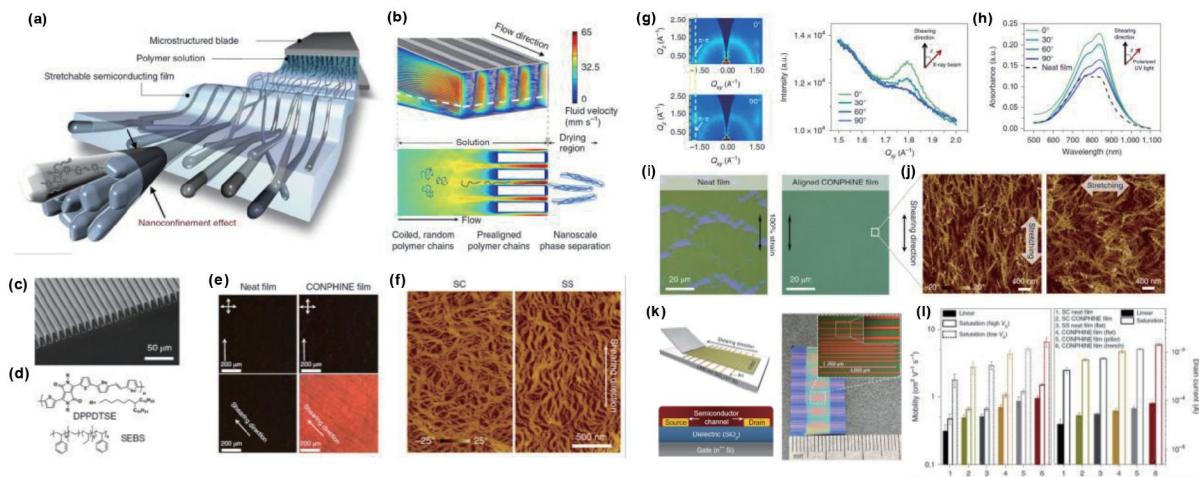


그림 1. (a) 마이크로-트렌치 기반 블레이드 공정 모식도, (b) 마이크로-트렌치 사이에 형성되는 속도장 계산 결과: (위) 3차원, (아래) 2차원, (c) 마이크로-트렌치 블레이드의 주사전자현미경 이미지, (d) DPPDTSE와 SEBS의 화학 구조, (e) 박막의 편광 광학 현미경 이미지, (f) 스핀 코팅(SC) 및 마이크로-트렌치 블레이드(SS) 이용하여 제작된 박막의 원자힘 현미경 이미지, (g) 빔 입사각에 따른 배향된 고분자 복합체 박막의 그레이징 입사 광각 X선 산란 결과, (h) 편광 입사각에 따른 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼, (i) 100% 인장된 박막의 광학 현미경 이미지, (j) 고분자 반도체 단독, (u) 고분자 복합체, (j) 인장된 고분자 복합체 박막의 원자힘 현미경 이미지, (k) 전계효과 트랜지스터 구조 모식도 및 이미지, (l) 다양한 방법으로 제작된 반도체 박막의 평균 전하이동도 및 드레인 전류값 비교.⁷

터가 제작되었다. 블레이드 공정을 통해 제작된 소자의 전하이동도는 스핀 코팅에 의해 제작된 소자 대비 약 50% 이상 향상되었으며, 특히 트렌치 구조를 갖는 블레이드가 사용된 경우 더욱 향상된 값을 보여준다(그림 1k-l).

이렇듯 미세 구조물을 통해 고분자 사슬이 효과적으로 배향됨을 확인할 수 있으며, 향후 전자 피부와 같은 고성능의 신축성 유연 소자로의 응용 가능성을 보여주었다.

2.1.2 마이크로-바 코팅

앞서 소개된 마이크로-트렌치 기반 블레이드 코팅 기술이 평평한 블레이드 표면에 인위적으로 미세 구조물을 도입한 것과 달리 기본적으로 마이크로 크기의 구조물을 포함하고 있는 바 코팅법을 활용하는 연구도 최근 활발히 진행되고 있다. 그 중 이탈리아 Caironi 교수 연구팀에 의해 보고된 결과는 마이크로 크기의 와이어를 포함하는 바를 이용하여 P(NDI2OD-T2)(poly[[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)]) 고분자를 효과적으로 배향할 수 있음을 보여준다(그림 2a).⁸ 바 코팅을 이용한 고분자 박막 제작 시 바 표면에 위치한 와이어 사이로 고분자 용액이 빠른 속도로 이동하며, 고분자 용액에 가해지는 전단 응력에 의해 코팅 진행 방향과 평행한 방향으로 고분자 사슬이 배향되는 특성을 보인다. 또한 넓은 면적에 균일하게 얇은 두께의 박막을 제작할 수 있어 향후 대면적 인쇄 공정에 적합한 특성을 지니고 있다.

그림 2b-c는 다양한 농도의 P(NDI2OD-T2) 고분자 용액을 이용하여(0.5 g/L 또는 5.0 g/L) 바 코팅된 고분자 박막의 원자힘 현미경 이미지를 보여주고 있다. 이를 통해 농도가 낮은 용액을 사용하는 경우(0.5 g/L) 단분자층 이하의 두께를 갖는(약 2 nm) 배향된 박막이 제작 가능하며, 스핀 코팅에 의해 제작된 박막 대비 상대적으로 균일한 분포를 갖고 있음을 확인할 수 있다(그림 2b). 또한 상대적으로 높은 농도

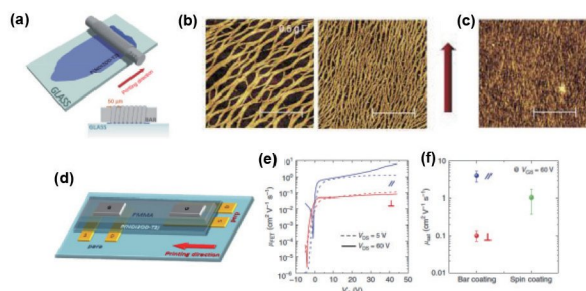


그림 2. (a) 바 코팅 모식도, (b) P(NDI2OD-T2) 용액의 농도가 0.5 g/L일 때, 스핀 코팅(왼)과 바 코팅(오)으로 제작된 고분자 박막 표면의 원자힘 현미경 이미지: 화살표는 코팅 진행 방향, (c) 5.0 g/L P(NDI2OD-T2) 용액을 이용하여 바 코팅된 고분자 박막 표면의 원자힘 현미경 이미지, (d) 바 코팅에 의해 제작된 TGBC 전계효과 트랜지스터 구조, (e) 바 코팅 방향과 각각 평행/수직인 방향에서 측정된 게이트 전압에 따른 전하이동도 변화, (f) 스핀 코팅 및 바 코팅 진행에 의해 제작된 소자의 평균 전하이동도 비교.⁸

의 용액이 사용되는 경우에도(5.0 g/L) 코팅 방향에 따라 균일하게 배열된 나노 구조를 가지게 됨을 보여준다(그림 2c).

그림 2d에서 확인할 수 있듯이, 바 코팅에 의해 제작된 TGBC(top-gate/bottom-contact) 구조의 전계효과 트랜지스터를 활용하여 P(NDI2OD-T2) 박막의 전하이동도를 비교한 결과 스핀 코팅에 의해 제작된 박막 대비 배향된 박막의 경우 약 6배 향상된 결과를 나타낸다($\mu_{max} = 6.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). 더욱 중요하게는, 고분자 사슬의 배향 방향에 대해 평행($\mu_{ave} = 4.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) 또는 수직($\mu_{ave} = 0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) 방향의 전하이동도 측정 결과를 통해 약 4.1이라는 높은 이색비가 구현됨을 보여준다(그림 2e-f). 이는 고분자 사슬을 통한 전하 이동이 사슬 간 전하 이동에 비해 효율적일 수 있음을 의미한다.

2.2 실리카 나노-포어

일차원의 나노-포어 기반 매트릭스 구조체를 이용하여 고분자 반도체 배향을 유도한 사례도 있다. 이 경우 고분자 용액은 매트릭스 구조체의 나노-포어에 의해 가워지며, 그 안에서 고분자 사슬은 특정 방향으로 배향될 수 있다.

미국 Schwartz 교수 연구팀은 육각형의 벌집 모양을 가지는 실리카 나노-포어를 이용하여 고분자 반도체를 배향하고자 하였으며(그림 3a),⁹ 이를 위해 기판과 평행한 방향으로 규칙적으로 배열된 실리카 나노-포어를 제작하였다(그림 3b). 그 후 고분자 반도체 용액을 실리카 포어 내부로 주입하였으며, 모세관 현상에 의해 나노-포어가 고분자 용액을 포획함으로써 포어 단면에 수직인 방향으로 고분자 사슬의 배향을 유도하였다(그림 3a).

실리카 나노-포어는 열수법(hydrothermal method)을 이용해 합성되었으며, MEH-PPV(poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene))가 고분자 반도체로 활용되었다(그림 3c). 좀 더 자세하게는 소수성으로 처리된 포어 내부에 MEH-PPV 용액을 주입시켜 90 °C로 가열하며 충분한 시간 동안 고분자 사슬이 배향될 수 있도록 유도하였고, 나노-포어에 고분자 반도체가 배향되었음을 확인하기 위해 편광된 빛의 입사각을 조절하면서 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 측정하였다(그림 3c). 그 결과 입사된 빛이 실리카 관과 평행한 방향일 때 수직인 방향 대비 상대적으로 높은

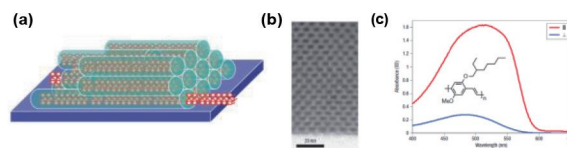


그림 3. (a) 실리카 나노-포어에 의해 배향된 고분자 반도체 사슬의 모식도, (b) 실리카 나노-포어의 기판 대비 수직 단면의 투과전자현미경 이미지, (c) 배향된 MEH-PPV의 편광판 각도에 따른 자외선-가시광선 흡수 곡선 (삽화: MEH-PPV 화학 구조).⁹

흡광도를 나타내며 약 5-6 정도의 높은 광학적 이색비를 보여준다. 이로써 고분자 사슬이 실리카 나노-포어 내에서 용액의 이동 방향에 따라 효과적으로 배향될 수 있음을 확인할 수 있다.

2.3 나노 템플릿에 고정된 이온성 액체

고분자 반도체를 배향하기 위한 고전적인 방법으로는 액상 표면에서 압축한 후 기판으로 옮기는 Langmuir-Blodgett (LB)법이 있다.¹⁰ 특히 이온성 액체를 이용한 LB 공정이 최근 많은 관심을 받아 왔으나, 고분자 배향을 위해서는 외부의 힘이 추가로 가해져야 하며 이온성 액체가 직접 배향에 관여하지 않는 수동적인 접근법이라는 점에서 한계가 있다.¹¹ 이에 대한 해결책으로 미국 Dia 교수 연구팀은 이온성 액체를 템플릿으로 활용하는 고분자 반도체 배향 공정을 소개하였다(그림 4a).¹²

연구팀은 이온성 액체인 EMIM:TFSI(1-ethyl-3-methylimidazolium: bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)의 형태가 블레이드 공정 중에 변형되는 것을 방지하기 위해 양극산화알루미늄(anodized aluminum oxide, AAO) 막을 지지체로 활용하였으며 유동적인 이온성 액체의 표면에 블레이드 코팅법을 이용하여 DPP2T-TI(poly(diketopyrrolopyrrole- ω -thiophene- ω -thieno[3,2-b]thiophene- ω -thiophene))고분자 사슬을 배향하고자 노력하였다(그림 4a, b).

유동적인 이온성 액체 표면에 고분자 반도체 사슬이 접촉할 때(즉 코팅이 진행될 때) 계면에 더 높은 농도로 분자들이 위치할 수 있게 함으로써 더욱 빠른 시간에 핵 형성(nucleation)을 유도하게 되며, 그 결과 상대적으로 빠른 블

레이드 공정 속도에 비해 핵 형성 속도가 늦어 결정도가 낮아지는 기존 공정의 문제점을 해결할 수 있음을 보고하였다. 즉 이온성 액체를 템플릿으로 활용하여 이동하는 블레이드의 속도에 준하는 고분자 결정 성장 속도를 달성함으로써 블레이드 이동 방향에 수직인 방향으로 고분자 사슬이 배향됨을 보여주었다.

이를 증명하기 위해 연구팀은 다양한 방법으로 배향 특성을 분석하였으며, 그 중 편광 자외선-가시광선 분광계, 그레이징 입사 광각 X선 산란법 및 투과전자현미경 결과들을 통해 박막의 배향 상태를 확인할 수 있다(그림 4c-f).

배향된 고분자 박막을 편광 자외선-가시광선 분광계를 통해 코팅 방향에 각각 수직 또는 평행한 방향으로 스펙트럼을 측정한 결과 이온성 액체 표면에서 제작된 고분자 박막은 코팅 방향과 수직인 경우 평행한 방향 대비 편광된 빛이 더 많이 흡수됨을 보여준다(그림 4c). 이러한 현상은 박막의 두께가 얇을 경우 더 극명하게 나타났으며, 22 nm의 두께를 갖는 박막의 경우 약 10이라는 높은 광학적 이색비가 확인된다(그림 4c, e). 이 결과는 코팅 방향과 수직인 방향으로 고분자 사슬이 배향되었음을 보여주고 있으며 또한 이온성 액체 템플릿과 인접한 영역에서 고분자 사슬의 배향이 더욱 효과적으로 유도될 수 있음을 의미한다.

이온성 액체 표면에서 제작된 고분자 박막의 배향 특성은 그레이징 입사 광각 X선 산란 실험을 통해 더욱 명확해진다. X선 입사 방향을 코팅 방향 대비 수직 또는 평행한 방향으로 각각 설정하여 측정한 결과(그림 4d, e), X선이 코팅 방향 대비 수직인 방향으로 입사되는 경우 고분자 사슬 간의 π - π stacking에 해당하는 (010) 픽이 선명하게 관측된다. 마찬가지로

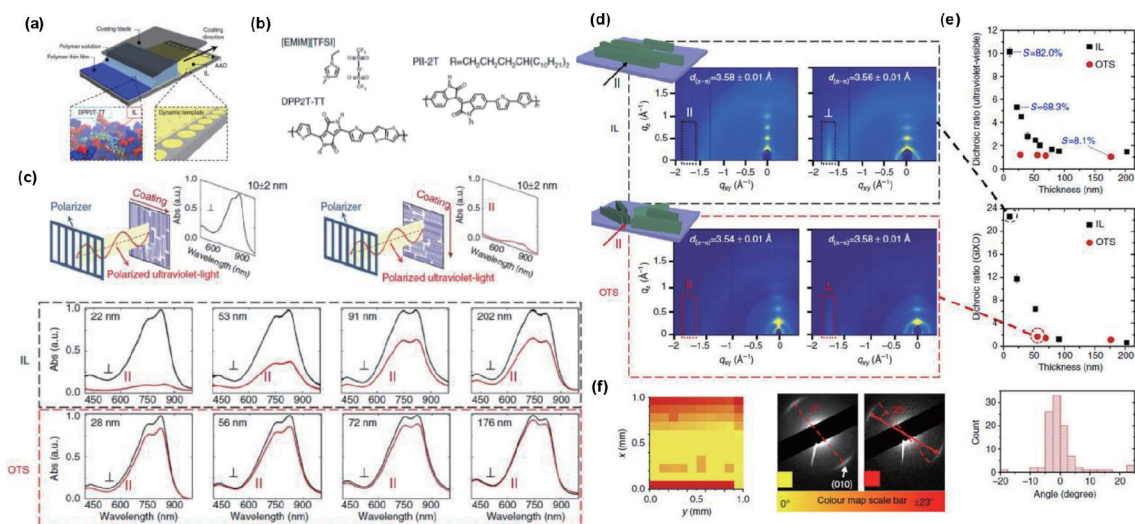


그림 4. (a) 이온성 액체 및 다공성 양극산화알루미늄 기반 고분자 반도체 배향 모식도, (b) EMIM:TFSI, DPP2T-TI, PII-2T의 화학 구조, (c) 이온성 액체 또는 OTS 위에 증착된 DPP2T-TI 박막의 편광 입사각에 따른 편광 자외선-가시광선 스펙트럼, (d) 빔 입사각에 따른 배향된 박막의 그레이징 입사 광각 X선 산란 스펙트럼 (입사 빔은 코팅 방향과 평행 또는 수직), (e) 자외선-가시광선 흡수 및 그레이징 입사 광각 X선 산란 스펙트럼 기반 고분자 반도체 박막의 두께에 따른 이색비, (f) 배향된 고분자 반도체 박막의 투과 전자현미경 회절 이미지 및 배향 각도에 따른 히스토그램.¹²

지로 방향에 따른 이색비를 계산한 결과 약 22라는 높은 값을 확인할 수 있으며, 편광 흡수 스펙트럼 결과와 같이 두께가 낮은 박막에서 상대적으로 높은 값이 보여진다.

이온성 액체 표면에서 배향된 고분자 박막의 미세적 영역에서의 배향 특성은 투과전자현미경 회절 실험을 통해 측정되었으며, 다양한 영역에서 고분자 사슬이 거의 동일한 방향으로 배향되어 있음을 확인할 수 있다(그림 4f).

2.4 나노-홈을 갖는 실리콘 산화막

앞서 소개된 바와 같이 미세 구조물을 이용하여 용액의 흐름을 제어하고 이를 통해 고분자를 배향하고자 했던 시도들과 달리, 고분자 결정화가 이루어지는 기판 표면에 직접 나노 구조물을 도입하여 고분자 배향을 유도하고자 하는 연구가 최근 들어 큰 관심을 받고 있다.

2.4.1 나노-홈 기반 고분자 반도체 배향

미국 Heeger 교수 연구팀은 실리콘 산화막 표면에 나노-홈(nano-groove) 형태의 구조물을 제작하고 홈을 따라 고분자 사슬을 배열함으로써 고분자 반도체의 광학적/전기적 특성을 조절하고자 하였다.^{13, 14}

다이아몬드 연마 필름을 이용하여 실리콘 산화막 기판을 원하는 방향으로 반복적으로 연마함으로써 표면에 약 100 - 500 nm의 폭과 3-10 nm의 깊이를 갖는 나노-홈을 제작하는데 성공하였으며, 그림 5a에서와 같이 두 개의 나노-홈을 갖는 기판을 마주 보게 하고 그 사이에 주입된 고분자 용액 내 고분자 사슬들이 충분한 시간 동안 배향될 수 있게 하였다.

샌드위치 캐스팅(sandwich casting)으로 명명되는 이 공정을 통해 제작된 PCDTPT(poly[4-(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']-dithiophen-2-yl)-alt-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine]) (그림 5b) 고분자 나노 섬유가 나노-홈과 평행한 방향으로 배향되는 것을 원자힘 현미경 이미지 분석을 통해 확인 가능하며, 100 nm 정도의 폭을 갖는 나노-홈이 사용되는 경우 PCDTPT

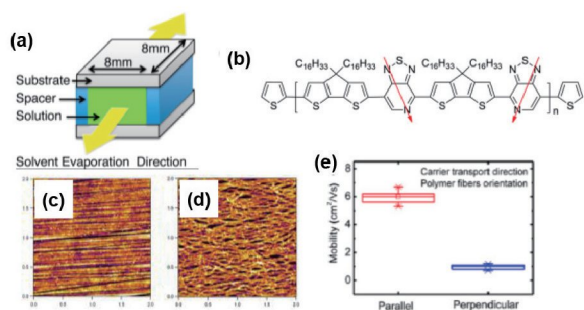


그림 5. (a) 샌드위치 캐스팅 공정 모식도, (b) PCDTPT 화학 구조, (c) 100 nm 폭의 나노-홈 실리콘 산화막 표면의 원자힘 현미경 이미지, (d) 100 nm 폭의 나노-홈 실리콘 산화막 기판 표면에 배향된 PCDTPT 박막의 원자힘 현미경 이미지, (e) 고분자 사슬의 배향 방향(나노-홈 방향)에 대한 수평 또는 수직 방향으로의 전하이동도 결과.¹³

사슬의 배향이 가장 효과적임을 보여준다(그림 5c, d).¹³

전계효과 트랜지스터 제작을 통해 측정된 배향된 PCDTPT 박막의 전하이동도는 나노-홈과 평행한 방향의 경우 $6.7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 수직인 방향 대비 6배 이상 높은 결과를 보이고 있으며(그림 5e), 이는 앞서 소개된 마이크로-바 코팅 결과와 마찬가지로 고분자 사슬을 통한 전하 이동이 고분자 사슬 간 hopping을 통한 전하 이동에 비해 효율적임을 의미한다(그림 2).

2.4.2 표면에너지 제어의 중요성

샌드위치 캐스팅 공정에서 두 기판 사이에 고분자 용액이 위치할 공간을 만들어 주기 위해 사용되는 유리 조각의 표면 특성에 관한 연구도 진행되었다. 두 기판 사이에 주입된 고분자 용액은 모세관 현상에 의해 양쪽에 위치한 유리 방향으로 이동하게 되는데 이때 유리의 표면에너지에 따라 배향 특성이 현저히 달라지는 것이 동일한 연구팀에 의해 보고되었다.¹⁵

샌드위치 캐스팅에 사용되는 유리의 표면을 다양한 자가 조립박막 및 피라냐 용액으로 처리하여 표면 에너지를 조절하였으며, 소수성 표면을 가질 때 고분자 용액(용매: 클로로벤젠)의 젖음성이 향상되고 용액에 가해지는 전단 응력이 증가하며 이에 따라 고분자 사슬이 더욱 효과적으로 배향됨을 실험적으로 증명하였다.

고분자 용액에 대한 젖음성이 가장 우수한 PTS (6-phenylhexyltrichlorosilane) 처리된 유리 조각을 이용하여 고분자 박막을 제작한 경우(그림 6a, b), 나노-홈과 평행한 방향으로 고분자 사슬이 배향되는 것을 원자힘 현미경과 그 레이징 입사 광각 X선 산란 결과를 통해 확인할 수 있다(그림 6c, d).

또한 전계효과 트랜지스터 제작을 통해 배향된 PCDTPT 박막의 전하이동도를 측정한 결과, PTS 처리된 유리 조각을 사용한 경우 최대 $25.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 FDTs 처리된 유리 조각을 사용하거나 스핀 코팅에 의해 제작된 고분자 박막 대비

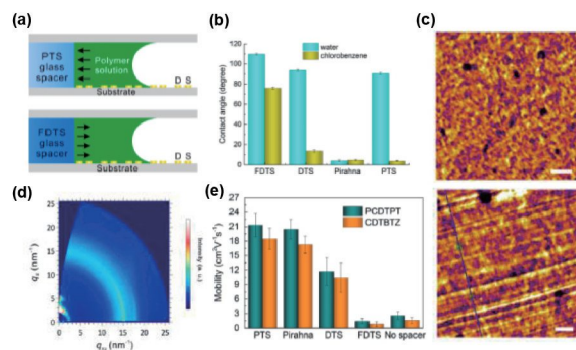


그림 6. (a) 유리 표면에너지 변화에 따른 고분자 용액 이동 방향에 대한 개념도, (b) 유리 표면 조절 물질에 따른 용매 별 접촉각 결과, (c) FDTs(상) 또는 PTS(하)로 표면 처리된 유리 기반 샌드위치 캐스팅된 고분자 박막의 원자힘 현미경 이미지, (d) 배향된 PCDTPT 박막의 그레이징 입사 광각 X선 산란 스펙트럼, (e) 자가조립박막 물질에 따라 달라지는 정공이동도.¹⁵

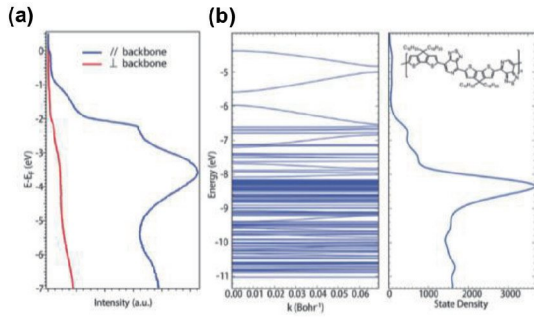


그림 7. (a) 빔 입사각에 따른 각도 분해 광전자 분광 스펙트럼 측정결과, (b) 밀도범함수이론 계산을 통해 얻어진 상태밀도 스펙트럼(삽화: PCDTPT 화학 구조).¹⁶

향상된 결과가 확인된다(그림 6e).

2.4.3 배향된 고분자 반도체의 전자 구조

Heeger 교수 연구팀은 배향된 고분자 반도체의 전자 구조를 실험적으로 측정하기 위해 각도 분해 광전자 분광법을 이용하여, 입사되는 광원의 각도를 바꾸가며 나노-홈 방향 대비 각각 수직 또는 평행한 방향으로 배향된 PCDTPT 고분자 박막의 각도 분해 광전자 분광 스펙트럼을 측정하였다.¹⁶

그 결과, 입사되는 빔이 고분자 사슬의 배향 방향과 평행할 때(나노-홈과 평행할 때) 수직인 방향 대비 높은 값이 측정되었다(그림 7a). 이는 밀도범함수이론 계산을 통해 얻어진 이론 값과 일치하는 결과로서 배향된 고분자 반도체의 전자 구조를 이해하는 데 중요한 단서를 제공하였다(그림 7b).

더욱 중요하게는 시편의 각도를 조절하면서 얻어진 각도 분해 광전자 분광 스펙트럼을 통해 계산된 전자의 유효 질량은 $0.106 m_e$ 로 실리콘 대비 상대적으로 작은 값을 나타내었으며, 이는 $\mu = e\tau/m^*$ 라는 관계식에 의해 나노-홈을 통해 배향된 PCDTPT 고분자가 높은 전하이동도를 나타낼 수 있음을 이론적으로 뒷받침한다.

2.4.4 나노-홈을 갖는 고분자 유연 절연막

앞서 소개된 나노-홈을 이용한 고분자 반도체 배향 기술은 나노-홈이 실리콘 산화막과 같은 무기물 기판에 제작되어야 한다는 점에서 유연 소자에 적용되기에는 어려움이 있다. 이러한 문제점을 보완하고 배향된 고분자 반도체 기반 고성능 유연 소자 제작 가능성을 보여주기 위해 Heeger 교수 연구팀은 기계적/화학적 유연한 PVP(poly(4-vinylphenol)) 고분자를 도입하였다.¹⁷

경화된 PVP 표면에 기존 실리콘 산화막과 동일한 형태와 크기의 나노-홈을 구현하기 위해 OrmoStamp라는 광경화성 에폭시가 도입되었고, 나노-범프(nano-bump) 형태를 갖는 복제품이 제작되었다(그림 8a). 그 후 OrmoStamp 복제품을 스탬프로 활용하여 나노임프린트 공정을 통해 동일한

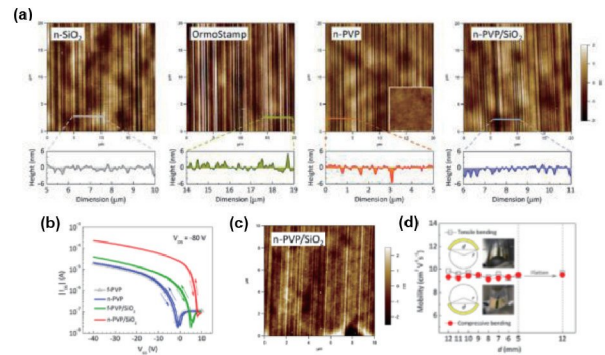


그림 8. (a) 나노-홈 실리콘 산화막, 나노-범프 OrmoStamp, 나노-홈 PVP, 나노-홈 PVP/SiO₂ 표면의 원자힘 현미경 이미지, (b) 다양한 절연막 기반 트랜지스터의 전류-전압 특성(트랜스퍼) 곡선, (c) 배향된 PCDTPT 박막의 나노-홈 PVP/SiO₂ 접촉면의 원자힘 현미경 이미지, (d) 곡률 반경에 따른 유연 전계효과 트랜지스터의 전하이동도 측정 결과.¹⁷

형태와 크기를 갖는 ‘유연한’ 나노-홈 PVP 기판을 제작하였으며, 원자힘 현미경 이미지를 통해 실리콘 산화막 상의 나노-홈과 유사한 형태를 띠고 있음을 확인할 수 있다(그림 8a).

이렇게 제작된 나노-홈 PVP 고분자 기판은 우수한 열적/화학적/기계적 안정성을 보이며 표면 거칠기가 매우 작아 유기 용매 기반 전자소자 제작에 용이한 장점을 갖는다. 하지만 나노-홈 PVP 절연층 표면에 배향된 PCDTPT 고분자를 이용하여 제작된 전계효과 트랜지스터는 $1.2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 배향된 PCDTPT 대비(그림 6e) 낮은 전하이동도를 보인다. 이 결과는 나노-홈이 없는 평평한 PVP 절연층에 스핀 코팅을 이용하여 제작된 소자의 결과와 거의 유사한 값으로써 동일한 형태의 나노-홈이 사용되었음에도 불구하고 표면 특성이 달라짐에 따라 고분자 배향 특성이 현저히 낮아질 수 있음을 의미한다(그림 8b).

이는 나노-홈 PVP 절연막의 표면에너지가 실리콘 산화막과 달라 샌드위치 캐스팅 과정에서 고분자 사슬의 결정화에 불리한 조건이 형성된 것으로 보이며, 연구팀은 확인을 위해 나노-홈 PVP 절연막 표면을 기존 실리콘 산화막과 동일하게 만들어 주조자 원자층 증착법을 이용하여 수 나노미터 두께의(0.5~10 nm) 실리콘 산화막을 나노-홈 PVP 표면에 증착하였다(그림 8a). 그 결과 2 nm 두께의 실리콘 산화막이 증착된 나노-홈 PVP 절연층에 배향된 PCDTPT 고분자는 $19.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 라는 높은 전하이동도를 보였으며(그림 8b), 나노-홈을 갖는 PVP 표면에 인접한 PCDTPT 표면이 코팅 방향으로 잘 배향되어 있음을 확인할 수 있다(그림 8c). 이 결과는 나노-홈을 이용한 고분자 반도체 배향 공정에서 기판의 표면 특성 또한 매우 중요한 요소임을 의미하며 향후 배향 특성을 규명하는 데 있어 반드시 고려되어야 할 사항임을 시사한다.

배향된 고분자 반도체 기반 유연 소자로의 적용 가능성을 확인하기 위해 투명 폴리이미드 기판에 나노-홈 PVP를 이용

한 전계효과 트랜지스터가 제작되었고, $10.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 라는 높은 전하이동도를 얻을 수 있었다(그림 8d). 이렇게 제작된 유연 소자는 다양한 스트레스 조건 및 반복적인 굽힘에도 성능 저하 없이 전하이동도가 일정하게 유지됨을 보여주며, 향후 나노-홈 기반 고분자 반도체 배향 기술이 고성능 유연 소자 개발에 활용될 수 있음을 의미한다.

3. 결론

본 기고를 통해 고분자 반도체 배향을 위해 나노 및 마이크로 크기를 갖는 미세 구조물이 활용된 다양한 결과들을 살펴 보았다. 앞서 소개된 배향 기술들은 박막 제작 공정에서 고분자 반도체의 결정화를 어떻게 효과적으로 유도할 수 있는지 그리고 그 과정에서 미세 구조물이 어떤 역할을 할 수 있을 것인가에 대한 흥미로운 결과들을 보여주고 있으며, 향후 배향 원리 규명 등 고분자 반도체를 더 깊이 이해하기 위한 연구들로 이어질 것으로 보인다. 고분자 전자 재료는 미래 반도체 소재로서 차세대 웨어러블 디스플레이 등 미래 산업 분야의 핵심 소재로 관심 받고 있는 만큼, 나노 기술을 접목하여 고분자 반도체 소재의 광학적/전기적 특성을 '제어'할 수 있는 기술들이 개발되고 있는 점은 특히 고무적이다. 현재 나노 및 반도체 관련 세계 수준의 기술력을 보유하고 있는 국내 연구 환경을 고려할 때, 앞으로 다양하고 흥미로운 관련 기술 개발이 예상된다. 앞서 소개된 기술들을 통해 단순한 성능 개선에 그치지 않고, 소재의 근본적인 이해를 통해 향후 고분자 전자 소재 및 소자 분야에 있어 다양한 기회를 창출해 낼 수 있기를 기대한다.

참고문헌

1. A. J. Heeger, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2354 (2010).
2. H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, **26**, 1319 (2014).
3. A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **26**, 10 (2014).
4. L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao, and L. Yu, *Chem. Rev.*, **115**, 12666 (2015).
5. A. J. Heeger, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8475 (2001).
6. A. J. Heeger, N. S. Sariciffici, and E. B. Namdas, *Semiconducting and Metallic Polymers*, Oxford University Press, Oxford, 2010.
7. J. Xu, H.-C. Wu, C. Zhu, A. Ehrlich, L. Shaw, M. Nikolka, S. Wang, F. Molina-Lopez, X. Gu, S. Luo, D. Zhou, Y.-H. Kim, G.-J. N. Wang, K. Gu, V. R. Feig, S. Chen, Y. Kim, T. Katsumata, Y.-Q. Zheng, H. Yan, J. W. Chung, J. Lopez, B. Murmann, and Z. Bao, *Nat. Mater.*, **18**, 594 (2019).
8. 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).
9. I. B. Martini, I. M. Craig, W. C. Molenkamp, H. Miyata, S. H. Tolbert, and B. J. Schwartz, *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 647 (2007).
10. J. Kim, S. K. McHugh, and T. M. Swager, *Macromolecules*, **32**, 1500 (1999).
11. J. Soeda, H. Matsui, T. Okamoto, I. Osaka, K. Takimiya, and J. Takeya, *Adv. Mater.*, **26**, 6430 (2014).
12. E. Mohammadi, C. Zhao, Y. Meng, G. Qu, F. Zhang, X. Zhao, J. Mei, J.-M. Zuo, D. Shukla, and Y. Diao, *Nat. Commun.*, **8**, 16070 (2017).
13. H.-R. Tseng, L. Ying, B. B. Y. Hsu, L. A. Perez, C. J. Takacs, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, *Nano Lett.*, **12**, 6353 (2012).
14. H.-R. Tseng, H. Phan, C. Luo, M. Wang, L. A. Perez, S. N. Patel, L. Ying, E. J. Kramer, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **26**, 2993 (2014).
15. C. Luo, A. K. K. Kyaw, L. A. Perez, S. Patel, M. Wang, B. Grimm, G. C. Bazan, E. J. Kramer, and A. J. Heeger, *Nano Lett.*, **14**, 2764 (2014).
16. B. B.-Y. Hsu, C.-M. Cheng, C. Luo, S. N. Patel, C. Zhong, H. Sun, J. Sherman, B. H. Lee, L. Ying, M. Wang, G. Bazan, M. Chabiny, J.-L. Brédas, and A. Heeger, *Adv. Mater.*, **27**, 7759 (2015).
17. B. H. Lee, B. B. Y. Hsu, S. N. Patel, J. Labram, C. Luo, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, *Nano Lett.*, **16**, 314 (2016).