

전기화학 트랜지스터 소자를 위한 고분자 이온-전자 혼합전도체의 특성 평가

Characterization of Mixed Ionic-Electronic Conduction for Polymeric Electrochemical Transistors

박은제 · 강기훈 | Eunje Park · Keehoon Kang

Materials Science and Engineering, Seoul National University,
1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea
E-mail: keehoon.kang@snu.ac.kr

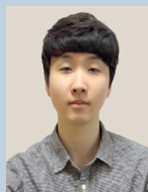
1. 서론

유기 전기화학 트랜지스터(organic electrochemical transistor, OECT)는 전해질로부터 주입된 이온을 매개로 하여 일어나는 전기화학적 도핑(electrochemical doping)을 통해 유기반도체 채널의 전기전도도(bulk conductivity)를 조절하는 트랜지스터 소자의 일종이다.¹ OECT의 채널 소재로는 유기 이온-전자 혼합전도체(organic mixed ionic-electronic conductor, OMIEC)가 주로 사용되는데, 이는 OMIEC 소재군이 수화된 이온을 수송하는 이온전도체의 특성과 도핑을 통해 전기전도도를 조절할 수 있는 유기반도체의 특성을 모두 가지기 때문이다.

OECT 소자에서는 전기화학적 도핑이 채널의 전체 부피(bulk)에서 일어나므로, OECT 소자는 도핑 현상이 유전체-채널 계면(dielectric-channel interface)에 한정되는 전계효과 트랜지스터(field-effect transistor, FET)보다 월등히 높은 트랜스컨덕턴스(transconductance, g_m)를 보인다. 또한 전해질에서 채널로의 이온 수송(ionic transport)은 유전체의 분극(polarization)보다 낮은 전계에서도 효율적으로 일어나기 때문에 OECT 소자는 상대적으로 낮은 전압에서도 구동이 가능하다. 또한 OMIEC 소재는 다른 유기반도체 소재와 마찬가지로 생체적합성(biocompatibility), 용이한 증착(facile deposition) 및 다양한 구조 엔지니어링의 가능성(synthetic tunability)과 같은 특성들을 가지므로, 생체 통합형 논리 회로(bio-integrated logic circuitry), 생체 분자 센서(bio-molecular sensors) 및 신경 모사 소자(neuromorphic devices)와 같은 응용 분야에서 주목을 받고 있다.^{2,3} 이는 생체적합성의 부재, 낮은 에너지 효율성 및 생체 시스템과 판이하게 다른 동작 메커니즘으로 인해 생체 전자공학(bioelectronics) 분야로의 응용에 한계를 드러내고 있는 기존 실리콘 기반 반도체 소자들과의 분명한 차별점이기도 하다.⁴

사용된 소재와 적용 목적에 따라 다양한 OECT 소자가 개발되고 있는 만큼, 각 소자들을 정량적으로 비교할 수 있는 표준화된 평가 척도 또한 요구된다.⁵ 본 지상강좌에서는 OECT 및 전기화학 측정 플랫폼을 활용하여

Author



박은제

2023
2023-현재

서울대학교 재료공학부 (학사)
서울대학교 재료공학부
(석박통합과정)



강기훈

2011
2012
2017
2017-2021
2021-2022
2022-현재

Univ of Cambridge 물리학과 (학사)
Univ of Cambridge 물리학과 (석사)
Univ of Cambridge 물리학과 (박사)
서울대학교 물리천문학과 (Post-Doc.)
연세대학교 신소재공학과 조교수
서울대학교 재료공학부 조교수

OECT 채널 소재로서 OMIEC 소재의 특성을 평가하는 방법에 대해 소개하고자 한다. OECT 채널의 성능 지수(figure of merit)인 μC^* 의 이론적 배경과 분석 방법을 소개하고, OMIEC 소재 특성에 해당하는 전하이동도(charge carrier mobility, μ)와 체적 전기용량(volumetric capacitance, C^*)을 독립적으로 분석하는 방법을 다루고자 한다. 이를 통해 OMIEC 소재 특성과 OECT 소자 성능이 μC^* 의 도입을 통해 긴밀하게 연결될 수 있음을 설명하고자 한다.

2. 본론

2.1 유기 이온-전자 혼합전도체(OMIECs)

OMIEC 소재는 이온을 용매화하고 수송할 수 있는 능력을 갖춘 유기반도체를 의미한다(그림 1a). 다른 유기반도체와 마찬가지로, OMIEC 소재도 홀(hole)이 majority carrier인 p-type 소재인 경우가 많다. 대표적인 p-type OMIEC 소재로는 전도성 고분자/고분자 전해질 혼합물인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS), thiophene-based 고분자 반도체의 일종인 poly(2-(3,3'-bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (p(g2T-TT)) 등이 알려져 있다.^{6,7}

OMIEC 소재의 특성은 크게 이온 전하 수송(ionic transport), 전자 전하 수송(electronic transport) 그리고 이온-전자 전하 커플링(ionic-electronic coupling)의 세 가지 물리적 과정에서

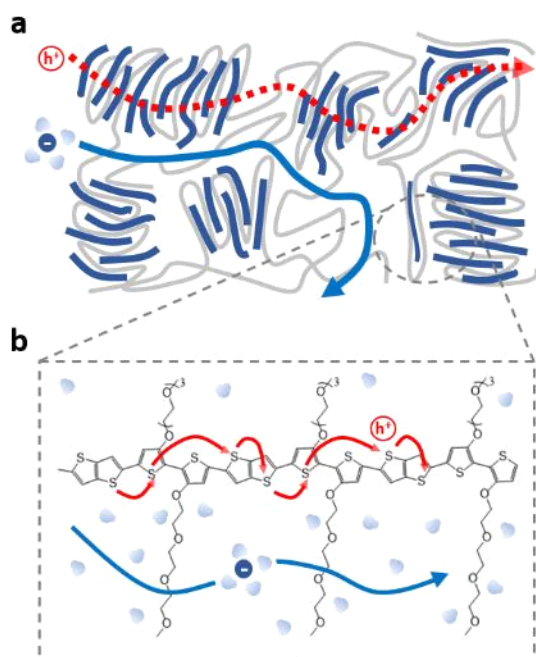


그림 1. OMIEC 소재의 혼합전도 특성 모식도; (a) at mesoscale, (b) at molecular scale.

기인한다.⁸ OMIEC 소재에서의 전자 전하 수송은 고분자 반도체(polymeric semiconductor)와 유사한 점이 많다. 많은 OMIEC 소재가 공액 파이 전자계로 구성된 골격(π -conjugated backbone)을 가지고, 비교적 높은 구조적 무질서도(structural disorder)와 에너지적 무질서도(energetic disorder)로 인해 hopping 방식의 전자 수송 메커니즘을 보인다(그림 1b). OMIEC 소재는 주로 수계 환경(aqueous environment)에서 활용되기 때문에, 이온은 수화된 형태(hydrated ions)로 수송된다. 때문에 많은 OMIEC 소재들이 이온이 수화될 수 있는 환경의 조성을 위해 친수성 결사슬(hydrophilic side-chain)을 가지도록 합성된다. OMIEC 소재에서의 이온-전자 전하 커플링은 정전기적(electrostatic) 및 패러데이(faradaic) 과정이 혼합된 현상으로 고려된다.⁹ OMIEC 소재군의 경우 정전기적 거동이 우세한 것으로 여겨진다.¹⁰⁻¹²

2.2 OECT 소자의 구조 및 동작 원리

OECT 소자에서, 전해질은 FET 소자의 유전체 박막을 대체한다(그림 2a). 일반적으로 수계 전해질(aqueous electrolyte)이 사용되기 때문에 게이트(gate) 전극은 전해질에 잠겨 있다. 게이트 전극 소재로는 비분극(non-polarizable) 전극인 Ag/AgCl이 주로 사용된다. 수계 전해질과 접촉하고 있는 채널에는 물 분자의 침투로 인한 팽윤(swelling)이 일어나는 것으로 알려져

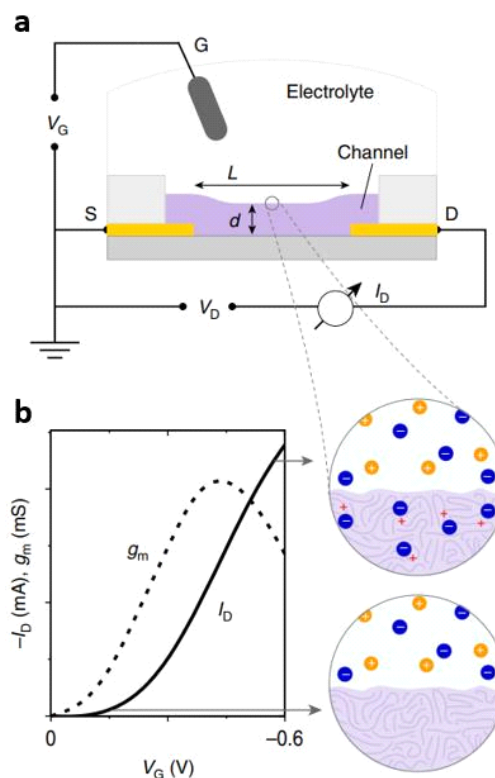


그림 2. (a) OECT 소자 구조, (b) 작동 원리 모식도, Reprinted with permission.⁵ Copyright 2017, Springer Nature.

있다. 이러한 팽윤 현상은 OECT 구동에 필수적인 수화된 이온의 출입을 원활하게 하지만, 구동 안정성에 악영향을 주는 것으로 알려져 있다.^{13,14}

OECT는 전해질에서 채널로의 이온의 주입(ion injection)에 의해 동작한다(그림 2b). P-type 축적 모드(accumulation mode) OECT를 기준으로 서술하면, 게이트 전압이 가해지지 않을 때 채널 내에 음이온과 홀 전하가 모두 존재하지 않는 off-state로 존재한다. 게이트에서 음의 전압($V_G < 0$)을 가하면 수화된 음이온들이 채널로 이동하고, 전하 중성 조건(charge neutrality)을 맞추기 위해 같은 전하량의 홀 전하가 소스(source) 및 드레인(drain) 전극으로부터 채널로 주입되는 전기화학적 도핑이 일어나 OECT가 on-state로 전환된다. 이때 드레인 전압(V_D)을 가하면 드레인 전류(I_D)가 흐르기 시작한다. 게이트 전극을 끄면 채널의 음이온이 전해질로 되돌아가고(ion extraction), 이와 동시에 디도핑(dedoping)이 일어나 OECT가 off-state로 돌아온다. OECT 소자의 동작 과정에서 수화된 이온은 전계 효과에 의한 표류(drift)와 확산(diffusion)을 통해 OMIEC 소재로 구성된 채널의 부피 전체로 퍼지게 된다. 이와 같이 채널 전체에서 일어나는 전기화학적 도핑을 통해 게이트에 인가된 작은 양의 신호(V_G)를 I_D 의 큰 변화로 변환하는 동작 특성은 OECT 소자의 주요한 강점으로 제시된다.¹

2.3 OECT 소자의 동작 특성 분석

2.3.1 Bernards model

OECT 소자의 동작에는 이온의 이동 및 홀 전하와의 상호작용이 수반되므로, 이를 함께 고려한 소자 모델이 필요하다. Bernards model(Bernards-Malliaris model)은 초기 모델 중 하나로, 기존의 FET 소자 모델을 바탕으로 OECT

소자의 정상 상태 응답(steady-state response)과 과도 상태 응답(transient response)을 묘사하는 모델이다.^{15,16}

이 모델에서 OECT 소자는 두 회로로 나뉘어진다(그림 3). 이온 회로(ionic circuit)은 게이트-전해질-채널로 이어지는 수직 회로로, 전해질에서의 이온의 흐름에 대한 저항(R_E)과 채널에 저장된 이온의 전하를 표현하는 전기 용량(C_{CH})의 직렬 연결된 RC 회로이다. 이온 회로의 하단은 채널에서의 홀 전하의 전도를 표현하는 수평 회로인 전자 회로(electronic circuit)와 연결된다. 전자 회로는 다음의 수식과 같이 옴의 법칙(Ohm's law)을 따르는 가변저항으로 표현된다.

$$I_D = q\mu p(x) \cdot Wd \cdot \frac{dV(x)}{dx} \quad (1)$$

이때 q 는 단위 전하, μ 는 홀 전하이동도, $p(x)$ 는 홀 전하밀도(hole density), $dV(x)/dx$ 는 수평 방향 전계이다.

2.3.2 Steady-state Characteristics

OECT의 정상 상태 응답은 소자 회로가 평형 상태(equilibrium state)에 도달하여 소자 내 전압 분포와 전류가 시간에 따라 변화하지 않는 조건에서의 소자 구동을 묘사한다. V_G 가 가해지면, 이온 회로를 통해 주입된 이온 전하의 전기화학적 도핑에 의해 같은 전하량의 홀 전하가 채널에 생성된다. Bernards model에서 전기화학적 도핑은 정전기적 과정으로 가정되므로, 정상 상태 홀 전하밀도에 대한 다음의 식이 성립한다.⁶

$$p(x) = (C^*/q) \cdot (V_G - V_T - V(x)), \\ C^* = C_{CH}/dWL \quad (2)$$

V_T 는 문턱전압(threshold voltage)이고, C^* 는 채널의 체적 전기용량으로, 채널의 부피 전체에서 전기화학적 도핑이 균일하게 일어남을 의미한다. 식 (1)에 식 (2)를 적용한 뒤, 전체 채널 길이에 대해 적분하면, 정상 상태 드레인 전류에 대한 다음의 식을 얻을 수 있다.¹⁶

$$|I_D| = \begin{cases} \frac{Wd}{L} \cdot \mu C^* \left[V_G - V_T - \frac{V_D}{2} \right] V_D, & \text{for } |V_D| < |V_G - V_T| \\ \frac{Wd}{2L} \cdot \mu C^* (V_G - V_T)^2, & \text{for } |V_D| > |V_G - V_T| \end{cases} \quad (3)$$

식 (3)은 OECT의 transfer curve를 모델링한다. 이때 transfer curve의 V_G 에 대한 도함수는 트랜스컨덕턴스(g_m)로 정의되고, 앞서 언급된 OECT 소자의 우수한 증폭 특성을 나타내는 성능 지표로 활용된다.

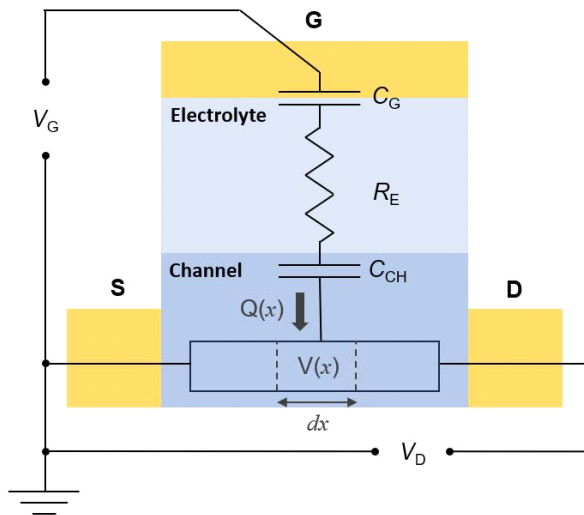


그림 3. OECT 소자의 등가회로 모델.

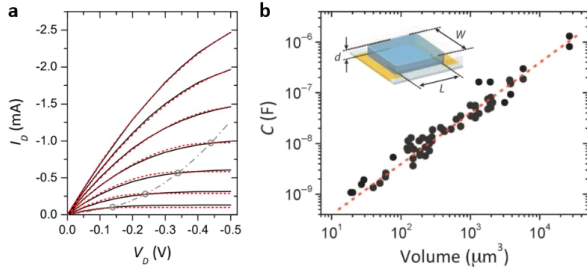


그림 4. PEDOT:PSS OECT 소자의 정상 상태 응답 특성; (a) Output curve, (b) 전기 용량의 geometry scaling. Reproduced with permission.⁶ Copyright 2015, American Association for the Advancement of Science.

$$g_m = \frac{\partial I_D}{\partial V_G} = \frac{Wd}{L} \cdot \mu C^* |V_T - V_G|, \text{ for } |V_D| > |V_G - V_T| \quad (4)$$

식 (3), (4)에 포함된 체적 전기용량(C^*)과 채널 두께(d)는 OECT 소자의 채널 두께 또한 소자 성능을 결정하는 주요한 파라미터이므로, 전기용량이 채널의 부피로 표준화되어야 함을 의미한다. 실제로, OMIEC 소재의 전기용량과 채널 부피의 관계를 직접 확인하기 위해 서로 다른 길이, 너비, 두께의 PEDOT:PSS 소재에 대한 electrochemical impedance spectroscopy(EIS) 측정을 통해 OMIEC 소재의 전기용량(C)이 채널의 부피(volume)에 강하게 의존함이 증명되었다(그림 4b).

2.3.3 Transient Characteristics

과도 상태 응답은 평형 상태에서부터의 이탈에 대한 소자 회로의 응답을 의미한다. Bernards model을 다음과 같은 가정을 적용하여 OECT의 과도 상태 응답을 모델링하였다: 1) 채널 내 홀 전하밀도와 및 퍼텐셜의 공간상의 분포(spatial distribution)는 무시된다. 2) V_D 는 일정하게 유지된다. 이러한 가정을 통해 OECT 소자의 드레인 전류는 RC 이온 회로의 과도 상태 응답만으로 모델링할 수 있다. 일정한 게이트 전압에 대한 과도 상태 응답은 아래와 같다.¹⁶

$$I(t, V_G) = I_{SS}(V_G) + \Delta I_{SS} \left(1 - f \frac{\tau_e}{\tau_i} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (5)$$

$I_{SS}(V_G)$ 는 V_G 에서의 정상 상태 드레인 전류, ΔI_{SS} 는 $I_{SS}(V_G=0)$ 과 $I_{SS}(V_G)$ 간 차이, f 는 weighing factor이다. τ_e , τ_i 는 각각 채널의 electronic transit time과 RC 이온 회로의 ionic transit time으로, 다음과 같이 정의된다.

$$\tau_e = \frac{L^2}{\mu V_D}, \quad \tau_i = R_S C_{CH} \quad (6)$$

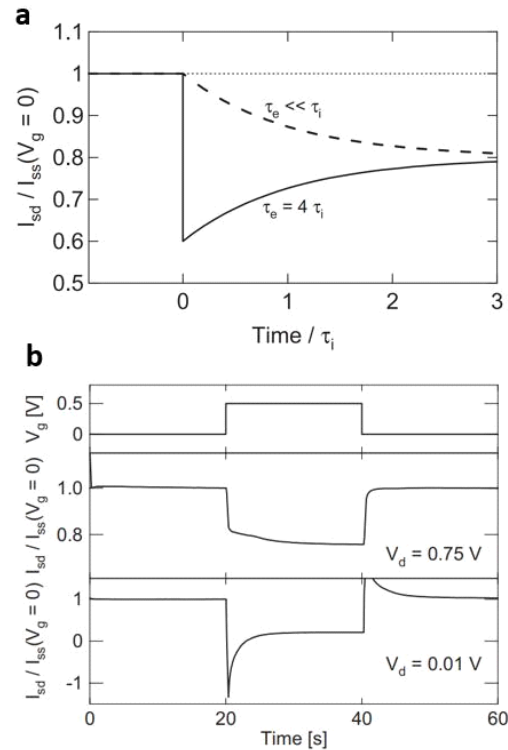


그림 5. (a) Modeled drain current transient, (b) 실제 OECT 소자의 과도 상태 응답. Reproduced with permission.¹⁵ Copyright 2007, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

이 모델에 따르면, 전기 회로의 응답이 상대적으로 느릴 경우 spike-and-recovery가 나타나고 이온 회로의 응답이 상대적으로 느릴 경우에는 monotonic decay가 예측된다(그림 5a). 일반적으로 이온 수송은 홀 전하 전도보다 느리기 때문에 monotonic decay가 예상되나, V_D 가 낮거나, 채널의 길이/너비 비가 클 때 spike-and-recovery 동작이 관찰될 수 있다(그림 5b).

2.4 OECT 채널 소재의 혼합전도 특성 평가

2.4.1 OECT 소자 성능 지수(μC^*)

앞서 제시된 OECT 소자의 동작 특성 모델링을 통해 μC^* 가 소자의 성능을 대표하는 성능 지수임을 확인하였다(식 (4)). 따라서, μC^* 를 기준으로 서로 다른 OECT 소자들을 정량적으로 비교할 수 있다.⁵ 채널 소재 특성 관점에서, μC^* 는 소재의 전기적 특성에 해당하는 홀 전하이동도(μ)와 이온-전자 전하 상호작용을 나타내는 체적 전기용량(C^*)의 곱으로 이해할 수 있다. 따라서 μC^* 의 도입을 통해 OECT 소자 성능과 OECT 채널을 구성하는 OMIEC 소재의 특성을 하나의 개념으로 통합할 수 있다.

실험적으로, μC^* 는 식 (4)의 각 파라미터를 구한 뒤 $Wd/L^*(V_T - V_G)$ 를 x축, 트랜스컨덕턴스를 y축으로 놓은 그래프의 기울기를 계산하여 추출할 수 있다. g_m 의 경우,

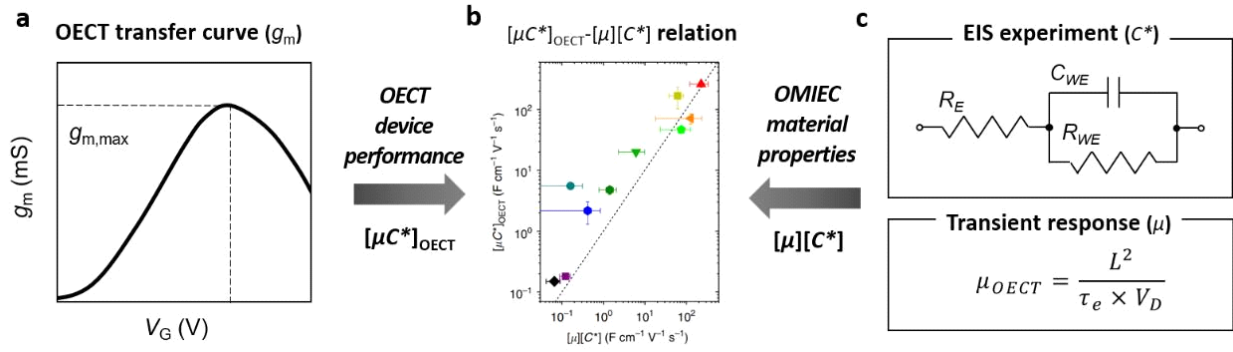


그림 6. (a) OEET 소자 측정을 통한 $[\mu C^*]_{OEET}$ 의 결정, (b) 소자 성능 지수 $[\mu C^*]_{OEET}$ 와 독립적으로 측정된 소재 특성 $[\mu][C^*]$ 간 선형 관계, (c) EIS 측정을 통한 C^* , OEET transient response 측정을 통한 μ 분석 방법. Reproduced with permission.⁵ Copyright 2017, Springer Nature.

OEET의 포화 상태 영역(saturation regime)에서의 transfer curve를 V_G 에 대해 미분하여 구할 수 있다(그림 6a). μC^* 를 추출할 때에는 일반적으로 트랜스컨덕턴스의 최대값($g_{m,max}$)이 사용된다. 일반적으로 $g_{m,max}$ 는 그림 6a와 같이 종 모양의 그래프(bell-shaped curve)의 피크에 해당한다. V_T 는 식 (3)으로부터 구할 수 있고, $\sqrt{I_D}$ vs V_G 그래프의 변곡점에서의 접선과 x축의 교점에 해당한다. OEET 소자의 성능 평가 시, 채널 두께가 주요한 파라미터로 작용하므로 atomic force microscopy(AFM)와 같은 정밀한 측정법의 사용이 요구된다.

대부분의 OEET 소자의 성능 평가는 Bernards model에 기반한 위의 방식을 따르고 있으나, 이 방식 또한 Bernards model과 같은 한계점을 가진다는 점을 고려하여야 한다. 전하이동도의 전계 의존성, 기생 저항(parasitic resistance)의 존재는 해당 방식의 정확도를 낮추는 원인들로 제시되고 있다.¹⁶

2.4.2 OMIEC 소재의 체적 전기용량(C^*)

체적 전기용량은 OMIEC 소재가 저장할 수 있는 이온 전하의 양을 의미하므로, OEET 채널로 사용되었을 때 전기화학적 도핑이 일어나는 정도와 깊음의 관련이 있다. Cyclic voltammetry (CV) 또는 EIS 측정을 통해 체적 전기용량을 실험적으로 구할 수 있다. 두 실험 모두 3전극(작동전극, 상대전극, 기준전극) 전기화학 측정 시스템이 사용된다.

CV 측정을 통한 체적 전기용량 추출의 경우, 다음의 식이 사용된다.

$$C^* = \frac{\oint IdV}{2\Delta V \cdot v \cdot Ad} \quad (7)$$

ΔV 는 potential window, v 는 스캔 속도, A 및 d 는 OMIEC 필름의 active area와 두께이다. 이 방식에서, 측정하는 OMIEC 필름은 이상적인 커패시터로 가정된다. 이온 주입의

에너지장벽(ion injection barrier), 확산 제어 반응(diffusion-controlled process) 및 패러데이 반응의 존재는 측정의 정확도를 낮추는 요인으로 작용한다.¹⁷ 스캔 속도(v)와 peak current 간 관계를 확인하여 정전기적 반응과 확산 제어 반응 중 우세한 반응을 확인할 수 있다.¹¹ 이상적인 커패시터에서의 선형 관계가 나타나고, $I \propto v^{1/2}$ 에 가까울수록 확산 제어 반응에 해당한다.

EIS는 OMIEC 소재의 체적 전기용량을 측정하는 강력한 도구 중 하나로, DC 입력 신호에 AC modulation 입력 신호를 함께 가한 뒤 진동수에 따른 임피던스 성분과 위상 성분의 변화를 측정한다. OMIEC 소재의 경우, 수화된 이온의 수송을 분석하기에 적합한 10^6 – 10^{-1} Hz의 진동수가 주로 사용된다.¹⁷ 전해질-OMIEC 필름으로 구성된 시스템의 EIS 분석에는 Randles circuit이 주로 사용된다(그림 6c). 병렬 연결된 커패시터(C_{WE})와 저항(R_{WE})은 작동전극으로 사용된 채널의 전기화학적 특성을 설명하고, 직렬 연결된 저항(R_E)은 전해질에서의 이온의 흐름을 나타낸다. 측정 후 Nyquist plot 또는 Bode plot을 Randles circuit으로 근사하여 C_{WE} 를 얻을 수 있다. 또는, 아래의 식을 이용하여 전기용량을 구할 수도 있다.

$$C^* = \frac{1}{2\pi f |Z^{im}|} \quad (8)$$

Z^{im} 은 측정된 임피던스의 허수부, f 는 주파수이다. 측정의 신뢰도를 높이기 위해 이상적인 커패시터의 위상 각(phase angle)인 90° 가 나타날 때의 측정값을 사용하는 것이 추천된다. 상대적으로 느린 OMIEC 필름 내 이온 수송으로 인해, 1 Hz 이하의 낮은 진동수 영역이 선호된다.¹⁸

2.4.3 홀/전자 전하이동도(μ)

OMIEC 소재의 전하이동도는 다른 고분자반도체 소재와 같이 FET소자 제작 및 측정을 통해 추출이 가능하지만,

FET 소자로부터 측정된 전하이동도는 수계 환경에서 이온 주입을 통한 전기화학 도핑이 일어나는 OECT 소자의 구동 환경을 반영하지 못한다. 따라서, 적용 가능한 전하이동도 분석법이 많지 않고, 한계점이 분명히 존재한다. 현재 가장 많이 채택되는 분석법은 OECT 소자의 과도 상태 응답을 활용하여, 시간 또는 진동수 영역에서 작은 게이트 전류(I_G)를 가해 electronic transit time(τ_e)을 측정하는 방식이다. 엄밀한 의미에서의 전하이동도는 OMIEC 소재의 전기적 특성을 나타내는 지표이지만, 이 방법은 OECT 소자(그림 2b)를 사용하기 때문에, 추출된 전하이동도는 OMIEC 소재의 특성과 OECT 소자의 특성이 복합적으로 반영된 파라미터로 해석될 수 있다.

τ_e 를 측정하는 방법은 다음과 같다. 먼저, 일정한 게이트 전류(I_G)를 가하는 조건하에 이온 회로의 동작이 일정하게 유지되고, 식(5)의 과도 상태 드레인 전류는 τ_e 에만 의존하게 되는 측정 조건을 구성한다.¹⁵ 이때, I_D 의 시간 변화율은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial I_D}{\partial t} = -\frac{I_G}{V_D} \quad (9)$$

위의 식에 의하면, 일정한 V_D 에서 사각파(square wave) 형태의 I_G 를 가하면 시간(t)에 대한 I_D 의 변화량($\partial I_D/\partial t$)이 I_G 의 크기에 비례하게 된다. 이때, I_G vs $\partial I_D/\partial t$ 그래프의 기울기로부터 τ_e 를 얻을 수 있다.

두 번째 방법으로, 식 (9)를 주파수 영역에서 해석한 아래의 식을 사용하여 τ_e 를 구할 수 있다.

$$\Delta I_G = 2\pi f \cdot \tau_\ell \cdot \Delta I_D \quad (10)$$

이 방법은 사인파(sinusoidal wave) 형태의 I_G 를 가한 뒤, I_G 와 I_h 의 변화를 동시에 측정하여 τ_e 를 추출한다.

최종적으로, 두 방법 모두 계산된 τ_e 를 식 (6)에 적용하여 전하이동도를 추출한다. 이 방법들은 Bernards model에서 유도된 OECT 소자의 과도 상태 응답에 기반하기 때문에, 필름 내 불균일한 홀 전하 분포, 전하이동도의 전계 의존성과 같은 한계점을 공유한다.¹

2.4.4 μC^* 를 통한 OMIEC 소재 특성-OECT 소자 성능 간 관계의 이해

제안된 분석 방법들을 종합하면, OECT 소자의 성능 지수인 μC^* 는 크게 두 가지 방향으로 추출될 수 있다: 1) OECT 소자 측정을 통해 추출한 $[\mu C^*]_{\text{OECT}}$ 과 2) OMIEC 소재 특성 평가를 통해 독립적으로 측정된 $[\mu]$, $[C^*]$ 값들의 곱. 두

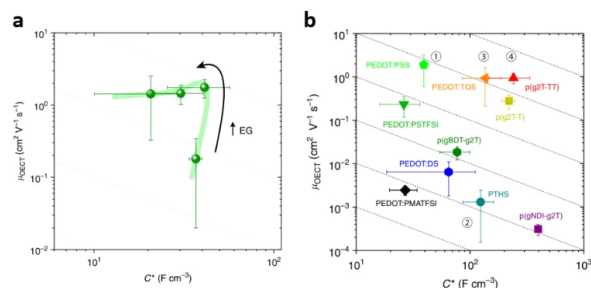


그림 7. $\mu\text{-C}^*$ map을 활용한 소재 특성-소자 성능 간 관계 분석; (a) Ethylene glycol 첨가에 따른 PEDOT:PSS 채널의 morphology trajectory, (b) OMIEC 소재에 따른 OECT 성능 비교. Reproduced with permission.⁵ Copyright 2017, Springer Nature.

방법으로 추출된 μC^* 값들이 실제로 여러 OMIEC 소재군에서 선형 관계를 갖는다는 것이 실험적으로 검증되었다(그림 6b). 이로부터 OECT 소자 성능이 채널을 구성하는 OMIEC 소재의 특성과 강한 상관관계를 보인다는 것을 결론지을 수 있다. 따라서, μC^* 는 소재 특성-소자 성능 관계 분석의 프레임워크로서 OMIEC 소재에 내제된 소재 특성 간 관계 (μ - C^* relation) 분석과 OECT 소자의 성능(g_m) 향상 전략의 개발 연구에 활용될 수 있다.

대표적으로, μ - C^* map은 미세구조 변화를 통한 OMIEC 소재의 혼합전도 특성 제어 연구에서 소재 특성 간 trade-off 관계의 검증에 활용된다. 대다수의 전자 또는 이온 수송 특성 향상 전략은 반대 특성의 희생을 대가로 하기 때문에, 미세구조 제어에 따른 혼합전도 특성의 trade-off 관계가 예상된다.¹⁹ 이때 μ - C^* map 상에서의 morphology trajectory를 분석하여 두 특성 사이의 trade-off 관계를 검증하고 최대의 μC^* 가 나타나는 최적점을 도출하여 혼합전도 특성의 최적화가 가능하다(그림 7a).

μ - C^* map은 OECT 채널 소재 간 성능 비교 기준으로도 활용된다. 전하이동도로 대표되는 전기적 특성과 체적 전기용량으로 대표되는 전자-이온 전하 커플링 및 이온 수송 및 특성이 모두 우수한 소재일수록, 오른쪽 상단에 위치한다. (그림 7b)의 오른쪽 상단에 위치하는 PEDOT:PSS와 p(g2T-TT) 대표적인 고성능 p-type OMIECs 소재들로 상용되었다. 또한 μ - C^* map을 통한 OMIEC 소재 설계 전략을 평가할 수 있다. 기존의 혼합전도 특성의 trade-off 관계에 종속되는 OMIEC 소재군은 μ - C^* map 상에서 동일한 μC^* 값을 의미하는 contour에 분포하게 된다. 따라서 혼합전도 특성의 trade-off 관계를 깨는 소재 전략은 다음과 같은 방향에서 제시되어야 할 것으로 예상된다: 1) 혼합전도 특성의 직교성(orthogonality)을 유지하여 반대 특성의 희생 없이 전기적 특성 또는 이온 수송 특성을 독립적으로 개선. 2) 기존 OMIEC 소재의 설계 전략(design rule)에 얽매지 않는 새로운 소재군의 개발.

3. 결론

본 글에서는 OECT 채널로서 OMIEC 소재 특성 평가 방법과 소자 성능 지수로 활용되는 μC^* 의 개념 및 활용 예시를 소개하였다. Bernard's model과 OECT 소자 측정을 통해 추출되는 μC^* 는 OMIEC 소재 특성을 강하게 반영하기 때문에, 소재 특성-소자 성능 관계를 파악하는데 최적의 프레임워크라 볼 수 있다. 이러한 프레임워크를 기반으로 기존의 trade-off를 깨는 소재 개발 전략과 소자 단위에서의 혁신이 이루어진다면, 차세대 유기반도체소자에 큰 발전이 있을 것으로 기대한다.

참고문헌

1. J. Rivnay, S. Inal, A. Salleo, R. M. Owens, M. Berggren, and G. G. Malliaras, *Nat. Rev. Mater.*, **3**, 17086 (2018).
2. X. Ji, X. Lin, and J. Rivnay, *Nat. Commun.*, **14**, 1665 (2023).
3. P. C. Harikesh, C.-Y. Yang, H.-Y. Wu, S. Zhang, M. J. Donahue, A. S. Caravaca, J.-D. Huang, P. S. Olofsson, M. Berggren, and D. Tu, *Nat. Mater.*, **22**, 242 (2023).
4. P. C. Harikesh, C.-Y. Yang, D. Tu, J. Y. Gerasimov, A. M. Dar, A. Armada-Moreira, M. Massetti, R. Kroon, D. Bliman, and R. Olsson, *Nat. Commun.*, **13**, 901 (2022).
5. S. Inal, G. G. Malliaras, and J. Rivnay, *Nat. Commun.*, **8**, 1767 (2017).
6. J. Rivnay, P. Leleux, M. Ferro, M. Sessolo, A. Williamson, D. A. Koutsouras, D. Khodagholy, M. Ramuz, X. Strakosas, and R. M. Owens, *Sci. Adv.*, **1**, e1400251 (2015).
7. A. Giovannitti, D.-T. Sbircea, S. Inal, C. B. Nielsen, E. Bandiello, D. A. Hanifi, M. Sessolo, G. G. Malliaras, I. McCulloch, and J. Rivnay, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **113**, 12017 (2016).
8. B. D. Paulsen, K. Tybrandt, E. Stavrinidou, and J. Rivnay, *Nat. Mater.*, **19**, 13 (2020).
9. M. Berggren and G. G. Malliaras, *Science*, **364**, 233 (2019).
10. C. M. Proctor, J. Rivnay, and G. G. Malliaras, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **54**, 1433 (2016).
11. A. V. Volkov, K. Wijeratne, E. Mitraka, U. Ail, D. Zhao, K. Tybrandt, J. W. Andreasen, M. Berggren, X. Crispin, and I. V. Zozoulenko, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1700329 (2017).
12. K. Tybrandt, I. V. Zozoulenko, and M. Berggren, *Sci. Adv.*, **3**, eaao3659 (2017).
13. N. P. Menezes, T. Nicolini, M. Barker, A. A. Mariano, C. A. Dartora, G. Wantz, N. Stingelin, M. Abbas, O. J. Dautel, and D. Thuau, *J. Mater. Chem. C Mater.*, **11**, 6296 (2023).
14. T. Nicolini, J. Surgailis, A. Savva, A. D. Scaccabarozzi, R. Nakar, D. Thuau, G. Wantz, L. J. Richter, O. Dautel, and G. Hadziioannou, *Adv. Mater.*, **33**, 2005723 (2021).
15. D. A. Bernardis and G. G. Malliaras, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3538 (2007).
16. J. T. Friedlein, R. R. McLeod, and J. Rivnay, *Org. Electron.*, **63**, 398 (2018).
17. D. Ohayon, V. Druet, and S. Inal, *Chem. Soc. Rev.*, **52**, 1001 (2023).
18. J. H. Kim, M. Wieland, B. Omiecienski, Y. Kim, J. Park, G. Kim, S. Ludwigs, and M.-H. Yoon, *Flex. Print. Electron.*, **7**, 044005 (2022).
19. J. Rivnay, S. Inal, B. A. Collins, M. Sessolo, E. Stavrinidou, X. Strakosas, C. Tassone, D. M. Delongchamp, and G. G. Malliaras, *Nat. Commun.*, **7**, 11287 (2016).