



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

DPP 기반의 고분자 반도체를 갖는  
ambipolar OFET 에 관한 연구



2017 년 2 월

부경대학교 대학원

인쇄공학과

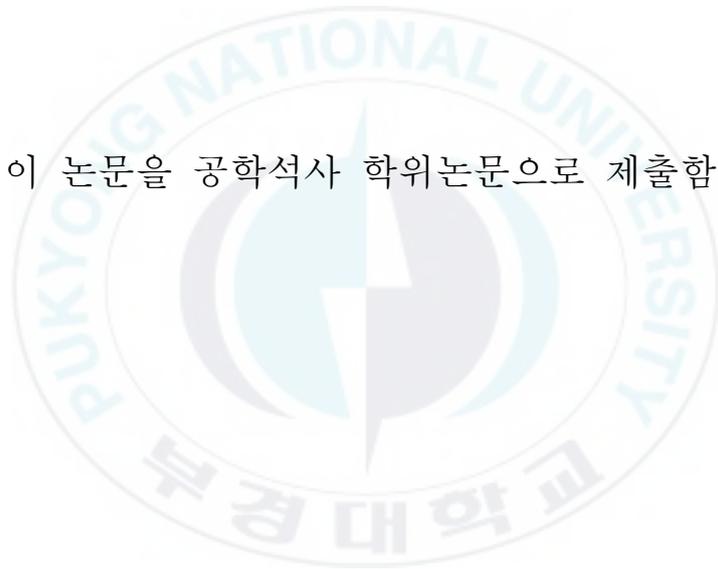
윤규복

공 학 석 사 학 위 논 문

DPP 기반의 고분자 반도체를 갖는  
ambipolar OFET 에 관한 연구

지도교수 이 지 열

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2017 년 2 월

부경대학교 대학원

인쇄공학과

윤규복

윤규복의 공학석사 학위논문을 인준함.

2017년 2월 24일



주 심 공학박사 백 강 준 (인)

위 원 공학박사 남 수 용 (인)

위 원 공학박사 이 지 열 (인)

# 목 차

목차 .....	I
List of Figures .....	III
List of Tables .....	V
Abstract .....	VI
I. 서론 .....	1
II. 이론 .....	3
1. 전계 효과 트랜지스터 .....	3
2. 유기 반도체 .....	5
3. Ambipolar OFET .....	7
III. 실험 및 측정 .....	8
1. 실험 재료 .....	8
가. DPP 기반의 고분자 반도체 .....	8
나. ODTs 와 PMMA .....	10
2. 실험 방법 .....	11
가. Self-Assembled Monolayer (SAM) .....	11
나. Spin-coating .....	12
다. Thermal evaporation .....	13
3. 측정 방법 .....	15
가. Vacuum probe station .....	15
나. Atomic Force Microscope (AFM) .....	16
다. X-Ray Diffraction (XRD) .....	17

IV. DPP 기반의 고분자 반도체를 갖는 ambipolar OFET의 어닐링 효과 .....	19
1. 실험 과정 .....	19
2. 결과 및 고찰 .....	21
가. 전기적 특성 .....	21
나. 어닐링 이후의 전기적 특성 .....	25
3. 결론 .....	27
V. 서로 다른 도너 블록을 가진 DPP 기반의 고분자 반도체의 특성 비교 .....	28
1. 실험 과정 .....	28
2. 결과 및 고찰 .....	30
가. 게이트 절연체 형성을 위한 PMMA의 두께 최적화 .....	30
나. DPP 기반의 고분자 반도체 박막의 모폴로지 .....	31
다. DPP 기반의 고분자 반도체 박막의 결정화도 .....	32
라. 전기적 특성 .....	34
마. 저온 실험 .....	38
바. Density of State (DOS) .....	40
사. Gaussian Disorder Model (GDM) .....	42
3. 결론 .....	44
VI. 요약 .....	46
참고문헌 .....	48

# List of Figures

Figure 1. Structures of OFET .....	(4)
Figure 2. $sp^2$ hybridization orbital of carbon atoms .....	(6)
Figure 3. Representative p-type organic semiconductors – pentacene, P3HT .....	(6)
Figure 4. Representative n-type organic semiconductors – TCNQ, PCBM .....	(6)
Figure 5. Molecular structure of diketopyrrolopyrrole (DPP) unit .....	(8)
Figure 6. Molecular structure of DPP polymer semiconductors using this study ....	(9)
Figure 7. Molecular structure of Octadecyltrichlorosilane (ODTS) .....	(10)
Figure 8. Molecular structure of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) .....	(10)
Figure 9. Self-Assembled Monolayer (SAM) process .....	(11)
Figure 10. Spin coating process .....	(12)
Figure 11. Spin coater in our lab. ....	(12)
Figure 12. Simple schematic of thermal evaporator .....	(13)
Figure 13. Thermal evaporator in our lab. ....	(14)
Figure 14. Vacuum probe station in our lab. ....	(15)
Figure 15. (a) Schematics of Atomic Force Microscope (AFM) and (b) BRUKER, Icon-PT-PLUS .....	(16)
Figure 16. Schematic diagram of X-Ray Diffraction (XRD) in the lattice .....	(17)
Figure 17. (a) Deionized water contact angle of ODTS-treated SiO <sub>2</sub> surface (b) Shadow mask for source/drain electrodes (with channel width / length = 1 mm / 100 $\mu$ m) (c) Schematic device structure of ambipolar OFETs	(20)
Figure 18. (a) Transfer curve and (b) Output curve of PDPPTPT .....	(22)
Figure 19. (a) Transfer curve and (b) Output curve of PDPP3T .....	(23)
Figure 20. (a) Transfer curve and (b) Output curve of PDPP2T-TT .....	(24)
Figure 21. After annealing, transfer curve of (a) PDPPTPT (b) PDPP3T and (c) PDPP2T-TT .....	(26)
Figure 22. Schematic device structure of ambipolar OFETs .....	(29)
Figure 23. Thickness of PMMA that speed is (a) 2000 rpm (b) 3000rpm and (c) 4000 rpm .....	(30)

Figure 24. AFM images of (a, b) PDPPTPT (c, d) PDPP3T and (e, f) PDPP2T-TT (31)

Figure 25. Crystalline characteristics of the DPP based polymer films : 1D X-ray diffraction patterns obtained from (a) in-plane and (b) out of plane directions of the corresponding 2D-GIXRD patterns and 2D-GIXRD pattern for (c) PDPPTPT (d) PDPP3T and (e) PDPP2T-TT ..... (32)

Figure 26. (a) Transfer curve and (b) Output curve of PDPPTPT ..... (35)

Figure 27. (a) Transfer curve and (b) Output curve of PDPP3T ..... (36)

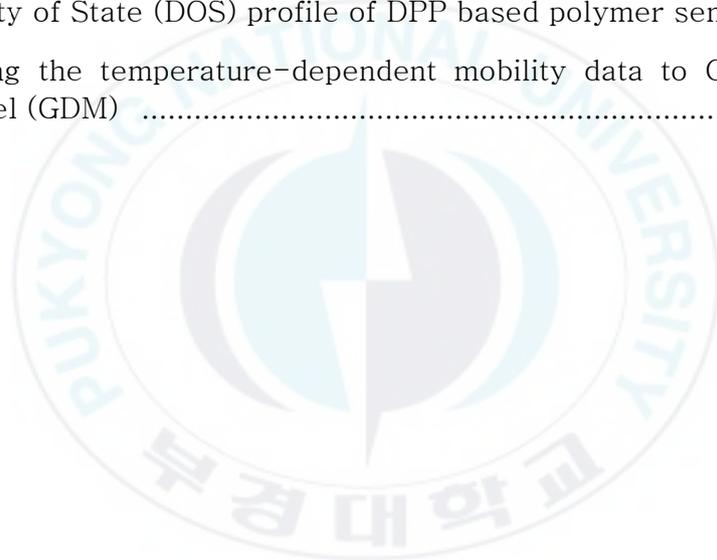
Figure 28. (a) Transfer curve and (b) Output curve of PDPP2T-TT ..... (37)

Figure 29. Low-temperature experiment result of (a) PDPPTPT (b) PDPP3T and (c) PDPP2T-TT ..... (38)

Figure 30. Arrhenius plot, p-channel linear mobility of (a) PDPPTPT (b) PDPP3T (c) PDPP2T-TT ..... (39)

Figure 31. Density of State (DOS) profile of DPP based polymer semiconductors (41)

Figure 32. Fitting the temperature-dependent mobility data to Gaussian Disorder Model (GDM) ..... (43)



# List of Tables

Table 1. Summary of key parameters for Density of State (DOS) ..... (40)

Table 2. Extracted GDM parameters for DPP based molecules ..... (42)



Study on ambipolar OFET with DPP based polymer semiconductor

Gyu Bok Yoon

Dept. of Graphic Arts Engineering, Graduate school,

Pukyong National University

## Abstract

Organic Field-Effect Transistors (OFETs) are expected to be used as a critical component of flexible electronics due to their low-cost solution-processibility and mechanical flexibility of organic semiconductors. In particular, there have been lots of interests on the OFETs fabricated with ambipolar semiconductors, that have both p-type and n-type properties in single active layer because of their advantages that potentially allow easy fabrication of light-emitting transistors or inverting logic circuits. A promising class of organic materials for such ambipolar characteristics is based on diketopyrrolopyrrole (DPP)-containing copolymers, that consist of DPP-acceptor and a large variety of donor blocks and exhibit a high mobility up to  $>10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , as has been reported by several groups.

In the thesis, we have fabricated OFETs using diketopyrrolopyrrole (DPP)-containing polymer semiconductors, which are known to have ambipolar properties, as active layers. The DPP polymer semiconductors used in this study were based on 3,6-di-2-thienyl-1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole (T-DPP-T) alternating with intermediate 1,4-phenylene units (PDPPTPT), 2,5-thienylene units (PDPP3T), and thieno[3,2-b]thiophenes units (PDPP2T-TT). First, we examined the effects of the vacuum annealing on the ambipolar characteristics of the DPP based polymer semiconductor FETs with BG/TC structure. Next, we have analyzed on

morphology and crystallinity of DPP based polymer semiconductor films and then fabricated ambipolar OFET with TG/BC structure. After the electrical characteristics measurements on the DPP based ambipolar OFETs, the activation energy and the density of state (DOS) were obtained by low-temperature experiment. Finally, we have investigated the effects of donor block in DPP based polymers on the charge transfer characteristics by applying the low-temperature experimental results to the Gaussian Disorder Model (GDM).



# I. 서론

최근 웨어러블 기기에 대한 관심이 커지면서, 유기 전자소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 웨어러블 기기는 사람의 신체에 착용되는 것이기 때문에, 착용 시 편안함을 주는 웨어러블 기기를 개발하기 위해서는 기존의 단단한 무기 전자소자가 아닌 유연한 성질을 가진 유기 전자소자가 필요하다. 유기 전자소자는 유연한 성질을 가질 뿐 아니라 저온공정 및 용액공정이 가능하기 때문에, 열에 약한 플라스틱 기판에 전자소자를 제작할 수 있다. 그리고 롤투롤 공정을 통해 대면적으로 신속하게 제작할 수 있다는 장점이 있다.

특히, 유기 전자소자에서 유기 전계 효과 트랜지스터 (Organic Field-Effect Transistor, OFET)는 3 개의 전극인 게이트 전극, 소스/드레인 전극에 가해지는 전압에 따라 전계 효과를 통해 흐르는 전류를 제어함으로써 소자 내에서 스위치와 증폭 역할을 하는 핵심요소이다. OFET 의 활성층으로 사용되는 유기 반도체는 기존의 무기 반도체에 비해 성능이 좋지 않았지만, 최근에는 대표적인 무기 반도체인 비정질 실리콘의 성능에 견줄만한 유기 반도체들이 많이 개발되었다. OFET 의 활성층으로 사용되는 유기 반도체는 정공이 소스 전극에서 드레인 전극으로 이동하는 p-type 물질과 전자가 이동하는 n-type 물질, 그리고 이 두 가지 특성을 모두 가진 ambipolar 물질이 있다.<sup>[1]</sup>

본 논문에서는 ambipolar 특성을 가진 것으로 알려진 diketopyrrolopyrrole (DPP) 기반의 고분자 반도체를 활성층으로 하는 OFETs 제작하고, 연구를 진행하였다. 사용한 DPP 고분자 반도체는 3,6-di-2-thienyl-1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole (T-DPP-T)에 1,4-phenylene 단위가 붙여진 PDPPTPT 와 2,5-thienylene 단위가 붙여진 PDPP3T, 그리고 thieno[3,2-b]thiophenes 단위가 붙여진 PDPP2T-TT, 이렇게

3 종류였다. 먼저, 첫 번째 실험에서는 3 종의 DPP 기반 고분자 반도체를 활성층으로 갖는 BG/TC 구조의 OFET 을 제작하여 진공 어닐링 효과가 양극성 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 그리고 두 번째 실험에서는 각 DPP 고분자 반도체 박막의 모폴로지와 결정화도를 분석하고, TG/BC 구조의 ambipolar OFET 을 제작하였다. 이어서, 전기적 특성을 측정한 후 저온 실험을 진행하여 활성화 에너지와, Density of State (DOS)를 구하고 Gaussian Disorder Model (GDM)에 적용하여 DPP 고분자에서 도너 블록이 전하 이동 특성에 미치는 영향을 분석하였다.



## II. 이 론

### 1. 전계 효과 트랜지스터

전계 효과 트랜지스터 (Field-Effect Transistor, FET)는 기판 (substrate), 게이트 전극 (gate electrode), 소스/드레인 전극 (source/drain electrodes), 게이트 절연체 (gate dielectric), 반도체를 사용하는 활성층 (active layer)으로 구성되어 있다. 전계 효과 트랜지스터는 활성층으로부터 게이트 전극과 소스/드레인 전극의 위치에 따라 Figure 1 과 같이 네 가지의 구조를 가진다. 게이트 전극이 활성층의 윗 부분에 있으면 top-gate, 아랫 부분에 있으면 bottom-gate 라고 부르고, 소스/드레인 전극이 활성층의 윗 부분에 있으면 top-contact, 아랫 부분에 있으면 bottom-contact 이라고 부른다. 예를 들면, staggered 구조는 top-gate, bottom-contact (TG/BC)의 구조를 가지는 것이다. 특히, 활성층을 유기 반도체로 사용하는 것을 유기 전계 효과 트랜지스터 (Organic Field-Effect Transistor, OFET)라고 한다.

전계 효과 트랜지스터의 구동원리는 소스 전극을 접지시킨 상태에서 게이트 전극과 드레인 전극에 가해주는 전압을 조절하여 소스 전극에서 드레인 전극으로 전류를 흐르게 하는 것이다. 활성층에 사용된 유기 반도체의 특성에 맞는 전압을 가해주면 정공 또는 전자가 활성층과 게이트 절연체 사이의 계면을 따라 소스 전극에서 드레인 전극으로 이동하게 된다. 즉, 게이트 전극과 드레인 전극에 음의 전압을 가해주면 소스 전극에서 드레인 전극으로 정공이 이동함으로써 전류가 흐르게 되고, 양의 전압을 가해주면 전자가 이동함으로써 전류가 흐르게 된다. 이 때 게이트 전극과 드레인 전극에 가해주는 전압의 양에 따라 소스에서 드레인 전극으로 흐르는 전류의 양을 제어할 수 있다.

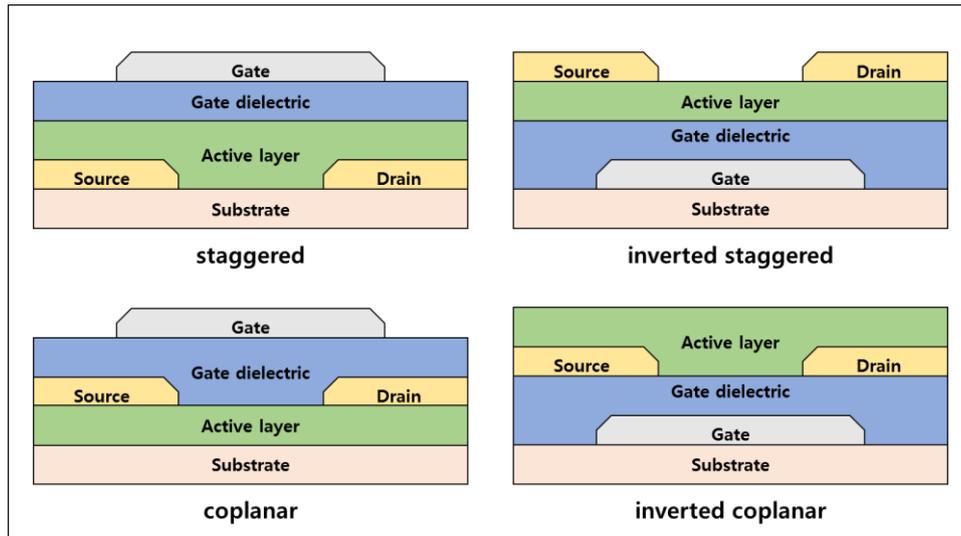


Figure 1. Structures of OFET

전계 효과 트랜지스터는 일반적으로 전류-전압 특성으로 소자의 전기적 특성을 평가한다. 드레인 전압을 고정시키고 게이트 전압에 따른 드레인 전류를 나타내는 transfer curve 와 게이트 전압을 고정시키고 드레인 전압에 따른 드레인 전류를 나타낸 output curve 가 있다. 이 두 그래프와 아래의 식을 사용하여 전계 효과 트랜지스터의 주요 파라미터인 전하 이동도 (mobility), 문턱 전압 (threshold voltage) 부 문턱 기울기 (sub-threshold slope), 점멸 전류비 (on-off ratio)등을 구할 수 있다.

$$I_{D,lin} = \frac{W\mu C_i}{2L} (V_G - V_T - \frac{V_D}{2}) V_D \quad (\text{linear region})$$

$$I_{D,sat} = \frac{W\mu C_i}{2L} (V_G - V_T)^2 \quad (\text{saturation region})$$

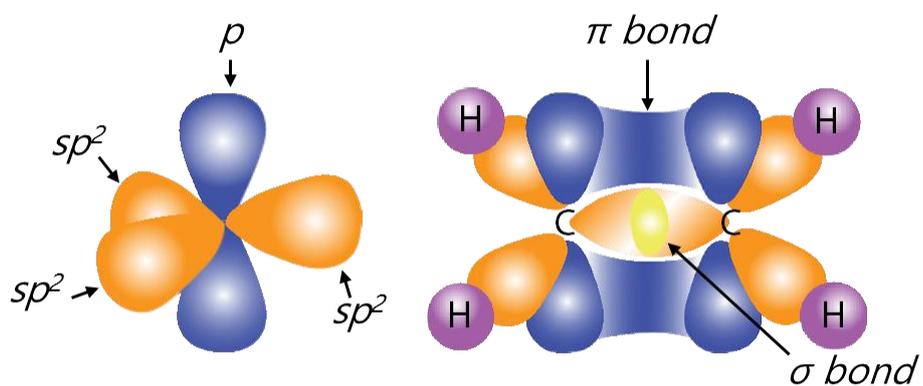
$W$  = 채널의 폭,  $L$  = 채널의 길이,  $\mu$  = 전하 이동도,  $V_T$  = 문턱 전압,  $C_i$  = 게이트 절연체의 정전용량

## 2. 유기 반도체

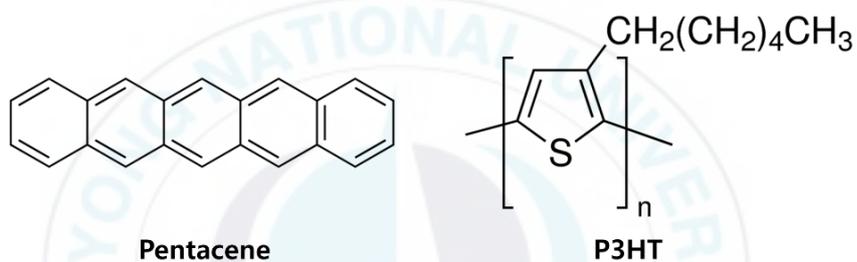
유기물은 전도성이 거의 없는 물질로 알려져 있지만 최근 도체 또는 반도체 성질을 가진 유기물들이 많이 소개되고 개발 되었다. 유기반도체가 각광받는 이유는 무기 반도체와는 달리 탄소로 구성되어 있어 생분해가 가능하여 환경 친화적이며 저온 용액 공정을 통해 플렉서블 제조가 가능하여 비용 절감을 할 수 있기 때문이다. 또한, 기계적으로 유연한 성질을 가지고 있어서 웨어러블 기기를 구현할 수 있고, 필요에 따라 다양한 물리적 성질을 가지는 물질들을 합성할 수 있다는 장점이 있다.

탄소 (C)와 수소 (H)를 기반으로 구성된 유기물이 반도체 성질을 가질 수 있는 것은 분자 내에 탄소들 간의 결합이 단일결합과 이중결합이 교대로 있는 공액 (conjugated) 구조를 가지기 때문이다. 탄소 원자들은 에너지를 안정시키기 위해 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> 오비탈의 혼성화가 일어나 sp<sup>2</sup> 혼성 오비탈을 형성하여 120°로 평행을 이루며, 2p<sub>z</sub> 오비탈은 수직인 방향으로 존재하게 된다. 두 개 이상의 탄소 원자가 결합을 하면 서로 오비탈을 공유하여 결합을 하게 되고, sp<sup>2</sup> 오비탈은 σ 결합을 형성한다. 그리고 2p<sub>z</sub> 오비탈은 π 결합을 형성한다. 탄소 원자의 오비탈에 관한 도식을 Figure 2 에 나타냈다. 탄소 원자가 긴 사슬을 이루면 HOMO (highest occupied molecular orbital)와 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)의 간격인 밴드갭을 형성하는데, π 결합에 의해 밴드갭이 줄어들어 반도체적 성질을 갖게 되는 것이다.<sup>[2]</sup>

유기 반도체 중에서 정공이 다수 운반자인 것을 p-type 물질, 전자가 다수 운반자인 것을 n-type 물질, 그리고 두 가지 특성을 모두 가진 것을 ambipolar 물질이라 한다. Figure 3, 4 에 대표적인 유기 반도체를 나타냈다.



**Figure 2.**  $sp^2$  hybridization orbital of carbon atoms



**Figure 3.** Representative p-type organic semiconductors – pentacene, P3HT



**Figure 4.** Representative n-type organic semiconductors – TCNQ, PCBM

### 3. Ambipolar OFET

일반적으로 OFET 는 p-type 또는 n-type 의 unipolar 특성을 가진다. p-type 은 음의 전압을 가해주면 정공이 이동함으로써 전류가 흐르게 되고, n-type 은 양의 전압을 가해주면 전자가 이동함으로써 전류가 흐르게 된다.

Ambipolar OFET 는 ambipolar 물질을 활성층으로 갖는 소자이다. 이 소자는 하나의 채널에서 p-type 특성과 n-type 특성 모두 가지게 된다. 즉, 음의 전압을 가해주면 p-type 으로 양의 전압을 가해주면 n-type 으로 동작한다. Ambipolar OFET 의 가장 큰 장점은 하나의 채널에서 p-type 과 n-type 특성을 모두 가지기 때문에, 논리회로의 기본이 되는 인버터를 제작할 때, 설계와 공정을 단순화 시킬 수 있고 이로 인해 제조 비용도 절감할 수 있다는 것이다. 보통 ambipolar 고분자 반도체는 도너 블록과 억셉터 블록이 번갈아 있는 구조로써 좁은 밴드갭을 가진다. 이로 인해 전극으로부터 정공과 전자의 주입이 유리하기 때문에, 두 가지 특성을 모두 가지게 된다.<sup>[1]</sup>

Ambipolar OFET 을 제작하는 방법은 크게 3 가지로 정의된다. 첫 번째는 p-type 반도체와 n-type 반도체를 혼합하는 blending 방법, 두 번째는 p-type 반도체와 n-type 반도체를 이중층으로 형성하는 bilayer 방법이다. 마지막으로 ambipolar 특성을 가진 반도체를 사용하는 single-component 방법이 있다.<sup>[3]</sup>

### III. 실험 및 측정

#### 1. 실험 재료

##### 가. DPP 기반의 고분자 반도체

본 논문에서 ambipolar OFET 의 활성층을 형성하기 위해 ambipolar 특성을 가진 DPP 기반의 고분자 반도체 3 종을 사용하였다. DPP 기반의 고분자 반도체는 DPP unit 에 여러 가지 도너 블록을 결합하여 필요에 따라 다양한 고분자 반도체를 합성할 수 있다. DPP 기반의 고분자 반도체는 높은 ambipolar 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. Figure 5 에 DPP unit 의 분자 구조를 나타냈다. 알킬 사슬은 고분자가 용매에 잘 녹을 수 있도록 하여 용액공정이 가능하도록 해준다. Figure 6 에 본 논문에서 사용한 DPP 기반의 고분자 반도체 3 종의 분자 구조를 나타냈다.

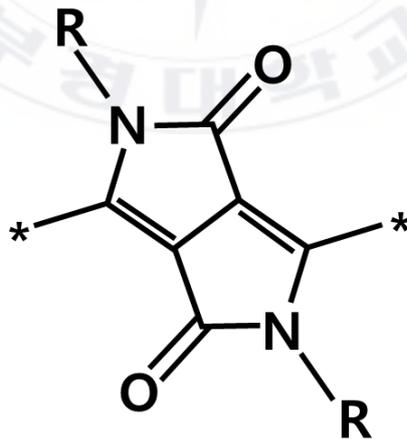
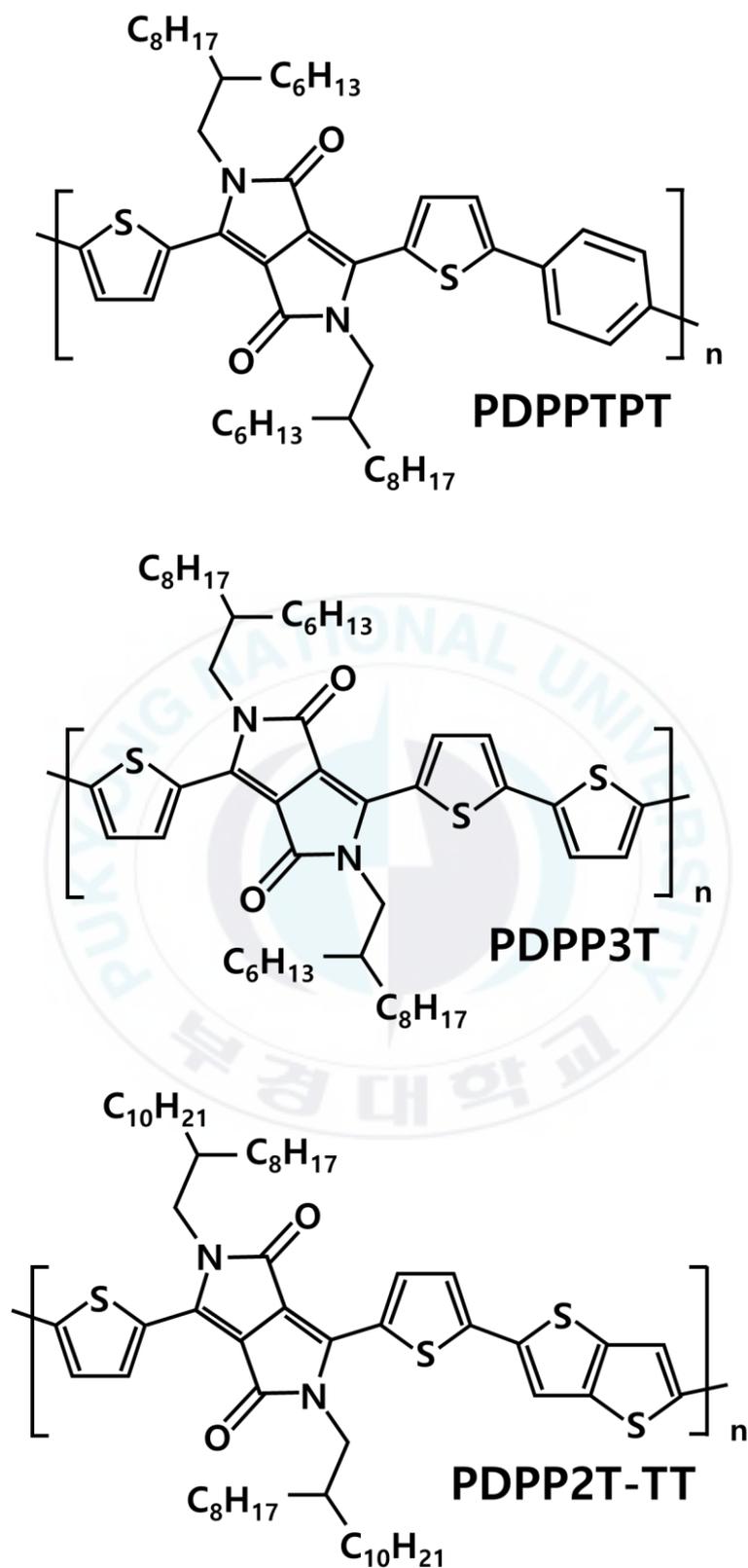


Figure 5. Molecular structure of diketopyrrolopyrrole (DPP) unit



**Figure 6.** Molecular structure of DPP polymer semiconductors using this study

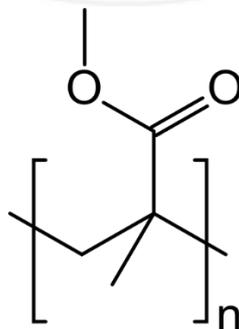
## 나. ODTS 와 PMMA

첫 번째 실험에서는  $n^{++}$ -Si 웨이퍼에 열산화법으로 성장된  $\text{SiO}_2$  를 게이트 절연체로 사용하였다.  $\text{SiO}_2$  표면의  $-\text{OH}$  기를 제거하기 위해 SAM 처리를 하였다. SAM 에 관한 내용은 실험 방법 부분에서 설명 할 것이다. 본 논문에서 사용한 SAM 물질인 Octadecyltrichlorosilane (ODTS)의 분자 구조를 Figure 7 에 나타냈다.



**Figure 7.** Molecular structure of Octadecyltrichlorosilane (ODTS)

두 번째 실험에서는 유기 절연체인 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 게이트 절연체로 사용하였다. Figure 8 에 PMMA 의 분자 구조를 나타냈다.



**Figure 8.** Molecular structure of Poly(methyl methacrylate) (PMMA)

## 2. 실험 방법

### 가. Self-Assembled Monolayer (SAM)<sup>[4]</sup>

Self-Assembled Monolayer (SAM)은 ‘자기 조립 단분자막’ 이라고도 하는데 이것은 고체표면에 스스로 형성되는 유기 단분자막을 말한다. SAM의 구조는 크게 head group, hydrocarbon chain, terminal group 세 부분으로 나뉜다. Head group은 기판의 표면과 결합하는 부분이다. Hydrocarbon chain은 긴 사슬들이 van der Waals 상호작용을 통해 정렬된 단분자막을 형성하는 역할을 한다. 그리고 다양한 terminal group을 선택하여 서로 다른 성질을 가지는 SAM 물질을 만들 수 있다. 본 논문에서는  $n^{++}$ -Si 기판에 열산화법으로 성장된  $\text{SiO}_2$ 의 표면에 잔존하는  $-\text{OH}$ 기가 트랩으로 작용하기 때문에,  $-\text{OH}$ 기를 제거함과 동시에 균일한 표면을 얻기 위해 SAM 처리를 하였다. SAM 처리를 하게 되면  $\text{SiO}_2$ 의 표면은 친수성 표면에서 소수성 표면으로 변한다. Figure 9에 dipping 방법으로 SAM 처리하는 과정을 나타냈다.

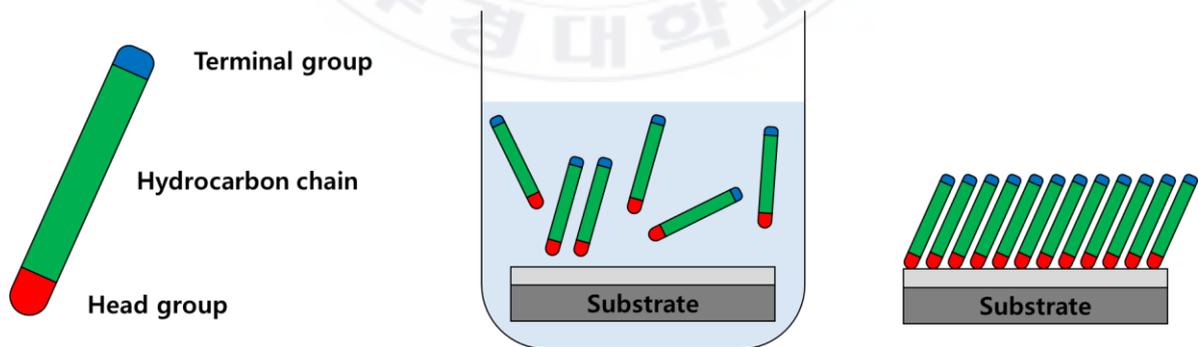
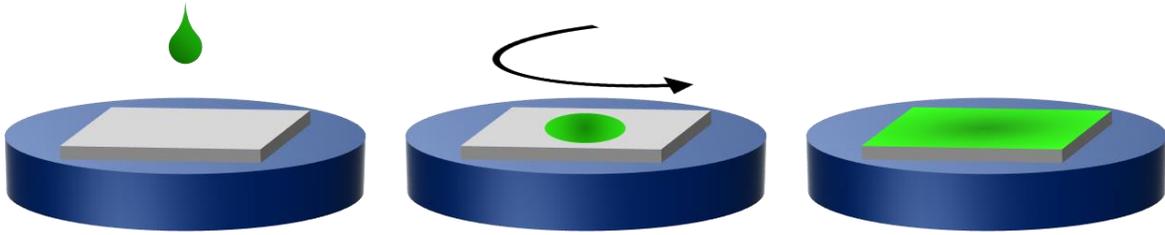


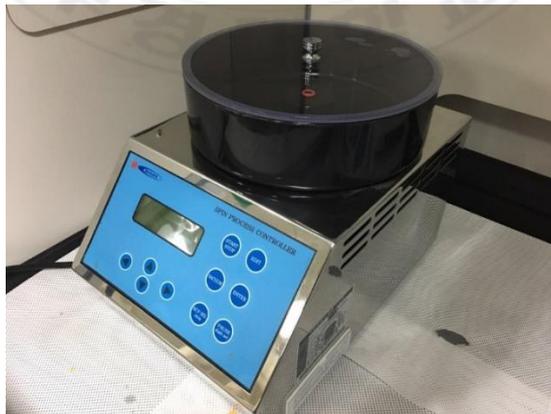
Figure 9. Self-Assembled Monolayer (SAM) process

## 나. Spin-coating



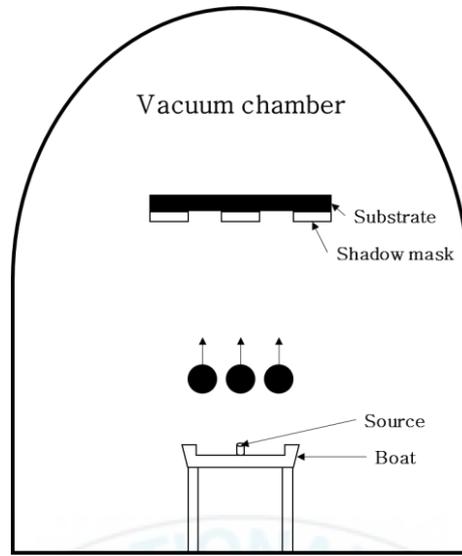
**Figure 10.** Spin coating process

용액 공정 중 spin-coater 를 사용하여 박막을 형성하는 spin-coating 방법이 있다. 속도와 시간을 입력하고 spin-coater 의 중앙 부분에 기판을 올려 진공으로 기판을 고정시킨 뒤 용액을 떨어뜨리고 회전 시키면 용액이 퍼지면서 박막을 형성한다. 간단한 spin-coating 과정을 Figure 10 에 나타냈다. Spin-coating 은 기판의 표면 전체를 코팅시키기 때문에 원하는 부분에만 코팅을 할 수 없다는 단점이 있지만, 짧은 시간 만에 간단하게 박막을 형성할 수 있기 때문에 많은 연구실에서 사용되고 있다. Figure 11 은 실험에 사용한 spin-coater 이다.



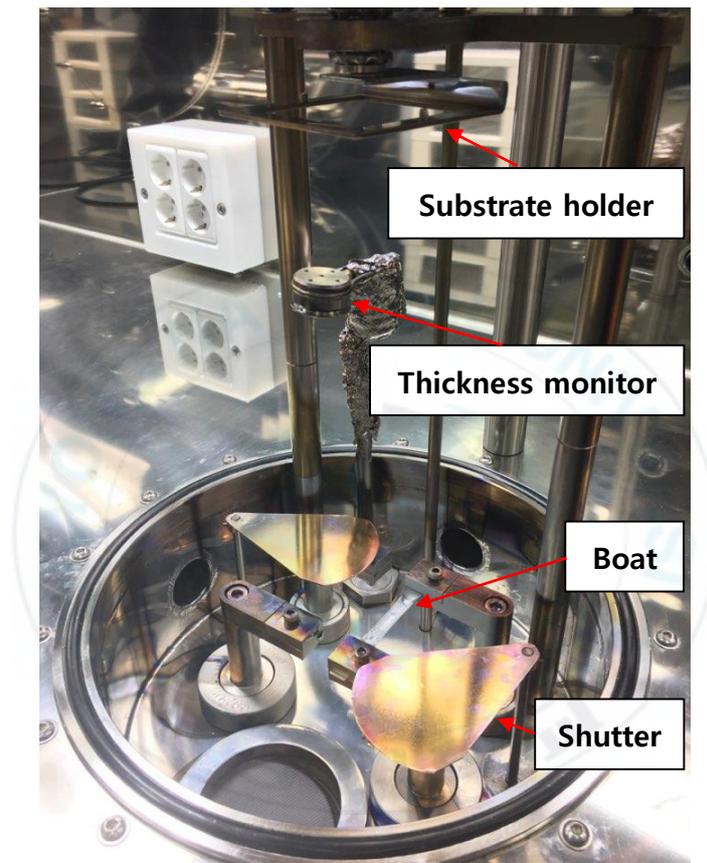
**Figure 11.** Spin coater in our lab.

#### 다. Thermal evaporation



**Figure 12.** Simple schematic of thermal evaporator

Thermal evaporation 은 thermal evaporator 를 사용하여 패턴을 형성하는 방법이다. Figure 12 에 thermal evaporator 의 간단한 도식을 나타냈다. 먼저 진공 펌프를 사용하여 챔버 내부를 약  $10^{-6}$  Torr 의 진공도로 만든다. 그 다음 보트에 전류를 가하면 보트가 가열된다. 가열된 보트 위에 있는 소스 (예를 들어 Au 또는 Al)가 녹아 증발하면서 윗부분에 있는 기판으로 이동하여 shadow mask 의 모양에 따라 패턴이 형성된다. 본 논문에서는 기판에 전극을 형성하기 위해 thermal evaporation 하였다. Figure 13 는 thermal evaporation 에 사용된 장비이다.



**Figure 13.** Thermal evaporator in our lab.

### 3. 측정 방법

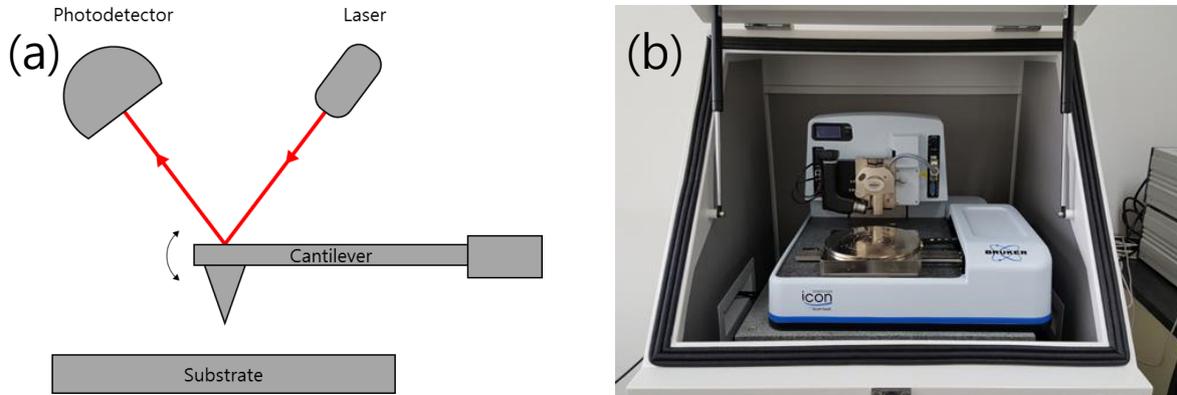
#### 가. Vacuum probe station

Probe station 을 사용하여 전계 효과 트랜지스터의 가장 기본적인 전기적 특성인 전류-전압 특성을 측정할 수 있다. 이것으로 ambipolar OFET 의 transfer curve 와 output curve 를 측정하였다. 진공 조건을 만들 수 있는 vacuum probe station 을 사용하면 액화질소를 사용하여 저온 실험도 가능하다. Figure 14 은 본 논문에서 ambipolar OFET 의 전기적 특성 측정과 저온 실험을 하기 위해 사용한 vacuum probe station 이다. 이것은 Labview 프로그램으로 제어되는 Keithley 236 과 Keithley 2635 에 연결하여 사용하였다.



**Figure 14.** Vacuum probe station in our lab.

## 나. Atomic Force Microscope (AFM)



**Figure 15.** (a) Schematics of Atomic Force Microscope (AFM) and (b) BRUKER, Icon-PT-PLUS

캔틸레버 (cantilever) 끝에 설치된 뾰족한 프로브와 시료 표면 사이에서 나타나는 원자간력에 의해 샘플의 높이차가 나타나고 이 차이에 따라 캔틸레버의 진동 진폭이 변하게 된다. 이 변화는 캔틸레버의 상부에서 반사되는 레이저 빔의 아날로그 신호가 광 검출기 (photodetector)에서 검출되어 디지털 신호로 변환되고 이 신호에 의해 시료 표면의 삼차원의 상을 표현하는 장치를 Atomic Force Microscope (AFM)이라고 한다.<sup>[5]</sup> Figure 15(a)에 AFM의 간단한 모식도를 나타냈다. Figure 15(b)는 DPP 기반의 고분자 반도체 박막의 모폴로지를 분석하기 위해 사용한 AFM 장비이다. AFM은 BRUKER사의 Icon-PT-PLUS 모델을 사용하였다.

다. X-Ray Diffraction (XRD)<sup>[6, 7]</sup>

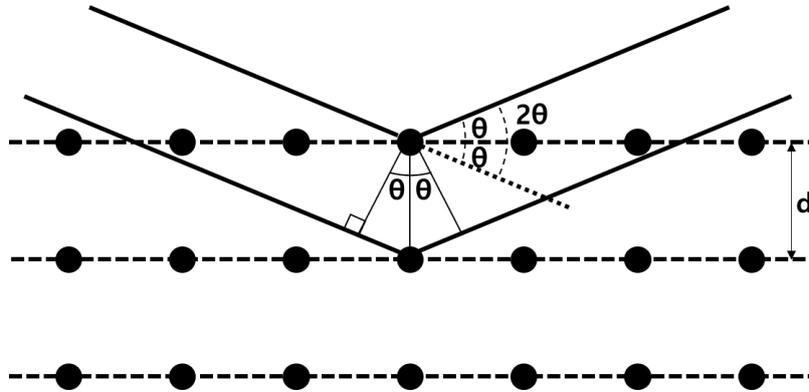


Figure 16. Schematic diagram of X-Ray Diffraction (XRD) in the lattice

X 선은 전자기파의 일종으로 물질에 충돌하면 회절이 생긴다. 회절각과 강도는 물질의 구조마다 다르게 나타난다. 시료의 원자 종류와 배열 상태에 따라 X 선 회절의 강도가 달라지게 된다. 이 특징을 사용하여 물질의 배열 상태나 구조를 분석할 수 있다. Figure 16 과 같이 원자 간격이  $d$  인 구조를 가진 시료에 임의의 파장을 가진 X 선을 입사각  $\theta$  로 조사하면 X 선은 원자에 의해 회절된다. 회절된 X 선이 입사된 X 선 파장의 정수배가 되면 간섭효과에 의해 강도가 높게 나타난다. 아래의 Bragg 식에 의해 회절된 X 선이 가지는 입사각  $\theta$  를 알면 원자 간격  $d$  를 구할 수 있다. 이것으로 시료의 결정 구조를 분석할 수 있다. Figure 16 에 XRD 의 간단한 모식도를 나타냈다.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

$n$  = 정수,  $\lambda$  = 입사된 X 선의 파장,  $d$  = 원자 간격,  $\theta$  = X 선의 입사각

고분자 반도체 박막은 비정질과 결정질이 혼합되어 있는 상태로 존재한다. 박막의 결정화도는 전하 이동 특성에 많은 영향을 끼친다. 따라서 GIXRD 를 사용하여 박막의 결정화도를 분석할 필요가 있다. 기존의 XRD 는 X 선을 주입할 때 높은 각도에서 주입하게 되면 X 선이 시편을 파고들어 손상을 입힐 수 있고, 그로 인해 정확한 분석이 어려워진다. 하지만 GIXRD 는 기존의 XRD 에 비해 낮은 각도로 X 선을 주입할 수 있어서 시료의 손상을 최소화 할 수 있기 때문에, 고분자 반도체 박막의 결정화도 분석에 주로 사용된다.



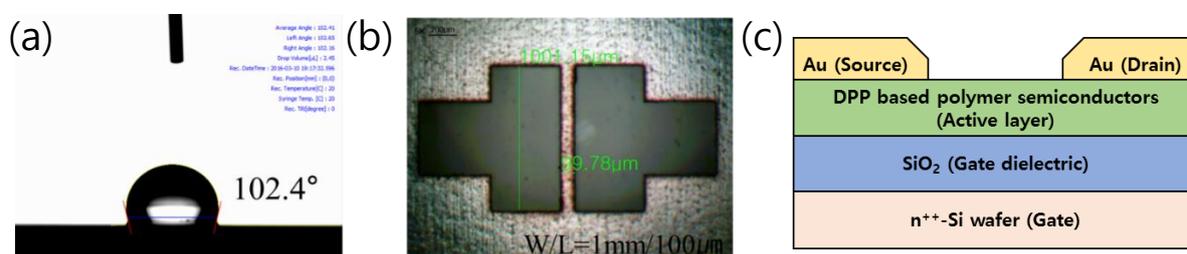
## IV. DPP 기반의 고분자 반도체를 갖는 ambipolar OFET 의 어닐링 효과

유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)는 인쇄공정과 같은 저비용 용액공정 방식으로 제조가 가능하다는 장점 뿐만 아니라 유기 반도체가 갖는 기계적 유연성 등의 특징으로 인해 flexible electronics 를 구현하는데 핵심적으로 사용될 것으로 기대되고 있다.<sup>[8]</sup> 특히, 하나의 채널에서 p-type 과 n-type 특성을 모두 가지는 ambipolar 고분자 반도체를 사용한 OFET 는 논리회로의 기본이 되는 inverter 의 제조시 설계와 공정을 더욱 단순화 시킬 수 있어 최근 많은 관심을 받고 있다.<sup>[9]</sup> 본 논문에서는 이러한 ambipolar 특성을 갖는 유기 반도체 중에서 높은 성능을 갖는 것으로 보고된 DPP 기반의 고분자 반도체 3 종 (PDPPTPT, PDPP3T, PDPP2T-TT)을 준비하여 OFET 를 제작하고 전기적 특성을 분석하였다. 그 결과, 처음에는 3 종의 고분자 반도체에서 모두 p-type 특성만 나타났다. 그 이유는 제작된 소자가 공기 중에 노출되면서 공기 중의 수분이 소자의 채널 안으로 침투하여 전자의 이동을 방해하는 요소로 작용했을 것으로 추측했다. 따라서, 이 수분을 제거하기 위해 vacuum oven 에서 어닐링 한 후 소자의 전기적 특성을 재측정하여 어닐링 효과가 양극성 특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

### 1. 실험 과정

기판은 열산화법으로 성장시킨 300 nm 두께의 SiO<sub>2</sub> 를 가진 n<sup>++</sup>-Si 웨이퍼를 사용하였다. 이 때 n<sup>++</sup>-Si 웨이퍼는 기판이자 게이트 전극으로 사용되었고, 절연층으로 사용되는 SiO<sub>2</sub>는 약 11 nF/cm<sup>2</sup>의 정전용량을 가지는 것으로 측정되었다. 기판의 표면을 세척하기 위해, Acetone 과 IPA 에 각각 10분 동안 담그고 초음파를 가하였다. 다음으로,

기판의 잔여 불순물을 제거하고, 동시에 SiO<sub>2</sub> 표면에 SAM 이 잘 형성되도록 -OH 기를 공급해주기 위해, UV-O<sub>3</sub> 처리를 1 시간 동안 진행하였다. SAM 처리는 n-Hexane 에 ODTS 를 넣어 10 mM 농도의 용액을 만든 후 기판을 담그고 반응이 일어나도록 하였다. 30 분 후 n-Hexane, Ethanol 의 순서로 기판을 세척하고, 질소 가스를 불어준 후, 핫플레이트에서 120 °C 의 온도로 30 분 동안 baking 하였다. 다음으로 기판 표면과 화학적으로 반응하지 않고 물리적으로 붙어있는 ODTS 를 제거하기 위해 Chloroform 에서 5 분 동안 초음파 세척을 하고, Chloroform 으로 헹군 후 질소 가스를 불어 잔여 용매를 제거하였다. SiO<sub>2</sub> 표면 위의 ODTS 단분자층은 Figure 17(a)처럼 102° 이상의 접촉각을 가졌다. 다음으로 활성층을 형성하기 위해 아르곤 분위기의 클러브 박스 내에서 DPP 기반의 고분자 반도체 3 종의 용질을 Chloroform 에 5 mg/mL 의 농도로 녹였다. 녹인 용액을 기판에 떨어뜨린 후 1000 rpm 으로 5 초, 1500 rpm 으로 30 초 동안 spin-coating 하여 박막 (약 30 nm)을 형성한 후 핫플레이트에서 200 °C 의 온도로 1 시간 동안 어닐링 하였다. 마지막으로 소스/드레인 전극 (Au, 약 50 nm)을 열증착하여 BG/TC 의 구조 (Figure 17(c))를 가지는 소자를 완성하였다. Figure 17(b)에 소스/드레인 전극을 형성하기 위한 shadow mask 를 나타냈다.



**Figure 17.** (a) Deionized water contact angle of ODTS-treated SiO<sub>2</sub> surface (b) Shadow mask for source/drain electrodes (with channel width / length = 1 mm / 100 μm) (c) Schematic device structure of ambipolar OFETs

## 2. 결과 및 고찰

### 가. 전기적 특성

제작한 소자의 전기적 특성을 vacuum probe station 을 사용하여 측정하였다. 소자의 소스 전극은 접지시키고 드레인 전극에  $-60\text{ V}$  의 전압을 가하면서 게이트 전극에  $60\text{ V}$  에서  $-60\text{ V}$  까지  $-0.5\text{ V}$  씩 전압을 감소시켰을 때, Figure 18(a), Figure 19(a), Figure 20(a)에 나타낸 바와 같이 세 가지의 소자에서 모두 양의 게이트 전압에서는 전류가 흐르지 않다가 음의 게이트 전압에서만 전류가 흐르는 것을 확인 할 수 있었다. 즉, 전자에 의한 n-type 특성은 나타나지 않고 정공에 의한 p-type 특성만 나타난 것이다. 포화 영역의 정공 이동도는 PDPPTPT ( $\sim 0.43\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), PDPP3T ( $\sim 0.98\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), PDPP2T-TT ( $0.77\text{ cm}^2/\text{Vs}$ )로 계산되었다. 그리고 Figure 18(b), Figure 19(b), Figure 20(b)에 소자의 소스 전극은 접지시키고 게이트 전압을 각각  $0\text{ V}$ ,  $-20\text{ V}$ ,  $-40\text{ V}$ ,  $-60\text{ V}$  로 고정시키고 각 게이트 전압에서 드레인 전압을  $0\text{ V}$  에서  $-60\text{ V}$  까지  $-0.5\text{ V}$  씩 감소시키면서 측정한 output curve 를 나타냈다.

일반적으로 DPP 기반의 고분자 반도체의 경우, n-type 특성을 갖기 쉬운 역셉터인 DPP unit 과 p-type 특성을 갖기 쉬운 benzene 또는 thiophene 과 같은 도너의 조합으로 이루어져 있기 때문에, OFET 의 활성층으로 DPP 기반의 고분자 반도체를 사용한 경우 p-type 특성과 n-type 특성이 동시에 나타나는 ambipolar 특성을 가지는 것으로 보고되고 있다.<sup>[10, 11]</sup> 하지만 제작된 소자는 오직 p-type 특성만 나타났다. 그 이유는 소자가 공기 중에 노출되면서 공기 중의 수분이 소자의 채널 안으로 침투하여 전자의 이동을 방해하는 요소로 작용하였기 때문이라고 추측했다.<sup>[12-15]</sup> 따라서, 이 소자의 채널 안으로 들어간 수분을 제거하기 위해, 소자를 vacuum oven 에서 어닐링 하였다.

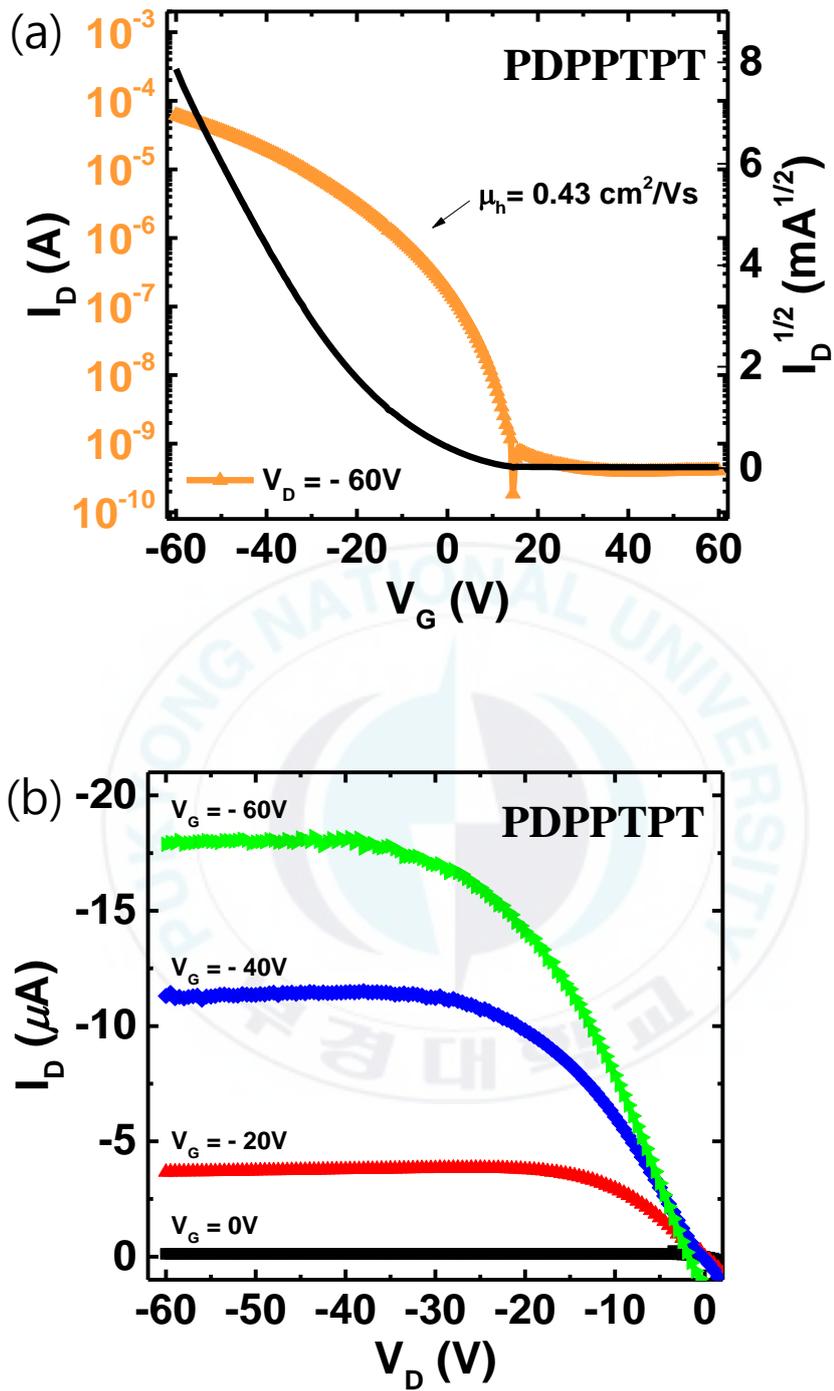


Figure 18. (a) Transfer curve and (b) Output curve of PDPPTPT

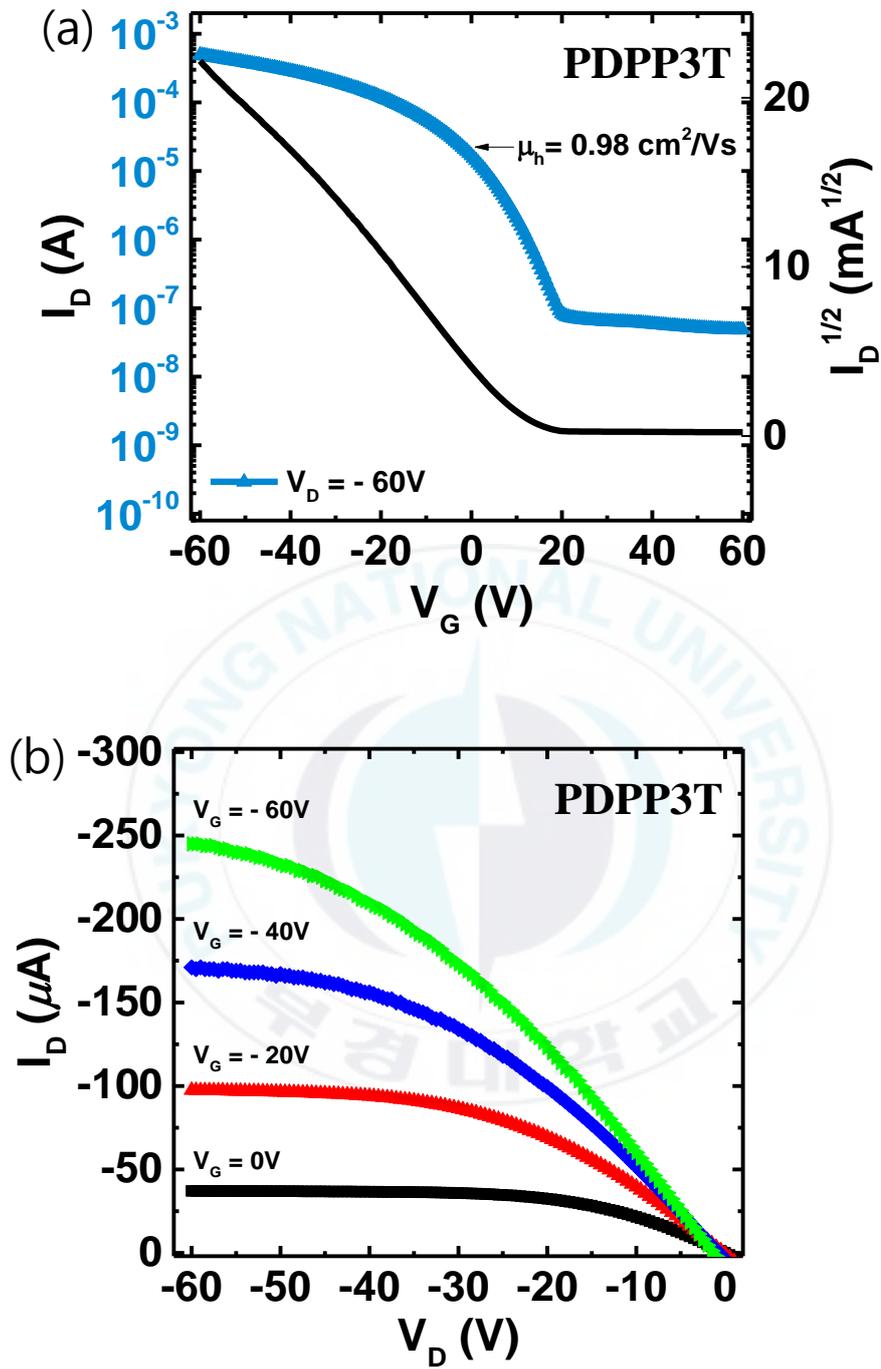


Figure 19. (a) Transfer curve and (b) Output curve of PDPP3T

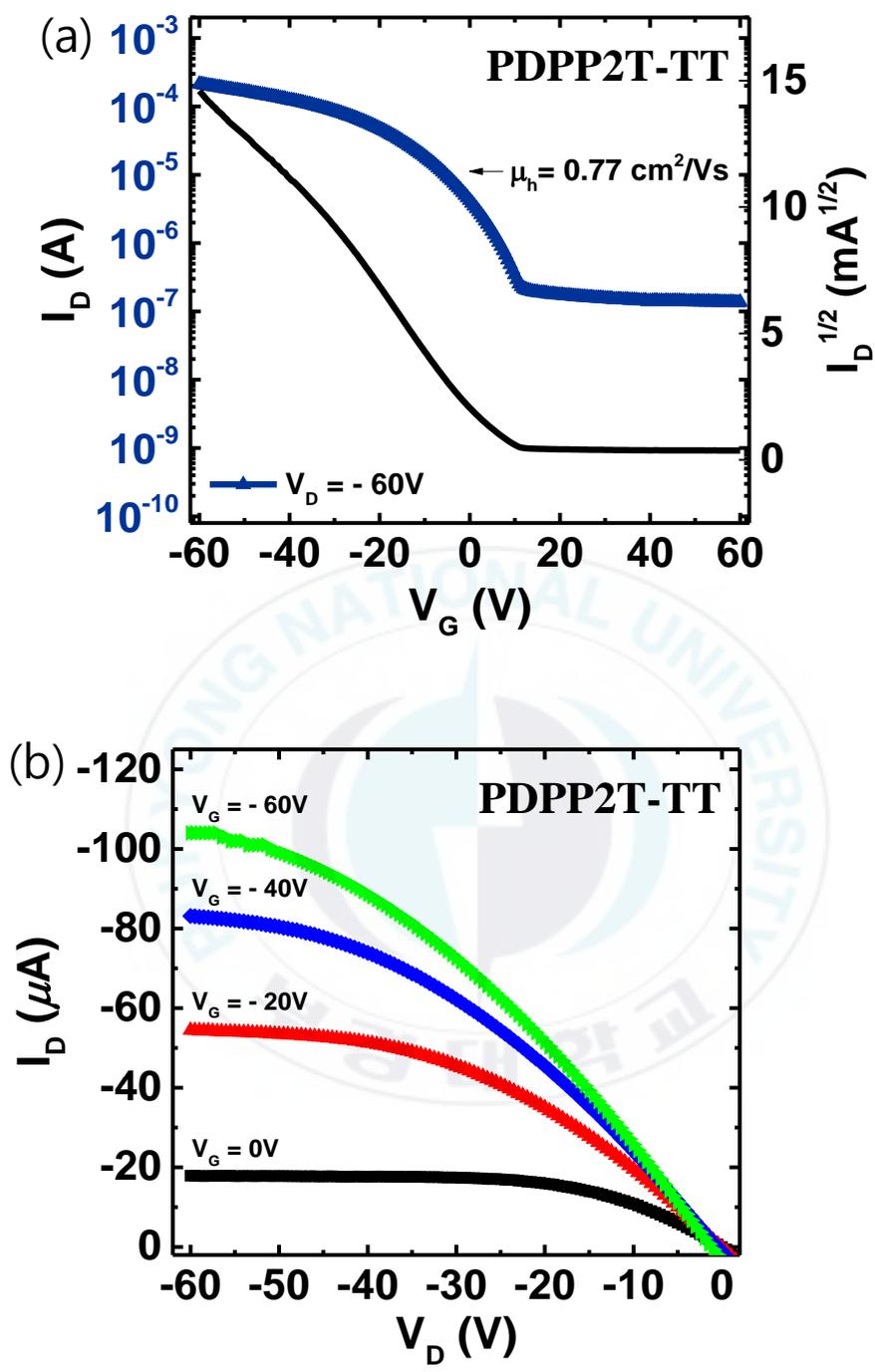
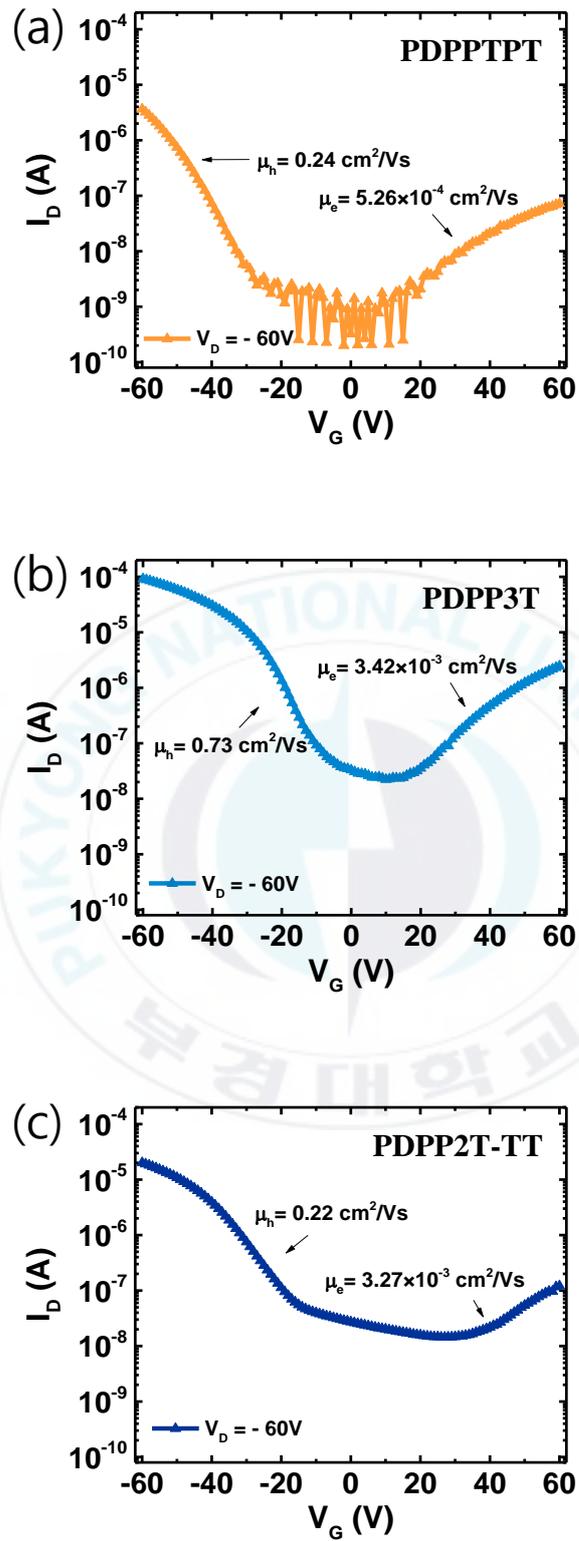


Figure 20. (a) Transfer curve and (b) Output curve of PDPP2T-TT

## 나. 어닐링 이후의 전기적 특성

제작된 소자의 채널 안에 침투한 수분을 제거하기 위해서, 소자를 vacuum oven 에서 200 °C의 온도로 24 시간 동안 어닐링 한 후 전기적 특성을 재측정 하였다. Figure 21 은 소자의 소스 전극은 접지시키고 드레인 전극에 -60 V의 전압을 가하면서 게이트 전극에 60 V에서 -60 V까지 -0.5 V 씩 전압을 감소시키면서 측정한 transfer curve 이다. Vacuum oven 에서 어닐링 한 후 재측정한 결과 소자의 채널내에서 음의 게이트 전압뿐만 아니라 양의 게이트 전압에서도 전하가 이동함으로써 어닐링 전에는 나타나지 않았던 n-type 특성도 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 어닐링 후 측정된 각 소자의 포화 영역의 정공 이동도는 PDPPTPT (~0.24 cm<sup>2</sup>/Vs), PDPP3T (~0.73 cm<sup>2</sup>/Vs), PDPP2T-TT (~0.22 cm<sup>2</sup>/Vs)로 계산되었고, 포화 영역의 전자 이동도는 PDPPTPT (~5.26×10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/Vs), PDPP3T (~3.42×10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/Vs), PDPP2T-TT (~3.27×10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/Vs)로 계산되었다.

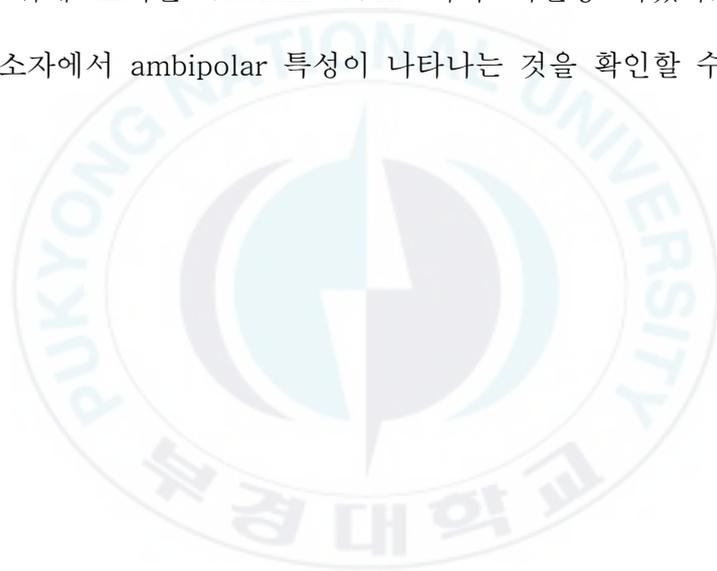
전자 이동도가 정공 이동도에 비해 낮게 나타났지만, 어닐링 후 전자의 이동을 방해하는 요소로 작용할 수 있는 수분들이 제거되었음을 예상할 수 있었다.



**Figure 21.** After annealing, transfer curve of (a) PDPPTPT (b) PDPP3T and (c) PDPP2T-TT

### 3. 결론

Ambipolar 특성을 가진 대표적인 물질인 DPP 기반의 고분자 반도체 3종 (PDPPTPT, PDPP3T, PDPP2T-TT)을 활성층으로 갖는 ambipolar OFET을 제작하고 소자의 전기적 특성을 vacuum probe station 을 사용하여 측정하였다. 첫 측정 때는 ambipolar OFET 임에도 불구하고 p-type 특성만 나타나고 n-type 특성은 나타나지 않았다. 그 이유는 제작된 소자가 공기 중에 노출되면서 공기 중의 수분이 소자의 채널안에 침투하여 전자의 이동을 방해하는 요소로 작용했을 것이라고 추측했다. 따라서, 이 수분을 제거하기 위해 소자를 vacuum oven 에서 어닐링 하였다. 그 결과, 수분이 제거되어 제작된 소자에서 ambipolar 특성이 나타나는 것을 확인할 수 있었다..



## V. 서로 다른 도너 블록을 가진 DPP 기반의 고분자

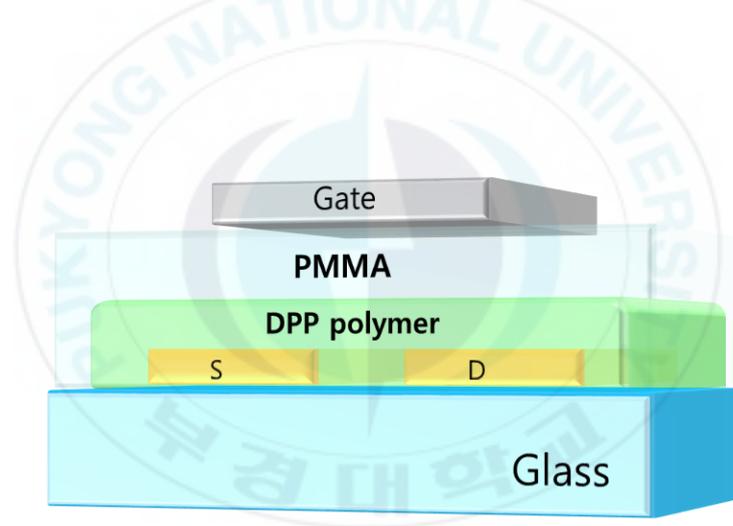
### 반도체의 특성 비교

용액 공정이 가능한 ambipolar 고분자 반도체는 p-type 특성과 n-type 특성 모두 가지고 있기 때문에 발광 트랜지스터 또는 인버터등의 회로를 쉽게 제작할 수 있다는 장점이 있어 최근 많은 관심을 받고 있는 매력적인 재료이다.<sup>[16]</sup> 특히, DPP unit 을 가진 고분자 반도체들은 뛰어난 ambipolar 특성을 가진 유기 반도체로써 촉망받고 있다.<sup>[17]</sup> DPP unit 에 여러 가지 도너 블록을 결합하여 필요에 따라 다양한 DPP 기반의 고분자 반도체를 합성할 수 있다.<sup>[18]</sup> 몇몇 그룹에서는 이동도가  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  이상까지 나타난다고 보고하였다.<sup>[19]</sup> 이에 본 논문에서 DPP 기반의 고분자 반도체 3 종을 활성층으로 사용하여 ambipolar OFET 을 제작하였다. 3 종의 물질은 각각 benzene, thiophene, thienothiophene 의 도너 블록을 가진 것이다. 그리고 제작된 소자에 형성된 DPP 기반의 고분자 반도체 박막의 모폴로지와 결정화도를 분석하고, 전기적 특성 측정과 저온 실험을 통해 전하 이동 특성을 분석하여 3 종의 ambipolar OFET 의 특성이 다르게 나타나는 이유에 대해 연구하였다.

#### 1. 실험 과정

본 논문에서는 유리기판에 포토리소그래피 공정을 통해 채널 길이와 폭이 각각  $10 \mu\text{m}$ ,  $1 \text{ mm}$  인 소스/드레인 전극 (Au, 약  $30 \text{ nm}$ )이 패터닝된 것을 사용하였다. 기판의 표면을 세척하기 위해, Acetone 과 IPA 에 각각 10 분 동안 담그고 초음파를 가하였다. 다음으로 활성층을 형성하기 위해 아르곤 분위기의 글러브 박스 내에서 3 종의 DPP 기반의 고분자 반도체 용질을 Chloroform 에  $5 \text{ mg/mL}$  의 농도로 녹였다. 녹인 용액을

기판에 떨어뜨린 후 1000 rpm 으로 5 초, 1500 rpm 으로 30 초 동안 spin coating 한 후 200 °C 온도로 1 시간 동안 어닐링 하였다. 다음으로 게이트 절연체를 형성하였다. 게이트 절연체는 PMMA 를 사용하였다. 아르곤 분위기의 글러브 박스 내에서 PMMA 를 n-butylacetate 에 80 mg/mL 의 농도로 녹였다. 녹인 용액을 기판에 떨어뜨린 후 3000 rpm 으로 2 분 동안 spin coating 하였다. PMMA 는 약  $8.86 \text{ nF/cm}^2$  의 정전용량을 가지는 것으로 측정되었다. PMMA 를 게이트 절연체로 사용하기 위해서 두께를 최적화하는 실험을 진행하였는데 이것은 결과 부분에서 다룰 것이다. 마지막으로 thermal evaporator 를 사용하여 게이트 전극 (Al, 약 40 nm)을 형성하여 TG/BC 구조의 ambipolar OFET 을 제작하였다. 제작된 소자의 구조를 Figure 22 에 나타냈다



**Figure 22.** Schematic device structure of ambipolar OFETs

## 2. 결과 및 고찰

### 가. 게이트 절연체 형성을 위한 PMMA 의 두께 최적화

아래의 식은 게이트 절연체의 정전용량을 구하는 식이다. 이 식에 따르면 게이트 절연체의 두께가 얇을수록 정전용량은 커진다.

$$C_i = \epsilon_0 \epsilon \frac{A}{t}$$

$\epsilon_0$  = 진공 유전상수,  $\epsilon$  = 게이트 절연체의 유전상수,  $t$  = 게이트 절연체의 두께,  $A$  = 게이트 절연체의 면적  
정전용량이 클수록 OFET 에서 흐르는 전류량이 증가하기 때문에 게이트 절연체의 두께가 얇을수록 좋지만 OFET 의 전기적 특성을 측정할 때 높은 전압을 걸어주면 게이트 절연체가 터질 수도 있기 때문에 적절한 두께가 필요하다. 따라서 PMMA 가 높은 전압을 가했을 때도 터지지 않으면서 동시에 높은 정전용량을 가질 수 있는 최적의 두께를 얻기 위해 PMMA 를 2000 rpm, 3000 rpm, 4000 rpm 으로 각각 2 분 동안 spin-coating 하였다. FE-SEM 으로 측정한 PMMA 의 두께는 540 nm, 360 nm, 340 nm 였다. 세 가지 조건 모두 약 100 V 의 전압까지 모두 견뎠고 3000 rpm 과 4000 rpm 의 두께 차이는 거의 없는 것으로 판단하고 3000 rpm 의 360 nm 의 조건을 실험에 사용하였다. FE-SEM 으로 측정 된 PMMA 의 두께는 Figure 23 에 나타냈다.

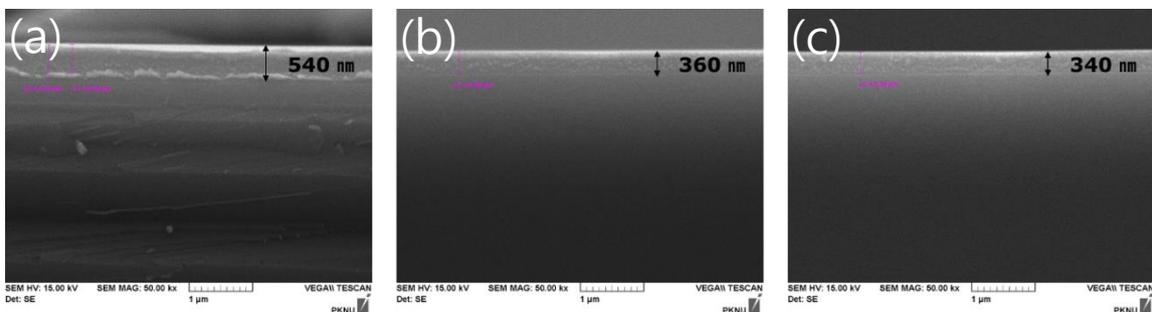
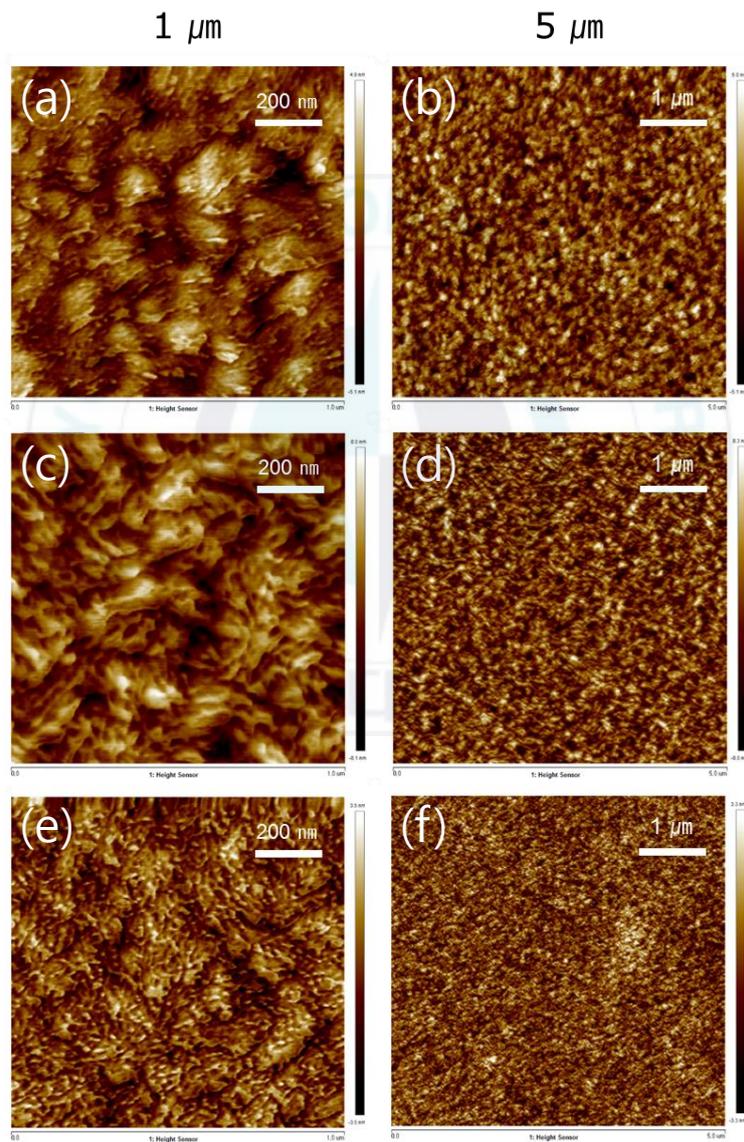


Figure 23. Thickness of PMMA that speed is (a) 2000 rpm (b) 3000rpm and (c) 4000 rpm

## 나. DPP 기반의 고분자 반도체 박막의 모폴로지

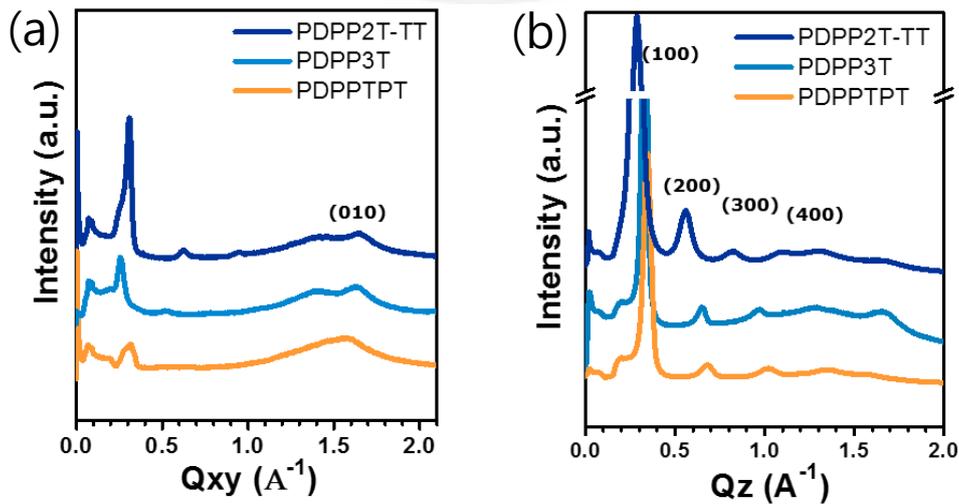
Atomic Force Microscope (AFM)을 사용하여 고분자 반도체 박막의 모폴로지를 분석하였다. Figure 24 는 형성된 고분자 반도체 박막의 AFM 이미지이다. AFM 이미지로 고분자 반도체 박막의 모폴로지를 통해 그래인이 잘 성장했는지 볼 수 있었다. AFM 의 스캔 사이즈는  $5\ \mu\text{m}$  와  $1\ \mu\text{m}$  로 설정하여 측정하였다.

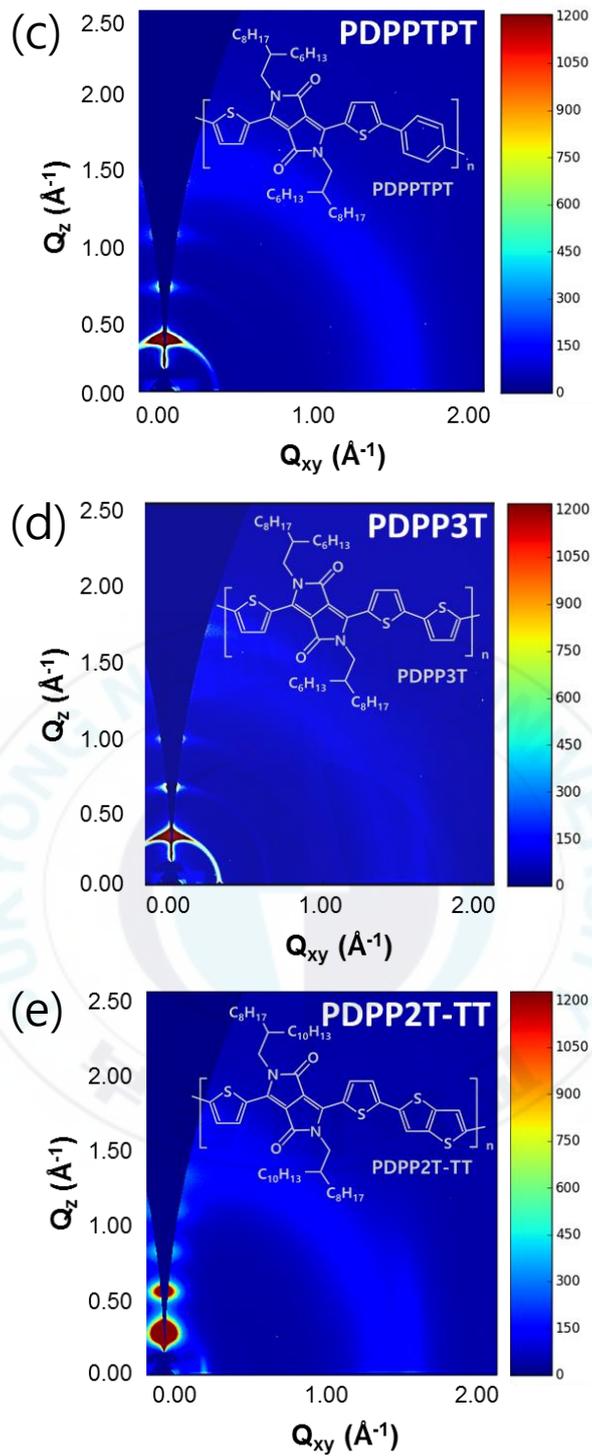


**Figure 24.** AFM images of (a, b) PDPPTPT (c, d) PDPP3T and (e, f) PDPP2T-TT

#### 다. DPP 기반의 고분자 반도체 박막의 결정화도

고분자 반도체 박막의 결정화도는 전하 이동도에 많은 영향을 끼친다. 따라서 GIXRD 를 사용하여 3 종의 DPP 기반의 고분자 반도체 박막의 결정화도를 분석하였다. 2D-GIXRD 패턴에서 몇몇 스팟을 볼 수 있는데 이것은 고분자 박막이 face-on 또는 edge-on 형태로 배열된 것을 나타낸다. PDPPTPT 와 PDPP3T 는 out-of-plane ( $q_z$ ) 방향에서 (100) 피크가 뚜렷하게 나타나는 것을 볼 수 있었다. 반면에 PDPP2T-TT 는 (100) 피크가 다른 두 물질에 비해 더 강하게 나타날 뿐만 아니라 (200) 피크도 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 PDPP2T-TT 가 다른 두 물질에 비해 더 규칙적으로 잘 정렬된 결정화도를 가지기 때문일 것이다. In-plane ( $q_{xy}$ ) 방향에서는 세 물질 모두 약한 (010) 피크가 나타났다.  $\pi$ - $\pi$  stacking distance 는 PDPP2T-TT (3.82 Å), PDPP3T (3.85 Å)이었지만, PDPPTPT 는 측정되지 않았다. 그 이유는 분자들이 대부분 비정질로 배열이 되어  $\pi$ - $\pi$  stacking distance 가 측정되지 않은 것으로 예상된다. GIXRD 결과를 볼 때, PDPP2T-TT 의 전기적 특성이 가장 좋을 것으로 예상되었다. GIXRD 분석 결과를 Figure 25 에 나타냈다.





**Figure 25.** Crystalline characteristics of the DPP based polymer films : 1D X-ray diffraction patterns obtained from (a) in-plane and (b) out of plane directions of the corresponding 2D-GIXRD patterns and 2D-GIXRD pattern for (c) PDPPTPT (d) PDPP3T and (e) PDPP2T-TT

## 라. 전기적 특성

상온에서  $10^{-3}$  Torr 이하의 진공도를 가진 vacuum probe station 을 사용하여 측정된 ambipolar OFET 의 전기적 특성을 측정하였다. 3 종의 소자 모두 전형적인 ambipolar OFET 의 transfer curve 와 output curve 가 나타났다. 소스 전극은 접지시키고 드레인 전극에 각각 -20 V, -40 V, -60 V, 20 V, 40 V, 60V 의 전압을 가하면서 각 드레인 전압에서 게이트 전압을 60 V에서 -60 V까지 -0.5 V 씩 감소시키면서 transfer curve 를 측정하였다. 그리고 output curve 는 p-channel 의 경우 소스 전극은 접지시키고 게이트 전압을 각각 0 V 에서 -60 V 까지 -10 V 씩 바꾸면서 각 게이트 전압에서 드레인 전압을 0 V 에서 -60 V 까지 0.5 V 씩 감소시키면서 측정하였고, n-channel 의 경우 낮은 게이트 전압에서는 포화 영역이 나타나지 않고 superlinear curve 가 나타나서 소스 전극은 접지시키고 게이트 전압을 각각 0 V 에서 100 V 까지 10V 씩 바꾸면서 각 게이트 전압에서 드레인 전압을 0 V 에서 60 V 까지 0.5 V 씩 증가시키면서 측정하였다. 포화 영역의 정공 이동도는 PDPPTPT ( $\sim 0.105 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), PDPP3T ( $\sim 0.199 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), PDPP2T-TT ( $0.304 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )로 계산되었고, 포화 영역의 전자 이동도는 PDPPTPT ( $\sim 0.274 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), PDPP3T ( $\sim 0.282 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), PDPP2T-TT ( $0.368 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )로 계산되었다. 정공과 전자 이동도 모두 PDPP2T-TT 가 가장 높았다. Figure 26~28 에 각 소자의 transfer curve 와 output curve 를 나타냈다.

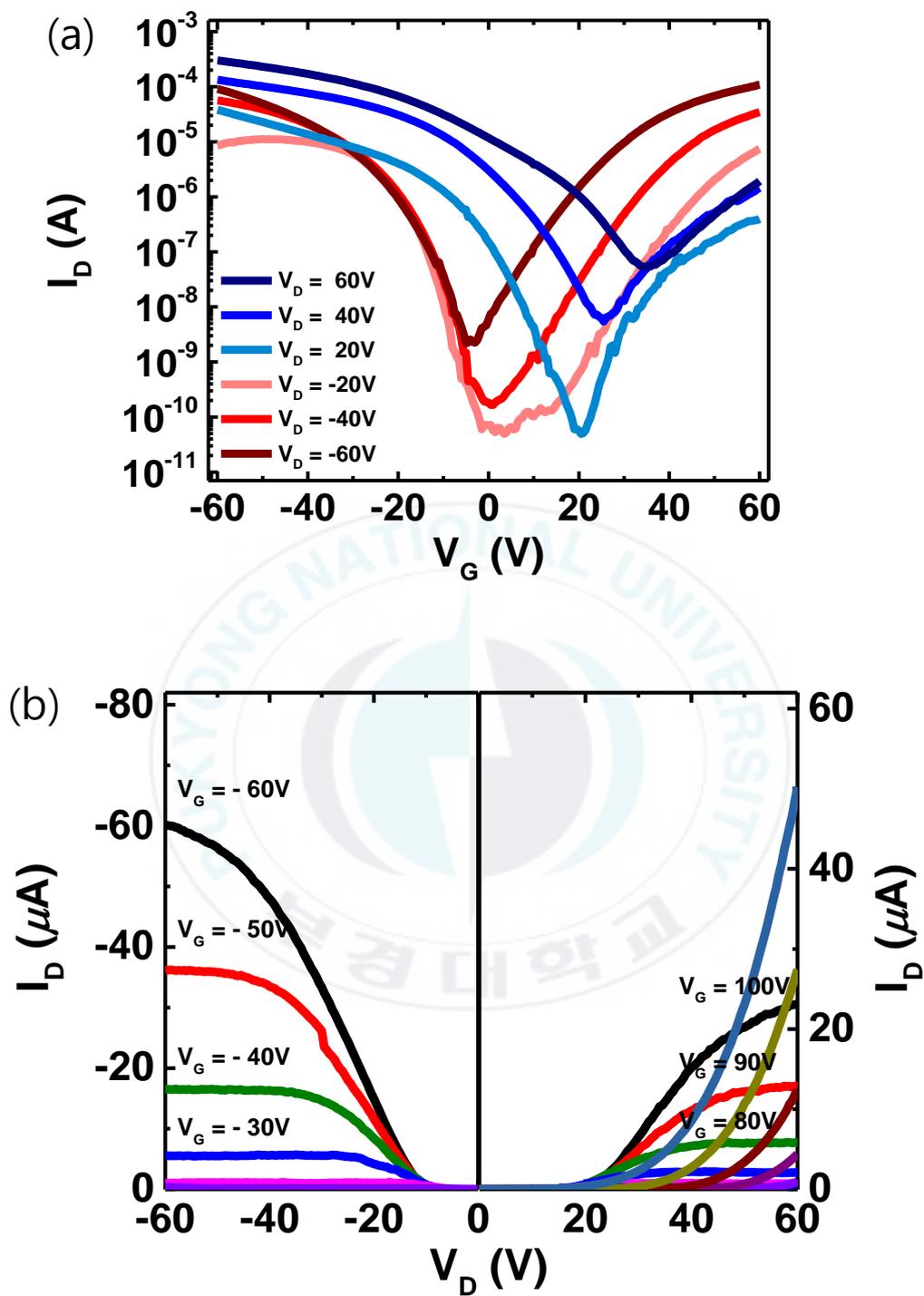


Figure 26. (a) Transfer curve and (b) Output curve of PDPPTT

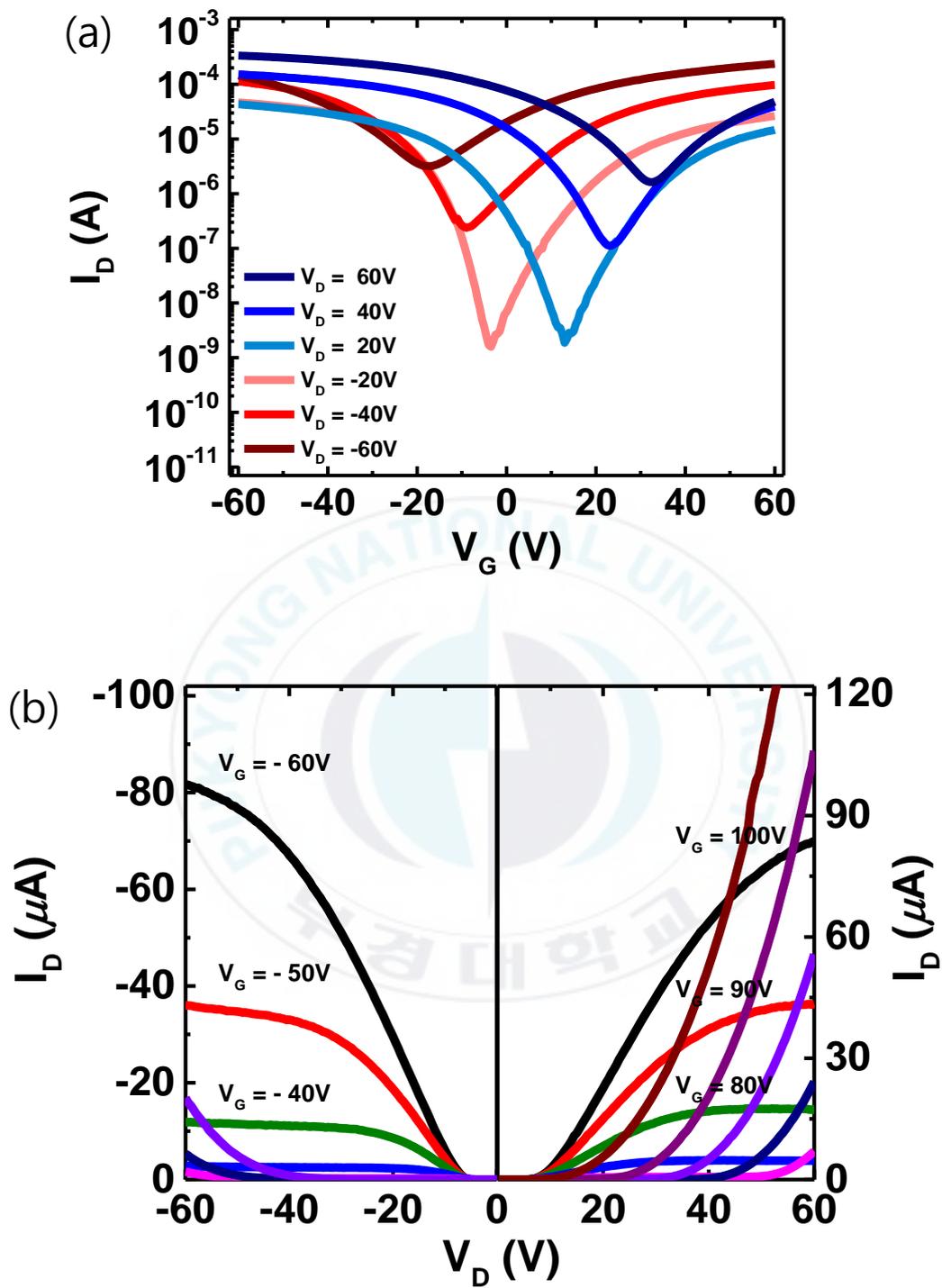


Figure 27. (a) Transfer curve and (b) Output curve of PDPP3T

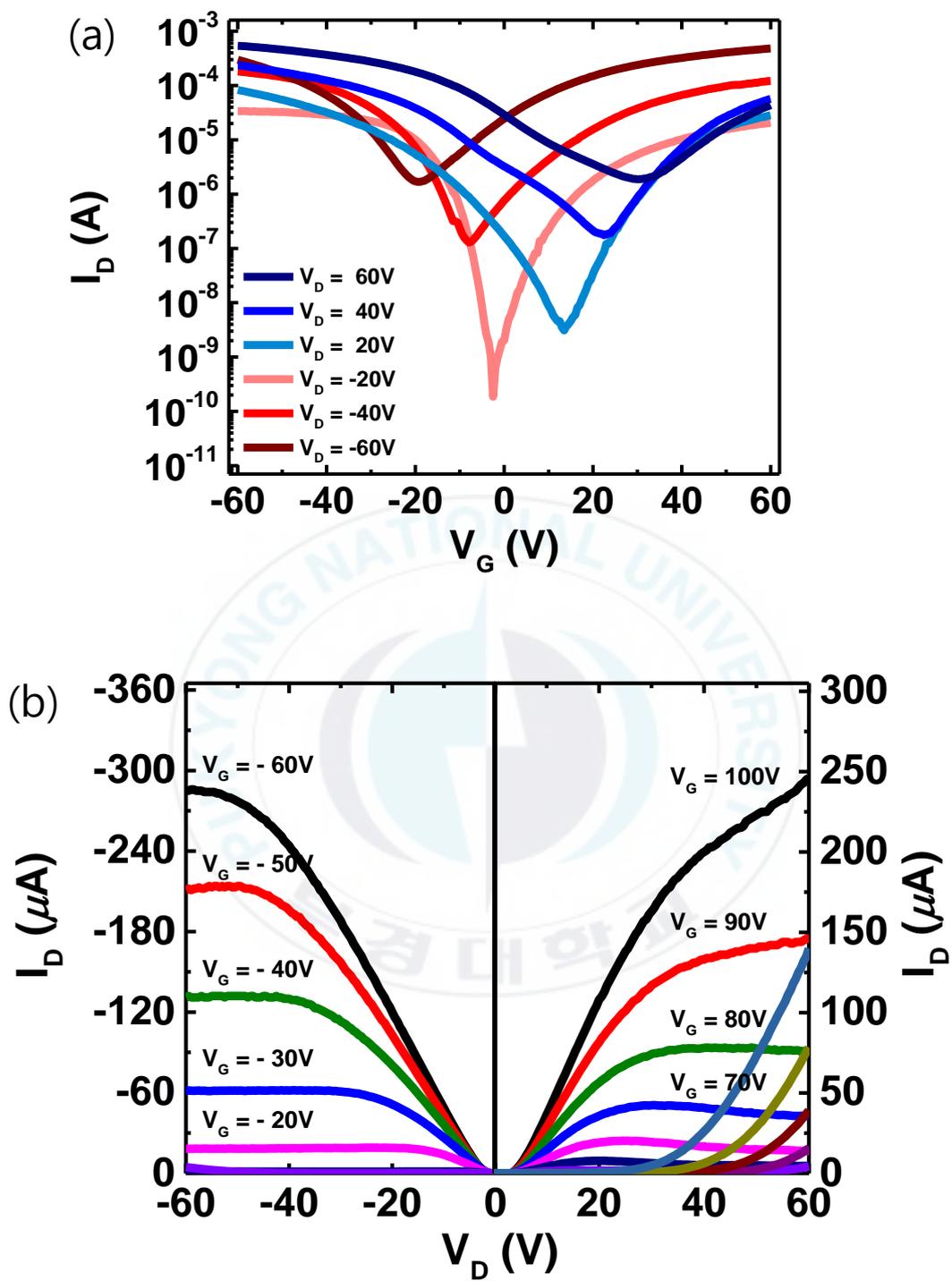
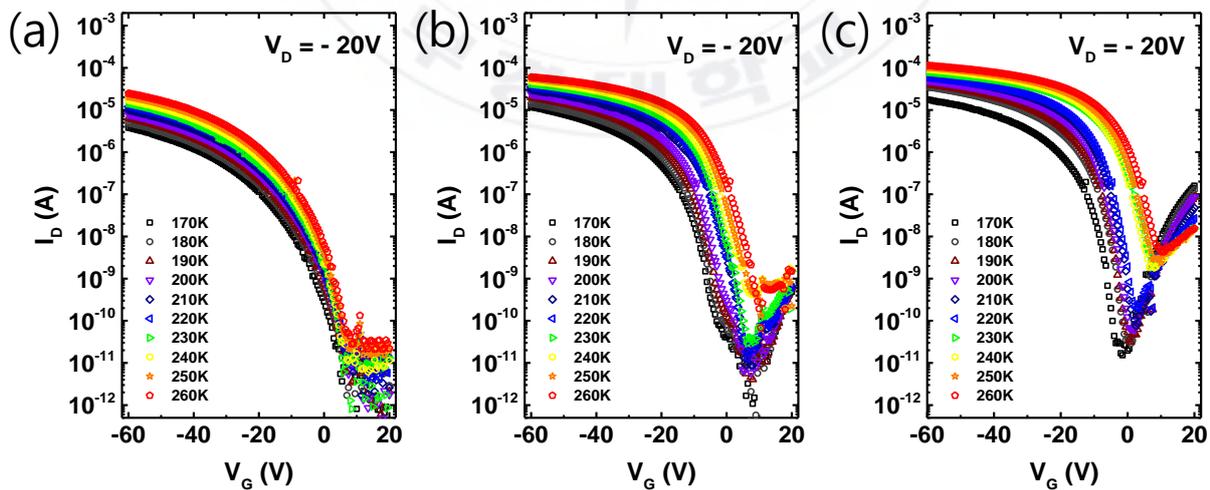


Figure 28. (a) Transfer curve and (b) Output curve of PDPP2T-TT

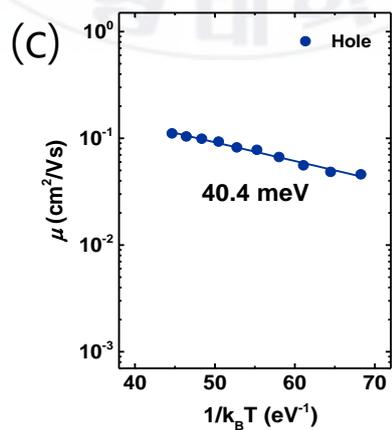
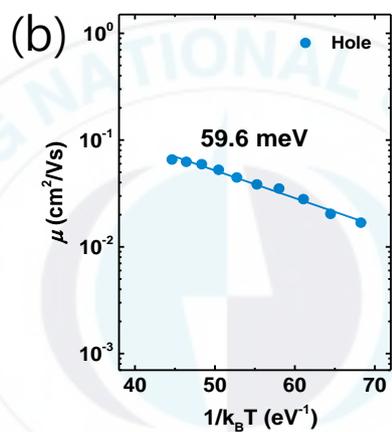
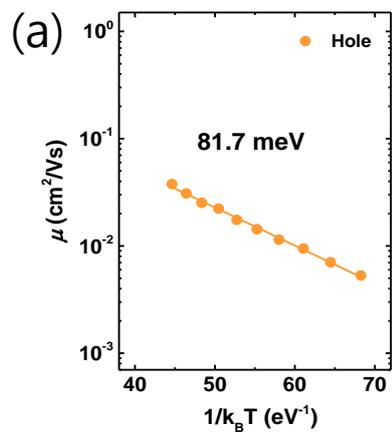
### 마. 저온 실험

고분자 반도체의 전하 이동 특성을 분석하기 위해 저온 실험을 진행하였다. 각 소자의 transfer curve 를 170 K 에서 260 K 까지 10 K 씩 증가시키면서 측정하였다. 드레인 전압은 선형 영역에 해당하는  $-20\text{ V}$  로 고정하였다. 소자의 p-channel 과 n-channel 모두에 대해 transfer curve 를 측정하였지만 n-channel 에 해당하는 결과가 불안정하여 p-channel 에 대한 분석만 진행하였다. Figure 29 에 저온 실험 결과를 나타냈다.

저온 실험의 결과로 각 온도에 따른 선형 영역의 이동도를 구하고, Arrhenius plot 을 통해 활성화 에너지 ( $E_a$ , activation energy)를 구하였다. Figure 30 에 Arrhenius plot 을 나타냈다. 활성화 에너지는 PDPPTPT (81.7 meV), PDPP3T (59.6 meV), PDPP2T-TT (40.4 meV)로 계산되었다. 유기물에서 전하 이동은 hopping 에 의해 이루어지기 때문에 활성화 에너지가 낮은 것이 전하 이동에 더 유리하다. 따라서 PDPP2T-TT 의 결과가 가장 좋은 것으로 보여진다.



**Figure 29.** Low-temperature experiment result of (a) PDPPTPT (b) PDPP3T and (c) PDPP2T-TT



**Figure 30.** Arrhenius plot, p-channel linear mobility of (a) PDPPTPT (b) PDPP3T and (c) PDPP2T-TT

## 바. Density of State (DOS)

유기물의 전하 이동 특성에 관련된 다양한 이론 중 Bässler's Gaussian Disorder Model 은 유기물의 에너지는 가우시안 분포로 나타나고, 이것은 분자의 배열에 영향을 받는다는 이론이다.<sup>[20]</sup> 에너지 분포의 폭이 넓을수록 분자가 무질서하게 배열되어 있음을 나타내고, 폭이 좁을수록 분자가 규칙적으로 잘 배열되어 있다는 것을 나타낸다. 분자가 잘 배열되어 있다면, 전하가 이동할 때 필요한 에너지의 편차가 적어지게 될 것이고, 이로 인해 더 좋은 특성을 가지게 될 것이다. 하지만 대부분의 유기 고분자 반도체는 분자가 무질서하게 배치되어 있어서 에너지 분포의 폭이 넓게 나타난다.

저온 실험을 통해 얻은 온도에 따른 이동도 값으로 아래의 식을 사용하여 3종의 고분자 반도체의 DOS와 에너지 분포를 구하였다.

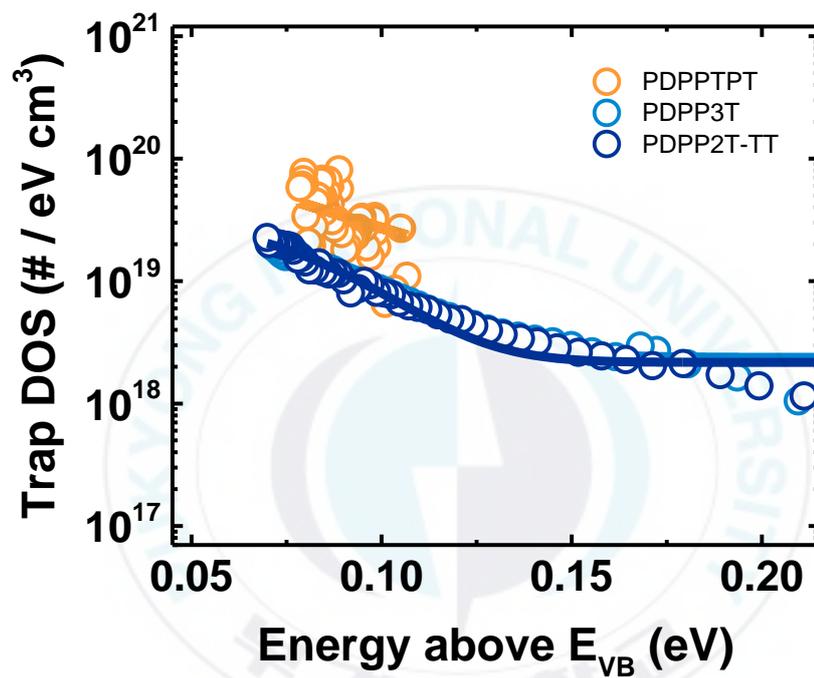
$$g(\varepsilon) = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right)$$

$N$  = 단위 부피당 상태밀도의 수,  $\sigma$  = 에너지 분포의 폭,  $\varepsilon$  = 가우시안 분포의 피크

Table 1에 주요 파라미터를 나타냈다.  $N$ 와  $\sigma$ 의 값이 낮을수록 좋은 특성을 가진다. PDPP2T-TT와 PDPP3T의 차이가 크지는 않지만 PDPP2T-TT의 결과가 가장 좋다고 볼 수 있다. Figure 31에 추출된 Trap DOS의 그래프를 나타냈다.

**Table 1.** Summary of key parameters for Density of State (DOS)

	$N$ (#/cm <sup>3</sup> )	$\sigma$ (meV)
PDPPTPT	$8.24 \times 10^{18}$	44.3
PDPP3T	$2.21 \times 10^{18}$	37.6
PDPP2T-TT	$2.16 \times 10^{18}$	34.9



**Figure 31.** Density of State (DOS) profile of DPP based polymer semiconductors

#### 사. Gaussian Disorder Model (GDM)

저온 실험을 통해 얻은 온도에 따른 이동도 결과를 아래의 식을 사용하여 Gaussian Disorder Model (GDM)에 적용하였고, 그 결과를 Figure 32 에 나타냈다. 주요 파라미터는 Table 2 에 나타냈다.  $\mu_0$ 는 전하가 분자에서 다른 분자로 hopping 할 때, 하나의 전하에 대한 이동도로 볼 수 있다.  $V_G$ 가 커질수록  $Q = C \times V$  식에 의해 전하량이 증가하게 된다. 따라서, 하나의 전하가 이동할 때 다른 전하들에게 방해를 받게 되고, 그로인해  $\mu_0$ 가 감소하게 된다.  $\sigma$ 는 앞의 결과와 같은 에너지 분포의 폭을 나타낸다.

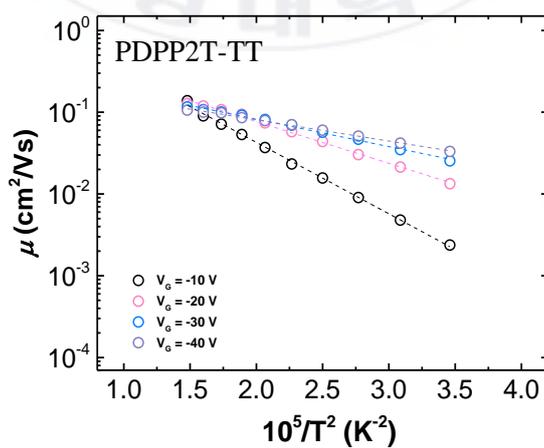
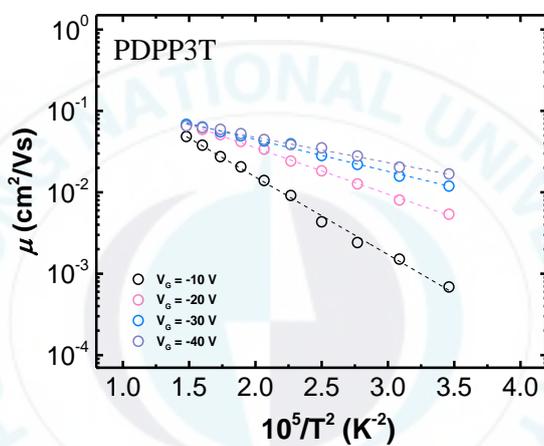
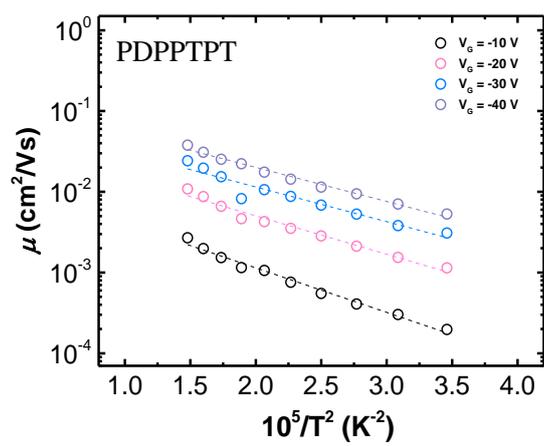
$$\mu = \mu_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^2 \right] \quad \text{with} \quad T_0 = \left( \frac{2\sigma}{3k_B} \right)$$

$\mu$  = 전하 이동도,  $\mu_0$  = 이동도의 prefactor,  $\sigma$  = 에너지 분포의 폭,  $T$  = 절대 온도,  $k_B$  = 볼츠만 상수

Trap DOS 의 그래프를 보면 PDPPTPT 의 데이터가 불안정한 것을 볼 수 있다. 이 점을 감안하여 3 종의 DPP 기반의 고분자 반도체의 GDM 결과를 비교해보면, PDPP2T-TT 가 가장 우수한 특성을 가진다는 것을 알 수 있다.

**Table 2.** Extracted GDM parameters for DPP based molecules

$V_G$ (V)	PDPPTPT		PDPP3T		PDPP2T-TT	
	$\mu_0$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\sigma$ (meV)	$\mu_0$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\sigma$ (meV)	$\mu_0$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\sigma$ (meV)
-10	0.015	46.07	1.243	60.56	2.391	57.97
-20	0.045	42.79	0.494	46.82	0.806	44.31
-30	0.083	40.66	0.271	38.88	0.384	35.90
-40	0.141	40.33	0.205	34.57	0.267	31.62



**Figure 32.** Fitting the temperature-dependent mobility data to Gaussian Disorder Model (GDM)

### 3. 결론

본 논문에서는 서로 다른 도너 블록을 가진 DPP 기반의 고분자 반도체를 사용하여 ambipolar OFET 을 제작하고 도너 블록들이 소자의 전기적 특성과 전하 이동 특성에 어떠한 영향을 끼치는지에 대한 연구를 진행하였다. 3 종의 DPP 기반의 고분자 반도체는 도너 블록으로 각각 benzene, thiophene, thienothiophene 을 가진 것을 사용하였다.

먼저 AFM 과 GIXRD 를 사용하여 고분자 반도체 박막의 모폴로지와 결정화도를 분석하였다. GIXRD 분석 결과에서 PDPP2T-TT 의 결정화도가 가장 좋았고  $\pi$ - $\pi$  stacking distance 는 PDPP2T-TT (3.82 Å), PDPP3T (3.85 Å) 였고, PDPPTPT 는 측정이 되지 않았다. 측정되지 않은 이유는 고분자 박막은 보통 비정질과 결정질이 혼합되어 있는 상태인데 PDPPTPT 의 경우 결정질이 거의 형성되지 않고 대부분 비정질로 박막이 형성되어 나타난 결과로 예상된다. GIXRD 분석 결과를 볼 때, PDPP2T-TT 의 전기적 특성이 가장 좋을 것으로 예상하였다.

전기적 특성 측정 결과는 예상한 것과 같이 PDPP2T-TT 가 가장 좋았고 다음으로 PDPP3T, PDPPTPT 순이었다.

전하 이동 특성을 분석하기 위해 저온 실험을 진행하였다. 저온 실험 결과를 통해 p-channel 의 활성화 에너지와 Density of State (DOS)를 구하고, Gaussian Disorder Model (GDM)에 적용하였다. 활성화 에너지는 Arrhenius plot 으로 구하였다. 그 결과, PDPP3T 와 PDPP2T-TT 의 결과는 큰 차이를 보이지 않았지만 PDPP2T-TT 가 가장 낮은 값을 가지는 것으로 나타났다. 활성화 에너지가 낮을수록 전하 이동에 더 유리하기 때문에 PDPP2T-TT 가 가장 좋은 결과로 보여진다. DOS 와 GDM 도 같은 결과를 나타냈다.

GIXRD, 전기적 특성, 저온 실험을 통한 전하 이동 특성을 모두 고려해 보았을 때, 도너 블록으로 benzene 을 가진 것보다 thiophene 또는 thienothiophene 을 가진 것을 사용하는 것이 고성능 ambipolar OFET 을 제작하기에 적합하다고 보여진다.



## VI. 요약

본 논문에서는 높은 ambipolar 특성을 가진 DPP 기반의 고분자 반도체 3 종 (PDPPTPT, PDPP3T, PDPP2T-TT)을 활성층으로 갖는 ambipolar OFET 을 제작하고 소자의 특성을 분석하였다.

첫 번째 실험에서 BG/TC 구조의 ambipolar OFET 을 제작한 후 전기적 특성을 측정하였다. 제작한 소자의 전기적 특성을 측정하였을 때 ambipolar OFET 임에도 불구하고 p-type 특성은 나타났지만 n-type 특성은 나타나지 않았다. 그 이유는 제작된 소자가 공기 중에 노출되면서 공기 중의 수분이 소자의 채널 안으로 침투하여 전자의 이동을 방해하는 요소로 작용했을 것으로 추측했다. 따라서, 이 수분을 제거하기 위해 vacuum oven 에서 200 °C의 온도로 24 시간 동안 어닐링 한 후 소자의 전기적 특성을 재측정 하였다. 재측정한 결과, p-type 특성뿐만 아니라 어닐링 전에는 나타나지 않았던 n-type 특성도 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 어닐링 과정에서 소자의 채널안에 침투된 수분이 제거된 결과로 예상된다. 이 결과로 DPP 기반의 고분자 반도체를 활성층으로 갖는 ambipolar OFET 이 정상적으로 구동하는 것을 확인하였고, 다음 실험을 진행하였다.

두 번째 실험에서 TG/BC 구조의 ambipolar OFET 을 제작하였다. 소자의 활성층으로 사용된 3 종의 DPP 기반의 고분자 반도체는 DPP unit 에 서로 다른 도너 블록 (benzene, thiophene, thienothiophene)을 가지고 있기 때문에 각각의 도너 블록이 소자의 전기적 특성과 전하 이동 특성에 끼치는 영향을 알아보기 위한 연구를 진행하였다. 먼저 DPP 기반의 고분자 반도체 박막의 모폴로지와 결정화도를 분석하였다. 특히, 유기 반도체에서 결정화도는 전하 이동에 중요한 파라미터이다. 3 종의 DPP 기반의 고분자

반도체 박막의 결정화도 중 PDPP2T-TT 의 결과가 가장 좋게 나타났기 때문에, 전기적 특성도 가장 좋은 결과를 나타낼 것으로 예상했다. 다음으로 전기적 특성을 측정하였다. 예상한 것과 같이 PDPP2T-TT 의 결과가 가장 좋게 나타났다. 다음으로 고분자 반도체의 전하 이동 특성을 분석하기 위해 저온 실험을 진행하였다. 저온 실험을 통해 얻은 결과로 온도에 따른 선형 영역의 이동도를 계산하였고, 이 결과로 p-channel 의 활성화 에너지와 Density of State (DOS)를 구하고 Gaussian Disorder Model (GDM)에 적용하였다. PDPP3T 와 PDPP2T-TT 의 결과는 큰 차이를 보이지 않았지만 세 가지 모두 PDPP2T-TT 가 가장 좋았고 이것은 결정화도와 전기적 특성의 결과가 일치하였다.

실험을 통해 얻은 결과로 봤을 때 더 우수한 성능을 가지는 소자를 제작하기 위해서는 3 종의 DPP 기반의 고분자 반도체 중에서 도너 블록으로 benzene 을 가지는 물질보다 thiophene 또는 thienothiophene 을 가지는 물질을 소자의 활성층으로 사용하는 것이 더 좋은 성능을 가진 소자를 제작할 수 있을 것으로 예상된다.

## 참 고 문 헌

- [1] Joong Suk Lee, Seon Kyoung Son, Sanghoon Song, Hyunjung Kim, Dong Ryoul Lee, Kyungkon Kim, Min Jae Ko, Dong Hoon Choi, BongSoo Kim, and Jeong Ho Cho, *Chem. Mater.* **24**, 1316-1323 (2012).
- [2] Benjamin Souharce, *Wuppertal* (2008).
- [3] Jana Zaumseil and Henning Sirringhaus, *Chem. Rev.* **107**, 1296-1323 (2007).
- [4] 지영식·강성민·최인성, *Polymer Science and Technology* **Vol. 17**, No. 2 (2006).
- [5] <http://terms.naver.com/entry.nhn?docId=2052984&cid=50313&categoryId=50313>
- [6] <http://terms.naver.com/entry.nhn?docId=1179100&cid=40942&categoryId=32383>
- [7] <http://m.blog.naver.com/supernm2/70171243139>

- [8] Zhuoying Chen, Mi Jung Lee, Raja Shahid Ashraf, Yun Gu, Sebastian Albert-Seifried, Martin Meedom Nielsen, Bob Schroeder, Thomas D. Anthopoulos, Martin Heeney, Iain McCulloch, Henning Sirringhaus, *Adv. Mater.* **24**, 647–652 (2012).
- [9] Giorgio Dell'Erba, Alessandro Luzio, Dario Natali, Juhwan Kim, Dongyoon Khim, Dong-Yu, Kim, Yong-Young Noh, and Mario Caironi, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 153303 (2014).
- [10] C. B. Nielsen, M. Turbiez, and I. McCulloch, *Adv. Mater.* **25**, 1859 (2013).
- [11] J. Li, Y. Zhao, H. S. Tan, Y. Guo, C.-A. Di, G. Yu, Y. Liu, M. Lin, S. H. Lim, Y. Zhou, H. Su and B. S. Ong, *Sci. Rep.* **2**, 754 (2012).
- [12] L. -L. Chua, J. Zaumseil, J. -F. Chang, E. C. -W. Ou, P. K. -H. Ho, H. Sirringhaus and R. H. Friend, *Nature*, **434**, 194 (2005).
- [13] O. D. Jurchescu, J. Baas, and T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 052102 (2005).
- [14] C. Goldmann, D. J. Gundlach, and B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 063501 (2006).

- [15] H. T. Nicolai, M. Kuik, G. A. H. Wetzelaer, B. de Boer, C. Campbell, C. Risko, J. L. Brédas and P. W. M. Blom, *Nat. Mater.* **11**, 882 (2012).
- [16] W. S. C. Roelofs, S. G. J. Mathijssen, J. C. Bijleveld, D. Raiteri, T. C. T. Geuns, M. Kemerink, E. Cantatore, R. A. J. Janssen, and D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 203301 (2011).
- [17] Won-Tae Park, Gyoungsik Kim, Changduk Yang, Chuan Liu, and Yong-Young Noh, *Adv. Mater.* **26**, 4695–4703 (2016).
- [18] Christian B. Nielsen, Mathieu Turbiez, and Iain McCulloch, *Adv. Mater.* **25**, 1859–1880 (2013).
- [19] J. D. Yuen, J. Fan, J. Seifert, B. Lim, R. Hufschmid, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 20799 (2011).
- [20] H. Bassler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **175**, 15 (1993).