



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

Viologen 기반 N 형 Dopant 를 이용한
고이동도 OFET 소자 제작에 관한 연구



2018 년 02 월

부 경 대 학 교 대 학 원

인 쇄 공 학 과

이 동 현

공 학 석 사 학 위 논 문

Viologen 기반 N 형 Dopant 를 이용한 고이동도 OFET 소자 제작에 관한 연구

지도교수 백 강 준

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2018 년 02 월

부 경 대 학 교 대 학 원

인 쇄 공 학 과

이 동 현

이동현의 공학석사 학위 논문을 인준함.

2018 년 02 월 23 일



위 원 장 공학박사 이 지 열 (인)

위 원 공학박사 남 수 용 (인)

위 원 공학박사 백 강 준 (인)

목 차

목차	I
List of figures	III
List of table	V
Abstract	VI
I. 서 론	1
II. 이 론	3
1. Dopant	3
가. 진성(고유)반도체와 외인성(비고유)반도체	3
2. Viologen	7
3. 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)	8
가. 전계 효과 트랜지스터의 구조	8
나. 전계 효과 트랜지스터의 구동 원리	10
다. 전계 효과 트랜지스터의 전기적 특성	12
4. CMOS Inverter	13
5. Photolithography	14
III. 실 험	16
1. Staggered 구조의 OFET 제조	16
가. 기판(Substrate) 제작	17
나. 시약(Solution) 제조	18
다. Benzyl Viologen 제조.....	19
라. 스핀 코팅 (Spin coating)	21
마. Gate electrode 형성	22

2. OFET 소자의 특성 분석	23
가. 전기적 특성 (Electrical Characterization)	23
나. 결정성 (XRD: X-Ray Diffraction)	26
다. 원자 간력 현미경 (AFM: Atomic Force Microscope)	28
라. 자외선 전자 분광법 (UPS: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)	29
 IV. 결과 및 고찰	31
1. 유기 전계 효과 트랜지스터의 전기적 특성 평가	31
2. CMOS Inverter 전기적 특성 평가	37
3. Morphology 특성과 결정성 평가	39
4. BV Dopant 함량에 따른 에너지 레벨 이동 특성 평가	42
5. 저온 실험	44
 V. 결 론	45
 참고문헌	48

List of figures

Figure 1. Various Viologen Molecules : (a) Benzyl Viologen (b) Methyl Viologen (c) Ethyl Viologen	(5)
Figure 2. Schematic diagrams of OFET	(7)
Figure 3. (a) Schematic and (b) Operation mechanism of OFET	(9)
Figure 4. Schematic diagrams of CMOS Inverter	(11)
Figure 5. Device Structure of staggered OFET devices	(12)
Figure 6. Electrical Circuit pattern of Source Drain electrode	(13)
Figure 7. Molecular structure : (a) N2200 (b)DPPT-TT (c)PMMA	(14)
Figure 8. Reduction mechanism of Sodium borohydride	(15)
Figure 9. Fabrication process of Benzyl Viologen	(16)
Figure 10. Reduction Process of Benzyl Viologen	(16)
Figure 11. Spin coating process	(17)
Figure 12. Schematic of thermal evaporator	(18)
Figure 13. KEITHLEY probe station in our lab	(21)
Figure 14. Principle of X-ray diffraction	(22)
Figure 15. Schematic of Atomic Force Microscope	(24)
Figure 16. Schematic of photoelectron emission	(26)
Figure 17. Output curve of (a-d) N2200 (0, 0.5, 1.0, 2.0 wt%)	(29)
Figure 18. Transfer curve of (a-d) N2200 (0, 0.5, 1.0, 2.0 wt%)	(30)
Figure 19. P-type Output curve of (a-c) DPPT-TT (0, 0.5, 1.0 wt%),P-type Transfer curve of (d-f) DPPT-TT (0, 0.5, 1.0 wt%)	(32)
Figure 20. N-type Output curve of (a-c) DPPT-TT (0, 0.5, 1.0 wt%), N-type Transfer curve of (d-f) DPPT-TT (0, 0.5, 1.0 wt%)	(32)
Figure 21. Charge carrier mobility distribution of (a) N2200 and (b) DPPT-TT ..	(33)
Figure 22. CMOS Inverter (a,c,e) transfer characteristic and (b,c,f) Voltage gain of DPPT-TT (0, 0.5, 1.0 wt%)	(35)
Figure 23. Inverting voltage distribution of DPPT-TT+ BV wt% inverter device	(36)

Figure 24. AFM images of (a-d) N2200 (0, 0.5, 1.0, 2.0 wt%), (e-f) DPPT-TT (0, 0.5, 1.0, 2.0 wt%)	(38)
Figure 25. (a-c)2D GIXRD Images and (d-e)1D GIXRD patterns of Pristine N2200, N2200+ BV0.5 wt%, N2200+ BV1.0 wt%	(39)
Figure 26. (a-c)2D GIXRD Images and (d-e)1D GIXRD patterns of Pristine DPPT-TT, DPPT-TT+ BV0.5 wt%, DPPT-TT+ BV1.0 wt%	(39)
Figure 27. Energy level shift of (a)N2200 + BV wt%, (b) DPPT-TT + BV wt% in UPS data	(41)
Figure 28. Low-temperature transfer curve of N2200 (a) BV 0 wt%, (b)BV 0.5 wt%	(43)
Figure 29. Arrhenius plot, N-type linear mobility (a) Pristine P(NDI2OD-T2) (b) P(NDI2OD-T2) + BV 0.5 wt%	(44)



List of table

Table 1. Electrical characteristic of N2200 + BV weight ratio	(33)
Table 2. P-type Electrical characteristic of DPPT-TT + BV weight ratio	(33)
Table 3. N-type Electrical characteristic of DPPT-TT + BV weight ratio	(33)
Table 4. The performance of the DPPT-TT+BV wt% CMOS Inverter device	(36)



Fabrication of high mobility OFET device using Viologen based N-type dopant

Dong-Hyeon Lee

Dept. of Graphic Arts Engineering, Graduate school,

Pukyung National University

Abstract

Recently, a lot of studies have been conducted to improve the performance of an Organic Field Effect Transistor (OFET) device.^[1] For example, One of them is about controlling a molecular structure through organic synthesis. Another one is that by using an additive, it induces a charge carrier; 'a doping effect' and improves the crystallinity of the thin film by controlling the molecular arrangement of it. In this study, we conducted a study to develop a high performance OFET device by using an additive that inducing N-type doping. In particular, we investigated the effect of viologen with strong N - type doping on the performance improvement of N - type organic semiconductor transistors by various actions such as the generation of free electrons and the plasticizer effect.

I. 서론

유기물이란 기본적으로 탄소화합물을 가진 물질을 의미한다. 탄소화합물에 의한 2 차반응으로 우리 일상생활에서 유해물질로의 성장가능성이 있는 유기물이 최근 몇 십년 동안 관심을 끌게 된 이유는 공액결합(conjugated bond)을 가진 분자를 기반으로 용액 공정을 통해 저가 생산이 가능하고 가벼우며 무기물에 비해 월등한 유연성을 가질 수 있는 등 여러가지 장점을 가지고 있기 때문이다. 여러가지 장점을 이용해서 유기 태양전지(Organic photovoltaics : OPV), 유연 디스플레이(Flexible Display), 전자 종이(Electronic papers), 무선 주파수 식별 태그(Radio frequency identification tags), 센서(Sensor)에 활용 가능하며 가장 대표적으로 유기 전계 효과 트랜지스터(Organic Field Effect Transistor : OFET)를 들 수가 있다.^[2] Organic Field-Effect Transistor (OFETs)의 경우 전계 효과를 통한 반도체 내 채널의 전류 제어로 디스플레이 구동소자나 인쇄전자 회로 등에 폭 넓은 응용이 가능하다. 이런 유기 전자 소자가 더욱 각광받을 수 있는 이유는 합성을 통해서 각 N-type 또는 P-type 그리고 Ambipolar 특성을 가지는 고성능의 물질을 활용하여 소자를 만들 수 있기 때문이다. 처음으로 유기물을 이용하기 시작 하면서 단분자(Small molecule)부터 점점 분자량이 높은 고분자(Polymer)까지 점점 활용할 수 있는 유기 물질의 폭이 넓어졌고 최근 몇 년 사이에는 Donor 와 Acceptor 를 이어 활용한 D-A Copolymer 까지 등장하여 유기 물질을 통한 차세대 고성능의 전자 소자를 개발할 수 있을 것으로 보여 졌으나 유기물질을 단독으로 사용했을 경우 기대치만큼의 높은 성능을 이끌어 내기가 어렵고 그 수치가 한계가 있다는 연구내용들이 나오기 시작했다.

본 연구에서는 최근에 소자의 성능을 높이기 위한 수많은 연구들이 진행 중인데 여기에는 일반적인 합성을 통한 분자 구조 제어와 추가적인 층(Layer)를 형성하거나

첨가제(Additive)를 이용하여 고분자의 분자배열을 제어하며 박막의 결정도를 향상시키는 방법들이 있다.^[4-5] 이 중에서 첨가제를 활용한 고성능 소자 제작에는 도핑효과, Platicizer 효과 등 다양한 원리에 의해 성능을 향상시키는 것으로 확인되었다. 또한 최근에는 이온성 첨가제(Ionic additive)를 이용하여 반도체의 이동도를 획기적으로 향상시킬 수 있음이 확인되어서 이러한 원리를 이용하여 Top-gate/Bottom-contact 구조의 OFET 에서도 비슷한 현상을 보이는지 확인하고, 이를 이용하여 CMOS-like 인쇄 전자회로에도 적용가능한지 확인해 보았다.



II. 이 론

1. Dopant

반도체(Semiconductor)가 전기,전자 분야에서 많이 활용되고 각광받는 또 다른 이유 중에는, 불순물(Impurity)을 소량 첨가해도 반도체의 특성을 바꿀 수 있다는 점에 있다. 이런 과정을 도핑(doping)이라 하고, 넣는 첨가제(Additive) 또는 불순물을 도펀트(dopant)라고 정의할 수 있다.^[3]

불순물의 첨가량을 점차 늘려 나갈수록, 반도체에 흐를 수 있는 전류량이 적게는 수배에서 많게는 수십, 수백배까지도 증가할 수 있고 이러한 특성을 이용하여 현대의 반도체 기술을 통해 각종 Circuit 을 만들 때, 금속을 대신하여 불순물을 다량 첨가한 실리콘이나 유기물을 사용하기도 한다.

가. 진성(고유)반도체와 외인성(비고유) 반도체

고유 반도체는 불순물의 첨가량이 반도체의 기본 특성에 영향을 주지 않을 만큼 소량 들어 있는 순수(Pure)한 반도체 즉 진성 반도체라고 말한다. 진성 반도체의 경우에는 모든 캐리어(Carrier)는 열이나 빛등의 외부 에너지에 의해 생긴 전자와 정공뿐이다. 진성 반도체에 외부 에너지가 가해지면, 전자로 가득 차 있던 가전자대(Valence band)에서 전자가 튀어올라 전도대(Conduction band)영역으로 움직이는 것이다. 그러므로 진성반도체에서는 전자와 정공의 개수가 동일하다. 전자와 정공은 전기장(Electric Field)에서의 이동방향은 서로 다르지만, 전류의 방향은 동일한데, 전자와 정공이 띄고있는 전하가 서로 달라서 나타나는 현상이다. 하지만,

진성반도체에서 전자와 정공에 의한 전류가 동일한 것은 아닌데, 그 이유는 전자와 정공이 가지는 고유질량이 다르기 때문이다.

캐리어의 농도는 온도에 민감한데 낮은 온도에서는 가전자대 영역에 전자가 가득 차서, 반도체는 절연체와 비슷한 역할을 하게 되고, 온도를 높이면 가전자대에 있던 전자가 전도대로 튀어올라 움직일 수 있는 자유캐리어(자유전자)의 숫자가 증가하여, 반도체의 전도율도 증가한다. 다음과 같은 변화는 온도가 증가하면 전도율이 반대로 낮아지는 일반적인 금속과는 정반대의 현상인데, 금속은 온도가 높아지면 포논(Phonon) 산란(Scattering)이 일어나기가 쉬워서 오히려 전류의 흐름을 방해하게 되기 때문이다. 그렇기 때문에 금속은 온도가 증가하면 열전도율은 증가하지만 전기전도율은 오히려 낮아지게 되는 것이다. 위에서 말한 전도율은 전기전도율을 말하는 것으로 즉 원자간의 격자 진동이 증가하게 되면 전자들의 이동 경로를 방해하기 때문에 전기전도율은 낮아지는 것이다.

비고유 반도체는 외인성 반도체 라고도 하며 전하캐리어의 개수를 도펀트 첨가를 통해 바꿔주어 전기적 특성을 향상 시킨 반도체를 의미하고, 도펀트가 무엇이냐에 따라서 N-type 과, P-type 으로 나뉘게 된다.

2. Viologen

바이올로젠(Viologens)은 일반적으로 환원 및 산화 시 여러 차례 가역적으로 색을 변화시킬 수 있기 때문에 전기 변색 시스템에 사용된다.^[8]

하지만 본 연구에서는 환원 반응을 통해서 기존의 V^{2+} 상태를 V^0 로 만들어서 전자 주개 (Electron Donor) 역할을 할 수 있도록 하였다.^[7]

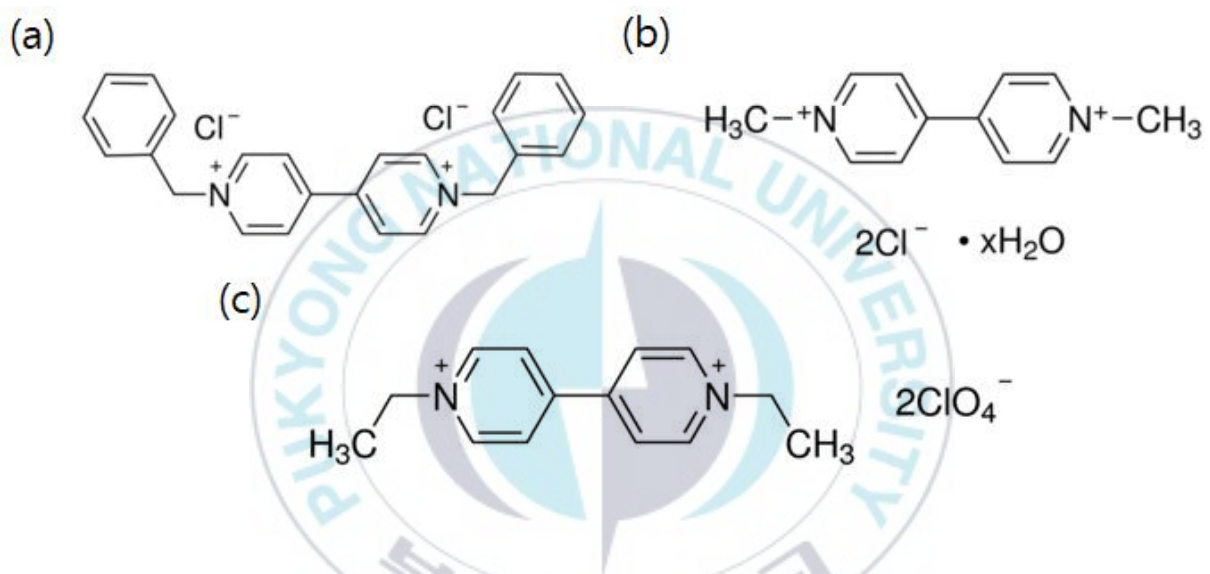


Figure 1. Various Viologen Molecules : (a) Benzyl Viologen (b) Methyl Viologen (c) Ethyl Viologen

Figure 1. 과 같이 총 3 개의 Viologen 종류에 동일한 실험 방식 즉 환원 방법을 이용하여 Solution 제작을 실시 하였으나, Benzyl Viologen 에 한하여 Redox reaction 이 발생하였고 Semiconductor 물질에 첨가하여 소자를 측정하였을 때 특성의 변화가 일어났다.

3. 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)

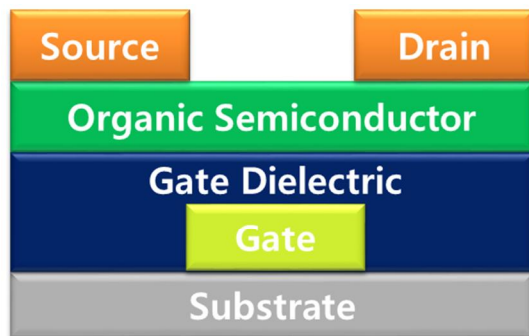
먼저 트랜지스터(transistor)는 반도체소자로서 소자 내 스위칭이 가능하고 증폭작용 역할을 주로 한다. 트랜지스터는 현대사회의 기본 전자기기를 구성하고 있는 가장 기본적인 부품이라 할 수 있다. 종류는 크게 2 가지로 나눌 수 있는데 접합형 트랜지스터 (Bipolar Junction Transistors: BJTs) 와 전계 효과 트랜지스터 (Field Effect Transistors: FETs) 가 있다. 본 논문에서는 유기물을 이용한 기본적인 유기 전계 효과 트랜지스터는 물론 고성능을 가지기 위해 기타 방법을 동원한 더욱 심층적인 부분에 대해서도 연구하였다.

가. 전계 효과 트랜지스터의 구조

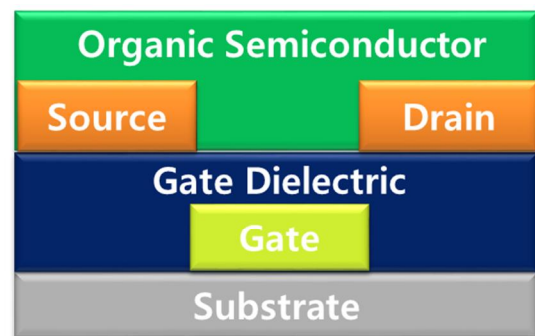
유기 전계효과 트랜지스터 (OFET)는 기본적으로 기판 (substrate), 3 개의 전극 (source, drain, gate electrode) , 반도체 층 (semiconductor layer), 절연층 (Insulating layer)으로 구성되며 이 중에서 반도체 층은 활성층 (Active layer)이라고도 불린다.

구성하는 요소들의 배치에 따라 구조가 결정되는데 총 4 가지 구조 형성 방법이 있다. **Figure 2.** 에 나타나 있듯이 Staggered, Coplanar, Inverted staggered, Inverted coplanar 구조가 있으며 Gate 전극은 절연층 표면과의 상대적 위치에 따라 Source, Drain 전극은 활성층 표면과의 상대적 위치에 따라 Bottom , Top 이 나뉘게 된다.

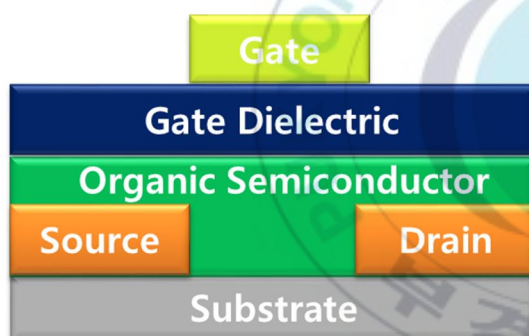
일반적으로 Staggered 구조와 Inverted staggered 구조를 주로 사용하고 Inverted staggered 구조는 접촉 저항이 상대적으로 낮으며 활성층으로의 전하 이동 에너지 장벽 또한 낮아서 Inverted coplanar 구조보다 더 높은 특성을 가질 수 있다. Staggered 구조는 소자가 매우 안정하여 coplanar 소자 구조에 비해 높은 이동 특성을 가질 수 있다는 장점이 있다.^[14]



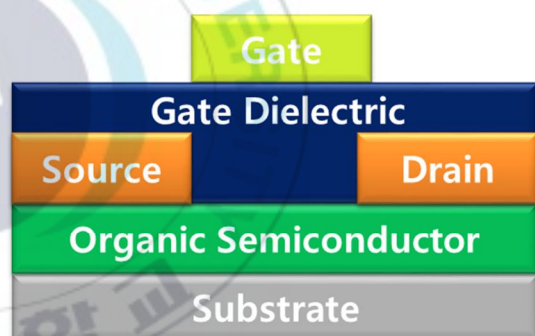
Inverted staggered
(Bottom-Gate, Top-Contact)



Inverted coplanar
(Bottom-Gate, Bottom-Contact)



Staggered
(Top-Gate, Bottom-Contact)



Coplanar
(Top-Gate, Top-Contact)

Figure 2. Schematic diagrams of OFET

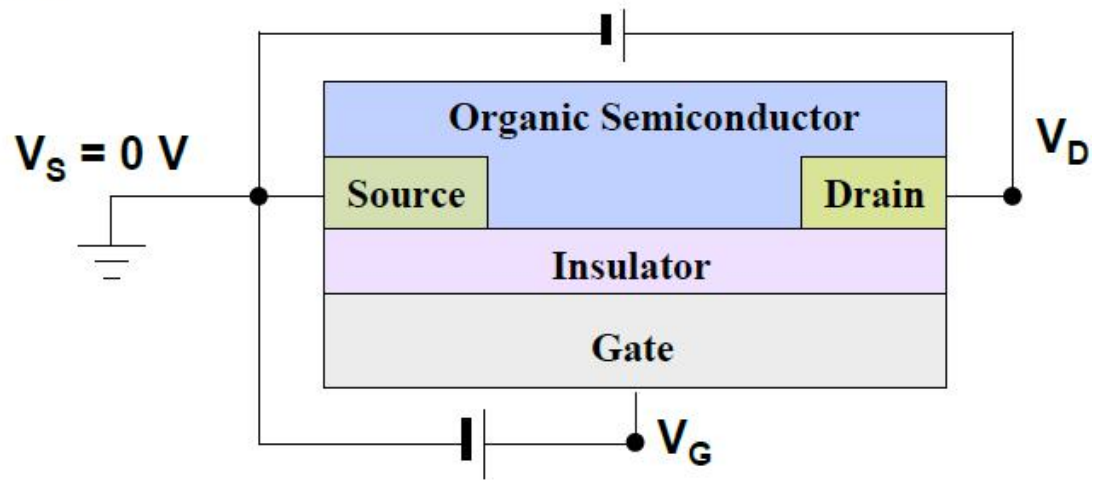
나. 전계 효과 트랜지스터의 구동 원리

전계 효과 트랜지스터는 소스, 드레인, 게이트 전극에 가해지는 전압을 조절함으로써 흐르는 전류를 제어할 수 있다. **Figure 3.** (a) 에 나타난 것처럼 Source electrode 는 전하를 제공하는 역할을 하며 동시에 기준점이 되는 그라운드(GNDU)가 된다. Drain electrode 를 통해 전하캐리어가 나가며 Gate electrode 는 소자의 전원 역할을 한다고 볼 수 있다.

측정방식에는 총 2 가지 경우가 있는데 첫번째는 Source electrode 의 경우는 동일하게 GNDU 역할을 하고 Gate 전압을 고정하고 Drain 전압에 변화를 주어서 소자의 전기적 특성을 평가하는 방법으로 이 방식으로 얻어진 그래프를 Output curve 라고 하며 두번째는 Drain 전압을 고정하고 Gate 전압에 변화를 주어서 소자의 전기적 특성을 평가하는 방법이고 Transfer characteristic 라고 한다.

소자 내에서 전하캐리어가 이동하는 방식은 기본적으로 축적(Accumulation) 방식을 통해 이동하여 소자가 구동한다. 전자 이동 특성을 측정하는 N-type 반도체 소자를 예로 들어서 원리를 설명하면 소스, 드레인, 게이트 전극에 전압을 걸어주지 않을 때 Active layer 내에서 고루 퍼져 있는 상태를 유지하고 드레인 전극과 게이트 전극에 전압을 인가하기 시작하면서 전압에 비례하는 전류가 흐르기 시작한다. 이 때를 선형 영역 (Linear region) 이라고 하며 점차 드레인 전압이 점점 높아질수록 공핢영역 (Depletion region)이 생기고 커지게 되는데 이런 현상을 pinch-off 현상이라고 하며 드레인 전압에 상관없이 전류는 일정하게 흐르게 된다. 이 때를 포화 영역 (Saturation region) 이라고 한다.

(a)



(b)

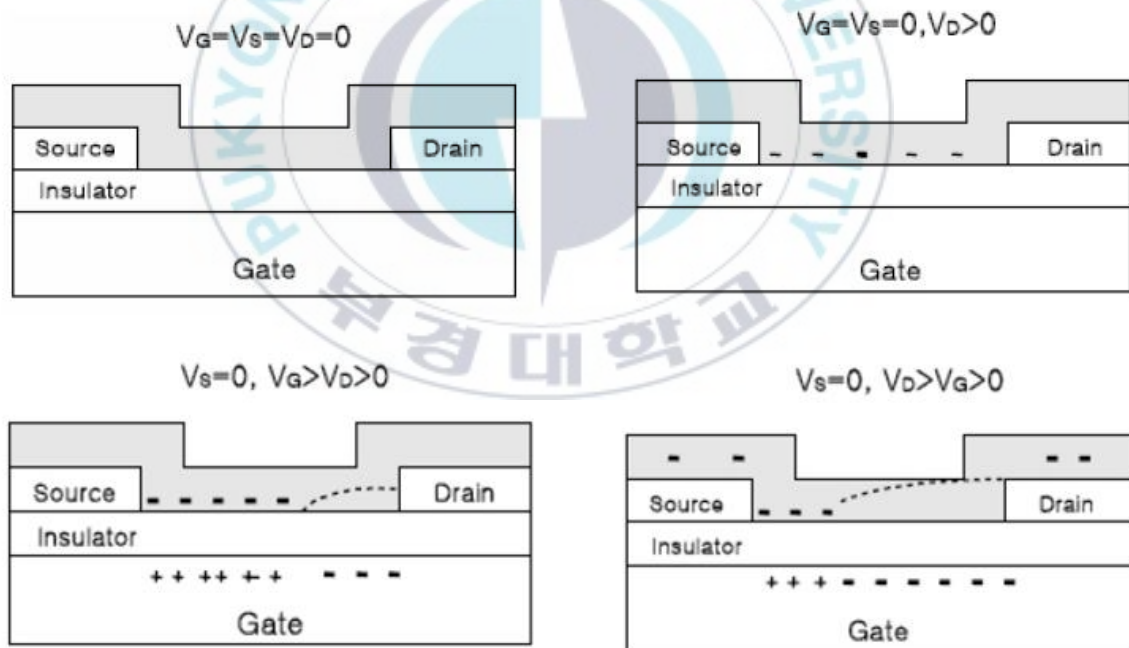


Figure 3. (a) Schematic and (b) Operation mechanism of OFET

다. 전계 효과 트랜지스터의 전기적 특성

전계 효과 트랜지스터의 전기적 특성을 평가는 구동원리에서 설명을 한 것과 같이 Transfer curve 과 Output curve 를 측정하는 방법이 있다. 그 중에서 전하 캐리어의 이동도(μ)를 구하는 방법은 Transfer characteristic 에서의 전류 값을 통해서 구할 수 있고 Linear 구간인지 Saturation 구간인지 에 따라 구하는 방법이 달라지게 된다. 각 Linear, Saturation 구간에서 드레인 전류(I_D)는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

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

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

W = 채널의 폭, L = 채널의 길이, μ = 전하 이동도, V_T = 문턱 전압, C_i = 정전용량

이 두개의 curve 그래프와 드레인 전류를 구하는 식을 이용하면 전계 효과 트랜지스터에서 구할 수 있는 특성인 전하 이동도(mobility), 문턱 전압 (Threshold voltage), 점멸비 (on/off ratio) 등을 구할 수 있다.

4. CMOS Inverter

P-type 특성을 나타내는 트랜지스터 채널과 N-type 특성을 나타내는 트랜지스터 채널을 전압을 두고 일렬로 구성하고 Input은 각 두가지 특성의 트랜지스터를 동일한 Gate에 연결하며 Output은 두가지 트랜지스터의 Drain을 이어서 연결한 회로이다. 두개의 트랜지스터는 동시에 동작하지 않고 하나의 소자가 ON상태가 되는 경우 다른 하나의 소자가 OFF 되므로 각 MOSFET소자를 Switch로 생각할 수 있고 이상적인 CMOS Inverter의 경우 Input 전압과 Output 전압이 leakage가 없이 동일하지만 일반적으로 두개의 소자 사이의 노이즈에 의해 손실이 발생하여 입력 전압에 비해 출력 전압이 낮다.^[21]

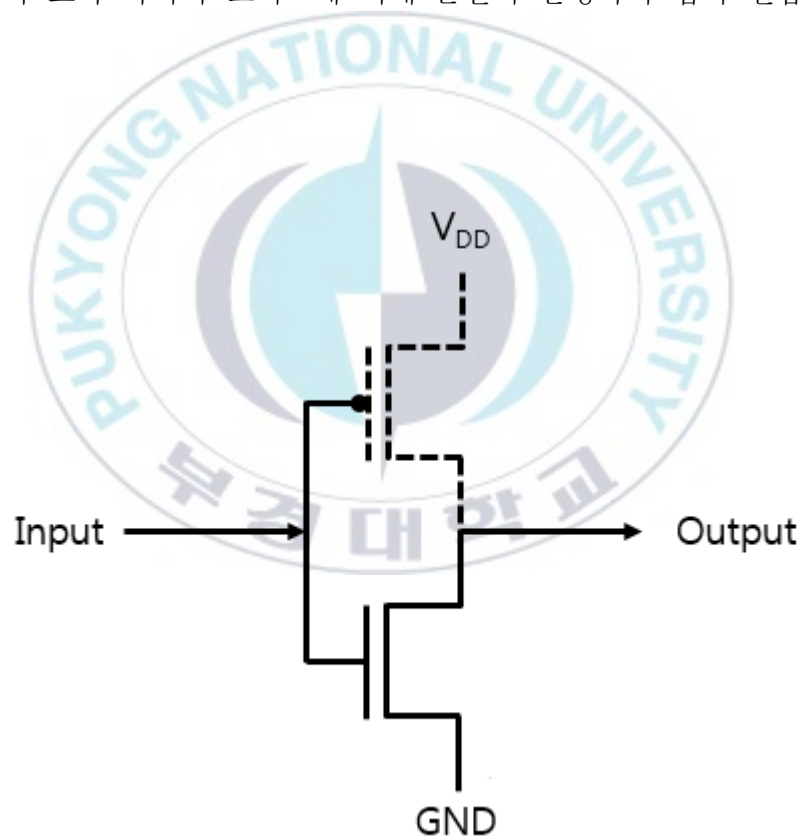


Figure 4. Schematic diagrams of CMOS Inverter

III. 실험

1. staggered 구조의 OFET 제작

본 유기 전계 효과 트랜지스터 연구에서는 소자가 상대적으로 안정하고 성능도 떨어지지 않는 Staggered (Top-gate / Bottom-contact) 구조로 소자를 제작하였다. 소자의 구조를 Figure 5. 에 나타내었으며 이와 같은 구조의 소자를 제작하기 위해서는 사전에 Source, Drain 전극을 만드는 과정이 필요한데 해당 전극을 Photolithography 방법을 통해 만들었다.

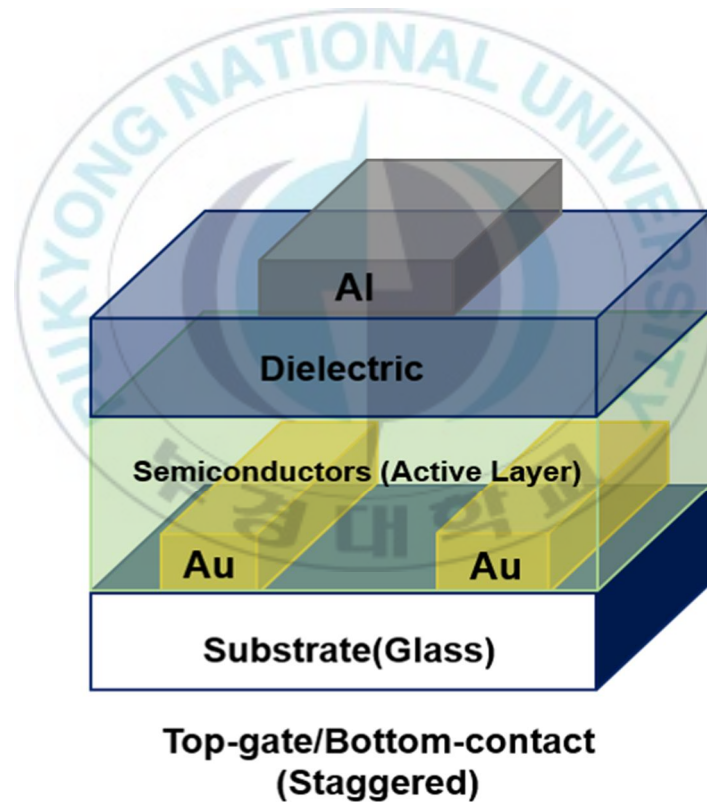


Figure 5. Device Structure of staggered OFET devices

가. 기판(Substrate) 제조

Bottom-contact 구조의 OFET 를 제작하기 위해서는 먼저 Source, Drain 전극을 형성해야 하므로 포토리소그래피(Photolithography)법을 이용하여 전극을 형성하였다. AZ5214 라는 레지스트 용액을 사용하였는데 이 용액은 Negative type 의 용액으로 UV 빛에 의해 경화되는 용액 종류라 생각할 수 있다. 막 형성은 4000 rpm/40 s/3 ace 로 스핀 코팅하여 박막을 형성하였으며 Soft baking 과 Hard baking 을 각각 110 °C/90 s, 120 °C/90 s 진행해 주었다. 그 위에 니켈(Ni) 과 금(Au)을 각각 4 nm/15 nm 만큼 열 증착(Thermal evaporation)한 후에 Stripper 용액을 이용하여 불필요한 부분의 금속을 날려 전극을 형성하였다.

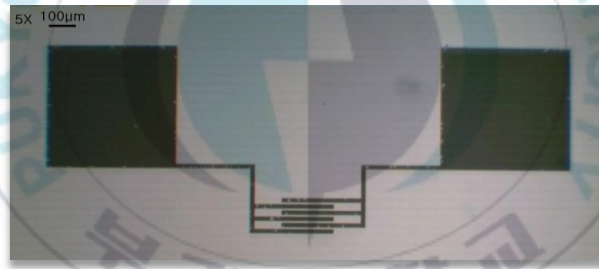


Figure 6. Electrical Circuit pattern of Source Drain electrode

해당 기판을 실험에 사용하기 전에는 기판상에 남아있는 불순물 들을 제거하기 위해서 세척해 주어야 하는데 먼저 아세톤(Acetone)에 10 분간 Sonication 을 이용하여 세척해 주고 끝나면 마지막으로 I.P.A(Isopropyl alcohol)에 다시 한번 10 분간 Sonication 시킨다. 세척이 끝나면 Blowing 을 통해서 잔여 용제(Solvent)를 충분히 날려 보내주고 혹시 남아있을지 모를 잔여 용제를 대비하여 Hot oven 에 넣어주고 난 후에 기판을 사용하였다.

나. 시약(Solution) 제조

가장 기본적인 유기 전계 효과 트랜지스터(Organic Field Effect Transistor)를 구성하기 위해서는 활성층(Active layer)에 사용할 반도체(Semiconductor) 물질과 절연층(Dielectric layer)에 사용할 절연 물질 두가지가 필요한데 본 연구에서는 Dopant 를 활용한 Doping 효과를 연구 하였으므로 하나의 소자를 만드는 데 총 3 가지의 물질을 사용하였다. 반도체 물질로는 총 2 가지를 사용하였는데 N2200(P(NDI2OD-T2))은 p-xylene 에 10 mg/ml 의 농도로 Hot plate 에서 80°C의 온도에서 녹여 사용하였다. N2200 물질은 N-type 특성 즉 전자 이동 특성이 강하게 나타난다는 특징을 가진다. DPPT-TT 는 Dichlorobenzene(DCB) 용제(Solvent)에 7 mg/ml 로 녹여 사용하였다. 이 물질은 Ambipolar 성 전하 이동 특성을 나타내고 7 mg/ml 의 농도로 조절하여 시약을 제조한 이유는 물질의 분자량에 따라 특정 농도로 충분히 녹일 수가 없기 때문에 적절한 농도를 찾아서 제조 하였으며 이 분자량이나 분자 배치 등의 영향으로 인해 동일한 물질이라 하더라도 성능이 천차만별로 달라질 수 있음을 확인하였다. 절연 물질로는 PMMA[Poly(methyl methacrylate)]를 사용하였고 n-Butyl acetate 에 80 mg/ml 로 녹여서 사용하였다.

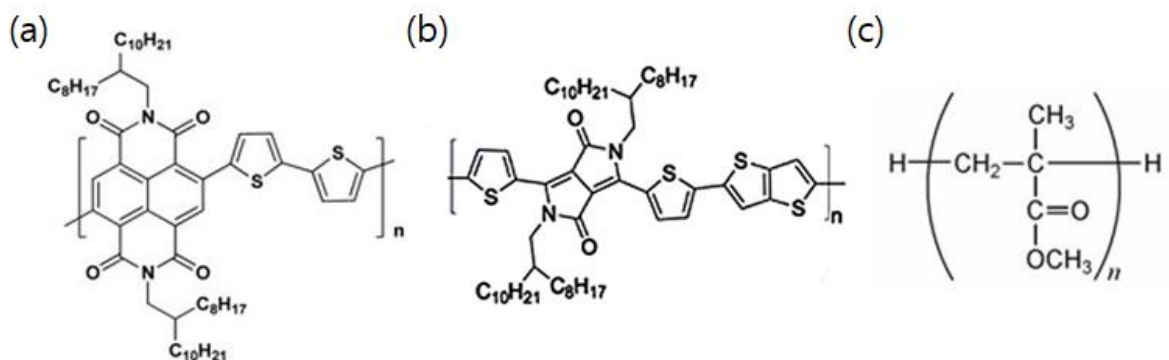


Figure 7. Molecular structure : (a) N2200 (b)DPPT-TT (c)PMMA

다. Benzyl Viologen 제조^[7]

Benzyl Viologen 은 기존의 상태는 **Figure 1.(a)**에서 확인할 수 있듯이 N 분자쪽에 전자가 부족한 BV^{2+} 상태로 존재하게 된다. 이를 도펀트(Dopant)로서 전자 주개(Electron donor) 역할을 할 수 있도록 하기 위해서 환원반응을 통해 BV^0 상태로 만들어 주었다. 환원제(Reduction agent)로는 $NaBH_4$ 를 사용하였고 이 환원제가 가지는 일반적인 환원 메커니즘은 **Figure 8.** 에 나타낸 것과 같다.

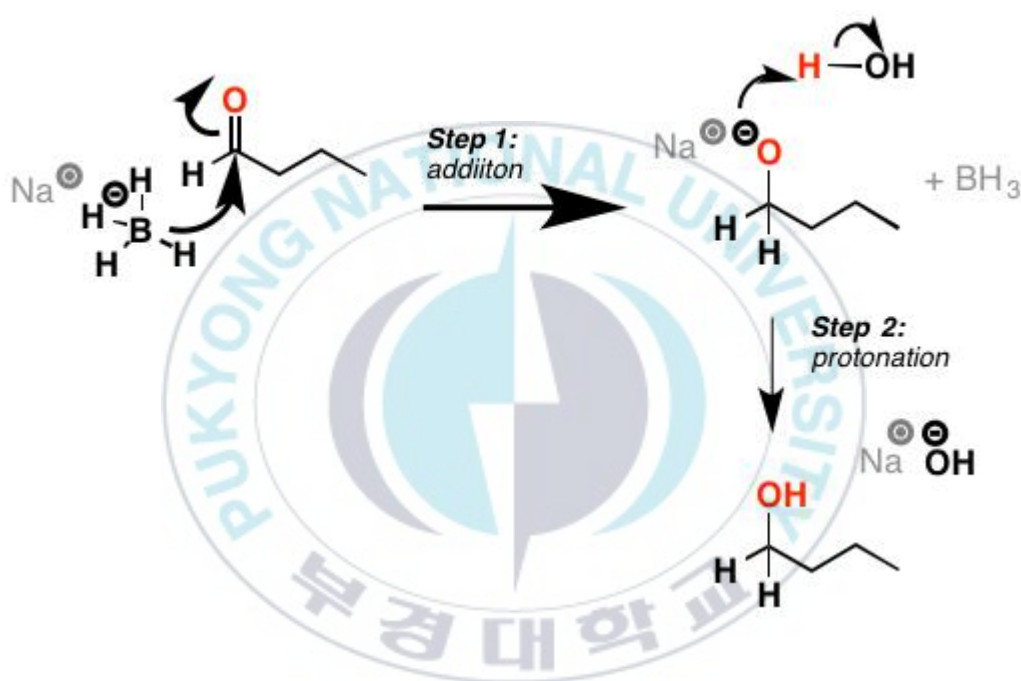


Figure 8. Reduction mechanism of Sodium borohydride

BV^0 의 제조과정은 **Figure 9.** 에 나타내었으며 원리는 물과 톨루엔의 극성 차이를 이용하였다. 기존의 BV 는 극성 상태이므로 물에 녹게 되고 여기에 무극성의 톨루엔(Toluene)을 첨가하면 극성 차이에 의해 층(Layer)이 나뉘게 되며 이 때, 환원제를 투입하면 물이 있는 층에서 환원반응이 일어나 점점 무극성 상태로 바뀌면서 톨루엔 층으로 올라오게 된다. 반응이 완료된 위의 용액만 뽑아서 담아 사용하였다. 실험에 사용한 BV^0 의 농도는 10 mM 을 사용하였는데 반응이 완료되면 노란색 용액이

만들어졌다. 10 mM의 농도를 제조하는 방법은 각 BV, NaBH_4 의 분자량의 0.1 mol 씩
 담아 사용하였고 물과 톨루엔은 각각 10 ml 만큼의 용량으로 제조하면 된다.
 바이알(vial)의 크기에 따라 용량도 조절할 수가 있는데 본 연구에서는 실험에 사용하는
 Dopant의 양이 소량이었어서 대략 3 ml 정도의 용량만 제조하였다.

또한 농도 별로 10 mM, 30 mM, 50 mM, 제조해 보았을 때 농도가 높아질수록 점점
 붉은(Red) 색의 용액이 만들어졌다.

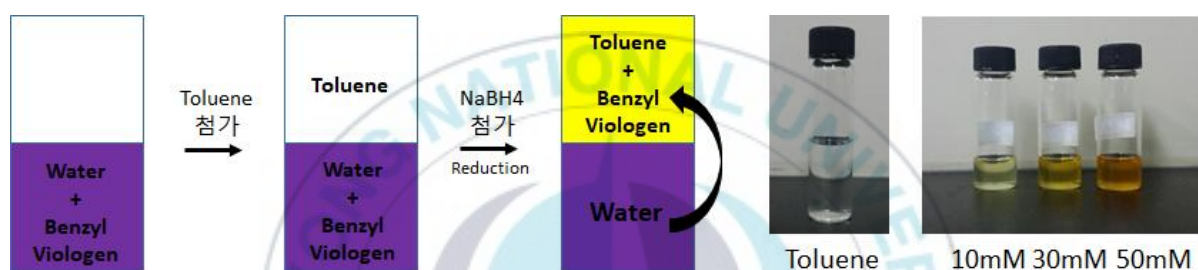


Figure 9. Fabrication process of Benzyl Viologen

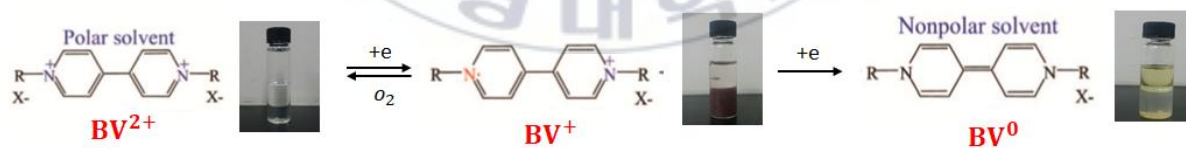


Figure 10. Reduction Process of Benzyl Viologen

라. 스핀 코팅 (Spin coating)

스핀 코팅 방법은 진공으로 막을 만들고자 하는 기판을 잡아주고 그 위에 특정 용액을 도포하여 고속으로 회전하면 원심력에 의해 기판 전면에 의해 코팅이 되며 회전하는 속도에 따라 막의 두께를 조절할 수 있으며 시간 s 도 사용된 용제의 끓는 점(b.p) 에 따라 달라지게 된다.^[9] 본 연구에 사용된 시약 N2200 : p-Xylene (10 mg/ml) 는 2000 rpm/60 s/3 ace 의 조건으로 박막을 형성 하였고 DPPT-TT : Dichlorobenzene 의 경우는 Dichlorobenzene 이 상대적으로 높은 B.P 를 가지고 있어서 1500 rpm/120 s/3 ace 의 조건으로 막을 형성하였으며 막 형성이 끝난 후 핫플레이트 위에서 200 °C의 온도로 30 분간 열처리를 해주었다. 절연체 PMMA : n-Butylacetate (80 mg/ml)는 N2200 과 동일한 2000 rpm/60 s/3 ace 로 진행하였고 80 °C에서 1 시간가량 열처리 해주었다.



Figure 11. Spin coating process

마. Gate electrode 형성

게이트 전극을 형성하기 위해서는 소스, 드레인 전극과 마찬가지로 열 증착 방식을 이용하여 알루미늄(Al) 금속을 게이트 전극으로 활용하였다. 열 증착 방식을 이용하기 위해서는 가장 기본적으로 해당 금속과 패턴화 된 Shadow mask 가 필요하다. 알루미늄 금속을 보트에 담아 고정 시킨 후 전류를 걸어 가열하게 되는데 일정 이상의 전류에서 금속이 녹아서 위의 기판에 증착되고 이 때 증착되는 부분을 Shadow mask 으로 부분적으로 선택할 수 있게 된다. Chamber 내부의 진공도는 1.0×10^{-6} hPa 이하의 진공도에서 실험을 진행하였다.

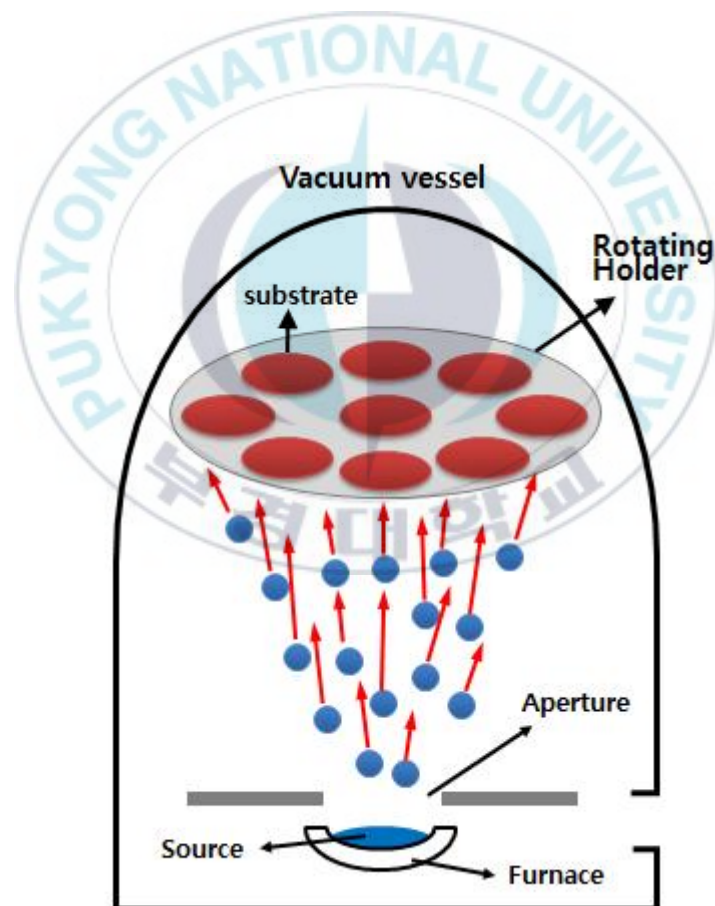


Figure 12. Schematic of thermal evaporator

2.OFET 소자의 특성 분석

가. 전기적 특성 (Electrical Characterization)

유기 전계 효과 트랜지스터(OFET)의 전기적 특성을 측정하는 데 사용된 장비는 Figure 13. 에 나타낸 KEITHLEY semiconductor characterization system 4200-SCS 를 사용하였다. 측정 방식은 Source 전극을 접지한 상태로 Drain 전압과 Gate 전압을 각각 조절하여 진행하는데 총 2 가지 경우가 있다. Drain 전압을 특정 범위 안에서 Step 을 주어 변화 시키고 Gate 전압을 일정전압으로 고정시켜서 전류값을 얻어내는 Output curve 와 반대로 Gate 전압을 특정 범위 내에서 변화 시키고 Drain 전압을 고정시키는 방법인데 이 때 Drain 전압은 보통 Linear 영역의 전압과 Saturation 부분의 전압을 각각 걸어 주게 된다. 물질의 특성 마다 측정을 하는 범위가 정해 지는데 각 N-type , P-type 의 한 쪽 성향이 강하면 전자, 전하 이동 특성 중 한 쪽 범위만을 측정하게 되고 양쪽 특성이 모두 나타나는 물질의 경우 Ambipolar 물질로 각 Type 모두를 측정하게 된다.

본 연구에서 활용된 반도체 물질인 N2200 [P(NDI2OD-T2)]의 경우 전자 이동 특성이 강하게 나타나는 물질로서 Output curve 의 경우 Drain 전압을 [0 V~ 60 V] Step = 0.5 V , Gate 전압을 [10 V ~ 60 V] Step = 10 V 범위로 설정하여 측정을 실시하였으며 Transfer curve 는 Gate 전압을 [-10 V ~ 60 V] Step = 0.5 V , Drain 전압을 [10 V , 60 V]로 설정하여 측정하였다.

유기 반도체로서 DPP 에 여러 종류의 도너(Donor)그룹을 결합하여 고성능의 Ambipolar 유기 물질을 합성할 수 있는데 고 이동도의 특성을 나타내며 대략 10 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 정도의 이동도 까지도 가질 수 있다고 보고된다.^[11] DPPT-TT 는 DPP

group 을 가지는 종류 중 하나로 Acceptor 그룹이 포함되어 있어 N, P-type 특성이 모두 나타나는 Ambipolar 성 물질이다.^[12] DPPT-TT 반도체 물질은 N-type Output curve 의 경우 Drain 전압을 [0 V ~ 60 V] Step = 0.5 V , Gate 전압을 [10 V ~ 60 V] Step = 10 V, Transfer curve 는 Gate 전압을 [-10 V ~ 60 V] Step = 0.5 V , Drain 전압을 [10 V , 60 V]로 N2200 과 동일하게 측정을 실시 하였으며 P-type 의 경우는 Output curve 는 Drain 전압을 [0 V ~ -60 V] Step = -0.5 V , Gate 전압을 [-10 V ~ -60 V] Step = -10 V, Transfer curve 는 Gate 전압을 [10 V ~ -80 V] Step = -0.5 V , Drain 전압을 [-10 V , -80 V] 의 범위로 측정하였다. Transfer curve 측정시 Gate current 도 측정을 하게 되는데 이는 Drain current 로 흘러야 할 전류가 게이트로 흐르게 되는 경우가 발생하기 때문이고 Gate current 를 Leakage current 라고도 한다.^[13-14]

Inverter 소자의 경우 V_{IN} 를 [0 V ~ -50 V] Step = -0.5 V, V_{DD} 를 [-10 V ~ -50 V] Step = -10 V 로 설정하여 측정하였다. Inverter 소자를 만들어 측정하는 이유는 Ambipolar 물질인 DPPT-TT 가 위의 해당 범위에서 N-type 특성을 보이다가 switching 되어 P-type 소자가 켜지는 전압 , 즉 Inverting 되는 전압(V_{inv})를 찾기 위해서인데 일반적으로 P-type 특성이 강한 DPPT-TT 를 Benzyl Viologen 에 의한 N-doping 으로 우수한 Ambipolar 특성을 가질 수 있는 지를 알아보기 위함이다.

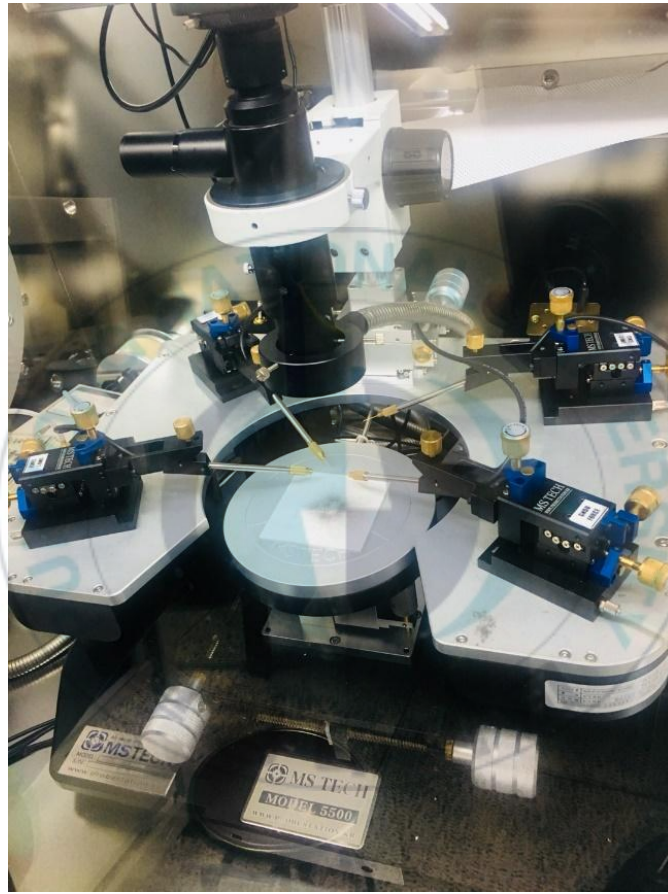


Figure 13. KEITHLEY probe station in our lab

나. 결정성 (XRD: X-ray Diffraction)

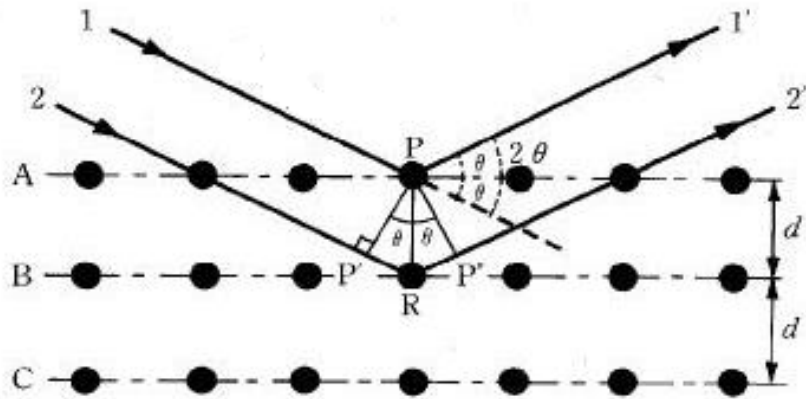


Figure 14. Principle of X-ray diffraction

X-ray 는 물질에 충돌하게 되면 그 중에 일부는 회절을 일으키게 되며 전자기파의 일종이다. 이 회절 된 X-선을 이용하여 시료에 함유된 결정성 물질의 종류와 양 등의 정보를 알 수 있게 되는데 즉 시료의 원자 종류나 결정성 배열 상태를 분석할 수 있다는 것이다. Figure 14. 에서의 그림과 같이 시료의 결정 상태가 d 라는 원자 간격을 가진 격자 형태일 경우에 X-선을 θ 의 입사각으로 조사하면 X-선은 결정성 원자에 의해 산란된다. Figure 14. 에서 입사된 X-선 1,2 의 파장이 서로 정수배가 되면 파장의 간섭 효과에 의해 강해지게 되고 강도(Intensity)가 크게 나타난다.

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

λ = X-선의 파장 d = 원자 간격 θ = X-선의 입사각 n = 정수 배

위의 관계식을 Bragg 식이라 하며, X-선의 입사각 θ 를 알면 원자 간격 d 를 구할 수 있다. 일반적인 XRD 에서는 입사되는 X-선과 격자 면 간의 입사각 θ 보다는 XRD 측정기의 기하학적 배치를 반영한 입사각도 2θ 가 사용되고 있다.

그리고 현재 조사한 X-선 파장에 대한 $2\theta - d$ 의 대조 값이 모두 구해져 있기 때문에, 표를 보고 d 를 유추할 수 있다. 결정성 물질 원자와 평행한 방향, 즉 결정 구조는 시료의 종류에 따라 달라서 나타나는 강도(Intensity, Peak) 는 물질이 가지는 고유의 값이다. 보통의 XRD 는 X-ray generator(X-선 발생기), Goniometer(각도 2θ 측정), Detector(X-선 세기 측정), Control/Data Processing Unit, Computer(제어 연산 장치)로 구성되어 있다. 기존의 XRD 는 주입하는 각도에 따라 높은 각도에서 X-선을 쏘아주게 되면 시료에 손상을 입힐 수 있게 되며 Out-plane 방향의 1 차원적 데이터를 얻을 수 있고, GIXRD 는 더 낮은 각도로 X-선을 쏘아주어 시료가 입는 손상을 줄일 수 있고 2 차원 이미지와 In-plane 방향의 데이터도 얻을 수 있다는 장점이 있다.

다. 원자 간력 현미경 (AFM: Atomic Force Microscope)

원자 간력 현미경(AFM)은 스핀 코팅을 통해 만든 유기 반도체의 Amorphous 한 모폴로지(Morphology) 형태를 분석하여 Benzyl Viologen 에 의해 유기 반도체 박막의 Morphology 가 변화 하는지 알아보기 위해 측정을 실시 하였다.^[18-19]

원자 간력 현미경은 끝에 뾰족한 침이 달려있는 캔틸레버(Cantilever)라고 하는 프로브(Probe)를 사용하는데 크기는 대략 길이 100 μm , 폭 10 μm , 두께 1 μm 를 가지며 프로브와 샘플(Sample)표면 간에 나타나는 원자 간력(인력과 척력)에 의해 샘플의 박막이 가지는 높이의 미세한 두께 차이가 나타나면 프로브의 진동 진폭이 달라지게 된다. 달라진 진폭에 의해 프로브 상부에서 반사되는 빔(Beam)이 광검출기(Photodetector)로 전달되어 디지털 신호로 나타내어 지게 되는데 이 신호를 바탕으로 샘플 박막 표면을 삼차원(3D)으로 표현하는 장비이다.^[16] 측정 장비는 BRUKER 사의 Icon-PT-PLUS model 을 이용하였다.

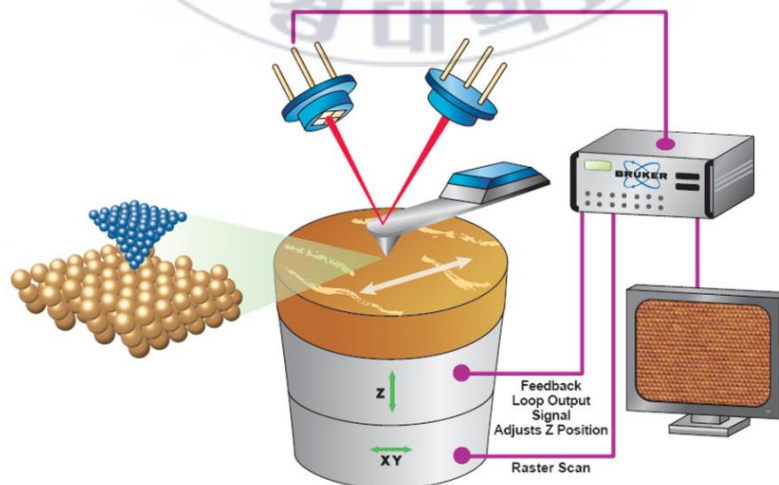


Figure 15. Schematic of Atomic Force Microscope

라. 자외선 전자 분광법 (UPS: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)

자외선 전자 분광법(UPS)는 광전자 분광 기술의 일종으로 시료 표면에 단일 파장인 UV빛을 시료에 쏘이면 쏘인 표면 부분 근처의 전자가 광전효과에 의해 튀어나오게 되는데 이 튀어나온 전자의 운동에너지를 기반으로 분석하여 시료의 전자 상태(State)를 파악하는 기술이다.

시료에 단일 파장의 UV 빛을 쏘이게 되면, 전자가 에너지 보존 법칙을 벗어나지 않는 선에서 운동에너지를 가지게 되며, 이 때 시료 밖으로 튀어 나온 전자가 가진 운동에너지 값은 다음 식으로부터 알 수 있다.^[10]

$$E_{kin} = \hbar\omega - \Phi - |E_b|$$

E_{kin} = 튀어나오는 전자의 운동 에너지 Φ = 시료의 일 함수 E_b = 속박 에너지

Figure 16. 는 광전자 분광 기술인 UPS,XPS의 과정을 나타내는 개략도이다. 전자의 운동에너지가 가지는 세기를 전자 에너지 분석기(Electron energy analyzer)를 사용하면 측정하고자 하는 시료 내부의 전자 속박에너지에 의한 상태 밀도(Density of State)를 알 수 있게 된다.^[17]

XRD, AFM, UPS 측정을 위한 Sample의 제조는 Bare silicon 기판을 기반으로 하여 DI Water → Acetone → Isopropyl alcohol 순으로 각 10분간 초음파 세척을 하고 N₂ blowing 후 Benzyl Viologen 을 각 0, 10, 30, 50 vol% 로 첨가 시킨 N2200(P(NDI2OD-T2)) 용액을 2000 rpm/60 s/3 ace 조건으로 스핀 코팅을 통하여 층을 형성 하였으며 DPPT-TT 용액은 0, 10, 30 vol% 만큼 첨가하여 1500 rpm/120 s/3 ace로 스핀코팅하여 층을 형성하고 각각 200 °C 온도의 Hotplate에서 30분간

열처리 해 주었다. 측정은 기초과학지원연구원의 QM12라는 장비를 이용하여 10~20 eV 정도의 극 자외선 영역의 빛을 사용하여 시료의 가전자(valence electron) 영역의 전자를 방출도록 하여, 화학결합에 직접 참여하는 전자들이 가질 수 있는 다양한 상태를 알 수 있도록 하였다.^[10]

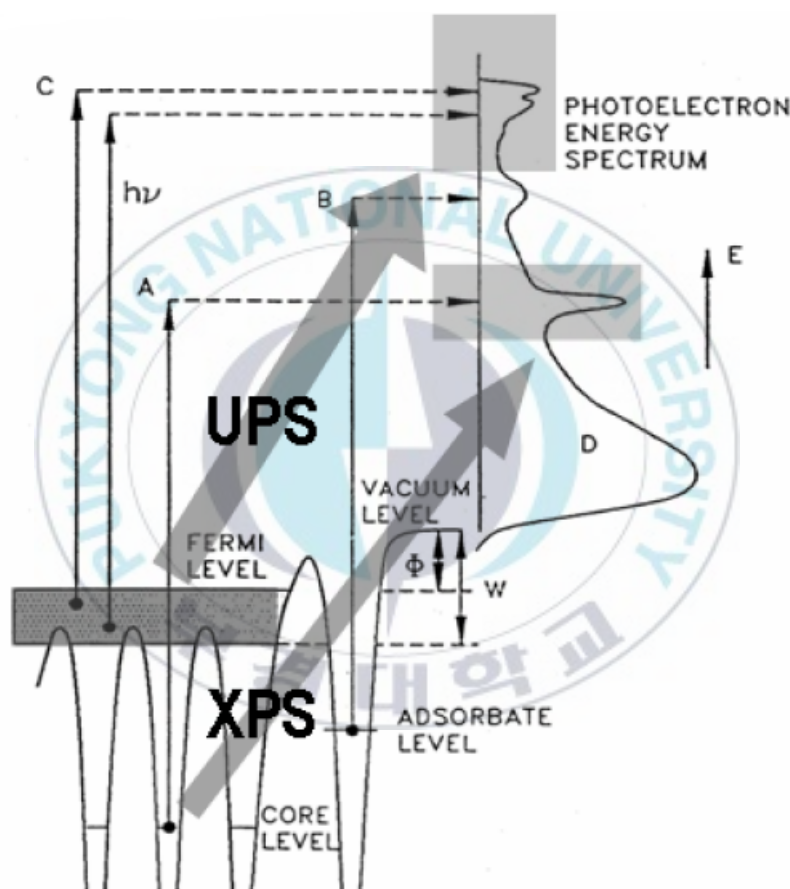


Figure 16. Schematic of photoelectron emission^[10]

IV. 결과 및 고찰

1. 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)의 전기적 특성 평가

본 연구에서는 비정질(Amorphous) 형태의 유기 반도체 물질을 이용하여 유기 전계 효과 트랜지스터 소자를 제작하여 각종 특성을 평가 하였다. 전기적 특성을 측정하는 주된 이유가 Output curve 의 경우 소자의 접촉 저항(Contact resistance)과 Linear 영역과 Saturation 영역을 알아보고 최대 Drain current 를 알 수 있으며 Transfer curve 의 경우는 이 그래프에서 소자의 거의 모든 주요 파라미터(Parameter)를 구할 수가 있는데 이동도(Mobility, μ), 문턱 전압(Threshold voltage, V), 점멸비(On/off ratio), Subthreshold swing 가 거기에 해당된다. 이동도는 전자(Electron, hole)의 이동도를 말하고 문턱 전압은 소자가 작동하기 시작하는 최소 전압을 의미하며 점멸비는 소자의 ON 상태와 OFF 상태에서 흐르는 전류(Current)의 차이값, Subthreshold swing 은 얼마나 빠르게 ON/OFF 상태에 이를 수 있는지를 의미한다. 이동도와 점멸비는 그 수치가 클수록 좋은 소자임을 의미하고 문턱 전압과 Subthreshold swing 은 수치가 낮을수록 좋은 소자임을 의미한다. 일반적으로 점멸비는 10^5 이상인 것이 좋고 Subthreshold swing 은 1 이하의 값일 때 좋은 성능을 가진다고 말할 수 있다.^[20]

Benzyl viologen 를 첨가하지 않은 상태의 물질 N2200(P(NDI2OD-T2))에 관한 측정 결과 값을 Figure 17(a), Figure 18(a). 에 나타내었고 Benzyl viologen 을 N2200 에 일정 함량(wt%)을 첨가하였는데 그 비율은 각각 Pristine 물질 용량의 0.5 wt%, 1.0 wt%, 2.0 wt% 이며 Figure 17(b-d), Figure 18(b-d) 에 나타낸 그래프 이다. 주요 파라미터를 구하기 위해서는 Transfer curve 에서 해당 범위 일차 함수의 기울기와 y 의

절편값 그리고 너비 (Width), 채널 길이 (Channel Length), 유전체의 커패시턴스(Capacitance)를 알아야 한다. 본 연구에서 사용된 유전체 PMMA 의 경우 2000 rpm/60 s/3 ace 로 스핀코팅하여 막을 형성 하였을 경우 대략 540 nm 정도의 두께를 가지고 6.2 nF/cm^2 의 Capacitance 값을 가진다. 사용된 기관의 채널 길이는 10 μm 이며, 너비는 1 mm 인데 채널 길이와 너비의 단위를 Capacitance 값 단위인 cm 에 통일 시키게 되면 $10 \mu\text{m} = 0.001 \text{ cm}$, $1 \text{ mm} = 0.1 \text{ cm}$ 이고 이를 이용하였다.

먼저 **Figure 17(a-d)** 에 그래프로 나타낸 Output curve 를 살펴보면 Pristine N2200 부터 BV 함량(ratio)이 0.5 wt%, 1.0 wt%, 2.0 wt% 올라갈수록 채널(Channel)에 흐르는 Drain current(I_D)가 점점 증가하는 경향을 나타내었으며 또한, Drain voltage 의 0 V ~5 V 구간을 살펴보면 Source electrode 에서 채널로의 전하가 주입될 때 생기는 접촉 저항(Contact resistance)가 Benzyl Viologen 을 첨가하면서 감소하여 전하 주입이 원활히 일어나게 되어 그래프가 기울기가 낮은 누운 형태가 아닌 높은 형태로 나타난 것을 확인할 수 있었다. **Figure 18(a-d)** 의 Transfer curve 를 보게 되면 $\text{Sqrt}(I_d)$ 의 수치가 점점 증가하는 것을 확인할 수 있다. BV 함량이 많아질수록 N-doping 효과에 의해 이동도가 증가하여 Pristine N2200 는 $[0.37 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}]$, N2200 BV 0.5 wt%는 $[0.42 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}]$, N2200 BV 1.0 wt%는 $[0.75 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}]$, N2200 BV 2.0 wt%는 $[0.92 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}]$ 의 이동도를 가졌다. Dopant 의 영향으로 OFF current 가 증가하여 마찬가지로 BV 가 첨가되면서 점멸비(ON/OFF ratio)가 다소 낮아지는 것을 확인 할 수 있었다.

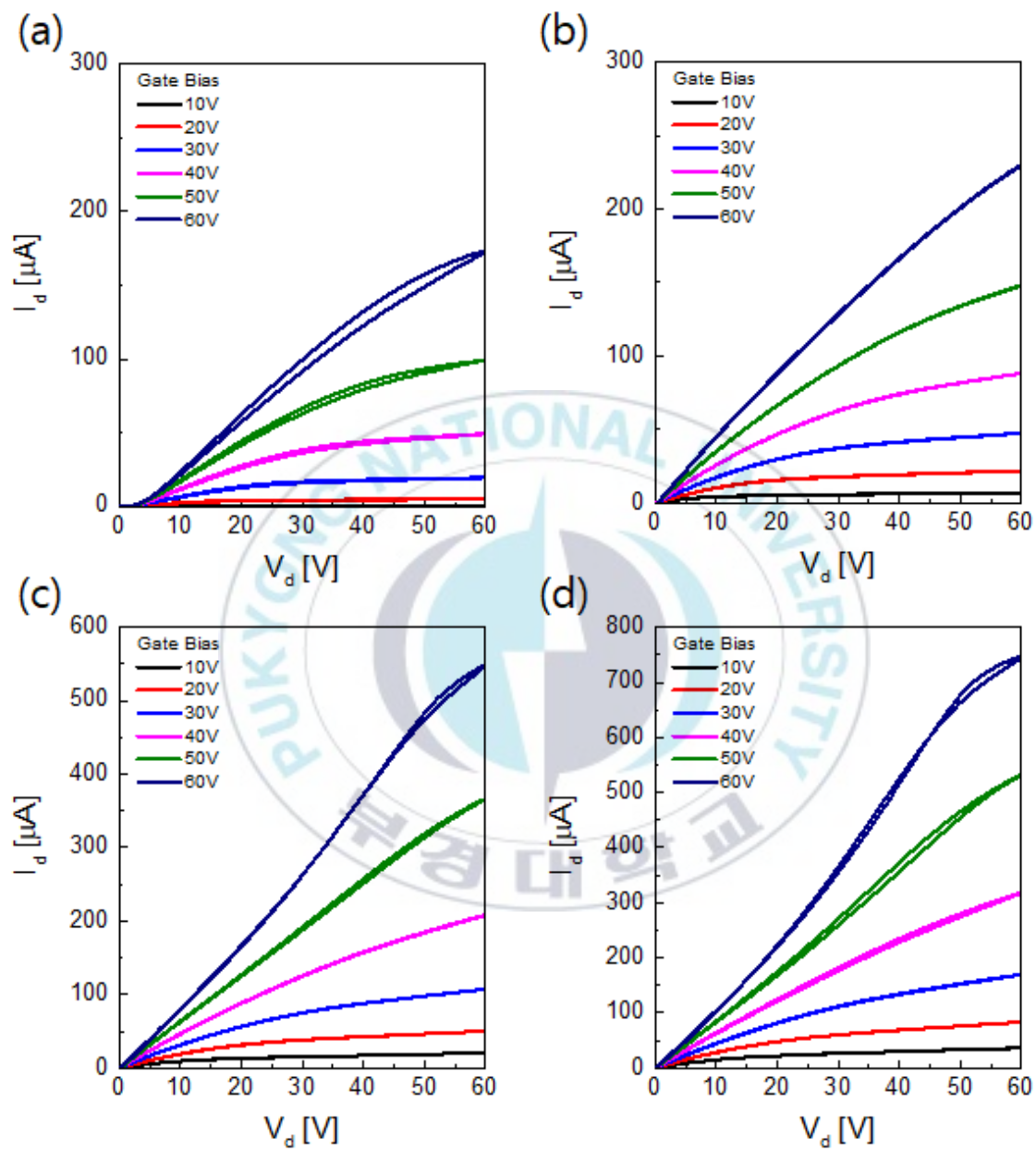


Figure 17. Output curve of (a-d) N2200 (0, 0.5, 1.0, 2.0 wt%)

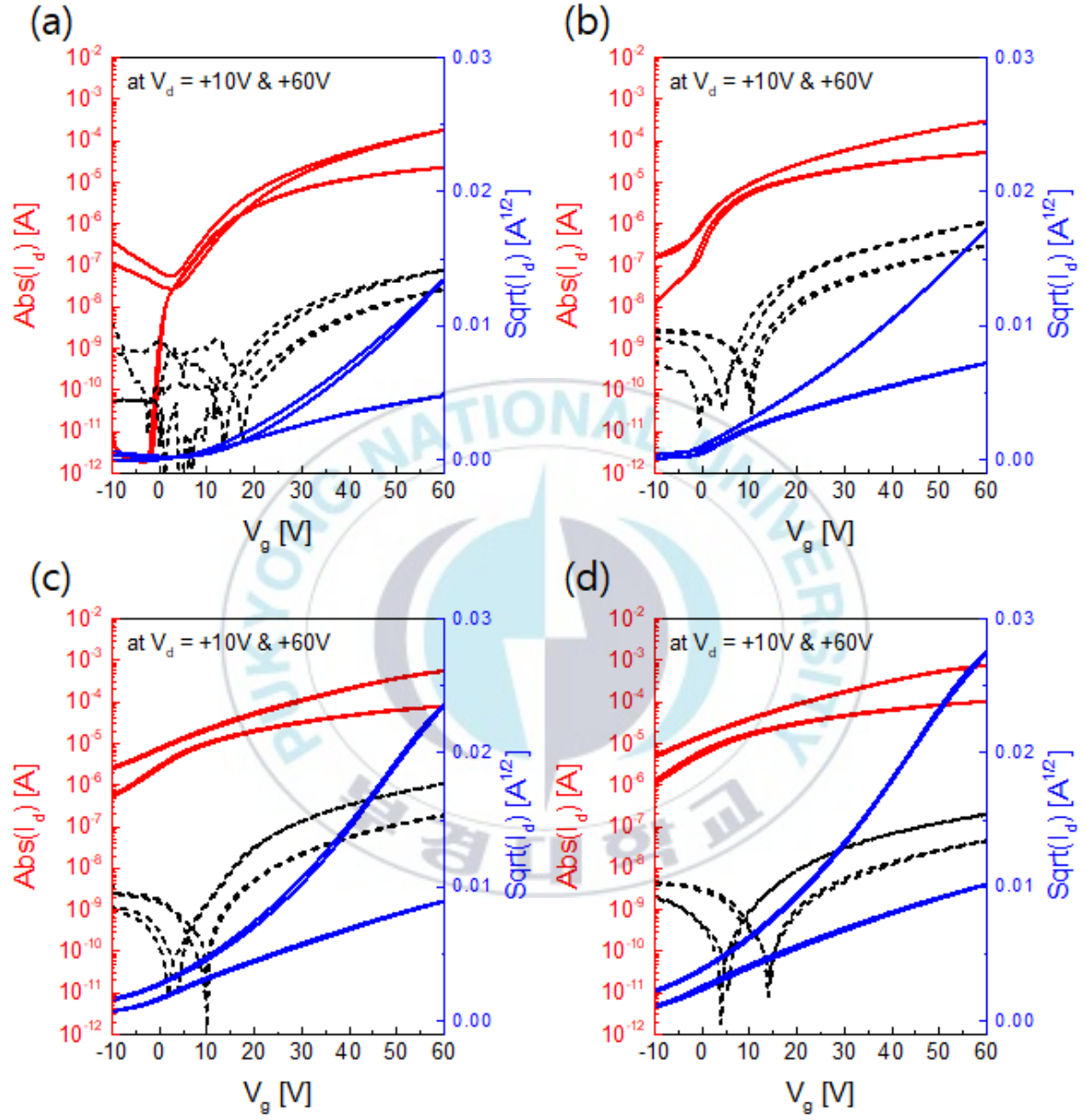
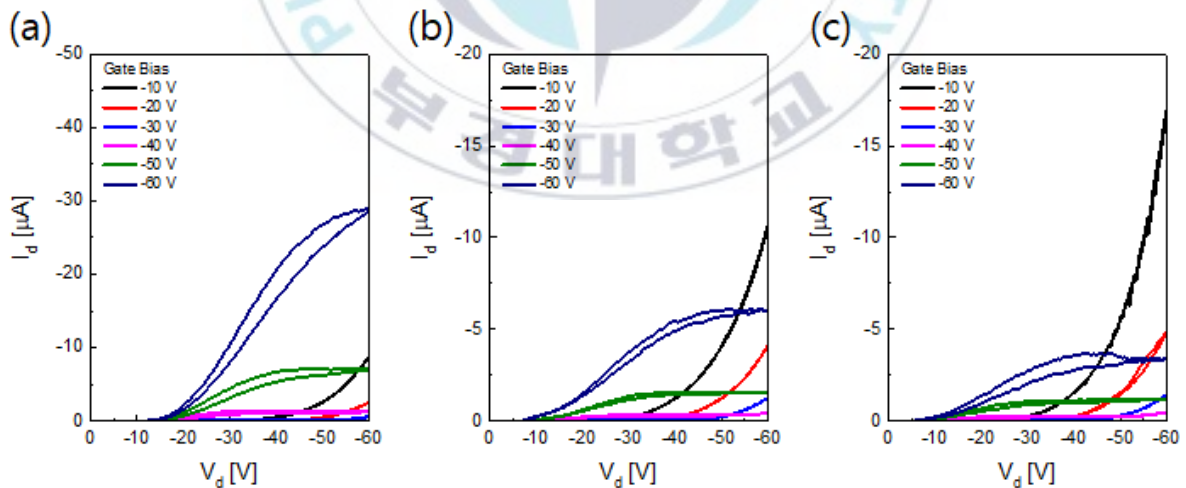


Figure 18. Transfer curve of (a-d) N2200 (0, 0.5, 1.0, 2.0 wt%)

DPPT-TT 반도체 물질의 Benzyl Viologen 첨가량에 따른 P-type 특성을 Figure 19. 그리고 N-type 특성을 Figure 20.에 나타내었고 Ambipolar 특성을 가지는 DPPT-TT 의 의 경우 Dopant 에 의한 N-doping 현상으로 P-type 특성이 감소하고 N-type 특성이 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. N2200 물질과의 성능 차이를 비교하면 먼저 점멸비의 경우 DPPT-TT 는 그 수치가 N2200 과 달리 크게 달라지지 않은 것을 확인할 수 있었다. $[9.4 \times 10^5 \rightarrow 1.6 \times 10^5]$ 점멸비와 마찬가지로 이동도를 제외한 주요 파라미터들도 Dopant 함량에 따른 변화가 크게 나타나지 않았음을 확인할 수 있었다.

이동도는 홀 이동도 $[\mu_h]$ 의 경우 Pristine OFET 소자는 $[0.79 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}]$ 의 수치를 나타내었고 2.0 wt% 만큼의 Dopant 함량시 $[0.17 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}]$ 로 감소하였으며 전자 이동도 $[\mu_e]$ 는 $[0.24 \rightarrow 0.56 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}]$ 만큼 BV 의 N-doping 효과에 의해 상승한 것을 구할 수 있었다.



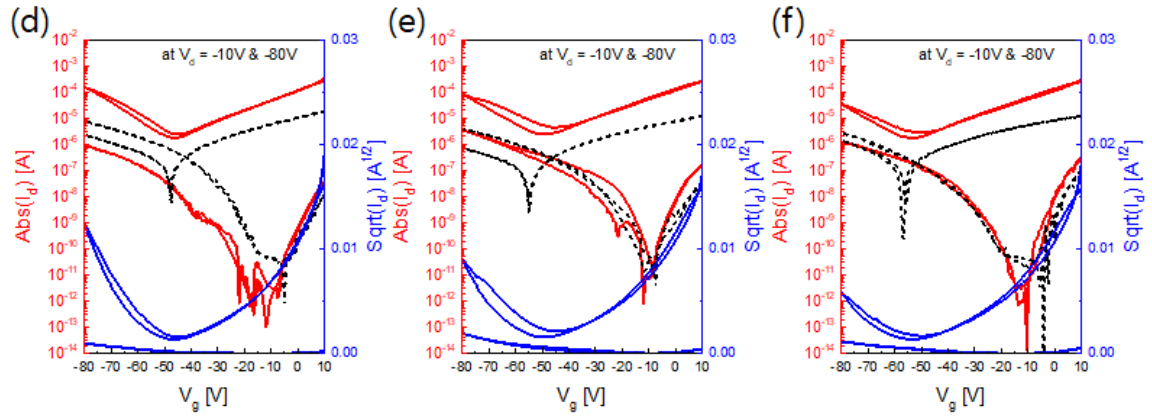


Figure 19. P-type Output curve of (a-c) DPPT-TT (0, 0.5, 1.0 wt%),
P-type Transfer curve of (d-f) DPPT-TT (0, 0.5, 1.0 wt%)

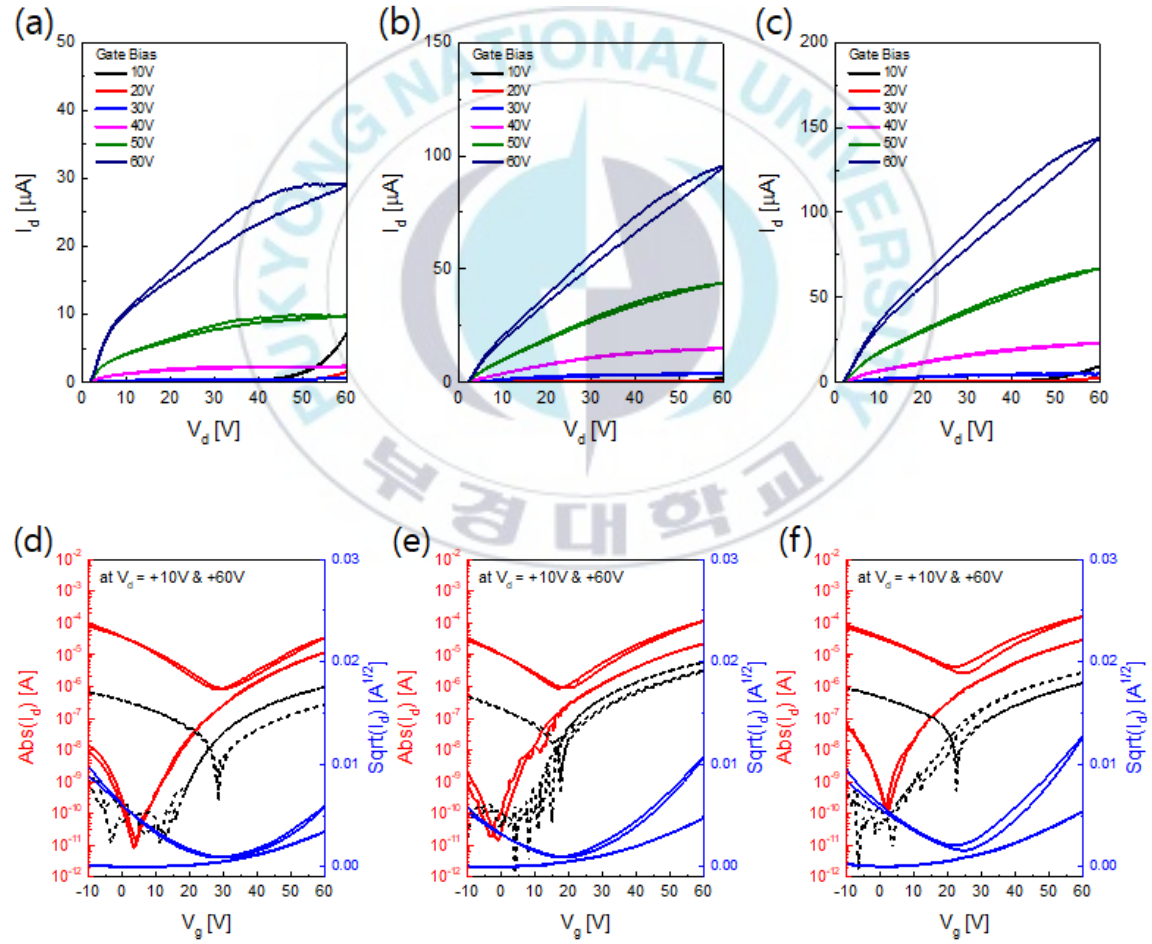


Figure 20. N-type Output curve of (a-c) DPPT-TT (0, 0.5, 1.0 wt%),
N-type Transfer curve of (d-f) DPPT-TT (0, 0.5, 1.0 wt%)

10 μ m	Mobility(sat) [cm ² /V.s]	V _{th} [V]	SS [V/dec]	On/Off Ratio(I _{on/off})
N2200 단독	0.35 $\pm$ 0.03	19.5	2.2	2.1 $\times$ 10 ⁷
N2200 : BV(0.5 wt%)	0.42 $\pm$ 0.04	13.9	4.1	1.3 $\times$ 10 ⁴
N2200 : BV(1.0 wt%)	0.75 $\pm$ 0.16	9.7	12.7	1.6 $\times$ 10 ²
N2200 : BV(2.0 wt%)	0.85 $\pm$ 0.08	6.0	13.5	1.1 $\times$ 10 ²

Table 1. Electrical characteristic of N2200 + BV weight ratio

10 μ m_P type	Mobility(sat) [cm ² /V.s]	V _{th} [V]	SS [V/dec]	On/Off Ratio(I _{on/off})
DPPT-TT 단독	0.77 $\pm$ 0.03	-56.2		1.5 $\times$ 10 ⁷
DPPT-TT : BV(0.5 wt%)	0.35 $\pm$ 0.05	-53.8		1.0 $\times$ 10 ⁷
DPPT-TT : BV(1.0 wt%)	0.17 $\pm$ 0.01	-51.6		3.5 $\times$ 10 ⁷

Table 2. P-type Electrical characteristic of DPPT-TT + BV weight ratio

10 μ m_N type	Mobility(sat) [cm ² /V.s]	V _{th} [V]	SS [V/dec]	On/Off Ratio(I _{on/off})
DPPT-TT 단독	0.25 $\pm$ 0.01	37.7		9.4 $\times$ 10 ⁵
DPPT-TT : BV(0.5 wt%)	0.36 $\pm$ 0.08	28.5		2.7 $\times$ 10 ⁶
DPPT-TT : BV(1.0 wt%)	0.5 $\pm$ 0.06	30.7		1.6 $\times$ 10 ⁵

Table 3. N-type Electrical characteristic of DPPT-TT + BV weight ratio

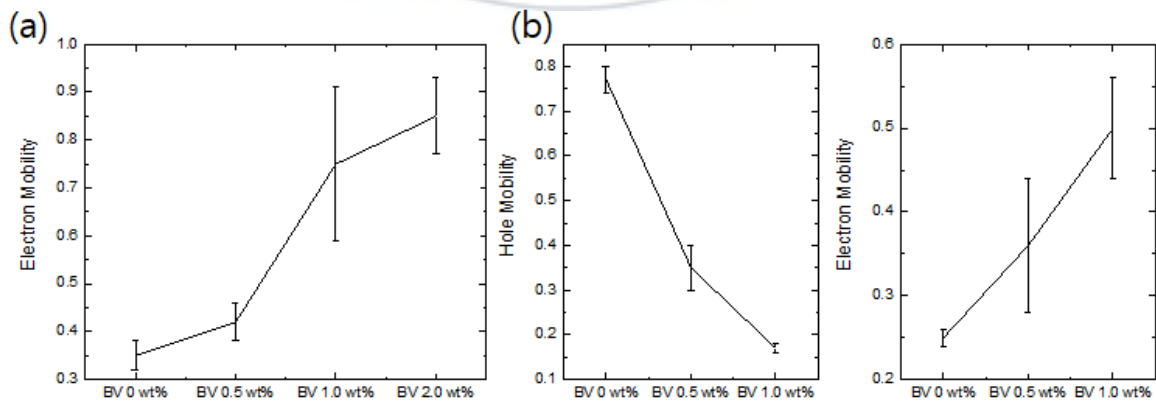


Figure 21. Charge carrier mobility distribution of (a) N2200 and (b) DPPT-TT

2. CMOS Inverter 전기적 특성 평가

DPPT-TT 라는 ambipolar 성 물질^[14]을 이용하여 **Figure 4.** 에 나타난 CMOS Inverter 소자를 제작하여 전기적 특성을 파악하였고 주요 파라미터(Parameter)인 Inverting 전압[V_{inv}] 과 Gain 값, 그리고 고 전압, 저 전압 각각에서의 소자 효율(High, Low Noise margin[N/M]) 을 구하였다($V_{DD} = -50$ V). BV 함량이 0 wt%인 소자의 경우 V_{inv} 이 -18 V 로 다소 P-type 특성이 N-type 특성보다 강하여 N-type 소자가 일찍 꺼지는 것을 확인할 수 있었고 Gain 값은 48.4, High N/M = 34.4 %, Low N/M = 43.2 %로 소자 효율을 확인할 수 있었다. 0.5 wt% 함량이 첨가된 Inverter 소자도 OFET 소자와 마찬가지로 N-doping 현상으로 인해 V_{inv} 이 -25 V 로 증가한 것을 보아 N-type 특성이 강해졌다는 것을 확인할 수 있었고 Gain = 45.6, High N/M = 37.6 %, Low N/M = 45.2 % 의 효율을 가졌다. 1.0 wt% 함량의 소자는 조금 더 N-type 특성이 강해져 -28 V 의 V_{inv} 으로 0.5 wt%와 큰 차이는 없지만 Gain = 38.2 High N/M = 31.6 %, Low N/M = 38.8 % 으로 V_{inv} 을 제외한 다른 주요 특성들이 감소하는 것을 보아 0.5 wt%의 함량에서 DPPT-TT inverter 소자가 적절한 Ambipolar 물질로서 더 우수한 성능을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

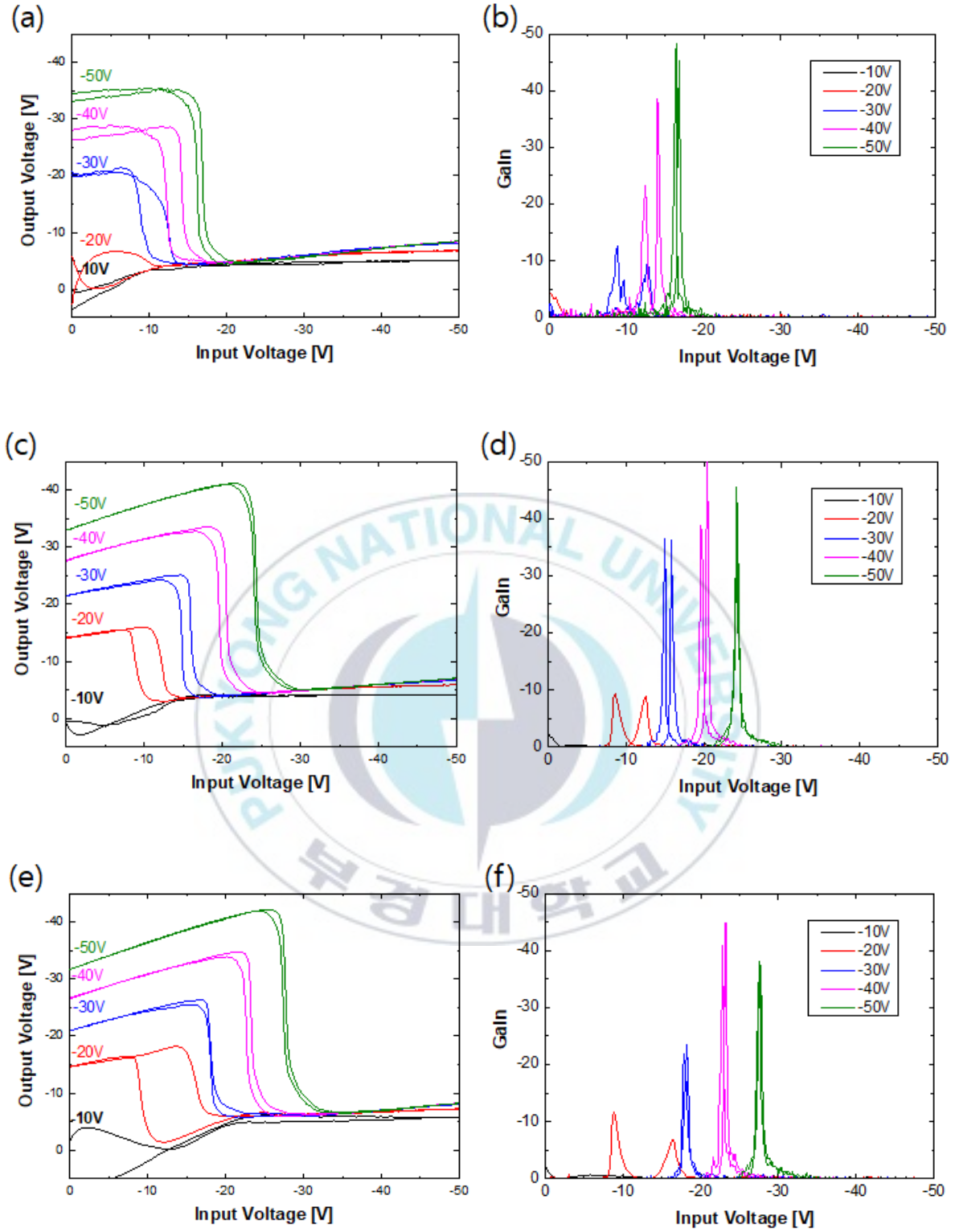


Figure 22. CMOS Inverter (a,c,e) transfer characteristic and (b,c,f) Voltage gain of DPPT-TT (0, 0.5, 1.0 wt%)

Channel length = 10 μ m Width = NMOS 2 : PMOS 10	Inverting voltage [V]	Gain	High Noise Margin(%)	Low Noise Margin(%)
DPPT-TT 단독	-19 $\pm$ 1	-52.6	34.8%	42.5%
DPPT-TT : BV(0.5 wt%)	-25 $\pm$ 1.7	-46.2	38.1%	46.5%
DPPT-TT : BV(1.0 wt%)	-26.7 $\pm$ 1.5	-49.9	34.3%	42.8%

Table 4. The performance of the DPPT-TT+ BV wt% CMOS Inverter device

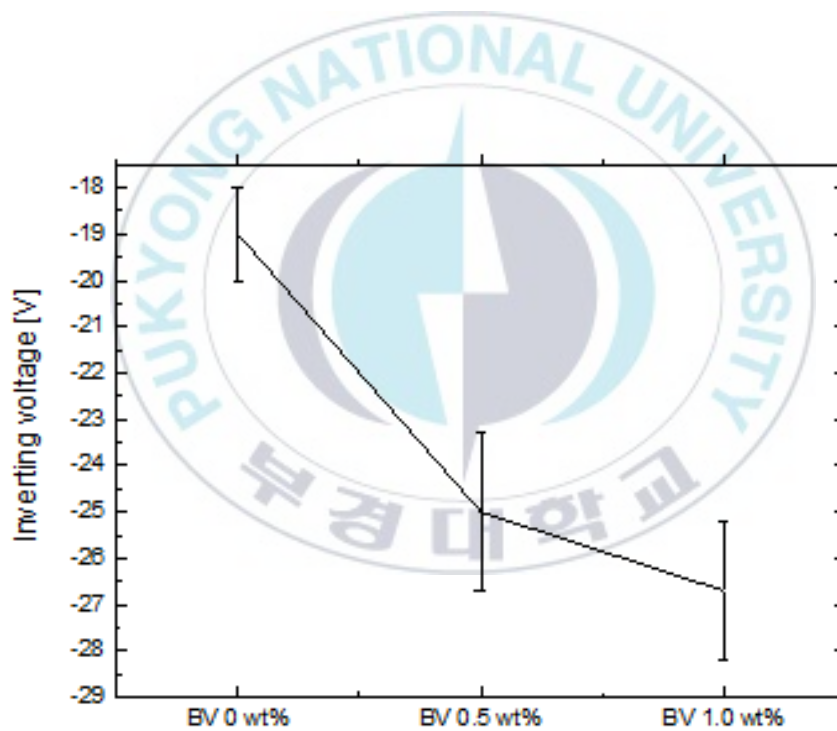


Figure 23. Inverting voltage distribution of DPPT-TT+ BV wt% inverter device

3. Morphology 특성과 결정성 평가

BV Dopant 에 의한 N-doping 으로 성능이 향상하는 효과가 유기 반도체 물질의 Morphology 와 결정성의 변화에 영향을 주면서 발생하는 것인지에 대하여 알아 보기 위해 표면 특성을 파악할 수 있는 Atomic Force Microscopy 를 활용하여 N2200(P(NDI2OD-T2))와 DPPT-TT 의 표면을 촬영하였는데 먼저 N2200 의 경우 **Figure 24.(a-d)**와 물질의 각도에 따른 분자 결정성을 파악할 수 있는 GIXRD 의 1D, 2D Image 를 나타낸 **Figure 25.(a-e)**를 고려하여 파악하게 되면, Morphology 의 변화를 보았을 때 뚜렷하게 경향성 있는 변화가 나타나지는 않지만 Dopant 의 첨가량이 늘어나면서 Pristine N2200 과 비교하여 결정도가 일정 부분 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며 GIXRD data 를 통해서도 Face on, Edge on 분자 형태가 동시에 상승하는 결정도의 상승 변화를 나타내는 결과를 얻을 수 있었다. 또한 DPPT-TT 의 BV Dopant 에 의한 표면 특성 및 결정도의 변화도 **Figure 24.(e-g)**와 **Figure 26.(a-c)**를 통해 파악 할 수 있는데 AFM image 를 살펴보게 되면 BV 의 함량이 높아질수록 점점 경계가 뚜렷해 지면서 결정성이 확연하게 증가 하는 것을 관찰할 수 있었으며 GIXRD 데이터의 2D Image 와 1D patterns 을 통해서도 DPPT-TT 의 Dopant 에 의한 결정도가 향상 된 결과를 얻을 수 있었다.

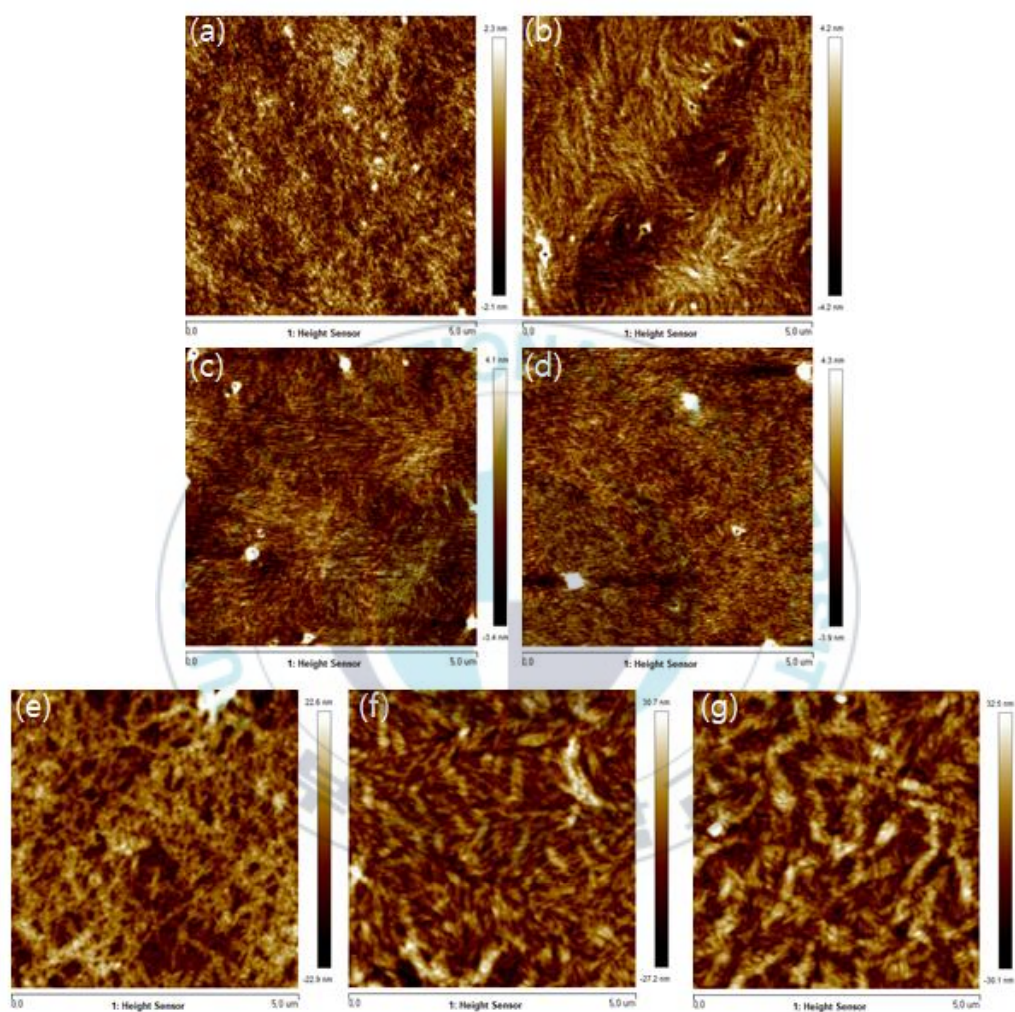


Figure 24. AFM images of (a-d) N2200 (0, 0.5, 1.0, 2.0 wt%),
(e-f) DPPT-TT (0, 0.5, 1.0 wt%)

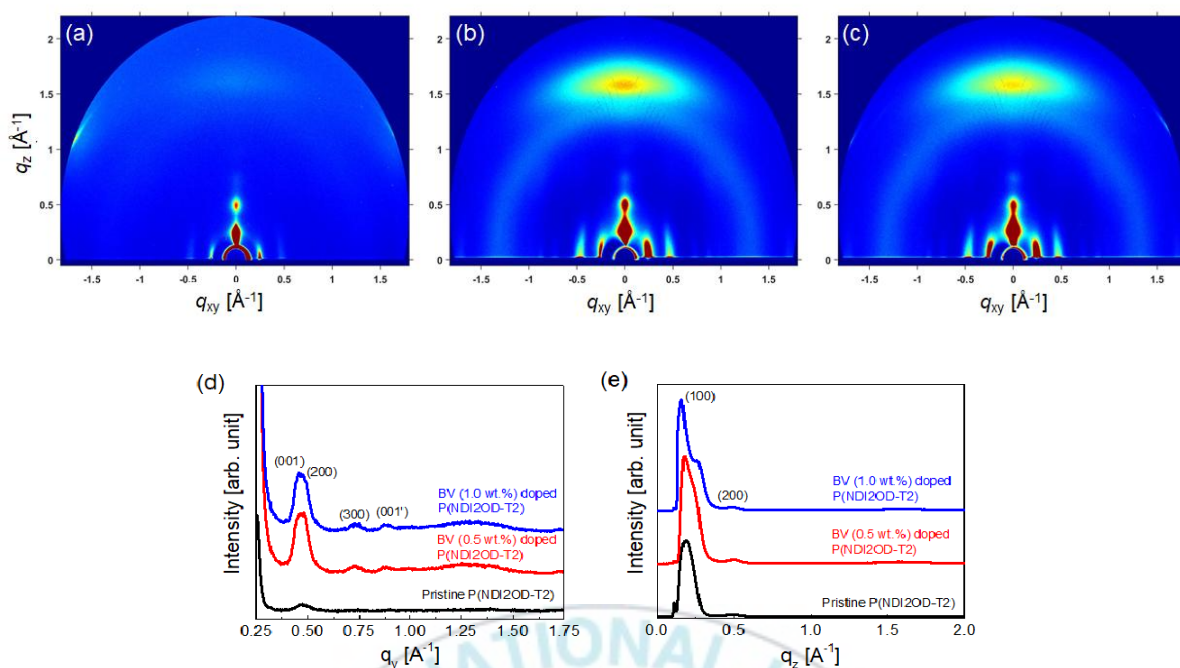


Figure 25. (a-c) 2D GIXRD Images and (d-e) 1D GIXRD patterns of Pristine N2200, N2200+ BV0.5 wt%, N2200+ BV1.0 wt%

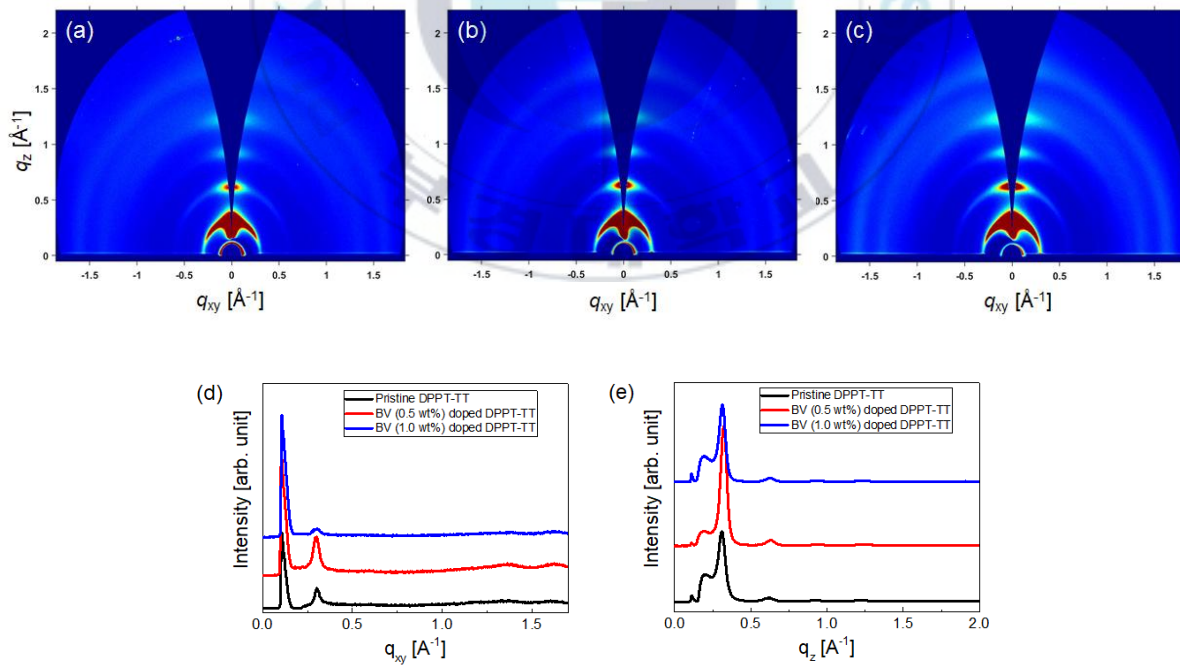


Figure 26. (a-c) 2D GIXRD Images and (d-e) 1D GIXRD patterns of Pristine DPPT-TT, DPPT-TT+ BV0.5 wt%, DPPT-TT+ BV1.0 wt%

4. BV Dopant 함량에 따른 에너지 레벨 이동 특성 평가

원자는 가지고 있는 고유의 에너지 레벨 [HOMO level (Highest Occupied Molecular Orbital), LUMO level (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), Fermi level, Vacuum level] 이 있다. 본 연구에서 Electron Donor (전자 주개) 역할을 하는 Dopant 로서 BV 를 활용 하였고 이 Dopant 에 의한 에너지 레벨의 이동을 알아 보기 위하여 UPS(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)를 측정하였다. 분자 내에 존재하는 전자의 수가 많아지면 Fermi level 이 LUMO level 쪽으로 이동하게 되어 UPS data 에서 Fermi level 을 기준으로 하여 HOMO level 이 멀어지게 되는 현상이 나타나게 된다. **Figure 27.(a)**와 **Figure 27.(b)**의 UPS 결과에서 Intensity 가 0 에 가까운 부분이 Fermi level 이고 그곳을 기준으로 Binding Energy 가 높아지면서 Peak 가 나타나게 되는 부근의 해당 에너지를 HOMO level 이라고 하며 BV 의 함유량이 높아지면서 N2200 과 DPPT-TT 의 HOMO level 이 Fermi level 을 기준으로 점점 높아 지는 것을 확인할 수 있다. N2200 은 HOMO Level 의이동과 Vacuum Level 의 이동을 고려해 보았을 때 대략적으로 0.5 wt%함량을 첨가하였을 경우 0.4 eV, 1.0 wt% 함량을 첨가하였을 경우는 0.7 eV 만큼 에너지레벨이 이동하였고, DPPT-TT 는 0.5 wt% → 0.35 eV, 1.0 wt% → 0.5 eV 만큼 이동하였다. 이는 BV 에 의한 N-doping 현상으로 인해 자유 전자가 상승하여 Fermi level 이 LUMO level 에 가까워졌다는 것을 의미하고 그 결과로 전자 이동도가 상승하였음을 알 수 있었다.

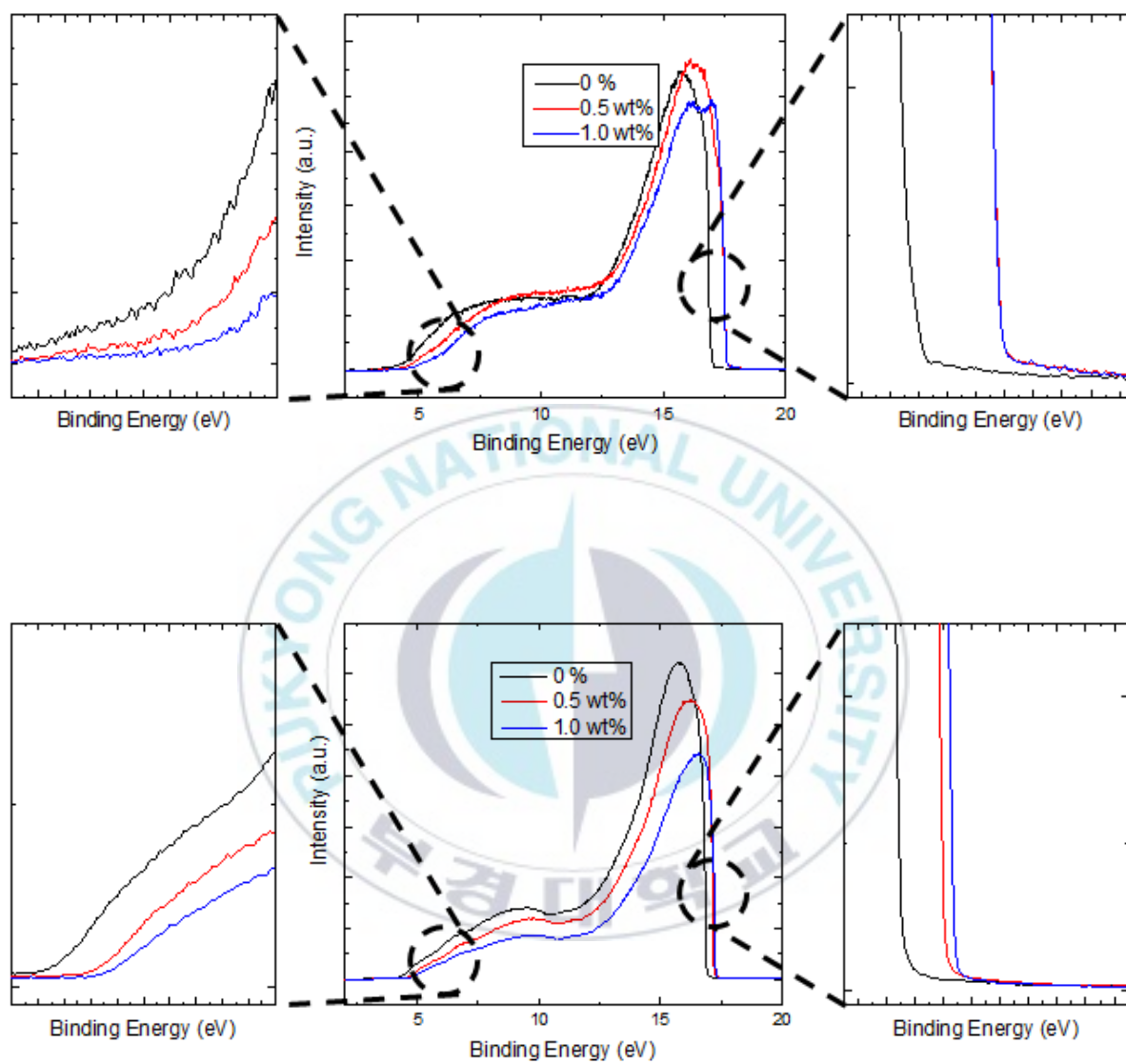


Figure 27. Energy level shift of (a) N2200 + BV wt%,
(b) DPPT-TT + BV wt% in UPS data

5. 저온 실험

BV Dopant 를 첨가한 고분자 반도체가 가지는 저온에서의 전하 이동 특성을 파악하기 위하여 저온 실험을 실시하였다. 소자의 Transfer curve 를 측정하였고 온도 범위는 100 K 에서부터 300 K 까지 20 K 을 Step 으로 증가시키면서 Gate Voltage 를 +10 V 로 고정시켜 측정하였으며 **Figure 28.** 에 저온 실험 결과를 나타내었고 결과를 바탕으로 선형영역(Linear region)의 이동도를 구한 후 아레니우스 식(Arrhenius plot)을 이용하여 활성화 에너지(E_a , Activation energy)를 구하였다. 이 때 **Figure 29.**에서 저온과 고온에서의 활성화 에너지가 각각 다르게 나타나게 되는데 이는 일반적으로 π 공액결합을 가지는 유기 반도체 분자에서 나타난다. 그 이유는 고온에서의 전하 캐리어 이동이 일어날 때 Amorphous 한 성질을 가지는 유기물의 특성상 해당 Boundary 에서 전하가 이동하기 위한 길을 생성하기 위해 더욱 높은 활성화 에너지를 필요로 하기 때문이다. 또한 Drain voltage 를 Linear 영역에서 가지는 전압을 걸어준 이유는 OFET 의 전하 이동 원리와 연관이 있다. 강한 Drain voltage 에 의해 반도체 층이 depletion 되어 전하가 이동하게 되는데 이는 전하캐리어가 가지는 고유의 활성화 에너지를 보여주기 보다 강한 이끌림에 의해 확산 drift 가 일어나게 되므로 낮은 Drain voltage 를 걸어주어 보다 고유의 활성화에너지 결과값을 얻기 위함이다. 결과값으로는 Pristine N2200(P(NDI2OD-T2)) 의 경우 고온에서 66 meV, 저온에서 65 meV 만큼의 활성화 에너지를 가지는 것을 확인하였고 N2200 + BV 0.5 wt%는 각각 57 meV, 37 meV 로 계산 되었다. 일반적인 유기물에서의 전하 캐리어 이동은 Hopping 에 의해 이루어 지기 때문에 낮은 활성화에너지가 전하 이동 특성에 보다 좋은 영향을 미치는 것을 고려하였을 때 BV 를 첨가하게 되면 전자의 활성화 에너지가 감소하게 되어 우수한 전자 이동 특성을 나타내는 것으로 보여진다.

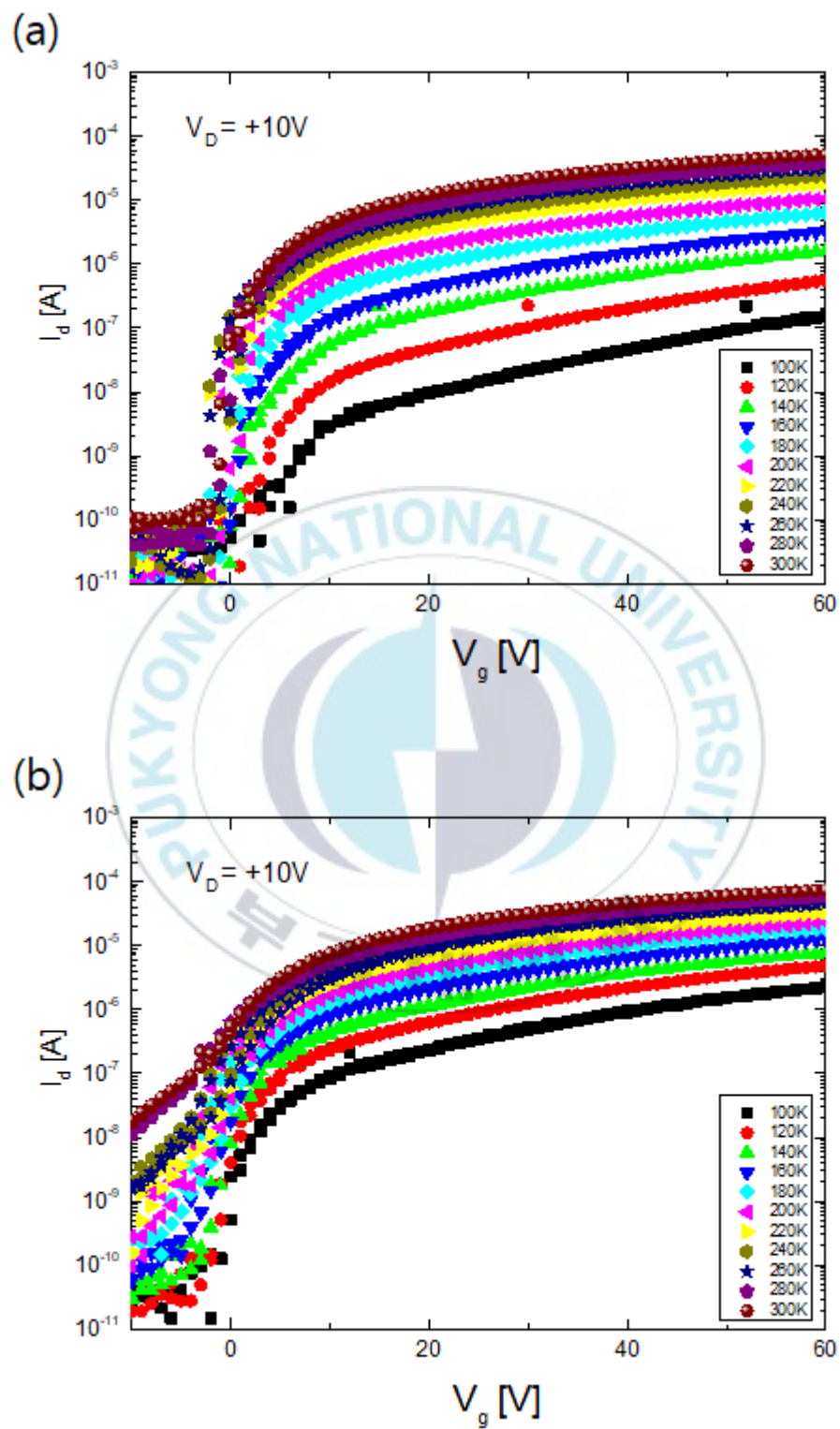
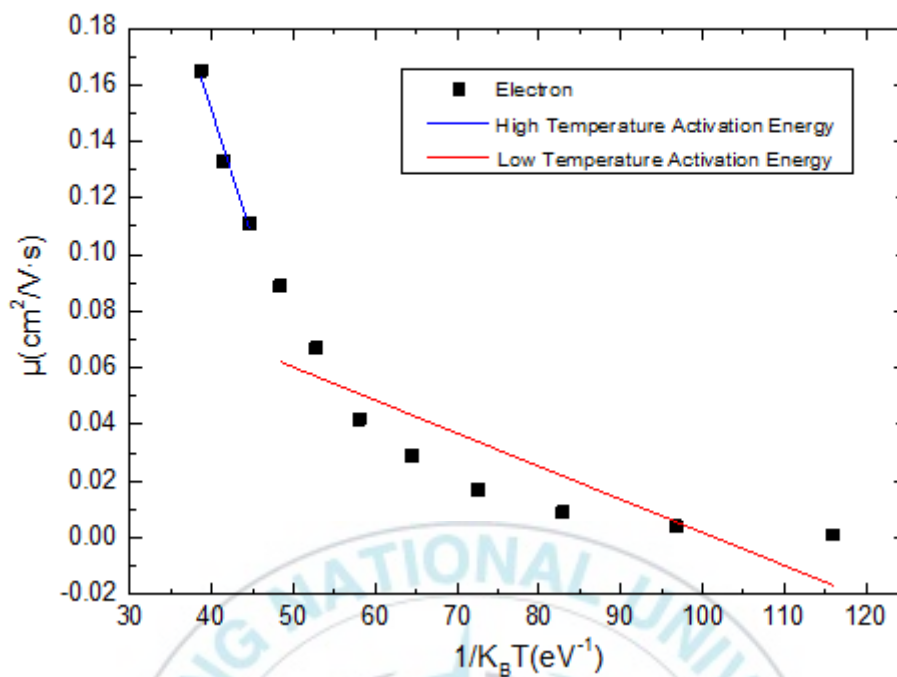


Figure 28. Low-temperature transfer curve of N2200 (a) BV 0 wt%, (b)BV 0.5 wt%

(a)



(b)

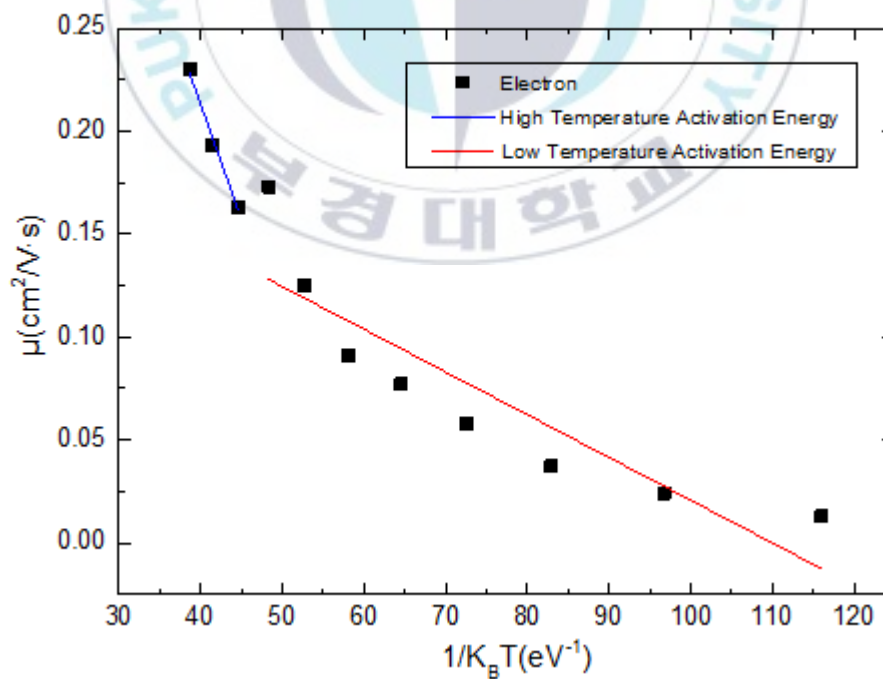


Figure 29. Arrhenius plot, N-type linear mobility (a) Pristine P(NDI2OD-T2)
(b) P(NDI2OD-T2) + BV 0.5 wt%

V.결 론

본 연구에서는 전자 주개 (Electron Donor) 역할을 하는 Benzyl Viologen 을 Dopant 로서 활용하여 N-doping 현상에 의한 전자 이동도의 특성이 향상되는지에 대해 전자 소자를 제작하여 전기적, Morphology, 결정성, 에너지 레벨 이동 특성과 BV 함량에 따른 경향성이 나타나는지에 대해서 알아 보았다.

먼저 N-type 특성이 강하게 나타나는 N2200 (P(NDI2OD-T2)의 경우 BV 함량이 0 wt% → 2.0 wt% 까지 점차 증가 하면서 이동도가 $0.35 \pm 0.03 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 에서 $0.85 \pm 0.08 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 까지 거의 2.5 배에 가까운 이동도 상승을 보였다. N2200 유기물질의 BV Dopant 에 의한 N-doping 현상이 유기물질의 표면 Morphology 와 결정성 그리고 에너지레벨의 변화와 관련이 있는지에 대하여 분석하기 위하여 AFM image 와 XRD data, UPS data 등을 활용하여 측정을 실시 하였고 결과 값을 분석해 보았을 때 Dopant 의 함량이 증가하면서 물질의 Morphology 는 경향성이 일정하게 나타나지는 않지만 Dopant 첨가에 따라 일부 결정성이 증가하는 것으로 보여지고 GIXRD 측정을 통한 결정성(Crystallinity)의 변화 결과도 AFM Image 결과와 동일하게 BV 함량에 따라 결정성이 증가한다는 결과를 얻었다. 또한 UPS data 를 통한 에너지 레벨의 이동을 보았는데 BV 첨가에 따라 Fermi level 이 LUMO level 에 가까워지고 HOMO level 은 Fermi level 로부터 다소 멀어지는 결과를 보았을 때 자유 전자의 상승으로 인해 고이동도의 성능을 가질수 있다는 결론을 내릴 수 있었다. 이 외의 이동도가 아닌 기타 주요 요인(Parameter)들인 문턱전압, 점멸비 등에 관해서는 문턱전압은 BV 에 의한 경향성 있는 큰 변화는 나타나지 않았고 점멸비는 OFF Current 의 상승으로 급격히 감소하는 것을 확인하였다.

DPPT-TT 유기물질은 BV 함량이 0, 0.5, 1.0 wt% 까지 첨가량이 늘어나면서 홀 이동도가 $0.77 \pm 0.03 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s} \rightarrow 0.17 \pm 0.01 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 감소하였고 전자 이동도의 경우 $0.25 \pm 0.01 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s} \rightarrow 0.5 \pm 0.03 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 까지 증가하였다. DPPT-TT 유기 물질도 BV 에 의한 Morphology 와 Crystallinity 그리고 Energy level 의 변화를 살펴보기 위해 AFM Image 와 GIXRD 결과를 분석해 보았을 때 P(NDI2OD-T2)의 변화와 비슷하게 BV 첨가에 따라 결정성이 증가하는 결과를 보였다. UPS data 또한 N2200 과 동일하게 Fermi level 이 높아져서 N-doping 현상이 일어났음을 알 수 있었다. 문턱전압은 동일하게 함량에 따른 차이가 나타나지 않았고, 점멸비는 N2200 에 비해 N-type, P-type 모두 N2200 유기물질에 비해 큰 비율로 감소하지 않았다.

DPPT-TT 물질을 CMOS Inverter 소자에 활용하여 일반적으로 P-type 특성 성향이 강한 물질을 N-doping 효과를 통해 적절한 Ambipolar 성능이 나타나는지에 대해 연구하였는데 Benzyl viologen dopant 를 0.5 wt% 만큼 첨가하였을 때 $V_{DD} = -50 \text{ V}$ 고정 시 V_{inv} 가 $-25 \pm 1.7 \text{ V}$ 로 측정되었으며 기타 측정값들은 Gain = 46.2, High noise margin = 38.1 %, Low noise margin = 46.5 %로 순수 DPPT-TT 물질과 1.0 wt%를 첨가하였을 경우와 비교하여 Ambipolar 성 물질로서 가장 우수한 성능을 나타내었다.

저온 실험은 Dopant 첨가에 따라 변하는 활성화 에너지(E_a)를 알아 보기 위해 실험을 진행하였으며 일반적으로 유기물에서는 Hopping 에 의해 전하 캐리어가 이동하므로 낮은 활성화 에너지를 가질 때 우수한 전하 이동 특성을 나타나게 된다는 것을 가정하여 결과값을 구하였을 때 BV Dopant 를 첨가하였을 때 대략 10 meV 에 가까운 활성화 에너지 차이가 나타났다. 이 결과는 220 K 이상에서의 고온에서 나타나는 활성화 에너지 차이를 나타내고 저온에서는 거의 30 meV 에 가까운 활성화에너지 차이를 보였다. 저온과 고온에서의 활성화 에너지 차이의 이유는 일반적인 π 공액결합을 가지는 반도체

유기 분자에서 나타나게 되는데 비정질 영역에서의 전하가 이동할 수 있도록 추가적인 길을 생성하기 위하여 더욱 높은 에너지를 필요로 하기 때문이었다.

본 연구를 통해서 Benzyl Viologen 이라는 Electron Donor Dopant 를 유기물질에 이용하였을 때 N-doping 현상으로 인한 고이동도의 소자 제작이 가능하며 이 효과는 결정성의 변화, 에너지 레벨의 변화 그리고 활성화 에너지 변화를 동반한다는 사실을 알 수 있었고 BV 를 통한 N-doping 방식을 통해 고성능의 전자 소자에도 활용할 수 있을 것으로 보인다.



참 고 문 헌

- [1] X. Liang, S. Gu, Z. Cai, W. Sun, L. Tan, L. Dong, L. Wang, Z. Liu, W. Chen, J. Li, Chem, *Chem. Commun*, **53**, 8176-8179 (2017)
- [2] 안중현; 이혁; 좌성훈, *마이크로전자 및 패키징 학회지*, 제 20 권 제 2 호 (2013)
- [3] <https://ko.wikipedia.org/wiki/Semiconductor>
- [4] Y. Zhang, D. Hanifi, E. H. Lim, S. Chourou, S. Alvarez, A. Pun, A. Hexemer, B. Ma*, Y. Liu*, *Adv. Mater.*, **26**, 1223-1228. (2014)
- [5] H. Luo, C. Yu, Z. Liu, G. Zhang, H. Geng, Y. Yi, K. Broch, Y. Hu, A. Sadhanala, L. Jiang, P. Qi, Z. Cai, H. Sirringhaus, D. Zhang, *Sci. Adv.*, **2**, e1600076 (2016)
- [6] M. Nikolka, I. Nasrallah, B. Rose, M. K. Ravva, K. Broch, A. Sadhanala, D. Harkin, J. Charmet, M. Hurhangee, A. Brown, S. Illig, P. Too, J. Jongman, I. McCulloch, J-L Bredas, H. Sirringhaus, *Nat. Mater.*, **16**, 356-362 (2017)
- [7] Kim, S. M.; Jang, J. H.; Kim, K. K.; Park, H. K.; Bae, J. J.; Yu, W. J.; Lee, I. H.; Kim, G.; D. D. Loc; Kim, U. J.; Lee, E. H.; Shin H. J.; Choi, J. Y.; Lee, Y. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 327-331. (2009)
- [8] WW Porter, TP Vaid, AL Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (47) : 16559-16566.
- [9] Hardeveld, R.M., Gunter, P. L. J., Ijzendoorn, L. J., Wieldraaijer, W., Kuipers, E. W., Niemantsverdriet, J. W. *Applied. Surface. Science.* **84**, 339-346 (1995)
- [10] 박용섭, *Polymer Science and Technology*, Vol. 23, NO, 1 (2012)

- [11] Won-Tae Park, Gyoungsik Kim, Chanduk Yang, Chuan Liu, and Yong-Young Noh, *Adv.Mater.* **26**, 4695-4703 (2016)
- [12] Christian B. Nielsen, Mathieu Turbiez, and Iain McCulloch, *Adv. Mater.* **25**, 1859-1880 (2013)
- [13] O. Marinov, M.J. Deen, J. Yu, G. Vamvounis, S. Holdcroft, W. Woods, *IEE Proceedings.* **151**, 466-472 (2004)
- [14] J. D. Yeun, J. Fan, J. Seifter, B. Lim, R. Hufschmid, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 20799 (2011)
- [15] Klauk, H. Organic thin-film transistors. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 2643-2666, (2010)
- [16] Holscher, H., Schwars, U. D., *International Journal of Non-Linear Mechanic*, **42**, 608-625, (2007)
- [17] <http://www.cheric.org/Density of state>
- [18] Soeda J., Hirose Y., Yamagishi M., Nakao A., Uemura T., Nakayama K., Uno M., Nakazawa Y., Takimiya K., Takeya J., *Adv. Mater.* **23**, 3309-3314, (2011)
- [19] Uemura T., Hirose Y., Uno M., Takimiya Kazuo., Takeya Jun., *Appl. Phys.* **2**, 111501 (2009)
- [20] Newman C. R., Frisbie C. D., Filho D. A. S., Bre`das J. L., Ewbank P. C., Mann K. R., *Chem. Mater.* **16**, 4436-4451 (2004)
- [21] <https://ko.wikipedia.org/wiki/CMOS>