



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

불소화 알킬 측쇄 함유량에 의존하는 DPP-
BTZ 공중합체 박막내에서의 전하이동 연구



2019 년 2 월

부경대학교 대학원

인쇄공학과

정도현

공 학 석 사 학 위 논 문

불소화 알킬 측쇄 함유량에 의존하는 DPP-
BTZ 공중합체 박막내에서의 전하이동 연구

지도교수 이 지 열

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2019 년 2 월

부경대학교 대학원

인쇄공학과

정도현

정도현의 공학석사 학위논문을 인준함.

2019 년 2 월 22 일



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	vi
Abstract	vii
I. 서 론	1
II. 이 론	3
1. 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)	3
2. 유기물 반도체	6
3. D-A Copolymers	8
III. 실험 및 측정	10
1. 실험 재료	10
가. DPP-BTZ 기반의 D-A Copolymer	10
나. PMMA	12
2. 실험 방법	13
가. Sonication 및 Spin-coating	13
나. Annealing	15
다. Thermal evaporation	16
3. 측정 방법	18
가. UV-visible spectroscopy	18
나. Atomic Force Microscope (AFM)	20
다. 2D Grazing Incidence X-ray Diffraction (2D GIXD)	21
라. Vacuum probe station	22

IV. 실험결과.....	23
1. OFET 소자 제작과정.....	23
2. 결과 및 고찰	25
가. DPP-BTZ 밴드갭 에너지	25
나. 비울별 DPP-BTZ 박막의 모폴로지	27
다. 2D Grazing Incidence X-ray Diffraction (2D GIXD)	28
라. Annealing 온도에 따른 전기적 특성	31
마. 비울에 따른 전기적 특성	33
바. 저온 실험	40
사. Density of State (DOS)	45
V. 요 약	57
참고문헌	59



List of Figures

Figure 1. OFET device architectures.....	(3)
Figure 2. Molecular structure of (a) acetylene (b) Two type polyacetylene (c) sp^2 hybrid orbital	(7)
Figure 3. Representative D-A Copolymers.....	(9)
Figure 4. Two-type charge transport mechanism of D-A Copolymers	(9)
Figure 5. Molecular structure of diketopyrrolopyrrole (DPP) unit and benzotriazole (BTZ) unit	(10)
Figure 6. Molecular structure of DPP-BTZ copolymers with four ratio	(11)
Figure 7. Molecular structure of Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	(12)
Figure 8. Schematic representation of sonicator (a) Probe type sonicator (b) Ultrasonic water bath and (c) sonicator in our lab.....	(13)
Figure 9. (a) Spin-coating process and (b) Spin-coating in our lab.....	(14)
Figure 10. (a) Charge transport according to annealing process and (b) Hot plate in our lab.....	(15)
Figure 11. Simple schematic of thermal evaporator	(16)
Figure 12. Thermal evaporator in our lab	(17)
Figure 13. Excitation state and Ground state of electron	(18)
Figure 14. Excitation energy for electron transitions directions.	(19)
Figure 15. Schematic of atomic force microscope.....	(20)
Figure 16. Schematic of Bragg's Law	(21)
Figure 17. Vacuum probe station in our lab	(22)
Figure 18. (a) Molecular structure of DPP-BTZ (b) Top-Gate / Bottom-Contact Device structure.....	(23)
Figure 19. UV-visible absorption data of solution and film with ratio of (a) 10:0, (b) 7:3, (c) 5:5, (d) 3:7.....	(25)
Figure 20. AFM images according to DPP-BTZ ratio (a, b) 3:7, (c, d) 5:5, (e, f) 7:3, (g, h) 10:0.....	(27)
Figure 21. 2D GIXD pattern for (a) 3:7, (b) 5:5, (c) 7:3 and (d) 10:0. The corresponding 2D GIXD profiles along the (e) In-plane and (f) Out-of plane directions	(29)
Figure 22. Crystallographic parameter (a) π -distance, (b) coherence length and (c) d-spacing. (d) Change of polymer backbone morphology according to ratio.....	(30)

Figure 23. Transfer curves according to annealing temperature (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C and (d) comparison of saturation mobility.....	(31)
Figure 24. (a) Transfer curve and (b) Output curves of ratio 3:7.....	(34)
Figure 25. (a) Transfer curve and (b) Output curves of ratio 5:5.....	(35)
Figure 26. (a) Transfer curve and (b) Output curves of ratio 7:3.....	(36)
Figure 27. (a) Transfer curve and (b) Output curves of ratio 10:0.....	(37)
Figure 28. comparison of saturation mobility.....	(38)
Figure 29. temperature experiment transfer curves in electron region according to DPP-BTZ ratio (a) 3:7, (b) 5:5, (c) 7:3 and (d) 10:0.....	(41)
Figure 30. Arrhenius plot in electron region according to DPP-BTZ ratio (a) 3:7, (b) 5:5, (c) 7:3 and (d) 10:0.....	(42)
Figure 31. temperature experiment transfer curves in hole region according to DPP-BTZ ratio (a) 3:7, (b) 5:5, (c) 7:3 and (d) 10:0.....	(43)
Figure 32. Arrhenius plot in hole region according to DPP-BTZ ratio (a) 3:7, (b) 5:5, (c) 7:3 and (d) 10:0.....	(44)
Figure 33. Trap DOS extraction value of ratio 3:7 in hole region. (a) drain current according to temperature and gate voltage (b) activation energy according to gate voltage (c) hole density according to energy above valence band energy value.....	(47)
Figure 34. Trap DOS extraction value of ratio 5:5 in hole region. (a) drain current according to temperature and gate voltage (b) activation energy according to gate voltage (c) hole density according to energy above valence band energy value.....	(48)
Figure 35. Trap DOS extraction value of ratio 7:3 in hole region. (a) drain current according to temperature and gate voltage (b) activation energy according to gate voltage (c) hole density according to energy above valence band energy value.....	(49)
Figure 36. Trap DOS extraction value of ratio 10:0 in hole region. (a) drain current according to temperature and gate voltage (b) activation energy according to gate voltage (c) hole density according to energy above valence band energy value.....	(50)
Figure 37. Trap DOS distribution in hole region according to DPP-BTZ ratio.....	(51)
Figure 38. Trap DOS extraction value of ratio 3:7 in electron region. (a) drain current according to temperature and gate voltage (b) activation energy according to gate voltage (c) electron density according to energy below conduction band energy value	(52)
Figure 39. Trap DOS extraction value of ratio 5:5 in electron region. (a) drain current according to temperature and gate voltage (b) activation energy according to gate voltage (c) electron density according to energy below conduction band energy value	(53)
Figure 40. Trap DOS extraction value of ratio 7:3 in electron region. (a) drain current according to temperature and gate voltage (b) activation energy according to gate	

voltage (c) electron density according to energy below conduction band energy value (54)

Figure 41. Trap DOS extraction value of ratio 10:0 in electron region. (a) drain current according to temperature and gate voltage (b) activation energy according to gate voltage (c) electron density according to energy below conduction band energy value (55)

Figure 42. Trap DOS distribution in hole region according to DPP-BTZ ratio value..... (56)



List of Tables

Table 1. Summary of electrical properties for DPP-BTZ according to ratio	(39)
Table 2. Summary of key parameters for Trap DOS in hole region according to DPP-BTZ ratio	(51)
Table 3. Summary of key parameters for Trap DOS in electron region according to DPP-BTZ ratio	(56)



Abstract

Recently, donor-acceptor (D-A) type semiconducting copolymers are receiving a lot of interests because of their high field-effect mobility as well as ambipolar characteristics wherein both p- and n-type charge transport can occur. From a circuit design point of view, the ambipolar semiconducting polymer is preferable for facilitating fabrication of such circuits using complementary-like inverters with high gain.

In this thesis, a newly-synthesized novel D-A type semiconducting polymers obtained by copolymerization with the electron-deficient diketopyrrolopyrrole (DPP) monomer and benzotriazole (BTZ) monomer are investigated. In particular, the effects of fluorine in the side-chains on the charge transports via the DPP-BTZ semiconducting copolymer films as a active layer of organic field-effect transistors (OFETs) are studied. For this purpose, we prepared four kinds of DPP-BTZ semiconducting copolymers with different ratios of alkyl side-chain to fluoroalkyl side-chain (i.e. alkyl chains : fluoroalkyl chains = 3:7, 5:5, 7:3 and 10:0, respectively).

The band gap energies of the four ratios measured by UV-visible simulation were 1.32 eV and were all the same. However, as the ratio of the fluoroalkyl side-chain increases, the peak of the absorption wavelength changes from the red-shift to the blue-shift, which is considered to decrease the planarity of the polymer backbone. From the two-dimensional

grazing incident X-ray diffraction (2D-GIXD) results, it was found that the phases in the DPP-BTZ polymer films are changed from face-on to edge-on, as increasing the ratio of fluoroalkyl side-chain. According to the crystallographic parameter data, as increasing the ratio of fluoroalkyl side-chain, the π - π distance between the molecules was shortened and the polymer backbone torsional angle was increased, in order for fluorine groups in polymer to exist in the most stable state. In contrast, as decreasing the ratio of fluoroalkyl side-chain, the π - π distance was increased, however, the torsional angle of the copolymer backbone was decreased and the coherence length of the copolymer backbone was increased.

On the other hand, the measured electrical properties of the DPP-BTZ based OFETs showed the ambipolar characteristics for all ratios of fluoroalkyl side-chain and the reduction of currents at the same bias conditions, as increasing the ratio of fluoroalkyl side-chain. We also performed the temperature-dependent electrical measurement to extract the activation energy of the hopping charge transport in the copolymer films. It was found that the more activated energy was required as increasing the ratio of the fluoroalkyl side-chain. In addition, the density of states (DOS) of each fluoroalkyl chain ratios of the DPP-BTZ copolymers was extracted by using the temperature-dependent results. The number of states per unit volume and energy and the width of the energy distribution become larger for hole and electron accumulated regions, respectively, as increasing the ratio of the fluoroalkyl side-chain. From the above results, it was concluded that the effect of the torsional angle of the DPP-BTZ based D-A type semiconducting copolymer backbone on the charge transporting properties is greater than the distance between the molecules.

I. 서론

최근 연구가 활발한 사물인터넷(Internet of Things)과 함께 Wearable, Stretchable device 가 주목 받고 있다. Flexible Electronics 는 기존의 단단한 반도체 기판을 기반으로 한 전자소자와 달리 PET 등과 같은 유연한 플라스틱 기판 위에 기계적으로 유연한 여러 가지 전자소자를 집적시켜 자유로운 형태를 가질 수 있는 전자소자이다. 따라서 높은 유연성을 요구하는 유연 전자소자에는 딱딱하여 부러지기 쉬운 무기물보다 기계적 유연성이 우수한 유기물 반도체를 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 유기물기반의 반도체는 용액공정이 가능하다는 장점 때문에 그라비아 인쇄나 스크린 인쇄 등과 같은 저비용 고효율의 인쇄공정을 적용하여 제조가 가능하다.

여러가지 유기물 반도체 기반 전자소자 중에서도, 특히, Organic Field Effect Transistor (OFET)는 유연 전자소자를 구성하는 핵심적인 요소이며, 이러한 OFET 의 성능은 유연 전자소자의 응용범위를 결정하기도 한다. OFET 에 사용되는 유기물 반도체는 1985 년부터 Pentacenes, Oligothiophenes 과 같은 단분자로 연구되기 시작했고, 현재는 비정질 실리콘의 성능을 증가하는 Donor-Acceptor (D-A) type 공중합체가 각광받고 있다.^[1] D-A type 공중합체는 박막 내의 결정성이 상대적으로 낮아도 기존의 고성능 반결정질 고분자 반도체보다 높은 전하 이동도를 가지는데, 이는 기존의 반결정질 고분자 반도체와 다른 전하이동 매커니즘을 가지는 것을 의미한다.^[2] 이러한 고분자 반도체의 비정질 구조와 전하 이동도 간의 관계에 대해서 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 최근에는 Diketopyrrolopyrrole (DPP) 기반의 Donor-Acceptor (D-A) 공중합체는 높은 전계 효과 이동도를 가지면서도 p-type 과 n-type 특성을 동시에 갖기 때문에 상보형 인버터를 사용한 회로를 제조하는데 용이한 양극성 특성을 지니기 때문에 많은 연구자들의 관심을 받고 있다.^[3-5]

본 논문에서는 benzotriazole (BTZ) 단량체와의 공중합에 의해 새롭게 합성된 dithienyl-DPP 기반의 고분자에 대한 연구를 진행했다. 특히, 친전자성 원자인 불소를 함유한 Side-chain 을 DPP-BTZ 주쇄에 첨가하여, Hydrocarbonalkyl chain 과 Fluoroalkyl Side-chain 의 비가 각각

3:7, 5:5, 7:3, 10:0 의 상이한 비를 갖는 4 종류의 DPP-BTZ 고분자 반도체 공중합체를 합성하였다. 이러한 방법으로 합성된 DPP-BTZ 반도체 공중합체를 용액화하여 필름으로 코팅함으로써 유기박막트랜지스터를 만들고, 소자의 전기적 특성 분석을 통해, 불소가 고분자 반도체의 측쇄 (Side-chain)에 함유되었을 때 전하이동에 미치는 영향을 살펴보았다. 그 결과, 친전자성 원자인 불소를 첨가함으로써 전자 이동도가 증가할 것이라는 예상과 달리 전자 및 정공 이동도 모두가 감소되었다. UV-visible spectroscopy 와 2D Grazing Incidence X-ray Diffraction (2D GIXD) 등의 분석에 의하면, 이러한 결과는 결사슬에 붙어있는 CF_3 그룹이 고분자 내에 가장 안정한 상태로 존재하기 위해서 고분자 주쇄가 뒤틀렸기 때문이라 생각된다. 이러한 결과를 통해 DPP-BTZ 반도체 내의 전하 이동은 분자 간 간격보다 고분자 주쇄의 뒤틀림 각이 전하 이동에 큰 영향을 미친다고 추측된다.



II. 이 론

1. 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)

전계 효과 트랜지스터 (Field Effect Transistor, FET)는 게이트 전압을 조절하여 소스/드레인 전극 사이의 전하를 유도하는 전자소자의 스위치 역할을 한다. 유기 전계 효과 트랜지스터 (Organic Field Effect Transistor, OFET)는 활성층을 무기물 대신 유기물을 사용한 트랜지스터를 뜻한다.

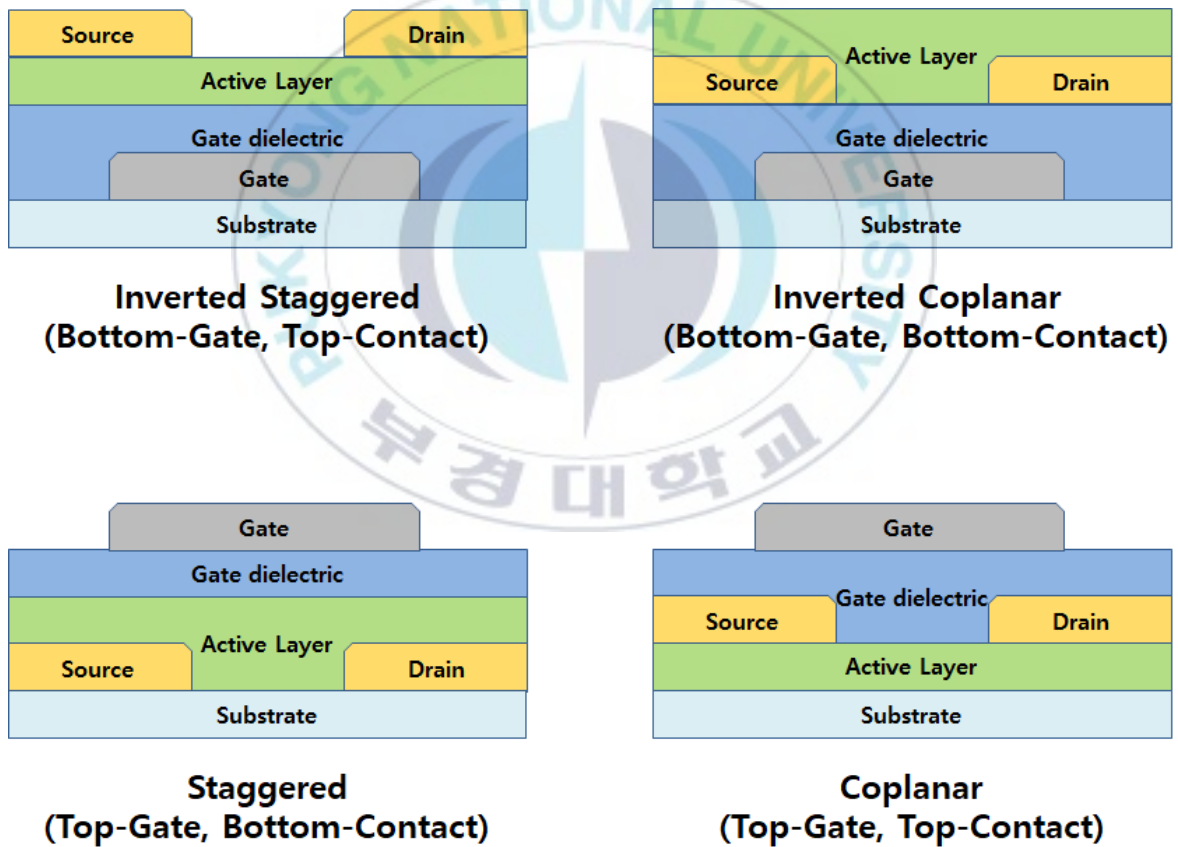


Figure 1. OFET device architectures

유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)는 기판, 게이트 전극, 소스/드레인 전극, 게이트 절연체, 유기 반도체를 사용하는 활성층으로 구성된다. 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)는 활성층에 따른 게이트 및 소스/드레인 전극의 위치에 따라 총 4 가지 구조로 분류되며, 이를 Figure 1 에 나타냈다. 활성층을 기준으로 게이트 및 소스/드레인 전극이 활성층 위에 증착되면 Top-Gate 및 Top-Contact 으로 분류되고, 아래에 증착되면 Bottom-Gate 및 Bottom-Contact 으로 분류된다.^[6] Top-Gate 구조는 외부 Gate 구조로 반도체층의 노출이 적어 Bottom-Gate 구조보다 안정하고 높은 이동도를 가진다.^[7] 반대로 Bottom-Gate 는 Device 의 특성 안정화를 위해 Passivation 이 필요하다. Top-Contact 구조는 접촉저항이 가장 낮다는 장점을 가지고 있고, Bottom-Contact 구조는 접촉저항은 높지만, Top 방식보다 간단한 구조를 가지고 있다.

유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)는 소스 전극을 접지시키고 게이트 및 드레인 전극에 가해지는 전압을 통해 소스 전극과 드레인 전극 사이에 흐르는 전류를 제어한다.^[8] 유기 반도체의 특성에 따라 게이트 및 드레인 전극에 알맞은 전압을 가하게 되면 전자 또는 정공이 활성층과 절연체 사이의 계면에 채널을 형성하여 소스 전극에서 드레인 전극으로 이동하게 된다. P-type 반도체를 활성층으로 사용할 경우, 게이트와 드레인 전극에 음 (-)의 전압을 가하여 소스 전극에서 드레인 전극으로 정공을 유도한다. 반대로, N-type 반도체를 활성층으로 사용할 경우, 게이트와 드레인 전극에 양 (+)의 전압을 가하여 소스 전극에서 드레인 전극으로 전자를 유도한다. Ambipolar 특성의 반도체는 게이트와 드레인 전극에 양 (+)과 음 (-)의 전압을 가하여 소스 전극에서 드레인 전극으로 전자와 정공을 모두 유도할 수 있다. 이러한 방법으로 전하를 유도하는 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)는 게이트 전극에 가하는 전압을 조절하여 소스 전극과 드레인 전극 사이로 흐르는 전류량을 제어할 수 있다. 예를 들어, 게이트의 전압을 높여 반전층을 넓히게 된다면 선형영역 (Linear region)이 증가하여 전하의 이동이 많아지나, 한계를 넘으면 핀치오프 (Pinch off) 상태가 되어 반전층이 사라지면서 전하의 이동이 차단된다. 이를 포화영역 (Saturation region)이라고 한다.^[9]

유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)는 전달곡선 (Transfer Curve)과 출력곡선 (Output Curve)을 전류-전압 그래프로 나타냄으로써 전기적 특성을 평가할 수 있다. 전달곡선 (Transfer

Curve)은 드레인 전압을 고정시키고 게이트 전압을 인가했을 때 나타나는 전류-전압 곡선이고, 출력곡선 (Output Curve)은 게이트 전압을 고정시키고 드레인 전압을 인가했을 때 나타나는 전류-전압 곡선이다. 전달곡선 (Transfer Curve)로부터 얻어진 값을 아래의 식에 적용하게 되면, 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)의 성능을 결정하는 주요 인자인 전하 이동도 (Charge mobility), 전류 점멸비 (On/Off ratio), 문턱 전압 (Threshold voltage), 문턱 기울기 (Sub-threshold slope)를 계산할 수 있다. 전류 점멸비는 소자의 스위칭을 결정하기 때문에 구동소자로 작용하기 위해선 최소 10^4 이상을 요구한다. 문턱전압은 0 V 에 가까울수록 전력이 적게 소모된다. 문턱 기울기 영역은 저 전압 및 저 전력 구동에 중요한 역할을 한다.^[10]

$$I_{DS,lin} = \frac{W\mu C_i}{L} \left(V_{GS} - V_{TH} - \frac{V_{DS}}{2} \right) V_{DS} \quad (\text{Linear region})$$

$$I_{DS,sat} = \frac{W\mu C_i}{2L} (V_{GS} - V_{TH})^2 \quad (\text{Saturation region})$$

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

2. 유기물 반도체

트랜지스터의 활성층으로 사용되는 유기물 반도체는 1985 년부터 연구되기 시작하여 현재에는 비정질 실리콘의 성능을 뛰어넘는 전자 주개-전자 받개 (Donor-Acceptor)형 반도체가 주목받고 있다. 이로써 기계적으로 유연하면서 고성능인 유기물 반도체는 기존의 무기물 반도체를 대체할 수 있는 차세대 반도체 재료로써 각광받고 있고, 차세대 디스플레이인 Flexible, Stretchable Display 등을 구현하기 위한 핵심 재료로 떠오르고 있다. 뿐만 아니라, 유기물 반도체는 용액 공정이 가능하기 때문에 인쇄 공정에 적용한다면 저비용 및 저온 공정을 실현시킬 수 있다.^[11-12]

유기물 반도체가 일반 유기물과 비교하여 나타나는 가장 큰 차이점은 탄소 (C)와 수소 (H)로 구성된 공액 (Conjugated) 구조를 가진다는 점이다. 공액구조는 분자 내의 탄소 결합이 단일결합과 이중결합을 교대로 반복되어 전자가 속박되지 않고 자유롭게 이동할 수 있는 구조다. 공액 구조의 예로는 Polyacetylene 을 들 수 있는데, Figure 2 는 이를 보여준다. Figure 2 (a)처럼 하나의 σ 결합과 두 개의 π 결합으로 구성된 acetylene 은 3 중 결합을 끊고 여러 개의 CH 그룹을 붙이게 되면, Figure 2 (b)와 같이 단일결합과 이중결합이 교대로 반복되는 고분자 사슬이 만들어진다. 이 때의 Polyacetylene 은 Figure 2 (c)와 같이 sp^2 혼성을 가지며, 결합각은 약 120° 로 평행을 이룬다.^[13]

유기물 반도체는 전하의 극성에 따라 P-type 유기물 반도체, N-type 유기물 반도체, 양극성 유기물 반도체로 나뉜다. 먼저, P-type 유기물 반도체는 반도체 내의 전하가 대부분 정공 (hole)로 이루어진 반도체를 의미한다. 반대로, N-type 유기물 반도체는 반도체 내의 전하가 대부분 전자 (electron)로 이루어진 반도체를 의미하는데, N-type 유기물 반도체는 공기중의 산소 및 수분에 의해 쉽게 산화되기 때문에, N-type 유기물 반도체보다 비교적 안정적으로 전하이동이 가능한 P-type 유기물 반도체가 주로 연구 개발 되어 왔다. 양극성 유기물 반도체는 전자와 정공 모두를 구동전하로 사용할 수 있는 양극성 특성을 가진 반도체이다. 양극성 유기물 반도체는 상보형 인버터(Complementary Inverter) 제조에 있어 소자 안정성 향상 및 제조 공정

단순화의 장점을 가지고 있기 때문에 앞으로 유기전자회로의 핵심소자로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.^[12]

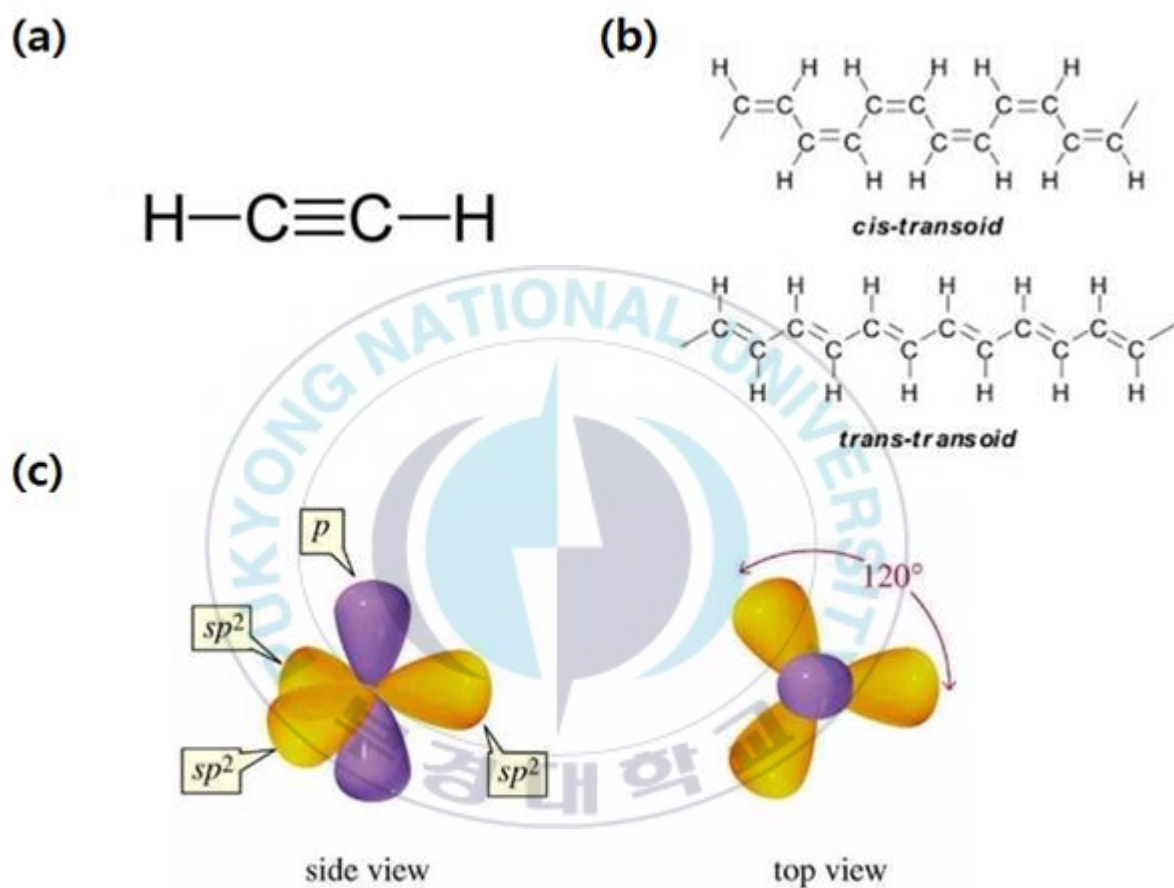


Figure 2. Molecular structure of (a) acetylene (b) Two type polyacetylene (c) sp^2 hybrid orbital

3. D-A Copolymers

D-A 공중합체는 전자 주개 (Donor) 단위체와 전자 받개 (Acceptor) 단위체가 교대로 위치하고 있는 고분자 재료이다. D-A 공중합체는 P-type 인 Donor 와 N-type 인 Acceptor 를 알맞게 합성함으로써, 밴드갭을 조절하여 전하 주입 효율을 극대화 시킬 수 있다는 장점을 가진다. 또한, D-A 공중합체는 비정질적인 결정구조를 가짐에도 불구하고, 기존의 반결정질 고분자 반도체보다 높은 전하 이동도를 가진다. 이는 기존의 반결정질 고분자 반도체와 다른 전하이동 메커니즘을 가지는 것을 의미한다.^[14] D-A 공중합체는 Donor 와 Acceptor 가 서로 전자를 밀고 당겨주기 때문에 Push-Pull 시스템이라 칭할 수 있고, 이는 전하가 쉽게 이동할 수 있는 구조로 적합하다.^[15] Figure 3 는 대표적인 D-A 공중합체 물질을 보여준다.

한편, 최근 학계에서는 고 이동도를 가지는 D-A 공중합체의 주요 전하 이동 메커니즘에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다. Figure 4 에 나타난 것처럼 D-A 공중합체의 전하이동 방법에는 고분자 내 전하이동 (intra-molecular transport)과 고분자 간 전하이동 (inter-molecular transport)으로 나뉠 수 있는데, 이는 반도체 재료 및 에너지적 장애의 정도에 따라 전하이동 형태가 결정된다.^[16] D-A 공중합체의 전하이동 형태를 알아보기 위해 2 Dimensional Grazing Incidence X-ray Diffraction (2D GIXD), Density Functional Theory (DFT) 시뮬레이션 그리고 고분자 반도체의 전기적 특성을 비교함으로써 전하이동 방법을 결정할 수 있다.

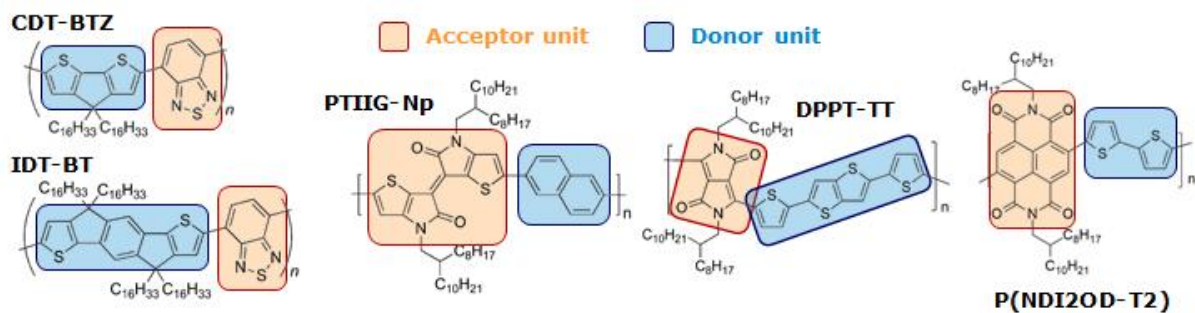


Figure 3. Representative D-A Copolymers

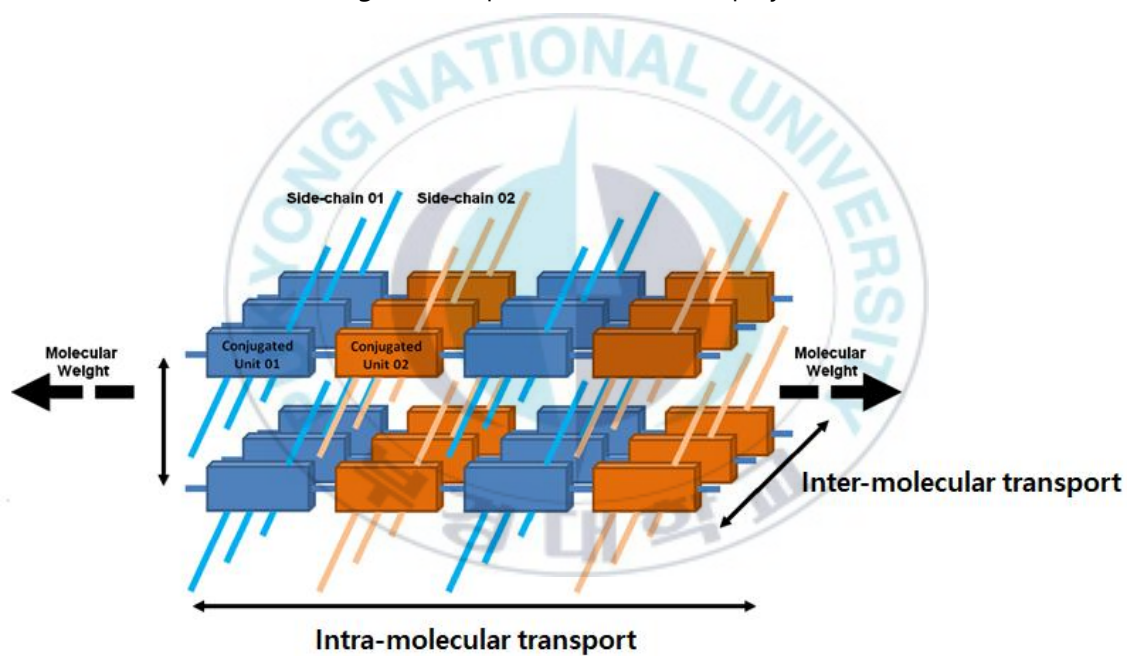


Figure 4. Two-type charge transport mechanism of D-A Copolymers

III. 실험 및 측정

1. 실험 재료

가. DPP-BTZ 기반의 D-A Copolymer

본 연구에서는 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)의 활성층으로 benzotriazole (BTZ) 단량체와 공중합에 의해 새롭게 합성된 diketopyrrolopyrrole (DPP) 기반의 고분자를 사용했다. DPP 단위는 유기물 반도체의 성능을 최적화할 수 있는 평평한 공액 이중 고리형 구조와 작은 밴드갭을 가져 집중적으로 연구되고 있는 단량체이다.^[17-19] DPP-BTZ 는 양극성 특성을 가지는 D-A 공중합체이며, 전자 주개인 Thiophen 과 강한 전자 받개 성질을 가진 DPP 단위와 BTZ 단위가 동시에 전자 받개로 사용되는 특징을 가졌다. Figure 5 는 DPP 와 BTZ 단량체의 분자구조를 나타낸 그림이다. 본 논문에서는 불소가 DPP 단위의 측쇄에 첨가될 때, Hydrocarbonalkyl chain 과 Fluoroalkyl Side-chain 의 비율 각각 3:7, 5:5, 7:3, 10:0 으로 합성했고, 비율에 따른 DPP-BTZ 고분자 반도체의 전기적 특성을 알아보았다. Figure 6 는 비율에 따른 DPP-BTZ 고분자 반도체의 분자구조를 나타낸 그림이다.

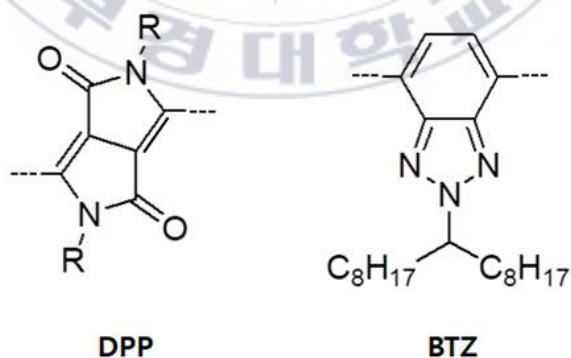


Figure 5. Molecular structure of diketopyrrolopyrrole (DPP) unit and benzotriazole (BTZ) unit

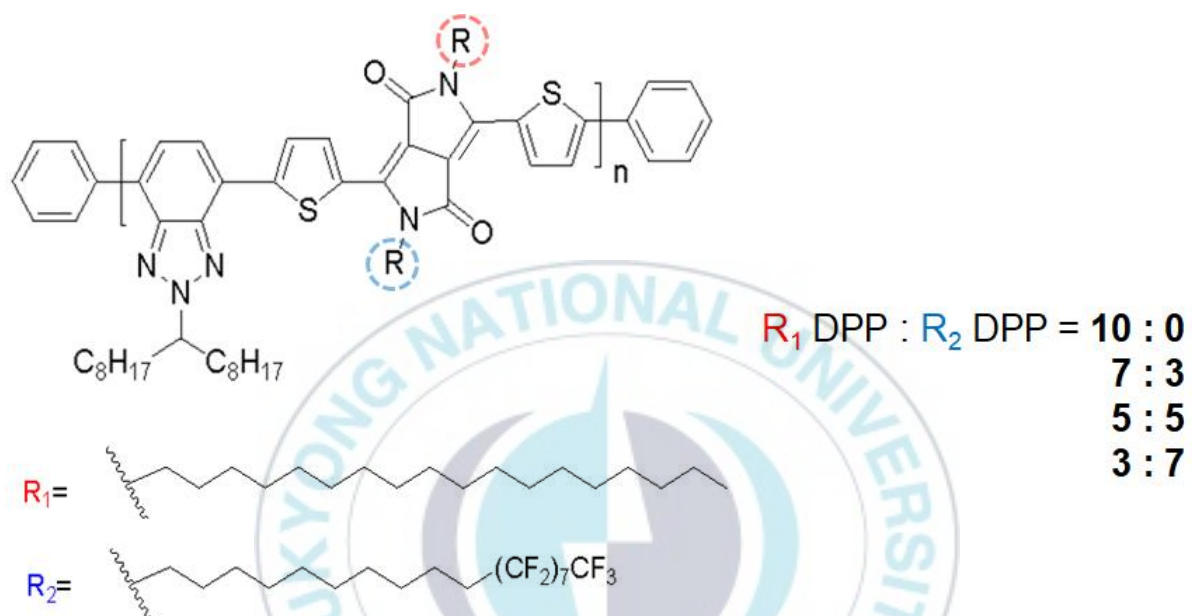


Figure 6. Molecular structure of DPP-BTZ copolymers with four ratio

나. PMMA

본 연구에서는 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)의 게이트 절연체로 유기 절연체인 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 사용했다. PMMA 는 투명 유리를 대체하거나 임플란트와 같은 의료 기술, 예술과 같은 미적 용도로도 주로 사용되고 있지만, 반도체 연구 및 산업 분야에서 또한 절연체로 주로 사용되고 있다.^[20] 또한, PMMA 는 전자를 가두는 trapping group 이 적으며, 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)에서 양극성 전하이동을 관찰할 수 있는 절연체로 연구되어져 왔다.^[21] 따라서 본 연구에서는 Ambipolar 특성의 고분자 반도체를 사용하기 때문에, 게이트 절연체를 PMMA 로 선택했다. Figure 7 은 PMMA 의 분자구조를 나타낸 그림이다.

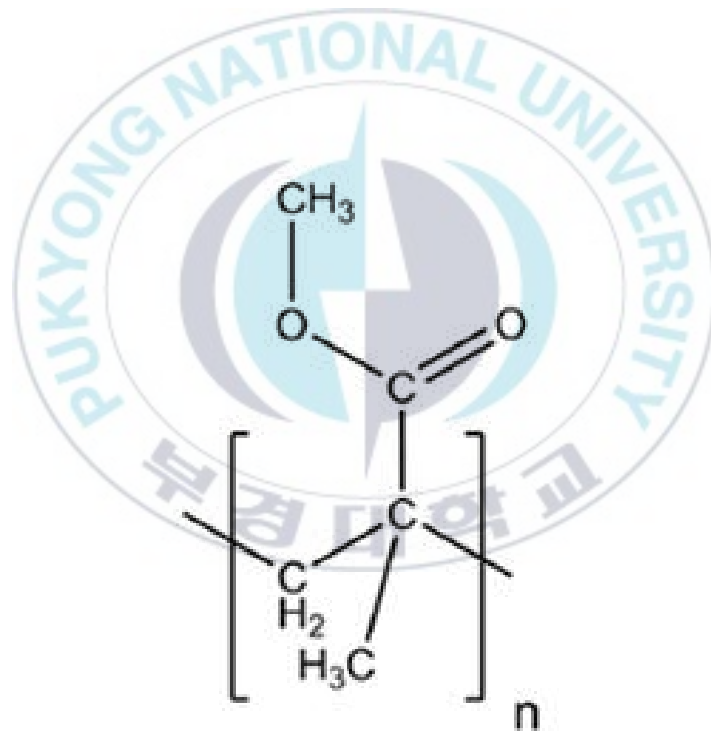


Figure 7. Molecular structure of Poly(methyl methacrylate) (PMMA)

2. 실험 방법

가. Sonication 및 Spin-coating

초음파 세척은 기판 표면에 부착된 입자나 먼지 따위를 제거하는데 사용된다. 전자 소자는 작은 먼지 하나에도 큰 영향을 받기 때문에, 소자를 제작하기 전에 기판을 깨끗이 세척할 필요가 있다. 초음파 세척은 Figure 8 (a)와 (b)와 같이 probe 에 의한 직접 세척과 기판을 water bath 에 담근 간접 세척으로 크게 2 가지 유형으로 나뉜다. 본 연구에서는 water bath 에 의한 간접 세척을 통해 기판을 세척하였다. Figure 8 (c)는 본 연구에서 사용된 초음파 세척기이다.

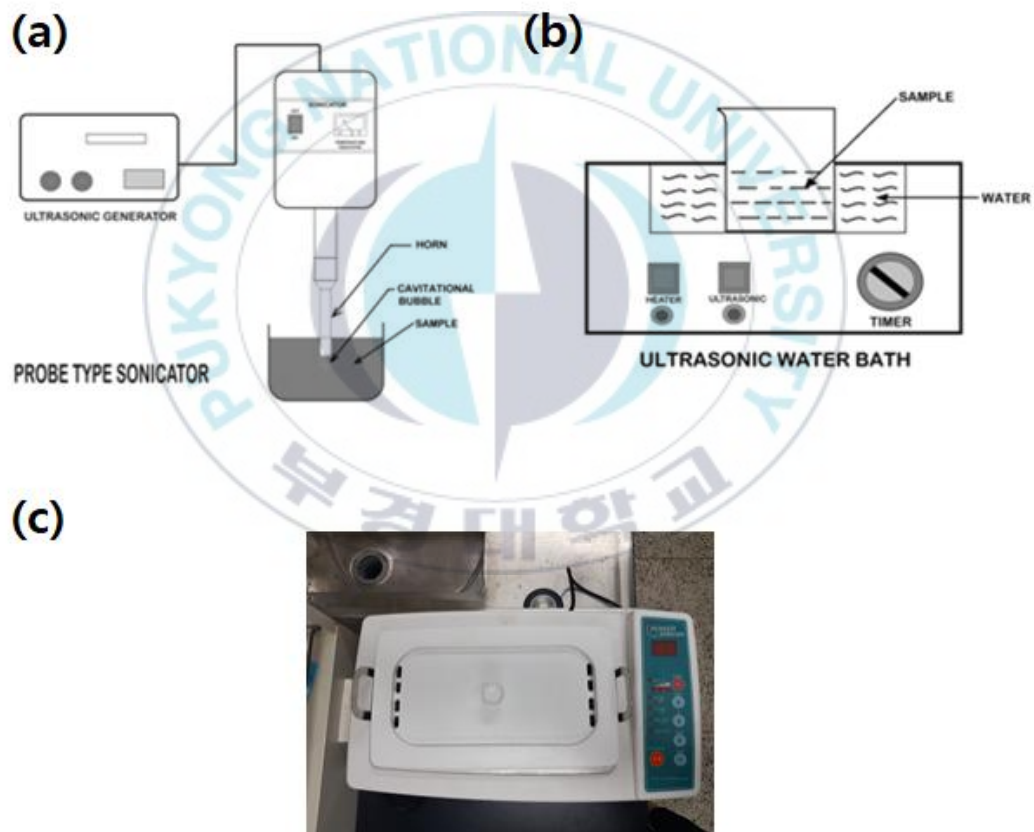


Figure 8. Schematic representation of sonicator (a) Probe type sonicator (b) Ultrasonic water bath and (c) sonicator in our lab

Spin-coating 은 중앙 진공관에 기판을 올려 진공으로 고정시키고, 기판 위에 고분자 반도체 또는 절연체 용액을 떨어뜨린 후, 일정한 속도로 회전시켜 용액을 퍼뜨리면 용매가 증발하면서 박막을 형성하는 방식이다.^[22] Figure 9 (a)는 Spin-coating 프로세스를 나타낸 그림이다. 박막을 형성하는 방법에는 Dip-coating 과 Bar-coating 등과 같은 여러 방법이 있지만, Spin-coating 은 빠르고 간단하다는 장점이 있어 연구에 주로 사용되고 있다. 하지만 박막의 두께가 일정하지 않으며, 고분자의 분자 배열이 서로 뒤엉켜 고르지 않다는 단점이 있다. Figure 9 (b)는 본 연구에서 사용된 Spin-coater 를 보여주고 있다.

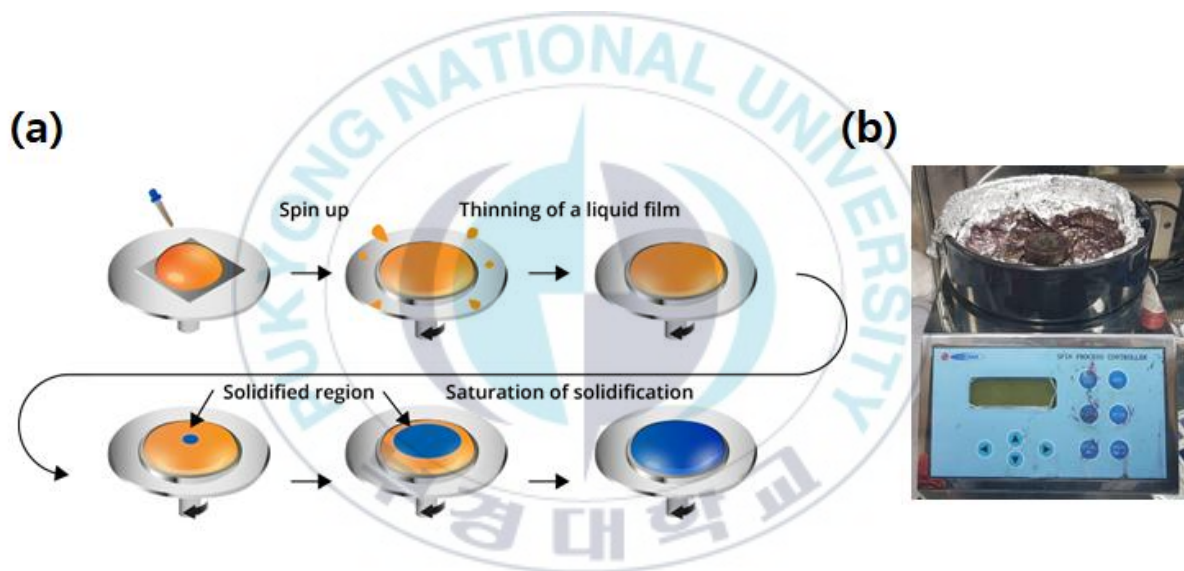


Figure 9. (a) Spin-coating process and (b) Spin-coating in our lab

나. Annealing

Spin-coating 으로 형성된 고분자 박막은 분자 배열이 고르지 않다. 따라서 남아있는 잔여 용매를 제거하면서 사슬을 재배열 하기 위해 Annealing 공정이 요구된다. 고분자 박막에 유리 전이 온도 (T_g) 이상의 온도를 가해주면, 이에 의해 에너지를 받은 사슬이 결정을 형성한다.^[23] Figure 10 (a)는 Annealing 공정을 거친 고분자 분자 배열 상태를 나타낸 그림이다. 결정이 형성됨으로써 고분자 사슬의 응축이 풀어지기 때문에, 그에 따라 전하 이동 효율이 증가되는 것을 볼 수 있다. Figure 10 (b)는 본 연구에서 사용한 Hot plate 이다.

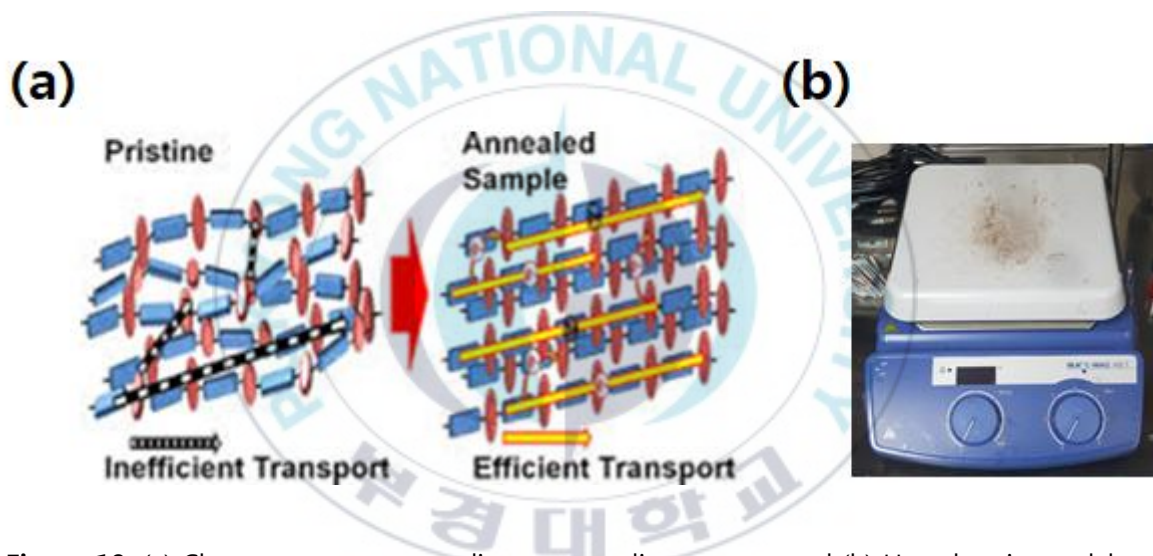


Figure 10. (a) Charge transport according to annealing process and (b) Hot plate in our lab

다. Thermal evaporation

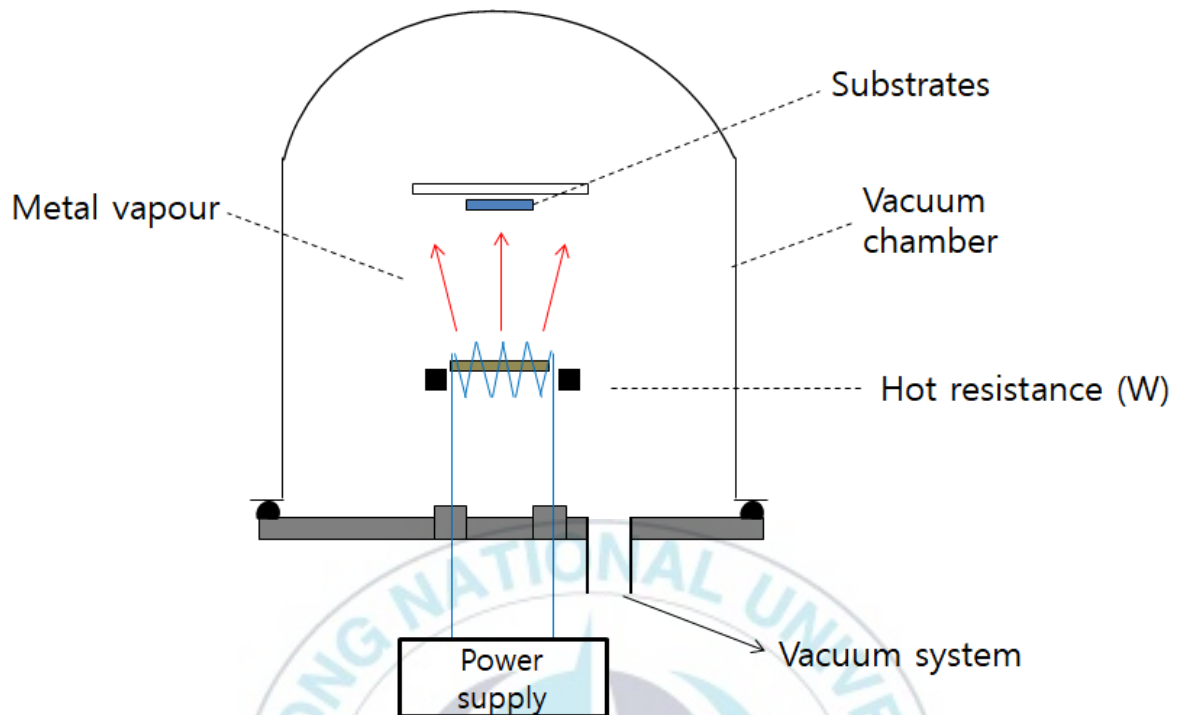


Figure 11. Simple schematic of thermal evaporator

Thermal evaporation 은 Physical Vapor Deposition (PVD) 기술 중에서 가장 간단한 증착 기법이다. Figure 11 은 Thermal evaporation 의 증착 프로세스를 나타낸 그림이다. 평균 자유 경로 (mean free path)는 원자 또는 분자가 다른 입자와 충돌하기 전에 진공 챔버 내에서 이동할 수 있는 평균 거리이다. 따라서, 평균 자유 경로가 소스와 기판 사이의 거리보다 길어야 하기 때문에, 챔버의 압력은 평균 자유 경로 거리보다 낮은 지점의 압력을 가져야 한다.^[24] 챔버 내부를 약 10^{-6} Torr 로 만든 후 저항성 텅스텐 보트 위에 Al, Au, Ni, Cr 과 같은 소스를 얹어, 모듈로부터 저항성 텅스텐 보트에 전류를 흘려줌으로써 열을 발생시킨다. 충분한 열 에너지를 받은 소스는 증발되면서 새도우 마스크의 패턴대로 기판에 증착된다.

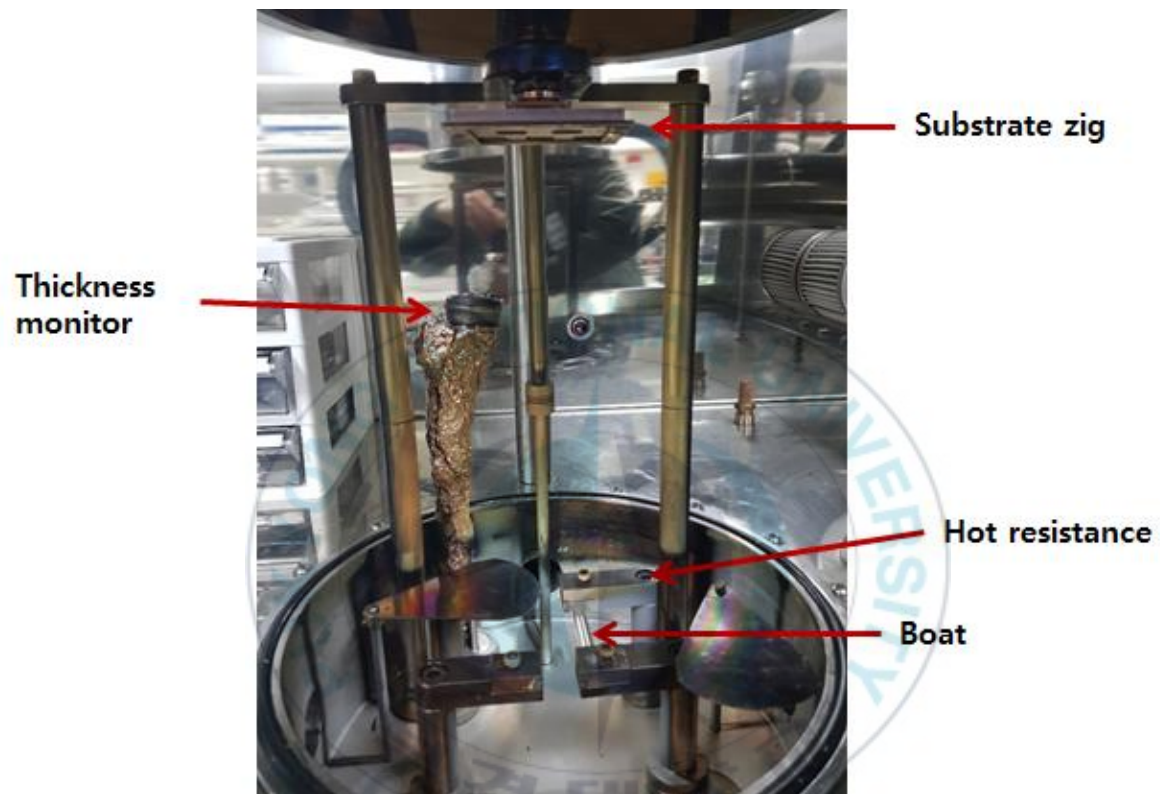


Figure 12. Thermal evaporator in our lab.

3. 측정 방법

가. UV-visible spectroscopy^[25-26]

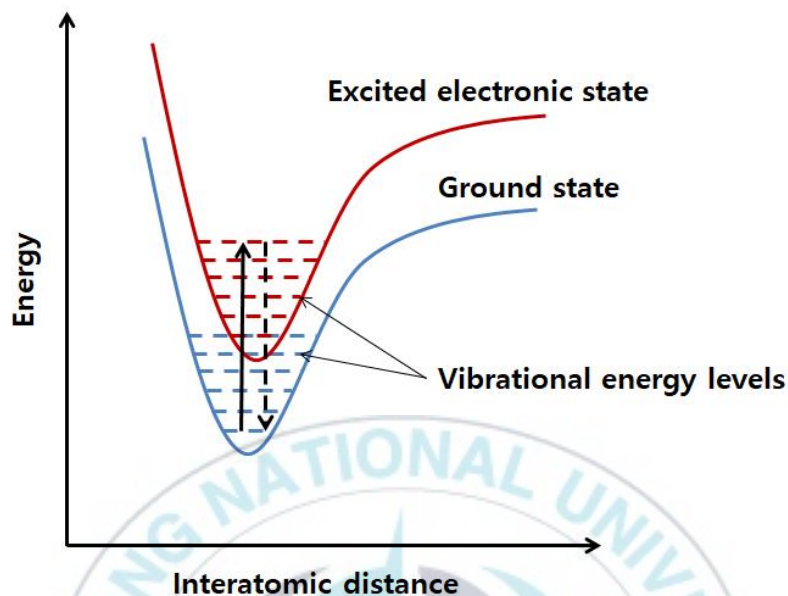


Figure 13. Excitation state and Ground state of electron

프리즘을 거친 UV-visible 의 부분적인 빛은 전자를 기저 상태 (Ground state)에서 여기 상태 (Excited electronic state)로 승격시키는데 사용된다. 이러한 빛이 흡수되는 특정한 파장은 고분자의 구조의 에너지 레벨과 빛의 색을 결정한다. Figure 13 은 전자의 기저 상태와 여기 상태의 모식도를 표현했다.

또한, 다른 재료와 다르게 유기물 재료는 π , σ , n 전자와 관련이 있다. Figure 14 는 유기물에서의 전자 전이를 나타낸 모식도이다. σ 결합에서 σ^* 결합의 전이는 가장 큰 에너지를 요구하지만, n 비결합에서 σ^* 결합의 전이는 σ 결합에서 σ^* 결합의 전이보다 적은 에너지가 필요하다. 유기 화합물의 대부분 흡수 밴드는 n 비결합 또는 π 결합에서 π^* 결합의 전자 전이로 작용된다. 이러한 전이는 분자 내에 π 전자를 갖는 불포화 그룹이 존재해야 한다. n 비결합에서 π^* 결합의 전이는 극성이 증가할수록 파장의 길이는 짧아지게 되는데, 이는 전자쌍이 형성되지 않았기

때문에 기저 상태에서 여기 상태로 올라가기 위한 에너지는 증가하게 된다. 반대로, π 결합에서 π^* 결합의 전이는 극성이 증가할수록 파장의 길이는 길어지게 되는데, 이는 용매와 흡수제 간의 강한 분극력 때문이다. 따라서 기저 상태에서 여기 상태로 올라가기까지 필요한 에너지는 감소하게 된다.

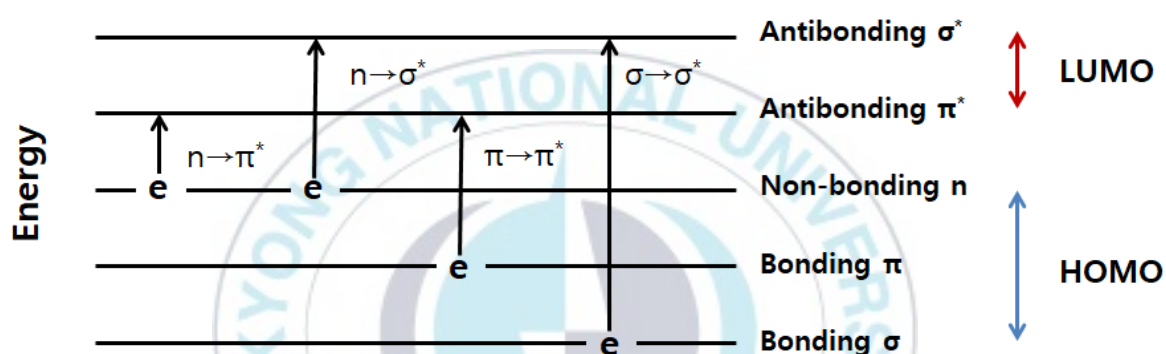


Figure 14. Excitation energy for electron transitions

나. Atomic Force Microscope (AFM)^{[27],[29]}

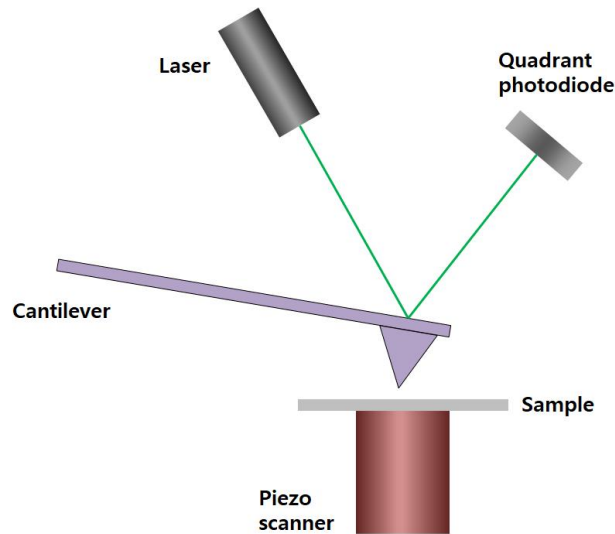


Figure 15. Schematic of atomic force microscope

Atomic Force Microscope (AFM)는 유연한 캔틸레버 탐침으로 나노수준의 고분자 표면의 특성을 측정할 수 있는 장비이다. Scanning Probe Microscope (SPM)의 일종인 AFM 은 전도성 고분자 시료의 표면만 관찰할 수 있는 Scanning Tunneling Microscope (STM) 방식과 달리 비전도성 고분자 시료의 표면도 관찰할 수 있다. 그리고 분석방법에 따라서 고분자 표면뿐만 아니라 전도성, 자성 등과 같은 특성도 측정할 수 있다.

AFM 구동방식을 Figure 15 에 나타냈다. 캔틸레버 팁이 고분자 시료에 근접하게 되면 스캐너가 구동하면서 레이저 빔을 가하게 된다. 그리고 캔틸레버 팁은 고분자 시료의 표면에 따라 수직 및 측면 방향으로 휘어지게 되고, 팁의 상부에서 반사된 레이저 빔은 네 가지 영역으로 분류된 광감지기로부터 고분자 시료의 굴곡 정도를 알 수 있다. 이와 같은 AFM 의 스캔방식은 반발력을 이용하는 접촉 방식, 인력을 이용하는 비접촉 방식, 접촉 방식과 비접촉 방식의 장점을 활용한 Tapping 방식으로 나눌 수 있다.

다. 2D Grazing Incidence X-ray Diffraction (2D GIXD)^[27-28]

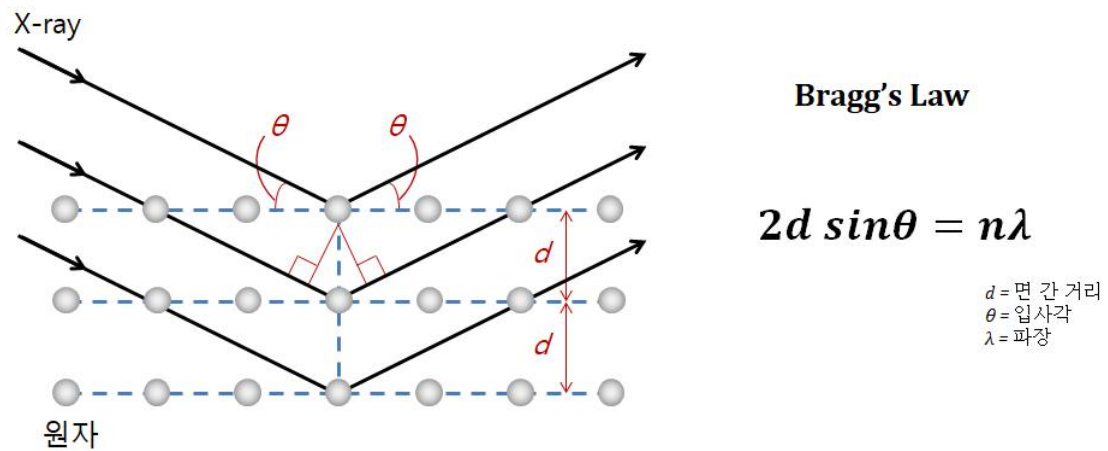


Figure 16. Schematic of Bragg's Law

주기적인 배열을 가진 원자나 분자에 X-ray를 입사시키면 산란이 일어나는데, 발생한 산란들의 보강간섭이 일어나 브래그 법칙 (Bragg's law)을 만족하면 X-ray 회절이 일어난다. Figure 16에 브래그 법칙과 그 식을 나타냈다. 위의 식에서 산란빔의 경로차가 파장의 정수배가 되어야 최대 강도로 회절된다.

하지만 기존의 X-ray 회절은 침투 깊이가 깊어 물질의 표면에서의 결정 구조를 연구하기엔 부적합하다. 이를 보완하기 위해 Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXD)를 고안했다. GIXD는 X-ray를 매우 작은 입사각으로 입사시켜 μm 단위의 침투 깊이인 기존의 X-ray보다 작은 nm 단위의 침투 깊이를 가지기 때문에 필름 표면의 손상을 감소시킨다. 따라서 선택적으로 표면의 정보를 얻을 수 있다는 것이 장점이다. 또한, 공기 중에서 고분자 표면으로 X-ray가 입사되면, 공기와 고분자 시료 간의 굴절률이 차이 있기 때문에 임계각 이하의 X-ray 입사각은 외부 전반사가 일어난다. 외부 전반사가 일어나는 조건에서 고분자 표면에 측면 배향이 존재한다면, X-ray 회절은 수직 및 수평을 모두 가지는 2차원 값으로 나타낼 수 있다.

라. Vacuum probe station



Figure 17. Vacuum probe station in our lab

Vacuum probe station 은 OFET 의 기본적인 전기적 특성인 전달 곡선과 출력 곡선을 진공에서 측정할 수 있는 장비이다. Figure 17 은 본 연구에서 사용한 Vacuum probe station 이다. 산소와 수분에 민감한 유기물 반도체의 문제점을 최소화하기 위해 챔버 내부를 진공 상태로 만든 후, 게이트 전극과 소스/드레인 전극에 각각 tip 을 접지 시켜 적절한 전압을 인가하면 OFET 의 전기적 특성을 측정할 수 있다. 또한, 유기물 반도체는 온도가 증가함에 따라 전하 이동도가 증가하는데, 이를 통해 유기물 반도체의 활성화 에너지를 측정할 수 있기 때문에 저온 실험이 요구된다. 저온 실험은 Vacuum probe station 과 액체질소를 연결하여 액체질소를 주입함과 동시에 핫 칩 (hot chuck)으로 원하는 온도로 알맞게 조절하며 전기적 특성을 측정할 수 있다.

IV. 실험결과

1. OFET 소자 제작과정

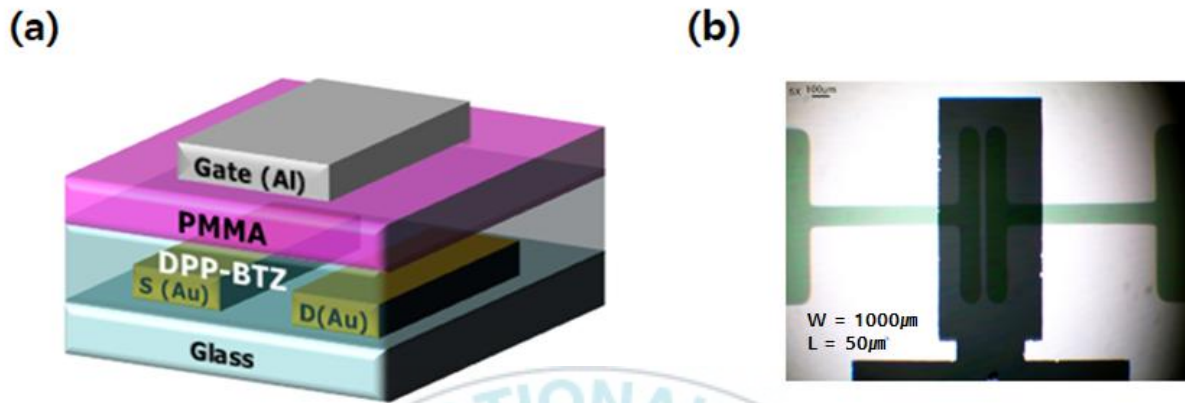


Figure 18. (a) Top-Gate / Bottom-Contact Device structure (b) optical image of channel

먼저 19.5×19.5 mm 크기의 유리기판 위의 먼지 따위를 세척하기 위해 Acetone 과 IPA 에 각 10 분씩 초음파 세척하였다. 그리고 Au 을 열 증착 방식을 이용해 $1.0\text{\AA}/\text{s}$ 의 속도로 40nm 두께의 Source 와 Drain 전극을 형성했다. 활성층으로 사용되는 DPP-BTZ 는 chlorobenzene 에 5mg/1mL 의 비율로 50°C 200rpm 조건에서 overnight 하여 고분자 반도체 용액으로 제작했다. 10:0 과 7:3 의 비율은 Fluoroalkyl Side-chain 이 없거나 소량으로 존재하기 때문에 chlorobenzene 에 잘 용해 되지만, 5:5 와 3:7 의 비율은 Fluoroalkyl Side-chain 을 보다 잘 용해시키기 위해 1,3-Bis(trifluoromethyl)benzene (BTMB)를 cosolvent 로 chlorobenzene 과 함께 용해시켰다. 제작된 고분자 반도체 용액을 유리기판 위에 떨어뜨려 1000rpm 으로 5 초동안 용액을 고르게 펴고, 그 다음 1500rpm 으로 30 초동안 스핀코팅하여 박막을 형성했다. 그 때의 박막 두께는 약 20~30nm 였다. 고분자의 결정 형성 및 용매를 증발시키기 위해 annealing 공정을 200°C 에서 1 시간동안 진행하였다. 그 후, 절연층으로 사용되는 PMMA 는 butylacetate 에 80mg/1mL 의 비율로 60°C 350rpm 조건에서 overnight 하여 절연체 용액으로

제작했다. 제작된 절연체 용액을 유리기판 위에 떨어뜨려 3000rpm 으로 120 초동안 스핀코팅하여 박막을 형성했다. 그 때의 박막 두께는 약 350nm 정도였고, 8.9 nF/cm^2 의 커패시턴스 값을 가졌다. 그리고 80°C에서 1 시간동안 curing 을 진행하였다. 마지막으로 Al 을 열 증착 방식을 이용해 2.5 Å/s 의 속도로 40nm 두께의 Gate 전극을 형성했다. Figure 18 (a)에 위와 같은 방법으로 제작된 TG/BC 구조의 트랜지스터 모식도를 나타냈다. Figure 18 (b)는 본 연구에서 제작된 트랜지스터 소자의 채널을 촬영한 광학적 이미지를 나타냈다.



2. 결과 및 고찰

가. DPP-BTZ 밴드갭 에너지

DPP-BTZ 고분자 반도체에 Fluoroalkyl Side-chain 을 첨가했을 때, 고분자 밴드갭에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 UV-visible 데이터를 측정하였다. 트랜지스터는 필름형태로 코팅되기 때문에 필름상태의 밴드갭 에너지로 계산하였다.

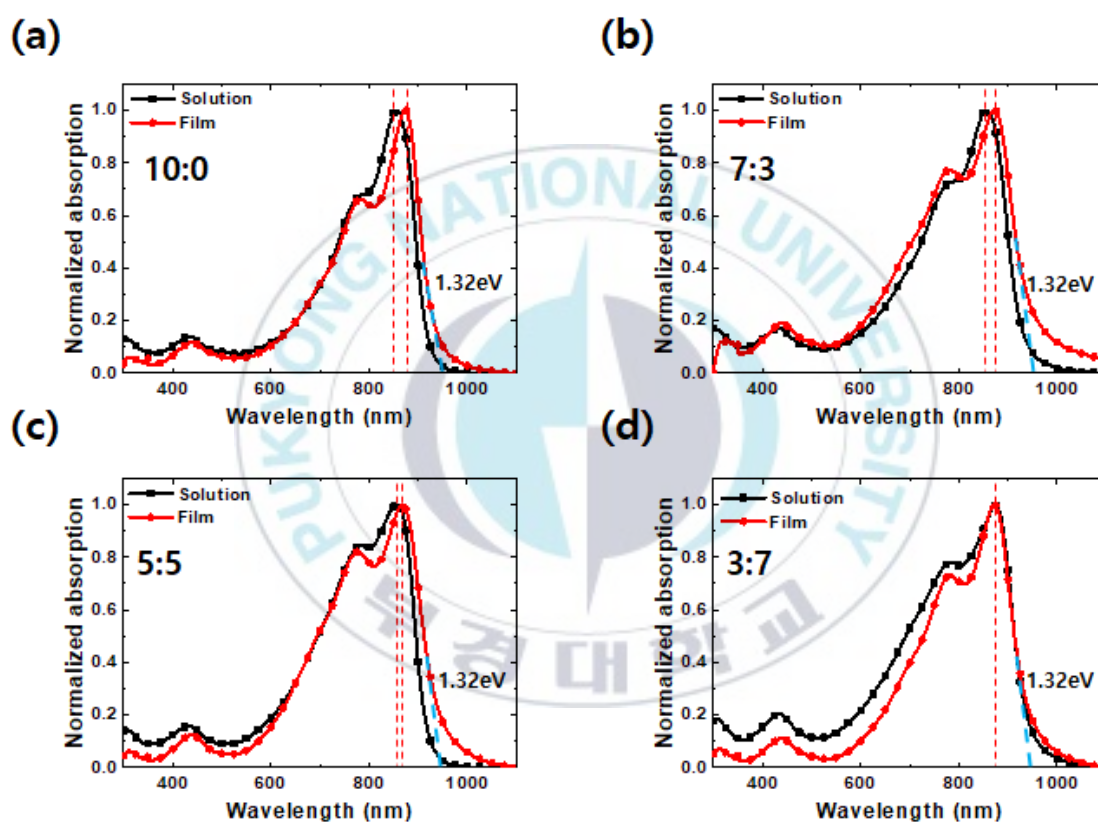


Figure 19. UV-visible absorption data of solution and film with ratio of (a) 10:0, (b) 7:3, (c) 5:5, (d) 3:7

Figure 19 는 광학적 방법으로 추출한 밴드갭 에너지 값을 나타낸다. 모든 비율의 DPP-BTZ 고분자 반도체는 1.32 eV 의 같은 밴드갭 에너지 값을 얻을 수 있었다. 이는 모든 비율이 같은 고분자 주쇄를 기반으로 하고 있기 때문이라고 판단된다.

분자의 배열은 전하이동에 많은 영향을 끼치는데, 배열 방향에 따라 H-aggregation 과 J-aggregation 배열로 구분된다. 막대 모양의 분자가 나란한 (Side-by-Side) 방향을 가지면 H-aggregation 배열을 형성하고, 분자 머리와 꼬리(Head-to-Tail) 방향을 가지면 J-aggregation 배열을 형성한다. 지금까지 학계에서는 J-aggregation 배열을 가진 많은 D-A 공중합체가 intra-chain conjugation 이 확장되고, 고분자 주쇄가 우수한 평탄성을 가지는 것을 발견했다.^[30]

일반적으로 용액상태의 흡수 파장 데이터를 기준으로, 필름상태의 흡수 파장 데이터가 왼쪽으로 치우치면 고분자는 H-aggregation (Blue-shift)배열이 되고, 오른쪽으로 치우치면 J-aggregation (Red-shift)배열이 된다. Figure 19 에서 알 수 있는 것은, Fluoroalkyl Side-chain 을 첨가할수록 상대적으로 Red-shift 에서 Blue-shift 로 변화하는 것을 볼 수 있다. 따라서, Fluoroalkyl Side-chain 을 첨가할수록 고분자 주쇄의 평탄성이 저하되는 것을 추측할 수 있다.

나. 비율별 DPP-BTZ 박막의 모폴로지

Atomic Force Microscopy(AFM)을 이용하여 DPP-BTZ 박막의 결정 형태를 분석하였다. Figure 20 은 Fluoroalkyl Side-chain 과 Hydrocarbon alkyl chain 의 각 비에 따른 DPP-BTZ 를 5 μm 와 1 μm 로 촬영한 AFM 이미지이다. AFM 이미지를 비교했을 때, 모든 비율이 섬유 (Fibril)와 비슷한 구조를 가지는 것을 알 수 있다.

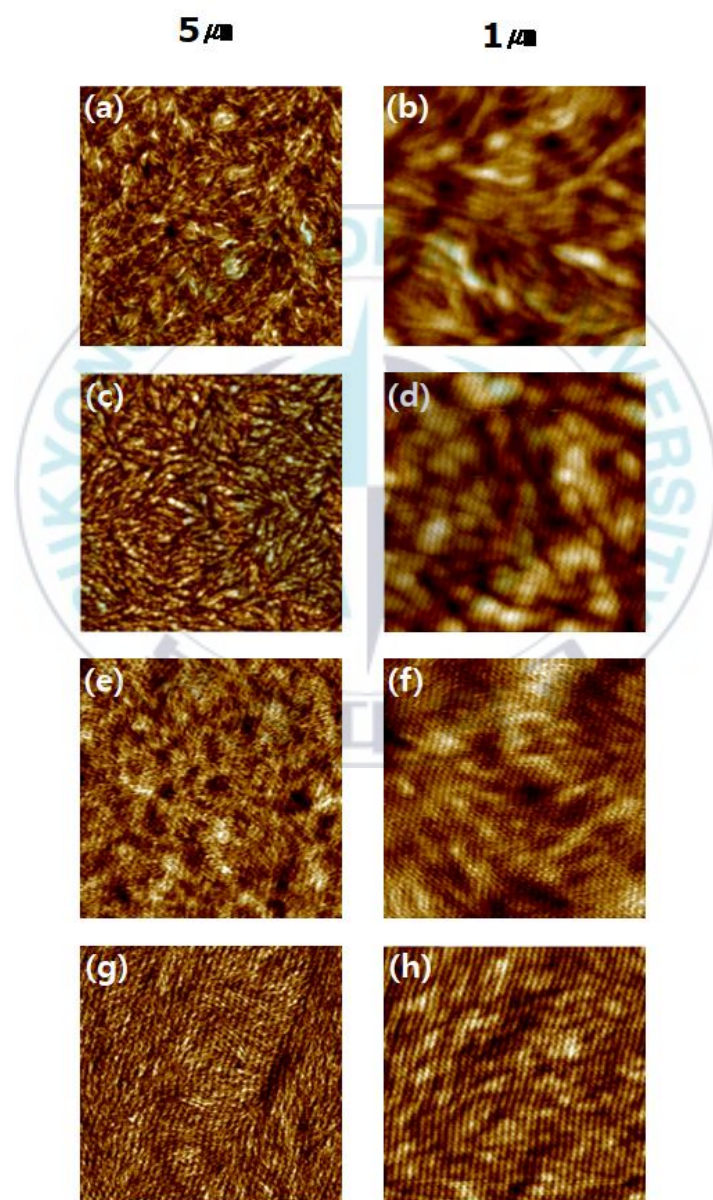


Figure 20. AFM images according to DPP-BTZ ratio (a, b) 3:7, (c, d) 5:5, (e, f) 7:3, (g, h) 10:0

다. 2D Grazing Incidence X-ray Diffraction (2D GIXD)

Fluoroalkyl Side-chain 의 비율에 따른 결정화도를 알아보기 위해 2D GIXD 를 이용하여 분석하였다. Figure 21 은 촬영된 2D GIXD 이미지와 흡수피크를 나타낸 데이터이다. 그림에서 (h00)과 (0h0) 피크가 관찰됨을 확인함으로써 face-on 결정과 edge-on 결정이 공존함을 확인할 수 있다. 또한, Fluoroalkyl Side-chain 의 비가 증가할수록 face-on 결정에서 edge-on 결정으로 변화하는 것을 볼 수 있다.

Figure 22 는 2D GIXD 에 의해 얻어진 결정학적 매개 변수 그래프이다. π -distance ($d_{\pi-\pi}$)는 Fluoroalkyl Side-chain 의 비가 증가할수록 짧아진다. π -distance 의 길이가 짧아질수록 Inter molecular transport 에 유리함을 뜻한다. 하지만 모든 비율이 3.2 Å 이상의 값을 가지는데, 일반적으로 π -distance 의 값이 3.1 Å 이상이 된다면 충분히 π 궤도간에 오버랩이 될 수 있다. 따라서 각 비율간에 π -distance 값은 매우 근소한 차이를 가지기 때문에, 비율에 따른 분자 간 전하이동의 차이는 크지 않을 것이라고 판단된다. coherence length (L_c)는 Hydrocarbonalkyl chain 의 비가 증가할수록 길어진다. 이것은 고분자 반도체 주쇄가 길어질수록 분자배열이 규칙적임을 뜻하는데, 고분자 반도체 주쇄의 길이가 길다면 고분자 주쇄가 평평해져 전하의 충돌을 최소화시켜 이동할 수 있지만, 짧다면 고분자 주쇄가 지그재그로 구불어져 있기 때문에 전하 이동시 충돌이 잦아지게 된다. 그러므로 coherence length 가 길어질수록 Intra molecular transport 에 유리함을 뜻한다. 또한 Hydrocarbonalkyl chain 의 비가 많아짐에 따라 d-spacing 간격은 줄어들기 때문에 plane 간의 이동에도 유리함을 알 수 있다.

따라서 2D GIXD 에 의해 얻어진 데이터로 Figure 22 (d)와 같이 추측했다. Fluoroalkyl Side-chain 의 비가 증가할수록 π -distance 는 줄어들지만, 불소가 가장 안정한 상태로 존재하기 위해 고분자 주쇄의 큰 뒤틀림 각이 생기면서 주쇄의 길이가 줄어들 것이라고 추측했다. 반대로, Fluoroalkyl Side-chain 의 비가 줄어들수록 π -distance 는 커지지만, 고분자 주쇄의 뒤틀림 각이 줄어들고 길이가 늘어날 것으로 추측했다.

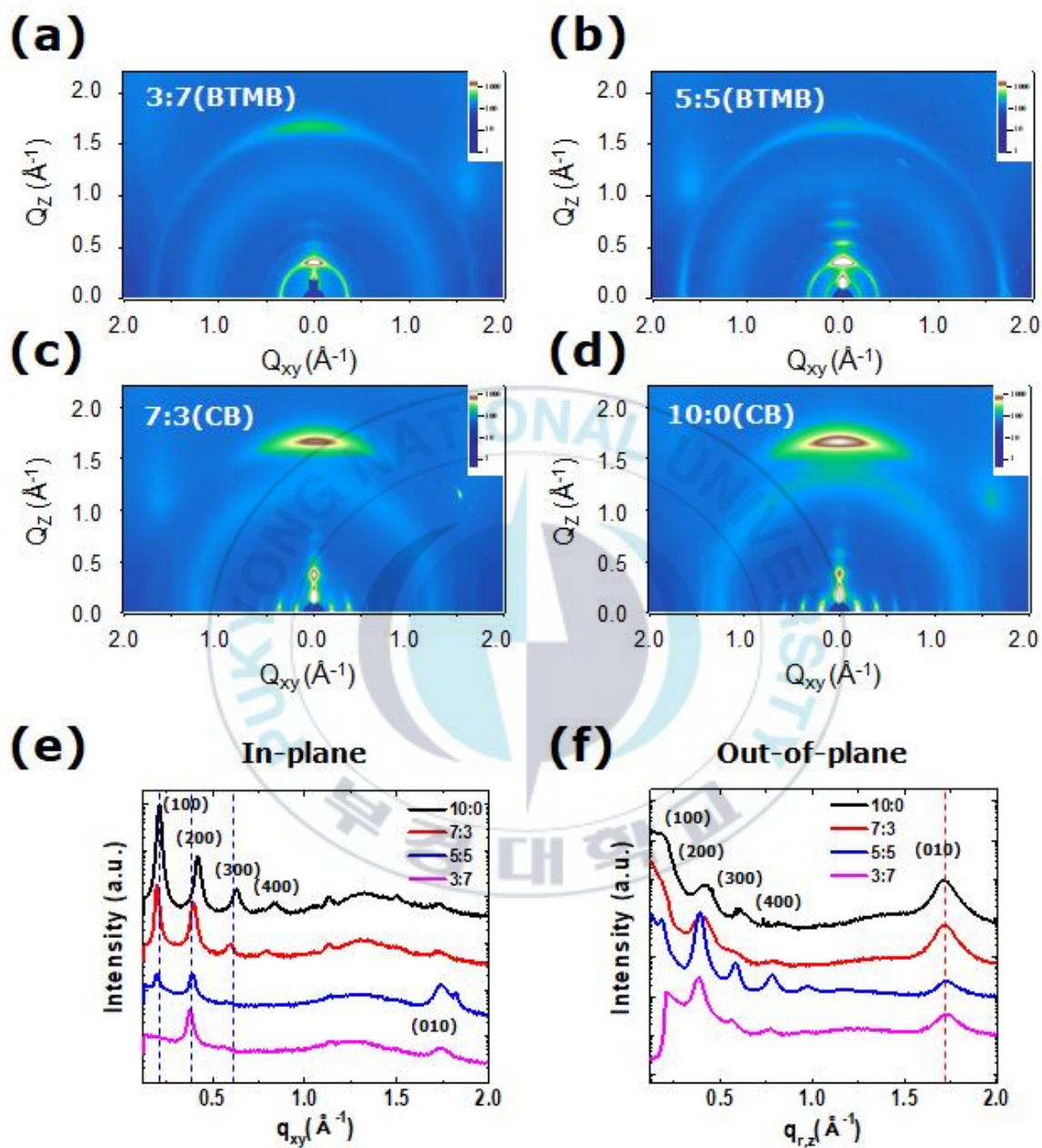


Figure 21. 2D GIXD pattern for (a) 3:7, (b) 5:5, (c) 7:3 and (d) 10:0. The corresponding 2D GIXD profiles along the (e) In-plane and (f) Out-of plane directions.

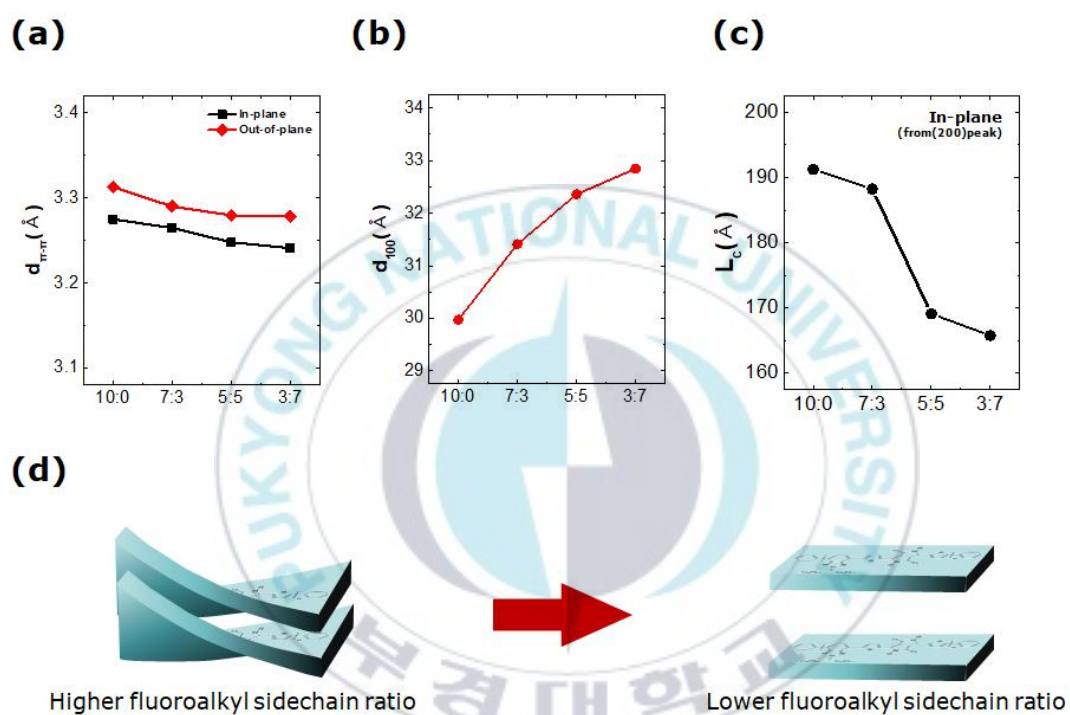


Figure 22. Crystallographic parameter (a) π -distance, (b) coherence length and (c) d-spacing. (d) Change of polymer backbone morphology according to ratio

라. Annealing 온도에 따른 전기적 특성

본격적인 DPP-BTZ 고분자 반도체의 전기적 특성 측정에 앞서, annealing 온도에 따른 전기적 특성을 측정했다. Annealing 공정을 통해서 고분자는 재배열하게 되고, 그에 따라 전기적 특성이 달라진다. 따라서 최적의 전기적 특성을 가지는 annealing 공정 조건으로 트랜지스터를 제작하기 위해 이와 같은 실험을 진행하였다.

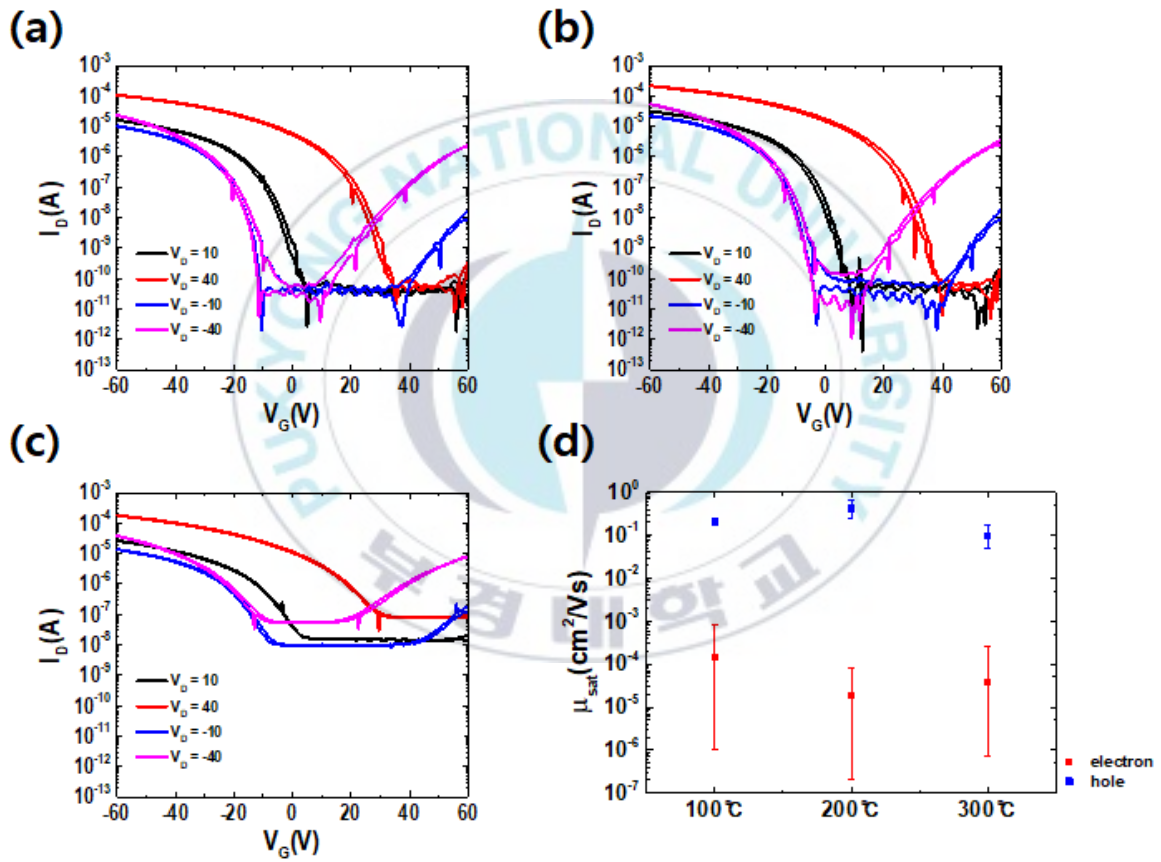


Figure 23. Transfer curves according to annealing temperature (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C and (d) comparison of saturation mobility

위의 Figure 23 은 DPP-BTZ 고분자 반도체를 사용한 트랜지스터의 annealing 온도에 따른 transfer 곡선이다. electron 전기적 특성으로 구분하기 어려워 hole 전기적 특성으로 비교했을 때, 200°C 온도에서 annealing 한 소자가 가장 높은 성능을 나타냄을 알 수 있었다. 이러한 결과로 앞으로의 실험은 annealing 온도를 200°C의 조건으로 진행하였다.



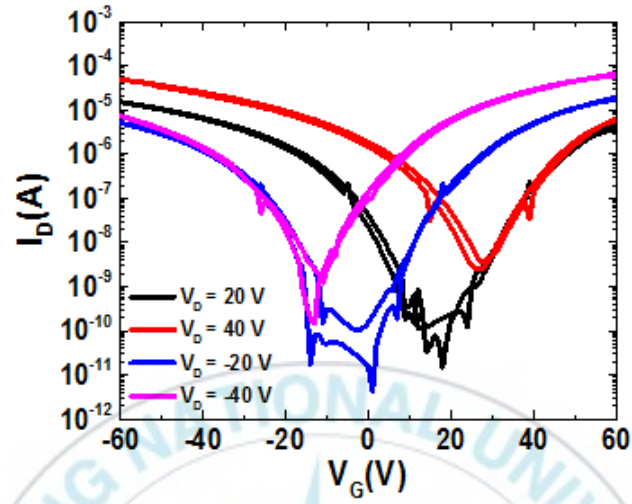
마. 비율에 따른 전기적 특성

제작된 트랜지스터를 진공 상태의 probe station 내에서 source 전극은 접지시키고 gate, drain 전극에 전압을 인가하여 source 와 drain 사이에 흐르는 전류량을 측정하였다. Ambipolar 특성 반도체의 Transfer 곡선은 게이트 전압 (V_G)을 $-60 \sim 60$ V 로 설정하고, 드레인 전압 (V_D)은 고정된 값으로 설정하여 1 V step 으로 전류를 측정했다. 그리고 n-type Output 곡선은 V_D 을 $0 \sim 60$ V 로 설정하고, V_G 을 양 (+)전압으로 고정하여 측정했다. 반대로 p-type Output 곡선은 V_D 을 $-60 \sim 0$ V 로 설정하고, V_G 을 음 (-)전압으로 고정하여 1 V step 으로 전류를 측정했다.

Figure 24, 25, 26, 27 은 각 비율의 Transfer 와 Output 곡선이다. 각 비율에 따른 DPP-BTZ 를 측정해본 결과, 모든 비율이 V_D 가 $-30 \sim -60$ V 와 $40 \sim 60$ V 값에서 포화되는 것을 알 수 있다. 모든 비율의 Off current 는 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ 정도로 좋은 성능을 보였고, On/Off 비 또한 $10^3 \sim 10^5$ 정도로 높은 값을 나타내었다. Table 1 은 Transfer 곡선으로부터 얻어진 각 비율의 전기적 특성을 나타낸 데이터이다.

Figure 28 은 비율에 따른 전자 및 정공 이동도를 비교한 데이터이다. Hydrocarbonalkyl chain 이 증가할수록 이동도는 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 친전자성 원자인 불소를 첨가하게 된다면 전자 이동도가 증가될 것이라는 예상과 달리, Fluoroalkyl Side-chain 을 첨가하게 되면 오히려 성능이 감소되는 경향을 보인다. 이것은 고분자 주쇄의 뒤틀림 각이 커져, 전하의 원활한 이동이 이루어지지 않았기 때문에 이러한 결과가 나온다고 판단된다.

(a)



(b)

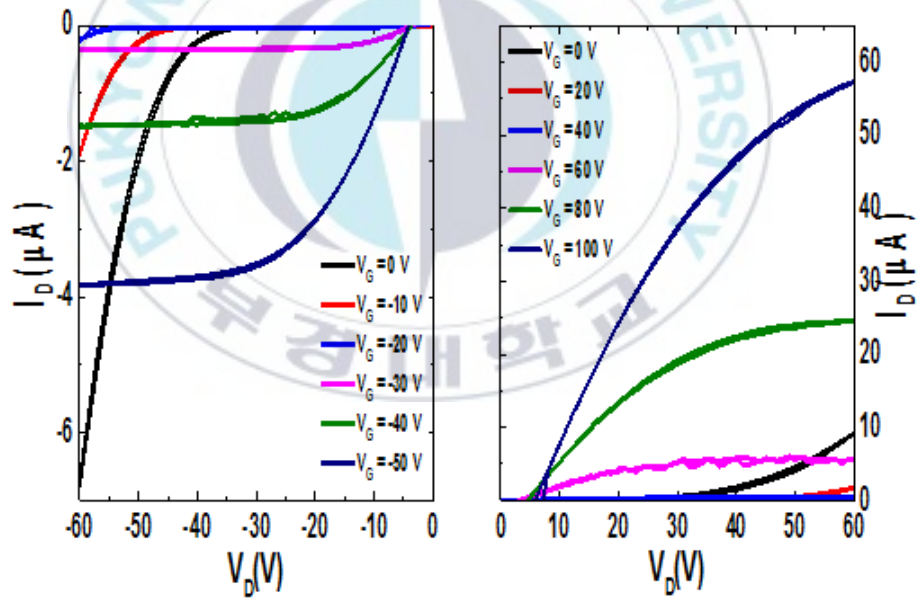
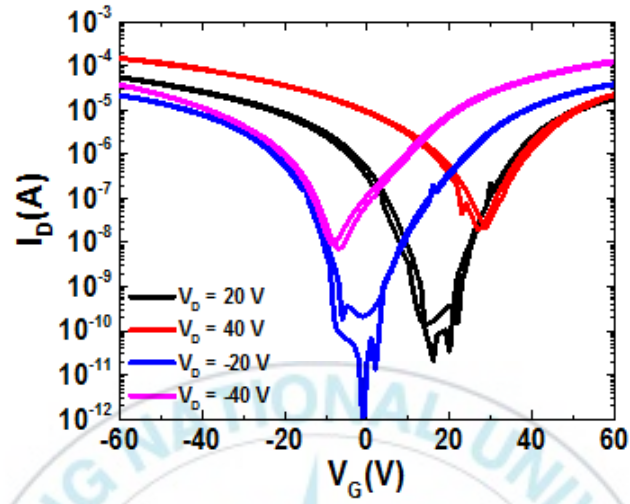


Figure 24. (a) Transfer curve and (b) Output curves of ratio 3:7

(a)



(b)

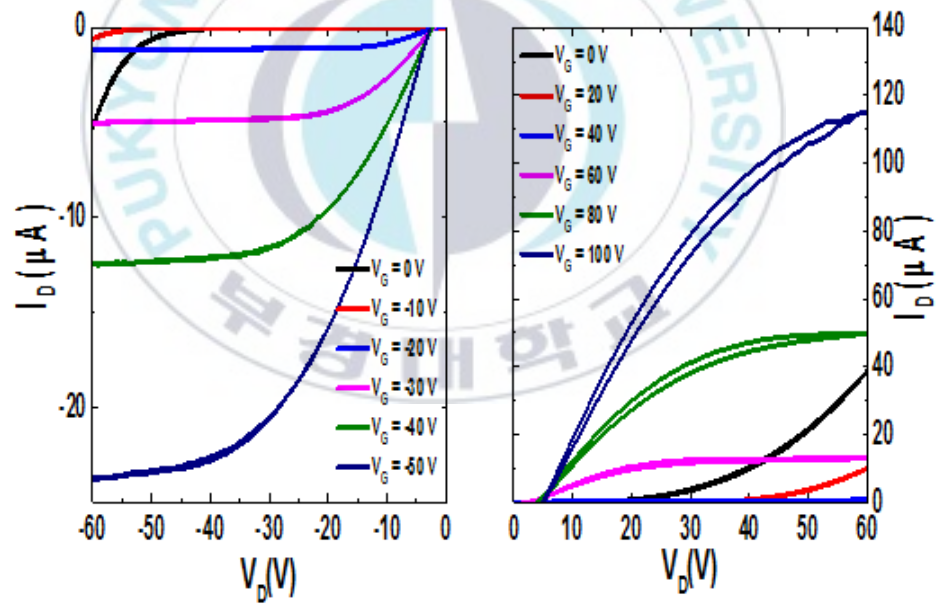
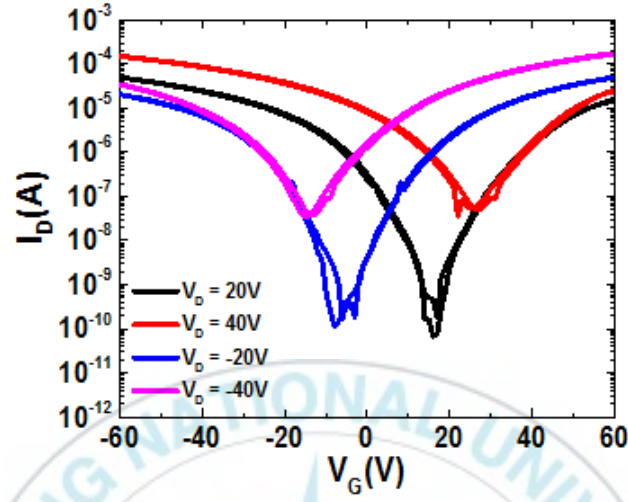


Figure 25. (a) Transfer curve and (b) Output curves of ratio 5:5

(a)



(b)

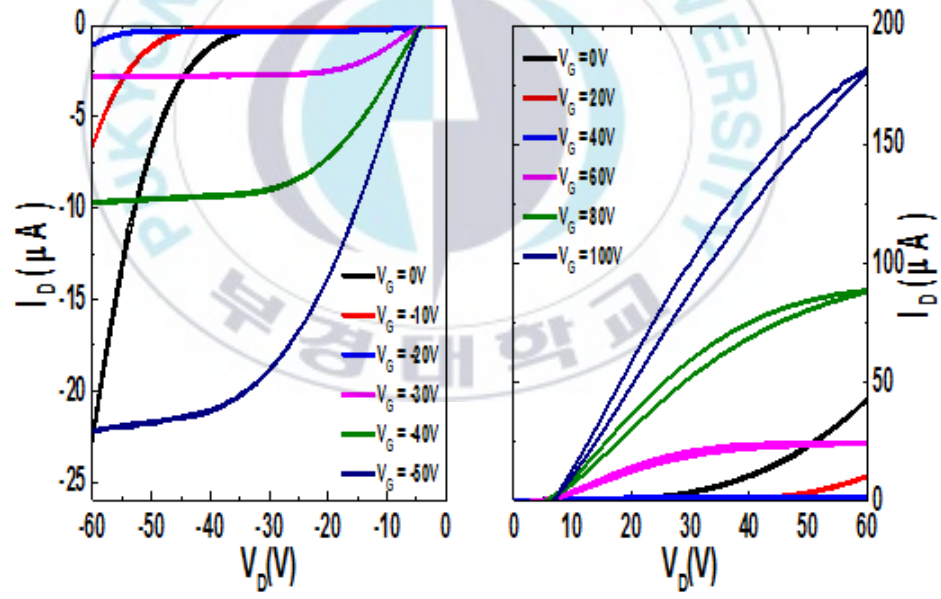
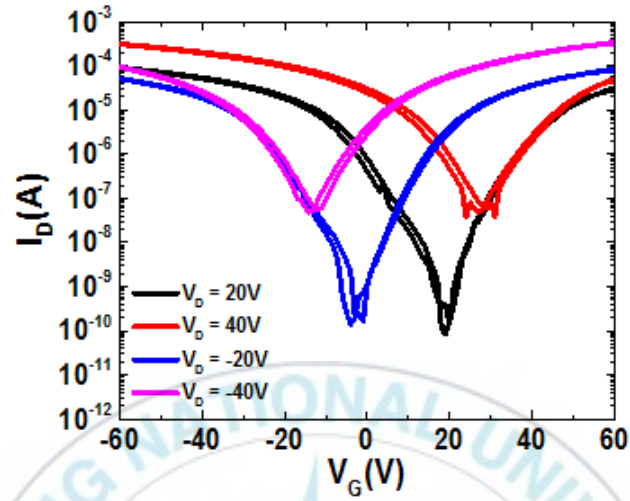


Figure 26. (a) Transfer curve and (b) Output curves of ratio 7:3

(a)



(b)

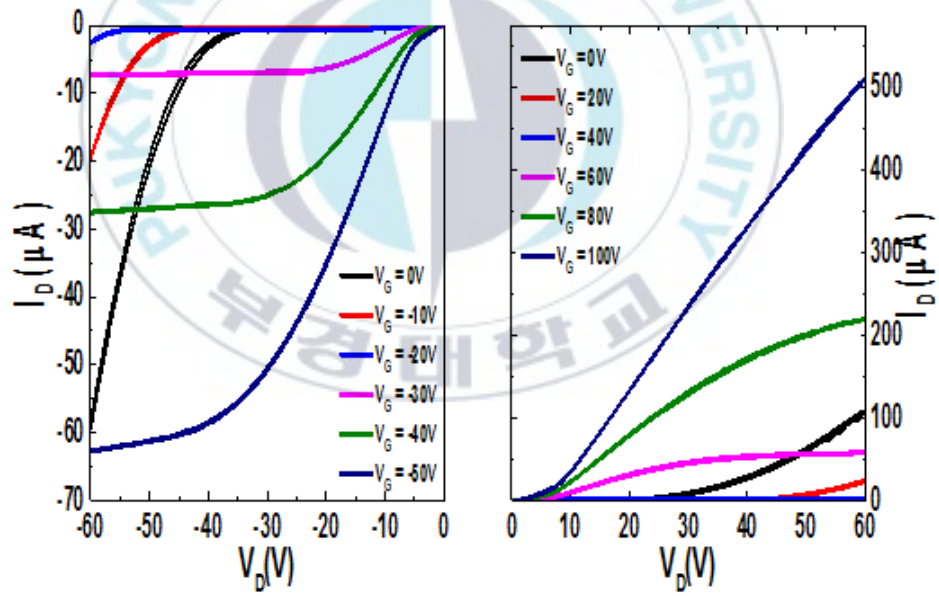


Figure 27. (a) Transfer curve and (b) Output curves of ratio 10:0

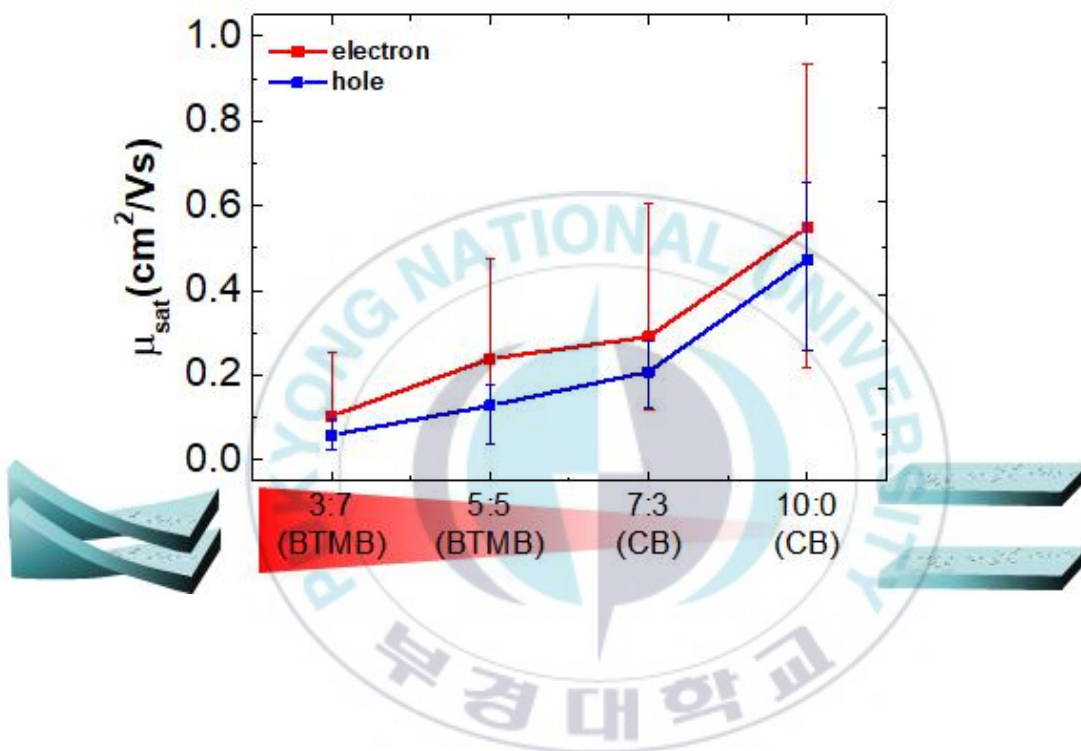


Figure 28. comparison of saturation mobility

	μ_{avg} (cm^2/Vs)		S.S ($V/decade$)		On/Off
	Electron	Hole	Electron	Hole	
3:7(BTMB)	0.104 (± 0.07)	0.099 (± 0.03)	1.64	1.76	$10^4 \sim 10^5$
5:5(BTMB)	0.239 (± 0.1)	0.162 (± 0.04)	1.92	2.02	$10^3 \sim 10^5$
7:3(CB)	0.291 (± 0.1)	0.235 (± 0.06)	1.87	2.00	$10^3 \sim 10^5$
10:0(CB)	0.549 (± 0.3)	0.476 (± 0.2)	1.96	2.19	$10^3 \sim 10^5$

Table 1. Summary of electrical properties according to DPP-BTZ ratio

바. 저온 실험

각 분자의 전하 이동 특성이 달리 나오는 이유를 분석하기 위해 온도 실험을 진행하였다. 제작된 소자를 100K 부터 300K 까지 20K 씩 증가시키며 transfer 곡선을 측정하였다. V_D 를 +20 V, -20 V 로 고정하고, 전자 영역과 정공 영역에 대해 선형 영역 이동도를 구했다. 얻어진 온도별 이동도를 통해 Arrhenius plot 을 적용시킬 수 있고, 그에 따라 활성화 에너지(E_a , activation energy)를 함께 구할 수 있었다.

Figure 29 는 V_D 를 20 V 를 가했을 때의 전자 transfer 곡선이다. 4 가지 비율 모두 온도가 증가할수록 전류가 증가함을 알 수 있다. 또한 동일한 전압을 인가했을 때, Hydrocarbonalkyl chain 의 비가 증가할수록 전류 값도 점점 증가하는 것을 알 수 있다. Figure 30 은 V_D 를 20 V 로 가했을 때 얻어진 전자 이동도를 Arrhenius 식에 적용한 그래프이다. 그래프 기울기는 전하가 valence band 에서 conduction band 로 올라가기까지 필요한 에너지인 활성화 에너지를 뜻한다. 이 때의 전자 활성화 에너지는 3:7 (99.2 meV), 5:5 (94.5 meV), 7:3 (96.1 meV), 10:0 (83.7 meV)로 계산되었다. Hydrocarbonalkyl chain 이 증가할수록 전하 이동에 필요한 활성화 에너지가 줄어지는 듯 보이지만, 5:5 와 7:3 의 경우 비슷한 결과를 보였다. Figure 31 은 V_D 를 -20 V 를 가했을 때의 정공 transfer 곡선이다. 전자 영역과 마찬가지로 4 가지 비율 모두 온도가 증가할수록 전류가 증가함을 알 수 있다. Figure 32 에서 정공 활성화 에너지는 3:7 (103 meV), 5:5 (100 meV), 7:3 (97 meV), 10:0 (72.5 meV)로 계산되었다.

결론은 온도 실험을 통해 Fluoroalkyl Side-chain 이 증가할수록 밴드갭 에너지는 같지만 활성화 에너지는 많이 필요하다는 것을 알 수 있고, 그만큼 전기적 특성이 낮아지는 것을 알 수 있다.

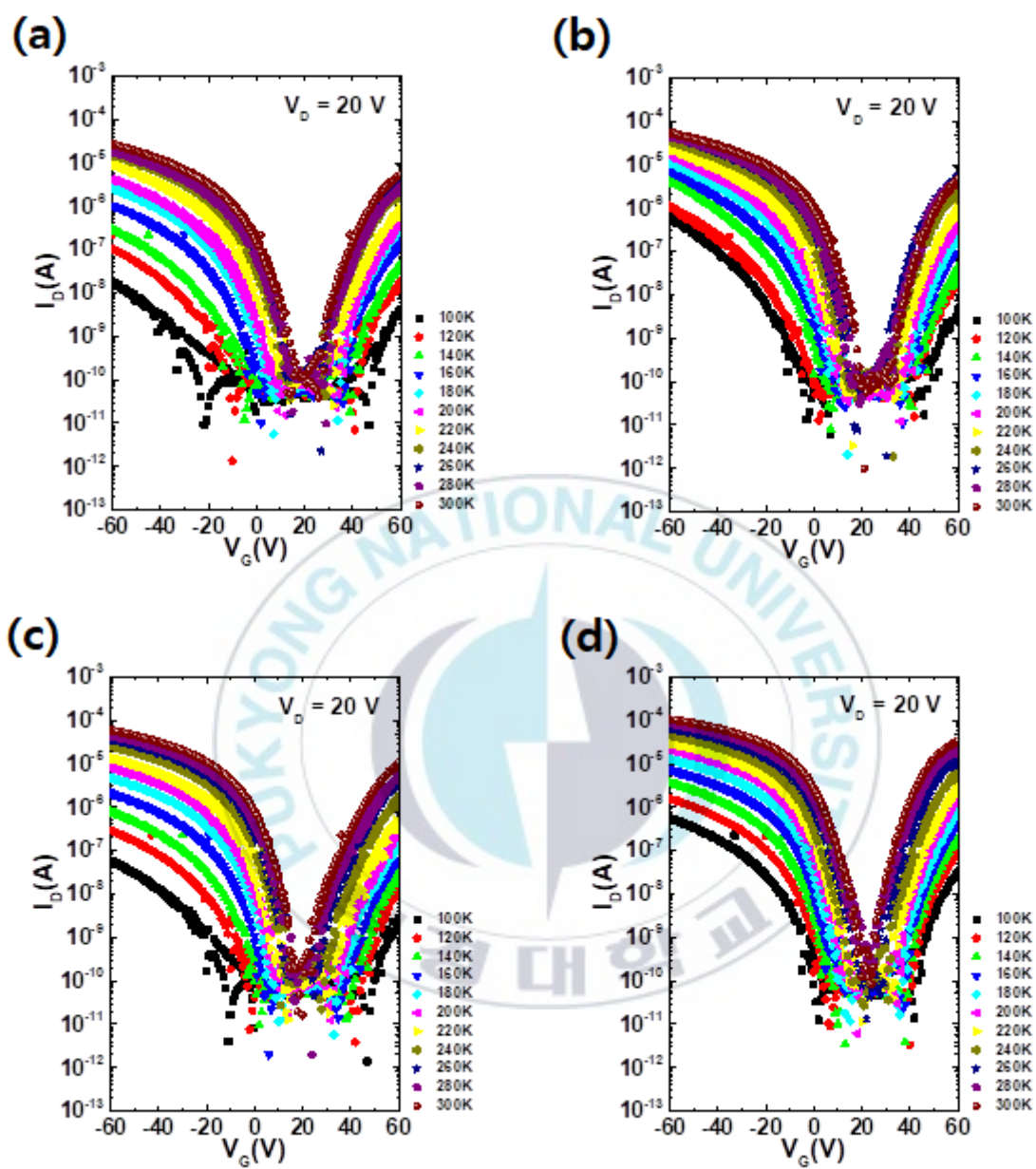


Figure 29. temperature experiment transfer curves in electron region according to DPP-BTZ ratio
(a) 3:7, (b) 5:5, (c) 7:3 and (d) 10:0

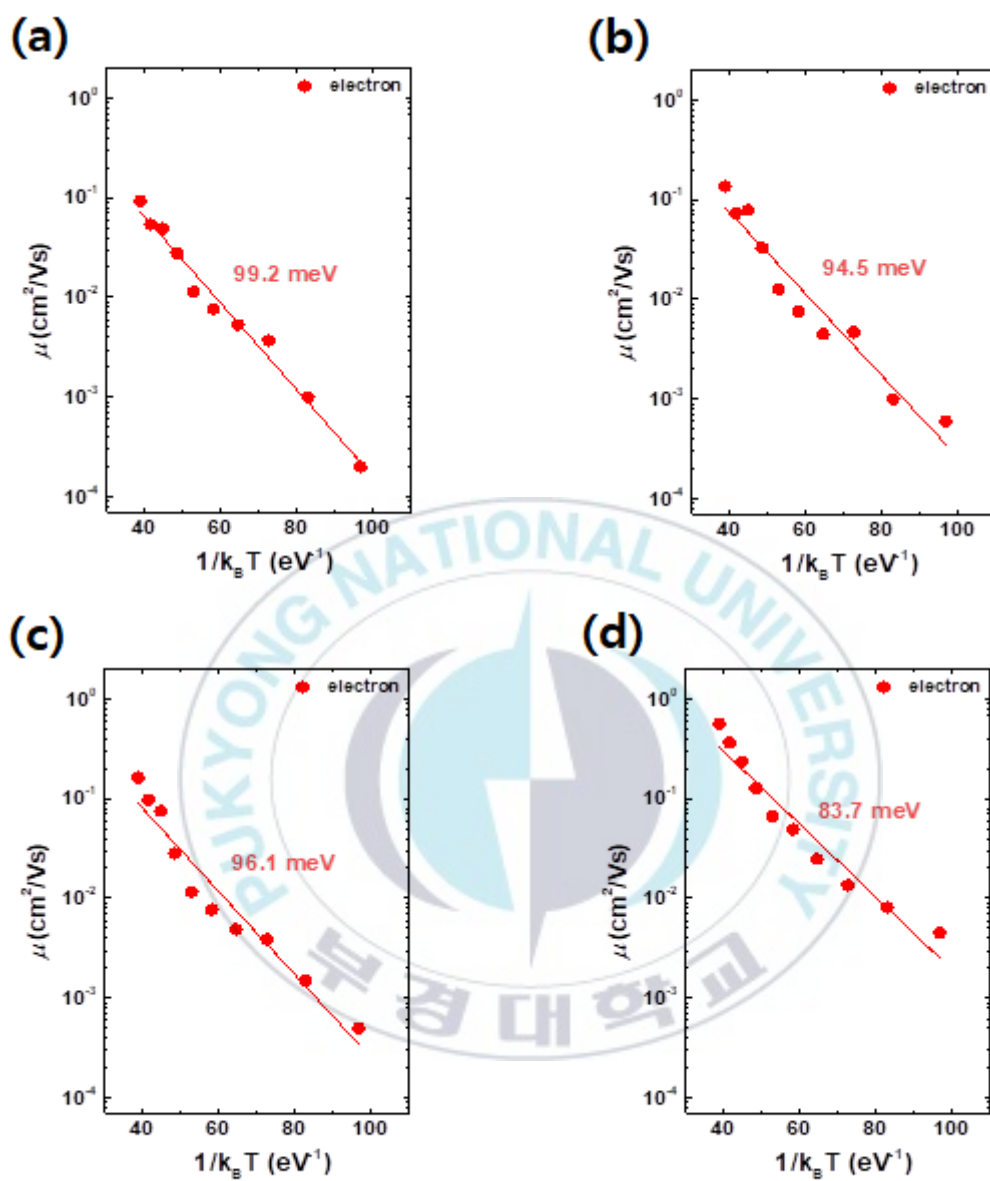


Figure 30. Arrhenius plot in electron region according to DPP-BTZ ratio (a) 3:7, (b) 5:5, (c) 7:3 and (d) 10:0

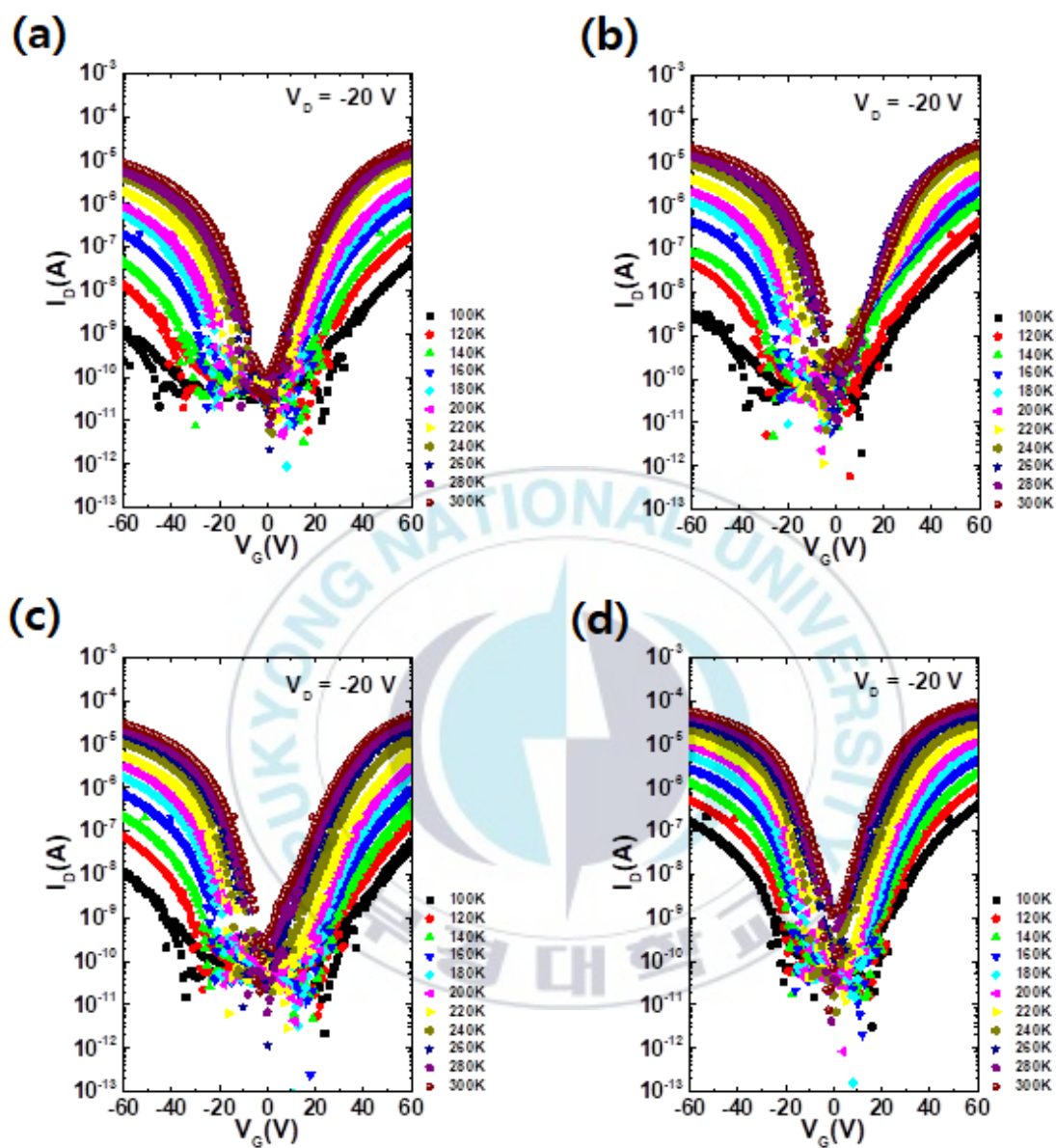


Figure 31. temperature experiment transfer curves in hole region according to DPP-BTZ ratio (a) 3:7, (b) 5:5, (c) 7:3 and (d) 10:0

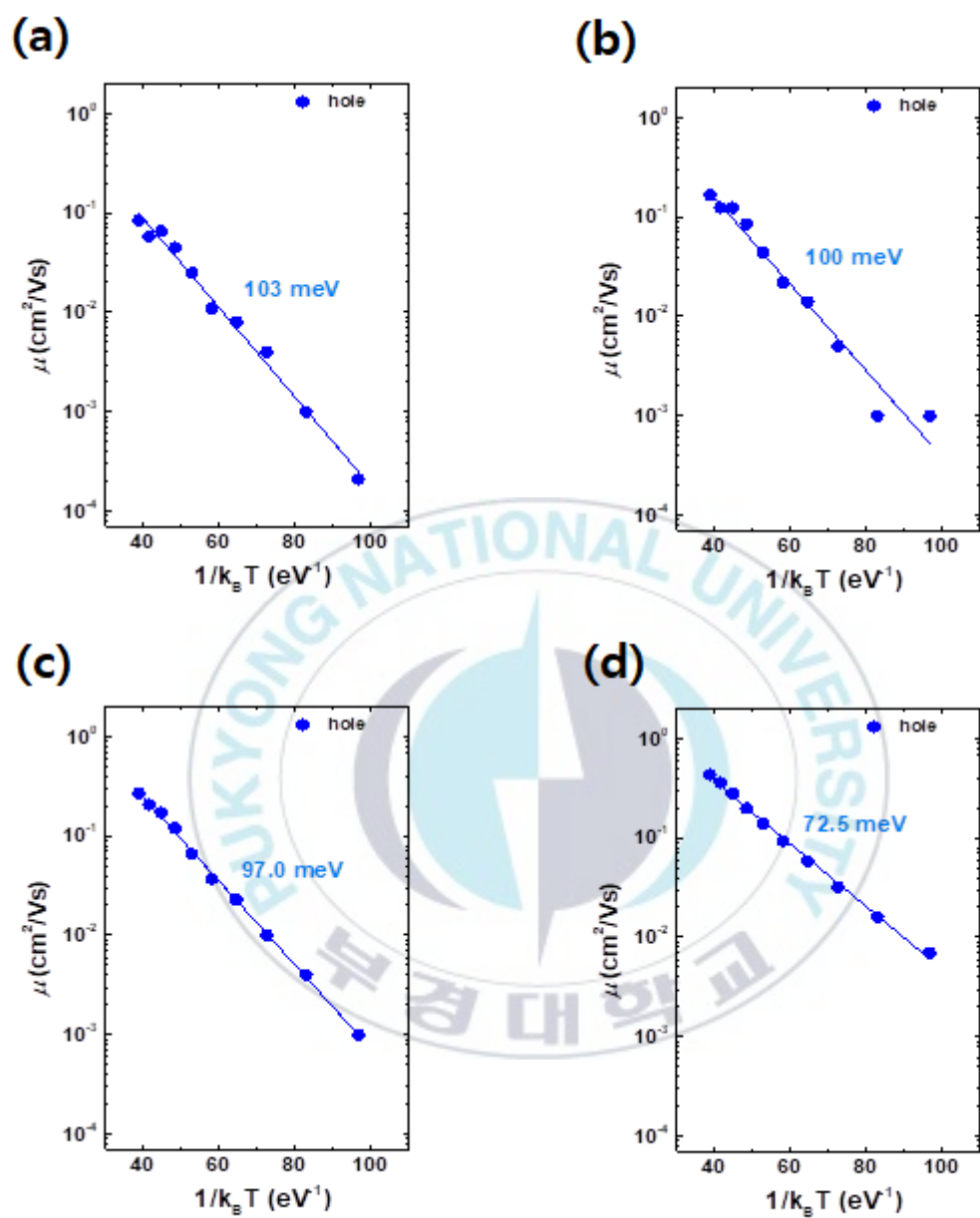


Figure 32. Arrhenius plot in hole region according to DPP-BTZ ratio (a) 3:7, (b) 5:5, (c) 7:3 and (d) 10:0

사. Density of State (DOS)

유기물 반도체의 전하 이동 특성을 설명하는 다양한 이론이 존재하지만, Multiple Trap & Release (MTR) 모델 또는 Mobility Edge (ME) 모델은 전하의 이동 특성이 온도와 전압에 의존한다는 것을 기반으로 한 이론이다. 이 모델은 온도에 따른 트랩과 자유 전자의 비를 설명하고, 전압에 따라 변화하는 페르미 레벨로 전하 이동을 설명한다. [31-32] 또한, MTR 모델은 저온실험으로부터 얻어진 값을 Gaussian 분포로 나타내면, Density of State (DOS)와 에너지 분포를 추출할 수 있다. 에너지 분포의 값이 크면 에너지 상태가 불규칙적으로 배열되어 있는 것을 의미하고, 값이 작으면 에너지 상태가 규칙적으로 배열된 것을 의미한다.

저온 실험으로부터 얻은 값에 아래의 식을 적용하여 DOS 및 에너지 분포 값을 구할 수 있다.

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

σ = 에너지 분포의 폭, N = 단위 부피당 상태밀도의 수, ε = Gaussian 분포의 피크

Figure 33, 34, 35, 36 은 hole 영역에서 각 비율의 Trap DOS 추출 값을 나타낸 그림이다. (a) 데이터에 나타난 것처럼 온도와 게이트 전압이 증가함에 따라 드레인 전류가 증가하는 것을 볼 수 있다. (b) 데이터는 게이트 전압이 증가할수록 페르미 에너지 준위가 낮아져 적은 활성화 에너지를 필요로 하는 것을 나타낸다. (c) 데이터는 가전자 대역의 위쪽에 위치한 Trap 에 갇힌 정공의 농도를 나타내는데, 가전자 대역에 가까울수록 Shallow Trap 에 갇힌 정공의 농도는 Deep Trap 에 갇힌 정공의 농도보다 많다. Figure 37 은 가전자 대역의 위쪽에 위치한 Trap 의 농도를 비교한 그래프이고, 이를 통해 추출한 매개변수 값을 Table 2 에 나타냈다. 이를 통해 알 수 있는 것은 Fluoroalkyl Side-chain 의 비가 증가할수록 Deep Trap 의 비가 많아져, 더 많은 에너지를 가해줘야만 전하가 더 높은 에너지 준위로 이동할 수 있다고 추측한다. 또한 상태밀도의 수(N)와 에너지 분포의 폭(σ)이 증가함으로써, 에너지 상태가 불규칙적으로 배열되어 있다고 추측할 수 있다.

Figure 38, 39, 40, 41 은 electron 영역에서 각 비율의 Trap DOS 추출 값을 나타낸 그림이다. 모든 비율이 온도와 게이트 전압이 증가할수록 드레인 전류가 증가하는 것을 볼 수 있다. hole 영역과 반대로, 게이트 전압을 가할수록 페르미 에너지 준위가 높아지고, 이는 전자가 적은 활성화 에너지를 필요로 하는 것을 나타낸다. 그리고 모든 비율이 전도 대역에 가까울수록 Shallow Trap 에 갇힌 전자의 농도가 Deep Trap 에 갇힌 전자의 농도보다 많은 것을 알 수 있다. 전도 대역의 아래쪽에 위치한 Trap 의 농도와 매개변수 값을 Figure 42 및 Table 3 에 나타냈다. hole 영역과는 다르게 Fluoroalkyl Side-chain 의 비가 증가할수록 Trap 이 분포하는 영역이 좁아지는 것을 알 수 있지만 크게 차이가 나지 않았다. 하지만 매개변수 값과 이동도 값을 고려했을 때, Fluoroalkyl Side-chain 의 비가 증가할수록 에너지 상태가 불규칙적으로 배열되어 있다고 추측할 수 있다.



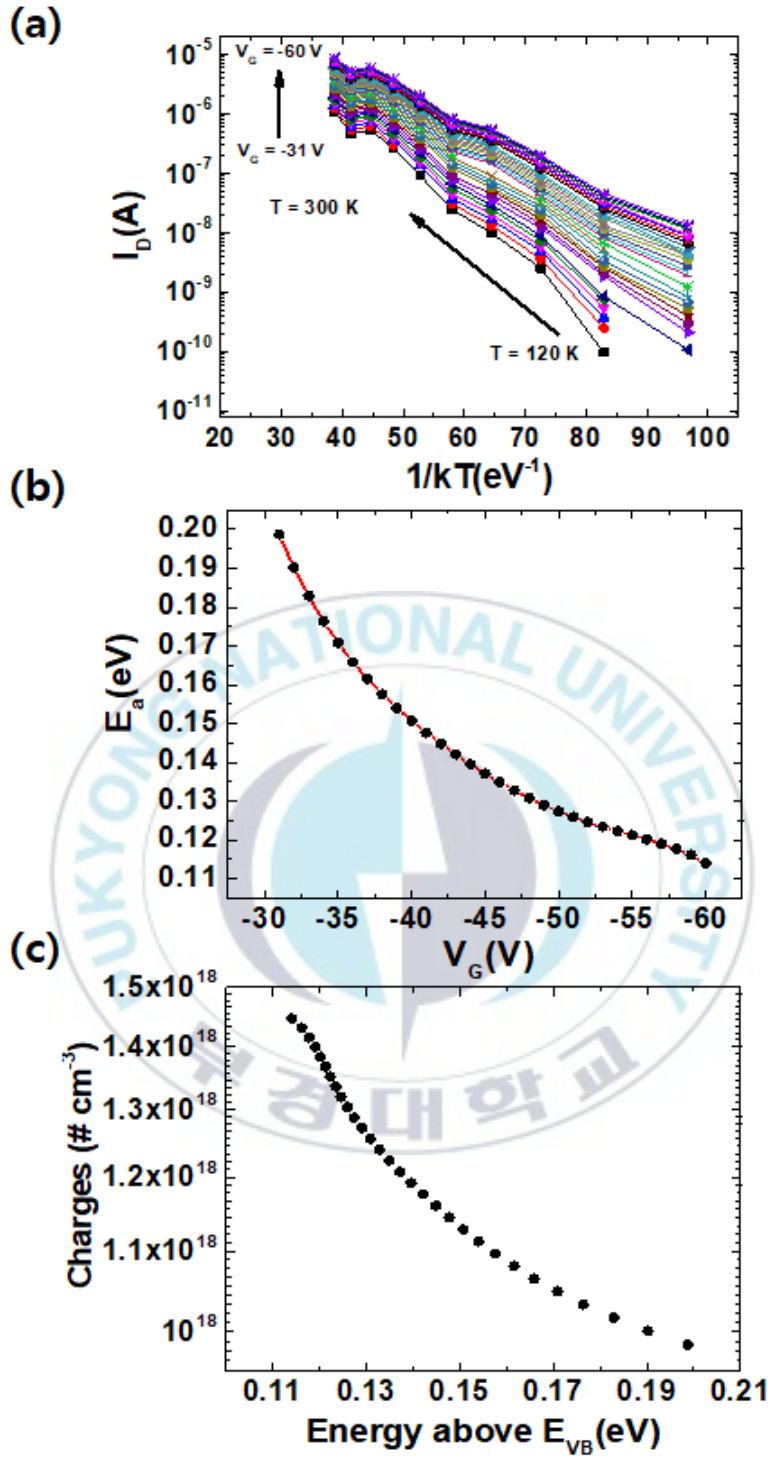


Figure 33. Trap DOS extraction value of ratio 3:7 in hole region. (a) drain current according to temperature and gate voltage (b) activation energy according to gate voltage (c) hole density according to energy above valence band energy value

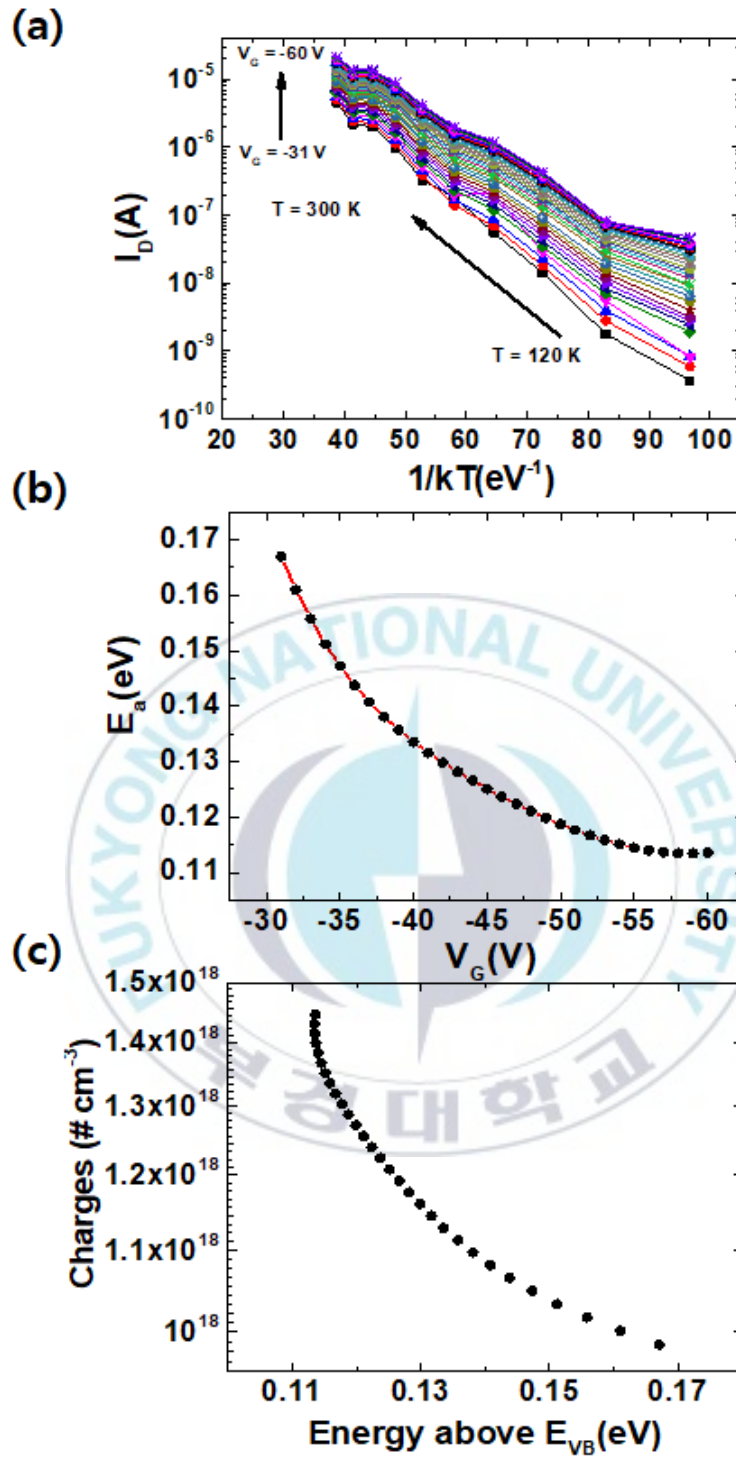


Figure 34. Trap DOS extraction value of ratio 5:5 in hole region. (a) drain current according to temperature and gate voltage (b) activation energy according to gate voltage (c) hole density according to energy above valence band energy value

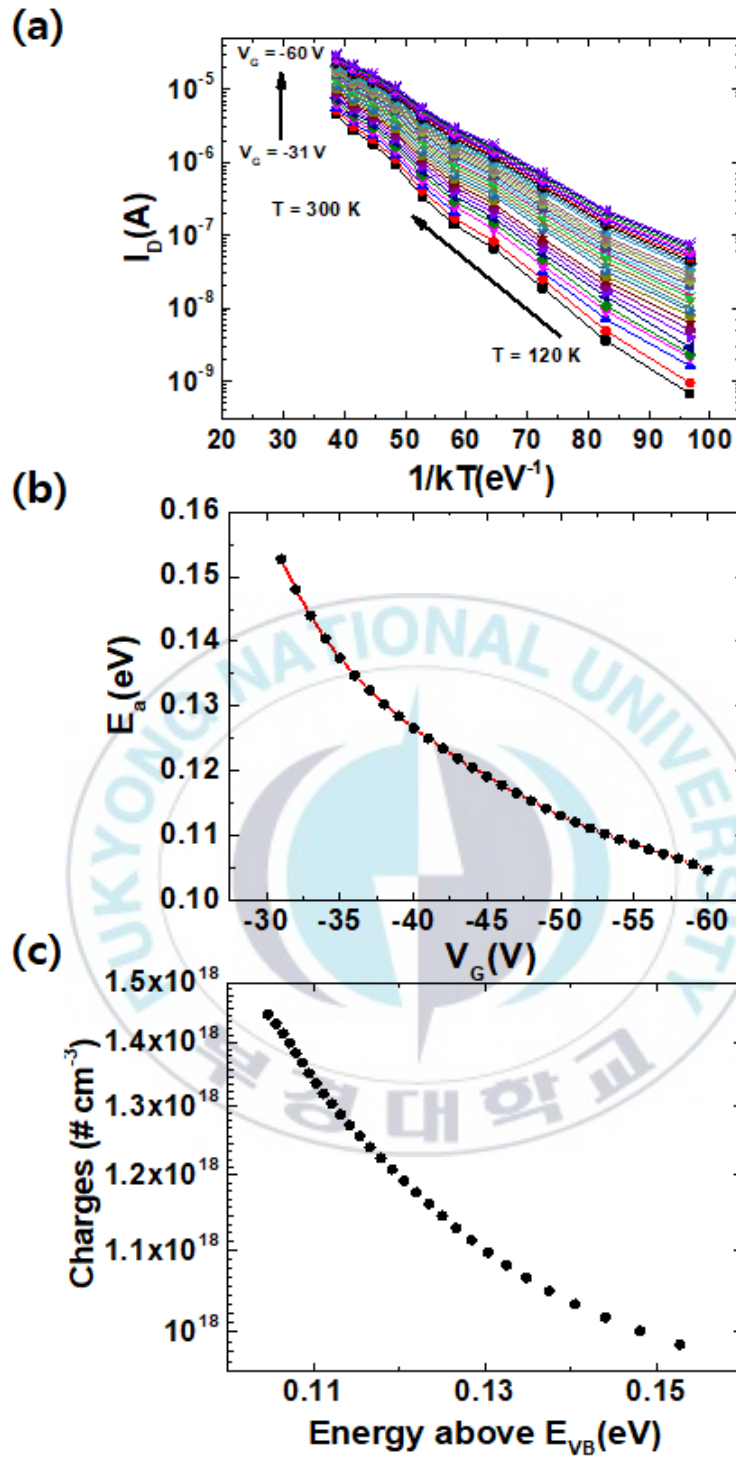


Figure 35. Trap DOS extraction value of ratio 7:3 in hole region. (a) drain current according to temperature and gate voltage (b) activation energy according to gate voltage (c) hole density according to energy above valence band energy value

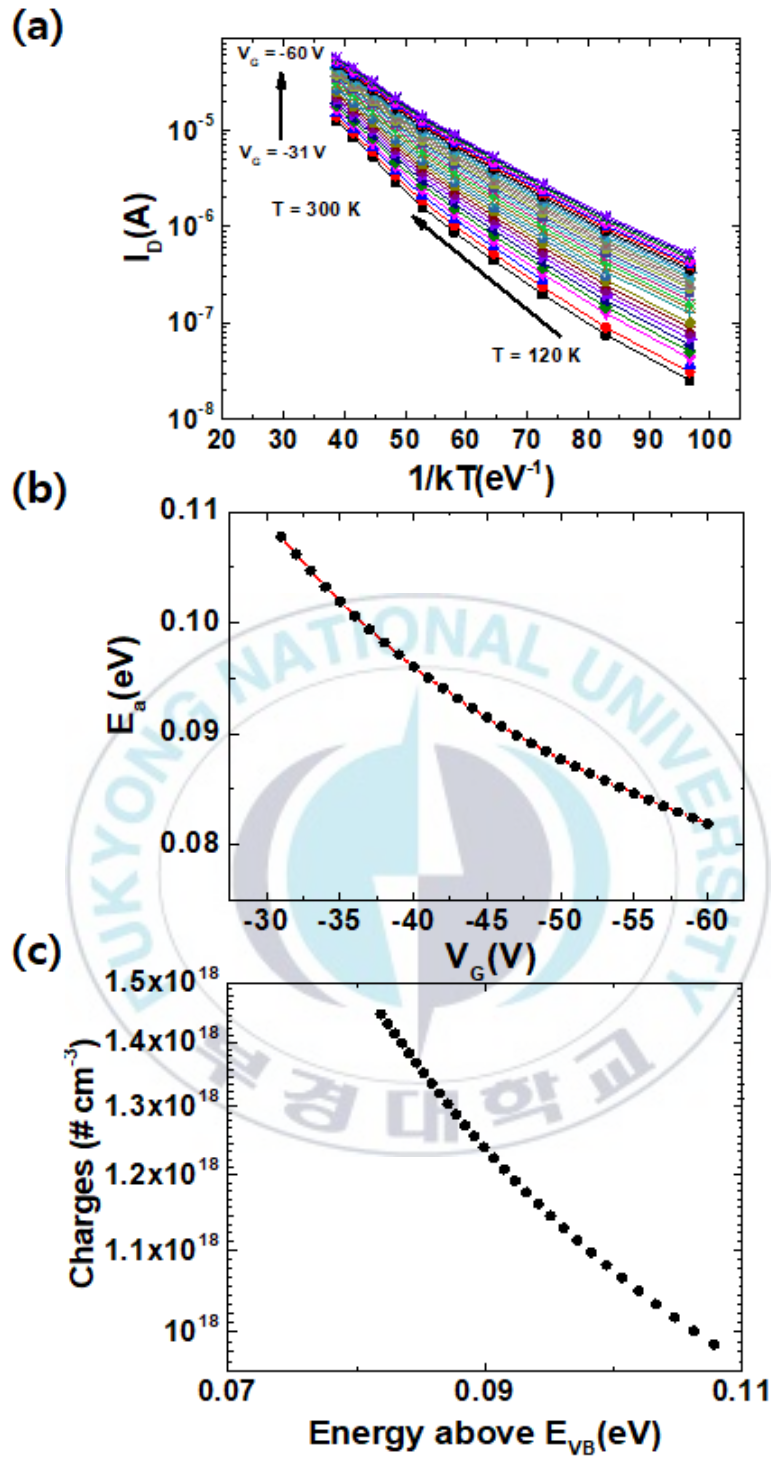


Figure 36. Trap DOS extraction value of ratio 10:0 in hole region. (a) drain current according to temperature and gate voltage (b) activation energy according to gate voltage (c) hole density according to energy above valence band energy value

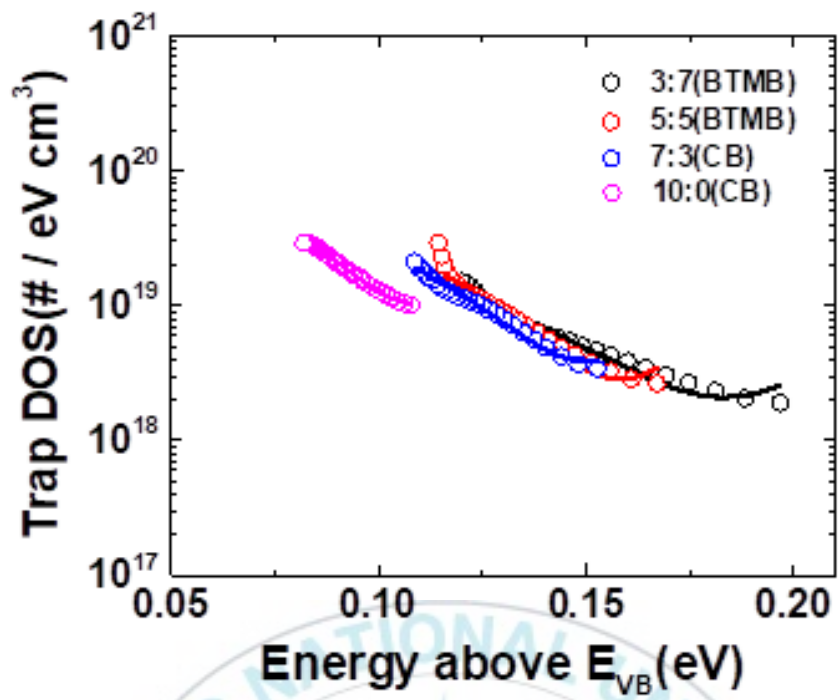


Figure 37. Trap DOS distribution in hole region according to DPP-BTZ ratio

	$N(\#/cm^3)$	$\sigma(\text{meV})$
3:7(BTMB)	3.00×10^{20}	287
5:5(BTMB)	1.62×10^{20}	159
7:3(CB)	1.44×10^{20}	146
10:0(CB)	4.35×10^{19}	67.0

Table 2. Summary of key parameters for Trap DOS in hole region according to DPP-BTZ ratio

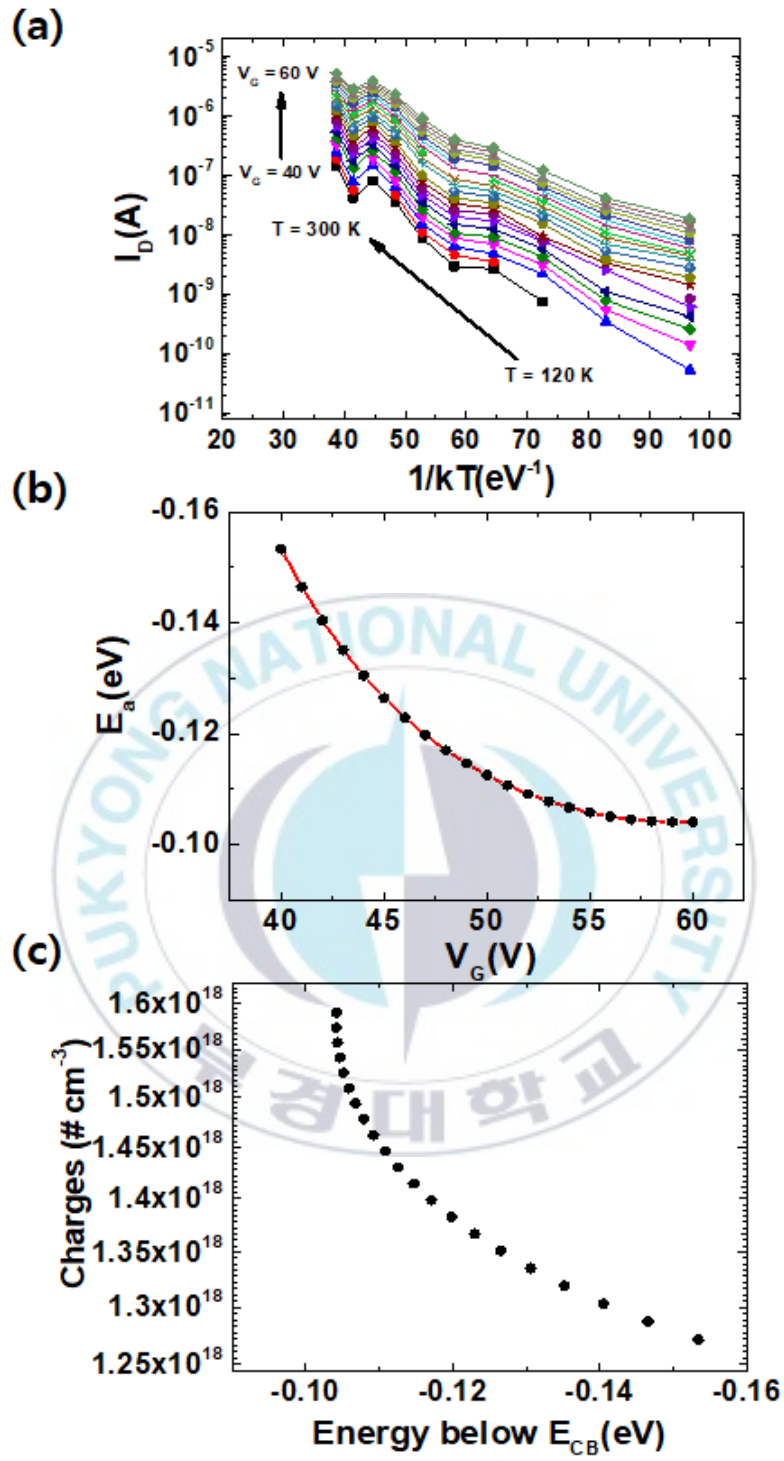


Figure 38. Trap DOS extraction value of ratio 3:7 in electron region. (a) drain current according to temperature and gate voltage (b) activation energy according to gate voltage (c) electron density according to energy below conduction band energy value

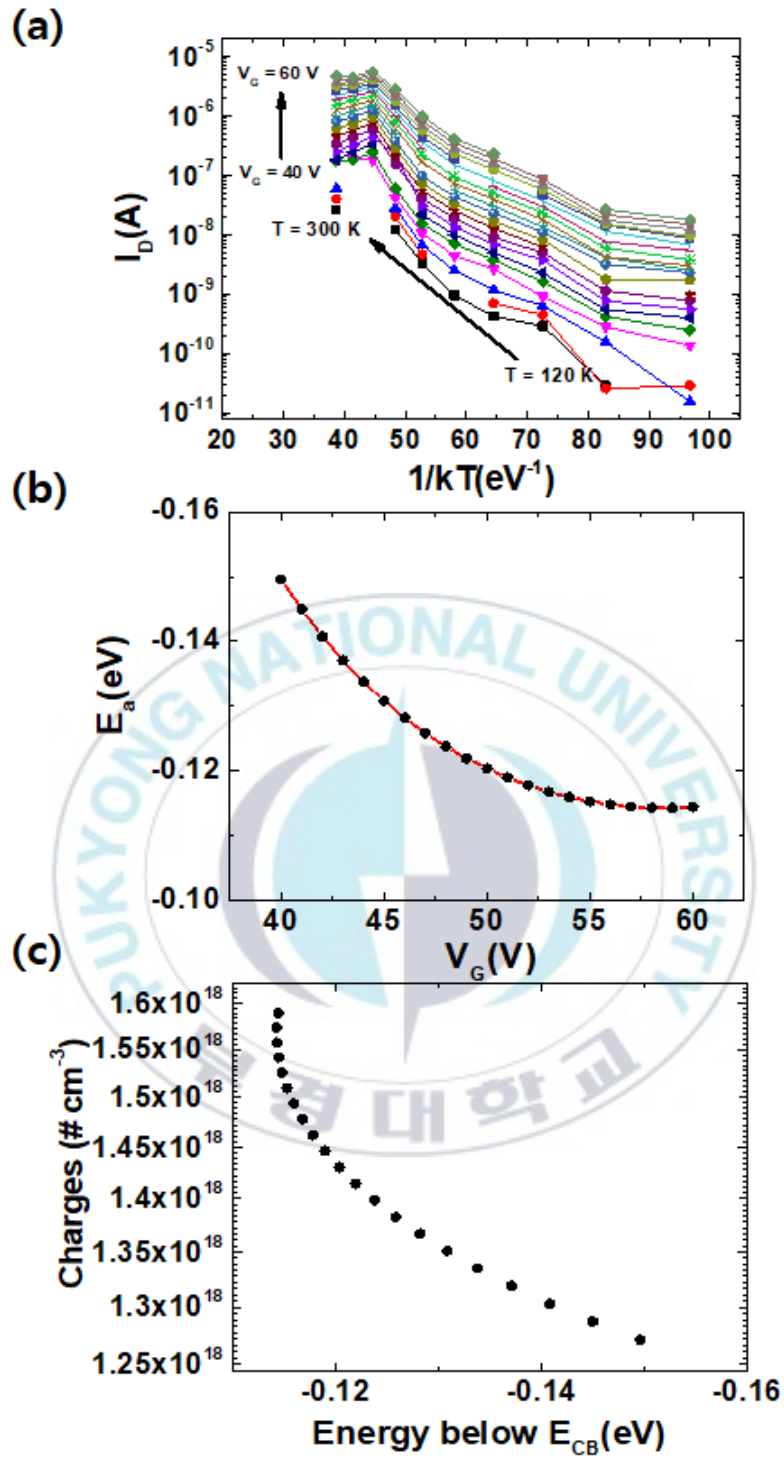


Figure 39. Trap DOS extraction value of ratio 5:5 in electron region. (a) drain current according to temperature and gate voltage (b) activation energy according to gate voltage (c) electron density according to energy below conduction band energy value

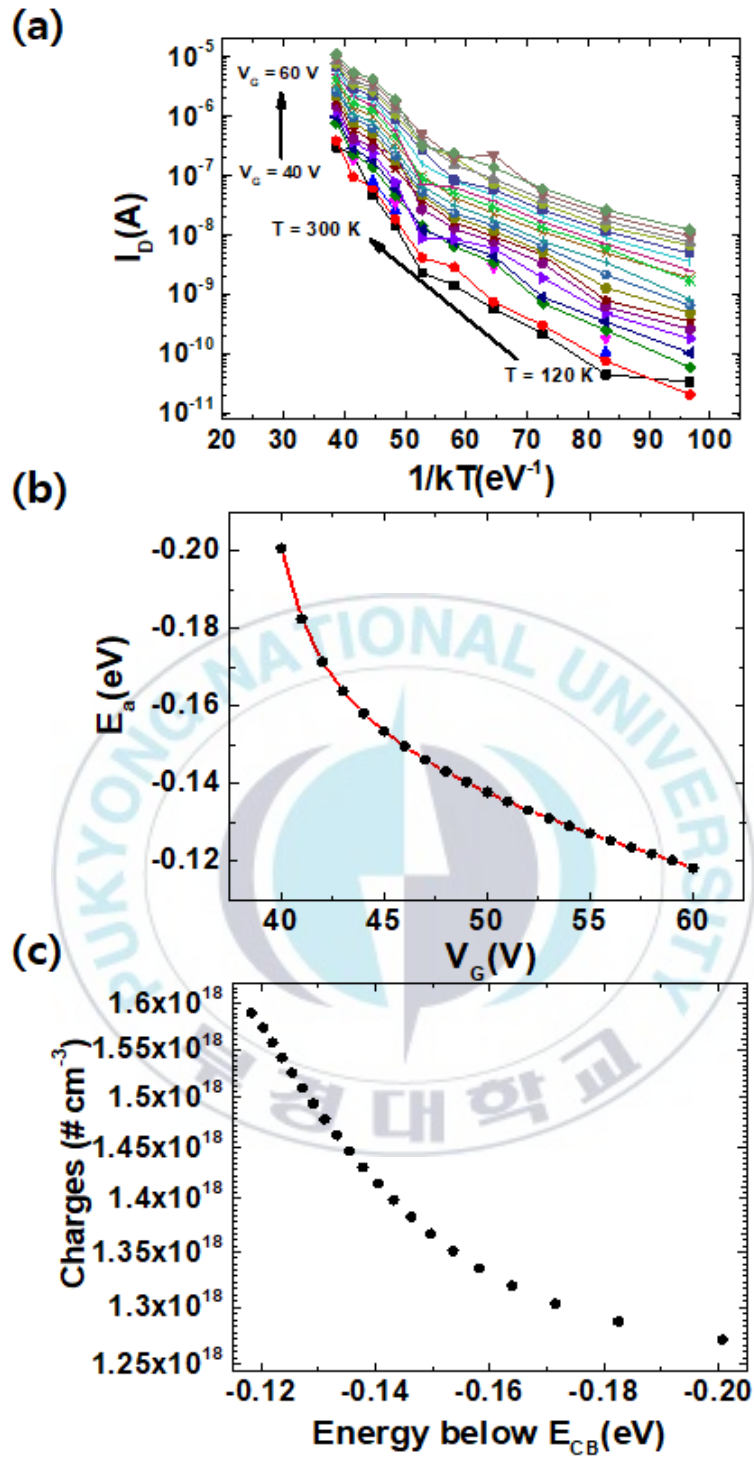


Figure 40. Trap DOS extraction value of ratio 7:3 in electron region. (a) drain current according to temperature and gate voltage (b) activation energy according to gate voltage (c) electron density according to energy below conduction band energy value

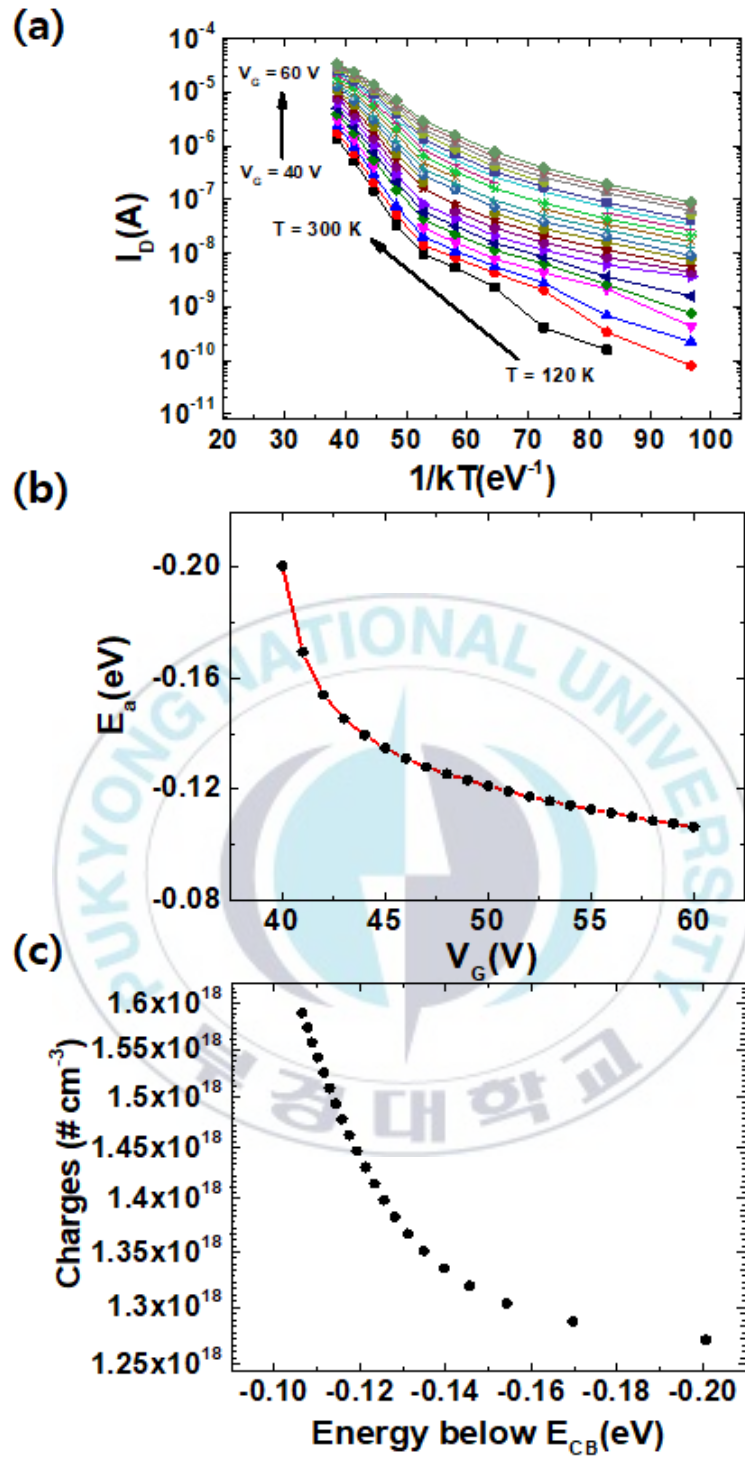


Figure 41. Trap DOS extraction value of ratio 10:0 in electron region. (a) drain current according to temperature and gate voltage (b) activation energy according to gate voltage (c) electron density according to energy below conduction band energy value

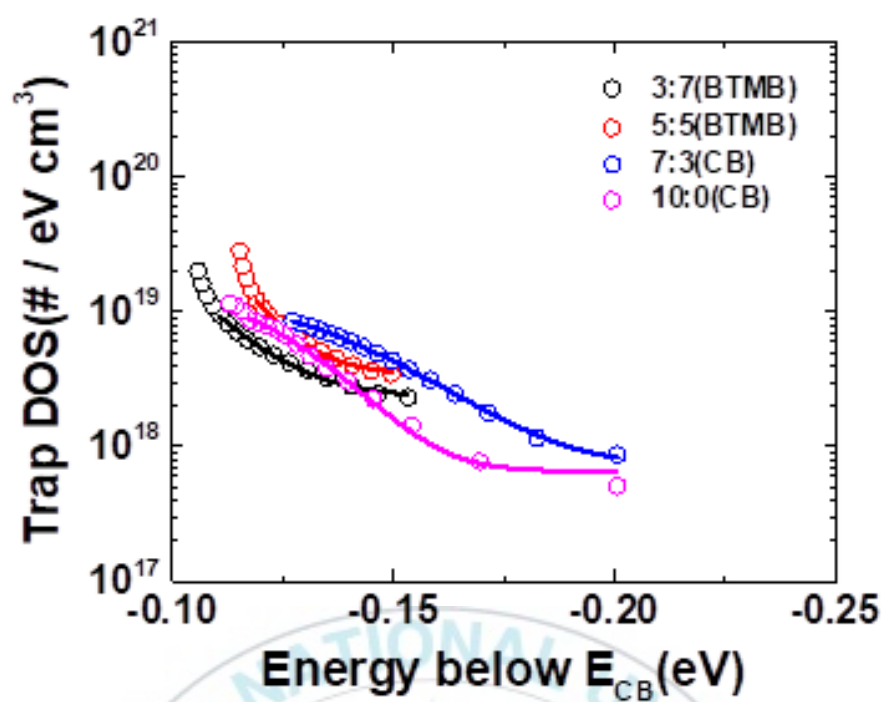


Figure 42. Trap DOS distribution in hole region according to DPP-BTZ ratio

	$N(\#/cm^3)$	$\sigma(\text{meV})$
3:7(BTMB)	9.26×10^{21}	51.4
5:5(BTMB)	8.75×10^{21}	37.5
7:3(CB)	8.32×10^{17}	32.2
10:0(CB)	6.07×10^{17}	22.3

Table 3. Summary of key parameters for Trap DOS in electron region according to DPP-BTZ ratio

V.요 약

본 논문에서는 새롭게 개발된 DPP 기반의 D-A 공중합체인 DPP-BTZ 의 Hydrocarbonalkyl chain 과 Fluoroalkyl Side-chain 의 비(10:0, 7:3, 5:5, 3:7)에 따른 전하 이동 특성을 분석하며, 이에 따라 D-A 공중합체의 주요 전하이동 방법에 대해 조사했다.

실험은 DPP-BTZ 를 활성층으로 이용하여 TG/BC 구조의 트랜지스터를 제작하여 전기적 특성을 분석하였다. UV-visible 로 측정된 4 가지 비율의 밴드갭 에너지는 1.32 eV 로 모두 같았다. 이는 모든 비율이 같은 고분자 주쇄를 기반으로 하고 있기 때문이라고 판단된다. 그리고 Fluoroalkyl Side-chain 의 비가 증가할수록 흡수파장의 Peak 이 상대적으로 Red-shift 에서 Blue-shift 로 변화하는 것을 볼 수 있는데, 이는 고분자 주쇄의 평탄성이 저하될 것이라고 판단된다. AFM 이미지로부터 모든 비율이 섬유(fibril)와 같은 구조를 가지는 것을 볼 수 있다. 2D GIXD 로 얻어진 이미지 및 데이터를 통해 Fluoroalkyl Side-chain 의 비가 증가할수록 face-on 결정에서 edge-on 결정으로 변화하는 것을 알 수 있다. 또한, 결정학적 매개변수 데이터에 의하면 Fluoroalkyl Side-chain 을 첨가할수록 π -distance 가 짧아지면서 Inter molecular transport 에 유리함을 뜻한다. 하지만 일반적으로 π -distance 의 값이 3.1 Å 이상이 된다면 충분히 π 궤도간에 오버랩이 될 수 있고, 각 비율간에 매우 근소한 차이의 π -distance 값을 가지기 때문에, 비율에 따른 분자 간 전하이동의 차이는 크지 않을 것이라고 판단된다. 그리고 이는 불소가 가장 안정한 상태로 존재하기 위해 고분자 주쇄의 큰 뒤틀림 각이 생기면서 주쇄의 길이가 줄어들 것이라고 추측했다. 반대로, Fluoroalkyl Side-chain 의 비가 줄어들수록 π -distance 는 증가하지만, 고분자 주쇄의 뒤틀림 각이 줄어들고 길이가 늘어날 것으로 추측했다. 전기적 특성을 Annealing 온도별로 측정했을 때, 200°C의 annealing 온도가 가장 우수한 성능을 가졌고, 이 조건으로 실험을 진행하였다. 전기적 특성을 측정한 결과, 4 가지 비율 모두 ambipolar 특성이 나타났고, Fluoroalkyl Side-chain 을 첨가할수록 전기적 특성이 감소하는 것을 보였다. 즉, 친저자성 원자인 불소를 첨가한다면 전자 영역 전류 값이 증가될 것이라고 생각했지만, 오히려 Fluoroalkyl Side-chain 을 첨가할수록 감소하는 상반된 결과를 보였다. 저온

실험으로부터 각 비율의 온도별 이동도를 추출할 수 있었고, Arrhenius plot 을 통해 활성화 에너지를 추출했다. 그 결과, Fluoroalkyl Side-chain 을 첨가할수록 더 많은 활성화 에너지를 요구하는 것을 알 수 있었다. 이것으로 추론할 수 있는 것은 Fluoroalkyl Side-chain 이 밴드갭 에너지에 영향을 미치지 않지만, 전하가 이동하는데 방해되는 요소로 작용할 수도 있다고 판단했다. 저온실험을 통해 얻어진 값으로 DPP-BTZ 각 비율의 Trap DOS 값을 추출했을 때, hole 과 electron 모든 영역에서 Fluoroalkyl Side-chain 의 비가 증가할수록 상태 밀도의 수와 에너지 분포의 폭이 커지기 때문에, 에너지 상태가 불규칙적으로 배열되어있다고 추측할 수 있다.

위 실험 결과를 종합하면, Fluoroalkyl Side-chain 을 첨가할수록 π -distance 값은 줄어들어 Inter molecular transport 에 유리하지만, 각 비율간에 π -distance 값은 매우 근소한 차이를 보여 전기적 특성에 크게 영향을 미치지 않는다고 판단된다. 하지만 줄어든 π -distance 값과는 반대로 Coherence length 도 짧아지는 것을 알 수 있는데, 이는 불소가 가장 안정한 상태로 존재하기 위해 고분자 주쇄의 뒤틀림 각이 커져 주쇄의 길이가 줄어든 것이라고 추측했다. 마찬가지로 Fluoroalkyl Side-chain 의 비가 클수록 전기적 특성은 저하되고, Trap DOS 값을 통해 에너지 상태가 불규칙적으로 배열되어있다는 것을 알 수 있었다. 즉, DPP 기반의 D-A 공중합체의 전하 이동 특성은 분자간 거리보다 고분자 주쇄의 뒤틀림 각이 전하이동 비중에 더 많은 영향을 끼치는 것을 알 수 있고, 고분자를 합성하는 많은 연구자들은 DPP 기반의 D-A 공중합체 물질을 합성할 때에 고분자 주쇄의 뒤틀림 각을 고려한 합성법을 중요시 여겨야한다고 생각한다.

참 고 문 헌

- [1] Scott Himmelberger and Alberto Salleo, *MRS Communications*, 5 (03), 383-395, (2015).
- [2] Sam Schott, Eliot Gann, Lars Thomsen, Seok-Heon Jung, Jin-Kyun Lee, Christopher R. McNeill and Henning Sirringhaus, *Adv. Mater.*, 27, 7356-7364 (2015).
- [3] Thomas D. Anthopoulos, Dago M. de Leeuw, Eugenio Cantatore, Sepas Setayesh, Eduard J. Meijer, Cristina Tanase, Jan C. Hummelen and Paul W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 4205 (2004).
- [4] Zhuoying Chen, Henrik Lemke, Sebastian Albert-Seifried, Mario Caironi, Martin Meedom Nielsen, Martin Heeney, Weimin Zhang, Iain McCulloch and Henning Sirringhaus, *Adv. Mater.*, 22, 2371-2375 (2010).
- [5] Johan C. Bijleveld, Arjan P. Zoombelt, Simon G. J. Mathijssen, Martijn M. Wienk, Mathieu Turbiez, Dago M. de Leeuw and Rene A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 16616-16617 (2009).

[6] Jonathan D. Yuen and Fred Wudl, *Energy Environ. Sci.*, 6, 392-406 (2013).

[7] Mathias Gruber, “Charge Transport and Device Physics of High Mobility Donor-Acceptor Copolymers”, (2014).

[8] Gilles Horowitz, *Adv. Mater.*, 10, No. 5 (1998).

[9] <https://blog.naver.com/applepop/220926446937>

[10] 박경민, “전극 계면의 접촉 저항 감소를 통한 유기 트랜지스터의 특성 향상 연구”, (2005).

[11] W. Brutting, “Organic Semiconductors”, (2005).

[12] 한아름 ^{1,2}, 유효정 ^{1,2}, 이해량 ¹, 오준학 ¹, “유기반도체 기반 트랜지스터 기술 동향”, *NEWS & INFORMATION FOR CHEMICAL ENGINEERS*, Vol. 33, No. 4, (2015).

[13] James D. Living stone, “Electronic Properties of Engineering Materials”, (1999).

- [14] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig and D. M. de Leeuw, *Nature*, Vol 401, 685, (1999).
- [15] Benoit Champagne, Eric A. Perpete, Denis Jacquemin, Stan J. A. van Gisbergen, Evert-Jan Baerends, Chirine Soubra-Ghaoui, Kathleen A. Robins and Bernard Kirtman, *J. Phys. Chem. A*, 104, 4755-4763 (2000).
- [16] Daniele Fazzi and Mario Caironi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 8573-8590 (2015).
- [17] Il Kang, Tae Kyu An, Jung-a Hong, Hui-Jun Yun, Ran Kim, Dae Sung Chung, Chan Eon Park, Yun-Hi Kim and Soon-Ki Kwon, *Adv. Mater.*, 25, 524-528 (2013).
- [18] Yuning Li, Samarendra P. Singh and Prashant Sonar, *Adv. Mater.*, 22, 4862-4866 (2010).
- [19] Hugo Bronstein, Zhuoying Chen, Raja Shahid Ashraf, Weimin Zhang, Junping Du, James R. Durrant, Pabitra Shakya Tuladhar, Kigook Song, Scott E. Watkins, Yves Geerts, Martijn M.

Wienk, Rene A. J. Janssen, Thomas Anthopoulos, Henning Sirringhaus, Martin Heeney and Iain McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 3272–3275 (2011).

[20] [https://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(methyl_methacrylate\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Poly(methyl_methacrylate))

[21] 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 and Henning Sirringhaus, *Adv. Mater.*, 24, 647–652 (2012).

[22] David B. Hall, Patrick Underhill and John M. Torkelson, *Polymer Engineering And Science*, 2039, Vol. 38, No. 12, (1998).

[23] Christophe Sinturel, Marylene Vayer, Michael Morris and Marc A. Hillmyer, *American Chemical Society Macromolecules*, 46, 5399–5415, (2013).

[24] <http://www.ajaint.com/what-is-thermal-evaporation.html>

[25] <http://web.iitd.ac.in/~sdeep/Electronic.pdf>

[26] Heinz-Helmut Perkampus, *Springer*, “UV-VIS Spectroscopy and Its Applications”, (2012).

[27] 장미, 양희창, “Atomic Force Microscopy(AFM)와 Grazing-Incidence X-ray Diffraction(GIXD)을 이용한 결정성 유기박막 구조분석”, *Polymer Science And Technology* 20 (6), 601-612 (2009).

[28] Z. Bao and J. Locklin, “Organic Field-Effect Transistors”, CRC Press, New York (2007).

[29] Franz J. Giessibl, “Advances in atomic force microscopy”, *The American Physical Society*, 949 (2003).

[30] Haiyang Wang, Yaozhuo Xu, Xinhong Yu, Rubo Xing, Jiangang Liu and Yanchun Han, *Polymers*, 5, 1272-1324 (2013).

[31] P. Stallinga, *Adv. Mater.*, 23, 3356-3362 (2011).

[32] Varsha Rani, Akanksha Sharma, Pramod Kumar, Budhi Singh and Subhasis Ghosh, *RSC Adv.*, 7, 54911-54919 (2017).