



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

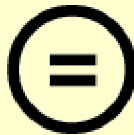
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



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

유연하고 신축성 있는 전자 제품을 위한
유기 복합 반도체 제작에 관한 연구



2019 년 2 월

부경대학교 대학원

인쇄공학과

박준구

공 학 석 사 학 위 논 문

유연하고 신축성 있는 전자 제품을 위한
유기 복합 반도체 제작에 관한 연구

지도교수 백 강 준

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2019 년 2 월

부경대학교 대학원

인쇄공학과

박 준 구

박준구의 공학석사 학위논문을 인준함.

2019 년 2 월



주 심 공학박사 이 지 열

(인)

위 원 이학박사 김 창 우

(인)

위 원 공학박사 백 강 준

(인)

목 차

목차	I
List of Figures	III
List of Tables	V
Abstract	VI
I. 서 론	1
II. 배경 이론	3
1. 신축성 전자 장치	3
2. 전계 효과 트랜지스터	4
가. 전계 효과 트랜지스터의 구조	5
나. 전계 효과 트랜지스터의 동작 원리	7
다. 전계 효과 트랜지스터의 전기적 특성	8
3. 유기 반도체	11
가. 유기 고분자 반도체	12
나. P 형 고분자 반도체	13
다. N 형 고분자 반도체	16
라. 유기 복합 반도체	18
4. 고성능 유기 반도체 소자 제작	20
가. 오프-센터 스핀코팅	21
나. 바코팅	23
III. 실험 및 분석	25
1. 실험 재료	25

가. 기판 제작	25
나. 유기 반도체 / 절연체	27
2. 실험 방법	29
가. 반도체 층 및 절연체 층 형성	29
나. 게이트 전극 형성	30
3. 특성 분석	31
가. 자외선-가시광선 분광광도계(UV-VIS Spectrophotometer)	31
나. 원자 간력 현미경(AFM)	33
다. 반도체 특성 분석 시스템(SCS)	35
IV. 결과 및 고찰	37
1. 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼	37
2. 유기 복합 반도체 박막의 모폴로지	39
3. 전기적 특성	41
가. 스핀코팅	43
나. 오프-센터 스핀코팅	46
다. 바코팅	49
V. 결론	53
참고문헌	55

List of Figures

Figure 1. Structures of OFET	(6)
Figure 2. (a) Transfer curve and (b) Output curve of OFETs respectively	(10)
Figure 3. Kinds of organic semiconductors	(12)
Figure 4. organic field-effect transistors with gravure-printed semiconductor	(12)
Figure 5. Chemical structures and corresponding charge carrier mobility of representative p-type polymer semiconductors	(15)
Figure 6. Chemical structures and corresponding charge carrier mobility of representative n-type polymer semiconductors	(17)
Figure 7. Phase field modeling of spinodal decomposition	(19)
Figure 8. Structure of nanoconfinement. effect of organic composite semiconductors ..	(19)
Figure 9. Schematic of (a) spin coating and (b) off-center spin coating.	(22)
Figure 10. Schematic of bar coating.	(24)
Figure 11. A schematic diagram of the photolithography process	(26)
Figure 12. Electrical circuit pattern of source-drain electrode	(26)
Figure 13. Molecular structure of (a) DPP-DTT, (b) SEBS and (c) PMMA.	(28)
Figure 14. (a) Principle of ultraviolet visible spectrophotometer and (b) JASCO, V-670	(32)
Figure 15. (a) Schematics of Atomic Force Microscope (AFM) and (b) BRUKER, Icon-PT-PLUS	(34)
Figure 16. KEITHLEY 4200-SCS(Semiconductor Characterization System)	(36)
Figure 17. Absorption spectrum according to elastomer addition amount	(38)
Figure 18. AFM image according to amount of elastomer and coating method. (a) and (e) show DPP-DTT, (b) and (f) show DPP-DTT + SEBS 7:3, (c) and (g) show DPP-DTT + SEBS 5:5, (d) and (h) show DPP-DTT + SEBS 3:7. (a), (b), (c) and (d) were prepared by spin coating and (e), (f), (g) and (h) were prepared by off-center spin coating.	(40)

Figure 19. Graphs of output characteristics and transfer characteristics according to temperature. The heat temperature of a is 50 °C, b is 150 °C, and c is 200 °C.	(42)
Figure 20. Transfer curve of (a) DPP-DTT, (b) DPP-DTT + SEBS 7:3, (c) DPP-DTT + SEBS 5:5, and (d) DPP-DTT + SEBS 3:7 fabricated by spin coating	(44)
Figure 21. Output curve of (a) DPP-DTT, (b) DPP-DTT + SEBS 7:3, (c) DPP-DTT + SEBS 5:5, and (d) DPP-DTT + SEBS 3:7 fabricated by spin coating.	(45)
Figure 22. Transfer curve of (a) DPP-DTT, (b) DPP-DTT + SEBS 7:3, (c) DPP-DTT + SEBS 5:5, and (d) DPP-DTT + SEBS 3:7 fabricated by off-center spin coating.	(47)
Figure 23. Output curve of (a) DPP-DTT, (b) DPP-DTT + SEBS 7:3, (c) DPP-DTT + SEBS 5:5, and (d) DPP-DTT + SEBS 3:7 fabricated by off-center spin coating.	(48)
Figure 24. Transfer curve of (a) DPP-DTT, (b) DPP-DTT + SEBS 7:3, (c) DPP-DTT + SEBS 5:5, and (d) DPP-DTT + SEBS 3:7 fabricated by bar coating.	(50)
Figure 25. Output curve of (a) DPP-DTT, (b) DPP-DTT + SEBS 7:3, (c) DPP-DTT + SEBS 5:5, and (d) DPP-DTT + SEBS 3:7 fabricated by bar coating.	(51)
Figure 26. Change of charge mobility according to coating method	(52)

List of Tables

Table 1. The performance of DPP-DTT and DPP-DTT + SEBS based OTFTs as various coating method	(52)
--	------



Fabrication on organic composite semiconductors for flexible and stretchable electronics

Jun Gu Park

Dept. of Graphic Arts Engineering, Graduate school,

Pukyong National University

Abstract

Stretchable semiconductors are indispensable to producing wear-able electronics, but highly stretchable organic semiconductors generally exhibit low electrical characteristics and weak mechanical properties during stretching, cracking thin-films. In this study, conjugated organic semiconductors with high electrical properties fabricate by blending with a certain amount of polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene (SEBS). These organic semiconductors composites that composed of DPP-DTT and SEBS showed high stretchability and robustness for mechanical deformation as well as to align the semiconductor in the vertical direction. With this approach, we are enabled to manufacture high-performance stretchable organic transistors for applications of stretchable displays and wearable devices.

I. 서론

최근 플렉시블(flexible) 디스플레이, 웨어러블 디바이스와 같은 다양한 유연 전자기기가 상용화 되기 시작하면서 이에 대한 대중들의 관심 또한 커져가고 있다. 이러한 관심은 제품을 구부리거나 말수 있는 것을 넘어서 늘일 수 있는 스트레처블(stretchable) 전자기기로 이어졌고, 때문에 늘어날 수 있는 다이오드, 태양 전지, 트랜지스터와 같은 신축성 전자소자에 관한 다양한 연구들이 활발히 진행되고 있다.^[1-2]

트랜지스터는 크게 실리콘(Si) 반도체와 같은 무기물 기반의 트랜지스터와 고분자(polymer) 반도체와 같은 유기물 기반의 트랜지스터로 나뉘어 진다. 기존의 실리콘 반도체의 경우 높은 전하 이동도(charge mobility)와 낮은 문턱 전압(threshold voltage) 등 우수한 전기적 특성을 갖는다. 하지만 제조 공정에 있어 고온 공정 및 포토리소그래피(photolithography)와 같은 복잡한 공정을 필요로 하며 기계적으로 잘 휘지 않고 부서지기 쉬운 단점이 있다. 반면 고분자 반도체의 경우 기계적으로 유연하며 용매(solvent)를 통한 용액화가 가능하며, 인쇄공정이 가능하다는 장점이 있다. 인쇄공정은 기존의 복잡한 공정을 간소화하여 제조 공정이 간단할 뿐만 아니라 비용 또한 절감할 수 있는 공정으로 대면적 제조가 가능하여 제조산업에 있어 큰 경제적 가치를 지니고 있다. 또한 고분자 반도체는 저온공정이 가능하기 때문에 사용 기판으로부터 자유로워 차세대 신축성 트랜지스터 제조 및 상용화에 있어 높은 잠재력을 가지고 있다.^[3]

트랜지스터는 기판(substrate)과 전극(electrode), 반도체 층(semiconductor layer), 절연체 층(insulator layer)으로 구성 되어 있으며, 신축성 트랜지스터 구현을 위해선 각 요소들이 탄력적으로 늘어나거나 구부러지더라도 구성 요소로서의 특성을 유지해야 한다.

이와 관련하여 PDMS(Polydimethylsiloxane)나 PU(Polyurethane)과 같은 신축성 재료를 기판으로 하는 연구가 이루어지고 있으며, 전극은 PEDOT:PSS 와 같은 전도성 고분자나 실버 나노 와이어, 금속성 CNT 등 높은 전도성을 가지면서도 기계적으로 안정한 물질들에 관한 연구가 진행되고 있다.^[4] 절연체로는 이온 젤(ion gel)과 탄성중합체(elastomer)에 관한 연구가 이루어지고 있다.^[5] 특히 이온 젤의 경우 저전압에서도 높은 전하 이동도를 나타내는 것으로 보고되어 유기 반도체가 갖는 낮은 전기적 특성 문제를 보완할 수 있을 것으로 보여진다.^[6] 끝으로 유기 반도체의 경우 CNT 나 고분자 반도체를 탄성중합체와 혼합하는 유기 복합 반도체에 관한 연구가 진행되고 있다.^[7] 유기 복합 반도체는 박막 형성 시 서로 다른 두 개의 상이 각각 응집 및 성장 하여, 고분자 반도체가 탄성중합체에 둘러 쌓여 나노 스케일로 뭉치게 되는 나노컨파인먼트(nanoconfinement) 효과가 나타난다. 이러한 뭉침 현상은 고분자 반도체가 갖는 고유의 전기적 특성 뿐만 아니라 기판을 늘이거나 구부리더라도 기계적으로 안정하며 전도성을 유지할 수 있도록 한다.^[8]

본 논문에서는 신축성 트랜지스터 제조를 위한 유기 복합 반도체의 특성에 대한 연구를 다루었다. 고분자 반도체와 탄성중합체의 함량에 따른 유기 복합 반도체의 전기적 특성 및 형태학적 특성을 분석하고, 이를 통해 유기 복합 반도체의 전기적 특성을 향상 시킬 수 있는 제조 방법에 대해 탐구하였다.

II. 배경 이론

1. 신축성 전자 장치

최근 삼성전자와 LG 전자와 같은 국내 전자 기업은 플렉시블(flexible) 디스플레이를 적용한 스마트폰과 스마트워치를 꾸준히 출시하고 있으며, 스마트폰 업계를 대표하는 Apple 역시 이와 비슷한 행보를 따르고 있다. 또한 중국의 전자 기업에서도 플렉시블 디스플레이를 적용한 제품들을 출시하기 시작하여 플렉시블 디스플레이 시장은 더욱 커질 것으로 전망된다. 플렉시블 디스플레이의 형태는 향후 벤더블(bendable)을 지나 폴더블(foldable), 롤러블(rollable)로 변화될 것으로 예상되었다. 그러나 최근 디스플레이 업계는 이를 뛰어넘는 스트레처블(stretchable) 디스플레이 개발에 나서고 있어 소비자의 관심이 증가되고 있다. 스트레처블 디스플레이와 같은 신축성 전자 장치는 늘어나는 기판을 근간으로 하는 전자 장치로, 신축성 있는 기판상에 기존의 전자소자를 제작하여 기판이 줄어들거나 늘어남에도 작동이 가능한 장치이다. 이러한 기술은 스트레처블 디스플레이 뿐만 아니라 전자피부, 사물인터넷(IoT), 스트레처블 태양전지 등 다양한 분야에서 활용 가능하여 막대한 경제적 이익을 창출할 수 있을 것으로 예상된다. 신축성 전자 장치는 신축성을 갖는 다이오드, 트랜지스터, 태양전지와 같은 스트레처블 소자 기술과 더불어 탄력적으로 늘어나는 기판과 전극 기술들이 복합적으로 개발되어야 하기 때문에 다양한 영역에서 지속적인 연구가 필요하다.

2. 전계 효과 트랜지스터

트랜지스터는 전자 장치를 이루는 가장 기본적인 전자소자로 소스-드레인, 게이트 세 가지 전극을 통해 전류의 흐름을 제어하는 스위칭과 증폭 역할을 한다. 트랜지스터는 크게 접합형 트랜지스터(bipolar junction transistors, BJTs)와 전계 효과 트랜지스터(field-effect transistors, FETs)로 구분된다. 전계 효과 트랜지스터는 트랜지스터에 인가되는 전압에 의해 전계가 형성되고, 전계의 세기에 의해 전류가 제어된다.^[9]

대표적인 전계 효과 트랜지스터는 제어단자가 산화물에 의해 절연되는 금속-산화물-반도체(metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET)가 있다. 금속-산화물-반도체의 기본적인 동작 원리는 다음과 같다. 소스 전극과 게이트 전극 사이의 전압을 인가하면 전압의 전계에 의하여 절연체 층에서 분극이 발생하고, 분극에 의해 반도체 층과 절연체 층 사이에서 채널이 형성된다. 이때 드레인 전극에 소스 전극 보다 높은 전압을 걸어주면 형성된 채널을 통해 전자가 이동하여 전류가 흐른다.

유기 전계 효과 트랜지스터(organic field effect transistor, OFETs)는 트랜지스터의 채널에 유기 반도체를 사용한 전계 효과 트랜지스터이다. 유기 전계 효과 트랜지스터는 금속-산화물-반도체 보다 낮은 전기적 특성을 나타내지만, 용액 공정을 통한 제조 원가 절감, 저온 공정과 같은 장점과 더불어 유기 반도체가 가지는 가공성, 유연성 등을 바탕으로 유연한 전자기기를 구현할 수 있다는 가능성 가지고 있다.

가. 전계 효과 트랜지스터의 구조

유기 전계 효과 트랜지스터는 크게 반도체 층(semiconductor layer), 절연체 층(dielectric layer), 그리고 소스(source), 드레인(drain), 게이트(gate) 세 가지 전극(electrode)으로 구성되어 있다. 전계 효과 트랜지스터는 각 구성 요소들의 배치에 따라 크게 4 가지 구조로 구분된다, 소스-드레인 및 게이트 전극 사이에 반도체 층의 유무에 따라서 스테거드(staggered) 구조, 코우플레이너(coplanar) 구조로 나뉘며, 하부 게이트 구조를 가지고 있으면 각 구조 앞에 인버티드(inverted)를 붙여 명명한다. 각 구조는 **fig 1.** 에 나타나 있다.

각 구조는 사용되는 물질에 따라 다르게 이용되며, 이는 소자의 성능과 직접적인 관련이 있다. 본 연구에서는 스테거드 구조의 소자를 제작하였다. 스테거드 구조는 넓은 전하 주입 공간을 특징으로 하며, 이는 코우플레이너 구조 보다 상대적으로 낮은 접촉 저항을 가진다.

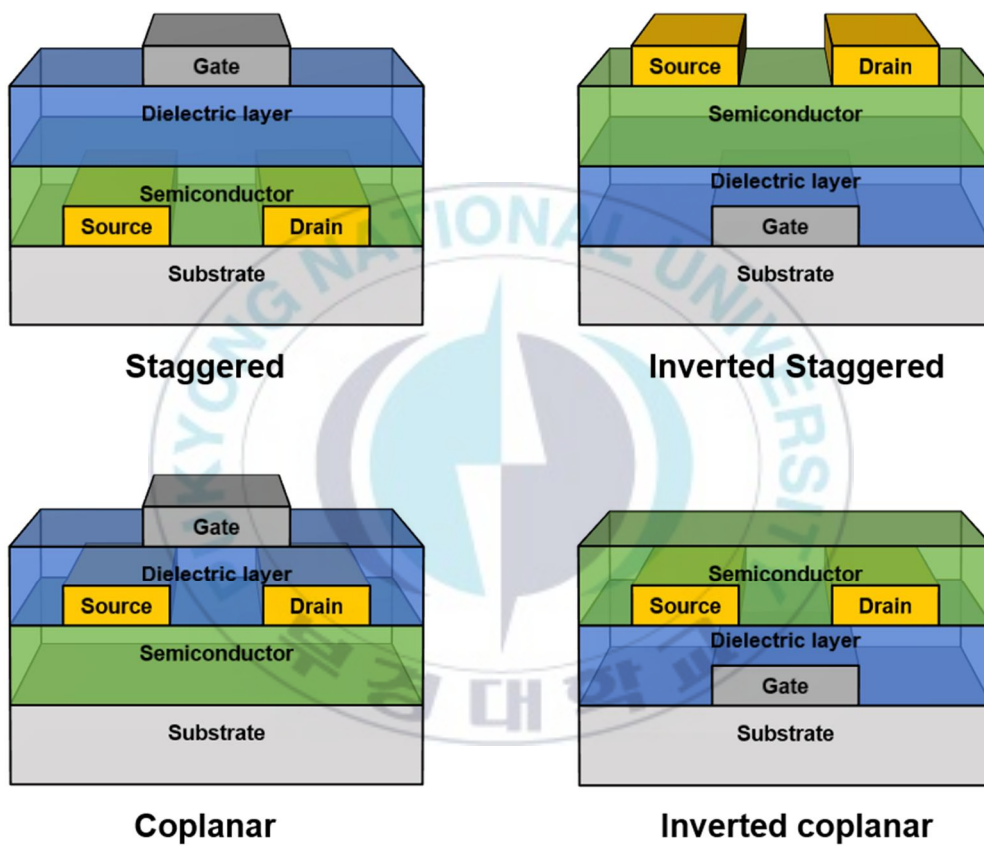


Figure 1. Structures of OFET

나. 유기 전계 효과 트랜지스터의 구동 원리

유기 전계 효과 트랜지스터의 동작은 소스-드레인, 게이트 전극에 인가되는 전압에 의해 이루어진다. P 형 반도체에서 게이트 전극에 전압을 인가하지 않은 경우 전하들은 유기 반도체 내에서 고루 퍼져 있는 상태이다. 이때 소스-드레인 전극에 전압을 인가하여 전류를 주입하면 낮은 전압에 비례하는 전류가 흐르게 된다. 여기서 게이트에 양의 전압을 인가하면 인가된 전압의 전계에 의하여 정공들이 위로 밀려 올라가게 되고 절연체 층에 가까운 영역에서 전하가 없는 공핍층(depletion layer)이 형성된다. 공핍층이 형성된 상태에서 소스-드레인 전극에 전압을 인가하면 전하의 양이 감소로 인해 게이트 전압을 인가하지 않았을 때 보다 더 낮은 전류가 흐르게 된다. 반대로 게이트에 음의 전압을 인가하면 인가된 전압의 전계에 의하여 반도체 층과 절연체 층 사이에 양의 전하가 유도되고, 그 결과 절연체 층과 가까운 부분에서 전하의 양이 많은 축적층(accumulation layer)이 형성된다. 이때 소스-드레인 전압을 인가하면 축적된 전하에 의해 더 많은 전류가 흐를 수 있게 된다. 이를 통해 소스-드레인 전극에 전압을 인가한 상태에서 게이트에 양의 전압 또는 음의 전압을 인가함으로써 소스-드레인에 흐르는 전류의 양을 제어할 수 있다.

다. 전계 효과 트랜지스터의 전기적 특성

전계 효과 트랜지스터의 전기적 특성은 **fig 2.**에 나타난 바와 같이 게이트 전압을 일정하게 한 뒤 소스-드레인 전압을 조절하는 출력특성(output characteristic)과 소스-드레인 전압을 일정하게 한 뒤 게이트 전압을 조절하는 전달특성(transfer characteristic)으로 평가 된다.

출력특성 그래프에서는 전류가 선형적으로 증가하는 선형 영역(linear region)과 전류가 증가하지 않고 수렴하는 포화 영역(saturation region)으로 나뉘며, 드레인전류(I_d)는 각 구간에서 따라 다음 식을 따른다.

$$I_{d,lin} = \frac{w\mu C_i}{2L} (V_g - V_t - \frac{V_d}{2}) V_d$$

$$I_{d,sat} = \frac{w\mu C_i}{2L} (V_g - V_t)^2$$

여기서 I_d 는 드레인 전류, W 는 채널 넓이, μ 는 전하 이동도, C_i 는 절연체의 정전용량, V_g 는 게이트 전압, V_t 는 문턱 전압 그리고 V_d 는 드레인 전압에 해당한다.

각 식을 통하여 소자의 전기적 특성 지표인 전하 이동도(charge mobility), 문턱 전압(threshold voltage), 점멸비(on/off ratio) 등을 구할 수 있다.

전하 이동도는 소자가 얼마나 빠르게 신호를 응답할 수 있는지를 나타내는 값으로, 전달 곡선의 기울기 값이 클수록 높은 전하 이동도를 갖는다.

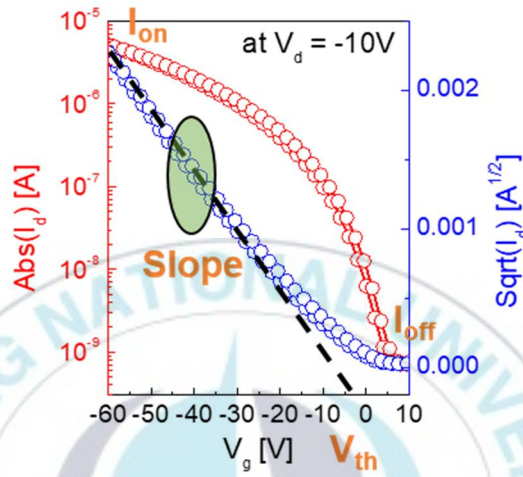
$$\mu = \frac{2L}{WC} (\text{slope})^2$$

문턱전압은 전하 이동을 유도하기 위해 필요한 게이트의 임계전압이다. 전달특성 그래프에서 선화 영역 구간의 기울기와 V_g 축이 만나는 교점으로 이 값이 0 V 에 근접할수록 소자 구동에 필요한 전력 소모가 적다,

점멸비는 I_{on} 과 I_{off} 의 비를 나타내는 값으로 높은 비를 가질수록 뚜렷한 스위칭 효과를 기대할 수 있다.



(a)



(b)

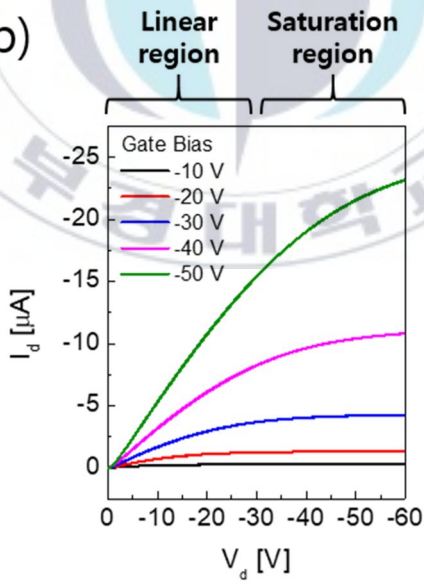


Figure 2. (a) Transfer curve and (b) Output curve of OFETs respectively

3. 유기 반도체

가. 유기 고분자 반도체

유기 반도체는 반복된 파이 결합을 가지는 탄소 기반의 물질이다. 기존의 유기물의 경우 절연체로 알려져 있었으나 반복된 파이 결합을 갖는 공액 구조의 유기이 전도성을 띄는 것으로 보고되면서 반도체 또는 도체로써 연구되었다. 유기 반도체는 기계적 유연성과 분자 구조 제어를 통한 광전자적 특성 제어의 용이성, 낮은 공정비용 등의 다양한 장점이 있으나, 낮은 전하 이동도와 구동 불안정성 등으로 인해 상용화에 제약이 있다.^[10] 하지만 고성능 유기반도체의 개발 및 소자 특성 개선과 같은 지속적인 연구로 최근에는 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 전하 이동도를 갖는 유기 반도체 기반 트랜지스터가 보고되어 차세대 반도체로써 재조명 받고 있다. 유기 반도체는 분자량에 따라 단분자 반도체와 고분자 반도체로 나뉜다. **Pentacene** 은 대표적인 단분자 반도체로서 열 증착 방식 등으로 박막을 형성하며 상대적으로 우수한 전기적 특성을 갖는다. 반면 **poly(3-hexylthiophene)(P3HT)**와 같은 고분자 반도체는 쉽게 용액화가 가능하다는 장점이 있으며 이를 통해 다양한 인쇄공정이 가능하다. 고분자 반도체는 전하 운송자에 따라 **P**형 고분자 반도체와 **N**형 고분자 반도체 나뉜다.^[11]

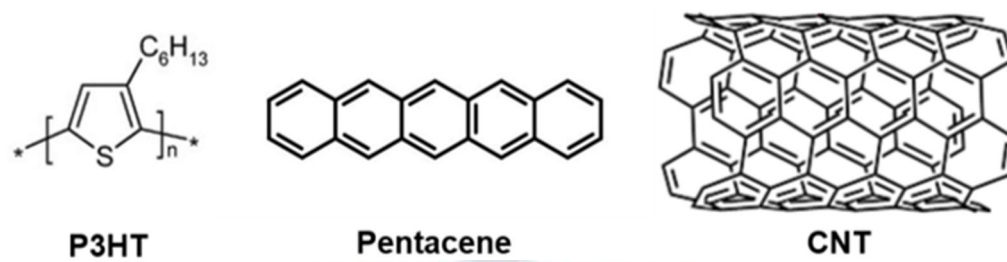


Figure 3. Kinds of organic semiconductors

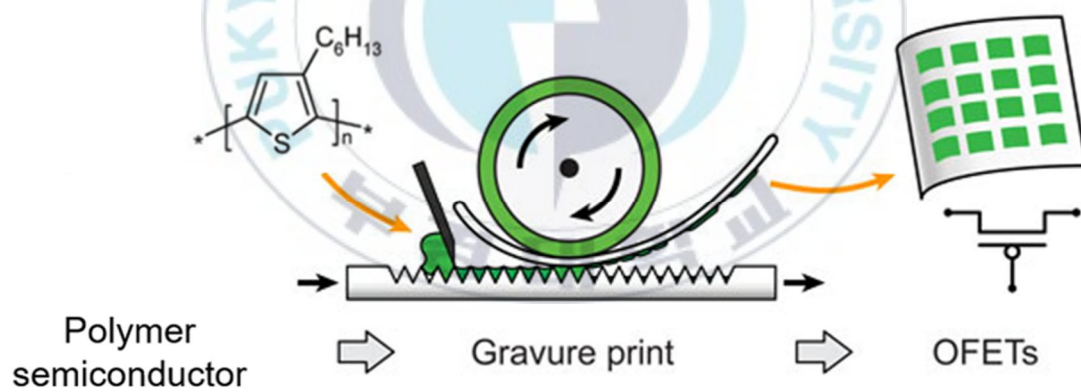


Figure 4. Organic field-effect transistors with gravure-printed semiconductor

나. P 형 고분자 반도체

P 형 고분자 반도체를 사용한 OFETs 소자 제작에 관한 연구는 과거부터 오늘 날까지 계속 진행되어왔다. 이와 같은 다양한 P 형 고분자 반도체가 **fig 5**.에 나타나 있다. P 형 반도체 중 대표적인 물질인 P3HT 는 긴 알킬 체인을 가지고 있어 높은 용해도를 통한 쉬운 용액 공정이 가능하고 쉽게 소자를 제작할 수 있다.

P3HT 의 정공 이동도는 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 까지 상대적으로 광범위한 성능을 보인다. 이는 P3HT 로 소자를 제작하였을 시 여러 인자들에 영향을 받게 되기 때문이며, 이로 인해 P3HT 는 분자량, 규칙성, 용매, 두께 등과 같은 다양한 인자를 변화시킴으로써 다양한 실험이 진행되어 왔다. 이러한 연구들은 전하의 이동 원리에 대한 이해에 도움을 주었으며, 이를 통해 높은 이동도의 고분자 반도체가 점차 발전을 이루었다. 이와 같은 발전은 유기 고분자 반도체의 전하 이동도 성능을 $1\sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 까지 증가시키면서, 공기 안정성도 향상시킬 수 있었다. [12]

낮은 전하 이동도와 공기 안정성과 같은 P3HT 의 문제점을 해결하기 위해 PQT-, PBTTT- 기반의 OFETs 을 제작하는 등 많은 연구들이 진행되었다. 이 두 물질은 반복 단위인 모노머에 약간의 꼬임을 줌으로써 자가 결함을 유도하였다. 이러한 모노머의 분자 구조 변화는 전하 이동도와 공기 안정성을 증가시켰다. [13]

이후 더욱 다양한 P 형 고분자 반도체에 대한 연구가 진행되었으며, 최근에는 D-A(Donor-acceptor)구조를 통해 우수한 이동도를 가지는 고분자 반도체가 개발되었다. 도너와 억셉터 역할을 하는 모노머가 결합된 반복 단위는 상대적으로 약한 극성을 띠게 된다. 이 D-A 구조는 파이-파이 스택킹의 거리를 감소시켜 전하 주입 및 전이의 효율을 증가시킨다. [14]

D-A 구조의 고분자 반도체를 통한 제작된 소자는 높은 이동도를 가지고 빠른 구동이 가능하다. 이러한 높은 성능을 가지는 OFETs, ICs, sensor 등은 많은 관심을 받고 있으며, 제조된 다양한 유기물 기반의 소자들이 앞으로 많은 분야에 큰 영향 미칠 것으로 예상된다.



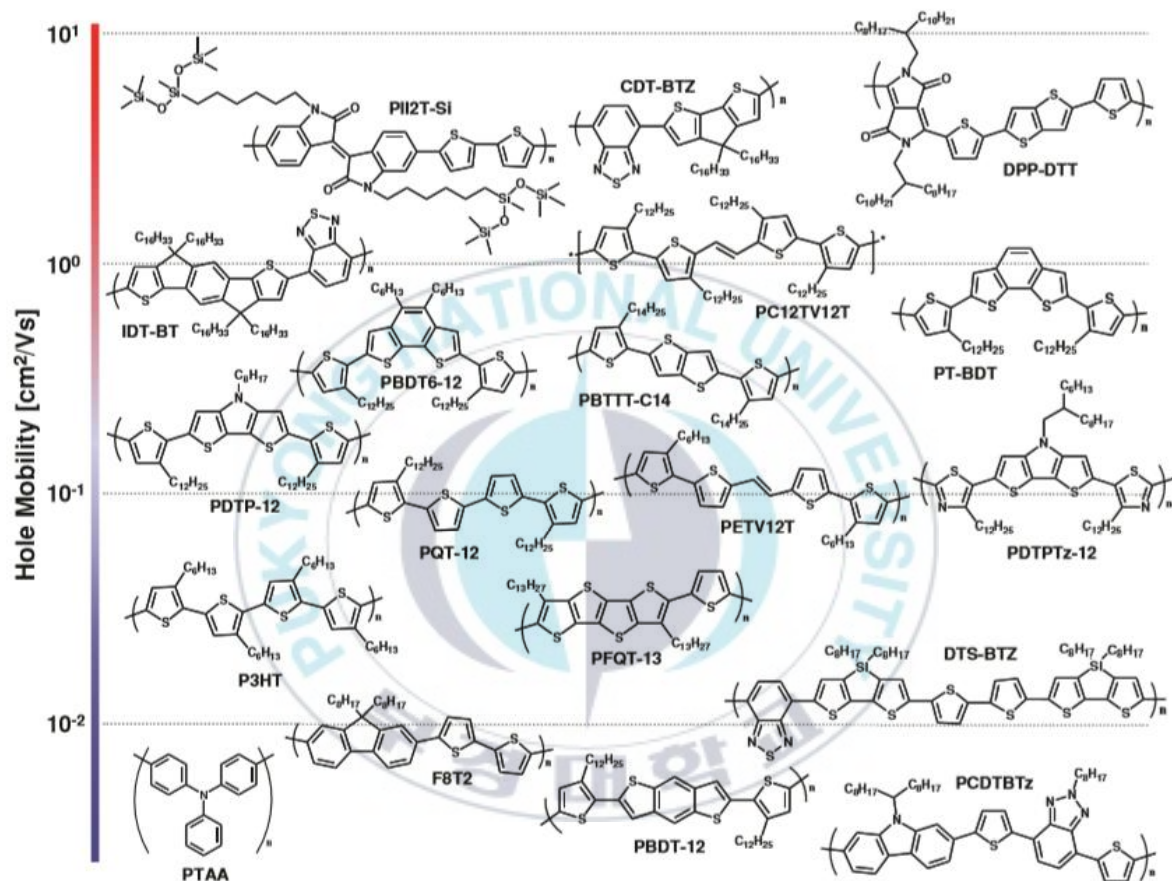


Figure 5. Chemical structures and corresponding charge carrier mobility of representative p-type polymer semiconductors

다. N 형 고분자 반도체

P 형 유기 반도체와 달리 N 형 유기 반도체는 상대적으로 발전이 늦게 이루어졌다. 이러한 느린 발전을 해결하기 위해서 최근에 N 형 유기 반도체의 성능을 결정하는 각 인자들의 이해를 위한 실험들이 진행되었다. N 형 반도체의 성능에 영향을 미치는 고유 인자는 전자 결핍을 나타내는 분자 구조 그리고 인접한 분자간 강한 파이 스택킹이 이루어져야만 하기 때문에, 먼저 이를 기반으로 전자를 효율적으로 이동시킬 수 있는 다양한 실험들이 진행되었다.^[15] 하지만 이러한 실험에도 전자-결핍 구조의 재료들은 상대적으로 낮은 환원 전위와 LUMOs level 로 인해서 각각 낮은 공기 안정성 및 높은 전하 주입 장벽으로 인해 낮은 성능을 나타냈다.^[16]

이런 많은 문제를 해결하기 위해 높은 이동도와 공기 안정성을 가지는 화학적 구조를 가지는 물질을 디자인 및 합성하였으며, 그러한 N 형 반도체의 발전 과정이 밑의 **fig 6.**에 나와있다.^[17]

개발된 N 형 반도체는 다시 공정 과정, 소자의 구조를 최적화 시킴으로써 훨씬 더 높은 성능을 나타낼 수 있으며, 그 예로 N 형 고분자 반도체가 사용된 (TG/BC)구조의 OFETs 는 다른 구조와는 상대적으로 절연체와 게이트 전극으로 인한 캡슐화 그리고 BC 구조의 넓은 전하 주입 공간으로 인한 낮은 접촉 저항을 가진다. 이는 결과적으로 다른 구조보다 훨씬 더 높은 성능을 가지는 N 형 OFETs 제조 할 수 있음을 나타낸다.^[18]

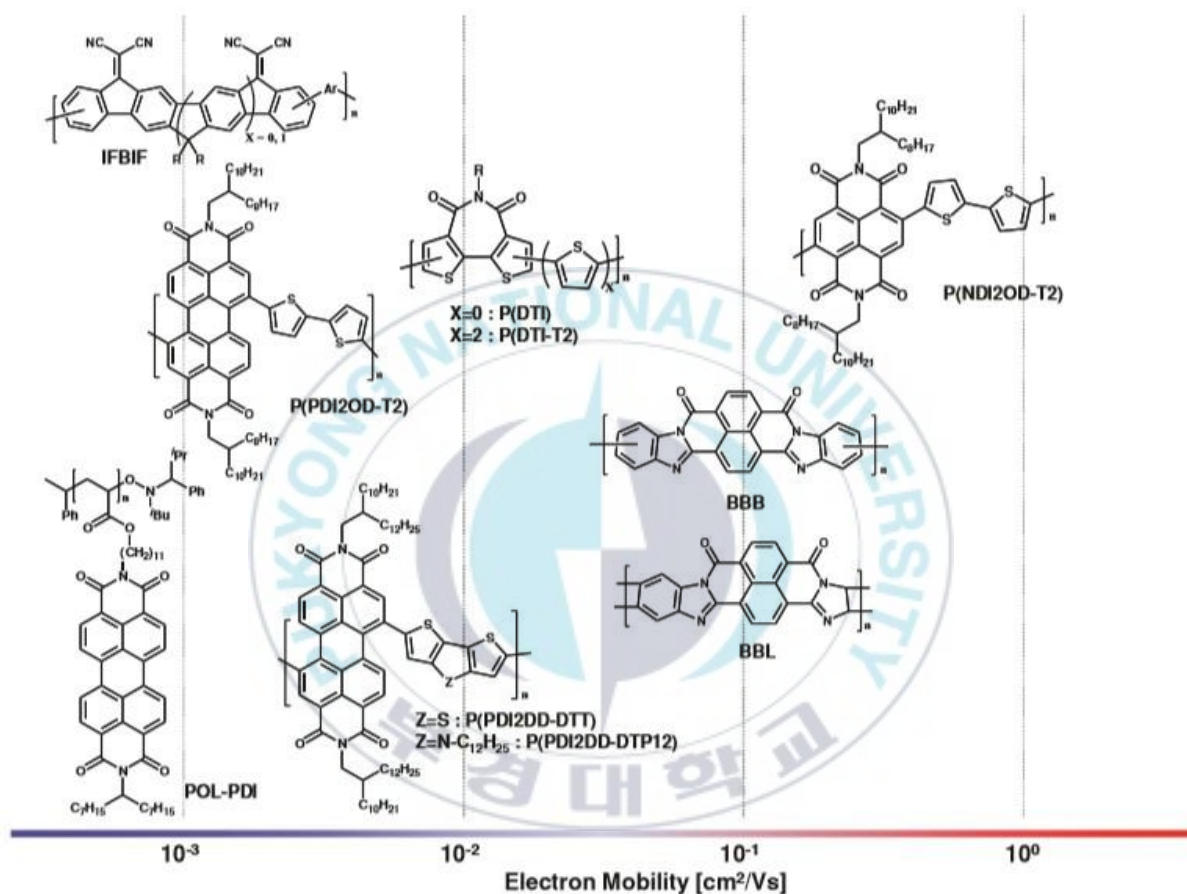


Figure 6. Chemical structures and corresponding charge carrier mobility of representative n-type polymer semiconductors

라. 유기 복합 반도체

유기 복합 반도체는 유기 반도체와 탄성중합체를 일정 비율로 혼합한 반도체로써, 박막 형성시 발생하는 나노컨파이먼트 효과로 인해 유기 반도체가 가지는 전기적 특성과 탄성중합체가 가지는 기계적 특성을 동시에 갖는 것을 특징으로 한다. [8] 나노컨파이먼트 효과란 박막 형성 시 스피노달 상분리(spinodal decomposition)와 성장(coarsening)에 의해 결정과 비결정 구조로 이루어진 유기 반도체를 비결정 구조의 탄성중합체가 둘러 쌓아 뭉치게 하는 현상이다. 스피노달 상분리는 동질의 한 상태의 물질이 조건이 바뀔에 따라 두 개의 상으로 나누어지는 과정 중의 하나로, 물질의 여러 지점에서 두개의 상이 일정한 주기를 가지고 자발적으로 형성되고 시간이 지남에 따라 두 개의 상이 고유한 특성으로 접근하는 방식이다. 이후 각 상이 분자들의 확산에 의하여 시간에 따라 확장되는 현상을 성장 과정이라 한다. 결과적으로 이러한 현상들은 반도체 층이 외부 힘에 의해 변형 되더라도 기계적으로 안정하며, 전기적 특성을 그대로 유지할 수 있도록 한다.

그러나 이러한 장점에도 불구하고 유기 복합 반도체는 탄성중합체의 함량이 증가함에 따라 필연적으로 전하 이동 특성이 저하되는 문제점이 존재한다. 때문에 이러한 문제점을 해결하기 위해 다양한 접근법이 필요로 하다.

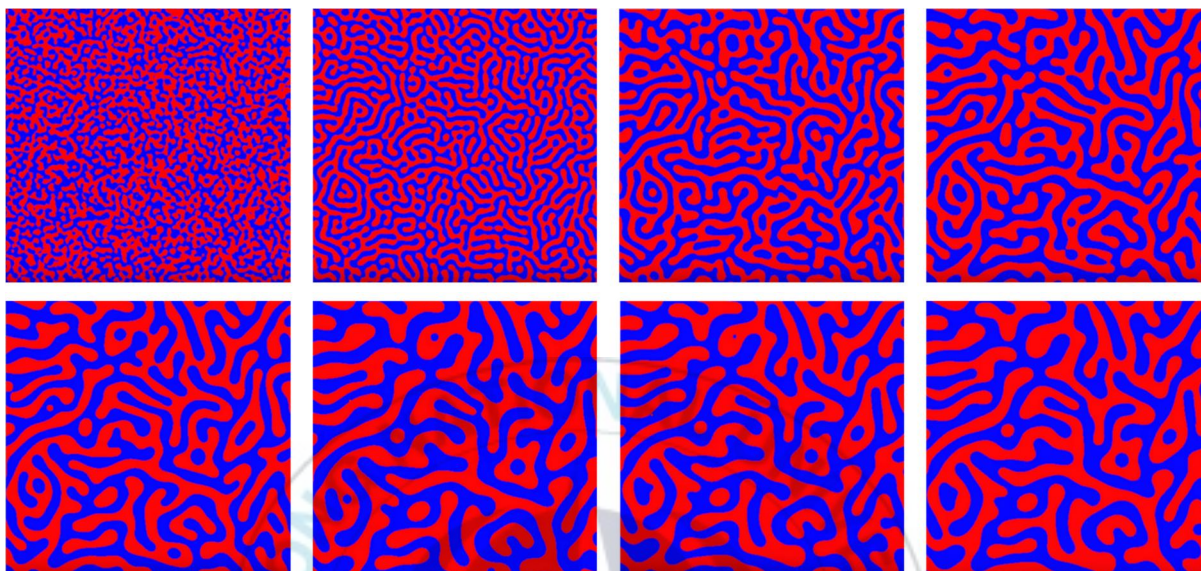


Figure 7. Phase field modeling of spinodal decomposition

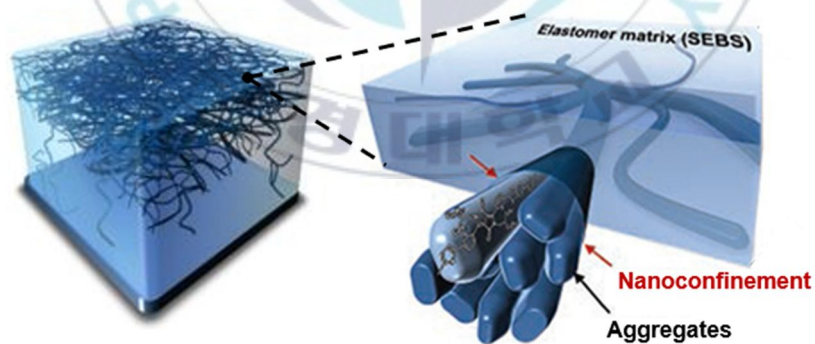


Figure 8. Structure of nanoconfinement. effect of organic composite semiconductors

4. 고성능 유기 반도체 소자 제작

고성능의 유기 반도체 소자를 구현하기 위해선 우선적으로 높은 전하 이동 특성을 가지는 물질의 개발과 전략적인 설계를 통한 소자 제작이 요구된다. 앞서 보고된 P 형 고분자 반도체와 N 형 고분자 반도체와 같이 유기 반도체의 지속적인 개발을 통해 1~10 cm^2/Vs 의 높은 전하 이동도를 갖는 다양한 유기 반도체 물질이 보고 되고있다. 한편 전략적인 설계를 통해 전기적 특성을 향상시키는 방법으로는 소스-드레인 사이의 채널 길이를 단축시킴으로써 채널 저항을 낮추는 방법과 전하 주입 층(charge injection layer, CIL)을 통해 접촉 저항을 낮추어 전하를 원활히 주입하는 방법, 높은 유전율(high capacitance)을 갖는 절연체의 사용과 같은 방법들이 있다.^[19] 이밖에도 슬롯다이 코팅(slot-die coating), 딥코팅(dip coating), 오프-센터 스핀코팅(off-center spin coating) 및 바 코팅(bar coating) 등 과 같이 배향성을 부여할 수 있는 공정을 통하여 분자의 배열을 효과적으로 유도하여 전기적 특성을 향상 시킬 수 있다.^[20-21] 이러한 박막 코팅 공정은 기존의 무작위한 방향을 갖는 공정보다 유기 박막의 모폴로지(morphology)를 더 용이하게 제어할 수 있어, 결과적으로 전하의 분자간(inter-molecular) 이동에서 발생하는 호핑(hopping)으로 인한 손실을 줄여 전하 이동 특성을 향상 시킬 수 있다.

본 실험에는 스핀코팅 공정과 배향성을 부여할 수 있는 오프-센터 스핀코팅 및 바코팅 공정을 통해 유기 복합 반도체 층을 형성하고 각 코팅 공정에 따른 전기적 특성 변화를 관찰하였다.

가. 오프-센터 스핀코팅

오프-센터 스핀코팅은 기존의 스핀코팅과 달리, 스핀코터의 중심으로부터 떨어진 위치에 기판이 놓여진다. 회전 속도와 용액의 농도를 주요 매개 변수로 하며, 높은 회전 속도는 스핀코팅 시 반도체 결정이 방사상(radial) 방향을 따라 점차적으로 성장하도록 한다. 동시에, 안정적인 원심력은 반도체 층의 단방향 형성을 유도하고, 빠른 회전 속도는 높은 증발률을 야기하여 물리적 균일성이 우수한 준안정(metastable) 유기 결정을 형성한다.^[20] fig 9.는 스핀코팅 공정과 오프-센터 스핀코팅 공정의 개략도이다.



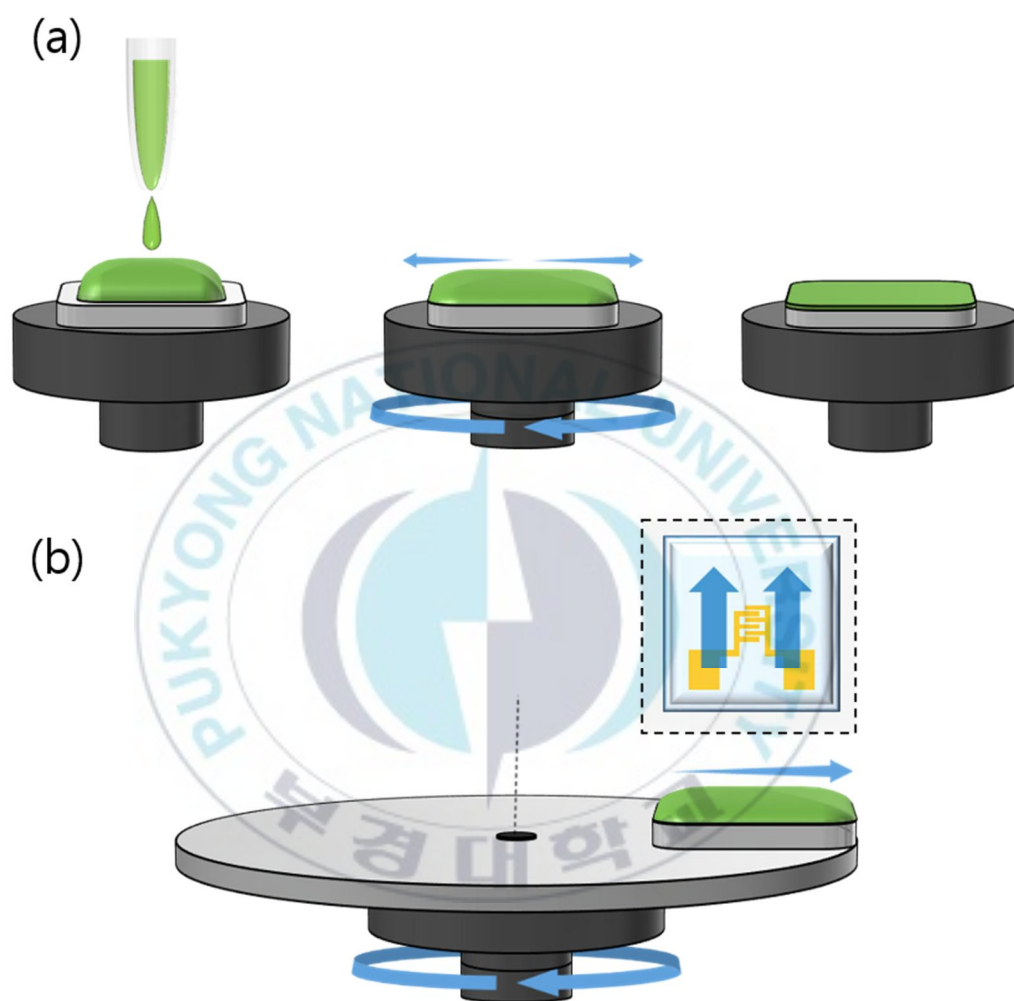


Figure 9. Schematic of (a) spin coating and (b) off-center spin coating.

나. 바코팅

바코팅은 기판과 코팅바(coating bar) 사이에 용액을 충분히 도포한 후 바를 이동시켜 용액을 퍼지게 하고 기판을 점진적으로 건조시킴으로써 완성된다. 이러한 공정 방식은 코팅 시 발생하는 재료의 낭비를 최소화하며, 대면적 연속 제조에도 적합하다. 최적의 유기 박막을 얻기 위해선 바의 이동 속도, 용액의 농도, 플레이트의 온도 및 바의 와이어 지름이 제어되어야 하며, 일반적으로 바의 이동속도가 낮고, 짧은 와이어 지름을 갖는 바를 사용하여 기판과 바의 거리가 가까울 때 우수한 전기적 특성이 나타난다.^[21] **fig 10.**는 바코팅 공정의 개략도이다.



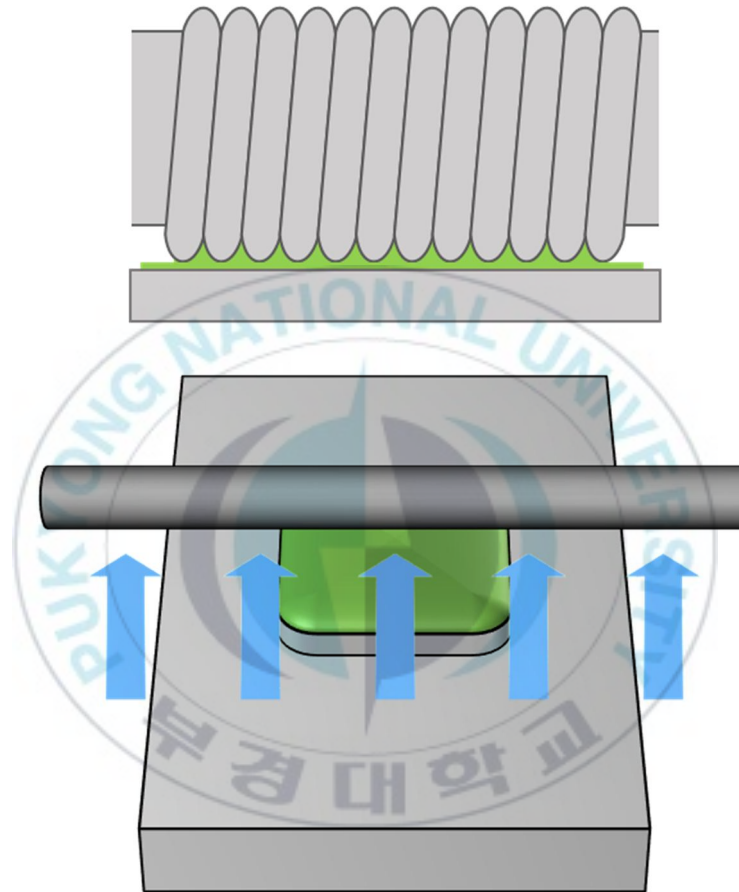


Figure 10. Schematic of bar coating.

III. 실험 및 분석

1. 실험 재료

가. 기판 제작

스태거드(Staggered) 구조의 유기 트랜지스터 소자를 제작하기 위해 포토-리소그래피(photo-lithography) 공정으로 골드 전극을 형성하였다. 포토-리소그래피 공정에 사용되는 감광수지는 **fig 11.** 과 같이 UV 빛을 조사한 후 현상(develope) 과정에서 어느 영역이 제거되는지에 따라 Negative type과 Positive type으로 나뉘며, 본 공정에는 Negative type의 AZ5214를 감광 수지(photoresist)로 사용하여 다음과 같은 공정을 진행하였다. 먼저 불순물이 제거된 유리 기판에 감광 수지를 4000 rpm으로 40 초 동안 스핀코팅(spin-coating)하여 1.4 μm 두께의 감광 수지 막을 형성하고 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공 건조기(vacuum oven)에서 10 분 동안 소프트 베이킹(soft baking)처리를 하였다. 다음 UV 노광기 (UV exposure system)에 2 μm , 5 μm , 10 μm , 20 μm 네 가지 채널 길이를 갖는 소스-드레인 접촉 마스크(contact mask)를 사용하여 UV 노광을 진행하고, 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 핫플레이트에서 90 초 동안 포스트 베이킹(post baking) 처리 후 전면 노광(flood exposure)을 진행하였다. 이후 현상액 AZ 300 MIF로 25 초 동안 현상하고 Di-H₂O로 세척 후 질소 블로잉(blowing)으로 건조시킨 후, 열 진공 증착기(Thermal evaporator)로 감광 수지가 코팅된 기판에 니켈 (Ni)과 금(Au)을 각각 4nm와 15nm로 증착하여 전극을 형성하였다. 끝으로 스트리퍼(stripper)를 이용하여 남아있던 감광 수지를 모두 제거하여 기판 제작을 완성하였다.

제작된 기판은 1.5 cm $\times$ 1.5 cm 크기로 다이싱(dicing) 하였다. 불순물 제거를 위해 아세톤(Acetone)과 IPA(Isopropyl)가 담긴 비커에 넣고 각각 10 분씩 초음파 세척을 실시하였고 세척이 끝난 후 질소 블로잉으로 건조 시킨 후 사용하였다.

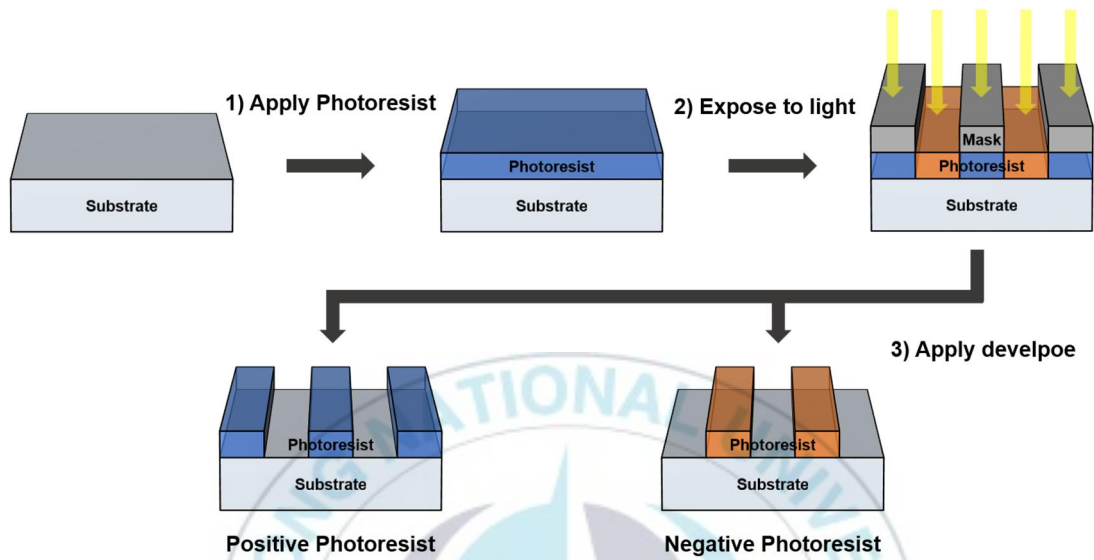


Figure 11. A schematic diagram of the photolithography process

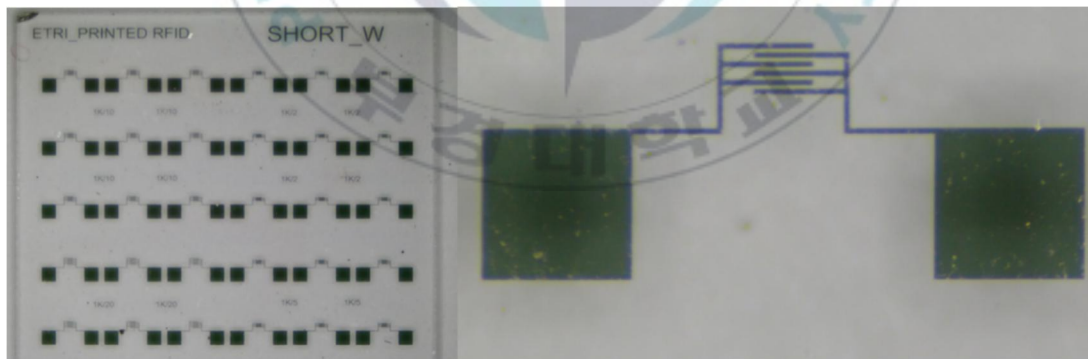
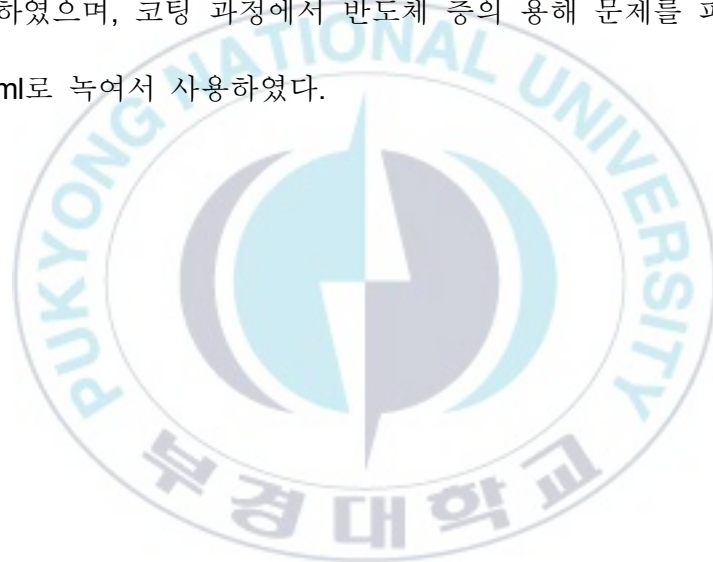


Figure 12. Electrical Circuit pattern of Source Drain electrode

나. 유기 반도체 / 절연체

유연하고 신축성을 갖는 유기 복합 반도체를 제조하기 위해 고 이동도 유기 반도체인 Poly[2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-alt-5,5-(2,5-di(thien-2-yl)thieno [3,2-b]thiophene)] (DPP-DTT)와 탄성중합체 Polystyrene-block-poly(ethylene-ranbutylene)-block-polystyrene (SEBS)를 사용하였다. **fig 13. (a)**는 DPP-DTT, **fig 13. (b)**는 SEBS의 분자 구조이며, 두 고분자 물질을 각각 Chlorobenzene (5 mg/ml)에 용해시킨 후, 두 용액을 10:0, 7:3, 5:5, 3:7 비율로 혼합 하였다.

절연체로는 **fig 13. (c)**에 나타난 Poly(methyl methacrylate) (PMMA) (MW = 120k. 유전 상수 = 3.5)를 사용하였으며, 코팅 과정에서 반도체 층의 용해 문제를 피하기 위해 n-Butyl acetate에 80 mg/ml로 녹여서 사용하였다.



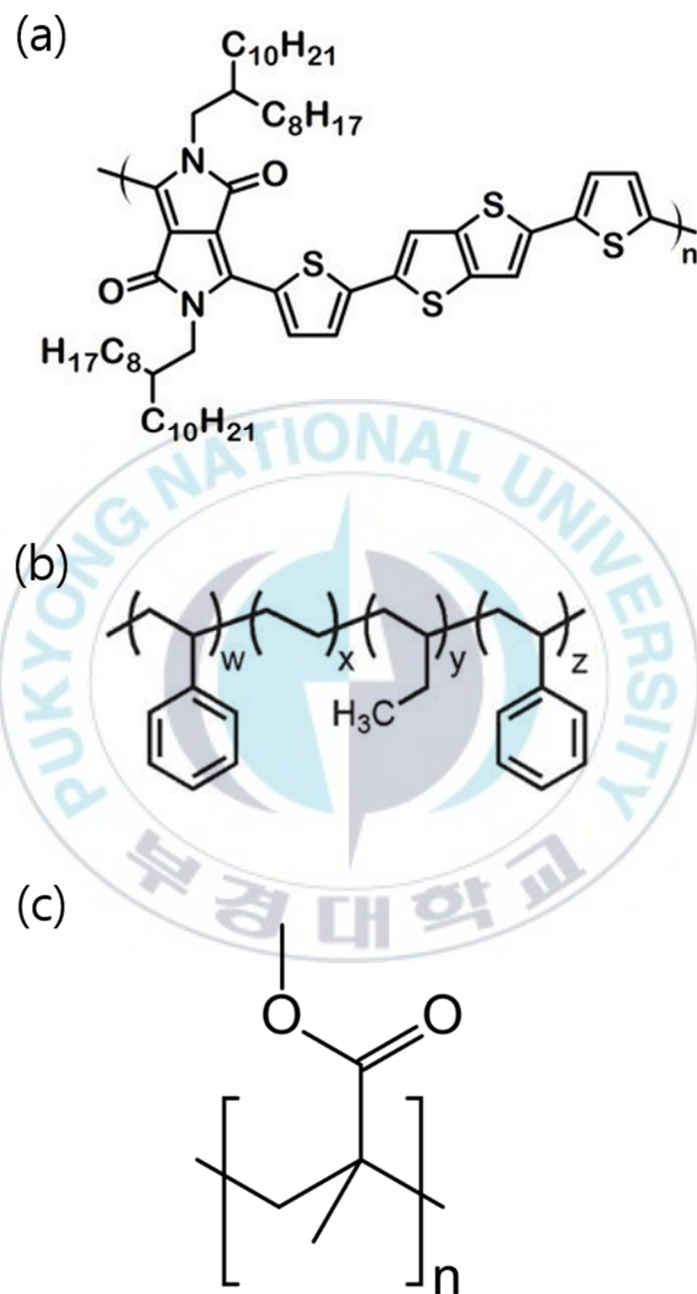


Figure 13. Molecular structure of (a) DPP-DTT, (b) SEBS and (c) PMMA.

2. 실험 방법

가. 반도체 층 및 게이트 절연체 층 형성

본 연구에서는 유기 복합 반도체 층을 형성하기 위해 스핀코팅과 오프-센터 스핀코팅, 바코팅 세가지 코팅 방법을 이용하였다.

스핀코팅과 오프-센터 스핀코팅은 질소 분위기의 글러브 박스 안에서 진행하였다. 스핀코팅은 2000 rpm에서 60 초로 진행되었으며, 오프-센터 스핀코팅은 4000 rpm에서 60 초로 진행되었다. 코팅 후 용매 제거 및 분자의 형태학적 개선을 위해 열처리를 해주었다. 열처리에 따른 변화를 관찰하고 최적의 열처리 조건을 확인하기 위해 각 소자를 50 °C의 진공 건조기 안에서 30 분 동안 베이킹, 150 °C, 200 °C의 핫플레이트 위에서 30 분 동안 어닐링 해주었다.

바코팅은 60 °C의 플레이트 위에서 진행하였으며, 바의 습도막(wet film) 두께는 6.86 μm , 이동속도는 10 mm/s 설정하였다. 코팅 후 앞서 실험과 동일한 조건으로 어닐링 해주었다.

절연체인 PMMA는 질소 분위기의 글러브 박스 안에서 반도체 층 위에 2000 rpm에서 60초로 스핀코팅 하였다. 이후 80 °C의 핫플레이트 위에서 30분 동안 어닐링하여 용매를 완전히 제거해주었다.

나. 게이트 전극 형성

게이트 전극은 소스-드레인 전극과 동일하게 열 진공 증착기와 금속 섀도우 마스크(metal shadow mask)를 통해 알루미늄(Al) 막(35 nm)을 형성함으로써 완성하였다. 이때 진공 챔버(chamber) 내부의 진공도는 1.0×10^6 hPa 이하로 만들어 주어 전극 증착시 불순물이 포함되지 않도록 하였다.



3. 특성 분석

가. 자외선-가시광선 분광광도계(Ultraviolet-Visible spectrophotometer)

자외선-가시광선 분광광도계는 시료가 자외선 영역(180~320 nm) 및 가시광선 영역(320~800nm)의 빛을 흡수하는 정도를 이용하여 시료를 정성 및 정량 분석하는 기기이다. 자외선 및 가시광선 영역에서의 분자의 광흡수는 분자의 전자구조와 관련된다. 분자의 에너지는 회전에너지, 진동에너지 및 전자에너지 등 세가지로 구분할 수 있다. 자외선 및 가시광선은 에너지로 환산할 경우 1eV에서 12.4eV로 위의 세가지 분자에너지 중 전자에너지에 해당하며 따라서 자외선 및 가시광선의 흡수는 분자내의 전자, 특히 원자간 전자의 전이를 일으키게 된다. 이러한 전자 전이는 분자내 전자 구조, 즉 분자의 화학결합 상태 및 기하학적 구조 등의 특징에 따라 흡수되는 빛 에너지의 크기(frequency) 및 세기(intensity)가 다르게 나타나므로 자외-가시광선 분광학은 분자의 전자 구조적 성질을 규명하고, 이러한 분자의 전자 구조적 성질을 이용하여 화합물의 정량, 정성분석에도 널리 이용되고 있다. 일반적으로 자외-가시광선 분광학에서는 빛의 파장(λ nm) 또는 진동수(ν , cm^{-1})에 따른 물질의 흡광도를 측정, 기록하게 되어 있다. 흡수하는 파장에 따라 원자 또는 분자의 전자구조 및 조성을 확인하며, 흡수하는 빛의 세기인 흡광도는 원자나 분자의 농도를 결정한다. **fig 14.**에 자외선-가시광선 분광광도계의 회로도 및 DPP-DTT와 DPP-DTT + SEBS 혼합비에 따른 흡광도를 관찰하기 위해 사용한 JASCO사의 V-670 모델을 나타냈다.

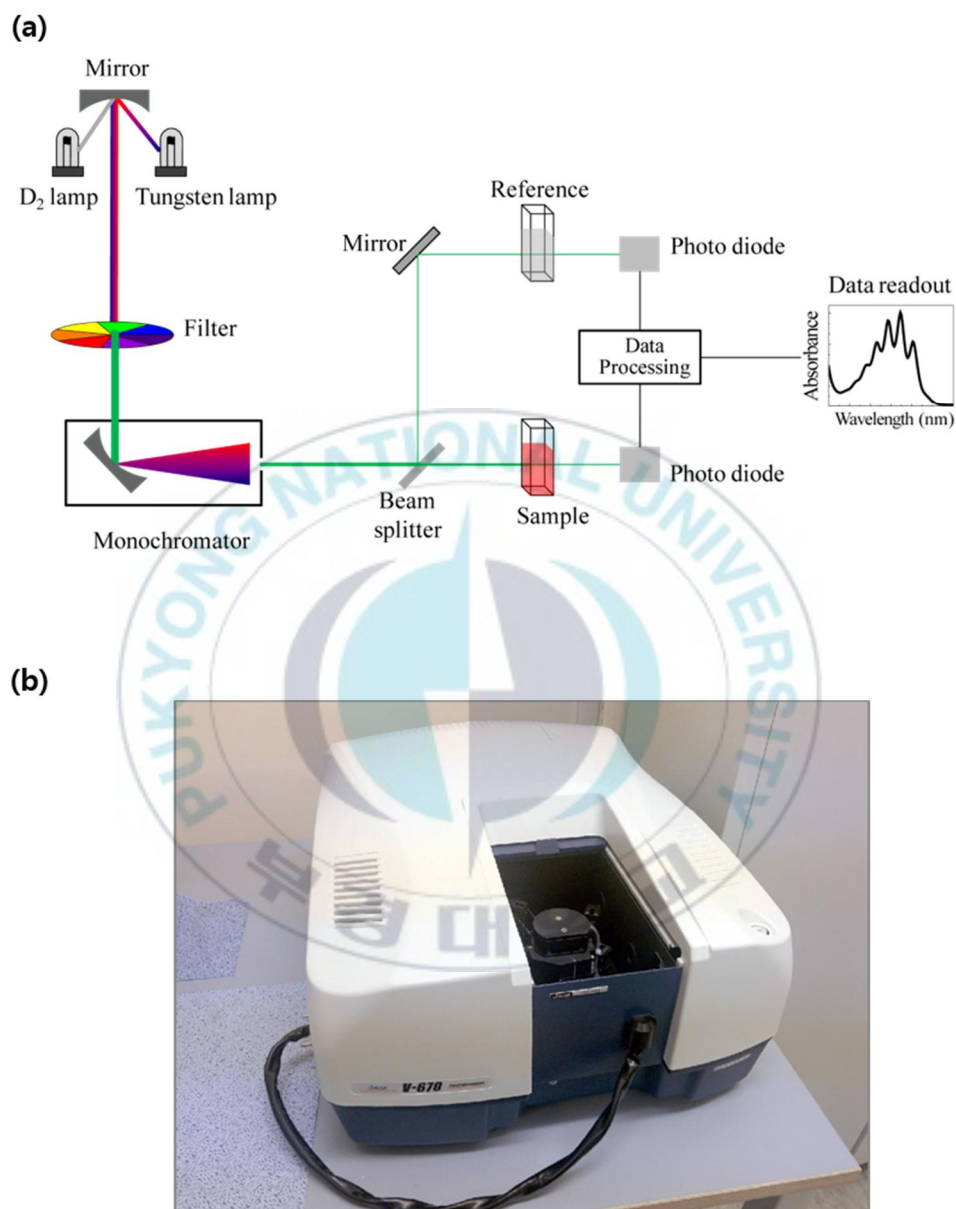


Figure 14. (a) Principle of ultraviolet visible spectrophotometer and (b) JASCO, V-670

나. 원자 간력 현미경(Atomic Force Microscope, AFM)

캔틸레버(cantilever) 끝에 설치된 탐침부(probe)와 시료 표면 사이에서 작용하는 원자 간력(Atomic Force)인 인력과 척력 그리고 터널링 효과 및 자력을 이용하여 표면의 형상을 원자 단위 크기까지 확대가능한 장비이다. 탐침부와 시료 표면 사이에서 나타나는 원자 간력에 의해 샘플의 높이 차가 나타나고 이 차이에 따라 캔틸레버의 진동 진폭이 변하게 된다. 이 변화는 캔틸레버의 상부에서 반사되는 레이저 빔의 아날로그 신호가 광검출기(photodetector)에서 검출되어 디지털 신호로 변환되고 이 신호에 의해 시료 표면의 삼차원의 상을 표현하는 장치를 원자 간력 현미경(AFM)이라고 한다.^[6] **fig 15. (a)**에 AFM의 간단한 모식도를 나타내었고, **fig 15. (b)**는 유기 복합 반도체 박막의 모폴로지를 분석하기 위해 실제 사용한 AFM 장비로 BRUKER사의 Icon-PT-PLUS 모델을 사용하였다.



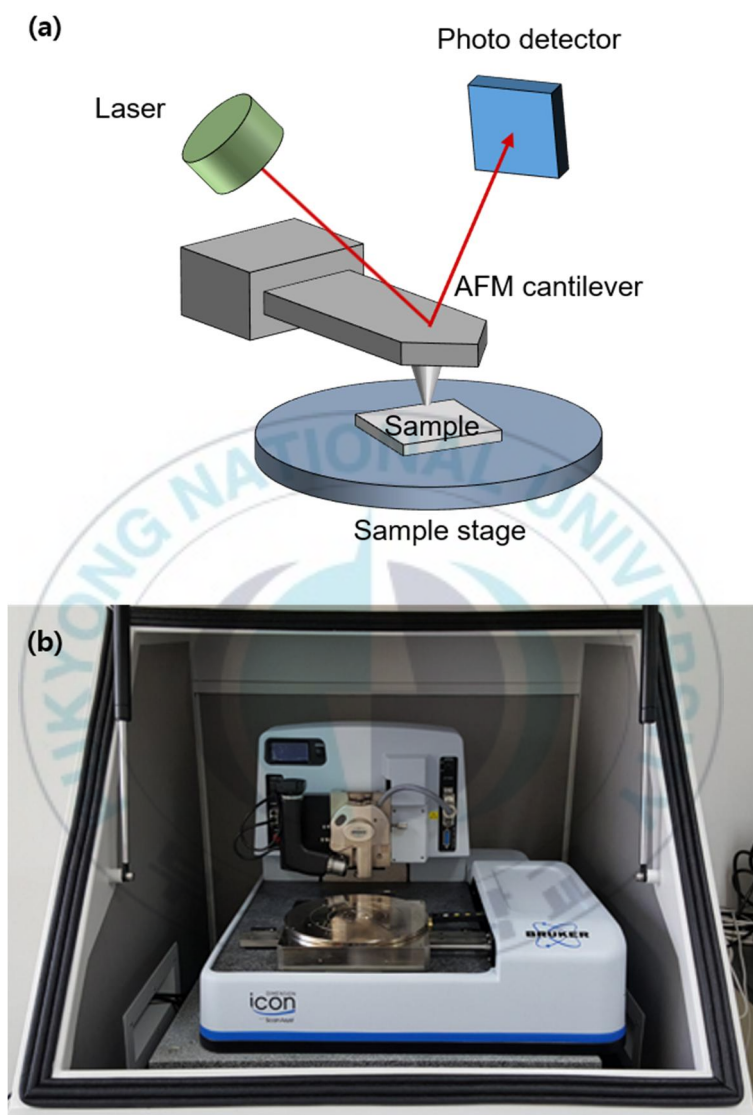


Figure 15. (a) Schematics of Atomic Force Microscope (AFM) and (b) BRUKER, Icon-PT-PLUS

다. 반도체 특성 분석 시스템 (Semiconductor Characterization System)

OFET 소자의 전기적 특성 분석을 위해 **fig 16.**에 나타난 KEITHLEY 4200-SCS(Semiconductor Characterization System)를 이용하였다. 제작된 유기 복합 반도체의 경우 **p-type** 특성이 강한 DPP-DTT 를 바탕으로 하기 때문에 음(-) 전압 영역의 전달특성과 출력특성을 분석하였다. 앞서 이론 부분에서 다루었던 OFET 의 동작 원리에 따라 소스 전극을 접지한 상태에서 드레인 전압을 **-10 V, -60 V**, 게이트 전압을 **10 V**에서 **-60 V** 범위로, **-0.5 V** 간격으로 설정하여 전달특성을 측정하였다. 출력특성의 경우 드레인 전압을 **-0.5 V** 간격으로 **0 V**에서 **-60 V**까지, 게이트 전압을 **-10 V** 간격으로 **-10 V**에서 **-60 V**로 설정하여 측정하였다.



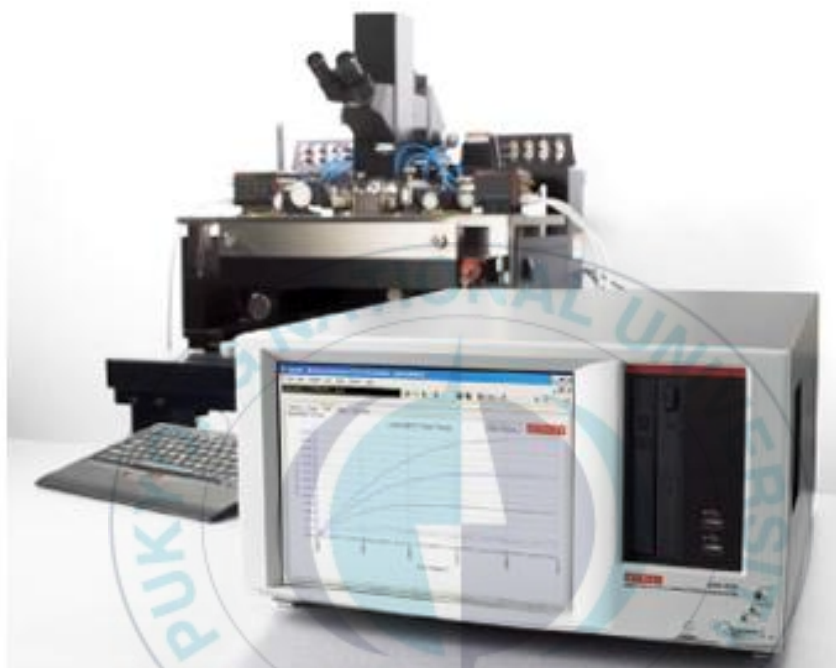
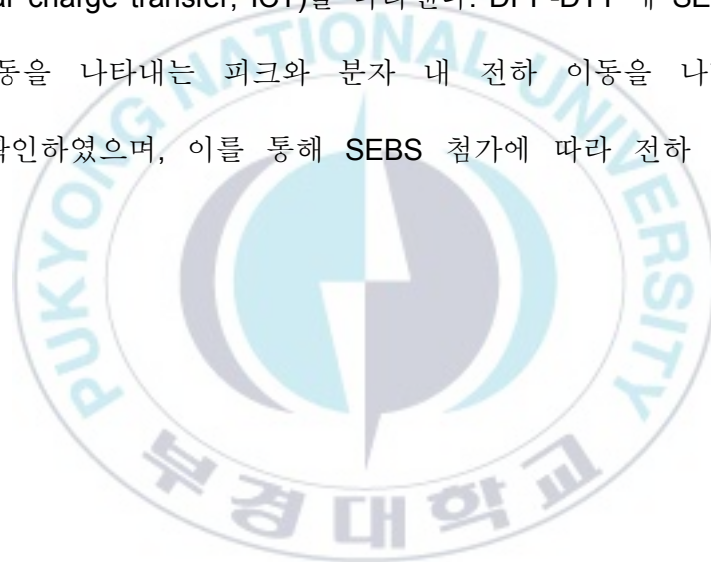


Figure 16. KEITHLEY 4200-SCS(Semiconductor Characterization System)

IV. 결과 및 고찰

1. 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼(spectrum)

자외선-가시광선 분광광도계를 이용하여 스핀코팅 방식으로 코팅된 DPP-DTT 와 DPP-DTT + SEBS 반도체 소자의 흡광도를 측정하고 정규화하여 **fig 17.**에 나타내었다. 스펙트럼 영역 범위에서 전하 이동의 특징에 따른 피크가 나타나며, 375 nm 에서 425 nm 범위에서 분자간 전하 이동, 700 nm 에서 800 nm 범위에서 분자 내 전하 이동(intramolecular charge transfer, ICT)을 나타낸다. DPP-DTT 에 SEBS 를 첨가할 수록 분자간 전하 이동을 나타내는 피크와 분자 내 전하 이동을 나타내는 피크 모두 낮아지는 것을 확인하였으며, 이를 통해 SEBS 첨가에 따라 전하 이동도가 낮아짐을 예상하였다.



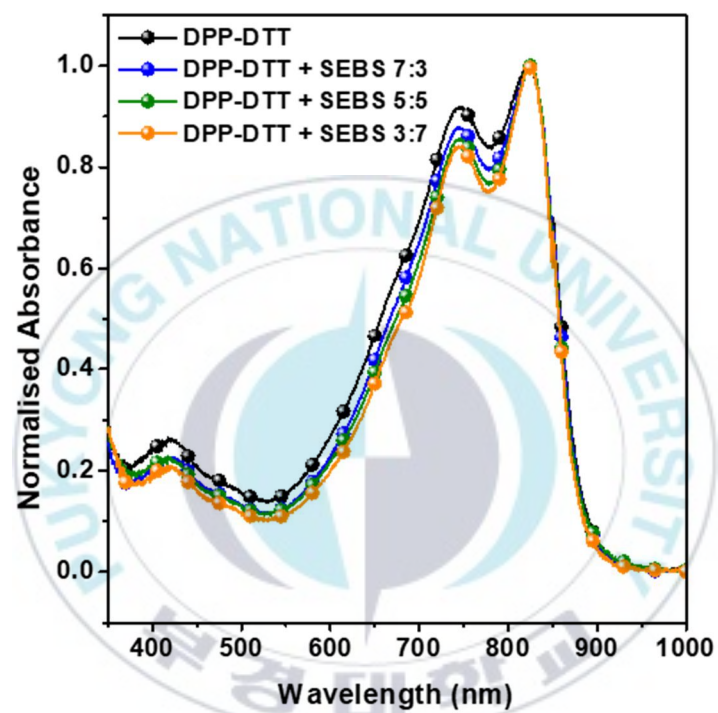


Figure 17. Absorption spectrum according to elastomer addition amount

2. 유기 복합 반도체 박막의 모폴로지(morphology)

AFM 을 사용하여 반도체 박막의 표면 이미지를 촬영하고 모폴로지를 분석하였다. **fig 18.**은 스핀코팅과 오프-센터 스핀코팅으로 제작된 DPP-DTT 와 유기 복합 반도체 박막의 표면 이미지이다.

DPP-DTT 와 유기 복합 반도체의 표면 이미지들을 비교하였을 때 유기 복합 반도체에서 SEBS 함량이 증가함에 따라 박막에서 결정도가 급격하게 감소되어 피브릴(fibril) 구조가 형성되는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 결과의 이유는 박막의 형성 과정에서 상분리가 일어나 고분자 결정들이 탄성중합체 매트릭스(matrix)에 간혀 상대적으로 표면에서 나타나는 결정성이 감소되었기 때문인 것으로 보여진다.

코팅 방법에 따른 표면 특성 차이가 발생했다. 오프-센터 스핀코팅 시 발생하는 전단력(shearing force)에 의해 분자 배열이 일정한 방향으로 형성되어졌고, 결정도 또한 스핀코팅으로 박막을 형성했을 때 보다 증가된 것을 확인할 수 있다.

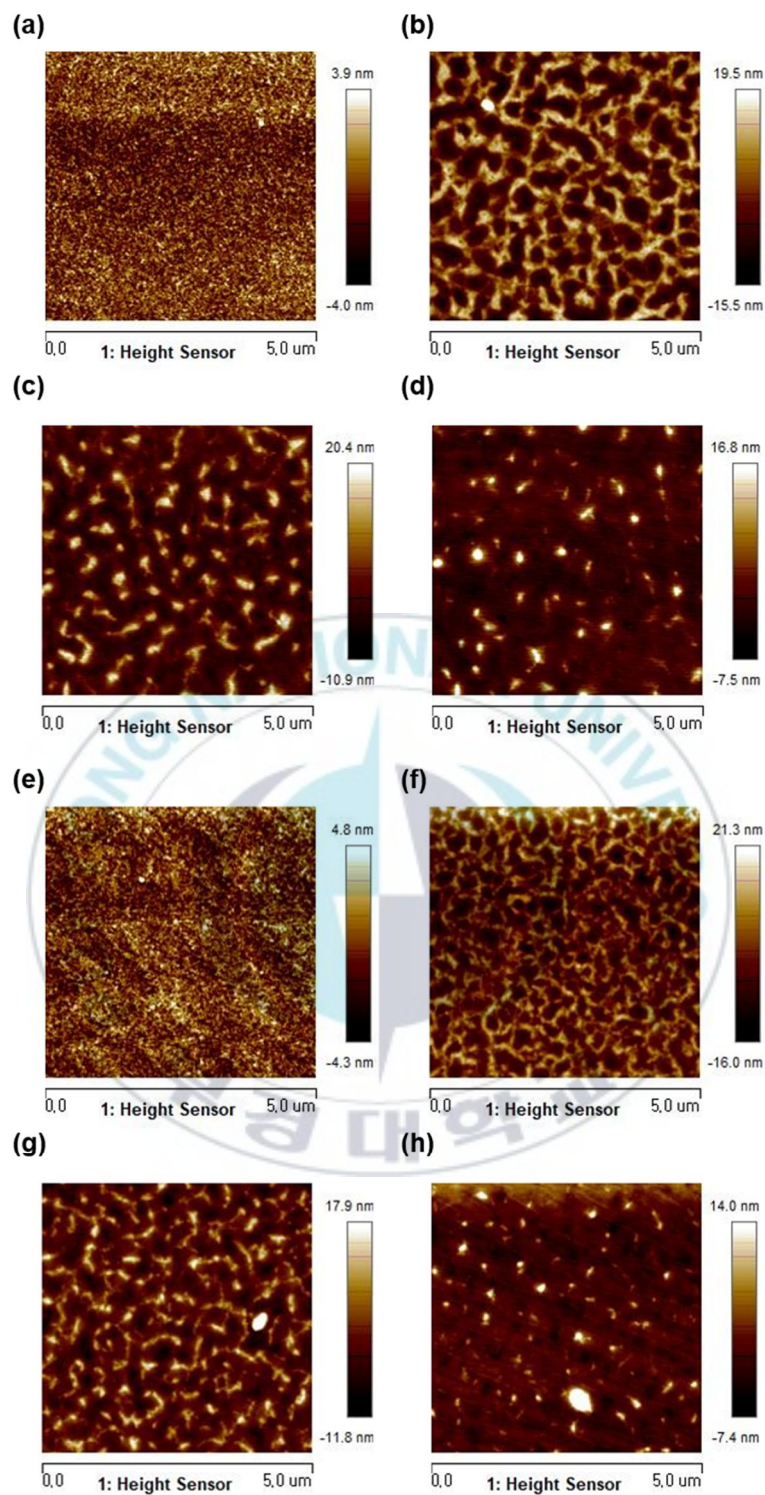


Figure 18. AFM image according to amount of elastomer and coating method. (a) and (e) show DPP-DTT, (b) and (f) show DPP-DTT + SEBS 7:3, (c) and (g) show DPP-DTT + SEBS 5:5, (d) and (h) show DPP-DTT + SEBS 3:7. (a), (b), (c) and (d) were prepared by spin coating and (e), (f), (g) and (h) were prepared by off-center spin coating.

3. 전기적 특성(Electrical Characterization)

본 연구에서는 배경 이론 영역에서 다루었던 식을 이용하여 전달특성을 통해 전하 이동도 및 문턱전압, 서브스레스홀드 슬로프(subthreshold Slope), 점멸비(on/off ration)를 계산하였다. 제작된 반도체 소자의 채널 길이와 폭은 각각 $10\ \mu\text{m}$, $1\ \text{mm}$ 이며 절연체 층의 두께는 $500\ \text{nm}$ 정도로 $6.2\ \text{nF/cm}^2$ 의 정전용량을 가진다.

유기 복합 반도체에 관한 실험에 앞서 먼저 DPP-DTT 의 열처리에 따른 전기적 특성 변화를 확인하였다. **fig 19.**는 스핀코팅 방법을 이용하여 DPP-DTT 박막을 형성하고 $50\ ^\circ\text{C}$ 의 진공 건조기에서 베이킹을 하였을 때와 $150\ ^\circ\text{C}$, $200\ ^\circ\text{C}$ 의 핫플레이트에서 어닐링을 하였을 때의 전달특성과 출력특성을 나타낸 그래프이다. 핫플레이트 위에서 고온 열처리를 해주었을 경우 진공 건조기 안에서 $50\ ^\circ\text{C}$ 로 저온 열처리를 해주었을 때 보다 드레인 전류의 제곱근 기울기(square root slope)가 가파랐으며, 각 전하 이동도는 $50\ ^\circ\text{C}$, $150\ ^\circ\text{C}$, $200\ ^\circ\text{C}$ 에서 각각 $0.23\ \text{cm}^2/\text{Vs}$, $0.89\ \text{cm}^2/\text{Vs}$, $0.85\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ 로 $50\ ^\circ\text{C}$ 와 $150\ ^\circ\text{C}$ 에서 큰 변화가 나타났으나 $150\ ^\circ\text{C}$ 와 $200\ ^\circ\text{C}$ 에서는 유사한 값이 측정되었다. 이러한 전기적 특성 차이는 고온 열처리 공정 시 잔류 용매 제거 뿐만 아니라 고분자의 형태학적 개선을 시켜주는 효과가 있다는 것을 지시한다. 또한 일정 온도 보다 더 높은 열을 가하더라도 큰 변화가 나타나지 않는 것으로 보여져 후에 진행된 모든 반도체 박막의 열처리는 $200\ ^\circ\text{C}$ 의 핫플레이트 위에서 진행하였다.

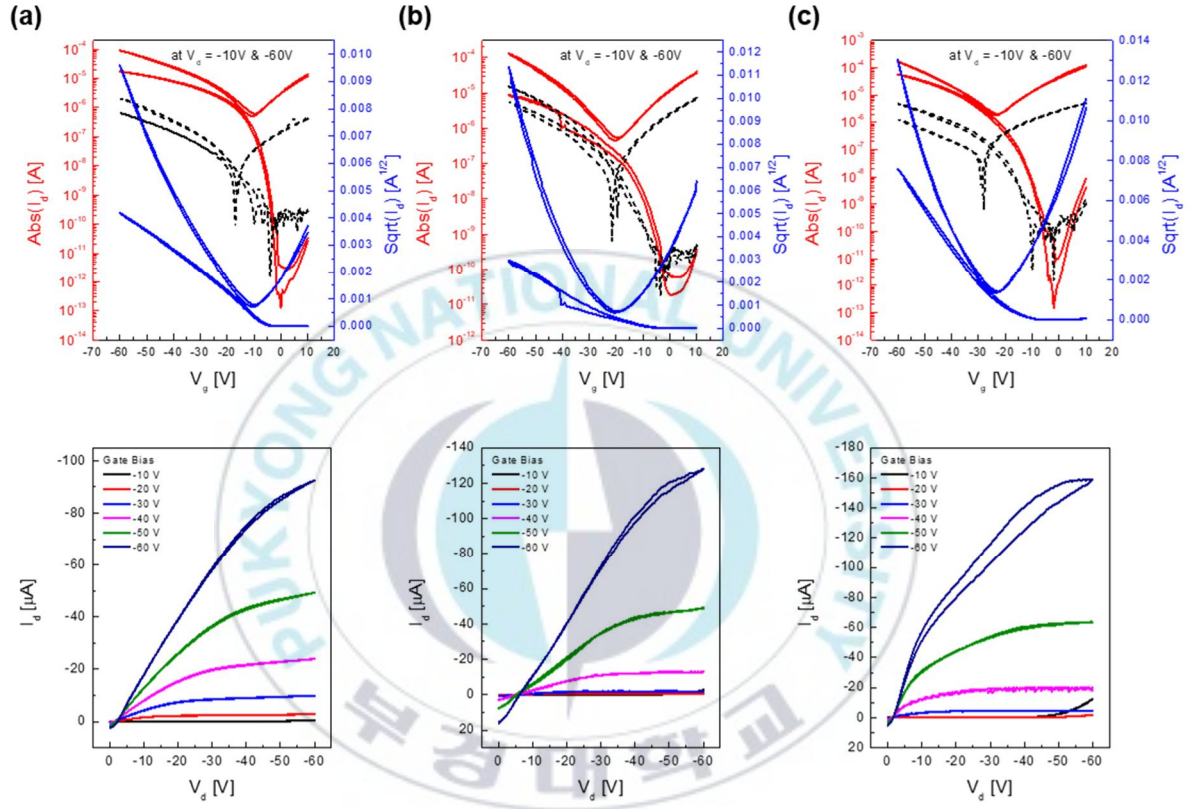


Figure 19. Graphs of output characteristics and transfer characteristics according to temperature. The heat temperature of a is 50 °C, b is 150 °C, and c is 200 °C.

가. 스핀코팅

다음으로 DPP-DTT와 각 혼합 비의 유기 복합 반도체를 스핀코팅 방법을 이용하여 제작하고, 소자의 전달특성 그래프와 출력특성 그래프를 fig 20.과 fig 21.에 나타내었다. SEBS를 첨가하지 않은 DPP-DTT의 경우 $0.85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하 이동도가 측정되었고, 유기 복합 반도체 7:3, 5:5, 3:7 비율에서 각각 $0.73 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $0.65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $0.64 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하 이동도가 측정되었다.

이는 앞서 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼에서 예상한 결과와 부합되는 결과로서 SEBS의 첨가에 따라 전하 신축성이 증가되지만 전하 이동 특성이 점진적으로 감소하는 것을 보여준다.



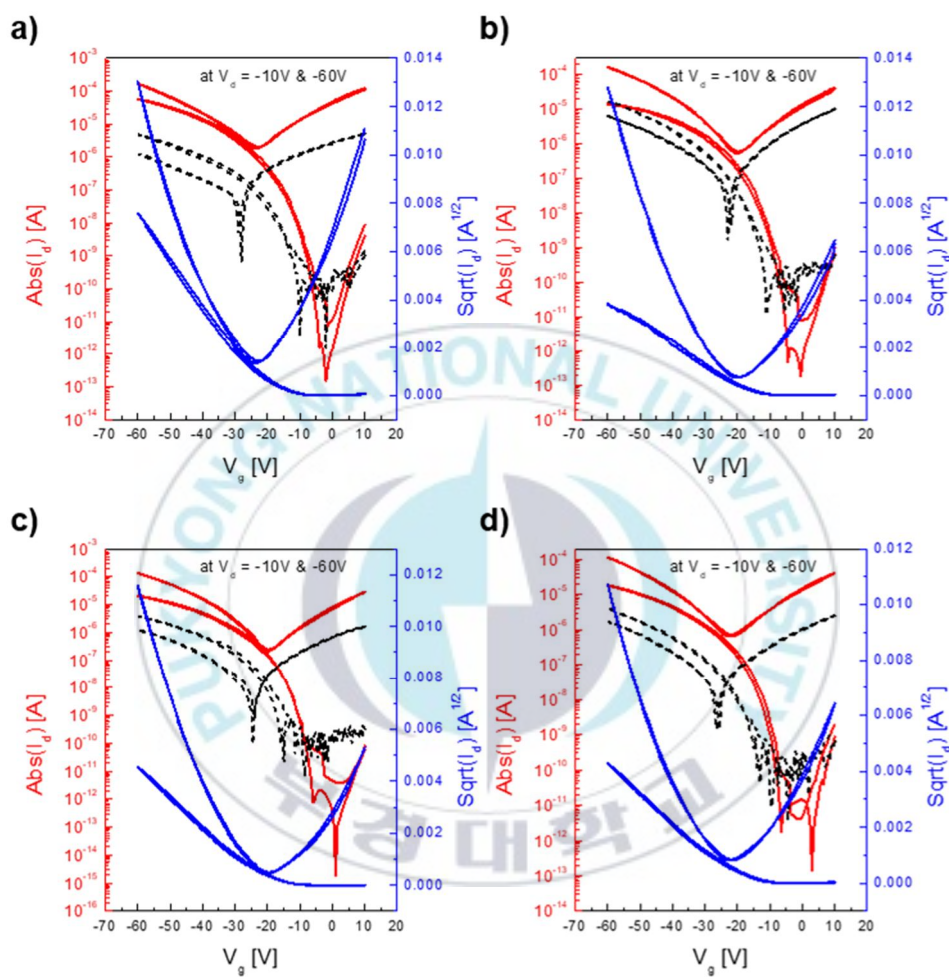


Figure 20. Transfer curve of (a) DPP-DTT, (b) DPP-DTT + SEBS 7:3, (c) DPP-DTT + SEBS 5:5, and (d) DPP-DTT + SEBS 3:7 fabricated by spin coating

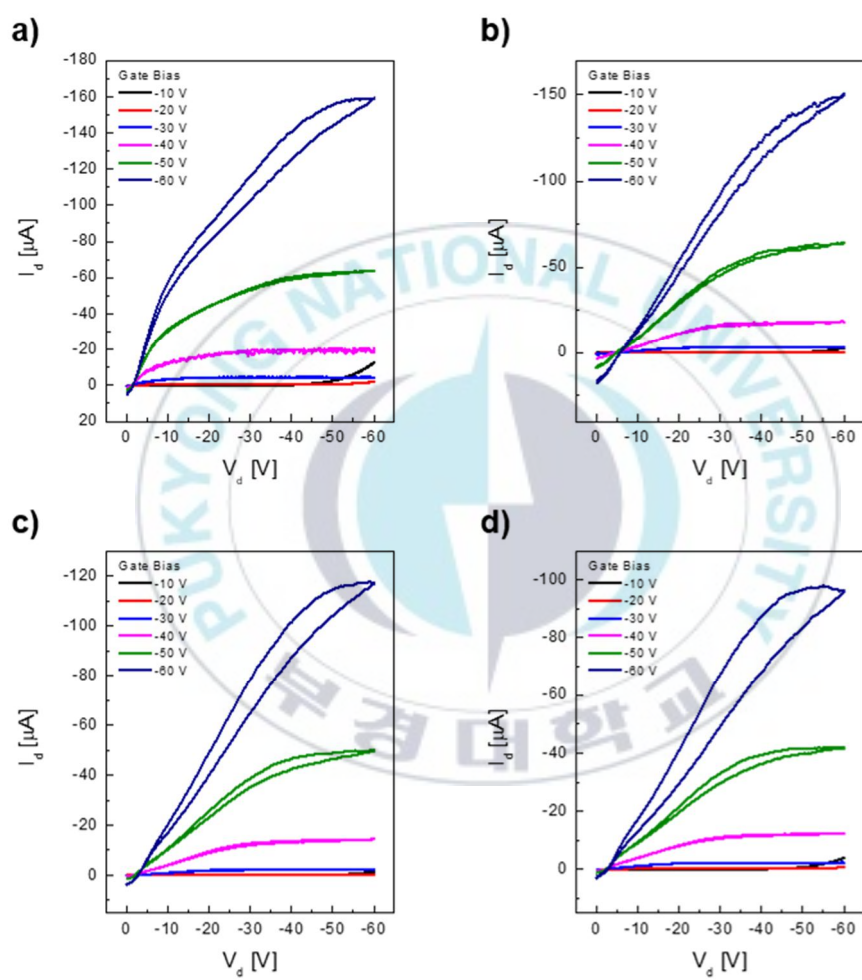


Figure 21. Output curve of (a) DPP-DTT, (b) DPP-DTT + SEBS 7:3, (c) DPP-DTT + SEBS 5:5, and (d) DPP-DTT + SEBS 3:7 fabricated by spin coating

나. 오프-센터 스핀코팅

SEBS 첨가에 따른 전하 이동 특성 저하 문제를 해결하기 위해 분자의 배열을 효과적으로 유도할 수 있는 오프-센터 스핀코팅 방법을 이용하여 반도체 소자를 제작하였다. DPP-DTT와 유기 복합 반도체 소자의 전달특성 그래프와 출력특성 그래프를 **fig 22.**와 **fig 23.**에 각각 나타내었으며, 각 전하 이동도는 DPP-DTT에서 $1.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 유기 복합 반도체 7:3, 5:5, 3:7에서 각각 $0.83 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $0.76 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $0.79 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 측정되었다.



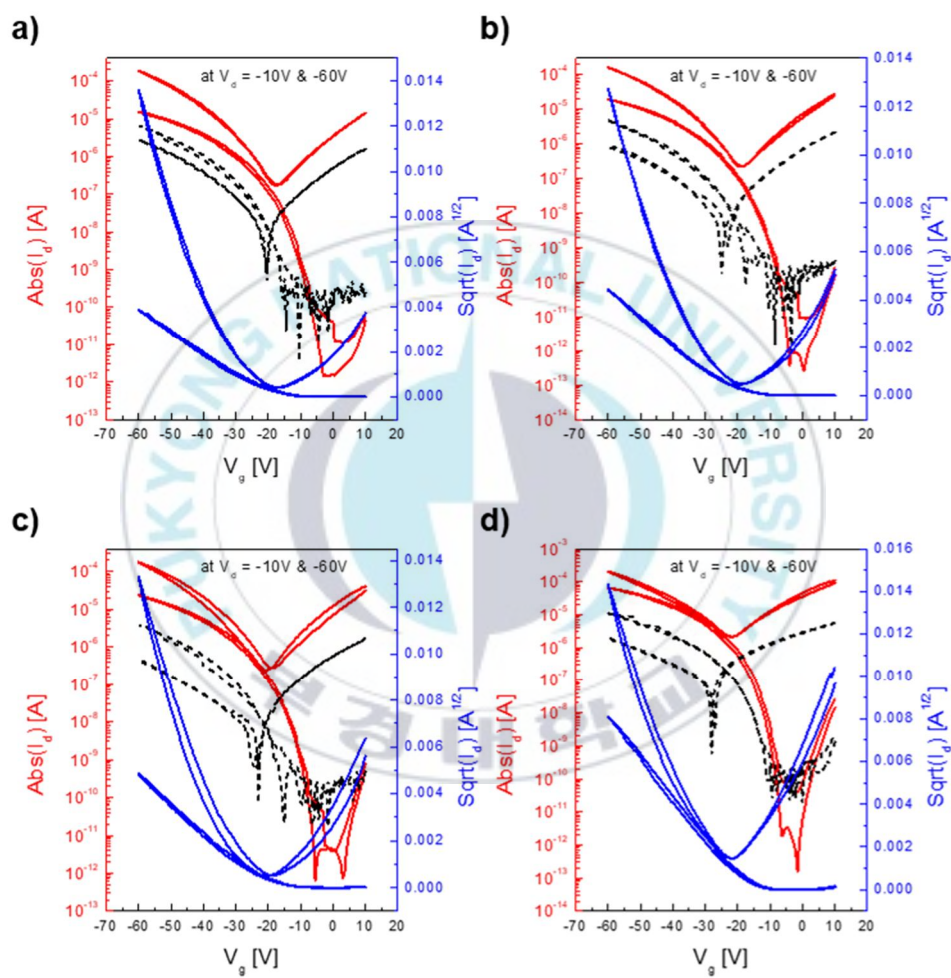


Figure 22. Transfer curve of (a) DPP-DTT, (b) DPP-DTT + SEBS 7:3, (c) DPP-DTT + SEBS 5:5, and (d) DPP-DTT + SEBS 3:7 fabricated by off-center spin coating

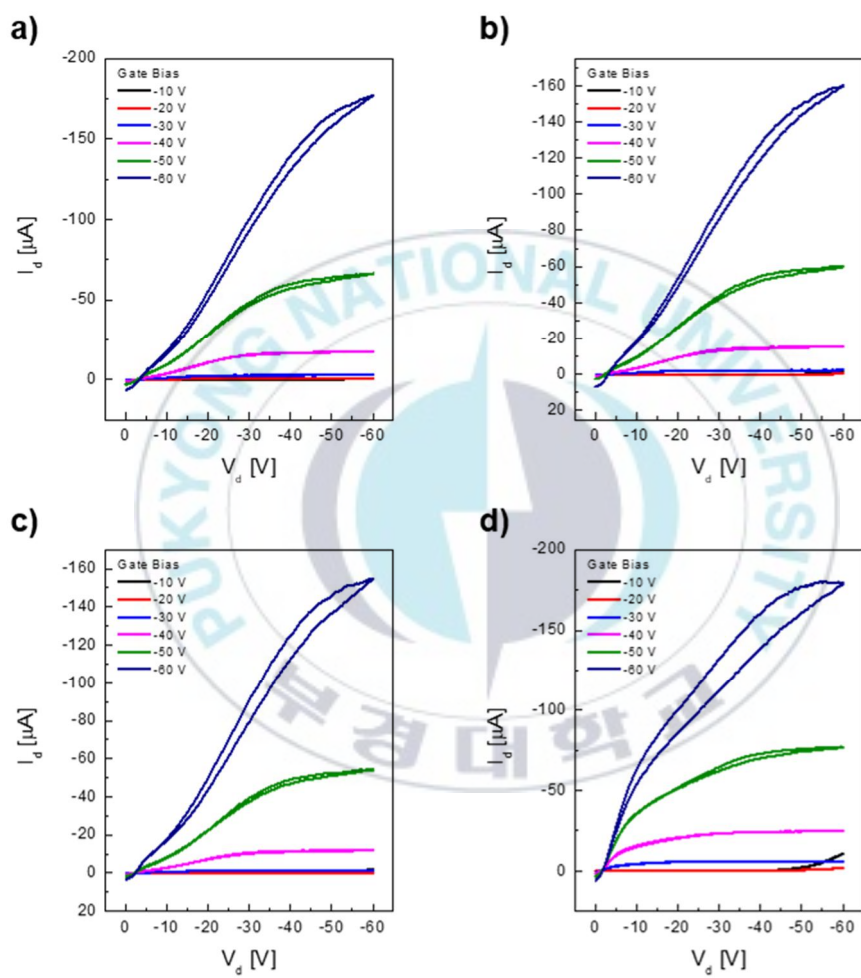


Figure 23. Output curve of (a) DPP-DTT, (b) DPP-DTT + SEBS 7:3, (c) DPP-DTT + SEBS 5:5, and (d) DPP-DTT + SEBS 3:7 fabricated by off-center spin coating

다. 바코팅

이방성을 부여할 수 있는 또 다른 방법인 바코팅 방식을 이용하여 유기 복합 반도체 소자를 제작하고 전기적 특성을 분석하였다. **fig 24.**와 **fig 25.**는 DPP-DTT 와 유기 복합 반도체를 바코팅 방식을 이용하여 박막을 형성한 소자의 전달특성 그래프와 출력특성 그래프이다. DPP-DTT 와 유기 복합 반도체 7:3, 5:5, 3:7 에서 각각 $1.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $0.89 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $0.76 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $0.68 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하 이동도가 측정되었다. 이는 오프-센터 스피노코팅의 전하 이동도와 유사한 값으로 스피노코팅으로 제작 된 소자의 전하 이동도 보다 $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 가량 증가하였다.

코팅 방법과 유기 복합 반도체에 따른 전하 이동도 변화 그래프를 **fig 26.**에, 수치를 **table 1.**에 나타내었다. 이러한 결과는 유연 트랜지스터 제작에서 신축성 증가에 따른 전기적 특성 저하 문제에 대한 해결 방향성을 제시를 해주며, 향후 스트레처블 전자기기 제조를 위한 신축성 있는 트랜지스터 개발에 도움될 것으로 기대된다.

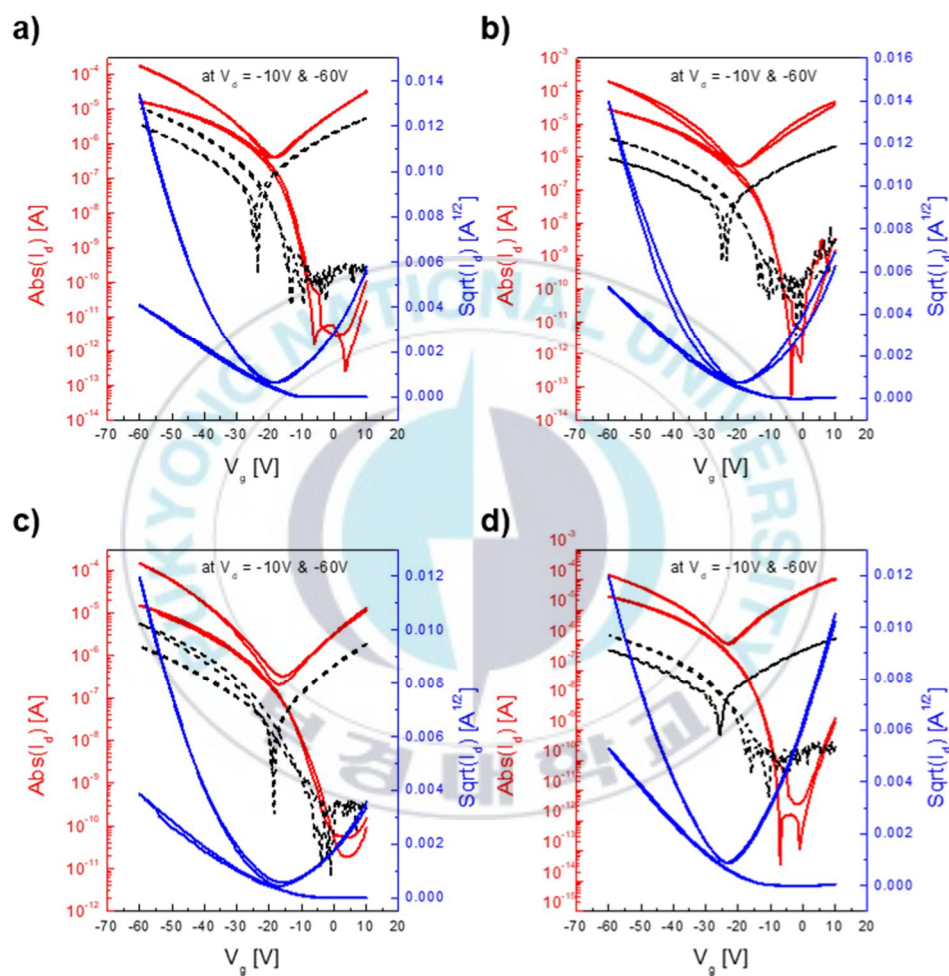


Figure 24. Transfer curve of (a) DPP-DTT, (b) DPP-DTT + SEBS 7:3, (c) DPP-DTT + SEBS 5:5, and (d) DPP-DTT + SEBS 3:7 fabricated by bar coating

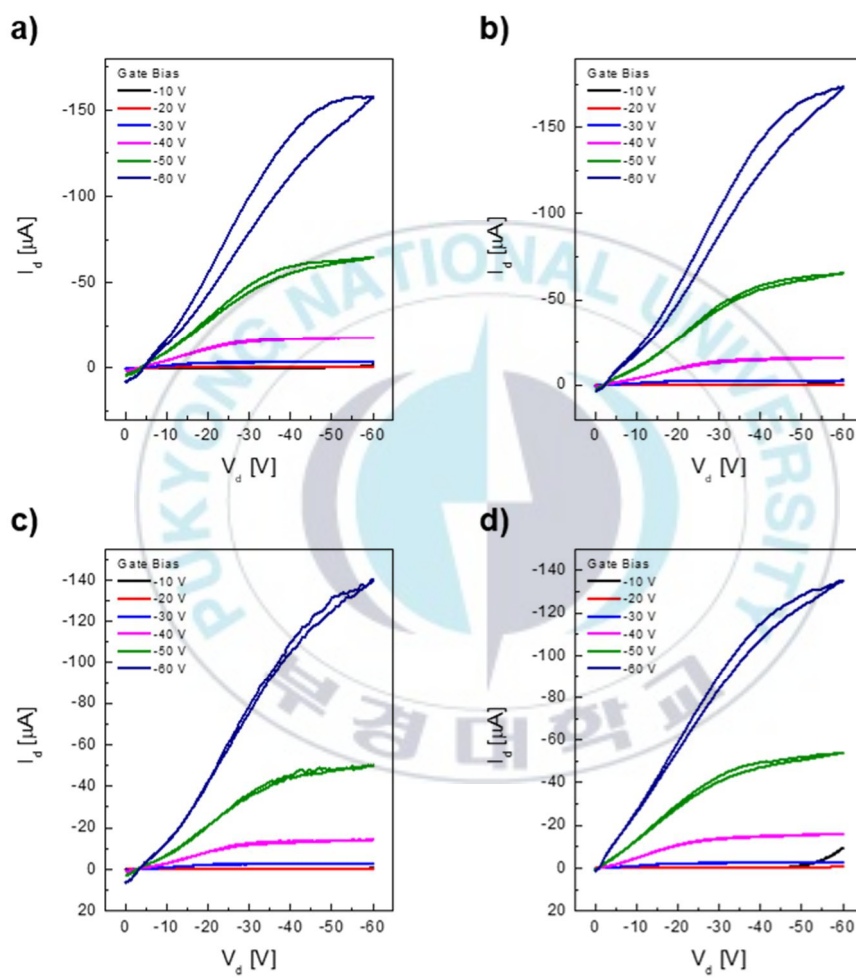


Figure 25. Output curve of (a) DPP-DTT, (b) DPP-DTT + SEBS 7:3, (c) DPP-DTT + SEBS 5:5, and (d) DPP-DTT + SEBS 3:7 fabricated by bar coating

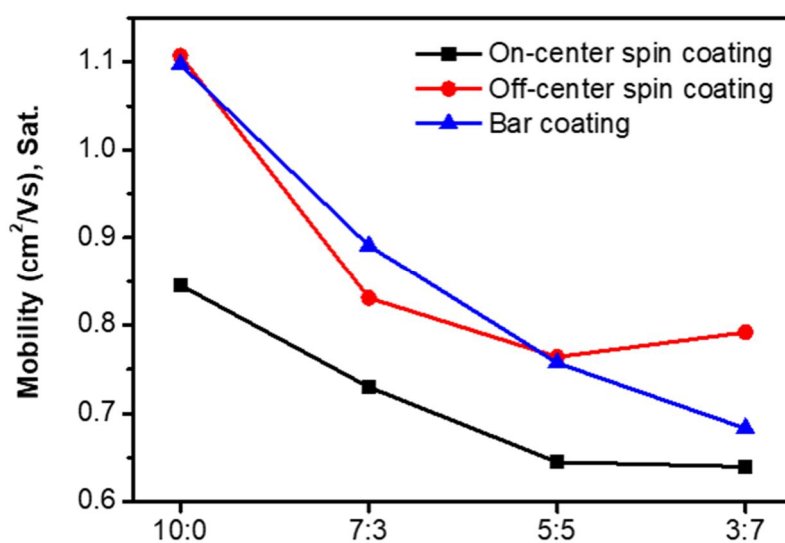


Figure 26. Change of charge mobility according to coating method

	Mobility(cm ² /Vs), Sat	Threshold Voltage (V)	on/off Ratio
Spin coating			
DPP-DTT	0.845	-33.60	3.85 x 10 ⁸
DPP-DTT + SEBS 7:3	0.730	-33.10	7.84 x 10 ⁸
DPP-DTT + SEBS 5:5	0.645	-34.28	1.12 x 10 ⁸
DPP-DTT + SEBS 3:7	0.640	-36.01	1.28 x 10 ⁸
Off-center spin coating			
DPP-DTT	1.107	-36.95	1.04 x 10 ⁸
DPP-DTT + SEBS 7:3	0.831	-34.94	7.59 x 10 ⁸
DPP-DTT + SEBS 5:5	0.764	-32.69	3.71 x 10 ⁸
DPP-DTT + SEBS 3:7	0.792	-31.04	4.03 x 10 ⁸
Bar coating			
DPP-DTT	1.097	-37.14	6.50 x 10 ⁸
DPP-DTT + SEBS 7:3	0.891	-33.46	4.81 x 10 ⁸
DPP-DTT + SEBS 5:5	0.757	-35.38	1.90 x 10 ⁸
DPP-DTT + SEBS 3:7	0.683	-34.13	7.95 x 10 ⁸

Table 1. The performance of DPP-DTT and DPP-DTT + SEBS based OTFTs as various coating method

V. 결론

본 논문에서는 기계적으로 유연한 유기 반도체 소자를 제작하기 위해 고분자 반도체 DPP-DTT 에 탄성중합체 SEBS 를 첨가하여 제조하는 유기 복합 반도체에 관한 연구를 진행하였다. 기존의 신축성 있는 유기 반도체에 관한 연구들은 일반적으로 신축성이 증가됨에 따라 전하 이동 특성이 크게 감소하는 문제가 있었다. 그러나 유기 복합 반도체는 박막 형성 시 탄성중합체와 고분자 반도체의 상분리 및 나노컨파이먼트 효과에 의해 큰 변형이 가해졌을 경우에도 전도성을 유지할 수 있으며, 기존의 신축성 유기 반도체가 가지는 전하 이동 특성 감소도 비교적 낮게 나타났다.

그럼에도 불구하고 여전히 낮은 전하 이동도가 문제 되었고, 이를 해결하기 위해 다양한 방식으로 접근하였다. 먼저 유기 복합 반도체의 SEBS 비율에 따른 소자 특성을 분석하기 위해 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 통해 흡광도를 관찰하였다. 관찰 결과 SEBS 비율이 증가함에 따라 분자간 전하 이동 및 분자 내 전하 이동을 나타내는 피크가 감소 하였으며, 이를 통해 유기 복합 반도체 소자 제조 시 전하 이동 특성이 저하될 것으로 예측되었다. 이후 원자 간력 현미경과 반도체 특성 분석 시스템을 통해 유기 복합 반도체의 모폴로지와 전기적 특성을 분석하였다. 원자 간력 현미경 이미지를 통해 SEBS 가 첨가될 경우 표면에서 결정화도가 감소하는 것을 확인하였고, 이는 DPP-DTT 가 SEBS 에 둘러 쌓여 갇히는 나노컨파이먼트 효과에 의한 것으로 보여졌다. 전기적 특성을 분석한 결과 SEBS 를 첨가하지 않았을 때 $0.85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, DPP-DTT 와 SEBS 의 비율 7:3, 5:5, 3:7 에서 각각 $0.73 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $0.65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $0.64 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 전하 이동도가 점진적으로 감소 하였고, 이는 앞서의 연구를 통한 예측과 부합하였다.

SEBS 첨가 비율이 증가함에 따라 전기적 특성이 감소하는 문제를 발견하였고, 낮은 전하 이동도 문제를 해결하기 이방성을 부여할 수 있는 오프-센터 스핀코팅과 바코팅을

통한 소자 제작 실험을 하였다. 그 결과 오프-센터 스피코팅과 바코팅 제작된 DPP-DTT 소자의 이동도는 약 $1.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 동일하게 나타났으며, 유기 복합 반도체 3:7 비율에서 약 $0.79 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 와 $0.68 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 나타났다.

이를 통해 유기 복합 반도체에 이방성을 부여하였을 때 전하 이동도가 증가하는 것을 증명하였고, 이는 향후 웨어러블 디바이스, 스트레처블 디스플레이와 같은 차세대 전자기기 제조에 있어 높은 신축성과 우수한 전기적 특성을 갖는 트랜지스터를 쉽고 저렴하게 제작하여 제공할 수 있을 것으로 기대된다.



참 고 문 헌

- [1] Iddo Genuth (15 October 2007). "The Future of Electronic Paper". The Future of Things. Retrieved 12 February 2013.
- [2] Nokia Research Center (February 2008). "The Morph Concept". Nokia. Retrieved 12 February 2013.
- [3] X. Liu, Y. Guo, Y. Ma, H. Chen, Z. Mao, H. Wang, G. Yu, and Y. Liu, *Adv. Mater.*, 26, 3631 (2014).
- [4] S. Ye, A. R. Rathmell, Z. Chen, I. E. Stewart, B. J. Wiley, *Adv. Mater.* 26, 6670–6687 (2014).
- [5] C. H. Yang, B. Chen, J. Zhou, Y. M. Chen, and Z. Suo, *Adv. Mater.* 28, 4480–4484 (2016).
- [6] F. Xu, M.-Y. Wu, N. S. Safron, S. S. Roy, R. M. Jacobberger, D. J. Bindl, J.-H. Seo, T.-H. Chang, Z. Ma, and M. S. Arnold, *Nano Letters* 14, 682–686 (2014).
- [7] T. C. Shyu, P. F. Damasceno, P. M. Dodd, A. Lamoureux, L. Xu, M. Shlian, M. Shtein, S. C. Glotzer, and N. A. Kotov, *Nat. Mater.* 14, 785 (2015).
- [8] Jie Xu, Sihong Wang, Ging-Ji Nathan Wang, Chenxin Zhu, Shaochuan Luo, Lihua Jin, Xiaodan Gu, Shucheng Chen, Vivian R. Feig, John W. F. To, Simon Rondeau-Gagné, Joonsuk Park, Bob C. Schroeder, Chien Lu, Jin Young Oh, Yanming Wang, Yun-Hi Kim, He Yan, Robert Sinclair, Dongshan Zhou, Gi Xue, Boris Murmann, Christian Linder, Wei Cai, Jeffery B.-H. Tok, Jong Won Chung and Zhenan Bao (January 5, 2017), *Science* 355 (6320), 59–64.
- [9] Horowitz, G. (1998). Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials*, 10(5), 365–377.
- [10] B. Fu, J. Baltazar, A. R. Sankar, P. H. Chu, S. Zhang, D. M. Collard, and E. Reichmanis, *Adv. Funct. Mater.*, 24, 3734 (2014).
- [11] I.-L. Kang, H.-J. Yun, D.-S. Chung, S.-K. Kwon, and Y.-H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 14896 (2013).
- [12] H.-G. Jeong, B. Lim, D. Khim, M. Han, J. Lee, J. Kim, J.-M. Yun, K. Cho, J.-W. Park, and D.-Y. Kim, *Adv. Mater.*, 25, 6416 (2013).
- [13] G. Kim, S.-J. Kang, G. K. Dutta, Y.-K. Han, T. J. Shin, Y.-Y. Noh, and C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 9477 (2014).
- [14] S. Ye, A. R. Rathmell, Z. Chen, I. E. Stewart, B. J. Wiley, *Adv. Mater.* 26, 6670–6687 (2014).

- [15] J.-Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, P. Peumans, *Nano Lett.* 8, 689–692 (2008).
- [16] B. Nketia-Yawson, H.-S. Lee, D. Seo, Y. Yoon, W.-T. Park, K. Kwak, H. J. Son, B. Kim, and Y.-Y. Noh, *Adv. Mater.*, 27, 3045 (2015).
- [17] J.-H. Park, E.-H. Jung, J.-W. Jung, and W.-H. Jo, *Adv. Mater.*, 25, 2583 (2013).
- [18] T. Lei, X. Xia, J.-Y. Wang, C.-J. Liu, and J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 2135 (2014).
- [19] J. Kim, D. Khim, R. Kang, S. H. Lee, K. J. Baeg, M. Kang, Y. Y. Noh, and D. Y. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 8108 (2014).
- [20] Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, and Z. Bao, *Nat. Commun.*, 5, 3005 (2014).
- [21] S. G. Bucella, A. Luzio, E. Gann, L. Thomsen, C. R. McNeill, G. Pace, A. Perinot, Z. Chen, A. Facchetti, and M. Caironi, *Nat. Commun.*, 6, 8394 (2015).

