



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](#)

공학석사학위논문

전해질 게이트 트랜지스터를 이용한 Π -공액
폴리머 필름의 이온 교환 도핑에 대한
연구



2021년 2월

부경대학교 대학원

스마트그린기술융합공학과

이주한

공학석사학위논문

전해질 게이트 트랜지스터를 이용한 Π -공액
폴리머 필름의 이온 교환 도핑에 대한
연구

지도교수 이 지 열

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2021년 2월

부경대학교 대학원

스마트그린기술융합공학과

이 주 한

이주한의 공학석사 학위논문을 인준함.

2021년 2월 19일



위원장 공학박사 백강준



위원 공학박사 이지열



위원 공학박사 오필건



목 차

목 차.....	i
List of Figures.....	iii
Abstract.....	vii
I. 서론	- 1 -
II. 이론	- 3 -
1. 유기 전기 화학 트랜지스터 (OECT).....	- 3 -
2. 유기물 반도체.....	- 5 -
3. Conjugated polymers with Doping.....	- 8 -
4. Neutral Molecular Doping in OSCs.....	- 9 -
III. 실험 및 측정	- 14 -
1. 실험 재료.....	- 14 -
가. PBTTC-C ₁₄	- 14 -
나. F4-TCNQ.....	- 15 -
다. [EMIM] [TFSI].....	- 16 -
2. 실험 방법.....	- 17 -
가. Sonication.....	- 19 -
나. Thermal evaporation.....	- 20 -
다. Spin-coating 및 Annealing.....	- 22 -
라. Physical doping.....	- 24 -
3. 측정방법.....	- 26 -
가. Vacuum Probe Station.....	- 26 -
IV. 실험 결과	- 28 -
1. 결과 및 고찰.....	- 28 -
가. 전기적 특성.....	- 28 -

나. Sweep rate.....	- 31 -
다. Injected charge density.....	- 39 -
라. $\Delta\sigma/\Delta t - V_G(V)$	- 41 -
마. Mechanism.....	- 43 -
V. 요약.....	- 45 -
참 고 문 헌.....	- 48 -



List of Figure

Figure 1. Operation mechanisms and types of EGTs.....	4
Figure 2. sp ² hybridization orbital of carbon atoms.....	6
Figure 3. Representative organic small-molecule materials.....	7
Figure 4. Representative organic polymer materials.....	7
Figure 5. Oxidation(P-type) and Reduction(N-type) in conjugated polymer doping	8
Figure 6. Conductivity of F4-TCNQ-doped P3HT (left) and mobility of Phosphorus- doped silicon(right).....	9
Figure 7. Mechanism Ion-Pair (IP) formation.....	11
Figure 8. Mechanism Charge Transfer Complex (CTC) formation.....	11
Figure 9. Optical absorption spectrum of P3HT blended with F4-TCNQ.....	13
Figure 10. Optical absorption spectrum of 4T blended with F4-TCNQ.....	13
Figure 11. Molecular structure of Poly [2,5-bis(3-tetradecylthiophen- 2yl)thieno [3,2-b]thiophene] unit.....	14

Figure 12. Molecular structure of 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane unit	15
Figure 13. Molecular structure of 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide unit	16
Figure 14. Shadow mask.....	17
Figure 15. The structure of the device.....	18
Figure 16. Sonicator in my lab.....	19
Figure 17. Simple schematic of thermal evaporator.....	21
Figure 18. Thermal evaporator in my lab.....	21
Figure 19. Spin coating & Annealing process	23
Figure 20. Hot plate in my lab.....	23
Figure 21. Vapour doping process	25
Figure 22. Probe station in our lab's glove box	27
Figure 23. Comparison of transfer curve at $V_D = -0.1V, -0.3V, -0.5V$ (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device	29

Figure 24. Comparison of output curve at $V_G=0V, -0.2V, -0.4V, -0.6V, -0.8V, -1V$ (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device..... 30

Figure 25. Comparison of I_D-V_G graph at various sweep rate (23mV/s, 42mV/s, 65mV/s, 83mV/s, 100mV/s, 115mV/s) and $V_D=-0.1V$ (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device 32

Figure 26. Comparison of I_G-V_G graph at various sweep rate (23mV/s, 42mV/s, 65mV/s, 83mV/s, 100mV/s, 115mV/s) and $V_D=-0.1V$ (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device 33

Figure 27. Comparison of I_D-V_G graph at various sweep rate (23mV/s, 42mV/s, 65mV/s, 83mV/s, 100mV/s, 115mV/s) and $V_D=-0.3V$ (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device 34

Figure 28. Comparison of I_G-V_G graph at various sweep rate (23mV/s, 42mV/s, 65mV/s, 83mV/s, 100mV/s, 115mV/s) and $V_D=-0.3V$ (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device 35

Figure 29. Comparison of I_D-V_G graph at various sweep rate (23mV/s, 42mV/s, 65mV/s, 83mV/s, 100mV/s, 115mV/s) and $V_D=-0.5V$ (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device 36

Figure 30. Comparison of IG–VG graph at various sweep rate (23mV/s, 42mV/s, 65mV/s, 83mV/s, 100mV/s, 115mV/s) and $V_D = -0.5V$ (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device 37

Figure 31. Comparison of IG–VG graph at various sweep rate (23mV/s, 42mV/s, 65mV/s, 83mV/s, 100mV/s, 115mV/s) (a) Doping 2min device at $V_D = -0.7V$ (b) Doping 2min device at $V_D = -1.1V$ (c) Doping 2min device at $V_D = -1.5V$ (d) Doping 1min device at $V_D = -0.1V$ and (e) ID–VG graph at $V_D = -0.7V, -1.1V, -1.5V$ 38

Figure 32. Injected charge density of pristine device, Doping 1min device, Doping 2min device (a) $V_D = -0.1V, -0.3V, -0.5V$ (b) $V_D = -0.7V, -1.1V, -1.5V$ 40

Figure 33. $\Delta\sigma/\Delta l$ –VG graph to estimate maximum doping level (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device..... 42

Figure 34. The schematic of Mechanism of Pristine device, Doping 1min device, Doping 2min device..... 44

The ion exchange doping of π -conjugated polymer film within an electrolyte-gated transistor

Ju Han Lee

Department of Smart Green Technology Engineering

Pukyong National University

Abstract

In recent years, research for the development of next-generation bioelectronic devices is being actively conducted. In order to develop a bioelectronic device, an interface between an electronic device and a biomaterial is required. Doped polymer semiconductors having high conductivity are widely used to form interfaces between electronic devices and biomaterials. Recently, ion exchange doping has been studied as an efficient method to increase the conductivity of polymer semiconductors. The ion exchange doping is a new chemical doping process for π -conjugated polymer films. This process can provide very high doping levels and improved stability of doped semiconducting polymer films.

In this thesis, the driving force for ion exchange doping of a π -conjugated polymer semiconductor film was electrochemically controlled using an electrolyte gate transistor platform, and the mechanism of the ion exchange doping process was investigated. To this end, an electrochemical transistor was fabricated using PBTTT-C14 polymer films doped with [EMIM] [TFSI] and F4-TCNQ as an electrolyte gate medium and a conductive channel

layer, respectively. Electrolytic gate transistors show a reversible process in which the conductivity of the doped PBTTT polymer film initially increases and then reaches maximum conductivity, but decreases again after the critical point as the bias applied to the gate electrode increases. The electrolytic gated transistor platform was used to estimate the essentially maximum possible doping level in the PBTTT film



I. 서론

최근 수년에 걸쳐 전해질을 사용한 전기 화학 트랜지스터에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다. 전기 화학 트랜지스터 플랫폼은, 메모리 소자, 스마트 섬유, 바이오 센서, 전자회로 등 다양한 분야에 활용되고 있다. 소자제작 공정에서도 프린팅을 포함한 다양한 용액공정을 적용한 대면적과 저비용의 고성능 트랜지스터 소자 및 이를 이용한 logic gate 와 circuit 이 보고되면서 전기화학 트랜지스터의 상업화를 위해 활발한 활동이 이루어지고 있다. 전기 화학 트랜지스터는 일반 트랜지스터와 달리 절연물질을 전해질로 사용하고 있으며 기존 절연물질의 정전용량에 비해 매우 큰 정전용량을 가지고 있어서 트랜지스터의 구동 전압을 확연하게 낮출 수 있다.^[2] 또한, 전해질 절연물질의 적용은 트랜지스터의 소스와 드레인 전극의 접촉 저항을 낮추며, 매우 미세한 화학 신호를 증폭하거나, 전기화학 포텐셜에 따른 전도도의 변화를 유도할 수 있다. 더불어, 액체 상태가 아닌 이온 젤 전해질은 다양한 인쇄공정이 가능한 용액 공정성 및 기계적 유연성을 확보할 수 있어서 전기화학 트랜지스터의 응용성을 디스플레이 및 논리회로의 단위 트랜지스터, 플렉서블, 웨어러블 전자소자 및 바이오헬스 센서, 시냅스 전자소자 등으로 확대할 수 있도록 하였다.^[3,4] 이러한 이온성 액체에 의해 매개되는 이온 교환 도핑은 기존의 소자에 도핑된 분자 도펀트 음이온과 이온성 액체의 음이온 사이의 효과적인 교환을 이루어질 수 있으며, π -공액 폴리머 필름의 새로운 화학적 도핑 공정으로 이뤄진다. 이 공정은 매우 높은 도핑 수준과 도핑된 반도체 폴리머 필름의 향상된 안정성을 제공할 수 있다.

본 연구에서는 전해질 게이트 트랜지스터 플랫폼을 사용하여 π -공액 고분자 반도체 필름의 이온 교환 도핑을 위한 구동력을 전기 화학적으로 조절하였으며, 이온 교환 도핑 프로세스의 메커니즘을 조사하였다. 이를 위해 [EMIM] [TFSI] 및 F4-TCNQ 가

도핑 된 PBTTT-C₁₄ 폴리머 필름을 전해질 게이트 매체 및 전도 채널층으로 각각 사용하는 전기 화학 트랜지스터를 제작했다. 전해질 게이트 트랜지스터는 도핑 된 PBTTT 폴리머 필름의 전도도가 처음에는 증가한 후 최대 전도도에 도달하지만 게이트 전극에 가해지는 바이어스가 증가함에 따라 임계점 이후에 다시 감소하는 가역적 프로세스를 보여준다. 전해질 게이트 트랜지스터 플랫폼을 사용하여 PBTTT 필름에서 본질적으로 가능한 최대 도핑 수준을 추정해보았다.



II. 이 론

1. 유기 전기 화학 트랜지스터(OECT)

유기 전기 화학 트랜지스터(OECT)는 전해질에서 반도체 채널로의 이온 주입에 의해 드레인 전류가 제어되는 트랜지스터이다. 채널에서의 이온 주입은 게이트 전극에 전압을 인가함으로써 제어된다. 일반적으로 OECT 는 전해질과 직접 접촉하는 공액 폴리머로 만들어진 반도체 필름(채널)로 구성된다. 소스 및 드레인 전극은 채널과 전기적으로 접촉하는 반면, 게이트 전극은 전해질과 전기적으로 접촉한다. 이 때 전해질은 액체, 겔, 또는 고체 일 수도 있다.^[5] OECT 의 원리는 게이트에 전압이 인가되면, 전해질로부터의 이온이 채널에 주입되어 드레인 전류가 변하게 되고 게이트 전압이 제거되면 주입 된 이온이 전해질로 돌아가고 드레인 전류는 원래 값으로 돌아간다.

OECT 는 전해질 게이트 전계 효과 트랜지스터(EGT)와 차이점이 있다. EGT 의 동작 원리는 두가지로 나뉜다. 첫번째로 전해질의 이온이 침투하지 못하는 반도체를 사용했을 때이다. 게이트 전극에 전압을 인가하였을 때 음, 양이온이 게이트-전해질 계면과 반도체-전해질 계면에 각각 축적된다. 이 결과로써 Electrical Double Layers(EDLs)이 형성된다. 두번째는 전해질의 이온이 침투되는 반도체를 사용했을 때이다. 게이트 전극에 전압을 인가하면 반도체 측에 있던 이온이 반도체 필름으로 확산된다. 반도체가 P 형 폴리머인 경우 전해질의 음이온이 필름을 관통하여 폴리머 반도체의 정공과 쌍을 이루게 된다. 이것을 Electrochemical doping 이라고 명칭한다. 게이트 전극에 양의 전압을 인가하면 양이온이 반도체 필름으로 이동하고 de-doping 하게 된다.^[6,7,8] Figure1 는 EGT 의 동작원리를 나타낸 그림이다.

OECT 에서 소자를 구동하였을 때 이온은 채널에 주입되어 전체 부피에 걸쳐 전자 전하 밀도를 변화시킨다. 이러한 결과로 OECT 는 매우 높은 transconductance 를 나타낸다. 하지만 이온 충전이 채널로 들어오고 나가야하기 때문에 느리다는 단점이 있다.

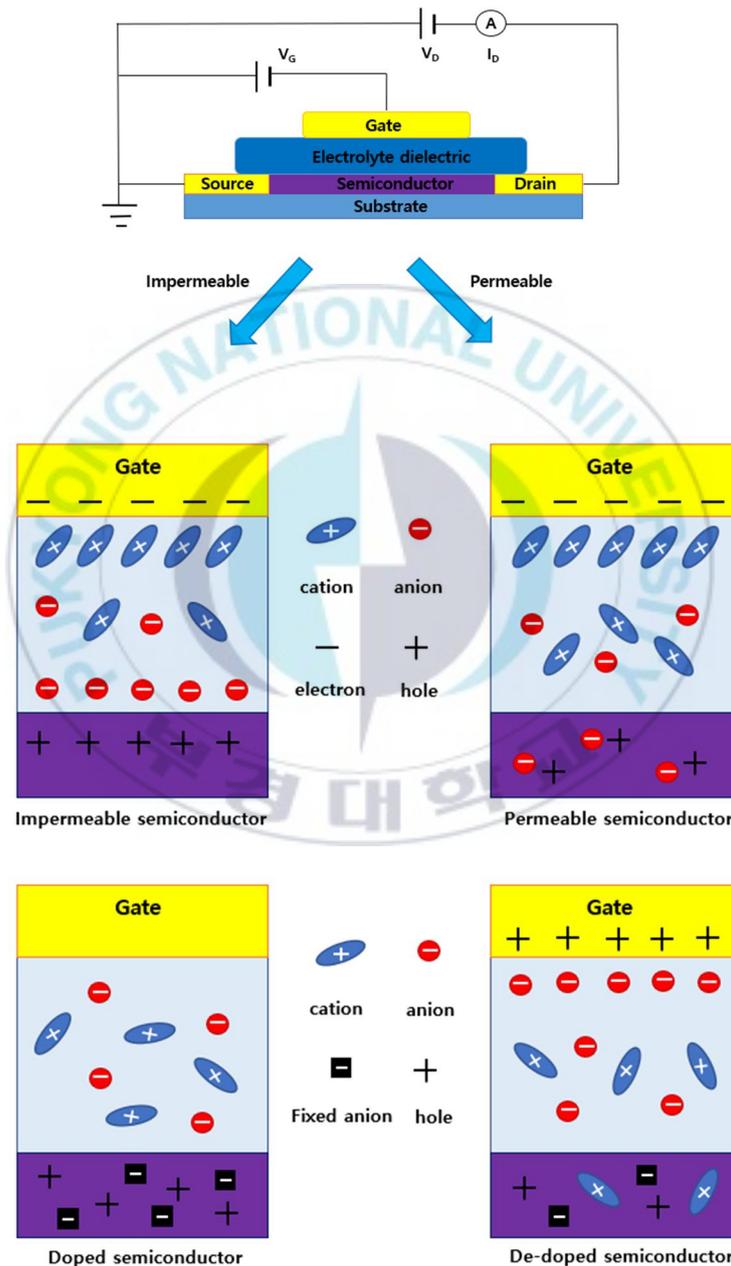


Figure 1. Operation mechanisms and types of EGTs

2. 유기물 반도체

유기물 반도체를 채널로 하는 유기 트랜지스터의 연구는 1982 년부터 시작했다. 초기에는 thiophene 계열의 물질을 주로 사용하였으며, 이후 지속적인 연구에 의해 발전을 거듭하다가 현재에는 이동도 측면에서 비정질 실리콘의 성능에 비견되거나 뛰어넘을 수 있는 전자 주개-받개형 공중합체 (D(Donor)-A(Acceptor) type Copolymer)까지 개발되었다. 유기 반도체는 탄소 (C)와 수소 (H)로 구성된 공액 (Conjugated) 구조를 가진다. 공액구조는 분자 내의 탄소 결합이 단일결합과 이중결합이 교대로 반복되기 때문에 전자가 속박되지 않고 자유롭게 이동할 수 있다. 탄소 원자들은 에너지를 안정시키기 위해서 2s, 2px, 2py 오비탈이 hybridization 이 일어나 sp² 혼성 오비탈을 형성하며 120° 로 평행을 이룬다. 2pz 오비탈은 수직방향으로 존재한다. 탄소원자가 두 개 이상으로 결합하면 서로 오비탈을 공유하여 결합하고, sp² 오비탈은 시그마 결합을 형성한다. 그리고 수직방향으로 존재하던 2pz 오비탈은 파이 결합을 형성한다.^[9] 탄소 원자에 대한 도식을 Figure 2 에 나타내었다.

이러한 유기물 반도체는 기계적으로 유연하면서 무기물 반도체를 대체할 수 있는 반도체 재료로써 각광받고 있다. Flexible, Stretchable 차세대 display 의 핵심 재료로서 떠오르며 의복형 기기(Wearable device)의 스위칭 또는 이미지 센서의 역할을 할 수 있다. 또한 유기물 반도체는 용액 공정이 가능하다는 장점 때문에 플렉소, 그라비아, 스크린 인쇄 등의 인쇄 공정에 적용한다면 저비용 및 저온 공정을 실현시킬 수 있다.^[10] 이러한 유기물 반도체는 분자의 수에 따라 단분자와 고분자로 나눌 수 있고 Figure 3,4 는 대표적인 small-molecule 과 polymer 재료를 소개한 것이다.

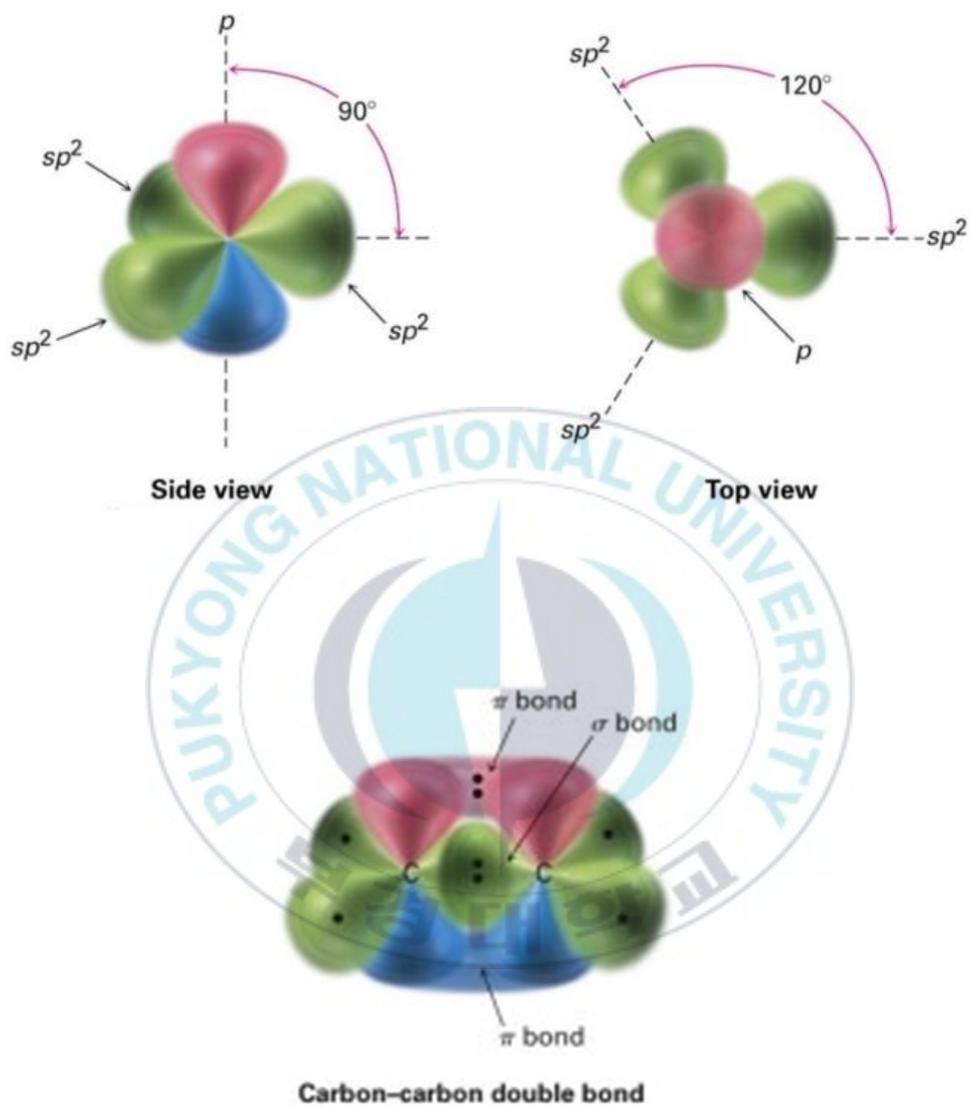
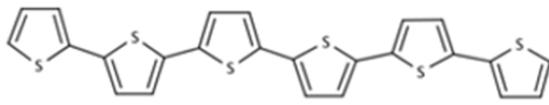
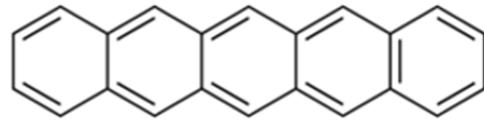


Figure 2. sp^2 hybridization orbital of carbon atoms

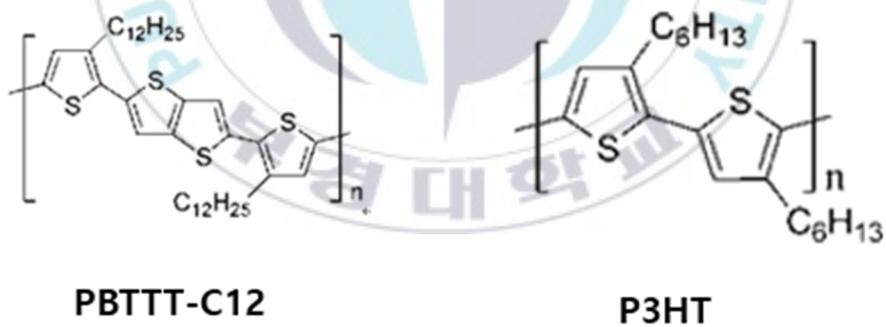


α -sexithiophene



pentacene

Figure 3. Representative organic small-molecule materials



PBTTC-12

P3HT

Figure 4. Representative organic polymer materials

3. Conjugated polymers with doping

무기물 반도체와 유기물 반도체의 도핑 차이점은 무기물 반도체는 crystalline matrix 안의 원자 사이의 첨가나 원자의 치환으로 이루어진다. P-type doping 에서는 전자 받개 (Acceptor dopants) 들로 인해 hole 로 전도가 이루어지며 N-type doping 에서는 전자 주개 (Donor dopants) 들로 인해 전자로 전도가 이루어진다. 이러한 과정들은 thermal diffusion 이나 ion implantation 으로 이루어진다.

공액구조의 고분자에서의 도핑은 산화 또는 환원 반응인 redox 과정으로 일어나며 산화된 p - type 고분자는 radical cation 즉, positive polaron 이 생기고 산화가 한 번 더 일어나면 bipolaron 이 형성된다. 반대로 환원된 n - type 은 radical anion 즉, negative polaron 이 생기고 환원이 한 번 더 일어나면 마찬가지로 bipolaron 이 형성된다. P 나 N type 으로 도핑 된 conducting polymer 의 중성을 위해서 counter-ion 이 필요하게 된다.

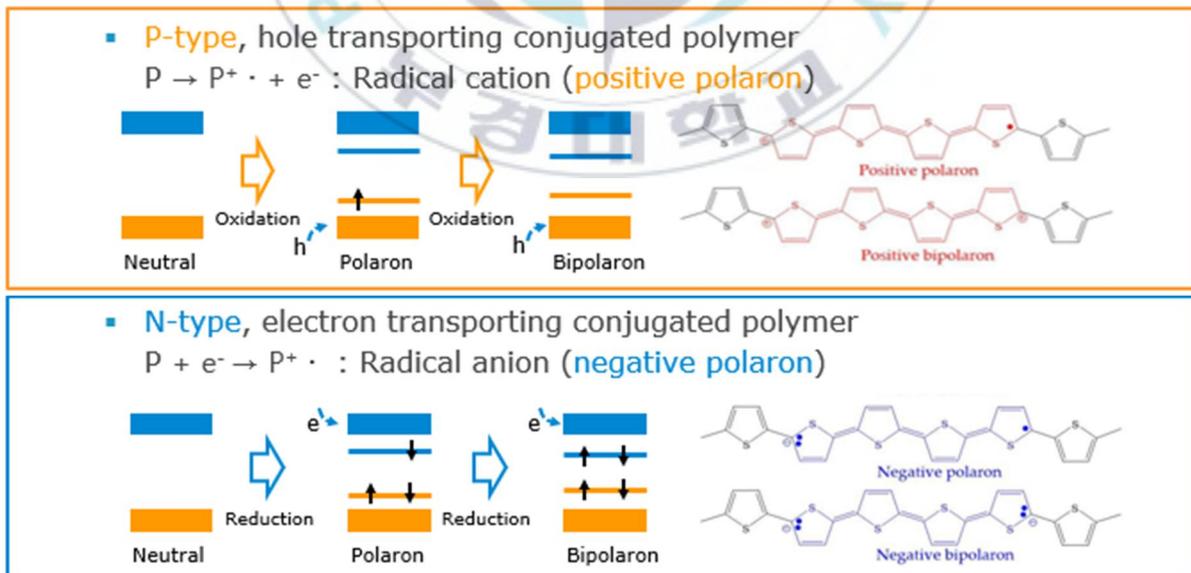


Figure 5. Oxidation(P-type) and Reduction(N-type) in conjugated polymer doping

4. Neutral molecular doping in OSCs

유기 반도체를 도핑하는 것에는 여러가지 방법이 있다. 그 중에서도 neutral molecular dopant 로 도핑하는 neutral molecular doping 이 있다. Dopant 로써는 p 도핑을 위해서 전자 받개로써 높은 전자 친화도를 가진 분자, n 도핑을 위해서 전자 주개로써 낮은 이온화 포텐셜을 가지는 분자를 사용한다. 유기 반도체를 neutral molecular dopant 로 도핑하면 OSC 와 dopant 사이에 interaction 이 순수히 전기적이고 어떠한 이차적인 화학적 반응을 포함하지 않는다. 무기 반도체의 원자적 도핑과 차이점을 살펴보면 무기 반도체는 도핑 비율이 증가할수록 ionized impurity scattering 때문에 이동도가 감소하는 반면에 유기 반도체의 도핑에서는 처음에는 전도도가 감소하다가 어떠한 threshold 도핑 비율을 지나고서는 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다.^[11,12] Figure6 은 유기반도체를 도핑 했을 때와 무기반도체를 도핑 했을 때의 차이점을 나타낸 것이다.

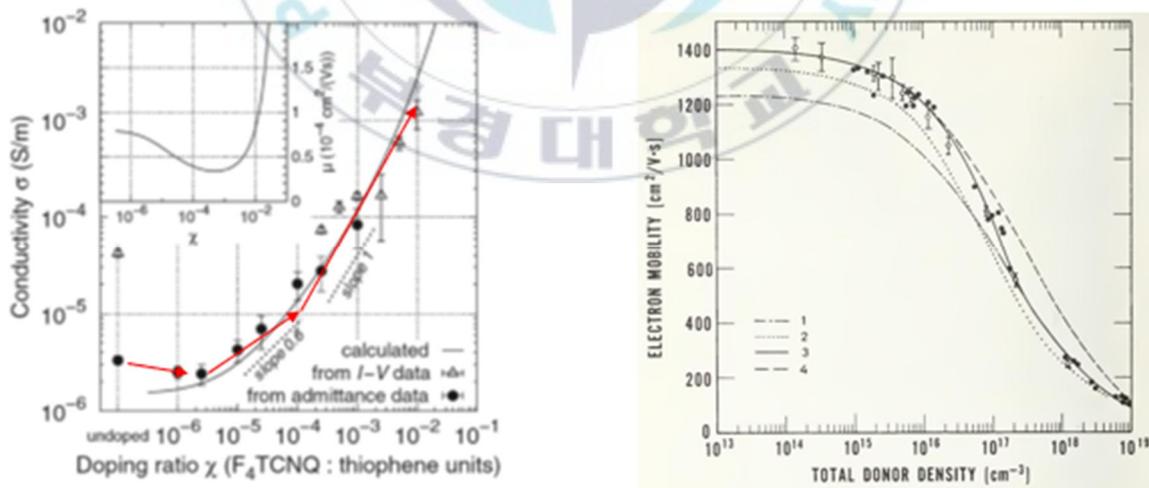
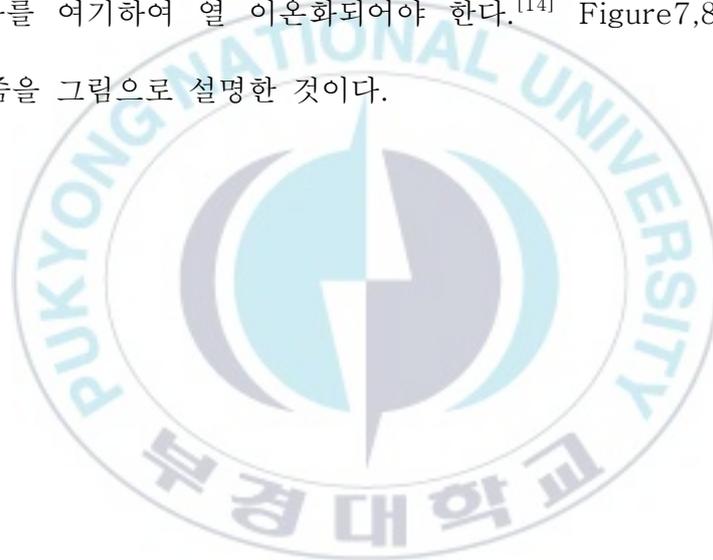


Figure 6. Conductivity of F4-TCNQ-doped P3HT(left) and mobility of Phosphorus-doped silicon(right)

유기 반도체의 neutral molecular doping 은 charge transfer 의 정도에 따라 Ion-Pair (IP) 형태와 Charge Transfer Complex (CTC) 형태로 나눌 수 있다.^[13] 첫번째로 Ion-Pair 형태는 p - doping 일 경우에 완전히 이온화되고 분리된 상태를 가정할 때 p 형 도핑을 위한 자유 정공과 고정된 도펀트 라디칼 음이온이 있다. 따라서 Ion-Pair 형태의 경우 유기 반도체에서 도펀트로의 전하 이동은 정수 또는 거의 정수로 이루어 진다. 두번째로 CTC 형태는 p-doping 일 경우에 새로운 occupied bonding 과 empty antibonding 오비탈의 세트를 형성한다. CTC LUMO 는 일반적으로 OSC HOMO 보다 에너지가 더 높으며 자유전하를 생성하기 위해 중성 유기반도체 사이트에서 전자를 여기하여 열 이온화되어야 한다.^[14] Figure7,8 은 Ion-Pair 와 CTC 의 메커니즘을 그림으로 설명한 것이다.



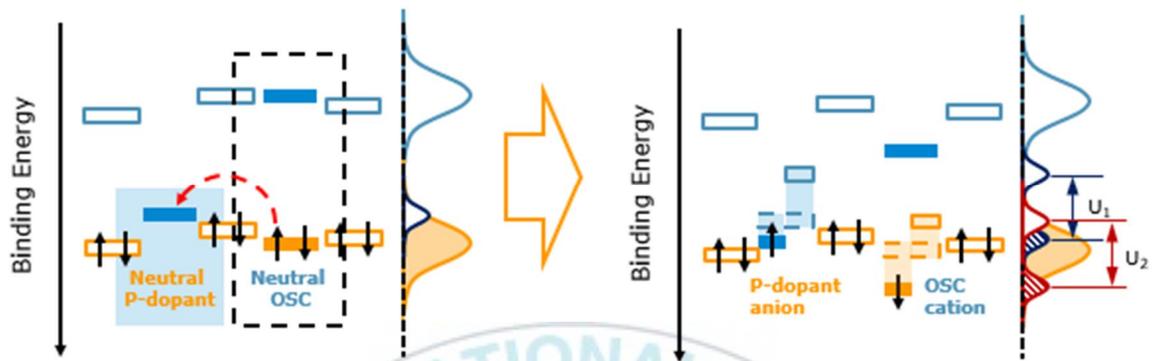


Figure 7. Mechanism Ion-Pair (IP) formation

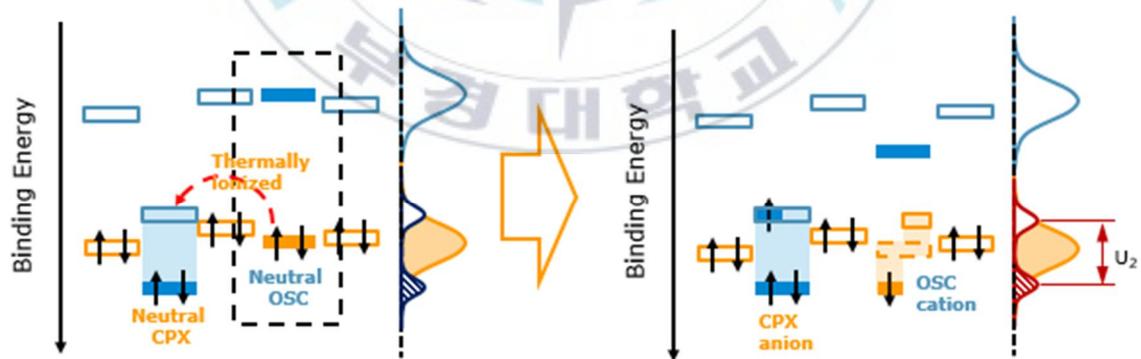
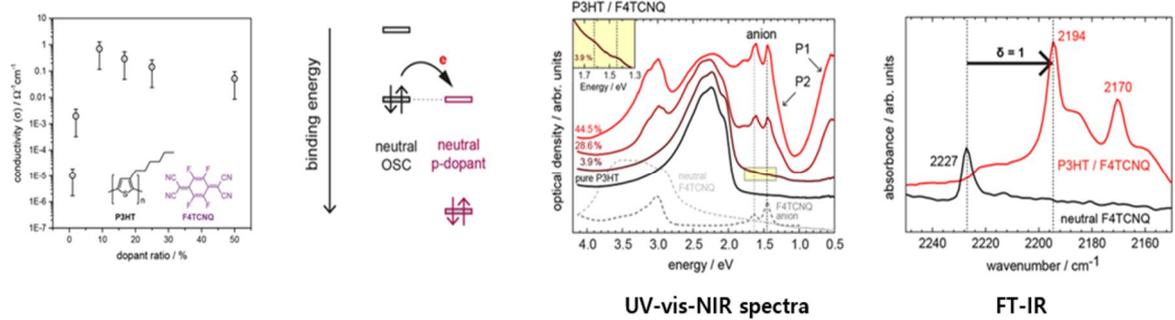


Figure 8. Mechanism Charge Transfer Complex (CTC) formation

Ion-Pair 와 CTC, 이 두가지 메커니즘을 optical absorption spectra 분석으로 비교할 수 있다. P3HT 와 F4-TCNQ 를 혼합한 것과 4T 와 F4-TCNQ 를 혼합한 것으로 예를 들 수 있다. Figure 9, 10 는 F4-TCNQ 를 P3HT 와 4T 에 각각 함께 혼합한 것의 UV-vis-NIR spectra, FT-IR 을 나타낸 것이다.

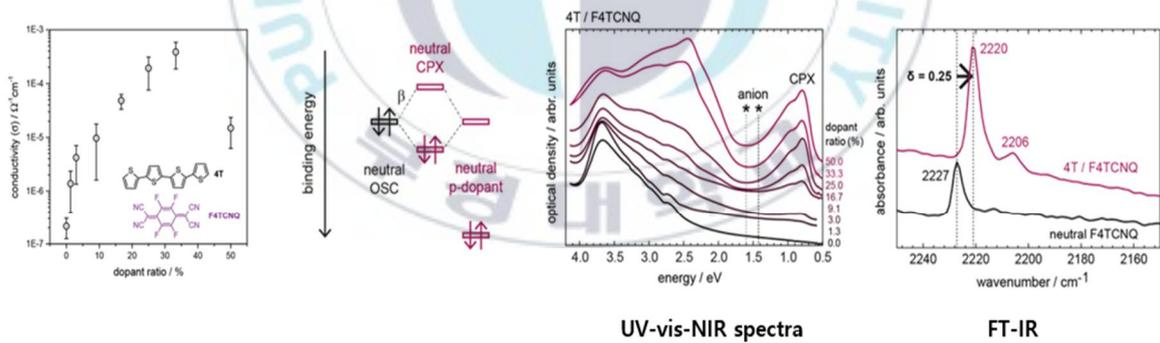
P3HT 와 F4-TCNQ 를 혼합한 것의 UV-vis NIR spectra 에서 새로운 서브 밴드갭 흡수가 발생하여 기본 메커니즘으로 Ion-Pair 를 추론했다. 낮은 도펀트 비율에서 도펀트 라디칼 음이온의 특징이 이미 관찰되었으며, 이는 도펀트 비율에 따라 강도가 증가한다. 또한 positive polaron 인 P1, P2 로 해석되는 광범위한 흡수가 발생하는 것으로 보이며 FT-IR 에서 δ (degree of charge transfer) = 1 을 추론하여 Ion-Pair 를 입증하였다. [15]

4T 와 F4-TCNQ 를 혼합한 것의 UV-vis-NIR spectra 에서는 P3HT 와 달리 이온화 된 F4-TCNQ 분자의 징후는 전혀 관찰되지 않는다. 또한 FT-IR 에서 δ (degree of charge transfer)가 낮은 값으로써 부분 전하 이동만 나타내는 것을 확인할 수 있다. 전반적으로 P3HT 에 대해 관찰된 Ion-Pair 현상과 현저한 대조를 이룬다.



Ref) H. Mendez, et al. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8560.

Figure 9. Optical absorption spectrum of P3HT blended with F4-TCNQ



Ref) H. Mendez, et al. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8560.

Figure 10. Optical absorption spectrum of 4T blended with F4-TCNQ

Ⅲ. 실험 및 측정

1. 실험 재료

가. PBTTT-C₁₄

고분자 기반의 OFET 연구에서는 thiophene 기반의 비교적 높은 결정성을 갖고 있으며 높은 이동도를 보이는 P3HT 와 PBTTT-C₁₄ 등과 같은 고분자가 많은 관심을 끌었다. PBTTT-C₁₄ 는 정공 수송 물질로 사용되는 반도체 물질이며 고성능 전도성 재료이다.^[16]

본 실험에서는 electrolyte-gated transistor 의 활성층 형성을 위하여 thiophene 계열 Poly [2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2yl)thieno [3,2-b]thiophene] (PBTTT-C₁₄)를 사용하였다. 1,2-Dichlorobenzene 을 사용하여 PBTTT-C₁₄ 를 (5mg/1ml) 0.5wt% 비율로 용액화 하였다. Figure11 는 고분자 물질의 분자구조를 보여준다.

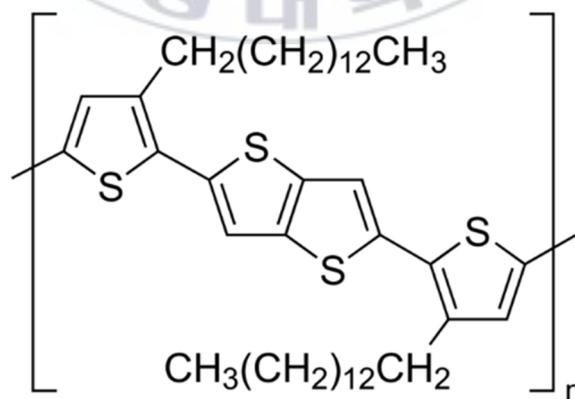


Figure 11. Molecular structure of Poly[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2yl)thieno[3,2-b]thiophene] unit

나. F4-TCNQ

F4-TCNQ 는 강력한 전자 수용성 및 확장된 파이 시스템으로 인해 자유 홀을 생성하고 가장 널리 사용되는 가장 효과적인 P 형 도펀트 중 하나이다. F4-TCNQ 는 넓은 범위의 반도체를 산화시키는데 필요한 에너지 수준이므로 전자 특성을 쉽게 조정할 수 있는 HOMO 수준 근처에서 에너지적으로 깊은 LUMO 수준 (-5.2eV) 가지고 있다.^[17] 호스트의 HOMO level로부터 도펀트 분자의 LUMO 로의 전하 이동에 의해 도핑이 촉진된다. 아래 Figure12 에서 F4-TCNQ 분자구조를 나타내었다.

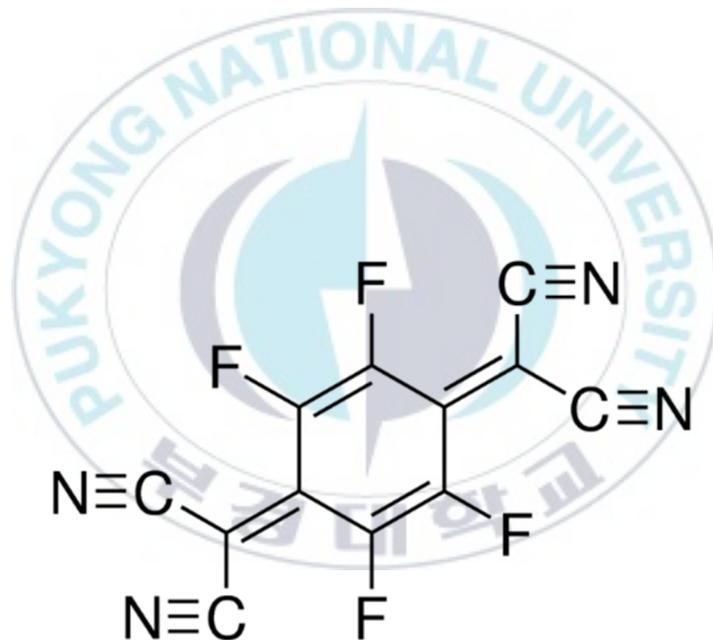


Figure 12. Molecular structure of 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane unit

다. [EMIM] [TFSI]

이온성 액체는 이온 결정이 용융해서 생긴 액체이다. 음과 양 전하의 구성 이온 사이의 정전기적인 힘이 주로 응집력에 이바지하며 녹는점은 분자성 결정보다 높고 금속성 결정보다 낮다. 이온성 액체는 이온 때문에 전도도가 극도로 높고, 증발 하지도 않는다.^[18]

본 실험에서는 ion exchange doping 을 하기 위해 electrolyte-gated transistor 를 제작하여 ionic liquid 로써 [EMIM] [TFSI]를 사용하였다. [EMIM] [TFSI]는 실온 이온성 액체이며 증기압이 낮고, 열 안정성이 높으며, 전도성이 우수하고 전기 화학이 넓기 때문에 electrochemical 연구에서 전통적인 극성 유기 용매보다 유리하다. Figure13 는 [EMIM] [TFSI]의 분자구조를 나타낸 것이다.

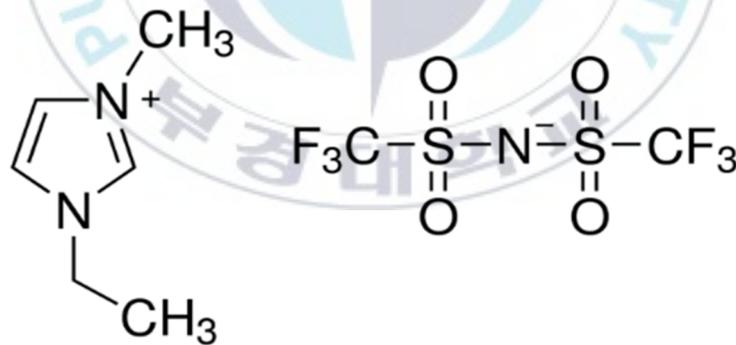


Figure 13. Molecular structure of 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide unit

2. 실험 방법

본 연구는 Side gate 형태인 electrolyte-gated transistor 소자로 제작되었다. 이 소자를 제작하기 위해 shadow mask 를 새롭게 제작하였다. Figure14 는 shadow mask 의 도면이다. Shadow mask 는 $19.5\text{mm} \times 19.5\text{mm}$ 이며 gate 와 source/drain 사이의 간격이 위에서부터 아래로 각각 $250\ \mu\text{m}$, $500\ \mu\text{m}$, $1000\ \mu\text{m}$ 이다. 채널 길이는 $50\ \mu\text{m}$, $70\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m}$, $150\ \mu\text{m}$, $200\ \mu\text{m}$, $250\ \mu\text{m}$ 으로 총 6 개로 구성되어 있다. Figure15 는 제작한 electrolyte-gated transistor 의 간단한 모식도이다.

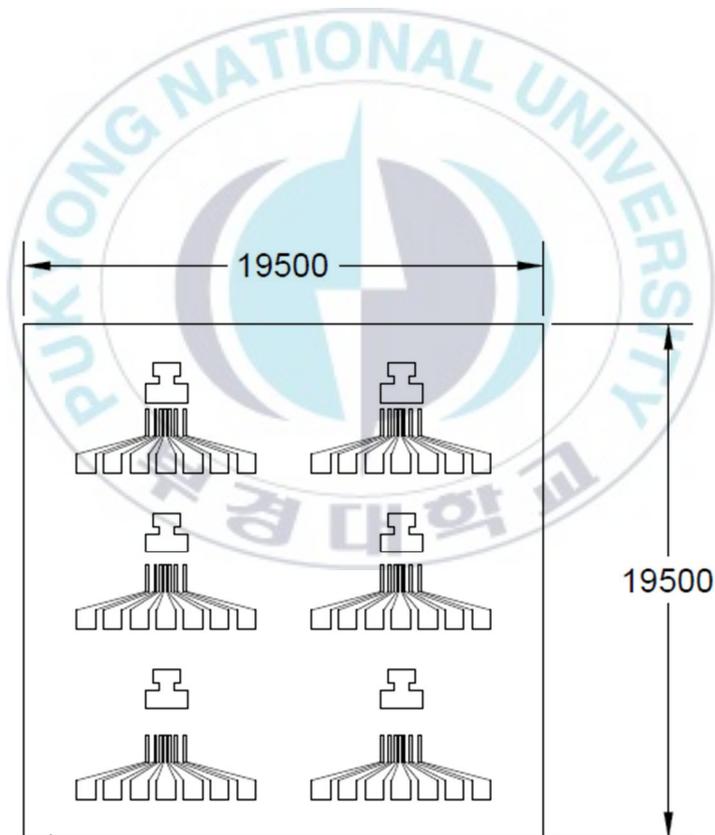


Figure 14. shadow mask

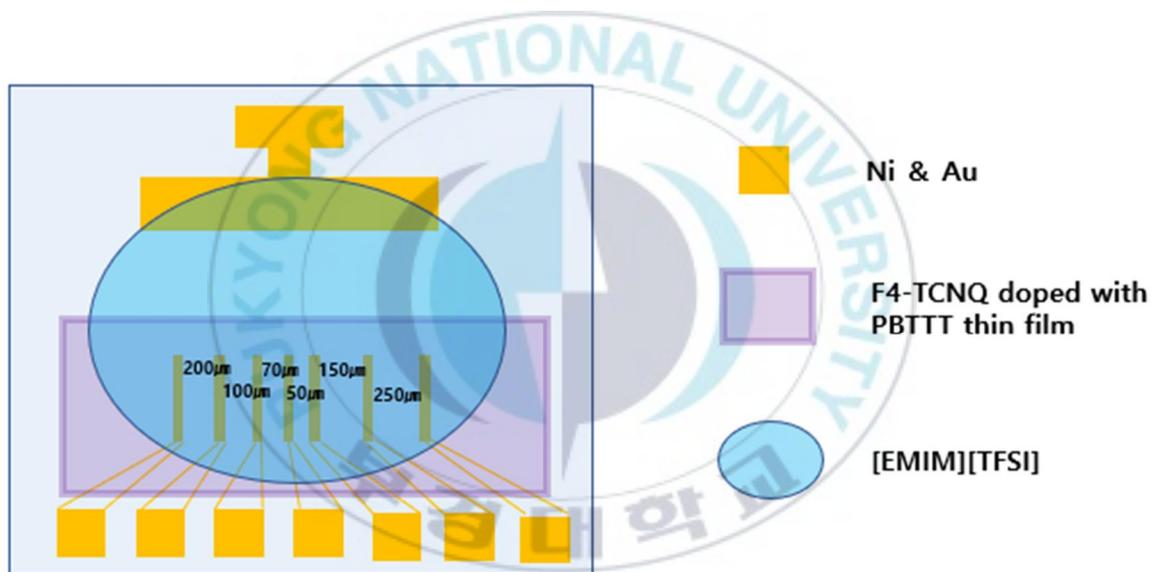


Figure 15. The structure of the device

가. Sonication

소자는 작은 먼지 하나에도 큰 영향을 받기 때문에 제작하기 전에 기판을 깨끗이 세척해야 한다. 본 연구에서는 초음파 세척을 사용하여 기판 표면에 부착된 먼지나 입자를 제거하는데 사용하였다. 기판을 Acetone 과 Isopropylalcohol (IPA)를 이용하여 각각 10 분동안 초음파 세척을 하였다. Figure16 는 본 연구에서 사용된 sonicator 이다.



Figure 16. Sonicator in my lab

나. Thermal evaporation

Thermal evaporation 은 Physical Vapor Deposition (PVD) 기술 중에서 비교적 간단한 증착 방법이다. Figure17 는 Thermal evaporation 의 증착 프로세스를 간단히 도식화한 그림이다. 평균 자유 경로는 원자 또는 분자가 다른 입자와 충돌하기 전에 진공 챔버 내에서 이동할 수 있는 평균 거리를 뜻한다. 챔버의 내부 압력은 약 10^{-8} Torr 로 평균 자유 경로 보다 낮은 기점을 가지게 되면 평균 자유 경로가 소스와 기판 사이의 거리보다 길어진다. 먼저 Vacuum Chamber 를 열고 금속을 텅스텐 보트위에 올린다. 기판을 지그에 맞춰서 마스크 위에 올린 후 Chamber 를 닫고 내부에 진공을 잡아 놓은 상태에서 셔터를 열고 보트에 전류를 가해 온도를 높여서 열을 발생시킨다. 충분한 열 에너지를 받은 소스는 증발되면서 기판 위에 얹어진 마스크에 덮이지 않은 부분에 증착된다. 본 실험에서는 전극을 Ni 을 10nm 두께로 형성하고 Au 는 30nm 두께로 각각 1.0nm/s 의 속도로 형성하였다. 본 실험에서 사용한 thermal evaporator 는 figure18 에 나타내었다.

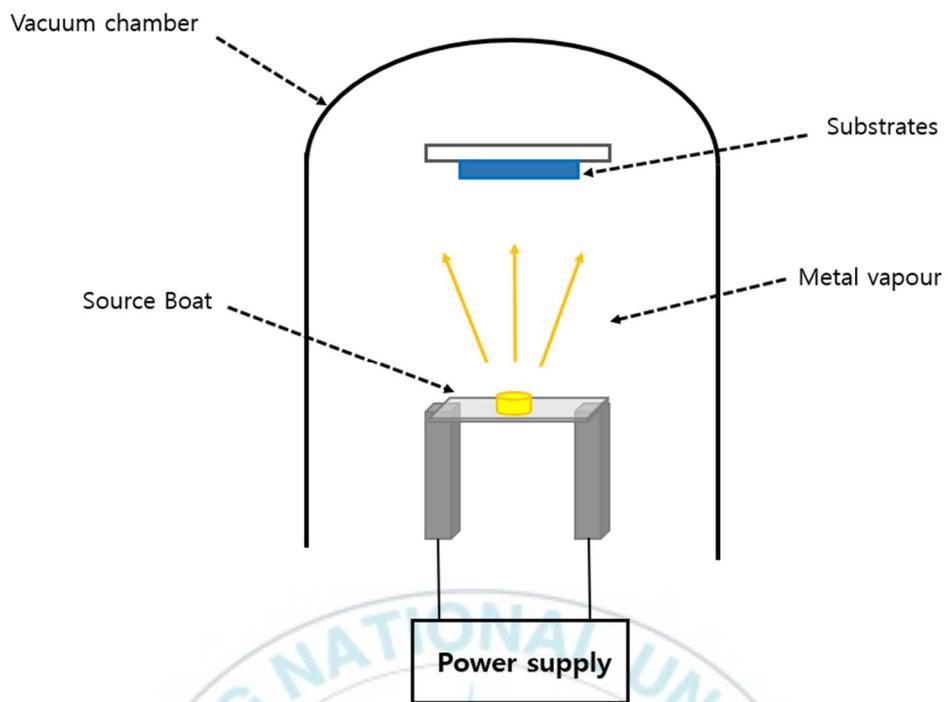


Figure 17. Simple schematic of thermal evaporator



Figure 18. Thermal evaporator in my lab

다. Spin-coating 및 Annealing

고분자 반도체 박막을 형성하는 방법에는 딥 코팅 (Dip coating), 바 코팅 (Bar coating), 증기 (Solvent vapour), 스핀 코팅 (Spin coating) 등등 여러가지 방법이 있다. 본 실험에서는 간단하면서 균일하며 비교적 짧은 시간을 요구하는 스핀 코팅을 사용하였다. Spin-coating 은 중간에 있는 진공관에 기판을 올려 진공으로 고정시키고, 기판 위에 절연체 용액이나 고분자 반도체를 도포한 후 일정한 속도로 회전시켜 용액을 퍼뜨리면서 용매가 증발하는 방식이다. 하지만 spin-coating 으로 형성된 고분자 박막은 분자 배열이 고르지 않다. 그러므로 남아있는 잔여 용매를 제거하는 동시에 사슬을 재배열하기 위해 annealing 공정이 요구된다. 고분자 박막에 유리 전이 온도 (T_g) 이상의 온도가 가해지면 이에 의해 열 에너지를 받은 사슬이 결정을 형성하게 된다. 본 실험에서는 용액화 된 PBTTT- C_{14} 를 기판위에 도포하고 3000rpm, 60s 로 spin-coating 하고 핫플레이트에서 180°C ,1h 의 조건으로 annealing 해주었다. Figure19 은 spin coating 을 하고 annealing 하는 과정을 나타낸 그림이며 Figure20 은 annealing 과정에서 사용한 hot plate 이다.

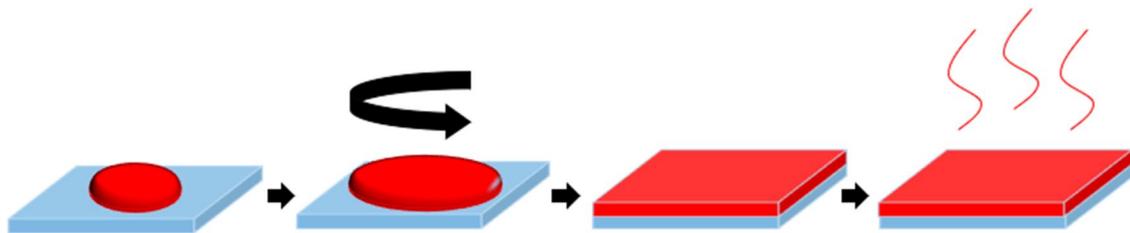


Figure 19. Spin coating & Annealing process

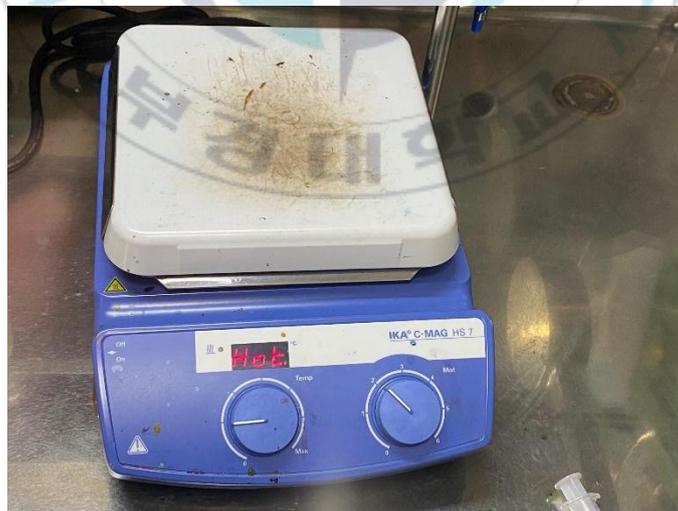
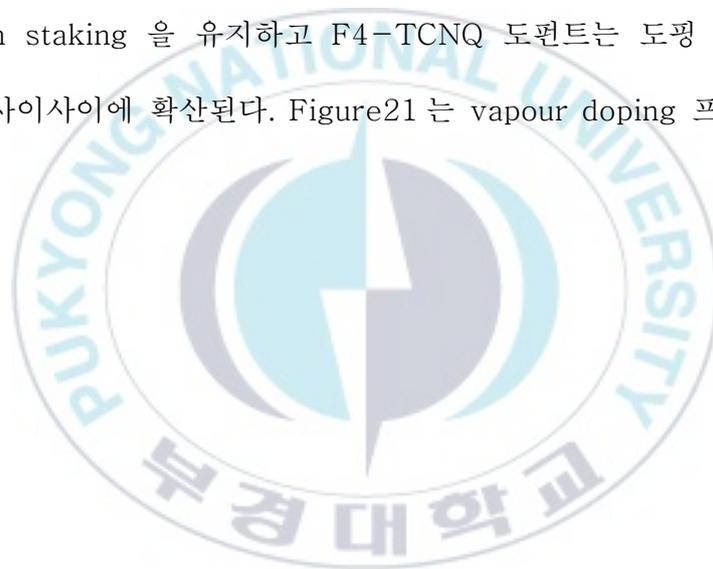


Figure 20. Hot plate in my lab

라. Physical doping^[19,20]

F4-TCNQ 는 thiophene polymer 나 thiophene small molecules 과 CPX (Charge Transfer Complex) 를 형성한다. 그렇기 때문에 PBTTT-C₁₄ 와 F4-TCNQ 가 CPX 를 형성할 수 있다고 예상하였다. PBTTT-C₁₄ 용액을 spin-coating 하고 annealing 한 기판을 doping chamber 위쪽에 부착하고, 소량으로 덜어낸 F4-TCNQ powder 를 220℃로 가열시켰다. Dopant 는 고분자 박막에 증기 형태로 도핑이 되며 1min 과 2min 의 시간으로 각각 도핑하였다. Physical doping 하였을 때 PBTTT-C₁₄ 분자는 edge on staking 을 유지하고 F4-TCNQ 도펀트는 도핑 효과를 제공하면서 side-chain 에 사이사이에 확산된다. Figure21 는 vapour doping 프로세스를 도식화한 것이다.



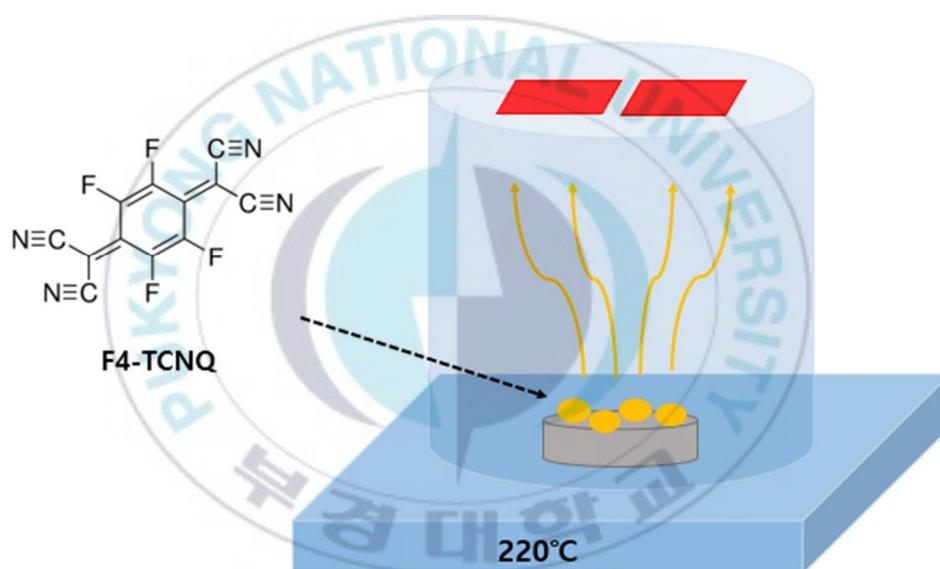


Figure 21. Vapour doping process

3. 측정방법

가. Vacuum probe station

Vacuum probe station 은 소자의 기본적인 전기적 특성인 transfer curve 와 output curve 를 진공에서 측정할 수 있는 장비이다. Figure 22 는 본 연구에서 사용한 vacuum probe station 이다. Electrolyte-gated transistor 의 electrical properties 를 관찰하기 위해 vacuum probe station 을 사용해서 I-V 특성과 sweep rate 을 측정했다.

I-V 특성을 측정하기 위해 probe station 의 tip 들을 각각 gate, source, drain 전극에 접지를 시켜 전압을 인가한다. Transfer curve 의 경우에는 V_G 를 $-1.5V \sim 1.5V$ 의 범위에서 $-0.01V$ 의 간격으로 인가하였고, V_D 는 $-0.1V, -0.3V, -0.5V$ 으로 고정하여 I_D Curve 를 측정하였다. Output curve 의 경우에는 V_D 를 $0V \sim -1.5V$ 의 범위로 $-0.05V$ 의 간격으로 인가 했고, V_G 는 $0V \sim -1V$ 로 $-0.2V$ 의 간격으로 인가하였다.

Vacuum probe station 을 이용하여 injected hole density 를 구할 수 있다. Injected hole density 는 $\int I_G dV_G / (r_{ve}V)$ 식을 이용하여 구할 수 있다. Sweep rate 를 측정하기 위해 sweep rate 를 0.08s, 0.1s, 0.12s, 0.15s, 0.23s, 0.43s 즉, 115 mV/s, 100 mV/s, 83 mV/s, 65 mV/s, 42 mV/s, 23 mV/s 으로 설정하였다.

PBTTF 필름에서 본질적으로 가능한 최대 도핑 수준을 추정하기 위해 채널 길이 변화마다 전도도 변화를 구하고 V_G 증가에 따른 변화를 구한다. 즉, $\Delta\sigma/\Delta l - V_G$ 그래프 plot 으로 도핑 레벨의 최대치를 알아보았다. 채널 길이는 50um, 70um, 100um, 150um, 200um, 250um 로써 Pristine, Doping 1min, Doping 2min 소자의 각각의 전도도 변화를 알아보았다.

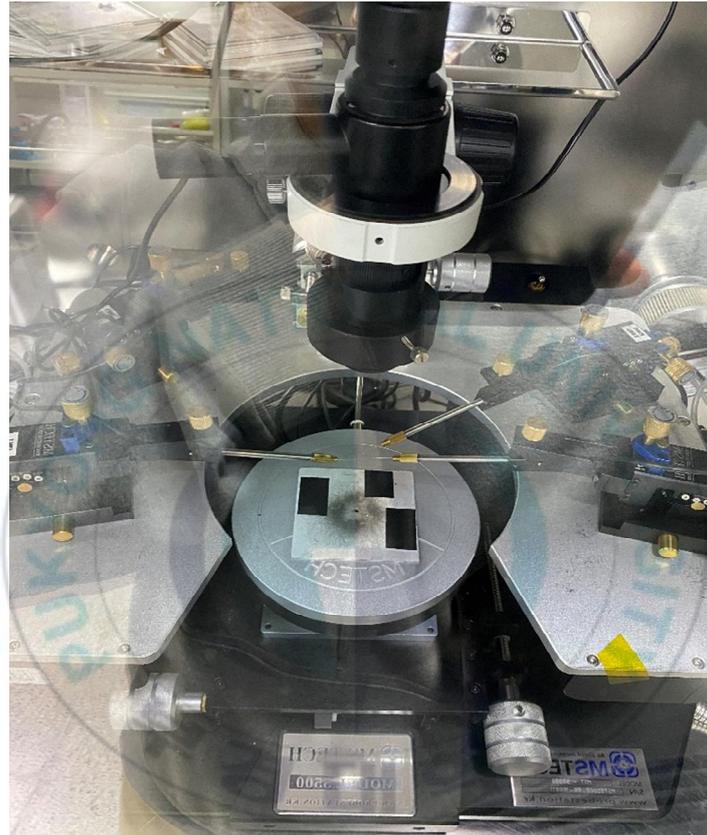


Figure 22. Probe station in our lab's glove box

IV. 실험 결과

1. 결과 및 고찰

가. 전기적 특성

제작한 전해질 게이트 트랜지스터(EGTs)를 4 - probe station 내에서 진공을 잡고 gate, drain, 전극에는 전압을 가하고 source 전극에는 접지시켜서 drain 과 source 에서 흐르는 전류를 측정하였다. Figure 23, 24 에서 소자의 transfer curve 및 output curve 그래프를 나타냈다. Transfer curve 에서 PBTTT 박막에 F4TCNQ 를 physical doping 한 소자들은 pristine 소자와 비교했을 때 on/off ratio 가 현저히 줄었다. 이러한 경향의 이유는 도핑을 하여 작은 전류에도 민감하게 반응하기 때문이라고 생각한다. 또한, 1 분 도핑 한 소자는 전류가 선형적으로 상승하는 것을 확인할 수 있다. output curve 에서는 I_D 의 전류 값이 pristine 소자에서는 최대로 $16 \mu A$ 를 나타내고 2 분 도핑한 소자는 최대로 $3000 \mu A$ 를 나타내며 급격하게 증가한 것을 확인할 수 있다. PBTTT 에 F4TCNQ 를 physical doping 한 소자들은 pristine 소자보다 I_D 이 확연하게 높다는 것을 확인할 수 있으며 physical doping 이 확실히 이루어졌다는 것을 알 수 있다.

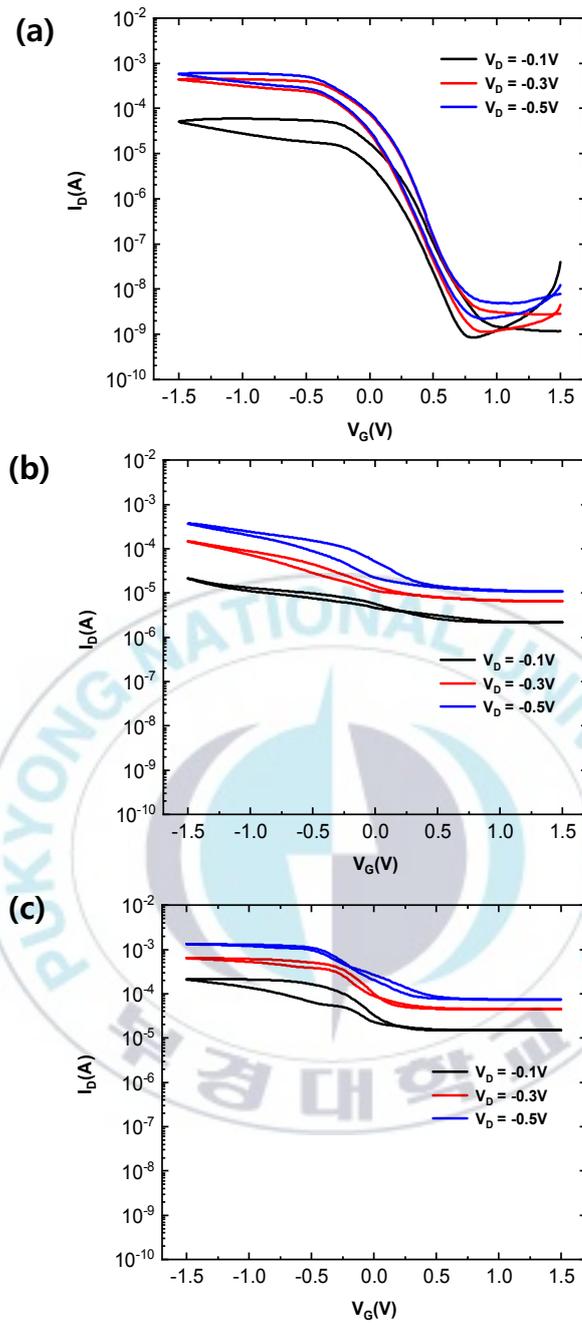


Figure 23. Comparison of transfer curve at $V_D = -0.1V, -0.3V, -0.5V$ (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device

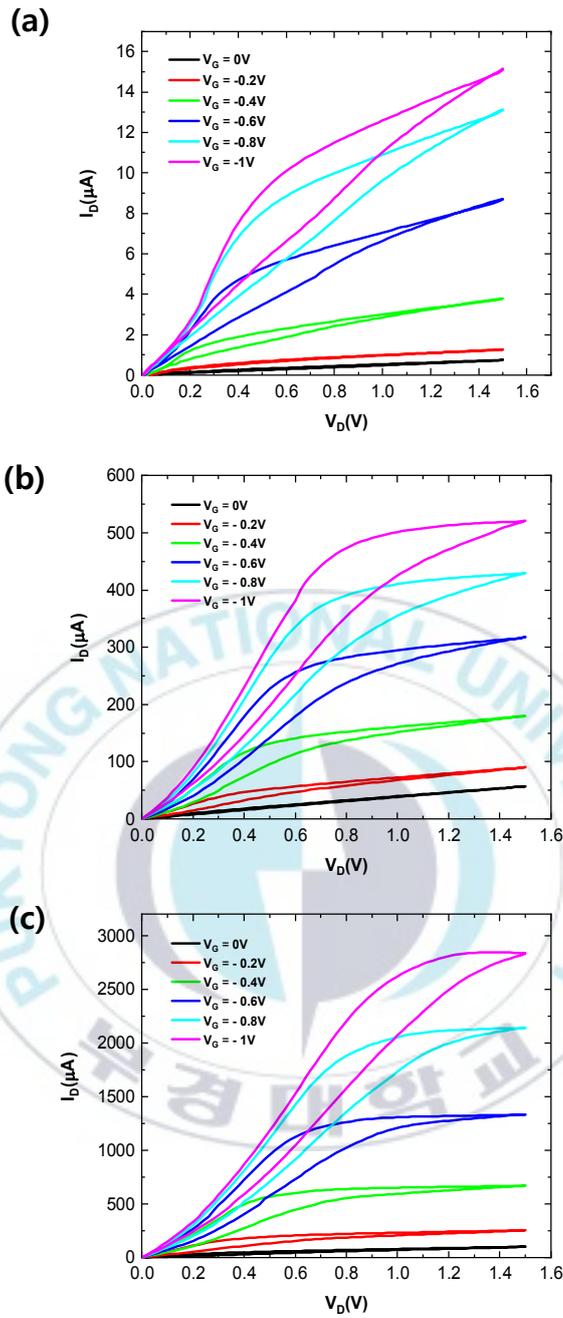


Figure 24. Comparison of output curve at $V_G=0V, -0.2V, -0.4V, -0.6V, -0.8V, -1V$ (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device

나. Sweep rate

반도체 내에 injected charge density 를 알기 위해 다양한 sweep rate 로 측정을 하였다. Pristine 소자, 1 분 도핑한 소자, 2 분 도핑한 소자의 sweep rate 는 23mV/s, 42mV/s, 65mV/s, 83mV/s, 100mV/s, 115mV/s 로 설정하고 소스/드레인과 게이트의 사이 거리를 250um 로 설정하고 V_D 는 $-0.1V$, $-0.3V$, $-0.5V$ 로 설정하여 측정하였다.

Figure 25, 26, 27, 28, 29, 30 은 $V_D = -0.1V$, $-0.3V$, $-0.5V$ 에서의 설정한 값들로 측정한 I_D-V_G , I_G-V_G 그래프들이다. 이 과정에서 산화와 환원을 나타내는 negative peak 와 positive peak 에서 특이한 점을 발견할 수 있었다. I_G-V_G 그래프에서 1 분 도핑한 소자에서만 어떠한 peak 를 나타내지 않고 플랫한 모양을 보인다. 이러한 결과로 인해 1 분 도핑한 소자에서 ion exchange 가 일어났다고 예상하였다. 하지만 I_G-V_G 그래프에서 2 분 도핑한 소자에서는 플랫한 모양을 보이지 않았으며 오히려 negative peak 와 positive peak 의 값이 pristine 소자보다 더 크게 측정되었다. 또한 V_D 를 증가시킬수록 negative peak 가 더 높은 V_G 값을 향해 움직이는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 2 분 도핑한 소자의 V_D 값을 $-0.7V$, $-1.1V$, $-1.5V$ 로 더 증가시켜 negative peak 의 변화를 확인해보았다. 그 결과 2 분 도핑한 소자의 $V_D = -1.5V$ 에서 1 분 도핑한 소자의 $V_D = -0.1V$ 인 모양과 유사해지는 것을 확인하였다. 또한 그래프에서도 미비하지만 전류가 선형적으로 상승하는 1 분 도핑한 소자의 그래프와 경향이 비슷해지는 것을 확인하였다. 이를 통해 2 분 도핑한 소자는 $V_D = -0.1V$, $-0.3V$, $-0.5V$ 에서는 ion exchange doping 이 일어나지 않지만 V_D 값을 $-0.7V$, $-1.1V$, $-1.5V$ 로 더 증가시켰을 때 점차 1 분 도핑한 소자와 경향성이 유사해지는 것을 보아 ion exchange doping 이 일어난다고 추측하였다. Figure 31 는 2 분 도핑한 소자에서 $V_D = -0.7V$, $-1.1V$, $-1.5V$ 일 때 I_D-V_G , I_G-V_G 그래프들이다.

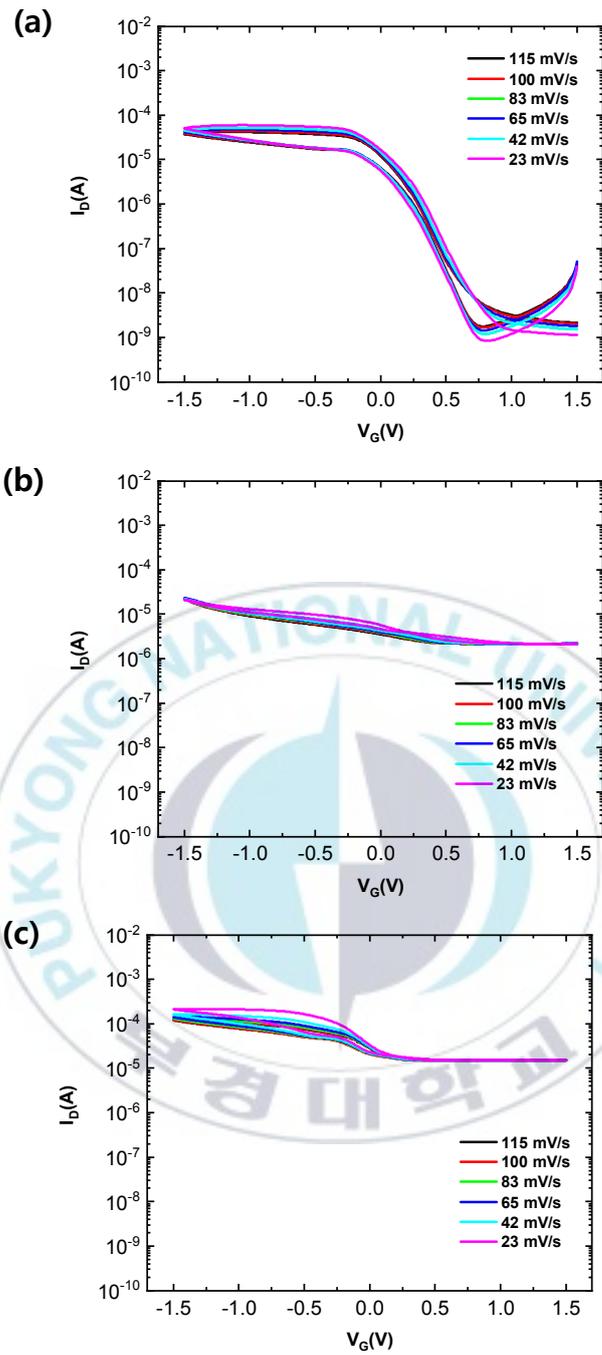


Figure 25. Comparison of I_D - V_G graph at various sweep rate (23mV/s, 42mV/s, 65mV/s, 83mV/s, 100mV/s, 115mV/s) and $V_D = -0.1$ V (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device

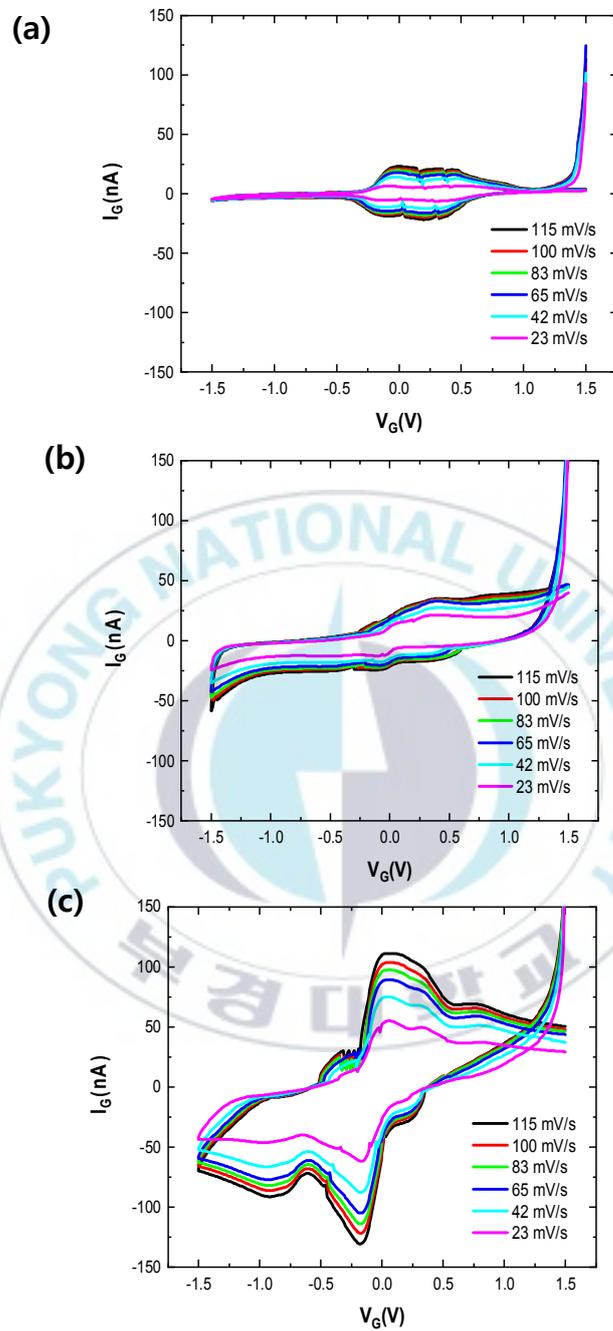


Figure 26. Comparison of I_G - V_G graph at various sweep rate (23mV/s, 42mV/s, 65mV/s, 83mV/s, 100mV/s, 115mV/s) and $V_D = -0.1$ V (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device

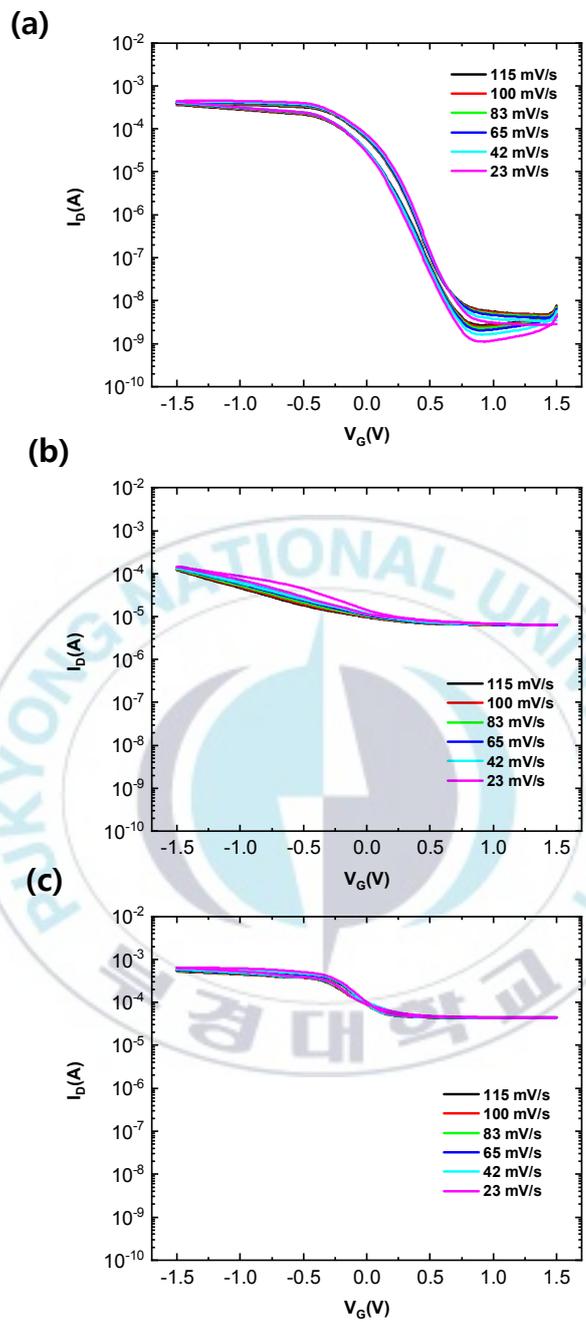


Figure 27. Comparison of I_D - V_G graph at various sweep rate (23mV/s, 42mV/s, 65mV/s, 83mV/s, 100mV/s, 115mV/s) and V_D =-0.3V (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device

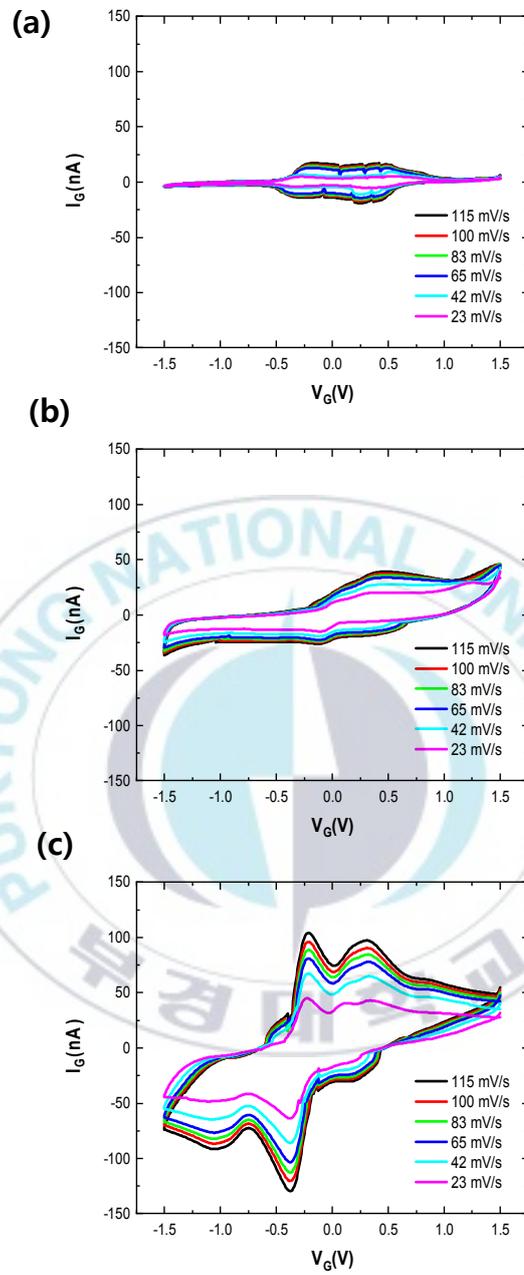


Figure 28. Comparison of I_G - V_G graph at various sweep rate (23mV/s, 42mV/s, 65mV/s, 83mV/s, 100mV/s, 115mV/s) and $V_D = -0.3$ V (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device

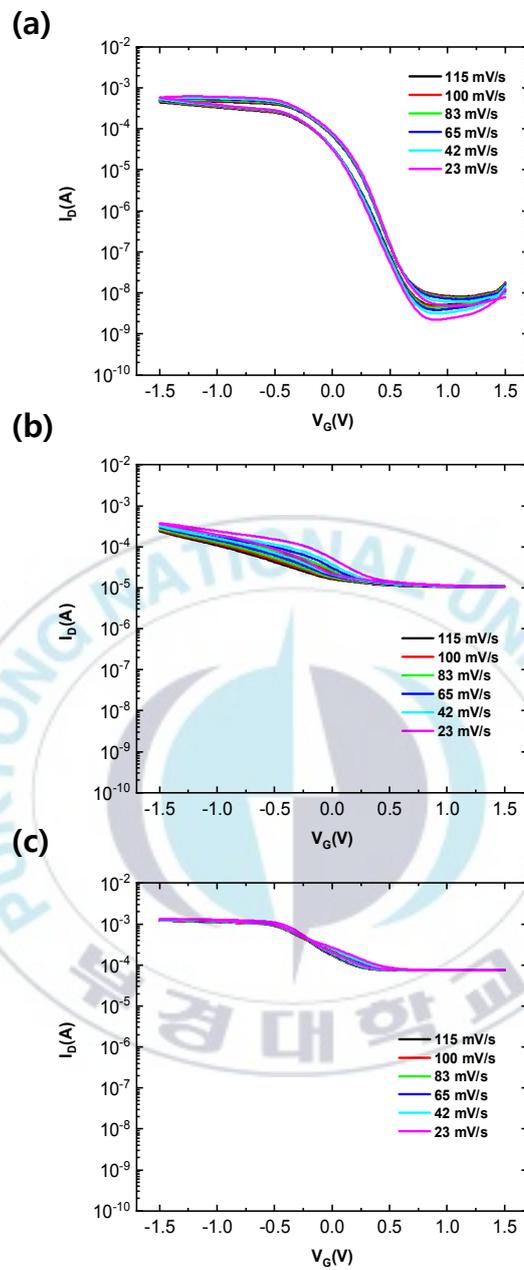


Figure 29. Comparison of I_D - V_G graph at various sweep rate (23mV/s, 42mV/s, 65mV/s, 83mV/s, 100mV/s, 115mV/s) and $V_D=-0.5$ V (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device

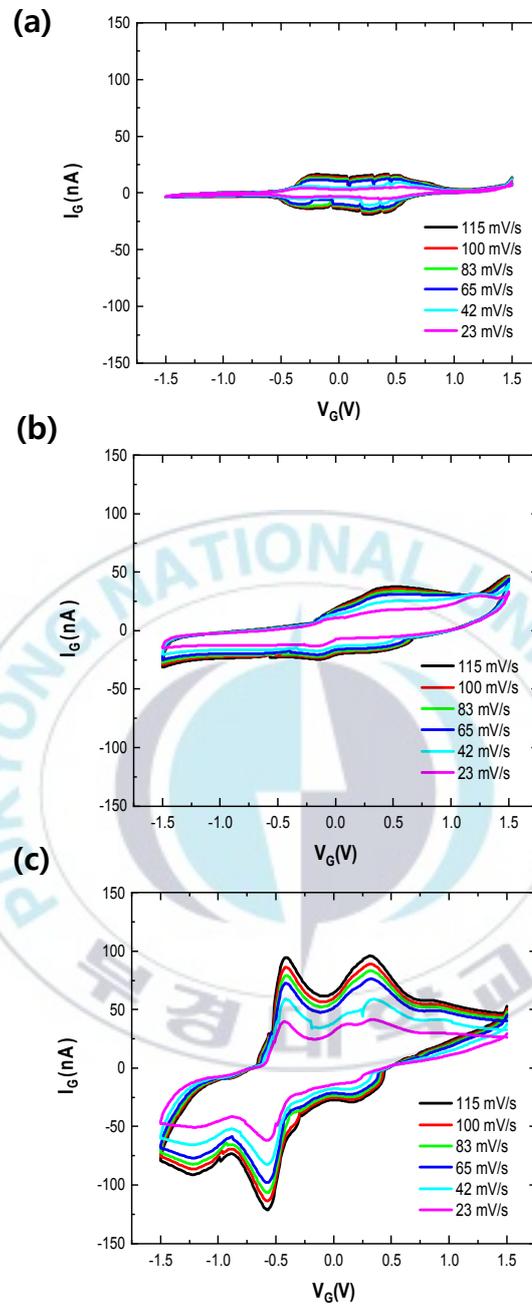


Figure 30. Comparison of I_G - V_G graph at various sweep rate (23mV/s, 42mV/s, 65mV/s, 83mV/s, 100mV/s, 115mV/s) and $V_D=-0.5V$ (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device

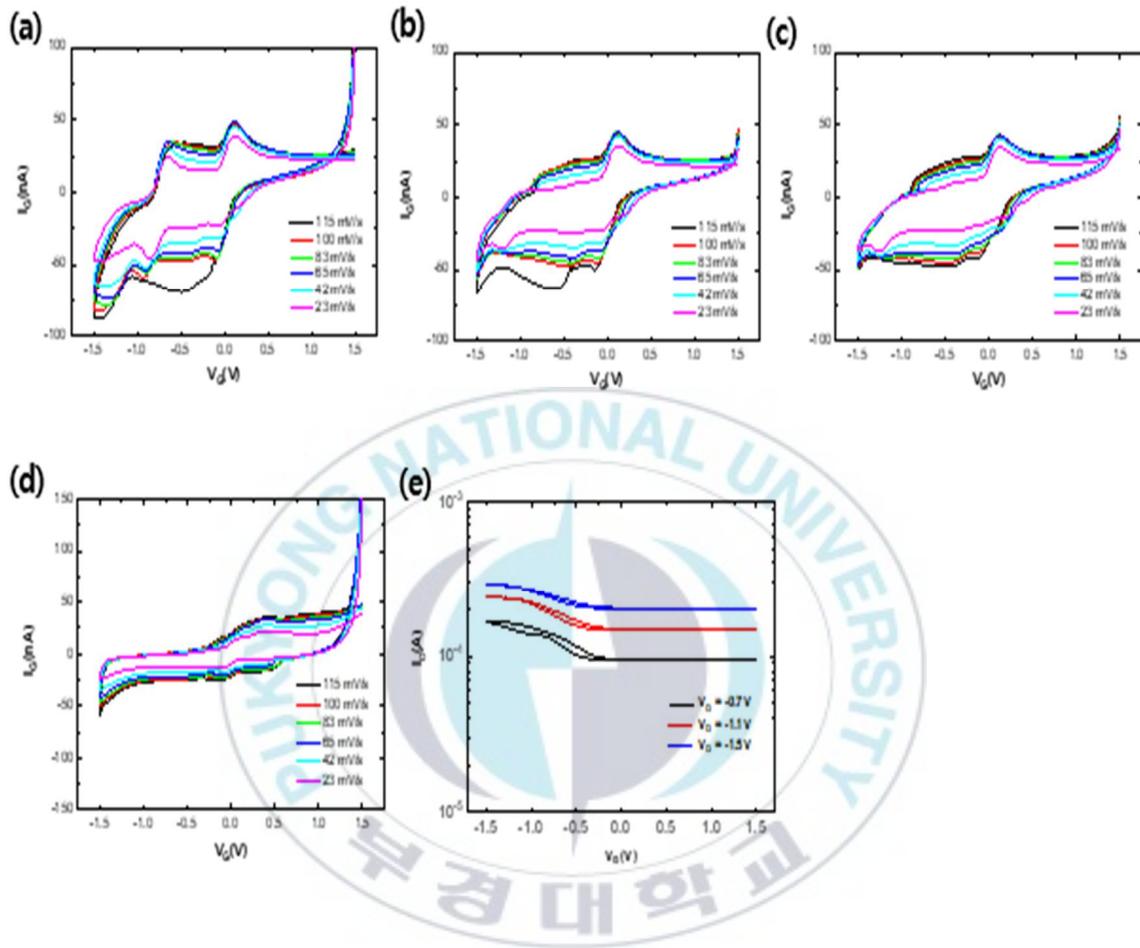


Figure 31. Comparison of I_G - V_G graph at various sweep rate (23mV/s, 42mV/s, 65mV/s, 83mV/s, 100mV/s, 115mV/s) (a) Doping 2min device at $V_D=-0.7V$ (b) Doping 2min device at $V_D=-1.1V$ (c) Doping 2min device at $V_D=-1.5V$ (d) Doping 1min device at $V_D=-0.1V$ and (e) I_D - V_G graph at $V_D=-0.7V, -1.1V, -1.5V$

다. Injected charge density

Pristine, 1 분 도핑, 2 분 도핑한 소자 각각의 injected charge density 를 다음 식을 이용하여 수치화하였다. Figure32 는 $V_D = -0.1V, -0.3V, -0.5V$ 에서 pristine, 1 분 도핑, 2 분 도핑한 소자의 injected charge density 와 $V_D = -0.7V, -1.1V, -1.5V$ 에서 2 분 도핑한 소자의 injected charge density 를 그래프로 나타낸 것이다.

$$\int I_G dV_G / (r_v e V)$$

e: elementary charge, V: channel volume, r_v : sweep rate

그 결과 PBTTT 박막에 F4TCNQ를 도핑한 소자일수록 반도체 내에 주입된 charge density 가 높았다. 이러한 이유는 2 분 도핑한 소자는 이미 과도하게 도핑이 되었기 때문에 음이온을 pristine 소자보다 더욱 끌어들이어 나온 결과라고 예상되며 2 분 도핑한 소자를 $V_D = -0.7V, -1.1V, -1.5V$ 로 인가하였을 때 injected charge density 값은 1 분 도핑한 소자의 값과 동일해지는 것을 확인하였다. 이를 통해 1 분 도핑한 소자의 injected charge density 는 ion exchange doping 만의 고유한 값으로 추측하였다.

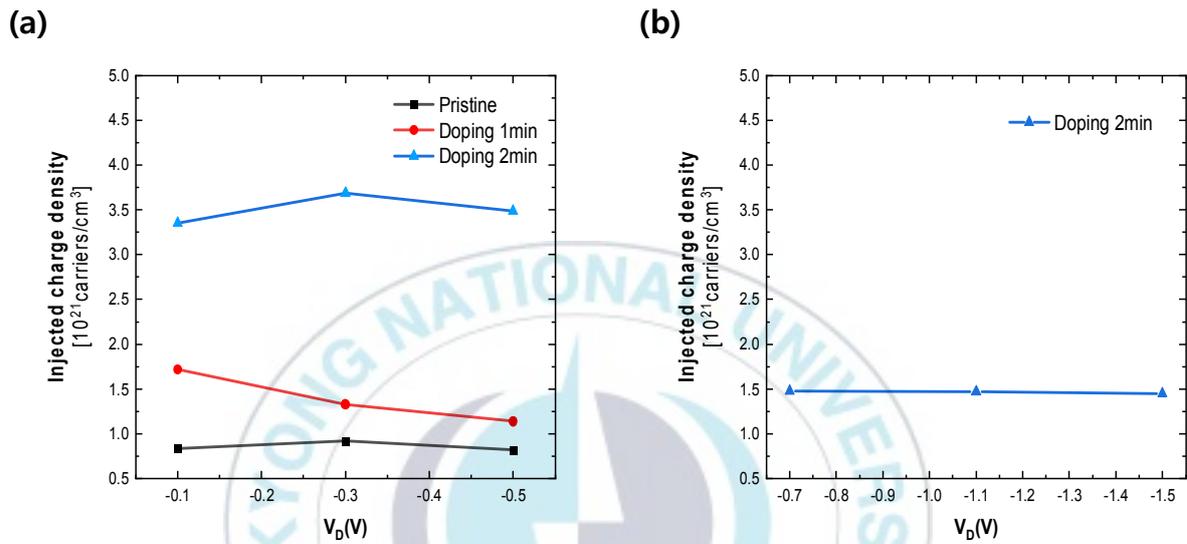
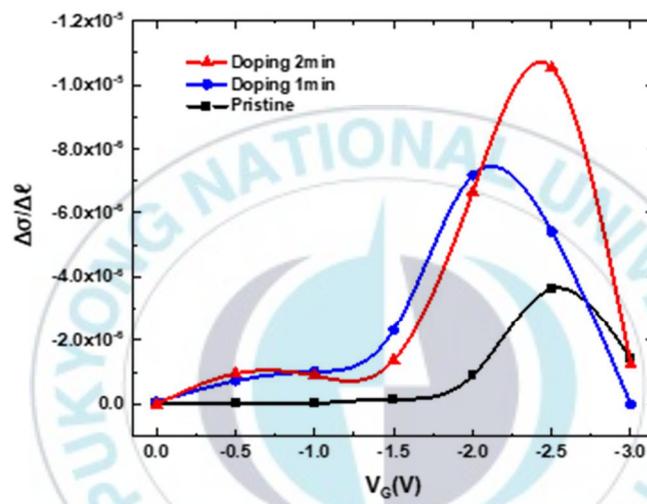


Figure 32. Injected charge density of pristine device, doping 1min device, doping 2min device (a) $V_D = -0.1V, -0.3V, -0.5V$ (b) $V_D = -0.7V, -1.1V, -1.5V$

라. $\Delta\sigma/\Delta l - V_G(V)$

50 μm , 70 μm , 100 μm , 150 μm , 200 μm , 250 μm 의 channel length 마다 저항값을 추출하여 channel length 마다의 전도도 값을 구하였다. 그 후 $\Delta\sigma/\Delta l$ 값을 0V ~ -3V의 V_G 값으로 나타내어 최대 doping level 을 추정해냈다. Figure 33 은 $\Delta\sigma/\Delta l - V_G(V)$ 그래프로 pristine, 1 분 도핑, 2 분 도핑 소자의 최대 doping level 을 추정한 것이다. 공통적으로 전도도가 처음에는 증가했다가 게이트 전극에 적용된 특정한 바이어스가 증가함에 따라 최대 전도도에 도달한다. 하지만 임계점 이후에 다시 감소하는 가역적 프로세스를 보여준다. Pristine 소자와 2 분 도핑한 소자는 V_G 가 -2.5V 에서 최대 전도도에 도달했으며 각각 $-3.62\text{E}-06$, $-1.05\text{E}-05$ 의 값을 나타낸다. 하지만 1 분 도핑한 소자의 경우 V_G 가 -2V 에서 최대 전도도로 도달하였으며 $-7.16\text{E}-06$ 의 값을 나타낸다. Pristine 소자와 2 분 도핑한 소자는 같은 V_G 값에서 최대전도도를 나타내는 비슷한 경향성을 가졌으며 이는 이후 각각의 소자의 메커니즘을 추측하는데 근거로 삼았다.



	Pristine ($V_G = -2.5V$)	1 min doping ($V_G = -2.0V$)	2 min doping ($V_G = -2.5V$)
Max value	-3.62E-6	-7.16E-6	-1.05E-5

Figure 33. $\Delta\sigma/\Delta\ell$ - V_G graph to estimate maximum doping level (a) Pristine device (b) Doping 1min device (c) Doping 2min device

마. Mechanism

Pristine, 1 분 도핑, 2 분 도핑 소자의 모든 데이터를 통해서 그에 따른 도핑 메커니즘을 추측해보았다. Pristine 소자는 작은 V_G 값에도 큰 I_D 값을 나타내며 I_G-V_G 그래프에서 산화, 환원 peak 가 발견되었다 따라서 이온 액체의 음이온이 반도체 내로 투과되어 산화 반응이 일어난 electrochemical doping 을 나타낸다고 추측하였다. 1 분동안 PBTTT- C_{14} 박막에 F4TCNQ 를 physical doping 소자는 I_G-V_G 에서 어떠한 산화, 환원 peak 를 발견하지 못하였기 때문에 ion exchange doping 을 일어났다고 추측하였다. 하지만 2 분 도핑한 소자에서는 플랫폼 모양을 보이지 않았으며 오히려 negative peak 와 positive peak 의 값이 pristine 소자보다 더 크게 측정되었다. 따라서 처음에는 산화가 과도하게 되어 electrochemical doping 양상을 보이다가 V_D 를 증가시킬수록 ion exchange doping 양상을 보인다고 추측하였다. 따라서 최적의 ion exchange doping 에는 임계치가 존재하고 적당한 dopant 의 양이 필요하다고 추측하였다.

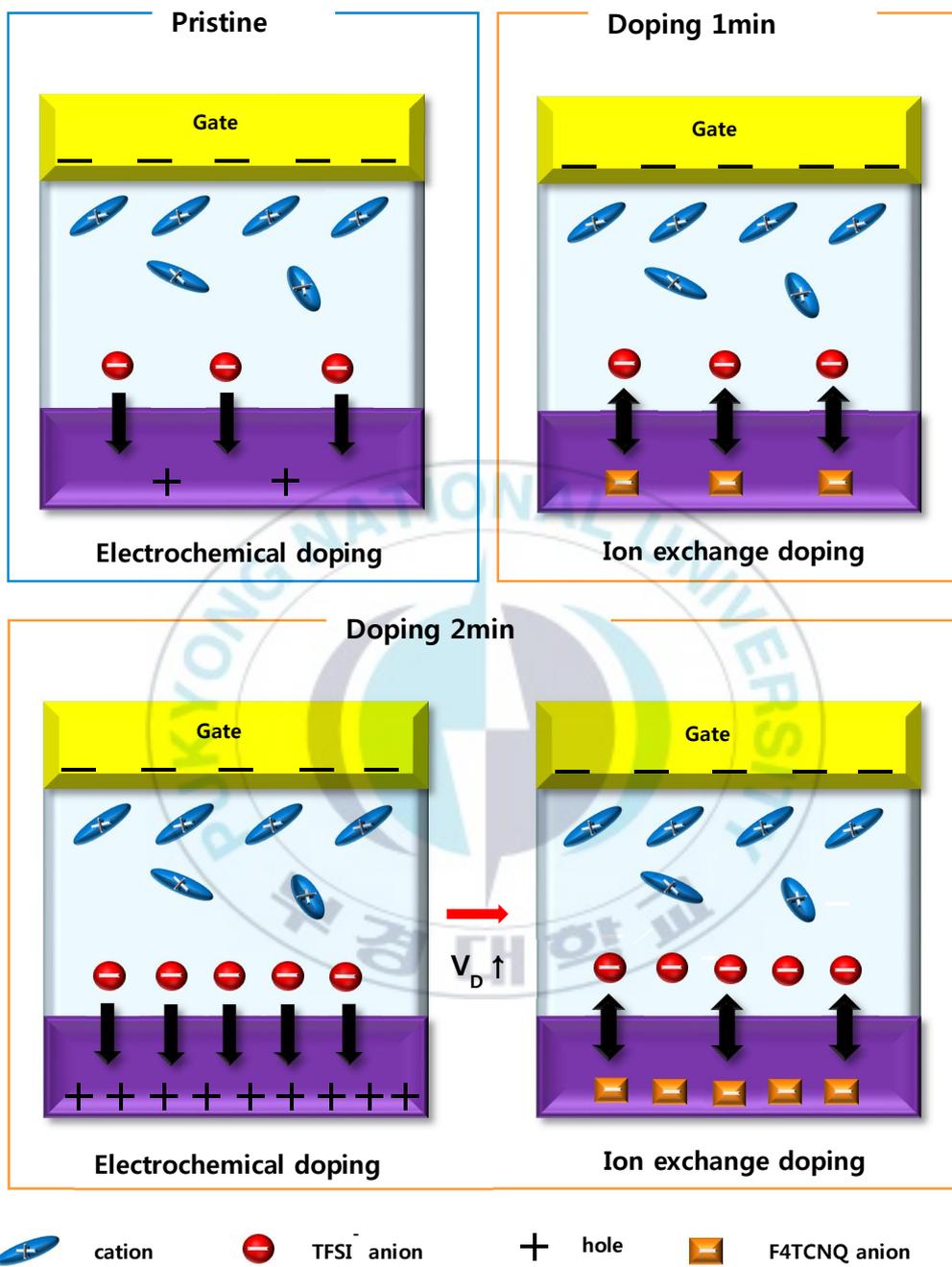


Figure 34. The schematic of mechanism of pristine device, doping 1min device, doping 2min device

V. 요약

본 연구에서는 PBTTT 필름에서 본질적으로 가능한 최대 도핑 수준을 추정하기 위해 [EMIM][TFSI] 및 F4-TCNQ 가 도핑 된 PBTTT-C₁₄ 폴리머 필름을 전해질 게이트 매체 및 전도 채널층으로 각각 사용하는 전기 화학 트랜지스터를 제작하였다. π -공액 고분자 반도체 필름의 이온 교환 도핑을 위한 구동력을 전기 화학적으로 조절하였으며 이온 교환 도핑 프로세스의 메커니즘을 조사하였다.

먼저 제작한 전해질 게이트 트랜지스터(EGTs)를 4 - probe station 내에서 진공을 잡고 gate, drain, 전극에는 전압을 가하고 source 전극에는 접지시켜서 drain 과 source 에서 흐르는 전류를 측정하였다.

Transfer curve 에서 PBTTT 박막에 F4TCNQ 를 physical doping 한 소자들은 pristine 소자와 비교했을 때 on/off ratio 가 현저히 줄었으며 또한, 1 분 도핑 한 소자는 전류가 선형적으로 상승하는 것을 확인할 수 있다. Output curve 에서는 I_D의 전류 값이 pristine 소자에서는 최대로 16 μ A 를 나타내고 2 분 도핑한 소자는 최대로 3000 μ A 를 나타내며 급격하게 증가한 것을 확인할 수 있다. PBTTT 에 F4TCNQ 를 physical doping 한 소자들은 pristine 소자보다 I_D 이 확연하게 높다는 것을 확인할 수 있으며 physical doping 이 확실히 이루어졌다는 것을 알 수 있다.

그 다음 반도체 내에 injected charge density 를 알기 위해 다양한 sweep rate 로 측정을 하였다. Pristine 소자, 1 분 도핑한 소자, 2 분 도핑한 소자의 sweep rate 는 23mV/s, 42mV/s, 65mV/s, 83mV/s, 100mV/s, 115mV/s 로 설정하고 소스/드레인과 게이트의 사이 거리를 250 μ m 로 설정하고 V_D 는 -0.1V, -0.3V, -0.5V 로 설정하여 측정하였다.

이 과정에서 산화와 환원을 나타내는 negative peak 와 positive peak 에서 특이한 점을 발견할 수 있었다. I_G-V_G 그래프에서 1 분 도핑한 소자에서만 어떠한 peak 를 나타내지 않고 플랫한 모양을 보인다. 이러한 결과로 인해 1 분 도핑한 소자에서 ion exchange 가 일어났다고 예상하였다. 하지만 I_G-V_G 그래프에서 2 분 도핑한 소자에서는 플랫한 모양을 보이지 않았으며 오히려 negative peak 와 positive peak 의 값이 pristine 소자보다 더 크게 측정되었다. 또한 V_D 를 증가시킬수록 negative peak 가 더 높은 V_G 값을 향해 움직이는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 2 분 도핑한 소자의 V_D 값을 증가시켜 negative peak 의 변화를 확인해보았다. 그 결과 2 분 도핑한 소자의 $V_D = -1.5V$ 에서 1 분 도핑한 소자의 $V_D = -0.1V$ 인 모양과 유사해지는 것을 확인하였다. 이를 통해 2 분 도핑한 소자는 $V_D = -0.1V, -0.3V, -0.5V$ 에서는 ion exchange doping 이 일어나지 않지만 V_D 값을 $-0.7V, -1.1V, -1.5V$ 로 더 증가시켰을 때 점차 1 분 도핑한 소자와 경향성이 유사해지는 것을 보아 ion exchange doping 이 일어난다고 추측하였다.

Sweep rate 그래프를 이용하여 구한 각각 소자의 injected charge density 를 수치화하였다. 그 결과 PBTTC 박막에 F4TCNQ 를 도핑한 소자일수록 반도체 내에 주입된 charge density 가 높았다. 이러한 이유는 2 분 도핑한 소자는 이미 과도하게 도핑이 되었기 때문에 음이온을 pristine 소자보다 더욱 끌어들여 나온 결과라고 예상되며 2 분 도핑한 소자를 $V_D = -0.7V, -1.1V, -1.5V$ 로 인가하였을 때 injected charge density 값은 1 분 도핑한 소자의 값과 동일해지는 것을 통해 1 분 도핑한 소자의 injected charge density 는 ion exchange doping 만의 고유한 값으로 추측하였다.

Pristine, 1 분 도핑, 2 분 도핑 소자의 모든 데이터를 통해서 그에 따른 도핑 메커니즘을 추측해보았다. Pristine 소자는 이온 액체의 음이온이 반도체 내로 투과되어

산화 반응이 일어난 electrochemical doping 을 나타낸다고 추측하였다. 1 분 동안 PBTTC-C₁₄ 박막에 F4TCNQ 를 physical doping 소자는 I_G-V_G 에서 어떠한 산화, 환원 peak 를 발견하지 못하였기 때문에 ion exchange doping 을 일어났다고 추측하였다. 하지만 2 분 도핑한 소자에서는 처음에는 산화가 과도하게 되어 electrochemical doping 양상을 보이다가 V_D 를 증가시킬수록 ion exchange doping 양상을 보인다고 추측하였다. 따라서 최적의 ion exchange doping 에는 임계치가 존재하고 적당한 dopant 의 양이 필요하다고 추측하였다.



참 고 문 헌

- [1] 권혁진, 김세현. 차세대 스마트 전자를 위한 전기화학 트랜지스터, **2020**
- [2] S. T. Senthilkumar ^a, R. Kalai Selvan ^{*a}, Y. S. Lee ^b and J. S. Melo, J. Mater. Chem. A, **2013**, 1, 1086–1095
- [3] 이동희, 김현지, 이근형, 고분자 과학과 기술 26(6), **2015.12**, 483–489(7 pages)
- [4] 이동희, 양해민, 이근형, 이온성 액체 기반의 고분자전해질을 이용한 차세대 전기화학소자, **2016**
- [5] Jiyoul Lee, Matthew J. Panzer, Yiyong He, Timothy P. Lodge, and C. Daniel Frisbie, J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 15, 4532–4533
- [6] Jiyoul Lee, Boeun Cho, Jong Won Chung, and Moon Sung Kang, Appl. Phys. Lett. 103, 163302 **2013**
- [7] Matthew J. Panzer and C. Daniel Frisbie, J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 20, 6599–6607
- [8] Jiyoul Lee, Loren G. Kaake, Jeong Ho Cho, X.-Y. Zhu, Timothy P. Lodge, and C. Daniel Frisbie, J. Phys. Chem. C **2009**, 113, 8972–8981
- [9] <https://cafe.naver.com/jkchem/1260>
- [10] 한아름, 유호정1, 이해량, 오준학, NEWS & INFORMATION FOR CHEMICAL ENGINEERS, Vol. 33, No. 4, **2015**
- [11] P. Pingel, D. Neher, Phys. Rev. B **2013**, 87, 115209

- [1 2] S. S. Li, Semiconductor Measurement Technology, NBS Special Publication, **1977**, 400–33
- [1 3] I. E. Jacobs and A. J. Moulé, Adv. Mater. **2017**, 29, 1703063
- [1 4] I. Salzmann, et al. Acc. Chem. Res. **2016**, 49, 370–378
- [1 5] H. Mendez, et al. Nat. Commun. **2015**, 6, 8560.
- [1 6] J. E. Cochran, et al. Macromolecules **2014**, 47, 6836.
- [1 7]) L. Muller et al., Chem. Mater. **2016**, 28, 4432
- [1 8] Jeffrey M. Klein, Evio Panichi and Burcu Gurkan, Phys. Chem. Chem. Phys., **2019**, 21, 3712–3720
- [1 9] Yong Xu, Huabin Sun, Ao Liu, Hui–Hui Zhu, Wenwu Li, Yen–Fu Lin, Yong–Young Noh, VOLUME 31 ISSUE 35 ADVANCED MATERIALS, **2018**
- [2 0] Se Hyun Kim, Kihyon Hong, Wei Xie, Keun Hyung Lee, Sipei Zhang, Timothy P. Lodge, C.Daniel Frisbie, Wiley Online Library, **2013**