



# 공학석사 학위논문

# Organic TFT의 고전도성 물질 - 전이금속 산화물 복합체 기반 접촉전극 제조 기술에 관한 연구



2022년 2월

부경대학교대학원

스마트그린기술공학과

이 영 재

# 공학석사 학위논문

# Organic TFT의 고전도성 물질 - 전이금속 산화물 복합체 기반 접촉전극 제조 기술에 관한 연구



2022년 2월

부경대학교대학원

스마트그린기술공학과

이 영 재

# 이영재의 공학석사 학위논문을 인준함.



목 차
List of figures iii
List of Tables v
Abstract vi
I. 서론 ···································
Ⅱ. 배경이론
1. 나노인쇄전자의 발전
2. 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET)
가. OFET 구조
나. OFET의 구동원리 및 전기적 특성9
다. 유기반도체 소재 11
3. 접촉전극재료 ····································
가. Rhenium(IV) oxide/SWCNT 복합체17
Ⅲ. 실험 및 측정
1. 실험 재료
가. Rhenium(IV) oxide/SWCNT 복합체 용액 제조 21
나. Organic Semiconductors ······ 23
2. 실험 방법
가. Silicon oxide 기판 세척 ······24
나. Spray coating을 통한 ReO2/SWCNT 전극 형성
다. Spin coating을 통한 고분자 반도체 박막 형성

i

3. 실험 장비	27
가. 라만 측정 장비 (Raman spectroscopy)	27
나. SEM(Scanning Electron Microscope) 분석 장비	29
다. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석 장비	30
라. UPS(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) 분석 장비	32
마. 반도체 소자 분석 장비	34
Ⅳ. 실험 결과	36
1. Raman data 분석 ······	36
2. SEM을 통한 코팅된 표면 특성 분석	38
3. XPS data 분석 ······	40
4. UPS data 분석 ······	42
5. OFET의 전기적 특성 변화 분석	45
V. 결 론 ··································	49
참 고 문 헌	51
A AN A CH OL IN	

# LIST OF FIGURES

Figure 1. Application field of Organic electronic device	4
Figure 2. Classification of Field Effect Transistor (FETs)	5
Figure 3. OFET device structure	8
Figure 4. Chemical structures of Organic Semiconductors 13	3
Figure 5. Representative electron-transporting polymer semiconductors that	
have shown P-type and N-type characteristic	3
Figure 6. Illustration of energy levels near the surface of a solid, indicating	
work function ( $\phi$ ), Fermi level ( $E_F$ ), surface dipole ( $\delta$ ),	
electron chemical potential $(\mu_e)$ , local vacuum level $(E_V)$ and	
absolute vacuum level $(E_V, \infty)$	5
Figure 7. Single wall nanotube 20	)
Figure 8. UV-Vis of SWCNTs dispersed in NMP or the ternary isomer	
mixture of m-cresol at a concentration of 0.5 mg/ml 20	)
Figure 9. High Conductivity material-transition metal oxide Composites 22	2
Figure 10. Rhenium(IV) Oxide /Single wall nanotube Composites	
dispersion 22	2
Figure 11. Molcular structure of PDVT-10	3
Figure 12. The structure of the OFET 24	4
Figure 13. Spray coating process	5
Figure 14. Spin coating process 26	5
Figure 15. Micro Raman Spectrometer	8
Figure 16. The Schematic of SEM	)

Figure	17.	XPS-UPS Spectrometer	33
Figure	18.	Vacuum probe station	34
Figure	19.	Raman Spectrum of Rhenium(IV) oxide and	
		Raman Spectrum of SWCNT	37
Figure	20.	Raman Spectrum of Rhenium(IV) oxide/SWCNT	
		Nanocomposite Dispersed Solution	37
Figure	21.	SEM images of Rhenium(IV) oxide	38
Figure	22.	SEM images of Single wall carbon nanotube (SWCNT)	
		coated Rhenium(IV) oxide mixed from THF(Tetrahydrofuran)	38
Figure	23.	Re 4f XPS Spectrum of Rhenium(IV) oxide nanocluster	41
Figure	24.	Re 4f XPS Spectrum of Rhenium(IV) oxide/SWCNT	
		Nanocomposites	41
Figure	25.	UPS data of Rhenium(IV) oxide/SWCNT Dispersed Solution	43
Figure	26.	Comparison of PDVT-10 transfer curves of devices coated	
		with spray with Rhenium(IV) oxide/SWCNT nanocomposites	46
Figure	27.	Comparison of PDVT-10 output curves of devices coated	
		with spray with Rhenium(IV) oxide/SWCNT nanocomposites	47
		Hand I	

# LIST OF TABLES

Table	1.	Work function values of various metals	18
Table	2.	Oxidation number values of various metals	19
Table	3.	Work Function data of Rhenium(IV) oxide/SWCNT	
		Nanocomposite Dispersed Solution	44
Table	4.	Comparison of PDVT-10 transfer curves of devices coated	

with spray with Rhenium(IV) oxide/SWCNT nanocomposites ...... 48



#### Study on the Preparation of Contact Electrode based on High Conductivity Material-Metastatic Metal Oxide Composites for Organic TFT

Young Jae Lee

Department of Smart Green Technology Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

#### Abstract

Organic electronic devices have a variety of processes and infinite materials at low cost, which has attracted a lot of research attention due to numerous potential applications. The key to improving the performance of devices such as organic field effect transistors (OTFTs) is to select contact electrode materials that provide efficient charge injection to active channels. The contact electrode affects the active channel; it determines the carrier type in the energy level alignment and manages charge injections associated with the quality of the contact interface to confirm device performance. Au is the most commonly used electrode for source-drain electrode materials, and thin films based on two-dimensional materials such as metal oxides and graphene are attracting attention as alternative electrode materials. However, materials such as Au and graphene are expensive and deposited with relatively complex processes. In addition, because the surface is not good due to the formation of the interfacial dipole layer, there is a considerable charge injection barrier, so research on finding alternative electrode materials should be carried out to avoid these disadvantages. In this study, the contact electrode of

OTFTs was implemented by bar coating, which is a relatively simple process using transition metal oxides capable of solution treatment, and electrical and morphological characteristics were analyzed. This study also explored the method of fabricating a transition metal oxide composite as a material for efficient charge transfer of contact electrodes.



I. 서론

20세기 후반부터 스마트 의료에서 웨어러블 전자 기기, 5G 통신으로 이르기까지 인간과 스마트 기계가 공존하는 시대로 발전되어 왔다. 현재까지 에너지, 환경, 통신, 교육, 의료 등 다양한 응용 분야에서 유기전자소자는 유연성, 경량화 및 용액 공정을 통한 대면적 생산이 가능한 유기 반도체 소재 기반의 전자 소자를 생성할 수 있어 국내·외 연구기관 및 산업체 내에서 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그로 인해 반도체 기반 광전자 및 유기 전자 장치로서 장치의 품질, 높은 효율 및 내구성, 소형화, 미세 패턴화 등 성능을 높이기 위해 많은 연구가 수행되어왔다.

특히 광학 및 수송 특성을 개선하기 위해 유기 반도체의 고유한 전기적 특성을 향상시키거나 새로운 절연층의 개발 등에 초점을 맞추고 있지만, O TFT 소자에 중요한 전극과 활성층 간의 접촉에 더 주목할 필요가 있다. 유기 반도체와 금속 사이의 계면은 장치의 전하 주입을 결정하는 데 중요한 역할을 수행하며 그 에너지 구조는 결과적으로 장치의 성능을 지시하기 때문이다. 반도체와 전극 사이의 에너지 장벽은 전극의 일함수에 크게 좌우되기 때문에 전극에 사용되는 금속 산화물의 재료에 따라 전하 주입을 위한 에너지 장벽의 높이를 의도적으로 조절하여 OFET의 극성을 조절할 수 있다.

접촉 전극에 주로 사용되는 금(Au)이나 Graphene과 같은 고전도성 물질은 높은 비용으로 인해 저비용 전자 소자의 생성이 제한되므로 새로운 접촉 전극 재료의 채택과 그에 알맞은 전극 패터닝 기술이 필요하다.

1

본 연구에서는 용액 공정이 가능한 전이 금속 산화물과 고전도성 물질이 혼합된 복합체를 제조하여 비교적 간단한 공정인 spray coating으로 OFET 의 접촉 전극을 구현해보았고, 전기적 특성 및 형태학적 특성을 분석하였다. 이를 통해 고 전도성 물질/전이금속 산화물 복합체의 다양한 응용 가능성에 대해서도 탐구하였다.



# Ⅱ. 배경이론

#### 1. 나노인쇄전자의 발전

Fiugure 1과 같이 나노인쇄전자는 지난 수십 년 동안 유기 발광다이오드(organic light-emitting diodes)를 시작으로 하여 유기 트랜지스터(organic field-effect transistors, OFET) 및 유기 웨어러블 센서 (Organic wearable sensors) 등 광범위한 디스플레이 분야에서 지능형 스마트 소자에 대한 요구가 증가함에 따라 나노인쇄 기술이 활용되어 왔다.

마이크로 및 나노 크기의 기능성 재료를 소자에 통합시키기 위해 주로 사용되었던 포토리소그래피 기법은 직접 패턴화가 어렵고 고온에서의 진공 열 증착 공정으로 높은 제조 비용이 들기 때문에 공정 측면에서 새로운 솔루션이 필요하다.

따라서 이러한 요구 사항을 충족하는 가장 유망한 적제 제조 기술로서 스핀 코팅, 스프레이 코팅과 같은 인쇄 기법은 마이크로 및 나노 물질을 패터닝을 위한 우수한 보편성과 다양성을 갖추어 리소그래피와 달리 복잡한 기기가 필요하지 않고 비용 효율적이며, 용액화가 가능하여 비교적 간단한 공정으로 신속하게 박막을 제조하는데 매우 유리하다. 특히, 스프레이 코팅은 공정 단계의 최소화가 가능하며 박막 장치 및 시스템을 구현하는 데 적합한 전략이다. 유기전자장치는 잠재적인 기계적 유연성, 투명성을 지니고 있어 인쇄 가능한 나노 패터닝 기술로 인해 고성능 유연전자 회로 제작 및 패턴화 기술의 개발에 폭넓은 연구 활동이 이루어지도록 기능적 소자에 대한 새로운 가능성을 열어준다.

3



Figure 1. Application field of the organic electronic device

#### 2. 유기 전계효과 트랜지스터 (OTFT)

유기 전계 효과 트랜지스터(Organic Field Effect Transistor, OFET)는 회로를 열거나 닫는 스위치 및 신호를 증폭시키는 역할을 하는 유기물 기반의 반도체 재료로 구성된 전자 소자다. 게이트에 전압(V)을 걸어 채널이 형성되어 채널의 전기장에 의하여 소스(Source)에서 드레인(Drain)으로 흐르는 전류를 조절한다. 플렉서블 디스플레이(Flexible display), 웨어러블 디바이스의 스위칭 또는 센서의 역할을 할 수 있다. 또한 물질을 용매에 녹여서 사용할 수 있는 솔루션 처리의 용이성과 구조적 유연성 및 다양한 나노 물질의 호환성을 가지고 있어 인쇄 기법으로 nozzle printing 및 spray printing 등의 인쇄 공정을 적용할 수 트랜지스터의 있다. 전계 효과 구조는 Gate, Source, Drain, Semiconductor, Dielectric 등으로 구성되어 있고, Figure 2와 같이 대표적으로 MOSFET(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors)와 JFET(Junction Field Effect Transistors)가 있다. 접촉 전극인 소스와 드레인의 도핑에 따라 n형과 p형으로 나뉘고 n형과 p형이 나란히 있는 CMOS도 존재한다.



Figure 2. Classification of Field Effect Transistor (FETs)

#### 가. OFET의 구조

OFET는 Figure 3에 표시된 바와 같이 4가지 유형의 구조를 가진 3단 전자 장치이다. 일반적으로 Substrate 위에 Contact(Source, Drain), Gate, dielectric, semiconductor 층으로 구성되어 있다. 그리고 아래 Figure 2과 같이 각 층의 배치에 따른 소자의 구조가 다르며, 구조의 특징을 가지게 된다. 구조의 종류는 Top-gate/bottom-contact, Top-gate/top-contact, Bottom-gate/bottom-contact, Bottom-gate/Top-contact으로 크게 구분할 수 있다. 각각의 구성에 따라 채널의 전계 효과가 큰 곳도 있고 전류 형성이 더 용이한 곳도 있어 필요에 따라 소자의 구성을 알맞게 이용 될 수 있다. 이렇게 각각의 구조마다 특징이 다르기 때문에 쓰이는 나노 물질과 환경에 따라 최고의 성능을 구현할 수 있는 구조를 채택하여 제작해야 한다. 본 논문에서는 Bottom-gate/bottom-contact으로 소자를 제조하여 사용하였다.



Figure 3. OFET device structure

#### 나. OFET의 구동원리 및 전기적 특성

OFET의 구동원리는 다음과 같이 설명할 수 있다. 게이트 전압(V<sub>g</sub>)이 인가되면, 유기 반도체층과 절연체층 사이의 계면에 캐리어가 유도되어 채널이 형성된다. 이어서, Source - Drain 전압(V<sub>ds</sub>) 하에서 캐리어가 Source 전극으로부터 Drain 전극으로 주입된다. 즉, Source - Drain 사이 에 전류 양을 제어하는 역할이 트랜지스터다.

OFET의 성능을 평가하기 위해 몇 가지 파라미터가 전송 및 출력 곡선을 통해 계산된다. 그 중 주로 전기적 특성을 나타내는 대표적 소자 인자 (Device Parameter)로 사용되는 것은 전하의 이동도(Carrier mobility), On/off ratio, 문턱전압(Threshold voltage), SS(Subthreshol swing), On/Off ratio 등이 있다.  $I_{on}/I_{off}$ 와 문턱전압( $V_{th}$ )는 OFET의 스위칭 동작을 담당한 다. 온/오프 비( $I_{on}/I_{off}$ )는 온/오프 상태에서 전류의 비율로 정의되며, 이는 OFETS의 스위칭 성능을 나타낸다. 소자의 높은 성능을 구현하기 위해서 는 높은  $I_{on}/I_{off}$ 과 낮은 문턱전압의 값을 가져야한다. 이 파라미터는 선 형 영역과 포화 영역으로 나누어진다. 아래의 식들은 그래프에서 linear 구간에서의 식과 saturation 구간을 나타내는 방정식이다. 여기서 L은 채 널 길이, W는 채널 폭,  $C_i$ 는 절연층의 단위 면적당 커패시턴스,  $V_{th}$ 는 문 턱 전압,  $\mu$ 는 전계 효과 이동도이다.

$$I_{d,lin} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_g - V_t - \frac{V_d}{2}) V_d$$
$$I_{d,sat} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_g - V_{th})^2$$



이러한 식을 통해 OFET 소자의 전기적 특성을 분석할 수 있는 데이터로 식에 대입하여 구한 값들을 이용해 결과를 짓는데 이용된다.

Н

#### 다. 유기반도체 소재

OTFT를 제조하기 위해 유기 반도체는 용액화가 가능하여 현재 여러 연구에서 입증된 스핀 코팅이라는 간단한 공정으로 유기 박막을 보다 바람직하게 처리될 수 있다. 일반적으로 사용되는 다양한 화학적 구조를 가진 유기 반도체 물질들이 있다.

Figure 4와 같이 다양한 생물학적 분자와 유사한 화학적 구조를 갖는 수많은 유기 반도체 물질이 있다. 저분자 반도체 물질인 pentacene, (triis opropylsilylethynyl)-pentacene, dinaphtho[2,3-b:2′,3′-f]thieno[3,2-b]thiop hene(DNTT), 2,7-Dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene(C8-BTBT), 2,6-diphenylanthracene (DPA), 2,6-di(2-naphthyl)anthracene (DNA)는 고품질의 OFET를 제조하는데 사용되었다. 그러나 대부분의 저분자 반도체 물질은 수분에 노출되면 성능이 급격히 저하된다.

이들의 안정성을 더욱 향상시키기 위해, poly(3-hexylthiophene) (P3HT), p oly[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene] (PBTTT), P(N DI2HD-T2 Cl2와 Poly{3,6-dithiophen-2-yl-2,5-di(2-decyltetradecyl)-pyrrolo [3,4-c]pyrrole-1,4-dione-alt-thienylenevinylene-2,5-yl}(PDVT-10)과 같은 고분자는 더 나은 용액 공정성으로 필름이 형성 할 수 있게 해준다.

트랜지스터의 게이트의 전압을 양의 바이어스와 음의 바이어스를 인가할 수 있다. 이는 반도체의 종류가 P-type 반도체와 N-type 반도체에 따라 다르다. Figure 5에 있는 다양한 화학적 구조를 가진 수많은 유기반도체 물질들이 대표적이다. N-type의 반도체를 이용할 때는 게이트에 양의 전압을 가하여 반도체 층과 계면 사이에 전자를 축적시켜 전자가 이동하기 용이한 채널을 형성시킨다.

P-type의 반도체는 게이트에 음의 전압을 가해주고 반도체와 계면 사이에 축적시켜서 홀의 이동이 용이한 채널을 형성 시켜준다. 여기서 유기물 반도체의 HOMO 레벨에서는 정공이 이동하며, 전자는 유기물 반도체의 LUMO 레벨에서 움직인다.





Figure 4. Chemical structures of organic semiconductors



Figure 5. Representative electron-transporting polymer semiconductors that have shown p-type and n-type characteristics

#### 3. 접촉전극재료

유기 전계 효과 트랜지스터(OFET)와 같은 소자의 성능을 향상시키기 위해서는 활성 채널에 효율적인 전하 주입을 제공하는 접촉 전극 재료가 핵심이다. 인쇄기법을 이용하여 접촉 전극을 구현하기 위해 용액 처리가 가능한 새로운 전극 재료가 필요하다. 현재 소스-드레인 전극 재료로 쓰이는 물질들은 온(Au) 나노 입자나 금(Au)과 같은 전이 금속 산화물(Trandition Metal Oxide, TMO)이 있다. 2차원 구조에서 전이금속 산화물과 같은 물질은 에너지 레벨 정렬에서 캐리어 유형을 결정하고 접촉 인터페이스의 품질과 관련된 전하 주입을 관리하여 장치 성능을 확인하는 특성으로 인해 위상 절연체, 열전도체 및 트랜지스터에서 유망한 스마트 소재가 되었다. 더 나아가 뚜렷한 반응 메커니즘, 풍부한 활성 사이트, 짧은 이온 확산 거리로 인해 커패시터 형태의 친환경 에너지 저장 장치를 개발하는데 중요한 역할을 한다. 그 중 금(Au)은 가장 일반적으로 사용되는 전극이지만 값 비싼 진공 증착으로 인해 저비용의 전자 장치의 생성이 제한된다. 그러므로 새로운 접촉 전극의 재료를 채택할 필요가 있다.

반도체와 전극 사이의 전하 교환은 전극재료의 일함수에 결정적으로 의존한다. 일함수는 물질의 페르미 준위에서 진공 준위로 이동시키는 데 필요한 에너지로 정의되며, Figure 6과 같이 전자 화학 포텐셜과 표면 쌍극자에 기여한다. 전자 화학 포텐셜( $\mu_e$ )은 진공 수준( $E_V$ )에 대한 페르미 에너지( $E_F$ )를 나타낸다. 표면 쌍극자는 고체 표면에서 전자를 제거하기 위한 추가적인 에너지 장벽을 나타낸다. 쌍극자 장벽은 고체 표면에서 흘러나온 전자 밀도에 의해 형성된 정전기장으로 인해 발생할 수 있지만 표면에 분자가 흡착되어 변경될 수 있다. OFET의 전극 재료를 설정하기 위해서는 그 재료의 일함수와 산화수의 관계를 먼저 이해해야한다. 많은 요인들이 전이 금속 산화물의 화학적 및 전기적 특성에 기여한다. 예를 들어, 전이 금속 산화물은 하나 이상의 안정한 산화 상태를 가지므로 여러 개의 안정한 산화수를 갖는다. 금속 산화물은 또한 양이온 원자의 결함을 통해 도핑 비대칭성이 나타난다. 양이온은 N형 또는 P형 도펀트로 작용할 수 있으며, 산소 결핍은 보통 N형 도펀트로 작용한다. 전이 금속 산화물은 높은 산소 공핍 농도에서 낮은 산화 상태의 양이온만 존재하도록 환원된다. 즉, 결함 및 양이온 산화 상태가 전이 금속 산화물의 전자 특성에 강하게 영향을 미친다. 일함수는 물질에 전자를 추가하거나 제거하기 위한 에너지의 필요한 조건이기 때문에 전하 교환에 중요한 변수이며, 산화된 형태의 금속 산화물은 환원상태보다 더 높은 일함수를 갖게 된다.



Figure 6. Illustration of energy levels near the surface of a solid, indicating work function ( $\phi$ ), Fermi level ( $E_F$ ), surface dipole ( $\delta$ ), electron chemical potential ( $\mu_e$ ), local vacuum level ( $E_V$ ), and absolute vacuum level ( $E_V$ , $\infty$ ).

#### 가. Rhenium(IV) oxide/SWCNT 복합체

Table 1과 같이 전이 금속 산화물의 일함수는 약 3.5 eV에서부터 6.0 eV에 이르는 넓은 범위를 가지고 있다. 전이 금속 산화물의 전자 특성 범위는 일함수를 제어할 수 있는 독특한 기회를 제공하므로 전하 주입 특성을 제어할 수 있다. Table 2에서 확인할 수 있듯이, 전이 금속 산화물 중 레늄(Rhenium)은 금과 근접한 일함수를 가지고 있다. 또한, 다른 전이 금속 산화물보다 산화수를 -3가부터 +7가 까지 존재하여 넓은 범위로 산화/환원 반응을 일으킬 수 있다. 더 나아가 산화 레늄 고체를 Tetrahydrofura(THF)에 혼합하여 용액 처리가 가능하다는 점에서 인쇄 공정을 사용 할 수 있다. 그러나 산화 레늄은 고유한 일함수를 가지고 있기 때문에 화학적 및 구조적 변형을 통해 OFET를 구현 할 수 있도록 일함수를 조절해주어야 한다.

 Figure
 7과 같이
 이미
 많은
 연구에
 잘 알려져
 있는
 단일벽

 탄소나노튜브는
 흑연
 단층을
 둥글게
 말아져
 있는
 원통형
 구조를
 가진

 높은
 전기적
 특성을
 가지고
 있는
 물질이다.
 또한,
 높은
 전류
 전달
 능력과

 열전도도
 등
 뛰어난
 물리적
 특성
 때문에
 산화
 레늄에
 전기적
 특성을

 부여하기
 위해
 첨가되었다.
 단일벽
 탄소
 나노튜브는
 크레졸이란
 메틸

 폐놀
 그룹의
 솔벤트에서
 분산제나
 첨가제
 없이
 높은
 분산을
 보여준다.

 Figure
 용의
 UV-vis
 분석
 그래프를
 살펴보면,
 흡수
 피크는
 900-1600
 nm

 사이에서
 관찰
 될
 수
 있다.
 Cresol
 분산의
 피크는
 900-1600
 nm

 사이에서
 관찰
 될
 수
 있다.
 Cresol
 분산의
 피크는
 NMP,
 DMF
 분산의

 피크보다
 더
 정의되어
 있으며,
 이는
 나노
 튜브가
 크레졸에서
 더

17

METAI	WORKFUCTION	METAI	WORKFUCTION		
	(eV)		(eV)		
AL	4.3	Ru	4.7		
Ti	4.33	Rh	4.98		
V	4.3	Hf	3.9		
Cr	4.5	Та	4.25		
Mn	4.1	W	4.55		
Fe	4.7	Re	4.96		
Со	5	Os	4.83		
Ni	5.15	Ir	5.27		
Nb	4.3	Au	5.1		
Мо	4.6	TaN/TaSiN	3.9-4.3		
		UOY			

Table 1. Work function values of various metals

Lanthanum					La	+1	+2	+3				
Hafnium			-2		Hf	+1	+2	+3	+4			
Tantalum		-3	_	-1	Та	+1	+2	+3	+4	+5		
Tungsten	-4		-2	-1	W	+1	+2	+3	+4	+5	+6	
Rhenium	1	-3		-1	Re	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Platium	Y	-3	-2	-1	Pt	+1	+2	+3	+4	+5		
Gold	S	-3	-2	-1	Au	+1	+2	+3	1	2		
Mercury	0	1	-2		Hg	+1	+2	/	7	/		

Table 2. Oxidation number values of various metals



Figure 8 UV-Vis of SWCNTs dispersed in NMP or the ternary isomer mixture of m-cresol at a concentration of 0.5 mg/ml

# Ⅲ. 실험 및 측정

#### 1. 실험재료

#### 가. Rhenium(IV) oxide/SWCNT 복합체 용액 제조

Figure 9와 같이 Rhenium(IV) oxide(99.7%, Sigma Aldrich)는 Tetrahydrof uran(sigma Aldrich)에 0.1M로 제조되었다. 그리고 Rhenium(IV) oxide 전구체를 용해시키기 위해 겔화가 이루어질 때까지 Tetrahydrofuran 용매에서 24시간 밀봉시켰다. Rhenium(IV) oxide와 혼합되기 전, SWCNTs 분말 (>75%, TUBALL)은 m-cresol (99%, Sigma-Aldrich)에 0.5wt.%로 혼합한 다음, 35% 전력에서 1/4인치 표준 테이퍼 팁을 장착한 750 W의 V CX 750 소니 게이터를 사용하여 펄스 모드(2s on/2s off cycles)에서 4 시간 초음파 처리를 하였다.

초음파 처리 후, SWCNT 분산액은 Eppendorf 5804 원심분리기를 이용하여 30분 동안 8000rpm에서 고속으로 원심분리되어 상층액을 수집하였다. 전극에 코팅될 고전도성 Rhenium(IV) oxide/SWCNT 나노 복합체 용액을 제작하기 위해서는 두 단계로 합성이 된다. (1) m-cresol에 분산된 SWCNT은 Tetrahydrofuran 용매에 첨가하여 상온에서 60분 동안 27% 전력에서 펄스 모드(60s on 2s off cycles)로 초음파 분산을 시킨다. (2) 그 후, Rhenium(IV) oxide 0.1M과 2:8 부피 비율로 첨가하여 60분 동안 27% 파워로 펄스 모드(60s on 2s off cycles)로 초음파 분산하여 Figure 10 과 같이 접촉 전극용 Rhenium(IV) oxide/SWCNT 나노복합체 용액을 형성하였다.



Figure 9. High Conductivity material-transition metal oxide Composites



Figure 10. Rhenium(IV) oxide / Single wall nanotube Composites dispersion

# 나. Organic Semiconductors

Figure 11과 같이 (PDVT-10)-Poly{3,6-dithiophen-2-yl-2,5-di(2-decyltetrad ecyl)-pyrrolo[3,4-pyrrole-1,4-dione-alt-thienylenevinylene-2,5-yl}는 P-type 유기 반도체로써 사용하였다. 용액 상태로 만들기 위해 dichlorobenzene을 solvent로 사용하여 3 mg/ml로 용해시켰다.



Figure 11. Molcular structure of PDVT-10

#### 2. 실험 방법

본 연구는 Inverted Coplanar (Bottom-Gate, Bottom-Contact) 구조의 소자로 제작되었다. 이 구조로 제작된 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET)의 구조를 Figure 12에 나타냈다.



#### 가. Silicon oxide 기판 세척

Silicon oxide 기판은 산화막 게이트 절연층을 가진 기판이다. 기판을 세척하기 위해 D.I water, Acetone 과 Isopropylalcohol (IPA)를 이용해서 각각 10분간 초음파 세척을 하였고 이후 질소로 건조시켰다.

# 나. Spray coating을 통한 ReO2/SWCNT 전극 형성

트랜지스터의 전국을 형성시키기 위해 인쇄 기법인 스프레이 코팅을 사용하였다. 스프레이 코팅 시, Rhenium(IV) oxide/SWCNT 복합체 용액의 solvent인 m-cresol이 곧바로 증발되도록 하기 위해 202℃를 설정하였다. 또한, 기판과 마스크 사이의 공백으로 인해 용액이 전극 밖으로 침투할 수 있기 때문에 고무자석판을 Silicon oxide 기판 아래에 두어 마스크와의 접착력을 올렸다. 다음 Figure 13은 스프레이 코팅 공정의 개략도이다.



Figure 13. Spray coating process

# 다. Spin coating을 통한 고분자 반도체 박막 형성

고분자 반도체 박막을 형성시키기 위해 PDVT-10은 고분자 반도체 박막을 형성할 때 블레이드 코팅, 딥 코팅 (Dip coating), 바 코팅 (Bar coating) 등 여러 박막 코팅 방법 중 본 실험에는 균일한 박막 및 비교적 짧은 시간을 요구하는 스핀 코팅 (spin coating)을 사용하였다. 스핀 코팅 과정은 Figure 14에 나타내었다. 2000rpm/60s의 조건으로 스핀 코팅을 실시하였으며 200℃/30min의 조건으로 열처리를 하였다.



Figure 14. Spin coating process

#### 3. 실험 장비

# 가. 라만 측정 장비 (Raman spectroscopy)

라만 분광법 (Raman Scattering) 은 진동 분광학 중의 하나로 입사광과 다른 파장을 갖는 빛(라만 산란광)의 성질을 조사하여 전이금속 나노 복합체 물질의 분자구조와 결정구조 등을 특정 주파수와 산란강도를 사용하여 측정하는 방법이다. 즉 화합물 구성의 비나 각 화합물의 성분의 양의 변화에 따른 피크의 강도 및 이동이 일어나 식별이 가능하다. 라만 스펙트럼에 나타나는 피크는 특정 분자의 진동과 격자 진동에서 유래한다. 그래서 피크 위치에서 시료에 포함된 작용기가 나타나는데, 같은 작용기에서도 주위의 영향으로 피크 위치는 바뀌기 때문에 라만 스펙트럼은 물질이 가진 고유의 '분자의 지문'이라 할 수 있다. 이것을 이용하면 분자구조 및 결정 정보를 확인할 수 있으며, 본 논문에서는 단일벽 탄소 나노 튜브와 산화 레늄의 구조적 특성을 살펴보기 위해 라만 분광법을 이용하였다. Figure 15과 같이 사용된 장비는 XperRam 200(Nano Base, Korea)이며, 탄소 나노 튜브의 라만 분광은 여기 된 에너지와 동일한 밴드 갭을 가지는 나노 튜브의 픽을 나타내게 된다.

특정 주파수와 산란강도를 사용하여 유기 및 고분자 화합물의 정량적 식별에 사용되는 측정 방법이다. 즉 화합물 구성의 비나 각 화합물의 성분의 양의 변화에 따른 피크의 강도 및 이동이 일어나 식별이 가능하다. 본 논문에서는 단일벽 탄소 나노 튜브의 구조적 특성을 살펴보기 위해 라만 분광법을 이용하였다.

27



Figure 15. Micro Raman Spectrometer

#### 나. SEM(Scanning Electron Microscope) 분석 장비

본 실험에서는 고전도성 물질과 전이금속산화물의 형태와 크기를 관찰하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석 장비를 통해 표면형상을 관찰하였다. SEM은 주사전자현미경이라고도 불리며, 분석 원리는 진공 하에서 고전압을 필라멘트에 인가하면 열 전자빔이 방출되어지고, 이 열 전자빔이 전도성을 가진 시료표면에 입사되면 전자빔의 대부분은 열 발생으로 잃고 나머지 전자는 시료의 구성 원자를 여기 또는 전리시켜 일부는 산란되어 시료에서 밖으로 나오게 된다. 이때 여러 가지 정보를 가진 신호를 방출하게 된다. 이들 신호 중 2차 전자 및 후방산란전자를 포집하여 광증폭기를 거쳐 모니터에 이미지를 나타낸다. 아래의 Figure 16는 SEM의 작동 과정을 간략히 나타내었다.





Figure 16. The Schematic of SEM

#### 다. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)분석 장비

Spectroscopy)는 XPS(X-ray Photoelectron X-ray를 이용하여 분석하고자 시편에다 조사하여 발생하는 Photoelectron을 측정하여 구성 원소, 조성, 화학적 결합상태 등 물리화학적 정보를 분석하는 기법이다. 즉, 표면이 빛 에너지 hv를 받았을 때 표면으로부터 전자가 방출되는데 이 방출되는 전자를 광전자라고 한다. 이 전자의 운동에너지는 빛의 에너지, 전자의 결합에너지 그리고 전이 금속 산화물의 일함수로 나타낼 수 있으므로 광전자의 에너지를 정밀하게 측정하면 전자의 결합에너지가 계산된다. 이 결합에너지는 원소의 고유한 에너지이며, 화학적 상태에 따라 변하기 때문에 전자의 결합에너지를 측정함으로서 물질의 원소분석뿐만 아니라 화학적 상태에 대한 정보를 얻을 수 있다. 본 되면서 산화 장비는 Rhenium(IV) oxide/SWCNT 복합체가 레늄의 생성물의 조성을 확인하기 위해 조사하였다.

#### 라. UPS(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) 분석 장비

UPS는 10~20eV 정도의 극자외선 영역의 빛을 이용하여 시료의 가전자 영역의 전자를 방출하도록 하여, 화학결합에 직접 참여하는 전자들이 시료 내에서 가질 수 있는 다양한 상태를 알 수 있도록 하는 분석법이다. 고체 시료에 hv의 에너지를 가지는 빛을 쪼이면, 에너지와 운동량 보존 법칙을 만족하면서 전자가 운동에너지를 얻게 된다. 이때 시료 밖으로 튀어나간 전자의 운동에너지의 값은 아래의 식과 같다.

# $E_{kin} = hw - \Phi - |E_b|$

여기서, *E<sub>kin</sub>는* 튀어나오는 전자의 운동에너지, *Φ*는 시료의 일함수 (work function), |*E<sub>b</sub>*|는 튀어나오는 전자가 시료에 결합되어 있을 때의 결합에너지 (binding energy)이다. 외부에서 전자에너지 분석기를 이용하여 튕겨져 나오는 전자의 운동에너지에 따른 세기를 측정하면 시료 내부에 있는 전자들의 결합에너지에 따른 상태 밀도(density of state)를 알 수 있다. 본 장비는 Figure 17과 같이 XPS와 UPS를 측정 할 수 있는 장비이다.



Figure 17. XPS-UPS Spectrometer

#### 마. 반도체 소자 분석 장비

앞에서 설명한 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)의 전기적 특성을 관찰하기 위해 Vacuum Probe station 을 사용해서  $10^{-6}$ torr 수준의 진공에서 I-V 특성을 측정했다. 사용된 장비는 Figure 18과 같이 MST 8000C probe station이다. 측정 방법은 probe station 의 tip 들을 각각 Gate, Source, Drain 전극에 접지를 시킨다. 먼저,  $V_D$ 을 60초 동안 +100V ~ -100V의 범위에서 50V 간격으로 인가시킨 후  $V_G$ 를 인가시키는 순서로 Transfer 특성 및 Output 특성을 측정을 했다. P-type 의 특성을 확인하기 위해 Transfer curve 의 경우일 때  $V_G$ 는 100 V ~ - 100 V 의 범위에서 0.5V 의 간격을 인가하였고,  $V_D$ 는 각각 -10 V, -60 V 로 고정하여 Linear 영역과 Saturation 영역의  $I_D$  Curve를 측정했다. Output curve 의 경우에선, P-Type 의 특성을 확인하기 위해  $V_D$ 를 0 V ~ - 60 V 의 범위로 - 0.5 V step 의 간격으로 인가 했고,  $V_G$ 는 0 V 부터 -50 V 까지 -10 V 간격으로 인가 했다. 이 실험을 통해 얻은 전달 곡선으로 전하의 이동도와 문턱전압을 식에 대입하여 계산하였다.



Figure 18. Vacuum probe station

### Ⅳ. 실험 결과

#### 1. Raman data 분석

oxide/SWCNT Rhenium(IV) 복합체 용액에서 첨가된 단일벽 탄소나노튜브 와 Rhenium(IV) oxide 물질이 가진 고유의 분자의 지문을 확인하기 위해 523nm 파장대에서의 라만 스펙트럼을 분석하였다. 아래의 Figure 19에서 보듯이 단일벽 탄소 나노 튜브는 크게 G-band 와 D-band를 가진다. 이때 G-band의 경우 탄소원자의 평면진동에 의한 피크를 나타내며, D-band는 나노 튜브의 구조적 결함에 따라 나타나는 피크이다. 이때 G-band 와 D-band의 비율로 결함 밀도를 추정할 수 있으며, 이는 탄소나노튜브의 품질을 알아볼 수 있는 척도가 된다. 고품질의 탄소나노튜브의 경우 이 비율은 100이상의 값을 가지기도 한다. Figure 20에서의 전이금속 산화물과 혼합된 나노 복합체 용액인 경우, SWCNT의 G-band는 1580 에서 shift가 나타나며, D-band는 1340 부근에서 나타난다. 전이금속 산화물(Rhenium(IV) oxide)의 peak은 보통 4개의 peak이 존재하는데, 본 논문의 복합체 용액에서는 레늄(Re)의 peak인 980 부근에서 존재하였다.



Figure 19. Raman Spectrum of Rhenium(IV) oxide and Raman Spectrum of SWCNT



Figure 20. Raman Spectrum of Rhenium(IV) oxide/SWCNT Nanocomposite Dispersed Solution

#### 2. SEM을 통한 코팅된 표면 특성 분석

Silicon 기판 위에 코팅한 Rhenium(IV) oxide/SWCNT 전극의 결정 형태와 THF에 중합된 Rhenium(IV) oxide를 확인하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 사용해서 확인해 보았다. Figure 21과 같이 THF로 중합된 산화 레늄의 lnm 크기의 작은 나노입자 클러스터를 관찰하였다. 나노입자 클러스터의 형성은 루이스 산으로 반응하는 농축된 산화 레늄에 의해 시작된 THF 분자의 고리 열림 중합(ring-opening polymerization, ROP)에 기인한다. 또한 Figure 22에서 THF로 중합된 산화레늄의 나노입자 클러스터들이 점차적으로 응집되어 수백 nm 크기로 형성된 것이 단일벽 탄소나노튜브 가닥에 결합되어 있는 것을 확인 할 수 있었다.





Figure 22. SEM images of Single wall carbon nanotube (SWCNT) coated Rhenium(IV) oxide mixed from THF(Tetrahydrofuran)

#### 3. XPS data 분석

XPS 분석을 통해 레늄(ReOx)의 조성을 조사하였다. Figure 23과 Figure 24는 레늄 4f 영역에서 XPS 스펙트럼을 보여준다. Figure 23의 SWCNT를 첨가하지 않은 산화 레늄 곡선에서 상대적 결합 에너지가 다른 Re 4f 전자가 존재한다. 3개의 추가 이중항을 장리한 결과, 시료 표면에 ReO2(43eV), ReO3(45.5 eV), ReO6(47.5 eV)와 같은 산화물이 존재함을 알 수 있다.

또한, Figure 24의 XPS는 SWCNT를 튜닝한 산화 레늄이며, 이러한 클러스터 내의 산화 상태가 주로 Re (III, 3가), Re (VI, 6가)임을 보여준다. XPS 피크는 45.7, 48 eV(파란 곡선)에서 ReO3 표면 산화물에 해당하며, 45.5, 48 eV(초록 곡선)에서 피크는 45.08, 47.68 eV에서 ReO6를 해당한다. 즉, 전체적으로 산화레늄의 결합에너지가 감소되고, Rhenium(IV. 2가)은 Re (III, 3가), Re (VI, 6가)로 전자가 전달 된 것으로 확인할 수 있다.

CH OT W

47 73



Figure 23. Re 4f XPS Spectrum of Rhenium(IV) oxide nanocluster



Figure 24. Re 4f XPS Spectrum of Rhenium(IV) oxide/SWCNT Nanocomposites

#### 4. UPS data 분석

Figure 25와 같이 Rhenium(IV) oxide/SWCNT 나노복합체가 반도체의 일함수에 대해 어떤 변화가 있는지 알아보기 위해 UPS 데이터를 측정했다. 또한 산화레늄에 튜닝된 단일벽 탄소나노튜브의 함량에 따른 측정 데이터를 가지고 일함수를 계산하였다. 단일벽 탄소 나노튜브의 농도는 0.1wt.%(분홍 곡선), 0.3wt.%(파랑 곡선), 0.5wt.%(빨강 곡선) 단위로 산화레늄에 튜닝되었다. 아래 Table 4에 간략히 정리한 내용을 보아 레퍼런스로 레늄 옥사이드(검은 곡선)만 일함수를 측정하였을 때, 4.8eV의 일함수는 가지고 있는 것을 확인하였다. 경향성을 보았을 때, CNT의 농도가 올라갈수록 결합 에너지가 큰 쪽으로 이동하였고, 이는 Rhenium(IV) oxide:SWCNT 복합체의 일함수가 점점 감소됨을 알 수 있다. 즉, 유기물 반도체와 전극의 인터페이스에서 p타입 반도체와의 에너지 장벽의 높이를 전극의 일함수를 제어함으로서 전하 주입과 수집을 유도할 수 있도록 UPS 데이터를 통해 확인하였다.

of II



Figure 25. UPS data of Rhenium(IV) oxide/SWCNT Nanocomposite Dispersed Solution



Table 3. Work Function data of ReO2/SWCNT Nanocomposite Dispersed Solution

#### 5. OFET의 전기적 특성 변화 분석

다음으로는, 금속 산화물의 전기화학적 특성을 보기 위해 제작한 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET) 을 probe station 내에서 진공을 잡고 gate, drain 전극에는 전압을 가하고 source 전극에는 접지시켜서 drain 과 source 에서 흐르는 전류를 측정했다. Figure 26과 Figure 27은 드레인 전압(V<sub>D</sub>)을 일정시간(60초) 인가한 후, P타입 반도체를 사용한 소자의 Transfer 및 Output 곡선을 나타냈다. 디바이스의 성능의 변화를 관찰하기 위해 게이트전압은 0V 로 고정하고, 드레인 전압을 -100V, -50V, +50V, +100V 씩 60초씩 가한 즉시 트랜지스터의 트랜스퍼 데이터를 측정하였다. 전이 금속 산화물은 전압을 가하게 되면, Electrochemical Reaction 반응이 발생하므로 거기에 따라 유기물 반도체와 전극 사이에서 도핑의 효과가 나타나게 된다. 즉, 항상 일정한 특성의 패턴을 유지하는 게 아닌 시간을 두고 드레인 전압을 가하게 되면, 전극의 산화수가 바뀌면서 일함수가 조절되게 되며 OFET의 변화를 관찰할 수 있게 된다. 그 결과, Electrochemical Reaction 반응이 일어남으로서 양 전압을 가할수록 트랩이 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 그래프의 데이터를 추출하여 Table 5와 같이  $I_{on}/I_{off}$ ,  $V_{th}[V]$ , 전하의 이동도를 계산하였다.



Figure 26. Comparison of PDVT-10 transfer curves of devices coated with spray with Rhenium(IV) oxide/SWCNT nanocomposites



Figure 27. Comparison of PDVT-10 output curves of devices coated with spray with Rhenium(IV) oxide/SWCNT nanocomposites

$V_D$ $[V/60s]$	Ative Layer	ChanneL [ <i>um</i> ]	Carrier type	$I_{on}/I_{off}$	$V_{th}[V]$	$\frac{\mu_{FET}}{[cm^2/V \bullet S]}$
-100		IATI	ON/	$1.90 \times 10^4$	15.12	0.24
-50	20			$1.51 \times 10^4$	16.05	0.24
0	PDVT-10	100	Hole	$1.88 \times 10^4$	13.88	0.24
+50	0	N		$4.40 \times 10^4$	16.56	0.24
*100				$1.50 \times 10^{3}$	14.07	0.24



V. 결론

본 논문에서는 Au를 대체하여 용액 처리가 가능한 전이 금속 산화물을 이용하여 간단한 인쇄 기법인 스프레이 코팅으로 OTFTs의 접촉 전극을 구현해 보았고 P 타입 유기 전계 효과 트랜지스터의 성능 및 형태학적 특성을 분석하였다. 전이 금속 산화물은 전기전도도가 낮아 단일벽 탄소 나노 튜브를 튜닝하였다. 이를 통해 접촉 전극의 효율적인 전하 전송을 하기 위한 재료로서 높은 전도성 물질을 부여한 전이 금속 산화물을 패턴화할 수 있다는 것을 선보였다. 그 효과는 P 타입 반도체와의 에너지 다이어그램에서 쇼트키 장벽을 줄여 다수 캐리어인 정공의 주입을 원활하게 해준다. 전이 금속 산화물의 전자적 특성 범위는 작업 기능을 제어할 수 있는 독특한 기회를 제공하므로 전하 주입 특성을 제어할 수 있다. 전이 금속 산화물은 산화수가 많기 때문에 산화/환원 반응으로 일함수 제어를 통해 전하 주입 및 수집 특성을 소자의 사용 목적에 맞게 조절하여 최적의 성능을 발휘할 수 있도록 해야 한다. 전이 금속 산화물이 차세대 투명 전자 장치에서 OFET의 성능을 향상시킬 수 있는 솔루션이 될 것이다.

아울러 레늄(Rhenium) 뿐만이 아닌 다른 전이 금속 산화물과의 화학적 결합을 통해서도 전하의 이동 특성을 제어할 수 있을 것으로 기대된다. Rhenium(IV) oxide/SWCNT 복합체는 용액화 뿐만이 아닌 페이스트화가 가능하여 고점도 프린팅 기법인 노즐 프린팅에도 적합하다. 그러므로, 슈퍼 캐패시터의 전극이나 다양한 집적회로 등을 제작하는 데 용이하여 연구가 진행될 수 있도록 해야 한다.

49

앞으로 OFET를 활용하여 사물 인터넷, 각종 웨어러블 센서, 차세대 디스플레이용 구동소자 및 인쇄전자 기술을 활용한 집적회로 등 계면 제어 기술이 개발되어 폭넓게 활용할 수 있을 것으로 기대된다.



# 참 고 문 헌

- Baoyang Lu, Hyunwoo Yuk, Shaoting Lin, Nannan Jian, Kai Qu, Jingku n Xu & Xuanhe Zhao, Nature Communications, volume 10, 1043, DOI: 0.1038/s41467-019-09003-5 (2019).
- [2] Mei Ying Teo, Narrendar RaviChandran, Nara Kim, Seyoung Kee, Loga n Stuart, Kean C. Aw, and Jonathan Stringer\*, ACS Publications, volu me 11, 37069-2019, Article number: 10.1021/acsami.9b12069
- [3] Minju Kim, Zhijie Yang, Jun Heuk Park, Seok Min Yoon\*, and Bartosz A. Grzybowski\*, ACS Appl. Nano Mater. 2725–2733, DOI: 10.1021/acsa nm.9b00236 (2019).
- [4] Kevin Chiou, Segi Byun, Jaemyung Kim, and Jiaxing Huang, PNAS, DO I: 10.1073/pnas.1800298115(2018).
- [5] Mark T. Greiner, Lily Chai, Michael G. Helander, Wing-Man Tang, Zheng-Hong Lu, Nature Communications, adv. Funct. 22, 4557–4568, DOI: 1 0.1002/adfm.201200615(2012).
- [6] Sun C, Wang X, Auwalu MA, Cheng S, Hu W. Organic thin filmtransist ors-based iosensors. EcoMat. 2021;3:e12094.https://doi.org/10.1002/eom2.
  120 9422 of 22SUNET AL.
- [7] Seungjun Chung,\* Kyungjune Cho, and Takhee Lee, Adv. Sci.2019, 6, 1801445, DOI : https://doi.org/10.1002/advs.201801445(2019).
- [8] You Seung Rim, Huajun Chen, Xiaolu Kou, Hsin-Sheng Duan, Huanping Z hou, Min Cai, Hyun Jae Kim, Yang Yang, Adv. Mater. 2014, 26, 4273–42
   78, DOI: 10.1002/adma.201400529(2014).

- [9] Jeong Woo Park, Byung Ha Kang, Hyun Jae Kim, Adv. Funct. Mater. 20 20, 30, 1904632, DOI: 10.1002/adfm.201904632(2020).
- [10] Mark T. Greiner, Lily Chai, Michael G. Helander, Wing-Man Tang, Zhen g-Hong Lu, Adv. Funct. Mater. .2012, 22, 4557–4568, DOI: 10.1002/a dfm.201200615(2012).

