



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

혼합된 반도체성 고분자를 채널로 하는
유기 전계효과 트랜지스터에 관한 연구



2022 년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

스마트그린기술융합공학

서 성 우

공 학 석 사 학 위 논 문

혼합된 반도체성 고분자를 채널로 하는
유기 전계효과 트랜지스터에 관한 연구

지도교수 이 지 열

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2022 년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

스마트그린기술융합공학

서 성 우

서성우의 공학석사 학위논문을 인준함.

2022 년 2 월 25 일



위 원 장 공학박사 백 강 준



위 원 공학박사 이 지 열



위 원 공학박사 윤 민 호

A handwritten signature in black ink, placed to the right of the member's name.

목 차

목 차.....	i
List of Figures.....	iii
List of Tables.....	v
Abstract.....	vi
I. 서 론.....	1
II. 이 론	3
1. 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)	3
2. 유기물 반도체	6
3. 전자 주개-받개 형 공중합체	8
4. Neutral molecular doping in OSCs.....	10
III. 실험 및 측정	12
1. 실험 재료	12
가. PBT-TT-C ₁₄ , PDPP2T-TT-OD	12
나. PMMA.....	14
2. 실험 방법	15
가. 기판 세척	15
나. 고분자 반도체와 고분자 절연체의 박막 형성	15
다. 전극 증착	19
3. 측정 방법	22
가. Vacuum Probe Station.....	22
나. Atomic Force Microscope (AFM)	24
다. UV-Visible spectroscopy.....	26
라. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)	28
IV. 실험 결과	30
1. 결과 및 고찰.....	30
가. 혼합 비율에 따른 에너지 밴드갭 변화	30

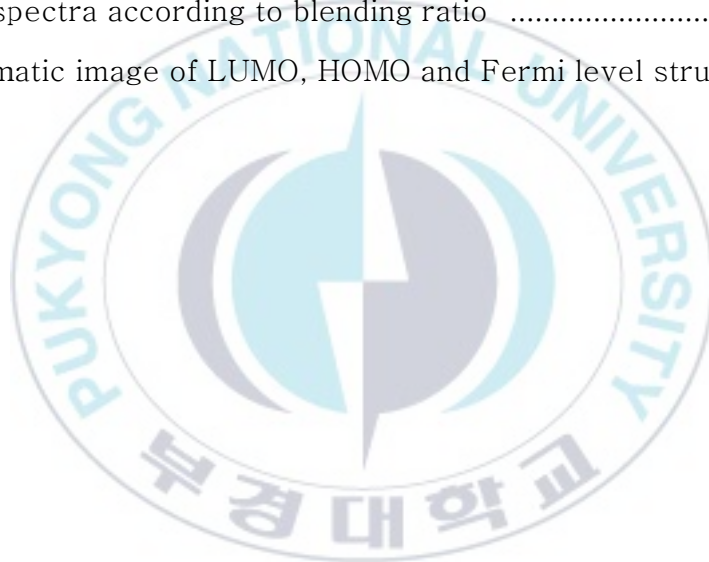
나. 혼합 비율에 따른 박막의 모폴로지 변화	33
다. 혼합 비율에 따른 전기적 특성 변화	35
라. 혼합 비율에 따른 UPS 변화.....	46
V. 요 약	49
참 고 문 헌.....	52



List of Figures

Figure 1. OFET device structure	4
Figure 2. Representative (a) P-type, (b) N-type, and (c) Ambipolar type organic semiconductor	7
Figure 3. Representative D-A type Copolymer	8
Figure 4. Charge transport mechanism of D-A copolymer	9
Figure 5. Conductivity of F4-TCNQ-doped P3HT(left) and mobility of Phosphorus-doped silicon(right)	10
Figure 6. Mechanism Ion-Pair (IP) formation	11
Figure 7. Mechanism Charge Transfer Complex (CTC) formation	11
Figure 8. Molecular structure of PBTBT-C ₁₄ , PDPP2T-TT-OD	13
Figure 9. Molecular structure of PMMA	14
Figure 10. Spin coating process	16
Figure 11. Hot plate in our lab	17
Figure 12. Spin-coater in our lab	18
Figure 13. A simple schematic of thermal evaporator	20
Figure 14. Thermal evaporator in our lab	21
Figure 15. Vacuum probe station in our lab	23
Figure 16. The Schematic of AFM	25
Figure 17. Excitation energy for electron transitions	27
Figure 18. The schematic of XPS, UPS	29
Figure 19. UV-Visible absorption data of film according to blending ratio	30
Figure 20. AFM images of (a) PDPP2T-TT-OD, (b) 99:1 Blending, (c) 97:3 Blending, (d) 70:30 Blending, (e) 50:50 Blending, (f) 30:70 Blending, (g) PBTBT-C ₁₄	34
Figure 21. Transfer curve and Output curve (a) PDPP2T-TT-OD, (b) 99:1 Blending	36
Figure 22. Transfer curve and Output curve (a) 97:3 Blending, (b) 70:30 Blending	37

Figure 23. Transfer curve and Output curve (a) 60:40 Blending, (b) 50:50 Blending	38
Figure 24. Transfer curve and Output curve (a) 40:60 Blending, (b) 30:70 Blending	39
Figure 25. Transfer curve and Output curve (a) 20:80 Blending, (b) 10:90 Blending	40
Figure 26. Transfer curve and Output curve of PBTTT-C ₁₄	41
Figure 27. Summary of electrical properties according to blending ratio	42
Figure 28. Comparison of blending and calculated values (a) 70:30 Blending, (b) 60:40 Blending, (c) 50:50 Blending, (d) 40:60 Blending	44
Figure 29. Comparison of blending and calculated values (a) 30:70 Blending, (b) 20:80 Blending, (c) 10:90 Blending	45
Figure 30. UPS spectra according to blending ratio	47
Figure 31. Schematic image of LUMO, HOMO and Fermi level structure	48



List of Tables

Table 1. Summary of optical band gap according to blending ratio	31
Table 2. Summary of hole mobility according to blending ratio	42
Table 3. Result of UPS according to blending ratio	48



Organic Field-Effect Transistors Employing Blended Polymeric Semiconductors as Channel Layer

Sung Woo Seo

Department of Smart Green Technology Engineering
Pukyong National University

Abstract

Organic field-effect transistors (OFETs) have shown considerable potential for widespread use as a crucial building block in flexible organic electronics of the future. π -conjugated polymers have been applied to various functional organic electronic devices with the introduction of the doped polymer, and controllably doping inorganic semiconductors to tune their electrical properties to specific application requirements has been well-established. However, the doping process in the fabrication of solution-processable OFETs remains challenging mainly because of their instability due to the uncontrollable dopant diffusion and low doping efficiencies.

In this study, we propose a blending method for substitutional doping of DPP (diketopyrrolopyrrole) units in PBTTT- C_{14} (Poly [2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene]) matrix. For this study, we blended the p-type PBTTT- C_{14} semiconducting polymer with PDPP2T-TT-OD (Poly [2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-alt-5,5-(2,5-di(thien-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)]) polymer having DPP molecular units with n-type properties and fabricated the OFET devices with the thin-films formed by spin-coating of the

blended inks as the active layer. From the electrical characterization of the OFET devices with the blended semiconducting polymer films, it was observed that the field-effect mobility was gradually improved and the ambipolar characteristics were enhanced as the ratio of DPP in the thin film increased.



I. 서론

2010 년 전후, 고성능 전자 주개-받개 형 공중합체의 개발로 유기물 반도체 재료는 용액 공정을 통한 낮은 공정 비용, 경량성, 기계적 유연성 등의 장점을 가진 차세대 반도체 재료로 다시금 각광받고 있으며, 더 나은 특성의 유기물 반도체 소재의 개발 뿐만 아니라 더 높은 소자의 성능을 구현하기 위해 다양한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^[1] 특히, 전자 주개-받개 형 공중합체를 기반으로 하는 유기 전계 효과 트랜지스터는 기존 비정질 실리콘을 기반으로 하는 전자소자를 대체할 수 있는 차세대 웨어러블 디바이스, 플렉서블 디스플레이, 바이오 센서 등의 핵심 요소 부품으로 재조명 받고 있다.^[2] 그러나 고성능의 유연/인쇄 전자소자를 구현하기 위해서는 높은 이동도뿐만 아니라, 전자, 정공의 농도와 이동특성을 정밀하게 제어할 수 있는 유기물 반도체 소재 기술의 개발이 필수적이다.

실리콘과 같은 전통적인 반도체 소재의 정밀한 특성 제어는 잉여 전자 또는 잉여 정공을 가지는 불순물을 첨가하는 도핑으로 행해지는데, 이러한 전통적인 실리콘의 도핑과는 달리, 유기 반도체의 도핑은 금속 또는 이온성 물질 등을 물리적으로 첨가하여 이에 대응하는 전하를 끌어내거나, 강한 전자 받개 (또는 주개) 성질을 갖는 분자들을 부분적으로 첨가하여 전하를 유도하는 방법이 사용되었다. 하지만, 이렇게 침입형으로 도핑되는 유기 반도체 시스템에서는 Dopant 가 얼마나 활성화되어 실제 유도할 수 있는 전하 농도를 예상하기 어려울 뿐만 아니라, 때때로 유기 반도체 시스템의 전자구조에 간섭(Perturbation)을 일으키기 때문에 도핑 후의 유기반도체 매트릭스의 에너지 상태를 정확히 예상하기 어렵고, Dopant 들이 농도구배 또는 가해지는 전기장

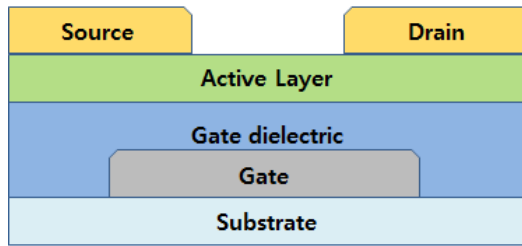
(Electric-field) 등에 의해 의도와는 다르게 원하지 않는 영역으로 확산되는 한계가 있었다.^[3]

이를 해결 하기위해, 본 연구에서는 p-type 특성을 갖는 PBTTT-C₁₄(Poly[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene]) 고분자 반도체^[4]와 n-type 성질을 지닌 DPP (diketopyrrolopyrrole) 분자 단위를 가진 PDPP2T-TT-OD(Poly[2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-alt-5,5-(2,5-di(thien-2-yl)thieno [3,2-b]thiophene)]) 고분자^[5]를 혼합하여, PBTTT-C₁₄와 매트릭스에 DPP 단위를 치환형으로 도핑하는 방법을 제안하였다. PBTTT-C₁₄와 PDPP2T-TT-OD 를 다양한 비율로 혼합하여 제조한 고분자 반도체 잉크를 스핀코팅 방법으로 박막을 형성시켜 혼합 비율에 따른 박막의 특성 및 결정화도를 분석하고, 각각의 혼합 비율로 제작한 반도체 잉크를 활성층(Active layer)으로 하는 유기 전계 효과 트랜지스터 (Organic Field Effect Transistor, OFET)를 제작하고 전기적 특성을 분석하여 두 물질의 혼합 비율이 박막 내에서의 전하의 이동에 어떠한 영향을 미치는지 비교하였다.

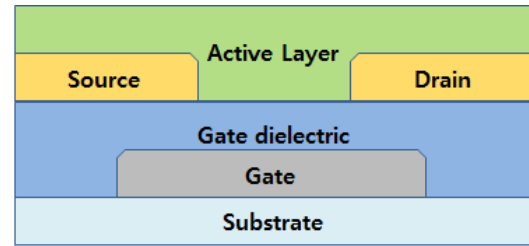
II. 이 론

1. 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET) ^[6, 7]

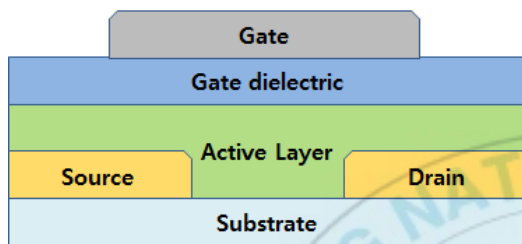
전계 효과 트랜지스터 (Field-Effect Transistor)는 게이트 전극에 전압을 걸었을 때 발생하는 전기장을 이용해 소스 (Source)와 드레인 (Drain) 간에 흐르는 전류를 제어하는 트랜지스터이다.^[8] 본 실험에서는 전계 효과 트랜지스터 (FET) 중에서 유기물 반도체 재료를 활성층 (Active layer)으로 사용하는 유기 전계 효과 트랜지스터 (Organic Field-Effect Transistor, OFET)를 제작하였다. OFET은 기판 (Substrate), 소스/드레인 전극, 유기물 반도체 재료로 이루어진 활성층, 게이트 절연체 (Gate dielectric), 게이트 전극으로 구성된다. OFET은 이러한 구성 요소들의 배치되는 위치에 따라 4 가지의 구조로 나뉘어 진다. **Figure 1**은 OFET의 4 가지 구조를 간단한 그림으로 보여준다. 활성층을 기준으로 게이트 전극이 활성층의 상단에 존재할 경우 Top-gate 구조라고 하며, 활성층의 하단에 존재하는 경우를 Bottom-gate 구조라고 한다. 소스/드레인 전극이 활성층의 상단에 존재할 경우 Top-contact 구조, 활성층의 하단에 존재하는 경우를 Bottom-contact 구조라고 한다.^[9] Top-contact 구조의 경우, 소스/드레인 전극과 활성층 사이의 접촉 면적이 넓어 낮은 접촉 저항을 가진다는 장점이 있으며, Top-gate 구조의 경우 게이트 절연층에 의해 활성층의 노출이 적어 소자의 안정성이 높다는 장점이 있다.^[10] 이렇듯 각각의 구조가 가지는 장단점이 다르기 때문에 사용하는 물질의 특성과 실험 환경에 따라 적절한 구조의 선택이 중요하다.



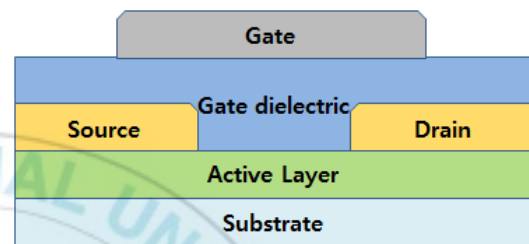
**Inverted Staggered
(Bottom-Gate, Top-Contact)**



**Inverted Coplanar
(Bottom-Gate, Bottom-Contact)**



**Staggered
(Top-Gate, Bottom-Contact)**



**Coplanar
(Top-Gate, Top-Contact)**

Figure 1. OFET device structure

OFET 은 활성층으로 사용한 유기 반도체의 특성에 따라 양 또는 음의 전압을 게이트 전극에 가하게 되면, 인가된 전압에 의해 전기장이 형성이 되고, 형성된 전기장을 따라 전자 또는 정공이 소스 전극과 드레인 전극 사이를 이동하면서 전류가 흐르게 된다. 따라서 게이트 전극에 인가되는 전압의 크기를 조절함으로써 소스 전극과 드레인 전극 간에 흐르는 전하의 양을 조절할 수 있다. 소스 전극과 드레인 전극 간에 흐르는 전류 I_D 는 게이트 전압 V_G 와 소스/드레인 전압 V_D 를 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

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

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

유기 전계 효과 트랜지스터는 주로 전달곡선 (Transfer curve), 출력곡선 (Output curve) 두 가지의 곡선을 이용하여 전기적 특성을 평가한다. 전달곡선 (Transfer curve)은 V_D 를 고정시키고 V_G 에 따른 I_D 의 변화를 나타내는 그래프이며, 이를 통해 게이트 전압에 따른 채널 내의 전하 형성 정도를 확인할 수 있다. 출력곡선 (Output curve)은 V_G 를 고정시키고 V_D 에 따른 I_D 의 변화를 나타내는 그래프이다. 전달곡선과 출력곡선 두 그래프를 바탕으로, 위 식을 이용해 이동도 (Mobility), 문턱 기울기 (Subthreshold slope), 문턱 전압 (Threshold voltage)과 같은 OFET 에서의 중요한 여러 파라미터 (Parameter)들을 계산할 수 있다.

2. 유기물 반도체

박막 기반의 전계 효과 트랜지스터 (OFET)의 활성층으로 사용되는 유기물 반도체는 1980 년대부터 연구가 진행되기 시작했다. 펜타센 (Pentacene)과 같은 단분자 반도체부터 싸이오펜 (Thiophene) 계열의 고분자 반도체까지 많은 연구가 이루어졌으며, 최근에는 비정질 실리콘의 이동도를 뛰어넘는 전자 주개-받개 형 공중합체 (Donor-Acceptor type copolymer, D-A copolymer)가 개발되어 활발한 연구가 이루어지고 있다. 이러한 고성능의 전자 주개-받개 형 공중합체의 개발과 더불어 용액 공정을 통한 낮은 공정 비용, 저온 공정, 기계적 유연성 등의 여러 장점으로 인해, 유기물 반도체는 기존의 비정질 실리콘을 대체할 수 있는 반도체 재료로 관심을 받고 있다.^[1, 11]

일반적으로 유기물 반도체는 Charge carrier의 유형에 따라 P-type, N-type, 그리고 양극성 (Ambipolar) 반도체로 나뉘어 진다.^[12] P-type 유기물 반도체는 정공 (Hole)을 charge carrier로 가지는 반도체이며, 반대로 N-type 유기물 반도체는 전자 (Electron)를 charge carrier로 가지는 반도체를 의미한다. N-type 유기물 반도체는 대기 중의 산소, 수분 및 오존 등에 의해 쉽게 산화되어 성능이 감소하는 경향이 있기 때문에, 대기 중에서도 비교적 안정적으로 전하를 수송할 수 있는 P-type 유기물 반도체가 더 많은 연구 개발이 진행되었다. 양극성 유기물 반도체는 정공 (Hole)과 전자 (Electron) 두 가지 모두를 charge carrier로 가지는 반도체이다. 양극성 유기물 반도체는 p-n 접합을 제조하는 데에 있어 공정의 단순화, 소자 안정성의 향상 등의 장점 때문에, 이러한 양극성의 특성을 가진 반도체는 차세대 전자소자 기술의 핵심 기술이 될 것으로 예상된다.^[1]

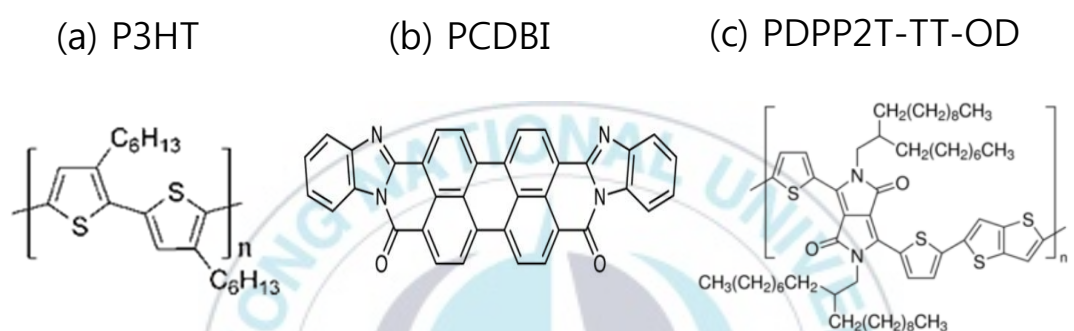


Figure 2. Representative (a) P-type, (b) N-type, and (c) Ambipolar type organic semiconductor

3. 전자 주개-받개 형 공중합체

전자 주개-받개 형 공중합체 (D-A type copolymer)는 고분자의 주쇄 내에 전자 주개 (Donor) 단위와 전자 받개 (Acceptor) 단위가 교대로 나타나는 구조를 가지고 있다. 이러한 전자 주개-받개 형 공중합체의 가장 중요한 특징은 P-type 특성을 갖는 전자 주개 (Donor) 단위와 N-type 특성을 갖는 전자 받개 (Acceptor) 단위를 적절하게 합성하여 밴드갭 (Bandgap)을 조절 가능하다는 것이다. 밴드갭을 조절하여 효율적인 전하 주입이 가능하고, 낮은 활성화 에너지 (Activation energy)를 가지는 유기물 반도체를 만들어 낼 수 있다. 이러한 밴드갭의 조절을 통한 효율적인 전하 이동 특성 덕분에, 결정성이 이동도와 성능에 큰 영향을 미쳤던 기존의 고분자 반도체와 다르게 비정질의 결정 구조를 가지고 있음에도 높은 이동도와 성능을 나타낼 수 있다.^[13]

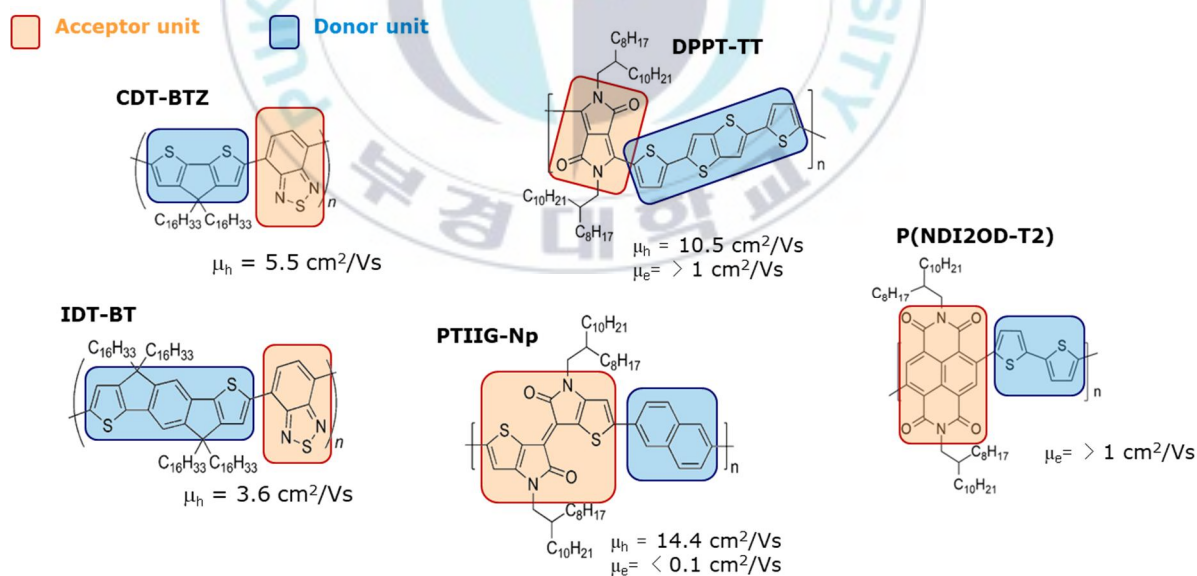


Figure 3. Representative D-A type Copolymer

최근에는 이러한 전자 주개-받개 형 공중합체 (D-A type copolymer)의 전자 이동 메커니즘에 대한 다양한 연구 및 분석이 진행되고 있다. 현재까지 밝혀진 전자 주개-받개 형 공중합체의 전자 이동 메커니즘은 고분자 주쇄 내에서 전하가 이동하는 Intra-molecular transport 와 고분자와 고분자 간에 전하가 이동하는 Inter-molecular transport 로 나뉘어지며, 반도체 재료의 구조 및 특성, 에너지적 장애 (Energetic disorder)의 정도에 따라 결정된다.

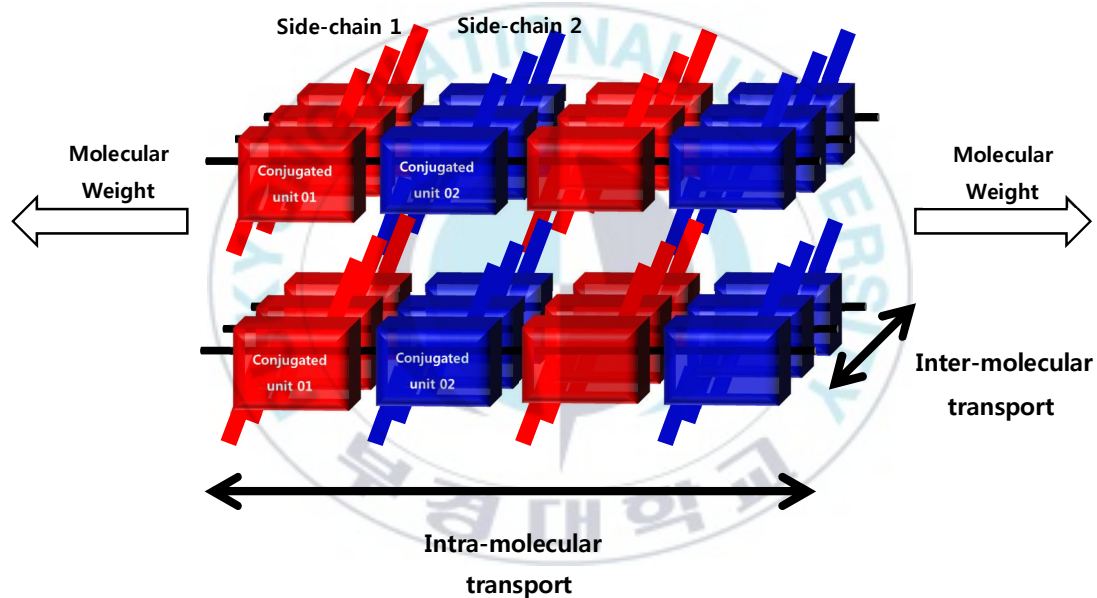


Figure 4. Charge transport mechanism of D-A copolymer

4. Neutral molecular doping in OSCs

일반적으로 유기물 반도체는 도핑을 통해 전기적 특성을 조절한다. 여러 도핑 방법 중 Neutral molecular doping 은 P-type 도핑을 위한 도펀트 (Dopant)로 높은 전자 친화도를 가진 분자를 사용하며, N-type 도핑을 위한 도펀트로 낮은 이온화 에너지를 갖는 분자를 사용한다. 이러한 Neutral molecular dopant 를 사용하여 유기물 반도체를 도핑하게 되면 유기물 반도체와 도펀트 사이에 순수한 전기적 반응만을 가지며, 그 외에 다른 이차적인 화학 반응은 발생하지 않는다. 이는 무기물 반도체의 원자 도핑 (Atomic doping)과 유사하지만 도핑 비율이 증가함에 따라 이온화된 불순물의 산란 (Ionized impurity scattering)에 의해 이동도가 감소하는 무기물 반도체와 달리, 유기물 반도체는 도핑 비율이 증가함에 따라 전도도가 감소하며, 특정 도핑 비율을 넘어서는 순간 급격하게 전도도가 증가하게 된다.^[14]

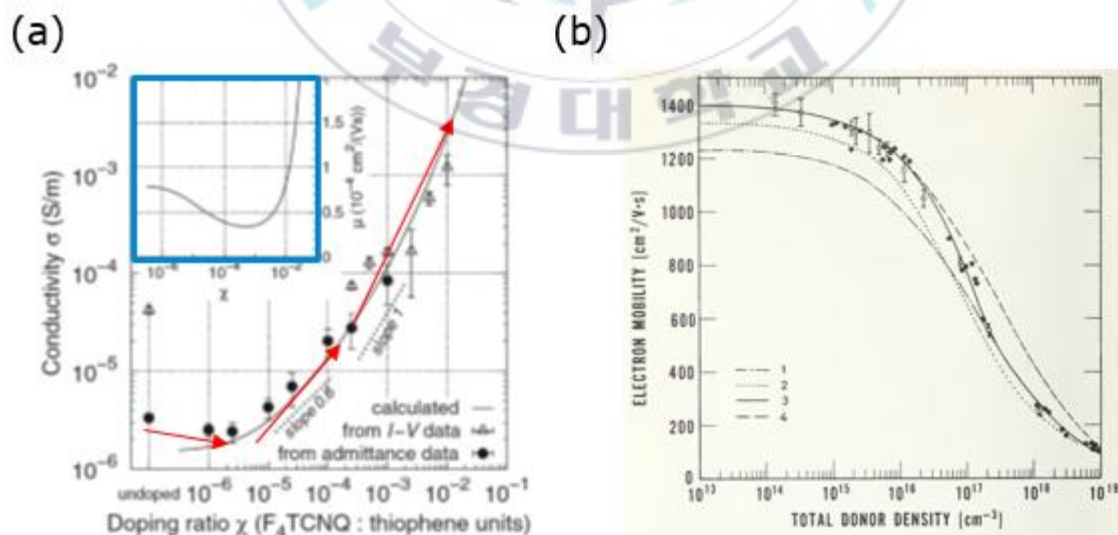


Figure 5. Conductivity of F4-TCNQ-doped P3HT(left) and mobility of Phosphorus-doped silicon(right)

유기물 반도체에서의 Neutral molecular doping 은 전하 이동 (Charge transfer) 정도에 따라 Ion-pair 와 Charge Transfer Complex (CTC) 의 형태로 구분된다.^[15] P-type 도핑의 경우 도펀트가 완전히 이온화된 상태를 가정할 때, Ion-Pair 는 자유 정공 (Free hole) 과 고정된 라디칼 음이온 (Radical anion) 의 형태를 가지며, Charge Transfer Complex (CTC) 의 형태는 새로운 occupied bonding 과 empty antibonding orbital 을 형성한다.

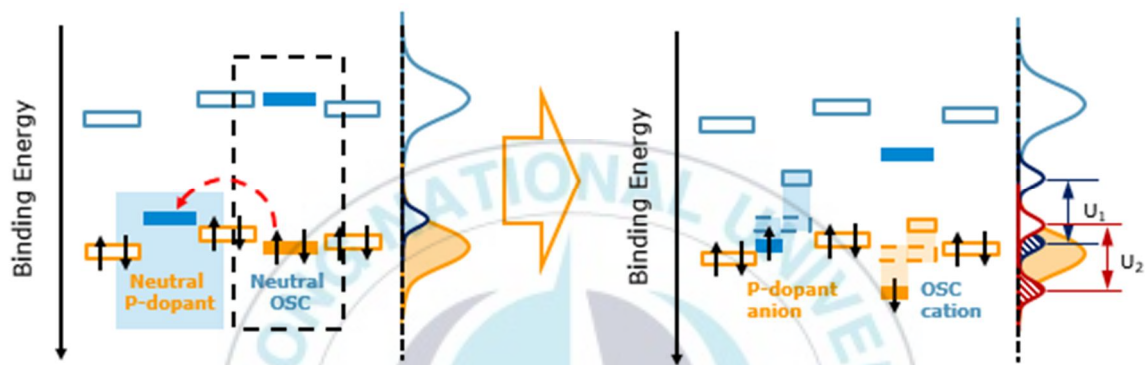


Figure 6. Mechanism Ion-Pair (IP) formation

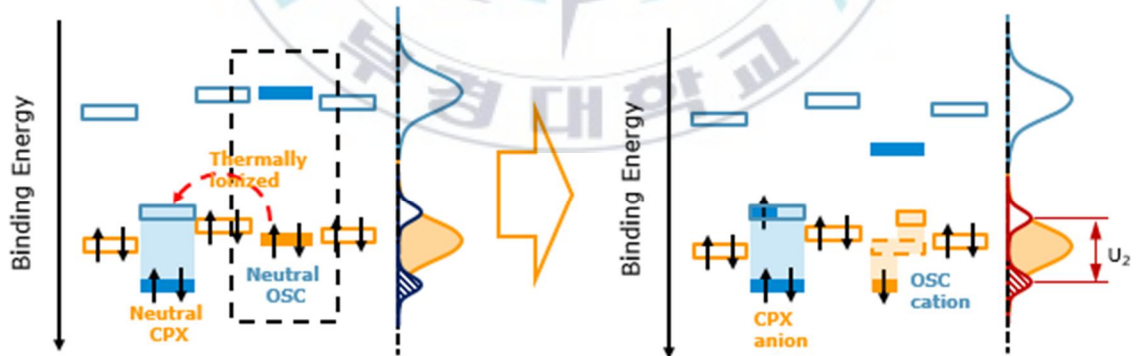


Figure 7. Mechanism Charge Transfer Complex (CTC) formation

III. 실험 및 측정

1. 실험 재료

가. PBTTT-C₁₄, PDPP2T-TT-OD

고분자를 기반으로 하는 OFET의 연구에서는 비교적 높은 결정성과 이동도를 가지는 싸이오펜 (Thiophene) 계열의 PBTTT-C₁₄, P3HT 등의 고분자 반도체가 많은 관심을 받았다. 또한 최근 고분자 주쇄를 따라 전자 주개 (Donor) 단위와 전자 받개 (Acceptor) 단위가 교대로 나타나는 구조를 가진 전자 주개-받개 형 공중합체 (Donor-Acceptor type copolymer, D-A copolymer)가 기존의 고분자 반도체 재료의 이동도를 뛰어넘는다는 연구 결과가 보고 되면서 OFET의 주요 재료로써 각광을 받고 있다. 전자 주개-받개 형 공중합체는 전하 이동에 있어 상대적으로 불리한 비정질 형태의 결정성을 가지고 있음에도 높은 결정성을 가진 고분자 반도체보다 이동도가 높으며, 전자와 정공 모두를 수송 물질로 가지는 양극성 (Ambipolar) 특성을 가지는 반도체 재료이다. 따라서 본 연구에서는 비교적 높은 결정도와 이동도를 가지는 P-type 고분자 반도체인 PBTTT-C₁₄^[16]와 양극성 특성을 가지는 전자 주개-받개 형 공중합체인 PDPP2T-TT-OD를 실험 재료로 선정하였다.

본 실험에서는 기존의 침입형 도핑 (Interstitial doping)의 단점들을 해결하기 위해 대표적인 P-type 특성을 갖는 싸이오펜 계열의 Poly[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene] (PBTTT-C₁₄) 고분자 반도체와

N-type 특성의 DPP(diketopyrrolopyrrole) 분자 단위를 갖는 전자 주개-받개 형 공중합체 poly(diketopyrrolopyrrole-2,5-di-2-thienylthieno[3,2-b]thiophene) (PDPP2T-TT-OD) 고분자 반도체를 일정 비율로 혼합 (Blending)하여 각각 0.5 wt% (5mg/1ml)의 비율로 클로로포름 (Chloroform)에 녹여 반도체 잉크를 제조하였다. **Figure 8** 은 본 실험에서 사용된 PBT TT-C₁₄ 고분자 반도체와 PDPP2T-TT-OD 고분자 반도체의 분자 구조를 보여준다.

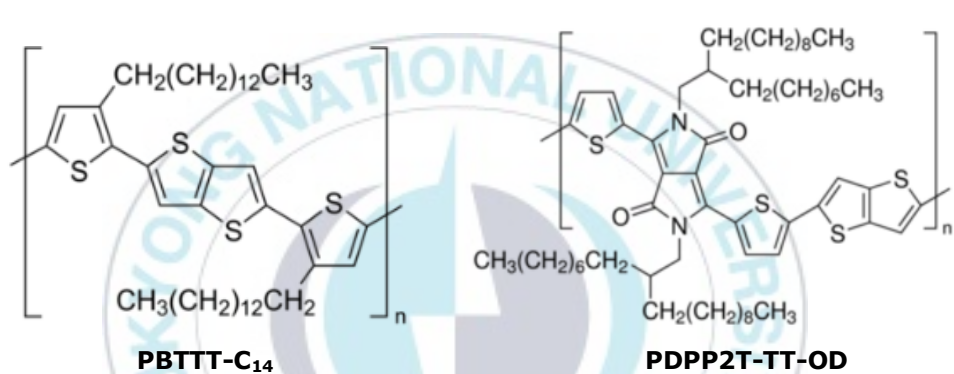


Figure 8. Molecular structure of PBT TT-C₁₄, PDPP2T-TT-OD

나. PMMA

본 실험에서는 Poly (methyl methacrylate) (PMMA)를 OFET 의 게이트 절연막으로 사용하였다. PMMA 는 안전 유리에 사용하는 투명 플라스틱이나 임플란트 등 산업과 의료 기술에서 많이 사용되고 있으며, 반도체 산업 분야에서는 게이트 절연체로 주로 사용되고 있다. 유기물 절연체인 PMMA 는 양극성 전하 이동을 관찰할 수 있기 때문에 OFET 에서 게이트 절연체로 연구되어 왔다. 따라서 본 실험에서는 고분자 반도체의 양극성 특성을 관찰하기 위해 게이트 절연체로써 PMMA 를 사용하였다. **Figure 9** 는 PMMA 의 분자 구조를 보여준다.

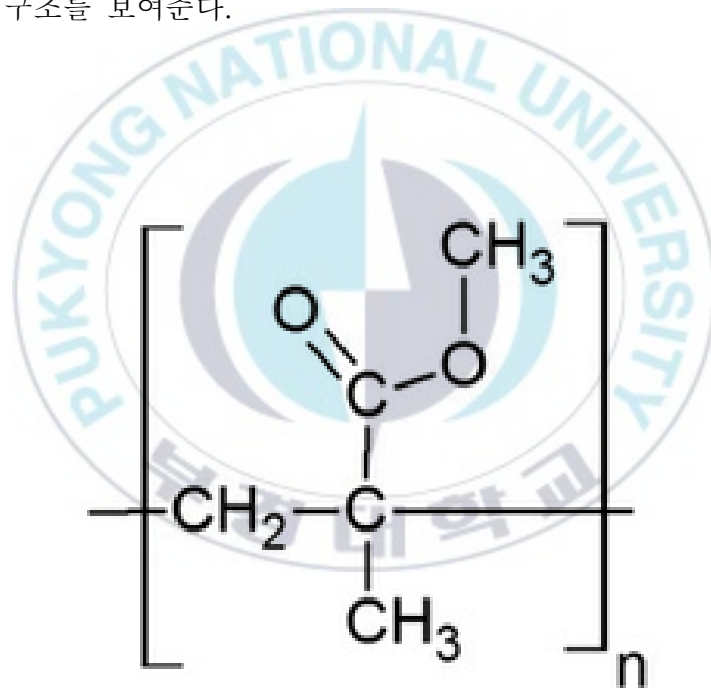


Figure 9. Molecular structure of PMMA

2. 실험 방법

가. 기판 세척

본 실험에서는 300nm 두께의 SiO_2 층을 가지는 실리콘 기판을 사용하였다. 실리콘 기판은 고분자 반도체를 코팅하기 전에 아세톤 (Acetone)과 이소프로필알콜 (Isopropylalchol, IPA)을 이용하여 각각 10 분간 초음파 세척을 진행한 후, 질소를 이용해 건조하였다. 그 후, 30 분간 UV/O_3 처리하여 기판을 세척하였다.

나. 고분자 반도체와 고분자 절연체의 박막 형성

본 실험에서는 스핀 코팅 (Spin coating) 방법을 사용하여 고분자 반도체와 절연체의 박막을 형성시켰다.

(1) 고분자 반도체 박막 형성

먼저 PDPP2T-TT-OD 와 PBT-TT- C_{14} 를 100:0, 99:1, 97:3, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90, 0:100 의 비율로 혼합하였고, 고분자 반도체 박막을 형성시키기 위해 각각 5mg/ml 의 농도로 클로로포름 (Choloroform)에 녹였다.

고분자 반도체 박막을 형성하는 방법으로는 바 코팅 (Bar coating), 증기 코팅 (Solvent vapour coating), 딥 코팅 (Dip coating) 등 여러 방법이 있지만, 본 실험에서는 비교적 짧은 시간 동안에 균일한 박막을 얻는 것이 가능한 스핀 코팅 방법을 사용하였다.^[17, 18]

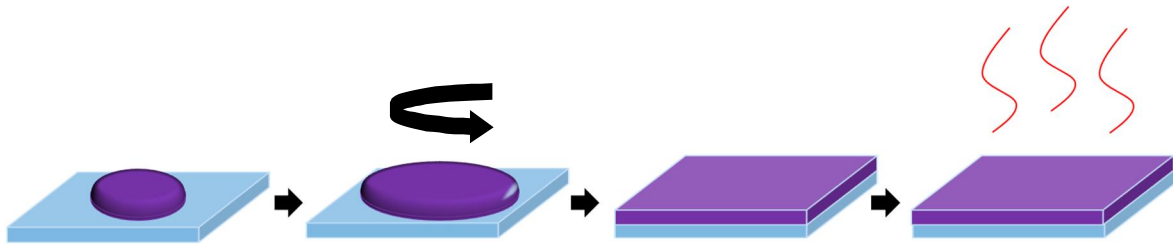


Figure 10. Spin coating process

스핀 코팅 (Spin coating) 방법은 Figure 10 에 간략한 그림으로 나타내었다. 먼저 기판에 비울별로 제작한 고분자 반도체 용액을 도포하고 2000rpm, 60s 의 조건으로 고분자 반도체 박막을 형성한 후, 210℃의 핫 플레이트에서 1hr 동안 어닐링 (annealing)을 진행하였다.

(2)고분자 절연체 박막 형성

고분자 절연체 또한 박막을 형성시키기 위해 80mg/ml 의 농도로 부틸아세테이트 (Butyl acetate)에 녹였으며, 고분자 반도체와 마찬가지로 스핀 코팅을 통해 3000rpm, 120s 의 조건으로 고분자 절연체 박막을 형성하였다. 그 후 100℃의 핫 플레이트에서 1hr 동안 큐어링 (Curing)을 진행하였다.



Figure 11. Hot plate in our lab



Figure 12. Spin coater in our lab

다. 전극 증착

본 실험에서는 물리적 기상 증착법 (Physical Vapor Deposition) 중에서 비교적 증착 과정이 단순한 열 증착법 (Thermal Evaporation)을 사용하였다. **Figure 13** 은 실험에서 사용한 열 증착기의 구조와 증착 과정을 간단하게 도식화한 그림이다. 열 증착법은 챔버 내부를 10^{-6} Torr 정도의 고진공으로 만든 후, 금 (Au), 알루미늄 (Al) 과 같은 금속원을 올려놓은 보트 (Boat)에 전류를 가해 가열시키고, 그 열에 의해 증발된 금속원이 상단의 기판에서 고화되어 마스크의 모양대로 전극의 패턴을 형성하게 된다. 열 증착법은 증착 과정 중 두께 모니터 (Thickness monitor)를 통해 실시간으로 증착되는 금속원의 두께를 확인할 수 있으며, 전류 조절계를 통해 금속원의 증발되는 속도를 조절할 수 있어 전극의 두께를 정밀하게 조절할 수 있는 증착법이다.

본 실험에서는 소스/드레인 전극을 40 nm 두께의 금 (Au)으로 패턴을 형성하였다. 실험에서 사용된 열 증착기 (Thermal Evaporator)는 **Figure 14** 에 나타내었다.

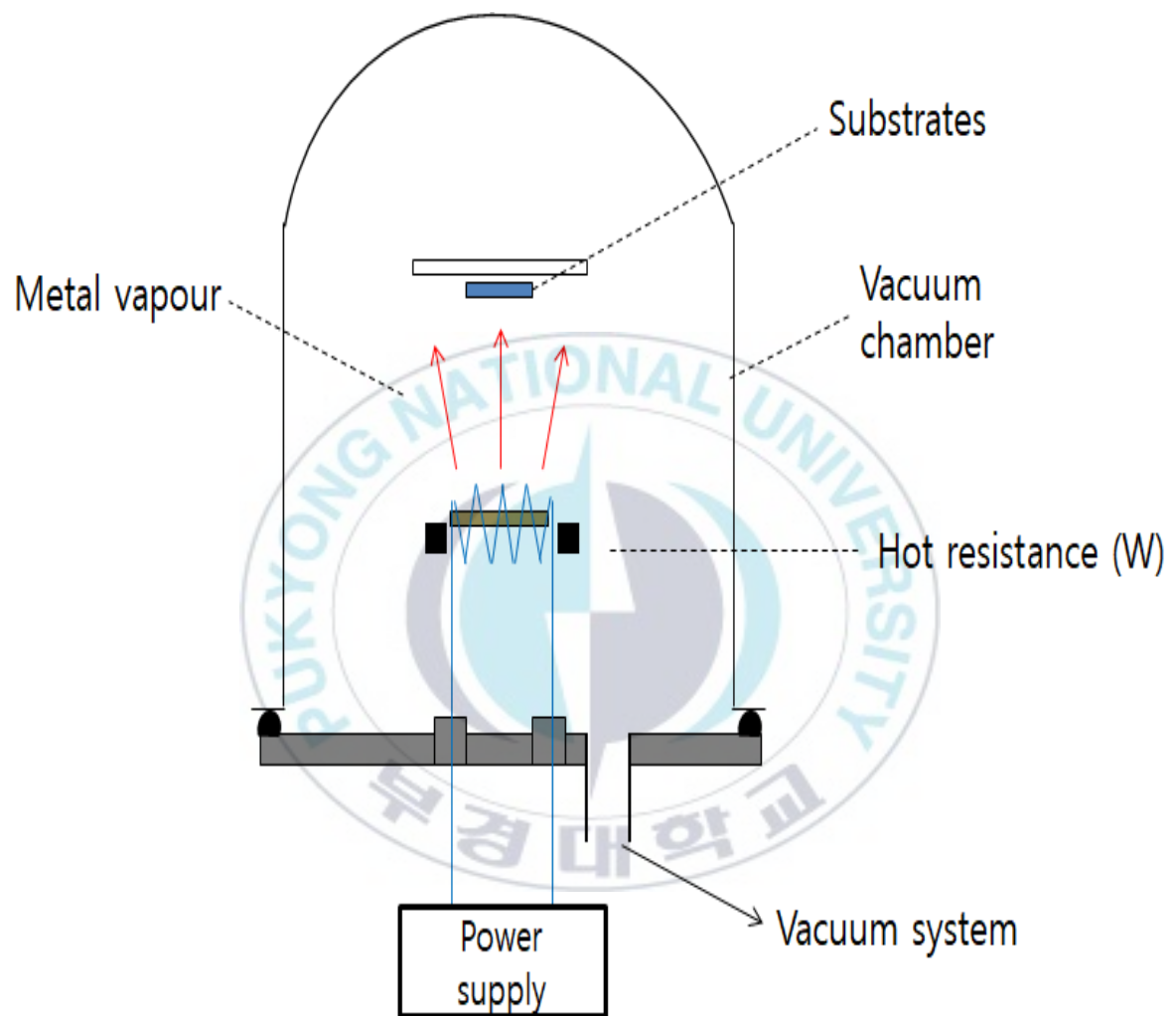


Figure 13. A simple schematic of thermal evaporator



Figure 14. Thermal evaporator in our lab

3. 측정 방법

가. Vacuum Probe Station

본 실험에서 제작한 유기 전계 효과 트랜지스터의 (OFET)의 전기적 특성 (Electrical properties)을 확인하기 위해서 10^{-3} torr 수준의 진공에서 전달곡선과 (Transfer curve)와 출력곡선 (Output curve)을 측정할 수 있는 Vacuum Probe Station 을 사용하였다. 챔버 내부를 진공상태로 만들기 때문에 대기 중의 산소 및 수분에 민감한 유기물 반도체 재료의 단점을 최소화할 수 있는 측정 장비이다.

측정 방법은 챔버 내부를 10^{-3} torr 수준의 진공상태로 만든 후, 게이트, 소스, 드레인 전극에 각각 probe tip 을 올리고 적절한 전압을 가해주면 OFET 의 전기적 특성을 측정할 수 있게 된다. PBTTT- C_{14} 와 PDPP2T-TT-OD 의 혼합 비율에 따른 소자의 전기적 특성을 측정하기 위해 전달곡선의 경우 V_G 를 $+50\text{ V} \sim -60\text{ V}$ 범위에서 -1 V 의 간격으로 전압을 가해주었고, V_D 를 -10 V , -60 V 로 고정시켜 선형 영역 (Linear region)과 포화 영역 (Saturation region)의 I_D 를 측정하였다. 또한 출력곡선의 경우 V_D 를 $+0\text{ V} \sim -60\text{ V}$ 범위에서 -1 V 간격으로 전압을 가해주었고, V_G 를 $0\text{ V} \sim -60\text{ V}$ 까지 -10 V 의 간격으로 가해주어 I_D 를 측정하였다.

OFET 의 활성화층으로 사용하는 유기물 반도체는 일반적으로 온도가 증가하게 되면 전하의 이동도가 증가하게 되는데, 이를 통해 유기물 반도체 재료의 활성화 에너지 (Activation energy)를 측정할 수 있어 저온에서의 전기적 특성을 확인할 필요가 있다. 저온 실험은 진공 상태의 Vacuum Probe Station 에 액체 질소 (Liquid N_2)를 연결하여 Probe Station 내부의 온도를 떨어트리고, 핫 척 (Hot chuck) 장비로 온도를 $100\text{ K} \sim 300\text{ K}$ 까지 20 K 간격으로 온도를 조절하여 전달곡선을 측정한다.

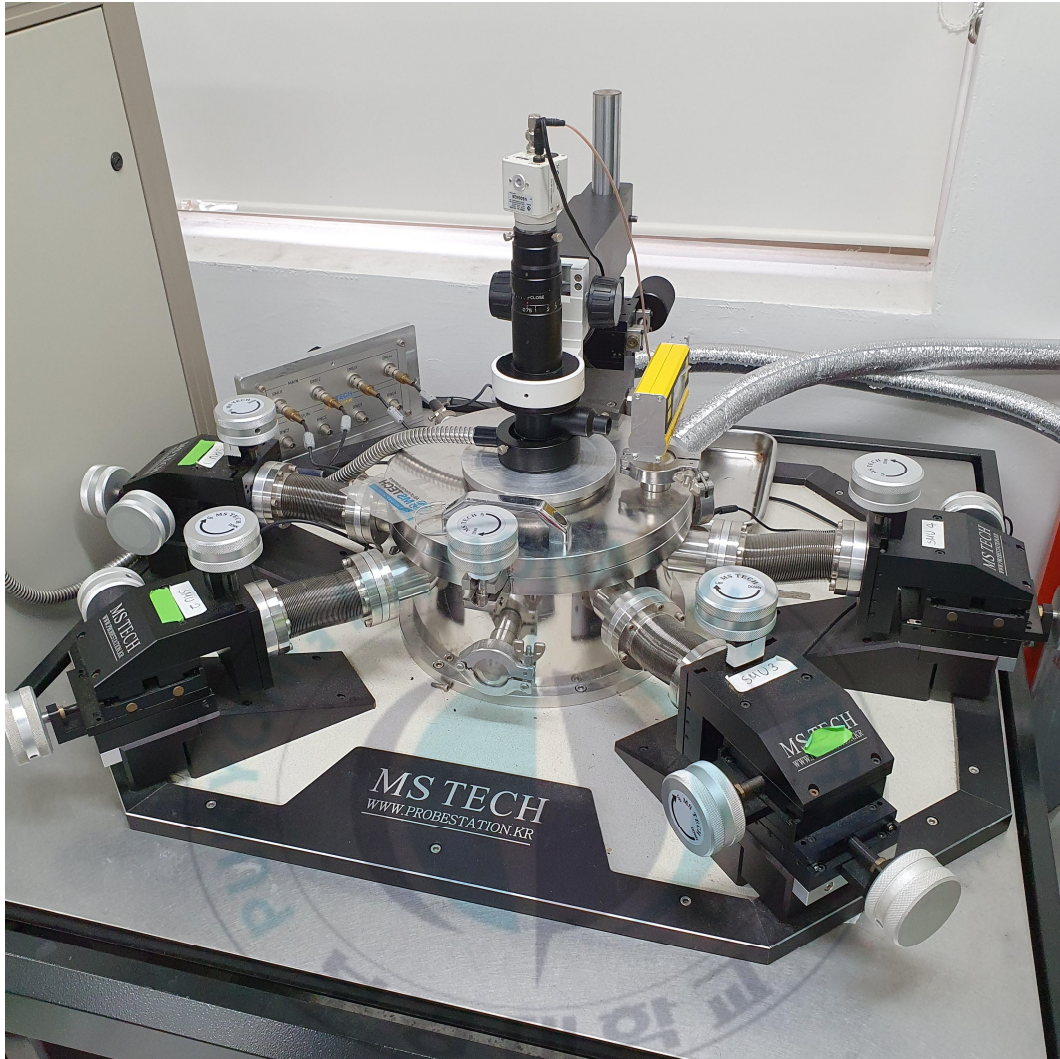


Figure 15. Vacuum probe station in our lab

나. Atomic Force Microscope (AFM) ^[19, 20]

Atomic Force Microscope (AFM)은 Cantilever 탐침을 이용해 표면을 스캔하여 나노 스케일의 고분자의 표면 특성을 관측할 수 있는 장비이다. Scanning Probe Microscope 의 한 종류인 AFM 은 Scanning Tunneling Microscope (STM)과 다르게 전도성 시료 뿐만 아니라 비전도성 시료의 표면도 관찰할 수 있다.

Figure 16 은 AFM 의 구동 방법을 간략하게 나타낸 그림이다. Cantilever 탐침 끝의 미세한 팁이 고분자 시료에 근접하면 스캐너에서 레이저를 조사한다. Cantilever 의 팁은 시료의 표면 상태에 따라 수직, 측면으로 휘어지게 되며, 이때 팁의 상부에서 반사된 레이저의 변동을 분석하여 시료의 표면을 이미지화 한다. AFM 의 측정 방법에는 접촉식 (Contact mode), 비접촉식 (Non-contact mode), 두 방식의 장점을 활용한 테핑 방식 (Tapping mode)로 나뉘어 진다.

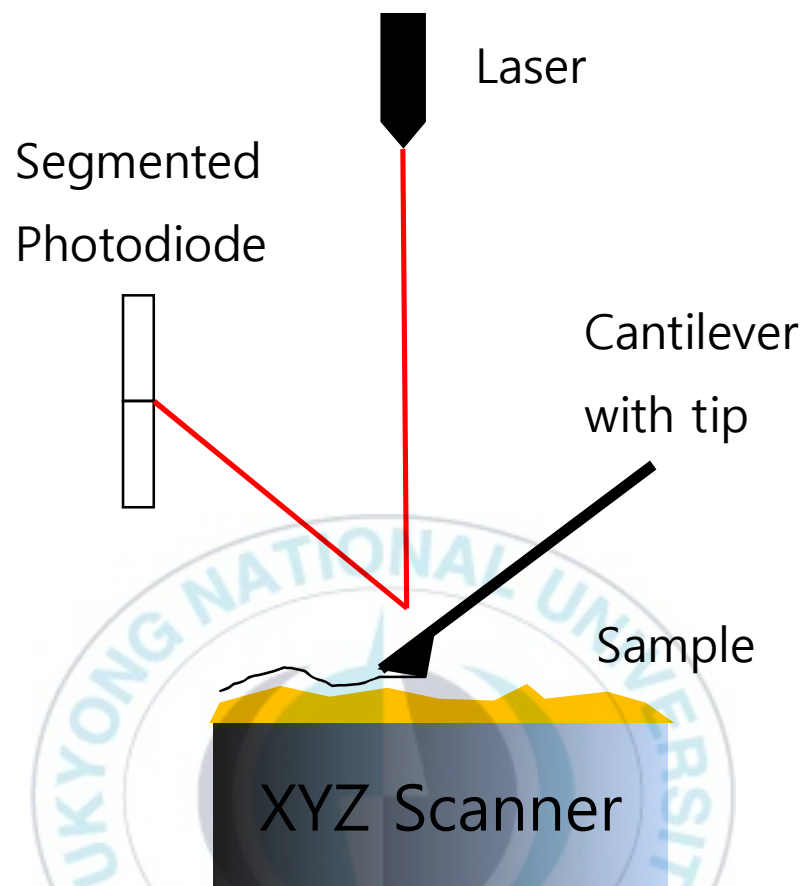


Figure 16. The Schematic of AFM

다. UV-Visible spectroscopy^[21, 22]

원자 또는 분자가 외부로부터 빛 에너지를 흡수하게 되면 흡수한 에너지의 크기에 따라 전자 전이, 진동, 회전 등의 다양한 분자 운동이 일어난다. 기저 상태에 있는 원자 또는 분자는 특정한 파장의 자외선과 가시광선을 흡수하게 되며, 흡수한 에너지에 의해 전자 전이를 일으키며 흡수 스펙트럼을 나타내게 되는데, 이때 원자 또는 분자가 흡수하는 파장을 통해 원자, 분자의 전자 구조, 조성을 알 수 있다. 또한 흡수하는 빛의 세기를 이용해 원자 또는 분자의 농도를 알 수 있다. UV-Visible spectroscopy 는 시료 분자가 흡수하는 빛의 파장과 그 빛의 세기를 측정하는 측정 장비이다. 이러한 원리를 가진 UV-Visible spectroscopy 를 이용하여 유기물 반도체의 결합 종류에 따른 에너지 레벨을 확인할 수 있다.

$$E = h\nu$$

$$c = \nu\lambda$$

E = 빛 에너지, h = 플랑크 상수, ν = 진동수, c = 빛의 속도, λ = 파장

고분자 반도체의 밴드갭 에너지 (Bandgap energy)는 다음과 같은 관계식을 통해 알 수 있다. 이 관계식을 통해, 빛의 파장이 짧을수록 진동수는 커져 에너지가 커지게 되며, 가전자대역 (Valence band)에 존재하는 전자가 전도대역 (Conduction band)으로 여기 되는 에너지가 높아진다.

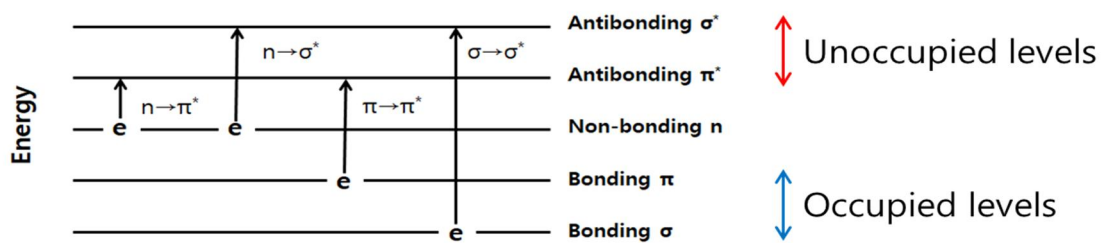


Figure 17. Excitation energy for electron transitions



라. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)^[23, 24]

유기물의 에너지 레벨 (Energy level)을 분석하는 방법은 광전효과를 기반으로 하며 X-선 영역의 파장의 빛을 사용하는 X-선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)과 자외선 (UV) 영역의 파장의 빛을 사용하는 자외선 광전자 분광(Ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)이 있다. XPS 는 1,000 ~ 1,500 eV 의 에너지를 갖는 X-선을 사용하며, 시료내부에 존재하는 원자의 core level 에서 방출되는 전자를 분석해 시료를 구성하고 있는 원소의 종류, 결합 상태 등을 알아낼 수 있다. UPS 는 10 ~ 20 eV 의 에너지를 갖는 자외선 영역의 빛을 이용하며, 시료의 valence level 부근의 전자를 방출시키며, 이를 분석하여 화학 결합, 전하 전도 특성 등을 알아낼 수 있다.

Figure 18 은 XPS 와 UPS 의 측정 과정에서 일어나는 광전자 방출을 개략적으로 나타낸 그림이다. 고체 시료에 $h\nu$ 의 에너지를 갖는 빛을 쏘아주면 전자가 운동에너지로 얻게 된다. 이때 시료에서 튀어나온 전자의 운동에너지 값은 다음과 같다.

$$E_{kin} = h\nu - \phi - |E_b|$$

E_{kin} = 튀어나오는 전자의 운동에너지, ϕ = 시료의 일함수, E_b = 결합에너지(binding energy)

외부에서 전자에너지 분석기를 이용하여 튀어나온 전자의 운동에너지에 따른 세기를 측정함으로써 시료의 내부에 존재하는 전자들의 결합에너지에 따른 상태 밀도를 알 수 있다. 이러한 스펙트럼을 에너지 분포 곡선이라고 한다.

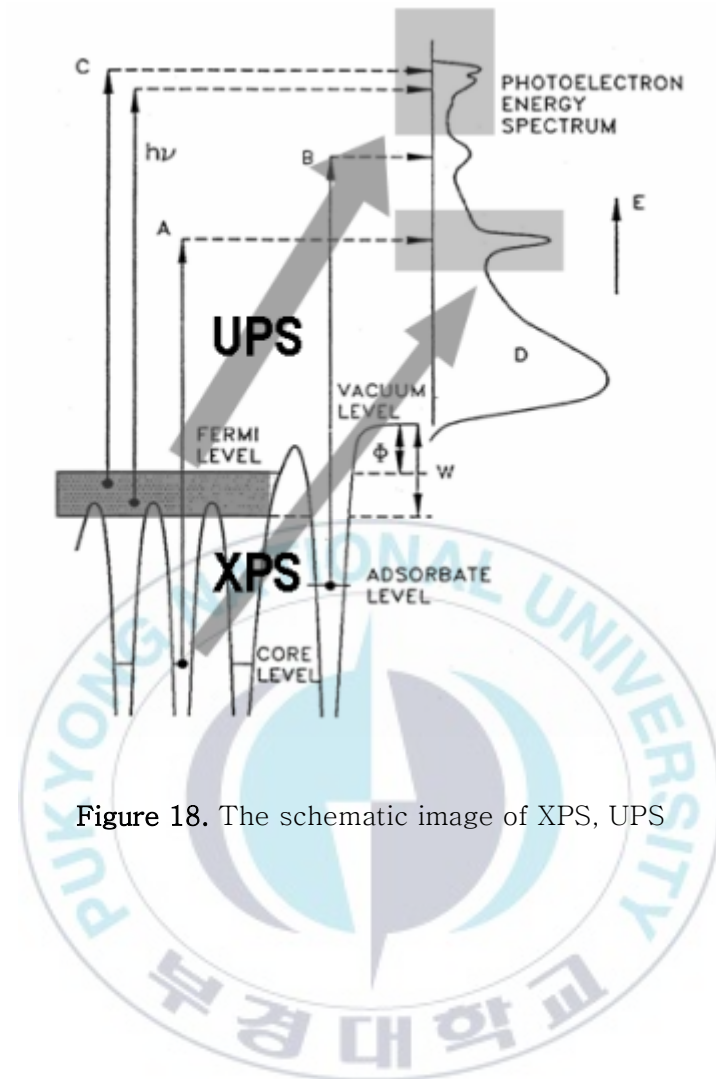


Figure 18. The schematic image of XPS, UPS

. 실험 결과

1. 결과 및 고찰

가. 혼합 비율에 따른 에너지 밴드갭 변화

PBTTT-C₁₄ 고분자 반도체와 PDPP2T-TT-OD 고분자 반도체를 혼합했을 때, 고분자의 에너지 밴드갭에 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위해 UV-Visible spectroscopy 데이터를 측정하였다.

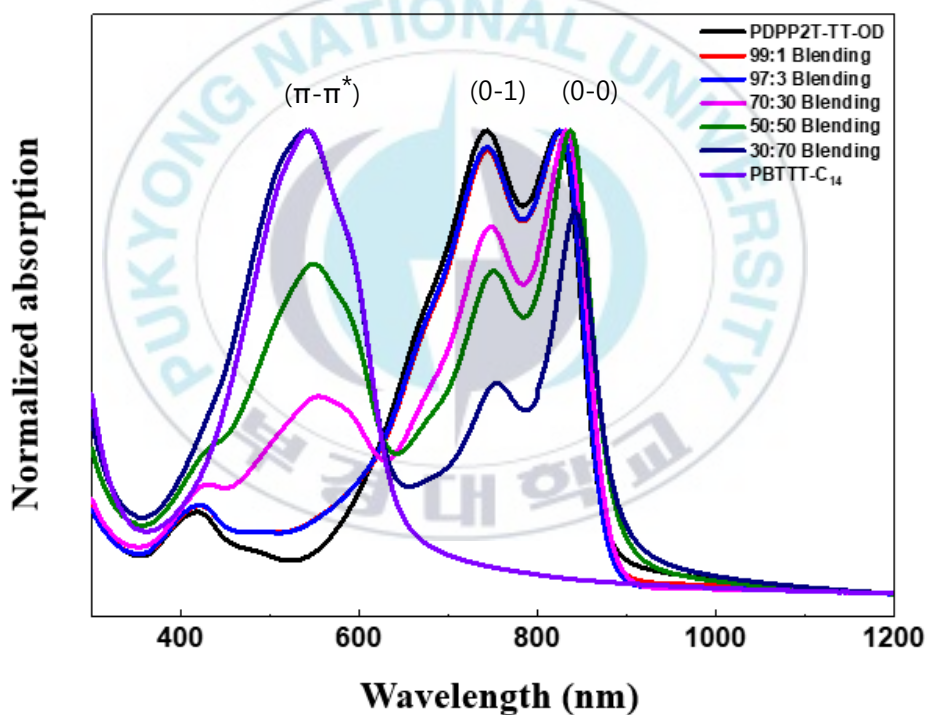


Figure 19. UV-Visible absorption data of film according to blending ratio

Polymers	$\lambda_{\text{max,abs}}$ (nm)	λ_{edge} (nm)	E_g^{opt} (eV) ^c
	Film	Film	
PDPP2T-TT-OD	743 / 822	874	1.42
99:1	743 / 825	877	1.41
97:3	743 / 825	877	1.41
70:30	554 / 745 / 830	882	1.40
50:50	545 / 751 / 836	891	1.39
30:70	540 / 753 / 842	899	1.38
PBTTT-C₁₄	543	688	1.80

Table 1. Summary of optical band gap according to blending ratio

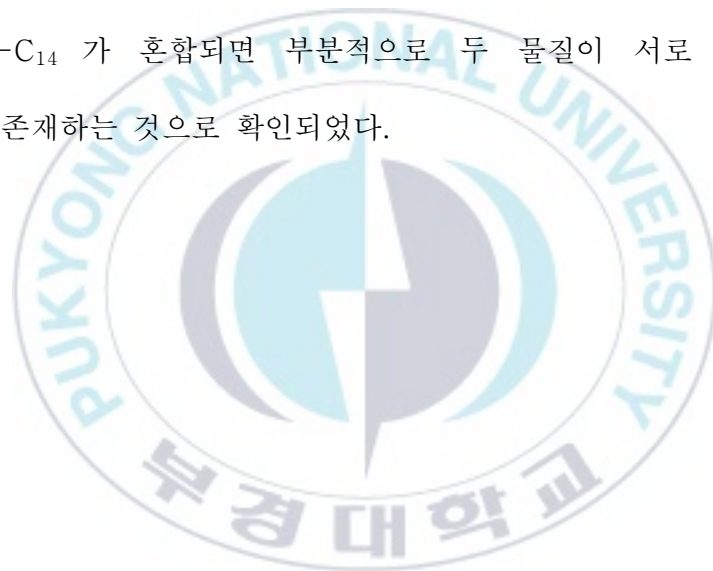
Figure 19 는 UV-Visible spectroscopy 측정 결과이며, Table 1 은 UV-Visible spectroscopy 측정 결과로부터 추출한 밴드갭 에너지의 값을 나타낸 표이다. 측정 결과, PDPP2T-TT-OD 에 소량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합된 99:1, 97:3 비율의 경우 PDPP2T-TT-OD 와 유사한 에너지 레벨 피크 (Peak)를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 저비율의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합된 필름의 경우 (0-0) 피크에서 적색 편이 (Red-shift)가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 홀 도핑 (hole doping) 효과에 의해 DPP 의 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) level 이 올라가게 되고 그로 인해 밴드갭 에너지가 줄어들면서 일어나는 현상으로 보인다. 반면에 혼합되는 PBTTT-C₁₄ 의 비율이 증가함에 따라 점차 PDPP2T-TT-OD 의 피크와 PBTTT-C₁₄ 의 피크가 동시에 존재하게 되며, 비율에 따라 PDPP2T-TT-OD 의 피크와 PBTTT-C₁₄ 의 피크가 서로 감소하고 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이를

통해 PDPP2T-TT-OD 에 다량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합되면 부분적으로 두 물질이 서로 상 분리 (Phase separation)되어 존재하게 되는 것으로 추측된다.



나. 혼합 비율에 따른 박막의 모폴로지 변화

Atomic Force Microscopy (AFM)를 사용하여 혼합 비율에 따른 고분자 박막의 모폴로지를 분석하였다. **Figure 20** 은 스캔 사이즈를 $5\ \mu\text{m}$ 로 설정한 후 측정한 고분자 박막의 AFM 이미지이다. AFM 이미지를 통해 PDPP2T-TT-OD 에 소량의 PBTTT- C_{14} 가 혼합될 경우 두 물질이 서로 잘 혼합되어 PDPP2T-TT-OD 와 유사한 박막 모폴로지를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 PDPP2T-TT-OD 에 다량의 PBTTT- C_{14} 가 혼합될 경우, 필름 상에서 부분적으로 PBTTT- C_{14} 와 유사한 섬유 (Fibril) 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 PDPP2T-TT-OD 에 다량의 PBTTT- C_{14} 가 혼합되면 부분적으로 두 물질이 서로 상 분리 (Phase separation)되어 존재하는 것으로 확인되었다.



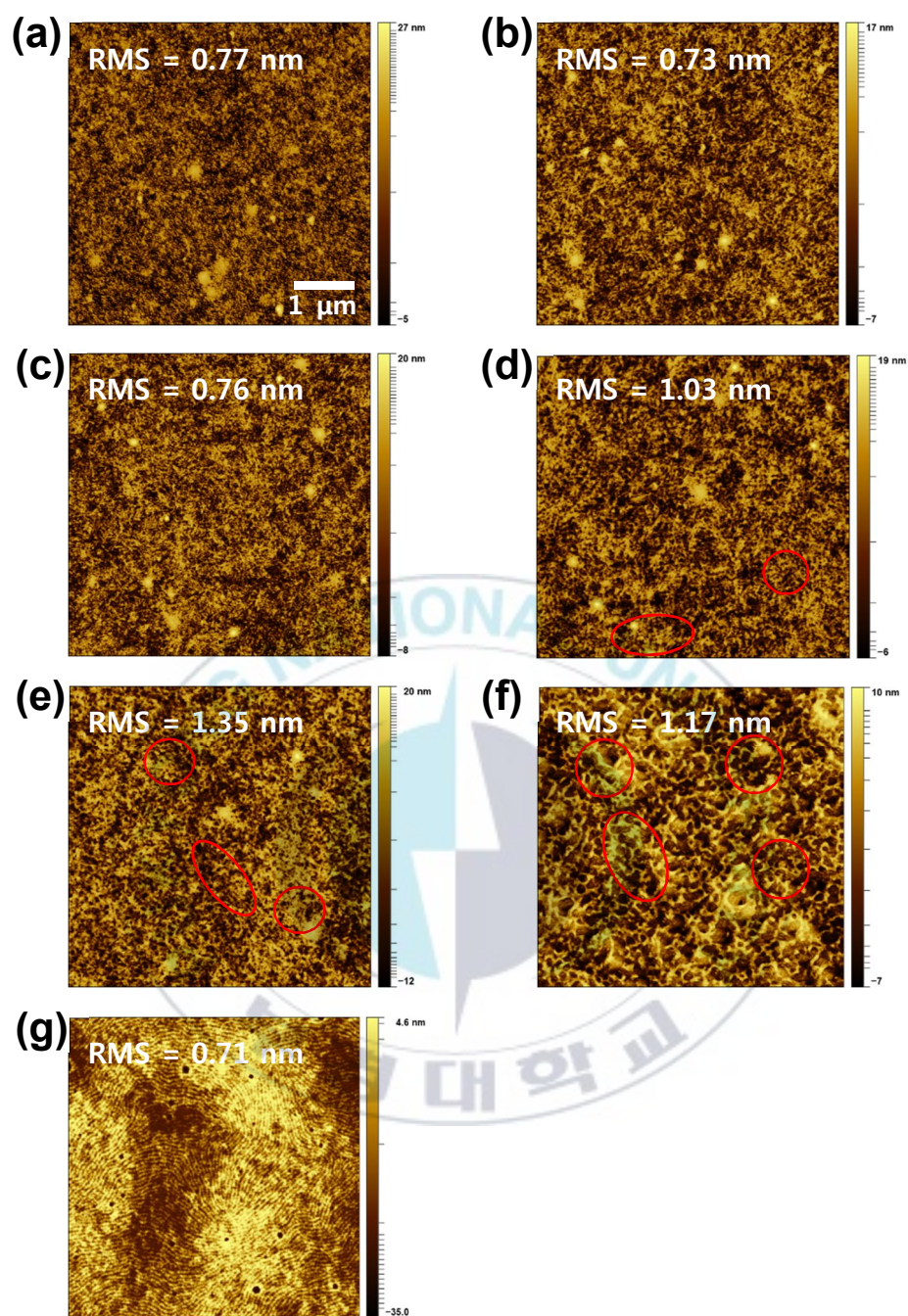


Figure 20. AFM images of (a) PDPP2T-TT-OD, (b) 99:1 Blending, (c) 97:3 Blending, (d) 70:30 Blending, (e) 50:50 Blending, (f) 30:70 Blending, (g) PBTTT-C₁₄

다. 혼합 비율에 따른 전기적 특성 변화

Vacuum probe station 을 사용하여 10^{-3} torr 수준의 진공에서 각각 다른 혼합 비율로 제작된 OFET 의 전기적 특성을 측정하였다. 소스 전극을 접지시키고 드레인 전극과 게이트 전극에 전압을 인가하여 소스와 드레인 사이에 흐르는 전류의 양을 측정하였다. 전달곡선의 경우 게이트 전압을 $+50\text{ V} \sim -60\text{ V}$ 의 범위에서 -1 V 간격으로 전압을 인가하였고, 드레인 전압은 -10 V 로 고정하여 전류의 양을 측정하였다. 그리고 출력곡선의 경우 드레인 전압을 $0\text{ V} \sim -60\text{ V}$ 의 범위에서 -1 V 간격으로 전압을 인가하였고, 게이트 전압을 $0\text{ V} \sim -60\text{ V}$ 의 범위에서 -10 V 간격으로 전압을 인가하여 전류의 양을 측정하였다.

Figure 21 ~ 26 은 각각의 혼합 비율에 따른 전달곡선과 출력곡선을 나타낸 그림이다. 전기적 특성 측정 결과 PDPP2T-TT-OD 에 소량의 PBTTT- C_{14} 가 혼합된 97:3 비율에서 이동도가 $0.127\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로서 가장 높은 이동도를 가지며, PBTTT- C_{14} 의 비율이 증가할수록 이동도는 오히려 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

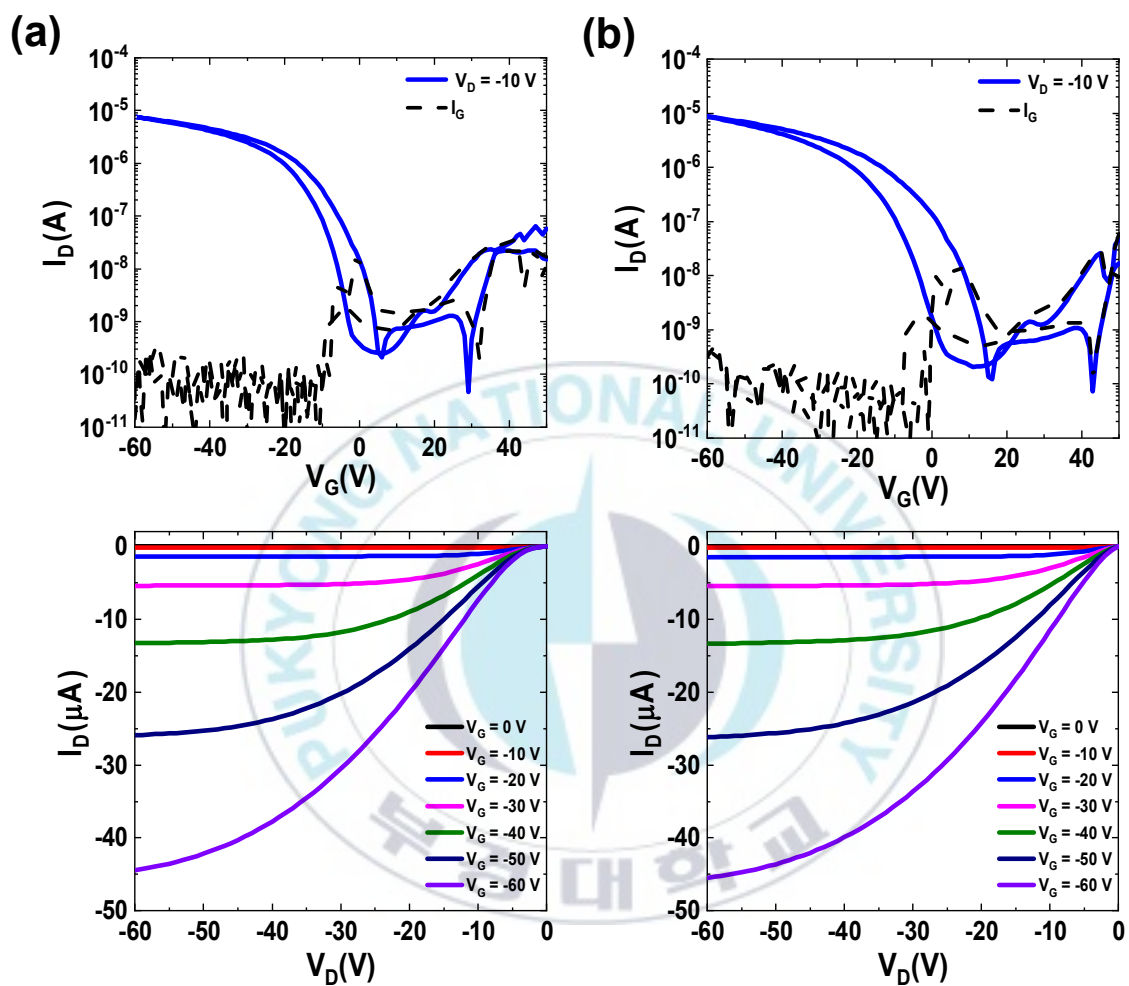


Figure 21. Transfer curve and Output curve (a) PDPP2T-TT-OD, (b) 99:1 Blending

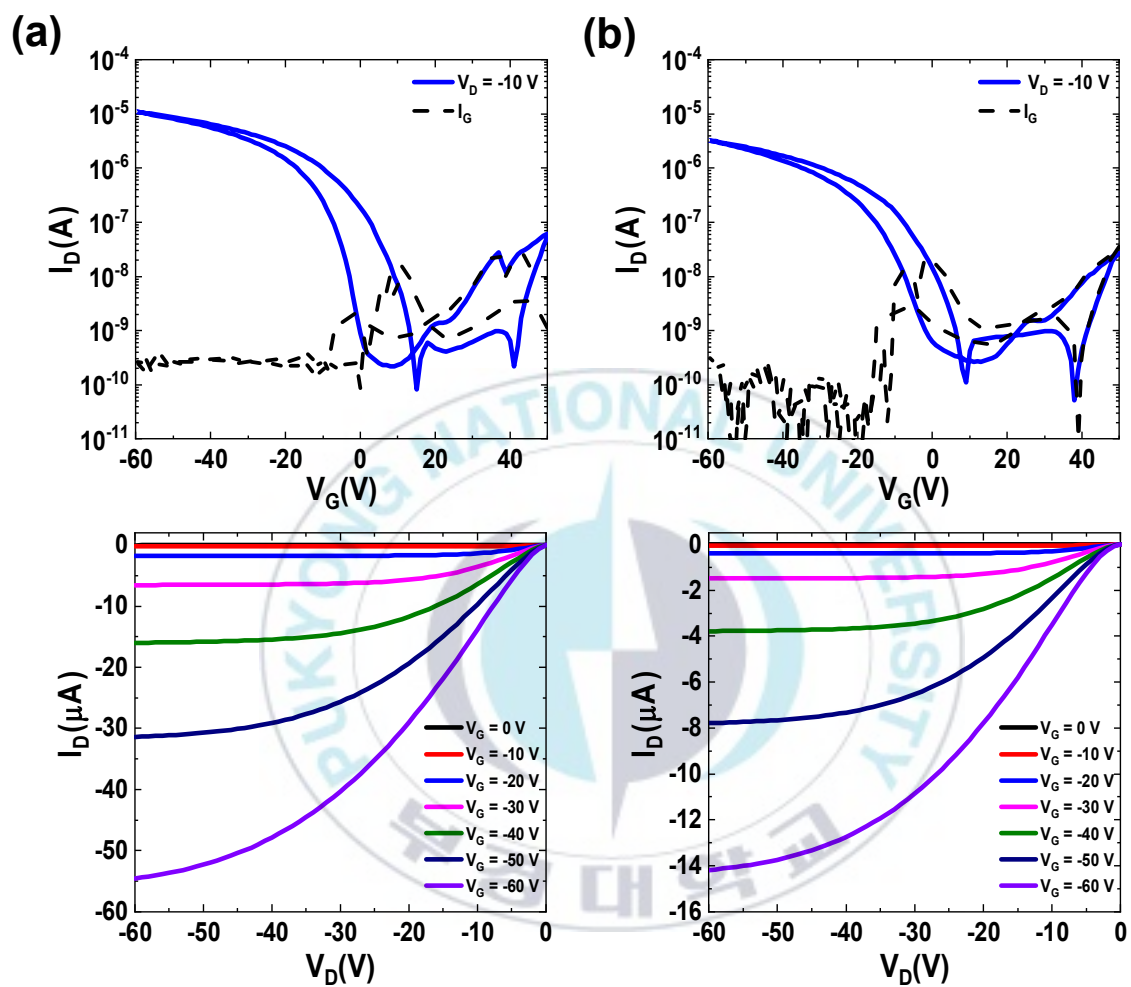


Figure 22. Transfer curve and Output curve (a) 97:3 Blending, (b) 70:30 Blending

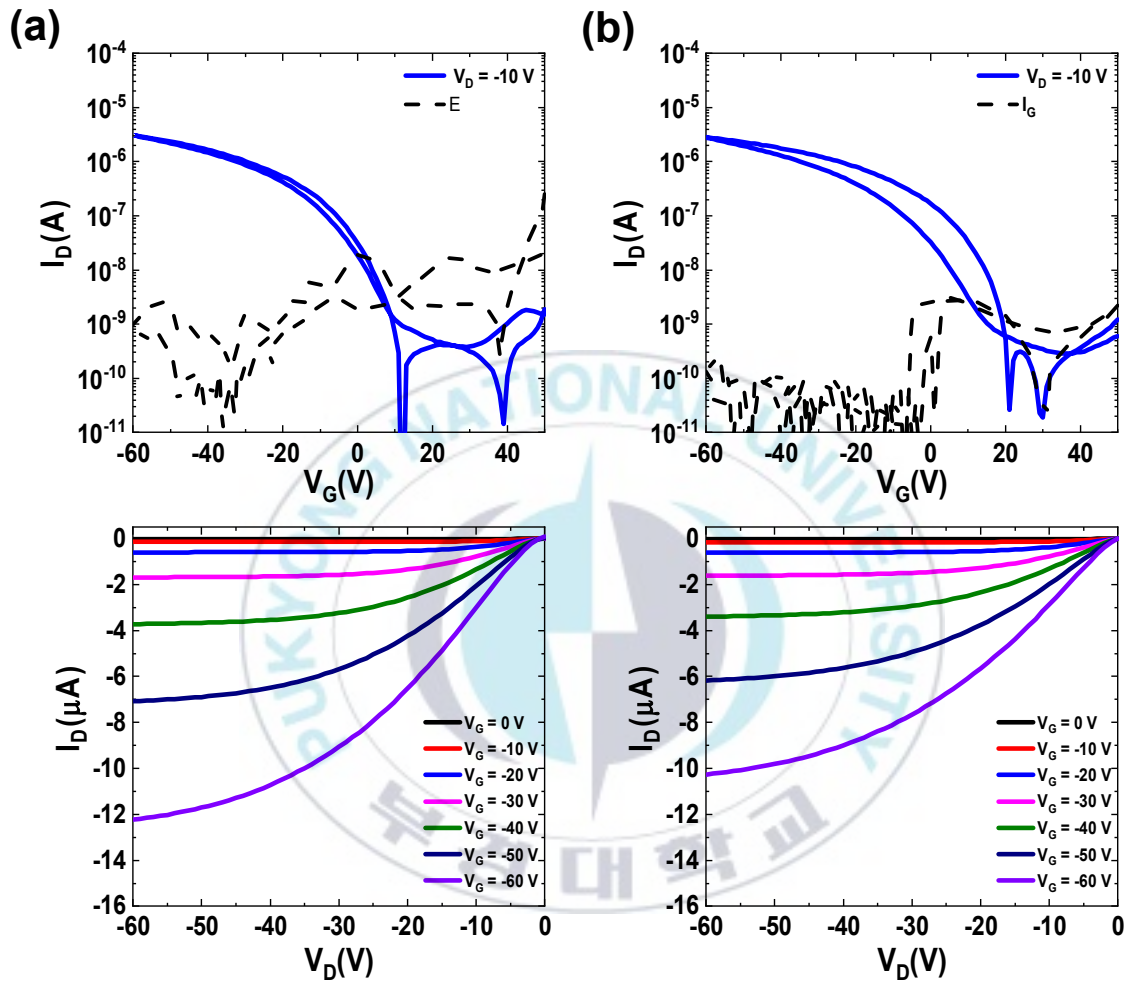


Figure 23. Transfer curve and Output curve (a) 60:40 Blending, (b) 50:50 Blending

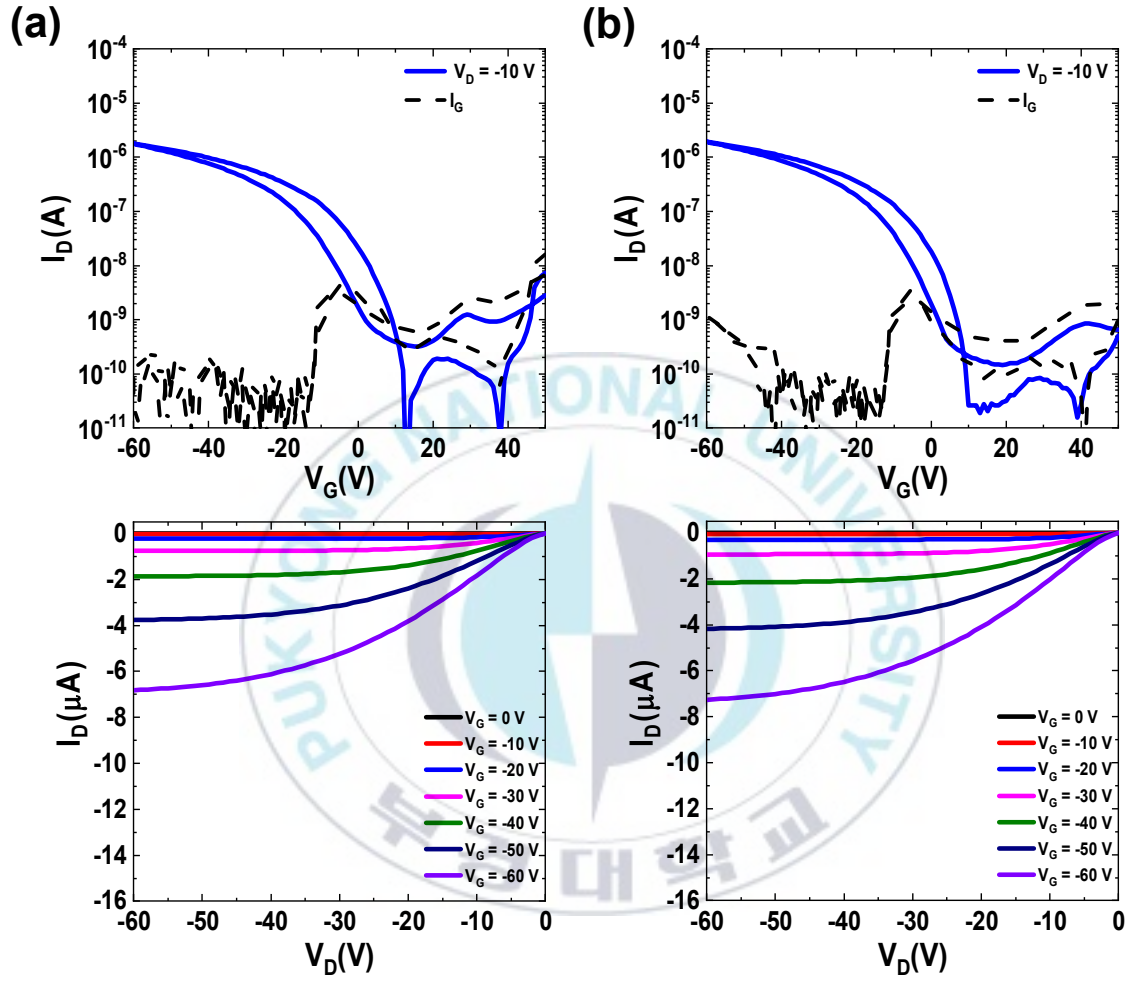


Figure 24. Transfer curve and Output curve (a) 40:60 Blending, (b) 30:70 Blending

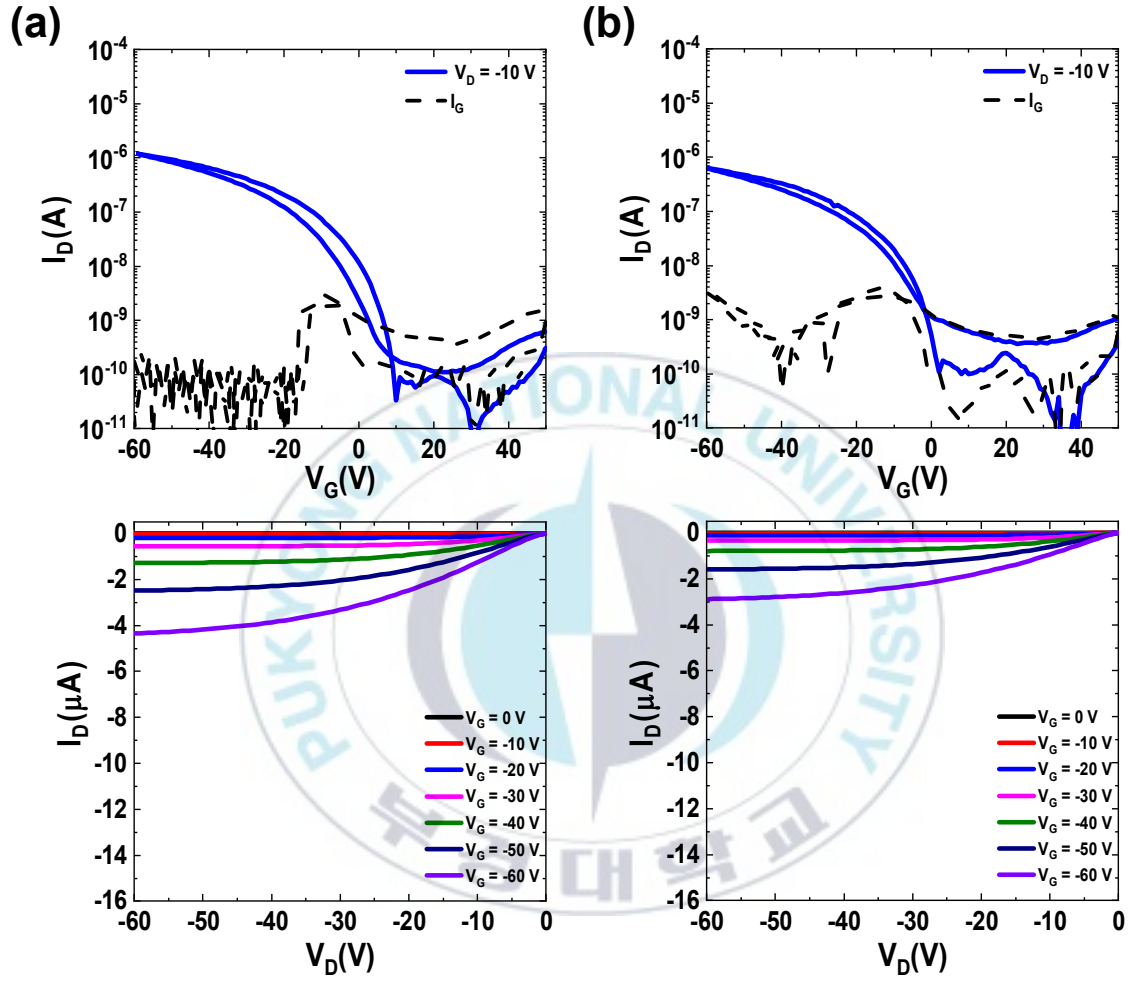


Figure 25. Transfer curve and Output curve (a) 20:80 Blending, (b) 10:90 Blending

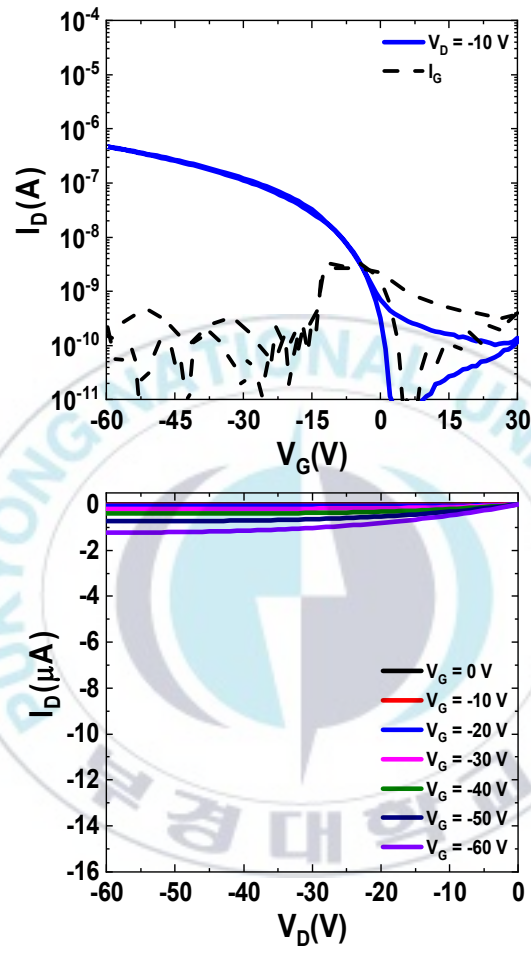


Figure 26. Transfer curve and Output curve of PBTTT-C₁₄

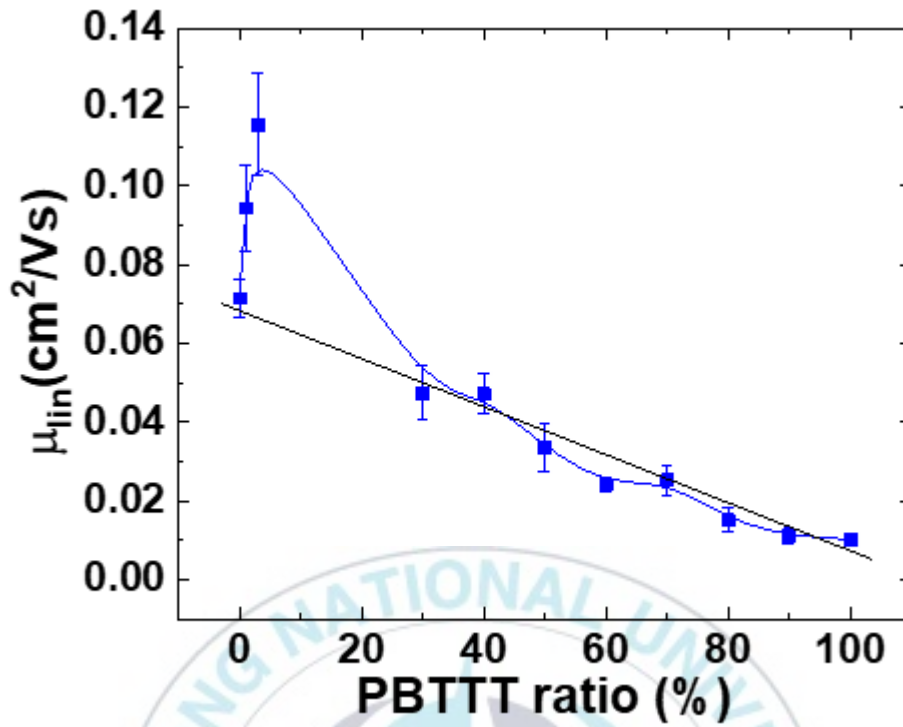


Figure 27. Summary of electrical properties according to blending ratio

	PDPP2T-TT-OD	99:1 Blending	97:3 Blending	70:30 Blending
μ_{avg}/μ_{max} (cm ² /Vs)	0.071 / 0.077	0.094 / 0.103	0.115 / 0.127	0.047 / 0.052
	60:40 Blending	50:50 Blending	40:60 Blending	30:70 Blending
μ_{avg}/μ_{max} (cm ² /Vs)	0.047 / 0.051	0.033 / 0.038	0.024 / 0.025	0.025 / 0.027
	20:80 Blending	10:90 Blending	PBTTT-C₁₄	
μ_{avg}/μ_{max} (cm ² /Vs)	0.015 / 0.017	0.011 / 0.012	0.010 / 0.011	

Table 2. Summary of hole mobility according to blending ratio

이후, PDPP2T-TT-OD 에 고비율의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합된 소자의 이동도가 감소하는 현상의 원인을 알아보기로 하자, 비율별로 혼합하여 제작한 소자에서 추출한 값과 PDPP2T-TT-OD 와 PBTTT-C₁₄ 에서 추출한 값을 각각 비율별로 곱하여 더한 값을 비교해보았다. **Figure 28 ~ 29** 는 비율별로 제작한 소자에서 추출한 값과 PDPP2T-TT-OD 와 PBTTT-C₁₄ 에서 추출한 값을 각각 비율별로 계산하여 구한 값을 비교한 데이터이다. 실험 결과, 비율별로 혼합하여 제작한 소자에서 추출한 값과 PDPP2T-TT-OD 와 PBTTT-C₁₄ 를 각각 비율별로 곱하여 계산한 값이 유사한 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 PBTTT-C₁₄ 의 비율이 증가함에 따라 두 물질이 부분적으로 상 분리가 일어나면서 채널 영역에 비율별로 존재하게 되고, 이 때문에 채널 영역에서 개별적으로 구동하게 되어 이동도가 점점 감소하는 것으로 추측된다.

종합해보면, PDPP2T-TT-OD 에 소량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합될 경우 이동도가 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 97:3 비율에서 이동도가 0.127cm²/Vs 로서 가장 높은 이동도를 가지며, PBTTT-C₁₄ 의 비율이 증가할수록 이동도는 오히려 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 PDPP2T-TT-OD 에 소량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합됨에 따라 새로운 D-A 조합이 생성되고 생성된 조합에 따른 에너지 준위 변화가 생기면서 전류에 기여할 수 있는 정공의 양이 늘어났기 때문으로 유추되며, PBTTT-C₁₄ 의 비율이 증가함에 따라 두 물질이 부분적으로 상 분리가 일어나면서 채널 영역에 비율별로 존재하게 되고, 이 때문에 채널 영역에서 개별적으로 구동하게 되어 이동도가 점점 감소하는 것으로 추측된다.

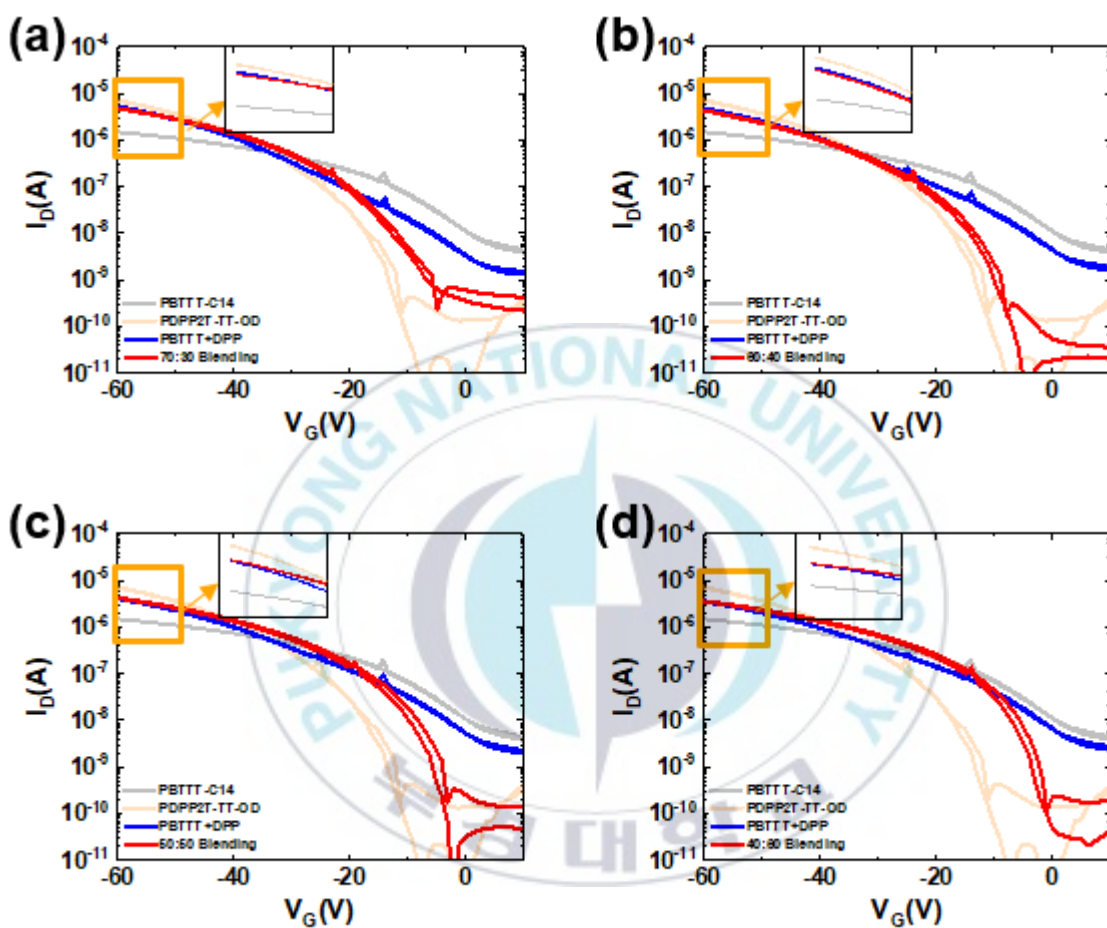


Figure 28. Comparison of blending and calculated values (a) 70:30 Blending, (b) 60:40 Blending, (c) 50:50 Blending, (d) 40:60 Blending

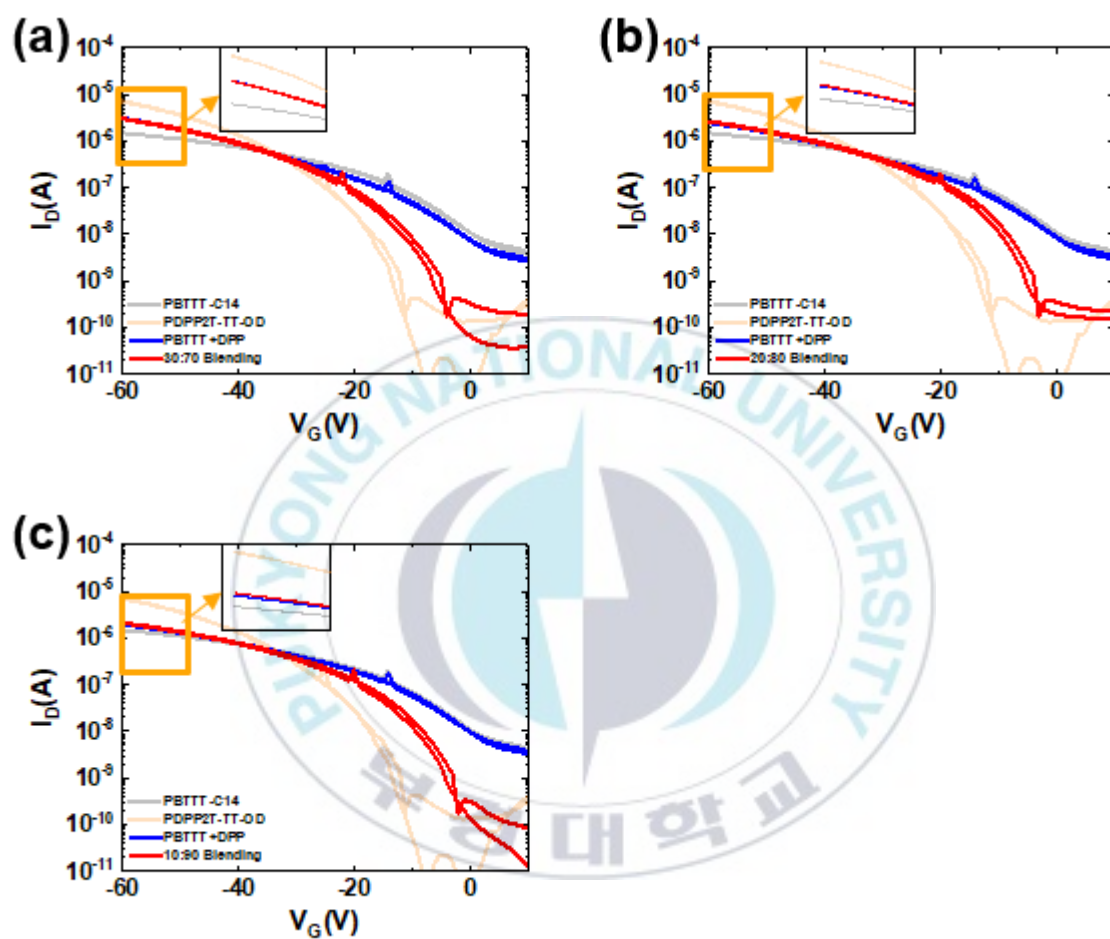


Figure 29. Comparison of blending and calculated values (a) 30:70 Blending, (b) 20:80 Blending, (c) 10:90 Blending

라. 혼합 비율에 따른 UPS 변화

Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)를 통해 혼합 비율에 따른 페르미 준위 (Fermi level)의 변화를 분석하였다. **Figure 30** 은 비율에 따른 UPS 의 측정 결과를 보여준다. UPS 측정 결과, PDPP2T-TT-OD 에 혼합되는 PBTTT-C₁₄ 의 비율이 증가함에 Secondary electron cut-off 가 더 낮은 결합 에너지 (Binding energy) 방향으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 Secondary electron cut-off 지점의 에너지 (E_{cutoff})는 시료의 일 함수(Work function)을 구하는 중요한 파라미터이다. 시료의 일 함수는 다음과 같은 식에 의해 구할 수 있다.

$$\phi = h\nu - |E_{cutoff} - E_F|$$

위의 식에 의해 구한 시료의 일 함수의 값은 **Table 3** 에 정리하였다. 따라서 UPS 측정을 통해 일 함수를 구함으로써 페르미 준위의 상대적 변화를 확인할 수 있다. 식을 통해 일 함수를 구한 결과, PBTTT-C₁₄ 의 비율이 증가함에 따라 일 함수의 값이 증가하고, 그에 따라 페르미 준위와 HOMO level 간의 거리가 가까워지면서 이와 같은 결과가 나타나게 된다. 페르미 준위와 일 함수 간의 관계는 **Figure 31** 에 간략하게 그림으로 나타내었다. 이러한 결과는 HOMO level 이 더 높은 PBTTT-C₁₄ 가 혼합되면서 페르미 준위가 점점 HOMO level 과 가까워지기 때문인 것으로 보인다. 그러나 소량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합된 99:1, 97:3 비율의 필름의 경우, 혼합된 PBTTT-C₁₄ 의 비율에 비해 과도하게 우측으로 이동한 것을 확인할 수 있는데, 이는 해당 비율의 필름에서 홀 도핑 효과가 나타나면서 PDPP2T-TT-OD 의 HOMO level 이 올라가게 되면서 나타나는 현상으로 추측된다.

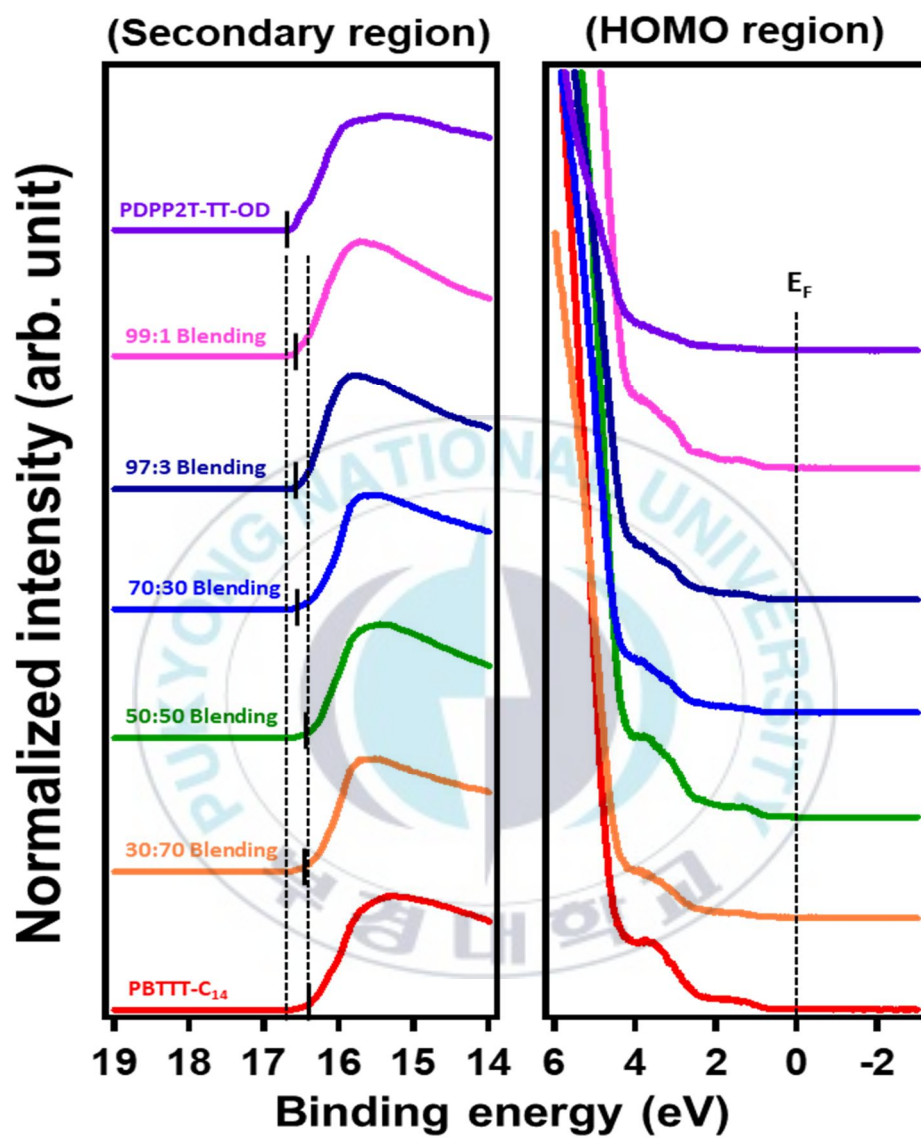


Figure 30. UPS spectra according to blending ratio

PDPP2T-TT-OD : PBTTC-C ₁₄	Work function (ϕ)	Ionization Potential (IP)
100:0	4.572	5.350
99:1	4.621	5.429
97:3	4.647	5.484
70:30	4.677	5.529
50:50	4.705	5.476
30:70	4.673	5.428
0:100	4.710	5.465

Table 3. Result of UPS according to blending ratio

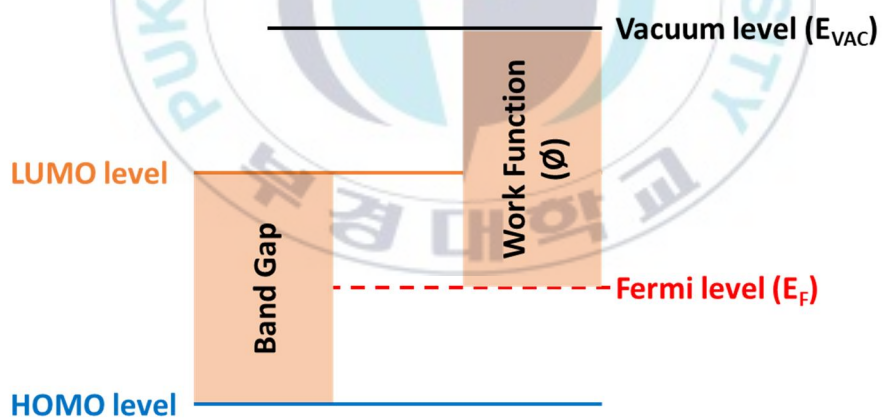


Figure 31. Schematic image of LUMO, HOMO and Fermi level structure

V. 요약

본 논문에서는 기존의 유기 반도체에서의 침입형 도핑의 문제점을 해결하기 위해 D-A copolymer 인 PDPP2T-TT-OD 고분자 반도체와 p-type 특성을 갖는 PBTTT-C₁₄ 고분자 반도체를 혼합하여 PBTTT-C₁₄ 에 n-type 특성을 갖는 DPP 분자 단위를 치환형으로 도핑하는 실험을 진행하였다. PDPP2T-TT-OD 와 PBTTT-C₁₄ 를 100:0, 99:1, 97:3, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90, 0:100 의 여러비율로 혼합하여 제작한 반도체 잉크를 활성층으로 갖는 OFET 을 제작하여 혼합 비율에 따른 전기적 특성을 분석하여 두 물질의 혼합 비율이 박막 내에서의 전하의 이동에 어떠한 영향을 미치는지 비교하였다..

전기적 특성을 분석하기에 앞서 UV-Visible spectroscopy 실험을 진행하였다. 실험 결과 PDPP2T-TT-OD 에 소량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합된 99:1, 97:3 비율의 필름의 경우 PDPP2T-TT-OD 와 유사한 에너지 레벨 피크가 나타나며, 적색 편이가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 홀 도핑 효과에 의해 DPP 의 HOMO level 이 올라가게 되고 그로 인해 밴드갭 에너지가 줄어들게 되면서 나타나는 현상으로 보인다. 반면에 다량의 PBTTT-C₁₄가 혼합된 70:30, 50:50, 30:70 비율에서는 PDPP2T-TT-OD 의 피크와 PBTTT-C₁₄ 의 피크가 동시에 존재하게 되며, 비율에 따라 PDPP2T-TT-OD 의 피크와 PBTTT-C₁₄ 의 피크가 서로 감소하고 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 PDPP2T-TT-OD 에 다량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합되면 부분적으로 두 물질이 서로 상 분리 (Phase separation)되어 존재하게 되는 것으로 추측된다.

다음으로 AFM 실험을 통해 혼합 비율에 따른 박막의 모폴로지 변화를 확인하였다. AFM 이미지를 통해 PDPP2T-TT-OD 에 소량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합될 경우 두

물질이 서로 잘 혼합되어 PDPP2T-TT-OD 와 유사한 박막 모폴로지를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 PDPP2T-TT-OD 에 다량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합될 경우, 필름 상에서 부분적으로 PBTTT-C₁₄ 와 유사한 섬유 (Fibril) 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 PDPP2T-TT-OD 에 다량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합되면 부분적으로 두 물질이 서로 상 분리 (Phase separation)되어 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

전기적 특성을 평가하기 위해 300nm 두께의 SiO₂ 층을 가지는 실리콘 기판위에 여러 비율로 혼합한 반도체 잉크를 스핀코팅하여 반도체 박막을 형성시켰고, 열 증착기를 이용하여 40 nm 두께의 금 (Au) 전극 패턴을 형성하여 Inverted Staggered(BGTC) 구조의 OFET 을 제작하였다. 제작한 OFET 의 전기적 특성을 평가한 결과, PDPP2T-TT-OD 에 소량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합된 99:1, 97:3 비율의 OFET 의 경우 이동도가 각각 0.103cm²/Vs, 0.127cm²/Vs 로 0.077cm²/Vs 의 이동도를 나타내는 PDPP2T-TT-OD 보다 높은 이동도를 나타내었으며, 혼합되는 PBTTT-C₁₄ 의 비율이 증가함에 따라 점차 이동도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. PDPP2T-TT-OD 에 고비율의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합된 소자의 이동도가 감소하는 현상의 원인을 알아보기로 하자, 비율별로 혼합하여 제작한 소자에서 추출한 값과 PDPP2T-TT-OD 와 PBTTT-C₁₄ 에서 추출한 값을 각각 비율별로 곱하여 계산한 값을 비교해보았다. 실험 결과, 비율별로 혼합하여 제작한 소자에서 추출한 값과 PDPP2T-TT-OD 와 PBTTT-C₁₄ 를 각각 비율별로 곱하여 계산한 값이 유사한 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 PBTTT-C₁₄ 의 비율이 증가함에 따라 두 물질이 부분적으로 상 분리가 일어나면서 채널 영역에 비율별로 존재하게 되고, 이 때문에 채널 영역에서 개별적으로 구동하게 되어 이동도가 점점 감소하는 것으로 추측된다.

소량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합된 필름에서의 홀 도핑 효과를 확인하기 위해서 UPS 실험을 통해 혼합 비율에 따른 페르미 준위의 변화를 확인하였다. UPS 실험 결과, PBTTT-C₁₄ 의 혼합 비율이 증가함에 따라 E_{cutoff} 의 값이 점차 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 더 높은 HOMO level 을 가진 PBTTT-C₁₄ 의 비율이 증가함에 따라 혼합 필름의 페르미 준위가 HOMO level 에 가까워지기 때문에 나타나는 현상으로 보인다. 그러나 소량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합된 99:1, 97:3 비율의 필름의 경우, 혼합된 PBTTT-C₁₄ 의 비율에 비해 과도하게 E_{cutoff} 의 값이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 소량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합된 필름에서는 홀 도핑 효과가 나타나면서 PDPP2T-TT-OD 의 HOMO level 이 올라가게 되어 나타나는 현상으로 추측된다.

위 실험 결과들을 종합해보면, PDPP2T-TT-OD 에 다량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합될 경우, PDPP2T-TT-OD 와 PBTTT-C₁₄ 두 물질이 서로 상 분리가 일어나며 채널 상에서 각각 개별적으로 구동하게 되어 점점 이동도가 감소한다. 반면에 PDPP2T-TT-OD 에 소량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합된 99:1, 97:3 비율의 소자에서 0.103cm²/Vs, 0.127cm²/Vs 로 기존의 PDPP2T-TT-OD 보다 높은 이동도를 나타내었다. 이는 PDPP2T-TT-OD 에 소량의 PBTTT-C₁₄ 가 혼합될 경우, 새로운 D-A 조합이 생성되고 생성된 조합에 따른 에너지 준위 변화가 생기면서 전류에 기여할 수 있는 정공의 양이 늘어났기 때문으로 유추된다.

참 고 문 헌

- [1] 한아름 ^{1,2}, 유효정 ^{1,2}, 이해랑 ¹, 오준학 ¹, “유기반도체 기반 트랜지스터 기술 동향”, *NEWS & INFORMATION FOR CHEMICAL ENGINEERS*, **2015**, Vol. 33, No. 4.
- [2] Scott Himmelberger and Alberto Salleo, *MRS Communications*, **2015**, 5 (03), 383–395.
- [3] Xu, Y. Sun, H. Liu, A. Zhu, H.-H. Li, W. Lin, Y.-F. Noh, Y.-Y., *Advanced Materials* **2018**, 30 (46), 1801830.
- [4] McCulloch, I. Heeney, M. Bailey, C. Genevicius, K. MacDonald, I. Shkunov, M. Sparrowe, D. Tierney, S. Wagner, R. Zhang, W. Chabinyc, M. L. Kline, R. J. McGehee, M. D. Toney, M. F., *Nature Materials* **2006**, 5 (4), 328–333.
- [5] Nielsen, C. B. Turbiez, M. McCulloch, I., *Advanced Materials* **2013**, 25 (13), 1859–1880.
- [6] 이민정, 이슬이, 유재석, 장미, 양희창. *Appl. Chem. Eng*, **2013**, Vol. 24, No. 3, 219–226.

- [7] J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev.*, **2007**, Vol. 107, No. 4, 1305–1309.
- [8] Gilles Horowitz, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, No. 5.
- [9] Jonathan D. Yuen and Fred Wudl, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, 392–406.
- [10] Mathias Gruber, “Charge Transport and Device Physics of High Mobility Donor–Acceptor Copolymers” , **2014**.
- [11] W. Brutting, “Organic Semiconductors” , **2005**.
- [12] Joong Suk Lee, Seon Kyoung Son, Sanghoon Song, Hyunjung Kim, Dong Ryoul Lee, Kyungkon Kim, Min Jae Ko, Dong Hoon Choi, BongSoo Kim, and Jeong Ho Cho, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1316–1323.
- [13] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld–Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig and D. M. de Leeuw, *Nature*, **1999**, Vol 401, 685.

- [14] P. Pingel, D. Neher, *Phys. Rev. B*, **2013**, 87, 115209
- [15] I. E. Jacobs and A. J. Moulé, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1703063
- [16] J. E. Cochran, et al. *Macromolecules*, **2014**, 47, 6836.
- [17] S. Schott, E. Gann, L. Thomsen, S.-H. Jung, J.-K. Lee, C. R. McNeill, H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 7356–7364.
- [18] K. S. Park, Justin J. Kwok, R. Dilmurat, Ge Qu, P. Kafle, X. Luo, S-H Jung, Y. Olivier, J-K Lee, J. Mei, D. Beljonne, Y. Diao, *Sci Adv*, **2013**, Vol.5, no. 8, 1710
- [19] Franz J. Giessibl, *The American Physical Society*, **2003**, 949.
- [20] 장미. 양회창. *Polym. Sci. Technol*, **2009**, 20(6), 601–612.
- [21] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polymer*, **2003**, 48, 379–384
- [22] Heinz-Helmut Perkampus, *Springer*, **2012**, “UV-VIS Spectroscopy and Its

Applications” .

[23] 박용섭, *Polym. Sci. Technol*, **2012**, Vol. 23, NO. 1, 61–70.

[24] 이연진, *Vacuum Magazine*, **2015**. Vol. 2, NO. 2, 4–11

