

유기 트랜지스터 재료 연구개발 동향

권순기 · 김윤희 · 김형선 · 안준환

1. 서론

유기 반도체 (organic semiconductors)는 1940년대 후반부터 매우 많은 실험과 이론적인 연구가 진행되어 왔음에도 불구하고 실제 응용은 되지 못하였다.¹ 1970년대 후반부터 특정한 유기물에 적절한 도핑을 통해 전기 전도도가 거의 구리에 가깝게 도달될 수 있다는 것이 알려진 후 새로운 전기전자 재료로써 전도성 유기 반도체에 대한 연구가 활발

히 시작되었다. 유기 반도체의 특성은 섬유나 필름 형태로 성형이 용이하고, 경량성, 유연성, 비선형 광학적 특성, 전도성, 높은 분극성, 저렴한 생산비, 높은 생산성, 뿐만 아니라 다양한 합성경로를 통해 쉽게 새로운 화합물을 형성할 수 있고 그에 따라 물질의 특성이 바뀌는 무한한 가능성과 분자 자체가 기능성을 가지므로 초박막의 형태에서도 기능성이 유지되어 새로운 초박막 기능성 전자소자 및 광소자의 개발이 가능하다는 점을 들 수 있다.²⁻⁴



권순기
 1978 ~ 서울대학교 화학교육과 (학사)
 1982 한국과학기술원 화학과 (석·박사)
 1987 M. I. T 화학과 · 재료공학과
 1996 Research associate
 1987 ~ 경상대학교 응용화학공학부 교수
 현재



김형선
 2000 경상대학교 고분자공학과 (공학사)
 2002 경상대학교 고분자공학과 (석사)
 2002 ~ 경상대학교 고분자공학과 (박사과정)
 현재



김윤희
 1982 ~ 부산대학교 화학교육과 (학사)
 1986 한국과학기술원 화학과 (석·박사)
 1990 M. I. T 화학과 · 재료공학과 (post. Dr.)
 1996 부산대학교 사범대학 과학교육 연구소 연구원
 2000 ~ 경상대학교 학술연구교수
 현재



안준환
 1989 ~ 경상대학교 고분자공학과 (공학사)
 1994 1997 ~ 경상대학교 고분자공학과 (석사)
 1999 광주과학기술원 신소재공학과 (박사)
 1999 ~ 2003 경상대학교 고분자공학과 학술연구교수
 현재

The R&D Trend of Materials for Organic Thin Film Transistors (OTFTs)

경상대학교 응용화학공학부 분자공극재료실험실 (Soon-Ki Kwon, Yun-Hi Kim, Hyung-Sun Kim, and Jun-Hwan Ahn, A Laboratory of molecular pore materials, Department of Polymer Science & Engineering and Research Institute of Industrial Technology, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea) e-mail: skwon@nongae.gsnu.ac.kr

최근 10여년간 유기 반도체 소재의 개발과 이를 이용한 다양한 응용 연구 또한 활발히 진행되고 있는데 전자파 차폐막, 커패시터, 유기 EL display, 유기 박막 트랜지스터, 태양전지, 다광자 흡수 현상을 이용한 메모리 소자 등 유기 반도체를 이용한 응용 연구의 영역은 계속해서 확장되고 있다.⁵⁻⁸

유기 반도체 박막 트랜지스터에 관한 연구는 1980년 이후부터 시작되었으나 근래에 들어 전 세계적으로 본격적인 연구가 시작되고 있다. 제작 공정이 간단하고 비용이 저렴하며 충격에 의해 깨지지 않고 구부리거나 접을 수 있는 전자회로기판이 미래의 산업에 필수적인 요소가 될 것으로 예상되고 있으며, 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 유기 트랜지스터의 개발은 아주 중요한 연구 분야로 대두되고 있다. 유기 트랜지스터는 유기 반도체의 특성상 전하 이동도가 낮아 기존의 실리콘 중심의 무기물을 이용한 빠른 속도가 요구되는 곳으로의 응용은 적합하지 않지만, 매우 우수한 가공성과 대면적, 유연한 구조, 낮은 온도 가공성과 낮은 비용이 요구되는 곳과 같이 광범위한 분야에서 무기물 소자를 보완 대체하거나 독자적인 특수한 응용 분야를 창출할 것으로 예상된다. 응용 분야로는 액정 픽셀 (AMLCDs)과 유기 전기발광소자 (AMOLEDs)와 같은 능동소자 평판 디스플레이 (AMFPDs)나, 전기영동 (electrophoretic) 잉크를 함유한 마이크로캡슐이나⁹ 'twisting balls'에¹⁰ 기초한 전자페이퍼 (electronic paper)⁸ 디스플레이에 대한 스위칭 소자와 센서,¹¹ 저렴한 스마트 카드, 무선 (radio-frequency) 인식 태그 (RFIDs)를 구성하는 유기 집적 회로 등 다양한 분야에서 활용될 수 있을 것으로 보인다.¹²

본 기고에서는 현재까지 알려진 유기물 트랜지스터에 사용되는 유기 및 고분자 반도체 소재에 관한 개략적인 내용을 살펴 보고자 한다.

2. 재료 개발 동향

OTFT 재료로는 기판, 게이트전극, 절연층, channel 재료, 소스 (source)-드레인 (drain) 전극 등이 있으나 여기서는 주로 channel 재료만을 다룰 것이다. 유기 TFT의 재료로는 공액 고분자와 oligomer, 그리고 저분자 유기 반도체들이 모두 사용될 수 있다. 초기의 소자는 bipolar transistor였지만 후에 두 전극사이에 흐르는 전류를 또 다른 세 번째 전

극의 전압에 의해 조정되는 field-effect transistor (FET)가 개발 되었다. 전통적인 무기 트랜지스터처럼 유기 트랜지스터 역시 *p*-type과 *n*-type으로 구분되어진다. *p*-type의 경우에는 주된 수송체 (carrier)가 홀 (hole)이 되지만 *n*-type의 경우에는 전자가 된다. 여기서는 유기 transistor를 *p*-type과 *n*-type으로 나누어 각각에 사용되는 중요한 재료들에 대하여 논의하려고 한다.

2.1 *p*-type Channel Materials

1980년대 초부터 유기 TFT에 관한 연구가 본격적으로 시작된 이래 polythiophene, polyacetylene, α -hexathienylene, fullerene (C₆₀), pentacene 박막 등이 적용되어 왔으며 이는 유기 TFT 소자의 중요한 특성인 전하 이동도 (mobility)와 점멸비 (on/off ratio)를 증가시키기 위한 방향으로 개발이 진행되어 왔다. **표 1**은 1980년대부터 지금까지 개발된 *p*형 channel 재료의 특성을 요약한 것이며, **표 1**에서 보는 바와 마찬가지로 현재 가장 우수한 *p*형 channel 재료는 펜타센이며, 기판온도를 펜타센 증착시에 미리 올려 결정화를 유도하여 제조된 OTFT의 홀 이동도 (hole mobility)는 2.7 cm²V⁻¹s⁻¹로서 거의 무정형 실리콘과 유사한 이동도를 나타낸다.^{13,18} **표 1**에서 보듯이 트랜지스터 제조에 사용된 공정의 향상이나 새로운 유기 재료의 합성에 의해 이동도가 엄청나게 증가하였다. 전하 이동도의 한계를 극복하기 위한 방법으로는 분자의 conjugation을 감소시키지 않고 인접 분자와의 결합력을 강하게 하는 보다 딱딱한 결정구조를 형성하는 방법과 전하들이 한 개의 긴 고분자 사슬을 이동 경로로하여 분자간 (intermolecular) 전도보다는 분자내 (intramolecular) 전도를 통하여 전달되게 하는 방법 등이 연구되고 있다. 분자내 전도를 이용하는 경우는 트랜지스터의 크기를 나노미터 크기로 줄일 수 있는 가능성도 있다고 하겠다. **그림 1**에서는 1980년대 이래로 다양한 유기 반도체 TFT로부터 매년 가장 높게 보고되는 전계-효과 이동도 (field-effect mobility) 값을 나타낸 것이다.

2.1.1 펜타센

펜타센은 한 줄로 정렬된 5개의 벤젠 고리로 구성되어 있는, 폴리아센 (polyacene)류에 속하는 것으로 충분히 큰 공액화된 영역과 양전극간에 규칙적인 배열로 인해 carrier 이동이 빠른 장점을 갖고 있다. 펜타센은 가장 많이 연구된 유기 반도체 channel 재료이며, 상업적으로 쉽게 얻을 수 있는 퀴논

표 1. The highest Field-effect Mobility (μ) Values Measured from p -type OTFTs as Reported in the Literature, Annually from 1984 to the Present Time, for Each One of the Most Promising p -type Organic Semiconductors

Year	Mobility ^a [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Material (deposition method) ^b	I_{on}/I_{off} ^c	W/L	Reference
1964	NR ^d	Cu-phthalocyanine (v) (first demonstration of field effect in small organic molecules)	NR	NR	G. H. Heilmeier et al., <i>Solids</i> , 25 , 603 (1964).
1983	NR	Polyacetylene (s) (first demonstration of field effect in polymers)	NR	200	F. Ebisawa, et al., <i>J. Appl. Phys.</i> , 54 , 3255 (1983).
1984	1.5×10^{-5}	Merocyanine	NR	7000	K. Kudo, et al., <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 23 , 130 (1984).
1986	10^{-5}	Polythiophene (s)	10^3	NR	A. Tsumura, et al., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 49 , 1210 (1986).
1988	10^{-4}	Polyacetylene (s)	NR	750	J. H. Burroughes, <i>Nature</i> , 335 , 137 (1988).
	10^{-3}	Phthalocyanine (v)	NR	3	C. Clarisse, et al., <i>Electron. Lett.</i> , 24 , 674 (1988).
	10^{-4}	Poly(3-hexylthiophene) (s)	NR	NR	A. Assadi, et al., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 53 , 195 (1988).
1989	10^{-3}	Poly(3-alkylthiophene) (s)	NR	NR	J. Paloheimo, et al., in <i>Lower Dimensional Systems and Molecular Devices</i> , Proceedings of NATO ASI, Spetses, Greece (Ed: R. M. Mertzger), Plenum, New York, 1989.
	10^{-3}	α -sexithiophene (v)	NR	NR	G. Horowitz, et al., <i>Solid State Commun.</i> , 72 , 381 (1989).
1992	0.027	α -sexithiophene (v)	NR	100	G. Horowitz, et al., <i>Synth. Met.</i> , 51 , 419 (1992).
	2×10^{-3}	Pentacene (v)	NR	NR	
1993	0.05	α - ω -dihexyl-sexithiophene (v)	NR	100~200	F. Garnier, et al., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 115 , 8716 (1993).
	0.22 ^e	Polythiophenevinylene (s)	NR	1000	H. Fuchigami, et al., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 63 , 1372 (1993).
1994	0.06	α - ω -dihexyl-sexithiophene (v)	NR	50	F. Garnier, et al., <i>Science</i> , 265 , 1684 (1994).
1995	0.03	α -sexithiophene (v)	$>10^6$	21	A. Dodabalapur, et al., <i>Science</i> , 268 , 270 (1995).
	0.038	Pentacene (v)	140	1000	C. D. Dimitrakopoulos, et al., <i>J. Appl. Phys.</i> , 80 , 2501 (1996).
1996	0.02	Phthalocyanine (v)	2×10^5	NR	Z. Bao, et al., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 69 , 3066 (1996).
	0.045	Poly(3-hexylthiophene) (s)	340	20.8	Z. Bao, et al., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 69 , 4108 (1996).
	0.62	Pentacene (v)	10^8	11	Y.-Y. Lin, et al., <i>54th Annual Device Research Conference Digest</i> , 80 (1996).
1997	1.5	Pentacene (v)	10^8	2.5	Y.-Y. Lin, et al., <i>IEEE Electron Device Lett.</i> , 18 , 606 (1997).
	0.13	α - ω -dihexyl-sexithiophene (v)	$>10^4$	7.3	C. D. Dimitrakopoulos, et al., <i>Synth. Met.</i> , 92 , 47 (1998).
	0.05	Bis(dithienothiophene) (v)	10^8	500	H. Sirringhaus, et al., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 71 , 3871 (1997).
1998	0.1	Poly(3-hexylthiophene) (s)	$>10^6$	20	H. Sirringhaus, et al., <i>Science</i> , 280 , 1741 (1998).
	0.23	α - ω -dihexyl-quaterthiophene (v)	NR	1.5	H. E. Katz, et al., <i>Chem. Mater.</i> , 10 , 457 (1998).
	0.15	Dihexyl-anthradithiophene	NR	1.5	J. G. Laquindanum, et al., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 120 , 664 (1998).
1999	0.2	Pentacene precursor			P. T. Herwig, K. Mullen, <i>Adv. Mater.</i> , 11 , 480 (1999).
2000	0.1	α - ω -dihexyl-quaterthiophene (s)	NR	NR	H. E. Katz, et al., <i>Chem. Mater.</i> , 10 , 633 (1998).
	2.4	Pentacene (v)	10^8	10~100	J. H. Schon, et al., <i>Org. Electron.</i> , 1 , 57 (2000).
	2.7	Pentacene (v)	10^8		J. H. Schon, et al., <i>Science</i> , 288 , 2338 (2000).
2001	0.01-0.02	dioctadecylidithiaanthracene	10^5 - 10^6		C. D. Dimitrakopoulos et al., <i>IBM J. Res. & Dev.</i> , 45 , 11 (2001).
	0.016	2,2'-dihexylbezodithiophene			Karz et al. <i>Accounts of Chemical Research</i> , 34 (5), 359 (2001).
	0.02-0.03	FTTF			H. Meng, Z. Bao, et al., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 123 , 9214 (2001).
2002	0.29	Pentacene precursor	2×10^7		A. Afzali, et al., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 124 , 8812 (2002).
	0.66	BP2T	4.4×10^5		M. Ichikawa, et al., <i>Adv. Mater.</i> , 14 (18), 1272 (2002).
2003	0.13	DH-2A	10^4		K. Ito, T. Suzuki, et al., <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , 42 , 1159 (2003).
	0.18	DH-3A	10^4		C. Vidolot, et al., <i>Adv. Mater.</i> , 15 (4), 306 (2003).
	5.2 - 5.5×10^{-2}	Arylenevinylene(4TV2)			Y. Kunugi, et al., <i>Chem. Mater.</i> , 15 (1), 6 (2003).
	3.6×10^{-3}	4-selenophene			

^aMeasured at RT. ^b(v) = vacuum deposition, (s) = from solution. ^c Values for I_{on}/I_{off} corrected to different gate voltage ranges and thus are not readily comparable to each other. The reader is encouraged to read the details of the experiments in the cited references. ^dNR = not reported. ^eThis result has not yet been reproduced.

으로부터 쉽게 합성되어 질 수 있다. 1995년 필립스의 Brown 등은 펜타센 박막을 SiNx 위에 형성하였는데 가용성인 전구체 (precursor)를 스프인 코팅

하여 박막을 형성한 후 140 °C 진공상태에서 열처리하는 방법으로 펜타센 박막을 제조하였다.¹⁴⁻¹⁷ 이 후 1997년 펜실바니아 주립대학의 Jacson 그룹에

의해 비약적인 발전을 보여 실제 구현된 디바이스에서 가장 높은 이동도를 나타내었다. 최근 연구된 펜타센은 홀과 전자의 두 경우 다 높은 이동도를 보이는 ambipolar 이동성을 보였다. 펜타센은 응집된 고체상으로만 존재하는 경우에 산소에 안정하며, 넓은 표면적의 고체상, 분산된 상태와 조명하에 있을 때는 상당히 불안정한 것으로 알려져 있다. 펜타센은 매우 높은 온도에서 용용하며, 뜨거운 방향족 용매에서 조차 불용성이다. 따라서 펜타센을 기초로 한 유기 트랜지스터는 대부분 진공증착 (vacuum evaporation)법으로 만들어지지만 녹을 수 있는 전구체 분자를 사용한 용액 주조로 만들어 진 것도 있다. Müllen에 의한 펜타센 전구체를 통한 방법 (그림 2(b))에서는 전계-효과 이동도가 $10^{-4} \sim 9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (140°C)와 $0.1 \sim 0.2 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (200°C)를 나타내었다.¹⁹ 하지만 이 방법은 전구체를 합성하기가 어렵고, 복잡한 과정이 요구되며, 상대적으로 낮은 이동도를 나타내었다. 최근, Ali Afzali와 공동연구자는 펜타센과 과량의 *N*-sulfin-

ylaceamide를 클로로포름 용액에서 촉매량의 methyltrioxothanium을 사용하여 반응시켜 Diels-Alder 유도체를 90% 수율로 합성하였다 (그림 2(a)). 이들은 플래시 칼럼크로마토그래피를 통해 순수하고 공기중에 안정한 미세 결정상으로 얻어졌으며, 일반적인 염소화된 탄화수소, THF, dioxane 등의 용매에 잘 녹았다. 클로로포름용액 1~2%로 스핀코팅하여 제조된 OTFTs는 $0.29 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($V_D = -20 \text{ V}$, 200°C , 1.5분이나 130°C 25분 annealing)의 이동도를 나타내었다.²⁰

2.1.2 다핵성 방향족 유도체

용해도 증가와 용해 가능한 치환체를 도입할 수 있도록 티오펜 말단기가 도입된 펜타센 유도체에서, 결정패킹 기하학과 배향을 조절하기 위해 anthradithiophene을 설계하여 만들었다.²¹ 이것은 dione 전구체 방법을 통하여 합성하는 것으로, 모화합물은 보고되지 않았다. Quinone을 통한 치환되지 않은 anthradithiophene의 합성은 펜타센의 방법과 유사하다. 반응에서는 분리되기 어려운 syn과 anti 이성질체가 얻어졌다. 화합물은 펜타센보다 밝은 색깔이며, 증가된 안정성을 보였다. 전계-효과 이동도는 펜타센보다 10배 정도 낮은 약 $0.1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 이고 (0에 대한 게이트에서), 점멸비는 더 높게 나타났다. 잘 배열된 박막 형태가 관찰되었다. 용해성을 증가시키는 그룹을 도입하기 위해서, 전구체 디알데히드를 아세탈기로 전환 보호한 뒤, 높은 수율로 합성한 후 알데히드로 전환하였다. 이후의 anthradithiophene 고리의 합성은 동일한 방법으로 합성되었고 여러 가지 말단기가 치환되었다. 핵실, 도데실과 옥타데실의 이치환된 화합물이 합성되었고, 핵실과 도데실이 치환된 anthradithiophene은 비치환된 anthradithiophene보다 용해도와 이동도가 증가하였다.²¹

두개의 티오펜 고리가 벤젠 고리 반대편에 각각 다핵성 benzodithiophene은 다른 planar한 구조를 만들기 위한 단위체로 이용이 되는데 Bell Lab에서는 Benzodithiophene을 Iron (III) acetylacetonate 촉매를 사용하여 산화 이량화 하였다. 합성된 이량체는 밝은 노란색이며 공기중에서 안정하고 $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 의 이동도를 보였다. 또한 benzodithiophene의 α 위치에 NBS를 이용한 친전자 치환반응을 통해 브롬을 도입하고, 유기 알칼리 리튬으로 알킬화를 시도하였다. 합성된 화합물의 용해도는 증가하였으나, 이동도와 점멸비는 여전히 낮

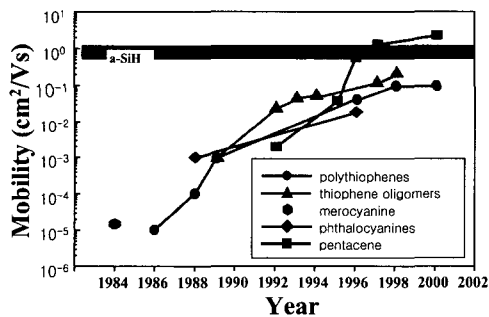


그림 1. Evolution of OTFT hole mobility for the most common p-type organic semiconductors. The various p-type materials are grouped together into families of similar molecules taking into account only the core part of each molecule. For reference, a representative range of electron mobilities for a-Si:H TFT is shown. The hole mobility in a-Si:H TFT is much lower than the electron mobility.

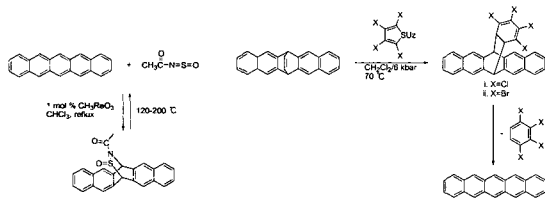


그림 2. 전구체에 의한 펜타센의 합성. (a) Ali Afzali에 의한 방법, (b) Müllen에 의한 방법.

았다. **그림 3**에서는, 지금까지 합성된 방향족 화합물의 구조와 이동도를 나타내었다.

2.1.3 올리고티오펜 (Oligothiophene)과 유도체

올리고티오펜 (nT , 여기서 n 은 티오펜 단위의 개수이다)의 화학적 구조는 **그림 4**에 나타내었다. 올리고티오펜 및 그 유도체로는 quarterthiophene부터 sexithiophene 및 그 말단에 알킬기를 포함하는 화합물들이 보고되었다.²⁵ 6T를 이용한 유기 트랜지스터가 처음 보고된 것은 1989년이었다.²² 최근에는 M. Halik 그룹에서 sexithiophene의 말단 알킬기의 탄소수에 따른 홀 이동도의 비교값을 연구 발표하였다. 이 연구결과에 따르면 알킬 탄소수가 2개, 6개, 10개, 알킬치환체가 없는 것 순으로 홀 이동도가 감소하며, 알킬탄소를 10개로 고정하고 티오펜의 수를 6개, 5개, 4개 순으로 변화시켰을 때에는 홀 이동도의 뚜렷한 변화가 나타나지 않았다.

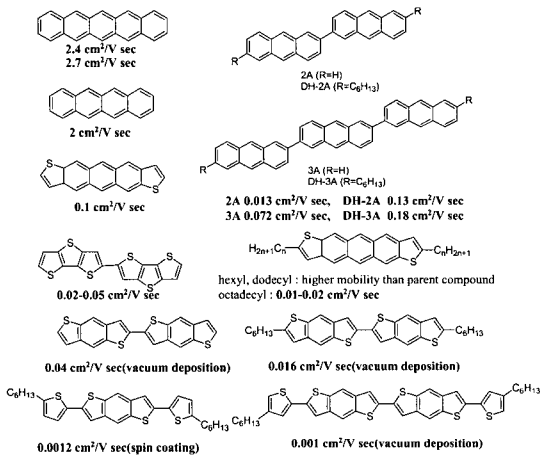


그림 3. 지금까지 보고된 퓨즈된 방향족 화합물의 구조와 이동도.^{23,24}

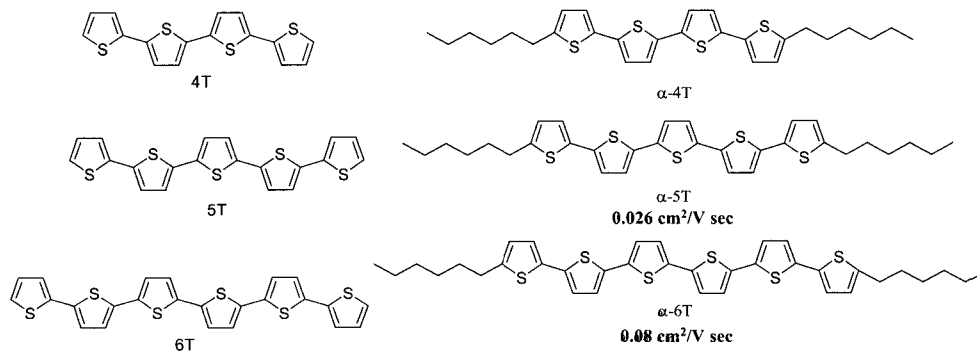


그림 4. 올리고티오펜 (Oligothiophene)과 그 유도체와 홀 이동도.

이 화합물들의 점멸비는 $10^3 - 10^5$ 으로 보고하였는데 diethyl-sexithiophene의 경우 10^4 으로 보고하였다. 박막의 차수에 대한 중요성은 Waragai와 Hotta가 디메틸 그룹으로 마지막을 치환한 3T와 5T로 바꾸었을 때²⁶ 치환되지 않은 것들과 비교하여 이동도가 10에서 100배 증가하는 것을 보고 처음으로 알려지게 되었다.²⁶ 이것은 곧 디핵실 그룹으로 치환된 6T (DH6T)로 확인되었다. 격자 물질에 대하여 X-선 회절법을 사용하면 성능 향상이 박막의 규칙적인 배열에 관계가 있음을 알 수 있다. 이 규칙적인 배열은 layer를 규칙적으로 포개놓음으로써 만들 수 있다. 이 layer 각각은 서로는 평행하게 그리고 박막면에 대해서는 거의 수직인 방향으로 되어 있다. 이러한 배열은 박막을 2차원으로 만들고 charge 이동은 박막에 평행인 방향이 유리하고, 따라서 이 방향은 분자의 긴 축에 대해서는 수직인 방향이다. 이러한 해석은 높은 차수의 치환되지 않은 6T 박막을 열로 만든 기판 (substrate)과 낮은 증착 (deposition) 속도로 만들었을 때 분자 packing과 field-effect mobility가 DH6T와 비슷함을 확인한 것으로서 확인되었다. 그렇지만 최근에 연구된 또 하나의 특징은 위와는 반대로 올리고티오펜의 길이 (4T부터 8T)와 상관없이 field-effect mobility가 비슷하다는 결과였다. 올리고티오펜의 치환 여부도 역시 상관없었다.

전에 발표된 더 짧은 사슬에서 더 나쁜 성능의 결과는 소스 (source)와 드레인 (drain) 전극으로부터의 전하 (charge) 주입 (injection) 때문이었다. 이는 4T 층과 금으로 된 소스와 드레인 사이에 tetracyanoquinodimethane (TCNQ)의 buffer층을 삽입함으로써 확인할 수 있었다. 또한 올리고티오펜에 대하여 마지막으로 생각할 것은 Bell Lab에서 용융성장

(melt-grown)시킨 6T 결정에 관한 상대적인 결정 구조이다. 또한, 올리고티오펜의 다형성은 최근에 4T를 통하여 확인되었다.

2.1.4 올리고페닐렌 (Oligophenylene)과 유도체

올리고페닐렌과²⁷ 유도체들은 그림 5와 같은 화합물들이 널리 알려져 있으며 oligofluorene 및 그 유도체들은 Bell 연구실에서 최근에 DH-FTTF 및 그 유사체들을 보고한 바 있다. DH-FTTF의 홀 이동도는 $0.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 점멸비는 10^5 으로 보고되었다.^{27,28}

2.1.5 티오펜비닐렌 (Thiophenylene vinylene)과 그 유도체

티오펜비닐렌 유도체들은 J. Roncali 그룹에서 보고하였으며, 그림 6과 같은 화합물들이 있다. 이 화합물들도 마찬가지로 알킬 치환체가 있는 2번 화합물의 홀 이동도가 $1.2 \sim 1.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 알킬 치환체가 없는 1번보다 더 우수한 것으로 나타났다. 그러나 알킬 치환체가 티오펜 주사슬의 수직 방향으로 치환된 3번 화합물의 경우는 홀 이동도가 $0.8 \sim 1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 매우 떨어지는 것을 알 수 있다.²⁹

2.1.6 고분자

고분자 반도체의 성능은 유기 단분자 반도체보다 10배 정도 낮은 값을 나타내었다. 이러한 사실은 유

기 단분자를 증착 (evaporation)에 의해 소자를 만든 것 보다 용액 가공한 것이 훨씬 나쁜 성능을 나타내는 것에서 알 수 있듯이, 고분자 재료의 높은 분자량 때문에 용액가공으로 필름을 형성해야 하기 때문으로 보인다. 예전에 보고된 폴리티오펜의 결과 값에 비해서 최근에는 공간 규칙적인 폴리티오펜의 이동도가 $0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 까지 증가된 값을 보였다. 심지어 1993년에 보고된 바에 따르면, polythiophenevinylene은 이동도가 $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이상이 되었다. 그러나 이 결과는 그 이후에는 재연되지 않았다. 또한 유기 EL용 전도성 고분자로 많이 사용되고 있는 poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV)의 경우 전계-효과 이동도는 $10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 으로 보고되었다. 그리고 녹는 폴리티오펜 고분자에 도핑함으로써 이동도를 증가시켰다는 연구 결과도 있었다. 그러나 이러한 증가는 전도도의 증가와 함께 일어난다. 결과적으로 트랜지스터에 사용되는 고분자의 개발과 개선 작업이 필요함을 알 수 있다.

다양한 결가지를 가진 공간규칙적인 폴리티오펜은 McCullough 방법에 의해서 합성되었다. 결가지는 트랜지스터 성능에 많은 영향을 미친다. 먼저, 선형의 알킬 치환체의 길이는 3~12의 탄소를 가져야 한다. 만약 알킬 사슬이 너무 길면, 필름 매트릭스는 차단하는 알킬 치환체에 영향을 받으며, 결과적으로 필름이 낮은 이동도를 나타낸다. 만약, 너무 짧은 알킬사슬이 도입되면 낮은 용해도를 가지며, 균일한 필름을 형성하기 힘들다. 두 번째로, 벌키한 결 사슬은 고분자의 형태와 전계-효과 이동도에 직접적인 영향을 미친다. 벌키하거나 카르복실기를 가진 공간규칙적인 폴리티오펜은 배열과 결정성이 낮으며, 결과적으로 트랜지스터 디바이스는 낮은 이동도를 나타낸다 (10^{-5} 에서 $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 보다 작음). 다른 예로, 키랄 알킬이 치환된 공간규칙적인 폴리티오펜은 좋은 결정성을 보이지만, 키랄 알킬 사슬에 있는 메틸기에 의해 폴리티오펜 백본간의 π - π overlap 거리가 증가된다. 고분자의 전계-효과 이동도는 많은 용액가공 고분자에 비해 상당히 높지만 ($10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), 여전히 공간규칙적인 P3HT 보다는 10배정도 낮다. 이러한 결과는 결가지는 자기조립, 결정화와 공간규칙적인 poly(3-alkylthiophene)s 유도체의 반도체 성질에 많은 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 높은 결정성과 높은 트랜지스터 성능은 입체장애가 없는 선형의 결사슬을 가진 공간규칙적인 폴리 티오펜에서 얻어

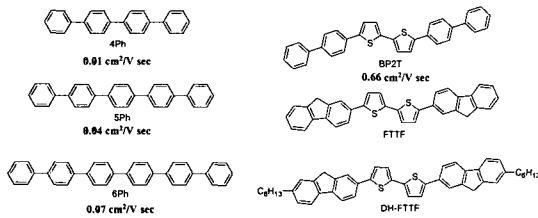


그림 5. 올리고페닐렌 (oligophenylene)과 유도체의 홀 이동도.

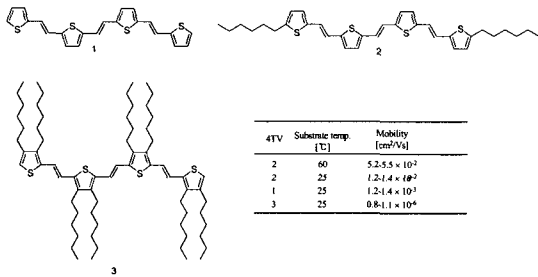


그림 6. 티오펜비닐렌 (thiophenylene vinylene)과 유도체의 이동도.

졌다 (그림 7).³⁰⁻³²

다른 형태의 공액 고분자 역시 트랜지스터의 응용에 시도되었다 (그림 8). 그러한 예는, poly(2,5-dialkylphenylene-co-phenylene)s, poly(2,5-dialkylphenylene-co-thiophene)s, poly(2,5-dialkylphenylene vinylene)s와 dialkoxy 유도체들이다.³³ 이것은 매우 낮거나 ($10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 보다 적음), 전계효과 이동도가 없었다. 최근, Sirrinhaus와 공동연구자는 액정고분자의 트랜지스터 성능을 발표하였다. 이것은 bithiophene과 dioctylfluorene과의 공중합체이며, 그것의 액정상 내에서 사슬 배열을 통해 이동도가 높아진다고 보고되었다. 배열방향에 수평인 디바이스에서 $0.01-0.02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 의 이동도가 얻어졌지만, 배열방향에 수직인 디바이스는 5~8배 정도 낮은 값이 얻어졌다. 다른 고분자 시스템은 녹는 전구체 고분자로, poly(thienylenevinylene) ($0.22 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)과³⁴ 같은 공액고분자가 보고되었는데 이들은 비록 높은 전계-효과 이동도를 보이지만 점멸비는 종종 재료의 부분적인 도핑 때문에 낮은 것으로 알려져 있다. 폴리피롤과 폴리아닐린에서도 높은 이동도와 낮은 점멸비를 갖는 것으로 보고되었다.^{35, 36}

2.2 n-type Channel Materials

현재까지의 연구진행 결과를 보면 전도성 유기물의 일반적인 홀 이동 (hole transport)에 의한 p-

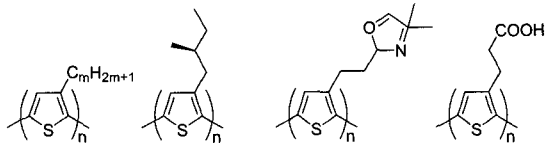


그림 7. 전계-효과 트랜지스터 재료로 연구된 다양한 결사슬을 가진 폴리티오펜 유도체들.

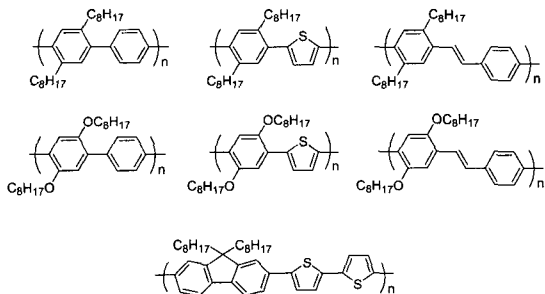


그림 8. 전계-효과 트랜지스터 재료로 연구된 공액 고분자들.

type의 유기 반도체 물질의 개발이 많이 진행되었다. 그러나 유기물에 의한 p-n junction diode, bipolar transistor, inverter 등의 회로를 구성하기 위해서 n-type 유기 반도체 물질의 개발이 필수적이다. 표 2는 1990년대부터 지금까지 개발된 n형 channel 재료의 특성을 요약한 것이며, 그림 9는 n형 channel 재료의 전하이동도를 나타낸 것이다. 현재 가장 우수한 n형 channel 재료는 perylene과 펜타센이며 전하이동도는 각각 5.5와 $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이다. 제시된 화학구조와 전하이동도, 점멸비 등 OTFT 특성을 간단히 나타내면 다음과 같다.

n-type의 유기물 반도체가 p-type의 반도체에 비해서 성능이 떨어지고 전도성이 낮은 이유는 다음과 같다. 우선 대부분의 전도성 고분자가 전자보다 홀의 이동이 더 쉬운 경향이 있다. 그래서 n-type의 유기물 반도체의 종류가 p-type에 비해서 적고 많은 연구자들이 트랜지스터에서 n-type 물질과 유기EL에서의 전하이동층 (electron transport layer, ETL)에 관한 연구를 하고 있다. 둘째로 n-type 유기물 반도체는 산소가 음의 전하를 산화시키는 트랩 (trap)으로 작용하기 때문에 공기 중에 노출에 의해서 쉽게 성능이 저하되기 때문이다. 지금까지 발견된 대부분의 n-type 유기물 반도체는 공기 중에서 불안정하거나 전하이동도가 떨어지는 것으로 보고되어지고 있다.

지금까지 보고된 바에 의하면 fullerene이 n-type 물질로서는 가장 전하이동도가 좋은 것으로 알려져 있지만, fullerene은 공기중에서 매우 불안정하다. n-type 형태의 유기 반도체의 전하이동도를 높이기 위해서는 전자-당김 (electron-withdrawing) 그룹을 도입하여야 한다. 예를 들면, metallophthalocyanine에 -CN, -F, -Cl 등을 붙이면 전하이동도가 증가한다. 그 이유는 전자 당김 그룹에 의해서 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 레벨이 낮아져서 전자의 주입과 이동이 쉬워지기 때문이다. 그러므로, 앞으로 유기물 트랜지스터에 의한 소자 구동을 위해서 공기 중에 안정하고 전하이동도가 좋은 n-type의 유기물 반도체 개발이 필수적이다.

2.2.1 다핵성 방향족 화합물

펜타센은 p형 반도체 재료로서 뿐만 아니라 n형 반도체 재료로서도 많이 연구가 되고 있다. 그밖에 연결된 방향족 화합물 (fused aromatic)로는 perylene이 보고된 바 있다 (그림 10).^{37, 38}

표 2. The Highest Field-effect Mobility (μ) Values Measured from *n*-type OTFTs as Reported in the Literature, Annually from 1990 to the Present Time, for Each one of the Most Promising *n*-type Organic Semiconductors

Year	Mobility ^a [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Material (deposition method) ^b	I_{on}/I_{off} ^c	W/L	Reference
1990	2×10^{-4} 1.4×10^{-3}	Pc ₂ Lu Pc ₂ Tm	NR NR	0.1 cm/50 μ m 0.1 cm/50 μ m	G. Guillaud, et. al. <i>Chem. Phys. Lett.</i> , 167 , 503 (1990).
1993	10^{-4}	C ₆₀ /C ₇₀ (9:1)	NR	8 cm/5 μ m	J. Kastner, et. al. in <i>Solid State Science</i> , Springer, New York, 521, 1993.
1994	3×10^{-5}	TCNQ	4~450 ^a	10 mm/ 5 μ m	A. R. Brown, et. al. <i>Synth. Met.</i> , 66 , 257 (1994).
1995	0.08 0.3	C ₆₀	10 ^b 22	400 400	R. C. Haddon, et. al. <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 253 , 301 (1995).
1996	1.5×10^{-5} 0.003 10^{-4} 0.003	PTCDI-Ph TCNNQ NTCDI NTCDA	NR 8 ^b 10 ^{2 b} 10 ^{3 b}	0.5 cm/50 μ m 250 μ m/12 μ m ^b 250 μ m/12 μ m ^b 250 μ m/12 μ m	G. Horowitz, et. al. <i>Adv. Mater.</i> , 8 , 242 (1996). J. G. Laquindanum, et. al. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 118 , 11331 (1996).
1997	10^{-4} - 10^{-5}	PTCDA	NR ^b	250 μ m/12 μ m	J. R. Ostrick, et. al. <i>J. Appl. Phys.</i> , 81 , 6804 (1997). D. Y. Zang, et. al. <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 59 , 823 (1991).
1998	0.03	F ₁₆ CuPc	5×10^4	250 μ m/12 μ m	Z. Bao, et. al. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 120 , 207 (1998).
2000	0.06 0.1 0.02 0.5	NTCDI-C8F DHF-6T Pentacene	10 ⁵ 10 ⁵ NR	17 1.5 1.5 μ m/75 μ m 10~100	H. E. Katz, et. al. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 122 , 7787 (2000). A. Facchetti, et. al. <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , 39 , 4547 (2000). J. H. Schon, et. al. <i>Org. Electron</i> , 1 , 57 (2000).
2001	0.6	PTCDI-C8	10 ⁵	1500 μ m/95 μ m	P. R. L. Malenfant, et. al. unpublished results.
2002	0.005 1.4 - 5.0×10^{-4}	quinodimethane BBL	30~150	600 μ m/10 μ m	T. M. Pappenfus, et. al. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 124 , 4184 (2002). A. Jenekhe, et. al. <i>Adv. Mater.</i> , 14 , 371 (2002).
2003	0.048 0.026 0.001	DFH-4T DFH-5T DFH-6T	10 ⁵ 6×10^4 10 ⁴		T. J. Marks, et. al. <i>Adv. Mater.</i> , 15 , 33 (2003).

^aOn/off ratio increases upon exposure to air. ^bPersonal communication. ^cValues for I_{on}/I_{off} corrected to different gate voltage ranges and thus are not readily comparable to each other.

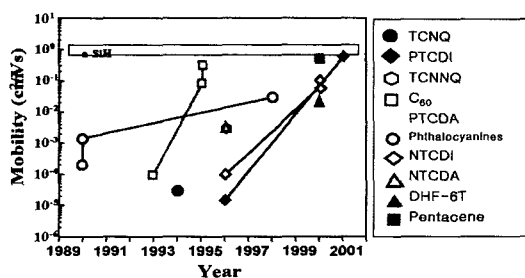


그림 9. Evolution of OTFT mobility for the most common *n*-type organic semiconductors. The various *n*-type materials are grouped together into families of similar molecules taking into account only the core part of each molecule. For reference, a representative range of electron mobilities for a-Si:H TFT is shown.

2.2.2 Tetracarboxylic anhydride 및 유도체

n-형 channel 재료로 가장 많이 연구가 되고 있는 것이 나프탈렌 및 perylene tetracarboxylic acid anhydride 유도체일 것이다.^{39,40} Dianhydride의 양 말단에 전기음성도가 큰 불소 치환체를 도입한 화합물들이 우수한 전자 이동도를 갖고 있는 것으로

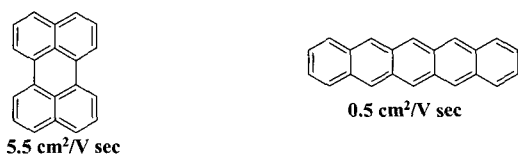


그림 10. *n*-형 반도체 재료로 사용된 perylene과 펜타센의 구조 및 이동도.

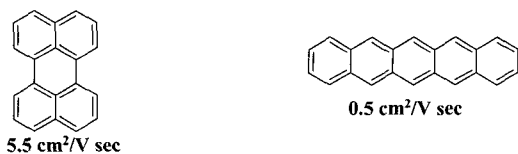


그림 11. *n*-형 반도체 재료로 사용된 tetracarboxylic anhydride 및 유도체의 구조 및 이동도.

보고되었다 (그림 11).

2.2.3 Fluorinated compounds

불소 전자 당김 그룹이 모두 치환된 유기 단분자 방향족 화합물은 *n*-type 반도체로 사용되어질 수 있지만, 아직까지 이동도가 보고된 예는 없다 (그림 12).⁴¹

2.2.4 Quinodimethane 화합물

Quinodimethane 화합물들은 **그림 13**과 같은 화합물들이 보고된 바 있다. 이들 화합물들은 quinoidal 구조를 가지고 있는데 이는 용액상태에서 산화-환원이 가역적이며, 고체상태에서 파이-스태킹을 형성할 수 있다고 한다. 환원이 쉽게 일어나고 파이-스태킹이 잘 형성되므로 좋은 *n*형 channel 재료로 사용할 수 있다고 알려져 있다.^{42,43}

2.2.5 Phthalocyanine 유도체

프탈로시아닌 유도체들은 **그림 14**와 같은 화합물들이 보고되어 있다. 전자당김체 그룹인 perfluoro나 perchloro 치환체를 프탈로시아닌 유도체에 도입하여 에너지 준위를 조절함으로써 *n*형 channel 재료로 사용할 수 있다고 보고된 바 있다. 구리착물 프탈로시아닌 유도체가 가장 좋은 유기 반도체 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.^{44,45}

2.2.6. 기타 유도체

T. J. Marks 그룹에서는 *p*형 channel 재료로 잘 알려져 있는 티오펜 유도체에 perfluorinated 알킬 그룹과 perfluorinatedphenyl 그룹을 도입한 *n*형

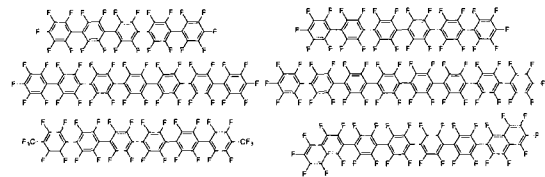


그림 12. *n*형 반도체 재료로 사용될 수 있는 불소가 치환된 유기 단분자의 구조.

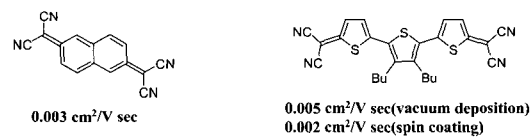


그림 13. *n*형 반도체 재료로 사용된 Quinodimethane 화합물의 구조 및 이동도.

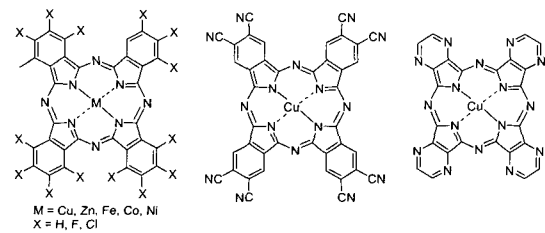


그림 14. *n*형 반도체 재료로 사용된 프탈로시아닌 유도체들의 구조.

channel 재료를 보고하였다 (**그림 15**).^{46,47} 이 보고에 따르면 perfluorinated 알킬그룹이 치환된 티오펜 유도체는 알킬그룹이 치환된 티오펜 유도체보다 열안정성과 전자 친화도가 증가하고 파이-파이 스태킹의 형성이 더 잘된다고 알려져 있으며, perfluorinated phenyl 그룹을 도입할 경우 티오펜 양 말단에 치환된 화합물만이 *n*형 반도체 특성을 보였다.

2.3 새로운 개념의 유기 단분자 및 고분자 Channel 재료

이번 절에서는 본 연구실에서 설계하고 합성한 유기 단분자 및 고분자 OTFT 재료에 대해서 언급하고자 한다. 펜타센과 함께 *p*형 반도체 재료로 많이 사용되고 있는 티오펜중에서 양 말단이 핵질기로 치환된 DH-6T가 가장 우수한 홀 이동도를 갖고 있는 것으로 알려져 있다. 그 밖의 다른 티오펜 유도체에서도 마찬가지로 양 말단에 알킬기가 치환된 것이 그렇지 않은 것보다 더 높은 이동도를 갖는 경향이 있다. M. Halik 그룹의 최근 연구에서 티오펜 유도체의 양 말단기의 알킬기의 길이에 따른 홀 이동도에 관한 연구를 발표했는데, 그 결과에 따르면 알킬기의 탄소수가 2개, 6개, 10개, 치환되지 않은 순으로 감소하는 경향을 나타내는 것을 볼 수가 있다. 이와 같은 결과들로 미루어 봤을 때 티오펜 말단의 알킬 치환체는 티오펜 유도체의 이동도 특성과 매우 깊은 관계가 있음을 알 수가 있다. 그래서 본 연구실에서는 이러한 이론을 바탕으로 하여 **그림 16**의 알킬-방향족-알킬렌-방향족-알킬의 형태를 갖는 새로운 형태의 알킬 치환체를 갖

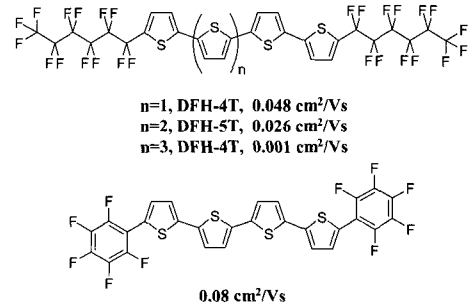


그림 15. 불소가 치환 그룹을 도입한 *n*형 channel 재료의 구조 및 이동도.

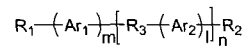


그림 16. 새로운 형태의 유기 단분자 및 고분자 channel 재료.

는 유기 단분자 및 고분자 티반도체 재료를 합성개발 중이다.

여기서 Ar₁, Ar₂는 서로 다른 여러 가지 아릴기를 치환하여 합성할 수 있는데 예를 들어 티오펜을 포함하여, thiadiazole, imidazole, thienothiophene 이나 quinoxaline 등의 헤테로 고리 화합물이나, phenothiazine, anthracene, tetracene, benzodithiophene 등의 다핵성 방향족 고리 화합물, 또는 fluorene, cyclopentadithiophene, 카르바졸 등의 화합물을 이용하여 합성할 수 있으며 이런 화합물을 단독으로 혹은 두 가지 이상의 화합물을 사용하여 합성할 수 있다.

본 연구실에서 합성된 재료중 4T23의 경우 반도체 특성은 p-형이었고 이를 채용한 유기박막 트랜지스터의 홀 이동도는 $1.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 점멸비는 10^4 으로 측정되었다. 이 결과는 상당히 우수한 OTFT 특성으로 사료되며, 유기 단분자 및 고분자 재료들의 소자 특성 평가에 대한 연구를 현재 계속 진행 중에 있다.

3. 결론

공역화된 유기화합물은 구조적인 변화를 통해 밴드갭을 쉽게 조절할 수 있으며, 각각의 반도체 소자에서 요구하는 기능을 부여할 수도 있다. 현재의 유기물 트랜지스터는 낮은 전하이동도와 공기 중에서의 불안정성으로 인하여 실용화에 어려운 점이 있는 것이 사실이지만 위에서 언급한 유기물의 장점을 살릴 수 있는 응용분야를 개발해야 할 것이다. 가까운 장래에 초박막형 카드에 대용량의 정보를 저장할 수 있는 스마트카드 그리고 플라스틱 LCD 및 유기 EL 디스플레이의 능동 구동회로 등에 사용될 것으로 예상되고 있다. 최근 Bell Lab 에서는 프린팅 방법으로 플라스틱 기판위에 트랜지스터를 구현하여 대량생산의 가능성을 보여주었고 전자 잉크와 전자 종이의 구동회로로 유기 트랜지스터를 이용하는 연구에 박차를 가하고 있어 이 분야의 연구의 발전 가능성을 시사했다. 앞으로 충분한 성능을 낼 수 있는 유기 반도체가 개발되어진다면 기존 반도체 시장에 일대 혁신을 가져올 수 있을 것이다.

감사의 글 : 이 과제는 학술진흥재단 2000년 중점연구소과제와 과학기술부의 21세기 프론티어연구

개발사업인 차세대정보 디스플레이 기술개발 사업에 의해 지원되었습니다.

참고문헌

1. M. Pope and C. E. Swenberg, "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers", 2nd ed., p. 337-340, Oxford University Press, Oxford, 1999.
2. F. Ebisawa, T. Kurokawa, and S. Nara, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3255 (1983).
3. K. Kudo, M. Yamashina, and T. Moriizumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 130 (1984).
4. A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1210 (1986).
5. C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
6. J. H. Burroughes, D. D. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
7. Y. Taur and T. H. Ning, "Fundamentals of Modern VLSI Devices", p. 11, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
8. R. Wisnieff, *Nature*, **394**, 225 (1998).
9. B. Comiskey, J. D. Albert, H. Yoshizawa, and J. Jacobson, *Nature*, **394**, 253 (1998).
10. N. K. Sheridan, US Patent 4,126,854 (1978).
11. B. Crone, A. Dodabalapur, A. Gelperin, L. Torsi, H. E. Katz, A. J. Lovinger, and Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2229 (2001).
12. C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, and D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 108 (1998).
13. J. H. Schön, C. Kloc, and B. Batlogg, *Org. Electron.*, **1**, 57 (2000).
14. P. E. Burrows, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, J. Schwartz, P. Fenter, T. Buma, V. S. Ban, and J. L. Forrest, *J. Cryst. Growth*, **156**, 91 (1995).
15. M. Baldo, M. Deutsch, P. Burrows, H. Gosensberger, M. Gerstenberg, V. Ban, and S. Forrest, *Adv. Mater.*, **10**, 1505 (1998).
16. C. Kloc, P. G. Simpkins, T. Siegrist, and R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth*, **182**, 416 (1997).
17. R. A. Laudise, C. Kloc, P. G. Simpkins, and T. Siegrist, *J. Cryst. Growth*, **187**, 449 (1998).
18. J. H. Schön, S. Berg, C. Kloc, and B. Batlogg, *Science*, **287**, 1022 (2000).
19. P. T. Herwig and K. Müllen, *Adv. Mater.*, **11**, 480 (1999).
20. A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, and T. L.

- Breen, *J. Am. Chem. Soc.*, **224**, 8812 (2002).
21. J. G. Laquindanum, H. E. Katz, and A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **20**, 664 (1998).
 22. G. Horowitz, D. Fichou, X. Z. Peng, Z. G. Xu, and F. Garnier, *Solid State Commun.*, **72**, 381 (1989).
 23. Christos D. Dimitrakopoulos, and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **14**, 99 (2002).
 24. H. E. Katz, Z. Bao, and S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 359 (2001).
 25. H. Akimichi, K. Waragai, S. Hotta, H. Kano, and H. Sakati, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1500 (1991).
 26. F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, and P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8716 (1993).
 27. D. J. Gundlach, Y. -Y. Lin, T. N. Jackson, and D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3853 (1997).
 28. H. Meng, J. Zheng, A. J. Lovinger, B. -C. Wang, P. G. V. Patten, and Z. Bao, *Chem. Mater.*, **15**, 9214 (2003).
 29. C. Videlot, J. Ackermann, P. Blanchard, J. M. Raimundo, P. Frere, M. Allain, R. Bettignies, E. Levillain, and J. Roncali, *Adv. Mater.*, **15**, 306 (2003).
 30. Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4108 (1996).
 31. Z. Bao and A. J. Lovinger, *Chem. Mater.*, **11**, 2607 (1999).
 32. Z. Bao, A. Dodabalapur, V. R. Raju, and A. J. Lovinger, *Chem. Mater.*, **9**, 1299 (1997).
 33. Z. Bao, unpublished results.
 34. H. Fuchigami, A. Tsumura, and H. Koezuka, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1372 (1993).
 35. C. T. Kuo, S. A. Chen, G. W. Hwang, and H. H. Kuo, *Synth. Met.*, **93**, 155 (1998).
 36. C. T. Kou and T. R. Liou, *Synth. Met.*, **82**, 167 (1996).
 37. J. H. Schön, C. Kloc, and B. Batlogg, *Org. Electron.*, **1**, 57 (2000).
 38. J. H. Schön, C. Kloc, and B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3776 (2000).
 39. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y. -Y. Lin, and A. Dodabalapur, *Nature*, **404**, 478 (2000).
 40. J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11331 (1996).
 41. S. B. Heidenhain, Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, T. Mori, S. Tokito, and Y. Taga, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10240 (2000).
 42. A. R. Brown, D. M. de Leeuw, E. J. Lous, and E. E. Havinga, *Synth. Met.*, **66**, 257 (1994).
 43. T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, K. R. Mann, J. Casado, J. D. Raff, and L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4184 (2002).
 44. D. Schlettwein, D. Wohrle, E. Karmann, and U. Melville, *Chem. Mater.*, **6**, 3 (1994).
 45. Z. Bao, A. J. Lovinger, and J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 207 (1998).
 46. A. Facchetti, M. Musherush, H. E. Katz, and T. J. Marks, *Adv. Mater.*, **15**, 33 (2003).
 47. A. Facchetti, M. -H. Yoon, C. L. Stern, H. E. Katz, and T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3900 (2003).