



유기 박막 트랜지스터(Organic TFT)의 유기 활성층 기술 동향



장웅상
미시간대
화학과 객원교수



최준환
고려대
고분자복합재료연구실 박사과정



윤호규
고려대
재료금속공학부 부교수



이주원
경희대
물리학과 박사과정



주병권
KIST
마이크로시스템 연구센터 책임연구원



김재경
KIST
광전자재료연구센터 선임연구원

1. 무기 박막트랜지스터에서 유기 박막 트랜지스터까지

유기 박막 트랜지스터(Organic Thin Film Transistors ; 이하 OTFT)는 1986년부터[1] 반도체 장치의 새로운 부류로 급속하게 발전해 오고 있다. 반도체 산업에 있어 이러한 유기물질의 큰 발전은 1947년에 있었던 최초의 inorganic FET (Field Effect Transistor) 탄생에 버금갈 만한 성과라고 여겨진다.

유기 박막 트랜지스터의 위상에 대한 이해는 그 동안 트랜지스터의 발전 과정[2, 3]의 간단한 고찰로 시작할 수 있는데, 최초 제 2 차 세계대전 중에 레이더 시

스템 개발되면서, 반도체에 대한 집중적인 연구가 높은 순도의 게르마늄(Germanium: Ge) 개발로 이어졌다. 그 결과 1947년에[4] 벨연구소 Shockley 그룹의 Bardeen과 Brattain이 Ge을 활성 물질로 사용한 solid-state amplifier를 최초로 개발하면서 트랜지스터란 이름을 갖게 되었고, 그 후 Texas Instruments社를 통하여 실리콘 트랜지스터로 선구적인 발전을 거듭하였다. 특히, 1958년 Texas Instruments의 Jack Kilby 그룹과 Fairchild Semiconductor의 Robert Noyce 그룹에 의해 IC(Integrated Circuits)가 제안되었고, 그 후 Robert Noyce와 Gordon Moore의 인텔(Intel)社에 의해 1/8" 1/16" 크기의 실리콘 웨이퍼(그림 1(a)) 안에

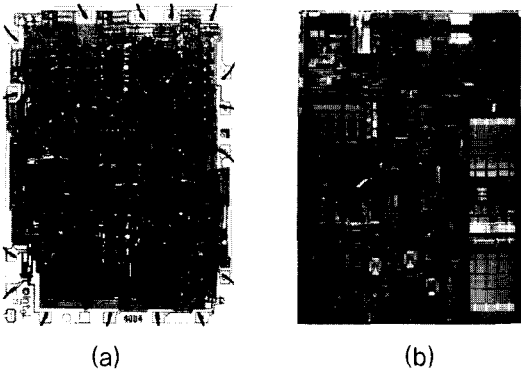


그림 1. (a) The first microprocessor (4004) was developed by Intel in 1971 that combined 2300 transistors in a 1/8"1/16" silicon wafer. (b) The latest Intel Pentium IV processor integrated 55 million transistors on a silicon wafer less than 180 mm square.

2300개의 트랜지스터를 담은 최초의 마이크로프로세서 개발로 이어졌다. 최근 최신 펜티엄4 프로세서 180 mm square(그림 1(b))보다 작은 실리콘 웨이퍼에 5천 5백만 개의 트랜지스터가 들어있다.

현재까지의 기술 발전은 놀랍게도 2년마다 integrated circuit의 집적도가 두 배로 늘어난다는 Moore의 법칙을 아직까지 따르고 있어[5], 기하급수적 성장과 지속적인 트랜지스터의 소형화로 성능 향상과 비용 감소의 효과를 가져왔다. 그러나 이러한 Si 기술의 눈부신 발전에도 불구하고, 또한 Si 기술로 제작된 트랜지스터가 최근 수백만 달러의 산업으로 성장했음에도 불구하고, organic conjugated 물질을 활성 물질로 이용한 유기 박막 트랜지스터(OTFT)의 투자가 15년이상[6] 진행되고 있다. OTFT 개발을 이끈 원동력은 organic conjugated 물질의 독특한 특성을 이용하는 것인데, 예를 들면, 구부러질 수 있는 대형 디스플레이를[7] 구현할 수 있는 능력, 즉 잉크젯 프린팅[8, 9] 또는 스핀 코팅과[10] 같은 손쉬운 저온 액상 처리 특성과 band gap의 뛰어난 tunability와 기타 organic 합성을[11] 통한 광전자적 변화가 대표적인 예이다. 현재 OTFT의 적용은, Flexible OLED (organic light emitting diodes)와 전자 종이 디스플레이의[7, 12, 13] 활성 매트릭스용 스위치 디바이스, 폴리머 집

적 회로가 들어있는 저가형 스마트카드와 ID 카드 등으로[10, 14] 집중되고 있다.

최근 뉴욕 타임즈의 보도에 의하면, Xerox社에서 향후 5년 안에 Thiophene을 포함한 고분자를 이용, 표시소자용 유기 박막 트랜지스터를 상용화 하겠다고 선언하는 등 현재 사용하고 있는 수소계 무정형 실리콘(a-SiH) 트랜지스터를 투명한 플라스틱 기판위에 저온 공정을 통한 OTFT 대체하기 위한 노력들이 집중적으로 진행되고 있다.

따라서 OTFT가 해결해야할 주요 과제는 적어도 15 V 정도의[15] 최대 전압에서 (a-Si-H) FETs의 이동도 ($1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)를 증가하는 것과 10^6 이상의 문턱전압을 가진 높은 전기적인 특성의 물질을 찾아내는 것이다. 그림 2에 전형적인 OTFT 구조를 나타내었다. 전형적인 OTFT의 유기 활성층은 오믹 접합(Ohmic contacts)을 형성하기 위해 직접 접촉되어지는 소스(Source), 드레인(Drain) 전극으로 구성되며, 이는 유기 활성층과의 접촉 위치에 따라 Top 또는 Bottom 형태의 두 가지 구조로 제작할 수 있다. 결국, 전극과 유기 활성층 사이에서[15-18] 큰 접촉 장애물(Contact Barriers)이 없어야 한다는 것을 의미하는데, 유기 박막 트랜지스터의 경우, p-doped 또는 n-doped Si 트랜지스터와 같이 손쉬운 전자 혹은 정공의 도핑에 따라 다른 전하 축적형태에 따라 구동되어지는 것과는 다르게, 소스와 드레인 전극사이의 독립된 영역에 전하들이 대부분 '고갈'되어져있어, 소스와 드레인 전극사이에 전장을 가하기 전까지는 절연체에 가까운 성질을 띠게 된다.

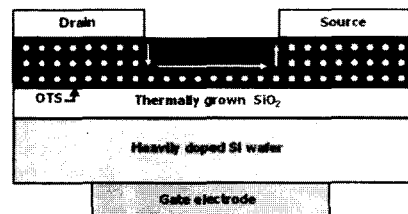


그림 2. A schematic diagram of OTFT device with a top-contact configuration. Source and drain electrodes evaporated onto the organic semiconducting layer through a mask.



유기 박막트랜지스터는 전하의 '축적' 방식에 따라, 게이트 전극에 인가된 전압에 의해 절연층과 유기 활성층 사이에 Channel이 형성 되어 구동하게 된다. 보통 드레인 전류(ID)는 무기 반도체 이론으로[19] 설명되어 질 수 있다. ID는 linear Region의 $(V_G - V_T \cdot V_D/2)$ VD와 비례 관계 (Drain Voltage (VD) < Gate Voltage (V_G))(Eq. 1)이나, 포화 영역(saturation region)의 V_D 에 대해서는 독립적이다 ($V_D > V_G$) (Eq. 2). 여기서, W는 채널의 폭, L은 채널의 길이, CI는 Dielectric층 단위 면적당 Capacitance, V_T 는 Threshold 전압, μ 는 Field Effect Mobility를 나타낸다.

$$I_D = \frac{WC_i}{L} \mu (V_G - V_T - \frac{V_D}{2}) V_D \quad (\text{Eq. 1})$$

$$I_D = \frac{WC}{2L} \mu (V_G - V_T)^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

이동도(Field Effect Mobility)는 전류-전압 특성과 유기활성 물질을 통과 하는 전하의 측정을 통하여 표시될 수 있다.

지난 20여 년간, OTFT에 대한 집중적인 연구는 이동도면에서는 큰 발전을 보인다. 예를 들어, p형 펜타센(pentacene)의 경우 OTFT의 이동도는 T.N. Jackson 그룹의[20] $1.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 와 Bell Labs의[21] $2.7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 까지 보고 되었는데, 이는 주로 진공 증착되는 펜타센이 표면에서 성장하는 결정(grain)크기와[22] 따라 소자의 성능의 관계를 보여주고 있다. 그러나 단순히 이동도만을 평가하여 a-Si 기반 디스플레이 소자와 비교하기에는 많은 한계점이 있다. 그 중 대표적인 문제점은 고품질의 펜타센의 단결정을 대면적으로 고르게 성장시키기에는 그 성장 공정에 한계가 있고[23], 좋지 않은 용해도로 인해 liquid method로 처리하기 어려워 잉크젯 분사형식의 실제 소자로의 구현에 제약이 생긴다. 따라서 펜타센을 대체할 수 있는 유기 활성층 물질들이 제시되는데, 그 중 regioregular poly(3-alkylthiophene)의 정공속도는, Oligomers와는 대조적으로 고체상의[24] 높은 결정성과 큰 연관을 가지고 있다. 특히, polythiophene 물질은 처리 기술에 따라 다양한 솔루션으로 만들어져 여러 소자에서 사용되고 있다[25-28]. 이미, H. Sirringhaus 그룹에서 $0.05\text{-}0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 의 이동도를 가진 regioregular poly(3-

hexylthiophene) OTFT를 이용하여 polymer light-emitting diode(LED)를 구동한 결과를 보고한바 있다 [7].

Polythiophene 박막은 주로 스핀 코팅방법으로 SiO_2 기판 위에 도포되는데, 일반적으로 이러한 형태의 박막은 표면의 거칠기는 낮으나, 용매의 빠른 증발 때문에 결정성이 적어 무정형 상태를 쉽게 이루는 경향이 있다. 따라서, 폴리머 박막을 만들 수 있는 또 다른 보편적인 기술로 Solution Casting 방법이 제시되고 있다. 예를 들어, Zhenan Bao등은 Solution-Casting 방법과 스핀 코팅방법으로 제작된 두 가지 poly(3-hexylthiophene) OTFT의 정공속도를 비교하였는데 [29], solution-casting 필름에서 얻은 이동도 값이 스핀 코팅된 필름보다 높았고 또한 NH_3 처리를 통하여 on/off ratio를 크게 향상시킬 수 있었다. 이는 NH_3 가 환원제로 역할을 하고 부분적으로 산화되어져있는 polythiophenes를 de-dopes하고 따라서 off-current를 줄인다는 사실에서 기인한다.

넓은 면적에 대해 적은 비용으로 polymer 필름을 패터닝하기 위해 몇 가지 액상 처리 기술이 개발되어 왔는데, 그 초기 기술의 두가지는 스크린 프린팅 방법과 [30] 잉크젯 프린팅 방법이다[31-34]. 스크린 프린팅 방법은 가장 단순한 방법 중 하나이며 미리 지정한 스크린 마스크를 통해 프린트함으로써 $125 \mu\text{m}$ 정도 배선을 형성 할 수 있으나, 이 방법은 배선의 형태가 선명하지 못하다는 점과 용매의 점착성이 높아야 한다는 제약이 있다.

스크린 프린팅 방법과 비슷하게, 잉크젯 프린팅 또한 잉크가 한번의 단계로 패터닝 되는 저가의 방법이지만 하나, 프린팅 방법보다 최소 배선 폭 ($150 \mu\text{m}$ 정도)이 커, 섬세한 선명도를 ($5 \mu\text{m}$ 정도) 요구하는 TFT 회로에 적용하기에는 아직 해결해야 할 문제점들이 남아 있다.

이러한 방법들의 문제점을 해결하고자, Bell Labs은 일련의 높은 선명도를 갖는 새로운 패터닝 방법을 개발했다[26, 35]. Micromolding in capillaries(MIMIC) 기술은 $1 \mu\text{m}$ 보다 작은 크기의 배선을 만들어 Carbon 전극과 polyaniline 전극으로 유도되어지는 소스-드레인 전극을 패터닝하였다. 이 방법은 스크린 프린팅 방법과 함께 일반적인 Photolithography 기술로 제작된 OTFT와 거의 동일한 성능을 보여주었다.

MIMIC 방식과 더불어, 또 하나의 성공적인 방법은 소위 CP라고 불리는 방법이다[26]. 이 원리는 미리 지정한 스탬프를 사용해서 0.1 μm 정도의 높은 선명도를 얻는데, 이 스탬프는 원통형의 롤러 위에 제작되므로 연속적인 reel-to-reel 제작이 가능하다.

현재, OTFT용 패턴 방법은 Nano-imprin-ting 기술의 급속한 성장과 함께 긴밀한 협력 속에서 빠르게 개발되고 있다.

2. Materials Issue for Pure, Processable and High Mobility FETs

표 1과 표 2에 전형적인 p-형과 n-형 유기 활성층으로 제작된 OTFT에 따른 이동도를 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이, p-형 OTFT의 정공수송속도는 n-형 소자보다 훨씬 급격하게 발전되어져 왔다. 또한 이미 언급한 Pentacene, Oligothiophenes, Regioregular Poly(3-Alkyl Thiophene)(그림 3) 역시 유기 활성층으

로 OTFT에 가장 널리 사용되는 p-형 물질이다. 이러한 사실은 대부분의 p-형 물질이 높은 안정성과 소자 제작 과정에서 결정의 형태를 쉽게 조절할 수 있는 장점과, 펜타센 소자에서 얻은 이동도가 아직까지 세계 기록을 보유하고 있기 때문이며 이로 인해 여전히 많은 연구들이 펜타센에 집중되어 있다. 특히 Penn State의 T.N. Jackson 그룹은 vapor deposition 방법을 사용하여 1.5 cm²V⁻¹s⁻¹의 높은 이동도를 가진 고품질의 OTFT를 제작하였다. 또한 Bell Labs의 T. Siegrist 등은 펜타센 결정을 Lamellae 형태로 10⁻¹³ cm⁻³(one per 10⁸ pentacene molecules) concentrations 수준의 전자적 활성 Impurities를 지닌 길이 10 mm, 폭 1-3 mm 크기로 키웠다고 발표했고[22] 최근, IBM의 F.J. Meyer zu Heringdorf등은 소자 전체를 덮을 수 있는 크기인 100 μm 크기로 성장된 펜타센 그래인(Grain)을 발표하였다[23].

이와 같은 발전은 주로 깨끗한 Si(001) 위에 Cyclohexene 또는 Cyclopentene와 같은 표면 개질제

표 1. The field-effect mobility reported in the literatures for p-type OTFTs. (v): vacuum deposition; (s): solution deposition.

Year	Mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Materials (deposition method)	I _{on} /I _{off}	W/L	Reference
1986	10 ⁻⁵	a-Polythiophene (s)	10 ³	--	1
1988	10 ⁻⁴	Polyacetylene (s)	--	750	36
	10 ⁻³	Phthalocyanine (v)	--	3	37
	10 ⁻⁴	Poly(3-hexylthiophene) (s)	--	--	38
1989	10 ⁻³	Poly(3-alkylthiophene) (s)	--	--	39
	10 ⁻³	α-Sexithiophene (v)	--	--	40
1992	0.027	α-Sexithiophene (v)	--	100	41
	2×10 ⁻³	Pentacene (v)	--	--	41
1993	0.05	α-β-Dihexyl-sexithiophene (v)	--	100-200	42
1994	0.06	α-β-Dihexyl-sexithiophene (v)	--	50	8
1995	0.03	α-Sexithiophene (v)	>10 ⁶	21	43
	0.038	Pentacene (v)	140	1000	44
1996	0.02	Phthalocyanine (v)	2×10 ⁵	--	45
	0.045	Poly(3-hexylthiophene) (s)	340	20.8	29
	0.62	Pentacene (v)	10 ⁶	11	46
1997	1.5	Pentacene (v)	10 ⁶	2.5	28
	0.13	α-β-Dihexyl-sexithiophene (v)	>10 ⁴	7.3	47
	0.05	Bis(dithienothiophene) (v)	10 ⁶	500	48
1998	0.1	Poly(3-hexylthiophene) (s)	>10 ⁶	20	7
	0.23	α-β-Dihexyl-quarterthiophene (v)	--	1.5	49
	0.15	Dihexyl-anthradithiophene (v)	--	1.5	50
1999	0.1	α-β-Dihexyl-quinquethiophene (v)	--	--	51
2000	2.7	Pentacene (v)	10 ⁶	10-100	21



표 2. The field-effect mobility reported in the literatures for n-type OTFTs. (v): vacuum deposition; (s): solution deposition.

Year	Mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Materials (deposition method)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	W/L	Reference
1994	3×10^{-5}	Tetracyanoquinodimethane			52
1995	0.08	C_{60}	10^8	400	53
1996	1.5×10^{-5}	3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic dianhydride			54
	0.003	1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride			55
	0.003	11,11,12,12-tetracyanonaphtho-2,6-quinodimethane			55
1998	0.03	Hexadecafluorinated metallophthalocyanines	5×10^4	--	56
2000	0.06	Substituted ($\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$) naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic diimide	10^5	17	57
	0.02	4-trifluoromethylbenzyl naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic diimide	--	--	58
	0.02	α, ω -diperfluoro hexylsexithiophene (v)	10^5	20	59
2001	0.06	Poly(benzimidazole-benzophenanthroline) (s)	2-50	62.5	60
2002	0.005	Quinodimethane-substituted terthiophene (v)	--	60	61

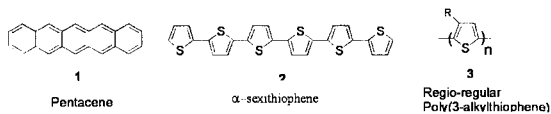


그림 3. Some popular OTFT materials.

(modifier) 를 사용하여 균일한 결정핵들의 생성에 따른 결정성장의 메커니즘을 통해 증착됐기 때문이다. 그러나, 펜타센과 Si 사이에 얇은 층을 더하는 방식은 절연층 특성으로 인해 소자 성능에 영향을 줄 수 있다.

이러한 펜타센 외에도, 최근 들어 집중적으로 연구되고 있는 Oligomer의 새로운 유형은 Oligothiophenes이다. Horowitz et al.는 1989년에 최초로 Sexithiophene의 정공속도를 $10^3 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 로 보고했다[40]. 그 후, 이 oligomer의 정공수송속도는 다양한 알킬체인 도입에 따라 지속적으로 $10^2 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 까지 개선되었다[41]. University of Konstanz의 C. Kloc 등은 $20 \mu\text{m}$ 이상의 두께를 가진 밀리미터 크기의 α -Sexithiophene 결정을 만들었으며[62], 이 단결정을 이용하여, 정공수송의 매커니즘에 대한 연구를 상세하게 진행하였다. 이와 같은 Thiophene 계의 유기물의

연구는 물론, 최근 비슷한 선형 fused ring을 가진 다른 물질들도 집중적으로 연구되어지고 있다. Bell Labs의 J.G. Laquindanum 등은 acenes의 fused ring 구조에 알킬기가 치환되어진 thiophene ring을 결합한 분자인 dihexyl-anthradithiophene를 합성하여 친용매도와 안정성을 향상시켰으며 이동도는 $0.15 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 로 보고 하였다. 이와 비슷하게, X.C. Li 등은 OTFT의 유기활성 물질로서 $0.05 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 의 이동도를 갖는 bis-(dithienothiophene) 합성을 발표했는데[63], 흥미롭게도 이차원의 fused rings을 가진 일부 dye compound는 n-형 물질로서 개발되었다. H.E. Katz 등은 mobility가 $0.06 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 정도인 naphthalenetetracarboxylic diimide (NTCDI) derivatives를 개발했다[57]. 이와 더불어, 몇몇 phthalocyanine 유도체 및 perfluoro와 fluoroalkyl이 치환 되어진 재료를 이용하여 OTFT특성 연구를 진행하고 있으며, 이들의 일반적인 정공수송속도는 $0.03 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 정도로 알려지고 있다[56]. 이와 같은 n-형 물질에서 해결해야 할 주요 과제는 공기 중의 수분 및 산소와의 반응에 따라 산화되어지는 등 낮은 안정성이다. 앞서 다른 Polymer OTFT는 주로 polythiophene

derivatives를 기반으로 하고 있다[11].

무정형-polythiophene을 활성 물질로 사용한 최초의 OTFT는 $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 값을 보였다. 최근, Z.N. Bao et al.는 Mc Cullough 방법을 사용해서 합성한 다양한 side chains을 가진 regioregular poly thiophenes을 기반으로 한 OTFT 소자를 발표하였다[11, 66]. 특히 알킬 치환기의 길이는 충분한 용매성을 갖는 대신 낮은 steric 효과를 갖도록 하기 위해 3-12개 정도의 알킬기 linear chain이어야 한다. 기판에 bulky, carboxylic, 또는 branching 그룹이 존재하는 경우에는 낮은 결정성 또는 적은 분자배열로 인해 정공수송속도는 줄어드는 경향을 보였다.

현재 많이 사용하는 OTFT 물질은 pentacene, oligothiophenes, regioregular polythiophenes의 3가지 범주로 제한되어지고 있으며, 이 물질들은 모두 10년이상 연구되어왔으며, mobility의 개선은 대부분 장치 제작의 정밀화와 물질의 정제 그리고 결정화도 향상을 통해서 이루어졌다. 현재 시점에서, 위의 물질들은 성능 면으로 고려해보았을 때 거의 한계에 이른 것으로 보인다. 따라서 보다 높은 성능을 가지며 손쉽게 소자를 제작할 수 있는 새로운 물질의 개발에 초점이 모여지고 있다. 다행히, 현재 알려진 고체상 물질의 전하 이동 성질에 대한 연구가 상당히 완성되어져 있어, 이를 바탕으로 새로운 물질의 합성 및 구조 제어 나아가 실제 디바이스로의 체계적인 디자인과 개발이 가능하다.

3 Charge Transport in Organic Conjugated Materials

유기결정 내에서의 전하 수송은 Si, Ge 및 GaAs과 같은 inorganic 반도체에 비해 매우 어렵다[15, 67]. 일반적인 무기 Si 결정 안에서, 원자들은 강력한 공유결합 (~76 kcal/mol)을 하고 있다. 따라서 전하들은 높게 delocalized 되어져 있는 분자패도 안에서 이동되어질 수 있고, 상온에서 매우 높은 이동도($\sim 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)를 갖는다[19]. 즉 이들 순수 결정을 갖는 물질을 양자 물리학적 계산을 통해서 전하 수송속도를 연구해보면, 0 K이상 일 경우, lattice vibrations와 carriers kinetic energy 사이에 일어나는 에너지 전송이 전하

수송속도를 줄어지게 한다는 것을 볼 수 있다. 그 전하 수송속도는 1.5 과 $2.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 정도이며 온도의 역수에 (T^{-n})에 대해 비례한다[68].

그러나 공액계 유기 물질이 순수 결정이라면, 무기 결정의 밴드형 메커니즘으로서 전하 수송 현상을 이해 할 수 있을 것이다. 그러나 이것은 아주 낮은 온도에서 pentacene, tetracene 또는 naphthalene와 같은 일부 단결정의 경우에만 해당된다[69-71]. 매우 높은 정공수송속도(4.2 K 온도 시, naphthalene 단결정 안에서 $\mu_h=400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)가 time-of-flight (TOF) 기술을 사용해서 보고되었다[70-71]. 그러나, naphthalene 단결정 안에서의 전자수송속도는 100~300 K와 $\mu \propto T^{-n}$, $n=1.5\sim 1.7$ 사이에서 실제로 변화가 없다[72, 73]. 더 높은 온도에서, 전자수송속도는 $\mu \propto \exp(-T_0/T)$ 지수적으로 증가된다. 여기서 T_0 은 interacting phonons와 electron-phonon 에너지의 coupling 파라미터 측정값이다. 이와 같은 현상에 대한 해석은 두 가지 독립적인 charge 메커니즘을 기반으로 한다. 첫째, charge 들은 터널링을 통해 coherently하게 움직이는 adiabatic한 작은 분자 polarons(polarons은 intramolecular vibrations과, 또는 local lattice phonons을 가진 carriers의 상호작용으로 형성된다)로 해석되어질 수 있다[73]. 그때의 전하 수송 속도는 $\mu_{mp} = T^{-n}$ 라는 수식을 따른다. 반면에, 또 다른 메커니즘은 열에 의해 활성화 되는 hopping 메커니즘을 기반으로 하는 작은 lattice polaron (LP)과 연관된다: $\mu_p = b \exp(-E_a/kT)$. 그러므로 낮은 온도에서 상온에 이르는 이동도에 대한 실질적인 해석은 위의 두개의 메커니즘을 넘어서 있다[73].

밴드형 수송은 무정형 유기 물질에서 적용하기에는 어려움이 있으며 이것은 대부분의 유기반도체가 가진 약한 상호 연결, 즉, 전형적인 van der Waals 결합은 전하가 높은 상태로 고립되어져 있는 전자 에너지 상태로의 이동 제한되어지기 때문이다. 이 형태에서 전하가 고립되어 있는 에너지 준위의 사이를 이동하면서 전하 수송이 발생하고 전하들은 모든 단계로 퍼지게 된다[15]. 이와 같이 전하가 이동하는(hopping) 메커니즘에서 전하들의 활동은 phonons의 도움을 받게 된다 따라서, 전하수송속도는 온도($\mu \ll 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)에 따라 증가된다. 많은 OTFT 물질의 전하수송 성질



은 실제로 polycrystalline morphology 때문에 상온에서 밴드형 수송과 와 hopping 사이에서 이와 같은 메커니즘을 보여준다. 전하수송속도는 주로 polycrystalline 필름의 grain boundaries 들 사이에서 결정 되고, 필름의 trap concentration에 결정된다. 이 경우, 상온에서의 전하수송속도는 $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 까지 될 수 있다. 보고된 펜타센과 tetracene의 이동도는 이 두 가지 메커니즘이 동시에 존재함을 의미한다.

위에서 살펴본 것으로 토대로, 물질의 디자인에 따라 전하 수송능력을 향상시키기 위한 몇 가지방법이 제시되었다. 하나는 single polymer chains 또는 nanotubes를 이용해서 소스와 드레인 일렉트로드 사이를 이어주는 것이다(그림4(a)). 이 방법은 극소의 배선(<100 nm)를 얻기 위해 다양한 나노-제작 기법이 이용된다[74]. 그러나, molecular-wire 타입의 장치가 큰 소스-드레인 전류를 실제로 견뎌낼 수 있을 지는 아직까지 문제로 남아있다. 또한, single molecules을 만들어내는 것도 큰 과제이다. 또 하나의 방법은 체인내의 상호작용(interchain interactions)을 강화시킨 물질을 개발하는 것이다(그림4(b)). 예를 들면, 이웃한 분자들 사이에 강력한 $\pi-\pi$ 오버랩을 두는 것은 전하의 이동을 원활하게 하는데 큰 작용을 할 수 있을 것이다[24]. 이와 같이 강화된 분자간 interactions은 고품질의 결정 형성에 도움을 줄 수 있을 뿐 아니라 lattice 진동으로 인한 전하의 흩어짐도 줄일 수 있을 것이다. 이와 같은 이유로 최근 대표적인 OTFT 물질인 pentacene과

oligothiophene 등의 결정내 구조적 한계를 극복하려는 연구도 진행 되어지고 있다. 즉 이 두가지 물질은 놀랍게도, "herringbone structure"라고 불리는 같은 종류의 solid-state 구조를 공유하고 있다. 이 구조에서는 가장 가까이 있는 분자가 면대각(face-to-edge) 구조를 형성한다(그림 5)[75-77]. 이 구조는 높은 이동도를 갖기 위해서 분자간의 $\pi-\pi$ 오버랩이 동반되어야 한다고 되어진 이론적인 설명이 있음에도 불구하고, 실제 이웃한 분자 간에 $\pi-\pi$ 오버랩이 실제적으로는 효과적으로 이루어져 있지 않고 있다. 또한 sexithiophene (*a*-6T)의 결정 구조에서도 면대각(face-to-edge)로서 면대면(face-to-face) 오버랩이 실제로 최소화 됐음을 분명히 보여주고 있다. 이는 방향족 물질에서 위아래로 존재하는 파이 오비탈에 많은 전하가 존재 하게 되므로, 이웃하는 다른 분자가 접근할 경우 상대적으로 전자가 적은 각(edge) 쪽으로 접근하여 face-to-edge의 형태가 이루어지게 된다. 펜타센의 경우, 단결정에 대한 양자역학적 계산으로도 herringbone 구조가 매우 강한 이차원적인 interaction을 줄 수 있다는 것을 관찰할 수 있으나 면대각(face-to-edge) interchain interaction 타입이 상대적으로 직접적인 면대면(face-to-face) π -stacking 만큼 강력하지 않아 효과적인 전하의 운송에 유리 하지 않음을 알 수 있다[78]. 이에 따라 최근 herringbone structure가 가지는 단점을 보완하고자 분자간 interaction이 강한 π -stacks(그림 6) 물질의 연구가 활발히 진행 되고있다[79]. 이들은 분자간에 면대면(face-to-face)의 기하학적 구조를 이루며, 주로 분자 구성과 π -시스템 내의 전하의 분산에 의해 이와 같은 결정 구조를 가지게 된다. C.A. Hunter 등은 어떤 특정한 물질의 경우 π -framework과 π -전자를 따로 고려하여, 실제 $\pi-\pi$ interaction이 유리하여 기존에 $\pi-\pi$ repulsions보다 큰 $\pi-\sigma$ attractions의 결과를 갖는다는 것을 보여주는 이론을 만들었다[80-82].

M.D. Curtis 등은 π -stacking 고체상 구조를 나타내는 몇가지 bithiazole oligomers (electron-deficient rings를 가진)를 발표했다[79, 83, 84]. bithiazole rings 상의 4, 4' alkyl substitutions는 π -stacks 형성을 이끌어내어 최대 밀집된 밀도를 만들 수 있음을 발표하였다. 그리고 π -stacking 구조가 일차원적인 interchain interaction을 크게 촉진시킨다는 사실이 제

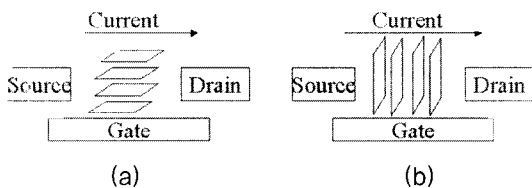


그림 4. A schematic diagram of charge transport model in a OTFT device. (a) Molecular wire model in which molecules span across the drain and source. The main contribution is from intrachain charge transport. (b) π -stacking model in which π -stacking direction is parallel to the current direction. The major contribution is through interchain - overlap.

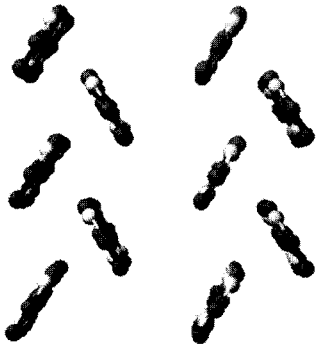


그림 5. Herringbone packing of α -6T (sexithiophene). The long axis of the molecules are perpendicular to the paper. The large tilting angle along the long axis results in the minimized nearest neighboring - overlap

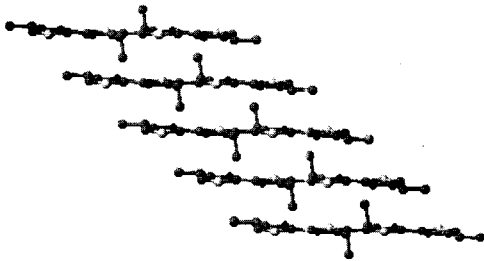


그림 6. π -stacking structure of ethylbithiazole dimer (The alky side-chains are omitted for a clear view). Tilting of π -stacks is mainly along the short axis, thus π -stacks maintain strong - overlap even at a large tilting angle.

산을 통해 제시하였으며 실제 합성 후 결정을 이용한 X선 분석의 결과 이들 분자간의 실제거리는 3.5 Å로서 매우 효과적인 π -interaction을 분자 간에 이루고 있음을 보고하였다[85]. 이결과는 π -stacked 결정도에 따라 분자사이의 짧은 전하 이송 거리를 가지고 있어 효과적인 2-차원 전하수송이 가능하게 한다. 이 현상에 따른 이론이 최근 미시건대학의 Curtis 그룹에서 발표되었으며[107], 특히 최근 미시건 대학의 H. Moon 과 스탠포드 대학의 Z. Bao 등은 클로로기가 치환되어진 테트라센의 합성을 통해 유도 되어진 π -stack 물질의 결정으로부터 OTFT 를 구현하여 이동도가 ~ 2.0

$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 인 물질을 이용한 소자를 제작하여 발표하였다[108].

4. Conjugated p-Stacked materials for FETs

헤링본 구조의 물질과 비교했을 때, 현재 π -stack 되어진 OTFT는 현재 상대적으로 비교적 적다. Xerox사에서 상용화 하겠다고 발표한 regio-regular poly(3-alkylthiophenes)의 경우 적당한 정공수송속도와 실제소자로의 가능성을 보이는 가장 성공적인 예에 속하지만, polymer packing 구조를 정하는 것이 oligomers나 단분자의 경우와 달리 구조적인 제약, 즉, 미세한 crystalline fractions와 crystalline domain에 따른 매질 또는 필름 내의 작은 응집(coherence) 길이로 인해 더 어렵다[86].

따라서 체인 길이가 짧은 oligomers에 대해 얻어진 데이터의 Extrapolations은 고분자의 packing 성질을 예상하는데 널리 사용되어 왔으며 oligomers의 구조에 대한 연구는 polymers안의 -stacking interactions을 보여줄 수 있다[88-90]. A. B. Koren 등은 p-stacks을 형성하는 다양한 substitutions(compounds 4 와 5)을 가진 bithiazole oligomers를 발표했다(그림 7)[84]. 이 결과는 이러한 oligomers의 광전자적 성질이 그것들의 p-stacking 구조에 크게 영향을 받는다는 것을 보여주고 있어 UV-vis 스펙트라를 solid-state에서의 π -stacking 존재를 알아내는데 사용할 수 있게 된다. L.L Miller et al.는 많은 oligothiophenes의 π -stacked 구조와 그것의 cation radicals에 대해 연구했으며 이동도도가 $0.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 인 oligothiophene의 개발에 성공하였다[91-94]. 각종 치환기를 링에 도입함으로써 (e.g. alkyl chain 또는 phenyl 그룹) oligomers packing을 π -stacks이 되도록 유도할 수도 있다. 예를 들어, compound 6는 solid-state에서의 "slipped π -stacks"을 보여준다[94, 95]. 이와 같은 cation radical 연구로부터 얻은 결과는 또 다른 유도 메커니즘을 제안하는데 쓰였다.

Bipolaron은 주로 doped polymers에서 스핀의 매우 낮은 농도를 설명하기 위해 가정되어졌다. 두개의 양이온은 neutral 하나와 bipolaron 하나 (species)를



만들기 위해 다시 결합할 수 있다(그림8). 그러나 π -dimers 또는 π -stacks 또한 낮은 스핀 concentration을 위해 rationale를 공급한다.

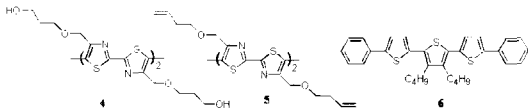


그림 7. Several π -stacked oligomers with known crystal structures.

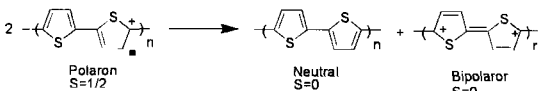


그림 8. The bipolaron model that is used to explain the low spin concentration of doped polymers.

다른 그룹에서도 π -stacking 유도 메커니즘을 증명하는 실험적인 증거를 제공했고 본 시스템을 oligothiophenes에서[91, 93, 96] oligopyrrole [97], oligo phenylenevinylens[98] 그리고 phenyl, thiophene 및 pyrroles ring[99, 100] 등이 들어있는 혼합 oligomeric 시스템까지 확대했다.

H. Sirringhaus 등은 서로 다른 오리엔테이션의 π -stacks를 가진 poly(3-alkyl thiophenes) OTFT 소자에 대해 mobility 값을 측정했다. 그림 4(a)에서 보이는 바와 같이, π -stacking 방향이 substrate에 대해 수직일 경우 이동도는 $2 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 에 지나지 않는다. 이 경우, intrachain charge transport가 mobility 값을 결정한다. 그러나 그림 4(b)에서 보이는 바와 같이, π -stacking 방향이 substrate에 대해 수평일 경우, 이동도는 $0.05\text{-}0.1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 로 측정되었다. 다른 π -stacking 오리엔테이션으로 인한 큰 mobility anisotropy는 전하 이동이 polycrystalline 필름에 남아있는 무정형 영역이 아닌 결정 도메인에 의해 좌우된다. 이와 더불어, 정공수송속도의 큰 증가는 이차원 conjugated lamellae 내에서의 효율적인 - interchain interactions을 반영한다. 결과적으로, 높은 전하 이동도를 가지는 유기물 반도체에 관한 흥미로운 접근에는 π -stacked

유기물 반도체에 대한 디자인 그리고 OTFT의 활성 채널 안에서의 그 오리엔테이션에 대한 제어도 연관되어 있다.

5. 결론

최근, OTFT는 유기물의 특성을 활용하여 실리콘 반도체로 실현 할 수 없는 새로운 응용분야를 창출할 것으로 기대되어 활발한 연구가 수행되고 있다. OTFT에서 유기 활성층의 형성 및 그 특성이 소자 전체 성능에 결정적인 영향을 미치므로 활성층의 성능 향상을 위하여 다양한 방법들을 소개 하였다. 향후 OTFT의 연구는 용액을 사용하는 간단한 공정에 의해 대면적화, 전유기화, 그리고 기능성 단분 자화로 각각의 기능을 구현하게 될 것으로 예상된다. 이러한 연구가 성공적으로 수행되기 위해서는 어느 한 분야가 아닌 여러 분야의 전문지식들이 협력되어야 할 것으로 사료되며, 머지않아 상용화 될 수 있는 재료들의 선발이 시급한 실정이다.

참고 문헌

홈 페이지 : <http://diana.kist.re.kr>-자료실-기술 분석 참조

· 저 · 자 · 약 · 력 ·

성명 : 장웅상

◆ 학력

- 1992년 연세대 화학과 이학사
- 1994년 연세대 대학원 화학과 이학석사
- 2001년 서울대 대학원 화학과 이학박사

◆ 경력

- 1994년 - 2004년 KIST 고분자 연구부 및 정보재료소 자연연구센터 연구원
- 2002년 - 2004년 Univ. of Michigan, Department of Chemistry, Macromolecular Science & Engineering, Visting Scholar
- 2004년 - 현재 Univ. of Michigan, Department of Chemistry, Macromolecular Science & Engineering, Research Associate.

성명 : 최준환

◆ 학력

- 1997년 고려대 재료공학과 공학사
- 1999년 고려대 대학원 재료공학과 공학석사

◆ 경력

- 1997년 - 1999년 고려대 고분자복합재료 연구실 석사과정
- 1999년 - 현재 고려대 고분자복합재료 연구실 박사과정

성명 : 윤호규

◆ 학력

- 1984년 고려대 재료공학과 공학사
- 1989년 고려대 대학원 재료공학과 공학석사
- 1993년 일본나고야공업대학 대학원 물질공학과 공학박사

◆ 경력

- 1993년 - 1996년 제일모직(주) 화성연구소 선임연구원
- 1996년 - 1999년 고려대 재료금속공학부 조교수
- 1999년 - 현재 고려대 재료금속공학부 부교수
- 1997년 - 현재 한국과학기술연구원 객원 연구원
- 2001년 - 현재 국산신기술인정제도(KT마크) 심사위원

성명 : 이주원

◆ 학력

- 2001년 선문대 물리학과 이학사
- 2003년 경희대 대학원 물리학과 이학석사

◆ 경력

- 2001년 - 2003년 경희대 대학원 물리학과 석사과정
- 2003년 - 현재 경희대 대학원 물리학과 박사과정

성명 : 주병권

◆ 학력

- 1995년 고려대 대학원 전자공학과 공학박사

◆ 경력

- 1996년 Univ. South Australia(Australia) 방문연구원
- 1988년 - 현재 KIST 마이크로시스템 연구센터 책임연구원

성명 : 김재경

◆ 학력

- 1985년 서울대 섬유공학과 공학사
- 1987년 서울대 대학원 섬유공학과 공학석사
- 1997년 서울대 대학원 섬유고분자공학과 공학박사

◆ 경력

- 1987년 - 1997년 KIST 고분자재료 연구실 연구원
- 1997년 - 현재 KIST 광전자재료연구센터 선임연구원

