

n-형 저분자 유기반도체

n-Type Small Molecules for Organic Semiconductors

이자은 · 정지은 · 김태동 | Ja Eun Lee · Ji Eun Jung · Tae-Dong Kim

Department of Advanced Materials, Hannam University,
461-6 Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-811, Korea
E-mail: tdkim@hnu.kr

1. 서론

유기 반도체 재료들은 무기 반도체 재료와 비교하여 제조 공정상 단순하고 소자제작시 저가공정이 가능하며, 유기물의 특성상 간단한 구조의 변경을 통해 보다 우수한 특성을 발현할 수 있다. 유기 전계효과트랜지스터 (OFET) 재료로써 polythiophene, polyacetylene, α -hexathienylene, fullerene(C_{60}), pentacene, perylene 등이 사용되어 왔으며 이는 OFET 소자의 중요한 특성인 전하이동도(charge mobility)와 점멸비(I_{on}/I_{off} ratio)를 증가시키기 위한 방향으로 개발이 진행되어 왔다(그림 1).¹⁻³ 최근 들어 다양한 방법으로 유기물 저분자 및 고분자 반도체의 배향과 미세구조의 분자질서를 조절하여 전하 이동을 개선하는 연구가 활발히 진행되고 있으며 이미 많은 문헌에서 용액공정용으로 개발된 전자주개-받개형 공액고분자와^{4,5} acene(또는 heteroacene)은^{6,7} $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 전하이동도를 발표하였다. 이러한 급격한 이동도 향상은 OFET의 전하 수송 재료로써 유기 반도체의 가능성을 보여주고 있다. 국내에서도 많은 우수한 연구진들이 유기 반도체의 전하 이동을 높이기 위하여 노력하고 있으며 용액 캐스팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 레이저이미징, 마이크로컨택트 프린팅 등의 다양한 공정을 이용하여 능동구동 디스플레이 소자의 응용에 박차를 가하고 있다.^{8,9} 현재까지 연구 진행 결과를 보면 전도성 유기물의 일반적인 정공 이동에 의한 p-형의 유기 반도체 물질의 개발이 전자의 이동에 의한 n-형 반도체 개발보다 더 많이 진행되었다. 이는 대부분의 경우 정공의 이동도가 전자의 이동도에 비해 빠르기 때문에 상대적으로 n-형의 유기물 반도체가 p-형에 비해서 성능이 떨어지고 낮은 전도도로 기인한다.¹⁰

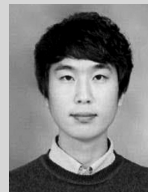
그러나 유기물에 의한 p-n junction 다이오드, 양극성 트랜지스터, 변환장치 등의 회로를 구성하기 위해서 n-형 유기 반도체 물질의 개발이 필수적이며 이에 따른 새로운 n-형을 위한 유기재료 개발의 개선책이 절실히 요구되는 실정이다. 또한 소자의 신뢰성 및 장시간 구동능력을 갖추기 위해서는 유기반도체의 안정성도 확보가

Author



이자은

2012 한남대학교 신소재공학과 (학사)
2012-현재 한남대학교 신소재공학과 (석사과정)



정지은

2013 한남대학교 신소재공학과 (학사)
2013-현재 한남대학교 신소재공학과 (석사과정)



김태동

1998 한남대학교 고분자화학과 (학사)
2000 한남대학교 고분자화학과 (석사)
2002-2008 University of Washington MSE (박사, 박사후 연구원)
2008-현재 한남대학교 신소재공학과 조교수

되어야 한다. 아직까지 국내에는 다소 n-형 OFET 연구가 미진한 실정이지만 새로운 n-형 유기반도체가 개발될 경우 트랜지스터의 응용 분야 뿐 만이 아니라 유기박막태양전지의 전자받개 재료로도 쓰일 수 있는 잠재적인 연구 분야임으로 적극적인 개발이 필요한 것으로 내다본다. 여기서는 acenes, aromatic bisimides, oligothiophenes, fullerenes 등 n-형 저분자 유기반도체를 중심으로 최신 연구동향에 대해서 살펴보겠다.

2. 본론

2.1 Acene 유도체

고리형 방향족 화합물, 예를 들어 그림 2에서 보여주는 pentacene(1a)과 rubrene(1b)은 높은 정공이동도를 갖는 p-형 반도체 재료이다.¹¹ 최근까지도 이러한 화합물들은 전하이동도를 높이기 위해서 소재 합성, 공정, 및 소자제작 등의 다양한 분야에서 연구가 진행 중이다. 흥미로운 사실은 공정 조건에 따라 p-형 acene 물질들이 높은 전하이동도를 가질 수 있다는 것이다. 이는 pentacene과 같은 acene 물질들의 에너지띠구조 계산에 의해 설명될 수 있다. 계산에 의하면 이러한 물질의 conduction band의 전자분포 크기가 valence band에서의 전자분포와 유사하며 전자주입 효과라든가 전하트랩 효과를 배제할 때 acene 물질들은 전자수송 성능을 보여준다는 것이다.¹² Pentacene의 lowest unoccupied molecular orbital(LUMO)로 전자 주입을 원활히 하기 위해서는 손쉽게 전자를 줄 수 있는 칼슘 전극을 이용할 수 있다. 절연체 계면에서 일어나는 전하트랩을 줄이는 방법으로는

적절한 절연체 물질을 선택하거나 일반적인 산화절연체 표면을 화학적 처리를 통해 개선할 수 있다.¹³ 최초로 보고된 acene의 전자수송용 트랜지스터 연구에서는 top contact 소자제작 방법으로 hydroxyl-free parylene C 절연체를 사용하고 칼슘 전극을 사용하여 $2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하이동도 값을 얻을 수 있었다.¹⁴ 좀 더 최근 연구에서는 pentacene 음이온의 추출을 느리게 하기 위해 절연체 표면에 약한 산도를 보이는 alcoholic 작용기를 사용하여 n-형 혹은 양극성 트랜지스터를 제작하였다. 이 연구에서 poly(vinyl phenol)(PVP)는 poly(vinyl alcohol)(PVA)보다 상대적으로 큰 산도를 보이는데 PVP 절연체를 사용한 트랜지스터는 전자수송 성능을 보이질 않았으며 PVA 절연체를 사용한 소자는 $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전자 이동도를 보이는 양극성 트랜지스터 성능을 보여주었다.¹⁵

절연체 중에서 많이 쓰이는 poly(methylmethacrylate)(PMMA)도 n-형 트랜지스터의 좋은 절연체로써 사용될 수 있는데 top contact 소자구조와 칼슘전극을 사용하여 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전자 이동도를 보여주었다.¹⁶ Seggern 연구진은 PMMA 절연체 위의 pentacene 트랜지스터를 Kelvin probe microscopy로 조사한 결과 절연체와 반도체 계면에서 전자 트랩이 축적되는 것을 알게 되었으며 이러한 결과로 전자 이동도는 감소되며 정공 이동도가 증가하는 것을 밝혔다.¹⁷ Pentacene은 적절한 전극과 절연체의 선택에 따라 n-형 트랜지스터 성능을 나타내지만 단결정의 박막 rubrene은 좀 더 용이하게 n-형 거동을 보인다. Takahashi 연구진은 Ag 전극을 사용하고 PMMA를 절연체로 사용하여 진공상태에

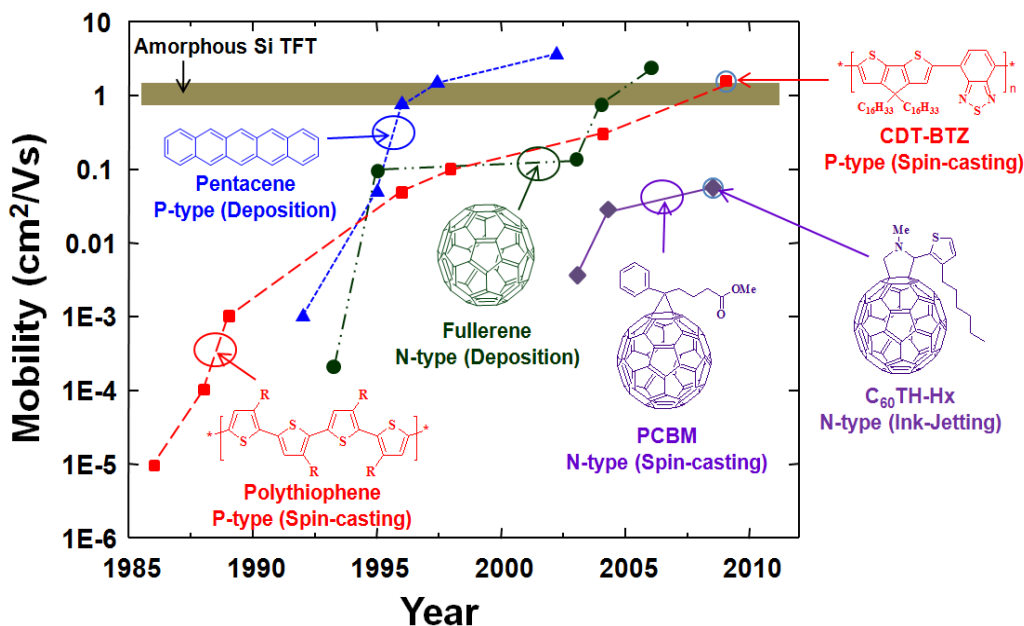


그림 1. p-형과 n-형 유기물 반도체 발전 동향.

서 $1.8 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 정공이동도와 $1.1 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전자이동도를 측정할 수 있었다.¹⁸ Ca 전극을 가진 소자는 $0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 높은 전자이동도를 얻을 수 있었다.¹⁹

Perfluorination은 많은 유기반도체 화합물들의 음이온 안정성을 향상시킬 수 있는 방법 중 하나로 알려져 있다. 크기가 작은 F 원자는 물질의 결정 배향을 크게 변화시키지 않고 강한 전자끌기 효과로 분자의 환원상태를 안정화시킨다. 따라서 perfluoropentacene인 1c는 pentacene의 결정 상태와 유사한 결과를 보여주며 전자공여 효과로 말미암아 SiO₂를 절연체로 사용하여 트랜지스터를 제작할 수 있었다. Top contact 구조와 Au 전극으로 $5 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전자이동도가 보고되었다.²⁰ 또한 octadecyltrichlorosilane(OTS)로 SiO₂ 층을 표면처리하면 $0.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전자이동도와 10^5 의 점멸비를 얻을 수 있었다.²¹ Kobayashi 연구진은 최고 전자이동도 $0.22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 얻을 수 있었으며 이 때 문턱전압은 비교적 높은 $\sim 20 \text{ V}$ 를 얻었다.²²

Silylthyne이 치환된 acenes 및 heteroacenes 화합물은 강한 π - π 스택킹을 보이는데 p-형 트랜지스터로 많은 연구가 진행되어 왔다. 이러한 화합물에 전자끌개 작용기를 도입할 수도 있는데 Bao 연구진은 할로젠 원자가 함유된 silylthyne형 acene 화합물들인 1h, 1i, 1j와 thienoacene 화합물들인 1d, 1e, 1f, 1g를 합성하였고 각각의 물질에 대해 트랜지스터 소자를 제작하였다. Au를 전극으로 사용하였으며 -3.15 eV 보다 큰 LUMO 에너지를 갖는 화합물은 오직 p-형 거동만 보이는데 이는 전자주입시 높은 에너지 장벽으로 말미암는다. LUMO 에너지가 -3.15 eV 이하로 내려가면 p-형과 n-형 성질을 동시에 갖는 양극성 특성이 나타난다. -3.15 eV 이하의 LUMO 에너지와 -5.6 eV 이하의 highest occupied molecular orbital(HOMO) 에너지를 갖는 재료는 정공 주입의 어려움으로 인하여 n-형 거동만 나타낸다.²³ 이러한 현상은 pentacene(LUMO = -3.2 eV)²⁴과 rubrene(LUMO = -3.15 eV)¹⁹에서의 결과를 보더라도 알 수 있다. 이러한 화합물들의 구조와 전자이동도 값은 그림 2에서 보여준다. 이 중 1e, 1g, 1j는 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 높은 전자이동도와 10^5 이상의 좋은 점멸비를 나타내었다.^{25,26} 1k 혹은 1l, 1m, 1n과 같은 cyanopentacene은 아직까지 트랜지스터로써 개발되어지지 않았지만 높은 전자이동도를 나타낼 것이라 예상된다.²⁷ 하나의 예로 cyanopentacene 1k는 P3HT 기반의 유기박막태양전지의 전자수용체로 이용되어 광전변환효율 0.5%를 얻었다.²⁸ 전자끌개인 4-trifluoromethylphenyl 그룹을 갖는 anthracene(1o)은 FET에서 적절한 전자이동도를 나타낸다.²⁹ 1o은 분자간장축슬립 배열과 약한 face-to-face 상호작용으로 결정화가 일어나며 원자간 거리는 3.43 \AA 이다. -1.68 eV 의 환원포텐셜을 지니고 있으며 top contact 소자구조와 Au 전극, SiO₂ 절연체를 사용하여 전자이동도 $3 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를

얻었다.

2.2 방향족 bisimides 유도체

공기 중에 안정한 arylene bisimides는 두 가지 방법으로 합성을 진행할 수 있다. (i) bisimide 작용기 내 N,N' 말단 위치에 F 치환체 도입하여 밀집구조를 형성하고 (ii) 전자친화도를 증가하여 산소와 수분에 덜 민감하도록 전자끌개그룹(EWG)을 도입한다.³⁰ 첫 번째 방법으로 그림 3의 2a 화합물과 같이 fluoro 알킬사슬을 N,N'-difunctionalized perylene 유도체에 도입하면 공기 중에 안정한 소자 성능을 갖는 트랜지스터를 얻게 된다. 이 때 전자이동도는 $0.72 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 보여주었다.³¹ 두 번째로 EWGs를 화학적으로 도입하게 되면 공액화합물의 LUMO 에너지를 더 낮추는 효과를 가져 온다. 가장 기대되는 n-형 bisimides 화합물 중에는 cyano 작용기를 perylenes 혹은 naphthalenes에 도입한 물질이다. 진공

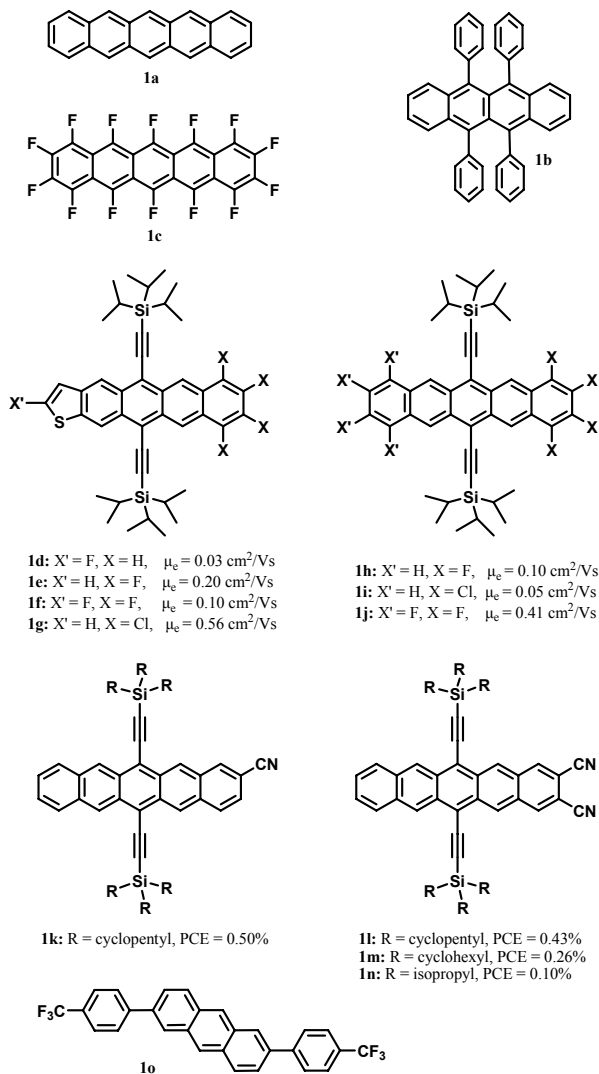


그림 2. 유기반도체 acene 유도체들의 화학 구조.

증착한 2b, 2c, 2d, 2e의 bisimides 화합물들은 공기 중에 매우 안정한 n-형 트랜지스터 성능을 보여 주었고 이 때 전하이동도는 0.1~1.0 cm²/Vs이었다. 이러한 화합물들은 공기 중에 높은 전하이동도 성능을 보이는 것 뿐만 아니라 낮은 문턱전압을 갖고 있으며 소자제작공정이 매우 용이하다는 장점을 갖는다.³² 2c와 2d는 스펀캐스팅 혹은 잉크젯프린팅 기법으로 용액공정으로 트랜지스터 제작을 하였으며 0.05~0.2 cm²/Vs의 전하이동도를 보여주었다. 또한 아주 우수한 소자의 저장수명을 보였다. Polyera Corp에서는 이 두 화합물에 대해서 현재 ActivinkTMN1100과 ActivinkTM1200이라는 상품명으로 판매를 하고 있다.³³ Cyano 작용기가 anthracene bisimides에 치환된 2f 화합물도 유사한 경향을 보여주고 있으며 이동도는 최대 0.02 cm²/Vs를 얻었다.³⁴ 이 때 문턱전압은 10 V이었으며 점별비 또한 우수하였다. 놀랍게도 가장 작은 방향족성 bisimides인 2g 화합물은 공기 중에 안정한, 0.054 cm²/Vs의 전하이동도를 갖는 트랜지스터 성능을 보여주었다.³⁵ 이러한 결과는 간단한 합성 방법으로 n-형의 새로운 반도체 화합물을 제조하는데 있어 큰 기대를 모고 왔다. 최근에 Zhang 연구진은 2h와 2i 같이 공기 중에 안정한 n-형 반도체 화합물을 개발하였다.³⁶ 구조적으로 보면 naphthalene bisimide 공액 구조에 두 개의 EWGs를 날개 형태로 도입하였다. 두 화합물 모두 용액공정이 가능하였으

며 최고 전하이동도는 0.51 cm²/Vs로 나타났다.

2.3 Oligothiophene 유도체

Oligothiophene은 성능이 우수한 p-형 유기반도체로써 매우 잘 알려져 있다. 그러나 oligothiophene에 perfluoro 알킬이나 perfluoro 아릴 같은 치환기인 EWG를 도입하게 되면 정공수송 성능에서 전자수송 성능을 지닌 n-형 반도체로 바뀌게 된다. n-형으로 개발된 최초의 oligothiophene 유도체는 그림 4에서 보여주는 α,ω -perfluorohexylquaterthiophene(3a)과 α,ω -perfluoro-hexylsexithiophene(3b)이다.^{37,38} 진공증착에 의해 소자를 만든 결과 3a는 0.06 cm²/Vs 그리고 3b는 0.02 cm²/Vs의 전하이동도를 보여 주었다. 그러나 높은 이동도를 보여준 3a는 EWG를 함유한 밀집된 결정구조로 말미암아 공기 중에서 안정성이 좋지 않았다. 소자 안정성은 절연체를 사용하여 유기반도체와 금속전극의 계면을 개선함으로써 해결할 수 있었는데 Videlot-Ackermann 연구진은 PMMA를 절연체 층으로 하여 3a의 소자 안정성을 향상시켰다.³⁹ Perfluoroarene이 도입된 quaterthiophene 유도체는 최고 0.43 cm²/Vs의 전자 이동도와 10⁸의 점별비를 보여주었다.^{40,41}

이론적 계산에 의하면 perfluoroarene 치환체는 이들의 위치에 따라 전하이동도에 상당한 영향을 주는 것으로 보고가

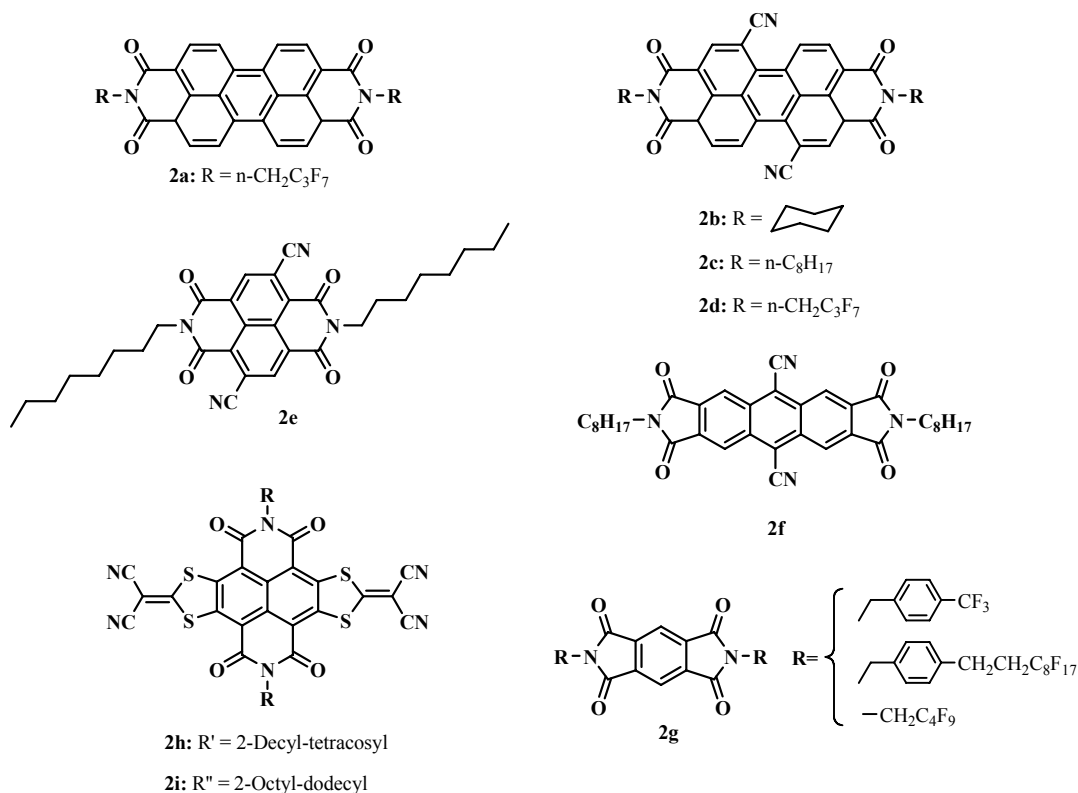


그림 3. n-형 유기반도체인 방향족 bisimides 유도체들.

되었으며 분자들 간 상호작용에 영향을 미치는 분자배열 및 에너지상태를 좌우하는 것으로 알려졌다.⁴² 이러한 이유로 말미암아 perfluoroarene을 함유하는 distyryl-oligothiophenes (3c, 3d)이 연구되었는데⁴³ F 원자의 전자당김 효과에 의해 3c와 3d는 F로 치환되지 않은 distyryl-oligothiophenes에 비해 LUMO 값이 낮아졌으며 전자 주입이 용이할 것으로 기대되었다. 그러나 기대와는 달리 p-형 트랜지스터 성능만을 보여주었다. 이는 EWG로써 oligothiophene에 도입된 perfluoroarene 치환기는 무조건 전자수송 성능을 갖게 하는 요소라고 일반화시킬 수 없다는 것을 알 수 있게 되었다. 유일하게 distyryl-bithiophene 중 perfluoro 알킬이 치환된 3e 화합물이 진공 증착으로 SiO₂ 절연체를 사용하여 진공하에 n-형 특성을 보여 주었다.⁴⁴ 하지만 fluorine과 perfluorine으로 치환된 반도체 화합물은 그 자체만으로 EWG 성능의 한계가 있다는 것을 알 수 있다.

이미 앞선 예에서 보여 준 것 같이 perfluoropentacene의 경우에도 -3.5 eV 정도의 LUMO 값이기 때문에 perfluorine으로만 치환체로 사용하여 LUMO 값을 낮추기에는 힘들 것

이라는 것을 알 수 있다.⁴⁵ 따라서 전자공여 작용기로 잘 알려진 carbonyl 기를 공액구조 안에 적절히 포함시켜 LUMO 값을 조절할 수 있다. 그림 4에서 3f, 3g, 그리고 3h는 perfluoroarene을 갖는 acyl 작용기가 공액구조 안에 포함된 화합물들이다.⁴⁶ 3f의 LUMO 값은 -3.96 eV이며 F로 치환되지 않은 동일한 화합물인 3e는 -3.78 eV 값을 보였다. Carbonyl 작용기가 하나 더 추가된 3g는 -4.19 eV로 훨씬 낮아진 LUMO 값을 보였다. 이러한 화합물들의 LUMO 값은 금속전극의 일함수 (gold, E_f ~ 4.9 eV)를 고려할 때 전자주입이 용이하며 공기 중에서 트랜지스터의 소자안정성이 좋을 것으로 예상된다. 3e는 70~90 °C에서 진공증착을 실시하여 소자를 제작하였으며 진공 상에서 μ_e/μ_h = 0.1/0.01 cm²/Vs 값을 보이는 양극성 특성이 나타났다. 반면, 3f는 0.6 cm²/Vs의 높은 전자이동도 값을 보였다. 양극성 특성은 I₂ 기상처리를 할 때 나타났다.⁴⁶ 조금 더 전자공여 화합물이라고 할 수 있는 3g와 3h는 공기 중에도 소자 측정이 가능한 안정한 성질을 보여주었다. 이 중 3h는 용액공정을 통해 소자를 제작할 수 있었으며 이 때 전자이동도는 0.21 cm²/Vs, 점멸비는 10⁵ 값을 보였다. 진공증착에 의해 제작된 소자는 0.45 cm²/Vs의 전자이동도, 10⁸의 점멸비를 보였다.⁴⁷

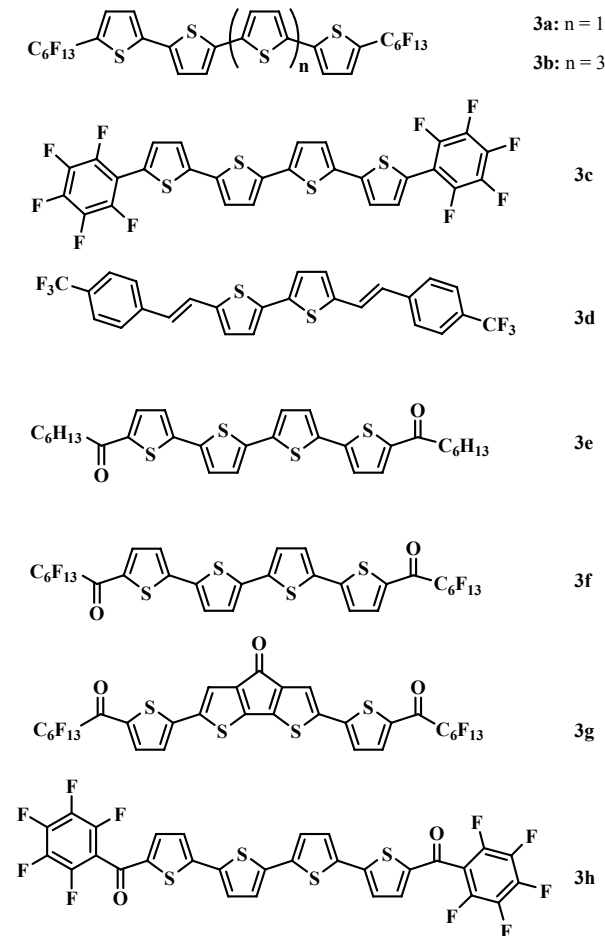


그림 4. n-형 유기반도체인 oligothiophene 유도체들.

2.4 Fullerene 유도체

Fullerene(C₆₀)은 낮은 LUMO 에너지를 갖고 있어 전자

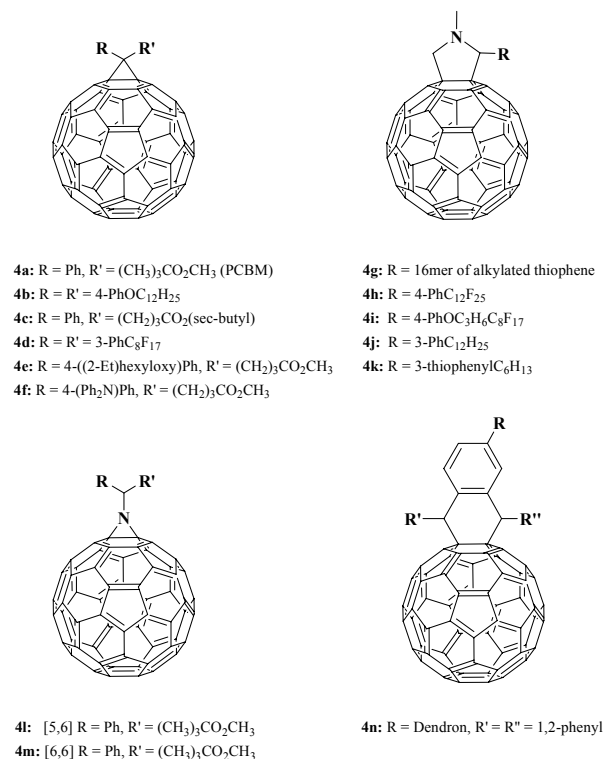


그림 5. 용액공정이 가능한 fullerene 유도체들의 화학구조.

표 1. 용액공정용 fullerene 유도체들의 OFET 소자 결과. V_{th} , threshold voltage; TC, top contact; BC, bottom contact; OTS, octadecyltrichlorosilane; HMDS, hexamethyldisilazane; BCB, crosslinked divinyltetramethyldisiloxanebis(benzocyclobutene)

	Max μ_e (cm^2/Vs)	I_{on}/I_{off}	V_{th} (V)	Device structure	Ref.
4a(PCBM)	0.21	10^4	7	TC Ca/Al on ITO coated with BCB, tested in N_2	58
PC ₇₀ BM	0.1	10^4	18	TC Ca on ITO coated with BCB, tested in N_2	58
PC ₈₄ BM	0.5×10^{-3}	10^4	-10	BC Au on Si/SiO ₂ coated with HMDS, tested in air	59
4b	2.0×10^{-4}	n.r.	n.r.	TC Mg on Si/SiO ₂ , tested in vacuum	64
4c	5.6×10^{-3}	10^4	69	TC Au on Si/SiO ₂ treated with HMDS, tested in vacuum	65
4d	6.7×10^{-2}	10^6	35	Vacuum deposited, TC gold on Si/SiO ₂ treated with OTS, tested in N_2	66
4e	1.0×10^{-2}	10^5	8	TC Ca on SiO ₂ , tested in N_2	62
4f	1.1×10^{-2}	10^3	60	TC Ca/Al on Si/SiO ₂ treated with HMDS, tested in N_2	67
4g	4.3×10^{-5}	-	-	BC Au on Si/SiO ₂ , tested in vacuum	55
4h	0.25	10^5	28	TC Au on Si/SiO ₂ treated with HMDS, tested in vacuum	68
4i	0.15	10^6	12	BC Au on Si/SiO ₂ treated with HMDS, tested in N_2	69
4j	6.7×10^{-2}	10^5	26	TC Au on Si/SiO ₂ treated with HMDS, tested in vacuum	70
4k	2.8×10^{-2}	10^6	7	Inkjet printed, TC Mg/Al on Si/SiO ₂ treated with HMDS, tested in N_2	57
4l	4.1×10^{-2}	10^6	7	TC Ca/Al on SiO ₂	63
4m	2.3×10^{-2}	10^6	7	TC Ca/Al on SiO ₂	63
4n	1.4×10^{-3}	10^4	12	TC au on Si/SiO ₂ , tested in vacuum	71

를 쉽게 이동시킬 수 있는 n-형 유기반도체 물질이다.⁴⁸ 이러한 이유로 n-형 트랜지스터 및 박막형 유기태양전지의 전자 받개로 자주 이용된다. 1995년 Haddon 연구진은 최초로 C₆₀를 진공증착으로 FET 소자를 만들어 $8 \times 10^{-2} cm^2/Vs$ 의 전자이동도 값을 갖는 결과를 보고하였다.⁴⁹ 최근에는 분자선 성장시스템(molecular beam epitaxy)을 활용하고⁵⁰ 낮은 일함수를 갖는 LiF/Al 전극 및 OTS와 같은 절연체를 사용하여 전자이동도가 최고 $6 cm^2/Vs$ 까지 보고되었다.⁵¹

그러나 C₆₀ 자체는 용해도가 매우 좋지 않아 용액공정이 불가능하므로 이를 개선하기 위해서 C₆₀에 다양한 화학적 작용기를 도입하고 알킬사슬을 결합시키는 연구도 활발히 진행 중이다(그림 5). C₆₀ 고리에 cyclopropane 결합으로 4-phenyl butyric methyl ester 그룹을 갖는 PCBM(4a)은 대표적인 용액공정이 가능한 C₆₀ 유도체라 할 수 있다. Brabec 연구진은 Ca 전극을 사용하고 용액공정을 통해 $4.5 \times 10^{-3} cm^2/Vs$ 의 전자이동도를 갖는 PCBM 트랜지스터 성능을 최초로 보고하였으며⁵² 박막태양전지의 전자받개로 응용하였다. Anthopoulos 연구진은 Au를 소스와 드레인 전극으로 사용할 때 PCBM이 양극성 성질을 보인다는 것을 보고하였다.⁵³ 이 때 정공이동도와 전자이동도는 각각 $8.0 \times 10^{-3} cm^2/Vs$ 와 $1.0 \times 10^{-2} cm^2/Vs$ 를 나타냈다. 이 후 cyclopropane의 결합을 갖는 C₆₀ 유도체들이 용해도를 향상시키고 필름 형성이 용이할 수 있도록 개발되었다(4b, 4c, 4d, 4e, 4f).

또한 C₆₀는 prato reaction을⁵⁴ 통하여 N-methyl-pyrrolidine 결합을 갖는 유도체를 합성할 수 있는데 이러한 반응은 최종반응의 수득율도 높고 합성이 용이하다는 장점을 갖는다. Aso 연구진은 prato reaction으로 oligothiophene을 C₆₀에 도입하여 양극성 성질이 나타남을 보였다.⁵⁵ 탄소 개수가 20

개 이상인 긴 알킬 사슬을 도입한 fullerene 유도체의 경우 액정 성질을 지니는데 time-of-flight 방법으로 측정된 전자 이동도는 $3.0 \times 10^{-2} cm^2/Vs$ 를 보여주었다.⁵⁶ 4h와 4i는 perfluoro 알킬 사슬을 도입하였는데 이 때 전자이동도와 소자 안정성이 향상되는 결과를 얻었다. 4k는 본 연구실에서 개발한 C₆₀ 유도체인데 이 물질을 이용하여 잉크젯프린팅 기법으로 n-형 트랜지스터소자를 제작하였다.⁵⁷ 합성된 4k의 성능은 PCBM을 능가하였고 잉크젯 프린팅 방법으로 얻어진 이동도는 $2.8 \times 10^{-2} cm^2/Vs$ 이었으며 10^6 의 우수한 점멸비를 보여주었다. 또한 소스와 드레인에서 사용되는 금속 고유의 일함수가 이동도와 점멸비에 큰 영향을 끼쳤으며, Au 대신 Mg/Al을 사용 하였을 때, 높은 이동도와 점멸비를 얻을 수가 있었다. 용액공정용 C₇₀ 유도체 및 더 높은 차수의 fullerene 유도체들은 거의 연구가 미진한 상태이다. 이는 고가의 원재료 가격과 낮은 순도, 이성질체 분리의 어려움, 그리고 많은 부산응으로 인해 합성이 어렵다는 문제로 기인한다. 그럼에도 불구하고 몇몇 성공적으로 합성된 C₇₀BM과 C₈₄BM은 PCBM 보다 낮은 이동도를 보여주었다.^{58,59}

Diazo 화합물을 C₆₀와 반응하면 두 개의 이성질체가 만들어지는데 하나는 [5,6]fulleroid이며, 다른 하나는 [6,6]methanofullerene이다.^{60,61} Fulleroid의 경우 C₆₀가 갖는 60 π 전자를 유지하는 반면 methanofullerene은 2 개의 π 전자가 적은 전자상태를 보인다. 그러나 fulleroid는 불안정하여 열처리나 광화학적 방법으로 쉽게 methanofullerene으로 변환한다. Wudl 연구진과 Heeger 연구진은 이러한 점을 고려하여 imino 결합을 갖는 4l과 4m을 합성하였다.⁶² 기대와는 달리 두 이성질체는 유사한 환원전위를 보여주었는데 이는 질소 원자가 C₆₀와 다른 치환기들로 가리워짐으로 인한 것이다. 트랜지스터 성능은 60 π 전자를 갖는 fulleroid 4l이

PCBM 혹은 4m보다 향상된 결과를 보여 주었다.⁶³

3. 결론

유기박막태양전지, 유기트랜지스터, 유기발광다이오드의 급격한 발전으로 n-형 유기반도체 물질도 현재 많은 관심을 끌고 있다. n-형 유기반도체는 소자성능 뿐만 아니라 소자의 안정성 및 소재 합성의 용이성까지 많은 발전이 이루어지고 있는 시점에서 다음과 같은 사항이 추가적으로 고려된다면 유기전자소자 및 에너지소자 분야에 더 큰 발전을 가져올 것으로 기대한다.

- 유기반도체의 전하이동도와 이를 활용한 유기태양전지의 광전변환효율 상관관계 이해
- 높은 전자 이동도를 갖는 평평한 유기반도체 물질이 상대적으로 태양전지 효율이 낮은 이유 규명
- 높은 전하이동도와 용액공정이 가능한, 그리고 공기 중에 안정한 n-형 유기반도체 개발
- OFETs 성능을 향상시키고 안정성을 높이기 위한 절연체 물질 개발

참고문헌

1. C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Masearo, *IBM J. Res. & Dev.*, **45**, 11 (2001).
2. J. E. Anthony, *Chem. Rev.*, **106**, 5028 (2006).
3. A. R. Murphy and J. M. J. Frechet, *Chem. Rev.*, **107**, 1066 (2007).
4. M. Zhang, H. N. Tsao, W. Pisula, C. Yang, A. K. Mishra, and K. Muellen, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3472 (2007).
5. H. N. Tsao, D. Cho, J. W. Andreasen, A. Rouhanipour, D. W. Breiby, W. Pisula, and K. Mullen, *Adv. Mater.*, **21**, 229 (2008).
6. D. Shukla, S. F. Nelson, D. C. Freeman, M. Rajeswaran, W. G. Ahearn, D. M. Meyer, and J. T. Carey, *Chem. Mater.*, **20**, 7486 (2008).
7. A. S. Molinar, H. Alves, Z. Chen, A. Facchetti, and A. F. Morpurgo, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6215 (2009).
8. J. A. Lim, W. H. Lee, H. S. Lee, J. H. Lee, Y. D. Park, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 229 (2008).
9. Q. Zhao, T. H. Kim, J. W. Park, S. O. Kim, S. O. Jung, J. W. Kim, T. Ahn, Y.-H. Kim, M. H. Yi, and S.-K. Kwon, *Adv. Mater.*, **20**, 4868 (2008).
10. X. Zhan, Z. Tan, B. Domercq, Z. An, X. Zhang, S. Barlow, Y. Li, D. Zhu, B. Kippelen, and S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7246 (2007).
11. J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 452 (2008).
12. R. C. Haddon, X. Chi, M. E. Itkis, J. E. Anthony, D. L. Eaton, T. Siegrist, C. C. Mattheus, and T. T. M. Palstra, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8288 (2002).
13. L.-L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, *Nature*, **434**, 194 (2005).
14. T. Yasuda, T. Goto, K. Fujita, and T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2098 (2004).
15. T. B. Singh, T. Meghdali, S. Gunes, N. Marjanovic, G. Horowitz, P. Lang, S. Bauer, and N. S. Sariciftci, *Adv. Mater.*, **17**, 2315 (2005).
16. N. Benson, M. Schidleja, C. Melzer, R. Schmechel, and H. von Seggern, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 3 (2006).
17. C. Siol, C. Melzer, and H. von Seggern, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4499 (2008).
18. T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, and Y. Iwasa, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 3 (2006).
19. S. Seo, B. N. Park, and P. G. Evans, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 3 (2006).
20. S. Kowarik, A. Gerlach, A. Hinderhofer, S. Milita, F. Borgatti, F. Zontone, T. Suzuki, F. Biscarini, and F. Schreiber, *Phys. Status Solidi: Rapid Res. Lett.*, **2**, 120 (2008).
21. Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, and S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8138 (2004).
22. Y. Inoue, Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, and S. Tokito, *J. Appl. Phys. Part 1*, **44**, 3663 (2005).
23. M. L. Tang, A. D. Reichardt, P. Wei, and Z. N. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 5264 (2009).
24. T. Yokoyama, C. B. Park, T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 3643 (2008).
25. M. L. Tang, A. D. Reichardt, N. Miyaki, R. M. Stoltenberg, and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6064 (2008).
26. C. R. Swartz, S. R. Parkin, J. E. Bullock, J. E. Anthony, A. C. Mayer, and G. G. Malliaras, *Org. Lett.*, **7**, 3163 (2005).
27. M. Y. Kuo, H. Y. Chen, and I. Chao, *Chem. Eur. J.*, **13**, 4750 (2007).
28. Y. F. Lim, Y. Shu, S. R. Parkin, J. E. Anthony, and G. G. Malliaras, *J. Mater. Chem.*, **19**, 3049 (2009).
29. S. Ando, J. Nishida, E. Fujiwara, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita, *Chem. Mater.*, **17**, 1261 (2005).
30. B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15259 (2007).
31. O. J. Hak, S. Lium Z. Bao, R. Schmidt, and F. Wurthner, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 21207 (2007).
32. Z. Wang, C. Kim, A. Facchetti, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13362 (2007).
33. <http://www.polyera.com>
34. Z. Wang, C. Kim, A. Facchetti, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13362 (2007).
35. Q. Zheng, J. Huang, A. Sarjeant, and H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14410 (2008).
36. X. Gao, C. Di, Y. Hu, X. Yang, H. Fan, and F. Zhang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 3697 (2012).
37. A. Facchetti, Y. Deng, F. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, and T. J. Marks *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed* **39**, 4547 (2000).
38. A. Facchetti, M. Mushrush, H. E. Katz, and T. J. Marks, *Adv. Mater.*, **15**, 33 (2003).
39. C. Vidolot-Ackermann, J. Zhang, J. Ackermann, H. Brisset, and

- Y. Didane, and P. Raynal *et al.*, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 26 (2009).
40. A. Facchetti, M. H. Yoon, C. L. Stern, H. E. Katz, and T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed* **42**, 3900 (2003).
41. M. H. Yoon, A. Facchetti, C. L. Stern, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5792 (2006).
42. S. E. Koh, C. Risko, D. A. da S. Filho, O. Kwon, A. Facchetti, and J.-L. Bredas *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 332 (2008).
43. C. V. Ackermann, H. Brisset, J. Zhang, J. Ackermann, S. Nenon, and F. Fages *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **113**, 1567 (2009).
44. Y. Didane, R. P. Ortiz, J. Zhang, K. Aosawa, T. Tanisawa, and H. Aboubakr *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8138 (2004).
45. Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, and Y. Inoue *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8138 (2004).
46. M. H. Yoon, S. A. Dibenedetto, A. Facchetti, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1348 (2005).
47. S. A. Dibenedetto, D. L. Frattarelli, A. Facchetti, M. A. Ratner, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 11080 (2009).
48. M. Bendikov, F. Wudl, and D. F. Perepichka, *Chem. Rev.*, **104**, 4891 (2004).
49. R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, and R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 121 (1995).
50. S. Kobayashi, T. Takenobu, S. Mori, A. Fujiwara, and Y. Iwasa, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4581 (2003).
51. T. D. Anthopoulos, B. Singh, N. Marjanovic, N. S. Sariciftci, A. M. Ramil, H. Sitter, M. Colle, and D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 213504 (2006).
52. C. Waldauf, P. Schilinsky, M. Perisutti, J. Hauch, and C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **15**, 2084 (2003).
53. T. D. Anthopoulos, C. Tanase, S. Setayesh, E. J. Meijer, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, and D. M. de Leeuw, *Adv. Mater.*, **16**, 2174 (2004).
54. M. Prato and M. Maggini, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 519, (1998).
55. Y. Kunugi, K. Takimiya, N. Negishi, T. Otsubo, and Y. Aso, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2840 (2004).
56. T. Michinobu, T. Nakanishi, J. P. Hill, M. Funahashi, and K. Ariga, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10384 (2006).
57. E. Y. Park, J. S. Park, T.-D. Kim, K.-S. Lee, H. S. Lim, J. S. Lim, and C. Lee, *Org. Electron.*, **10**, 1028 (2009).
58. P. H. Wobkenberg, D. D. C. Bradley, D. Kronholm, J. C. Hummelen, D. M. de Leeuw, M. Colle, and T. D. Anthopoulos, *Synth. Met.*, **158**, 468 (2008).
59. T. D. Anthopoulos, F. B. Kooistra, H. J. Wondergem, D. Kronholm, J. C. Hummelen, and D. M. de Leeuw, *Adv. Mater.*, **18**, 1679 (2006).
60. J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. Lepeq, F. Wudl, J. Yao, and C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.*, **60**, 532 (1995).
61. R. A. J. Janssen, J. C. Hummelen, and F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 544 (1995).
62. C. Yang, J. Y. Kim, S. Cho, J. K. Lee, A. J. Heeger, and F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6444 (2008).
63. C. Yang, S. Cho, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 1592 (2009).
64. I. Riedel, E. von Hauff, H. Parisi, N. Martin, F. Giacalone, and V. Dyakonov, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1979 (2005).
65. T. Morita, W. Takashima, and K. Kaneto, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett. Express Lett.*, **46**, L256 (2007).
66. X. M. Wang, Y. L. Guo, Y. Xiao, L. Zhang, G. Yu, and Y. Q. Liu, *J. Mater. Chem.*, **19**, 3258 (2009).
67. Y. Zhang, H. L. Yip, O. Acton, S. K. Hau, F. Huang, and A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.*, **21**, 2598 (2005).
68. M. Chikamatsu, A. Itakura, Y. Yoshida, R. Azumi, and K. Yase, *Chem. Mater.*, **20**, 7365 (2008).
69. P. H. Wobkenberg, J. Ball, D. D. C. Bradley, T. D. Anthopoulos, F. Kooistra, J. C. Hummelen, and D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 143310 (2008).
70. M. Chikamatsu, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, K. Saito, K. Yase, and K. Kikuchi, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 3 (2005).
71. H. Kusai, T. Nagano, K. Imai, Y. Kubozono, Y. Sako, Y. Takaguchi, A. Fujiwara, N. Akima, Y. Iwasa, and S. Hino, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 3 (2006).