

# 높은 전하이동도, 열안전성 뛰어난 N-형 고분자 반도체 개발



글 김윤희

경상대학교 화학과 교수  
ykim@gnu.ac.kr

글쓴이는 부산대학교 화학교육학과 졸업 후 한국과학기술원에서 석사, 박사학위를 받았다. 한국고분자학회 발전·운영위원, 한국연구재단 자연과학단 전문위원 등을 지냈으며 현재 삼성 디스플레이/경상대 OLED 센터장, 경남 에너지위원회 위원, 한국고분자학회 분자전자위원회장을 겸임하고 있다.

유기 반도체(organic semiconductors)는 1940년대 후반부터 매우 많은 실험과 이론적인 연구가 진행되어 왔다. 즉 탄소-탄소의 이중결합 단일 결합이 교대로 된 공액 구조를 가질 경우 공액의 길이가 점차적으로 확대될 경우 분자궤도 함수의 전자가 채워진 궤도와 비어 있는 궤도 사이의 간격이 좁아져 유기물도 금속과 같은 특성을 가질 수 있다는 이론적인 보고는 있었지만 실제 응용은 되지 못하였다. 1970년 이후 공액 구조의 유기물에 도핑을 하여 높은 전도도 특성을 가질 수 있다는 것이 알려진 이후 새로운 전기전자 재료로서 유기 반도체에 대한 연구가 활발히 진행되었고 1990년에는 유기 반도체 재료의 응용 가능성으로 노벨상을 수상하기도 했다.

## 유기 반도체의 응용

유기 반도체의 특성은 섬유나 필름

형태로 성형이 용이하고 경량성, 유연성, 저렴한 생산비뿐만 아니라 다양한 합성 경로를 통해 새로운 분자 구조를 만들 수 있다. 이에 따라 물질의 특성이 바뀌는 무한한 가능성과 분자 자체가 기능을 가지므로 초박막 형태에서도 기능이 유지되어 새로운 초박막 기능성 전자소자 및 광소자 개발이 가능한 장점을 가지고 있다.

이러한 유기 반도체 재료의 장점을 이용하여 새로운 유기 반도체 재료 개발 및 이를 이용한 다양한 응용 연구들이 활발하게 진행되고 있으며 유기 반도체 재료를 이용한 OLED의 상업화가 이루어 졌다. 유기 박막 트랜지스터(organic thin film transistor, OTFT), 유기 태양전지 분야 등에서도 활발하게 연구가 진행되고 있다.

## 전자주게-받게 시스템 이용한 고분자 연구

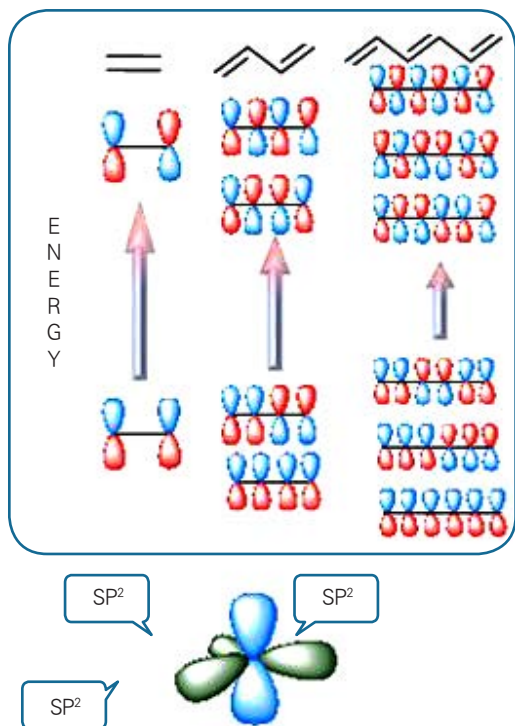
특히 최근 들어 고도화 정보화 시대

에 필요한 미래형 디스플레이 소자 개발이 중요시 되어 미래형 디스플레이에 핵심인 플렉시블 디스플레이 구현을 위한 필수적인 소자로 유기 박막 트랜지스터에 대한 관심이 높아졌다. 유기 반도체 재료를 활용한 유기 트랜지스터에 대한 연구는 1980년대 이후부터 본격적으로 시작됐으며, 종이처럼 얇고 유연한 기판 위에 소자의 구현이 가능하여 용액 공정 소자를 구현할 수 있기 때문에 고성능·저가의 유기 박막 트랜지스터 개발은 중요한 연구 분야로 대두되고 있다.

초기의 소자는 bipolar transistor였지만, 이후에 두 전극사이에 흐르는 전류를 또 다른 세 번째 전극의 전압에 의해 조정되는 field-effect transistor(FET)가



2000 Nobel Prize in Chemistry

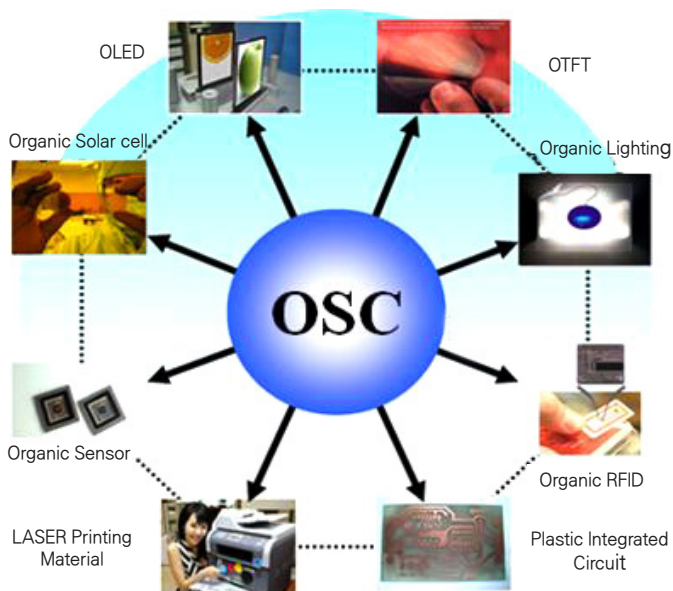


▶▶ 1. 2000 노벨상 수상자와 공액 구조의 유기 반도체 원리

개발되었다. 전통적인 무기 트랜지스터처럼 유기 트랜지스터 역시 p-type과 n-type으로 구분된다. p-type의 경우에는 주된 수송체가 홀(hole)이 되지만 n-type의 경우에는 전자가 된다. 유기 TFT는 1986년 폴리치오펜(polythiophene) 재료를 이용하여 최초로 트랜지스터 동작이 확인된 이래 저분자계 재료와 고분자계 재료의 쌍방이 연구 개발을 진행하고 있으며 최근에는 비정질 실리콘과 유사하거나 그보다 뛰어난 특성들을 발표하고 있다.

저분자계 재료의 경우 박막결정성을 제어하기가 쉽고 소자 간의 특성차도 크지 않아 안정적인 성능을 얻기가 용이하나, 주로 펜타센을 이용한 TFT 성능에 관한 보고가 많이 되고 있으며 이를 이용하여  $1\text{cm}^2/\text{Vs}$  정도의 이동도는 일반적으로 얻어지고 있다. 하지만 저분자계 재료는 대부분 진공 챔버 내에서 승화 공정을 통해 박막을 형성하기 때문에 기존 실리콘 공정에 비해 공정가격이나 공정 용이성에 대한 장점은 크지 않은 편이다.

TIPS[6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)] 펜타센 등 일부 저분자계 재료는 용매에 녹을 수 있는 작용단을 부착하여 용액 공정이 가능하게 했으나, 낮은 점도로 인해 균일한 박막결정성을 확보하기가 쉽지



▶▶ 2. 유기반도체를 이용한 다양한 응용연구

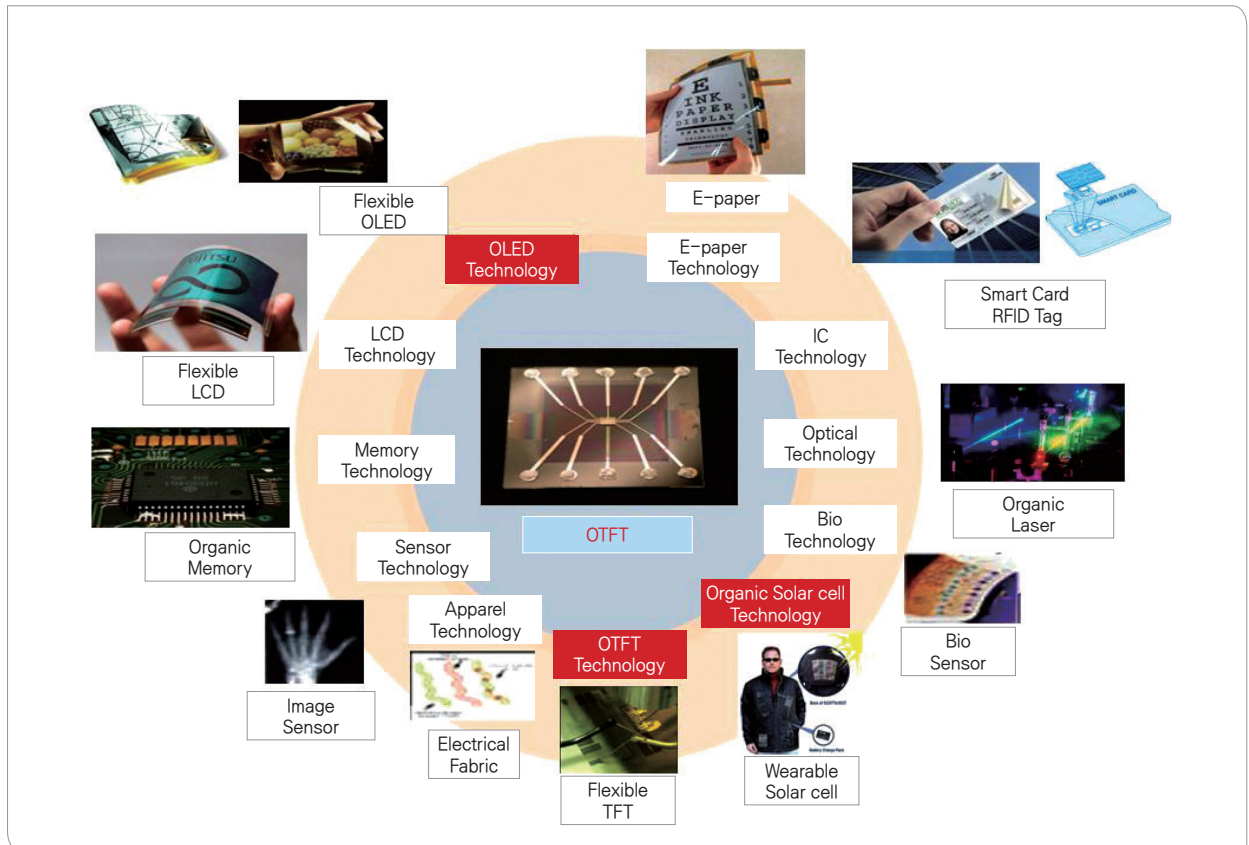
않다. 반면 고분자계 재료는 우선 용액 공정이 가능하고 박막의 결정 균일도도 저분자계 재료에 비해 높은 편이다. 하지만 저분자 재료보다 높은 분자량으로 인해 높은 결정성을 지닌 박막을 제조하기 어려워지며 이로 인해서 고분자 TFT의 이동도는  $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$  정도가 통상적으로 얻어진다. 최근 폴리치오펜 유도체 같은 특정 재료들만이  $0.5\text{cm}^2/\text{Vs}$  정도를 갖는 것으로 보고하였다.

최근에는 전자주계-받게 시스템을 이용한 고분자가 매우 우수한 성능을 나타내고 있어 이 분야로 연구가 집중되고 있다. 또한 유기 반도체 재료를 인쇄기술에 적용하여 전자소자를 제작하는 전자분야의 핵심인크 소재로 활발히 연구되고 있다. 이를 위해서는 유기 반도체 재료가 다양한 용매에 높은 용해도로 용해되어 잉크화가 가능해야 하며, 인쇄공정을 통해서도 높은 결정성을 얻을 수 있어야 한다.

### 용액공정 가능한 유기 반도체 재료 개발

유기박막트랜지스터용의 유기 반도체 고분자의 경우 용액 공정이 가능하며 저분자에 비해 기계적 물성 등이 우수하여 많은 연구가 집중되고 있다. 하지만 고분자 반도체 재료는 저분자 재료에 비해 큰 분자량으로 인한 용해도 문제, 분자량의 재현성 문제, 규칙성, 결정화도 문제 등으로 초기의 연구는 단분자에 비해 저조하였다. 고분자가 가지고 있는 박막의 안정성, 산화 안정성 등으로 인해 많은 연구가 진행됨에 따라 최근에는 단분자보다 우수한 성능의 고분자 유기 반도체 재료들이 개발되고 있다.

특히 2012년 초기부터 시작된 전자 주계-받게 구조의 고분자 재료들이 연구되면서 이동도 특성이 크게 향상되었다. DPP(Diketopyrrolopyrrole)를 기반으로 한 공중합체는 OTFT를 비롯한 태양전지 재료로서도 많은 주목을 받아왔다. DPP 중심 전자 결합 특성은 태양전지에 적합한 좁은 간격을 가지는 밴드



▶▶ 3. 유기 트랜지스터의 응용분야

겍의 전자 주게-전자 받게 형 재료의 합성에 활용되어 왔다. 게다가 DPP 구조의 평면성으로 인한 파이-파이 겹침을 증가시켜 높은 이동도를 나타내게 한다.


따라서 본 연구 팀에서는 최근에 DPP와 전자 주게 물질인 selenophene vinylene selenophene을 교대 중합하여 재료를 만들었다. 높은 공기 안정성을 가지며 주사슬의 공면성을 증가시키고 확장된 공액 구조를 갖게 설계함으로써 충분한 파이전자 겹침을 나타내게 한다. 또한 높은 분자량을 가지면서 우수한 용해도 특성을 가져 상온에서 용액공정이 가능하여 200°C에서 4.97cm<sup>2</sup>/Vs의 이동도를 가져 어드밴스드 머티리얼스(Advanced Materials, 2013)에 보고하였다. 그리고 가지 사슬의 위치를 변화시켜 결정성이 증가되어 당시 최고 이동도인 12를 미국화학회지(J. Am. Chem. Soc. 2013)에 보고하였다.

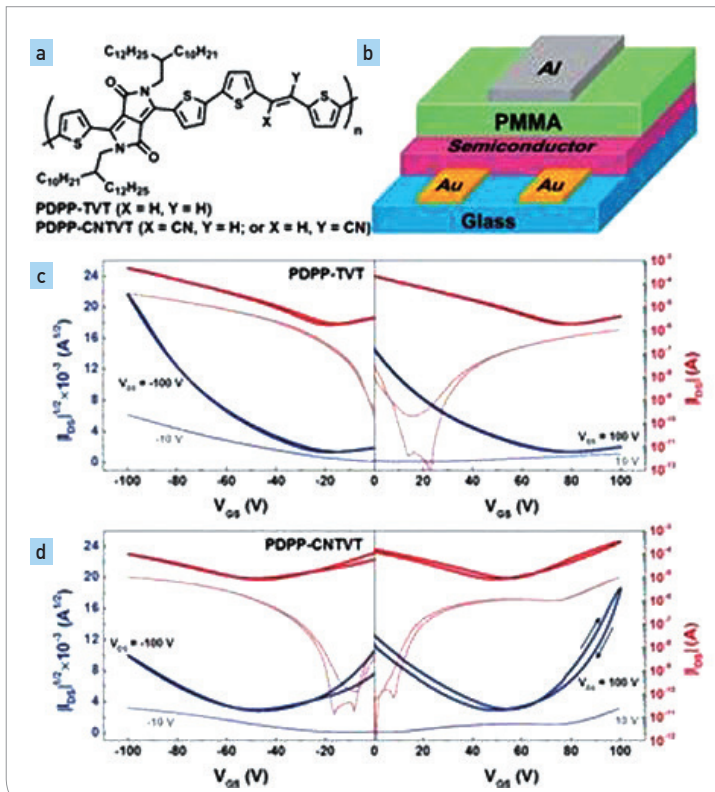
#### 세계최고 n-형 전하이동도의 플라스틱 재료 개발

대부분의 공액 구조의 유기반도체에서는 정공의 이동도가 전자의 이동도에 비해 빠르고 안정도 면

에서 상대적으로 전자의 안정성이 작다. 따라서 에너지 준위 상 공기 중의 산소나 수분에 의해 전자가 쉽게 트랩(trap)되어 공기 중에 노출되었을 경우 쉽게 OTFT 소자의 성능이 현저히 저하되는 n-형의 유기물 반도체가 p-형에 비해 성능이 떨어지는 단점과 합성이 매우 어려운 점을 가지고 있다. 이에 정공 이동에 의한 p-형의 유기 반도체 물질의 개발이 전자의 이동에 의한 n-형 반도체 물질 개발보다 더 많이 진행되어왔다.

그러나 유기물에 의한 p-n junction 다이오드, 양극성 트랜지스터, 변환장치 등의 다양한 회로를 구성하거나 한 가지 전하만을 이용하는 유니폴라(unipolar) 회로에 비해 바이폴라(bipolar) 회로가 낮은 소비전력, 높은 noise margin, 빠른 스위칭(switcing) 속도 등을 위해서는 n-형 유기 반도체 물질의 개발이 필수적이다. 이에 따른 새로운 n-형 유기재료 개발이 절실히 요구되는 실정으로 고이동도의 n-형 플라스틱 반도체 재료를 개발하는 것은 반드시 필요하다.

본 연구진에서는 앞서의 분자 내, 분자 간 전하이동이 잘 제어되어 고성능을 가진 p-형 유기 반도체 개발 경험을 바탕으로 전자 당김체 그룹인 니트릴 그룹을 기존 고이동도 특성의 p-형 고분자 주사슬에 도입하여 전자안정성과 전자 이동이 용이하도록 신규한 디케토피롤로피롤계의 n-형 고분자 반도체를 개발하였다. 개발된 재료는 합성이 용이할 뿐만 아니라 깊은 루모(LUMO)를 가지고 있어 우수한 산화안정성, 열안정성 등의 물성을 갖는 재료로 동국대 노용영 교수팀과의 공동연구를 통해 플라스틱 재료로는 세계최고 n-형 전하이동도 7.0cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>를 보였으며 어드밴스드 머티리얼즈 인사이드(Advanced Materials Inside) 표지 논문으로 게재 되었다. 이 재료는 높은 전자 이동도 특성과 안정성을 나타내어 p-n junction 다이오드, 양극성 트랜지스터, 변환장치 등의 회로 구성으로 다양한 응용이 가능하여 현재 동국대, 포항공대, 숭실대 등과 공동 연구를 수행 중이다. 



▶▶ 4. 고이동도를 갖는 n-형 플라스틱 재료 (PDPP-CNTVT)의 구조 (a) 및 소자 구조 (b), 이 재료를 사용하여 얻은 소자의 고이동도 특성 그래프 (d)