3 이종접합 계면 제어를 통한 유기물 반도체 트랜지스터 특성 향상 기술

글_백 강준 교수 | 부경대학교 인쇄정보공학과

1. 서론

유기물 반도체를 활용한 전계-효과 트랜지스터(OFET)는 유기물이 가지는 물리적 유연성과 함께 쉬운 용액/인쇄 공정을 통해 저온에서 제조 가능한 장점으로 인해 형태 변형이 자유로우며 값이 싸고 가벼우며, 대면적으로 제조해야 하는 전자기기와 디스플레이 등에 폭넓게 활용 가능하다 [1]. 이러한 OFET의 활용 범위를 넓히기 위해서는 전하 이동도 향상과 공기/구동 안정성, 소자 특성의 균일성 확보 등 해결해야 하는 문제가 남아있다. OFET의 성능을 결정하는 가장 중요한 요소 중의 하나는 사용되는 반도체 소재이며, 공액-구조의 분자들의 결정 구조와 사슬의 배향에 따라 특성이 크게 좌우된다. 하지만 같은 반도체 소재라고 하더라도 소자의 구조와 이를 구성하는 전극과 유전체와의 계면 또는 접합이 성능 향상에 결정적 영향을 미치게 된다 [2].

OFET를 포함한 모든 광/전자소자의 경우 유기물-유기물 혹은 유기물-무기물 소재들로 구성된 이종 소재 간의 접합으로 이루어진다. 트랜지스터는 소스와 드레인 전극 사이에 흐르는 전류를 게이트 전극에 가해지는 수직 방향의 전계 효과에 의해 제어 함으로써 기본적인 스위치 특성을 구현한다 (그림 1). 유기물 반도체와 금속 전극 또는 게이트 유전체와의 이종 소재 간의 계면 특성이 각각 전하 주입 특성을 조절하고 채널 내의 전하 축적/공핍 유도로 인해 전하 캐리어의 이동 특성을 제어하는 데 영향을 미치게 된다. 따라서 기본적인 트랜지스터의 성능을 향상하기 위해 소자 구성에 활용되는 이종 소재의 적절한 조합과 계면에서의 특성을 이해하고 최적의 특성을 구현하도록 하는 계면 공학 기술이 중요하다. 그림 1에 나타난 바와 같이, OFET가 가지는 다양한 응용 분야로 인쇄전자 기술을 활용한 집적회로 개발, 에너지 변환 및 각종 센서와 비휘발성 메모리

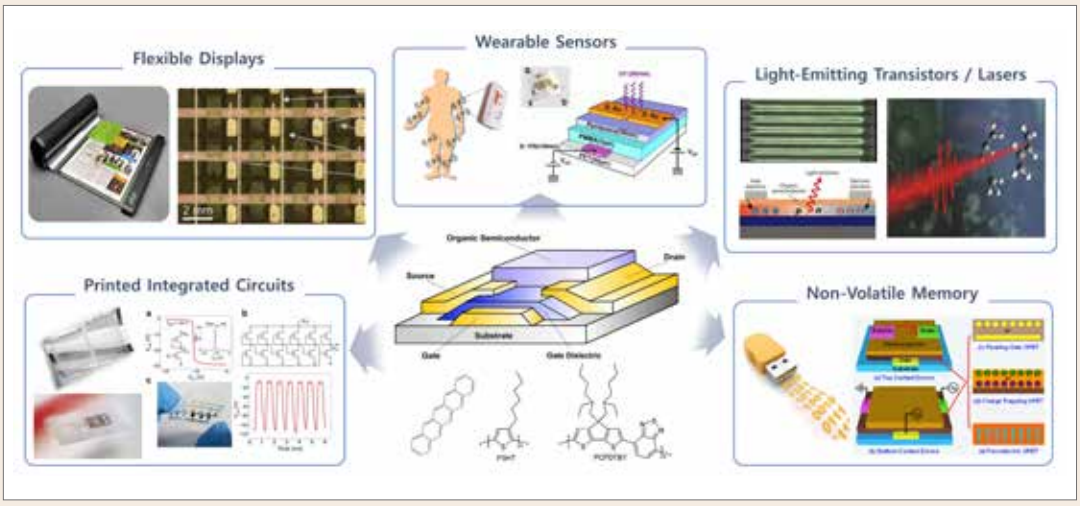

그림 1 ▸ 유기물 반도체를 활용한 전계-효과-트랜지스터 구조와 다양한 응용 분야.

등 다양한 기능성을 가지는 다기능성 OFET의 구현을 위해서는 이들 이종 소재 간의 접합과 계면 특성을 이해하고 활용하는 것이 매우 중요하다.

OFET에서는 유기물 반도체 자체적인 계면과 반도체-전극-유전체로 구성된 각 요소로 이루어진 4개의 주요 접합 또는 계면이 존재한다. 이들은 반도체 박막 내에서의 계면, 반도체와 전극 사이의 계면, 반도체와 유전체 사이의 계면, 그리고 반도체와 외부환경 사이의 계면이다. 반도체층 자체에 존재하는 계면은 불순물, 결정립계, 다결정 박막의 결정질과 비정질 간의 여러 결함 요소에 의해 전하 이동을 방해하는 산란 요인이 작용할 수 있다 [3]. OFET의 성능 향상을 위해 이러한 비이상적인 계면은 최소화해야 하며, 이를 위한 공정 기술의 개발이 연구되고 있다. 반면에, 다양한 종류의 유기물 또는 무기물 소재들을 혼합하거나 다층 구조로 제작할 경우, 도핑을 통한 전하 밀도 상승과 이동도 향상, 같은 소자 내에서 정공과 전자의 이동이 모두 가능한 양극성 반도체 특성 구현을 위해 이종 접합이 활용될 수 있다.

유기물 반도체와 금속 전극 사이의 계면은 효과적인 전하 주입과 수집을 유도하기 위해 정밀하게 제어되어야 한다. 이를 위해 자기-조립-단분자막(SAM)이나 표면 도핑 특성의 유기물 소재를 활용해 표면을 개질하여 전하 주입 또는 방지를 위한 중간층을 도입하는 방법을 통해 조절할 수 있다. 또한, 금속 산화물이나 금속염 등의 무기물 소재를 이용해 전극의 일-함수를 제어하여 전하 주입을 위한 에너지 장벽의 높이를 의도적으로 조절하여 반도체 소자의 극성을 조절할 수 있다. 전자피부, 광/전자 스위치, 메모리 또는 광센서 등에 응용하기 위해 빛이나 열-에너지와 같은 외부 자극에 따라 분자 형태나 전자 구조가 변화하는 기능성 계면 소재가 개발되고 있다 [4].

OFET 소자에서 이동-전하의 흐름은 반도체와

유전체 사이의 계면에서 일어나며, 이들 두 이종 소재 간의 접합과 계면 특성에 의해 반도체 소자의 성능을 결정하는 요인으로 작용한다. 특히, 유기물 반도체 소재는 분자 간의 약한 2차 결합력에 의해 유전체 표면 에너지 또는 유전체가 가지고 있는 쌍극자의 배향 등에 의해 반도체 채널의 분자 구조 또는 배열이 달라질 수 있다. 유전체와 반도체 계면의 결함이나 거칠기(roughness)에 따라서도 분자 간에 호핑(hopping)에 의해 이동하는 전하 흐름에 큰 영향을 미친다.

마지막으로 외부환경에 노출된 유기물 반도체 소재는 물, 산소, 유기 분자, 또는 빛과 같은 요소에 의한 특성 변화가 비교적 크게 나타난다. 따라서, 일반적인 트랜지스터의 안정적인 소자 성능을 구현하기 위해서는 소자 구조를 top-gate 구조로 제작하거나 보호(passivation)층을 도입하여 유기물 반도체 채널을 소자 내부에 보호하는 기술과 공정이 필요하다. 이러한 외부환경 요소들은 OFET 소자의 안정성을 저해하는 요인으로 작용할 수 있으나, 반대로 이를 적절히 이용한다면 고감도 사물인터넷 센서로 활용할 수 있다 [5].

본 기고에서는 OFET와 같은 유기물 반도체 기반 전자소자에서 나타나는 주요 이종 소재 접합과 계면 요소에 대해 다루고자 한다. 특히, 유기물-무기물 또는 유기물-유기물로 이루어진 서로 다른 기능성 소재 구성의 반도체와 유전체 및 반도체와 전극 사이 계면에서 나타나는 특성 변화와 이를 이용해 OFET 소자의 성능을 향상하거나 다양한 다기능성 전자소자에 응용하는 방법들과 중요성에 대해 정리하고자 한다.

2. 유기물 반도체와 전극 계면

일반적으로 OFET 소자 제작을 위해 금이나 은과 같은 귀금속 전극이 주로 사용되고 있다. 유기물 반도체의 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위로 각각 정공이나 전자가 원활히 주입되기 위해서는 전극의 일-함수와 반도체의 분자 궤도함수 사이의 에너지 장벽이 낮아야 한다. 대부분의 유기물 반도체는 넓은 band-gap 에너지를 가지고 있으며, 두 소재 간의 에너지 준위의 차이에 따라 비옴성(nonohmic) 접촉에 의한 전자나 정공의 주입 장벽이 존재한다. 에너지 장벽은 금속 전극과 유기물 반도체 채널 사이 계면에서의 에너지 준위의 배열로 결정되며, 전극 표면에 형성되는 쌍극자와 반도체의 에너지 밴드 기울어짐이 동시에 나타난다. 금속 전극 표면에 달라붙는 다양한 유기화합물이나 이온 등의 불순물에 의해 전자 밀도의 변화가 발행되어서 일-함수가 낮아진다. 이는 유기물 반도체와 금속 접합에서 Schottky 에너지 장벽이 형성되어 원활한 전하 주입을 방해하는 요인이 된다 [6].

그림 2에 나타난 바와 같이, 금속 전극으로부터 유기물 반도체로의 전하 주입 특성은 크게 Fowler-Nordheim (FN) tunneling과 Richardson-Schottky (RS) emission으로 구분

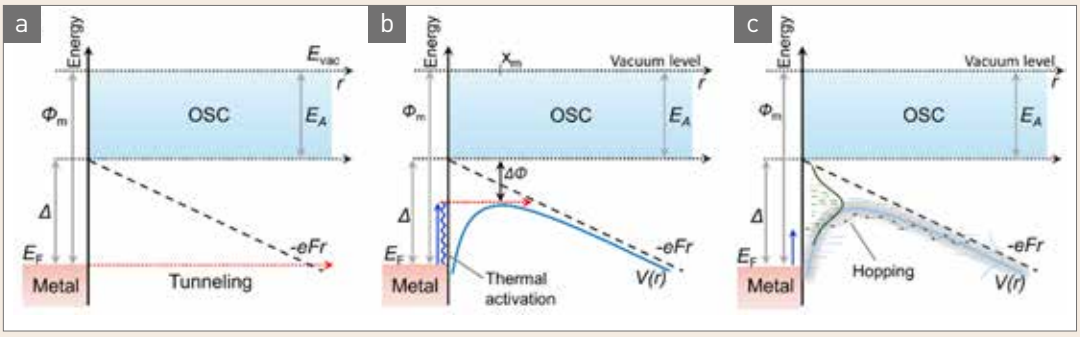

그림 2 ▸ 금속 전극으로부터 유기물 반도체로 주입되는 전자의 이동 메커니즘. (a) Fowler-Nordheim tunneling, (b) Schottky emission, (c) 유기물 반도체의 결함을 통한 hopping 전하 주입 방법 [6].

된다. FN 터널링의 경우 계면 에너지와 외부에서 인가되는 힘으로 삼각형 모양의 포텐셜 에너지 장벽이 형성되어 비교적 효과적으로 터널링 장벽의 두께를 낮춰 효율적인 전하 주입이 가능하다. 반면 RS 방출의 경우, 열적 에너지에 의해 여기된 전자나 정공이 접합에 형성된 에너지 장벽을 뛰어넘어야만 주입 가능하다. 이러한 문제를 해결하기 위해 UV-O_3 또는 O_2 plasma에 의한 표면처리나 SAM을 이용한 전극 표면의 개질, 유기물 또는 무기물 소재를 활용한 charge insertion layer (CIL)를 도입하여 도핑을 통한 공핍층 두께 감소나 일-함수 변화를 통한 전하 주입 장벽을 조절을 위한 기술이 개발되고 있다.

2.1 Charge insertion layers (CILs)

비교적 큰 유기물 반도체와 금속 전극과의 에너지 준위 차이를 극복하기 위해 완충 층을 도입하여 계단 구조의 에너지 구조를 통해 전하 캐리어가 원활히 주입될 수 있도록 할 수 있다. 이는 유기발광다이오드(OLED)나 태양전지 등에서 전극의 일-함수를 제어하는 방법과 유사하며, 이러한 광전 소자 활용을 위해 연구된 다양한 종류의 CIL 물질이 OFET 소자에도 사용될 수 있다. MoO_3, WO_3, V_2O_5와 같은 산화물 반도체와 CsF, Cs_2CO_3, LiF와 같은 금속염이 주로 사용되고 있다 (그림 3). 또한, 산화 그래핀이나 단분자 혹은 고분자 구조의 기능성 유기물 소재를 활용해 전하 주입 혹은 전하 주입방지를 위한 목적으로 CIL을 도입하여 OFET 소자의 계면 특성을 제어하는 기술이 개발되어 있다.

그림 3과 같이, 금속 산화물의 경우 매우 다양한 후보 물질들이 존재하며, 특히 전이금속 산화물의 경우 일-함수가 약 3.0 eV (ZrO_2의 경우)에서부터 7.0 eV (V_2O_5의 경우)에 이르는 넓은 범위를 가지고 있다. 따라서, 유기물 반도체의 다양한 HOMO 혹은 LUMO 분자궤도 함수의 위치에 따라 최적의 CIL 물질을 선정하여 사용할 수 있다. 이 경우 이종 소재 간의 도핑에 의해 Schottky 에너지 장벽에서 공핍층의 두께가 수 나노미터 정도로 얇아지며, 이는 FN 터널링에 의해 전하 캐리어의 주입을 쉽게 만들어 준다. 아울러, 무기물 CIL 층은 산소와 물과

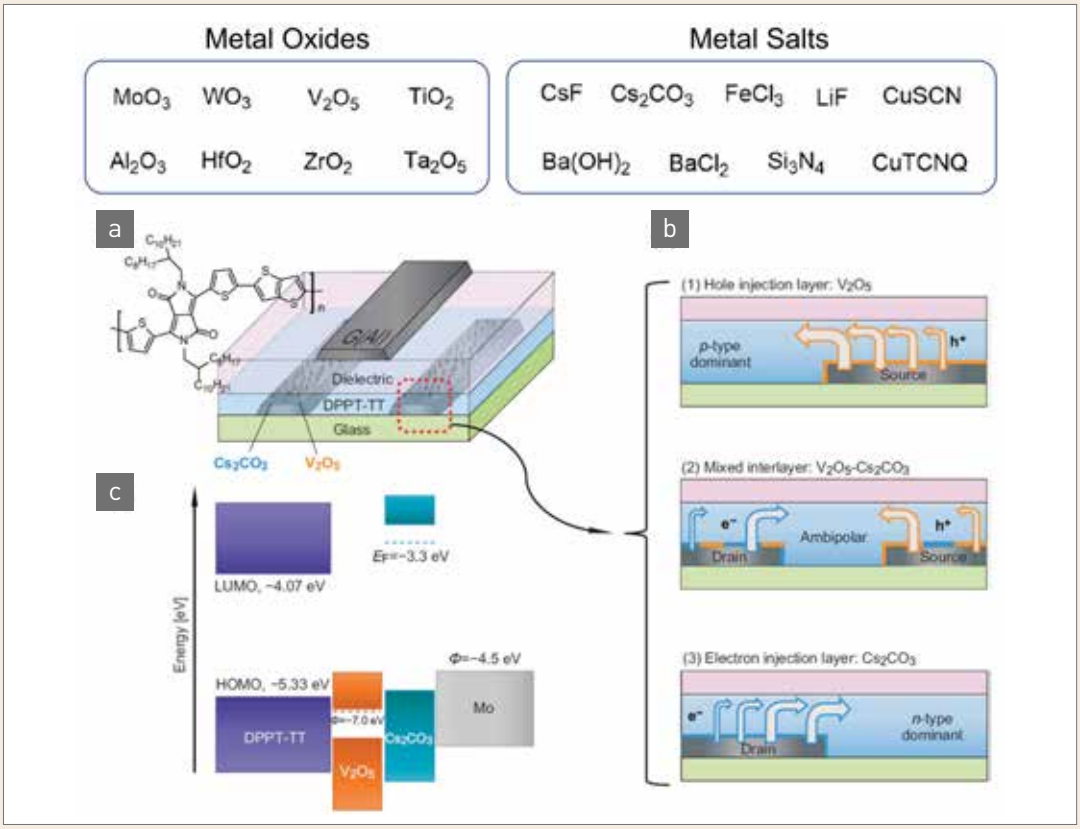

그림 3 ▸ 유기물 반도체와 금속 전극 계면에서의 금속-산화물(V_2O_5)와 금속-염(Cs_2CO_3)이 혼합된 CIL 도입을 통한 OFET 소자의 전하 주입 특성 제어 기술 [7].

같은 분자들의 내부 침투를 방지하는 역할도 수행하며, 이는 OFET 소자의 안정성을 향상하는 데도 이바지할 수 있다.

금속염의 경우 기본적으로 금속 산화물과 비슷한 역할을 한다. 금속염이 가지고 있는 가장 큰 장점 중의 하나는 물이나 극성 유기용매에 쉽게 용해되어 용액공정을 통해 CIL 형성이 가능하다. 이는 용액이나 인쇄 기술을 활용해 신재생 에너지 분야, 저가 전자소자, 웨어러블 센서 등의 개발이 가능하며, 전극 특성의 개질이 쉬워 반도체 소재 개발의 폭을 한층 넓힐 수 있다. 스핀-코팅을 통해 제조한 CuSCN은 전자 주입방지 층으로 쓰이며, CsF나 Cs_2CO_3와 같은 소재는 전자 주입 층으로 사용하여 OFET의 극성에 따라 전자 또는 전공의 주입 특성에 적합한 물질을 선택적으로 사용할 수 있다.

금속 산화물이나 금속염과 같은 CIL은 절연 특성으로 인해 두꺼운 두께의 CIL의 경우 접촉 저항이 증가하여 소자 성능에 나쁜 영향을 끼치게 한다. 또한, 단일 소재를 활용해 CIL를 제작하였을 경우 전자 또는 정공 한 종류의 전하 주입만을 향상시킬 수 있으며, 반대 극성의 전하 캐리어에 대해서는 효과적이지 못하다. 반면에, 다기능성 OFET 중에서 유기-발광-트랜

지스터나 센서 등에 응용되는 양극성 유기물 반도체 소자의 경우, 전자와 정공 모두의 높은 전하 주입 또는 수집 특성이 요구된다. 이 경우, 그림 3과 같이, CsF과 V_2O_5와 같이 각각 전자 및 정공 주입 특성에 적합한 물질을 선정하여 용액상에서 혼합하여 CIL로 사용할 수 있다. CsF과 V_2O_5 두 성분의 농도를 조절하여 OFET 소자의 극성을 P형 또는 N형 단일 극성이나 양극성으로 제어하여 사용할 수 있다 [7].

Tetracyanoquinodimethane (TCNQ)나 tetrathiafulvene (TTF)와 같은 유기물 소재를 CIL 층으로 활용한 경우 charge-transfer complex나 metal complex, phthalocyanine 화합물 등의 도입을 통해 유기물 기반 CIL과 반도체 사이에서 직접 전하 이동(direct charge transfer)이 발생하며, 이는 계면에서 쌍극자 형성을 통해 전하 주입 장벽을 감소시켜 OFET 소자의 접촉저항을 낮추는 효과를 가져온다 [8]. 또한, polyethylenimine (PEI)와 같은 쌍극자 작용기를 가지고 있는 고분자나 양이온이나 음이온을 함유한 고분자 전해질을 이용하여 금속 전극 표면의 일-함수를 감소시키는 역할을 하는 CIL을 활용하는 기술도 활발히 연구되고 있다 [9]. 이러한 고분자 기반 CIL 소재는 약 3.0 eV에서 5.8 eV 정도의 넓은 범위에서 ohmic 접촉-저항을 용액 공정을 통해 쉽게 구현할 수 있으며, 다양한 광전자 소자 응용이 가능한 범용 소재로서 큰 기대를 모으고 있다.

2.2 Self-assembled monolayers (SAMs)

유기물 반도체와 금속 전극 사이 계면의 특성을 조절하기 위해 자기-조립-단분자층(SAM)을 주로 활용한다. 금속 표면에 다양한 종류의 유기분자를 화학-흡착시킴으로써 일-함수와 표면 에너지 및 쌍극자 등의 전극의 표면 특성을 제어할 수 있다. 일반적으로 금속 전극 표면 개질을 위해 사용하는 SAM 분자들은 thiol 유도체들이며, sulfhydryl 그룹이 금속 표면에 도킹하게 되는데, 황 원소가 가지고 있는 비공유 전자쌍을 통해 Au-S 결합을 형성한다. SAM 분자를 구성하는 화학 성분과 극성에 따라 금속 표면의 쌍극자 방향을 조절하며, 이를 통해 전극의 일-함수를 조절하여 전하 주입 특성을 제어하게 된다.

Thiol 유도체 이외에도 disulfide 유도체, sulfideacetyl, thioketone, n-heterocyclic carbenes (NHC), dithiocarbamate (DTC) 기반 분자들을 이용해 금속과 유기물 반도체 계면의 성질을 개질하는 연구가 수행됐다. 대표적으로 펜타센 반도체 분자와 유사한 분자 구조로 되어 있는 thioketone을 이용해 펜타센 증착 공정 전에 SAM을 형성하여 금속의 표면 에너지를 낮출수 있으며, 펜타센과 비슷한 분자 구조를 따라 펜타센 결정이 성장함으로써 반도체 채널과 금속 전극 사이 결정 구조 차이를 감소시킬 수 있다 [10]. DTC와 HNC 기반 분자들의 경우 여러 환경적인 요인에 대해서도 안정적으로 금속 표면에 부착되면서 매우 낮은 일-함수를 유도할 수 있다 [11,12]. 금 전극의 경우 DTC 분자로 SAM 처리하였을 경우 약 3.1 eV 정도의 매우 낮은 일-함수를 가지며, 이는 OFET의 전자 주입을 위해 매우 효율적으로 활용할 수 있다.

3. 유기물 반도체와 유전체 계면

OFET 소자의 전하 이동은 주로 반도체와 유전체 계면에서 일어난다. 외부에서 인가되는 게이트 전압에 의해 전기장이 형성되면 반도체 채널에 이동-전하가 축적되어 전하-밀도가 증가한다. 이러한 전도성 통로를 따라 소스 전극으로부터 주입된 전하 캐리어가 드레인 전극으로 흐르게 되는데, 이때 대부분의 전하 축적은 유전체와 접한 반도체 계면에서 형성된다. 따라서 고성능 OFET를 구현하기 위해서는 반도체-유전체 이종 접합의 계면 특성을 이해하고, 특성을 제어하기 위한 기술을 개발하는 것이 중요하다.

유기물 반도체 기반 박막트랜지스터의 개발을 위해 전통적으로 SiO_2와 Al_2O_3 같은 무기물 유전체 박막을 활용해 왔다. 이러한 무기물 소재는 낮은 누설전류와 높은 파괴강도를 가지고 있어서 비교적 높은 전압에서 구동되는 OFET의 구동 안정성을 확보할 수 있다. 하지만, 유기물 반도체와 무기물 유전체 소재 간의 호환성 부족으로 최상의 전하 축적과 계면 특성을 보여주지 못하는 문제가 있다. 대표적으로 모든 유기물 반도체는 고유한 양극성 전하-이동 특성이 있으나 무기물 유전체 표면에 존재하는 수산기나 이온 및 쌍극자 등의 외부적인 요인에 의해 전자의 트랩이 발생하여 N형 특성이 발현되지 못하는 현상이 나타난다.

유기물 반도체가 가지고 있는 분자들 간 약한 2차 결합력에 의해 무기물 절연체 표면의 극성 성분과 쌍극자에 의해 전하 이동이 쉽게 영향을 받는데, 이는 OFET 성능 저하 요인으로 작용한다. 또한, 무기물 유전체 표면에 형성된 유기물 반도체 박막의 결정 및 분자/사슬 구조 역시 유전체 표면 에너지에 의해 쉽게 영향을 받는다. 예를 들어 높은 표면 에너지를 가지는 순수한 SiO_2에 유기물 반도체를 증착하였을 경우 표면에서의 결정 구조는 bulk 상태의 결정 구조와 차이가 나타나며, 비정질 구조나 표면에 face-on 구조로 결정이 성장하여 소스에서 드레인 전극으로 향하는 전하의 이동 방향과 분자 배향이 일치하지 않아 OFET 소자의 성능을 악화시키게 한다. 따라서 이러한 무기물 유전체와 유기물 반도체 사이 이종 접합 소재 간의 계면 특성을 향상하기 위해 얇은 고분자 코팅막을 추가하거나 소자 구조를 변경하여 top-gate 구조로 OFET를 제작하여 고분자 절연체를 활용하는 방법이 대안으로 제시되었다. 또한, 유기물 반도체 위에 SAM을 도입하여 표면을 개질할 수 있으며, SAM 분자의 화학적인 조성에 따라 계면에서의 쌍극자 배향을 제어하고 이를 통해 전하 이동 특성을 향상할 수 있다.

3.1 고분자 유전체 기반 계면 제어 기술

무기물 기반 유전체 표면을 쉽게 개질하기 위해 고분자 박막을 코팅하여 사용할 수 있다. 일반적으로 반도체와 유전체의 표면 에너지가 유사할 경우 더 높은 성능의 OFET 소자를 구현할 수 있으며, 유기물 반도체와 유사한 표면 에너지와 극성을 확보하기 위해 polystyrene (PS), Cytop™, poly(methyl methacrylate)

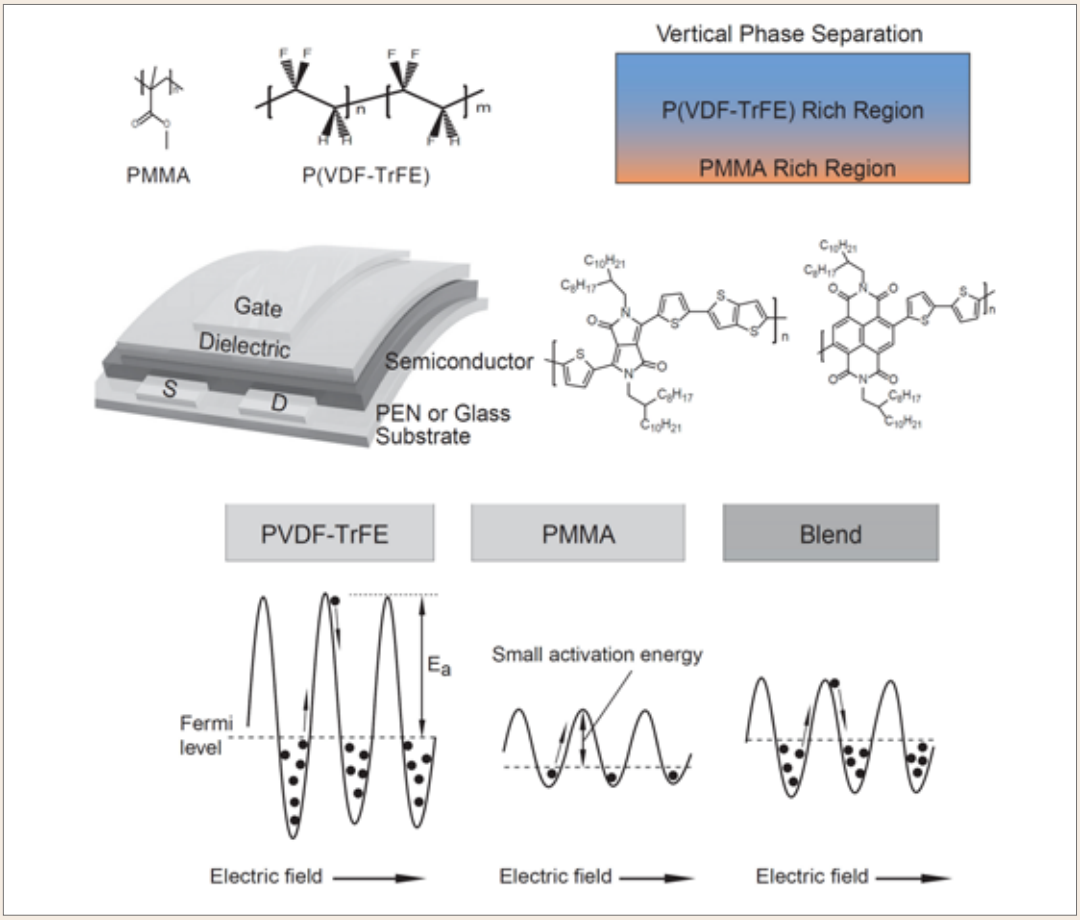

그림 4 ▸ 게이트 유전체로 사용되는 PMMA와 P(VDF-TrFE) 고분자 blend의 상-분리를 이용한 OFET 소자의 반도체와 유전체 계면 특성 제어 기술 [14].

(PMMA) 등의 고분자 박막을 코팅하여 무기물 유전체의 표면 에너지를 낮춰 유기물 반도체의 결정 성장을 도울 수 있다.

고분자 박막 코팅을 통한 표면 개질의 경우, 고분자 층의 비교적 큰 표면 거칠기(roughness)로 인해 반도체 채널을 따라 흐르는 이동-전하를 산란시키거나 트랩으로 작용할 수 있다. 이러한 문제는 두꺼운 두께의 고분자를 게이트 유전층으로 바로 사용하였을 경우 흔하게 나타나는 상황이며, 이를 해결하기 위해 bi-layer 구조로 유전층을 제작하여, 낮은 유전 상수를 가지는 얇은 중간층을 비교적 높은 유전상수의 고분자와 반도체 사이에 도입할 수 있으며 [13], 혹은 두 종류 이상의 고분자를 혼합하여 코팅한 후 상-분리를 유도하여 제작할 수 있다. 또한, 고분자 표면에 SAM 층을 추가로 도입하여 표면 거칠기를 최소화하는 방법도 보고되었다. Bilayer 구조의 고분자 절연체를 제조하기 위해 orthogonal 용매를 사용하여 하부층에 손상을 가하지 않는 조건의 용액 공정

방법이나 기상 증착을 통해 제조할 수 있다.

상-분리를 통한 다층 구조의 고분자 유전층을 형성하기 위해 높은 유전 상수를 가지는 PVDF-TrFE와 같은 불소계 고분자와 낮은 유전 상수를 가지는 PS 혹은 PMMA와 같은 고분자를 혼합한 후, 대면적 용액/인쇄 코팅 방법을 통해 제작할 수 있다 [14]. 일반적으로 높은 유전 상수를 가지는 불소계 고분자의 경우 고분자에 포함된 C-F 쌍극자로 인해 전공의 이동도와 전하-밀도를 향상하는데 이바지할 수 있지만, 전자의 흐름을 방해하는 작용을 하기도 한다. 하지만 절연성 고분자 혼합물을 통해 절연체를 제조하였을 경우 코팅 과정 중에 수직 방향의 상-분리가 일어나며, 이로 인해 P형과 N형 특성이 모두 향상되는 양극성 OFET 소자를 개발할 수 있다 (그림 4). 이러한 방법은 계면에 존재하는 쌍극자에 의한 영향을 최소화하면서 높은 전계를 반도체와 유전체 사이에 집중시켜 높은 전하-밀도를 유도할 수 있는 방법이다. 또한, 고분자 유전체의 분자 구조를 설계하여 전자와 정공의 이동 특성에 모두 적합한 화학적인 조성을 가지는 공중합체를 합성하여 사용함으로써 양극성 OFET 소자의 특성을 높일 수 있다.

마지막으로 고분자 박막 위에 SAM을 형성하는 방법의 경우, 고분자는 무기물 절연체 표면과 달리 anchoring 그룹의 수가 매우 적고 사슬의 무질서한 배열-구조에 의해 SAM을 직접 형성하기 위한 화학적인 공유결합이 형성되기 매우 까다롭다. 이러한 문제를 극복하기 위해 Halik 그룹에서는 paraffinic triptycene 분자를 이용해 완전히 배향된 SAM을 고분자 절연체 위에 성공적으로 제조하였다 [15]. 이렇게 제조된 수 분자층으로 이루어진 paraffinic 기반 SAM의 경우, 유기물 반도체와 차이가 나는 게이트 유전체의 표면 에너지를 반도체와 유사하게 변화시켜 줌으로써 높은 결정화도를 나타내며 높은 OFET 성능을 구현할 수 있다.

3.2 SAM을 활용한 계면 제어 기술

유기물 반도체와 유전체 사이 계면의 특성을 제어하기 위해 SAM을 활용하는 기술은 크게 SiO_2와 high-k 유전체의 표면 개질 방법으로 구분될 수 있다. 일반적으로 SiO_2 표면에 존재하는 Si-OH 또는 Si-O-Si 공유결합을 이용해 silane 기반 SAM 분자를 SiO_2와 Si_3N_4 등의 실리콘 기반 유전층에 형성한다. Organosilane 분자의 경우 가장 많이 사용됐으며, 용액이나 기상 증착 방법을 통해 박막 형성이 가능하다. 하지만, H_2O 분자와 화학 반응성이 강해 공기 중에서 균일한 단분자층을 형성하기 까다로운 단점이 있다. Silane 기반 SAM의 표면 분포는 제조하는 환경과 조건에 의해 크게 달라지며, SAM의 표면 상태에 따라 소자 성능에도 큰 영향을 미친다. 특히, OFET 소자의 시작(onset) 전압의 경우 0V에서 나타나는 것이 가장 이상적이며, 이를 위해서는 SiO_2 표면을 100% SAM으로 덮이도록 제조하여야 한다. 그렇지 않으면 소자의 시작 전압의 값 편차가 발생하며, SAM으로 덮이지 않은 표면 에너지가 큰 산화물 박막에 의해 유기물 반도체 결정 구조가 파괴되고, 이로 인해 전자 구조의 무질서가 증가

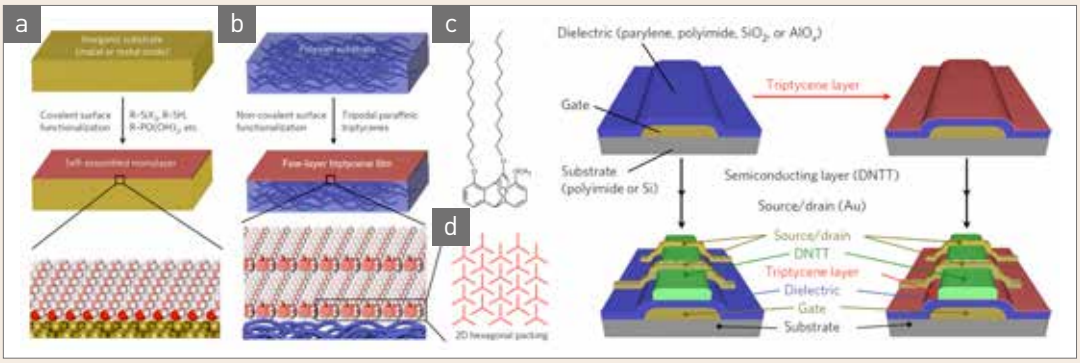

그림 5 ▸ Paraffinic triptycene SAM 분자를 이용한 반도체-유전체 계면 제어 기술 [15].

한다. 따라서, 분자궤도 오비탈의 상태-밀도 함수의 분포도가 넓게 퍼져 트랩에 의한 전하 캐리어의 이동이 방해받게 된다.

Phosphonic acid (PA)와 phosphonate ester 유도체 기반 SAM 분자들은 high-k 물질을 포함하여 폭넓은 범위의 산화물 유전체의 표면에 공유결합에 의한 화학-흡착을 형성할 수 있다. 저전력 구동 가능한 OFET를 개발하기 위해서는 높은 유전율의 유전체를 개발하여야 한다. 일반적으로 sol-gel 기반 용액 공정이나 sputter나 원자층-증착(ALD) 등의 방법을 이용해 high-k 유전체를 제조할 수 있다. 하지만, OFET 소자에서 고유전율 산화물 소재는 유전체 표면의 많은 수산기와 이온 등으로 의해 전하 캐리어의 트랩이 빈번하게 발생하게 되고, 이동-전하들과 high-k 격자 사이의 상호-작용에 따라 이온 극성이 유도된다. 또한, 용액 공정이나 기상 증착 공정을 통해 제조된 산화물 박막의 경우, 비교적 큰 표면 거칠기를 가지는데 이로 인해 전하의 이동을 방해하는 산란이 발생하여 이동도를 감소시키는 문제가 발생한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 high-k 유전체 표면에 SAM 분자를 이용해 표면을 개질하여 소자 성능을 향상할 수 있다. PA 기반 SAM은 silane과 비교하면 비교적 쉽게 제조 가능하며 질서 있게 배열된 PA-SAM 분자들이 화학-흡착을 통해 high-k 유전체 표면에 쉽게 형성된다. PA-SAM이 형성된 이후에는 siloxane 보다 가수 분해 안정성이 우수하며, ITO와 같은 전도성 투명 산화물 표면에도 투명도의 감쇄 없이 제조 가능하여 투명 전자소자를 개발하기 위해서도 매우 유용하게 활용 가능한 방법이다.

유기물 반도체 분자들 간의 배열과 결정 구조는 OFET의 성능에 가장 큰 영향을 미치며, 반도체 특성의 SAM 분자의 자기조립 특성을 활용하여 고성능의 초박막 전자소자를 개발할 수 있다 [16]. 공액-구조의 코어와 anchoring 그룹, 알킬 체인을 공유결합으로 연결하여 SAM 분자를 설계하고, 단분자층으로 된 박막을 제조함으로써 SAM-FET 소자를 개발하였다 (그림 6). 매우 얇은 두께의 유전체를 이용해 저전압 구동도 가능하며, 유전체 표면의 이종 접합 구조를 단순화하면서도 최적화하여 매우 우

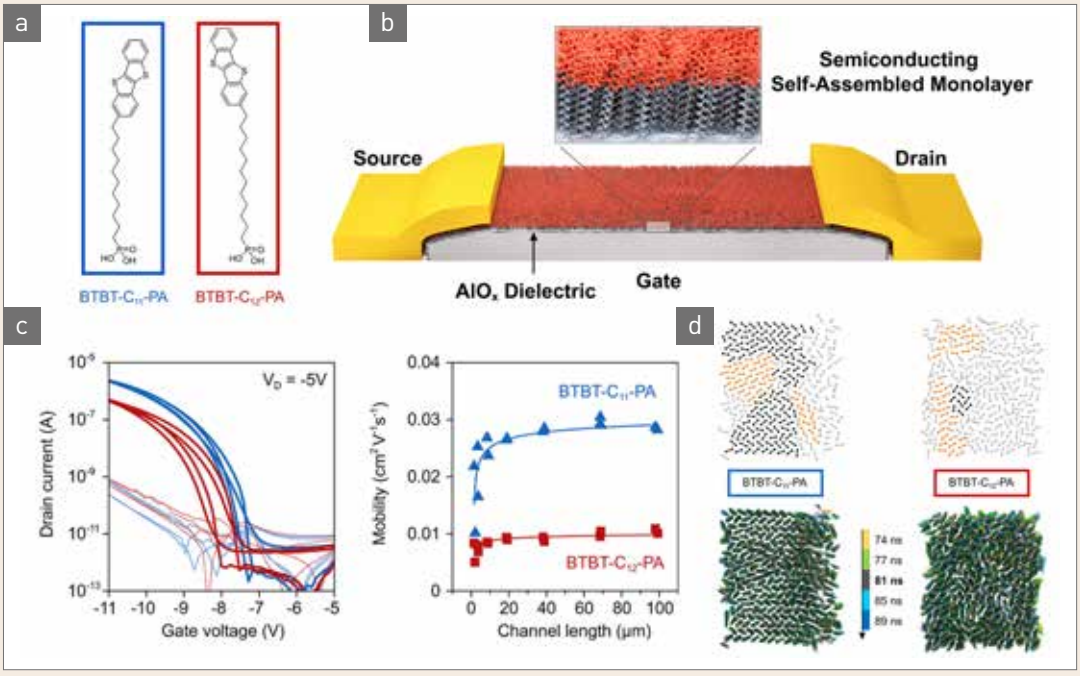

그림 6 ▸ SAM 분자를 이용한 단분자 두께의 박막을 가지는 유기물 반도체 SAM-FET 기술 [16].

수한 전기적인 성능을 구현할 가능성이 있다. SAM 분자 합성을 위해 금속 전극이나 유전체 표면에 화학적인 결합이 가능한 anchoring 그룹을 선정하여야 하며, 알킬 사슬 간의 소수성 상호작용을 통해 잘 정렬된 구조의 단분자막을 형성할 수 있다. 또한, head 그룹에 공액 구조의 유기물 반도체 소재를 집적화하여 π-π 상호작용에 의한 전자구름의 비편재화를 유도하여 전하 캐리어의 원활한 이동을 가능하도록 소자를 개발해야 한다.

일반적으로 SAM-FET를 구현하기 위해 적합한 SAM 분자의 경우 유연한 사슬로 된 tail 부분이 필요하다. Oligothiophene 코어와 C11 긴 지방족 사슬과 단일 기능화된 anchoring 그룹을 가진 액정-상 분자를 활용해 0.04 cm^2/Vs 정도의 비교적 높은 전하-이동도를 달성한 바 있으며, 이는 사용된 공액 구조 반도체 소재의 벌크 특성과 유사한 성능을 보여주었다 [17]. N형 SAM-FET 소자의 경우 perylene diimide (PDI) 유도체 코어를 활용해 10^{-3} cm^2/Vs 수준의 전하-이동도가 보고되고 있다 [18]. SAM-FET의 경우 비록 현재 수준의 전자나 정공의 이동도는 낮은 편이지만 SAM 분자 설계와 제조기술 개발을 통해 벌크 또는 박막 구조의 OFET 소자가 보여주지 못하는 특성 구현이 가능할 것으로 기대된다. 특히, 단분자막으로 이루어진 유기물 반도체 채널은 외부 환경 요인에 의해 민감하게 상호작용이 발생하며, 이러한 특성을 바이오 센서 또는 환경 센서등에 활용함으로써 저전압 구동과 고성능 고감도 성능을 가진 사물인터넷이나 웨어러블 센서 개발에 응용될 수 있다.

4. 맺음말

유기물 반도체를 활용한 전자소자에서 반도체와 밀접하게 접하는 계면에서의 특성을 이해하고 원하는 특성에 맞는 계면 제어를 하는 기술의 개발이 필요하다. 특히 OFET 소자의 경우 반도체와 유전체, 반도체와 전극 사이의 계면이 매우 중요하다. 일반적으로 OFET 소자를 제작하면서 산화물 유전체 소재를 활용하고 있으며, 소스와 드레인 전극 또한 금이나 은과 같은 금속 소재를 주로 활용해 제작이 이루어지고 있다. 따라서 이러한 유기물 소재와 무기물 또는 금속 소재들로 이루어진 이종 소재들의 접합과 계면을 제어하는 기술이 OFET 성능을 향상하는 주된 요인이 된다. 또한, OFET의 기본적인 스위치 특성과 더불어 유기물 반도체가 가지고 있는 외부 환경 요인에 의한 민감한 상호작용 특성을 활용하여 각종 센서와 메모리, 발광-트랜지스터 등에 폭넓게 활용할 수 있다. 이러한 다기능성 전자소자를 구현하기 위해서는 원하는 반도체의 특성과 접촉저항, 전하 이동 메커니즘을 적절히 구현할 수 있어야 한다. 이러한 관점에서 본 기고에서 정리한 유기물 반도체와 전극 및 유전체 사이 계면에서 고분자나 SAM을 이용한 기술이 가장 보편적으로 활용될 수 있다. 이러한 계면 제어를 통해 전하 주입 및 주입방지 특성을 제어하여 OFET 소자의 극성을 변화시킬 수 있으며, 아울러 high-k 유전체와에 화학적인 결합을 통해 형성된 SAM의 분자 구조와 화학-조성 변화에 따라 OFET 소자의 전하 이동 특성을 사용 목적에 맞게 조절하여 최적의 성능을 발휘할 수 있다. OFET를 활용하여 사물인터넷, 각종 웨어러블 센서, 차세대 디스플레이용 구동소자 및 인쇄전자 기술을 활용한 집적회로 등에 이종접합 소재의 계면 제어 기술이 개발되어 폭넓게 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

참 / 고 / 문 / 헌

[1] K. J. Baeg, M. Caironi, and Y. Y. Noh, *Adv. Mater.*, 25, 4210 (2013).

[2] H. Chen, W. Zhang, M. Li, G. He, and X. Guo, *Chem. Rev.*, 120, 2879 (2020).

[3] K. Kang, S. Watanabe, K. Broch, A. Sepe, A. Brown, I. Nasrallah, M. Nikolka, Z. P. Fei, M. Heeney, D. Matsumoto, K. Marumoto, H. Tanaka, S. I. Kuroda, and H. Sirringhaus, *Nat. Mater.*, 15, 896 (2016).

[4] A. Chortos, J. Liu, and Z. Bao, *Nat. Mater.*, 15, 937 (2016).

[5] L. Torsi, M. Magliulo, K. Manoli, and G. Palazzo, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 8612 (2013).

[6] H. Bassler and A. Kohler, *Charge Transport in Organic Semiconductors. (Springer, Berling, 2011).* p. 1.

[7] D. X. Long, K. J. Baeg, Y. Xu, S. J. Kang, M. G. Kim, G. W. Lee, and Y. Y. Noh, *Adv. Funct. Mater.*, 24, 6484 (2014).

[8] R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Garnier, A. Arce-Brouchet, L. Laigre, A. El Kassmi, F. Demanze, and F. Kouki, *Adv. Mater.*, 9, 389 (1997).

[9] Y. H. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, and J. Kim, et al., *Science* 336, 327 (2012).

[10] G. S. Tulevski, Q. Miao, A. Afzali, T. O. Graham, C. R. Kagan, C. Nuckolls, and *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 1788 (2006).

[11] Y. Zhao, W. Perez-Segarra, Q. C. Shi, and A. Wei, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 7328 (2005).

[12] G. Wang, A. Ruhling, S. Amirjalayer, M. Knor, and J. B. Ernst, et al., *Nat. Chem.*, 9, 152 (2017).

[13] K. J. Baeg, D. Khim, S. W. Jung, M. Kang, I. K. You, D. Y. Kim, A. Facchetti, and Y. Y. Noh, *Adv. Mater.*, 24, 5433 (2012).

[14] D. Khim, Y. Xu, K. J. Baeg, M. Kang, W. T. Park, S. H. Lee, I. B. Kim, J. Kim, D. Y. Kim, C. Liu, and Y. Y. Noh, *Adv. Mater.*, 28, 518 (2016).

[15] T. Schmaltz, B. Gothe, A. Krause, S. Leitherer, H. G. Steinruck, M. Thoss, T. Clark, and M. Halik, *ACS Nano.*, 11, 8747 (2017).

[16] T. Yokota, T. Kajitani, R. Shidachi, T. Tokuhara, M. Kaltenbrunner, Y. Shoji, F. Ishiwari, T. Sekitani, T. Fukushima, and T. Someya, *Nat. Nanotechnol.*, 13, 139 (2018).

[17] E. C. P. Smits, S. G. J. Mathijssen, P. A. van Hal, and S. Setayesh, et al., *Nature*, 455, 956 (2008).

[18] A. Ringk, X. R. Li, F. Gholamrezaie, and E. C. P. Smits, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 23, 2016 (2013).

저/자/약/력

성명	백 강 준	
학력	2005년	고려대학교 재료공학부 공학사
	2006년	광주과학기술원 신소재공학과 공학석사
	2010년	광주과학기술원 신소재공학과 공학박사
경력	2010년 - 2012년	한국전자통신연구원 연구원
	2012년	미국 Northwestern 대학교 화학과 Post Doc.
	2013년 - 2015년	한국전기연구원 선임연구원
	2015년 - 2019년	부경대학교 인쇄정보공학과 조교수
	2019년 - 현재	부경대학교 인쇄정보공학과 부교수