

인쇄전자용 고분자반도체 재료의 개발 동향

백강준 · 김동유 · 유인규 · 구재본 · 노용영

1. 서론

유기물 반도체 재료는 용액상태로 저온공정을 통해서 전자 소자를 제작할 수 있기 때문에 휴대용 저가 전자소자를 구현하는데 적합한 재료로 알려져 있다. 현재 이러한 유기물 반도체 재료의 가장 대표적인 응용 분야로 최근 상용화가 이루어진 유기전기발광소자(OLED)를 들 수 있으며, 그 다음으로 유기박막트랜지스터(OTFT)와 유기박막태양

전지(OPV)가 다음 상용화를 목표로 전세계적으로 활발히 연구되고 있다. 이 중 OTFT의 대표적인 응용분야로는 flexible 전자종이와 full color display의 driver나 개별물품단위 인식을 위한 저가의 RFID tag 등에 사용될 것으로 예측되고 있다. 또한, 향후 기술 개발 정도에 따라서 wearable 전자소자, 두루마리 디스플레이 등 상상 속에서만 가능한 제품을 실현하는데 응용될 수 있을 것으로 기대된다. 2008년 유럽의 Organic Electronics Association(OE-A)에서 발표한 시장예측자

백강준
 2005 고려대학교 재료공학과(학사)
 2006 광주과학기술원 신소재공학과(석사)
 2006~ 광주과학기술원 신소재공학과 박사과정
 현재

김동유
 1986 서울대학교 공업화학과(학사)
 1988 서울대학교 공업화학과(석사)
 1989~ KIST 고분자화학연구실 연구원
 1991
 1997 Univ. of Massachusetts at Lowell, Polymer Science(박사)
 1999 Univ. of Massachusetts at Lowell (Post Doc.)
 1999~ 광주과학기술원 신소재공학과, 교수
 현재

유인규
 1987 고려대학교 재료공학과(학사)
 1989 고려대학교 재료공학과(석사)
 1995 고려대학교 재료공학과(박사)
 1998 현재전자 메모리연구소
 1999~ 한국전자통신연구원 융합부품·소재 연구부문, 책임연구원
 현재

구재본
 1994 고려대학교 재료공학과(학사)
 1996 한국과학기술원 재료공학과(석사)
 2000 한국과학기술원 재료공학과(박사)
 2005 삼성SDI 중앙연구소 개발1팀 AMOLED, 책임연구원
 2005~ 한국전자통신연구원 융합부품·소재 연구부문, 선임연구원
 현재

노용영
 2000 동국대학교 화학공학과(학사)
 2002 광주과학기술원 신소재공학과(석사)
 2003~ AIST(Japan) 연구원
 2004
 2005 광주과학기술원 신소재공학과(박사)
 2005~ Cavendish Lab., Univ. of Cambridge (Post Doc.)
 2007 한국전자통신연구원 융합부품·소재 연구부문, 선임연구원
 현재

백강준



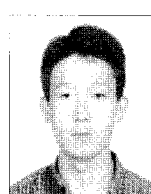
김동유



유인규



구재본



노용영



Development of Polymer Semiconductors for Application of Printed Electronics

한국전자통신연구원 융합부품·소재연구부문 (In-Kyu You, Jae-Bon Koo, and Yong-Young Noh, Convergence Components & Materials Laboratory, Electronics and Telecommunications Research Institute(ETRI), Daejeon 305-350, Korea)
 e-mail: yynoh@etri.re.kr

광주과학기술원 신소재공학과 (Kang-Jun Baeg and Dong-Yu Kim, Department of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology(GIST), Gwangju 500-712, Korea)

료에 따르면 2027년에는 유기물 전자재료를 기반으로 하는 유기 전자소자의 시장이 약 3 천억 달러 규모가 될 것으로 예측하고 있다. 따라서, 이러한 예측이나 현재의 기술 발전 추이로 볼 때 유기물 전자재료를 기반으로 하는 전자소자는 공정 단순성과 가격 경쟁력을 바탕으로 나름대로의 시장을 개척할 것으로 전망하고 있다.

유기물 반도체 재료는 분자 내에서 탄소와 탄소가 2중 결합과 단일 결합을 교대로 하는 구조를 지닌 공액 단분자와 고분자(conjugated polymer) 재료를 말하며 주로 전달하는 전하의 종류에 따라서 전자-전달형(N형)이나 정공-전달형(P형) 재료로 나눌 수 있다. Dopant의 종류에 따라 같은 재료로부터 N형이나 P형 특성을 모두 얻어낼 수 있는 실리콘 재료와는 달리 유기물 반도체 재료는 대체로 그 분자가 갖는 작용기가 전자-당김(electron withdrawing) 특성이 좋으나 혹은 전자-주기(electron donating) 특성이 좋으나에 따라 일반적으로 한가지 재료가 특정 전하를 보다 높은 이동도로 전달하게 된다. 전자와 정공은 유기물 반도체 박막 내에 존재하는 분자 사이를 주로 Hopping Mechanism을 통해서 전달되며 분자들도 비교적 약한 van der Waals 인력으로 결합되어 있어서 유기반도체는 단결정 실리콘과 같은 높은 이동도를 원칙적으로 얻을 수 없다. 따라서, 유기물 반도체 재료로는 비정질 실리콘과 같은 수준의 이동도가 가능하며 따라서 비정질 실리콘의 응용분야를 용액공정으로 대체하거나 낮은 이동도로도 충분히 응용 가능한 새로운 분야에 적용하기 위한 연구가 현재 주를 이루고 있다.

용액을 기반으로 하는 인쇄 기술은 목판이나 금속활자를 기반으로 하는 우리나라의 적지심경(A.D. 1372)이나 독일의 Gutenberg 인쇄기(A.D. 1455) 등이 그 시초라고 할 수 있다. 이후 이러한 인쇄기술은 컴퓨터의 개발과 함께 급속도로 발전해 왔으며 최근에는 용액상으로 공정이 가능한 여러 기능성 잉크들이 개발되면서 산업적으로 활발하게 응용되고 있다. 이러한 접근의 가장 큰 장점은 기존에 기술들에 비해 비교적 저렴하고 단순한 공정이라는 점을 들 수 있다. 가령 간단한 예로 유기반도체 고분자를 프린팅하여 CMOS 인버터(inverter)를 제작하고자 하면 기존의 포토리소그래피(photo-lithography)를 통한 유기반도체 재료의 패터닝 없이 N형과 P형 유기반도체 잉크를 원하는 부분에 각각 프린팅하며 lift-off나 developing 같은 추가적인 공정 없이 간단하게 제작할 수 있다.¹ 이러한 다양한 직접 인쇄기술(graphic art printing techniques)이 최근에는 용액공정용 반도체, 도체 잉크들을 프린팅하여 전자소자를 제작하는 인쇄전자 분야에 응용되고 있으며, 본 기고문에서는 이러한 인쇄전자 분야에 적용되고 있는 고분자 반도체 재료와 이를 통해 제작된 OTFT에 대해서 개괄적으로 소개하고 향후 개발 방향 등에 대해서 살펴보고자 한다.

2. 본론

2.1 유기박막트랜지스터

유기박막트랜지스터(OTFT)는 지난 10년 동안 높은 양적, 질적 성장을 해 왔으며 그 예로 Scopus에 보고된 OTFT에 관한 SCI 논문수가 1998년에 73편에서 2007년에는 773편으로 약 10배의 양적 성장을 보여 왔으며 질적으로도 100배 이상의 전하 이동도의 향상을 얻어 왔다.² 연구 초기에는 주로 pentacene 등 고진공 증착을 통해 소자를 제작할 수 있는 단분자 물질과³ 이를 통한 공정 최적화, 고성능 소

자, 센서,⁴ 메모리⁵ 등의 다양한 분야에 응용 연구가 주를 이루어 왔으나, 용액상태를 통한 인쇄공정의 많은 장점으로 인해서 최근에는 용액공정으로 고성능 소자의 제작이 가능한 유기반도체 재료와 용액공정 기술에 대한 연구가 보다 활발히 진행되고 있다. 인쇄 기술을 통해서 고성능 전자소자를 제작하기 위해서는 유기반도체 재료가 다양한 용매에 높은 용해도로 용해되어서 잉크화가 가능해야 하며 또한 용액공정을 통해서도 높은 결정성을 얻을 수 있어야 한다. 따라서, 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 유기반도체 재료의 개발은 아주 중요한 연구 분야로 대두되고 있다. 또한, 분자의 자유도가 높은 용액공정을 통해서 고결정성의 분자 정렬을 얻는 것이 쉽지 않아서 이에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

그림 1과 같이 OTFT의 기본 구조는 실리콘을 기반으로 한 트랜지스터와 크게 차이가 없다. 단지 사용된 유기반도체, 절연체, 전극 등의 조합과 상대적 위치에 따라 top-gate(TG)/bottom-contact(BC), TG/top-contact(TC), BG/BC, BG/TC 등의 소자 구조를 가지며, 각각의 구성 요소들의 상호 적합성 및 용도에 의해 유연한 소자 구조를 갖는 특성이 있다. 어떠한 소자 구조를 갖던 그 동작원리는 비슷한데, OTFT에 게이트(gate) 전압을 인가하게 되면 절연막에 걸리는 전계(전기장) 효과에 의해 절연체와 반도체 사이의 얇은 계면에 게이트 전압과 반대 부호의 전하가 축적된다. 이때 소스(source)와 드레인(drain) 사이에 전압을 걸어주면 트랜지스터 소자에 이렇게 축적된 전하의 흐름을 통해서 전류가 흐르게 된다. 이러한 기본 단위 트랜지스터를 다양하게 조합하여 보다 복잡한 형태의 다양한 아날로그 혹은 디지털 전자회로를 구성하게 되고 이를 바탕으로 여러 가지 전자 제품들을 제작할 수 있게 된다. 따라서, OTFT로 제작된 응용 제품들이 빠른 속도와 적은 전력소모의 신호처리를 위해서는 단위 트랜지스터에 사용되는 유기반도체의 전하 이동도(mobility)와 전류 점멸비(current on/off ratio)가 높아야 하며 낮은 문턱전압(threshold voltage)을 가져야 한다.

고분자 반도체 재료는 단분자 재료에 비해서 용액공정에서 많은 장점을 지니고 있다. 단분자 재료는 주로 증착공정을 통해서 박막의 형성이 가능하며 간혹 일부 단분자 재료가 용액공정이 가능하지만 제작된 용액의 점도가 낮아서 균일한 결정성을 지닌 박막의 형성이 어렵고 이는 잉크젯 프린팅 등 인쇄기술과 결합될 때 더욱 심각한 문제점을 야기하게 된다. 따라서, 일반적으로 단분자로 이루어진 용액으로 제작된 OTFT는 매우 낮은 소자 특성 균일성을 보여주게 된다. 이에 반해 고분자 재료는 제작된 용액은 점도가 비교적 높아서 인쇄공정으로 제작된 소자의 균일성이 상대적으로 높다고 할 수 있고 이는 인쇄공정을 통해서 대면적 회로를 제작하는데 매우 적합하다고 할 수 있다. 고분자 반도체 소재가 갖는 이러한 장점들도 불구하고, 현재까지 개발된 고분자

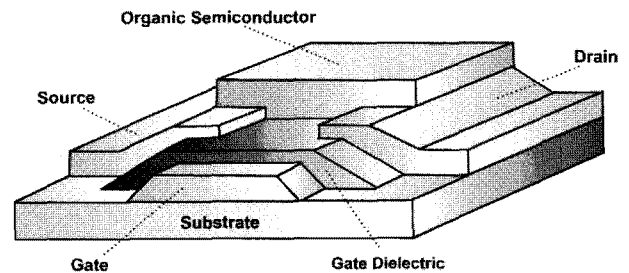


그림 1. 유기박막트랜지스터(OTFT)의 기본 구조.

반도체는 기존의 보고된 단분자에 비해 그 종류가 적은 편이며 성능 면에서도 10배정도 뒤쳐져 있는 상태이다.⁶ 이는 고분자 재료가 갖는 복잡한 물리화학적 특성들에 기인하는데, 다시 말해 거대한 분자 사슬들로 이루어진 소재를 분자단위에서 완벽히 컨트롤하여 최적의 막막 구조를 형성하고 이를 통해서 높은 성능을 구현하기가 매우 어렵기 때문이다. 더구나 고분자를 포함한 유기반도체가 갖는 고유한 전하 생성, 이동, 결합 메커니즘이 완벽히 규명되지 못한 상황이며, 유기화학적으로 순도 높은 고분자 반도체 소재를 합성하고 정제하는데 상당한 노하우가 요구된다. 반도체는 수 ppm 이하의 낮은 농도의 불순물에 의해서도 심각한 소자성능 저하를 가져오기 때문에 순수한 재료의 합성 및 정제기술은 고성능소자를 제작하는데 반드시 필요하다. 이를 가능케 하기 위해서는 오랜 시간의 연구 노하우를 바탕으로 한 축적된 합성 및 정제기술이 필요하지만 기술 선진국에 비해 국내의 비교적 짧은 유기합성 역사와 저변으로 인해 그 노하우가 부족한 실정이다.

2.2 OTFT용 고분자 반도체

1960년대에 처음으로 유기반도체를 이용해 트랜지스터를 제작한 후 20여 년 동안 다양한 유기반도체 소재를 적용해 OTFT를 구현한 바 있다.⁷ 하지만, 괄목할만한 성능은 2000년 직후로 이루어졌으며, 현재는 비정질 실리콘의 이동도를 능가하는 높은 성능의 OTFT를 통상적인 실험실에서도 구현하고 있다. 하지만, 이러한 높은 전하 이동도는 대부분 유기단분자 반도체 물질의 고진공 증착공정을 통해서 구현한 것이다. 여전히 인쇄공정에 적합한 고분자 반도체를 이용한 OTFT 소자의 성능은 유기단분자 소자에 비해 10~100배 정도 낮은 성능을 보고하고 있다.

2.3 P형 고분자

2.3.1 Poly(alkylthiophene)s

전기화학적 방법으로 합성된 티오펜(thiophene)은 1980년대 중반에 처음 OTFT 소자에 사용이 되었는데 이때의 전하 이동도는 10^{-5} cm²/Vs 정도로 매우 낮은 값을 나타내었다.⁸ 그 이후, 용액공정이 가능한 regiorandom poly(3-alkylthiophenes)이 사용되었지만, 비정질 필름 내에 폴리티오펜 분자들의 결정성을 보이지 않았으며, 기계적인 방법에 의한 방향성을 주하고자 하는 시도들 역시 모두 향상된 OTFT 성능을 얻는 데는 실패하였다. 반면에, 공간규칙적인(regioregular) 고분자 합성 방법이 고안된 이후, 95% 이상의 높은 공간규칙성(regioregularity)을 갖는 head-to-tail poly(3-hexylthiophene) (P3HT) [1b, R=hexyl]이 개발되었고 이의 높은 결정성을 바탕으로 0.1 cm²/Vs까지의 높은 이동도를 얻을 수 있었다(그림 2). 이것은 폴리티오펜의 공간규칙성이 분자 사이의 정렬(molecular ordering)과 기판과 분자간의 방향성을 결정짓고 이는 다시 OTFT 소자의 이동도에 급격한 변화를 가져오기 때문이다.

이러한 공간규칙성 이외에도 polyalkylthiophene의 결사슬(side chain)에 의해서도 OTFT의 성능에 많은 영향을 미친다. 먼저 선형의 alkyl 치환체의 길이는 3~12개의 탄소를 지니는데, alkyl 사슬이 너무 길면 고분자 반도체 주사슬 사이의 간격을 멀어뜨려 전하 이동을 방해

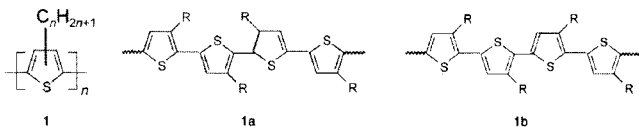


그림 2. Polyalkylthiophene의 기본구조와 regiorandom 및 regioregular polyalkylthiophene의 구조.

하게 되며 결과적으로 낮은 이동도를 나타낸다. 만약, 너무 짧은 alkyl 사슬이 도입되면 낮은 용해도로 인해서, 균일한 필름을 형성하기 힘들게 된다. 다음으로 bulky한 결사슬은 그 형태와 종류에 따라 고분자 필름의 결정화도와 이로 인한 전하의 전체효과 이동에 직접적인 영향을 미친다. 예를 들어, bulky하거나 carboxyl기를 가진 regioregular polythiophene은 배열과 결정성이 낮으며, 결과적으로 OTFT 소자의 낮은 이동도를 보이게 된다. 또한, 키랄(chiral) alkyl이 치환된 입체 규칙적인 polythiophene은 좋은 결정성을 보이지만, 키랄 alkyl 사슬에 있는 methyl기에 의해 polythiophene 주사슬의 π - π 겹침(overlap) 거리가 증가되게 된다. 따라서, 이 고분자의 전하 이동도는 다른 무정형 고분자 반도체 재료에 비해 상당히 높은 편이지만, 여전히 입체 규칙적인 P3HT보다는 10배 정도 낮다. 이러한 결과로 결가지는 자기조립, 결정화와 공간규칙적인 poly(3-alkylthiophene)s 유도체의 유기반도체 상질에 많은 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

영국 캠브리지 대학의 H. Siringhaus 그룹의 연구결과를 통해 poly(3-alkylthiophene)s 유도체에서의 입체 규칙성은 OTFT 소자의 성능에 상당한 영향을 미친다는 것을 알 수 있다(그림 3). 95% 이상의 높은 regioregularity를 갖는 HT-P3HT의 경우 기판에 수직으로 edge-on 배열하고 있으며 기판과 평행한 lamellar π - π stack을 통해 소스와 드레인 사이의 전하 이동에 용이한 분자배열을 갖게 된다. 반면에, 80% 정도의 낮은 공간규칙성을 갖는 HT-P3HT의 경우 기판에 누워 있는 face-on 배열과 기판과 수직인 lamellar π - π stack을 가져 낮은 전하 이동도를 보여주었다. 이와 같은 연구를 통해 공간규칙성의 정도에 따라 P3HT OTFT 소자의 이동도가 약 40-100배 정도 차이가 날 수 있다는 것을 알 수 있었다.⁹ 또한, 이러한 분자 배열성에 의한 소자 성능의 영향은 진공증착된 단분자를 이용한 OTFT 소자에서도 비슷한 성능 차이를 보고하였다.¹⁰

공간 규칙성을 갖는 HT-P3HT의 이동도는 고분자의 분자량과 용액 공정에 사용된 용매에 따라서도 큰 영향을 받는다.^{11,12} 일반적으로

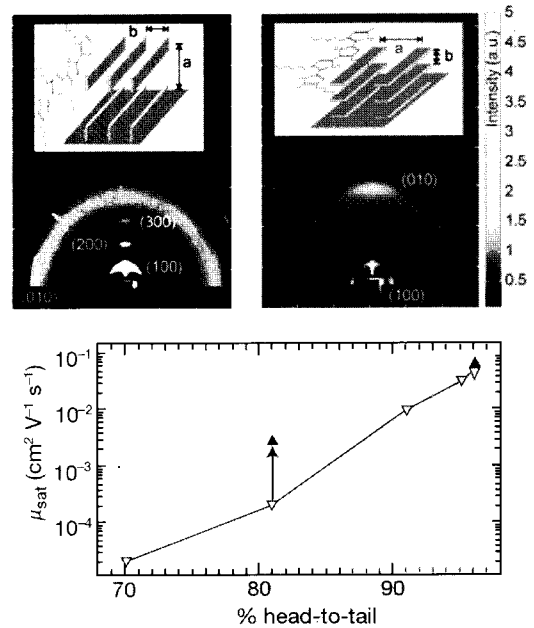


그림 3. Poly(3-alkylthiophene)s 유도체의 배열과 입체규칙성에 따른 hole 전하이동도의 변화.

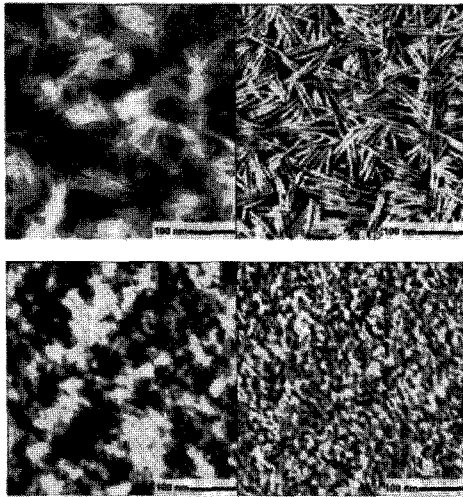


그림 4. P3HT의 분자량 변화에 따른 AFM 이미지와 이동도 변화.

높은 분자량을 갖는 P3HT 일수록 높은 이동도를 보여주는데, 이는 분자량이 작을 경우 막대(rod) 형태의 구조를 갖는 반면 큰 분자량의 필름에서는 등방성의 국수(nodule) 형태의 구조를 띠므로써 결정 domain 사이의 상호연결성이 좋아져 domain과 domain 간의 경계 면에서 전하 이동이 용이해지기 때문으로 해석된다. 한편, 높은 끓는점을 갖는 용매일수록 용매가 증발하기까지 시간이 오래 걸려 P3HT 분자들간의 자기조직에 의한 결정화도를 증가시키는 충분한 시간적 여유를 부여함으로써 더 높은 이동도를 보이게 한다(그림 4).

P3HT가 다른 공액 고분자들에 비해 높은 성능의 전하 이동도를 보이지만, 여전히 유기단분자 반도체나 비정질 실리콘 반도체에 비해 낮은 성능을 갖는다. 또한, P3HT의 경우 외부 가시광선이나 자외선의 노출에 의해 광산화(photo-oxidation) 반응이 일어나 공기 중에서 도핑(doping)이나 광표백(photobleaching) 현상이 일어난다.¹³ 가시광선 하에서 공기 중의 산소와 P3HT가 반응하여 산화 도핑을 일으키며, 이는 유기반도체 박막 내의 off-전류 값을 상승시켜 OTFT 소자의 전류 점멸비를 감소하게 된다. 또한, 자외선 하에서 산소와 반응하여 P3HT 분자의 공액 구조가 파괴되는 광표백 현상이 일어나는데, 이렇게 파괴된 공액 구조에 의해 OTFT 소자의 전계효과 이동도가 감소하게 된다. 가시광 영역에서 일어나는 산화 도핑은 가역적 반응으로써 비활성 분위기나 진공에서의 어닐링(annealing)에 의해 원상태로 회복이 되지만, 자외선 영역의 빛에 의해 일어나는 광표백 현상은 고분자의 공액 구조 자체를 파괴시킴으로써 회복이 되지 않게 된다.

이러한 P3HT가 갖는 낮은 안정성 문제점들을 극복하고, 인쇄전자용 소자에 적합한 P형 고분자 반도체를 개발하기 위해 다양한 시도들이 이어져 왔다. 또한, polythiophene 외에도 여러 공액 고분자들이 OTFT의 응용에 시도되었다. 하지만, 대부분의 경우 전하 이동도가 매우 낮거나 전계효과를 발견할 수 없었다.

현재까지 개발된 전계효과 이동도가 우수한 P형 고분자 반도체 재료들은 주로 HT-P3HT를 기반으로 변형된 구조를 띠고 있는데, 그림 5와 같이 주사슬 공액 구조의 적절할 조절을 통해 공기 중의 안정성과 OTFT 성능과의 균형을 유지하고 전략적으로 배치된 긴 alkyl 결사슬을 이용해 용액 공정이 가능하도록 용해도를 높이는 동시에 자기조직 효율을 향상시키는 방향으로 연구가 진행되었다. 즉, 상대적으로 낮은 P3HT의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준

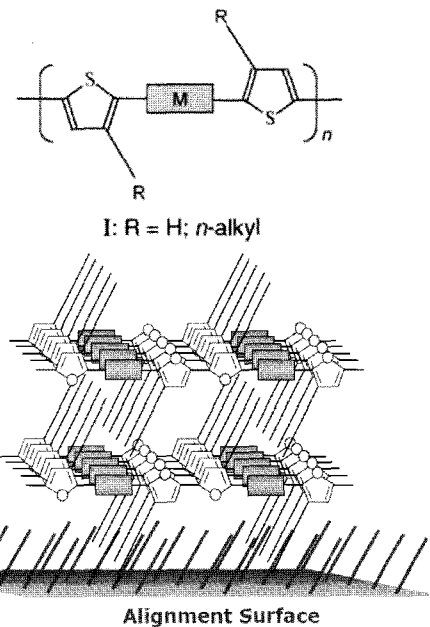
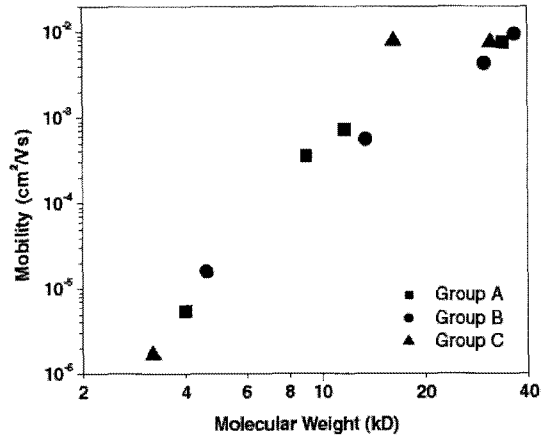


그림 5. P3HT의 구조를 기반으로 공기 중 안정성을 확보하기 위해 변형된 기본 분자구조와 고체 박막 내 분자 배열 모식도.

위 값을 내려 주어서 광산화 안정성을 향상시키고, 결사슬에 부여된 높은 용해도와 자기조직 효율성을 통해 주사슬 사이의 분자배열을 더욱 강화시켜 전하 이동도를 높이는 방향으로 개발이 이루어져 왔다. 그 대표적인 사례가 Xerox에서 보고된 PQT-12와 Merck에서 개발된 PbTTT라고 할 수 있겠다.^{14,15}

2.3.2 Poly(dialkylquaterthiophene)s

B. S. Ong와 공동연구자는 용액주조가 가능한 regioregular poly(3,3''-dialkyl-quaterthiophene)s (PQTs)를 산화커플링 중합법으로 합성하였다(그림 6).¹⁴ C-3, C-3'' 위치에 달린 두 개의 긴 alkyl 사슬은 고분자 반도체에 높은 용해도를 부여하는 동시에 손가락이 깎지를 끼듯하는 모양의 interdigitate된 결사슬의 자기조직을 유도한다(그림 7). 또한, alkyl기가 치환되지 않은 두 개의 thiophene moiety는 주사슬의 공면(coplanarity) 구조에 특정한 비틀림 변형(torsional deviation)을 주어 공액 구조를 조금 깨트려 공기 안정성을 갖도록 한

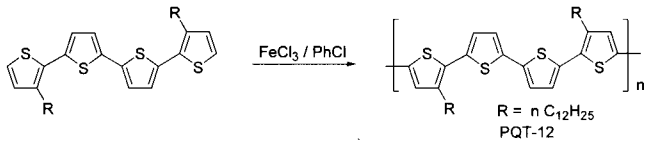


그림 6. PQT의 합성 모식도.

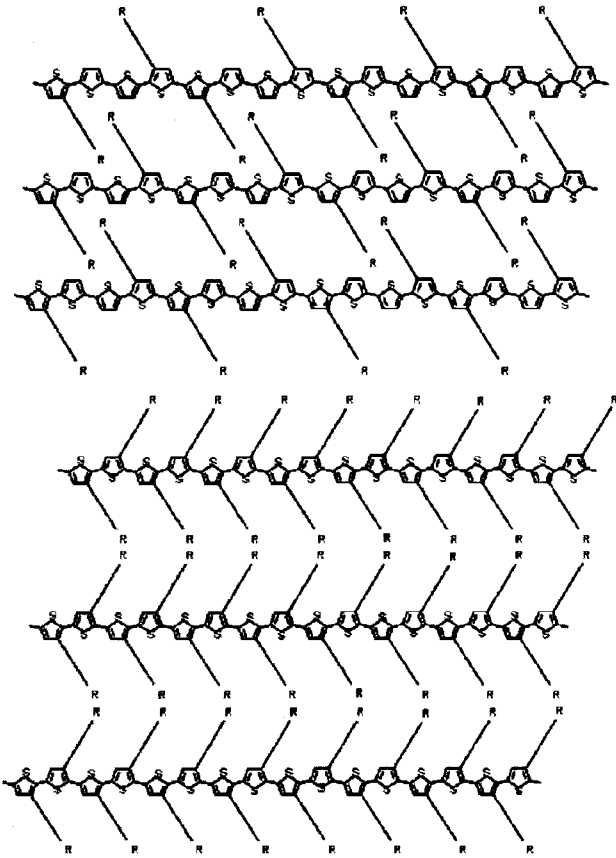


그림 7. PQT-12와 P3HT의 박막 내에서 분자 배열.

다. PQT를 이용해 제작된 OTFT의 경우 공기 중에서 높은 안정성을 보이며 P3HT보다 우수한 정공 이동도 $0.07 \sim 0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 와 전류 점멸비 $10^6 \sim 10^8$ 를 나타내었다.

PQT FET 소자의 경우 P3HT와 같이 기관의 전처리 공정에 의해 octadecyltrichlorosilane(OTS)와 같은 SiO_2 기관의 자기 조립막 형성을 통해 큰 성능 향상을 보고하였다.¹⁴ 반면에, ionization potential (IP)이 HT-P3HT에 비해 0.1 eV 정도 더 커서 광산화 반응에 대한 안정성이 우수하며, 120 °C와 140 °C 사이에서 액정 상을 띠는 온도 변화에 따른 상전이가 일어난다. P3HT FET 소자는 열처리 공정에 의해 소자의 큰 성능 차이를 발견할 수 없는 반면에 PQT의 경우 135~145 °C 사이의 열처리 공정에 의해 OTFT 소자의 10배 이상의 전하 이동도 향상을 보여주었다. 이러한 현상은 P3HT의 경우 모든 thiophene 작용단에 달려 있는 긴 alkyl 사슬의 강한 상호작용에 의해 용액에서 고체 상태로 박막이 형성되는 공정 중에 이미 매우 높은 결정성을 지닌 lamellar 구조가 박막 내에 이루어지기 때문이며, 이는 열처리에 의한 개선의 여지가 나타나지 않는다. 하지만, PQT의 경우 상대적으로 alkyl 결합기간의 상호작용이 작아서 용액공정상에서는 분자 정렬을 얻기 힘들지만 열처리 공정을 통해 alkyl 결합기간의 in-

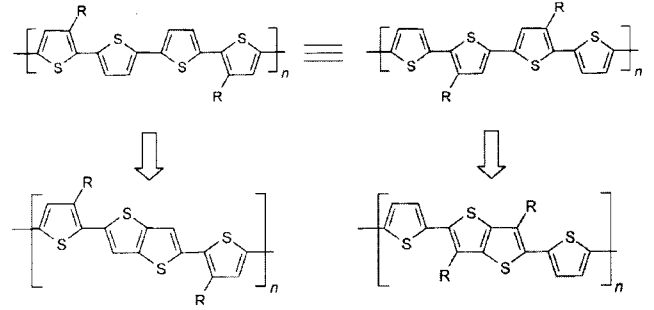


그림 8. Poly(2,5-bis-(3-alkylthiophen-2-yl)-thieno[3,2-b]thiophene)와 poly(2,5-bis(2-thienyl)-3,6-dialkylthieno[3,2-b]thiophene).

ter-digitations을 이루는 구조로 높은 결정성을 지닌 필름으로 바뀌게 된다. 또한, 특이한 점은 PQT 용액이 50 °C 이하의 낮은 온도에서 쉽게 젤 형태로 변화하며, 이러한 현상에 의해 잉크젯과 같은 프린팅 기법으로 OTFT 소자를 제작하였을 경우 소자 성능의 편차가 매우 심하게 나타났다. 이러한 젤 형성에 따른 소자 성능 편차를 극복하기 위해 PQT를 개발하였던 B. S. Ong 그룹에서 alkyl 사슬의 길이가 12개인 PQT-12를 나노입자 형태로 제작한 후 잉크젯 공정을 통해 OTFT를 구현하였으며 이때의 전하 이동도는 $0.05 \sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 정도로 높은 값을 나타내었다.¹⁶

2.3.3 Poly(2,5-bis(2-thienyl)-thieno[3,2-b]thiophene)s

PQT와 같은 polythiophene 시스템을 구조적으로 더욱 최적화시켜 OTFT 소자의 성능을 향상시키기 위한 다른 시도로서, 그림 8과 같이 두 개의 인접한 thiophene moiety를 하나의 thienothiophene으로 융합시켜 분자간 결사슬의 interdigitation을 강화시키며 결사슬 사이의 간격을 좁혀 높은 전하 이동도를 얻을 수 있는 물질이 보고되었다. 2006년 Merck의 I. McCulloch 연구팀에 의해 보고된 poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (PbTTT)의 경우 $0.2 \sim 0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하 이동도(높게는 $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상까지 보고한 사례도 있다)를 보이며 전류 점멸비는 10^6 이상으로 지금까지 보고된 P형 고분자 반도체 물질 중 가장 높은 OFET 성능을 보고하고 있다.¹⁴ PbTTT의 경우, 180 °C 정도에서 열처리를 할 경우 nematic 액정 상을 띠는데, 이 경우 테라스 구조의 평탄하면서 큰 사이즈의 결정 구조를 가져 분자간 $\pi-\pi$ 겹침 거리가 매우 가까워 높은 전하 이동도를 갖는 것으로 보고되고 있다. 또한, PQT와 비슷한 원리에 의해 고분자 주사슬의 코어 부분의 공액 구조가 조금 깨지면서 큰 IP를 가져 높은 공기 안정성을 보인다.

2.3.4 Poly(thienylenevinylene)

PQT와 PbTTT와 비슷하게 polythiophene 구조 최적화를 통한 OTFT 소자 성능 향상을 꾀한 또 다른 사례로 본 연구 그룹에서는 PQT 고분자의 반복 구조 중앙의 두 thiophene moiety 사이에 vinylene 유닛을 삽입하여 공기 안정성이 뛰어나고 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 정도의 높은 전하 이동도를 갖는 poly(1,2-(E)-bis[2-(5-bromo-3-dodecyl-2-thienyl)-5-thienyl]ethene) (PETV12T)을 보고한 바 있다(그림 9).¹⁷ 방향족 고분자 backbone에 vinylene 결합을 도입하게 되면 주사슬의 공면성(coplanarity)을 증가시키고 확장된 공액 구조를 갖게 함으로써 반도체의 밴드 갭 에너지(E_g)를 낮추는 역할을 한다. 이는 낮은 밴드 갭으로 인한 소스/드레인 전극과의 작은 접촉 저항으로 전자와 정공 모두의 이동도가 우수한 ambipolar 고분자 트랜지스터 제작에 대한

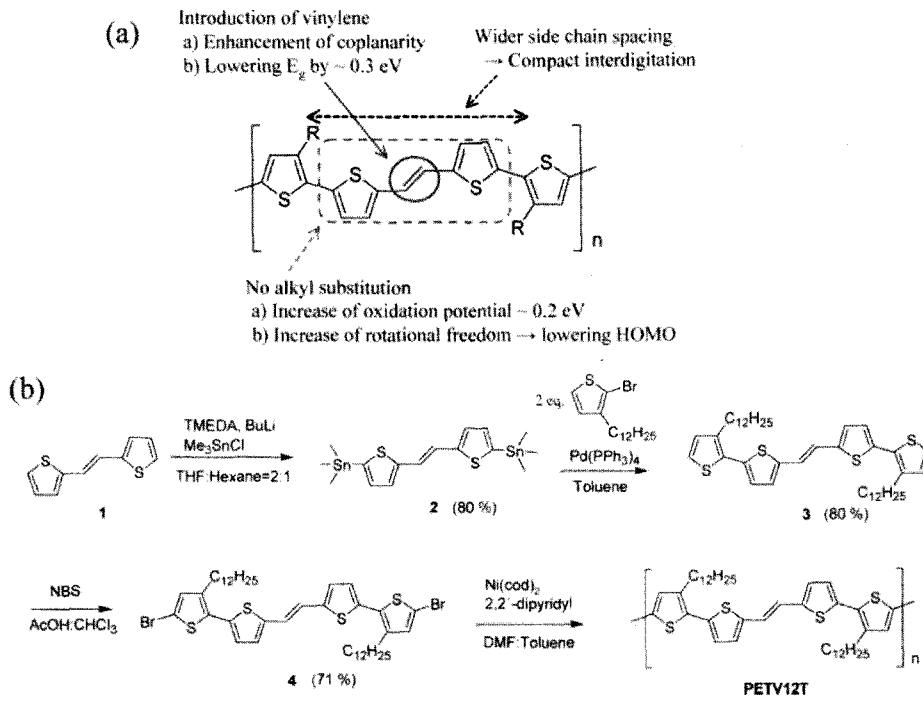


그림 9. PETV12T의 (a) 분자구조 및 (b) 합성 방법 모식도.

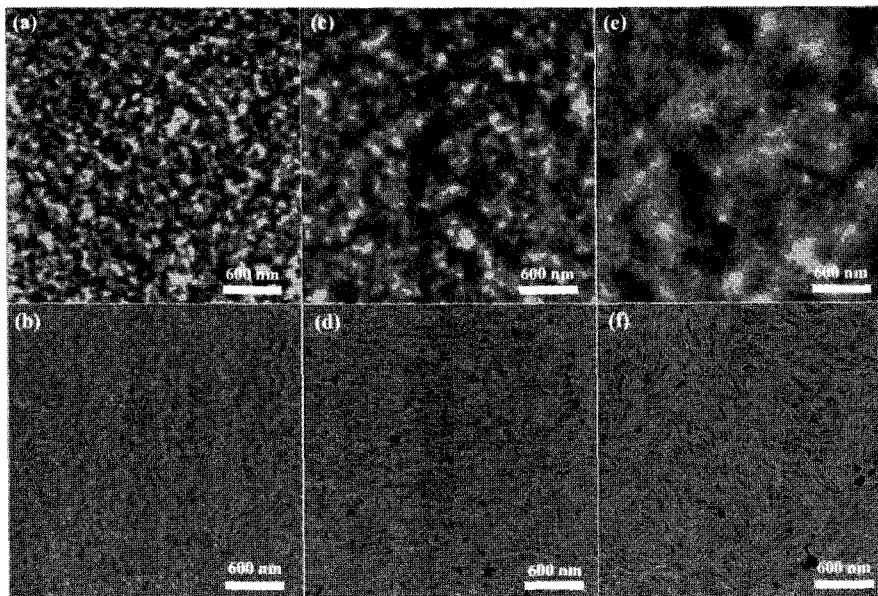


그림 10. PETV12T 열처리 조건에 따른 박막의 morphology 변화: (a,b) As casted; (c,d) 80 °C; (e,f) 110 °C; (a,c,e) Topography; (b,d,f) Phase.

잠재적 우수성을 내포함과 동시에 가시광선 영역의 넓은 광흡수가 필요한 유기태양전지의 donor 물질로도 뛰어난 특성을 기대할 수 있도록 한다. 긴 alkyl기가 치환되지 않은 dithienylethylene 그룹은 약간의 회전 자유도(rotational freedom)를 가져 고분자 반도체의 HOMO 에너지 준위를 낮춰주는 역할을 하여 공기 중의 광산화 반응에 대한 안정성을 높여준다. PETV12T 역시 PQT와 PbTTT와 비슷하게 열처리에 따라 반도체 박막의 morphology가 크게 변화하는 것을 확인할 수 있었으며, 110 °C 조건에서 열처리하였을 경우, π - π stacking을 통한 lamellar 구조의 섬유 형태를 띠는 것을 관찰할 수 있었다(그림 10). OTFT 소자 성능 역시 110 °C 어닐링 조건에서 최고 0.15 cm^2/Vs 의

전하 이동도를 얻을 수 있었다. 아울러 반도체 박막의 두께가 매우 얇아 모든 영역대의 태양광을 흡수할 수 없었음에도 불구하고 PETV12T/PCBM을 이용한 유기태양전지의 에너지 변환 효율이 1.2% 정도로 나오는 것을 보고하였다.

PQT, PbTTT, PETV12T 등의 고분자 반도체가 0.1 cm^2/Vs 이상의 높은 전하 이동도와 공기 안정성을 보여주지만, 이러한 높은 성능은 반도체 박막 형성 후의 100 °C 이상의 열처리 공정을 통해 mesophase를 얻음으로써만 가능하다는 문제가 있다. 이러한 장시간의 고온 열처리는 비교적 빠른 공정 속도를 요구하는 roll-to-roll 공정에는 적합하지 않다고 할 수 있다. 아울러서 주사수에 달리는 겔사슬의 수가 줄어

높을 때 P3HT보다 상대적으로 낮은 용해도를 갖게 되어 잉크젯과 같은 직접 인쇄공정의 적용에 어려움을 지니고 있다. 따라서, 이러한 문제점을 극복하고자 높은 온도에서의 장시간의 열처리 공정 없이 상온 공정 조건에서도 높은 결정성의 고분자 반도체 박막을 형성할 수 있는 물질을 개발하기 위한 시도들이 진행되고 있다.

2.3.5 Poly(benzodithiophene)s and Copolymers

Benzodithiophene을 기본 building block으로 하여 **그림 11**과 같은 여러 형태의 공중합체를 구성하게 되면 비교적 크고 편평한 분자구조에 인해서 cofacial $\pi-\pi$ stacking을 진전시키도록 하는데, 이것이 전하의 이동을 용이하도록 해 높은 전하 이동도를 얻을 수 있으며 높은 열 및 산화 안정성을 동시에 얻을 수 있다. 또한, 결과지의 고유한 입체 환경에 변화를 통해서 OTFT의 성능과 공정온도에 많은 변화를 유도하기도 한다. **그림 11**의 3번 물질과 같은 경우 밀집된 형태의 긴 alkyl 결사슬을 갖는데, 이는 HT-P3HT의 조밀한 alkyl 사슬과 같이 상온의 용액에서 박막으로 교체되는 와중에 alkyl 결사슬들간의 inter-digitatation의 여지를 주지 않고 매우 강한 end-to-end 결사슬의 자기조립을 유도한다. 따라서, 박막 형성 후 부가되는 열처리 공정 없이도 높은 전하 이동도를 얻을 수 있으며, 결과적으로 1번 물질의 경우 용액공정 후 후속 열처리 공정에 의해 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 정도의 이동도를 보이는 반면에 2번과 3번 물질의 경우 열처리 공정없이 각각 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 과 $0.25 \sim 0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 정도의 높은 전하 이동도를 보고하고 있다.¹⁸

2.3.6 Polyfluorene and Fluorene Type Copolymers

앞서 언급한 polythiophene 계열의 고분자들 외에 **그림 12**와 같이 다양한 종류의 고분자 반도체들이 유기트랜지스터용으로 개발되었다. 그 대표적인 예가 polyfluorene과 fluorene 계열의 공중합체이다. Fluorene 기반의 고분자 혹은 공중합체들은 유기발광다이오드(OLED)

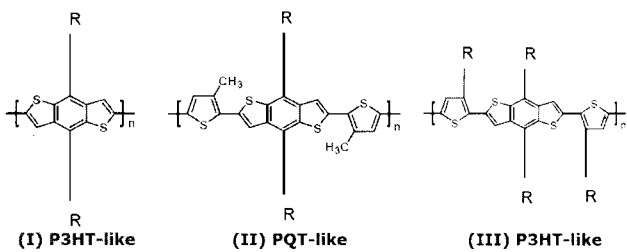


그림 11. Poly(benzodithiophene)s 과 그 유도체들의 분자구조.

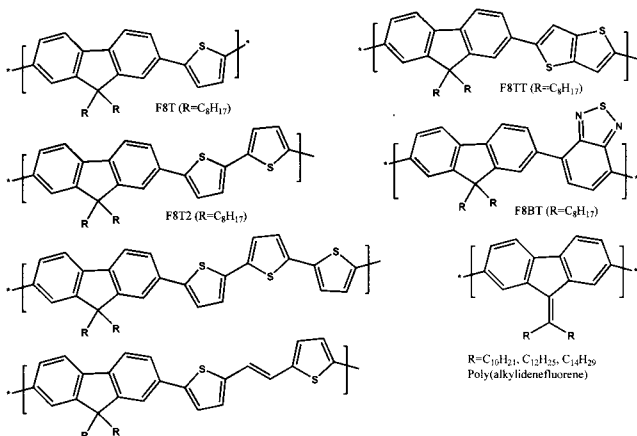


그림 12. Polyfluorene and fluorene type copolymers.

의 효율적인 발광 물질로서 오랫동안 연구가 진행이 되어왔다. 이 물질들을 이용해 OTFT 소자의 활성층(active layer)으로 적용하고자 하는 연구가 여러 차례 있어 왔으나, 이들은 대부분 $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 정도의 상대적으로 낮은 전하 이동도를 보고하였다.¹⁹ 이것은 poly-fluorene 계열의 고분자 반도체들이 polythiophene에서 나타나는 강한 $\pi-\pi$ stacking을 통한 높은 결정성 형성을 나타내지 않으며 비정질 형태의 반도체 박막을 형성하기 때문이다. Poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene) (F8T2)와 같은 경우 높은 온도의 열처리에 의해 액정 상을 나타내는데, rubbing된 polyimide 기판 위에 F8T2의 액정을 배열시켜 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 정도의 anisotropic한 전하 이동도를 보고한 바 있으나 더 이상의 성능 향상은 보고되지 않았다.²⁰ 이렇게 낮은 전하 이동도에도 불구하고 polyfluorene 계열의 고분자 반도체들은 밴드 갭 에너지가 크고 HOMO 에너지 준위가 낮아 산화 안정성이 매우 우수하다. 따라서, 고이동도의 반도체가 크게 요구되지 않는 e-paper display 구동소자 등 약간의 응용분야에서 F8T2와 같은 polyfluorene 계열의 고분자 반도체가 사용되고 있고 이에 대한 연구가 꾸준히 연구가 진행되고 있다.

2.3.7 Poly(triarylenevinylene)(PTV)

1993년에 poly(thienylenevinylene) (PTV)을 이용해 OTFT를 제작하여 $0.22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 높은 전하 이동도를 보고된 바 있다.²¹ Alkyl 사슬이 치환되지 않은 PTV의 경우 유기용매에 녹지 않기 때문에 용액 공정이 가능한 precursor 고분자인 poly[2,5-thienylene (1'-ethoxy)ethylene]를 합성 후, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 고온 열처리 공정을 통해 PTV로 변환을 시켜야 한다. 그 이후 많은 연구 그룹에서 precursor 고분자를 이용한 방법을 통해 PTV나 poly(phenylenevinylene) PPV OTFT 소자를 제작하기 위한 시도들이 있어 왔으나 이들 대부분은 1993년의 높은 이동도 값을 재현해 내지 못하였으며 대부분 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 정도의 낮은 전하 이동도 값을 얻는데 그치고 있다.

2.3.8 Polytriphenylamines

앞서 언급한 P형 고분자 반도체들은 대부분 황(sulfur) 성분이 들어간 polythiophene 계열인데, 이러한 고분자 반도체 이외에 polytriarylamines (PTAAs)이라 불리는 질소(nitrogen)를 함유하는 방향족 고분자들에 대한 연구가 최근 들어 활발하게 진행되고 있다(**그림 13**). 이는 PTAAs가 완벽한 비정질 상의 고체 박막을 형성하는데 이를 통해 간단하며 재현성이 뛰어난 공정을 통해 OTFT를 제작할 수 있기 때문이다. 또한, 공기 안정성이 우수하다고 알려진 F8T2와 비교하였을 경우에 이동도는 조금 떨어지지만 산소나 수분 및 자외선에 대한 안정성이 F8T2 보다 뛰어나다. 이러한 PTAAs가 갖는 뛰어난 재현성과 안정성에도 불구하고 결정이 아닌 비정질 박막 형성으로 인한 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 정도의 낮은 전하 이동도로 인해 그 응용성에 한계를 지

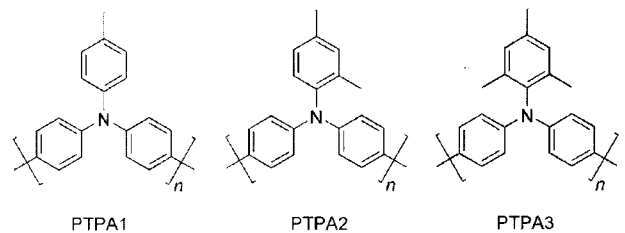


그림 13. 서로 다른 치환 패턴을 가진 poly(triphenylamine) (PTAA) 분자구조.

난다.²² 최근에 정상대의 연구팀에서 PTAAs를 기본구조로 하며 보다 높은 성능을 보여주는 공중합체를 보고하였다.²³ 그들은 이러한 비정질 반도체 고분자를 통해서 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 정도의 비교적 높은 이동도를 보고하였으며 이를 통해서 본 물질의 응용 가능성을 한 단계 높였다고 할 수 있으며 이에 대한 후속 연구가 지속적으로 이루어질지 기대한다.

이와 더불어 질소가 포함된 고분자 반도체로서, 2005년에 B. S. Ong 그룹에서는 polyindolo[3,2-b]carbazoles을 이용해 OTFT를 제작하였으며, $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전자 이동도를 보고하였다.²⁴

2.4 N형 고분자

유기 반도체를 인쇄기술에 적용해서 다양한 소자 및 응용제품을 제작하기 위해서는 앞서 언급한 P형 고분자 반도체 외에 N형 고분자 반도체 재료의 개발이 반드시 요구된다. 이는 유기물을 이용한 P-N 접합 다이오드, bipolar 트랜지스터, complementary 인버터 (inverter) (CMOS Inverter), ring oscillator 및 각종 디지털 논리회로 등 다양한 회로 제작이 가능하며 한 가지 전하만을 이용하는 unipolar 회로에 비해서 bipolar 회로가 낮은 소비전력, 높은 noise margin, 빠른 스위칭 (switching) 속도 등 여러 가지 장점을 지니고 있기 때문이다. 현재까지 고분자를 포함한 P형 유기 반도체 재료에 관한 연구는 활발히 진행된 반면에 N형 유기 반도체 재료에 대한 연구는 상당히 미진한 편이었다. 그 이유는 우선 그 동안 연구되었던 대부분의 공액 고분자가 전자보다 정공의 이동이 쉬운 경향이 있다. 또한, N형 유기 반도체는 합성이 매우 어려우며, 에너지 준위 상 공기 중의 산소나 수분에 의해 전자가 쉽게 트랩 (trap) 되어 공기 중에 노출되었을 경우 쉽게 OTFT 소자의 성능이 현저히 저하되기 때문이다. 하지만, 최근 Northwestern 대학의 A. Facchetti와 T. J. Marks를 중심으로 공기 안정성이 우수한 N형 유기 고분자 반도체 소재에 대한 주목할 만한 연구 결과들이 보고되고 있다.

2.4.1 Naphthalene-bis(dicarboximide)(NDI) Polymer

현재까지 보고된 N형 유기 반도체 소재는 대부분이 기상증착 (vapor deposition)을 통해 박막 제작이 가능한 단분자 소재이며, $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 고이동도를 갖는 용액공정이 가능한 N형 고분자 및 단분자 유기 반도체 소재가 극소수에 불과한 실정이다. 이마저도 phenyl-C61-butiric-acid-methyl ester (PCBM)과 같은 용액공정이 가능한 fullerene (C_{60}) 유도체의 경우처럼 공기 안정성이 떨어져 실질적으로 인쇄기술을 통해서 OTFT에 활용 가능하기엔 한계를 갖는다. 하지만, N형 고분자 반도체 소재 개발도 P형 못지 않게 괄목할 만한 성장을 계속 하고 있는 상태이며, 특히 최근 northwestern 대학과 이들이 spin-off한 벤처 기업인 polyera의 A. Facchetti 그룹에서 naphthalene-bis(dicarboximide) (NDI)를 기반으로 한 공기안정성이 우수하고 $0.45 \sim 0.85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 정도의 높은 전자 이동도를 갖는 N형 고분자 반도체 소재를 개발하여 보고하였다(그림 14, 15).²⁵

NDI 코어는 P(NDI2OD-T2) 고분자 반도체의 핵심 구성 요소라고 할 수 있다. 이는 코어 부분에 강한 electron-depletion과 높은 공간규칙성을 동시에 부여하여 전자의 이동에 용이한 고분자 골격을 형성하도록 한다. 특히, perylene-bis(dicarboximide) (PDI)에 비해 NDI 코어는 전자 친화도가 높고, 더욱 확장된 π -공액 구조를 가지며 그림 16의 합성 단계에서 순수한 2,6-diastereoisomers를 분리해 낼 수 있어 공간규칙성이 뛰어난 고분자 골격을 만들어 낼 수 있다. Rylene 질소 원소에 치환된 alkyl 사슬 [여기서는 2-octyldodecyl(2OD)]은 전자의 이동에 방해를 주지 않으면서 고분자 반도체의 용해도를 부여

하여 용액 공정을 통한 소자 제작이 가능하도록 한다. 마지막으로 NDI 코어와 공중합체를 이루고 있는 dithiophene(T2)은 안정성이 우수하고 큰 공액 구조와 평탄(planar)한 막대 같은 (rod-like) 고분자가 되도록 한다. 280 kDa 정도의 높은 분자량을 갖는 P(NDI2OD-T2)의 한가지 주목할 점은 XRD와 같은 결정분석을 통해 특이할 만한 결정성을 발견하지 못하고 비정질 상을 띠는 것으로 파악됐음에도 불구하고 매우 높은 전자 이동도를 보인다는 것이다. 이러한 높은 이동도는 분자량이 높은 P3HT의 박막 때와 비슷하게 섬유 형태의 morphology를 통해 향상된 inter-domain 간의 연결 때문에 나타나는 것으로 보인다. 또한, top-gate P(NDI2OD-T2) 소자는 사용된 고분자 절연체의 유전상수

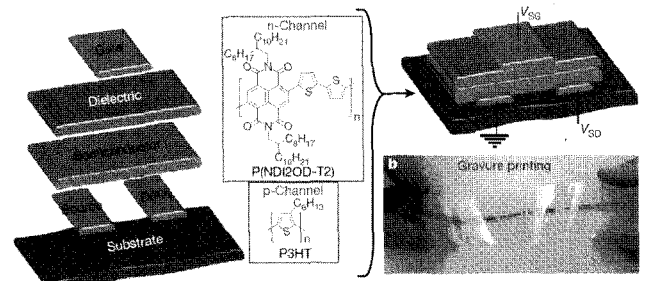


그림 14. P(NDI2OD-T2) 분자구조 및 OTFT 소자 구조.

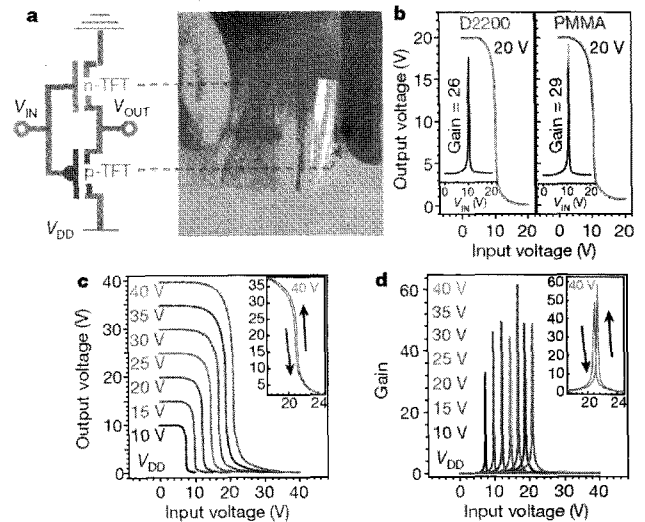


그림 15. P(NDI2OD-T2)과 P3HT를 이용해 제작된 고분자 complementary inverter 회로.

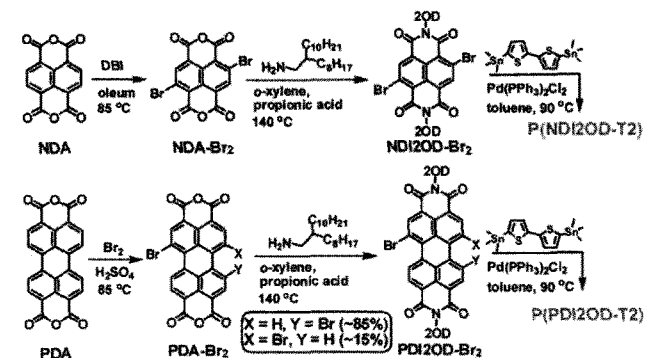


그림 16. P(NDI2OD-T2)와 P(PDI2OD-T2) 고분자 합성.

(dielectric constant)에 관계없이 일정한 전하 이동도를 보이는데 이는 PTAA와 같은 대부분의 비정질 반도체와 rubrene 단결정과 같은 OTFT 소자에서 보이는 경향성과는 다른 것이다. P(NDI2OD-T2)의 경우 2OD의 긴 alkyl 사슬에 의해 고분자 절연체와 NDI 코어 사이의 간격이 넓어져 직접적으로 절연체의 쌍극자(dipole)에 의해 전자의 이동이 방해 받는 힘이 미약해 나타나는 것으로 설명하고 있다.

P(NDI2OD-T2)은 1.45 eV 정도의 낮은 광 흡수 밴드 갭 에너지를 보이며, -4.0 eV의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위를 나타낸다.²⁶ -4.0 eV의 LUMO 에너지 값은 지금까지 보고된 어떠한 N형 고분자 반도체에 비해 가장 낮은 값을 나타내며, 금(Au)과 같은 일 함수(work function)가 큰 금속 전극을 통한 효율적 전자 주입이 문제되지 않도록 한다. 그 동안 보고된 대부분의 N형 유기 반도체 소재들은 높은 LUMO 준위를 갖고 있어 공기 중의 안정성에 취약하고 전자의 효율적인 주입을 위한 소스와 드레인 전극의 선택의 폭이 한정돼 N형과 P형 모두를 인쇄공정을 통해 회로를 제작하는데 제약이 존재하였는데, P(NDI2OD-T2)을 통해 이러한 문제가 어느 정도 해결되었다고 할 수 있다. P(NDI2OD-T2)과 P형 고분자 반도체의 대표적인 예인 P3HT를 사용하여 complementary 인버터 회로를 Gravure 방법 등을 통해 제작하였으며 높은 gain과 noise margin을 갖는 고분자 반도체 회로를 구현하였다. 현재 이 물질을 활용해 다양한 회로들이 인쇄공정을 통해서 제작되고 있으며 ETRI의 본 연구 그룹에서도 잉크젯 프린팅 공정을 통해서 0.4 cm²/Vs의 매우 높은 이동도를 지닌 OTFT와 CMOS, Ring Oscillator를 제작 보고한 바 있다.²⁷

2.4.2 Poly(benzobisimidazobenzophenanthroline)(BBL)

OTFT에 적용된 N형 고분자 반도체 중에 처음으로 보고된 물질은 A. Babel과 공동연구자가 발표한 double-stranded 형의 용액 주조

가 가능한 poly(benzobisimidazobenzophenanthroline)(BBL)이다.²⁸ 용액공정으로 제조된 이 ladder-type 고분자 박막의 전자 이동도는 0.03 cm²/Vs, 점결비는 5×10⁵의 값을 나타내었다. 그 이후 2008년에 1차원적인 BBL 나노벨트(nanobelt)를 형성하여 OTFT에 적용한 사례가 있으며 7×10⁻³ cm²/Vs 정도의 전자 이동도를 보고하고 있다(그림 17).²⁹ 한가지 주목할 점은 1차원 구조의 BBL 나노벨트는 일반적인 단분자 유기반도체나 다른 고분자 유기반도체 나노선(nanowire)이나 나노섬유(nanofiber)에서 나타나는 장축을 따라 face-to-face 적층을 이루는 것과 달리 BBL 나노벨트의 장축에 대해 수직으로 face-to-face packing이 이루어 진다는 점이다. 이러한 특이한 분자배열 때문에 상대적으로 낮은 전자 이동도를 나타내지만, 전례 없이 뛰어난 공기 중의 안정성을 보고하였다.

2.4.3 기타 N형 고분자 반도체

앞서 언급한 NDI 유도체나 BBL 이외에 poly(N-(2-octyldodecyl)-2,2'-bithiophene-3,3'-dicarboximide)(PBTT),³⁰ poly{[N,N'-bis(2-decyl-tetradecyl)-3,4,9,10-perylene diimide-1,7-diyl]-alt-(dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene-2,6-diyl)}(PDI-1),³¹ poly(perylene bisimide acrylate)(PPerAcr), polystyrene-block-poly(perylene bisimide acrylate)(PS-b-PPerAcr)와³² 같은 많지는 않지만 소수의 N형 고분자 반도체 소재들이 개발되어 보고되었다(그림 18). 하지만, 이들 대부분은 10⁻³~10⁻² cm²/Vs 정도의 낮은 전자 이동도를 보고하고 있으며 향후 분자구조나 공정의 최적화를 통한 성능 개선의 필요성이 많이 남아 있는 상태이다. 지금까지 연구된 대부분의 N형 고분자 반도체들은 NDI나 PDI core를 기반으로 하고 있다. 이와 달리 전혀 다른 core를 가진 N형 고분자 반도체가 소개된 바 있는데 PBTT가 대표적인 예이다. PBTT의 경우 열처리

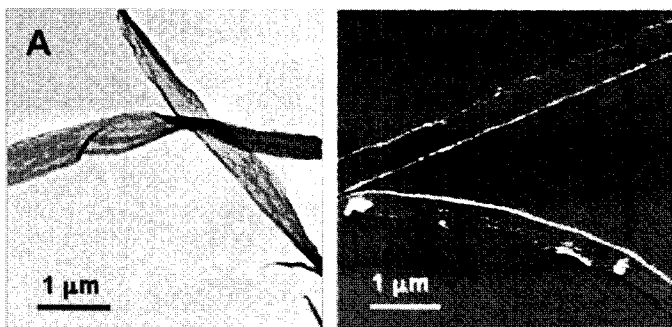


그림 17. BBL 나노벨트의 TEM과 SEM 이미지, 분자배열 모식도.

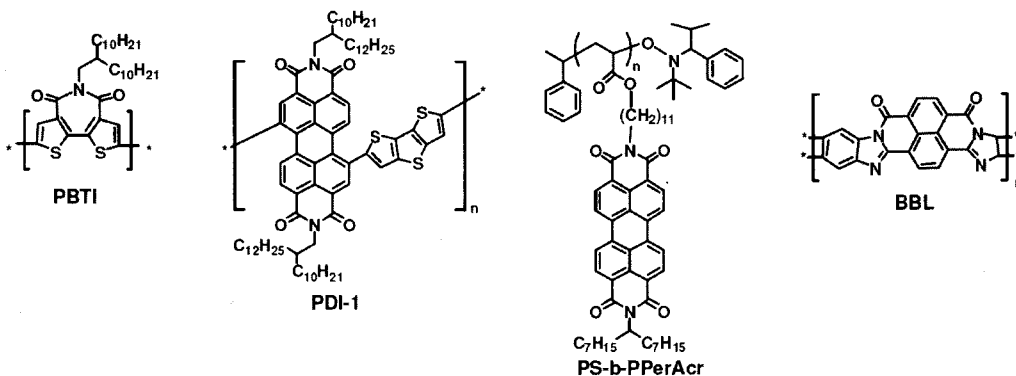
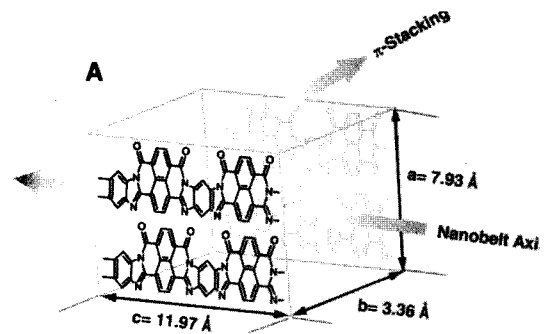


그림 18. N형 고분자 반도체.

를 통해 테라스 구조의 결정성이 매우 높은 고분자 박막을 형성하며, $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 정도의 전자 이동도와 10^7 의 전류 점별비를 나타낸다. 한가지 특이한 점은 PBTI homopolymer가 두 개의 bithiophene과의 공중합체를 구성하여 poly(N-(2-octyldodecyl)-2,2':5,2'':5'', 2'''-quaterthiophene-3,3'-dicarboximide)를 형성하게 되면 PBTI 자체의 N형 특성이 아닌 P형 OTFT 특성을 보이게 된다. 이때의 정공 이동도와 전류 점별비는 각각 PBTI와 유사한 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 과 10^7 이다.

3. 결론

지금까지 인쇄공정을 통해서 전자소자를 제작하기 위해서 사용되는 공액성 고분자 반도체 재료의 종류와 이를 통해서 제작된 소자 특성 및 연구 동향에 대해서 알아보았다. 고분자 반도체 재료는 단분자 재료에 비해서 현재까지 낮은 성능을 보여 주고 있으나, 향후 활발한 연구를 통해서 단분자 반도체 재료와 유사한 성능인 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 전자 이동도를 일반적으로 얻을 수 있을 것으로 예측된다. 다만, 인쇄공정에 적용하여 실제 제품으로 응용되기 위해서는 재료 개발뿐만 아니라 다양한 공정 측면의 연구가 동시에 이루어 져야 할 것이다. 그 중에서도 용액공정을 통해서 제작된 소자간의 높은 성능 균일성 및 소자의 안정성 확보가 대면적 응용에 중요한 요소라고 할 수 있다. 또한, 고분자 반도체 재료의 용해도를 더욱 향상시키거나 분자량 향상을 통한 점도 조절을 통해서 대표적인 인쇄 공법인 잉크젯 공정 시 발생하는 Coffee Ring Effect 등의 문제를 최소화시키는 최적의 잉크를 만들어 내는 잉크화 기술 또한 중요한 기술이라고 할 수 있다. 이 밖에도 고분자 절연체와의 적층 공정이 가능한 재료²⁸ 및 공정 기술 개발, 재료의 값싼 합성법 개발 등이 필요하다고 할 수 있다.

참고문헌

1. Y.-Y. Noh, N. Zhao, M. Caironi, and H. Sirringhaus, *Nature Nanotech.*, **2**, 784 (2007).
2. <http://www.scopus.com>.
3. H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, **17**, 2411 (2005).
4. Y.-Y. Noh, *et al.*, *Chem. Mater.*, **17**, 3861 (2005).
5. Y.-Y. Noh, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 043501 (2005).

6. K.-J. Baeg, Y.-Y. Noh, J. Ghim, S.-J. Kang, H. Lee, and D.-Y. Kim, *Adv. Mater.*, **18**, 3179 (2006).
7. G. H. Heilmeyer and L. A. Zanon, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 603 (1964).
8. A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1210 (1986).
9. H. Sirringhaus, *et al.*, *Nature*, **401**, 685 (1999).
10. Y.-Y. Noh, J.-J. Kim, Y. Yoshida, and K. Yase, *Adv. Mater.*, **15**, 699 (2003).
11. R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. S. Liu, and J. M. Frechet, *Adv. Mater.*, **15**, 1519 (2003).
12. J.-F. Chang, *et al.*, *Chem. Mater.*, **16**, 4772 (2004).
13. J. Ficker, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1377 (2004).
14. B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, and S. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3378 (2004).
15. I. McCulloch, *et al.*, *Nature Mater.*, **5**, 328 (2006).
16. Y. Li, Y. Wu, P. Liu, M. Birau, H. Pan, and B. S. Ong, *Adv. Mater.*, **18**, 3029 (2006).
17. B. Lim, *et al.*, *Adv. Mater.*, inpress (2009).
18. H. Pan, Y. Li, Y. Wu, P. Liu, B. S. Ong, S. Zhu, and G. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 4112 (2007).
19. B. S. Nehls and U. Asawapirom, *et al.*, *Adv. Func. Mater.*, **14**, 352 (2004).
20. H. Sirringhaus, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 406 (2000).
21. H. Fuchigami, A. Tsumura, and H. Koezuka, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1372 (1993).
22. J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, and D. de Leeuw, *Chem. Mater.*, **16**, 4543 (2004).
23. D. S. Chung, *et al.*, *Chem. Mater.*, **20**, 3450 (2008).
24. Y. Li, Y. Wu, and B. S. Ong, *Macromolecules*, **39**, 6521 (2006).
25. H. Yan, *et al.*, *Nature*, **457**, 679 (2009).
26. Z. Chen, Y. Cheng, H. Yan, and Facchetti, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 8 (2009).
27. Y.-Y. Noh, *Plastic Electronics Asia 2009*, 8-10 June (2009).
28. A. Babel and S. A. Jenekhe, *Adv. Mater.*, **14**, 371 (2002).
29. A. L. Briseno, *et al.*, *Chem. Mater.*, **20**, 4712 (2008).
30. J. A. Letizia, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9679 (2008).
31. X. Zhan, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7246 (2007).
32. S. Huttner, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 093302 (2008).