

표면 에너지 제어를 통한 유기 전계 효과 트랜지스터의 전하 이동도 향상

김석규^{1*} · 김광훈^{1*} · 정동영^{1*} · 장용찬² · 김민지¹ · 이원호² · 이은호^{1,†}

¹금오공과대학교 화학공학과

²금오공과대학교 고분자공학과

*본 논문의 공동 주저자

(2023년 05월 11일 접수, 2023년 05월 22일 수정, 2023년 05월 23일 채택)

Improvement of Charge Carrier Mobility of Organic Field-Effect Transistors through The Surface Energy Control

Seokkyu Kim^{1*}, Kwanghoon Kim^{1*}, Dongyeong Jeong^{1*}, Yongchan Jang², Minji Kim¹,
Wonho Lee², Eunho Lee^{1,†}

¹Department of Chemical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, 39177, Korea

²Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, 39177, Korea

*These authors contributed equally to this work

(Received May 11, 2023, Revised May 22, 2023; Accepted May 23, 2023)

요약: 유기 전계효과 트랜지스터(OFETs)는 유기 반도체를 채널층으로 하여 유연한 기판에서 제작할 수 있어 차세대 전자 소자 분야에서 각광받고 있다. 특히 diketopyrrolopyrrole (DPP) 계열 고분자 반도체는 다른 유기 반도체에 비하여 전하 이동도가 높아 활발하게 활용되고 있지만 여전히 무기 반도체에 비하여 낮아, 유기 반도체의 전하 이동도를 향상시키기 위한 여러 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 절연체와 고분자 반도체 사이에 자가 조립 단층 박막을 형성하여 표면 에너지를 제어함으로써 고분자 반도체의 결정성을 향상시키고자 하였다. 이를 통해 고분자 박막의 결정성을 성공적으로 제어할 수 있었고, 유기 반도체의 전하 이동도를 $3.57 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 에서 $5.12 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로 약 14배 향상시킬 수 있었다.

Abstract: Organic field-effect transistors (OFETs) are attracting attention in the field of next-generation electronic devices, and they can be fabricated on a flexible substrate using an organic semiconductor as a channel layer. In particular, DPP-based semiconducting conjugated polymers are actively used because they have higher charge carrier mobility than other organic semiconductors, but they are still lower than inorganic semiconductors, so various studies are being conducted to improve the charge carrier mobility. In this study, the charge carrier mobility is improved by controlling the surface energy of the substrate by forming self-assembled monolayers (SAMs). As the surface energy of the substrate is controlled by the SAMs, the crystallinity increases, thereby improving the charge carrier mobility by 14 times from $3.57 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ to $5.12 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Keywords: Transistors, Electronic device, Surface energy, Crystallinity, Self-assembled monolayers, Semiconductor

[†] Corresponding author: Eunho Lee (leeh@kumoh.ac.kr)

1. 서론

유기 전계효과 트랜지스터(organic field-effect transistors, OFETs)는 우수한 전기적 특성, 기계적 유연성 뿐만 아니라 저비용, 용액 공정의 용이성까지 지닌 유기 반도체 소재를 사용하기에 차세대 전자 소자를 개발하기 위한 핵심 기술로 부상하고 있다[1-3]. 이러한 장점을 토대로 OFETs는 최근 다양한 전기화학적 센서, 디스플레이 및 메모리 장치와 같은 반도체 소재 및 소자와 관련된 응용 분야에 다양하게 적용되고 있다[4]. 그러나 차세대 응용 분야의 확장을 위해서는 소자의 오랜 시간 동안 안정적으로 작동할 수 있는 높은 신뢰성 및 고성능 소자의 개발이 필수적이라 할 수 있다. 이러한 관점에서, 유기 반도체 소재와 유전체의 계면 제어는 OFETs의 안정성, 재현성 및 신뢰성을 크게 향상시킬 수 있는 중요한 접근 방법이고, 이와 관련된 연구가 다양한 형태로 이루어지고 있다[5,6].

일반적으로 OFETs의 성능은 유기 반도체와 유전체 층 사이 계면의 품질에 크게 의존하는데, 그 중에서도 전하의 이동도(carrier mobility)와 같은 전기적 특성은 반도체 소재가 인접하고 있는 계면에 영향을 상당히 받는다[7]. 따라서, OFETs의 전기적 특성을 최적화하고 고성능 소자의 개발을 위해서는 반도체와 유전체 사이의 계면 제어가 필수적이다. OFETs에서의 전하 이동도는 유기 반도체와 유전체 층의 계면에 존재할 수 있는 결함, 불순물 또는 거칠기에 강하게 영향을 받고, 이는 제작된 소자의 전하 이동도를 급격하게 감소시켜 전기적 특성을 크게 감소시킨다. 반면에 물리적으로 매끄럽고, 전기적으로 균일한 계면은 전하의 산란을 감소시켜 전하 이동도를 향상시킬 수 있다[8]. 따라서, 고성능 OFETs를 달성하기 위해서는 유기 반도체와 유전체 층의 계면 특성을 효과적으로 제어하는 것이 중요하다.

또한, 고성능 OFETs 실현을 위해서는 효과적인 계면 제어 뿐만 아니라, 전기적 특성 및 안정성이 우수한 유기 반도체의 개발이 중요하다. 이러한 후보군 중 하나는 poly(diketopyrrolopyrrole-terthiophene)(PDPP3T)로, 우수한 전하 이동도, 열 안정성 및 공기 안정성으로 인해 최근 들어 다수의 연구자들에게 관심을 받고 있다[9,10]. PDPP3T 기반 OFETs는 고분자 체인을 따라 효율적인 전하 이동을 가능하게 하는 독특한 분자 구조로 인해 전하의 이동도가 높다는 것이 다수 연구 그룹에 의해 입증되어왔다[11]. 뿐만 아니라 광범위한 온도 및 습도와 같은 다양한 환경 범위에서도 후처리 공정을 통해 상대적으로 전하 이동도가 향상될 수 있다는 시도가 이뤄졌으나[12], 궁극적으로 고분자 반도체의 결정제어 혹은 소재 내 결함제어와 같은 구조에 대한 이해 및 전기적 특성에 미치는 영향에 대한 분석이 미비한 실정이다.

본 연구에서는 자가 조립 단층(self-assembled monolay-

ers, SAMs)을 활용하여 서로 다른 표면 에너지를 지닌 유전체를 제작하고, 이를 통해 제작된 OFETs의 전기적 특성 및 유기 반도체의 구조적 변화, 그리고 표면 에너지 간의 상호 관계를 파악하고자 한다. 이러한 접근 방법을 통해 PDPP3T 고분자와 기판 간의 상호작용을 조절할 수 있었고, PDPP3T의 결정성을 성공적으로 제어할 수 있었다. 이는 결과적으로 제작된 OFETs의 전하 이동도를 약 14배 이상 크게 향상시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구를 통해 유전체의 표면 에너지와 유기 반도체 소재 기반 OFETs의 전기적 특성에 미치는 영향을 통해 향후 고분자 반도체 소재를 포함한 다양한 나노 소재 기반 전자소자의 특성을 크게 향상시킬 수 있기를 기대해 본다.

2. 실험 방법

2.1. PDPP3T-octadecyl (PDPP3T-OD) 합성

반응 용기에 2,5-bis(trimethylstannyl)thiophene (0.120 g, 0.293 mmol), 3,6-bis(5-bromothiophenyl)-2,5-bis(2-octyldodecyl) pyrrolopyrrole-1,4-dione (0.297 g, 0.293 mmol) (SunaTech inc), Pd₂(dba)₃ (2 mol%), tri(o-tolyl)phosphine (8 mol%)을 정제된 toluene (10 mL)에 녹인 후 110°C에서 24시간 교반하였다. 반응 종료 후 상온에 충분히 식혀 둔 뒤 methanol (200 mL)에 침전시킨 후 여과해 생성물을 회수하였다. 회수한 생성물을 methanol, hexane, chloroform 순으로 Soxhlet 추출을 각각 6시간 진행하였으며, 최종적으로 얻어진 고체 생성물을 다시 methanol에 침전시킨 후 상온에서 진공 건조하였다. Fig. 1a는 PDPP3T-OD의 단량체인 2,5-bis(trimethylstannyl)thiophene의 합성 방법이며 선행논문을 참고하였다[13]. Fig. 1b는 고분자의 합성 방법이다. 합성된 PDPP3T-OD의 수평균 분자량은 62.3 kg/mol이다. Size exclusion chromatography (SEC)를 이용하여 분자량 측정을 진행하였으며 이때 유출 용매로 80 °C의 ortho-dichlorobenzene (o-DCB)를 사용하였고, 단 분산 polystyrene을 표준 분자량으로 사용하여 검정하였다.

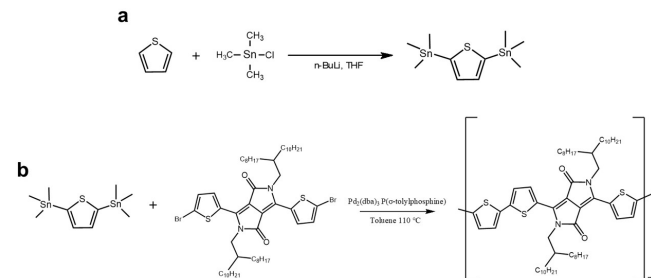


Figure 1. (a) 2,5-bis(trimethylstannyl)thiophene 합성 방법. (b) PDPP3T-OD 합성 방법.

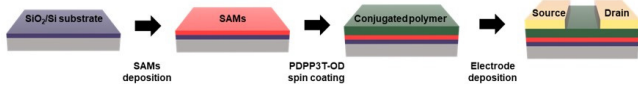


Figure 2. OFETs 소자 제작의 모식도.

2.2. PDPP3T-OD 기반 OFETs 소자 제작

Fig. 2에서 보여지는 바와 같이 200 nm SiO₂/Si 기판의 표면상태를 친수성으로 변화시키기 위하여 UV/ozone 표면처리를 30분 동안 진행하였다. 이후 hexametyldisilazane (HMDS), octyltrichlorosilane (OTS) (0.5 mL)를 정제된 toluene (200 mL)와 혼합하여 용액을 각각 제조하였다. 화학 반응을 위해 준비된 기판을 용액에 30분간 담그고 난 이후에, toluene, ethanol 순으로 세척하고 120°C에서 20분간 가열하여 기판 위에 SAMs을 증착하였다. PDPP3T-OD 용액 제작을 위해 chlorobenzene에 8 mg/mL 농도의 용액을 제작하고, SAMs이 증착된 기판 위에 spin coater를 활용하여 고분자 박막을 형성하였다. 소스/드레인 전극이 패터닝된 shadow mask를 고분자 박막이 코팅된 기판 위에 올리고 열 증착기를 활용하여 100 nm의 Au를 증착시킴으로써 OFETs 소자를 제작할 수 있었다. 만들어진 OFETs의 채널 폭은 600 μm이고 채널의 길이는 100 μm로 제작되었다. 제작된 OFETs 소자의 전기적 특성은 Keithley 4200 정밀 소스 측정기를 사용하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 3a는 앞의 2.2절에서 언급한 공정으로 제작한 OFETs 소자의 구조를 나타낸 것이고 Fig. 3b는 유전체와 반도체 채널 사이에 증착된 서로 다른 탄소 사슬의 길이를 지닌 SAMs의 화학구조를 나타낸 것이다. 탄소 사슬의 길이가 1개부터 8개까지 서로 다른 분자로 이루어져 있는 SAMs은 하부에 위치한 SiO₂ 유전체의 영향에 대한 감소로 다른 표면 에너지를 가질 것이라 판단하였다. 이러한 표면 에너지의 차이가 채널에 위치한 고분자 반도체의 결정성에 영향을 미치고 이는 제작된 OFETs 소자의 전기적 특성에 어떠한 영향을 미칠지 분석해보고자 하였다.

먼저 서로 다른 SAMs이 증착되어 있는 기판의 표면 에너지를 Fig. 4a에 보여지는 바와 같이 접촉각 측정을 통해 계산해보았다. 기판의 접촉각 측정을 위해 증류수와 1,8-diiodomethane (DIO)을 사용하였고, 먼저 증류수를 사용한 경우 기판 위에 아무 처리도 하지 않은 Bare 기판, HMDS 처리된 기판, OTS 처리된 기판의 평균 접촉각은 각각 30.4°, 54.0°, 106.5°를 나타냈다. DIO와의 접촉각은 Bare 기판, HMDS 처리된 기판, OTS 처리된 기판 각각 평균적으로 45.0°, 50.9°, 64.8°를 보였다.

측정된 접촉각은 아래의 Owen-Wendt [14] 및 Young [15]의 관계식에 대입하여 기판의 표면 에너지를 계산하

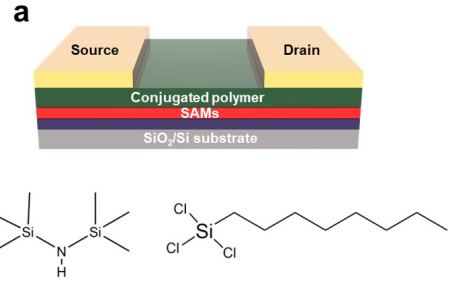


Figure 3. (a) PDPP3T-OD 기반 FETs의 구조. (b) HMDS와 OTS의 분자 구조.

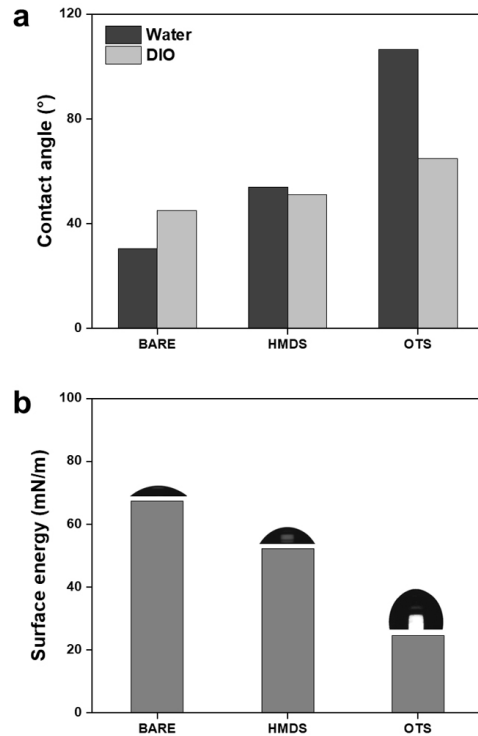


Figure 4. (a) SAMs이 증착된 SiO₂/Si 기판의 DIO와 water의 접촉각. (b) SAMs이 증착된 유전체의 표면 에너지 (삼화: 서로 다른 SAMs이 증착된 기판이 물과 나타내는 접촉각의 광학 이미지).

였다(Fig. 4b).

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_S^d \times \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p \times \gamma_L^p)^{1/2}$$

여기에서, θ 는 접촉각을 뜻하며, γ_L, γ_S 는 각각 액체와 고체의 표면 에너지, γ^d, γ^p 는 각각 무극성과 극성 부분의 표면 에너지를 뜻한다. γ 는 무극성과 극성 부분의 표면 에너지의 합인으로 구할 수 있다.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

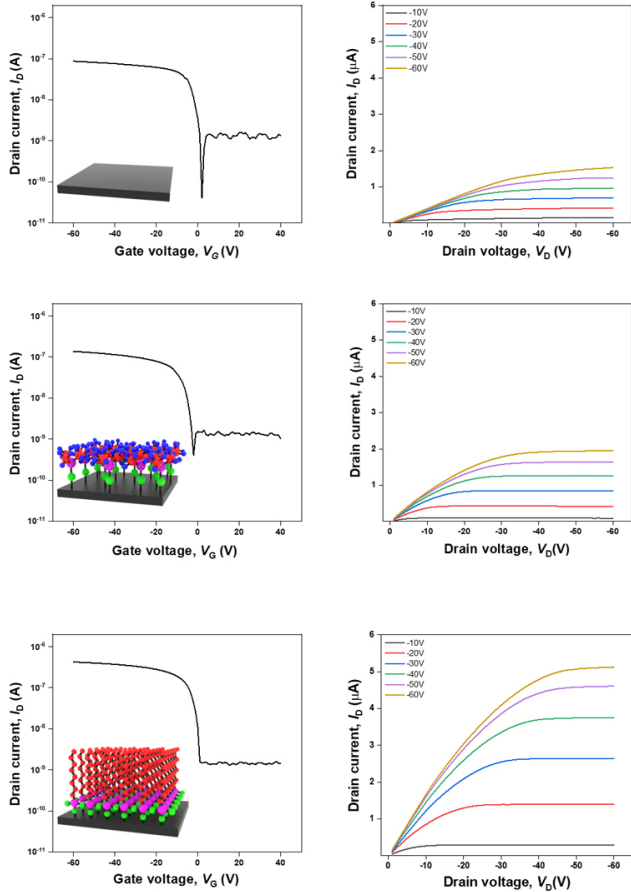


Figure 5. (a) PDPP3T-OD OFETs 전달 곡선. (b) HMDS 처리된 PDPP3T-OD OFETs 전달 곡선. (c) OTS 처리된 PDPP3T-OD OFETs 전달 곡선. (삽화: 다른 SAMs으로 증착된 기판의 모식도) (d) PDPP3T-OD OFETs ID-VD 출력 곡선 0 to -60 V, step: -10 V. (e) HMDS 처리된 PDPP3T-OD OFETs ID-VD 출력 곡선 0 to -60 V, step: -10 V. (f) OTS 처리된 PDPP3T-OD OFETs ID-VD 출력 곡선 0 to -60 V, step: -10 V.

이렇게 계산된 표면 에너지는 Bare 상태에서 67.44 mN/m ($\gamma_S^d = 37.01$ mN/m, $\gamma_S^p = 30.43$ mN/m), HMDS 처리된 기판은 52.19 mN/m ($\gamma_S^d = 33.75$ mN/m, $\gamma_S^p = 18.44$ mN/m), OTS 처리된 기판은 24.52 mN/m ($\gamma_S^d = 24.45$ mN/m, $\gamma_S^p = 0.07$ mN/m)이다[16]. 이러한 결과로부터 서로 다른 탄소 사슬 길이를 지닌 SAMs을 증착함으로써, 탄소 사슬의 길이가 길어질수록 표면 에너지가 낮아지고 기판이 소수성으로 개질됨을 확인할 수 있었다.

위의 서로 다른 표면 에너지가 고분자 반도체의 전기적 거동에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 OFETs 소자를 제작해보았다. Fig. 5는 서로 다른 SAMs이 증착된 유전체를 기반으로 제작된 OFETs의 전기적 특성 그래프이다. Fig. 5a-c는 게이트 전압에 따른 채널 전류의 변화를

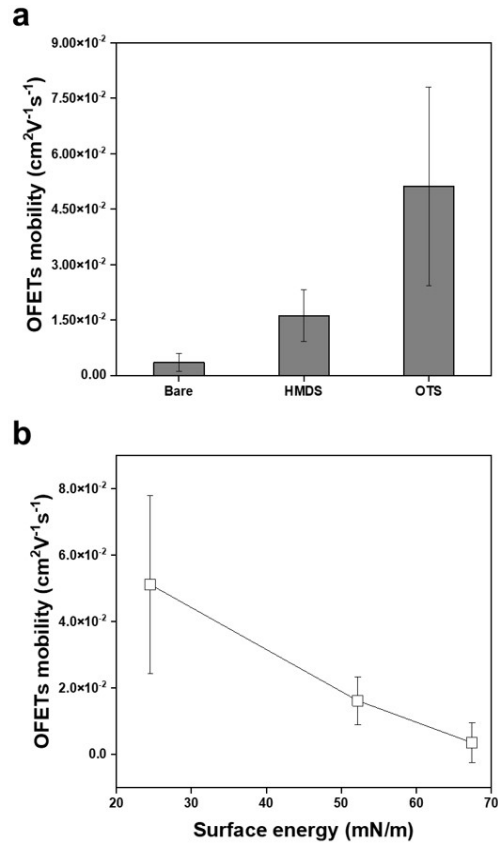


Figure 6. (a) 서로 다른 SAMs이 증착된 기판을 가진 OFETs의 전하 이동도. (b) 표면 에너지에 따른 전하 이동도의 변화 그래프.

나타낸 전달 곡선(transfer curve)이고 Fig. 5d-f는 드레인 전압에 따른 채널 전류의 변화를 나타낸 출력 곡선(output curve)이다. 전달 곡선은 드레인 전압을 -6 V로 고정하고, 게이트 전압을 40 V에서 -60 V까지 1 V씩 감소시키면서 측정하였다. 제작된 소자 모두 문턱 전압(threshold voltage)이 0 V 가까이에서 관찰되었고, 채널 전류의 점별 비율(I_{on}/I_{off}) 또한 약 $\sim 10^2$ 정도로 유사하게 나타났다. 출력 곡선에서는 -6 V에서 전류의 값이 선형적 거동함을 확인할 수 있었다. 흥미로웠던 점은 표면 에너지가 낮아질수록 전류의 값이 증가하는 경향을 보였는데, 이에 대한 설명은 추후에 논의하고자 한다.

SAMs의 증착으로 인해 서로 다른 표면 에너지가 제작된 OFETs 소자의 전하 이동도(charge carrier mobility, μ)에는 어떠한 영향을 미치는지에 대해 추가적으로 알아보기 위해 앞선 Fig. 5의 전달 곡선으로부터 다음 수식을 활용하여 전하 이동도를 계산하였다(Fig. 6)[17].

$$\mu = \frac{1}{C} \frac{L}{W} \left(\frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right) \frac{I}{V_D}$$

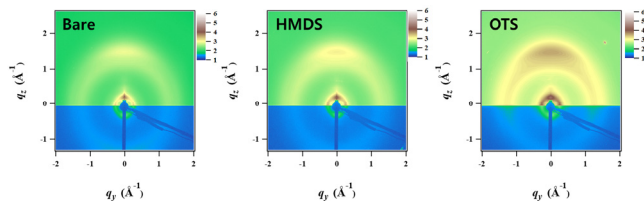


Figure 7. 서로 다른 SAMs 처리된 기판위에서의 PDPP3T-OD GIWAXS 이미지.

위 식에서 C (F/cm^2)는 정전 용량, L (cm)은 채널 길이, W (cm)는 채널의 폭, I_D (A)는 채널의 전류, V_G (V)는 게이트 전압, V_D (V)는 드레인 전압이다. 계산된 전하 이동도는 Bare 상태에서는 $3.57 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 V^{-1} s^{-1}$, HMDS 처리된 기판에서는 $1.62 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 V^{-1} s^{-1}$, OTS 처리된 기판에서는 $5.12 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 V^{-1} s^{-1}$ 로 계산되었다. 즉, 표면 에너지가 낮아질수록 출력 곡선과의 경향성과 비슷하게 전하 이동도가 향상됨을 알 수 있었다.

서로 다른 표면 에너지를 지닌 기판 위에서의 PDPP3T-D의 결정성을 분석하기 위해 grazing incident wide-angle X-ray scattering (GIWAXS)을 측정하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 서로 다른 표면 에너지를 지닌 기판 위에서의 PDPP3T-OD의 결정성을 알아보기 위해 동일 조건에서 실험 결과를 비교해보았다. 얻어진 실험 결과로부터 기판의 표면 에너지가 낮아질수록 intensity가 증가하는 것으로 보아 PDPP3T-OD 결정성이 증가하는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 기판의 표면 에너지가 낮을 때 분자간의 상호작용이 상대적으로 증가하여 분자의 결정성이 증가하는데, 이는 결과적으로 PDPP3T-OD 분자 내 전하 이동도를 크게 증가시킴으로써 제작된 소자 내에서의 전하 이동도 향상에 크게 기여했다는 것으로 추측할 수 있다[18].

4. 결론

본 연구에서는 최근까지 문제가 되던 OFETs의 낮은 전하 이동도에 대한 문제점을 극복하기 위해 유전체 층과 고분자 반도체 사이에 표면 에너지를 SAMs을 활용하여 제어하였다. 박막을 구성하는 분자의 탄소 사슬이 길어질수록 표면 에너지는 감소하였고 이로 인해 채널을 구성하는 고분자의 결정성이 증가하여 결과적으로 제작된 OFETs 소자의 전하 이동도가 크게 향상됨을 확인할 수 있었다. 이는 유전체의 표면 에너지를 감소시킴으로써 결정성을 크게 향상시켜, 분자 내에서의 전하 이동 극대화를 통해 전하 이동도를 효율적으로 증가시켰기 때문으로 판단된다. 이러한 간단한 처리를 통한 계면 제어 및 유기 반도체

의 구조 제어를 통해 OFETs를 기반으로 하는 차세대 디스플레이, 메모리, 센서와 같은 다양한 산업적 응용이 용이할 것으로 기대한다.

감사의 글

이 연구는 금오공과대학교 대학 연구과제비로 지원되었음(2022, 2023).

References

1. Y. Guo, G. Yu, and Y. Liu, *Adv. Mater.*, **22**, 4427 (2010).
2. G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **10**, 365 (1998).
3. H. Iino, and J. Hanna, *Polym. J.*, **49**, 23 (2017).
4. C. Di, F. Zhang, and D. Zhu, *Adv. Mater.*, **25**, 313 (2013).
5. Y. Zang, F. Zhang, D. Huang, C. Di, Q. Meng, X. Gao, and D. Zhu, *Adv. Mater.*, **26**, 2862 (2014).
6. B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15259 (2007).
7. C. Di, Y. Liu, G. Yu, and D. Zhu, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1573 (2009).
8. K. Asadi, Y. Wu, F. Gholamrezaie, P. Rudolf, and P. W. M. Blom, *Adv. Mater.*, **21**, 4109 (2009).
9. A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesan, S. Gu, D. Khatiwada, Q. Wang, L. Mohammad, M. Kumar, and Q. Qiao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **145**, 193 (2016).
10. B. Tieke, A. R. Rabindranath, K. Zhang, and Y. Zhu, *Beilstein J. Org. Chem.*, **6**, 830 (2010).
11. Y. Li, P. Sonar, L. Murphy, and W. Hong, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1684 (2013).
12. Z. Wang, Z. Liu, L. Ning, M. Xiao, Y. Yi, Z. Cai, A. Sadhanala, G. Zhang, W. Chen, H. Sirringhaus, and D. Zhang, *Chem. Mater.*, **30**, 3090 (2018).
13. I. H. Jung, C. T. Hong, U.-H. Lee, Y. H. Kang, K.-S. Jang, and S. Y. Cho, *Sci. Rep.*, **7**, 1 (2017).
14. D. K. Owens, and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
15. T. Young, III. *Philosophical Trans. the Royal Soc. London*, **95**, 65-87 (1805).
16. A. Kozbial, Z. Li, C. Conaway, R. McGinley, S. Dhingra, V. Vahdat, F. Zhou, B. D'Urso, H. Liu, and L. Li, *Langmuir*, **30**, 8598 (2014).
17. E. Lee, S. G. Lee, H. C. Lee, M. Jo, M. S. Yoo, and K. Cho, *Adv. Mater.*, **30**, 1706569 (2018).
18. H. A. Um, J. Shin, T. W. Lee, M. J. Cho, and D. H. Choi, *Synth. Met.*, **184**, 61 (2013).