

공액분자의 자기조립과 이를 이용한 고성능 유기박막트랜지스터

최현호 · 이위형 · 조길원

1. 서론

최근 들어 고도의 정보화 시대를 맞이하여 이에 필요한 새로운 미래형 디스플레이 소자의 연구개발이 중요시되고 있다. 미래형 디스플레이의 핵심인 플렉서블 디스플레이 구현에 필수적인 소자 중 하나가 유기박막트랜지스터(organic thin-film transistor, OTFT)이다.¹⁻³ 유기박막트랜지스터에 관한 연구는 1980년대 초반부터 시작되었으나 반도체 성질을 나타내는 유기물을 이용한 소자에 대한 관심이 증대되면서 근래에 들어 유기 반도체를 이용한 유기박막트랜지스터에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 종이처럼 얇고 유연한 기판 위에 소자의 구현이 가능하여 롤투롤 프로세스와 같은 저렴한 용액공정으로 소자를 제조할 수 있기 때문에 고성능/저가격의 유기박막트랜지스터 개발은 중요한 차세대 연구 분야이다.

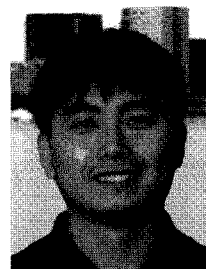
일반적으로 유기박막트랜지스터는 게이트전극, 절연층, 반도체 층, 소스-드레인으로 층상구조를 이루고 있다. 모든 계면이 소자 구동에 중요한 영향을 미치지만 특히 절연층/반도체 층 계면은 전자 이동 통로이므로 소자특성을 결정짓는 중요한 부분이다.^{4,5} 절연층의 표면 특성에 따라 계면에 인접한 수 nm 반도체 층의 분자배향이 영향을 받기 때문에 절연층의 표면 특성을 조절하여 반도체 분자의 정렬을 향상시키는 것은 중요하다. 유기반도체인 공액분자들의 정렬을 향상시킬수록 분자간 π - π 오비탈 중첩이 두꺼워지고 전하의 hopping 확률이 높아져 전하이동도가 향상한다. 또한, 소스에서 드레인으로 효율적인 전하이동이 이루어지기 위해서는 공액분자가 평면에서 소스-드레인 방향으로 일차원 정렬되는 것이 필요하다.

본 특집에서는 고성능 유기박막트랜지스터를 위한 공액분자의 자기

조립을 제어하는 최근 연구결과들을 소개하고자 한다. 우선, 절연체의 표면 특성이 공액분자의 자기조립에 어떤 영향을 미치는지 대표적인 공액분자인 펜타센의 연구 결과를 중심으로 설명하고자 한다. 이어서, 공액분자의 패터닝 및 일차원 자기조립에 대한 연구결과를 소개하고자 한다. 아울러, 유기박막트랜지스터 및 유기전자소자 제조를 위해서 많은 용액공정 방법이 제시되고 있는데, 그 중 대표적인 방법인 잉크젯 프린팅에서 공액분자간 자기조립이 이루어지는 원리와 이를 조절한 연구 결과를 알아본다.

2. 절연층의 표면특성과 공액분자의 자기조립

유기박막트랜지스터의 소자성능은 유기반도체 층과 절연층의 계면 특성에 많은 영향을 받기 때문에 절연층 표면의 화학적, 물리적 특성을 조절하여 유기반도체 층의 분자배향 및 소자특성을 향상시키는 연구는 중요한 분야 중 하나이다. 그중 절연체 층의 표면에너지와 dipole moment를 조절하여 그 위에 성장하는 유기반도체의 모폴로지 및 구



이위형
1998 ~ 2005 포항공과대학교 화학공학과(학사)
2005 ~ 현재 포항공과대학교 화학공학과(통합연구과정)



최현호
2001 ~ 2007 포항공과대학교 신소재공학과(학사)
2007 ~ 현재 포항공과대학교 화학공학과(통합연구과정)



조길원
1980 서울대학교 공업화학(학사)
1982 서울대학교 공업화학(석사)
1986 University of Akron, 고분자과학(박사)
1986 ~ 1987 University of Akron(Post-Doc. Fellow)
1987 ~ 1988 IBM Research Center(Visiting Scientist)
1988 ~ 현재 포항공과대학교 화학공학과 교수

Self-assembly of the Conjugated Molecules and its Applications in High-performance Organic Field-effect Transistors

포항공과대학교 화학공학과 (Hyun Ho Choi, Wi Hyoung Lee, and Kilwon Cho, Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology, San 31, Nam-gu, Hyoja-dong, Pohang, Gyungbuk 790-784, Korea)
e-mail : kwcho@postech.ac.kr

조를 제어하고 이를 통해 소자특성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되어왔다. 대표적인 방법으로 절연체 표면을 다양한 종류의 자기조립 단분자막(self-assembled monolayer, SAM)^{6,7} 또는 고분자 박막으로 개질하는 방법이 있다.

2.1 자기조립 단분자막을 이용한 공액분자의 자기조립 제어

SAM은 반응기에 따라 phosphonic acid, n-alkanoic acid, organosilane과 같이 다양한 종류가 있는데 organosilane은 그 종류에 따라 다양한 특성을 지닌 표면을 균일하게 만들 수 있는 표면처리 물질로 널리 이용되고 있다. Organosilane은 기판 표면 hydroxyl기와 화학 반응하여 SAM을 형성한다. 1997년에 Jackson 연구팀은 최초로 octadecyltrichlorosilane(ODTS)이 처리된 SiO₂를 게이트 절연층으로 사용하여 펜타센 소자의 성능을 향상시킨 결과를 보고하였다.⁸ 연구팀에서 개발한 소자는 전하이동도가 1.5 cm²/Vs, 점멸비가 10⁸, 문턱 전압이 0 V에 가까운 특성을 나타내었다. 한편, Iwasa 연구팀은 SAM 말단기의 화학조성이 소자 특성에 미치는 영향을 연구하여 fluorinated SAM이 처리된 SiO₂를 게이트 절연층으로 사용하면 절연층/반도체 층 계면에 hole이 집적되어 문턱 전압이 양으로 변화되고, 전하이동도가 증가한다는 연구 결과를 발표하였다.⁹ 이러한 현상은 SAM 말단기의 화학조성에 따라 표면 dipole moment의 차이가 생기고 이 차이로 인해 소자 성능이 바뀐다고 설명된다.

Organosilane 화학조성이 OTFT 특성에 큰 영향을 미치지만 head group의 화학조성이 같더라도 alkyl chain의 길이가 다르면 그 위에 성장하는 반도체 박막의 모폴로지 및 구조가 바뀔 수 있다. Bao 연구팀은 SiO₂에 처리된 표면특성과 펜타센 박막 구조간의 상관관계를 atomic force microscopy (AFM)와 grazing-incidence x-ray diffraction (GIXD)로 분석하였다.¹⁰ Hexamethyldisilazane(HMDS) 표면에 증착된 펜타센은 submonolayer 단계에 facet island 형태지만 ODTS 표면 위에서는 dendritic island 형태를 가진다(그림 1(a),(b)). Facet island 형태의 펜타센은 dendritic island 형태의 펜타센보다 결정성이 높으며(그림 1(c),(d)) 소자 특성에 영향을 미쳐 약 7배의 전하이동도 차이를 가져온다고 보고했다. 표면 에너지는 거의 유사하지만 organosilane의 alkyl chain 길이가 펜타센 자기조립에 미치는 영향은 이후 Cho 연구팀에 의해 체계적으로 분석되었다. 짧은 alkyl chain을 가진 organosi-

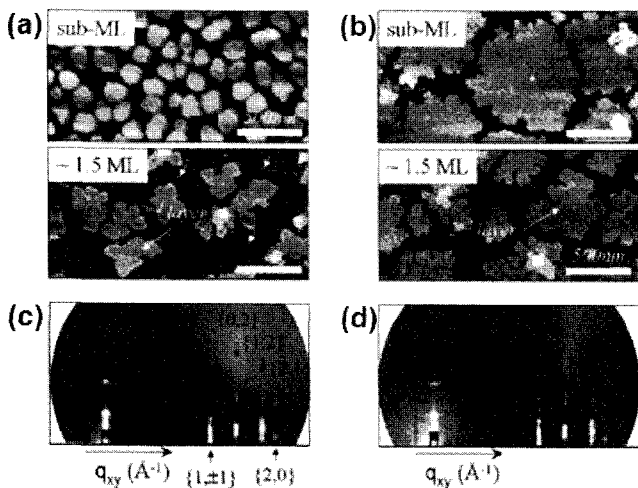


그림 1. (a) HMDS와 (b) OTS 처리된 SiO₂/Si 기판 위에 증착한 펜타센 sub-monolayer와 1.5 ML의 atomic force microscopy(AFM) 이미지. (c) HMDS와 (d) OTS 처리된 표면 위에 증착한 펜타센 60 nm 필름의 2D GIXD pattern.

lane 표면에 증착된 펜타센은 결정성이 높고 grain이 커 높은 전하이동도를 가진다. 이는 alkyl chain이 짧은 organosilane 표면 위에서 펜타센의 증착동안 높은 diffusion mobility를 가지기 때문이라고 보고하고 있다.¹¹

같은 alkyl chain 길이를 가진 SAM이더라도 펜타센의 분자배향은 SAM의 phase state(ordered/disordered)에도 크게 영향을 받는다. Cho 연구팀은 ODTS-SAM의 phase state가 펜타센 자기조립에 미치는 영향과 이것이 소자 성능에 미치는 영향을 분석하였다(그림 2(a),(b)).¹² Ordered SAM에 증착된 펜타센은 disordered SAM에 증착된 것에 비해 결정성이 높고 interconnectivity가 좋아 1.5~2배 높은 전하이동도를 가진다. 또한, 기판 온도가 펜타센 성장에 미치는 영향도 분석하였는데, 기판온도가 올라갈수록 펜타센 결정성이 증가하고 이것은 전하이동도의 증가로 이어지는 것을 알아내었다. 한편, Bao 연구팀은 Langmuir Blodgett(LB)로 ODTS-SAM의 표면 밀도를 조절하며 펜타센, C₆₀ 성장 모폴로지를 관찰하였다.¹³ 표면 밀도가 높아질수록 증착 시 펜타센, C₆₀ 분자는 2차원 자기조립이 유리해지며 connectivity가 좋은 결정을 형성한다(그림 2(c)). 이 결과는 Cho 연구팀의 펜타센 phase-state에 따른 연구결과와 일치한다.

SAM은 유기반도체 층의 결정성과 grain size에 영향을 미칠뿐만 아니라 분자 배향의 방향도 제어할 수 있다. Cho 연구팀은 SAM과 유기반도체 분자간의 상호작용이 melt-crystallized P3HT 박막의 구조 변화에 미치는 영향을 연구하였다(그림 3).^{14,15} SAM의 말단기 화학조성

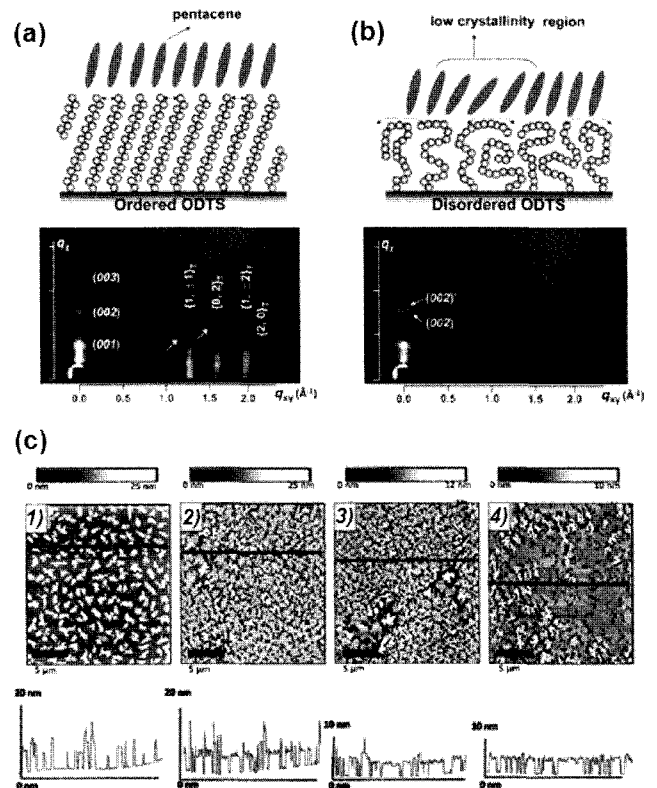


그림 2. (a) Ordered와 (b) disordered ODTS monolayer 위에 증착한 펜타센 필름의 분자배향 도식도와 2D GIXD pattern. (c) 1) 진공증착되거나 LB를 이용하여 표면 압력을 2) 20, 3) 35, 4) 50 mNm⁻¹ 변화시키며 증착된 octadecyltrichlorosilane(OTS) monolayer 위에 증착된 3 nm 펜타센 필름의 AFM 이미지와 height profile. OTS의 밀도가 높아질수록 펜타센 성장 거동이 3차원에서 2차원으로 변해간다.

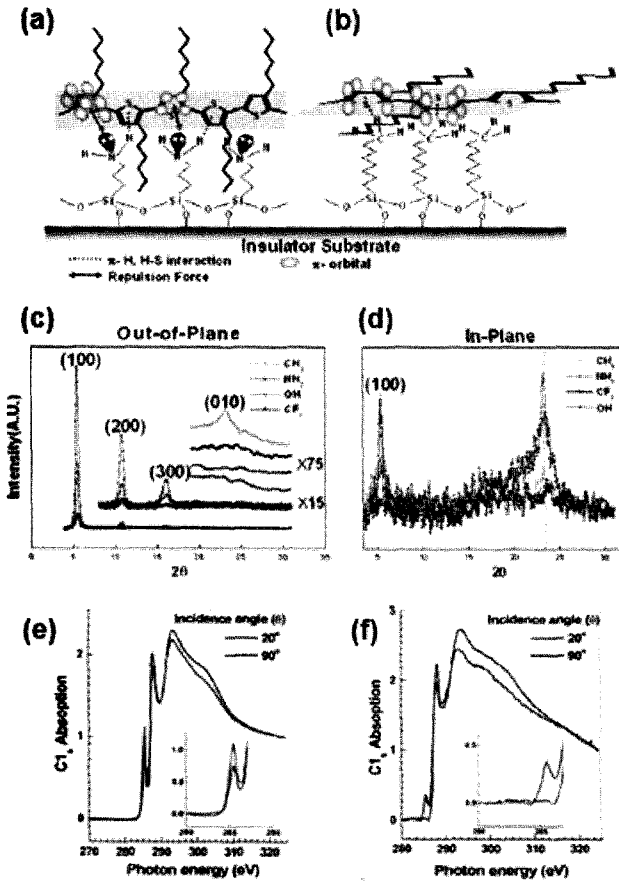


그림 3. SAM 말단기 화학조성에 따라 P3HT 분자가 (a), (c), (e) edge-on 과 (b, d, f) face-on 구조로 정렬된 (a), (b) 모식도와 이를 증명하는 (c), (d) XRD, (e), (f) NEXAFS 결과. Amine 관능기를 지닌 SAM 위에서 P3HT 는 OFET 소자 성능에 유리한 edge-on 구조를 가진다.

에 따라 P3HT가 다른 분자 배향을 가지는 것을 XRD와 near-edge x-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy를 통해 관찰하였는데(그림 3(c)-(f)), amine 관능기를 지닌 SAM위에 코팅된 P3HT 필름은 P3HT의 thienyl backbone과 SAM의 amine group의 비공유전자쌍간의 상호작용에 의해 edge-on 분자구조를 지니는 것으로 설명을 하고 있다(그림 3(a),(b)).

2.2 고분자박막을 이용한 공액분자의 자기조립 제어

절연층 표면 특성을 제어하는 다른 방법으로 절연층 표면을 고분자 층으로 코팅하는 방법이 있다. 이 방법은 절연층 표면을 SAM 처리하는 방법과 비교하여 화학적 결합 과정 없이 간단한 스핀코팅 공정만으로 표면 개질이 가능한 장점을 지니고 있다. 유기박막트랜지스터의 소자 특성은 유기반도체와 절연체 계면의 거침도에 큰 영향을 받는데, 고분자 층으로 개질된 표면은 기관이 가지고 있던 거침도를 감소시켜주는 완충 역할도 가지고 있다.¹⁶ 또한, 다양한 고분자를 이용해 화학적 조성, 표면에너지 등의 고분자 층 표면 특성을 제어하여 유기반도체의 분자 배향 및 모폴로지를 폭넓게 변화시킬 수 있다.

Chou 연구팀은 SiO₂ 표면을 광반응성 polyimide로 개질하여 절연층과 펜타센 박막의 표면에너지를 동일하게 맞추어 주었다.¹⁷ 표면에 에너지가 비슷해짐에 따라서 polyimide 위에 증착되는 펜타센 층은 thin-film phase가 많아져(그림 4(a)), 전하이동도가 2.0 cm²/Vs를 넘는 비약적인 향상을 이루었다(그림 4(b)). Cho 연구팀은 layer-by-layer

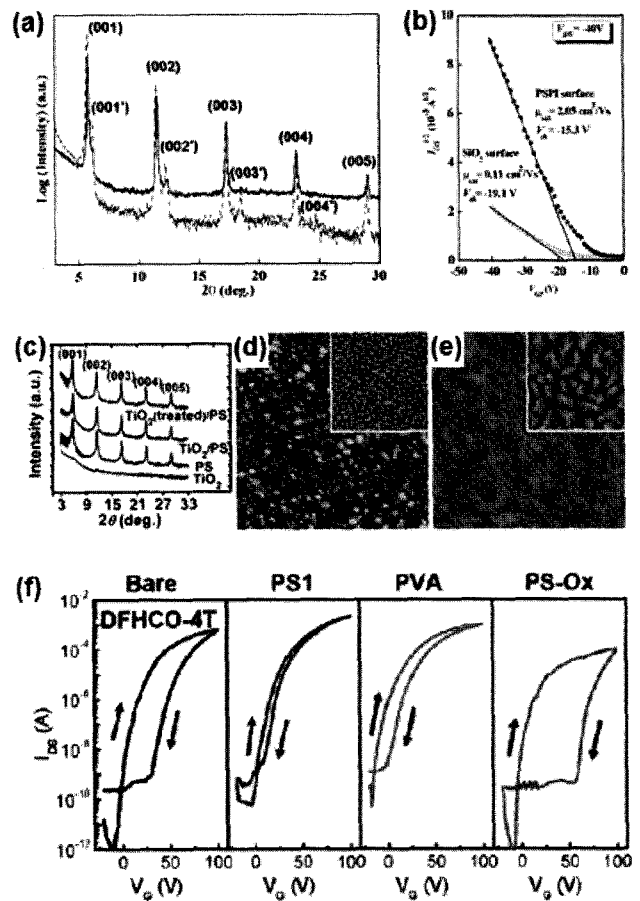


그림 4. Polyimide((a):작선, (b):closed circle)와 bare ((a):파선, (b):open circle) 표면 위에서 성장한 펜타센 층의 (a) XRD 결과와 (b) transfer 특성. 펜타센 thin-film phase와 polyimide의 표면에너지가 유사해 thin-film phase가 주로 성장하는 것을 관찰할 수 있다. Layer-by-layer로 코팅된 거침도가 높은 TiO₂와 그 위에 PS가 코팅된 표면 위에 증착된 펜타센 층의 (c) XRD 결과. (d) TiO₂ 절연층 표면과 그 위에 증착된 펜타센(inset)의 AFM 이미지. (e) TiO₂/PS 절연층 표면과 그 위에 증착된 펜타센(inset)의 AFM 이미지. (f) 다양한 고분자로 처리된 표면 위에 코팅된 α,ω-diperfluorohexyl-carbonylquaterthiophene (DFHCO-4T) FET (n-type)의 transfer 특성.

방법으로 제작된 고유전율을 지닌 TiO₂ 박막 위에 polystyrene(PS)를 스핀코팅하여 bilayer 절연막을 제조하였다.¹⁸ Layer-by-layer 방법으로 제작된 TiO₂ 절연층은 용액 공정으로 제작할 수 있는 장점을 지니고 있지만, 표면 거침도와 누설 전류가 높다. 따라서, PS층을 그 위에 깔게 되면 표면 거침도가 감소해 펜타센 성장이 용이하게 되어 결정성과 grain size가 커지고, 이로 인해 소자성능이 향상된다(그림 4(c)-(e)). Marks 연구팀은 고분자 층 화학 조성의 영향에 대해 연구했는데,¹⁹ polar한 PVA보다 nonpolar한 PS를 사용할 경우, p-type과 n-type 소자의 hysteresis를 감소시키고 전하이동도를 향상시킬 수 있다고 보고하였다(그림 4(f)).

SAM과 달리 고분자 층을 이용하여 표면을 개질할 경우, 고분자 표면의 열적거동이 공액분자의 자기조립에 큰 영향을 미칠 수가 있다. Marks 연구팀은 SiO₂ 위에 표면 처리된 고분자 층의 점탄성 특성이 펜타센을 이용한 소자 특성에 미치는 영향을 연구하였다.²⁰ 연구팀은 기관 증착 온도가 올라감에 따라 전하이동도가 급격하게 감소하는 것을 관찰하였는데(그림 5(a)), 이 전이 온도가 고분자 층의 표면 유리전

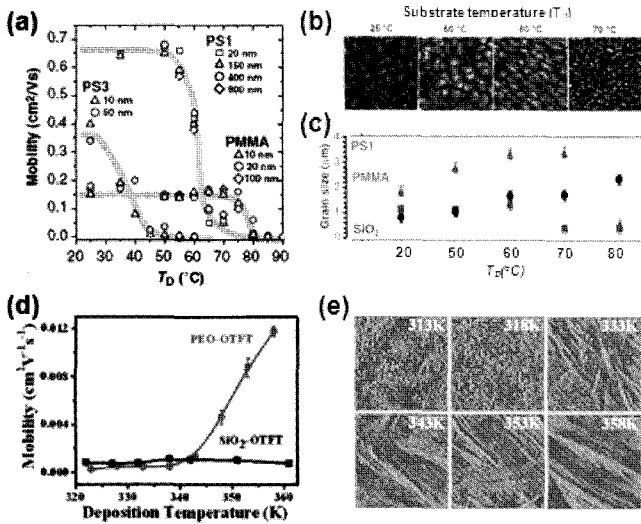


그림 5. 기판 증착 온도에 따른 OTFT 특성과 AFM 모폴로지. P-type 펜타센 유기반도체를 PS와 PMMA 층 위에 증착한 (a) 소자 특성과 (b) 모폴로지와 이를 이용한 (c) grain 크기 분석. N-type CuPc 유기반도체를 PEO 층 위에 증착한 (d) 소자 특성과 (e) 모폴로지.

이온도와 밀접한 연관이 있는 것을 밝혀내었다. 전이 온도 부근에서 펜타센의 grain size가 매우 작아져 전하이동도가 급격히 감소했다(그림 5(b),(c)). 이를 통해 고분자 층의 표면에너지와 화학조성뿐만 아니라 고분자의 점탄성 거동도 공액분자의 자기조립에 큰 영향을 미칠 수 있는 요소가 된다는 것을 알 수 있었다. 이와는 반대로 Hu 연구팀은 고분자 층으로 개질된 표면 위에 copperphthalocyanine(CuPc) 증착 시 CuPc 분자의 자기조립은 고분자 층에 있는 chain reptation에도 영향을 받는다는 사실을 밝혀내었다(그림 5(d),(e)).²¹ 고분자 층으로 polycaprolactone(PCL)과 poly(ethylene oxide)(PEO)가 사용되었는데, 기판 증착 온도가 높으면 고분자 층의 chain 움직임이 활발지고 이로 인해 CuPc 분자의 표면 diffusion이 용이해져 자기조립이 활성화되어 높은 소자 특성을 보이는 것을 관찰하였다.

3. 공액분자 단결정의 자기조립에 의한 패터닝

고성능의 유기박막트랜지스터 제조를 위해 단결정 유기반도체를 사용하는 것이 주목받고 있다. 단결정은 grain boundary와 같은 결함이 없어 이를 유기박막트랜지스터의 활성층으로 사용할 경우 소자 성능이 매우 우수하며 공액분자가 가지는 고유한 전하이동메커니즘을 이해하는데 활용될 수 있다. 단결정 유기반도체를 이용하여 트랜지스터를 제작할 경우 전하이동도가 약 $0.1 \sim 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 매우 높은 값을 가진다고 보고되고 있다.

단결정을 제작하는 방법은 크게 vapor 공정과 용액 공정으로 나누어진다. Vapor 공정은 기체가 흐르고 있는 quartz 튜브 내에 한쪽 끝에서 온도를 높여 공액분자를 승화시켜 기체를 따라 이동시키고, 반대쪽 모서리에 온도를 낮추어 결정화가 일어나게 하여 단결정을 제조하는 방식이다. 용액 공정은 공액 분자가 녹아있는 용액을 drop-casting하여 천천히 용매를 증발시키면서 기판에서 결정화가 일어나게 하거나 용해도가 낮은 용매를 첨가하여 용액 내에서 결정화가 되도록 유도하는 방법이다. 비록 앞선 방법들이 유기반도체 물질의 특성 연구에 많

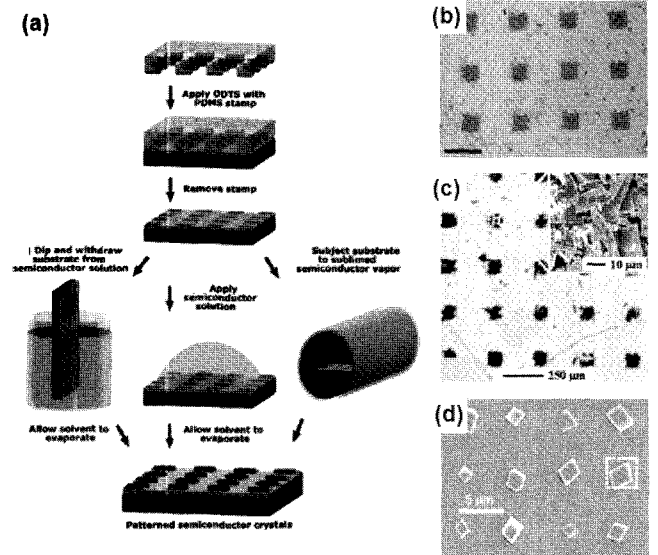


그림 6. (a) Microcontact printing을 이용한 기판 위 SAM 패터닝과 이 기판을 이용한 단결정 제조법 모식도. (b) Dip-coating을 이용하여 패터닝된 anthracene 결정과 (c) Drop-casting을 이용하여 패터닝된 CuPc 결정의 optical microscopy (OM) 이미지. (d) Physical vapor deposition으로 패터닝된 rubrene 결정의 SEM 이미지.

은 발전을 가져다 주었지만, 소자 제작에 있어 단결정을 소스-드레인 패턴 위에 직접 전사하거나 단결정 위에 소스-드레인 증착시 선택적으로 align하기 힘든 단점을 지니고 있다. 이런 이유로 높은 전하이동도의 소자 제작이 가능하지만 수율이 매우 낮아 대면적에 패터닝된 소자를 제작하는 것은 불가능했다. 이점을 극복하기 위해 단결정의 성장 위치와 크기를 조절하면서 대면적으로 패터닝할 수 있는 연구들이 진행되고 있다.²²

유기반도체 단결정 패터닝은 Bao 연구팀이 최초로 SAM 처리된 Au 표면 위에 anthracene을 용액공정으로 성장시키면서 이루어졌다.²³ 다양한 말단기를 지닌 thiol을 microcontact printing을 이용하여 표면에 전사시켜 패턴을 형성시키고, drop casting이나 dip-coating에 의해 anthracene을 코팅하게 되면 thiol이 전사된 부분에서 결정화가 일어나면서 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ 크기의 단결정이 패터닝되었다. 비슷한 방법으로 microcontact printing된 패터닝된 ODTs-SAM 표면위에 단결정을 vapor phase에서 성장시켜 패터닝하는 방법도 제시되었다(그림 6(a)).²⁴ 이 경우 ODTs가 처리된 표면은 다른 부분에 비해 거칠기가 높기 때문에 결정화가 일어나는 시작지점으로 작용하여 패터닝할 수 있었다. 최소 $5 \mu\text{m}$ 의 결정크기를 가지며 패터닝된 소자는 ODTs 패턴 사이즈에 따라 결정의 위치와 크기를 쉽게 조절할 수 있었다. 본 방법으로 rubrene, pentacene, tetracene, C_{60} , tetracyanoquinodimethane(TCNQ) 등의 다양한 공액분자를 선택적으로 원하는 위치에 단결정으로 성장시킬 수 있었다(그림 6(b)-(d)). Vapor 공정 뿐만 아니라 용액 공정에서도 SAM을 통하여 표면에너지가 다른 기판을 패터닝할 경우 용액의 젖음성을 조절할 수 있기 때문에 단결정 패터닝이나 박막 패터닝이 용이해진다.²⁵

4. 공액분자의 일차원 자기조립 제어

OTFT의 전하이동도를 향상시키고자 유기반도체분자의 소스-드레

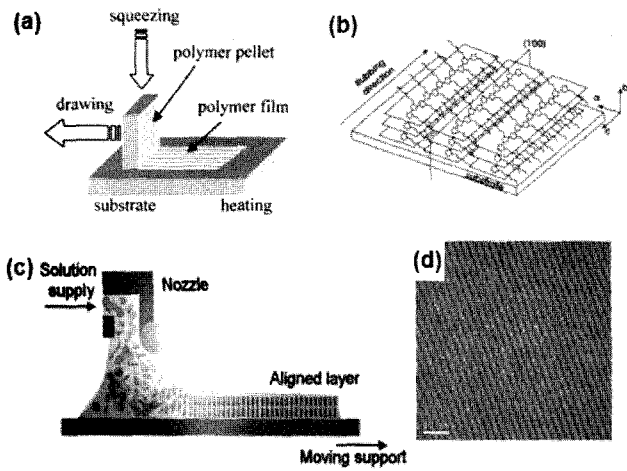


그림 7. (a) Friction-transfer process. (b) Friction-transfer process를 이용하여 P3HT를 일차원적으로 배열한 필름의 모식도. (c) Zone-casting 기법의 모식도. (d) Zone-casting을 이용하여 정렬시킨 HBC-C₁₂ 필름의 HRTEM image. Zone-casting 방향을 따라 line이 그어져 있다.

인 방향으로 일차원 정렬이 시도되었다. 이를 위해 rubbing,^{26,27} friction-transfer technique,²⁸ zone casting,²⁹ photo-alignment,³⁰ LB deposition³¹ 등의 많은 공정이 제시되었다. 본 장에서는 다양한 공정을 통하여 용액 공정용 공액분자를 일차원 자기조직한 연구결과를 알아 본다.

4.1 Shear Force를 이용한 공액분자의 정렬

공액분자를 원하는 방향으로 정렬시키기 위해 shear force를 가하여 공액고분자의 backbone chain을 정렬시키는 연구가 Nagamatsu 연구팀에 의해 제시되었다.^{32,33} Friction transfer technique을 이용하여 (그림 7(a)) P3HT chain 정렬을 유도하였는데, T_g 이상의 높은 온도로 가열된 기관 위에 P3HT pellet을 그어주면 P3HT backbone chain이 shear force에 의해 긁는 방향을 따라 정렬된다. 이로 인해 긁는 방향에 평행한 방향으로의 전하이동도는 수직 방향에 비해 훨씬 높은 전하이동도를 보였다. 비슷한 연구로 Damman 연구팀은 AFM tip을 이용하여 P3HT 필름에 shear force를 가하였는데, nanorubbing 방법으로 명하는 이 방법은 나노스케일의 shear force로 P3HT backbone chain이 정렬을 유도하였다(그림 7(b)).³⁴

4.2 용매의 증발거동을 이용한 공액분자의 정렬

비록 friction transfer와 같은 방법으로 공액분자를 shear force 방향에 따라 정렬시킬 수도 있지만 용액 공정 과정에서 공액분자를 정렬시키는 것은 공정과정을 간편화하는 장점을 지니고 있어 주목되고 있다. Mullen 연구팀은 hexaperibenzocoronene(HBC)을 zone-casting 기법을 이용하여 HBC 분자들이 이방성을 가진 정렬구조가 되게 만들었다.³⁵ 그림 7(c)에서 보는 바와 같이, 노즐을 통해 용액을 분사하면서 기관을 이동하면 용매 증발이 기관 이동 방향과 평행하게 이루어지면서 공액분자들이 기관 이동방향으로 자기조직이 되도록 유도한다. 용매의 종류, 분사 속도, 기관 이동 속도를 변화함에 따라 용매 증발 속도를 조절하여 HBC 분자의 1차원 배열을 제조할 수 있었다(그림 7(d)). Siringhaus 연구팀도 같은 방법을 이용하여 펜타센 분자들이 방향성을 가진 박막을 만드는데 성공하였다.²⁹ Zone-casting으로 만들어진 펜타센 박막은 결정구조가 bulk phase를 가지며, zone-casting 방향과 펜타센 unit cell의 a축 방향이 평행한 것으로 보고하였다. 또한,

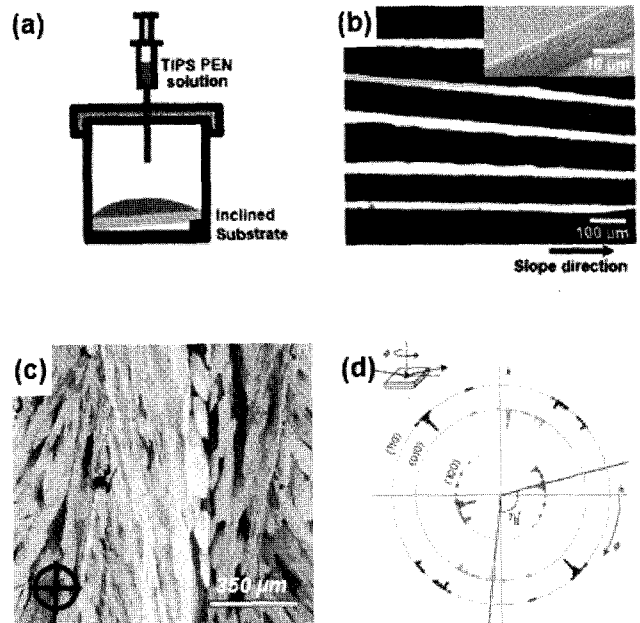


그림 8. (a) Inclined substrate에 drop-casting하여 공액분자를 1차원으로 정렬시키는 모식도. 1차원으로 정렬된 (b) triisopropylsilylethynyl pentacene (TIPS PEN)와 (c) N',N-bis(*n*-octyl)-(1,7&1,6)-dicyanoperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) (PD18-CN2)의 polarized OM 이미지. (d) PD18-CN2 필름이 이방성을 가지고 있음을 보여주는 XRD 결과. Theta-2theta가 고정되고 phi를 회전시키며 측정하였다.

Grove 연구팀은 LB method를 이용하여 최대 전하이동도가 0.02 cm²/Vs인 이방성을 가진 P3HT 필름을 제조하였다.³¹ 도포 과정 동안 용액-공기 계면의 meniscus에 의해 P3HT backbone은 도포 방향을 따라 정렬된다. Cho 연구팀은 inclined substrate에 용액을 drop casting하여 bis-triisopropylsilylethynyl pentacene(TIPS PEN)의 a-axis로 성장한 일차원 결정을 제조하였다(그림 8(a)).³⁶ Incline substrate에 떨어뜨려진 용액은 기관 윗부분부터 용매가 증발하는데 droplet의 pinning line이 중력을 따라 아래로 내려가면서 pinning line에서부터 자기조직되는 TIPS PEN 결정들이 이방성을 지나게 되었다(그림 8(b)). Salleo 연구팀도 최근 이 방법을 이용하여 유기반도체 층이 1차원으로 배열되었을 때, 소자 전하이동도의 이방성에 대해 연구하였다(그림 8(c),(d)).³⁷ 대부분의 연구에서 공액분자의 정렬 방향이 용매의 증발 방향과 일치하는데, 이는 결국 용매의 증발 거동을 조절하는 것이 공액분자의 자기조직을 조절하는 중요한 요소라는 점을 이야기해 준다.

4.3 용액 내 유체흐름을 이용한 공액분자의 정렬

용액 내 유체 흐름을 제어하여 공액분자의 자기 조직을 제어하는 것도 일차원 공액분자 구조체를 제조하는 중요한 방법으로 제시되고 있다. Cavallini 연구팀은 모세관에 microinject molding방법을 이용하여 block-oligomer인 terthiophene-bis-fluorene을 1차원으로 정렬하였다(그림 9).^{38,39} 제조된 nanostripe은 모세관으로 흘러드는 유체의 1차원적 흐름 방향으로 공액분자들이 정렬되어, 이 방향으로의 높은 전하이동도를 가진다. 이러한 연구는 microfluidics와 크게 연관되는 분야이기 때문에 최근 들어 microfluidics를 이용한 공액고분자의 1차원적 자기조직 연구에도 활용되고 있다.

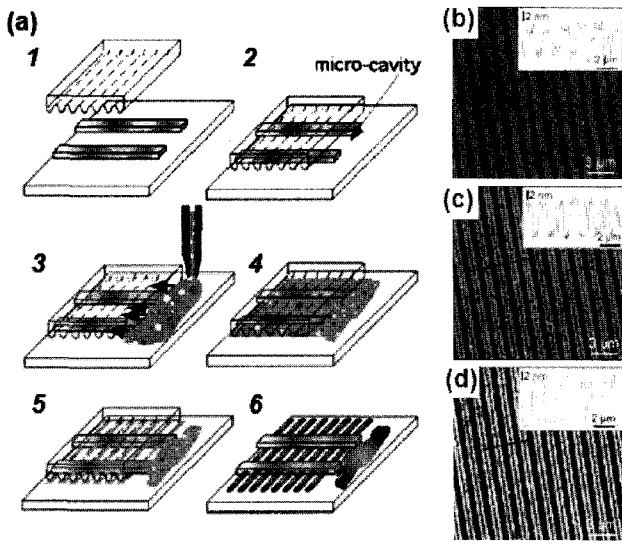


그림 9. (a) Microinject molding 방법 모식도. 1-4 단계는 모세관 현상에 의한 micro-molding 과정을, 5,6 단계는 molder에 의해 용액이 선택적으로 wetting되는 것을 나타낸다. (b)-(d) Molder와 기판과의 거리에 따른 패턴된 샘플의 OM 이미지와 height profile. 거리가 멀어질수록 일정하지 않은 패턴을 보인다.

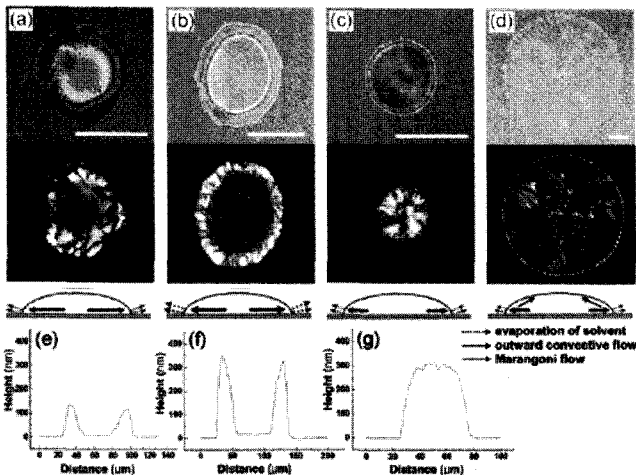


그림 10. (a)-(d) 단일용매 또는 혼합용매를 이용한 TIPS PEN 잉크젯 single droplet의 OM과 polarized OM 이미지: (a) Chlorobenzene 단일용매, chlorobenzene과 25%의 (b) hexane, (c) o-dichlorobenzene, (d) dodecane 혼합용매. (e)-(g) (a)-(c) droplet의 height profile. 혼합 용매에 의해 convective flow가 강해지면 (e)→(f) coffee-stain effect는 증가하고, convective flow가 약해지면 (e)→(g) coffee-stain effect는 감소한다.

5. 잉크젯 프린팅에서의 공액분자의 자기조립

최근 들어 잉크젯 프린팅과 같은 용액공정을 이용한 유기전자소자의 제조가 주목을 받고 있다.^{40,41} 잉크젯 프린팅으로 만들어진 유기반도체 박막의 morphology와 결정성은 용매 증발 속도 및 기판 표면성질에 크게 영향을 받는다. 특히, 용매 증발 시 용액내 유체 흐름을 제어하는 것은 공액분자의 자기조립을 결정짓는 중요한 요소이다.

5.1 Mixed Solvent를 이용한 공액분자의 자기조립

잉크젯 프린팅으로 공액분자의 자기조립을 제어하는 한가지 방법으로 혼합용매를 사용하는 것을 들 수 있다(그림 10).⁴²⁻⁴⁵ 일반적으로 용매가 증발하는 동안 droplet에서 convective와 Marangoni flow가 공

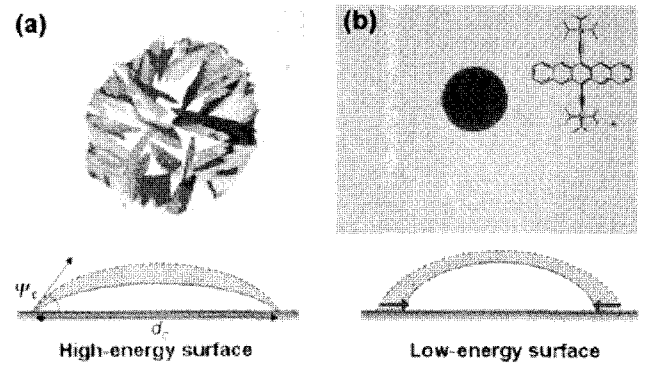


그림 11. 잉크젯 프린팅된 TIPS PEN single droplet이 (a) 높은 표면에너지와 (b) 낮은 표면에너지 기판에 코팅된 OM image와 증발 거동을 설명하는 모식도. 증발이 일어나면서 높은 표면에너지를 가진 기판에서는 pinning이 일어나며 접촉각이 감소하지만, 낮은 표면에너지를 가진 기판에서는 접촉각이 고정되면서 droplet의 크기가 감소한다.

존한다. Convective flow는 용매가 droplet의 외곽에서부터 증발하면서 용액의 농도 차이에 의해 내부로부터 외곽으로의 유체흐름이고 Marangoni flow는 표면장력 구배에 의해 생기는 유체흐름인데⁴⁶ convective flow는 혼합용매의 조성에 영향 받는 Marangoni flow 방향에 따라 강해지거나(그림 10(b),(f)) 약해진다(그림 10(c),(g)). 일반적으로 단일용매를 사용할 경우, convective flow에 의해 용질이 droplet의 외곽에서부터 쌓이면서 “coffee-stain effect”라 불리는 링 모양의 morphology를 보인다(그림 10(a),(e)).⁴⁷ 대표적인 공액분자인 TIPS PEN을 chlorobenzene을 용매로 잉크젯 프린팅을 했을 경우 링 모양의 morphology를 가지고 분자들이 랜덤하게 배열한 것을 GIXD pattern으로부터 밝혀졌다.⁴² 그러나, dodecane과 같은 chlorobenzene보다 높은 끓는점(216 °C)과 낮은 표면장력(25.3 dyn cm⁻¹)을 가진 용매를 소량 섞어주면, Marangoni flow가 convective flow 반대 방향으로 유도되어 droplet 내부의 용매 순환이 활성화된다. 따라서, droplet의 농도 분포가 균일해져 균일한 morphology의 박막을 얻을 수 있었다(그림 10(d)). 이때, TIPS PEN 결정내 분자배향은 외곽에서 중심방향으로 되어 있어, 소스-드레인을 corbinol 구조로 만들 경우 0.12 cm²/Vs의 전하이동도를 가진 고성능 OTFT 소자를 구현할 수 있었다.

5.2 기판 표면에너지와 공액분자의 자기조립

잉크젯 프린팅에서 공액분자의 자기조립과 용액내 용매 증발 거동을 제어하는 다른 방법으로 기판의 표면에너지를 변화하는 것이 있다.⁴⁸ 일반적으로 절연층의 표면에너지와 화학조성은 OTFT 소자 특성에 크게 영향을 미치기 때문에 잉크젯 프린팅에서도 절연체 표면의 젖음성이 반도체 층의 morphology와 결정구조상에 어떤 영향을 미치는지 이해하는 것은 중요한 관심사이다. Cho 연구팀은 다양한 종류의 organosilane으로 표면개질된 SiO₂ 절연체 위에 ink-jet print된 TIPS PEN 박막 형성 morphology와 결정구조를 분석하였다.⁴⁹ Bare나 MPS (mercaptopyltrimethoxysilane)와 같이 높은 표면에너지를 가진 친수성 표면에서는 결정성이 높은 TIPS PEN 결정이 droplet의 외곽부터 중심으로 성장해가는 것을 관찰하였다(그림 11(a)). 이는 친수성 표면에서 droplet의 contact-line이 고정되어 droplet의 크기가 일정하게 유지된 상태에서 용매가 증발하여 convective flow가 TIPS PEN 분자들의 자기조립을 용이하게 하기 때문이다. 반면, HMDS, ODS, FDTS(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane)와 같이 낮은 표면에너지를 가진 소수성 표면에서는 증발 시 contact-line이 고정되지

않기 때문에 결정성이 낮은 aggregates를 형성한다(그림 11(b)).

이와 같이 잉크젯 프린팅에서는 증발 시 contact-line의 거동과 증발로 유도되는 공액분자의 자기조직 현상을 이해하는 것이 중요하다. 그러나, 이들은 용매, 용질, 기판 사이의 에너지 분산, 공액분자의 확산, 분자간 상호작용에 영향받는 복잡한 동역학적 현상이기 때문에 체계적인 연구가 필요하다.

6. 결론

유기박막트랜지스터에서 공액분자의 자기조직 현상은 절연체 표면, 공정 조건 등에 영향을 받고, 각 요소들은 서로 복잡한 관계를 이루고 있기 때문에 깊은 이해가 필요한 연구분야이다. 절연체 표면을 SAM로 개질하여 ‘공액분자-공액분자’, ‘공액분자-표면’의 상호작용을 조절하면 모폴로지 및 결정구조를 조절할 수 있다. 열역학적 요소뿐만 아니라 shear force를 조절하거나 용매의 증발 속도와 방향을 조절함으로써 공액분자를 한 방향으로 배향시킬 수 있다. 이와 같은 공액분자의 자기조직은 소자 성능과 직결되기 때문에 보다 체계적인 연구가 필요하다.

참고문헌

1. G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **10**, 365 (1998).
2. C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, and A. Pomp, *J. Appl. Phys.*, **80**, 2501 (1996).
3. C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, and D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 108 (1998).
4. Y. D. Park, J. A. Lim, H. S. Lee, and K. Cho, *Mater. Today*, **10**, 46 (2007).
5. C. A. Di, Y. Q. Liu, G. Yu, and D. B. Zhu, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1573 (2009).
6. A. Ulman, *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996).
7. S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, M. A. Ratner, and T. J. Marks, *Adv. Mater.*, **21**, 1407 (2009).
8. Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **18**, 606 (1997).
9. S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, and Y. Iwasa, *Nat. Mater.*, **3**, 317 (2004).
10. H. Yang, T. J. Shin, M. M. Ling, K. Cho, C. Y. Ryu, and Z. N. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11542 (2005).
11. D. H. Kim, H. S. Lee, H. Yang, L. Yang, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1363 (2008).
12. H. S. Lee, D. H. Kim, J. H. Cho, M. Hwang, Y. Jang, and K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10556 (2008).
13. A. Virkar, S. Mannsfeld, J. H. Oh, M. F. Toney, Y. H. Tan, G. Y. Liu, J. C. Scott, R. Miller, and Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1962 (2009).
14. D. H. Kim, Y. D. Park, Y. Jang, H. Yang, Y. H. Kim, J. I. Han, D. G. Moon, S. Park, T. Chang, C. Chang, M. Joo, C. Y. Ryu, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 77 (2005).
15. D. H. Kim, Y. Jang, Y. D. Park, and K. Cho, *Macromolecules*, **39**, 5843 (2006).
16. Y. B. Jin, Z. L. Rang, M. I. Nathan, P. P. Ruden, C. R. Newman, and C. D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4406 (2004).
17. W. Y. Chou, C. W. Kuo, H. L. Cheng, Y. R. Chen, F. C. Tang, F. Y. Yang, D. Y. Shu, and C. C. Liao, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 112126 (2006).
18. Y. X. Lu, W. H. Lee, H. S. Lee, Y. Jang, and K. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 113303 (2009).
19. M. H. Yoon, C. Kim, A. Facchetti, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12851 (2006).
20. C. Kim, A. Facchetti, and T. J. Marks, *Science*, **318**, 76 (2007).
21. X. L. Duan, Q. X. Tang, J. Qiu, Y. H. Niu, Z. G. Wang, and W. P. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 113301 (2009).
22. C. Reese and Z. Bao, *Mater. Today*, **10**, 20 (2007).
23. A. L. Briseno, J. Aizenberg, Y. J. Han, R. A. Penkala, H. Moon, A. J. Lovinger, C. Kloc, and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12164 (2005).
24. A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, M. M. Ling, S. Liu, R. J. Tseng, C. Reese, M. E. Roberts, Y. Yang, F. Wudl, and Z. Bao, *Nature*, **444**, 913 (2006).
25. S. Liu, W. M. Wang, S. C. B. Mannsfeld, J. Locklin, P. Erk, M. Gomez, F. Richter, and Z. Bao, *Langmuir*, **23**, 7428 (2007).
26. X. L. Chen, A. J. Lovinger, Z. N. Bao, and J. Sapjeta, *Chem. Mater.*, **13**, 1341 (2001).
27. H. Heil, T. Finnberg, N. von Malm, R. Schmechel, and H. von Seggern, *J. Appl. Phys.*, **93**, 1636 (2003).
28. K. R. Amundson, B. J. Sapjeta, A. J. Lovinger, and Z. N. Bao, *Thin Solid Films*, **414**, 143 (2002).
29. C. M. Duffy, J. W. Andreasen, D. W. Breiby, M. M. Nielsen, M. Ando, T. Minakata, and H. Sirringhaus, *Chem. Mater.*, **20**, 7252 (2008).
30. T. Fujiwara, J. Locklin, and Z. N. Bao, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 232108 (2007).
31. G. F. Xu, Z. A. Bao, and J. T. Groves, *Langmuir*, **16**, 1834 (2000).
32. S. Nagamatsu, W. Takashima, K. Kaneto, Y. Yoshida, N. Tanigaki, and K. Yase, *Macromolecules*, **36**, 5252 (2003).
33. S. Nagamatsu, W. Takashima, K. Kaneto, Y. Yoshida, N. Tanigaki, and K. Yase, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4608 (2004).
34. G. Derue, S. Coppee, S. Gabriele, M. Surin, V. Geskin, F. Monteverde, P. Leclere, R. Lazzaroni, and P. Damman, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8018 (2005).
35. W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, and K. Mullen, *Adv. Mater.*, **17**, 684 (2005).
36. W. H. Lee, D. H. Kim, Y. Jang, J. H. Cho, M. Hwang, Y. D. Park, Y. H. Kim, J. I. Han, and K. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 132106 (2007).
37. J. Rivnay, L. H. Jimison, J. E. Northrup, M. F. Toney, R. Noriega, S. Lu, T. J. Marks, A. Facchetti, and A. Salleo, *Nat. Mater.*, **8**, 952 (2009).
38. M. Cavallini, P. Stolar, J. F. Moulin, M. Surin, P. Leclere, R. Lazzaroni, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, P.

- Sonar, A. C. Grimsdale, K. Mullen, and F. Biscarini, *Nano Lett.*, **5**, 2422 (2005).
39. M. Cavallini, C. Albonetti, and F. Biscarini, *Adv. Mater.*, **21**, 1043 (2009).
40. B. J. de Gans, P. C. Duineveld, and U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, **16**, 203 (2004).
41. R. A. Street, W. S. Wong, S. E. Ready, M. L. Chabinyk, A. C. Arias, S. Limb, A. Salleo, and R. Lujan, *Mater. Today*, **9**, 32 (2006).
42. J. A. Lim, W. H. Lee, H. S. Lee, J. H. Lee, Y. D. Park, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 229 (2008).
43. B. J. de Gans and U. S. Schubert, *Langmuir*, **20**, 7789 (2004).
44. J. Park and J. Moon, *Langmuir*, **22**, 3506 (2006).
45. J. A. Lim, J. H. Cho, Y. D. Park, D. H. Kim, M. Hwang, and K. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 082102 (2006).
46. D. Pesach and A. Marmur, *Langmuir*, **3**, 519 (1987).
47. R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, *Nature*, **389**, 827 (1997).
48. K. Uno, K. Hayashi, T. Hayashi, K. Ito, and H. Kitano, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 810 (1998).
49. J. A. Lim, W. H. Lee, D. Kwak, and K. Cho, *Langmuir*, **25**, 5404 (2009).