

제 2 장 액정형 유기반도체를 이용한 OTFT 적용 기술

김윤호

본 연구정보에서는 최근 각광받고 있는 액정형 유기반도체를 이용한 OTFT 기술개발에 대한 연구동향 및 정보를 제공하고자 한다.

1. 액정형 유기반도체와 OTFT

OTFT는 무기물질 실리콘 대신 반도체 성질을 갖는 유기물질을 사용한 트랜지스터로, 실리콘 트랜지스터에 비해 유연하며 비용이 낮고 대면적 적용이 가능하다고 잘 알려져 있다. 하지만, 기존에 쓰이던 실리콘에 비해 트랜지스터의 성능을 나타내는 전하이동도가 낮아서 상용화에는 어려움이 있는 상황이다. 유기반도체는 각 분자에 포함된 탄소 간의 강한 파이(π) 결합으로 인해 반도체 특성을 보이는 유기물로서, 유기반도체 분자들을 한 방향으로 균일하게 정렬할 수록 높은 전하이동도를 가질 수 있다. 최근 높은 전하이동도를 가지는 유기반도체에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있으나, 대부분 분자배열도가 좋은 단결정 상태에서만 높은 전하이동도를 나타낸다. 하지만, 유기반도체의 단결정을 이용한 연구는 공정이 어려울 뿐만 아니라 유기반도체의 가장 큰 장점인 대면적 공정이 불가능하다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하고자 다양한 공액고분자 및 액정형 단분자 유기반도체들이 많이 개발되고 있다. 특히, 액정형 유기반도체의 경우, 액정의 매우 우수한 자기조립성질 덕분에 매우 손쉽게 높은 분자배열도를 가지는 유기반도체 구조를 얻을 수 있어서 2007년 이후 최근까지 많은 연구개발이 이루어지고 있다.

액정형 유기반도체는 그림 1에서 보는 바와 같이, 전통적인 공액형 유기반도체에 비해 몇 가지 대표적인 장점을 가지고 있다. 1) 액정 고유의 우수한 자기조립 성질, 2) 액정의 유동성을 이용한 높은 가공성, 3) 액정배향 기술을 통한 분자구조 및 배향 제어 가능. 이러한 장점들 덕분에 최근 유기반도체에 액정성을 부여하는 연구들이 많이 수행되고 있으며, 이러한 액정형 유기반도체는 그림 2에서와 같이 전형적인 OTFT 구조에 적용이 가능하다. 액정은 표면의 성질에 매우 손쉽게 반응하기 때문에, 다양한 SAM (self-assembled monolayer)이나 고분자 코팅을 통해 원하는 방향으로 분자들을 배향하는데 큰 장점을 가지고 있다.

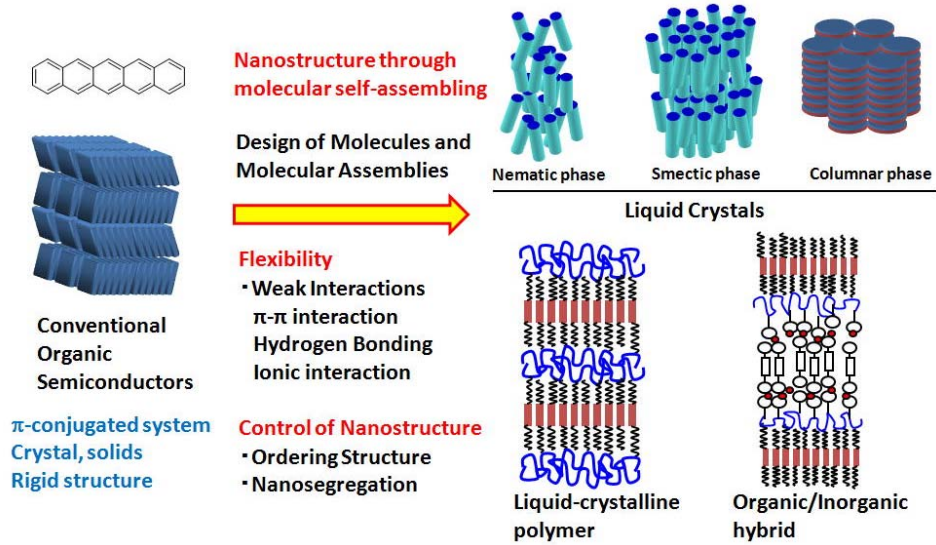


그림. 1 액정성을 가지는 유기반도체의 장점 및 개발 동향

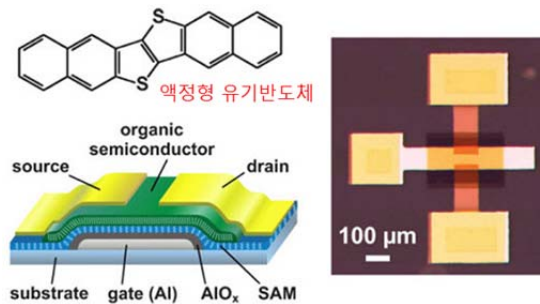


그림. 2 대표적인 액정형 유기반도체와 OTFT 구조 모식도

2. Smectic 액정

액정은 물질이 아니라 물질이 가지고 있는 형태 혹은 상(phase)를 의미한다. 분자의 모양, 분자체들의 배열된 방식, 상변화를 일으키는 요소, 분자체의 형태 등 다양한 분류기준에 따라 액정들을 분류할 수 있으며, 가장 대표적으로는 분자들의 배열도에 따라 액정들을 분류하는 방식을 많이 사용하며, 분자들의 배열 정도에 따라 크게 nematic, cholesteric, columnar, smectic 과 같이 나눌 수가 있다. 이중 가장 분자배열도가 가장 높은 액정 상은 smectic 액정이다. 그림 3에서 보는 바와 같이, 분자배열도가 높을 수록 유기반도체들이 발현할 수 있는 전하이동도가 크게 영향을 받는 것을 알 수가 있다. 따라서, 유기반도체 적용의 특성상 분자배열도가 높아야 하기 때문에, 대부분의 액정형 유기반도체는 smectic 액정상을 가지고 있다.

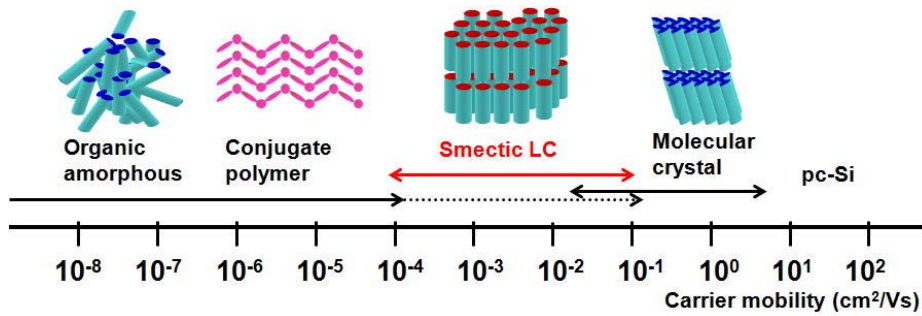


그림. 3 유기반도체의 분자배열도에 따른 전하이동도 변화

Smectic (Sm) 액정은 분자들의 배열되는 방식에 따라 그림 4와 같이 다양한 종류의 smectic 상으로 분류가 될 수 있다. 유기반도체용 smectic 액정은 이중에서도 가장 분자 배열도가 높은 Sm E 계열의 분자들이 많이 보고되고 있으며, SmE 상은 상온에서 대부분 soft crystal의 형태로 존재하며, 분자들이 매우 밀집되어 packing 되어 있는 구조로서 거의 단결정과 같이 나노구조를 가지고 있다. 이는 전하이동에 매우 유리한 구조이다. 또한 2차원 면에 대해서 모든 방향으로 분자들이 인접해 있기 때문에, 전하이동측면에서 결함구조에 대한 높은 안정성을 가지고 있다. 한편, 또다른 액정형 유기반도체의 대표적인 discotic의 액정의 경우, Sm보다 높은 분자배열도를 기대해볼 수 있으나, 1차원의 cylinder 구조를 가지기 때문에, 결함이나 구조의 파괴에 대한 문제가 발생할 가능성이 매우 높다. 따라서, Flexible 에 적용하기에는 2차원 구조를 가지는 Sm 액정형 유기반도체가 더욱 각광받고 있다.

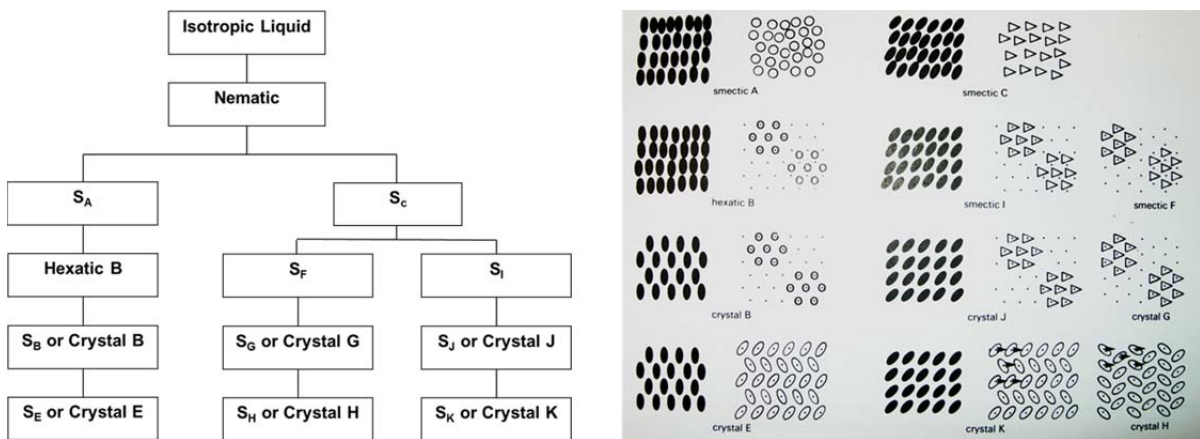


그림. 4 분자배열 방식에 따른 다양한 smectic 액정의 종류

3. 대표적인 액정형 유기반도체의 Core 구조

높은 전하이동도를 위하여, 분자구조에 pi-pi interaction이 잘 형성될 수 있는 커다란 core 구조를 가지고 있다. (그림 5) 너무 높은 pi-pi interaction이 가능하면, 액정성을 나타내기 어렵기 때문에, 공액구조는 유지하면서 steric hinderance를 유도하기 위하여, S-가 core에 많이 도입되고 있다. 이러한 fused thiophene 구조가 최근 액정형 유기반도체 연구의 대부분을 차지하고 있으며, 단결정화 하였을 때 전하이동도는 $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 을 훌쩍 넘긴다. 이 정도 수준의 전하이동도는 LCD 산업에 적용되고 있는, 비정질 실리콘에 비해서는 300배이상 높은 수준이며, OLED 산업에서 요구되는 전하이동도 ($>10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)를 충분히 만족하기 때문에, 향후 다양한 OTFT 기반 기술에 적용이 가능할 것으로 예상되고 있다.

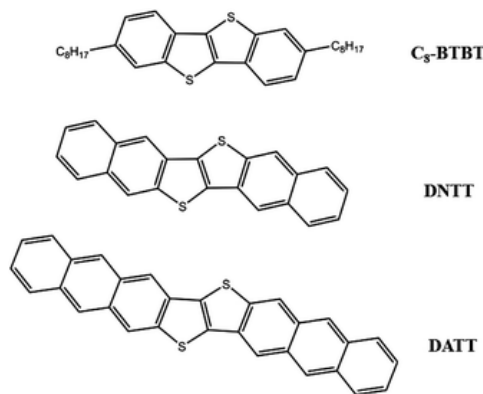


그림 5. 대표적인 액정형 (smectic) 유기반도체의 core 구조

4. 액정형 유기반도체를 이용한 TFT 적용 연구

1) 액정 구간에서의 열처리

일본 TIT의 Hanna 그룹에서는 BTBT core를 가지는 액정형 유기반도체를 이용하여 고성능의 TFT를 제작할 수 있는 방법을 보고하였다. C₈-BTBT는 60-90도 근처에서 SmA 상을 가지는 액정형 유기반도체이다. 저자들은 유기용매에 C₈-BTBT를 녹인 후, 액정구간이 나타나는 80도 온도 분위기에서 spin coating 기법을 통해 박막을 형성하였다. 상온에서 spin coating을 할 때 보다 훨씬 좋은 박막을 얻을 수 있었으며, smectic 액정의 자기조립 성질 때문에 매우 높은 분자배열도와 layered structure를 형성하였다. 결국, OTFT의 성능

도 현저히 향상됨을 확인할 수 있었다. 이는 최근 보고 되고 있는 고이동도 유기반도체의 액정성을 이용한 첫 번째 연구이다. (그림 6)

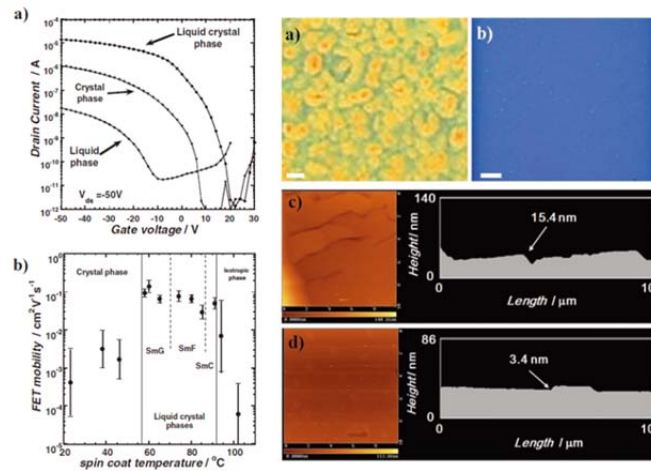


그림 6. Smectic 액정구간에서 제조된 박막의 표면 구조 및 OTFT 특성

2) Double shot 기법을 이용한 단결정성 액정 유기반도체

일본 AIST의 Hasegawa 그룹은, 용해도 차이를 이용한 double shot 잉크젯 프린팅 기법을 통해, 액정형 유기반도체의 단결정을 손쉽게 형성하며 패턴화 할 수 있는 방법을 제시하였다. 유기반도체가 잘 녹지 않는 용매를 1차적으로 패터닝하고, 그 위에 유기반도체 용액을 같은 위치에 프린팅 하게 되면, 계면에서 상분리가 일어나고 유기반도체 박막이 형성이 된 채로 용매가 증발하게 된다. 또한, 증발과정 중에 한쪽방향으로만 결정이 성장될 수 있도록 호리병 모양의 패턴을 이용하였다. 그 결과 대면적 고속 패터닝 기법임에도 불구하고 단결정에서만 얻을 수 있는 매우 높은 전하이동도 ($\sim 30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)를 보이는 OTFT를 제작할 수 있었다. (그림 7)

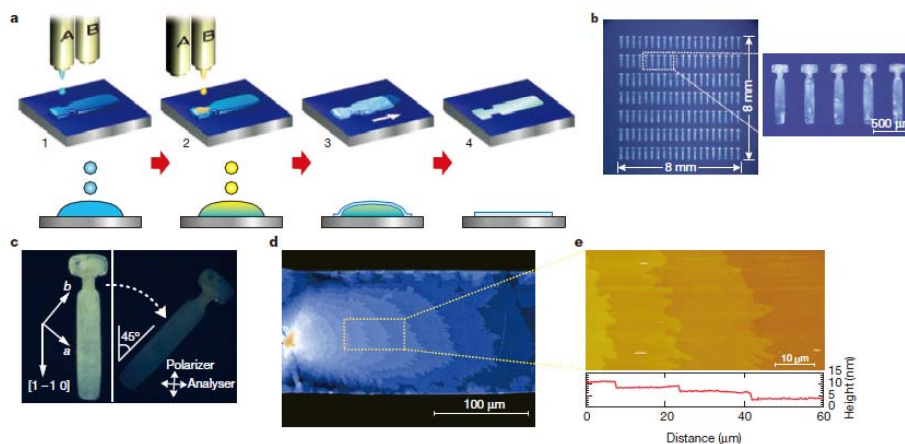


그림 7. Double shot 프린팅을 통한 유기반도체 단결정 패턴 제조 기술

3) 마이크로주형을 이용한 유기반도체의 패턴 및 단결정화

한국화학연구원의 김윤호 박사팀은, 최근 개발되고 있는 고성능 유기반도체가 고유하게 가지고 있는 액정성에 초점을 맞추어 고성능의 TFT를 제작할 수 있는 기법을 보고하였다. 자기조립 성능이 매우 뛰어난 액정 상태에서 공정을 함으로써, 같은 방향으로 정확하게 배열된 단결정에 가까운 유기반도체 박막을 대면적에 걸쳐 얻을 수 있었다. 또한, 액정의 배향제어를 극대화 할 수 있는 마이크로주형 (template)를 사용함으로써, 분자의 배열도를 높이는 효과뿐 만 아니라, 원하는 위치에 패턴도 가능한 공정을 개발하였다. 실제 트랜지스터에 적용한 결과 같은 유기반도체를 이용하더라도 패터닝되어 정렬된 형태의 소자가 필름형태의 TFT 소자보다 전하가 약 6배정도 빨리 이동하는 것으로 나타났다. (그림 8) 이는, 표면배향효과가 극대화된 마이크로 제한조건 하에서, 액정형 유기반도체의 분자들이 같은 방향으로 배열되어, 전하 이동 시 장애요인을 최소화했기 때문이다.

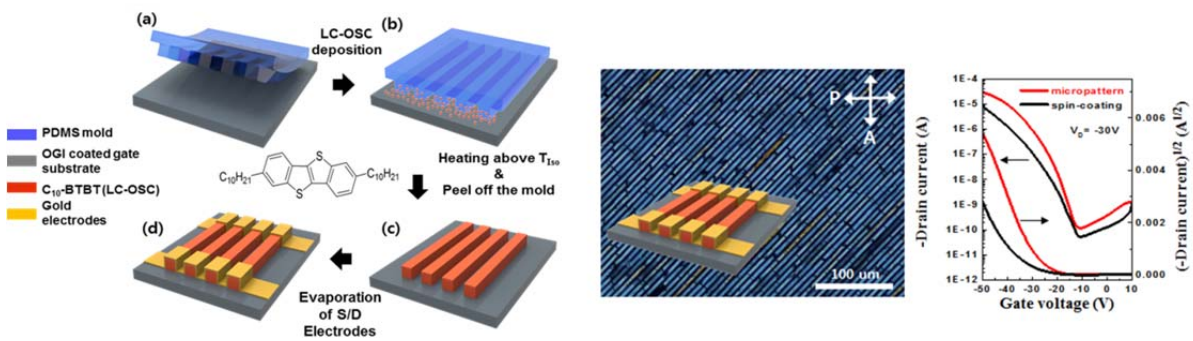


그림 8. 주형을 이용한 액정형 유기반도체의 패턴 제작 방법 및 OTFT 특성

References

1. I. Dierking, *Texture of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2003.
2. http://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~m-funa/Funahashi_2010_Research_Eng.html
3. K. Takimiya, S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki, *Adv. Mater.* 2011, 23, 4347.
4. H. Iino, J. Hanna, *Adv. Mater.* 2011, 23, 1748.
5. H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai, T. Hasegawa, *Nature* 2011, 475, 364.
6. A. Kim, K. S. Jang, J. Kim, J. C. Won, M. H. Yi, H. Kim, D. K. Yoon, T. J. Shin, M. H. Lee, J. W. Ka, Y. H. Kim, *Adv. Mater.* 2013, 25, 6219.