

RESEARCH

유기 반도체를 이용한 정류 특성 향상 연구: 채널 구조 및 전극 설계

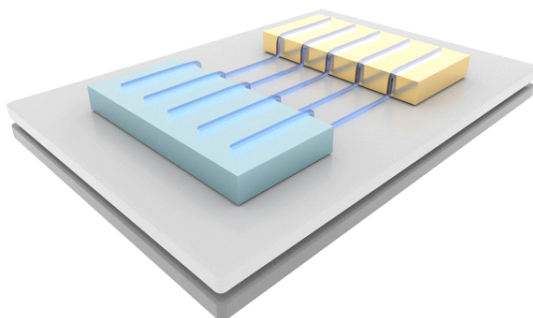
김범환, 황지혁, 김재은, 전영태*

한국해양대학교 나노반도체공학과

Rectification Enhancement in Organic Semiconductors: Study of Channel Structure and Electrode Design

Bum Hwan Kim, Ji Hyeok Hwang, Jae Eun Kim, Young Tea Chun*

Major of Nano Semiconductor Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan, Korea



ABSTRACT

Solution-processable materials such as conjugated polymers are considered promising candidates for next-generation electronic devices due to their compatibility with low-cost, large-area, and flexible fabrication techniques. However, polymer-based electronic devices often suffer from inherently low electrical performance, which remains a significant challenge. In this study, we present a simple and effective patterning method using a polydimethylsiloxane (PDMS) mold to fabricate highly aligned nanostructure channel devices based on conjugated polymers poly(diketopyrrolopyrrole-alt-thieno[3,2-b]thiophene) (DPP-DTT). In nanopatterned conjugated polymers, the alignment of molecular chains enables charge carriers to move efficiently and rapidly along the direction of the chains. Nanoscale channel structures induce field enhancement effects at the interface. This effect reduces the Schottky barrier height at the metal-semiconductor interface. Furthermore, by adopting an asymmetric electrode configuration with gold (Au) and aluminum (Al), we implement bandgap engineering through controlled energy level alignment to modulate hole and electron injection behaviors. Consequently, by controlling the factors, the rectification characteristics of nanostructure channel diode devices based on conjugated polymers were improved.

Key Words: Conjugated polymer, Nanopatterned device, Schottky diode, Band gap engineering, Rectification characteristics

*Correspondence: ytic24@kmou.ac.kr



1. 서론

고분자 반도체 기반 금속-반도체-금속(MSM) 다이오드는 저비용, 유연성, 대면적 공정 가능성으로 인해 광검출기, 센서, 태양전지 등 다양한 응용 분야에서 주목받아 왔다[1]. 그러나, 기존 고분자 반도체 연구에서는 주로 평면 박막 구조를 사용하였으며, 이는 낮은 전하 이동도와 계면 결함으로 인한 전하 트랩 등의 문제로 인해 성능이 제한되었다. 또한, 나노패턴을 적용한 연구가 일부 진행되었으나, 나노구조 정렬 제어 부족과 대칭 전극 사용으로 인해 기하학적 장점과 전하 주입 효율을 동시에 최적화하지 못하는 한계가 있었다[2]. 이에 따라, 성능 향상을 위한 다양한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 고분자 기반 소자의 분자 정렬은 성능 향상에 있어 핵심적인 요소 중 하나로 간주된다. 일반적으로 전하 캐리어는 고분자의 사슬 백본을 따라 주로 이동하므로, 고도로 정렬된 고분자 사슬 구조는 전하 수송 특성을 향상시키는 데에 유리하다. 따라서 고분자 사슬을 정렬된 구조로 배열하는 것이 매우 중요하다. 한편, 이러한 유기 반도체 기반 소자의 성능을 극대화하기 위해서는 내부 전하 수송뿐만 아니라 전극과의 계면에서 발생하는 전하 주입 및 추출 효율 또한 중요하게 고려되어야 한다[3]. 특히, 금속-반도체 계면에서의 장벽 형성은 전류 전달 특성에 직접적인 영향을 미치며, 이는 쇼트키 다이오드와 같은 정류소자의 동작 원리와 밀접하게 연관되어 있다. p형 반도체는 일함수가 높은 금속과 오믹 접합을 형성하며 일함수가 낮은 금속과는 쇼트키 접합을 형성한다. 반대로 n형 반도체는 그 반대의 특성을 보인다. 따라서 적절한 일함수를 가진 금속을 선택함으로써 고성능의 쇼트키 다이오드를 설계할 수 있다.

본 연구에서는 비대칭 금속을 사용한 MSM 쇼트키 다이오드를 제작하였으며, 공액 고분자 반도체의 나노패터닝을 통해 전기적 특성 및 정류 특성을 스피코팅 박막 기반 소자와 비교하여 조사하였다. 나노패터닝

돌기/홈 구조를 갖는 마스터 몰드를 도입하여 제작하였으며, 제한된 공간 내에서의 용매 증발을 통해 고해상도의 구조로 얻을 수 있었다. 금 전극은 공중합체 [poly(diketopyrrolopyrrole-alt-thieno[3,2-b]thiophene), DPP-DTT] 채널과 오믹 접촉을 형성하고 알루미늄 전극은 쇼트키 접합을 형성하도록 설계하였으며, 반도체 활성층은 전통적인 스피코팅 방식과 나노패턴 방식을 통해 각각 도포하여 두 방법을 비교 분석하였다. 스피코팅 방식의 소자에서는 무질서한 분자 구조로 인해 낮은 전기적 특성의 한계를 나타내었다. 반면에 나노패터닝을 통해 정렬된 분자 구조의 소자에서는 우수한 정공 수송 특성과 낮은 접촉 저항을 제공하여 높은 전기적 특성을 나타내었다. 또한, 제작된 고정렬 나노패턴 기반 MSM 쇼트키 다이오드는 100 Hz에서 스피코팅 박막 기반 소자보다 우수한 정류 특성을 보였다. 이러한 결과는 나노패터닝 된 공액 고분자 반도체를 이용한 정류 회로 및 센서 등 전자·센서 응용 분야에 새로운 효과적인 접근법을 제시한다.

2. 연구방법

2.1. 소자 제작

실험에 사용된 전극은 금속 마스크를 이용해 전자빔 증착기를 통해 $\text{SiO}_2(100 \text{ nm})/\text{Si}$ 기판 위에 형성하였다. 이후, 공액 고분자는 스피코팅 또는 패터닝을 통해 전극 위에 형성되었다. 제작된 소자의 전달 특성과 출력 특성은 Keithley 4200A-SCS 반도체 파라미터 분석기를 사용하여 측정하였다.

2.1.1. PDMS 스탬프 제작

돌기/홈 구조를 갖는 마스터 몰드는 일반적인 포토리소그래피 공정을 통해 제작되었다. 각각의 돌기와 홈은 너비가 $10 \mu\text{m}$, 깊이가 $1.2 \mu\text{m}$ 였다. Sylgard 184 (Dow Corning, Midland, MI, USA)를 이용해 PDMS



전구체와 경화제를 무게비 10:1로 혼합한 후, 마스터 몰드 위에 주입하였다. 이후 60°C에서 6시간 동안 열 경화를 진행하였으며 경화 후 돌기/홈 구조를 갖는 PDMS 스탬프를 분리하였다.

2.1.2. 고분자 나노패턴 제작

고분자 용액은 DPP-DTT(Ossila, Mw=203956, PDI=3.09)를 1,2-dichlorobenzene(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)에 용해시킨 후, 60°C에서 하룻밤 동안 교반하였다. 이후 용액을 피펫을 이용하여 기판 위에 떨어뜨리고, 샘플과 PDMS를 정확히 정렬한 후 약 400 kPa의 압력을 가한다. 이후 건조과정에서 고분자는 PDMS 홈 측면을 따라 나노패턴 된 고분자 와이어가 형성된다. 마지막으로, 잔류 용매 제거 및 결정화를 위해 170°C에서 1시간 동안 열처리를 진행하였다. 모든 과정은 글러브 박스 내 질소 분위기에서 진행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 동일 전극 조건에서의 박막 구조에 따른 소자 I-V 특성 비교

유기 반도체 박막의 구조적 특성이 소자 전기적 특성에 미치는 영향을 평가하기 위해, 동일한 금속 전극 (Au/Al, Au/Cr)을 사용한 상태에서 스핀코팅 기반 박막 소자와 나노패터닝 소자를 비교 분석하였다. 두 소자는 활성층 구조 외에 모든 변수는 동일하게 유지되었다(Fig. 1). PDMS 몰드는 기판 위에 압착된 상태에서 공기가 주입되고 용액이 건조되는 과정 중, 홈의 중앙부부터 용매가 빠르게 증발하며 건조가 진행된다. 이에 반해, PDMS 벽면과 접하는 측면은 PDMS가 유기용매에 잘 젖기 때문에 용액이 더 오래 유지되며, 이로 인해 고분자 용액이 벽면을 따라 침전된다. 이후 건조가 더욱 진행됨에 따라, 이러한 국소적 침전은 용질 분자의 방향성 있는 응집을 유도하며, 결과적으로 용

질이 PDMS 벽면을 따라 정렬된다.

본 연구에서 사용된 10 μm 폭의 패턴에서도 이러한 현상이 뚜렷하게 나타나며, 나노 스케일의 정렬된 고분자 와이어가 안정적으로 형성된다. 이는 패턴의 크기가 분자 정렬을 결정짓는 유일한 요소가 아니며, Concus-Finn 관계와 같은 유체역학이 핵심 요인으로 간주된다[4].

Fig. 2는 두 구조의 전류-전압 특성을 비교한 결과로, 나노패턴 기반 소자에서 훨씬 높은 전류값이 관찰되었다(Table 1). 이는 나노패턴 구조가 갖는 고유의 정렬성과 캐리어 수송 경로에 기인한다. 구체적으로, 나노패턴 공정을 통해 형성된 공액 고분자는 분자 사슬이 캐리어 수송 방향과 평행하게 정렬되어 있으며, 이는 전하 캐리어가 사슬 축 방향(intrachain direction)을 따라 빠르고 효율적으로 이동할 수 있는 이상적인 경로를 제공한다.

또한, 나노패턴의 직경이 수백 나노미터 이내로 작기 때문에 금속-반도체 계면에서 국부적인 전계 강화를 유도하며 이는 나노 구조의 끝부분 또는 곡률이 큰 계면에서 전계선이 집중되는 현상으로 전계 집중(electric field enhancement) 효과가 발생하고, 이는 금속-반도체 계면에서의 쇼트키 장벽 높이를 효과적으로 감소시켜 정공 주입을 촉진시킨다[5]. 추가로 이러한 기하학적 특성은 스핀코팅 박막에서 자주 나타나는 결정성 저하, 계면 결함으로 인한 전하 트랩 형성 등을 억제하는 역할을 한다[6].

결과적으로, 두 가지 금속 조합 모두에서 나노패턴 구조는 스핀코팅 대비 향상된 전류 응답 및 정류 특성을 제공하며, 이는 박막의 구조적 엔지니어링이 MSM 유기 다이오드 성능 향상에 핵심적인 요소임을 시사한다.

3.2. 금속 전극 조합에 따른 밴드갭 엔지니어링 기반 전기적 특성 비교

금속/유기반도체/금속(MSM) 구조에서 금속-반도체

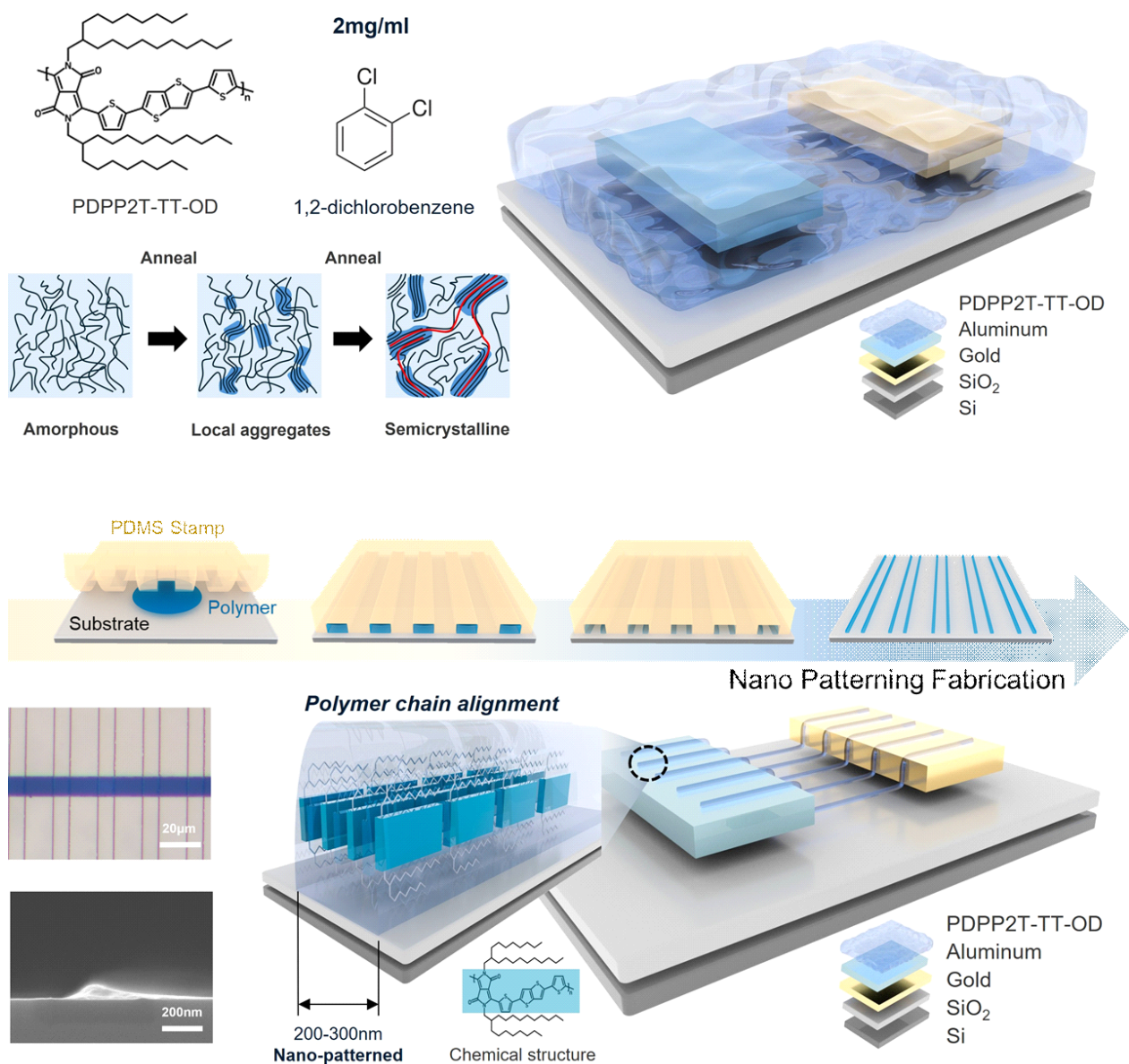


Fig. 1. Schematic illustration of the PDPP2T-TT-OD polymer, spin-coated and nanowire-patterned film formation.

계면에서의 밴드 정렬 및 장벽 형성이 전기적 특성에 미치는 영향을 정량적으로 분석하기 위해, 본 연구에서는 금을 고정 전극으로 사용하고 반대편 전극에 알루미늄 및 크롬을 각각 적용한 Au/DPP-DTT/Al 및 Au/DPP-DTT/Cr. 구조의 소자를 제작하였다(Fig. 1).

DPP-DTT는 HOMO 준위가 약 5.2 eV인 p형 유기 반도체로, 높은 일함수를 가지는 금속인 금($\phi \approx 5.1$ eV)와는 오믹 접촉을 형성하며 정공 주입에 유리하다. 반면, 알루미늄($\phi \approx 4.2$ eV)과 크롬($\phi \approx 4.5$ eV)은 HOMO 준위와 큰 에너지 차이를 가지기 때문에 정공 주입 장

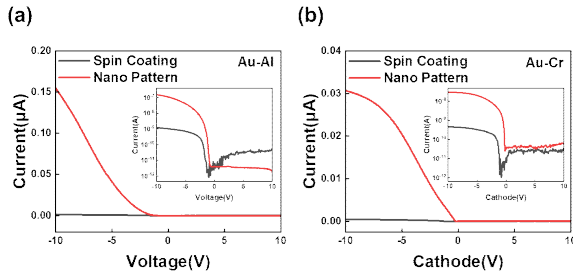


Fig. 2. Current-voltage (I-V) characteristics of spin-coated and nano-patterned DPP-DTT devices with different electrode combinations: (a) Au-Al and (b) Au-Cr. The inset images indicate log scale.

Table 1. Schottky diode current values of spin-coated and nano-patterned DPP-DTT devices with different metal electrode combinations

Schottky diode current		
Au-Al	Spin coating	1.23E-09
	Nano pattern	1.55E-07
Au-Cr	Spin coating	4.69E-10
	Nano pattern	3.06E-08

벽을 형성하여 쇼트키 접착을 유도하게 된다.

이러한 전극 조합 및 박막 구조 간 전류-전압(I-V) 특성을 비교한 결과로, 두 구조 모두에서 쇼트키 다이오드 특성이 관찰되었으며(Fig. 2), 특히 Au/Al 조합에서 가장 높은 순방향 전류값이 측정되었다(Table 1). 이 결과는 단순히 일함수 차이에 기인한 밴드 정렬 외에도, 금속 자체의 내재 전도도 차이에 영향을 받은 것으로 해석할 수 있다[7]. 알루미늄은 전도도($\sigma \approx 3.8 \times 10^7$ S/m)가 높고 접촉 저항이 낮아, 동일한 접합 조건 하에서도 Cr($\sigma \approx 7.9 \times 10^6$ S/m)에 비해 더 원활한 정공 수송 경로를 제공한다. 이러한 전극의 물성 차이는 특히 고분자 반도체와 금속 간 전하 주입 효율이 한계에 도달한 조건에서 더 크게 작용하며, 소자의 전체 전류 응답을 결정짓는 중요한 요소로 작용한다. 또한, 두 구조 모두에서 역바이어스 하에서의 누설 전류는 10^{-10} A

수준으로 매우 낮았으며, 이는 금속-반도체 계면에 형성된 공핍층(depletion layer)이 전하 흐름을 효과적으로 억제하고 있음을 나타낸다. 이를 통해 MSM 구조에서의 밴드갭 엔지니어링은 전류 주입 효율과 정류 특성을 동시에 제어할 수 있는 효과적인 방법임을 입증하였다.

3.3. 금속 전극 조합 및 반도체층 구조에 따른 소자의 정류 특성 비교

정류 특성 비교를 위해 2가지의 전극 구조를 갖는 유기 반도체 소자를 각각 스펀코팅 방식과 나노패턴 구조로 제작하였으며, 총 네 가지의 소자에 대해 동일한 조건에서 측정을 수행하였다. 측정은 Tektronix 함수 발생기와 오실로스코프를 이용하여 구성된 간단한 회로에서 진행하였으며(Fig. 3), 소자에 직렬로 1 MΩ 저항을 연결한 후, 입력 신호로는 -10 V부터 +10 V까지의 펄스파형(pulse waveform)을 주파수 100 Hz에서 인가하였다. 출력 신호는 오실로스코프를 통해 모니터링하였으며, 소자의 직류 응답(정류 전류)을 분석하는데 사용되었다. 오차 범위는 이상적인 정류전압에서 소자의 정류전압의 비율로 계산하였다. 그 결과, 나노패턴 구조를 기반으로 한 Au/Al 전극 소자에서 가장 높은 정류 전압 값이 관찰되었다(Fig. 4(b)). 이는 고분

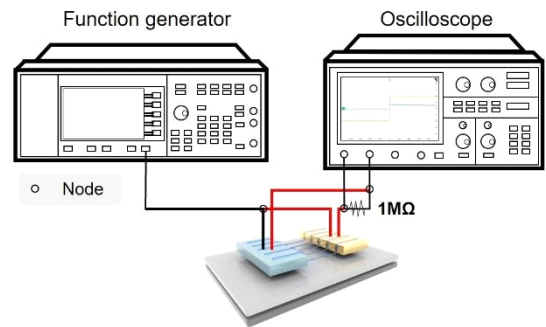


Fig. 3. Schematic of the rectifier circuit and measurement setup using a function generator and oscilloscope.



4. 결론

본 연구에서는 p형 공액 고분자 DPP-DTT를 기반으로 한 금속/유기반도체/금속(MSM) 구조의 유기 쇼트키 다이오드 소자를 제작하고, 금속 전극 조합 및 반도체층 구조에 따른 전기적 특성과 정류 성능을 체계적으로 비교 분석하였다.

첫째, 금을 고정 전극으로 사용하고 반대편 전극에 알루미늄 및 크롬을 적용한 소자에서, 금속의 일함수 차이에 따른 밴드 정렬과 전도도 차이에 의해 전류-전압 특성에 뚜렷한 차이가 발생하였다. 특히 알루미늄 전극은 높은 전도도와 낮은 일함수 특성으로 인해, 크롬 전극 대비 더 낮은 접촉 저항과 우수한 정공 수송 특성을 제공함을 확인하였다.

둘째, 동일한 금속 전극 구조에서 반도체층의 구조를 스펀코팅과 나노패턴 방식으로 제작한 소자 비교를 통해, 나노패턴 구조가 정렬된 분자 사슬을 기반으로 전하 수송 경로를 최적화하고, 전계 집중 및 정공 주입 효율 향상을 유도함으로써 스펀코팅 방식보다 월등히 높은 전류 응답을 보임을 확인하였다.

셋째, 정류 특성 비교 실험에서는 나노패턴 구조와 Au/Al 전극 조합을 사용한 소자에서 가장 우수한 정류 특성 및 다이오드 특성이 관찰되었으며, 이는 반도체층의 구조적 정렬성과 금속-반도체 계면에서의 비대칭 구조에 의한 결과로 해석된다. 반면, 스펀코팅 방식은 무질서한 분자 배열로 인해 전하 주입과 수송이 제

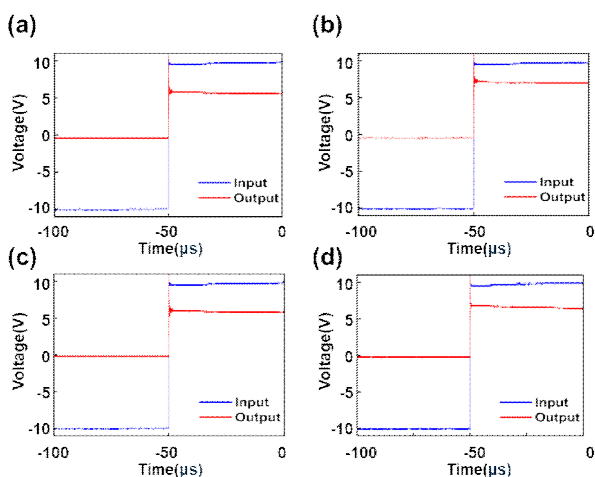


Fig. 4. Comparison of rectifying behavior across different electrode and film structure combinations: (a) Au/Al spin-coated device, (b) Au/Al nano-patterned device, (c) Au/Cr spin-coated device, and (d) Au/Cr nano-patterned device.

자 사슬이 일정 방향으로 정렬되며 형성된 효율적인 전하 수송 경로와 더불어, 금과 알루미늄 간의 큰 일함수 차이에 의한 비대칭적인 금속 구조가 금속/고분자 계면에서 효과적인 전하 주입을 가능하게 했기 때문이다.

반면, 스펀코팅 방식으로 형성된 소자에서는 무질서한 고분자 사슬 배열로 인해 전하 이동이 제한되고, 계면에서의 전하 주입 효율이 좋지 않아 낮은 정류 특성이 나타났다. 이로 인해 동일한 금속 전극 구조임에도 불구하고, 반도체층 구조의 차이가 정류 성능에 영향을 미쳤음을 확인할 수 있었다(Table 2).

Table 2. Rectified voltage values of devices with different metal electrode combinations and film structures.

		Input pulse	Rectified voltage (V)	Error range (%)
Au-Al	Spin coating		5.3	47
	Nano pattern		7	30
Au-Cr	Spin coating		5.2	48
	Nano pattern		6.2	38



한되어 상대적으로 낮은 정류 성능을 보였다.

이러한 결과는 유기 반도체 기반 MSM 다이오드에
서 금속 전극 설계를 통한 밴드갭 엔지니어링 그리고
특히 반도체층의 정렬 구조 제어가 소자의 전기적 성
능과 정류 특성을 향상시키는 데 있어 매우 중요한 요
소를 명확히 보여준다. 본 연구는 향후 고성능 유기
정류 소자 및 센서 응용을 위한 구조 설계 및 공정 최
적화에 기초 자료로 활용될 수 있을 것이다.

기호설명

AFM: Atomic force microscope

OM: Optical microscope

Fe-Sem: Field emission scanning electron microscope

ACKNOWLEDGMENTS

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of K.B.H., H.J.H., K.J.E. and Y.T.C.. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (RS2022NR071808) and supported by the BK21 Four program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education of Korea (Center for Creative Leaders in Maritime Convergence). Also, partially, this research was supported by Korea Basic Science Institute (National research Facilities and Equipment Center) grant funded by Ministry of Education (grant No. 2022R1A6C101B738).

Declarations of Competing Interests

The authors declare that they have no competing interests.

REFERENCES

- [1] Ran, Y.; Lu, W.; Wang, X.; Qin, Z.; Qin, X.; Lu, G, et al. High-performance Asymmetric Electrode Structured Light-stimulated Synaptic Transistor for Artificial Neural Networks. *Mater. Horiz.* 2023, 10(10), 4438-4451.
- [2] Singh, A. K.; Prakash, R. Organic Schottky Diode Based on Conducting Polymer-Nanoclay Composite. *RSC Adv.* 2012, 2, 5277-5283.
- [3] Min, S. Y.; Kim, T. S.; Lee, Y.; Cho, H.; Xu, W.; Lee, T. W. Organic Nanowire Fabrication and Device Applications. *Small.* 2015, 11 (1), 45-62.
- [4] Sammartino, C.; Rennick, M.; Kusumaatmaja, H.; Pinchasik, B. E. Three-Dimensional Printed Liquid Diodes with Tunable Velocity: Design Guidelines and Applications for Liquid Collection and Transport. *Phys. Fluids* 2022, 34, 112113.
- [5] Shenoy, B. M.; Hegde, G.; Mahapatra, D. R. Field Enhancement in Microfluidic Semiconductor Nanowire Array. *Biomicrofluidics* 2020, 14, 064102.
- [6] Chintakula, G.; Rajaputra, S.; Singh, V. P. Schottky Diodes on Nanowires of Copper Phthalocyanine. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2010, 94, 34-39.
- [7] Zhao, Y.; Xiao, X.; Huo, Y.; Wang, Y.; Zhang, T.; Jiang, K.; et al. Influence of Asymmetric Contact Form on Contact Resistance and Schottky Barrier, and Corresponding Applications of Diode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 18945-18955.

