

비용매 첨가량과 숙성시간이 폴리사이오펜 박막의 결정생성과 성장에 미치는 영향

김건우 · 박영돈[†]

인천대학교 에너지화학공학과

(2016년 8월 16일 접수, 2016년 9월 12일 수정, 2016년 9월 19일 채택)

Effect of Non-solvent Addition Amount and Aging Time on the Crystal Nucleation and Growth in Polythiophene Thin Film

Gun Woo Kim and Yeong Don Park[†]

Department of Energy and Chemical Engineering, Incheon National University, Incheon 22012, Korea

(Received August 16, 2016; Revised September 12, 2016; Accepted September 19, 2016)

초록: 본 연구에서는 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)을 양용매인 클로로포름에 용해시킨 다음, 용액 내에서 분자 규칙도를 향상시키기 위해서 비용매인 acetonitrile을 소량 첨가하였다. Acetonitrile의 첨가량을 조절하여 용액 내에 초기에 형성되는 P3HT 결정 생성량을 조절하였으며 숙성시간을 통해 결정을 성장시켰다. Acetonitrile 6 vol%를 첨가했을 경우, 초기에 결정 생성량이 적어 낮은 결정성의 박막이 제조되었으나, 숙성시간이 증가함에 따라 높은 결정화도를 가진 박막이 제조되었다. 결과적으로 비용매의 첨가량에 따라서 분자들의 결정생성 개수와 결정성장의 최적시간이 달라지기 때문에, 비용매 첨가량에 따라 적절한 숙성 시간을 선정하면 고분자 박막의 결정화도와 전기적 성능을 획기적으로 향상시킬 수 있다.

Abstract: In this work, we added small amounts of the non-solvent (acetonitrile) to the chloroform solutions prior to film formation in order to enhance molecular order of poly(3-hexylthiophene) (P3HT). In the early stage, nucleation sites were controlled by adding volume ratio of acetonitrile, and nucleated crystals of P3HT molecule were grown by aging the ordered precursor solution. In the case of the addition of acetonitrile, 6 vol%, the P3HT thin film showed very low crystallinity in the early stage due to low density nucleation sites. After aging the precursor solution, however, highly ordered P3HT thin film was fabricated. The molecular order and electrical properties of P3HT films were profoundly enhanced by controlling both volume ratio of added non-solvent and aging time, because nucleation sites and optimum aging time of crystal growth were dependent on the amount of non-solvent.

Keywords: organic thin film transistor, poly(3-hexylthiophene), non solvent, molecular ordering, aging time.

서 론

유기박막 트랜지스터(organic thin film transistor, OTFT)의 기본구조는 게이트 전극과 절연체, 반도체, 그리고 소스/드레인 전극으로 구성이 되어 있으며, 기존 실리콘 박막 트랜지스터와 차이점은 전자 및 정공의 통로역할을 하는 채널층에 유기반도체의 사용 유무이다.^{1,2} 유기반도체 박막은 실리콘계 무기 반도체와는 달리 종이보다 얇고 가벼워 휘어질 수 있으며, 용액공정으로 제조가 가능해 저렴한 생산비용으로 미래에 각광받고 있는 산업분야 중 하나이며, 현재 유기발광소자

(organic light-emitting diode), 무선인식태그(radio-frequency identification tag), 유기태양전지(organic solar cell) 등 많은 분야에서 활발하게 연구 개발되고 있다.³⁻⁶ 이러한 여러 장점에 불구하고, 유기전자소자가 상용화되지 못하고 있는 가장 큰 이유는 무기전자소자에 비해 전기적 성능이 현저히 떨어지기 때문이다. 반도체 박막의 분자 배향과 규칙도는 소자 성능에 결정적인 영향을 미치는데, 특히 용액공정으로 제조된 전도성 고분자는 분자 규칙도가 낮으므로 무기 소자에 비해 전기적 성능이 크게 떨어진다. 그러므로 유기전자 소자의 전기적 특성 향상을 위해서는 무엇보다 유기반도체의 π - π 중첩을 강화시켜 결정화도를 증가시켜야 한다.^{7,8} 고분자 박막의 결정화도를 증가시키기 위하여 열처리와 용매증기 처리와 같은 후처리 방법과 용액 내에 첨가제를 넣어 결정을 생성시켜 박막을 제조하는 방법이 있다.⁹⁻¹² 하지만, 고온의 열처리 시

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ydpark@inu.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

열팽창계수의 차이로 인해 계면 안정성 문제가 발생하고, 용매증기처리 방법은 시간이 오래 걸린다는 단점이 지적되어, 최근에는 용액 내에서 결정을 성장시키는 방법이 많이 보고되고 있다.¹³⁻¹⁷ 특히 전도성 고분자 용액에 비용매를 소량 첨가하여 용액 내에서 결정을 생성시키는 방법에 대해서 활발히 연구되고 있다.¹⁸ 지금까지의 연구를 살펴보면 단순히 비용매의 첨가량을 조절하여 최적의 결정화도 조건을 찾아서 소자의 성능을 향상시켰으나, 본 연구에서는 비용매의 첨가량을 조절함과 동시에 숙성시간을 조절하여 결정화도와 소자의 성능을 연계하여 분석하였다.

본 연구에서는 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)을 양용매인 클로로포름 용매에 용해시킨 다음 용액에서 분자 규칙도를 향상시키기 위해서 비용매인 acetonitrile을 소량 첨가하였다. Acetonitrile의 첨가량을 다르게 하여 초기에 생성되는 결정의 양을 조절하였으며, 각각 용액의 숙성시간을 다르게 조절하여 결정을 성장시켰다. 첨가된 비용매의 양이 많은 경우에는 결정형성 초기에 높은 결정화도를 가진 박막이 제조되었으나, 숙성시간이 길어짐에 따라 결정이 성장하는데 제약을 받고 빠른 시간 안에 침전되어 박막의 결정화도가 급격히 나빠지는 결과를 초래하였다. 비용매의 첨가량과 숙성시간에 따라 분자들의 기핵 개수와 결정성장 거동이 달라지기 때문에 본 연구에서는 비용매의 최적 첨가량과 숙성 시간을 고려하여 고분자 박막의 결정화도를 증가시키고 동시에 전기적 성능을 획기적으로 향상시키고자 하였다.

실 험

P3HT 박막 제조 및 분석. 본 연구에서 사용된 전도성 고분자인 P3HT는 Rieke Metals(regioregularity 89~94%, M_w =34~41 kDa, PDI=1.6~1.8)에서 구입하였다. P3HT 0.7 wt% 클로로포름 용액에 6, 7, 8 vol%의 acetonitrile을 각각 첨가하였다. 용액을 1분에서 4일까지 숙성시간을 각각 다양하게 조절하여 2000 rpm으로 스핀코팅 한 후 상온에서 진공 건조하여 박막을 제조하였다. 비용매의 첨가량과 숙성 시간에 따른 결정화도를 분석하기 위해 UV-Vis spectrometer(Thermo Scientific, Genesis 10S)를 사용하였으며, 모폴로지 분석을 위하여 광학현미경(OLYMPUS, BX51)을 사용하였다.

OTFT 제조 및 성능 평가. 유기박막 트랜지스터의 기판과 게이트 전극으로 도핑된 n형 실리콘 웨이퍼를 사용하였고 300 nm 두께의 SiO₂(capacitance of 10.8 nF/cm²)를 증착하여 게이트 절연체로 사용하였다. 아세톤과 에탄올을 이용하여 실리콘 웨이퍼를 세척한 뒤, UV/오존을 15분 동안 처리한 후 채널에서의 전하의 트랩을 줄이기 위하여 hexamethyldisilazane(HMDS)을 2500 rpm으로 30초 동안 스핀코팅하였다. HMDS 처리된 기판을 150 °C에서 1시간 동안 열처리하였고, 초음파를 이용하여 에탄올 용매에서 세척하였다. 비용

매 첨가량과 숙성시간이 다른 용액으로 제조된 P3HT 박막 위에 채널길이 100 μm, 채널너비 1000 μm인 shadow mask를 사용하여 소스, 드레인 금 전극을 증착하여 top-contact 형태의 유기박막 트랜지스터를 제조하였다. 빛이 차단된 상온, 진공상태에서 Keithley 4200 SCS를 사용하여 전기적 특성을 분석하였다.

결과 및 토론

본 연구에서 p형 유기반도체로 사용된 P3HT에 대해서 chloroform은 용해도가 높은 대표적인 양용매이고 acetonitrile은 거의 녹이지 않는 비용매이다.¹⁹

희석된 P3HT chloroform 용액(<0.001 wt%)에 비용매인 acetonitrile을 3, 15, 30 vol% 첨가하여 용매와 P3HT 분자사이의 상호인력을 감소시키고 P3HT 분자간 상호인력을 증가시킴으로써 π-π 중첩을 강화시켰다.²⁰ 비용매 첨가량과 숙성 시간에 따른 용액상에서 결정 성장을 UV-Vis 분광학을 이용하여 관찰하였다(Figure 1). 비용매 첨가 후 5분이 지난 결정 성장 초기를 살펴보면 P3HT 용액에 acetonitrile을 소량(3 vol%) 첨가하였을 때보다, 첨가량이 많을 경우(15, 30 vol%)에 P3HT의 interchain의 결정 성장을 나타내는 (0-0), (0-1) 전이 피크가 크게 증가하고 (0-2) 피크가 장파장으로 많이 이동한 것이 관찰되었다.^{21,22} 그러나 3 vol%의 소량의 비용매를 첨가시킨 경우에는 결정이 9일 동안 꾸준히 성장됨을 관찰할 수 있었으나, 비용매를 15 vol% 첨가했을 때에는 초기에 결정이 큰 폭으로 증가하였지만 5일 이후에는 결정화도가 크게 증가하지 못했다. 비용매를 30 vol% 첨가한 경우에는 숙성 초기에 장파장에서의 (0-0) 피크가 크게 증가하고 메인 (0-2) 피크가 장파장으로 크게 이동하였으나, 1일 이후에는 더 이상 결정이 성장하지 못하였고, 오히려 피크의 세기가 감소하는 경향을 보였다(Figure 1(c)). 이러한 현상은 비용매의 첨가량이 많아지면 초기에 기핵이 많이 생성되어 전체적으로 결

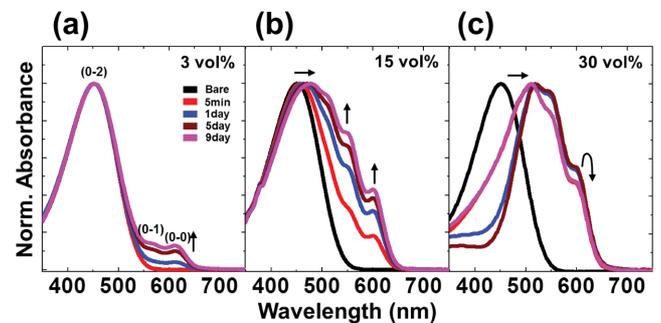


Figure 1. UV-vis absorption spectra of the dilute P3HT solution with aging time after the addition of acetonitrile: (a) 3 vol%; (b) 15 vol%; (c) 30 vol%. Aging time increases along with arrow direction.

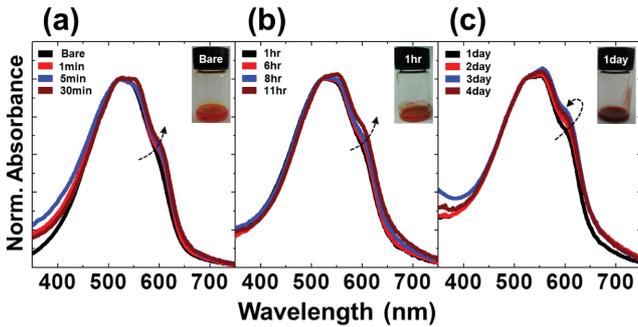


Figure 2. UV-vis absorption spectra of the P3HT thin films prepared from precursor solutions with various aging time after the addition of acetonitrile (6 vol%): (a) initial; (b) middle; (c) final stage. Aging time increases along to arrow direction. Insets show photographs of 0.7 wt% P3HT solutions aged for varying periods of time.

정확도가 크지만, 시간이 지남에 따라 결정성장이 제약을 받고 용해도가 감소하게 되어 침전이 일어나는 결과를 초래하기 때문이다.¹⁶

Figure 2는 0.7 wt% P3HT 클로로포름 용액에 비용매 acetonitrile을 6 vol% 첨가한 뒤 숙성시간을 다르게 하여 스핀코팅으로 박막을 제조해 결정성장을 UV-Vis로 관찰한 그래프이다. 숙성시간 초기에는 P3HT 용액이 오렌지색을 띠고 있지만 시간이 지남에 따라 탁해지면서 갈색으로 변화되었다. Intrachain의 $\pi-\pi^*$ (0-2) 피크로 정규화하여 관찰한 결과, 숙성시간 초기와 중간에는 시간이 증가함에 따라 interchain 간의 중첩이 일어나는 (0-0)과 (0-1) 피크가 증가하는 경향이 관찰되어 결정이 성장하였다는 것을 알았다(Figure 2(a), (b)). 그러나 숙성시간이 3일 이상으로 길어지면 결정성장이 멈추고 3일 이후에는 (0-0) 피크가 오히려 감소되었다(Figure 2(c)). 이것은 숙성시간이 너무 길어지면 용해도가 나빠져 P3HT가 석출되어 침전된 것으로 볼 수 있는데, 이러한 현상은 비용매의 첨가량이 클수록(7, 8 vol%) 더 빠른 시간 내에 일어나는 것이 관찰되었다.

Figure 3은 비용매 첨가량 별로 숙성시간에 따른 interchain 간 결합력의 경향을 정리하여 그래프로 나타낸 것이다. 결정 성장 초기에는 비용매의 첨가가 많을 때 A_{0-0}/A_{0-2} 이 크게 나타나는 것으로 보아 높은 결정화도를 가지는 박막이 제조됨을 알 수 있지만, 숙성시간이 길어지게 되면 비용매 첨가량이 6 vol%로 가장 적은 경우에 결정이 가장 크게 성장하고, 침전이 일어나는 시간이 가장 길다는 것을 알았다. 그리고 결정화도와 전기적 특성을 결정하는 공명구조 길이를 예측할 수 있는 interchain coupling energy, W 를 식 (1)을 이용해 계산하여 inset으로 삽입하였다.²³

$$\frac{A_{0-0}}{A_{0-1}} \approx \frac{n_{0-1}}{n_{0-0}} \left(\frac{1 - 0.24W/E_p}{1 + 0.073W/E_p} \right)^2 \quad (1)$$

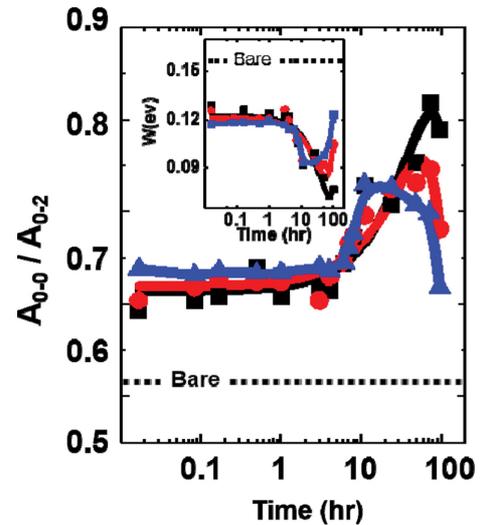


Figure 3. Intensity ratio between the first (A_{0-0}) and third (A_{0-2}) vibronic transitions of the P3HT thin films with aging time. Inset shows the interchain coupling energy, W as a function of the aging time.

n_{0-1} 은 (0-1) 피크에 대한 굴절률, E_p 는 진동에너지이며, 일반적으로 P3HT에 대하여 0.18 eV를 나타낸다. 굴절률의 비율인 n_{0-1}/n_{0-0} 은 거의 비슷한 비율을 나타내며, 일반적으로 P3HT 박막에 대해 0.97을 갖는다.²⁴ 내부그림을 보면 비용매 첨가량이 6 vol%로 작을 때 결정성장 초기에는 W 가 큰 값을 가져 공명길이가 짧아졌지만, 숙성시간이 증가함에 따라 W 값이 가장 작은 값을 가지게 되어 공명 길이가 길어진 것을 관찰할 수 있다. 따라서 소량의 비용매를 첨가한 경우에 결정성장 시간을 증가시킴에 따라 박막형성 시 P3HT의 공명구조가 길어지고, 따라서 결정성이 가장 큰 박막을 제조할 수 있다.

Figure 4는 비용매를 6 vol% 첨가했을 때 결정 성장시간에 따른 P3HT 박막 트랜지스터의 전기적 특성 변화를 나타낸 것이다. 전달곡선(transfer curve) 특성은 드레인 전압을 -80 V

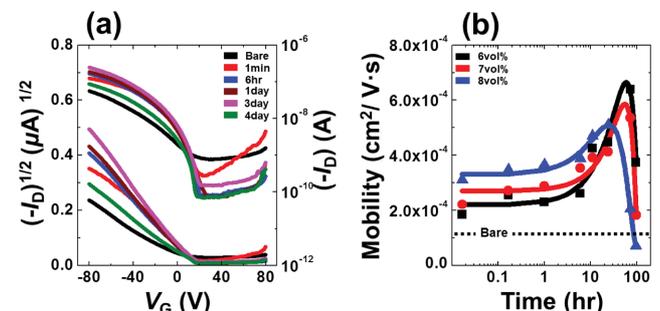


Figure 4. (a) Transfer characteristics (I_D - V_G) of OTFTs (V_D =-80 V) based on P3HT thin films prepared from precursor solutions with various aging time after the addition of acetonitrile (6 vol%); (b) field-effect mobilities obtained from the P3HT FETs as a function of the aging time.

로 인가하고 게이트 전압을 +80 V에서 -80 V까지 스위핑하여 상온, 진공상태에서 측정하였다. 비용매를 첨가하지 않는 P3HT 박막은 89~94%의 낮은 regioregularity와 클로로포름 용매의 낮은 끓는점으로 인해 최대 전류값이 5.6×10^{-8} A로 낮은 값을 나타내었다. 숙성시간이 1 분일 때 최대전류가 9.6×10^{-8} A로 증가하였으며, 숙성시간이 3일 경과한 후 2.6×10^{-7} A로 향상되었다. 그러나 3일 이후에는 8.7×10^{-8} A로 오히려 감소되는 것이 관찰되었다(Figure 4(a)).

$$I_D = \frac{WC_i}{2L} \mu (V_G - V_T)^2 \quad (2)$$

$C_i = 10.8 \text{ nFcm}^{-2}$, $W = 1000 \text{ }\mu\text{m}$, and $L = 100 \text{ }\mu\text{m}$.

전달곡선으로부터 식 (2)를 이용하여 전계효과 이동도를 계산하여, 다양한 비용매의 첨가량 6, 7, 8 vol%에서 숙성시간에 따른 전계효과 이동도의 변화 경향을 Figure 4(b)에 정리하였다.²⁵ 숙성시간 초기 1분에서 비용매의 첨가량이 가장 많은 8 vol%의 경우에 전계효과 이동도가 $3.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 측정되었으며, 비용매를 첨가하지 않았을 때 이동도 $1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 는 물론, 6과 7 vol%을 첨가했을 때의 이동도 보다 높게 관찰되었다. 그러나 소량의 비용매 6 vol%를 첨가했을 경우에는 숙성시간이 3일 지났을 때 전하 이동도가 기존 P3HT에 비해 최대 5.8배 증가하여 가장 높은 값을 나타냈다. 하지만, 8 vol%를 첨가하였을 경우에는 전하 이동도가 최대 4.4 배 증가하는데 그쳤으며, 24시간 이상이 되면 기존 P3HT 특성 이하로 급격하게 전계효과 이동도가 감소되었다.

Figure 5는 비용매를 6 vol% 첨가했을 때 숙성시간에 따른 박막의 표면을 광학현미경을 이용하여 관찰한 것이다. 숙성

시간 초기에는 표면이 깨끗한 상태이지만, 4일이 지난 후에는 표면이 고르지 못하고 결함이 많이 관찰되었다. 이와 같은 이유는 숙성시간이 길어짐에 따라 기핵이 결정성장을 더 이상 하지 못하고 용해도 감소로 과포화된 P3HT의 일부분이 석출되기 때문이다. 이러한 박막 내부의 결함은 전기적 특성에 치명적인 영향을 미친다.

결론

본 연구는 P3HT를 양용매인 클로로포름에 용해한 뒤 비용매인 acetonitrile을 첨가량을 달리하였을 때 숙성시간에 따른 결정성장 거동을 UV-Vis 스펙트럼과 광학현미경 이미지를 통해 확인하였으며, 트랜지스터 소자를 제작하여 전하이동 특성 변화를 분석하였다. Acetonitrile의 첨가량이 6 vol%일 때, 숙성시간 초기에는 가장 낮은 결정성이 나타났으나 숙성시간이 증가함에 따라 가장 큰 결정성이 관찰되었고 동시에 가장 높은 전하 이동도를 보여주었다. 그 이유는 비용매가 결정성에서 기핵 역할을 하기 때문에 비용매의 첨가량이 많은 경우에는 결정핵이 많이 생성되어 숙성시간 초기에는 더 큰 결정성을 가지지만, 숙성시간이 지속됨에 따라 많은 핵들이 결정성장에 방해받고 용해도 감소로 인해 P3HT가 빠른 시간 내에 석출되기 때문이다. 본 연구는 비용매를 첨가하는 양 뿐만 아니라 숙성시간을 고려하면 최적의 고품질 박막을 제조할 수 있음을 보여주었다. 이 성과는 고분자 박막의 결정성을 높이는 데 있어서 고온의 열처리 또는 복잡한 용매증기압을 대체할 수 있는 효과적인 용액 공정 기술을 제시한 연구로 생각된다.

감사의 글: 이 논문은 2016년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다 (2014R1A1A2057015).

참고 문헌

1. H. Klauk, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2643 (2010).
2. Y. D. Park, J. A. Lim, H. S. Lee, and K. Cho, *Mater. Today*, **10**, 46 (2007).
3. N. T. Kalyani and S. T. Dhoble, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **16**, 2696 (2012).
4. B. Zhang, G. Tan, C. Lam, B. Yao, C. Ho, L. Liu, Z. Xie, W. Wong, J. Ding, and L. Wang, *Adv. Mater.*, **24**, 1873 (2012).
5. Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 1076 (2011).
6. Q. Xu, T. Song, W. Cui, Y. Liu, W. Xu, S. Lee, and B. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 3272 (2015).
7. R. Ruiz, D. Choudhary, B. Nickel, T. Toccoli, K.-C. Chang, P. Clancy, J. M. Blakely, R. L. Headrick, S. Iannotta, and G. G. Malliaras, *Chem. Mater.*, **16**, 4497 (2004).

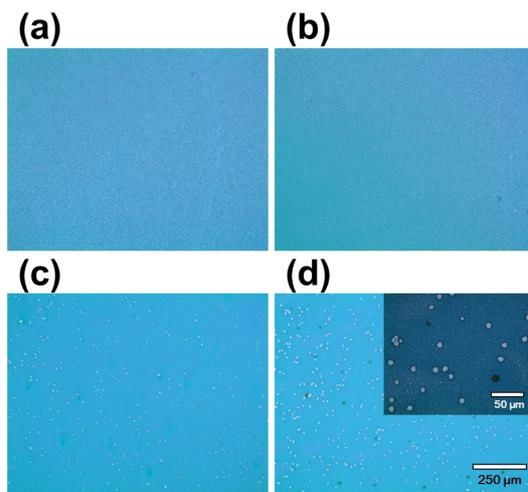


Figure 5. Optical microscopic images of the P3HT thin films prepared from precursor solutions for various aging times: (a) 1 min; (b) 1 h; (c) 3 days; (d) 4 days.

8. H. Yang, T. J. Shin, L. Yang, K. Cho, C. Y. Ryu, and Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 671 (2005).
9. H. S. Kim, J. Y. Na, S. Kim, and Y. D. Park, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 8388 (2015).
10. J. Y. Oh, M. Shin, T. I. Lee, W. S. Jang, Y. Min, J.-M. Myoung, H. K. Baik, and U. Jeong, *Macromolecules*, **45**, 7504 (2012).
11. H. U. Khan, R. Li, Y. Ren, L. Chen, M. M. Payne, U. S. Bhansali, D.-M. Smilgies, J. E. Anthony, and A. Amassian, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 2325 (2013).
12. D. H. Kim, Y. D. Park, Y. Jang, S. Kim, and K. Cho, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 834 (2005).
13. C.-M. Fu, K.-S. Jeng, Y.-H. Li, Y.-C. Hsu, M.-H. Chi, W.-B. Jian, and J.-T. Chen, *Macromol. Chem. Phys.*, **216**, 59 (2015).
14. D. Choi, M. Chang, and E. Reichmanis, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 920 (2015).
15. J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, *Nat. Mater.*, **6**, 497 (2007).
16. Y. D. Park, S. G. Lee, H. S. Lee, D. H. Kwak, D. H. Lee, and K. Cho, *J. Mater. Chem.*, **21**, 2338 (2011).
17. S. Berson, R. D. Bettignies, S. Bailly, and S. Guillerez, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1377 (2007).
18. Y. D. Park, H. S. Lee, Y. J. Choi, D. Kwak, J. H. Cho, S. Lee, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1200 (2009).
19. T. Yamamoto, D. Komarudin, M. Arai, B.-L. Lee, H. Suganuma, N. Asakawa, Y. Inoue, K. Kubota, S. Sasaki, T. Fukuda, and H. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2047 (1998).
20. J. K. Keum, K. Xiao, I. N. Ivanov, K. Hong, J. F. Browning, G. S. Smith, M. Shao, K. C. Littrell, A. J. Rondinone, E. A. Payzant, J. Chen, and D. K. Hensley, *Cryst. Eng. Commun.*, **15**, 1114 (2013).
21. L. Li, G. Lu, and X. Yang, *J. Mater. Chem.*, **18**, 1984 (2008).
22. P. J. Brown, D. S. Thomas, A. Kohler, J. S. Wilson, J.-S. Kim, C. M. Ramsdale, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, *Phys. Rev.*, **67**, 064203 (2003).
23. W. Wang, S. Guo, E. M. Herzig, K. Sarkar, M. Schindler, D. Margerl, M. Philipp, J. Perlich, and P. M. Buschbaum, *J. Mater. Chem.*, **4**, 3743 (2016).
24. J. Y. Na, B. Kang, D. H. Sin, K. Cho, and Y. D. Park, *Sci. Rep.*, **5**, 13228 (2015).
25. G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **10**, 365 (1998).