

TIPS-pentacene:ph-BTBT-10 혼합 유기반도체가 유기전계효과트랜지스터 광반응 특성에 미치는 영향

박채민, 이은광*

부경대학교 화학공학과
48513 부산광역시 용소로 45

(2024년 1월 8일 투고; 2024년 2월 23일 수정본 접수; 2024년 2월 23일 채택)

Effects of Blended TIPS-pentacene:ph-BTBT-10 Organic Semiconductors on the Photoresponse Characteristics of Organic Field-effect Transistors

Chae Min Park and Eun Kwang Lee*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University
45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48513, Korea

(Received for review January 8, 2024; Revision received February 23, 2024; Accepted February 23, 2024)

요약

본 연구에서는 6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene(TP):2-Decyl-7-phenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BT):Poly styrene (PS) 블렌딩 thin film transistor (TFT)를 제작 광 흡수 센서로의 활용에 대해 탐구한다. BT의 혼합으로 인해 off current 감소와 on/off ratio 향상을 동시에 달성하였다. 특히, TP:BT:PS (1:0.25:1 w/w) 샘플은 우수한 광 흡수 특성을 보여주었고, 이를 통해 높은 성능의 광 흡수 장치 제작이 가능함을 입증했다. 다양한 혼합 비율의 결정 구조와 전기적 특성에 대한 분석을 통해 TP:BT:PS (1:0.25:1 w/w) 샘플이 최적임을 확인하였다. 이 결과는 광 흡수 장치의 발전 뿐만 아니라 혼합 organic semiconductor (OSC)의 광전자 시스템 개발에 긍정적인 기대효과를 미칠 수 있을 것이며, 이를 통해 단일 OSC 사용의 제약을 극복하고, 미세 조정된 광학 응답을 갖춘 고성능 OSC TFT를 제작하여 의료 전자소자, 산업용 전자소자 등에 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

주제어 : Organic semiconductors, Blending, Crystallization, Photosensor

Abstract : In this study, blended 6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene (TP):2-Decyl-7-phenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BT):Poly styrene (PS) TFT at different ratios were explored for their potential application as light absorption sensors. Due to the mixing of BT, both off current reduction and on/off ratio improvement were achieved at the same time. In particular, the TP:BT:PS (1:0.25:1 w/w) sample showed excellent light absorption characteristics, which proved that it is possible to manufacture a high-performance light absorption device. Through analysis of the crystal structure and electrical properties of the various mixing ratios, it was confirmed that the TP:BT:PS (1:0.25:1 w/w) sample was optimal. The results of this study outline the expected effects of this innovation not only for the development of light absorption devices but also for the development of mixed organic semiconductor (OSC) optoelectronic systems. Through this study, the potential to create a multipurpose platform that overcomes the limitations of using a single OSC and the potential to fabricate a high-performance OSC TFT with a fine-tuned optical response were confirmed.

Keywords : Organic semiconductors, Blending, Crystallization, Photosensor

1. 서론

유기 반도체(organic semiconductor, OSC)는 전기적 및 광학적 특성을 가지고 있어 발광 다이오드, 광전지 및 박막 트랜지스터와 같은 기존 반도체 장치에 사용할 수 있다[1,2]. 또 다

른 장점은 가시광선 파장 범위에서의 흡수 및 방출 특성이다. 기존의 광센서에 광범위하게 사용되는 실리콘 기반 광 트랜지스터와 비교할 때 유기 광 트랜지스터(organic phototransistor, OPT)는 우수한 광 흡수 계수를 가지며 OSC 재료의 광 흡수 특성에 의해 결정되는 광학 응답 특성을 나타낸다[3,4]. 따라서

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: eklee@pknu.ac.kr, Tel: +82-51-629-6438, Fax: +82-51-629-7487

doi: 10.7464/ksct.2024.30.1.13 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

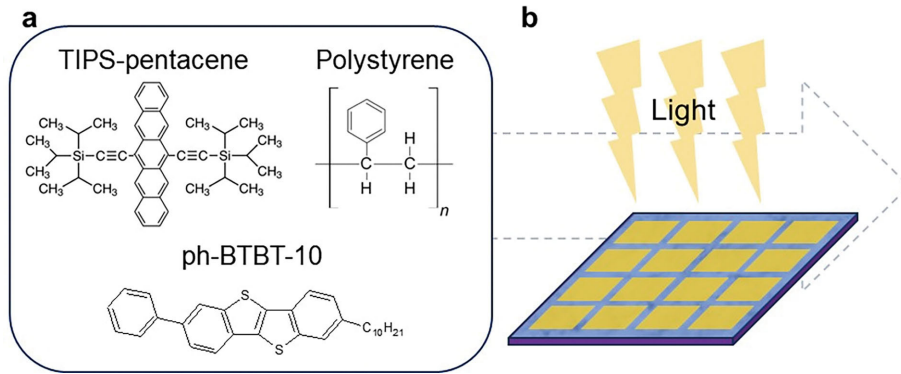


Figure 1. (a) Chemical structure of 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene (TP), polystyrene (PS) and 2-Decyl-7-phenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BT) and (b) schematic view of TP:BT:PS blend TFT under light exposure.

현재 무기 반도체는 OSC로 대체되고 있으며, 이는 광자 손실을 줄이고 광 흡수 과정을 단순화할 수 있다[5-7]. 광 다이오드와 비교할 때 광 트랜지스터는 빛에 대한 민감도가 높고 잡음 간섭에 대한 민감도가 낮기 때문에 더 효율적이며 게이트에 인가되는 전압(V_G)을 변화시키고 빛을 조사하여 광전류를 변조할 수 있다[8,9]. 이를 응용하여 OPT의 성능을 개선하기 위해 다양한 연구가 되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 혼합된 bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene (TP):2-Decyl-7-phenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BT)을 기반으로 한 thin film transistor (TFT)에 빛을 조사하면서 전기적 특성을 조사하였다(Figure 1(a)). 우수한 전기적 안정성과 높은 전계효과 이동도(μ)로 알려진 pentacene 기반의 TP[10,11]와 benzothiophene 기반의 OSC인 BT[12]를 혼합한다. OSC 소자의 성능지표에서 μ 는 반도체가 얼마나 빠르고 효율적으로 전하를 transfer할 수 있는지에 영향을 미치며 on, off state 간 전환 속도에 영향을 준다. 특히 OSC는 구조 내에서 더 많은 무질서와 트랩 상태를 갖는 경우가 많다. 이는 energy landscape 변화로 이어질 수 있으며, charge carrier를 가두어 μ 에 영향을 줄 수 있다. 대조적으로, 무기 반도체는 더 규칙적인 결정 구조를 갖는 경향이 있어 트랩 상태가 더 적다. 낮은 μ 를 가진 OSC는 이를 해결하기 위해, 이중 OSC 혼합으로 OSC TFT의 off current를 감소시키고, 이는 on/off ratio 향상시키면서 고성능 OPT 개발 가능하게 할 수 있다[13].

또한 혼합 OSC와 절연 폴리머를 혼합하여 OFET의 성능을 향상시킨 연구가 많이 발표되고 있다. 단일의 OSC 사용 시 분자간의 강한 π - π 상호 작용으로 인해 형태적 불균일이 발생하거나 기판에서 필름이 wetting되지 않아 장치의 전기적 성능을 저하시키는 우려가 있다[14]. 이에 따라 유기 전계 효과 트랜지스터(organic field-effect transistor, OFET)의 성능을 향상시키기 위한 연구에서 저분자 반도체와 절연 폴리머를 혼합하는 것이 유망한 전략으로 떠오른다. 이러한 혼합은 절연 폴리머 고유의 우수한 필름 형성 특성을 활용하여 다양한 접근 방식을 통해 용액공정으로 OFET를 제조한다[15,16]. 저분자 반

도체와 절연 폴리머를 통합하면 가공성이 향상될 뿐만 아니라 결과 OFET의 환경 안정성도 크게 향상된다. 필름 형태의 정밀한 제어를 용이하게 할 뿐만 아니라 박막 증착의 균일성을 촉진하여 장치 재현성과 신뢰성을 향상시킨다. 또한 절연 폴리머의 혼합으로 인해 누설 전류가 감소하고 유전 특성이 향상되어 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET)의 전반적인 성능과 수명이 향상시킬 수 있다[17,18]. 결정적으로, 저분자 반도체와 절연 폴리머의 혼합으로 제조된 TFT는 OSC 고유의 charge carrier μ 를 일정 수준 유지한다. 이러한 charge carrier μ 의 보존은 수직 상분리를 통해 이뤄낼 수 있으며, 이는 소자 활성층이 charge carrier의 이동을 촉진하는 데 효과적인 상태로 유지되도록 한다[19,20]. 또한, 활성층의 전하 캐리어는 일반적으로 소자 표면에 평행한 방향으로 이동하므로 이러한 수직 상분리는 charge carrier μ 의 손실을 방지하는 데 중추적인 역할을 한다[21]. 따라서 반도체에 절연체를 혼합하면 스핀 코팅 후 남은 용매 증발 시 결정도를 높이는 효과를 가져올 수 있을 뿐만 아니라 수직 상분리를 이루어냄으로써 μ 손실이 없는 블랜드 필름을 생성할 수 있다. 이러한 블랜드 타입의 광흡수 센서는 광통신 시스템[22], 환경 모니터링[23], 생체의학 진단[24], 산업 자동화[25] 등의 응용 분야에서 중요한 역할을 할 수 있다.

단일 OSC의 경우 흡수 파장 대가 해당 물질의 특성에 국한되어 감지 가능한 파장 범위가 제한된다. 그러나 블랜드 OSC TFT는 각각의 고유한 흡수 프로파일을 갖는 다수의 유기 반도체를 통합함으로써 이러한 제약을 뛰어 넘는다. 이러한 전략적 블랜드는 광센서가 각각의 혼합된 OSC와 관련된 다양한 범위의 특성 파장에서 작동할 수 있도록 하여 그 유용성을 크게 확장하고 다양한 응용 분야에서 보다 적합한 해결책이 될 수 있다. 또한 본 연구에서는 용액 공정을 적용함으로써 스퍼터링과 같은 진공 공정 및 사진 식각 공정을 생략하여 기존 진공 기반 방법에 비해 비용 효율적인 청정기술 대안을 제공하고자 한다. 이는 제조 공정을 단순화할 뿐만 아니라 에너지 소비를 줄여 지속 가능하다는 이점이 있다. 또한 대규모 생산과 용액 공정의 상호 작용은 유기 전자 장치의 효율적인 제조를 가능하게 한다[26,27].

광 흡수 센서로 활용되기 위해 제작된 TFT에서는 유기 반도체를 블렌딩하는 것은 단일 유기 반도체를 사용할 때 발생하는 좁은 광 흡수 스펙트럼을 향상시켜 광 흡수 측정을 위한 다용도의 효과적인 도구가 될 것이라 예상하며, 본 논문에서 그 당위성을 검증하고자 한다(Figure 1(b)).

2. 실험 방법

2.1 시약 및 기기

용액 제조를 위해 TP (>98.0%, Mw ~ 639.09, TCI), BT (>99.5%, Mw ~ 456.71, TCI), Polystyrene (PS, Mw ~ 192,000, Sigma-Aldrich), 1,2-dichlorobenzene (ODCB, KANTO CHEMICAL CO. INC.)을 사용하였다.

2.2 TP/BT/PS 용액 제조

TP와 ODCB를 5 mg/mL의 농도로 용해시켜 TP OSC 용액을 제조하였다(Figure 2(a)). 70 °C에서 PS를 ODCB에 5 mg/mL의 농도로 용해시킨 후, 만들어진 PS 용액에 BT를 0.1 mg/mL의 농도로 70 °C에서 용해시켜 BT OSC 용액을 제조하였다. TP:BT:PS=1:0.25:1의 질량 비율로 vortex mixer (Labtron Vortex Mixer VM1)을 통해 3,200 rpm, 30 s 혼합하였다.

2.3 소자 제작

20분 Ultraviolet (UV) 처리한 웨이퍼 위에 만들어진 TP:BT:PS 용액을 1,000 rpm의 속도로 50 s spincoater (SCK-300 produced by Instras Scientific LLC)를 사용해 스피노코팅하였다

(Figure 2(b)) [14]. 100 °C로 설정된 핫플레이트 위에 페트리접시(지름 9 cm, 깊이 1.8 cm, Pyrex)사용하여 ODCB (~ 3 mL)를 넣고 Solvent Vapor Annealing (SVA)를 진행하였다. 자체 제작 지지대를 이용해 스피노코팅된 기판을 ODCB 증기와 맞게 배치하고(거리: 2 cm) 120 s 동안 상압 Open SVA를 진행했다(Figure 2(c)) [28]. SVA 처리 완료한 샘플에 대해 트랜지스터 array 소자를 제작하기 위해 웨도우 마스크를 통해 크롬 4 nm/금 40 nm을 열 증착하였다(Figure 2(d)).

2.4 소자 측정

블렌딩 OSC 소자의 성능을 평가하기 위해서 TP:BT:PS (1:0.25:1 w/w) 용액 외에도 다양한 농도의 블렌딩 조건에서 전극 특성을 측정하였다. V_G 은 10 V, V_D 는 -50 V로 설정하여 transfer characteristic (conducted with Keithley 2636B)를 측정하였다. 소자의 표면 관찰을 위해 Atomic Force Microscopy (AFM, ToscaTM 400 by Anton Paar)를 통해 이미지를 확인하고, X-ray diffraction image (XRD, by Ultimal IV from Rigaku)를 통해 혼합물 구조를 파악했다. 광흡수 센서의 광 성능 평가를 위하여 UV-vis spectrometer (V-770 UV-Vis-NIR Spectrometer manufactured by JASCO)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

기존 단일 OSC 소자는 해당 OSC의 고유한 특성에 중점을 둔다. 하지만 블렌딩 OSC 소자의 경우 이중 OSC 간의 시너지 효과를 최대화하기 위해 혼합물 내에서 주된 반도체를 구체적

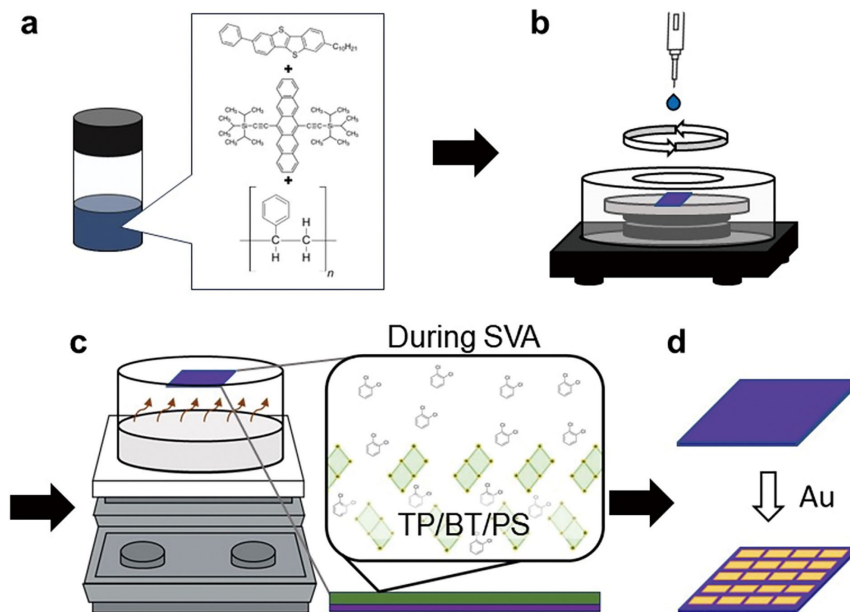


Figure 2. Experimental steps for OFET fabrication with SVA. (a) The organic semiconductor (OSC) solutions were prepared by mixing TIPS-pentacene and ph-BTBT-10 as OSCs and PS as an insulator with blending ratio, TIPS-pentacene:ph-BTBT-10:PS = 4.95:0.05:15). (b) The blend solution was spin-cast onto the silicon substrate at 1,000 rpm for 50 s. (c) Put a bowl containing an ODCB solution and a spin-coated wafer in a glass bowl, and proceed with SVA at 100°C. (d) 40 nm of Au were deposited on silicon wafers.

으로 파악할 필요가 있다[29]. 이중 OSC 혼합 시, 주된 반도체가 TP인지 BT인지에 따라 형태학, 광학, 전기적 특성을 측정하기 위해 TP:BT = 1:9, 1:1, 9:1 w/w의 다양한 비율에서 샘플을 제작해 optical microscopic image를 관찰하였다(OM image, measured by Olympus BX3M-LEDR). Figure S1(a)의 1:9 결정 이미지를 보면, BT가 이중 OSC 내 주된 요소임을 알 수 있고, 이때 BT의 각진 결정이 많이 형성된 걸 볼 수 있다. 완전히 이어진 채널이 형성되지 않으며 drain current 또한 현저히 낮았다. TP 비율을 조금 높여서 1:1 비율의 Figure S1(b)를 보면 채널은 형성되었지만 빈공간이 많은 비늘 모양의 wire-type crystal TP 구조가 만들어졌다[30]. Figure S1(c)의 이미지는 TP를 더 첨가한 9:1 결정으로 plate-type crystal의 결정성장을 이뤄내지는 못했지만 b의 이미지보다 현저히 향상된 결정모양을 보여주고 있다. TP:BT = 1:9, 1:1, 9:1 w/w의 샘플의 μ 비교를 통해 주된 반도체를 결정했다. μ 는 다음과 같은 식으로 계산되었다.

$$I_D = \frac{C_i W}{2 L} \mu [V_G - V_{th}]^2$$

이때 I_D 은 drain current, C_i 는 게이트 절연체 캐패시턴스, W 은 channel width, L 은 channel length, V_G 은 gate voltage, V_{th} 는 threshold voltage이다. 전기적 특성 측정 결과 Figure S1(d)의 TP:BT (9:1 w/w) wire-type crystal에서 μ 가 $0.056 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로서 가장 높은 값을 가지는 것을 확인했다. 이로써 혼합 TP:BT

OSC에서의 주된 반도체는 TP임을 결론지었다. OSC와 절연 폴리머를 혼합하는 것은 OFET의 성능을 향상시킴으로써 단일 OSC 사용의 단점을 보완할 수 있다. TP:BT 블렌딩 OSC에 PS를 혼합시킴으로써 용매 증발 시 결정도를 높이는 효과를 기대했다. 앞선 실험의 결과로 TP과 BT의 혼합비율을 TP:BT:PS = 1:0.25:1로 확정하고, SVA 과정 유무에 따른 변화에 대해 관찰하였다. Figure S2(a)에서는 랜덤한 방향으로 나열된 비늘 모양의 wire-type crystal 구조를 확인할 수 있는데 SVA과정을 진행한 Figure S2(b)에서는 확장되고 정렬된 결정의 형태를 확인할 수 있다. 이를 통해 plate-type crystal 성장을 유도하는 보조제로 SVA 과정의 도입을 입증했다. Figure 3(a)은 BT를 첨가한 TP/PS 블렌드 결정으로 작은 domain을 가진 결정성장을 보여주고 있다. 이를 SVA한 Figure 3(b)를 보면 plate-type crystal domain을 가진 판 형태의 결정을 이뤄냈음을 확인할 수 있다.

Figure 4에서 TP을 중심으로 다양한 비율의 블렌드 필름의 나노스케일 형태를 관찰하기위해 TP 결정의 표면의 AFM 이미지를 조사하였다. Figure 4(a)는 TP:BT:PS = 1:0:1 샘플의 AFM 이미지로 TP 분자 사이의 강한 π - π 상호작용으로 인해서 뭉쳐있는 형태의 wire-type crystal 결정을 보여준다. Figure 4(b), 4(c)는 TP과 BT, PS를 다양한 비율로 조절한 표면 이미지이다. 두 필름에서는 추가적인 BT OSC가 혼합되면서 3D 표면이 나타났다. TP:BT:PS (1:0.01:1 w/w) 블렌드 샘플(Figure 4(c)) 보다 BT의 비율을 높인 TP:BT:PS (1:0.25:1 w/w) 블렌드 샘플

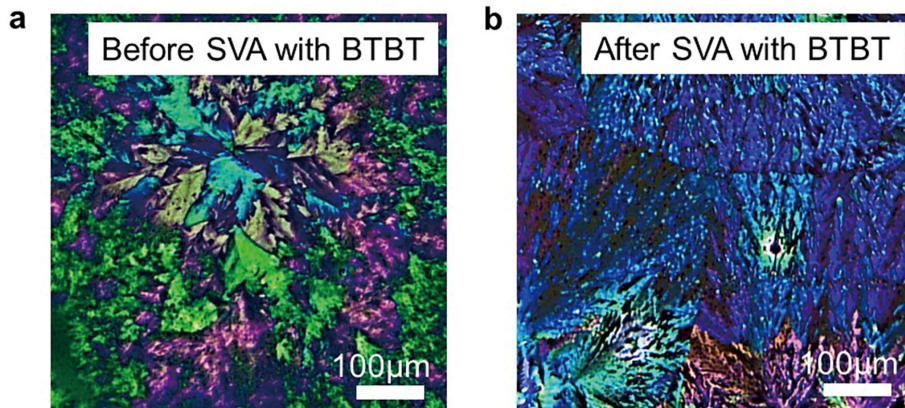


Figure 3. OM image of TP:BT:PS blend (TP:BT:PS = 1:0.25:1) crystallization of (a) Crystallization before SVA (b) Crystallization after SVA.

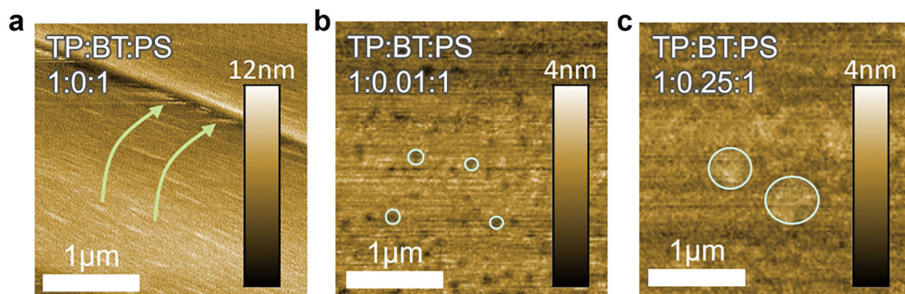


Figure 4. AFM image of SVA-treated crystal film phase (a) TP:BT:PS (1:0:1 w/w), (b) TP:BT:PS (1:0.01:1 w/w), (c) TP:BT:PS (1:0.25:1 w/w).

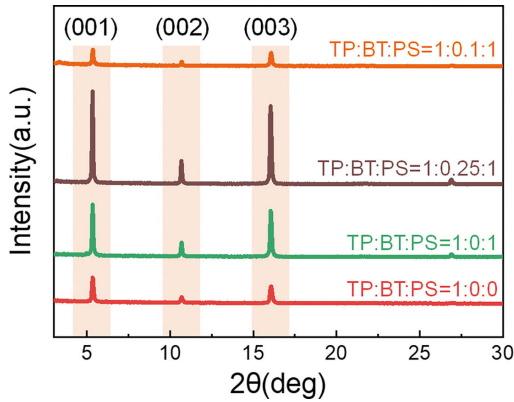


Figure 5. X-ray diffraction patterns according to different mixing ratios.

(Figure 4(d))에서 분자 군집도가 높다는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 BT의 비율이 증가할수록 분자상의 혼합정도를 낮추고, 이는 flat한 결정 형성을 방해한다는 것을 알 수 있다.

실험에 사용한 용매인 ODCB의 필수성을 설명하기 위해 용매를 변경하여 실험을 진행하였다. Figure S3에서는 용매를 Chloroform (CF)로 변경해서 실험을 진행했을 때의 표면 이미지도이다. Figure 4의 ODCB 사용 블렌딩 필름에서는 CF를 용매로 사용한 블렌딩 샘플에서는 결정표면이 매끄럽지 않고 isolated된 응집체가 나타난다. 이로써 OSCs와 절연체와의 혼합정도를 높이기 위한 용매로 ODCB가 적합하다는 것을 보여주고 있다.

Figure 5는 TP/PS 혼합물에서 TP의 결정 구조를 확인하기 위해 서로 다른 비율로 혼합된 샘플에 대한 XRD 이미지이다 (Figure 5(a)). 모든 혼합 필름은 (001) 회절 피크를 나타냈는데, 이는 TP 분자가 기판 표면에 수직으로 정렬된 TP 그룹으로 결정화되었음을 의미한다. 이러한 방향은 평행 방향을 따라 인접한 pentacene 분자의 중첩을 증가시키는 데 매우 유리하다. TP 블렌딩 필름의 피크 강도는 OSC가 결합되는 정도가 증가함에 따라 점차 감소했다.

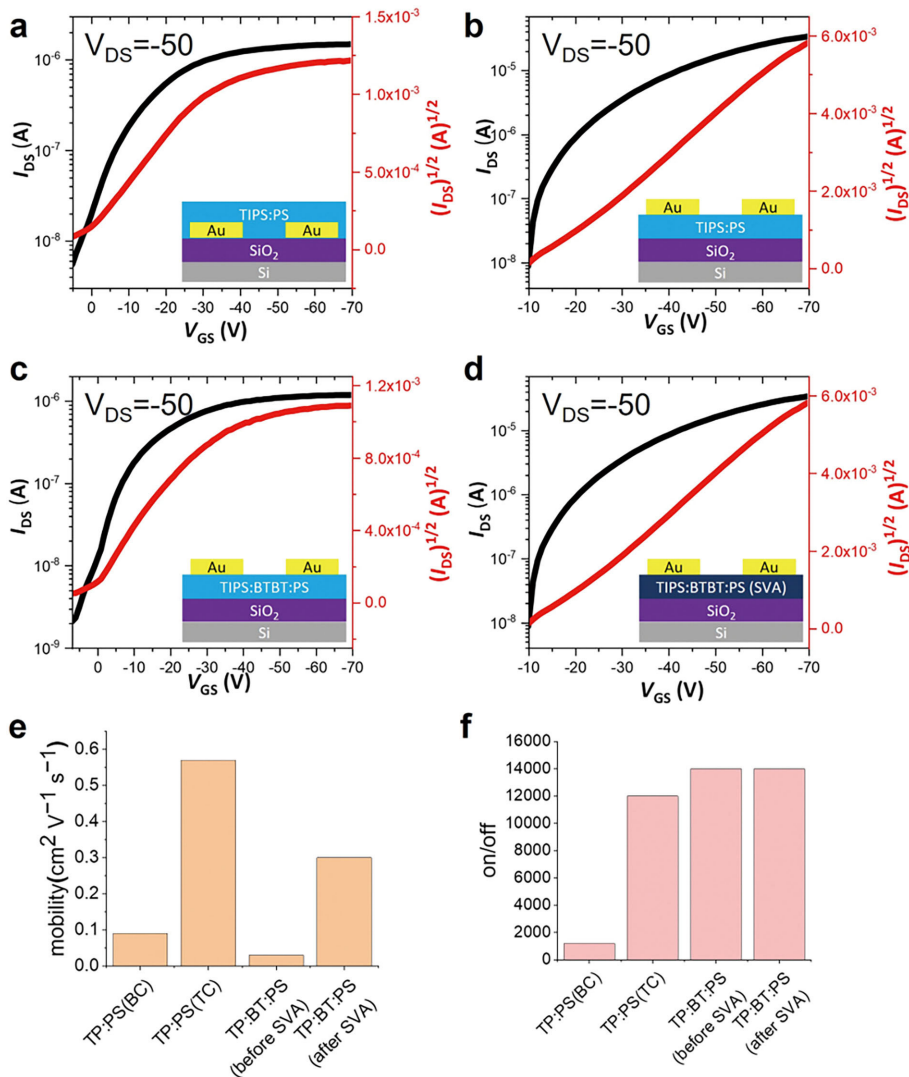


Figure 6. Performance comparison in different structures I-V curves with each structural image of (a) TP:PS (bottom contact) (b) TP:PS (top contact) (c) TP:BT:PS (before SVA) and (d) TP:BT:PS (after SVA), (e) mobility and (f) on/off ratio.

Table 1. Full width at half maximum (FWHM) values for various sample ratios

TP:BT:PS ratio	1:0:0	1:0:1	1:0.1:1	1:0.25:1
FWHM	0.133	0.093	0.129	0.077

이에 따라 Table 1에서 full width at half maximum (FWHM) 값을 계산하여 정리했다. 측정되는 peak의 경우 gaussian 형태로 나온다. 이는 x-ray beam의 형태가 gaussian과 측정하는 면의 모양에 따라서 convolution 된 결과이다. 결정면이 이상적인 평면일 경우 delta function과 같이 취급되어 실제 측정된 데이터는 beam profile과 같은 형태로 나오므로 결정면이 flat하다고 할 수 있다. FWHM는 결정 크기에 반비례하므로 값이 작을수록 큰 domain의 결정이 형성되었다고 할 수 있다. 따라서 FWHM 값이 가장 작은 TP:BT:PS (1:0.25:1 w/w)에서 plate-type 2D crystal이 형성됨을 확인했다.

Figure 6(a) ~ 6(d)은 TP:BT:PS = 1:0.25:1으로 혼합된 용액이 스펙코팅된 서로 다른 샘플의 구조와 구조에 따른 transfer curve를 나타낸 그림이다. 각각 다른 구조로 제작된 OFET의 전기적 특성을 vacuum probe station을 사용하여 측정하였다. ($W/L = 500/50 \mu\text{m} = 10$) 소스 전극을 접지시키고 드레인 전극과 게이트 전극에 전압을 인가하여 소스와 드레인 사이에 흐르는 전류의 양을 측정하였다. Transfer curve 측정을 위해, V_G 을 10 ~ -70 V의 범위에서 -1 V 간격으로 전압을 인가하였고, V_D 은 -50 V로 고정하여 전류의 양을 측정하였다. TP:PS 이 코팅된 샘플에서 Figure 6(a)의 bottom contact (BC)에서 $0.09 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 를 보이고 Figure 6(b)의 top contact (TC) 구조에서는 $0.57 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ μl 를 보인다. BC보다 TC에서 훨씬 높은 성능이 나오는 것을 확인할 수 있었다. TP:BT:PS 코팅된 샘플의 SVA 전 μ 는 $0.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이고, SVA 후 μ 는 $0.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이다(Figure 6(c)). SVA 공정 후 재결정이 일어나면서 결정의 크기가 넓어졌고, 이를 통해 전하 μ 의 향상을 확인할 수 있었다. 그러나 BT를 혼합하지 않은 샘플에 비해 μ 가 떨어졌다. 이는 TP:BT:PS 혼합 TFT의 경우 다결정질 OSC인 BT가 다결정질 TP와 결합되면서 각각의 결정을 붕괴시켜 μ 를 낮추는 것으로 생각된다. 하지만 SVA 공정을 진행한 후 on/off ratio와 μ 방면에서 급격히 성능이 오른 것으로 보아 wire-type crystal에서 plate-type crystal로의 결정성장을 이루어 냈음을 확인할 수 있다. 또한 TP:PS TFT보다 TP:BT:PS 혼합 TFT의 on/off ratio 급격히 증가한 것에 집중했다. On/off ratio는 I_{on} 를 I_{off} 로 나누어 결정된다. 값이 클수록 신호 대 잡음비가 향상되어 “on” state current와 “off” state current를 더 쉽게 구분할 수 있고, 유기 광 센서에서는 외부 자극에 대한 감도를 향상시켜 환경 요인의 작은 변화 감지에 유용하다. 따라서 on/off ratio의 증가는 정확하고 안정적인 신호 감지에 매우 중요하다.

OSC TP와 BT는 다결정성 물질이라 결합될 시 각각의 고유 결정을 붕괴시켜 채널 형성을 방해할 수 있다. 하지만 이와 같

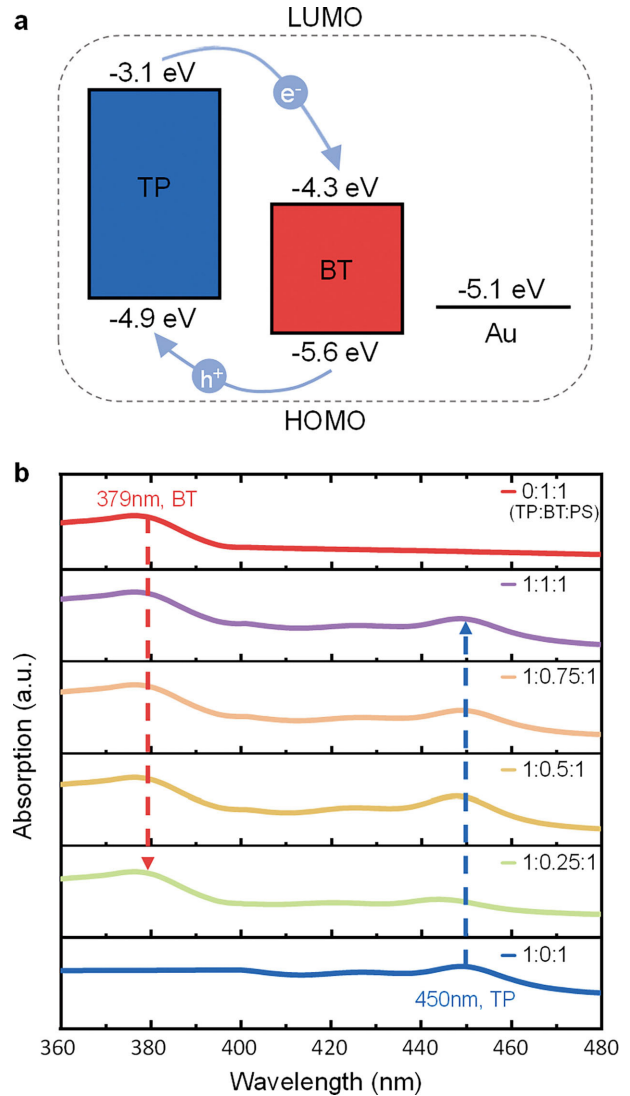


Figure 7. (a) The energy level difference between TIPS-pentacene, ph-BTBT-10 and Au (b) UV-vis values in TP:BT:PS blending TFTs at various rates.

은 현상은 광반응성이 발생하는 grain boundary의 영역을 증가시키는 결과를 일으키고, 이는 광흡수 소자로서 기능할 수 있는 가능성을 야기한다. Figure 7(a)은 TP, BT, Au (gold)의 에너지 준위를 나타낸 이미지이다. OSC를 이용한 광전소자에서는 HOMO (highest occupied molecular orbital)와 LUMO (lowest unowned molecular orbital)의 에너지 준위가 중요한 역할을 한다. 에너지 준위가 일치하는 빛의 광자가 반도체에 충돌하면 전자가 HOMO에서 LUMO로 여기되어 전자-정공 쌍을 형성한다. 전기 에너지를 활용하기 위해 전자는 수용체 물질로 이동하고 정공은 도너 물질로 이동하여 전하를 분리하고, 이는 광전지 장치 작동의 기본 원리를 구성하는 전류를 생성하면서 광전소자로 기능할 수 있게 된다.

Figure 7(b)에서는 혼합 OSC의 광 흡수 이점을 파악하기 위해서 UV-vis를 통해 흡광도를 측정했다. 장치가 광센서로서 기능할 수 있는지 측정하기 위해 UV-vis를 사용하여 혼합된 박

막 재료의 전기적 특성을 분석하기 위해 흡광도 스펙트럼을 기록했다. 제작된 트랜지스터의 전기적 특성은 혼합된 필름에서 TP의 전기적 및 광학적 특성을 기반으로 평가했다. 이중 혼합물의 특성에 따라 OPT의 성능은 두 성분 물질의 혼합 구조 측면에서 설명할 수 있다. TP:PS와 BT:PS, TP:BT:PS 혼합 필름의 흡광도는 350에서 500 nm의 파장 범위에서 스펙트럼으로 측정하였다. TP:PS 필름은 약 450 nm에서 최대 흡광도를 나타낸 반면, BT:PS 필름의 최고 강도 피크는 약 379 nm에서 검출되었다. TP:BT:PS 혼합 필름은 두 OSC의 결합 효과로 인해 379, 450 nm 모두에서 각 OSC의 특징적인 피크를 나타냈다. 이로써 광 흡수 소자의 역할을 수행할 수 있다고 판단했고, 이와 같은 결과를 바탕으로 광 센서 소자를 제작했다.

Figure 8에서는 TP:BT:PS = 1:0.25:1 비율로 제작된 TFT의 전기적 특성을 450, 379 nm 파장의 입사광 하에서 분석하여 빛이 TFT의 전기적 특성에 어떤 영향을 주었는지 파악했다. V_D 는 -50 V로 고정하고, V_G 을 +10 ~ -70 V의 범위에서 -1 V 간격으로 전압을 인가하였다. Figure S4를 보면 TP:BT:PS=1:0:1, 1:0.5:1, 1:0.75:1, 1:1:1 TFT들은 TP:BT:PS (1:0.25:1) TFT에 비해 현저히 떨어지는 I_D 가 관찰된다. Figure 8의 TP:BT:PS (1:0.25:1) TFT은 dark condition 일 때와 비교하여 450, 379 nm에서 향상된 I_D 를 보였다.

제작된 TFT의 광 반응성을 관찰하기 위해서 450 및 379 nm의 단색 광을 조사하여 photosensitivity (P)와 responsivity (R), external quantum efficiency (EQE), detectivity (D^*)을 확인하였다(Figure 9). 다양한 비율로 혼합된 TP:BT:PS TFT에 대한 P , R , EQE , D^* 값은 10개의 측정값의 평균으로 나타났다.

P 는 다음과 같이 계산할 수 있다.

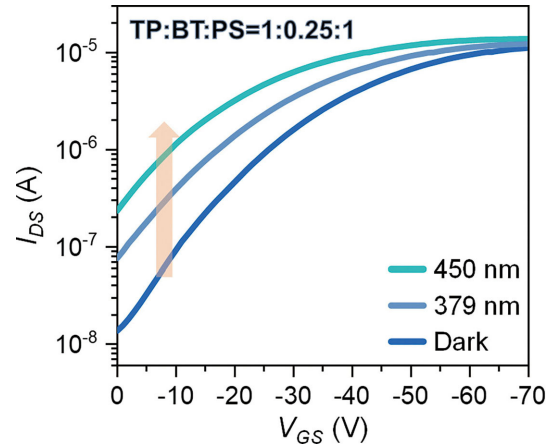


Figure 8. Transfer Characteristics of Fabricated TFTs of TP:BT:PS = 1:0.25:1 w/w blending ratio under light conditions.

$$P = \frac{I_{ph}}{I_{dark}} = \frac{I_{light} - I_{dark}}{I_{dark}}$$

I_{ph} 는 photo-induced I_D 로, 빛에 노출될 때의 전류 값에서 오프상태 영역에서의 전류 값을 뺀 P 값이다. 이에 오프 상태 영역의 전류 값을 나눠서 값은 빛에 노출될 때 TFT의 광 유도 전하량을 분석하는 데 사용될 수 있다. Figure 9(a)에서 볼 수 있듯이 기존 TP:BT:PS (1:0:1 w/w) TFT의 P 값은 450 nm에서 조사했을 때 0.711이고, 379 nm의 단색광을 조사했을 때는 0.755로 측정되며, 미미한 광 흡수 효과를 보였다. 이에 반해 BT가 혼합된 TFT들의 P 값은 450, 379 nm 두 파장 대 모두에서 최소 약 6배(1:0.25:1 w/w, 379 nm, 4.767)에서 약 30배(1:0.5:1 w/w, 450 nm, 23.42)의 증가를 보이면서, 광 흡수 센서

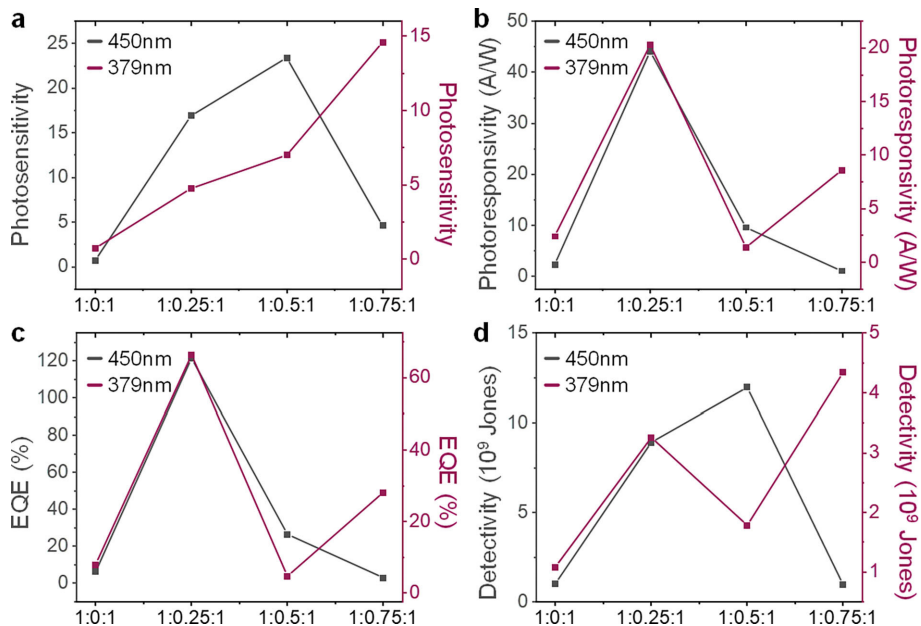


Figure 9. Exploring (a) photosensitivity, (b) responsivity, (c) EQE, and (d) detectivity across varied ratios and dual wavelengths (450 nm and 379 nm).

로서 우수한 기능을 할 수 있는 것이 TP 본연의 광 흡수 특성 때문이 아님을 확인했다.

R (Figure 9(b))은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{light}A_{channel}} = \frac{I_{light} - I_{dark}}{P_{light}A_{channel}}$$

P_{light} 은 incident light intensity이고, $A_{channel}$ 은 채널 면적이다. R 은 입사광을 전기 신호로 변환하는 광 검출기의 능력이다. 이는 검출기의 감도를 정량화하고 입사광의 단위 전력당 생성된 광전류로 정의된다.

EQE (Figure 9(c))은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$EQE, \eta = \frac{R}{e\lambda} hc$$

h 은 Plank's constant이고 c 은 speed of light, e 은 elementary electron charge, λ 은 조사한 광의 파장이다. EQE 은 광 검출기가 광자를 전하 캐리어로 변환하는 효율성을 측정하는 것이다. 이는 백분율로 표시되며 전기 출력을 위해 들어오는 광자를 활용하는 장치의 능력에 대한 통찰력을 제공한다. 채널 면적과 light intensity를 고려하여 계산하였을 때, TP:BT:PS (1:0.25:1 w/w) TFT가 450 nm 광 조사 시 $R = 44.10$ A/W, $EQE = 121.53\%$ 를 보이고, 379 nm의 광 조사 시 $R = 20.31$ A/W, $EQE = 66.45\%$ 로 측정된다. 따라서 R 과 EQE 값에서 현저히 증가된 값을 보여줌으로 1:0.25:1 비율이 가장 적절하다는 점을 확인할 수 있다.

D^* (Figure 9(d))은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$D^* = \frac{RA^{1/2}}{(2eI_{dark})^{1/2}}$$

D^* 은 신호 및 잡음 특성을 모두 고려하여 광 검출기의 감도를 측정하는 성능 지수다. D^* 값이 높을수록 약한 신호와 잡음을 구별하는 성능이 더 우수함을 나타낸다. TP:BT:PS (1:0.25:1 w/w) TFT에서 450, 379 nm 두 파장 대 모두 증가된 D^* 값(9×10^9 Jones, 3×10^9 Jones)을 보였다. 결론적으로 P , R , EQE , D^* 값을 고려하였을 때 TP:BT:PS (1:0.25:1 w/w) TFT가 광 흡수 센서로 기능하기에 가장 적절하다고 판단했다.

4. 결 론

본 연구에서는 TP:BT:PS 블렌딩 TFT에 빛을 조사하는 동안 전기적 특성을 측정하고 이중 OSCs가 광센서로 기능할 수 있음을 증명했다. TP:BT:PS 블렌딩 TFT은 BT의 혼합으로 인해 off current를 낮춤으로써 on/off ratio 값을 증폭시키는 결과를 이끌었다. 또한, 우리의 연구 결과는 기존 TP:PS TFT에 비해 TP:BT:PS 혼합 TFT의 우수한 광 흡수 능력을 보여주었다. 블렌딩 OSC TFT가 보여주는 고유한 장점은 선택적 광학 응답을 통해 매우 효과적인 유기 TFT를 생성할 수 있는 잠

재력을 보여준다. 분석된 다양한 혼합 비율 중에서 TP:BT:PS (1:0.25:1 w/w) 샘플이 최적의 광 흡수 특성을 보여주는 탁월한 성능으로 나타났다. 다양한 혼합 비율에서 결정 구조와 전기적 특성에 대한 세심한 분석이 포함되었다. 특히, TP:BT:PS (1:0.25:1 w/w) 샘플은 우수한 광 흡수 특성을 나타냈을 뿐만 아니라 wire-type crystal에서 plate-type crystal으로 확장되는 변화를 통해 전반적인 장치 성능 향상에 크게 기여했다. 결론적으로, TP:BT:PS (1:0.25:1 w/w) TFT는 450 및 379 nm의 파장에서 탁월한 P , R , EQE 및 D^* 을 보여주었다. 이번 성공적인 시연에서는 혼합 유기 반도체가 특히 광전자소자 및 광학 센서 분야에서 상당한 잠재적 응용 가능성을 지닌 매우 효과적인 광 흡수 장치로 자리 잡았다. 본 연구의 결과는 광 흡수 장치의 즉각적인 발전을 넘어서는 것이다. 혼합 OSC는 혼합 구조 내 각 반도체의 고유한 파장 대역을 모두 나타냄으로써 단일 OSC 사용과 관련된 한계를 극복한다. 이 고유한 장점은 선택적으로 조정된 광학 응답을 통해 매우 효과적인 유기 TFT를 생성할 수 있는 잠재력을 보여준다. 앞으로 OSC의 전략적 혼합은 고급 광전자 시스템 개발에 있어 효과적인 접근 방식으로 고려되며, 단일 OSC 사용과 관련된 한계를 극복함으로써 혼합 OSC는 미세 조정된 광학 기능을 갖춘 정교한 TFT를 제작할 수 있는 다용도의 적응형 플랫폼을 제공하며, 이러한 전략적 혼합은 광학 반응의 정확한 제어가 가장 중요한 고급 광전자공학의 광범위한 환경에서 실용적인 전략으로 나타날 것으로 예상된다.

감 사

이 논문(또는 저서)은 부경대학교 자율창의학술연구비 (2022년)에 의하여 연구되었음.

References

1. Choi, G. C., Kim, K. B., Kim, B., Kim, J. M., and Chang, S. M., "Analysis of the Effect of the Etching Process and Ion Injection Process in the Unit Process for the Development of High Voltage Power Semiconductor Devices," *Clean Technol.*, **29**(4), 255-261 (2023).
2. Choi, G. C., Kim, D.-Y., and Chang, S. M., "A Study on the Bottom-Emitting Characteristics of Blue OLED with 7-Layer Laminated Structure," *Clean Technol.*, **29**(4), 244-248 (2023).
3. Ji, D., Li, T., Liu, J., Amirjalayer, S., Zhong, M., Zhang, Z. Y., Huang, X., Wei, Z., Dong, H., Hu, W., and Fuchs, H., "Band-Like Transport in Small-Molecule Thin Films Toward High Mobility and Ultrahigh Detectivity Phototransistor Arrays," *Nat. Commun.*, **10**(1), 12 (2019).
4. Yoon, S., Sim, K. M., and Chung, D. S., "Prospects of Colour Selective Organic Photodiodes," *J. Mater. Chem. C*, **6**(48), 13084

- (2018).
5. Kim, J. Y., Choe, G., An, T. K., and Jeong, Y. J., "Study of Self-Patterned Zinc Tin Oxide Thin-Film Transistors Prepared from Photocurable Precursor Solution with Photoacid Generator," *J. Korean Inst. Met. Mater.*, **59**(3), 162 (2021).
 6. Choi, W. S., "Preparation of Li-Doped Indium-Zinc Oxide Thin-Film Transistor at Relatively Low Temperature Using Inkjet Printing Technology," *J. Korean Inst. Met. Mater.*, **59**(5), 314 (2021).
 7. Choi, C., "Transparent Black Phosphorus Nanosheet Film for Photoelectrochemical Water Oxidation," *Clean Technology*, **27**(3), 217 (2021).
 8. Cappello, V., Marchetti, L., Parlanti, P., Landi, S., Tonazzini, I., Cecchini, M., Piazza, V., and Gemmi, M., "Ultrastructural Characterization of the Lower Motor System in a Mouse Model of Krabbe Disease," *Sci. Rep.*, **6**(1), 1 (2016).
 9. Lucas, B., Trigaud, T., and Videlot-Ackermann, C., "Organic Transistors and Phototransistors Based on Small Molecules," *Polym. Int.*, **61**(3), 374 (2012).
 10. Lee, W. H., Kim, D. H., Jang, Y., Cho, J. H., Hwang, M., Park, Y. D., Kim, Y. H., Han, J. I., and Cho, K., "Solution-Processable Pentacene Microcrystal Arrays for High Performance Organic Field-Effect Transistors," *Appl. Phys. Lett.*, **90**(13), 132106 (2007).
 11. Park, S. K., Anthony, J. E., and Jackson, T. N., "Solution-Processed TIPS-Pentacene Organic Thin-Film-Transistor Circuits," *IEEE Electron Device Lett.*, **28**(10), 877 (2007).
 12. Iino, H., Usui, T., and Hanna, J. I., "Liquid Crystals for Organic Thin-Film Transistors," *Nat. Commun.*, **6**, 6828 (2015).
 13. Han, L., Li, J., Ogier, S., Liu, Z., Deng, L., Cao, Y., Shan, T., Sharkey, D., Feng, L., Guo, A., Li, X., Zhang, J., and Guo, X., "Eliminating Leakage Current in Thin-Film Transistor of Solution-Processed Organic Material Stack for Large-Scale Low-Power Integration," *Adv. Electron. Mater.*, **8**(9), 2200014 (2022).
 14. Lee, J. H., Seo, Y., Park, Y. D., Anthony, J. E., Kwak, D. H., Lim, J. A., Ko, S., Jang, H. W., Cho, K., and Lee, W. H., "Effect of Crystallization Modes in TIPS-pentacene/Insulating Polymer Blends on the Gas Sensing Properties of Organic Field-Effect Transistors," *Sci. Rep.*, **9**(1), 21 (2019).
 15. Kang, J., Shin, N., Do, Y. J., Prabhu, V. M., and Yoon, D. Y., "Structure and Properties of Small Molecule-Polymer Blend Semiconductors for Organic Thin Film Transistors," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(37), 12273 (2008).
 16. Scaccabarozzi, A. D. and Stingelin, N., "Semiconducting: Insulating Polymer Blends for Optoelectronic Applications - A Review of Recent Advances," *J. Mater. Chem. A*, **2**(28), 10818 (2014).
 17. Smith, J., Hamilton, R., McCulloch, I., Stingelin-Stutzmann, N., Heeney, M., Bradley, D. D. C., and Anthopoulos, T. D., "Solution-Processed Organic Transistors Based on Semiconducting Blends," *J. Mater. Chem.*, **20**(13), 2562 (2010).
 18. Shin, N., Kang, J., Richter, L. J., Prabhu, V. M., Kline, R. J., Fischer, D. A., Delongchamp, D. M., Toney, M. F., Satija, S. K., Gundlach, D. J., Purushothaman, B., Anthony, J. E., and Yoon, D. Y., "Vertically Segregated Structure and Properties of Small Molecule-Polymer Blend Semiconductors for Organic Thin-Film Transistors," *Adv. Funct. Mater.*, **23**(3), 366 (2013).
 19. Chen, L. M., Hong, Z., Li, G., and Yang, Y., "Recent Progress in Polymer Solar Cells: Manipulation of Polymer: Fullerene Morphology and the Formation of Efficient Inverted Polymer Solar Cells," *Adv. Mater.*, **21**(14-15), 1434 (2009).
 20. Yuan, Y., Giri, G., Ayzner, A. L., Zoombelt, A. P., Mannsfeld, S. C. B., Chen, J., Nordlund, D., Toney, M. F., Huang, J., and Bao, Z., "Ultra-High Mobility Transparent Organic Thin Film Transistors Grown by an Off-Centre Spin-Coating Method," *Nat. Commun.*, **5**, 3005 (2014).
 21. Xu, Z., Chen, L. M., Yang, G., Huang, C. H., Hou, J., Wu, Y., Li, G., Hsu, C. S., and Yang, Y., "Vertical Phase Separation in Poly(3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Blends and its Advantage for Inverted Structure Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, **19**(8), 1227 (2009).
 22. Spagnolo, G. S., Cozzella, L., and Leccese, F., "Underwater Optical Wireless Communications: Overview," *Sensors*, **20**(8), 2261 (2020).
 23. Ho, C. K., Robinson, A., Miller, D. R., and Davis, M. J., "Overview of Sensors and Needs for Environmental Monitoring," *Sensors*, **5**(1-2), 4 (2005).
 24. Pirzada, M. and Altintas, Z., "Recent Progress in Optical Sensors for Biomedical Diagnostics," *Micromachines*, **11**(4), 356 (2020).
 25. Li, J., Yan, H., Dang, H., and Meng, F., "Structure Design and Application of Hollow Core Microstructured Optical Fiber Gas Sensor: A Review," *Opt. Laser Technol.*, **135**, 106658 (2021).
 26. Wang, S., Peng, L., Sun, H., and Huang, W., "The Future of Solution Processing Toward Organic Semiconductor Devices: A Substrate and Integration Perspective," *J. Mater. Chem. C*, **10**(35), 12468 (2022).
 27. Prakash, S., Sims, M., Wyrsta, I., Parker, I. D., Kondakov, D., and Gao, W., "Solution-Processed OLEDs: Unique Challenges and Advantages," *Digest of Technical Papers - SID International Symposium*, **44**(1), 678 (2013).
 28. Hou, S., Zhuang, X., Fan, H., and Yu, J., "Grain Boundary Control of Organic Semiconductors via Solvent Vapor Annealing for High-Sensitivity NO₂ Detection," *Sensors*, **21**(1), 1, 226 (2021).
 29. Kim, J. S., Lu, L., Sreearunothai, P., Seeley, A., Yim, K. H., Petrozza, A., Murphy, C. E., Beljonne, D., Cornil, J., and Friend, R. H., "Optoelectronic and Charge Transport Properties at Organic-Organic Semiconductor Interfaces: Comparison between

- Polyfluorene-Based Polymer Blend and Copolymer,” *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(39), 13120 (2008).
30. Sharifzadeh, S., Wong, C. Y., Wu, H., Cotts, B. L., Kronik, L., Ginsberg, N. S., and Neaton, J. B., “Relating the Physical Structure and Optoelectronic Function of Crystalline TIPS-Pentacene,” *Adv. Funct. Mater.*, **25**(13), 2038 (2015).

Supporting Information

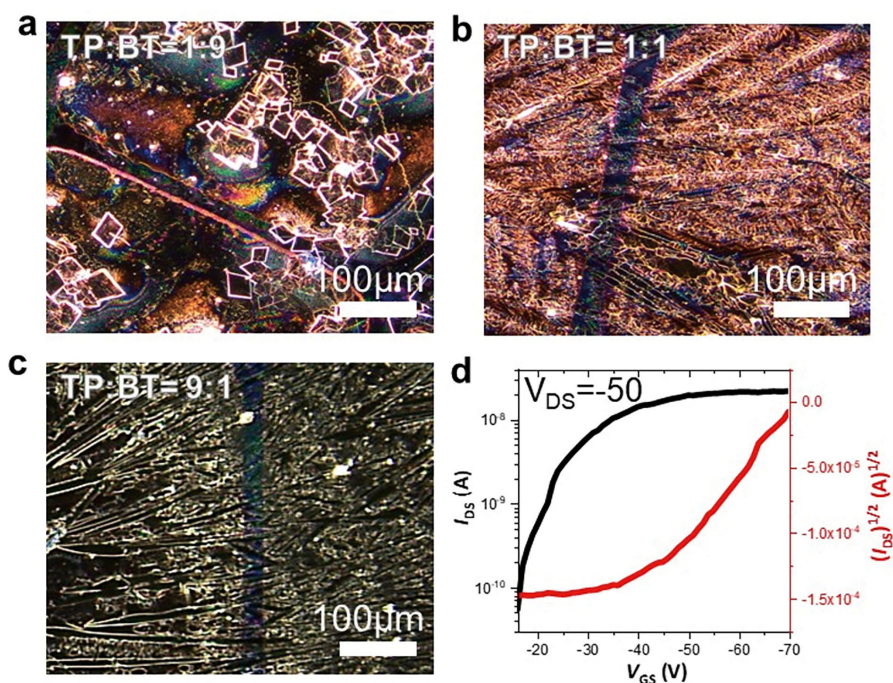


Figure S1. OM image of TP:BT:PS blend crystallization OM of (a) TP:BT = 1:1 (b) 1:9 (c) 9:1 (d) IV curve of TP:BT = 9:1.

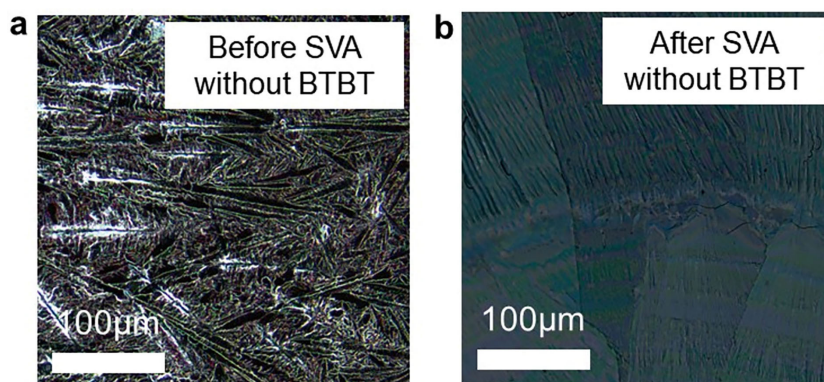


Figure S2. OM image of TP:PS blend (TP:PS = 1:1) crystallization OM of (a) Crystallization before SVA (b) Crystallization after SVA.

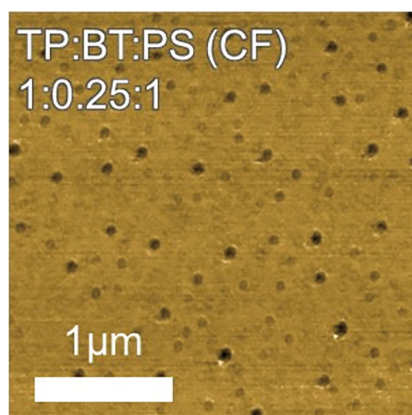


Figure S3. AFM analysis of blended film (TP:BT:PS = 1:0.25:1 w/w) with chloroform as solvent.

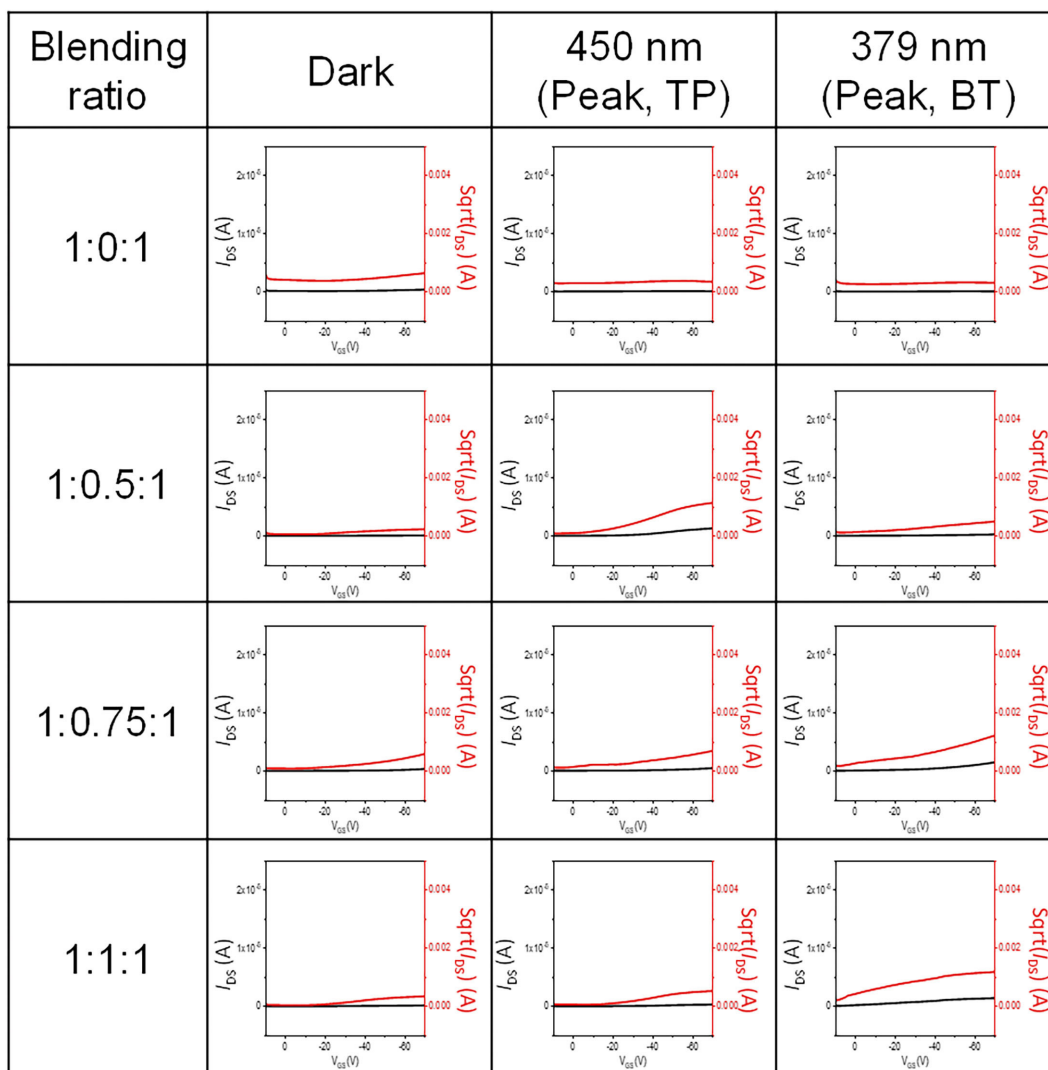


Figure S4. Transfer characteristics of fabricated TFTs of various TP:BT:PS blending ratios on under light conditions.