(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0063110
(43) 공개일자 2023년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 10/00 (2023.01) *H10K 99/00* (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 10/468 (2023.02)
H10K 10/466 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2021-0147996
(22) 출원일자 2021년11월01일
심사청구일자 2021년11월01일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
한국교통대학교산학협력단
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
(72) 발명자
박영돈
인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 20, 302동 540호
함예은
인천광역시 중구 하늘별빛로 86
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
차준용

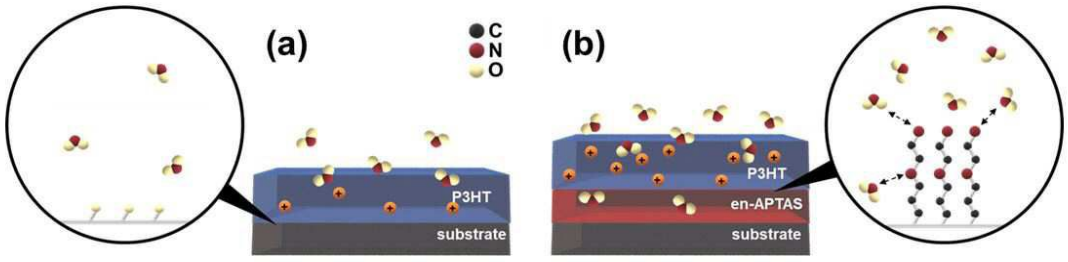
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **자기조립 단분자막을 포함하는 이산화질소 기체 감지용 트랜지스터 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 다양한 자기 조립식 단분자막(SAM)을 가스 상호작용 조절제로 도입하여 유기 트랜지스터를 기반으로 하는 감도 NO_2 센서를 제작하였다. SiO_2 표면은 4개의 서로 다른 SAM을 사용하여 개질되었으며, 다양한 NO_2 농도로 표면 특성이 트랜지스터 기반 센서의 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 분자 역학 시뮬레이션에서 N-함유 기능기를 가진 SAM이 대상 NO_2 분자와 강하게 상호작용하는 것으로 밝혀졌으며, 이러한 경향은 NO_2 민감도 결과와 양호한 일치성을 보였다.

대 표 도 - 도8



(52) CPC특허분류
H10K 71/12 (2023.02)
(72) 발명자
안태규
충청북도 충주시 대소원면 첨단산업2로 41, 107동 401호
이지훈
충청북도 충주시 연수동산로 26, 101동 1104호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711137124
과제번호 2021R1F1A1049086
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기본연구사업
연구과제명 다공성 무기나노소재의 표면특성 제어를 통한 기체맞춤형 유연센서 개발
기 여 율 0.5/1
과제수행기관명 인천대학교 산학협력단
연구기간 2021.06.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345331591
과제번호 2018R1A6A1A03023788
부처명 미래창조과학부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중점연구소지원
연구과제명 광응답형 탄소나노소재 기반 교통융합소재개발
기 여 율 0.5/1
과제수행기관명 한국교통대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판;

상기 기판 상에 위치한 게이트 전극;

상기 게이트 전극을 포함하는 기판 전면에 걸쳐 위치한 유전체 층;

상기 유전체 층 상의 전면에 위치하며, 폴리(3-헥실티오펜)(Poly(3-hexylthiophene); P3HT)를 포함하는 유기반도체 층; 및

상기 유기반도체 층 상에 서로 이격되어 위치하는 소스 및 드레인 전극을 포함하며,

상기 유전체 층과 상기 유기반도체 층 사이에는 상기 유전체층의 개질에 의해 질소(N) 포함 기능기를 가진 자기조립 단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)이 배치된 이산화질소 기체 감지용 트랜지스터.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 질소(N) 포함 기능기를 가진 자기조립 단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)은 N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민(en-APTAS) 자기조립 단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)인 것을 특징으로 하는 이산화질소 기체 감지용 트랜지스터.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민(en-APTAS) 자기조립 단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)이 가진 질소(N) 포함 기능기는 전자 공여(electron-donating) NH_2 기능기인 것을 특징으로 하는 이산화질소 기체 감지용 트랜지스터.

청구항 4

a) 기판 상에 게이트 전극을 형성하는 단계;

b) 상기 기판 상에 상기 게이트 전극을 덮는 유전체 층을 형성하는 단계;

c) 커플링제를 이용하여 유전체 층 표면을 개질시키는 단계;

d) 폴리(3-헥실티오펜)(Poly(3-hexylthiophene); P3HT)를 포함하는 용액을 상기 유전체 층 상에 스핀 코팅하여 유기반도체 층을 형성하는 단계; 및

e) 상기 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 커플링제를 이용하여 유전체 층 표면을 개질시키는 단계에서 상기 유전체층 상에는 질소(N) 포함 기능기를 가진 자기조립 단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)이 형성되는 것을 특징으로 하는 이산화질소 기체 감지용 트랜지스터 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 질소(N) 포함 기능기를 가진 자기조립 단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)은 N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민(en-APTAS) 자기조립 단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)인 것을 특징으로 하는 이산화질소 기체 감지용 트랜지스터 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민(en-APTAS) 자기조립 단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)이 가진 질소(N) 포함 기능기는 전자 공여(electron-donating) NH_2 기능기인 것을 특징으로 하는 이산화질소 기체 감지용 트랜지스터 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자기조립 단분자막을 포함하는 NO_2 기체 감지용 트랜지스터 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 유해가스의 실시간 모니터링에는 휴대성이 뛰어나고 가공이 용이하며 견고하고 높은 감도와 빠른 반응을 보이는 기능성 재료가 필요하다.

[0004] 결합 고분자(Conjugated polymers)는 유연하고 수용성이 높으며 가볍기 때문에 유망한 센싱 소재로 여겨진다. 특히 유기 전계효과 트랜지스터(OFET) 기반의 가스센서는 신호 증폭을 통한 높은 분해능으로 관심을 끌었다.

[0005] 센서 기반 트랜지스터 신호는 보통 가스 분자와 전하 캐리어 간 상호작용에서 발생한다. 가스 분석물질과 채널 영역의 변화 캐리어와 상호작용하려면 가스 분자가 상단에서 매립 채널까지 활성층을 통과해야 한다.

[0006] 결합 폴리머 박막(Conjugated polymer films)은 일반적으로 무정형 형태와 나노 크기의 결정 입자들로 구성되어 있으므로 활성층에서는 큰 자유 부피와 풍부한 입자 경계가 불가피하다. 이러한 자유 부피와 입자 경계는 가스 분자가 활성층으로 확산되는 경로를 제공한다.

[0007] 반면 SiO_2와 같은 무기 게이트 유전체는 밀도가 높고 기체 분자 크기보다 원자간 거리가 짧기 때문에 기체 분자는 밀도가 높은 무기 유전체로 침투하기 어렵다. 반도체 박막으로 확산되는 가스 분자는 폴리머 분자와 상호작용할 수 있으며, 가스가 백만분의 일 농도로 존재하는 경우에도 전류를 상당히 변화시킬 수 있다.

[0008] OFET 기반의 가스 센서에서, 결합 폴리머의 기능기 그룹과 극성을 조정하여 가스 분자와의 상호작용을 제어함으로써 벌크 결합 폴리머 내로 또는 그 표면에 가스 분자를 흡착하는 특성을 향상시킬 수 있다. 결합 폴리머에 흡착된 가스 분자는 OFET의 전하 캐리어 밀도에 큰 영향을 미치는 쌍극자 모멘트를 발생시킨다. OFET의 주 전하 전달은 반도체와 게이트 유전체 사이의 인터페이스 근처에서 발생한다.

[0009] 따라서 이러한 인터페이스 특성을 제어하는 것도 OFET의 전류 및 감지 특성을 개선하는 효율적인 방법이다. 가스 분자의 흡착은 주로 채널 영역에서 게이트 유전체의 표면 특성에 의해 제어된다. 그러나 가스 흡착이 센서 성능에 미치는 영향은 광범위하게 연구되지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2017-0009820호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위하여 가스 상호작용 조절제로서 다양한 기능기를 가진 자기 조립식 단분자막(SAMs)을 도입하여 OFET 기반의 민감한 NO_2 센서를 제작하였다.

[0013] 게이트 유전체의 SiO_2 표면은 4개의 SAMs 세트를 사용하여 개질되었으며, 표면 특성이 OFET기반 센서의 성능에 미치는 영향을 다양한 NO_2 농도로 조사하였다.

[0014] 이산화질소(NO_2)는 산성비를 발생시키고, 미세먼지 형성을 유도하며, 높은 반응성으로 암을 유발할 수 있기 때문에 가장 위험한 기체 오염물질에 속한다.

[0015] OFET의 반도체 층에서 전하 전달 호스트로서 결합 고분자 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT)를 사용했으며, P3HT 박막의 결정성에 따른 감지 성능을 조사했다.

[0016] N 함유 기능기를 가진 SAM은 NO_2 가스 분자와 강하게 상호작용하여 NO_2에 대한 높은 감도를 유발한다. P3HT 박막의 감지 성능과 SAM 유형 간 관계를 조사하기 위하여, 본 발명에서는 최소 결합 구조에 기초하여 NO_2 가스 분자와 다양한 SAM 분자의 기능기 사이의 상호작용 에너지를 계산했다.

과제의 해결 수단

[0018] 결합 고분자(Conjugated polymers)는 유연하고 제작이 간편하며 가볍기 때문에 센싱 재료로 강력한 잠재력을 가지고 있다. 전계효과 트랜지스터 기반의 유기가스 센서는 신호 증폭을 통한 높은 분해능으로 관심을 끌었다. 유기 트랜지스터의 주 전하 전달은 반도체와 게이트 유전체 사이의 인터페이스 근처에서 발생한다. 따라서 이러한 인터페이스 특성을 제어하면 이러한 장치의 현재 수준과 감지 특성을 향상시킬 수 있는 효율적인 접근 방식도 제공한다. 본 발명은 다양한 자기 조립식 단분자막(SAM)을 가스 상호작용 조절제로 도입하여 유기 트랜지스터를 기반으로 하는 감도 NO_2 센서를 제작하였다. SiO_2 표면은 4개의 서로 다른 SAM을 사용하여 개질되었으며, 다양한 NO_2 농도로 표면 특성이 트랜지스터 기반 센서의 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 분자 역학 시뮬레이션에서 N-함유 기능기를 가진 SAM이 대상 NO_2 분자와 강하게 상호작용하는 것으로 밝혀졌으며, 이러한 경향은 NO_2 민감도 결과와 양호한 일치성을 보였다.

[0019] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 기판; 상기 기판 상에 위치한 게이트 전극; 상기 게이트 전극을 포함하는 기판 전면에 걸쳐 위치한 유전체 층; 상기 유전체 층 상의 전면에 위치하며, 폴리(3-헥실티오펜)(Poly(3-hexylthiophene); P3HT)를 포함하는 유기반도체 층; 및 상기 유기반도체 층 상에 서로 이격되어 위치하는 소스 및 드레인 전극을 포함하며, 상기 유전체 층과 상기 유기반도체 층 사이에는 상기 유전체층의 개질에 의해 질소(N) 포함 기능기를 가진 자기조립 단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)이 배치된 이산화질소 기체 감지용 트랜지스터를 제공한다.

[0020] 상기 질소(N) 포함 기능기를 가진 자기조립 단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)은 N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민(en-APTAS) 자기조립 단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)인 것을 특징으로 한다.

[0021] 상기 N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민(en-APTAS) 자기조립 단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)이 가진 질소(N) 포함 기능기는 전자 공여(electron-donating) NH_2 기능기인 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명의 다른 실시형태는, a) 기판 상에 게이트 전극을 형성하는 단계; b) 상기 기판 상에 상기 게이트 전극을 덮는 유전체 층을 형성하는 단계; c) 커플링제를 이용하여 유전체 층 표면을 개질시키는 단계; d) 폴리(3-헥실티오펜)(Poly(3-hexylthiophene); P3HT)를 포함하는 용액을 상기 유전체 층 상에 스핀 코팅하여 유기반도체 층을 형성하는 단계; 및 e) 상기 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 커플링제를 이용하여

유전체 층 표면을 개질시키는 단계에서 상기 유전체층 상에는 질소(N) 포함 기능기를 가진 자기조립 단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)이 형성되는 것을 특징으로 하는 이산화질소 기체 감지용 트랜지스터 제조방법을 제공한다.

[0023] 상기 질소(N) 포함 기능기를 가진 자기조립 단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)은 N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민(en-APTAS) 자기조립 단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)인 것을 특징으로 한다.

[0024] 상기 N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민(en-APTAS) 자기조립 단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)이 가진 질소(N) 포함 기능기는 전자 공여(electron-donating) NH_2 기능기인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에서는 다양한 SAM을 채널 영역에 가스 상호 개질자(gas-interactive modifier)로 도입하고, 분석 채널 재료로서의 가능성을 검토하였다. 질소 함유 기능기(N1, N2)가 채널 영역에서 SAMs가 가스 흡수 사이트로 기능할 수 있도록 하여 NO_2 분자에 대한 높은 반응성과 초고속 반응률을 발생시킨다는 것을 알아냈다.

[0027] en-APTAS(N2)로 개질된 유기 센서는 베어 OH 기판으로 제작된 P3HT 센서에 비해 감지 성능이 2배 향상되어 최고의 감지 성능을 보였다.

[0028] 또한, 반응 감지 성능과 SAM 유형의 관계를 조사하기 위해 최소 결합 구조에서 NO_2 가스 분자와 다양한 SAM 분자의 기능기 간의 상호 반응 에너지를 계산했다. MD 시뮬레이션 결과 NO_2 분자가 N_2 표면에 단단히 흡착된 것으로 확인되었으며, 이러한 추세는 QM 결과와 잘 일치하는 것으로 나타났다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 (a) 탈이온수 및 (b) 디요오드메탄 방울의 5가지 다른 기판에서의 접촉각을 나타내는 사진, (c) 탈이온수 및 (d) 디요오드메탄 및 (e) 계산된 표면 에너지의 접촉각 값의 그래프이다.

도 2는 (a) 클로로포름 및 (b) 디클로로벤젠을 사용하여 제작한 P3HT 박막의 5가지 기판에 대한 AFM 위상 이미지이다(삽입은 P3HT 박막의 AFM 높이 이미지를 나타냄).

도 3은 (a) 클로로포름 및 (b) 디클로로벤젠을 사용하여 제작한 P3HT 박막의 5가지 기판에 대한 자외선-Vis 흡수 스펙트럼이다. (c) 클로로포름 및 (d) 디클로로벤젠을 사용하여 제작한 P3HT 박막의 5가지 기판에 대한 A_{0-0}/A_{0-2} 피크 비율 및 박막 두께를 나타낸다.

도 4는 클로로포름을 사용하여 제작된 P3HT 박막의 (a) 선형 및 (b) 로그 축으로 표시된 GIXD 패턴과 디클로로벤젠 을 사용하여 제작된 P3HT 박막의 (c) 선형 및 (d) 로그 축으로 표시된 GIXD 패턴을 나타내는 그래프이다.

도 5는 (a) 클로로포름 및 (b) 디클로로벤젠을 사용하여 제작한 P3HT 박막의 5가지 기판에 대한 고정 드레인 전압(V_D = -60V)에서의 I_D 대 V_G의 함수 플롯, 클로로포름 및 디클로로벤젠을 사용하여 제작한 P3HT 박막의 5가지 기판에 대한 (c) 평균 자기장 효과 이동성에 대한 그래프이다.

도 6은 NO_2(10 ppm)의 연속 펄스에 박막이 노출된 경우 특성화된 (a) 클로로포름 및 (d) 디클로로벤젠을 사용하여 제작한 P3HT 박막의 반복 가스 감지 곡선, (b) 클로로포름 및 (e) 디클로로벤젠을 사용하여 제작한 P3HT 박막의 확대된 첫 번째 가스 감지 사이클, 및 (c) 클로로포름 및 (f) 디클로로벤젠을 사용하여 제작한 P3HT 박막의 가스 센서의 감지 파라미터를 나타내는 그래프이다.

도 7은 50~10 ppm의 다양한 농도로 NO_2에 노출될 경우 (a) 클로로포름 및 (c) 디클로로벤젠을 사용하여 제조된 가스 센서의 드레인 전류(I_D) 변화 및 (b) 클로로포름 (d) 디클로로벤젠을 사용하여 제작된 센서의 NO_2 농도의 함수로서의 상대적인 응답성을 보여주는 선형 피트를 나타내는 그래프이다(삽입은 선형 적합 그래프의 기울기에서 계산된 민감도를 나타냄).

도 8은 (a) 베어 OH 기판 및 (b) N_2 기판에 스핀 코팅된 P3HT 박막에서 NO_2 흡착을 보여주는 모식도이다.

도 9는 NO_2 결합 구조의 최적화된 형상을 나타내는 그림이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0033] **1. 실험예**

[0034] 1.1 자기 조립 단분자막과 가스 센서의 제조

[0035] OFET 기반의 가스 센서는 고도로 도핑된 Si 웨이퍼에 상단-접촉 바닥-게이트 타입(top-contact bottom-gate type)으로 제작됐다. 유전층으로는 300 nm 두께의 열성장된 SiO_2가 사용됐다. 유기 오염 물질을 제거하기 위해 SiO_2/Si 웨이퍼를 70℃에서 30분간 피라냐 용액(70 vol% H_2SO_4 및 30 vol% H_2O_2)에 세척한 후 탈이온수로 헹구었다.

[0036] 본 발명에서는 4가지 결합제: N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민(en-APTAS, N2), 4-아미노부틸트리에톡시실레인(ABTS, N1), 트리클로로(옥틸) 실레인(OTS, C), 트리클로로(1H,1H,2H,2H-과불화옥틸)실레인(FOTS, F)를 사용했다. 모든 커플링제는 디핑 방법을 사용하여 적용되었다.

[0037] 반응 플라스크에는 200 mL의 무수 톨루엔과 피라냐 용액으로 세척한 SiO_2/Si 기판이 적재되었다. 커플링제 용액(0.3mL)이 첨가되어 Si 웨이퍼에 자기 조립이 이루어졌으며, 1시간 동안 처리가 수행되었다. 그런 다음 SAM 처리 웨이퍼를 톨루엔과 에탄올로 헹군 다음 130℃의 오븐에서 1시간 동안 가열했다. 가열된 SAM 처리 웨이퍼는 톨루엔과 에탄올에서 초음파 처리를 한 후 특성화 전에 진공 건조로 세척했다.

[0038] p형 반도체 중합체 P3HT(Rieke 금속)의 위치 규칙성과 분자량은 각각 95%와 58kDa였다. P3HT 용액(클로로포름(CF) 2mg · mL^{-1}, 디클로로벤젠(DCB) 4mg · mL^{-1})(Sigma-Aldrich)을 50℃에서 1시간 동안 교반한 후 실온에서 6시간 교반하였다. 그 결과 P3HT 용액을 다양한 SAM으로 개질된 SiO_2/Si 기판에 스핀 코팅했다(CF 2500rpm, 60초, DCB 1500rpm, 60초). UV-Vis 분광 광도 분석의 경우, P3HT 박막은 앞서 설명한 것과 동일한 공정을 사용하여 깨끗한 투명 기판에 코팅되었다.

[0040] 1.2 특성

[0041] 개질된 기판의 표면 에너지는 Si 웨이퍼 표면에 있는 탈이온수와 디요오드메탄(CH_2I_2) 방울의 접촉각으로부터 계산되었다. 오웬스-웬트 방법(Owens-Wendt method) 방정식에 따르면,

[0042]
$$\gamma_{LV}(1+COS(\theta))=2\sqrt{\gamma_S^D\gamma_L^D}+2\sqrt{\gamma_S^P\gamma_L^P}$$

이고, 여기서 Θ는 접촉각, γ_{LV} 는 물의 자유 에너지, γ_S 및 γ_L 은 각각 고체와 젖은 액체의 표면 에너지를 나타낸다. 위첨자 D와 P는 각각 분산 성분과 극성 성분을 나타낸다.

[0043] P3HT 박막의 표면 형태학은 광학 현미경(OM, Olympus BX51)과 원자힘 현미경(AFM)(멀티모드 8, 브루커)으로 관찰됐다.

[0044] UV-Vis 스펙트럼 광도계(Perkin Elmer, Lambda 365)를 사용하여 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 기록하였다.

[0045] P3HT 박막의 스침각 X선 회절(Grazing-incidence X-ray diffraction, GIXD) 패턴은 고해상도 X선 회절계(리가쿠, 스마트랩)를 이용해 촬영했다.

[0046] P3HT 박막의 전하 전달 특성은 상온 진공 상태에서 반도체 분석기(Keithley 4200-SCS)를 사용하여 특정하였다.

[0047] NO_2(10-50ppm)에 대한 OFET의 센서 응답은 실온에서 게이트 전압(VG)이 -30V이고 드레인 전압(VD)이 -30V인 가스 센서(정밀 센서 시스템, GASENTEST)를 사용하여 측정되었다.

[0048]

[0049] 1.3 컴퓨팅 세목

[0050] 모든 양자역학(QM) 계산은 M06-2X 함수 및 6-31G** 기준 세트(M06-2X functional and the 6-31G** basis set)를 사용하여 수행되었다. 초기 NO_2 결합 구조를 찾기 위해 가능한 모든 결합 구조를 고려하고 상대 에너지 값에 기초하여 비교했다. NO_2 결합 구조는 완전히 최적화되었고 가상 주파수가 없는 최소 구조로 검증되었다. 양자역학(QM) 계산은 슈뢰딩거 머티리얼 사이언스 슈트 2021-1에서 구현된 Jaguar을 사용하여 수행되었다.

[0051] 또한 결합 친화력 경향을 검증하기 위해 분자역학(MD) 시뮬레이션을 수행하였다. SiO_2 레이어를 구축하기 위해 크리스탈(Crystal) SiO_2 구조(CIF 데이터베이스 코드: 1010954)를 사용했다. SiO_2 단위 셀 치수는 20 Å 기판 두께와 165 Å 진공 슬래브를 포함하여 42.72 Å X 42.72 Å X 185.33 Å이었다.

[0052] SiO_2 슬래브 구조는 Brownian 최소화 및 300 K에서 Nose-Hoover 온도 조절기를 사용한 5.0 ns NVT(등적-등온) 앙상블을 통해 이완되었다. 기능기 말단 그룹은 표면을 완전히 덮을 수 있도록 SiO_2(001) 표면의 수소 원자를 대체했다. 또한, 상기 구조는 SiO_2 슬래브 구조에 사용된 것과 동일한 절차를 사용하여 이완되었다. 마지막으로, NO_2 분자는 표면에 배치되었고 2.0 ns NVT 앙상블을 통해 이완되었다.

[0053] NO_2와 표면 사이의 결합 에너지를 설명하기 위해 5.0 ns NVT MD 시뮬레이션이 추가로 수행되었다. 모든 MD 시뮬레이션은 슈뢰딩거 머티리얼 사이언스 슈트 2021-1에서 구현된 Desmond를 사용하여 수행되었다.

[0055] **2. 결과 및 토의**

[0056] 게이트 단열층인 SiO_2의 표면은 4개의 서로 다른 자기 조립 단분자를 사용하여 표면-개질하였으며, 표면 세정만 처리된 수산화 기판을 준비하고 분석하여 표면 개질 특성을 비교하였다.

[0057] 도 1은 5개의 기판에 대해 측정된 접촉각을 보여준다. 먼저 기판의 물 접촉각의 표면 개질 유도 변화를 관찰하였다. 수산화 기판의 경우 물 접촉 각도가 매우 작았다(4.95°). 그러나 점차 N_2에서 F로 증가하여 불소-말단 SAM에서는 최대값이 110° 가 되었다. 이러한 결과는 자기 조립된 알킬 사슬의 말단이 질소에서 탄소, 불소에 이르기까지 다양해짐에 따라 소수성이 증가했음을 확인시켜준다.

[0058] 접촉각은 무극성 용매인 CH_2I_2를 사용하여 다시 측정하였고 표면 에너지는 Owens-Wendt 방법 방정식을 사용하여 계산하였다. 그 결과는 물 접촉각과 CH_2I_2 접촉각 결과에 대한 도 1c-1e에 요약되어 있다. 표면 에너지는 OH 또는 N으로 개질한 것보다 F 또는 C로 개질한 기판 표면의 경우 더 감소하는 것으로 확인되었다.

[0059] 도 2와 같이 P3HT 박막은 개질된 SiO_2 기판에 기능기가 도입되었을 때 형태학적인 변화를 보이지 않았다. 베어 OH(Bare OH)와 SAM 처리된 SiO_2 기판상의 P3HT 박막의 거칠기와 형태학은 비슷했다. 그러나 용제는 P3HT 박막의 표면 형태학을 결정하는 데 중요한 역할을 했다. DCB 용액에서 제조된 박막은 CF 용액에서 제조된 박막보다 훨씬 거친 표면(3.1~3.7 nm)을 나타냈으며, 겉보기에도 결정성이 높고 입상 표면 형태학도 보였다.

[0060] UV-Vis 흡수 스펙트럼을 획득하여 다양한 표면 특성을 가진 5가지 기판에 CF와 DCB를 이용해 스핀 코팅한 P3HT 박막의 분자 순서 변화를 분석하였다. P3HT 박막의 UV-Vis 스펙트럼 (도 3)은 λ = 520 nm에서 사슬 내 $\pi-\pi^*$ 전환으로 인한 A_{0-2} 피크를 보여준다.

[0061] 사슬간 $\pi-\pi$ 상호작용의 첫 번째와 두 번째 전환에 해당하는 A_{0-1}과 A_{0-0} 피크는 각각 ~558 및 ~605 nm에서 나타난다.

[0062] UV-Vis 흡수 강도는 Beer-Lambert 법칙에 따라 결정되는 막 두께에 비례했다. 이러한 박막의 두께는 기판의 특

성과 상관없이 18 ~ 21 nm였다. 동일한 농도의 용액을 사용하여 박막을 제작하는 경우 용제는 비등점이 높으면 고화(solidification) 과정이 느리기 때문에 필름이 얇아진다. 따라서 본 발명에서는 두께를 비슷하게 만들기 위해 농도를 조절했다.

[0063] DCB 용액에서 스핀 코팅된 P3HT 박막의 A_{0-0} 피크 강도는 CF 용액으로 제작된 P3HT 박막의 피크 강도보다 높았다. DCB 용액에서 처리된 P3HT 박막에서 이러한 더 큰 사슬 내 상호 작용은 고비등점 주 용제를 사용하여 발생하는 느린 증발 속도 때문이다. 그러나 표면 특성은 박막의 흡수 피크에는 영향을 미치지 않았다.

[0064] CF 및 DCB 용액으로 준비된 P3HT 박막의 평면 외(out-of-plane) GIXD 분석을 사용하여 5가지 다른 표면 특성과 관련된 분자 배향을 조사했다(도 4).

[0065] 패턴은 평면 외 방향의 P3HT 분자의 X선 회절 피크를 보여준다. 피크는 (100) 분자간 주쇄 적층 레이어 두께 16.9-17.5 Å, π-π 상호 연결층 (010) 두께 ~3.8 Å에 해당한다. 도 4c 및 4d와 같이 DCB 용액에서 제조된 P3HT 박막의 (100) 회절 피크의 강도는 CF 용액에서 제조된 박막보다 훨씬 강했다. 또한, 산란 프로파일이 더 잘 정의된 회절 패턴을 보여 DCB에서 준비된 P3HT 박막이 분자 배향이 더 높은 정도임을 나타내었다. 그러나 SAM의 기능기 그룹은 UV-Vis 흡수 스펙트럼 및 AFM 분석과 일치하는 P3HT 박막의 회절 패턴에 영향을 주지 않았다.

[0066] NO_2 센서 내 P3HT 박막의 성능은 OFET을 제작해 조사했다. 도 5a와 5b는 CF 및 DCB 용액으로 제작된 P3HT 박막에 기초한 OFET의 전송 특성을 보여준다. OFET의 평균 전계효과 이동성 값은 도 5c에 나와 있다.

[0067] 장치 성능은 SiO_2 기판에 있는 SAMs의 기능기에 의해 강한 영향을 받았다. 즉, 소수성이 증가하면서 장치 성능이 개선되었다. VG = 0 V에서의 드레인 전류 값은 질소-포함 SAMs으로 처리된 OFET와 비교하여 플루오린 함유 SAMs으로 처리된 OFET에서 2차수(two orders of magnitude) 값이 향상되었으며, 이는 다양한 SAM 기능기에 의해 캐리어 밀도(carrier density)가 강하게 변조됨을 나타낸다. 드레인 전류는 용제 비등점의 영향도 받았으며, DCB 장치는 SiO_2 표면 처리 조건에 관계없이 CF 장치에 비해 향상된 전기적 성능을 보였다. 이러한 결과는 이전에 보고된 여러 연구의 결과와 일치한다. P3HT 박막의 전하 운반 거동은 표면 특성과 용제 비등점에 따라 달라질 수 있다.

[0068] 다양한 기능기로 개질된 각 유기 박막 트랜지스터 장치의 NO_2 가스 감지 특성은 상온에서 10 ppm NO_2 하에서 평가되었다(도 6). P3HT 가스 센서는 NO_2 가스를 20 초간 주입한 후 전류 변화를 보였고, N_2 가스를 200 초간 주입하면 회복되는 모습을 보였다. P3HT 센서의 전하 캐리어는 강한 전자 인출 특성을 가진 기체 NO_2에 노출되면 채널 영역에 축적되었다.

[0069] 질소(N1, N2)를 포함하는 기능기로 개질된 P3HT 가스 센서는 전류 레벨($I_D(t)/I_D(0)$)이 더 크게 증가하여 높은 반응성과 높은 응답률을 보였다(도 6a-6c). 특히, en-APTAS(N2)로 개질된 P3HT 센서는 베어 OH 기판을 사용하여 제작된 P3HT 센서의 감지 성능에 비해 2배 향상된 최고의 감지 성능을 보였다. 이 결과는 NO_2 가스 분자와 en-APTAS의 전자 공여(electron-donating) NH_2 말단기 그룹 사이의 강한 상호작용에 기인한다.

[0070] 도 6d 및 6f는 고결정성 DCB 용액을 사용하여 제작된 P3HT 박막을 가진 가스 센서의 낮은 응답성을 보여준다. 이 결과는 NO_2 가스 분자가 폴리머 체인 사이의 자유 부피가 크기 때문에 무정형 P3HT 박막으로 더 쉽게 침투했음을 나타낸다. 박막의 N 함유 기능기와 낮은 결정성으로 인해 감지 성능이 향상되었다.

[0071] 본 발명에서는 10-50 ppm의 NO_2 농도의 함수로 N_2 또는 OH로 개질된 P3HT 센서의 동적 반응을 추가로 모니터링했다(도 7).

[0072] 또한 N_2로 개질된 센서는 NO_2 농도의 변동에 반응하여 더 큰 동적 반응을 보였다. 중요한 것은, CF 용액으로 제작된 P3HT 박막의 경우, N_2로 개질된 센서는 NO_2 농도의 함수로서 반응성 기울기로 계산한 결과 베어 OH로 개질된 센서보다 최소 4배 높은 감도를 보였다. 이러한 결과는 질소를 포함하는 기능기 그룹이 NO_2 가스 분자와 아민 그룹 간의 강한 상호작용으로 인해 NO_2 가스 감지 능력을 크게 향상시킬 수 있음을 시사한다(도 8).

[0073] P3HT 가스 센서의 우수한 NO_2 응답성과는 대조적으로, P3HT 필름은 필름의 결정성 및 표면 특성과 상관없이 NH_3

가스 분자에 대해 구별 가능한 감지 반응을 보이지 않았다.

[0074] P3HT 센서의 반응 성능과 SAM 유형 사이의 관계를 설명하기 위해, 최소 결합 구조에 기초하여 NO_2 가스 분자와 SAM 커플링제 분자의 다양한 기능기 사이의 상호작용 에너지를 계산했다(도 9).

[0075] QM 계산에서 얻은 결합 에너지는 표 1에 요약되어 있다.

표 1

System	$E_{Complex}$[a]	$E_{functional\ group}$[a]	E_{NO2}[a]	ΔE[b,c]
C	-886.40466	-681.41650	-204.98328	-3.06
N1	-784.55312	-579.56031	-204.98325	-6.00
N2	-879.16836	-674.17367	-204.98325	-7.18
OH	-572.05831	-367.06673	-204.98328	-5.21
F	-2651.52677	-2446.53991	-204.98328	-2.24

a. Values are in Hartrees.
b. Values are in $kcal \cdot mol^{-1}$.
c. $\Delta E = E_{Complex} - (E_{functional\ group} + E_{NO2})$

[0076]

[0078] 조사된 기능기 중에서 en-APTAS의 N_2 기능기는 가장 큰 결합 에너지($-7.18\ kcal \cdot mol^{-1}$)를 나타내며, 이는 NO_2 가스가 N_2 기능기에 가장 단단하게 결합하는 반면 FOTS의 F 기능기는 5가지 다른 기능기 중 느슨한 결합 친화력($-2.24\ kcal \cdot mol^{-1}$)을 나타낸다. SAMs으로 개질된 SiO_2 표면과 NO_2 가스 분자 사이의 결합 에너지 또한 가장 안정적인 결합 구성에서 계산되었다(도 9).

[0079] MD 시뮬레이션 결과에 따르면 NO_2 분자는 OTS(C 기능기) 또는 FOTS(F 기능기)로 개질된 표면에 흡착할 수 있었다. NO_2 분자는 en-APTAS(N2) 또는 ABTS(N1) 표면이 있는 베어 OH 및 표면 개질 SiO_2에만 흡착된다.

[0080] MD 시뮬레이션에서 얻은 상호작용 에너지는 표 2에 요약되어 있으며, 여기서 E_{Total}은 NO_2와 표면 사이의 상호작용 에너지에 해당하고, $E_{Coulomb}$와 E_{vdW}는 각각 Coolomb와 Van der Wals 에너지 항에 해당한다. E_{Total} 값이 작다는 것은 NO_2 분자와 표면 사이의 긴밀한 결합을 의미한다. 따라서 MD 시뮬레이션 결과 NO_2 분자가 N_2 표면에 단단히 흡착되어 있는 것으로 확인되었으며, 또한 이러한 추세는 QM 결과와 잘 일치하는 것으로 나타났다.

표 2

System	$E_{Coulomb}$[a]	E_{vdW}[a]	E_{Total}[a,b]
N1	163.366±6.391	-1.565±1.606	161.801±6.069
N2	70.233±5.524	-0.238±1.814	69.995±5.109
OH	350.396±8.395	2.195±2.334	352.591±7.470

a. Values are in kcal/mol
b. $E_{Total} = E_{coulomb} + E_{vdW}$

[0081]

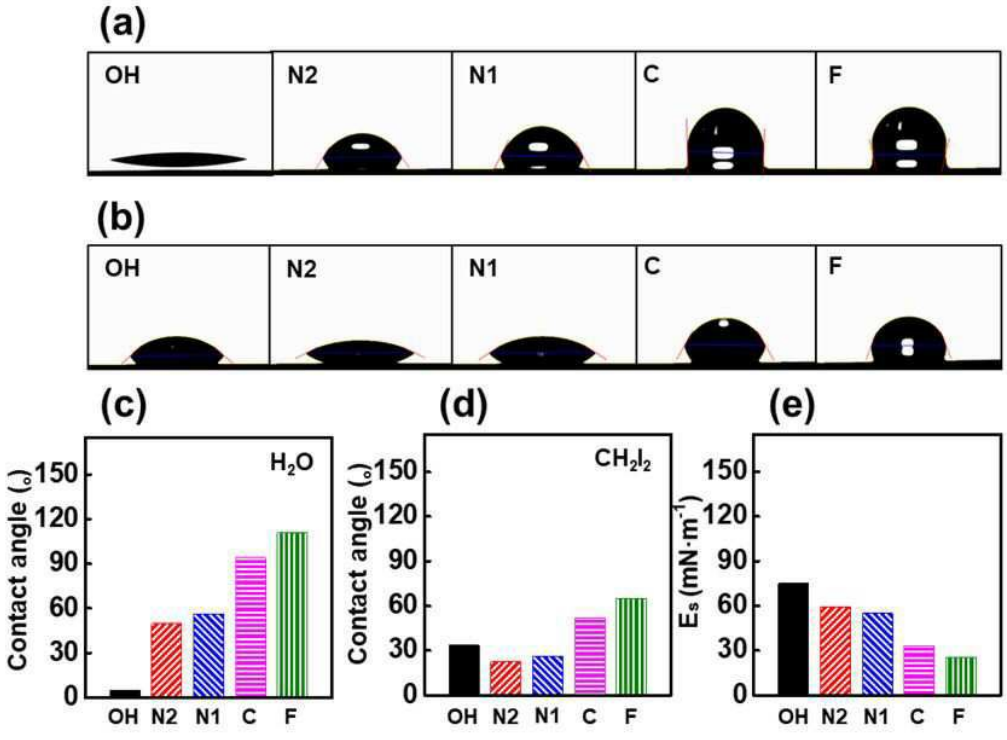
[0083] **3. 결론**

[0084] 본 발명에서는 다양한 SAM을 채널 영역에 가스 상호 개질자(gas-interactive modifier)로 도입하고, 분석 채널 재료로서의 가능성을 검토하였다. 질소 함유 기능기(N1, N2)가 채널 영역에서 SAMs가 가스 흡수 사이트로 기능할 수 있도록 하여 NO_2 분자에 대한 높은 반응성과 초고속 반응률을 발생시킨다는 것을 알아냈다. en-APTAS(N2)로 개질된 유기 센서는 베어 OH 기판으로 제작된 P3HT 센서에 비해 감지 성능이 2배 향상되어 최고의 감지 성능을 보였다. 또한, 반응 감지 성능과 SAM 유형의 관계를 조사하기 위해 최소 결합 구조에서 NO_2 가스 분자와 다양한 SAM 분자의 기능기 간의 상호 반응 에너지를 계산했다. MD 시뮬레이션 결과 NO_2 분자가 N_2 표면에 단단히 흡착된 것으로 확인되었으며, 이러한 추세는 QM 결과와 잘 일치하는 것으로 나타났다. 여기에 제시된 접근 방식은 표면 개질을 사용하여 높은 감도와 높은 선택성을 모두 갖춘 가스 센서를 얻기 위한 지침을 제공한다.

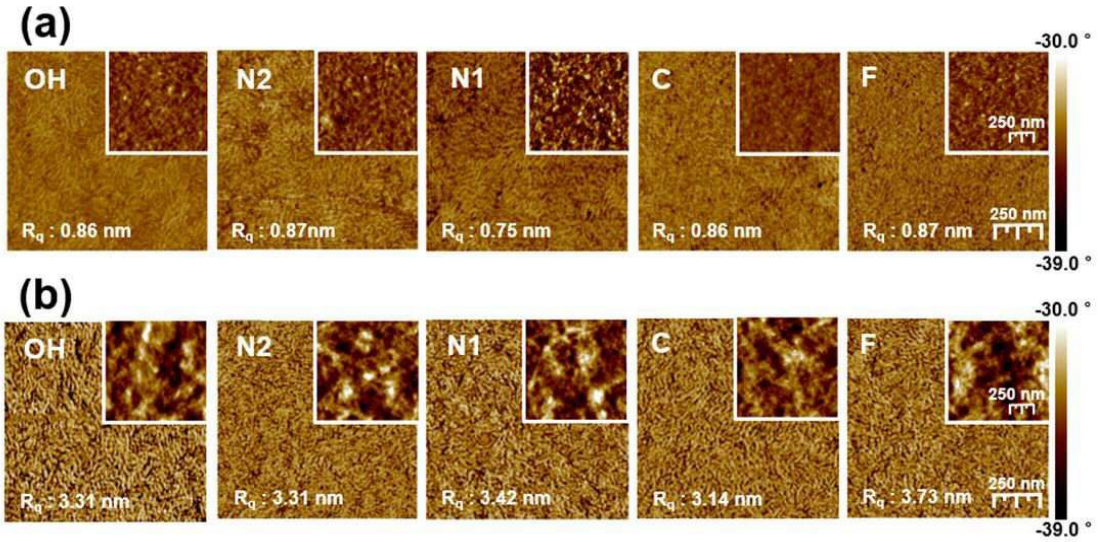
[0086] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

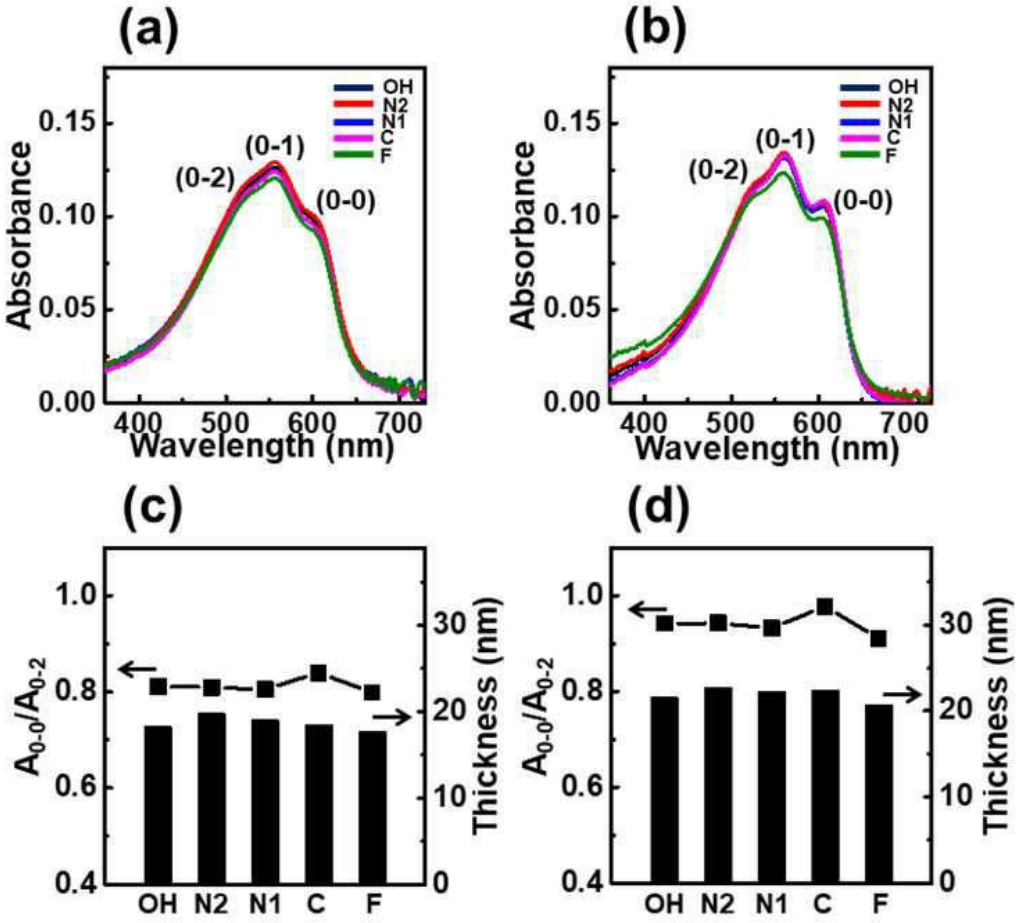
도면1



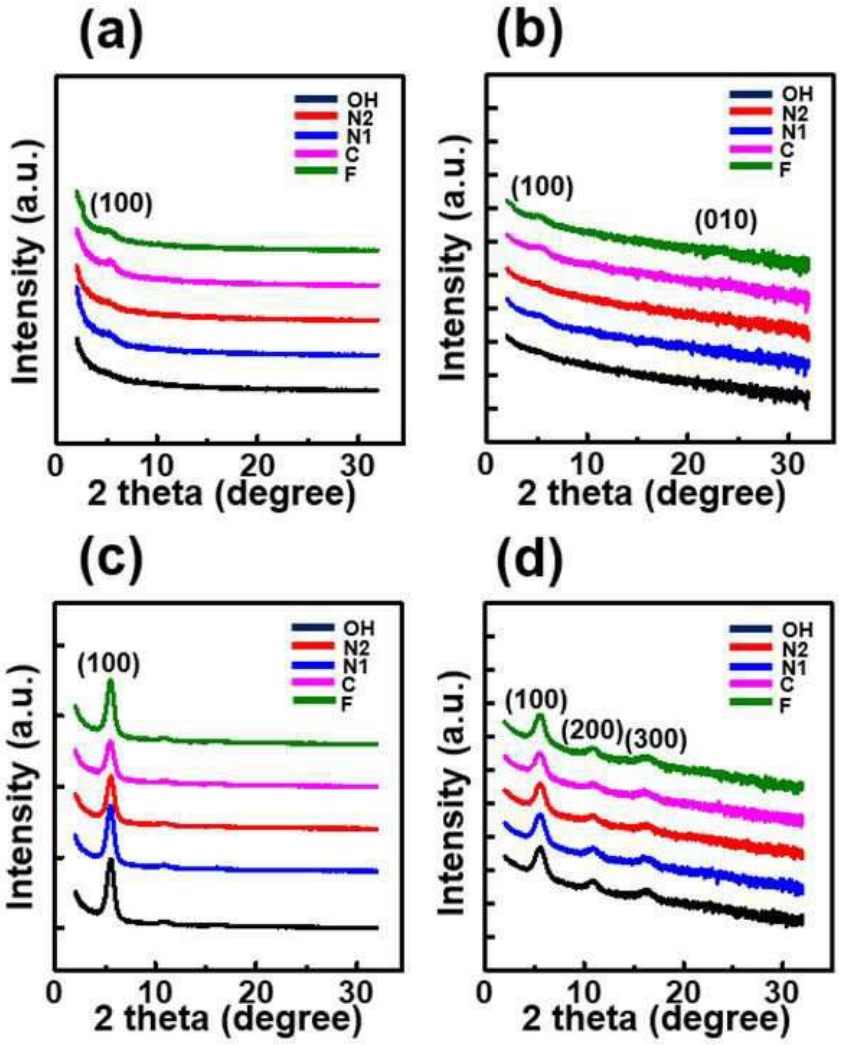
도면2


(a)
OH
N2
N1
C
F
Rq : 0.86 nm
Rq : 0.87nm
Rq : 0.75 nm
Rq : 0.86 nm
Rq : 0.87 nm
250 nm
-30.0 °
-39.0 °
(b)
OH
N2
N1
C
F
Rq : 3.31 nm
Rq : 3.31 nm
Rq : 3.42 nm
Rq : 3.14 nm
Rq : 3.73 nm
250 nm
-30.0 °
-39.0 °

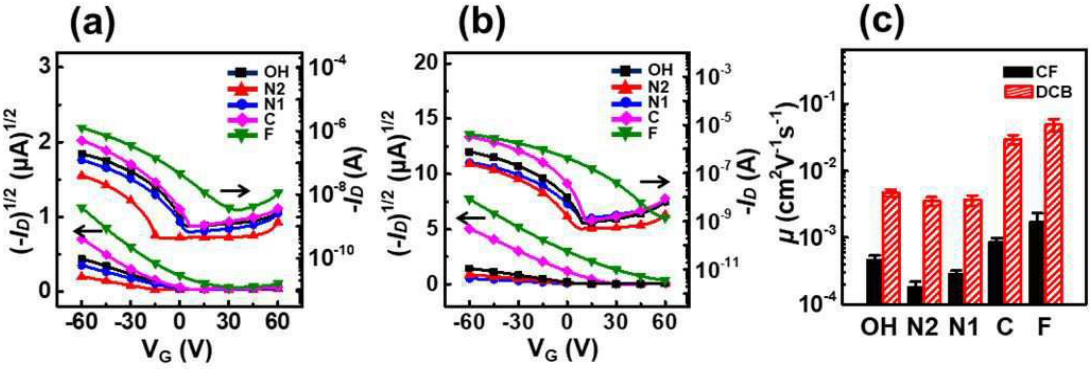
도면3


(a)
(b)
(c)
(d)
Absorbance
Wavelength (nm)
OH
N2
N1
C
F
(0-0)
(0-1)
(0-2)
A0-0/A0-2
Thickness (nm)

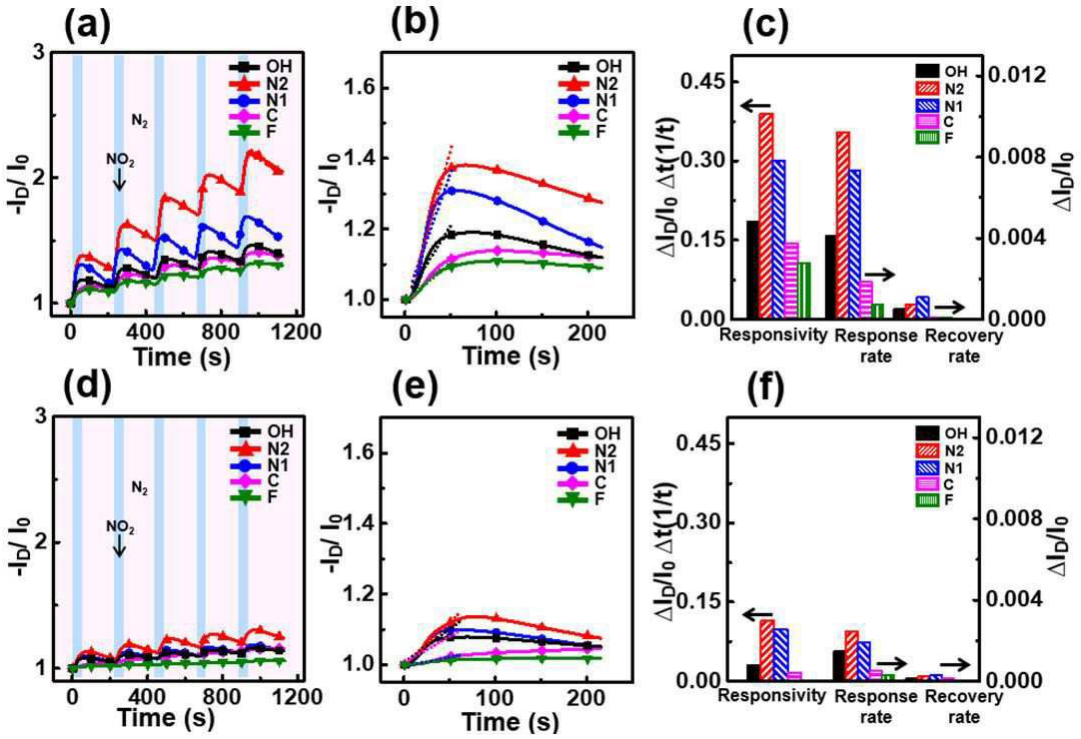
도면4


(a)
(b)
(c)
(d)
Intensity (a.u.)
2 theta (degree)
OH
N2
N1
C
F
(100)
(010)
(200)
(300)

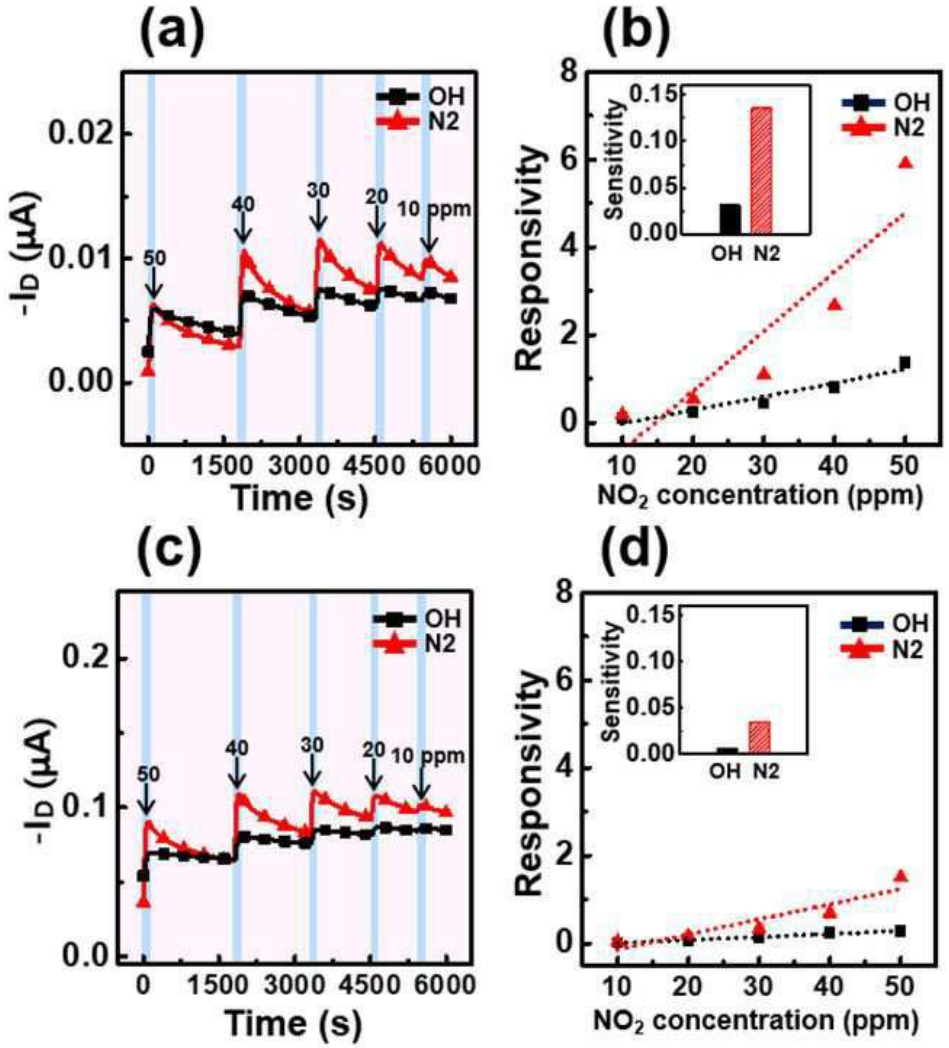
도면5


(a)
(b)
(c)
OH
N2
N1
C
F
$(-I_D)^{1/2}$ (μA)$^{1/2}$
$-I_D$ (A)
V_G (V)
CF
DCB
μ (cm^{2}V^{-1}s^{-1})
OH N2 N1 C F

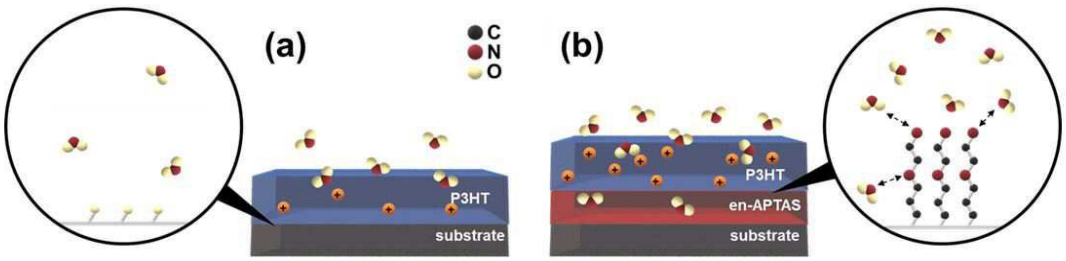
도면6


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
OH
N2
N1
C
F
N2
NO2
-ID/ I0
Time (s)
ΔID/I0 Δt(1/t)
ΔID/I0
Responsivity
Response rate
Recovery rate

도면7


(a)
OH
N2
0.02
0.01
0.00
-I_D (μA)
50
40
30
20
10 ppm
0
1500
3000
4500
6000
Time (s)
(b)
Responsivity
Sensitivity
0.15
0.10
0.05
0.00
OH N2
NO2 concentration (ppm)
(c)
0.2
0.1
0.0
(d)

도면8


(a)
C
N
O
P3HT
substrate
(b)
P3HT
en-APTAS
substrate

도면9

