

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0135603 (43) 공개일자 2012년12월17일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01L 51/40 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)		(71) 출원인 한밭대학교 산학협력단
(21) 출원번호	10-2011-0054411	대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(22) 출원일자	2011년06월07일	(72) 발명자
심사청구일자	2011년06월07일	노용영
		대전광역시 유성구 배울2로 3, 대덕테크노밸리 806동 1102호 (관평동)
		(74) 대리인
		허수준

전체 청구항 수 : 총 15 항

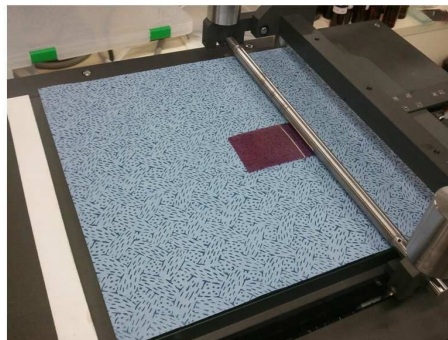
(54) 발명의 명칭 바코팅을 이용한 유기반도체 박막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 유기태양전지, 유기발광다이오드, 및 유기박막트랜지스터의 제조방법에 관련된 것으로 기판상에 유기 반도체 용액을 코팅하여 박막을 제조하는 방법에 있어서, 상기 코팅은 바코팅(bar coating)에 의해 수행되는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 박막트랜지스터, 유기태양전지, 유기발광다이오드에 관한 것이다.

본 발명의 바코팅법을 이용하면, 별도의 장비 없이 간단한 공정으로 상기한 각종 유기전자소자에 사용가능한 유기반도체 박막을 제조할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

기판상에 유기반도체 용액을 코팅하여 유기반도체 박막을 제조하는 방법에 있어서,

상기 코팅은 바코팅(bar coating)에 의해 수행되는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막의 제조방법

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 바코팅(bar coating)은 50~250 μ m의 두께로 와이어가 감겨진 금속바를 사용하여 진행되는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막의 제조방법

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 유기반도체 용액의 농도는 용매대비 0.1~10wt(%)인 것을 특징으로 한 유기반도체 박막의 제조방법

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 유기반도체 용액은 0.05~10 μ m가 증착되는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막의 제조방법

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 유기반도체는 폴리티오펜(polythiophene)과 그 유도체, 싸이아노 티오펜(thieno thiophene)과 그 유도체, TIPS 펜타센(triisopropylsilyl pentacene)과 그 유도체, 펜타센 프리커서(pentacene precursor)와 그 유도체, 알파-6-티오펜과 그 유도체, 폴리 플루오렌(polyfluorene)과 그 유도체, 펜타센(pentacene), 테트라센(tetracene), 안트라센(anthracene), 페릴렌(perylene) 및 그 유도체, 루브렌(rubrene) 및 그 유도체, 코로렌(coronene)과 그 유도체, 페닐렌 테트라카르복실릭다이미드(perylene tetracarboxylic diimide) 및 그 유도체, 폴리파라페닐렌 비닐렌 및 그 유도체, 폴리티오펜비닐렌 및 그 유도체, 알파-5-티오펜의 올리고티오펜 및 이들의 유도체, 금속을 함유하거나 함유하지 않는 프탈로시아닌 및 이들의 유도체, 나프탈렌 테트라 카르복시산 디이미드 및 이들의 유도체, 나프탈렌 테트라 카르복시산 디안하이드라이드 및 이들의 유도체 물질, PCBM 와 그 유도체, MEH-PPV(Poly(2-methoxy-5(2-ethylhexoxy)-1,4-phenyl-enevinyle) 와 그 유도체, F8BT(Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole))와 그 유도체 등으로부터 선택되는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막의 제조방법

청구항 6

유리, PET, PEN과 같이 투명하거나 실리콘 웨이퍼와 같이 불투명한 기판을 준비하는 단계와;

상기 준비된 기판에는 인듐 틴 옥사이드 (ITO)을 증착시키는 단계와;

상기 ITO가 증착된 기판을 아세톤, 이소프로필알코올, 증류수 등을 용매로 초음파세척장치를 사용하여 1차 세척하는 단계와;

상기 세척단계가 종료된 기판을 100℃ 이상의 온도의 챔버에서 10분 이상 열처리하는 단계와;

상기 열처리된 기판을 산소플라즈마 장비를 이용해서 5~100mW의 세기로 2차 세척하는 단계와;

상기 2차 세척이 종료된 기판위에 유기반도체 용액을 도포하는 단계와;

상기 유기반도체 용액이 도포된 기판을 바코터(bar-coater)를 사용하여 코팅하는 단계와;

상기 코팅이 종료된 기판을 핫플레이트나 열처리 챔버를 사용하여 80~200℃에서 10분이상 열처리하는 단계로 구

성되는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막의 제조방법

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 인듐 틴 옥사이드 (ITO)는 50~500nm 증착되는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막의 제조방법

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 기판에 도포되는 유기반도체 용액의 농도는 0.1~10wt(%)인 것을 특징으로 한 유기반도체 박막의 제조방법

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 기판에 도포되는 유기반도체 용액의 두께는 0.05~10 μ m인 것을 특징으로 한 유기반도체 박막의 제조방법

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 바코팅(bar coating)은 50~250 μ m의 두께로 와이어가 감겨진 금속바를 사용하여 진행되는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막의 제조방법

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 유기반도체 용액은 폴리티오펜(polythiophene)과 그 유도체, 싸이아노 티오펜(thieno thiophene)과 그 유도체, TIPS 펜타센(triisopropylsilyl pentacene)과 그 유도체, 펜타센 프리커서(pentacene precursor)와 그 유도체, 알파-6-티오펜과 그 유도체, 폴리 플루오렌(polyfluorene)과 그 유도체, 펜타센(pentacene), 테트라센(tetracene), 안트라센(anthracene), 페릴렌(perylene) 및 그 유도체, 루브렌(rubrene) 및 그 유도체, 코로렌(coronene)과 그 유도체, 페닐렌 테트라카르복실릭디이미드(perylene tetracarboxylic diimide) 및 그 유도체, 폴리파라페닐렌 비닐렌 및 그 유도체, 폴리티오펜비닐렌 및 그 유도체, 알파-5-티오펜의 올리고티오펜 및 이들의 유도체, 금속을 함유하거나 함유하지 않는 프탈로시아닌 및 이들의 유도체, 나프탈렌 테트라 카르복시산 디이미드 및 이들의 유도체, 나프탈렌 테트라 카르복시산 디안하이드라이드 및 이들의 유도체 물질, PCBM 와 그 유도체, MEH-PPV(Poly(2-methoxy-5(2-ethylhexoxy)-1,4-phenyl-enevinyle) 와 그 유도체로부터 선택되는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막의 제조방법

청구항 12

인듐 틴 옥사이드 (ITO)가 증착된 유리기판 또는 실리콘 웨이퍼 기판과;

상기 기판상에 유기반도체 용액이 0.1~10 wt(%)의 농도로 바코팅법에 의하여 0.05~10 μ m 두께로 증착되어 있는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막

청구항 13

인듐 틴 옥사이드 (ITO)가 증착된 유리기판 또는 실리콘 웨이퍼 기판과;

상기 기판상에 유기반도체 용액이 0.1~10wt(%)의 농도로 바코팅법에 의하여 0.05~10 μ m두께로 증착되어 있는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막으로 구성된 유기태양전지

청구항 14

인듐 틴 옥사이드 (ITO)가 증착된 유리기판 또는 실리콘 웨이퍼 기판과;

상기 기판상에 유기반도체 용액이 0.1~10wt(%)의 농도로 바코팅법에 의하여 0.05~10 μ m 두께로 증착되어 있는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막으로 구성된 유기발광다이오드

청구항 15

인듐 틴 옥사이드 (ITO)가 증착된 유리기관 또는 실리콘 웨이퍼 기관과;

상기 기관상에 유기반도체 용액이 0.1~10wt(%)의 농도로 바코팅법에 의하여 0.05~10 μ m 두께로 증착되어 있는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막으로 구성된 유기박막트랜지스터

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기태양전지, 유기발광다이오드, 및 유기박막트랜지스터의 제조방법에 관련된 것으로 더욱 상세하게는 바코팅법을 이용하여 유기반도체 박막을 형성하고 이를 상기한 소자의 활성층 박막으로 사용하는 제조방법과 관련된다.

배경기술

[0002] 공액분자를 기반으로 하는 유기반도체는 유기태양전지, 유기발광다이오드 (OLED), 유기박막트랜지스터 (OTF T)의 활성층으로 사용될 수 있어서 현재 활발하게 연구되고 있다. 특히 이러한 공액분자 중 일반적인 유기 용매에 용해되는 공액고분자나 단분자는 다양한 대면적 인쇄공정을 통해서 얇은 박막을 형성할 수 있다. 따라서 이러한 소자를 사용하면 저렴한 제조원가에 제작이 가능하다. 특히 유기발광다이오드를 이용한 조명소자를 제조할 경우에는 제조원가를 낮추는 것이 매우 중요하기 때문에 대면적 인쇄공정이 필수적이다.

[0003] 유기발광다이오드와 유기태양전지는 일반적으로 고분자 기관층, 유기 혹은 무기 전극층, 전자 혹은 정공 전달층, 발광층 혹은 광 활성층등 반도체 활성층 및 금속 전극층으로 구성된다.

[0004] 고분자 기관층은 유리 또는 가요성 폴리머로 구성되며, 유기 혹은 무기 전극층에는 도핑된 주석 산화물 또는 전도성 고분자가 사용된다. 또한, 정공 전달층에는 정공의 전달을 돕는 PEDOT(Poly 3,4-ethylenedioxythiophene)-PSS(Poly stylenesulfonate) 등의 유기물이 사용되며, 유기발광 다이오드의 발광층은 유기발광 단분자나 고분자가 사용되고, 유기태양전지의 광활성층에는 전자 주게로 사용되는 유기물 반도체와 전자 받게로 사용되는 유기물 반도체가 각각 사용된다. 마지막으로, 금속 전극층은 알루미늄, 은, 마그네슘, 칼슘 등의 금속이 사용된다.

[0005] 이와 같이 다층으로 구성된 유기발광 다이오드나 유기 태양전지를 제조하기 위해서 적용되는 용액공정이 가능한 반도체 유기박막층은 스핀코팅법이나 딥코팅법, 스프레이코팅법이 사용된다.

[0006] 그러나, 스핀코팅의 경우에는 기관의 고정을 위해 필수적인 진공척이 사용되므로 대면적 기관이나 가요성 기관을 이용한 유기발광 다이오드나 유기태양전지의 제작에 적용될 수 없다는 문제점을 가지고 있다. 또한 고분자 기관의 유연성으로 인해서 대면적 기관의 공정시 기관을 취급하는데 매우 많은 애로사항을 지니고 있다. 따라서 필립스에서 보고된 WO 2004/079833에서 이러한 고분자 기관을 유기기관등 딱딱한 기관에 부착하여 스핀코팅등의 공정으로 유기반도체 박막을 형성한후 이를 다시 유리기관등에서 탈착하는 방법을 통해서 유연한 OLED 디스플레이를 제조하였다. 하지만 이는 매우 복잡한 공정으로 이루어지는 문제점을 지니고 있다.

[0007] 또한, 용액으로부터 기관을 일정속도로 꺼내 올리면서 필름을 형성하는 딥 코팅의 경우, 균일한 필름형성을 위해 용매가 증발 가능한 느린 속도로 기관을 이동시켜야 하므로 제조 시간이 길고, 면적이 큰 기관이나 롤투롤 (roll-to-roll) 공정에 적용되기에는 어려운 문제점을 가지고 있다.

[0008] 한편 스프레이코팅법의 경우 보다 인쇄된 유기 박막의 두께를 정밀하게 제어하기가 어려우며 스프레이된 입자크기의 불균일한 분포도로 인해서 제조된 박막의 거칠기가 다소 커서 이로 인해서 소자 성능이 스핀코팅법에 비해서 상대적으로 낮은 문제점이 있다.

[0009] 상기한 문제를 해결하기 위하여 공개특허공보 10-2009-64863에는 하나 이상의 물질을 용매에 녹여 용액을 형성하는 단계, 형성된 용액을 묻혀 코팅의 재료를 형성하는 단계, 코팅 재료를 코팅 대상에 분사하여 스프레이 코팅을 수행하는 단계로 구성된 스프레이코팅을 이용한 유기태양전지를 제조하는 방법에 대하여 개시하고 있다.

[0010] 그러나 상기문헌 또한 너무 묽힌 코팅액을 사용하기 때문에 코팅액 내부의 분말들이 불균일하게 적층되는 커피링(coffee-ring) 현상이 발생하는 문제점이 있다. 스프레이 코팅시 액적이 토출될 때, 액적과 기관의 계면을 형성하는 주연부는 일반적으로 중앙부에 비해 두께가 얇으므로, 중앙부보다 주연부에서 우선적으로 잉크용매의 증

발이 일어난다. 따라서 주연부에서의 질량손실(mass loss)이 발생하는 데, 이러한 질량손실을 보상하기 위한 대류현상으로서 중앙부로부터 주연부로의 잉크용매가 이동하는 외방유동(outward flow)이 발생한다. 이러한 외방유동으로 인하여 잉크용매 내에 분산되어있는 분말들이 주연부에 밀집하게 되며, 잉크용매가 완전히 증발되고 난 후에는 액적의 주연부에만 선택적으로 다량 적층되는 현상을 커피링(coffee-ring) 현상이라고 한다. 요약하자면 코팅 후, 입자들이 불균일하게 적층되는 현상을 말한다. 이는 도 1을 참고하면 쉽게 이해 할 수 있다.

[0011] 도 1은 통상적인 스프레이 코팅으로 인해 박막이 불균일하게 나타나는 커피링 현상을 나타내고 있다. 전술한 바와 같이 종래의 스프레이 코팅은 상기 커피링 현상을 피할 수 없고 이는 박막의 균일성 확보가 곤란하다는 문제점을 야기시킨다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 1.WO 2004/079833
(특허문헌 0002) 2.공개특허공보 10-2009-64863

비특허문헌

[0013] (비특허문헌 0001) 없음

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명에서는 바코팅을 이용한 유기반도체 박막의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
[0015] 또한 본 발명에서는 바코팅법을 이용하여 유기반도체 박막을 형성하고 이를 상기한 소자의 활성층 박막으로 사용하는 제조방법을 제공함을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기한 과제를 해결하기 위하여 본 발명은
[0017] 기관상에 유기반도체 용액을 코팅하여 박막을 제조하는 방법에 있어서,
[0018] 상기 코팅은 바코팅(bar coating)에 의해 수행되는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막의 제조방법을 제공한다.
[0019] 상기 유기반도체는 폴리티오펜(polythiophene)과 그 유도체, 싸이아노 티오펜(thieno thiophene)과 그 유도체, TIPS 펜타센(triisopropylsilyl pentacene)과 그 유도체, 펜타센 프리커서(pentacene precursor)와 그 유도체, 알파-6-티오펜과 그 유도체, 폴리 플루오렌(polyfluorene)과 그 유도체, 펜타센(pentacene), 테트라센(tetracene), 안트라센(anthracene), 페릴렌(perylene) 및 그 유도체, 루브렌(rubrene) 및 그 유도체, 코로렌(coronene)과 그 유도체, 페닐렌 테트라카르복실릭디이미드(phenylene tetracarboxylic diimide) 및 그 유도체, 폴리파라페닐렌 비닐렌 및 그 유도체, 폴리티오펜비닐렌 및 그 유도체, 알파-5-티오펜의 올리고티오펜 및 이들의 유도체, 금속을 함유하거나 함유하지 않는 프탈로시아닌 및 이들의 유도체, 나프탈렌 테트라 카르복시산 디이미드 및 이들의 유도체, 나프탈렌 테트라 카르복시산 디안하이드라이드 및 이들의 유도체 물질, PCBM 와 그 유도체, MEH-PPV(Poly(2-methoxy-5(2-ethylhexoxy)-1,4-phenyl-enevinyle) 와 그 유도체, F8BT(Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole))와 그 유도체 등으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.
[0020] 상기 바코팅(bar coating)은 0.1~20mm/sec로 진행되는 것을 특징으로 한다.
[0021] 상기 유기반도체 용액의 농도는 용매대비 0.1~10 wt(%)인 것을 특징으로 한다.
[0022] 상기 유기반도체 용액은 0.05~10 μm 가 증착되는 것을 특징으로 한다.
[0023] 또한 본 발명은 상기한 과제를 보다 효과적으로 해결하기 위하여,

- [0024] 유리, 폴리에테르술폰(polyethersulphone), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리에테르 이미드(polyetherimide), 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate)과 같이 투명하거나 실리콘 웨이퍼와 같이 불투명한 기판을 준비하는 단계와;
- [0025] 상기 준비된 기판에는 인듐 틴 옥사이드 (ITO)을 증착시키는 단계와;
- [0026] 상기 ITO가 증착된 기판을 아세톤, 이소프로필알코올, 증류수 등을 용매로 초음파세척장치를 사용하여 1차 세척하는 단계와;
- [0027] 상기 세척단계가 종료된 기판을 100℃ 이상의 온도의 챔버에서 10분 이상 열처리하는 단계와;
- [0028] 상기 열처리된 기판을 산소플라즈마 장비를 이용해서 5-100mW의 세기로 2차 세척하는 단계와;
- [0029] 상기 2차 세척이 종료된 기판위에 유기반도체 용액을 도포하는 단계와;
- [0030] 상기 유기반도체 용액이 도포된 기판을 바코터(bar-coater)를 사용하여 코팅하는 단계와;
- [0031] 상기 코팅이 종료된 기판을 핫플레이트나 열처리 챔버를 사용하여 80~200℃에서 10분이상 열처리하는 단계로 구성되는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막의 제조방법
- [0032] 을 제공한다.
- [0033] 상기 인듐 틴 옥사이드 (ITO)는 50~500nm 증착되는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 상기 유기반도체 용액은 폴리티오펜(polythiophene)과 그 유도체, 싸이아노 티오펜(thieno thiophene)과 그 유도체, TIPS 펜타센(triisopropylsilyl pentacene)과 그 유도체, 펜타센 프리커서(pentacene precursor)와 그 유도체, 알파-6-티오펜과 그 유도체, 폴리 플루오렌(polyfluorene)과 그 유도체, 펜타센(pentacene), 테트라센(tetracene), 안트라센(anthracene), 페릴렌(perylene) 및 그 유도체, 루브렌(rubrene) 및 그 유도체, 코로렌(coronene)과 그 유도체, 페닐렌 테트라카르복실릭다이미드(perylene tetracarboxylic diimide) 및 그 유도체, 폴리파라페닐렌 비닐렌 및 그 유도체, 폴리티오펜비닐렌 및 그 유도체, 알파-5-티오펜의 올리고티오펜 및 이들의 유도체, 금속을 함유하거나 함유하지 않는 프탈로시아닌 및 이들의 유도체, 나프탈렌 테트라 카르복시산 다이미드 및 이들의 유도체, 나프탈렌 테트라 카르복시산 디안하이드라이드 및 이들의 유도체 물질, PCBM 와 그 유도체, MEH-PPV(Poly(2-methoxy-5(2-ethylhexoxy)-1,4-phenyl-enevinyle) 와 그 유도체, F8BT(Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole))와 그 유도체등에서 선택되는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 상기 기판에 도포되는 유기반도체 용액의 농도는 0.1~10 wt(%)인 것을 특징으로 한 다.
- [0036] 상기 기판에 도포되는 유기반도체 용액의 두께는 0.05~10 um인 것을 특징으로 한 다.
- [0037] 상기 바코팅(bar coating)은 10~20mm/sec로 진행되는 것을 특징으로 한다.
- [0038] 본 발명은 상기한 과제를 더욱 더 효과적으로 해결하기 위하여
- [0039] 인듐 틴 옥사이드 (ITO)가 증착된 유리기판 또는 실리콘 웨이퍼 기판과;
- [0040] 상기 기판상에 폴리티오펜(polythiophene)과 그 유도체, 싸이아노 티오펜(thieno thiophene)과 그 유도체, TIPS 펜타센(triisopropylsilyl pentacene)과 그 유도체, 펜타센 프리커서(pentacene precursor)와 그 유도체, 알파-6-티오펜과 그 유도체, 폴리 플루오렌(polyfluorene)과 그 유도체, 펜타센(pentacene), 테트라센(tetracene), 안트라센(anthracene), 페릴렌(perylene) 및 그 유도체, 루브렌(rubrene) 및 그 유도체, 코로렌(coronene)과 그 유도체, 페닐렌 테트라카르복실릭다이미드(perylene tetracarboxylic diimide) 및 그 유도체, 폴리파라페닐렌 비닐렌 및 그 유도체, 폴리티오펜비닐렌 및 그 유도체, 알파-5-티오펜의 올리고티오펜 및 이들의 유도체, 금속을 함유하거나 함유하지 않는 프탈로시아닌 및 이들의 유도체, 나프탈렌 테트라 카르복시산 다이미드 및 이들의 유도체, 나프탈렌 테트라 카르복시산 디안하이드라이드 및 이들의 유도체 물질, PCBM 와 그 유도체, MEH-PPV(Poly(2-methoxy-5(2-ethylhexoxy)-1,4-phenyl-enevinyle) 와 그 유도체, F8BT(Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole))와 그 유도체 중에서 선택된 유기반도체 용액이 0.1~10 wt(%)의 농도로 바코팅법에 의하여 0.05~10 um 두께로 증착되어 있는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막을 제공한다.
- [0041] 또한 본 발명은
- [0042] 인듐 틴 옥사이드 (ITO)가 증착된 유리기판 또는 실리콘 웨이퍼 기판과;
- [0043] 상기 기판상에 폴리티오펜(polythiophene)과 그 유도체, 싸이아노 티오펜(thieno thiophene)과 그 유도체,

TIPS 펜타센(triisopropylsilyl pentacene)과 그 유도체, 펜타센 프리커서(pentacene precursor)와 그 유도체, 알파-6-티오펜과 그 유도체, 폴리 플루오렌(polyfluorene)과 그 유도체, 펜타센(pentacene), 테트라센(tetracene), 안트라센(anthracene), 페릴렌(perylene) 및 그 유도체, 루브렌(rubrene) 및 그 유도체, 코로렌(coronene)과 그 유도체, 페닐렌 테트라카르복실릭다이미드(perylene tetracarboxylic diimide) 및 그 유도체, 폴리파라페닐렌 비닐렌 및 그 유도체, 폴리티오펜비닐렌 및 그 유도체, 알파-5-티오펜의 올리고티오펜 및 이들의 유도체, 금속을 함유하거나 함유하지 않는 프탈로시아닌 및 이들의 유도체, 나프탈렌 테트라 카르복시산 다이미드 및 이들의 유도체, 나프탈렌 테트라 카르복시산 디안하이드라이드 및 이들의 유도체 물질, PCBM 와 그 유도체, MEH-PPV(Poly(2-methoxy-5(2-ethylhexoxy)-1,4-phenyl-enevinyle) 와 그 유도체, F8BT(Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole))와 그 유도체 중에서 선택된 유기반도체 용액이 0.1~10 wt(%)의 농도로 바코팅법에 의하여 0.05~10 um 두께로 증착되어 있는 것을 특징으로 한 유기반도체 박막;으로 구성된 유기태양전지, 유기발광다이오드 및 유기박막트랜지스터를 제공한다.

발명의 효과

- [0044] 본 발명의 바코팅법을 이용하면, 별도의 장비 없이 간단한 공정으로 상기한 각종 유기전자소자에 사용가능한 유기반도체 박막을 제조할 수 있는 장점이 있고,
- [0045] 이를 대형기판이나 가요성 기판에 적용하면 롤투롤(Roll-to-roll)코팅을 통한 연속적인 작업이 가능하여 기판의 제조원가를 낮출 수 있다.
- [0046] 또한 본 발명은 스핀코팅법에 의해 제조된 박막에 비해 보다 균일한 박막을 제조할 수 있으므로 유기반도체 소자의 성능을 획기적으로 향상시킬 수 있고,
- [0047] 스프레이 코팅이나 잉크젯 코팅시 발생하는 커피링 현상(coffee-ring)을 제거할 수 있으므로 박막의 균일성을 확보할 수 있는 효과가 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0048] 도 1은 통상적인 스프레이 코팅으로 인해 박막이 불균일하게 나타나는 커피링 현상(coffee-ring)을 나타내는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 바코팅(bar coating)장치에 의해 유기반도체가 증착되는 과정을 나타내는 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 바코팅(bar coating)장치와 바코팅법에 의해 유기반도체 박막이 증착되는 과정을 표현하는 측면도이다.
- 도 4는 본 발명의 바코팅(bar coating)법에 의해 제조된 P3HT:PCBM 반도체박막을 나타내는 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 바코팅(bar coating)법에 의해 제조된 P3HT:PCBM 유기활성층을 이용해 제조된 유기태양전지를 나타내는 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 바코팅(bar coating)법에 의해 제조된 P3HT:PCBM 유기활성층을 이용해 제조된 유기태양전지의 전류-전압 곡선을 나타낸다.
- 도 7은 본 발명의 바코팅(bar coating)법에 의해 제조된 1wt % P3HT:PCBM 박막 표면의 이미지를 나타내는 도면이다.
- 도 8은 스핀코팅방법으로 제조된 1wt % P3HT:PCBM 박막 표면의 이미지를 나타내는 도면이다.
- 도 9는 바코팅방법에 의해 제작된 유기박막 트랜지스터의 전이곡선을 나타낸다.
- 도 10은 본 발명의 바코팅법에 의하여 제조된 MEH-PPV 유기 발광고분자 박막의 이미지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 이하, 도면과 실시예를 참조하여, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0050] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다.
- [0051] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포

함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0052] 도 1은 통상적인 스프레이 코팅으로 인해 박막이 불균일하게 나타나는 커피링 현상(coffee-ring)을 나타내는 도면이다. 스프레이 코팅은 액적이 토출될 때, 중앙부보다 주연부에서 우선적으로 용매가 증발되면서, 질량손실(mass loss)이 발생되는 데, 이러한 질량손실을 보상하기 위한 대류현상으로서 중앙부로부터 주연부로 잉크용매가 이동하게 된다. 따라서 잉크용매 내에 분산되어있는 분말들이 주연부에 밀집하게 되며, 잉크용매가 완전히 증발되고 난 후에는 액적의 주연부에만 선택적으로 다량 적층되어 박막이 불균일하게 된다.

[0053] 도 2는 본 발명의 바코팅(bar coating)장치에 의해 유기반도체가 증착되는 과정을나타내는 사진이며, 도 3은 본 발명의 바코팅(bar coating)장치와 바코팅법에 의해 유기반도체 박막이 증착되는 과정을 표현하는 측면도이다.

[0054] 바코팅을 이용해서 대면적 유기반도체 활성층을 제조하기 위해서는 우선 이에 필요한 기판을 준비한다. 본 발명에서 사용되는 기판은 유리를 포함하여 PET, PEN 등 과 같은 투명한 기판이 사용되거나, 실리콘 웨이퍼 기판등이 사용된다. 상기 투명기판에는 투명전극인 인듐 틴 옥사이드(ITO)를 증착시켜 사용한다. 이때 사용되는 ITO 두께는 통상적으로 50 - 500nm 정도로 증착시킨다.

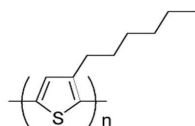
[0055] 상기한 기판을 아세톤, 이소플로펜알코올, 증류수를 이용해서 초음파세척 장비를 통해서 세척한다. 그런 다음 기판에 남은 용매를 제거하기 위해서 100℃ 이상의 온도의 챔버에서 10분 이상 열처리하여 남아있는 수분 및 용매를 완벽히 제거한다. 그 후 산소플라즈마 장비를 이용해서 5-100mW 의 세기로 기판을 세척한다. 이렇게 세척된 기판위에 특정 농도로 제조된 유기반도체 용액을 바코팅 방법으로 도포한다.

[0056] 상기 유기반도체 용액은 폴리티오펜(polythiophene)과 그 유도체, 싸이아노 티오펜(thieno thiophene)과 그 유도체, TIPS 펜타센(triisopropylsilyl pentacene)과 그 유도체, 펜타센 프리커서(pentacene precursor)와 그 유도체, 알파-6-티오펜과 그 유도체, 폴리 플루오렌(polyfluorene)과 그 유도체, 펜타센(pentacene), 테트라센(tetracene), 안트라센(anthracene), 페릴렌(perylene) 및 그 유도체, 루브렌(rubrene) 및 그 유도체, 코로렌(coronene)과 그 유도체, 페닐렌 테트라카르복실릭디이미드(perylene tetracarboxylic diimide) 및 그 유도체, 폴리파라페닐렌 비닐렌 및 그 유도체, 폴리티오펜비닐렌 및 그 유도체, 알파-5-티오펜의 올리고티오펜 및 이들의 유도체, 금속을 함유하거나 함유하지 않는 프탈로시아닌 및 이들의 유도체, 나프탈렌 테트라 카르복시산 디이미드 및 이들의 유도체, 나프탈렌 테트라 카르복시산 디안하이드라이드 및 이들의 유도체 물질, PCBM 와 그 유도체, MEH-PPV(Poly(2-methoxy-5(2-ethylhexoxy)-1,4-phenyl-enevinyle) 와 그 유도체, F8BT(Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole))와 그 유도체 등이 사용된다.

[0057] 상기 유기반도체 용액은 제조하고자 하는 소자의 기능에 따라서 각기 다른 물질을 적용할 수도 있다. 바람직하게는 유기박막트랜지스터는 P3HT(Poly-3-hexylthiophene)이 사용될 수 있고, 유기태양전지는 P3HT:PCBM 혼합 용액이 사용되면 적합하고, 유기발광다이오드(OLED)의 경우 MEH-PPV(Poly(2-methoxy-5(2-ethylhexoxy)-1,4-phenyl-enevinyle), F8BT(Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole))이 사용될 수 있다.

[0058] 상기 P3HT은 현재 유기박막트랜지스터와 유기태양전지의 활성층으로 널리 사용되고 있는 물질이며, 하기의 화학식 1의 구조를 가지고 있다.

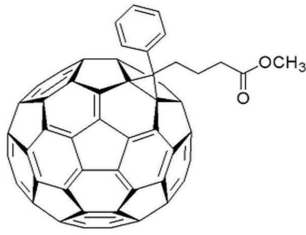
[0059] [화학식 1]



[0060]

[0061] PCBM은 풀러렌 C 60의 유도체로서, 낮은 에너지 전이를 금지시키는 높은 대칭성을 가지고 있어서 일광흡수가 낮은 특성을 가지고 있다. PCBM은 하기의 화학식 2의 구조를 가지고 있다

[0062] [화학적 2]



[0063]

[0064] 상기 도포되는 유기반도체 용액의 농도는 0.1 - 10 wt(%)가 바람직하다.

[0065] 상기 바코팅시 사용되는 금속선은 직경이 0.1 - 300 μ m인 것을 특징으로 한다. 보다 바람직하게는 50~250 μ m인 것이 좋다.

[0066] 상기 사용된 유기반도체 코팅액의 끓는점은 80-200 $^{\circ}$ C이다. 바코팅시 박막의 균일도를 향상시키고 박막을 고체화시키기 위하여 도포된 기판을 핫-플레이트(hot plate)나 열처리 챔버를 통해 상기 끓는점 이상의 온도에서 열처리한다. 상기 열처리는 사용된 유기고분자의 종류와 양, 박막의 형태 등을 고려해서 결정된다. 바람직하게는 10분 이상 수행되는 것이 좋다.

[0067] 상기 제조된 유기반도체 박막위에 OTFT, OLED, OPV 등을 제조하기 위해서 상기한 방법과 동일하게 공정을 수행하면 된다. 다만 산소 플라즈마를 통한 기판세정을 유기반도체층 위에 수행하게 되면 유기반도체층의 산화를 유발할수도 있으므로 이는 주의해야 한다. 제조된 유기반도체 박막은 OLED, OPV, OTFT의 활성층으로 각각 적용할 수 있다.

[0068] 이하 실시예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0069] [실시예 1: 바코팅법에 의한 유기반도체 박막의 제조 및 이를 통한 유기태양전지제조]

[0070] PET 기판위에 인듐 틴 옥사이드 (ITO)을 100nm의 두께로 증착시킨 후 이소플로핀알코올을 이용하여 초음파세척 장비를 통해서 1분간 세척하였다. 그런 다음 핫플레이트를 사용하여 120 $^{\circ}$ C에서 15분간 열처리하여 남아있는 수분 및 용매를 완벽히 제거하였다. 상기 기판을 산소플라즈마 장비를 이용하여 100mW의 세기로 5분간 세척하여 기판을 준비하였다.

[0071] P3HT(Poly-3-hexylthiophene) 중량대비 PCBM을 4:1로 혼합하여 클로로벤젠에 녹여 각각 50mg/mL, 400mg/mL의 유기반도체 용액을 제조하여 상기 제조된 기판위에 도 2에 도시된 바코팅 장치를 사용하여 10mm/sec 및 20mm/sec의 속도로 2분간 바코팅하였다. 상기 바코팅 장치는 금속바에 와이어를 50 μ m로 감아 실시하였다. 코팅 결과 증착된 고분자용액의 두께는 농도가 50mg/mL인 경우 500Å이었고, 400mg/mL인 경우는 3000Å였다. 코팅속도는 증착두께에 영향을 미치지 않았다.

[0072] 도 3은 본 발명의 바코팅(bar coating)장치와 바코팅법에 의해 유기반도체 박막이 증착되는 과정을 표현하는 측면도이다. 유기반도체 박막의 두께는 바코팅 장치에서 사용하는 바에 감긴 얇은 금속와이어의 직경에 의해 조절 가능하다.

[0073] 상기 반도체코팅이 증착된 기판을 핫-플레이트(hot plate)를 사용하여 120 $^{\circ}$ C에서 20분간 열처리하여 용매를 모두 제거하였다. 상기 기판위에 전극을 증착시키기 위하여 알루미늄을 열증착(thermal evaporation)방법을 통해서 고진공 챔버내에서 200nm두께로 증착시켜 유기반도체 박막의 제조를 완성하였다. 그 결과를 도 4를 통해 도시하였다.

[0074] 도 5는 본 발명의 바코팅(bar coating)법에 의해 제조된 P3HT:PCBM 유기활성층을 이용해 제조된 유기태양전지를 나타내는 사진이다. 본 발명에서 제시된 과정에 의해 간편하게 반도체박막 및 이를 사용한 유기태양전지를 제조할 수 있었다.

- [0075] 도 6은 본 발명의 바코팅(bar coating)법에 의해 제조된 P3HT:PCBM 유기활성층을 이용해 제조된 유기태양전지의 전류-전압 곡선을 나타낸다. 도식된 바와 같이 본 발명에 의해 제조된 유기태양전지는 $V_{oc} = 0.5 \sim 0.7$ V이고 $I_{sc} = 7 \sim 8.5$ mA 이며 전력전환효율(power conversion efficiency)이 $2.0 \sim 2.5$ %을 보여준다. 이는 스핀코팅으로 제조된 동일한 소자의 특성 보다 약간 우수한 특성이 있다.
- [0076] [실시예 2: 스핀코팅법에 의한 유기반도체 박막의 제조]
- [0077] PET 기판위에 인듐 틴 옥사이드 (ITO)을 100nm의 두께로 증착시킨 후 이소플로핀알코올을 이용해서 초음파세척 장비를 통해서 1분간 세척하였다. 그런 다음 핫플레이트를 사용하여 120°C 에서 15분간 열처리하여 남아있는 수분 및 용매를 완벽히 제거하였다. 상기 기판을 산소플라즈마 장비를 이용해서 100mW 의 세기로 5분간 세척하여 기판을 준비하였다.
- [0078] P3HT(Poly-3-hexylthiophene) 중량대비 PCBM을 4:1로 혼합하여 클로로벤젠에 녹여 50mg/mL의 유기반도체 용액을 제조하였다. 용액속에 잔존하는 먼지 등 불순물은 0.2 μm 테프론 필터를 사용하여 완전히 제거시켰다. 그런 다음 스핀코터를 사용하여 2500 RPM의 속도로 용액을 도포하고 100°C 에서 15분간 열처리하였다. 그 결과 고분자 용액의 증착두께는 200nm였다.
- [0079] 상기 반도체코팅이 증착된 기판을 핫-플레이트(hot plate)를 사용하여 120°C 에서 20분간 열처리하여 용매를 모두 제거하였다. 상기 기판위에 전극을 증착시키기 위하여 알루미늄을 열증착(thermal evaporation)방법을 통해서 고진공 챔버내에서 200nm 두께로 증착시켜 유기반도체 박막의 제조를 완성하였다.
- [0080] 상기 실시예 1, 2에 의해 제조된 유기반도체박막의 표면 이미지를 도 7,8을 통해 나타내었다. 도 7은 본 발명의 바코팅(bar coating)법에 의해 제조된 1wt % P3HT:PCBM 박막 표면의 이미지를 나타내는 도면이고, 도 8은 스핀코팅방법으로 제조된 1wt % P3HT:PCBM 박막 표면의 이미지를 나타내는 도면이다.
- [0081] 도 7과 도 8의 표면 거칠기를 atomic force microscope로 관찰하면 스핀코팅 방법으로 형성된 유기반도체 박막의 RMS 거칠기는 0.805 nm이지만 바코팅 방법으로 형성된 박막의 RMS 거칠기는 0.573 nm 이다. 이를 통해 본 발명의 바코팅 방법으로 제조된 유기반도체 박막의 표면이 스핀코팅방법에 의해 제조된 박막에 비하여 표면 거칠기가 낮은 특성이 있음을 알 수 있었다.
- [0082] [실시예 3: 바코팅법에 의한 유기박막 트랜지스터의 제조]
- [0083] PET 기판을 이소플로핀알코올, 아세톤, 물을 이용해서 초음파세척 장비를 통해서 10분간 순서대로 세척하였다. 그런 다음 핫플레이트를 사용하여 120°C 에서 15분간 열처리하여 남아있는 수분 및 용매를 완벽히 제거하였다. 상기 기판을 산소플라즈마 장비를 이용해서 100mW 의 세기로 5분간 세척하여 기판을 준비하였다.
- [0084] P3HT(Poly-3-hexylthiophene)을 클로로벤젠에 녹여 10mg/mL의 유기반도체 용액을 제조하였다. 용액속에 잔존하는 먼지 등 불순물은 0.2 μm 테프론 필터를 사용하여 완전히 제거시켰다. 이렇게 준비된 기판을 도 2와 같이 바코팅 장비위에 위치시킨 후 준비된 P3HT 용액을 피펫을 이용하여 골고루 분사시켰다. 바코팅 조건은 10mm/sec 및 20mm/sec의 속도로 2분간 바코팅 하였다. 코팅결과 증착된 고분자용액의 두께는 농도가 $5 \sim 10$ mg/mL인 경우 500Å이었고, 이 두께를 사용하여 유기박막트랜지스터를 제조하였다.
- [0085] 상기 유기반도체가 코팅된 기판위에 유기절연막을 PMMA 고분자 용액을 이용하여 스핀코팅이나 바코팅 방법을 이용하여 도포하였다. 스핀코팅법으로 도포한 경우 PMMA를 N-부틸 아세테이트 용매에 80 mg/ml로 용해하고 용액속에 잔존하는 먼지 등 불순물은 0.2 μm 테프론 필터를 사용하여 완전히 제거시켰다. PMMA용액을 2000rpm의 속도로 1분간 스핀코팅 방법으로 400 nm두께의 절연막을 형성하였다. 그 위에 진공증착법을 이용해서 알루미늄 전극을 0.1 nm/sec의 속도로 30 nm를 도포하여 게이트 전극을 형성하였다. 이때 게이트 전극이 트랜지스터의 활성층 위에만 선택적으로 도포되게 하기 위해서 미리 패터닝된 웨도우 마스크를 이용하였다.
- [0086] 도 9는 바코팅방법에 의해 제작된 유기박막 트랜지스터의 전이곡선을 나타낸다. 바코팅된 P3HT의 이동도는 $0.07 \sim 0.1$ cm^2/Vs 에 해당하며 이는 스핀코팅으로 제작된 소자와 동일한 특성을 보여준다.

[0087] [실시예 4: 바코팅법에 의한 유기반도체박막의 제조 및 이를 통한 유기발광다이오드의 제조]

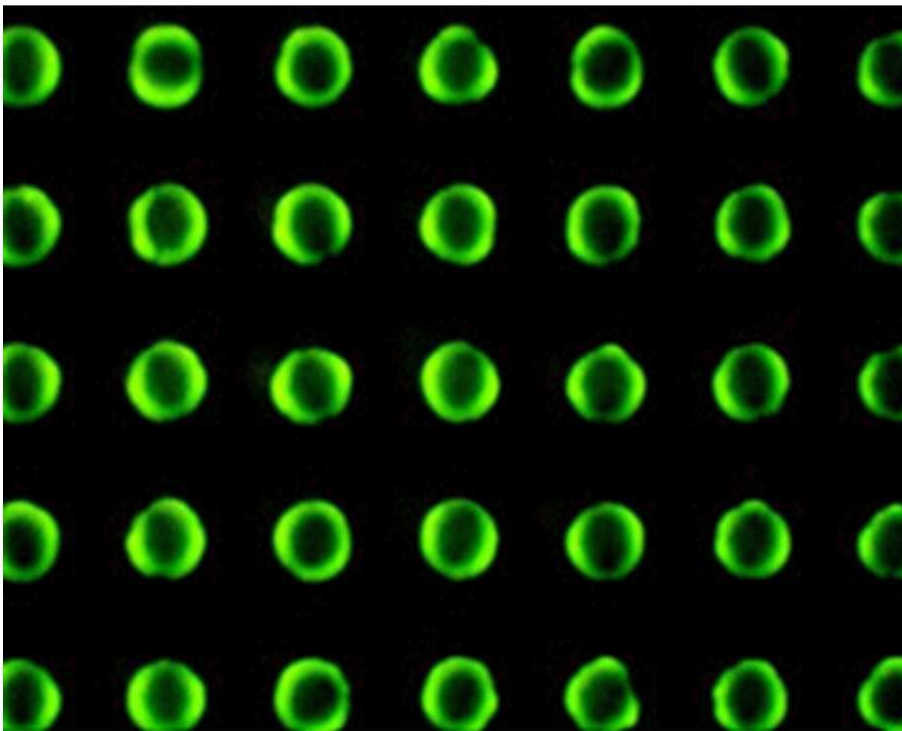
[0088] 바코팅을 이용해서 유기발광다이오드의 발광층을 형성하기 위해서는 발광고분자 용액을 제조해야 한다. 본 실시예에서는 MEH-PPV 라는 녹색 발광고분자를 바코팅 방법에 의해서 50 nm 박막을 제조하였다. 바코팅을 이용한 유기발광고분자 박막을 제조하는 방법은 MEH-PPV를 자일렌 용액에 10mg/ml로 완전용해한다. 용액속에 잔존하는 먼지 등 불순물은 0.2 μ m 테프론 필터를 사용하여 완전히 제거시켰다. 상기한 실시예 3에서 예시한 방법대로 유기고분자 박막을 준비하고 준비된 박막위에 상기한 실시예 3과 같이 MEH-PPV 용액을 바코팅 방법을 통해서 도포한다. 상기의 방법에 의해 제조된 MEH-PPV 유기 발광고분자 박막의 이미지를 도 10을 통해 나타내었다.

부호의 설명

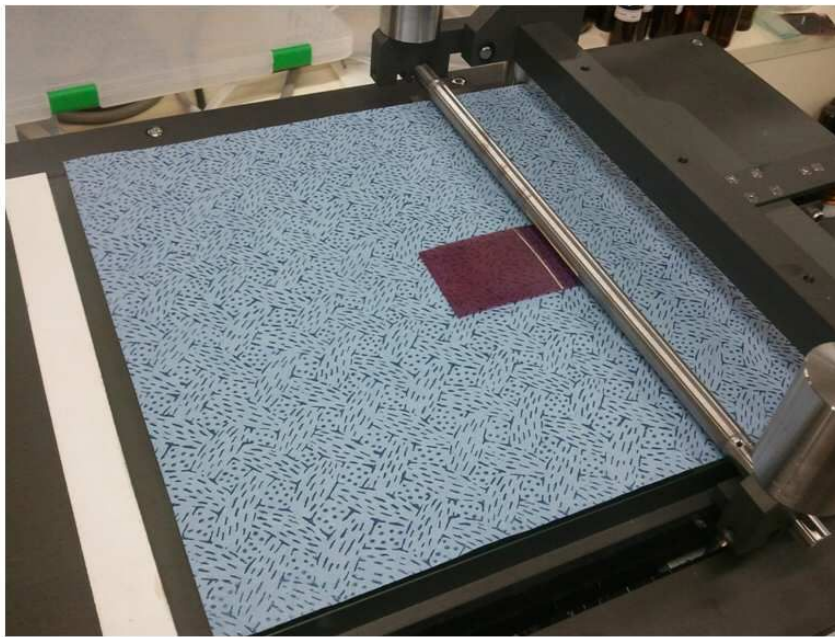
[0089] 없음

도면

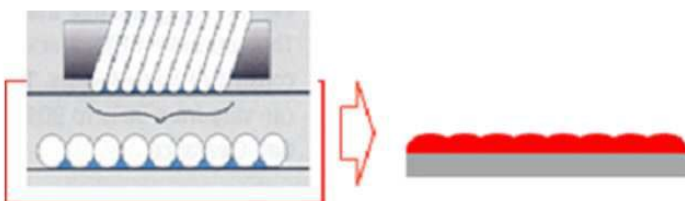
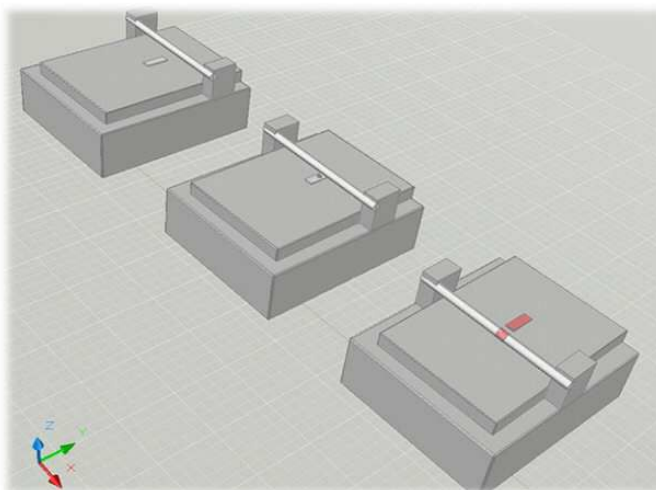
도면1



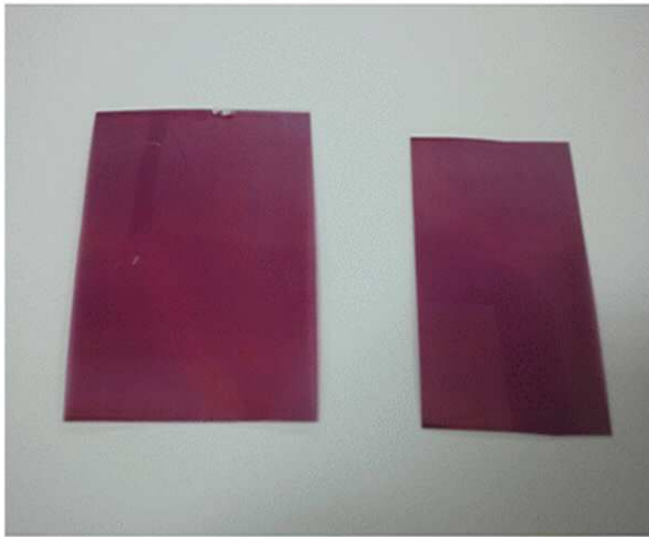
도면2



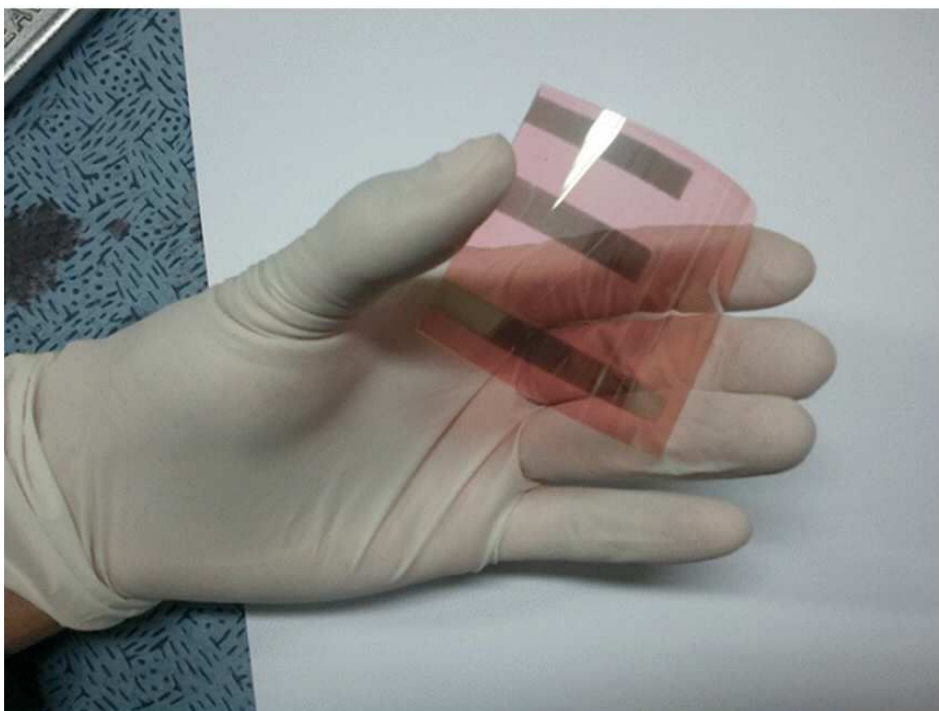
도면3



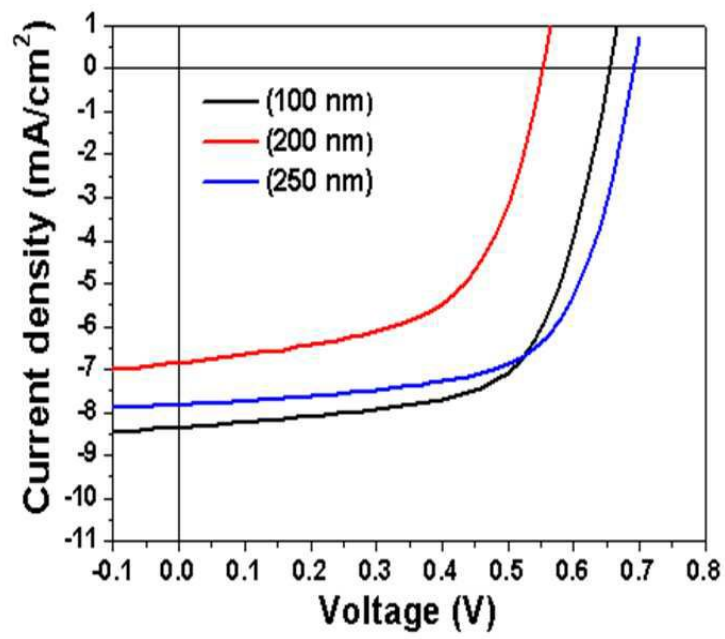
도면4



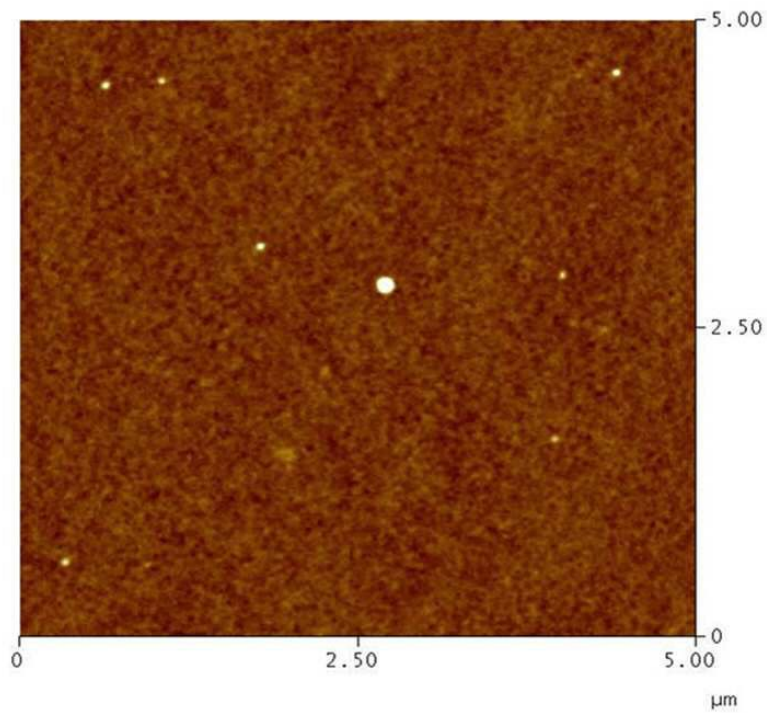
도면5



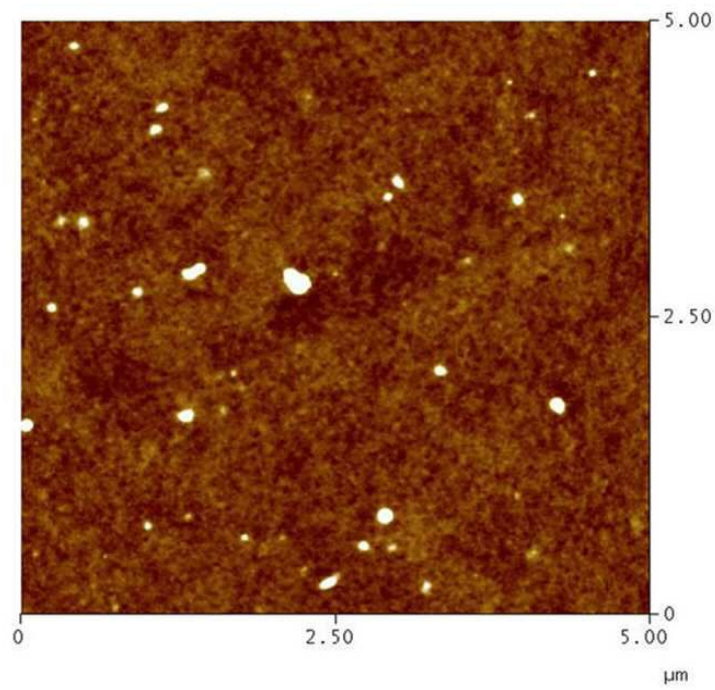
도면6



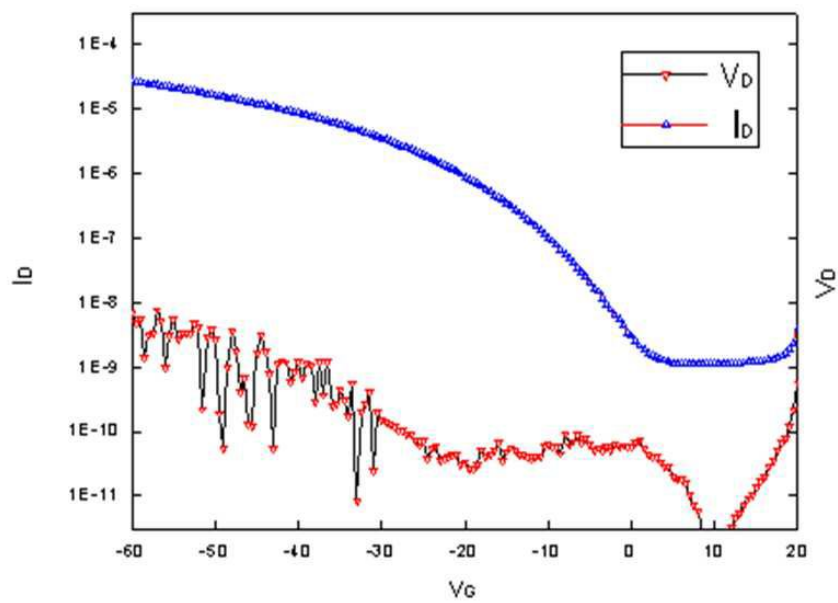
도면7



도면8



도면9



도면10

