

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2012년 4월 5일 (05.04.2012)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2012/043912 A1

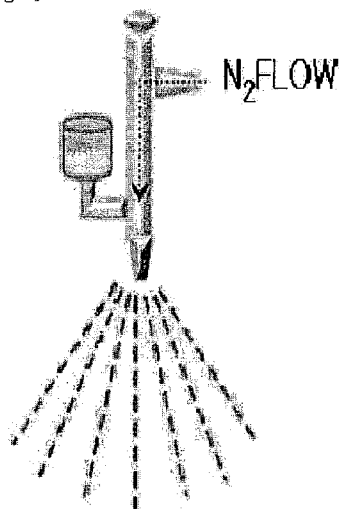
- (51) 국제특허분류:
H01L 29/786 (2006.01) G02F 1/136 (2006.01)
H05K 3/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/006879
- (22) 국제출원일: 2010년 10월 8일 (08.10.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0093038 2010년 9월 27일 (27.09.2010) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한
밭대학교산학협력단 (HANBAT NATIONAL UNI-
VERSITY) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 덕명동 산
16-1, 305-719 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 노용영 (NOH, Yong
young) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 896 번지
테크노밸리 806-1102 호, 305-791 Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 허수준 (HUR, soojun); 대전광역시 서구 둔산
동 915 번지 청사오피스텔 810 호, 302-120 Daejeon
(KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING THIN FILM TRANSISTOR AND ELECTRONIC CIRCUIT USING SPRAY METHOD

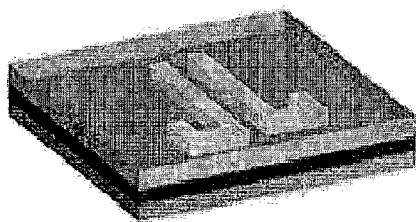
(54) 발명의 명칭 : 스프레이 방식을 이용한 박막트랜지스터 및 전자회로를 제조하는 방법

[Fig.1]



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a thin film transistor and a method for manufacturing an electronic circuit having same, the method for manufacturing a thin film transistor through a spray printing method comprising: a step for preparing a substrate; a step for preparing a solution to be coated on the substrate; a step for coating the substrate with the prepared solution using a spray device; and a step for vaporizing the remaining solvent by executing a heat treatment after the coating step is completed. The present invention enables a thin film transistor having a large area to be coated through a very inexpensive and easy process.

(57) 요약서: 본 발명은 박막트랜지스터의 제조방법에 및 이를 포함한 전자 회로의 제조 방법에 관한 것으로써, 기판을 준비하는 단계와; 상기 기판에 도포될 용액을 제조하는 단계와; 상기 제조된 용액을 스프레이 장치를 통해서 기판에 도포하는 단계와; 상기 도포단계가 종료된 후 열처리를 수행하여 잔존하는 용매를 증발시키는 단계로 구성되는 것을 특징으로 한 스프레이 인쇄방식을 통한 박막트랜지스터(TFT)를 제조하는 방법으로 구성된다. 본 발명에 의하면 대면적의 TFT를 매우 저렴하고 간편한 공정을 통해 도포할 수 있는 효과가 있다.



WO 2012/043912 A1



SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 스프레이 방식을 이용한 박막트랜지스터 및 전자회로를 제조하는 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 박막트랜지스터의 제조방법 및 이를 포함한 전자회로의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 스프레이 방식을 통해서 코팅된 반도체층, 절연체층, 전도성 전극층을 형성하고 이를 적층하여 탑 게이트 형태나 버텀 게이트 형태의 박막트랜지스터와 이를 포함한 전자회로를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 박막트랜지스터(이하 TFT)를 용액상태의 저온공정으로 제조하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 제조방법의 가장 큰 장점은 기존의 진공장치를 기반으로 전자기능성 박막을 형성했던 공정에 비해 상대적으로 저렴한 제조비용으로 박막을 제조할 수 있다는 점이다. 상기 용액공정으로 제조된 TFT를 차세대 플렉서블 디스플레이의 구동소자나 바코드를 대체하는 개별물품단위 인식용 초저가 RFID 태그의 로직회로 등으로 활용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 뿐만 아니라 이렇게 제조된 TFT는 고분자 기판위에 구현되는 다양한 플렉서블 전자소자에 적용될 수 있다.
- [3] 기존 공정으로 TFT를 제조할 때, 전극 또는 배선 등을 형성하는 공정에 있어서, 포토리소그래피법이 주로 사용되고 있다. 이 포토리소그래피법은 스퍼터법, 도금, 또는 CVD법과 같이 기존 성막법에 의해 도전막을 형성한 후, 기판상에 감광재를 도포하고, 광을 조사하여 현상한 후, 레지스트 패턴에 따라 도전막을 에칭함으로써, 기능 박막의 전극 또는 배선패턴을 형성하는 단계를 거친다. 상기 포토리소그래피법은 박막의 형성, 패터닝, 성막 처리 및 에칭 처리시에 진공장치 등의 대대적인 설비와 복잡한 공정을 필요로 한다. 또한 재료 사용 효율이 수 % 정도에 지나지 않아 공정이 종료되면 재사용이 불가하고 폐기할 수 밖에 없으므로 제조 코스트가 높고 불필요한 화학폐기물을 다량 발생시킬 수 있다.
- [4] 한편 액체 토출 헤드로부터 액체 재료를 액체 방울 상태로 토출하는 액체 방울 토출법(이른바, 잉크젯법)을 이용하여, 기판상에 전극 패턴 또는 배선 패턴(박막 패턴)을 형성하는 방법이 제안되어 있다. 이에 대한 문헌으로는 일본공개특허 2003-317945호를 들 수 있는데, 여기서는 금속 미립자 등의 도전성 미립자 또는 그 전구체(前駒體)를 분산시킨 기능액인 박막 패턴용 잉크를 기판에 직접 패턴 도포하고, 그 후 열처리나 레이저 조사를 행하여 박막의 도전막 패턴으로 변환한다. 이 방법에 의하면, 종래의 복잡한 성막 처리, 포토리소그래피, 및 에칭 공정이 불필요해져, 프로세스가 큰 폭으로 간단하게 되는 동시에, 원재료의 사용량도 적고 생산성의 향상이라는 장점이 있다.

- [5] 상기한 잉크젯 인쇄공정은 매우 작은 크기의 노즐을 통해서 극소량의 잉크만 원하는 부분에 도포시켜서 박막을 제조하는 방법으로 잉크를 원하는 부분에만 도포하기 때문에 다른 인쇄공정에 비해 화학적인 폐기물 및 부산물의 생성 및 값비싼 잉크의 사용량을 최소화 할 수 있는 장점이 있다.
- [6] 그러나 상기 잉크젯 공정은 인쇄속도가 상대적으로 늦으며 원하는 곳에 잉크를 토출하기 위해 잉크젯 헤드와 기관의 정확한 정렬을 위해서 비교적 장시간이 필요하여 고속의 롤-투-롤(roll to roll)기반 연속공정이 적용되기에는 문제점이 있으며 비교적 고가의 장비가 있어야만 보다 높은 해상도의 패터닝 정밀도를 구현할 수 있다는 단점이 있다.
- [7] 상기한 TFT가 초저가 RFID 태그에 적용되기 위해서는 소자의 단위당 제조 단가가 10원 이하로 유지되어야만 실제응용이 가능한데, 기존 실리콘 소자를 사용하여 RFID 태그를 제조할 경우 포토리소그라피나 각종 진공증착공정을 거쳐야 하기 때문에 제조원가가 너무 많이 소요되는 단점이 있다.
- [8] 상기한 문제점을 해결하고자 본 발명에서는 매우 값싸게 대면적을 도포 가능한 스프레이 인쇄방법을 통해서 박막트랜지스터 및 전자회로를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [9] 상기한 용액공정으로 TFT를 제조하면 다양한 인쇄공정을 통해서 박막의 패터닝이 가능하다. 또한 이를 연속공정 (roll-to-roll)으로 구현하면 고속으로 소자의 제조가 가능하기 때문에 제조원가를 획기적으로 절감시켜 10원이하의 초저가에 소자를 제작할 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 그러므로 본 발명은 비교적 저렴한 가격으로 스프레이 인쇄법을 통해서 패터닝이 가능한 전자기능성 박막을 대면적으로 도포하고 이를 통해서 대면적의 TFT 및 전자회로를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 주된 목적으로 한다.
- [11] 또한 본 발명에서는 스프레이 코팅방법을 롤-투-롤(roll-to-roll) 기반 연속공정과 결합하여 고속으로 진행되는 플라스틱 기관에 전자기능성 박막으로 대면적으로 도포하고 이를 통해 TFT 및 전자회로를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [12] 상기한 발명의 목적을 달성하기 위하여 강구된 과제의 해결 수단은 하기와 같다.
- [13] 기관을 준비하는 단계와;
- [14] 상기 기관에 도포될 용액을 제조하는 단계와;
- [15] 상기 용액을 스프레이 장치를 통해서 기관에 도포하는 단계와;
- [16] 상기 도포단계가 종료된 후 열처리를 수행하여 잔존하는 용매를 증발시키는

단계.

- [17] 또한 본 발명은 상기한 발명의 목적을 보다 구체적으로 달성하기 위하여
- [18] 기판을 준비하는 단계와;
- [19] 상기 기판에 도포될 용액을 제조하는 단계와;
- [20] 기판상의 소스/드레인 전극 등 패터닝이 필요한 부분에 새도우 마스크(shadow mask)를 위치시키는 단계와;
- [21] 상기 용액을 스프레이 장치를 통해서 기판에 도포하는 단계와;
- [22] 상기 도포단계가 종료된 후 열처리를 수행하여 잔존하는 용매를 증발시키는 단계를 통해 TFT를 제조하는 단계로 구성될 수도 있다.
- [23] 또한 본 발명은
- [24] 기재부(substrate)의 상부에 기판을 위치시키는 단계와;
- [25] 상기 기재부의 양 끝단을 권취롤 및 권출롤에 연결시키는 단계와;
- [26] 롤러를 이용하여 상기 권취롤 및 권출롤에 연결된 기재부의 장력과 속도를 일정하게 유지하면서 연속적으로 이동시키는 단계와;
- [27] 상기 연속적으로 이동되는 기재부의 상부에 위치한 기판에 스프레이 코팅부로부터 코팅액을 분사하는 단계;로 구성된 것을 특징으로 한 롤-투-롤(roll-to-roll) 코팅법에 의한 TFT를 연속적으로 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [28] 본 발명은 매우 저렴한 공정을 통해 대면적의 TFT를 도포할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [29] 도 1은 스프레이 인쇄방식을 통해서 제공된 기판위에 반도체 잉크를 도포하여 TFT를 제조하는 모식도이다.
- [30] 도 2는 스프레이 인쇄를 미리 패턴이 형성되어 있는 새도우 마스크(shadow mask) 위에 도포하여 오픈되어 있는 부분에만 용액을 도포하여 패턴을 형성하는 방법을 나타내는 모식도이다.
- [31] 도 3는 버텀 게이트 형 TFT의 모식도이다.
- [32] 도 4은 탑 게이트 형 TFT의 모식도이다.
- [33] 도 5는 스프레이 코팅을 통해서 형성된 소스/드레인 전극위에 스프레이 코팅을 통해서 도포된 다양한 유기반도체 박막의 광학현미경 이미지이다.
- [34] 도 6는 스프레이 인쇄방식을 통해서 제조된 P-Channel 팁스 펜타센 유기박막트랜지스터의 전이곡선을 나타낸다.
- [35] 도 7은 스프레이 인쇄방식을 통해서 제조된 N-Channel 다이시아노 페닐렌 다이카복실 이미드의 전이곡선을 나타낸다.
- [36] 도 8은 스프레이 인쇄방식을 통해서 P-Channel 과 N-channel 이 각각 패터닝된 시모스형 인버터 모식도이다.

- [37] 도 9은 스프레이 인쇄방식을 통해서 P-Channel 팁스 펜타센 과 N-channel 다이시아노 페닐렌 다이카복실 이미드로 제조된 시모스형 인버터의 출력곡선을 나타낸다.
- [38] 도 10는 스프레이 인쇄방식을 통해서 P-Channel 팁스 펜타센과 N-channel 다이시아노 페닐렌 다이카복실 이미드로 제조된 시모스형 인풋 전압에 따른 이득곡선을 나타낸다.
- [39] 도 11은 롤-투-롤 스프레이 인쇄법을 통한 박막트랜지스터 제조공정 모식도를 나타낸다.

[40]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [41] 이하 도면과 실시예를 참고하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [42] 도 1은 스프레이 인쇄방식을 통해서 제공된 기판위에 반도체 잉크를 도포하여 TFT를 제조하는 모식도이다.
- [43] 도 2는 스프레이 인쇄를 미리 패턴이 형성되어 있는 새도우 마스크(shadow mask) 위에 도포하여 오픈되어 있는 부분에만 용액을 도포하여 패턴을 형성하는 방법을 나타내는 모식도이다.
- [44] 도시된 바와 같이 본 발명은 스프레이 코팅부로부터 기판상으로 용액을 분사하여 TFT를 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기한 스프레이 코팅방법은 롤-투-롤 방식의 연속공정에도 적용이 가능하다.
- [45] 도 3는 버팀 게이트 형 TFT의 모식도이다.
- [46] 도 4은 탑 게이트 형 TFT의 모식도이다.
- [47] 도 5는 스프레이 코팅을 통해서 형성된 소스/드레인 전극위에 스프레이 코팅을 통해서 도포된 다양한 유기반도체 박막의 광학현미경 이미지이다.
- [48]
- [49] 스프레이 방식을 통해서 박막트랜지스터를 제조하기 위해서는 우선 TFT를 제조하고자 하는 기판을 준비해야 한다. 사용 가능한 기판으로는 n-형이나 p-형으로 도핑된 실리콘 웨이퍼, 유리기판, 폴리에테르술폰 (polyethersulphone), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리에테르 이미드 (polyetherimide), 폴리이미드 (polyimide), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (polyethyleneterephthalate), 폴리에틸렌 나프탈렌 (polyethylene naphthalate) 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 플라스틱 필름과 인듐틴옥사이드 (indium tin oxide) 가 코팅된 유리기판 및 플라스틱 필름을 포함되나, 이에 한정되지 않는다. 원하는 재료를 용매에 적당한 농도로 용해시킨 후 스프레이 장치를 통해서 상기한 기판에 도포하고 열처리를 통해서 용매를 증발시켜서 고체상태의 박막을 제조한다.
- [50] 박막트랜지스터의 소스/드레인 전극 등 패터닝이 필요한 부분에는 원하는 패턴이 형성된 새도우 마스크(shadow mask)를 기판위에 위치하고 스프레이 장치를 통해서 용액을 분사하고 열처리를 통해서 원하는 패턴을 지닌 박막을

제조한다.

- [51] 본 발명에서 사용되는 유기반도체 코팅액은 폴리티오펜 (polythiophene)과 그 유도체, 폴리 싸이아노 티오펜 (thieno thiophene) 과 그 유도체, TIPS 펜타센 (triisopropylsilyl pentacene) 과 그 유도체, 펜타센 프리커서 (pentacene precursor)와 그 유도체, 알파-6-티오펜 과 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, 폴리 페닐렌 테트라카르복실릭디이미드-폴리티오펜 공중합체와 그 유도체 (poly (perylene tetracarboxylic diimide)-co-(thiophene)) 등이 사용될 수 있으나 반드시 이에 한정되지 않는다.
- [52] 본 발명에서 사용되는 금속산화물 코팅은 징크, 인듐, 갈륨, 틴 등으로 혼합된 옥사이드 산화물로부터 선택된다. 보다 구체적으로 징크 옥사이드, 인듐틴 옥사이드, 틴 옥사이드, 징크틴 옥사이드, 인듐 갈륨 징크 옥사이드 산화물 등을 들 수 있다. 그러나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 상기한 금속산화물 잉크를 스프레이 법을 통해서 박막을 형성하고 이를 100 - 600°C 사이에서 열처리하여 원하는 반도체 물성을 얻는다.
- [53] 본 발명에서는 게이트 절연막을 형성하기 위해서 절연층으로 사용되는 재료를 용매에 완전 용해하여 고분자 절연용액을 제조한다. 상기 게이트 절연막은 용액공정이 가능한 유기절연막 또는 무기절연막의 단일막 또는 다층막으로 구성되거나 유-무기 하이브리드 막으로 구성된다. 상기 무기절연막으로는 용액공정으로 형성 가능한 Al_2O_3 , Ta_2O_5 , BST, PZT 등 나노입자가 분산된 용액을 사용하며 이중에서 선택되는 어느 하나 또는 다수개를 사용한다. 상기 유기절연막으로는 폴리메타아크릴레이트(PMMA, polymethylmethacrylate), 폴리스타이렌(PS, polystyrene), 페놀계 고분자, 아크릴계 고분자, 폴리이미드와 같은 이미드계 고분자, 아릴에테르계 고분자, 아마이드계 고분자, 불소계 고분자, p-자이리렌계 고분자, 비닐알콜계 고분자, 파릴렌(parylene) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 다수개를 사용한다.
- [54] 용액상태로 제조된 게이트 절연막 형성용 절연체 용액을 스프레이 인쇄법을 통해서 기 형성된 유기반도체 박막위에 절연막의 기능을 충분히 발휘할 수 있는 적당한 두께로 도포하고 사용된 용매를 완전히 증발시키기 위해서 용매의 끓은 점 이상으로 10분 이상 가열하여 게이트 절연막을 형성한다. 또한 고분자 전해질 기반의 젤 형태의 재료를 스프레이 코팅을 통해서 게이트 절연막으로 사용하기도 한다. 이때는 게이트 절연막이 젤 상태로 존재하며 게이트 전극의

형성 없이도 게이트 절연막과 게이트 전극의 두 가지 역할을 모두 수행할 수 있다.

- [55] 마지막으로 게이트 전극을 형성하기 위해서 상기한 소스/드레인 전극을 형성하기 위해서 사용한 전도성 잉크를 이용하여 스프레이 인쇄법을 통해서 게이트 전극을 형성한다. 트랜지스터의 활성층 위에만 선택적으로 게이트 전극을 형성하기 위해서 상기한 웨도우 마스크법을 이용하여 패터닝을 시도한다.
- [56] 스프레이 코팅 방법을 통해서 시모스형 인버터나 링오실레이터등 전자회로를 형성하기 위해서는 P-Channel 및 N-Channel 형성을 위한 정공전달형 및 전자전달형 반도체 잉크를 도 7과 같이 웨도우 마스크를 통해서 패터닝하고 이를 1:1로 연결하여 CMOS형 인버터를 제조한다. 링오실레이터를 상기한 CMOS 인버터의 게이트와 드레인을 비아홀을 통해서 연결하여 직렬로 연결하여 제조한다.
- [57]
- [58] 도 6은 스프레이 인쇄방식을 통해서 제조된 P-Channel 팁스-펜타센 유기박막트랜지스터의 전이곡선을 나타낸다.
- [59] 팁스 펜타센을 10 mg/ml의 농도로 톨루엔, 자일렌 혹은 클로로벤젠 등의 용매에 용해시켜 스프레이 코팅부에서 약 1 - 10초간 분사하여 바람직하게 약 30 - 200 nm 두께의 박막을 얻는다. 그러나 반드시 이에 한정되는 것은 아니고 당업자라면 분사시간과 두께를 필요에 따라 조절할 수 있다. 기관과 스프레이 분사노즐간의 간격은 10 - 30 cm 정도로 유지한다. 이렇게 제작된 팁스 펜타센 박막트랜지스터는 전형적인 정공전달형 트랜지스터의 특성을 보여주었으며 소자 성능은 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 이동도와 15 V의 문턱전압을 보여주었다.
- [60]
- [61] 도 7은 스프레이 인쇄방식을 통해서 제조된 N-Channel 다이시아노 페닐렌 다이카복실 이미드 유기박막트랜지스터의 전이곡선을 나타낸다.
- [62] 스프레이 인쇄를 위한 다이시아노 페닐렌 다이카복실 이미드 용액의 제조 방법은 상기한 팁스 펜타센 용액의 제조방식과 매우 유사하고 사용된 용매 또한 동일하다. 제조된 다이시아노 페닐렌 다이카복실 이미드 박막 트랜지스터는 전형적인 전자전달형 박막 트랜지스터의 특성을 보여주었다. 측정된 디바이스의 특성은 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 이동도와 -8 V의 문턱전압을 보여주었다.
- [63]
- [64] 도 8은 스프레이 인쇄방식을 통해서 P-Channel 과 N-channel 이 각각 패터닝된 시모스형 인버터의 모식도이다.
- [65] 시모스형 인버터를 구현하기 위해서 상기한 기관위에 P-Channel 트랜지스터의 소스전극과 N-Channel 트랜지스터 드레인 전극이 결합된 패턴을 금을 이용하여 포토리소그래피 공정이나 잉크젯 프린팅등 인쇄공정을 통해서 형성한다. 형성된 패턴위에 각각 P-형 혹은 N-형 트랜지스터의 부분만이 열려있는 새도우

마스크를 위치하고 P-Channel 트랜지스터의 활성층 위에는 팁스펜타센만을 도포하고 N-Channel 트랜지스터의 활성층 위에는 다이시아노 페닐렌 다이카복실 이미드 만을 선택적으로 도포한다.

[66]

[67] 도 9는 스프레이 인쇄방식을 통해서 P-Channel 팁스 펜타센과 N-channel 다이시아노 페닐렌 다이카복실 이미드로 제조된 시모스형 인버터의 출력곡선을 나타낸다. 제작된 시모스형 인버터는 20 볼트의 낮은 전압에서도 안정적인 인버터 출력곡선을 보여주었다.

[68]

[69] 도 10은 스프레이 인쇄방식을 통해서 P-Channel 팁스 펜타센과 N-channel 다이시아노 페닐렌 다이카복실 이미드로 제조된 시모스형 인풋전압에 따른 이득곡선을 나타낸다. 제작된 시모스형 인버터는 20정도의 매우 높은 전압 이득을 보여주었다.

[70]

[71] 도 11은 롤-투-롤 스프레이 인쇄법을 통한 박막트랜지스터 제조공정 모식도이다. 도식된 바와 같이 상기 롤-투-롤 스프레이 인쇄장치는 상부에 기판이 위치하는 기재부(substrate)와; 상기 기재부(substrate)를 연속적으로 이동시키기 위한 권취롤 및 권출롤과; 상기 기재부의 장력과 속도를 일정하게 유지하도록 하는 롤러와;

[72] 상기 기재부의 상부에 위치하여 기판에 코팅액을 분사하는 스프레이 코팅부로 구성되어 있다.

[73] 상기한 구성으로 인해 본 발명의 롤-투-롤 스프레이 인쇄는 기재부(substrate)의 상부에 기판을 위치시키고 상기 기재부의 양 끝단을 권취롤 및 권출롤에 연결시킨 후, 롤러를 이용하여 상기 권취롤 및 권출롤에 연결된 기재부의 장력과 속도를 일정하게 유지하면서 연속적으로 이동시키면서 기재부의 상부에 위치한 기판에 스프레이 코팅부로부터 코팅액을 분사하는 연속적인 인쇄작업이 가능하다.

[74]

[75] [실시예 1: 스프레이 코팅 방법을 통한 유기박막트랜지스터 제조]

[76] 유리기판 (코닝 유리, Eagle 2000)을 아세톤, 아이피 에이, 증류수 내에서 초음파세척기를 통해서 각각 10분씩 세척하고 질소가스의 분사를 통해서 말려서 기판위의 불순물을 제거했다. 준비된 기판을 스프레이 코팅부의 분사노즐 아래에 15cm 위치시킨 후 유기박막트랜지스터를 제조하기 위해서 팁스 펜타센 (시그마-알드리치)를 톨루엔에 1중량%로 용해시키고 용액내의 불순물이나 잔류물을 제거하기 위해서 0.2 마이크로미터의 테프론 필터를 이용해서 용해되지 않은 잔류물이나 먼지 등의 불순물을 제거하였다. 이렇게 제조된 팁스 펜타센 용액을 스프레이 코팅기의 저장고에 옮겨 담는다. 준비된 스프레이 코팅부에서 10초간 분사하였다.

- [77] 코팅액의 분사를 마치고 기판을 핫플레이트를 통해 120°C에서 10분간 열처리를 수행하였다.
- [78]
- [79] [실시예 2; 스프레이 코팅 방법을 통한 고분자절연체 박막의 제조]
- [80] 유리기판 (코닝 유리, Eagle 2000)을 아세톤, 아이피 에이, 증류수 내에서 초음파세척기를 통해서 각각 10분씩 세척하고 질소가스의 분사를 통해서 말려서 기판위의 불순물을 제거했다. 준비된 기판을 스프레이 코팅부의 분사노즐 아래에 15cm 위치시킨 후 고분자절연체 박막 코팅액을 제조하기 위하여 PMMA, (시그마 알드리치, 분자량= 220,000)를 노르말 부틸 아세테이트에 8중량%로 용해시킨후 완전 용해를 위해서 용액이 첨가된 바이알을 80°C 로 5시간 동안 가열하였다. 0.2 마이크로미터의 테프론 필터를 이용해서 용해되지 않은 잔류물이나 먼지 등의 불순물을 제거했다. 이렇게 제조된 피엠엠에이 용액을 스프레이 코팅부의 저장고에 옮겨 담는다. 준비된 스프레이 코팅부에서 10초간 분사하였다. 코팅액의 분사를 마치고 기판을 진공오븐을 사용하여 150°C에서 15분간 열처리를 수행하였다.
- [81] 상기 제조된 절연체 박막을 진공도 10^{-6} Torr 이하로 유지되는 고진공 챔버내에서 알루미늄에 텅스텐 필라멘트나 보트를 가열하여 열을 가하여 알루미늄을 기화시킨 후 기화된 알루미늄이 상부에 위치한 새도우 마스크를 통해서 트랜지스터의 활성층 위에만 박막을 형성시켰는데, 이때 증착되는 게이트 전극의 두께는 15 nm 로 파악되었다.
- [82]
- [83] [실시예 3: 스프레이 코팅 방법을 통한 금속산화물 박막트랜지스터 제조]
- [84] 유리기판 (코닝 유리, Eagle 2000)을 아세톤, 아이피 에이, 증류수 내에서 초음파세척기를 통해서 각각 10분씩 세척하고 질소가스의 분사를 통해서 말려서 기판위의 불순물을 제거했다. 준비된 기판을 스프레이 코팅부의 분사노즐 아래에 15cm 위치시킨 후 징크옥사이드(ZnO) 나노입자(주식회사 나노신소재)를 이소프로필알코올에 5.5 중량%의 농도로 용해시킨 후 300RPM의 교반속도로 1시간 가량 교반하여 24시간 방치시켜 완전 용해시켰다. 실시예 1, 2와 동일하게 용액 내부의 불순물이나 잔류물질을 제거하기 위하여 0.2 마이크로미터의 테프론 필터를 이용해서 용해되지 않은 잔류물이나 먼지 등의 불순물을 제거했다. 이렇게 제조된 징크옥사이드용액을 스프레이 코팅부의 저장고에 옮겨 담고 준비된 스프레이 코팅부에서 20초간 분사하였다. 코팅액의 분사를 마치고 기판을 진공오븐을 사용하여 400°C에서 1시간 열처리를 수행하였다.
- [85]
- [86] [실시예 4: 스프레이 코팅 방법을 통한 시모스 인버터 및 전자회로 제조]
- [87] 상기 실시예 1과 같이 기판을 준비하여 상기 기판위에 시모스형으로 인버터를 위한 N-형 및 P-형 소스/드레인 패터를 형성하였다. 구체적인 패터의 모양은

도8의 모식도와 같다. 준비된 패턴위에 우선 P-형 트랜지스터의 활성층만이 열려있는 새도우 마스크를 위치하고 그 위에 상기한 실시예 1과 같이 텅스 펜타센 용액을 준비한 후 이를 스프레이 인쇄법으로 도포하였다. 그후 상기한 실시예 1과 같이 열처리를 하여 남아 있는 용매를 제거하였다. 그런 다음 N-형 트랜지스터의 활성층만이 열려있는 새도우 마스크를 위치하고 상기한 실시예 1과 같이 다이시아노 페닐렌 다이카복실 이미드의 용액을 제조한후 이를 스프레이 인쇄법으로 도포하고 열처리하여 잔존용매를 완전히 제거하였다.

발명의 실시를 위한 형태

- [88] 유리기관 (코닝 유리, Eagle 2000)을 아세톤, 아이피 에이, 증류수 내에서 초음파세척기를 통해서 각각 10분씩 세척하고 질소가스의 분사를 통해서 말려서 기관위의 불순물을 제거했다. 준비된 기관을 스프레이 코팅부의 분사노즐 아래에 15cm 위치시킨 후 유기박막트랜지스터를 제조하기 위해서 텅스 펜타센 (시그마-알드리치)를 톨루엔에 1중량%로 용해시키고 용액내의 불순물이나 잔류물을 제거하기 위해서 0.2 마이크로미터의 테프론 필터를 이용해서 용해되지 않은 잔류물이나 먼지 등의 불순물을 제거하였다. 이렇게 제조된 텅스 펜타센 용액을 스프레이 코팅기의 저장고에 옮겨 담는다. 준비된 스프레이 코팅부에서 10초간 분사하였다.

- [89] 코팅액의 분사를 마치고 기관을 핫플레이트를 통해 120°C에서 10분간 열처리를 수행하였다.

산업상 이용가능성

- [90] 없음

서열목록 Free Text

- [91] 없음

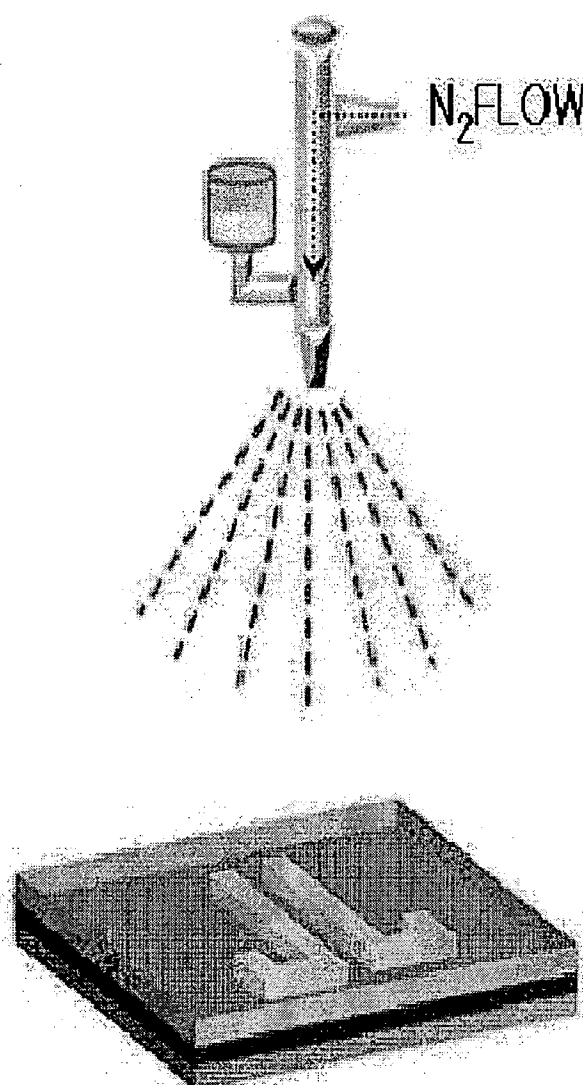
청구범위

- [청구항 1] 기관을 준비하는 단계와;
 상기 기관에 도포될 용액을 제조하는 단계와;
 상기 제조된 용액을 스프레이 장치를 통해서 기관에 도포하는 단계와;
 상기 도포단계가 종료된 후 열처리를 수행하여 잔존하는 용매를 증발시키는 단계로 구성되는 것을 특징으로 한 스프레이 인쇄방식을 통한 박막트랜지스터(TFT)를 제조하는 방법
- [청구항 2] 기관을 준비하는 단계와;
 상기 기관에 도포될 용액을 제조하는 단계와;
 상기 기관위에 패턴이 형성된 새도우 마스크(shadow mask)를 위치시키는 단계와;
 상기 제조된 용액을 스프레이 장치를 통해서 새도우 마스크(shadow mask)에 도포하는 단계와;
 상기 도포단계가 종료된 후 열처리를 수행하여 잔존하는 용매를 증발시키는 단계로 구성되는 것을 특징으로 한 스프레이 인쇄방식을 통한 박막트랜지스터(TFT)를 제조하는 방법
- [청구항 3] 제 2항에 있어서,
 상기 제조된 용액을 스프레이 장치를 통해서 새도우 마스크(shadow mask)에 도포하는 단계는 오픈되어 있는 부분에만 도포하는 것을 특징으로 한 스프레이 인쇄방식을 통한 박막트랜지스터(TFT)를 제조하는 방법
- [청구항 4] 제 1항 또는 제 3항중 어느 하나의 항에 있어서,
 상기 기관은 n-형이나 p-형으로 도핑된 실리콘 웨이퍼, 유리기관, 폴리에테르술폰 (polyethersulphone), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리에테르 이미드 (polyetherimide), 폴리이미드 (polyimide), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (polyethyleneterephthalate), 폴리에틸렌 나프탈렌 (polyethylene naphthalate) 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 플라스틱 필름과 인듐틴옥사이드 (indium tin oxide) 가 코팅된 유리기관 및 플라스틱 필름기관 중에서 선택되는 것을 특징으로 한 스프레이 인쇄방식을 통한 박막트랜지스터(TFT)를 제조하는 방법
- [청구항 5] 제 1항 또는 제 3항중 어느 하나의 항에 있어서,
 상기 기관에 도포될 용액은 유기반도체 코팅액, 금속산화물 코팅액, 고분자 절연체 코팅액인 것을 특징으로 한 스프레이 인쇄방식을 통한 박막트랜지스터(TFT)를 제조하는 방법.

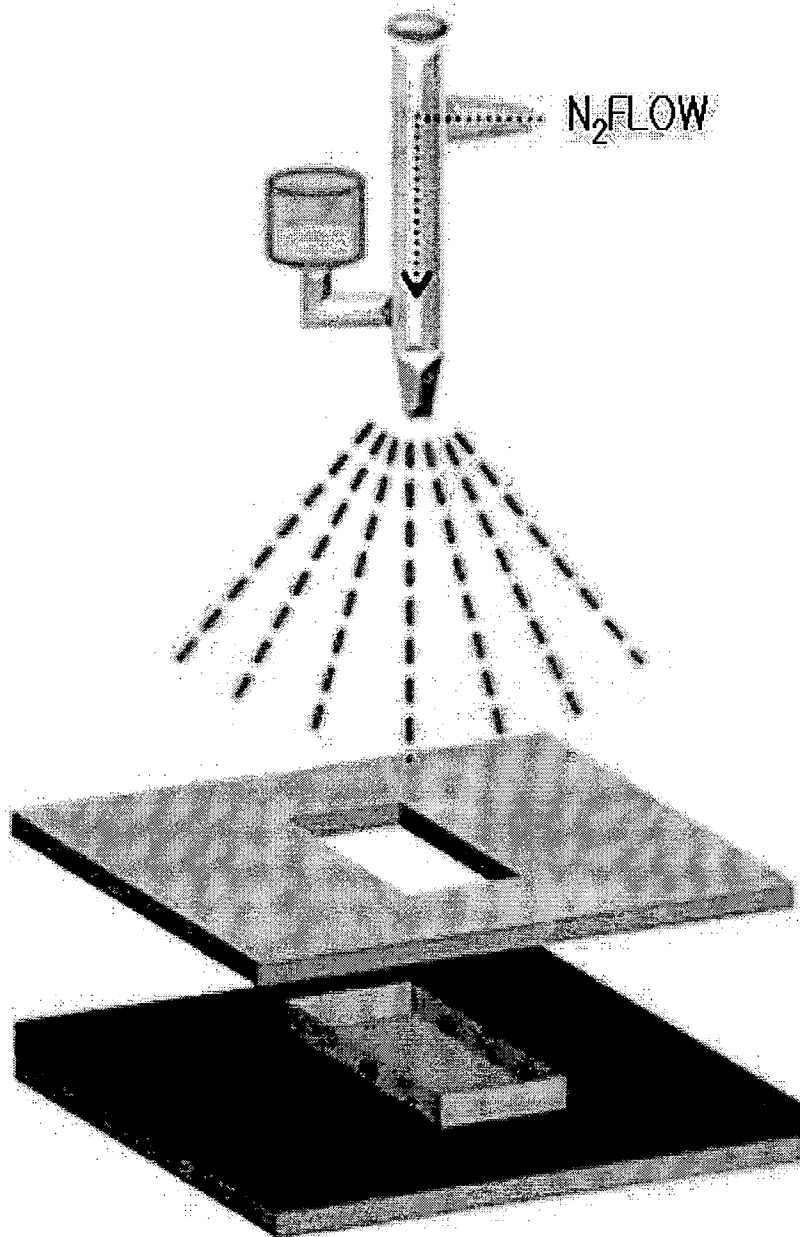
- [청구항 6] 제 5항에 있어서
 상기 유기반도체 코팅액은 폴리티오펜 (polythiophene)과 그 유도체, 폴리 싸이아노 티오펜 (thieno thiophene) 과 그 유도체, TIPS 펜타센 (triisopropylsilyl pentacene) 과 그 유도체, 펜타센 프리커서 (pentacene precursor)와 그 유도체, 알파-6-티오펜 과 그 유도체, 폴리 플루오렌 (polyfluorene)과 그 유도체, 펜타센 (pentacene), 테트라센 (tetracene), 안트라센 (anthracene), 페릴렌 (perylene) 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, 폴리 페닐렌 테트라카르복실릭다이미드-폴리티오펜 공중합체와 그 유도체 (poly (perylene tetracarboxylic diimide)-co-(thiophene)) 중에서 선택되는 것을 특징으로 한 스프레이 인쇄방식을 통한 박막트랜지스터(TFT)를 제조하는 방법.
- [청구항 7] 제 5항에 있어서,
 상기 금속산화물 코팅액은 징크 옥사이드, 인듐틴 옥사이드, 틴 옥사이드, 징크틴 옥사이드, 인듐 갈륨 징크 옥사이드 산화물로부터 선택되는 것을 특징으로 한 스프레이 인쇄방식을 통한 박막트랜지스터(TFT)를 제조하는 방법.
- [청구항 8] 제 5항에 있어서,
 상기 고분자 절연체 코팅액은 Al_2O_3 , Ta_2O_5 , BST, PZT 등 나노입자가 분산된 용액 중에서 선택되는 것을 특징으로 한 스프레이 인쇄방식을 통한 박막트랜지스터(TFT)를 제조하는 방법.
- [청구항 9] 제 5항에 있어서,
 상기 고분자 절연체 코팅액은 폴리메타아크릴레이트(PMMA, polymethylmethacrylate), 폴리스타이렌(PS, polystyrene), 페놀계 고분자, 아크릴계 고분자, 폴리이미드와 같은 이미드계 고분자, 아릴에테르계 고분자, 아마이드계 고분자, 불소계 고분자, p-자이리렌계 고분자, 비닐알콜계 고분자, 파릴렌(parylene) 중에서 선택되는 것을 특징으로 한 스프레이 인쇄방식을 통한 박막트랜지스터(TFT)를 제조하는 방법.
- [청구항 10] 스프레이 인쇄방식을 통해 제조된 유기박막트랜지스터.

- [청구항 11] 스프레이 인쇄방식을 통해 제조된 금속산화물 트랜지스터
- [청구항 12] 스프레이 인쇄방식을 통해 제조된 탄소나노튜브 트랜지스터
- [청구항 13] 스프레이 인쇄방식을 통해 제조된 그래핀 트랜지스터
- [청구항 14] 제 10항 내지 제14항에 있어서,
상기 트랜지스터는 바텀-게이트 형태인 것을 특징으로 한 트랜지스터
- [청구항 15] 제 10항 내지 제14항에 있어서,
상기 트랜지스터는 탑-게이트 형태인 것을 특징으로 한 트랜지스터
- [청구항 16] 상부에 기판이 위치하는 기재부(substrate)와;
상기 기재부(substrate)를 연속적으로 이동시키기 위한 권취롤 및 권출롤과;
상기 기재부의 장력과 속도를 일정하게 유지하도록 하는 롤러와;
상기 기재부의 상부에 위치하여 기판에 코팅액을 분사하는 스프레이 코팅부로 구성된 것을 특징으로 한 TFT를 제조하기 위한 롤-투-롤(roll-to-roll) 코팅장치
- [청구항 17] 제 16항에 있어서,
상기 스프레이 코팅부는 2개 이상이 설치되는 것을 특징으로 한 TFT를 제조하기 위한 롤-투-롤(roll-to-roll) 코팅장치
- [청구항 18] 기재부(substrate)의 상부에 기판을 위치시키는 단계와;
상기 기재부의 양 끝단을 권취롤 및 권출롤에 연결시키는 단계와;
롤러를 이용하여 상기 권취롤 및 권출롤에 연결된 기재부의 장력과 속도를 일정하게 유지하면서 연속적으로 이동시키는 단계와;
상기 연속적으로 이동되는 기재부의 상부에 위치한 기판에 스프레이 코팅부로부터 코팅액을 분사하는 단계;
로 구성된 것을 특징으로 한 롤-투-롤(roll-to-roll) 코팅법에 의한 TFT를 연속적으로 제조하는 방법

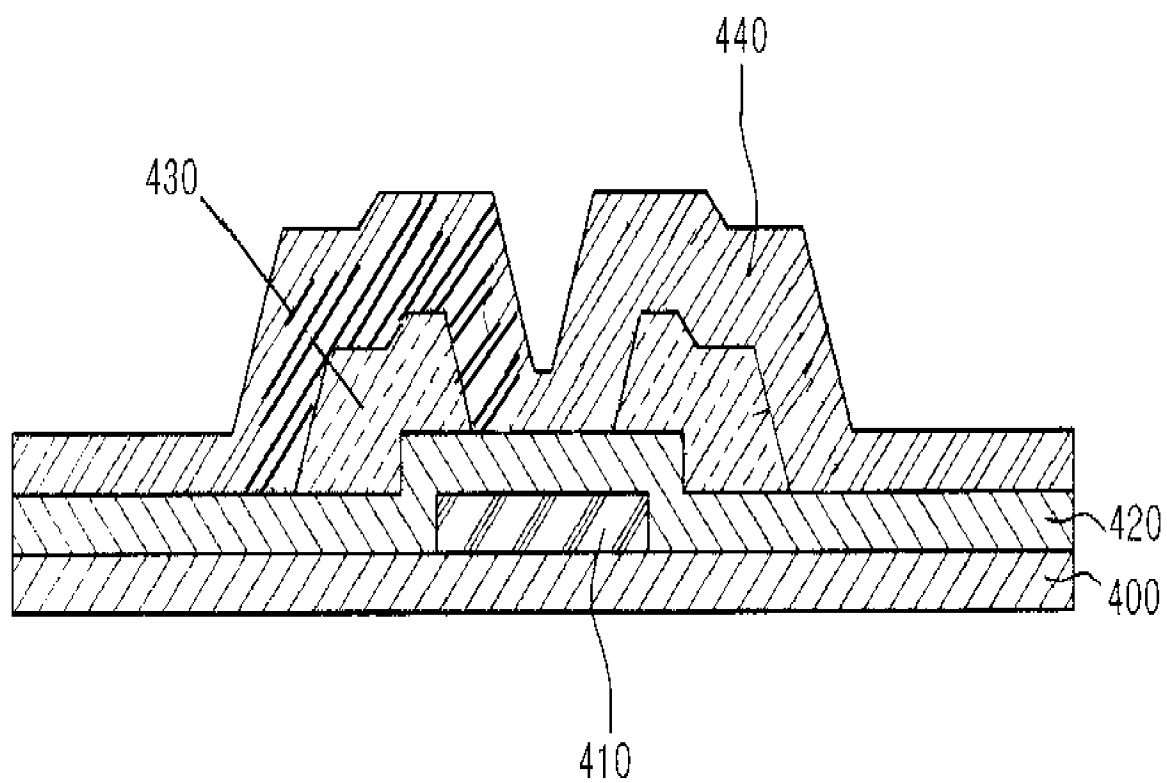
[Fig.1]



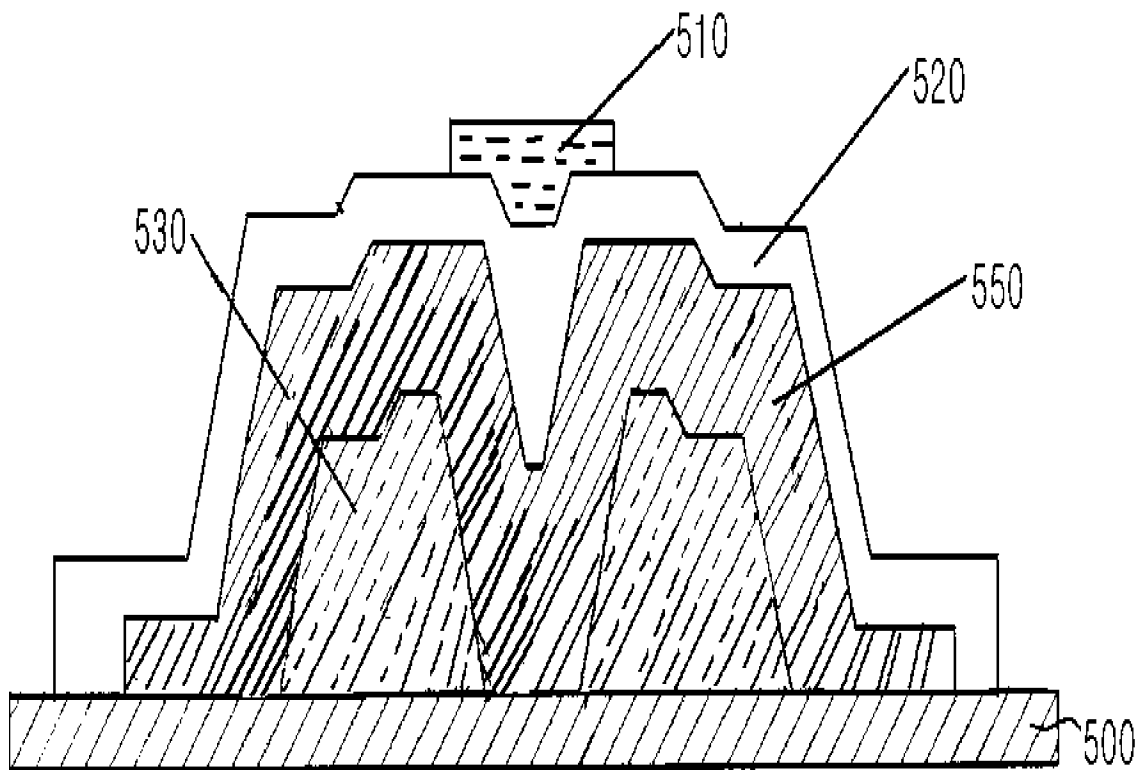
[Fig.2]



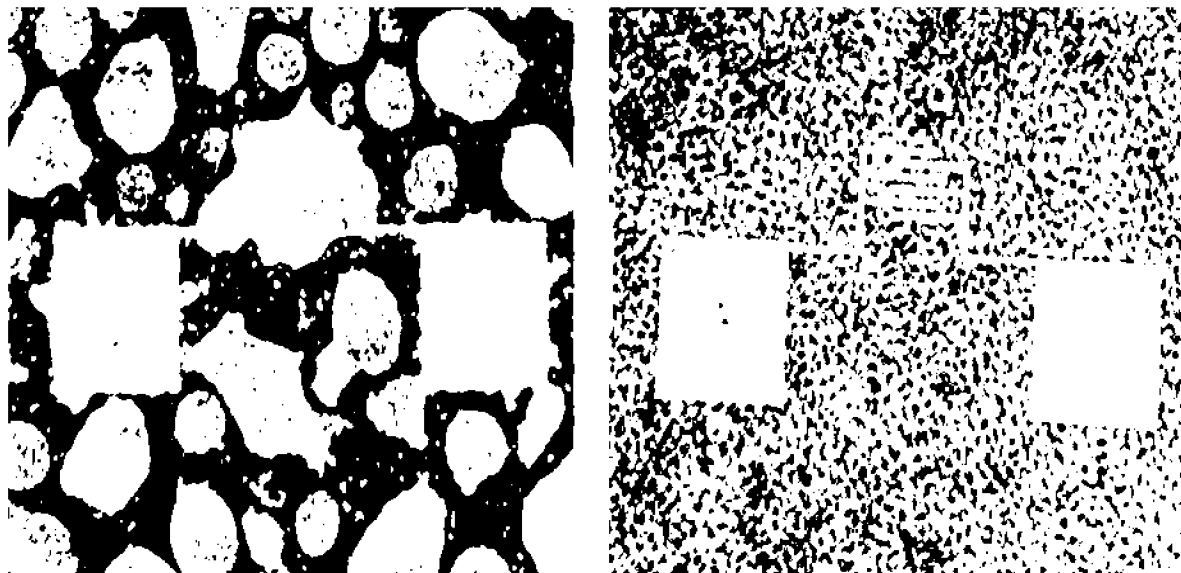
[Fig. 3]



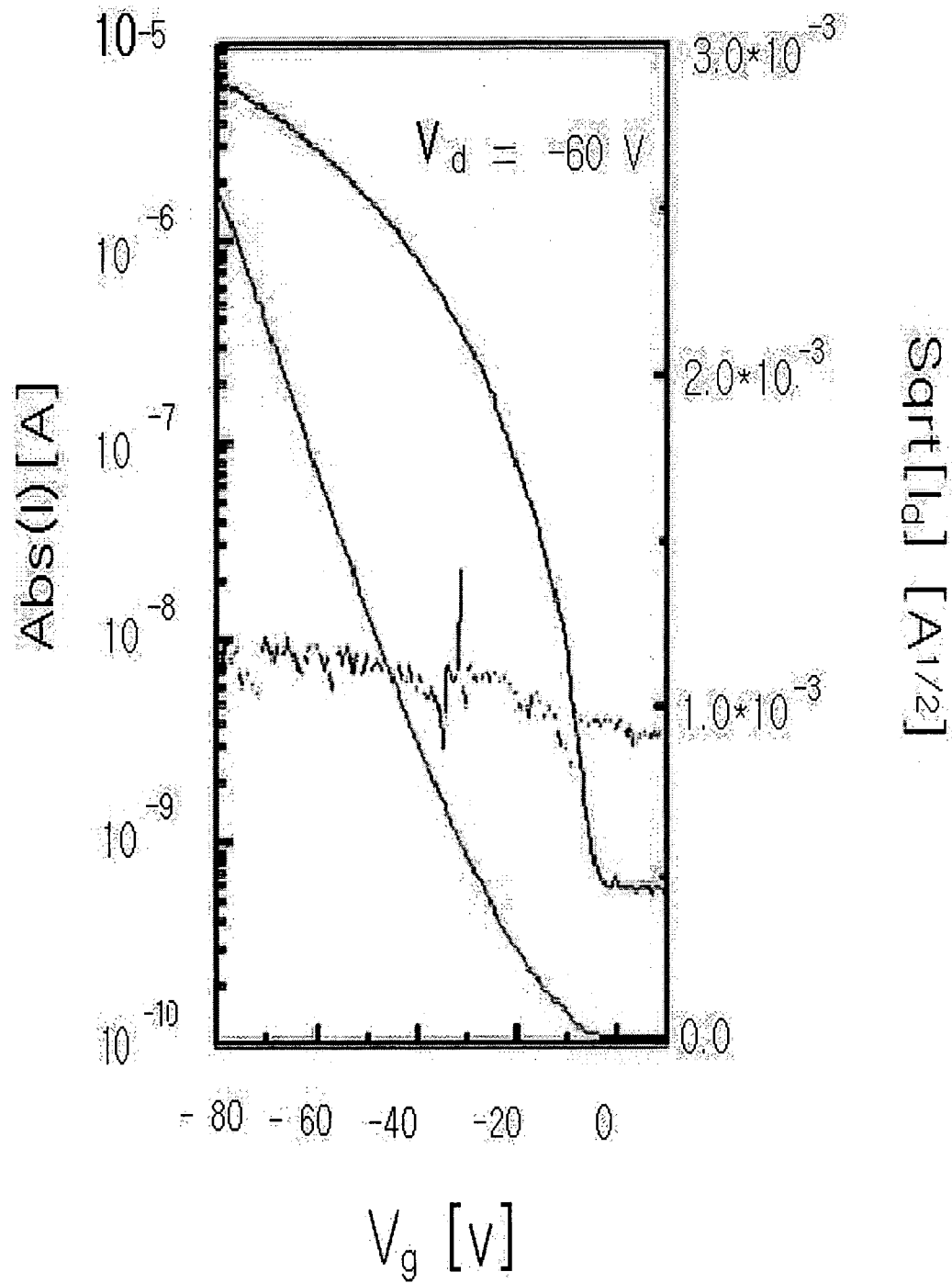
[Fig. 4]



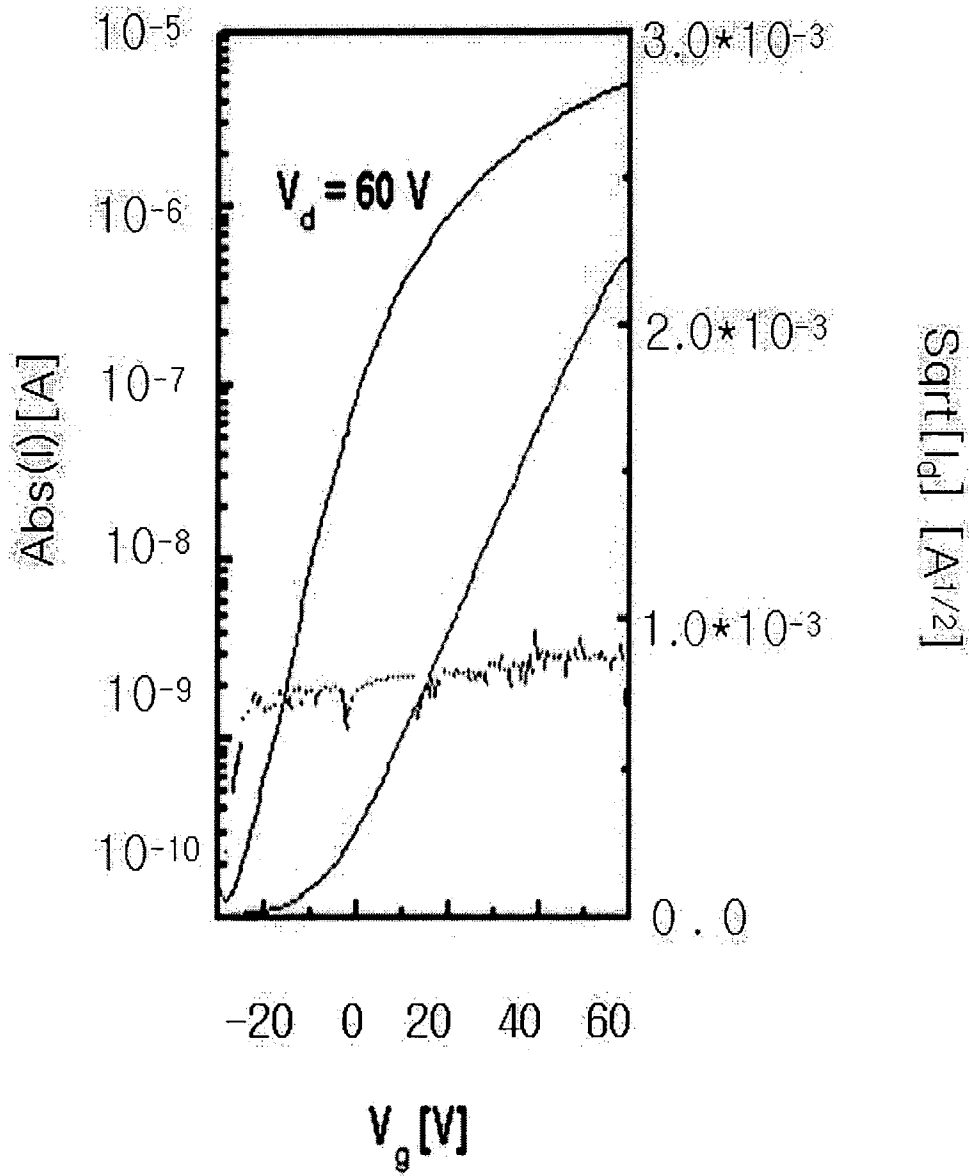
[Fig. 5]



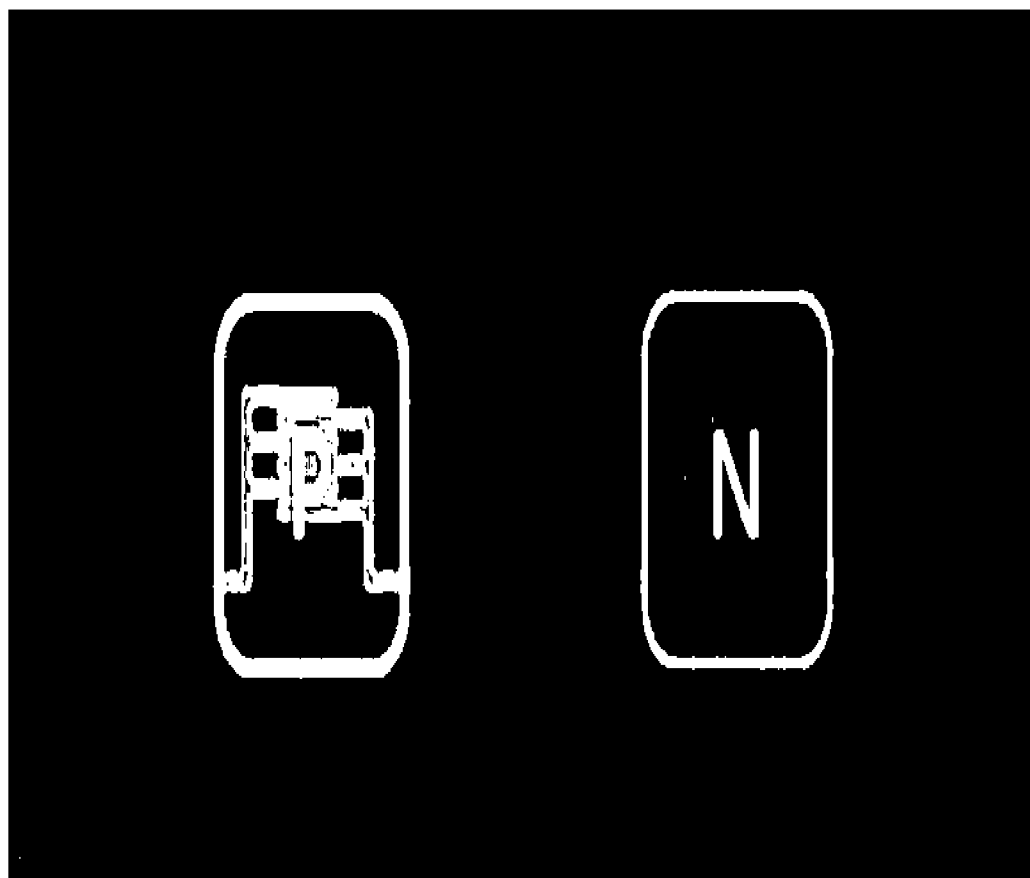
[Fig.6]



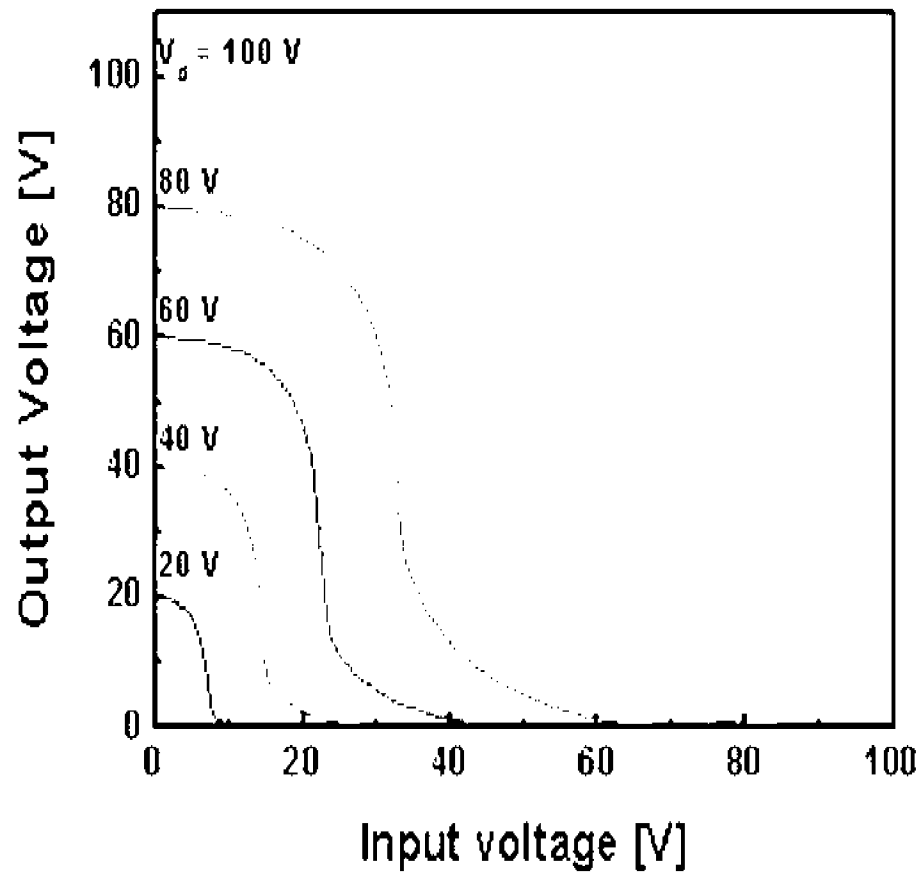
[Fig.7]



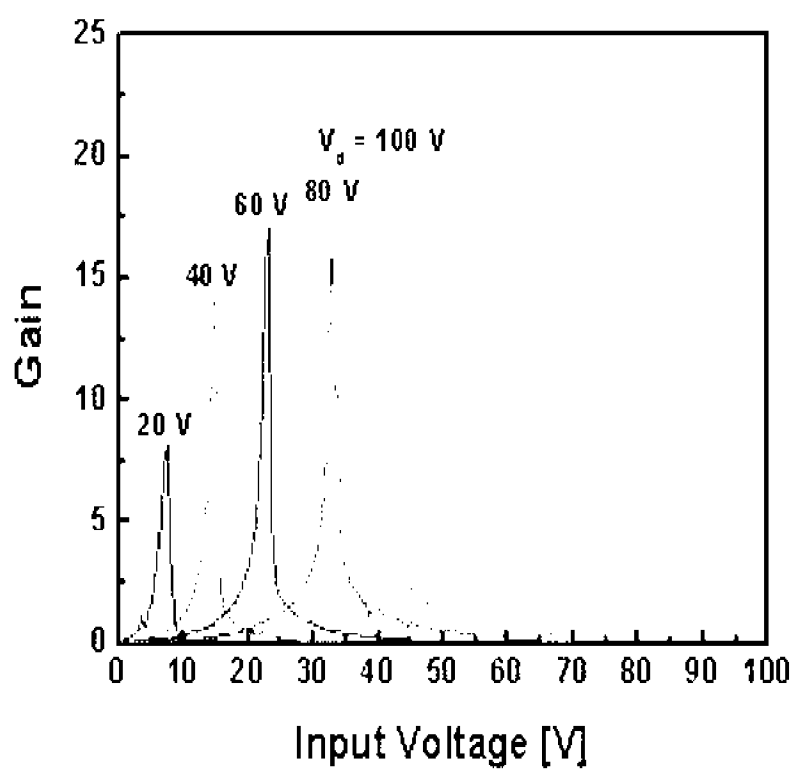
[Fig. 8]



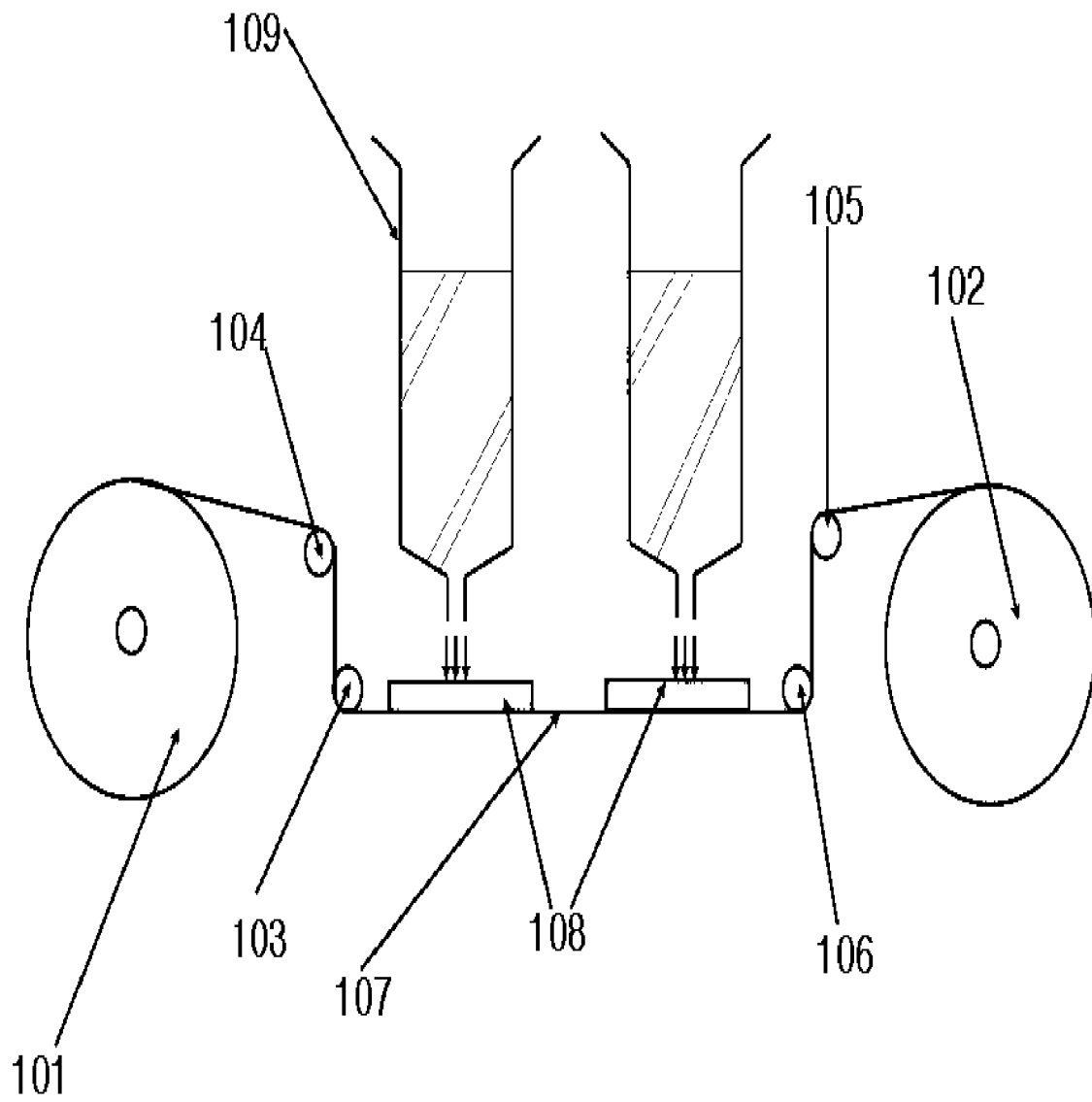
[Fig. 9]



[Fig. 10]



[Fig. 11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2010/006879**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 29/786(2006.01)i, H05K 3/14(2006.01)i, G02F 1/136(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 29/786; B05D 1/06; C25B 11/04; C08L 65/00; C08G 61/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: "spray" and "thin film" and "transistor"

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2001-0043915 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 25 May 2001	1,4,10-15
Y	See the abstract; figs. 2-5; claims 18-20.	2,3
Y	KR 10-2009-0117574 A (CERECTRON CO., LTD.) 12 November 2009	2,3
	See the abstract; figs. 1-2; claims 1-9.	
A	JP 2007-529609 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 25 October 2007	1-18
	See the abstract; figs. 1-2; paragraphs [0001]-[0127].	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 OCTOBER 2011 (24.10.2011)

Date of mailing of the international search report

25 OCTOBER 2011 (25.10.2011)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2010/006879

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2001-0043915 A	25.05.2001	CN 100385683 C0	30.04.2008
		CN 1297582 A0	30.05.2001
		EP 1085578 A1	21.03.2001
		EP 1085578 A4	27.07.2005
		EP 1085578 B1	18.04.2007
		JP 04-075308 B2	16.04.2008
		TW 486824 A	11.05.2002
		US 6767775 B1	27.07.2004
		WO 00-59041 A1	05.10.2000
KR 10-2009-0117574 A	12.11.2009	NONE	
JP 2007-529609 A	25.10.2007	CN 1934159 A	21.03.2007
		CN 1934159 B	23.02.2011
		CN 1934159 C0	21.03.2007
		EP 1730211 A1	13.12.2006
		KR 10-2007-0004850 A	09.01.2007
		US 2005-0205860 A1	22.09.2005
		US 2008-0128662 A1	05.06.2008
		US 7351358 B2	01.04.2008
		WO 2005-090435 A1	29.09.2005

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>H01L 29/786(2006.01)i, H05K 3/14(2006.01)i, G02F 1/136(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 29/786; B05D 1/06; C25B 11/04; C08L 65/00; C08G 61/12 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: “스프레이” and “박막” and “트랜지스터”		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	KR 10-2001-0043915 A (세이코 엡슨 가부시카가이샤) 2001.05.25 See the abstract; figs. 2-5; claims 18-20.	1,4,10-15 2,3
Y	KR 10-2009-0117574 A ((주)세렉트론) 2009.11.12 See the abstract; figs. 1-2; claims 1-9.	2,3
A	JP 2007-529609 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2007.10.25 See the abstract; figs. 1-2; paragraphs [0001]-[0127].	1-18
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2011년 10월 24일 (24.10.2011)	국제조사보고서 발송일 2011년 10월 25일 (25.10.2011)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 이상호 전화번호 82-42-481-8221 	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2001-0043915 A	2001.05.25	CN 100385683 C0 CN 1297582 A0 EP 1085578 A1 EP 1085578 A4 EP 1085578 B1 JP 04-075308 B2 TW 486824 A US 6767775 B1 WO 00-59041 A1	2008.04.30 2001.05.30 2001.03.21 2005.07.27 2007.04.18 2008.04.16 2002.05.11 2004.07.27 2000.10.05
KR 10-2009-0117574 A	2009.11.12	없음	
JP 2007-529609 A	2007.10.25	CN 1934159 A CN 1934159 B CN 1934159 C0 EP 1730211 A1 KR 10-2007-0004850 A US 2005-0205860 A1 US 2008-0128662 A1 US 7351358 B2 WO 2005-090435 A1	2007.03.21 2011.02.23 2007.03.21 2006.12.13 2007.01.09 2005.09.22 2008.06.05 2008.04.01 2005.09.29