



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0140388
(43) 공개일자 2019년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/22 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)
C08K 5/105 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
H01L 51/05 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G01N 27/221 (2013.01)
C08G 61/126 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0144567

(22) 출원일자 2018년11월21일

심사청구일자 2018년11월21일

(30) 우선권주장

1020180066904 2018년06월11일 대한민국(KR)

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

박영돈

인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 12, 송도
코오롱 더 프라워 2단지 302동 540호

이창연

인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 55 (송도
동, 송도 더샵 마스터뷰 21BL) 2102동 1704호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

차준용

전체 청구항 수 : 총 20 항

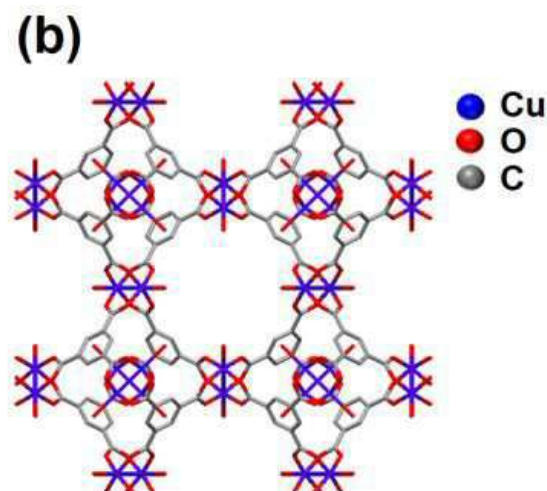
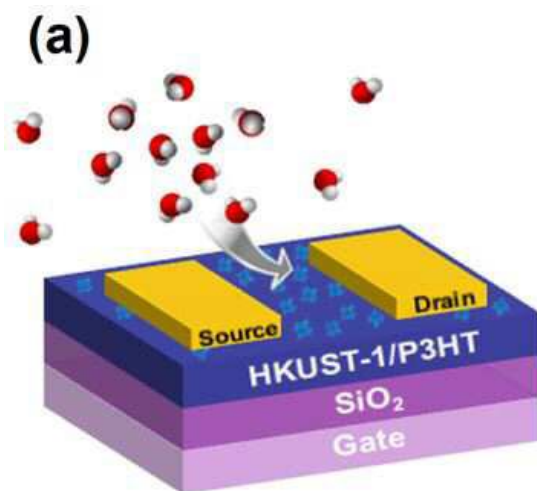
(54) 발명의 명칭 금속-유기 골격체를 포함하는 습도 감지용 트랜지스터 및 수분흡착 특성을 갖는 유기 반도체 조성물

(57) 요약

본 발명은 금속-유기 골격체를 포함하는 습도 감지용 트랜지스터 및 수분흡착 특성을 갖는 유기 반도체 조성물에 관한 것으로 더욱 구체적으로, 기판; 상기 기판 상에 위치한 게이트 전극; 상기 게이트 전극을 포함하는 기판 전면에 걸쳐 위치한 유전체 층; 상기 유전체 층 상의 전면에 위치하며, 공액 고분자 및 MOF(Metal organic

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



frameworks)를 포함하는 유기반도체 층; 및 상기 유기반도체 층 상에 서로 이격되어 위치하는 소스 및 드레인 전극을 포함하는 습도 감지용 트랜지스터 및 공액 고분자 및 MOF(Metal organic frameworks)를 포함하며 수분흡착 특성을 갖는 유기 반도체 조성물에 관한 것이다. HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막을 사용하여 제작된 하이브리드 습도 센서는 빠른 응답 및 복구 시간과 변화 감지에 대하여 안정적인 성능을 나타내었다. 이는 다양한 MOF를 사용하여 습도 센서 이외에도 매우 민감한 OTFT 가스 센서에 유용하게 사용할 수 있음을 제시한다. 또한, HKUST-1 입자는 HKUST-1 결정 내에서 물 분자를 포획하고 탁월한 수분 흡수 특성을 가진 캡슐화층으로 기능했다. 공액 고분자에 HKUST-1을 적용하면 FET 소자의 열화를 방지하고 비가역적 산화로부터 고분자 백본을 보호했다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/105 (2013.01)

C08L 65/00 (2013.01)

H01L 51/052 (2013.01)

H01L 51/0558 (2013.01)

C08G 2261/3243 (2013.01)

정유일

인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 61, 802동
1604호

(72) 발명자

장영진

인천광역시 연수구 신송로118번길 6 송도풍림아이
원1단지아파트 109동 2001호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1D1A1B03931906

부처명 교육부

연구관리전문기관 인천대학교 산학협력단

연구사업명 일반연구자 지원사업

연구과제명 상분리가 조절된 MOF/공액고분자 혼성박막 기반의 고성능 기체센서 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인천대학교

연구기간 2016.11.01 ~ 2019.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

상기 기관 상에 위치한 게이트 전극;

상기 게이트 전극을 포함하는 기관 전면에 걸쳐 위치한 유전체 층;

상기 유전체 층 상의 전면에 위치하며, 공액 고분자 및 MOF(Metal organic frameworks)를 포함하는 유기반도체 층; 및

상기 유기반도체 층 상에 서로 이격되어 위치하는 소스 및 드레인 전극을 포함하는 습도 감지용 트랜지스터.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 MOF(Metal organic frameworks)는 HKUST-1(카퍼 벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트; $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$)인 것을 특징으로 하는 습도 감지용 트랜지스터.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 공액 고분자는 펜타센[pentacene], 6,13-비스(트리이소프로필실릴에티닐) 펜타센[6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)(TIPS) pentacene], 폴리사이오펜(Polythiophene), 폴리(2-메틸,5-(3',7'-디메틸옥틸옥시))-1,4-페닐렌비닐렌[poly(2-methyl,5-(3',7'-dimethyloctyloxy))-1,4-phenylenevinylene, MDMO-PPV], C60, 및 페닐-C61-뷰티릭엑시드 메틸에스터[[6,6]phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PCBM] 로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상으로 이루어진 것을 특징으로 하는 습도 감지용 트랜지스터.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 폴리사이오펜은 폴리(3-헥실사이오펜)(Poly(3-hexylthiophene); P3HT)인 것을 특징으로 하는 습도 감지용 트랜지스터.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 MOF는 공액 고분자 용액에 10 ~ 50 wt% 포함하는 것을 특징으로 하는 습도 감지용 트랜지스터.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 MOF는 유전체 층 및 유기반도체 층 계면에 위치하는 것을 특징으로 하는 습도 감지용 트랜지스터.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 MOF는 유전체 층의 표면 에너지에 의하여 계면으로부터의 거리를 제어할 수 있는 것을 특징으로 하는 습도 감지용 트랜지스터.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 유전체 층의 표면 에너지가 증가할수록 MOF가 유전체 층 및 유기반도체 층 계면에 가깝게 위치하는 것을 특징으로 하는 습도 감지용 트랜지스터.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 기판은 실리콘, 게르마늄, 유리, 금속, 플라스틱 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 습도 감지용 트랜지스터.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 습도 감지용 트랜지스터는 상대 습도가 증가함에 따라 반도체 층 내의 전하 캐리어 농도가 향상되고 턴온(turn-on) 전압이 양의 값으로 이동하는 것을 특징으로 하는 습도 감지용 트랜지스터.

청구항 11

- a) 기판 상에 게이트 전극을 형성하는 단계;
- b) 상기 기판 상에 상기 게이트 전극을 덮는 유전체 층을 형성하는 단계;
- c) 공액 고분자 및 MOF(Metal organic frameworks)을 혼합하여 상기 유전체 층 상에 스핀 코팅하여 유기반도체 층을 형성하는 단계; 및
- d) 상기 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계를 포함하는 습도 감지용 트랜지스터 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 b)단계 이후에 피라냐 용액, 헥사메틸다이실란(HMDS) 또는 옥타데실트리클로로실란(ODTS) 중 어느 하나를 이용하여 유전체 층 표면을 개질시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 습도 감지용 트랜지스터 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 MOF는 공액 고분자 용액에 10 ~ 50 wt% 포함하는 것을 특징으로 하는 습도 감지용 트랜지스터 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 공액 고분자는 폴리(3-헥실사이오펜)(Poly(3-hexylthiophene); P3HT)인 것을 특징으로 하는 습도 감지용 트랜지스터 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 MOF(Metal organic frameworks)는 HKUST-1(카퍼 벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트; $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$)인 것을 특징으로 하는 습도 감지용 트랜지스터 제조방법.

청구항 16

공액 고분자 및 MOF(Metal organic frameworks)를 포함하며, 수분흡착 특성을 갖는 유기 반도체 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 MOF(Metal organic frameworks)는 HKUST-1(카퍼 벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트; $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$)인 것을 특징으로 하는 유기 반도체 조성물.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 공액 고분자는 펜타센[pentacene], 6,13-비스(트리이소프로필실릴에티닐) 펜타센[6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)(TIPS) pentacene], 폴리-3-헥실티오펜[poly-3-hexylthiophene, P3HT], 폴리(2-메틸,5-(3',7'-디메틸옥틸옥시))-1,4-페닐렌비닐렌[poly(2-methyl,5-(3',7'-dimethyloctyloxy))-1,4-phenylenevinylene, MDMO-PPV], C60, 및 페닐-C61-뷰티릭엑시드 메틸에스터[[6,6]phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PCBM] 로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상으로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기 반도체 조성물.

청구항 19

제16항에 있어서,

수분은 MOF(Metal organic frameworks)에 물리적으로 흡착되고, 진공 상태에서 탈착되는 것을 특징으로 하는 유기 반도체 조성물.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 MOF는 공액 고분자 용액에 20 ~ 30 wt% 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 반도체 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속-유기 골격체를 포함하는 습도 감지용 트랜지스터 및 수분흡착 특성을 갖는 유기 반도체 조성물에 관한 것으로 더욱 구체적으로, 기판; 상기 기판 상에 위치한 게이트 전극; 상기 게이트 전극을 포함하는 기판 전면에 걸쳐 위치한 유전체 층; 상기 유전체 층 상의 전면에 위치하며, 공액 고분자 및 MOF(Metal organic frameworks)를 포함하는 유기반도체 층; 및 상기 유기반도체 층 상에 서로 이격되어 위치하는 소스 및 드레인 전극을 포함하는 습도 감지용 트랜지스터 및 공액 고분자 및 MOF(Metal organic frameworks)를 포함하며 수분흡착 특성을 갖는 유기 반도체 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 유기 전자공학은 휴대용 기기에 대한 수요로서 인하여 최근 수십 년 동안 상당한 관심을 불러 일으켰으며, 저비용 전자 소자에 대한 수요는 계속 증가하고 있다. 유기 박막 트랜지스터(organic thin film transistor, OTFT)는 무선 주파수 식별 태그, 디스플레이 백플레인, 스마트 카드 및 센서 등의 다양하게 응용되어 연구되고 있다. 유기 박막 트랜지스터는 차세대 플렉서블 디스플레이를 구현할 수 있는 핵심소자로 가볍고, 유연한 성질을 가지고 있으며 저비용 대량생산이 가능하기 때문에 전 세계적으로 많은 관심을 가지고 있다. 다양한 신호 변환 소자가 유기 또는 무기물질의 전기 용량, 저항 및 임피던스의 변화를 모니터링 하는데 사용하기 위해 연구되었다. OTFT는 반도체와 타겟 분석물 사이의 작은 상호 작용이 트랜지스터 소자의 전기 신호를 증폭시키기 때문에 물리적 및 화학적 자극에 민감하게 작용하여 전계효과 이동도, 드레인 전류, 및 임계 전압의 변화를 유도한다. 분석물은 반도체 또는 절연체 층의 벌크로 확산되어 결과적으로 반도체와 게이트 유전체 층 사이의 계면에 도달한다. 이러한 분석물은 인터페이스 근처의 전하 캐리어에 큰 영향을 미치고 드레인 전류 또는 임계 전압을 변경시킨다. 게이트 유전체 계면에 분석 분자를 효과적으로 전달하는 것은 OTFT 소자의 감지 능력을 향상시키는 데 중요한 역할을 한다.

[0004] 단일 결합 및 이중 결합을 교대로 갖는 공액 고분자는 산소, 습도, 온도 및 빛과 같은 환경 조건에 민감하다. 화학적 또는 물리적 자극에 대한 공액 고분자의 민감성은 이러한 외부 효과에 저항하는 패시베이션 층을 필요로 한다. 상업용 고분자 전자 장치는 외부 자극에 대한 탁월한 내성을 나타내야 하고 다양한 환경 조건에서 안정적으로 작동해야 한다. 공기에 노출된 고분자 트랜지스터는 쉽게 분해되어 고분자 디바이스의 수명을 제한한다. 특히 습기가 많은 조건은 거의 모든 고분자 전자 제품에 대한 관심사이며, 습기가 많은 환경은 패시베이션 층이 존재하지 않는 디바이스의 성능에 부정적인 영향을 미친다. 고분자 필름 및 고분자 디바이스 성능에 대한 습도의 영향은 이전에 조사되었지만, 많은 연구가 단순히 고분자 활성층의 패시베이션 공정에 초점을 맞추고 있다.

[0005] 공액 고분자 박막은 일반적으로 얇은 고분자 사슬을 포함하는 무정형 매트릭스에서 나노 또는 마이크로 크기의 결정 구조로 구성된다. 필연적으로 비교적 많은 양의 자유 부피(free volume)를 이들 필름에 형성된다. 얇은 고분자 사슬 사이의 비결정 영역(amorphous region)은 물 분자가 고분자 박막으로 확산되는 경로를 제공하는 큰 자유 부피를 포함한다. 활성층으로 확산된 물 분자는 공액 고분자와 상호 작용하여 채널 영역에 존재하는 전하 캐리어에 영향을 미치므로 일부 임계값을 초과하는 습도 수준에서 디바이스 성능을 저하시킨다. 활성층을 보호하기 위한 종래의 방법은 습기가 많은 대기 조건하에서 물 분자의 침투를 차단하는 중합체 활성층 상의 패시베이션 층의 형성하는 것이다.

[0006] 금속 유기 골격체(MOF)는 유기 링커와 금속이온 클러스터를 통해 쉽게 자기 조립될 수 있는 유기/무기 하이브리드 다공성 물질로 급부상하고 있다. 제올라이트 및 탄소 재료와 같은 다른 다공성 재료에 비해 우수한 다공성을 제공하는 것 외에도, 넓은 표면적, 조정 가능한 공극 크기 및 MOF의 기능적 다양성은 가스 저장, 가스 분리, 촉매 및 감지 응용 분야에서 유용하게 사용되고 있다.

[0007] 아울러, MOF는 다른 다공성 물질보다 부피 대비 가벼운 중량을 지니며, 적당한 조건만 적용하면 One step으로

쉽게 합성해낼 수 있는 장점도 지닌다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) J. Park, H. Lee, Y. E. Bae, K. C. Park, H. Ji, N. C. Jeong, M. H. Lee, O. J. Kwon, C. Y. Lee, ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 28758.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 유기 트랜지스터는 열악한 안정성 및 불량한 전기적 특성으로 인해 느리게 응답하고 센서 장치를 복구한다. 본 발명자는 OTFT 기반 습도 센서를 개발하여 이러한 문제를 해결하려고 시도하였으며, 본 발명자는 수분-포획 물질을 고분자 반도체에 삽입하였다(도 1).
- [0011] 또한, 본 발명자는 물을 포획하고 고분자의 수분 흡착을 방지하기 위해 용액 내 혼합을 통해 공액 고분자에 금속 유기 골격체(MOF)를 도입했다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명자는 공액 고분자와 MOF를 포함하는 하이브리드 박막 혼합물질을 제작하여 매우 민감한 OTFT 기반 센서를 개발하였다. 도 1a에 도시된 바와 같이, HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막 코팅을 적용하여 반도체 층으로 사용한 다음 습한 환경에 노출시켜 감지 특성을 모니터링 했다.
- [0014] 테스트된 다양한 유형의 MOF 중에서, HKUST-1(카퍼 벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트; $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$); BTC = 1, 3, 5-benzene tricarboxylate)은 탁월한 수분 흡착과 분자 감지에 있어 유망한 기능성으로 인해 습도 감지에 적합한 재료로 선택되었다.
- [0015] HKUST-1의 결정 구조의 개략도가 도 1b에 제시되어 있다. I-V 거동 특징은 HKUST-1의 가스 포집 특성이 가스 분자를 채널 영역으로 쉽게 전달함으로써 장치의 감지 특성을 향상시키는 것으로 나타났다.
- [0016] P3HT 용액에 혼합된 HKUST-1의 양을 다양하게 변화시켰으며, HKUST-1의 위치는 기판의 표면 에너지를 조정하여 소자의 효과적인 전류 변화를 유도함으로써 제어되었다.
- [0017] 본 발명에 따르면, 기판; 상기 기판 상에 위치한 게이트 전극; 상기 게이트 전극을 포함하는 기판 전면에 걸쳐 위치한 유전체 층; 상기 유전체 층 상의 전면면에 위치하며, 공액 고분자 및 MOF(Metal organic frameworks)를 포함하는 유기반도체 층; 및 상기 유기반도체 층 상에 서로 이격되어 위치하는 소스 및 드레인 전극을 포함하는 습도 감지용 트랜지스터를 제공한다.
- [0018] 상기 기판은 축퇴된 반도체 기판(예를 들어, 실리콘 기판, 화합물 반도체 기판)일 수 있다. 또는, 다른 예를 들어, 상기 기판은, 유리 기판, 플라스틱 기판, 게르마늄 기판, 금속 기판 또는 이들의 혼합 기판일 수 있다.
- [0019] 본 발명에 있어서 상기 MOF(Metal organic frameworks)는 HKUST-1(카퍼 벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트; $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$)이며, 다양한 유형의 MOF 중에서, HKUST-1은 탁월한 수분 흡착과 분자 감지에 있어 유망한 기능성으로 인해 습도 감지에 적합한 재료로 선택되었다.
- [0020] 상기 공액 고분자는 펜타센[pentacene], 6,13-비스(트리이소프로필실릴에티닐) 펜타센[6,13-bis(triisopropylsilyl)ethynyl] (TIPS) pentacene], 폴리사이오펜(Polythiophene), 폴리(2-메틸,5-(3',7'-디메틸옥틸옥시))-1,4-페닐렌비닐렌[poly(2-methyl,5-(3',7'-dimethyloctyloxy))-1,4-phenylenevinylene, MDMO-PPV], C60, 및 페닐-C61-뷰티릭에시드 메틸에스터[[6,6]phenyl-C61-butyrac acid methyl ester, PCBM] 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상으로 이루어진 것일 수 있으며, 바람직하게 상기 폴리사이오펜은 폴리(3-헥실

사이오펜)(Poly(3-hexylthiophene); P3HT)인 것을 특징으로 한다.

- [0021] 상기 MOF는 공액 고분자 용액에 10 ~ 50 wt% 포함하는 것을 특징으로 한다. MOF는 탁월한 표면적 및 기체 흡착 특성을 가지므로 많은 수의 물 분자를 끌어들이고, HKUST-1 함량이 낮은 소자에서도 전기적 특성에 큰 변화를 가져온다. HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막의 감도는 HKUST-1 함량이 증가함에 따라 증가했지만 HKUST-1을 30 wt% 이상 포함하는 박막에서는 감소하는 것을 확인하였다(도 4f). 이는 HKUST-1의 양이 30 wt%를 초과하는 경우에는 HKUST-1이 응집되고, 이러한 HKUST-1 응집은 이용 가능한 표면적 및 검출될 수 있는 분석물의 수를 감소시켜 소자의 감도를 저하시키기 때문이다.
- [0022] 상기 MOF는 유전체 층 및 유기반도체 층 계면에 위치하며, MOF의 위치는 유전체 층의 표면 에너지에 의하여 계면으로부터의 거리를 제어할 수 있다. 상기 유전체 층의 표면 에너지가 증가할수록 MOF가 유전체 층 및 유기반도체 층 계면에 가깝게 위치한다. OH 기관과 같은 친수성 기관에서, HKUST-1은 계면 근처에 위치하였으며, ODS 기관에서의 HKUST-1은 소수성으로 개질된 유전체 층으로부터 멀게 위치하였다.
- [0023] 상기 기관은 실리콘, 게르마늄, 유리, 금속, 플라스틱 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택될 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0024] 본 발명의 트랜지스터는 상대 습도가 증가함에 따라 반도체 층 내의 전하 캐리어 농도가 향상되고 소자의 턴온(turn-on) 전압이 양의 값으로 이동하는 것을 특징으로 한다. p형 트랜지스터로부터의 양의 턴온 전압은 정공도핑(hole doping)을 나타내고, 높은 게이트 전압에 의해 유도된 높은 전계효과의 영향으로 인해 드레인 전류가 약간 증가했다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 실시 예에서, a) 기관 상에 게이트 전극을 형성하는 단계;
- [0027] b) 상기 기관 상에 상기 게이트 전극을 덮는 유전체 층을 형성하는 단계;
- [0028] c) 공액 고분자 및 MOF(Metal organic frameworks)을 혼합하여 상기 유전체 층 상에 스핀 코팅하여 유기반도체 층을 형성하는 단계; 및
- [0029] d) 상기 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계를 포함하는 습도 감지용 트랜지스터 제조방법을 제공한다.
- [0030] 상기 b)단계 이후에 피라냐 용액, 헥사메틸다이실란(HMDS) 또는 옥타데실트리클로로실란(ODTS) 중 어느 하나를 이용하여 유전체 층 표면을 개질시키는 단계를 더 포함할 수 있으며, 피라냐 용액은 98% 황산과 35% 과산화수소의 2:1 혼합물로, Si 웨이퍼를 70℃에서 30분간 상기 피라냐 용액을 사용하여 세척하여 제조하였으며, 헥사메틸디실라잔(HMDS, Sigma-Aldrich, Inc.)은 30초 동안 3000 rpm으로 세척된 Si 웨이퍼 상에 스핀 코팅하고 진공 오븐에서 밤새 건조했다. 또한, 옥타데실트리클로로실란(ODTS, Sigma-Aldrich, Inc.)을 1.5시간 동안 톨루엔에 담금으로써 깨끗한 SiO₂/Si 기관 위에 코팅한다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 실시 예에서, 공액 고분자 및 MOF(Metal organic frameworks)를 포함하며, 수분흡착 특성을 갖는 유기 반도체 조성물을 제공한다.
- [0033] 상기 공액 고분자는 폴리(3-헥실사이오펜)(Poly(3-hexylthiophene); P3HT), MOF(Metal organic frameworks)는 HKUST-1(카퍼 벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트; Cu₃(BTC)₂)인 것이 바람직하며, 상기 HKUST-1 입자는 HKUST-1 결정 내에서 물 분자를 포획하고 탁월한 수분 흡수 특성을 가진 캡슐화층으로 기능한다.
- [0034] 공액 고분자에 HKUST-1을 적용하면 FET 소자의 열화를 방지하고 비가역적 산화로부터 고분자 백본을 보호할 수 있다. 30 RH%에 노출된 HKUST-1/P3HT 혼합 필름은 진공 상태에서 완벽한 장치 성능 회복을 나타내었으며, 적절한 양의 HKUST-1은 P3HT 필름 상에 잘 분산된 HKUST-1 결정을 제공하고 패시베이션 효과를 극대화시켰으나, 과량의 HKUST-1 결정은 응집되어 혼합막에서 약한 패시베이션을 나타내었다. 이 결과는 HKUST-1의 적용은 추가 패시베이션 공정 없이 상기 필름을 패시베이션함으로써 FET의 제한된 수명과 열악한 내구성을 보완할 수 있음을 시사한다.

발명의 효과

[0036] HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막을 사용하여 제작된 하이브리드 습도 센서는 빠른 응답 및 복구 시간과 변화 감지에 대하여 안정적인 성능을 나타내었다. 이는 다양한 MOF를 사용하여 습도 센서 이외에도 매우 민감한 OTFT 가스 센서에 유용하게 사용할 수 있음을 제시한다. HKUST-1에 의한 수분 흡착은 도핑 프로세스를 유도하고, 장치에서 불완전한 공핍 모드를 생성하여, 채널 캐리어를 정공 캐리어로 농축시키고, 드레인 전류를 증가시키고, 임계 전압을 이동시켰다.

[0037] 또한, HKUST-1 입자는 HKUST-1 결정 내에서 물 분자를 포획하고 탁월한 수분 흡수 특성을 가진 캡슐화층으로 기능했다. 공액 고분자에 HKUST-1을 적용하면 FET 소자의 열화를 방지하고 비가역적 산화로부터 고분자 백본을 보호했다. 30 RH%에 노출된 HKUST-1/P3HT 혼합 필름은 진공 상태에서 완벽한 장치 성능 회복을 나타냈다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 (a) HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막을 기반으로 습도 센서 소자를 보여주는 개략도 (b) HKUST-1 결정 구조의 개략도이다.

도 2는 (a) 고배율 (b) 저배율에서 합성된 HKUST-1의 FE-SEM 이미지, (c) 시물레이션된(흑색) 및 합성된(적색) HKUST-1의 X-선 회절 패턴 및 (d) 298K에서의 N_2 흡착 등온선(표면적 $2065 \text{ m}^2/\text{g}$)을 나타내는 그래프이다.

도 3은 다양한 HKUST-1 함량을 갖는 HKUST-1/P3HT 박막의 편광 현미경 이미지이다; 공액 고분자 용액(10mg/mL)에 (a) 0.0 mg/mL (b) 1.0 mg/mL (c) 2.0 mg/mL (d) 3.0 mg/mL (e) 5.0 mg/mL 및 (f) 10.0mg/mL HKUST-1를 혼합하고 커버 유리에 스핀코팅 하였다.

도 4는 0 ~ 30%의 상대 습도 값에서 고정 드레인 전압($V_D = -60V$)에서 HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막의 전달 특성(I_D-V_G)을 나타내는 그래프이다. 다양한 양의 HKUST-1을 P3HT 용액에 첨가하고 HMDS 기판 상에 코팅하여 하이브리드 박막을 제조하였다. (a) 깨끗한 고분자 박막 (b) 1.0 mg / mL (c) 2.0 mg / mL (d) 3.0 mg / mL 및 (e) 5.0 mg / mL HKUST-1; (f) $V_G = 25V$ 에서의 전류 비율과 HKUST-1 함량의 함수로서 임계 전압의 요약.

도 5는 SiO_2/Si 기판 상에 스핀-코팅된 다양한 HKUST-1 농도로 제조된 HKUST-1/P3HT 박막의 광학 현미경 이미지이다; 공액 고분자 용액(10mg/mL)에 (a) 0.0 mg/mL (b) 1.0 mg/mL (c) 2.0 mg/mL (d) 3.0 mg/mL (e) 5.0 mg/mL 및 (f) 10.0mg/mL HKUST-1를 첨가하였다.

도 6은 (a) 상이한 기판 상에 코팅된 HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막의 전달 특성(I_D-V_G)을 나타내는 그래프로, OH, HMDS 및 ODTS 기판을 고정 드레인 전압($V_D = -60V$) 및 다양한 상대 습도(0% ~ 30%)에서 측정하였다. (b) 기판상의 감지 메커니즘의 도식 다이어그램이다: OH(왼쪽) 및 ODTS(오른쪽) 기판.

도 7은 HKUST-1 함량의 함수로서 HMDS 처리된 SiO_2/Si 기판상의 HKUST-1/P3HT 코팅 박막의 수 접촉각을 나타낸 그림이다; (a) 0.0 mg/mL, (b) 5.0 mg/mL, and (c) 10.0 mg/mL HKUST-1.

도 8은 (a) 다른 기판: OH(왼쪽) 및 ODTS(오른쪽) 기판에서 준비된 P3HT 박막에서 HKUST-1의 분포를 보여주는 개략도이고, (b) 에폭시 접착제를 사용하여 각 기판으로부터 하이브리드 막을 분리함으로써 뒤집어진 하이브리드 막의 하부 면의 에너지 분산 형 분광기 맵핑 이미지이다.

도 9는 (a) OH (b) HMDS (c) ODTS 기판에서 분리된 뒤집어진 HKUST-1/P3HT 박막에서 얻은 EDS 데이터이다.

도 10은 Ar 이온 건으로 스퍼터링함으로써 얻어진 하이브리드 막 하부 면의 Cu 2p의 XPS 깊이 프로파일을 나타내는 그래프이다. 막이 Ar에 의해 1분 동안 에칭됨에 따라, 막의 두께는 15nm만큼 감소하였다. 뒤집어진 시료는 (a) OH, (b) HMDS 및 (c) ODTS 기질로부터 박막을 분리하여 준비하였다.

도 11은 (a) 습도 수준 범위(0 ~ 30%) 및 반복되는 주기에서 전달 특성; (b) 스위칭 사이클 수에 따른 $V_D = -60$ 및 $V_G = 25V$ 에서 드레인 전류의 플롯; $V_D = -60V$ 및 $V_G = 25V$, 상대 습도 값 0 ~ 30% 사이에서 (c) 감지 동역학 및 (d) 확대 보기를 나타내는 그래프이다.

도 12는 (a) HKUST-1 / P3HT 혼합 필름을 기반으로 한 장치 구조를 보여주는 개략도, (b) 20 wt% HKUST-1 혼합 P3HT 필름의 전계 방출 주사 전자 현미경 이미지 및 8 면체 HKUST-1 결정 입자(삽도), (c) P3HT 필름에서

HKUST-1 결정의 에너지 분산 분광계 매핑 이미지를 나타내는 도면이다.

도 13은 다양한 전압($V_G = 0V \sim 60V$, step $-20 V$)에서 (a) 무처리 P3HT 필름 및 (b) 20 wt% HKUST-1 혼합 P3HT 필름에 대한 드레인 전류(I_D) 대 드레인 전압(V_D) 플롯, 30 RH %의 습도 분위기하에서 다양한 노출 시간에 고정된 드레인 전압 $V_D = -60V$ 에서 (c) 무처리 P3HT 필름 및 (d) 20 wt% HKUST-1 혼합 P3HT 필름에 대한 드레인 전류(I_D) 대 드레인 전압(V_D) 플롯을 나타내는 그래프이다.

도 14는 21일 동안 30 RH% 습한 대기에 노출하기 전후의 (a) 무처리 P3HT 필름 및 (b) 20 wt% HKUST-1/P3HT 혼합 필름의 X 선 광전자 분광법(XPS) S 2p 스펙트럼,

(c) 무처리 P3HT 필름 및 (d) 혼합 필름으로의 물 분자의 확산을 보여주는 개략도이다.

도 15는 고정 드레인 전압($V_D = -60V$)에서 (a) 무처리 P3HT 필름 및 (b) 20 wt% HKUST-1/P3HT 혼합 필름의 전달 특성(I_D 대 V_G)을 나타내는 도면이다.

도 16은 30 RH% 습한 대기 및 다양한 노출시간하에서 (a) 무처리 P3HT 필름 및 (b) 5 wt% (c) 20 wt% (d) 30 wt% 및 (e) 50 wt%의 다양한 양으로 제조된 P3HT 혼합 필름의 전달 특성(I_D 대 V_G)을 나타내는 도면이다.

도 17은 30 RH% 습한 대기 및 다양한 노출시간하에서 P3HT 필름에서 HKUST-1의 양에 대한 함수로 (a) 오프 전류 (b) 온-오프 비율 및 (c) 임계 전압의 전기적 특성을 나타내는 도면이다.

도 18은 (a) 무처리 P3HT 필름 및 (b) 5 wt% (c) 20 wt% (d) 30 wt% (e) 50 wt% 및 (f) 100 wt%의 다양한 양으로 제조된 P3HT 혼합 필름의 광학 현미경 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 실시예 및 실험예를 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.

[0042] 실시예 1: 습도 센서로 사용하기 위한 HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막

[0043] 제조예

[0044] 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일)(P3HT, 위치규칙성 = 91 - 94%, $M_w = 28$ kDa)는 Rieke Metals Inc.에서 구입하였다.

[0045] P3HT 10mg 및 다양한 양의 HKUST-1(1, 2, 3 및 5mg)을 테트라하이드로푸란(THF, 99.8%) 1mL에 혼합하였다. 효과적인 분산을 달성하기 위해 각 물질을 45°C에서 30분 동안 교반한 후에 혼합하였다. 혼합물을 45°C에서 1시간 초음파 처리하고 45°C에서 4시간 동안 교반 하였다. 이 용액을 300nm 두께의 실리콘 이산화물(SiO_2)층으로 덮인 고농도 도핑 n형 실리콘(Si) 웨이퍼 위에 2000 rpm에서 60초 동안 스핀 코팅(Spin-1200D, Midas) 하였다.

[0046] SiO_2/Si 기판의 표면은 자기 조립 단분자막을 사용하여 표면 에너지를 제어하도록 변형되었다.

[0047] OH 기판은 70°C에서 30분간 피라냐 용액(98% 황산과 35% 과산화수소의 2:1 혼합물)을 사용하여 Si 웨이퍼를 세척하여 제조하였으며, 탈이온수를 사용하여 수차례 행구었다.

[0048] 헥사메틸디실라잔(HMDS, Sigma-Aldrich, Inc.)을 30초 동안 3000 rpm으로 세척된 Si 웨이퍼 상에 스핀 코팅하고 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0049] 옥타데실트리클로로실란(ODTS, Sigma-Aldrich, Inc.)을 1.5시간 동안 톨루엔에 담금으로써 깨끗한 SiO_2/Si 기판 위에 코팅했다. 상부 접촉(top contact) 소자는 새도우 마스크(채널 길이 = 150 μm 채널 폭 = 2000 μm)를 사용하여 스핀 코팅된 HKUST-1/P3HT 박막에 금 소스/드레인 전극을 증착하여 형성되었다.

[0051] 실험조건

[0052] 합성된 HKUST-1의 분자 구조는 Cu K α 방사선을 이용한 X-선 회절(Rigaku smart lab)에 의해 특징지어졌다.

HKUST-1의 N₂ 흡착/탈착 등온선은 Autosorb-iQ Win 소프트웨어 패키지를 사용하여 Quantachrome Instruments(Boynton Beach, FL)로부터 얻었으며 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller 모델을 사용하여 선형 범위에서 계산되었다.

[0053] HKUST-1 입자 크기는 전계 방출 주사 전자 현미경(JEOL, JSM-7800F)을 사용하여 특성화하였으며, Pt 코팅은 분석 전에 처리하였다.

[0054] 광학 현미경(Olympus BX51)을 사용하여 MOF- 혼합 고분자 박막의 광학 이미지를 얻었다.

[0055] 접촉각 측정기(SEO 300A, SEO Co.)를 사용하여 하이브리드 박막 표면의 습윤성을 측정하였다.

[0056] 원소 분석은 JEOL, JSM-7800F가 장착된 에너지 분산 분광기를 사용하여 수행되었다.

[0057] X-선 광전자 분광 스펙트럼은 PHI 5000 Versa Probe II를 사용하여 하이브리드 박막에서 HKUST-1 분포를 조사하였으며, 결합 에너지는 284.5 eV에서 C 1s 피크로 정규화되었다.

[0058] 짧은 에칭 공정이 샘플 표면의 오염을 제거하기 위해 수행되었다. 식각 공정은 1분 간격으로 수행하였고, 각 깊이에서 XPS 데이터를 수집하여 막의 깊이 프로파일을 얻었다.

[0059] 전계효과 트랜지스터의 전기적 성능은 상온에서 반도체 분석기(Keithley 4200-SCS)를 사용하여 추정되었다.

[0060] 하기의 [수학식 1]에 의하여 포화 영역에서 전계효과 이동도(μ)와 임계 전압(V_T)을 계산하였다.

[0061] [수학식 1]

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

[0062]

[0063] 여기서 I_D 는 드레인 전류, V_G 는 게이트 소스 전압, C_i 는 게이트 유전체 커패시턴스(10.8 nFcm^{-2})이다.

[0065] 실험예

[0066] 1) HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막의 합성 확인

[0067] 도 2에 도시된 바와 같이 HKUST-1의 성공적인 합성이 확인되었고 HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막은 형광 HKUST-1 결정 특징을 나타내는 것으로 확인되었다. 이는 도 3에 표시된 편광 현미경 이미지를 사용하여 입증되었다.

[0069] 2) HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막의 전달 특성

[0070] 도 4는 고정 드레인 전압 $V_D = -60V$ 및 상대 습도 0% ~ 30%의 조건에서 HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막의 전달 특성을 나타낸다. 다양한 양의 HKUST-1(0, 1, 2, 3 또는 5mg)을 P3HT 용액(10mg/mL)에 첨가하여 HKUST-1/P3HT 박막을 제작하고 전류 변화를 조사하였다.

[0071] 상대 습도가 증가함에 따라 전체 OTFT 소자에서 전체 드레인 전류 레벨이 증가하고 임계 전압이 양의 값으로 이동했다. 순수한 P3HT 박막에서, $V_G=25V$ 에서의 드레인 전류 레벨은 약간 증가하였고, 상대 습도가 0%에서 30%로 증가하면 임계 전압은 양의 방향으로 5V 아래로 이동했다(도 4a).

[0072] HKUST-1의 함량이 증가함에 따라, 온 전류 레벨과 전계효과 이동도는 감소하였다. 이는 HKUST-1의 비전도 성질이 전하 캐리어 이동을 약화시켰기 때문이다. 습도가 0~ 30% 사이에서 변화함에 따라 드레인 전류 레벨(I_{30}/I_0)과 임계 전압(ΔV_{th})은 HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막에서 민감하게 변화했다.

[0073] 3.0 mg/mL HKUST-1로 제조된 P3HT 박막은 $V_G = 25V$ 에서 I_{30}/I_0 이 80배 변화되고, 임계 전압은 40V만큼 시프트되어, 원래의 P3HT 박막으로부터 얻어진 값과 비교하여 큰 값을 나타내었다(도 4b 내지 4e 참조). I_{30}/I_0 , ΔV_{th} 및 전계효과 이동도의 값은 [표 1]에 나타내었다.

[0075] [표 1] 다양한 HKUST-1 농도로 제조된 HKUST-1/P3HT 박막 소자 성능

농도 (mg/mL) (%)	$\mu_{RH0\%}^{(a)}$ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	$\mu_{RH30\%}^{(b)}$ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	$\Delta V_{th}^{(c)}$	$I_{RH30\%}/I_{RH0\%}^{(d)}$
0.0 (0%)	2.2×10^{-3}	1.6×10^{-3}	4	2.0
1.0 (10%)	1.2×10^{-3}	1.1×10^{-3}	10	6.1
2.0 (20%)	1.0×10^{-3}	9.4×10^{-4}	17	11.4
3.0 (30%)	1.0×10^{-3}	6.5×10^{-4}	40	80.0
5.0 (50%)	9.4×10^{-4}	8.6×10^{-4}	24	17.5

[0076]

[0077]

a) 0%, b) 30%의 상대 습도에서 평균 전계효과 이동도

[0078]

c) 임계 전압 시프트의 변화.

[0079]

d) $V_G = 25\text{V}$ 에서 상대 습도 0%에서의 I_D 와 30%에서의 I_D 의 비율.

[0081]

MOF는 탁월한 표면적 및 기체 흡착 특성을 가지며, 그들은 활성층에서 많은 수의 물 분자를 끌어들이고, HKUST-1 함량이 낮은 소자에서도 전기적 특성에 큰 변화를 가져온다. HKUST-1/P3HT 박막의 감도는 HKUST-1 함량이 증가함에 따라 증가했지만 HKUST-1을 3.0 mg/mL 이상 포함하는 박막에서는 감소했다(도 4f). HKUST-1의 양이 3.0 mg/mL를 초과하는 경우에는 도 5에 나타난 것과 같이 HKUST-1이 응집되었다. HKUST-1 응집은 이용 가능한 표면적 및 검출될 수 있는 분석물의 수를 감소시켜 소자의 감도를 저하시킨다.

[0083]

3) 기관 표면 에너지를 통한 HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막에서 HKUST-1 분포 제어

[0084]

P3HT 박막의 전기적 특성에서 HKUST-1 분포를 제어하기 위해 기관 표면 에너지가 수정하였다. 이를 위해, 기관 표면을 헥사메틸디실라잔(HMDS) 및 옥타데실트리클로로실란(ODTS) 커플링제를 포함하는 자기 조립 단일 층으로 처리하였다. 비교를 위해, SiO_2/Si 기관을 피라니아 용액(OH로 표시)으로 세척하였다. 공액 고분자 용액 중의 HKUST-1 농도는 2.0 mg/mL이었다. 상대 습도가 0에서 30%까지 증가한 후 3가지 다른 기관에 스핀 코팅된 HKUST-1/P3HT 박막의 전달 특성을 측정한 후 상대 습도를 0%로 감소 시켰다.

[0085]

도 6a와 같이 모든 소자에서 상대 습도 수준이 증가함에 따라 드레인 전류 및 임계 전압이 증가한다. 상대 습도 30%에서 친수성 OH 기관은 $V_G=20\text{V}$ 에서의 드레인 전류가 $5.1 \times 10^{-8} \text{A}$ ($I_{30}/I_0 = 80.9$)이고 임계 전압은 60V 시프트 되었으며, 소수성 ODTS 처리 기관으로부터 얻어진 값은 각각 $2.5 \times 10^{-8} \text{A}$ ($I_{30}/I_0 = 13$) 및 11V이었다. HMDS 처리된 기관은 $1.4 \times 10^{-8} \text{A}$ 및 22 V의 중간값을 나타내었다(표 2).

[0087]

[표 2] HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막 소자 성능: OH, HMDS 및 ODTS.

Substrate	$\mu_{RH0\%}^{(a)}$ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	$\mu_{RH30\%}^{(b)}$ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Drain current (I) ^(c)	$\Delta V_{th}^{(d)}$	$I_{RH30\%}/I_{RH0\%}^{(e)}$
OH	3.2×10^{-4}	2.1×10^{-4}	5.1×10^{-8}	60	80.9
HMDS	1.0×10^{-3}	9.4×10^{-4}	2.5×10^{-8}	22	20.0
ODTS	1.3×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.4×10^{-8}	11	13.0

[0088]

[0089]

a) 0%, b) 30%의 상대 습도에서 평균 전계효과 이동도

- [0090] c) $V_G = 20V$ 에서의 드레인 전류
- [0091] d) 임계 전압 시프트의 변화.
- [0092] e) $V_G = 20V$ 에서 상대 습도 0%에서의 I_D 와 30%에서의 I_D 의 비율.
- [0094] HKUST-1 활성층에서 물 분자의 존재로부터 유도된 정공(hole)의 생성 및 인력 때문에 전달 특성은 상대 습도에 따라 다양하게 나타난다. H_2O 를 포함하는 산화성 분자와 p형 반도체 사이의 접촉은 도핑 공정을 유도하고, 반도체 층에서 H_2O 분자와 P3HT의 접촉은 정공을 형성한다.
- [0095] 본 발명에서 상대 습도가 증가함에 따라 반도체 층 내의 전하 캐리어 농도가 향상되고 소자의 턴온(turn-on) 전압이 양의 값으로 이동했다. p형 트랜지스터로부터의 양의 턴온 전압은 정공 도핑(hole doping)을 나타낸다. 높은 음의 게이트 전압에서, 높은 게이트 전압에 의해 유도된 높은 전계효과의 영향으로 인해 드레인 전류가 약간 증가했다.
- [0096] H_2O 분자는 OTFT에서 불완전한 공핍(depletion)을 야기했다. 양의 게이트 전압($V_G > 0$)에서 동작하는 p-형 유기 반도체에서, 정공 캐리어는 유전체 층과 반도체 층 사이의 계면으로부터 밀려난다.
- [0097] 즉 저농도의 이동 정공(mobile hole)만이 채널 영역(주요 전하 캐리어 경로)에 존재하여, OTFT에서 공핍(depletion) 모드를 형성한다. 공핍 모드에서, OTFT는 매우 낮은 전류 레벨을 나타내며, 임계 전압은 0V에 가깝다. 그러나 HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막에서 정공 캐리어는 MOF 내의 H_2O 분자의 존재로 인해 완전히 공핍되지는 않았다. $H_2O(1.94 \text{ D})$ 의 큰 쌍극자 모멘트는 활성층 근방의 정공을 포착하고, 활성층 내의 이동 전하 캐리어의 수가 현저하게 감소하는 것을 방지 하였다(도 6b 참조).
- [0098] 유전체와 반도체 층 사이의 계면에서 전하 캐리어가 풍부해짐에 따라 높은 양의 게이트 전압에서 드레인 전류가 증가하고 임계 전압이 양의 값으로 이동했다. 결과적으로, H_2O 의 큰 쌍극자 모멘트는 도핑 공정으로 작용하여 소자에 불완전한 공핍을 일으키고, 그에 따라 채널 영역에서 정공 캐리어 밀도를 변화시킨다.
- [0099] OH 및 ODTs 기관의 전달 특성은 고분자 박막에 매립된 MOF의 위치에 따라 달라졌다. OH 기관과 같은 친수성 기관에서, HKUST-1은 하부 기관 근처에 위치하였으며, ODTs 기관에서의 HKUST-1은 소수성 기질로부터 대부분 멀게 위치하였다. 반도체 층의 HKUST-1은 높은 표면적(합성 HKUST-1의 경우 $2065 \text{ m}^2/\text{g}$)으로 인해 많은 수의 H_2O 분자를 흡착했기 때문에, 흡착된 H_2O 분자의 위치는 주로 전류를 변화시킨 MOF의 위치에 영향을 받았다.
- [0100] HKUST-1의 표면 에너지는 25.12 mJ/m^2 로 보고되었는데, 이는 HKUST-1의 빈 열린 배위 자리(vacant open coordination site)에서 얻은 값이다. 본 발명자는 HKUST-1의 열린 배위 자리를 H_2O 분자로 채움으로써 수정하였으며, 변형된 HKUST-1의 표면 에너지는 증가할 것으로 예상하였다. P3HT의 표면 에너지는 HKUST-1의 표면 에너지에 비해 상대적으로 소수성인 19.90 mJ/m^2 로 알려져 있다.
- [0101] 본 발명자는 HKUST-1의 높은 표면 에너지로 인해 HKUST-1 함량이 증가함에 따라 하이브리드 박막의 수 접촉각(water contact angle)이 감소하는 것을 관찰했다(도 7). 친수성 기관에서, HKUST-1 분자는 유전체 층과 반도체 층 사이의 인터페이스 부근에 매립되었다. 즉 물 분자가 계면 근처에 위치했다. 유전체/반도체 인터페이스는 전하 캐리어 전송을 용이하게 하는 채널 영역이기 때문에, 이 효과는 전하 캐리어 농도를 향상시켰다.
- [0102] 특히 공핍 모드에서 채널 영역의 물 분자는 깨끗한 고분자 박막 대비 80.9배 더 높은 오프-상태 전류를 얻었으며, 임계 전압 시프트는 높은 값을 가진다($\Delta V_{th} = 60V$).
- [0103] 반면에, 소수성 기관에서 HKUST-1 분자는 유전체-반도체 경계면에서 떨어져 있었다. 소수의 물 분자만이 채널 영역에 위치했다. 이러한 특징은 드레인 전류 또는 임계 전압 시프트($\Delta V_{th} = 11V$)에 큰 영향을 미치지 않는다. 기관의 친수성/소수성에 관한 변경은 전하 캐리어 경로에 존재하는 MOF의 수를 제어할 수 있으며, 이는 소량의 MOF를 사용하여 감지 특성을 개선 시키는데 유용하다.

[0105] **4) HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막의 에너지 분산 분광계(energy dispersive spectrometer, EDS) 분석**

[0106] 도 8은 상이한 기관상 활성층 하부 면의 하이브리드 박막 및 에너지 분산 분광계(energy dispersive spectrometer, EDS) 분석의 개략도를 도시한다. HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막은 에폭시 접착제를 사용하여 각 기관에서 박막을 분리하여 뒤집어졌으며 하이브리드 박막의 바닥면 부근에서 원자 분석을 수행하였다. 친수성 기관의 극성은 극성 물질을 끌어당기지만 반발력은 비극성(소수성) 물질에 작용했다. OH 기관상의 친수성 HKUST-1은 ODTS 기관과 달리 매립된 인터페이스에 가까운 이상적인 위치이며, HKUST-1은 소수성 ODTS와의 반발로 인해 기질에서 먼 곳에 매립되어 있었다. 기관의 물리적 성질은 고분자 박막 내에서 HKUST-1을 재배치하여 OTFT 기반 센서의 전기적 특성에 영향을 미쳤다.

[0107] 도 8b는 하이브리드 박막 바닥면의 EDS 매핑 이미지를 보여준다. 보라색을 띤 Cu원소는 기관의 친수성이 증가함에 따라 박막의 바닥에서 보다 풍부하게 관찰되었다. Cu는 HKUST-1의 구조에 존재하고, 보라색은 HKUST-1의 존재를 나타낸다. 도 9에 제시된 포인트 EDS 데이터는 C, O, Cu 및 S 원소가 존재함을 나타낸다. S와 Cu는 각각 P3HT와 HKUST-1의 존재를 나타낸다. OH 기관상의 Cu의 중량 퍼센트(원자 퍼센트)는 0.45%(0.09%)이고, HMDS 기관에서는 0.23%(0.05%), ODTS 기관에서는 0.20%(0.04%)였다. OH 기관상의 계면 부근의 HKUST-1 농도는 소수성 기질에서 관찰된 농도의 2배였다. HKUST-1은 OH 기질 위층의 바닥면 근처에 매립되었지만 ODTS 기질 층의 바닥 근처에서는 거의 관찰할 수 없었다.

[0109] **5) HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막의 X선 광전자 분광법(XPS)**

[0110] X선 광전자 분광법(XPS)을 사용하여 P3HT 박막에서 HKUST-1의 조성 구배를 박막 깊이의 함수로 조사했다. 도 10은 XPS 측정을 사용하여 매립된 인터페이스 근처의 P3HT 박막에서 HKUST-1의 조성을 비교한다. 3개의 상이한 기관으로부터 박리된 하이브리드 박막은 Ar 이온 건(ion gun)을 사용하여 스퍼터링되어 막을 제거 하였다. 막이 1분 동안 에칭됨에 따라, 막의 두께는 약 15nm만큼 감소되었다. HKUST-1에 해당하는 Cu 신호는 각 두께마다 수집되어 도 10에 나와 있습니다. OH 기관 위에 코팅된 HKUST-1/P3HT 박막은 높은 값을 갖는 Cu 신호를 나타냈지만 HMDS 또는 ODTS 기관에 코팅된 박막은 문헌 경계면 근처에서 매우 작은 값을 갖는 Cu 신호를 나타냈다. 이 결과는 코팅 과정에서 표면 에너지가 HKUST-1과 P3HT 사이에서 수직 상 분리를 강하게 유발한다는 것을 확인했다. ODTS 기관 상에 코팅된 하이브리드 박막은 기관 근처의 바닥 영역에서 무시할 수 있는 Cu 피크를 나타내었다. 2.0mg/mL HKUST-1을 함유하는 P3HT 용액을 사용하여 제조된 3개의 박막은 완전히 상이한 수직 상분리를 나타냈다. 이러한 XPS 결과는 EDS 결과와 일치한다.

[0112] **6) HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막의 가스 센싱 특성**

[0113] HMDS 기관상에 코팅된 HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막의 가스 센싱 특성을 측정하였다(도 11). 전달 특성은 습도 수준을 0%에서 30% 사이로 조정하면서 측정하였다. 고습도 및 저습도에서 수집된 측정 중에서, 센서는 전류 수준과 턴온(turn-on) 전압 모두에서 잘 일치하는 안정적인 성능을 보였다(도 6a). $V_g=25V$ 에서의 전류 레벨은 도 6b에 나타난 전달 곡선에서 추출되었다. 습도 수준은 반응의 변화가 거의 없는 50 사이클을 거쳤으며 안정된 전달 특성을 나타낸다. 도 6c의 감지 동역학은 $V_g=25V$ 및 $V_D=-60V$ 에서 측정되었으며 습도는 0%에서 30% 사이에서 순환되었다. 센서는 0.23초의 응답 시간과 2.91초의 복구 시간으로 센서에 매우 빠르게 반응했다(도 11d). 상기 센서는 MOF에서 물 분자의 느린 탈착으로 인해 응답 시간에 비해 10배 더 느린 복구 시간을 제공했다. 그러나 회복 시간은 대부분의 습도 센서에 대해 합리적인 것을 확인할 수 있다.

[0114] 따라서 MOF/폴리머 하이브리드 박막이 MOF의 우수한 가스 흡착 특성으로 인해 기존의 폴리머 기반 박막에 비해 감도 및 안정성 측면에서 뛰어난 감지 능력을 달성했다는 것을 보여준다.

[0116] **실시예 2. 수분 차단 특성을 갖는 HKUST-1/P3HT 하이브리드 박막**

[0117] **제조예**

[0118] 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일)(P3HT, 위치규칙성 = 91 - 94%, $M_w = 28$ kDa)는 Rieke Metals Inc.에서 구입하였다. HKUST-1은 이전 프로토콜에 따라 합성하였다. 다양한 양의 HKUST-1(0, 5, 20, 30 및 50 wt%) 및 10mg P3HT를 테트라하이드로푸란(THF, 99.8%) 1mL에 혼합하였다. 효과적인 분산을 달성하기 위해 각 재료를 45°C에서 30

분 동안 교반한 후에 혼합하였다. 혼합물을 45℃에서 1시간 초음파 처리하고 45℃에서 4시간 동안 교반하였다.

[0119] 고농도 도핑 n형 실리콘(Si) 웨이퍼가 게이트 전극 및 기판으로 사용되었다. 300nm 두께의 SiO₂ 층이 Si 웨이퍼 상에 성장되었고 유전체 층으로서 사용되었다. SiO₂/Si 기판을 아세톤과 에탄올에서 30분간 초음파 처리하여 세척하였다. 유전체 층과 반도체 활성층 사이의 유기 중간층으로서 헥사메틸디실라잔(HMDS, Sigma-Aldrich, Inc.)을 SiO₂/Si 기판의 깨끗한 표면 상에 3000rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하였다. HMDS 처리된 기판을 6시간 이상 진공하에 보관하였다. 혼합된 HKUST-1/P3HT 용액을 실온에서 3분 동안 냉각시키고 HMDS 처리된 SiO₂/Si 기판 상에 2000rpm에서 60초 동안 스핀 코팅하였다(Spin-1200D, Midas). 스핀 코팅된 HKUST-1/P3HT 필름을 물 또는 용매 분자가 HKUST-1 층의 기공을 차지하지 못하도록 고진공 하에서 밤새 건조했다. 상부 콘택트 디바이스는 스핀 코팅된 HKUST-1/P3HT 막 위에 웨도우 마스크(채널 길이 = 100 μ m, 채널 폭 = 2000 μ m)를 통해 금 소스 및 드레인 전극을 증발시킴으로써 제작되었다.

[0121] 실험조건

[0122] HKUST-1 및 HKUST-1/P3HT 혼합 필름을 특성화하기 위해 15kV의 가속 전압을 사용하는 전계 방출 주사 전자 현미경(JEOL, JSM-7800F)을 사용하였다.

[0123] 원소 맵핑 이미지는 JEOL, JSM-7800F가 장착된 에너지 분산형 분광기를 사용하여 15 kV의 가속 전압을 사용하여 얻어졌다.

[0124] 전계 방출 주사 전자 현미경 및 에너지 분산 분광학 이미지를 수집하기 전에 Pt 코팅 공정이 적용되었다.

[0125] 고분자 백본의 산화는 PHI 5000 Versa Probe II에서 단색 Al K α X 선 소스를 사용하는 X선 광전자 분광학을 통해 조사되었다.

[0126] 표면층에 오염된 탄소를 제거하기 위해 짧은 예칭 공정(30초)을 수행하였다.

[0127] 전계효과 트랜지스터의 전기적 성능을 평가하기 위해 반도체 분석기 (Keithley 4200-SCS)와 가스 챔버 (M5VC, MS TECH)를 사용하였다.

[0128] 습도에 노출된 샘플의 전기적 특성은 샘플을 지정된 시간 간격 동안 상대 습도(RH)가 30% 인 어두운 조건에서 실온에서 보관한 후 측정되었다.

[0129] FET 장치의 전기적 특성은 필름 제조 후 21일에 걸쳐 측정되었다.

[0130] 습식 N₂ 및 건조 공기의 가스 혼합물은 질량 유동 제어기(mass flow controller)를 사용하여 조절 하였다.

[0131] 상대 습도 수준은 습도계(Testo, 정확도의 ± 0.1 %)를 사용하여 추정했다.

[0132] 포화 영역에서 전계 효과 이동도(μ)와 임계 전압 (V_T)이 얻어졌다.

[0134] 실험예

[0135] 1) HKUST-1/P3HT 혼합 필름의 이미지 분석

[0136] HKUST-1/P3HT 혼합 필름은 용액 중에 10mg/mL P3HT에 2mg HKUST-1을 첨가하여 스핀 코팅을 통해 제조되었다. 상기 필름을 무처리 P3HT 필름 특성과 비교하였다. 도 12(a)와 같이 HKUST-1/P3HT 혼합 필름을 FET의 활성층으로 사용하고 20℃에서 30%의 상대 습도로 지정된 시간 간격 동안 노출시켜 환경 안정성 특성을 모니터링 하였다.

[0137] 0.9 ~ 1.5 μ m 크기의 HKUST-1 결정이 성공적으로 합성되었고 P3HT 박막의 HKUST-1은 도 12(b)의 삽도(inset)에 표시된 확대 SEM 이미지에서 8면체 결정을 특징으로 하는 것으로 확인되었다. 20 wt%의 HKUST-1 및 P3HT 혼합 필름에서 HKUST-1 결정은 도 12(b)와 같이 수십 마이크로미터 떨어진 80 ~ 90nm 두께의 P3HT 필름에 삽입되었다.

[0138] 도 12(c)는 20 wt% HKUST-1 및 P3HT 혼합 필름의 에너지 분산 분광계(EDS) 맵핑 이미지를 보여준다. 빨간색으로

나타낸 원소 S가 필름을 통해 관찰되었고 보라색으로 나타낸 Cu 원소가 팔면체 HKUST-1 결정에서 관찰되었다. S는 P3HT의 성분이고, 빨간색은 P3HT 사슬(chain)의 존재를 나타낸다. Cu는 HKUST-1의 구조 내에 존재하고, 상기 보라색은 HKUST-1의 존재를 나타낸다. EDS 매핑 이미지는 P3HT 필름에서 HKUST-1 조성을 확인했으며 도 1(b)에 표시된 작은 입자가 HKUST-1 결정체임을 확인했다.

[0140] 2) 30 RH%의 습도 조건하에서 HKUST-1/P3HT 혼합 필름의 전기화학적 특성 분석

[0141] 다양한 게이트 전압($V_g = 0V \sim 60V$, step $-20 V$)에서 무처리 P3HT 막과 20 wt% HKUST-1 혼합 P3HT 막에 대한 드레인 전류(I_D) 대 드레인 전압(V_D)을 도 13(a) 및 13(b)에 도시하였다.

[0142] 이러한 출력 특성은 21일 동안 $20^\circ C$ 에서 30 RH% 미만의 습한 조건에서 얻어졌다. 무처리 P3HT 막에서는 포화 상태가 좋지 않았고 $V_g = 0V$ 에서의 드레인 전류 값은 21일 이후에 -0.231 에서 $-0.908 \mu A$ 로 증가했다. HKUST-1/P3HT 혼합 필름은 충분한 포화를 나타냈으며 $V_g = 0V$ 에서의 드레인 전류 값은 21일 이후에 -0.176 에서 $-0.324 \mu A$ 로 약간 증가했다.

[0143] 도 13(c)와 13(d)는 21일 동안 일정한 드레인 전압 $V_D = -60V$ 에서 무처리 P3HT 필름과 HKUST-1/P3HT 혼합 필름의 전달 특성 변화를 보여준다. 디바이스를 30 RH% 대기 하에 보관하고, 전기 특성을 측정하여 습도가 장치 특성에 미치는 영향을 확인했다. 습한 조건에서 노출 시간이 증가함에 따라 무처리 P3HT 필름과 HKUST-1/P3HT 혼합 필름은 오프 전류 값이 증가하고 온 오프 비율이 감소하며 임계값 전압이 양수 값으로 이동하는 것을 확인할 수 있다.

[0144] 무처리 P3HT 필름의 오프 전류 값(off-current value)은 1.57×10^{-9} 에서 $1.28 \times 10^{-7} A$ 로 급격히 증가했으며, 21일 후에 온 오프 비율 값(on-off ratio value)은 2.62×10^1 로 감소하였다.

[0145] 이 결과는 무처리 P3HT 막이 전류 스위칭(current switching)이 가능한 트랜지스터로서 기능 할 수 없음을 나타낸다. HKUST-1/P3HT 혼합 필름의 오프 전류 값은 2.17×10^{-9} 에서 $1.30 \times 10^{-8} A$ 로 약간 증가했으며 온-오프 비율은 21일 후에 10^2 를 초과하여 양호한 환경 안정성을 나타냈다.

[0146] 전계 효과 이동도는 원래 P3HT 필름에서 31% 감소했지만 HKUST-1/P3HT 혼합 필름에서는 이 값이 변하지 않았다. 임계값 전압(threshold voltage)은 무처리 P3HT 막에서 양의 값으로 48V만큼 이동되었지만 HKUST-1/P3HT 혼합 막에서는 23V의 변화만 관찰되었다. HKUST-1/P3HT 혼합 필름은 21일 동안 30 RH% 조건에 노출되었을 때에도 트랜지스터 성능을 유지했다. 이들 필름의 전기 특성을 표 3의 습도 분위기 노출 시간에 따라 나열하였다.

[0148] [표 3] 30 RH%, 다양한 노출 환경하에서 무처리 P3HT 필름 및 HKUST-1/P3HT 혼합 필름의 성능 비교

Time (d)	Pristine P3HT film				HKUST-1/P3HT blended film (20 wt%)			
	μ^a (cm ² Vs)	Off-current	On-off ratio	V_{th}^b	μ^a (cm ² Vs)	Off-current	On-off ratio	V_{th}^b
0(As spun)	1.82×10^{-3}	1.57×10^{-9}	1.29×10^3	18	1.68×10^{-3}	2.17×10^{-9}	9.17×10^2	10
1	1.87×10^{-3}	1.73×10^{-9}	1.21×10^3	19	1.88×10^{-3}	3.99×10^{-9}	6.17×10^2	16
2	1.81×10^{-3}	2.04×10^{-9}	1.09×10^3	24	1.72×10^{-3}	2.42×10^{-9}	8.85×10^2	12
3	1.74×10^{-3}	3.02×10^{-9}	7.97×10^2	32	1.70×10^{-3}	2.64×10^{-9}	8.33×10^2	14
4	1.68×10^{-3}	3.14×10^{-9}	7.75×10^2	33	1.68×10^{-3}	3.27×10^{-9}	7.03×10^2	19
5	1.64×10^{-3}	6.47×10^{-9}	4.27×10^2	42	1.76×10^{-3}	5.21×10^{-9}	4.93×10^2	25
7	1.42×10^{-3}	2.93×10^{-8}	1.03×10^2	54	1.51×10^{-3}	9.09×10^{-9}	2.77×10^2	29
14	1.40×10^{-3}	3.46×10^{-8}	8.58×10^1	56	1.54×10^{-3}	1.17×10^{-8}	2.26×10^1	32
21	1.25×10^{-3}	1.28×10^{-7}	2.62×10^1	66	1.47×10^{-3}	1.30×10^{-8}	1.96×10^1	33

[0149] ^aField-effect mobility calculated in the saturation regime. ^bThreshold voltage.

[0151] **3) 30 RH%의 습도 조건하에서 HKUST-1/P3HT 혼합 필름의 XPS 분석**

[0152] 도 14(a)와 14(b)는 무처리 P3HT 필름과 20wt% HKUST-1 혼합 P3HT 필름이 21일 동안 30 RH %의 습도 조건에 노출된 후 XPS 스펙트럼에서 S 2p 코어 레벨이 시프트 되었다는 것을 보여준다. 습한 대기 노출 전에 S 2p 코어 레벨은 저 산화 상태(low oxidation state)의 P3HT에 기인한 P3HT와 HKUST-1 혼합 P3HT 필름 각각에 대해 163.2와 163.3으로 중심에 있었다.

[0153] 무처리 P3HT 필름을 21일 동안 30 RH%의 습도 조건에 노출 시키면 P3HT의 부분 산화로 인해 S 2p 피크가 163.2에서 163.4eV로 더 높은 결합 에너지 쪽으로 이동했다. HKUST-1 혼합 P3HT 필름의 경우, 습도 조건에 노출되어도 XPS 스펙트럼에서의 S 2p 피크는 변하지 않았다. 이 XPS 결과는 P3HT 필름의 HKUST-1이 수분을 효율적으로 포획하고 탁월한 수분 흡착 특성으로 인해 P3HT가 산화되는 것을 방지함을 나타낸다.

[0154] P3HT 막의 산화는 반도체 층에 첨가된 HKUST-1의 우수한 다공성에 의해 방지되었다. P3HT 활성층에서 HKUST-1의 역할에 대한 개략적인 그림은 도 14(c)와 14(d)에 도시하였다. 물 분자가 필름 쪽으로 이동함에 따라, 현저한 자유 부피를 갖는 비정질(amorphous) P3HT 매트릭스는 물 분자가 P3HT 층을 관통하여 P3HT 필름을 산화시킬 수 있게 한다. 상기 물 분자는 공액 고분자 백본에 화학적으로 흡착되어 활성층에서 효율적인 전하 수송을 방해하여 전기적 성능이 떨어진다. 반면 HKUST-1 혼합 P3HT 필름에서는, HKUST-1은 HKUST-1 결정의 구멍 안에 물 분자와 흡착된 물 분자를 흡착시켰다. 대부분의 물 분자는 HKUST-1 결정 내부에 포획되었으며, 소수의 물 분자만이 반도체 층을 관통하고 P3HT를 산화시켰다. 필름에 HKUST-1이 존재하면 보호층 역할을 하여 장시간 동안 소자의 전기적 특성을 안정화시켰다.

[0156] **3) 30 RH%의 습도 조건하에서 HKUST-1/P3HT 혼합 필름의 전달특성 분석**

[0157] 도 15와 같이 무처리 P3HT 필름 또는 HKUST-1/P3HT 필름으로 제조된 장치의 성능이 회복되었다. FET 소자의 전달 특성은 노출 조건(exposure condition)을 변경함으로써 얻어졌다. 무처리 P3HT 필름 또는 HKUST-1/P3HT 필름을 기반으로 한 FET 소자는 21일 동안 30 RH% 습도하에 보관되었으며, FET 소자의 전달 특성을 측정하였다.

[0158] 이들 FET 소자를 진공 하에 10분(회수) 동안 저장하고, FET 소자의 전달 특성을 측정하였다. 미처리된(as-spun) P3HT 필름을 30 RH %의 습도 조건에 노출 시키면 오프 전류 레벨이 크게 증가하고, 무처리 P3HT 필름의 오프 전류는 진공 하에서 측정된 미처리된(as-spun) 필름 값의 34%로 회복되었다. 반면, HKUST-1 P3HT 혼합 필름은 초기 P3HT 필름에 비해 오프 전류가 약간 증가했으며, HKUST-1/P3HT 혼합 필름은 진공 하에서 우수한 소자 성능 회복을 보였다. H₂O 분자는 P3HT 층을 관통하고 P3HT 백본에 비가역적으로 흡착되어, P3HT 필름을 산화시킨다.

[0159] 반면에, HKUST-1 혼합 필름에서는, 물 분자는 HKUST-1 결정에 물리적으로 흡착되어 진공 상태에서 쉽게 탈착되

었다. 이러한 결과는 고분자 FET에서 HKUST-1의 존재가 소자를 안정화시키고 고도의 다공성 MOF를 통해 가역 성능을 제공함을 나타낸다.

[0160] 본 발명자는 P3HT 필름에 존재하는 HKUST-1의 양을 변화시킴으로써 FET 장치 성능에 대한 MOF의 정량적 효과를 조사했다. 5, 20, 30, 50 wt%의 HKUST-1 혼합된 P3HT 필름을 제조하고 21일 동안 30 RH%의 습도 조건에 노출시켰다.

[0161] 고정 드레인 전압, $V_D = -60V$ 에서 무처리 필름 및 혼합 필름의 전달 특성을 도 16에 도시하였다. 제조된 소자의 전계 효과 이동도, 오프 전류, 온 오프 비율 및 임계 전압을 포함한 전기적 특성은 도 17에 도시하였다.

[0162] HKUST-1의 양이 0, 5, 20, 30 wt%로 증가함에 따라 오프 전류 수준은 1.28×10^{-7} 에서 4.97×10^{-8} , 1.30×10^{-8} 및 1.12×10^{-8} A로 감소했다. 오프 전류(off-current)는 HKUST-1의 양이 20-30 wt%까지 증가함에 따라 노출 시간과 함께 약간 증가했다.

[0163] 무처리 P3HT 필름은 2.62×10^1 의 작은 온 오프(on-off) 비율을 나타내었으며, 반면 20 및 30 wt% HKUST-1 혼합 P3HT 필름은 21일 후에 각각 1.96×10^2 및 2.06×10^2 의 값을 유지했다. 임계 전압의 양의 값으로의 이동은 원래의 P3HT 막에서 약 50V 였지만 20, 30 wt%의 HKUST-1 혼합된 P3HT 막에서는 20V였다.

[0164] HKUST-1 결정체는 절연 특성을 나타내므로 채널 영역에서 전하 수송을 약간 방해한다. 그러나 HKUST-1/P3HT 혼합 필름과는 달리 무처리 P3HT 필름의 전계 효과 이동도는 급격히 감소하였으며, 노출 시간이 증가함에 따라 전계 효과 이동도가 유지되었다.

[0165] 특정 노출 시간에서 각 소자에 대해 측정된 값은 표 4에 나열되어 있다.

[0167] [표 4] 30 RH%의 습도 조건에 노출 전과 후에서의 무처리 P3HT 필름 및 HKUST-1/P3HT 혼합 필름의 전기적 특성 비교

	Time	μ^2 (cm ² Vs)	Off-current	On-off ratio	V_{th}^b
Pristine	As spun	1.82×10^{-3}	1.57×10^{-9}	1.29×10^3	18
	21 days	1.25×10^{-3}	1.28×10^{-7}	2.62×10^1	66
5 wt%	As spun	1.78×10^{-3}	1.37×10^{-9}	1.24×10^3	19
	21 days	1.44×10^{-3}	4.97×10^{-8}	5.67×10^1	57
20 wt%	As spun	1.68×10^{-3}	2.17×10^{-9}	9.17×10^2	10
	21 days	1.47×10^{-3}	1.30×10^{-8}	1.96×10^2	33
30 wt%	As spun	1.69×10^{-3}	1.32×10^{-9}	1.21×10^3	14
	21 days	1.44×10^{-3}	1.12×10^{-8}	2.06×10^2	32
50 wt%	As spun	1.82×10^{-3}	1.84×10^{-7}	1.32×10^3	10
	21 days	1.85×10^{-3}	6.20×10^{-8}	6.34×10^1	42

^aField-effect mobility calculated in the saturation regime. ^b Threshold voltage.

[0168]

[0170] 오프 전류는 21일 후에 50 wt% HKUST-1/P3HT 혼합 필름에서 약간 높았다(6.20×10^{-8} A).

[0171] 20 및 30 wt% HKUST-1/P3HT 혼합 필름은 최적 처리 조건을 거치고 21일 후에 오프 전류, 온 오프 비율 및 임계 전압 측정치에 대한 유사한 전기 특성 결과를 표시하였다. 50 wt%의 HKUST-1 결정 혼합 필름에서, 혼합 필름의 안정성이 악화되어 5 wt%의 HKUST-1 혼합 필름의 것과 유사한 전기적 특성을 나타내었다.

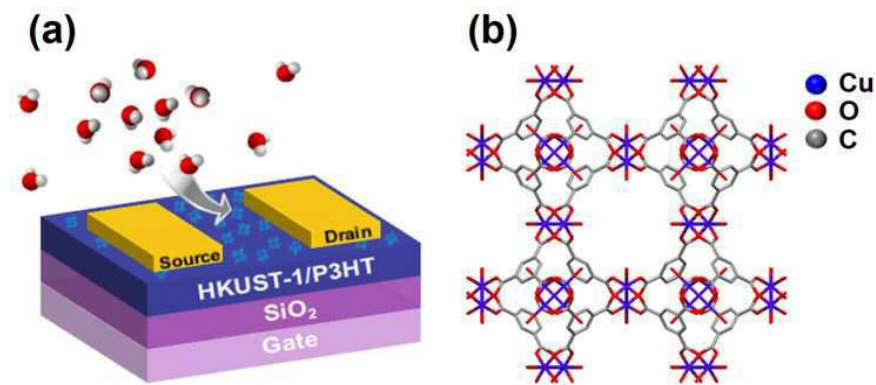
[0173] 4) 30 RH%의 습도 조건하에서 HKUST-1/P3HT 혼합 필름의 광학 현미경 분석

[0174]

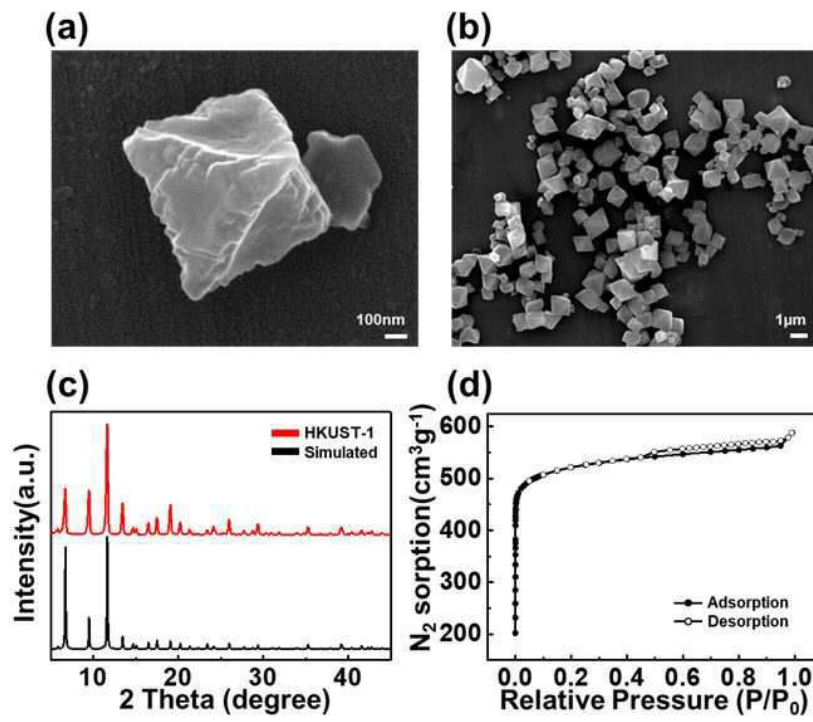
HKUST-1 함량 값을 수반한 형태학적 변화를 광학 현미경을 사용하여 조사 하였다(도 18). HKUST-1의 양이 증가 함에 따라 광학 이미지에 많은 결정 입자가 관찰되었다. HKUST-1의 양이 30 wt%를 초과하면, 수십 마이크로미터 크기의 응집 입자가 관찰된다. 30 wt%를 초과하는 과량의 HKUST-1은 결정 응집을 유도하고, 응집된 입자는 HKUST-1의 유효 표면적을 감소시켰다. 이들 필름의 복합 고분자는 습기가 많은 조건에 쉽게 노출되고 분해되었다. HKUST-1 배합된 P3HT 필름의 20 및 30 wt%는 안정한 전기적 특성을 나타내었으며, HKUST-1 결정은 낮은 응집도를 가지며 P3HT 층 전반에 잘 분포되어 있었다. 필름에 HKUST-1을 최적으로 혼합하면 습기가 많은 대기 환경에서 장시간 노출시에도 오프 전류의 증가를 억제하고, 전계 효과 이동도를 낮추며, 임계 전압을 이동시키고 높은 온 오프 비율을 유지한다.

도면

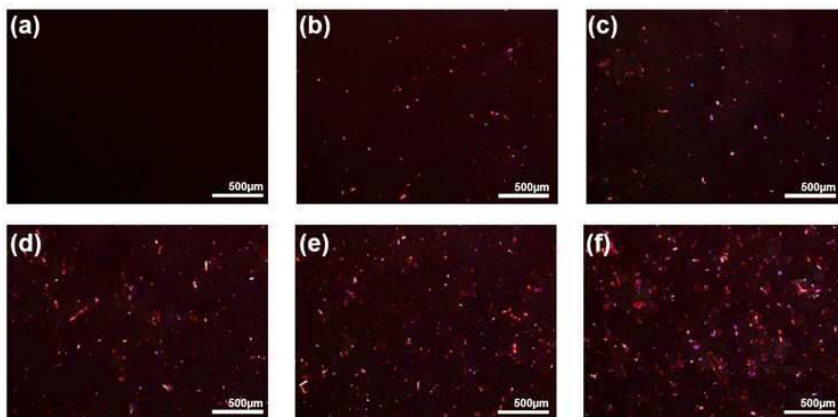
도면1



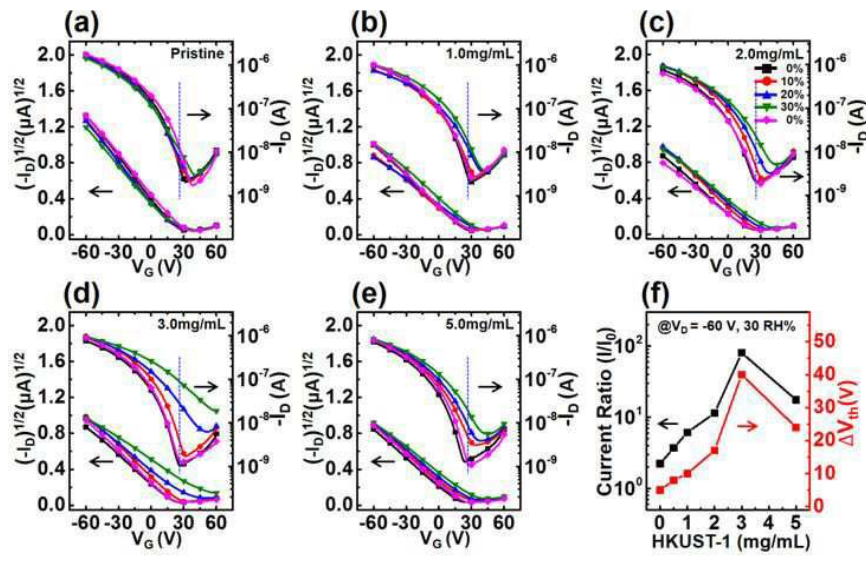
도면2



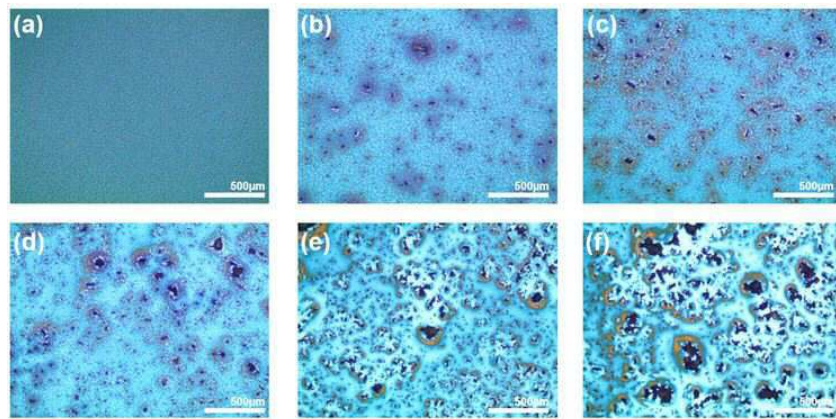
도면3



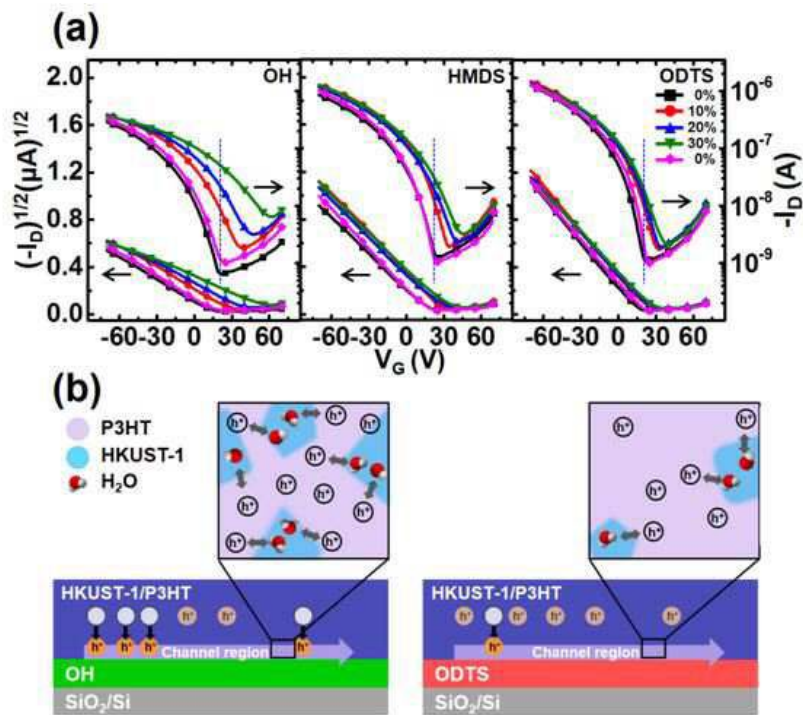
도면4



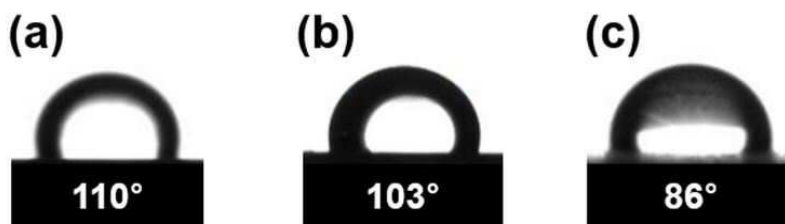
도면5



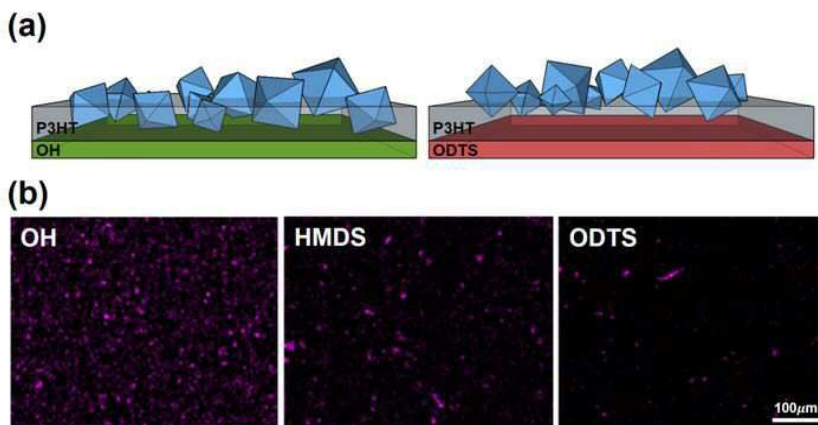
도면6



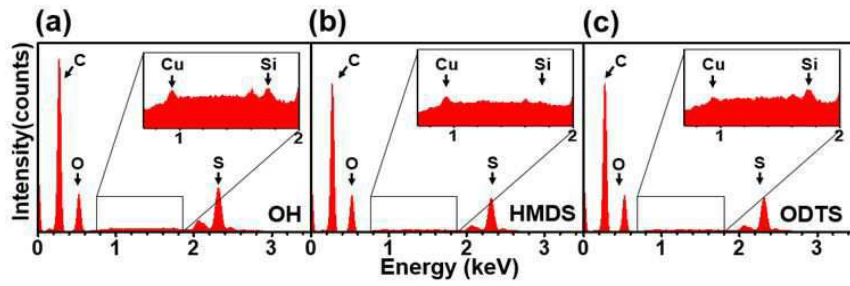
도면7



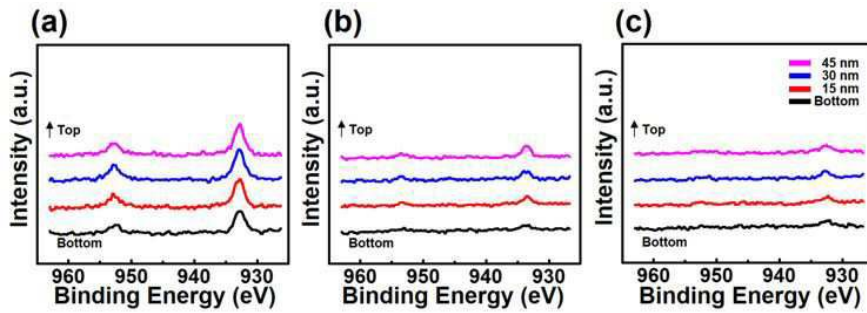
도면8



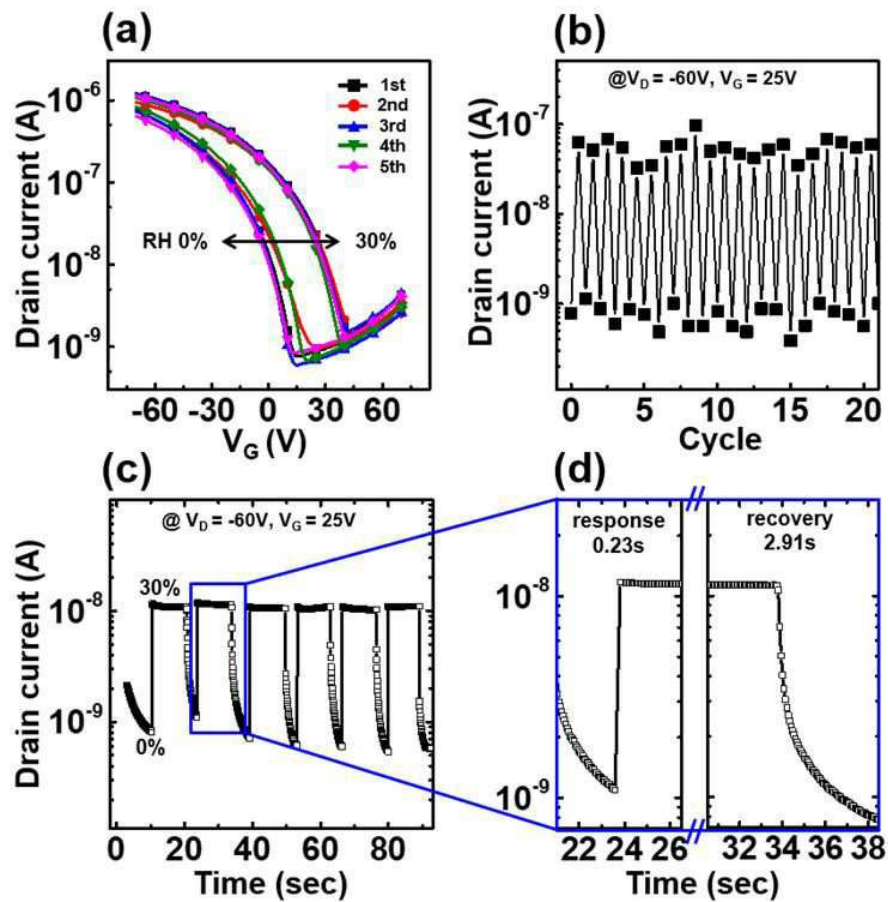
도면9



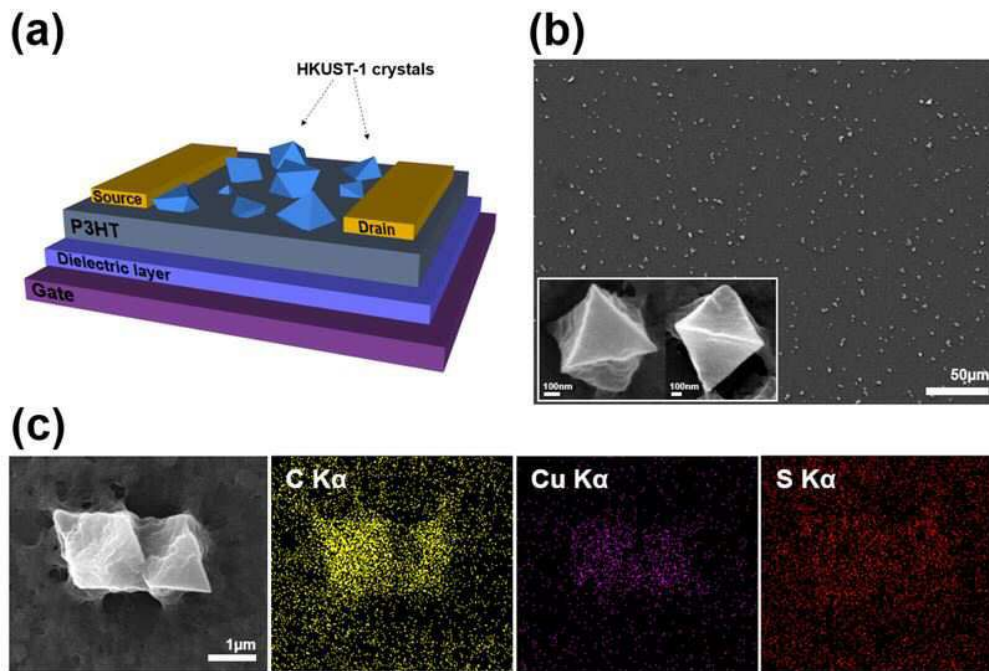
도면10



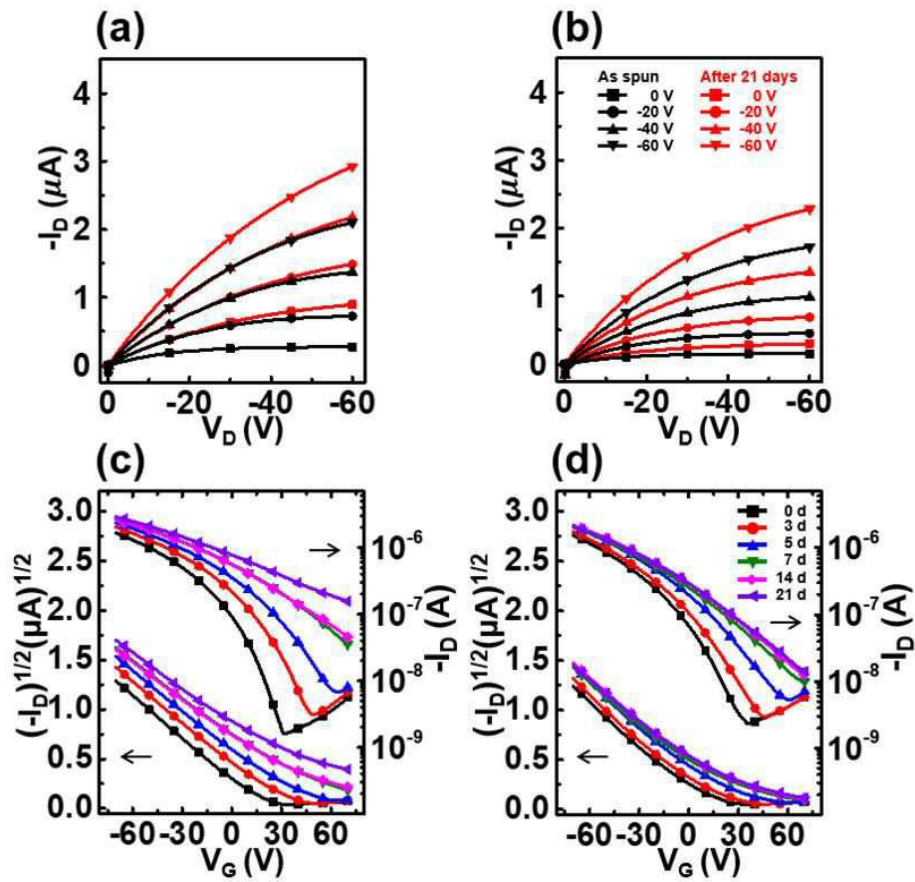
도면11



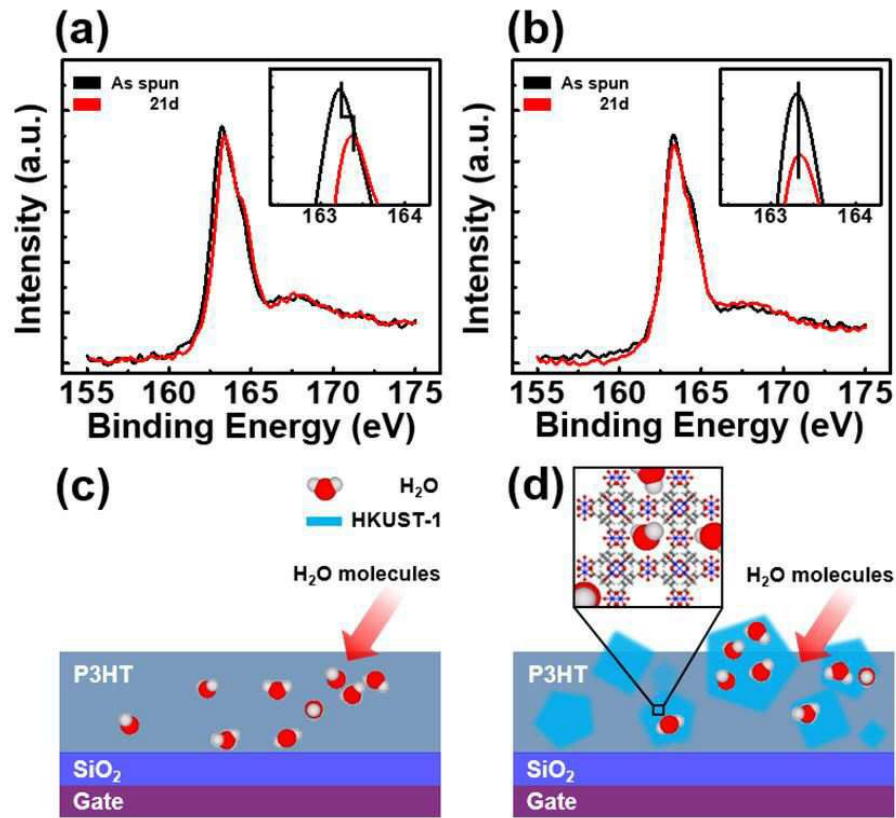
도면12



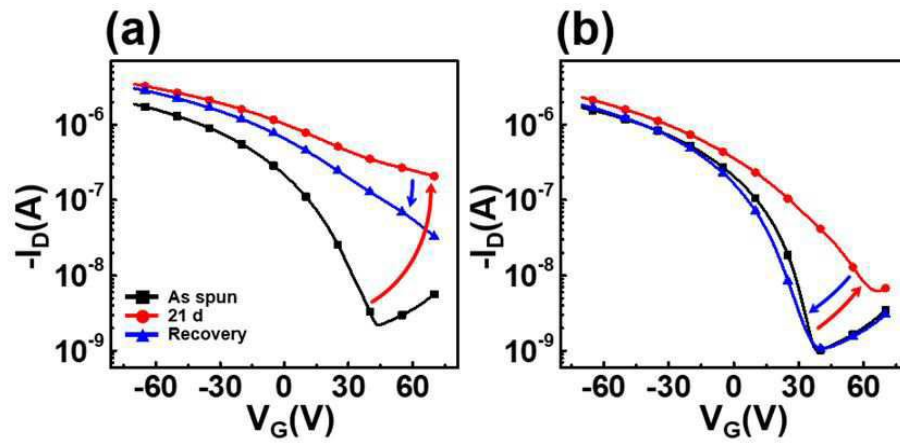
도면13



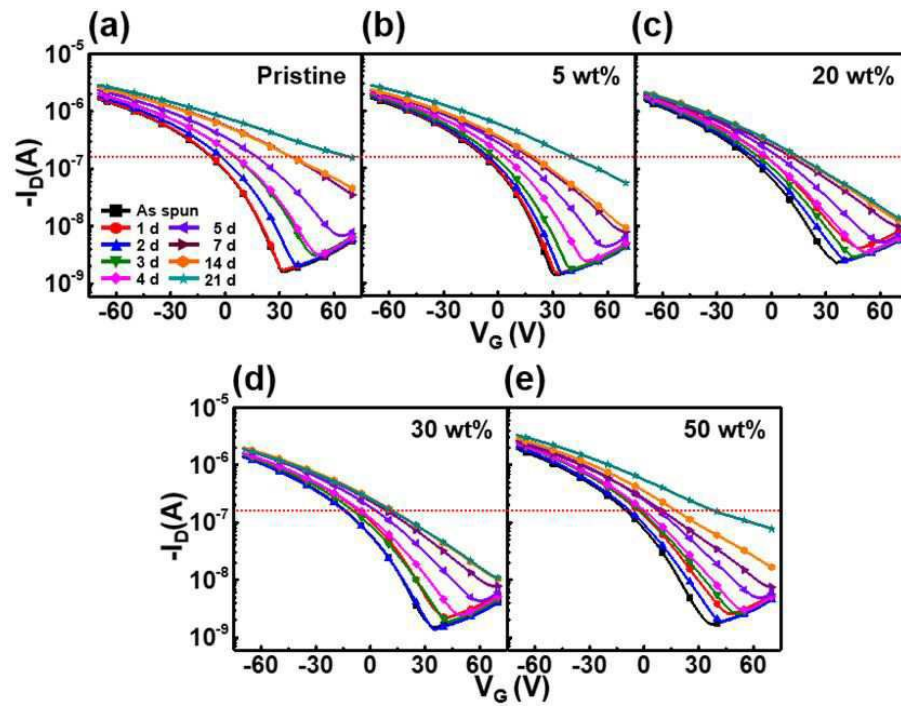
도면14



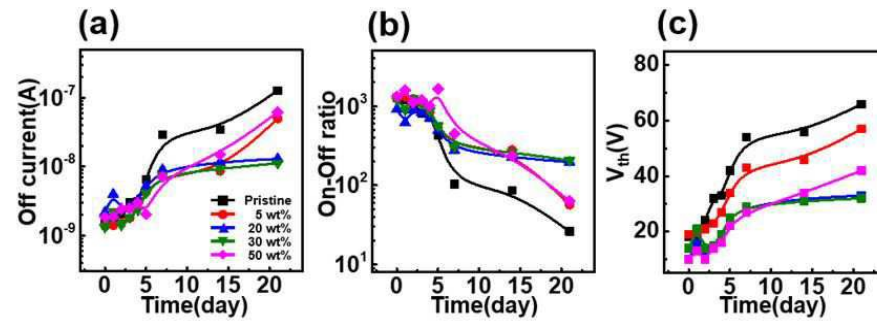
도면15



도면16



도면17



도면18

