(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월10일
(11) 등록번호 10-1732814
(24) 등록일자 2017년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/10 (2006.01) *H01L 31/0256* (2006.01)
H01L 51/05 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/102 (2013.01)
H01L 51/0508 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0154733
(22) 출원일자 2015년11월04일
심사청구일자 2015년11월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130046110 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
박영돈
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 공과대학 8호관 에너지화학공학과 570호 (송도동,인천대학교)
김신애
인천광역시 남구 주안7동 1432-157
(74) 대리인
차준용

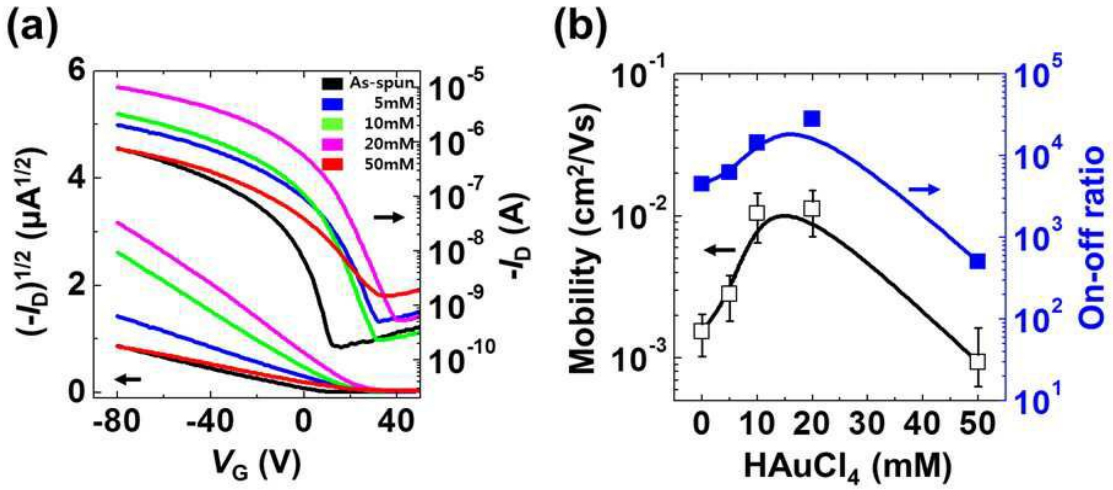
심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 **유기박막 트랜지스터용 ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ 전극의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 유기박막 트랜지스터(OTFT)용 전극의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전도성 고분자인 PEDOT:PSS 용액에 $HAuCl_4$를 PEDOT:PSS의 응집 내지 침전이나 Au 나노입자가 형성되지 않도록 하는 소량의 저농도로 첨가하여 도핑하고, 표면의 젖음성을 조절하여 PEDOT:PSS가 셀프-패터닝되도록 함으로써, PEDOT:PSS 사슬의 재조직화 및 입체적 변화를 유도하여 정렬된 구조를 형성하고, 이를 이용한 전극의 전기전도도, 전하이동도 등 전기적 특성을 크게 향상시키며, 기판 상에 패턴 전극을 효율적으로 형성할 수 있도록 하는 유기박막 트랜지스터(OTFT)용 전극의 제조방법, 이로부터 제조된 PEDOT:PSS 패턴 전극, 및 이를 포함하는 유기박막 트랜지스터(OTFT)에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01L 2031/0344 (2013.01)
H01L 2924/1307 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020100084063 A*
Applied Physics Express 8, 061601, 2015*
J.Phys.Chem., 112, 1705-1710, 2008*
Electrochemical and Solid-State Letters, 12 (8), H312-H314, 2009
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014R1A1A2057015
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기본연구
연구과제명 π-전자분자 기반 n차원 나노구조체의 전하이동 메카니즘 분석
기 여 율 1/1
주관기관 인천대학교 산학협력단
연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

유기박막 트랜지스터(OTFT)용 소스/드레인 전극의 제조방법으로서,

a) 게이트 상에 유전체층을 형성한 뒤 소수성 말단기를 가진 화합물을 적용하여 표면을 소수성으로 개질하는 단계;

b) 상기 소수성으로 개질된 표면을 선택적으로 친수화 처리하여, 서로 다른 젖음성(Wettability) 특성을 갖는 표면을 얻는 단계; 및

c) $HAuCl_4$가 도핑된 PEDOT:PSS 용액을 상기 서로 다른 젖음성(Wettability) 특성을 갖는 표면 상에 적하하여 친수화 처리된 영역에만 PEDOT:PSS가 형성되도록 함으로써, 패턴화된 PEDOT:PSS 소스/드레인 전극을 얻는 단계;를 포함하며,

상기 b) 단계의 선택적 친수화는 상기 소수성으로 개질된 표면에 섀도 마스크를 통해 UV/오존을 조사하여 수행되는 것이고,

상기 $HAuCl_4$가 도핑된 PEDOT:PSS 용액은 PEDOT:PSS 용액에 $HAuCl_4$를 첨가하여 PEDOT:PSS를 산화 및 도핑시키되, $HAuCl_4$를 전체 용액 중 $HAuCl_4$의 농도가 10 mM이 되도록 첨가하여 준비되는 것이며,

상기 $HAuCl_4$가 도핑된 PEDOT:PSS 용액 준비시, PEDOT:PSS의 응집 또는 침전이 발생하지 않고, Au 나노입자가 형성되지 않는 것이고,

상기 유기박막 트랜지스터(OTFT)는 상기 PEDOT:PSS 소스/드레인 전극이 유기 반도체층 아래에 위치하는 하단-접촉 유기박막 트랜지스터(Bottom-contact OTFT)이며,

상기 유기 반도체층은 폴리(3-헥실사이오펜)(Poly(3-hexylthiophene); P3HT) 박막인 것인,

유기박막 트랜지스터(OTFT)용 소스/드레인 전극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

제조된 유기박막 트랜지스터(OTFT)용 소스/드레인 전극의 전하이동도는 0.01 cm^2/Vs인 것을 특징으로 하는,

유기박막 트랜지스터(OTFT)용 소스/드레인 전극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 유전체층은 SiO_2 유전체층인 것을 특징으로 하는,

유기박막 트랜지스터(OTFT)용 소스/드레인 전극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 소수성 말단기를 가진 화합물은 옥타데실트리클로로실란(ODTS)인 것을 특징으로 하는,

유기박막 트랜지스터(OTFT)용 소스/드레인 전극의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기박막 트랜지스터(OTFT)용 전극의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전도성 고분자인 PEDOT:PSS 용액에 $HAuCl_4$를 PEDOT:PSS의 응집 내지 침전이나 Au 나노입자가 형성되지 않도록 하는 소량의 저농도로 첨가하여 도핑하고, 표면의 젖음성을 조절하여 PEDOT:PSS가 셀프-패터닝되도록 함으로써, PEDOT:PSS 사슬의 재조직화 및 입체적 변화를 유도하여 정렬된 구조를 형성하고, 이를 이용한 전극의 전기전도도, 전하이동도 등 전기적 특성을 크게 향상시키며, 기판 상에 패턴 전극을 효율적으로 형성할 수 있도록 하는 유기박막 트랜지스터(OTFT)용 전극의 제조방법, 이로부터 제조된 PEDOT:PSS 패턴 전극, 및 이를 포함하는 유기박막 트랜지스터

(OTFT)에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수계 전도성 고분자, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시사이오펜):폴리(스티렌설포네이트)(이하, 본원에서 "PEDOT:PSS"로 약칭함)는 인쇄가능한 전극 재료로서 많은 관심을 받고 있다. 구체적으로 순수 H_2O에서 제조된 PEDOT:PSS는 가시 영역에서 광학적으로 투명하고, 열적으로 안정하며, 쉽게 스핀 코팅할 수 있어 공정용이성 또한 우수하다는 장점을 지닌다. 이러한 PEDOT:PSS는 유기박막 트랜지스터(OTFT), 유기 발광 다이오드 및 유기 태양전지와 같은 유기 소자의 전극 내지 정공수송층 재료로서 광범위하게 이용되고 있다.

[0003] 그러나, 일반적으로 PEDOT:PSS 인쇄 전극으로부터 제조된 소자의 전기적 특성은 금속-증착 전극 또는 무기(Inorganic) 전극으로부터 제조된 소자보다 상대적으로 열악하다. 이는 PEDOT:PSS의 낮은 전기전도도에 기인한 것으로, PEDOT:PSS 박막의 전기전도도를 향상시키기 위한 몇몇 시도들이 진행된 바 있다. 이러한 종래의 연구들은 대부분 물리적/화학적 접근법에 초점을 둔 것으로, 유기 용매, 이온성 액체, 계면활성제 또는 산의 첨가 내지 후-처리(Post-treatment)에 의해 PEDOT:PSS의 전도도가 크게 증가할 수 있다고 언급하고 있다. 본래 PEDOT:PSS 박막은 무정형이지만, 공용매(Co-solvent)를 첨가하면 작은 입체적 변화가 생겨 전도도를 향상시키게 된다.

[0004] 이처럼 PEDOT:PSS의 전도도 개선을 위한 일부 진전이 있었지만, 고성능의 유기 전자소자를 개발하기 위해서는 전도도 증대의 기초가 되는 메커니즘에 대한 명확한 이해가 수반되어야 한다.

[0005] 이에, 본 발명은 OTFT의 소스 및 드레인 전극 제조에 사용되는 PEDOT:PSS 용액에 $HAuCl_4$를 첨가하는 간단한 도핑 공정이 소자의 성능 최적화와 관련이 깊고, 표면의 젖음성 조절을 이용할 경우 기판 상에 패턴화된 PEDOT:PSS 전극을 효율적으로 형성할 수 있는 점에 착안하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1369627호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 투명성 및 열적 안정성이 우수하고 용액 공정이 가능하지만 전기적 특성이 열악한 PEDOT:PSS의 문제를 해결하고자, 본 발명자들은 PEDOT:PSS 용액 상에서 $HAuCl_4$를 소량 첨가하여 도핑하고 도핑농도에 따라 PEDOT:PSS 사슬의 입체적 변화(Conformational change)가 일어남을 라만 분광법으로 확인하였다. 또한 도핑된 PEDOT:PSS를 기반으로 한 유기박막 트랜지스터를 제조하여 도핑농도가 전기적 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 구체적으로 도핑된 PEDOT:PSS 전극의 전기전도도 및 에너지 수준을 조사하여 소자의 성능이 향상되는 원인을 해명하였다.

[0008] 또한, 본 발명자들은 전극 제조시 표면의 젖음성을 제어함으로써 효율적으로 $HAuCl_4$-도핑 PEDOT:PSS 패턴 전극을 형성할 수 있음을 확인하였다.

[0009] 이를 통해, 본 발명자들은 전기전도도, 전하이동도 등 전기적 특성이 기존 대비 크게 향상된 PEDOT:PSS 패턴 전극, 및 이를 채용한 고성능 유기박막 트랜지스터(OTFT)를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은

[0011] a) 게이트 상에 유전체층을 형성한 뒤 소수성 말단기를 가진 화합물을 적용하여 표면을 소수성으로 개질하는 단계;

[0012] b) 상기 소수성으로 개질된 표면을 선택적으로 친수화 처리하여, 서로 다른 젖음성(Wettability) 특성을 갖는 표면을 얻는 단계; 및

[0013] c) $HAuCl_4$가 도핑된 PEDOT:PSS 용액을 상기 서로 다른 젖음성(내지 습윤성; Wettability) 특성을 갖는 표면 상에 적용하여 친수화 처리된 영역에만 PEDOT:PSS가 형성되도록 함으로써, 패턴화된 PEDOT:PSS 소스/드레인 전극을 얻는 단계;를 포함하며,

[0014] 상기 $HAuCl_4$가 도핑된 PEDOT:PSS 용액은 PEDOT:PSS 용액에 $HAuCl_4$를 첨가하여 PEDOT:PSS를 산화 및 도핑시키되, $HAuCl_4$를 전체 용액 중 $HAuCl_4$의 농도가 5 mM 이상 50 mM 미만이 되도록 첨가하여 준비되는 것임을 특징으로 하는,

[0015] 유기박막 트랜지스터(OTFT; 내지 고분자 박막 트랜지스터)용 전극의 제조방법을 제공한다.

[0016] 본 발명은 PEDOT:PSS 용액에 $HAuCl_4$를 소량 첨가하여 PEDOT:PSS 사슬을 도핑하고 이를 이용해 소스 및 드레인 전극을 제작하는 것으로, $HAuCl_4$의 적절한 도핑에 따라 PEDOT:PSS 사슬이 재조직화되어 정렬된 구조를 형성하고, 전극의 전기전도도, 일함수(Work function) 및 캐리어 주입 효율이 증가하여 고분자 박막 트랜지스터의 전기적 성능이 크게 향상된다. 구체적으로, 본 발명에서는 $HAuCl_4$ 도핑에 의해 PEDOT:PSS 사슬의 화학적 구조가 벤조이드에서 퀴노이드 구조로 변화하고, 이에 따라 PEDOT:PSS 전극의 전기전도도 및 일함수가 증가함을 확인하였다. 이러한 PEDOT:PSS 사슬의 입체적 변화(Conformational change)에 기인한 특성 향상은 고분자층 내에 포함된 도펀트 자체에 의해 면저항 등을 낮추는 종래 기술 등과 그 메커니즘이 상당히 상이한 것이다.

[0017] 본 발명에서 $HAuCl_4$의 도핑시, $HAuCl_4$는 용액 내에 5 mM 이상 50 mM 미만의 농도로 포함되도록 극소량을 첨가하여, Au 나노입자가 형성되지 않는다. 여기서, $HAuCl_4$의 농도가 5 mM 미만이면 $HAuCl_4$의 도핑에 따른 PEDOT:PSS 사슬의 입체적 변화를 충분히 유도하지 못할 수 있으며, 50 mM 이상이면 PEDOT:PSS가 응집하거나 침전이 발생할 수 있다. 이를 확인하기 위해 본 발명자들은 각각 다른 $HAuCl_4$ 도핑 수준으로 제조된 PEDOT:PSS 전극의 전기적 특성을 실험을 통해 체계적으로 특성화하였다.

[0018] 일 구체예에서, 상기 $HAuCl_4$의 농도는 5~30 mM, 바람직하게는 10~20 mM, 더욱 바람직하게는 10 mM 또는 20 mM, 가장 바람직하게는 10 mM일 수 있다. 10 mM $HAuCl_4$의 농도로 도핑된 PEDOT:PSS 전극의 전하이동도(내지 전계효과 이동도)는 0.01 cm^2/Vs 수준으로서, 도핑되지 않은 순수 PEDOT:PSS 전극 대비 7배 이상 더 큰 값을 나타내었다. 또한 20 mM $HAuCl_4$의 농도로 도핑된 PEDOT:PSS 전극의 전기전도도는 약 1.45 S/cm으로서, 도핑되지 않은 순수 PEDOT:PSS 전극보다 그 값이 크게 증가하였다.

[0019] 또한, 본 발명은 전극 제조시 표면의 젖음성을 조절(제어)함으로써 효율적으로 PEDOT:PSS 패턴 전극을 형성할 수 있다.

[0020] 일 구체예로, SiO_2 유전체(절연체) 표면을 옥타데실트리클로로실란(ODTS) 등을 이용해 소수성 말단기를 가진 자기조립 단분자막(Self-assembled monolayers, SAMs)으로 개질한 후, 섀도 마스크(Shadow mask)를 사용하여 UV-O_3를 선택적으로 노출시켜 서로 다른 젖음성(Wettability) 특성을 갖는 표면을 얻은 다음, 이 표면 특성을 이용해 PEDOT:PSS를 셀프-패터닝(Self-patterning)함으로써, 유기박막 트랜지스터의 전극을 제작할 수 있다.

[0021] 본 발명에서의 유기박막 트랜지스터(OTFT)는 전형적으로 하단-접촉 유기박막 트랜지스터(Bottom-contact OTFT), 즉 소스/드레인 전극이 유기 반도체층 아래에 위치하는 유기박막 트랜지스터(OTFT)일 수 있다.

[0022] 여기서, 상기 유기 반도체층으로는 폴리(3-헥실사이오펜)(Poly(3-hexylthiophene); P3HT) 박막을 사용하는 것이 바람직하다.

[0023] 소스/드레인 전극 상에 유기 반도체층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 스핀 코팅(Spin-coating), 바 코팅(Bar-coating), 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing) 및 스크린 프린팅(Screen printing) 등과 같은 용액 공정 기술(Solution processing techniques)을 통해 수행할 수 있다. 바람직하게는, 상기 유기 반도체층은 스핀 코팅(Spin-coating) 방법에 의해 기판 상에 형성된 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기와 같은 방법에 따라 제조된 유기박막 트랜지스터(OTFT)용 소스/드레인 전극, 및 이를 포함하는 유기박막 트랜지스터(OTFT)가 제공된다.

[0025] 본 발명의 유기박막 트랜지스터(OTFT)용 전극은 $HAuCl_4$가 소정 농도 범위(5 mM 이상 50 mM 미만)로 첨가 및 도핑된 PEDOT:PSS 용액으로부터 형성된 것으로, 전극 및 소자의 전기적 특성을 크게 향상시킬 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명은 PEDOT:PSS를 소량의 $HAuCl_4$로 도핑(PEDOT:PSS의 입체적 변화 유도)하고 이를 유기박막 트랜지스터(OTFT)의 소스/드레인 전극으로 적용함에 따라 전기전도도, 전하이동도, 저항 등 PEDOT:PSS 전극의 전기적 특성을 종래 대비 크게 향상시킬 수 있다.

[0027] 또한, 이러한 PEDOT:PSS의 도핑(개질)이 PEDOT:PSS 용액에 $HAuCl_4$를 첨가하는 간단한 방법에 의해 수행되는바 제조 공정이 매우 용이해진다.

[0028] 또한, 본 발명은 섀도 마스크를 통한 UV 조사 등의 방법을 통해 기판 표면의 젖음성 특성을 조절하고 PEDOT:PSS가 셀프-패터닝되도록 함에 따라 매우 효율적으로 유기박막 트랜지스터(OTFT)용 패턴 전극을 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 (a) 표면 젖음성 조절 및 PEDOT:PSS의 셀프-패터닝과 관련된 공정을 보여주는 개략도; (b) 젖음성 및 물 접촉각 변화를 보여주는 SiO_2 표면 사진; (c) 패턴화된 PEDOT:PSS 전극의 광학적 이미지;이다.

도 2는 (a) 도핑된 PEDOT:PSS 전극으로 제조된 OTFT의 전달 특성을 보여주는 그래프; (b) 다양한 $HAuCl_4$ 도핑 수준에 있어서, 포화영역(V_D = -80 V)에서 계산된 전계효과 이동도 및 온/오프 전류 비를 보여주는 그래프;이다.

도 3은 PEDOT:PSS 박막의 고유저항 및 전도도를 도핑 농도의 함수로 비교하여 나타낸 그래프이다. (* 고유저항 = 흑색, 전도도 = 청색)

도 4는 (a) 각각 다른 $HAuCl_4$ 도핑 농도로 제조되어 He 레이저(632.6 nm)에 의해 여기된 PEDOT:PSS 박막의 라만 스펙트럼; (b) 순수 및 도핑된 PEDOT:PSS 사슬로부터 얻은 1400 및 1500 cm^{-1} 사이에서의 라만 스펙트럼 확대도; (c) PEDOT:PSS의 벤조이드 및 퀴노이드 공명 구조를 나타낸 도면;이다.

도 5는 순수 및 도핑된 PEDOT:PSS 박막에 대한 라만 스펙트럼의 데콘볼루션(Deconvolution)을 나타낸 그래프이다.

도 6은 다양한 $HAuCl_4$ 도핑 수준에 있어서, PEDOT:PSS 박막의 AFM 이미지 및 거칠기 값을 나타낸 도면이다.

도 7은 (a) 순수 및 도핑된 PEDOT:PSS 박막의 2차 전자 스펙트럼; (b) 도핑 전/후 P3HT 및 PEDOT:PSS 박막의 에너지 수준을 나타낸 도면;이다.

도 8은 유리 기판 상의 순수 및 도핑된 PEDOT:PSS의 광학적 투과율 스펙트럼과, 도핑 전/후 PEDOT:PSS 박막의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 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.

[0031] **실시예: 도핑 공정 및 소자 제작**

[0032] 고도로 도핑된 n-형 실리콘 웨이퍼를 공통 게이트로, 300 nm 두께의 열적으로 성장된 실리콘 옥사이드(SiO_2)를 유전체층(용량 = 10.8 nF/cm^2)으로 사용하여, 하단-접촉 OTFT를 제작하였다.

[0033] 웨이퍼 표면을 처리하기에 앞서, 웨이퍼를 피라나 용액(60 vol% H_2SO_4, 40 vol% H_2O_2)으로 70℃에서 30분 동안 세척한 후, 증류수로 세정하였다.

[0034] 옥타데실트리클로로실란(ODTS, Aldrich)을 톨루엔에서 2시간 동안 침지하여 SiO_2 표면에 적용하였다. ODTS는 소수성 표면, 및 유기 활성 물질과 유전체층 사이의 유기 중간층을 형성하기 위해 사용하였다.

[0035] 이어서, 새도 마스크를 통해 UV/오존(253.7 nm)에 15분 동안 노출시켜 표면 젖음성을 소수성 및 친수성으로 조정하였다.

[0036] 한편, 다양한 농도(10 mM, 20 mM, 30 mM 및 50 mM)로 $HAuCl_4$를 PEDOT:PSS 용액에 첨가하여 PEDOT:PSS(Baytron P VP PH500, Clevios) 사슬을 산화(도핑)시켰다.

[0037] 순수(비-도핑) 및 도핑된 PEDOT:PSS 용액을 젖음성 패턴 표면 위에 적하하여 소스 및 드레인(채널 길이: 150 ㎛, 채널 폭: 2000 ㎛)을 형성하였다.

[0038] 젖음성이 변화된 결과, PEDOT:PSS 용액은 UV-처리된 영역에만 형성(침착)되었다.

[0039] PEDOT:PSS 전극을 200℃에서 1시간 동안 베이킹한 후, 폴리(3-헥실사이오펜)(P3HT)(Rieke Metals, Inc., 위치규칙성 95%, Mw = 20~30 kDa) 클로로포름 용액을 PEDOT:PSS가 패턴화된 웨이퍼 위에 스핀 코팅하여 균일한 박막을 제조하였다.

[0040] 이어서, 얻어진 P3HT 박막을 80℃에서 어닐링하여 하단-접촉 소자의 반도체 및 전극 간 접촉성이 향상되도록 하였다.

[0041] **실험 조건**

[0042] OTFT의 전기적 특성은 실온에서 Keithley 4200 유닛을 이용해 특성화하였다.

[0043] 전계효과 이동도(μ_{FET})는 포화영역(V_D = -80 V)에서 평가하였다.

[0044] PEDOT:PSS 박막의 고유저항(내지 비저항; Resistivity)은 4-점 프로브 기법을 이용해 측정하였다(CMT-SERIES, Advanced Instrument Technology).

[0045] PEDOT:PSS 사슬에 대한 $HAuCl_4$ 도핑의 효과는 632.8 nm HeNe 레이저의 여기 라인(Excitation lines)을 이용해 PEDOT:PSS 박막의 라만 스펙트럼을 수집함으로써 측정하였다(Witec Alpha300 Raman-LTPL system).

[0046] PEDOT:PSS 박막의 모폴로지 및 표면 거칠기 값은 탭핑모드에서 작동하는 원자력 현미경(AFM, Multimode 8, Bruker)을 이용해 특성화하였다.

[0047] PEDOT:PSS 박막의 두께 값은 엘립소미터(J. A. Woollam Co. Inc.)를 이용해 측정하였다.

[0048] 2차 전자 방출 분광(Secondary electron emission spectroscopy) 측정은 높은 진공 조건(~10^{-9} Torr)으로 한국포항 가속기 연구소(PAL) 내 4D, 8A2 beamline에서 수행하였다.

[0049] -5 V의 샘플 바이어스를 이용해 2차 엣지(Secondary edge)로부터 샘플을 분리하여 분석에 사용하였다.

[0050] UV-Vis 흡수 스펙트럼은 UV-Vis 분광광도계(CARY-5000, Varian)를 이용해 확보하였다.

[0051] **실험예**

[0052] 1) PEDOT:PSS 패턴 전극의 성공적 형성 확인

[0053] $HAuCl_4$를 다양한 농도(10 mM, 20 mM, 30 mM 및 50 mM) 조건으로 PEDOT:PSS 용액에 첨가하여 PEDOT:PSS 사슬을 도핑하였다. 또한 본 발명에서는 유전체 표면의 젖음성 조절을 통해 용액-공정 PEDOT:PSS 전극을 제조하였다.

[0054] 도 1a는 셀프-패터닝 공정의 개략도이다.

[0055] UV를 조사하기에 앞서, ODTS 자기조립 단분자막(Self-assembled monolayer)을 형성하여 기판을 균일하게 소수성(Hydrophobic)으로 만들었다.

[0056] UV 광에 노출됨에 따라, 선택 영역은 친수성(Hydrophilic) 표면으로 변화되었고, 마스크 영역은 소수성 특성을 그대로 유지하였다.

[0057] 패턴화된 기판 상의 물 방울의 접촉각을 측정하여 패턴의 젖음성을 특성화하였다(도 1b).

[0058] 이어서, 순수 및 도핑된 PEDOT:PSS 용액을 선택적 젖음성으로 패턴화된 상기 기판 위에 소량 적하하고, 기판을 실온에서 인큐베이트하였다.

[0059] 표면의 젖음성 변화에 따라 용액은 UV-처리된 영역 상에만 침착되었다.

[0060] 물이 증발함에 따라, 원하는 형상의 패턴화된 PEDOT:PSS 전극이 형성되었다.

[0061] OM 이미지 결과, 상기한 공정에 의해 채널 길이 150 ㎛의 뚜렷한 패턴이 형성되었음을 확인할 수 있었다(도 1c).

[0062] 2) $HAuCl_4$ 도핑이 OTFT의 전기적 특성에 미치는 영향

[0063] $HAuCl_4$ 도핑이 PEDOT:PSS 전극으로 제조된 OTFT의 전기적 특성에 미치는 영향을 체계적으로 특성화하였다(도 2).

[0064] 평균 μ_{FET} 및 온/오프 전류 비의 변화를 도 2b에 요약하였다.

[0065] 동일한 드레인 전압에서, 도핑된 PEDOT:PSS 전극으로 제조된 소자가 비-도핑된 PEDOT 전극으로 제조된 소자보다 높은 드레인 전류를 나타내었다.

[0066] 10 mM $HAuCl_4$로 도핑된 PEDOT:PSS 전극으로부터 얻어진 μ_{FET} 값은 1.0×10^{-2} $cm^2V^{-1}s^{-1}$이었는바, 이는 비-도핑된 PEDOT 전극의 경우(1.5×10^{-3} $cm^2V^{-1}s^{-1}$)보다 약 7배 큰 수치이다.

[0067] 또한, 도핑된 소자는 드레인 전류 증가에 기인하여 높은 온/오프 전류 비를 나타내었다.

[0068] 이러한 결과는 PEDOT:PSS 전극에 있어 $HAuCl_4$ 도핑이 소자의 성능을 크게 향상시킴을 보여준다.

[0069] 그러나, 50 mM $HAuCl_4$로 도핑된 OTFT의 μ_{FET} 및 온/오프 전류 비는 PEDOT:PSS 사슬 사이의 응집 발생에 따라 낮은 값을 나타내었다.

[0070] 이러한 OTFT 소자 성능 개선의 주요 요인은 PEDOT:PSS 사슬의 $HAuCl_4$ 도핑 결과 나타나는 전기전도도 및 일함수의 변화이다.

[0071] 먼저, $HAuCl_4$ 첨가가 PEDOT:PSS 전극의 전도도에 미치는 영향은 유리 기판 상에 스핀 코팅된 PEDOT:PSS 전극의 저항 및 전도도를 통상의 4-점 프로브 기법을 이용해 측정함으로써 확인되었다.

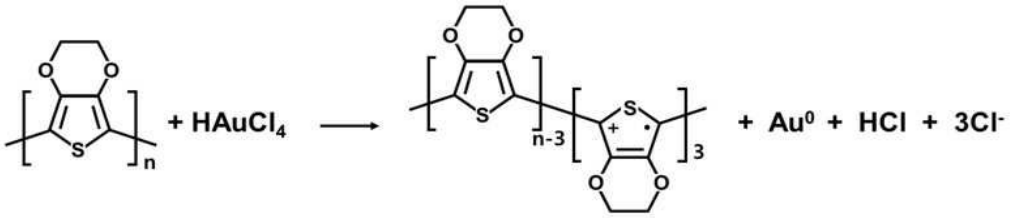
[0072] 도 3에 다양한 도핑 수준에 있어서 $HAuCl_4$-도핑 PEDOT:PSS층의 저항 및 전도도를 나타내었다.

[0073] $HAuCl_4$의 첨가량이 증가함에 따라 표면 저항이 감소하였으며, 20 mM $HAuCl_4$ 첨가의 경우 전극의 전도도가 0.027에서 1.45 S/cm로 약 50배나 증가하였다. 도핑 비율에 따라 전도도가 증가하여 20 mM 도핑 샘플에서 최대 값에 이르렀다.

[0074] 박막의 전도도 증가는 저항-제한 전류(Resistance-limited current)를 감소시켰다.

[0075] 이러한 효과는 고분자 산화를 동반한 구조적 변화와 관련하여 부분적으로 이해될 수 있다. $HAuCl_4$에 의해 PEDOT:PSS 사슬이 산화되어(하기 그림 1), 새로운 사슬 형태를 형성하였다. 이러한 결과는 $HAuCl_4$-도핑 PEDOT:PSS 전극을 이용한 소자가 우수한 성능을 발휘하는 일부 이유는 고도의 전도성 전극 때문이라는 본 발명자들의 추론을 뒷받침해 주었다.

[0076] [그림 1] $HAuCl_4$에 의해 PEDOT:PSS가 산화되는 메커니즘

[0077] 

[0078] 3) 도핑 수준에 따른 구조적 변화(라만 스펙트럼)

[0079] $HAuCl_4$ 도핑 수준에 따른 PEDOT:PSS 사슬의 구조적 변화를 라만 분광법을 이용해 연구하였다(도 4). 라만 분광법은 고분자에서 분자-수준의 변화를 연구하기 위한 강력한 툴이다.

[0080] 1440 cm^{-1} 부근에서 관찰된 진동은 PEDOT:PSS의 5-원 사이오펜 고리에 있는 C=C의 대칭 스트레칭 모드에 기인한 것이다.

[0081] 1440 cm^{-1} 부근의 밴드는 1429 및 1468 cm^{-1}에서 2개의 진동으로 데콘볼루션되었고, $HAuCl_4$ 도핑 농도가 증가함에 따라 1429 cm^{-1}에서의 낮은 파수(Wavenumber) 밴드가 지배적으로 되었다(도 5).

[0082] 따라서, 1440 cm^{-1}에서의 밴드는 공액 π 전자의 수 감소로 인해 $HAuCl_4$ 농도가 증가함에 따라 점차 적색 쪽으로 이동하였다.

[0083] 이러한 라만 스펙트럼에서의 적색 이동은 공명 구조 변화의 관점에서 설명될 수 있다. PEDOT:PSS와 관련하여 2개의 공명 구조(벤조이드 및 퀴노이드 구조)가 제안되는데(도 4c), 상기 라만 분광 결과는 $HAuCl_4$ 도핑에 따라 PEDOT:PSS 사슬의 화학적 구조가 벤조이드에서 퀴노이드 구조로 변화되었음을 의미한다.

[0084] 벤조이드 구조는 랜덤 코일 형태에서 유리한 구조가 될 수 있는 반면, 퀴노이드 구조는 선형 또는 확장-코일(Expanded-coil) 형태에서 유리한 구조가 될 수 있다.

[0085] 따라서, PEDOT:PSS 사슬의 부분적인 퀴노이드 구조는 고리간 결합의 이중결합 특성을 증가시켜 분자 정렬성을 향상시킨다.

[0086] 선형 형태에서 PEDOT:PSS 사슬 사이의 상호작용은 코일 형태에서의 경우보다 더욱 강할 것으로 예상된다.

[0087] $HAuCl_4$의 존재가 도핑된 박막에서 PEDOT:PSS 모폴로지의 재배열을 유도하여 전도성 PEDOT:PSS 사슬 사이의 연결을 보다 향상시키는 것으로 여겨진다.

[0088] 퀴노이드 구조는 PEDOT:PSS 사슬 상에서 전하 비편재화(Charge delocalization)를 유도하고 캐리어 밀도를 증가시켜 전기전도도를 향상시켰다.

[0089] 그러나, 고농도의 $HAuCl_4$ 도핑 수준에서 밴드는 청색 쪽으로 이동하였는바, 이러한 도핑 수준에서는 PEDOT/PSS

의 응집 및 침전이 발생하여 사슬의 화학적 구조가 변화하지 않았음을 의미한다.

[0090] 4) PEDOT:PSS 박막의 AFM 이미지(모폴로지 변화 및 표면 거칠기)

[0091] 순수 및 도핑된 PEDOT:PSS 박막의 AFM 이미지를 확보하여 입체적 변화 도중의 모폴로지 변화를 연구하였다.

[0092] 도 6은 순수 및 도핑된 PEDOT:PSS 박막의 표면 거칠기 값을 도핑 수준의 함수로 나타낸 것이다.

[0093] 낮은 도펀트 농도에서 표면 거칠기 및 고분자 입자 크기는 도핑 수준에 따라 증가하였으며, 결국 상호연결된 계면을 형성하여 입자 계면을 통해 전도도를 향상시켰다.

[0094] 50 mM 도핑 박막의 경우 표면 거칠기가 가파르게 증가하였는바, 이는 과도한 도핑으로 점도가 증가하여 용액의 겔화를 유발함을 의미한다. 또한 박막 두께를 조절할 수 없게 되었으며, 결함 및 응집체 형성을 통해 박막 품질을 저하시켰다.

[0095] 한편, 투과 전자 현미경(TEM) 결과 Au 나노입자가 존재하지 않는 것으로 나타났는바, 이는 본 발명과 같은 극소량의 $HAuCl_4$ 첨가에 의해서는 Au 나노입자가 합성되지 않음을 의미한다.

[0096] 5) 2차 전자 스펙트럼(일함수, 에너지 수준 및 전하 캐리어 주입 특성)

[0097] 전하 캐리어 주입/추출 특성은 전극 일함수 및 유기 반도체의 이온화 전위/전자 친화도 산의 에너지 장벽 차이에 의존한다.

[0098] PEDOT:PSS에서 $HAuCl_4$ 도핑이 일함수 변화에 미치는 영향을 2차 전자 방출 분광 측정을 이용해 특성화하였다. 구체적으로 2차 전자 스펙트럼을 이용해 전극의 일함수 및 상대적 전하 분포 변화를 파악하였다.

[0099] PEDOT:PSS에서 광전자 방출의 개시는 일함수의 변화와 상응하였으며, 이는 샘플 상 -5 V의 음의 바이어스 조건에서 측정하였다.

[0100] 도 7a에서 보듯이, 10 mM로 도핑된 PEDOT:PSS 박막에서 2차 전자의 개시는 동일한 기판에 대해 도핑 공정이 생략된 경우보다 0.26 eV 더 높은 운동 에너지에서 발생하였다. 이러한 결과는 도핑된 PEDOT:PSS의 일함수가 비-도핑 기판의 경우보다 0.26 eV 더 크다는 점을 의미한다.

[0101] 전극/반도체 계면 및 정공주입 장벽의 에너지 수준에 관한 개략도를 도 7에 나타내었다.

[0102] 도핑 및 이에 따른 일함수 이동은 PEDOT:PSS 일함수 값을 활성층의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 수준에 근접하게 증가시켰고, 활성층으로부터 애노드로의 정공주입을 촉진시켰다.

[0103] 이러한 결과는 $HAuCl_4$-도핑 전극이 접촉 저항을 감소시켰음을 의미하는바, 접촉 저항은 접촉 계면에서의 에너지 장벽 및 전극에서 반도체로의 캐리어 주입 특성에 의존한다.

[0104] 10~20 mM $HAuCl_4$로 도핑된 PEDOT:PSS에서 정공주입 장벽은 작았으며, 그 결과 캐리어 주입을 증대시켰다.

[0105] 6) 도핑된 PEDOT:PSS 전극의 광학적 투명도 특성

[0106] 도 8은 도핑된 PEDOT:PSS 전극의 광학적 투명도 특성을 나타내며, 이는 UV-Vis 투과율 특성을 도핑 수준의 함수로 측정하여 특성화하였다.

[0107] 유리 기판 위에 스핀 코팅되어 형성된 순수 PEDOT:PSS 박막은 투명했으며, 깨끗한 투과 이미지를 나타내었다.

[0108] 낮은 도펀트 수준(5~10 mM)에 있어 가시 범위 400~800 nm에서의 광 투과율 강도는 약간 감소하였는바, 이는 박막 두께가 다소 증가했기 때문이다.

[0109] 그러나, 과도한 도펀트 수준(50 mM)에서 투과율 강도는 갑자기 감소하였고, PEDOT:PSS 박막 관련 가장 낮은 투과율을 나타내었는바, 두꺼운 두께 및 고분자 응집과 같은 결함 때문이다.

[0110] 전기전도도, 표면 거칠기 및 투명성을 고려했을 때, 10 mM의 도핑 농도가 최적으로 확인된다.

[0111] **결과 검토**

[0112] 본 발명자들은 각각 다른 $HAuCl_4$ 도핑 수준으로 제조된 PEDOT:PSS 전극의 전기적 특성을 체계적으로 특성화하였다. 그 결과, PEDOT:PSS 사슬의 $HAuCl_4$ 도핑이 소자 성능을 향상시키는 것으로 확인되었다. 또한 본 발명의 결과를 순수(비-도핑) PEDOT:PSS 전극의 결과와 비교하였다.

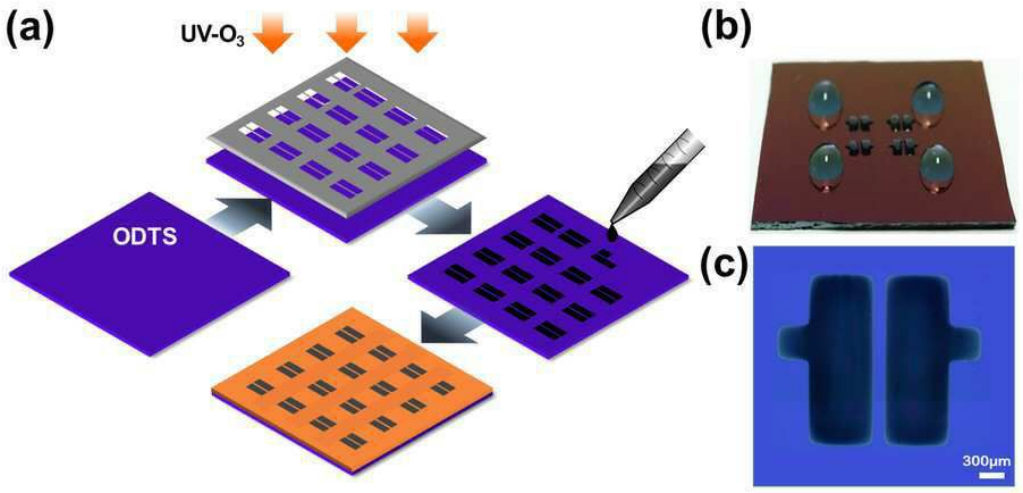
[0113] $HAuCl_4$의 첨가에 따라 PEDOT:PSS 사슬의 재조직화가 가능해졌고, PEDOT:PSS 나노크리스탈 함께 패킹되어 정렬된 구조를 형성할 수 있었다.

[0114] 이러한 입체적 변화는 PEDOT:PSS 전극의 전도도 및 일함수를 증가시켰고, 캐리어 주입의 효율성 또한 향상시킨 것으로 확인된다.

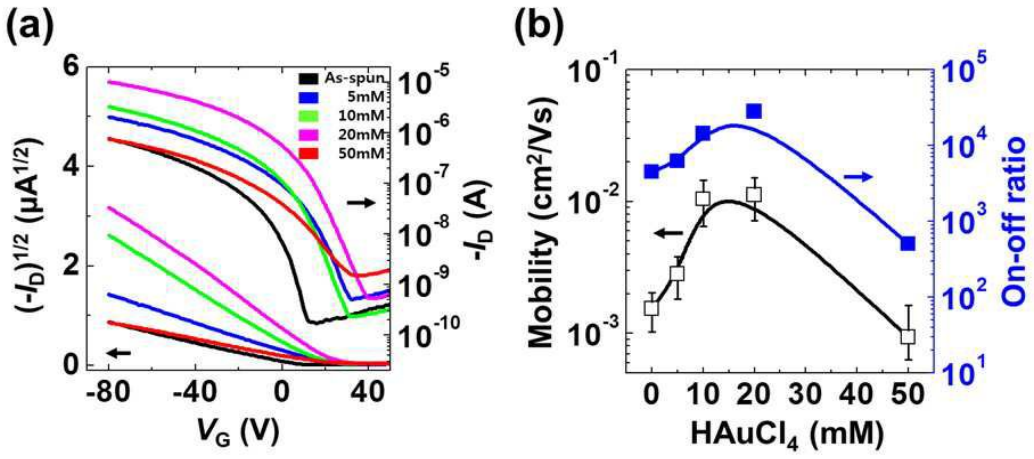
[0115] 요컨대, 고분자 물질의 전기적 특성 개선을 위한 본 발명의 접근법은 광범위한 상업적 적용을 위한 플렉서블 고분자 소자의 개발에 매우 효과적일 것으로 기대된다.

도면

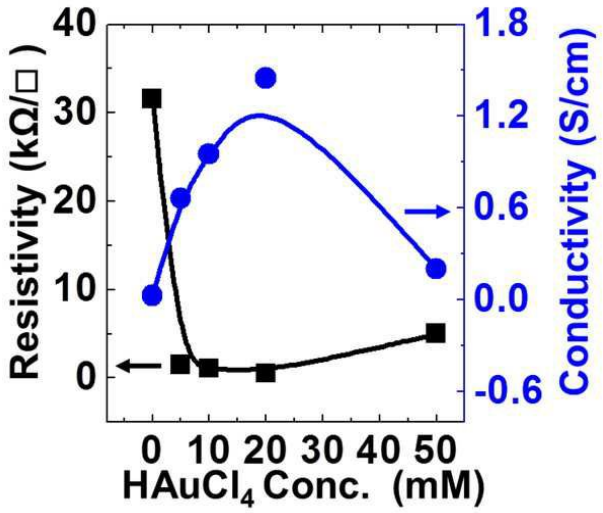
도면1



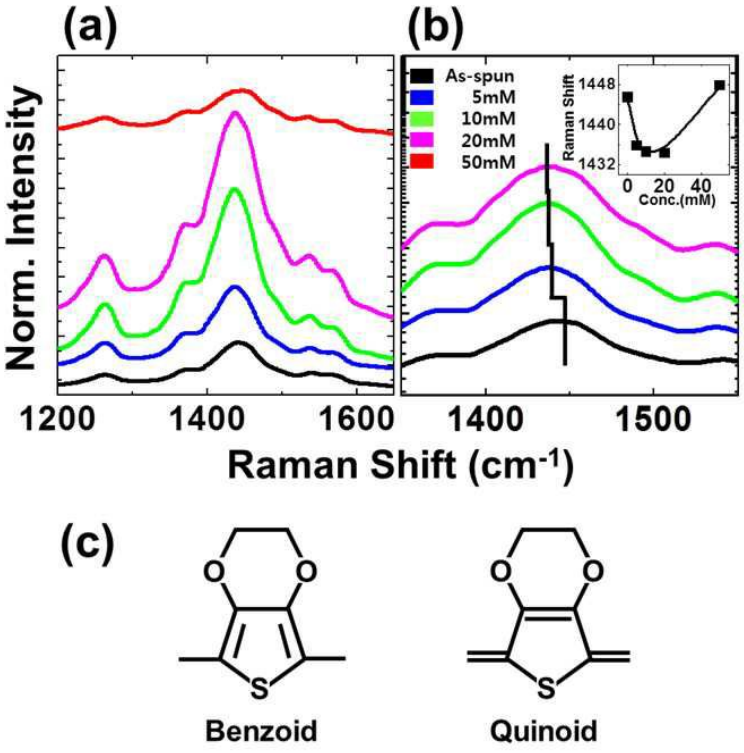
도면2



도면3

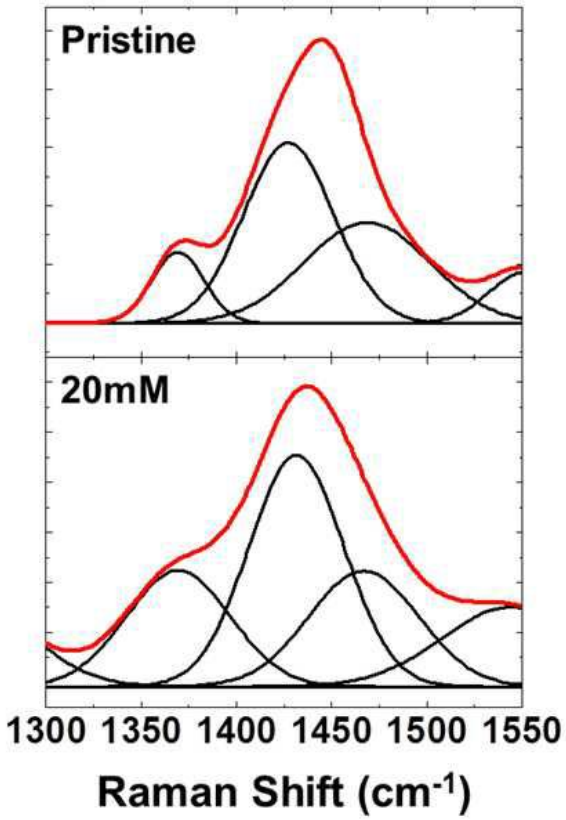

Resistivity (kΩ/□)
Conductivity (S/cm)
HAuCl4 Conc. (mM)
40
30
20
10
0
1.8
1.2
0.6
0.0
-0.6
0 10 20 30 40 50

도면4

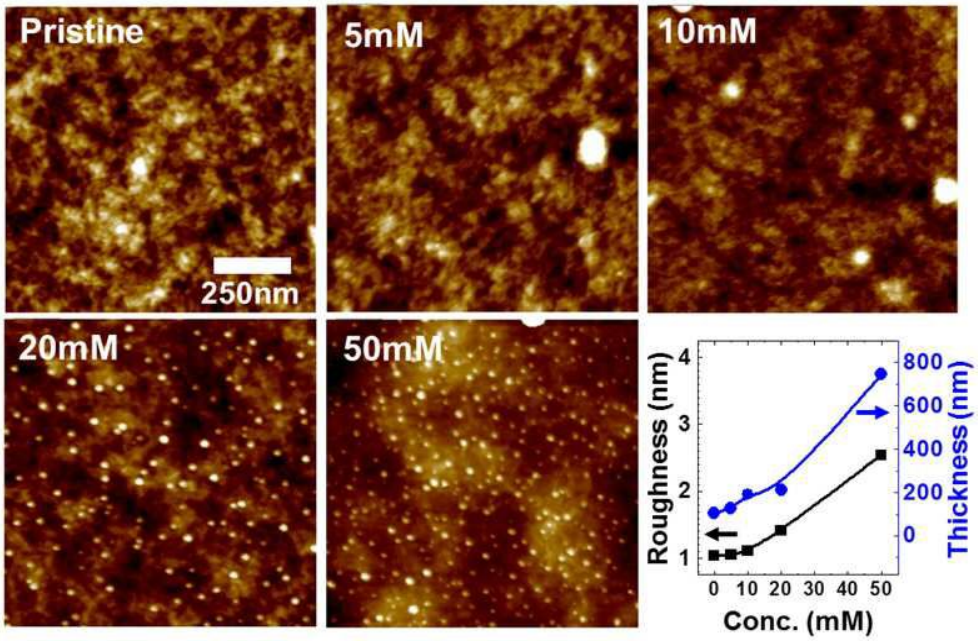

(a)
(b)
Norm. Intensity
As-spun
5mM
10mM
20mM
50mM
Raman Shift
1448
1440
1432
0 20 40
Conc.(mM)
1200 1400 1600
1400 1500
Raman Shift (cm-1)

(c)
O
O
S
Benzoid
O
O
S
Quinoid

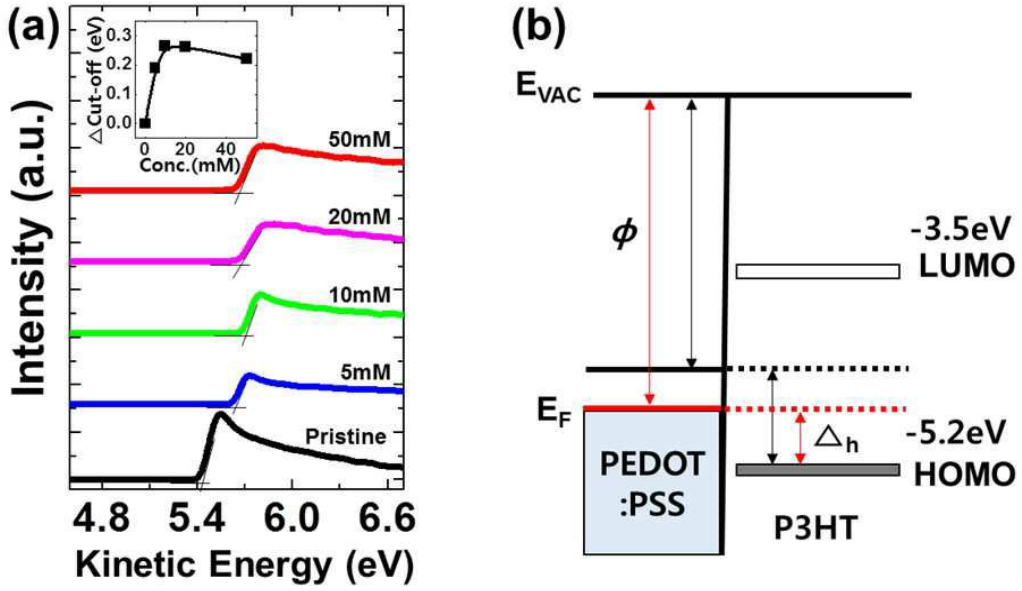
도면5


Pristine
20mM
1300 1350 1400 1450 1500 1550
Raman Shift (cm-1)

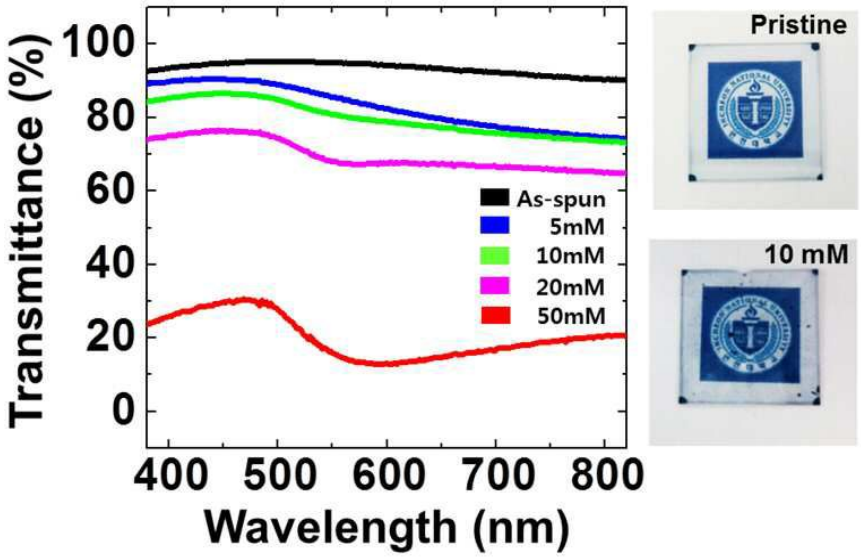
도면6


Pristine
250nm
5mM
10mM
20mM
50mM
Roughness (nm)
Thickness (nm)
Conc. (mM)

도면7


(a)
Intensity (a.u.)
△Cut-off (eV)
0.3
0.2
0.1
0.0
0 20 40
Conc.(mM)
50mM
20mM
10mM
5mM
Pristine
4.8 5.4 6.0 6.6
Kinetic Energy (eV)
(b)
E_VAC
ϕ
-3.5eV
LUMO
E_F
△h
-5.2eV
HOMO
PEDOT
:PSS
P3HT

도면8


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
400 500 600 700 800
Wavelength (nm)
As-spun
5mM
10mM
20mM
50mM
Pristine
10 mM