



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0104472
(43) 공개일자 2013년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/05 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0025984
(22) 출원일자 2012년03월14일
심사청구일자 2012년03월14일
(71) 출원인
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
노용영
대전광역시 유성구 관평동 대덕테크노밸리
806-1102호
(74) 대리인
허수준

전체 청구항 수 : 총 11 항

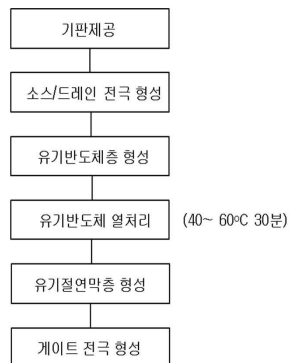
(54) 발명의 명칭 저분자와 고분자 유기반도체 혼합용액을 사용한 박막트랜지스터의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 유기박막트랜지스터

(57) 요약

본 발명은 저분자와 고분자 유기반도체 혼합용액을 사용한 박막트랜지스터의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 유기박막트랜지스터에 관한 것으로, 기판을 형성하는 단계와; 상기 기판위에 소스/드레인 전극을 형성시키는 단계와; 상기 소스/드레인 전극위에 저분자와 고분자 유기반도체 혼합용액층을 형성시키는 단계와; 상기 반도체 층이 형성된 기판을 열처리하는 단계와; 상기 열처리된 기판위에 유기절연막층을 형성시키는 단계와; 상기 유기 절연막층이 형성된 기판위에 게이트 전극을 형성시키는 단계로 구성되며, 상기 열처리는 혼합용액의 증발온도보다 낮은 온도에서 천천히 수행되는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 의해 제조된 트랜지스터는 기존의 고온 열처리 방법 대비 50-100 배 정도 큰 단분자 단결정을 형성할 수 있고 전하 이동도를 300% 정도 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0023180

부처명 교육과학기술부

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 유기박막트랜지스터의 환경적 요인에 따른 특성 및 안정성에 관한 연구

주관기관 한밭대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.01 ~ 2013.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

기관을 준비하는 단계와;

상기 기관위에 소스/드레인 전극을 형성시키는 단계와;

상기 소스/드레인 전극위에 저분자와 고분자 유기반도체 혼합용액층을 형성시키는 단계와;

상기 반도체층이 형성된 기관을 열처리하는 단계와;

상기 열처리된 기관위에 유기절연막층을 형성시키는 단계와;

상기 유기절연막층이 형성된 기관위에 게이트 전극을 형성시키는 단계로 구성되는 것을 특징으로 한 저분자와 고분자 유기반도체 혼합용액을 사용한 박막트랜지스터의 제조방법

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 저분자와 고분자 유기반도체 혼합용액은 저분자와 고분자가 중량비 기준으로 1:1로 혼합되는 것을 특징으로 한 저분자와 고분자 유기반도체 혼합용액을 사용한 박막트랜지스터의 제조방법

청구항 3

제 1항 또는 제2항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 저분자 유기반도체는 diF-TESADT이고, 상기 고분자 유기반도체는 PTAA인 것을 특징으로 한 저분자와 고분자 유기반도체 혼합용액을 사용한 박막트랜지스터의 제조방법

청구항 4

제 1항 또는 제2항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 열처리는 상기 저분자와 고분자 유기반도체 혼합용액층에 사용되는 용매의 끓는 점보다 낮은 온도에서 수행되는 것을 특징으로 한 저분자와 고분자 유기반도체 혼합용액을 사용한 박막트랜지스터의 제조방법

청구항 5

제 3항에 있어서,

유기고분자: 유기저분자를 용매에 용해하는 비율이 2 wt. %:2 wt. %로 혼합하여 용액을 제조하는 제조방법

청구항 6

제 3항에 있어서,

상기 열처리는 30 ~60 °C의 온도로 30 분간 수행되는 것을 특징으로 한 저분자와 고분자 유기반도체 혼합용액을 사용한 박막트랜지스터의 제조방법

청구항 7

기관;

상기 기관 상에 위치한 소스/드레인 전극

상기 게이트 전극을 포함하는 기관 전면에 걸쳐 위치한 저분자 유기반도체:고분자 유기반도체의 혼합으로 구성된 유기반도체층;

상기 유기반도체층 위에 기관전면에 걸쳐 위치한 유기절연막

상기 유기절연막 위에 트랜지스터 활성층 위에만 도포된 게이트 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기박막

트랜지스터

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 유기반도체층의 저분자 유기반도체와 고분자 유기반도체는 중량비 기준으로 1:1로 혼합되는 것을 특징으로 한 유기박막트랜지스터

청구항 9

제 7항 또는 제 8항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 저분자 유기반도체는 diF-TESADT이고, 상기 고분자 유기반도체는 PTAA인 것을 특징으로 한 유기박막트랜지스터

청구항 10

제 7항 또는 제 8항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 유기반도체층은 사용되는 용매의 끓는 점보다 낮은 온도에서 열처리된 것을 특징으로 한 유기박막트랜지스터

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 열처리는 30 ~60 °C의 온도로 30 분간 수행되는 것을 특징으로 한 유기박막트랜지스터

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 용액공정을 통한 유기박막트랜지스터의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 용액공정이 가능한 공액 저분자와 공액 고분자를 한 용매에 동시에 용해시켜 제조된 유기 반도체 저분자-고분자 혼합 용액을 기판에 도포하고 열처리 온도를 낮춤으로써 유기반도체 혼합 필름에서 저분자의 큰 결정 형성을 방해하는 요인을 최소화하여 트랜지스터의 성능을 획기적으로 개선한 기술에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 들어 휘 수 있는 유연디스플레이(flexible display)가 많은 관심을 받고 있다. 사람들은 어디서나 가지고 다닐 수 있으면서도 좀 더 큰 화면을 원하기 때문에 접거나 구부리거나, 말수 있는 디스플레이의 개발이 요구되고 있다. 또한 롤투롤(Roll to Roll) 공정이 가능해지면 이러한 디스플레이를 보다 낮은 가격으로 대량 생산할 수 있다. 하지만 이를 위해서는 플라스틱이나 스테인리스 스틸과 같이 휘 수 있는 기판을 사용해야하는데 이를 위해서는 공정온도를 300°C 이하의 온도로 낮추어야 한다.

[0003] 한편 OLED나 LCD 같은 평판 디스플레이는 고해상도와 저전력 구동을 위해서는 능동형(active matrix) 구동방식이 필요한데 현재 사용되고 있는 실리콘과 같은 무기 박막트랜지스터는 제조온도가 높고, 휘거나 구부렸을 때 쉽게 깨어지기 때문에 플렉서블 디스플레이에 적용하기에는 한계가 있다. 따라서 저온에서 쉽게 제조할 수 있고 휘거나 구부렸을 때도 견딜 수 있는 유기박막 트랜지스터 (Organic Thin Film Transistor, OTFT)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 유기박막트랜지스터는 이러한 차세대 디스플레이 장치의 구동소자로서 활발한 연구가 진행되고 있을 뿐 아니라 개별물품 단위의 인식에 응용될 수 있는 RFID (Radio Frequency Identification Tag, 무선인식단말소자) 태그 제작에도 응용될 수 있을 것으로 기대된다. 유기박막트랜지스터(OTFT: organic thin film transistor)는 반도체층으로 실리콘막 대신에 유기반도체막을 사용하는 것으로, 유기막의 재료에 따라 올리고티오펜(oligothiophene), 펜타센(pentacene) 등과 같은 저분자 유기물 박막트랜지스터와 폴리티오펜(polythiophene) 계열 등과 같은 고분자 유기물 박막트랜지스터로 분류된다. 또한 유기반도체 박막 형성 공정 방법에 따라서는 유기반도체 재료가 용매에 용해되어서 다양한 코팅법으로 박막을 도포 할 수 있는 용액 공정용 유기반도체와 용

매에 용해가 불가능하여 고진공 장치에서 열을 가하여 유기반도체를 승화 시켜서 박막을 형성하는 진공증착용 유기반도체로 분류된다. 용액공정으로 유기반도체 박막을 도포 할수 있는 방법이 진공증착법에 비해서는 제조단가가 매우 낮고 다양한 코팅법에 의해서 유연 기판위에 롤투를 연속 공정이 가능하여 최근 활발히 연구 되고 있다.

[0005] 이와 같은 용액공정이 가능한 유기반도체 재료에는 앞서 언급한 것과 같이 저분자 유기물 소재와 고분자 유기물 소재로 나눌 수 있다. 저분자 소재가 용액공정시 결정 형성이 용이하여 고분자 용액공정용 유기반도체 소재에 비해서 보다 높은 전하 이동도를 보여 주고 있다. 현재까지 통상적으로 용액공정용 저분자 유기반도체 소재를 사용한 OTFT는 고분자 유기반도체 소자에 비해서 2배 정도의 높은 성능을 보여 주었다. 현재까지 보고된 바에 의하면 TIPS pentacene 이나 diF-TESADT(2,8-다이플로로-5,11-비스(트리에틸실릴에틸닐)안트라디티오펜)2,8-difluoro-5,11bis(triethylsilylethynyl) anthradithiophene,)의 펜타센 계열의 용액공정이 가능한 저분자 유기반도체 소재가 최고 $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하 이동도를 보여 주고 있다 [ADV MATER, 2009, Vol:21, Pages:1166-1171.].

[0006] 하지만 이러한 용액공정용 저분자 유기반도체 소재의 실제 플렉서블 디스플레이등 제품의 제조공정에 적용되기는 공정성의 몇 가지 단점을 지니고 있다. 우선 고분자에 비해서 단분자 용액은 점도가 낮아서 스핀코팅, 잉크젯 프린팅 등 일반적인 용액 박막 도포 장치를 사용할 때, 균일하고 연속적으로 대면적의 박막을 형성하기가 매우 어렵다. 또한 용액 공정시 형성되는 유기반도체 결정의 크기나 방향을 정밀하게 제어하기가 매우 어려워서 결정이 형성되는 위치에 따라서 소자의 성능 차이가 매우 크게 나타난다.

[0007] 이러한 용액공정용 저분자 유기반도체 재료의 단점을 극복하고 균일한 OTFT 성능을 확보하기 위해서 저분자 유기반도체와 고분자 유기반도체 (공액고분자)를 함께 같은 용매에 혼합하여 점도를 높이고 결정을 용이하게 형성시켜 소자의 성능을 향상시킬 뿐만 아니라 균일한 성능을 확보하는 방법이 수년전부터 여러 연구 되어왔다.

[0008] 이러한 저분자-고분자 혼합용액을 이용하여 형성된 유기반도체 박막을 이용한 OTFT는 최근 저분자용액으로 제조된 OTFT 와 거의 동일한 전하 이동도를 보이면서 성능 균일도 측면에서 높은 특성 향상을 보여 주었다. 이중 최근 저분자 유기반도체인 diF-TESADT와 공액고분자인 PTAA을 50:50 중량비로 혼합한 용액을 이용하여 제조된 OTFT가 가장 높은 성능 $2.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 성능을 보고하였다. 이는 diF-TESADT 단독으로 제조된 OTFT와 매우 유사한 전하 이동도이나, 공액고분자인 PTAA의 첨가로 인해서 박막의 결정 균일도가 향상되어서 보다 높은 성능 균일도의 개선을 보여 주었다. 저분자-고분자 혼합용액을 통해서 저분자 재료가 단독으로 사용되는 박막과 동일한 이러한 높은 성능은 보여주는 이유는 혼합용액을 다양한 코팅방법으로 도포하고 이를 열처리하여 용매를 증발시킬 때 혼합 박막 내에서 고 이동도의 저분자 물질은 박막의 표면에 대부분 존재하고 고분자 소재는 박막의 아래에 존재하는 상분리가 일어나기 때문인 것으로 알려져 있다. [ADV MATER, 2009, Vol:21, Pages:1166-1171.]

[0009] 하지만 현재 제시된 선행기술 방법으로 얻어진 성능은 AMOLED의 구동 소자나 Flexible AMOLED의 구동소자로 사용하기 위해 적합한 수치보다 낮아서 이를 적용하기 위해서는 개선이 요구되고 있는 상황이다. 통상적으로 이동도가 $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상은 되어야 AMOLED의 구동소자 또는 Flexible AMOLED의 구동소자로 적용이 가능하다. 또한 Oana D. Jurchescu et al.이 보고한 바에 따르면 diF-TESADT을 용액공정이 아닌 증착공정으로 OTFT를 제작하면 전하 이동도가 $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 까지 얻어지는 것을 보고하여서 용액공정으로도 결정의 성장 제어를 보다 최적의 조건에서 수행하면 성능향상이 가능할 것으로 판단된다. [Chem. Mater., 2008, 20 (21), pp 6733]

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 없음

비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) 1. 『High-Performance Polymer-Small Molecule Blend Organic Transistors』 by Hamilton R, Smith J, Ogier S, et al, ADV MATER, 2009, Vol:21, Pages:1166-1171.

(비특허문헌 0002) 2. [ADV MATER, 2009, Vol:21, Pages:1166-1171.]

(비특허문헌 0003) 3. [Chem. Mater., 2008, 20 (21), pp 6733]

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 용액공정이 가능한 유기저분자-고분자 혼합 용액을 미리 형성된 소스/드레인 전극을 포함하는 유리, 실리콘 웨이퍼, 유연 플라스틱 기판, 메탈 포일 기판위에 다양한 용액공정을 이용하여 도포하고 이를 통해 제조된 OTFT에서 혼합용액의 열처리 온도를 용매의 끓는점 보다 낮은 온도에서 수행하여 용매가 증발되는 시간을 최소화 하고 저분자의 박막내 유동성을 극대화 하여 유기저분자가 보다 큰 사이즈의 결정상을 얻을 수 있도록 하면서 또한 기존에 4 wt.% 의 높은 중량비로 각각 용해하던 PTAA와 diF-TESADT의 용해비를 2 wt.%로 낮추어서 고분자와 단분자의 용해율을 높이고 고분자 박막의 표면 거칠기가 낮추어서 유기저분자 결정의 크기를 최대화하여 성능을 향상시키는 방법을 제공하는 것을 주된 목적으로 한다.
- [0013] 본 발명에 의한 소자의 성능은 300% 정도에 해당된다.
- [0014] 또한 본 발명에서는 상기와 같은 유기저분자-고분자 혼합용액을 사용해서 제조된 유기반도체 박막을 활성층으로 사용하여 이를 선택적 도포함으로써 N-형과 P-형 디지털 회로의 성능을 효과적으로 향상시키는 방법을 제공하고 자 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기한 과제를 해결하기 위하여 본 발명은

발명의 효과

- [0016] 본 발명에서 제공하는 공정방법을 이용하여 diF-TESADT:PTAA 혼합 용액을 통해서 유기반도체 박막을 형성하면 기존의 고온 열처리 방법 대비 50-100 배 정도 큰 단분자 단결정을 형성할 수 있고, 이를 통해서 기존의 diF-TESADT:PTAA 혼합 필름을 활성층으로 사용한 소자 대비 전하 이동도가 300% 향상된 OTFT를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1 은 본 발명에서 제시한 diF-TESADT:PATT의 혼합용액을 통해서 유기반도체 박막을 제조하는 단계를 나타내는 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 top gate 형태의 유기박막트랜지스터를 도시한 단면도 이다.
- 도 3는 실시예 2에 의해 제조된 유기반도체 박막을 100 °C에 30분간 열처리하여 제조한 박막의 편광 현미경 사진이다.
- 도 4는 실시예 1에 의해 제조된 유기반도체 박막을 60 °C에 30분간 열처리하여 제조한 박막의 편광 현미경 사진이다.
- 도 5은 실시예 2에 의해 제조된 유기박막트랜지스터의 P-Channel의 전이곡선(transfer curve)과 출력곡선 및 전하이동도를 나타내는 도면이다.
- 도 6은 실시예 1에 의해 제조된 유기박막트랜지스터의 P-Channel의 전이곡선(transfer curve)과 출력곡선 및 전하이동도를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하 도면과 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 본 발명의 명세서 전반에 걸쳐 사용된 용어는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위하여 예시한 것에 불과할 뿐 본 발명이 이에 한정되어 해석되어서는 아니됨은 명백하다.

- [0019] 본 발명을 상기한 유기박막트랜지스터의 성능을 향상시키기 위해서
- [0020] 공액 저분자-공액 고분자 혼합 용액으로 용액공정으로 도포된 유기 반도체층을 형성하는 방법을 제공하여 상기한 과제를 해결하려고 한다. 보다 구체적으로 본 발명의 핵심 제안 기술은 유기반도체 저분자-유기반도체 고분자 재료의 혼합용액을 스핀코팅등의 용액공정으로 도포하여 박막을 형성할 때 공정온도를 제어하여 성능을 향상시키는 공정 방법에 관한 것이다.
- [0021] 이러한 시스템을 이용하여 최고의 트랜지스터 성능을 얻으려면 일반적으로 이동도가 높은 유기저분자 반도체를 절연체와의 계면상에 위치하게 하고 고분자 반도체를 다른 부분에 위치하게 하는 상분리를 유도하면 된다. 통상적으로 저분자와 고분자를 거의 동일한 50:50 중량비로 혼합한 용액을 스핀코팅하게 되면 중량의 영향에 따라서 상대적으로 가벼운 저분자가 형성된 박막의 위층에 위치하고 고분자가 아래층에 위치하는 상분리를 일으키게 된다. 이는 50:50 중량비에서 혼합용액내의 분자들의 혼합 엔트로피가 최대이기 때문이다. 상기한 것과 같이 상대적으로 결정상을 쉽게 형성하는 절연체와의 계면인 위층에 위치하게 되어서 탑게이트 구조의 경우 이러한 상분리가 소자를 성능을 극대화 하는데 매우 바람직하다. 이러한 상분리는 스핀코팅 과정에서 용매의 증발을 통해서 바로 일어나게 되며 그 후 시간을 두고 천천히 단분자의 결정을 형성하게 된다. 따라서 최대한 높은 이동도의 소자를 제조하기 위해서는 첫째 상분리를 완벽하게 유도해야 하며 둘째 상분리된 막의 위층에 있는 유기분자가 고분자층위를 잘 이동하여 가능한 큰 결정상을 용이하게 형성해야 한다. 따라서 이론적으로 큰 결정성의 유기저분자 결정을 고분자 반도체 위에 형성하기 위해서는 스핀코팅후 가능한 열처리 온도를 낮추고 용매의 증발시간을 최대화하여 저분자가 가능하면 유동성이 많은 용매상에서 결정을 크게 형성할수 있도록 해주어야 한다. 또한 아래층을 형성하는 고분자의 표면이 매우 낮은 표면 에너지를 갖고 또한 낮은 거칠기를 갖는 표면을 형성해야 한다. 낮은 표면에너지와 거칠기는 위층의 저분자가 가능하면 쉽게 이동하여 자기조립을 통해서 결정을 형성할수 있도록 해준다. 기존에는 통상적으로 용액공정으로 도포된 유기반도체 박막을 열처리 할 때 공정 온도가 사용한 유기 용매의 끓는 점이나 이보다 약간 높은 온도로 열처리를 하여서 용매가 빠른 시간 내에 효과적으로 증발하고 이를 통해서 유기반도체 박막을 형성하는 방법을 사용한다. 통상적인 유기용매의 끓는 점이 100-200℃ 정도이므로 대부분 기존에 보고된 유기저분자-고분자 혼합 반도체층을 사용한 OTFT 소자가 100-200℃ 에서 열처리를 수행하였다.
- [0022] 하지만 이러한 높은 온도는 용매의 증발속도를 가속시켜서 유기 반도체 저분자 물질이 분자정렬에 의해서 결정을 만드는데 충분한 시간을 주지 못한다. 저분자-고분자 혼합을 통해서 형성된 유기반도체 막이 좋은 성능을 얻기 위해서 저분자(위층)-고분자(아래층)의 상분리를 얻어야 하는데 용매가 빨리 증발되면 완벽한 상분리를 얻지 못한다.
- [0023] 또한 기존의 방법에서는 용제의 량을 최대화 하여서 소자의 성능 균일도를 최대화 하고자 하여서 diF-TESADT:PTAA의 저분자:고분자 혼합용제의 량을 비교적 높은 4wt.% : 4wt.% 로 tetraline과 같은 유기용매에 용해 하였다. 하지만 이러한 높은 용제의 량은 특히 고분자의 량은 용매의 증발후 높은 결정성을 지닌 반도체 박막을 얻는데 많은 단점을 보여준다. 첫째 높은 고분자의 용제량은 용매의 증발후에 비교적 거친 표면 거칠기의 고분자막을 형성하게 해준다. 이는 일반적인 용제의 용해도 량보다 과량으로 녹아 있는 고분자 박막에서 흔히 보여주는 현상으로 표면거칠기가 비교적 거칠 경우 고분자:저분자 혼합 용액이 스핀코팅이후 고분자와 저분자가 상분리를 보여주고 이때 저분자인 diF-TESADT가 PTAA의 고분자 박막위에서 결정을 형성할 때 PTAA 박막의 거칠기를 유도시켜서 결정의 크기가 커지는 것을 방해 하는 역할을 하게 된다. 또한 4wt.% 의 높은 PTAA의 량은 스핀코팅후 PTAA의 두께를 비교적 두껍게 만들어서 금 소스/드레인 전극과의 접촉저항을 높이는 문제점을 야기시킨다. 다만 용제의 량이 낮아질 경우 낮은 점도로 인해서 소자의 성능 균일도가 낮아질것이 우려되나, 이는 용매의 증발속도를 낮추면 큰 문제가 일어나지 않을것으로 예측된다.
- [0024] 본 발명에서는 유기저분자-고분자 혼합 용액을 용액공정으로 도포하여 높은 이동도의 유기반도체 막을 형성할 때 사용한 유기저분자-고분자의 량을 기존 공정에 비해서 낮추고 또한 열처리의 온도를 사용한 용매의 끓는점 대비 매우 낮은 온도에서 장기간 수행하여 반도체 박막내의 저분자-고분자 상분리가 완벽히 달성되면서 비교적 큰 크기의 단분자 결정상이 고분자 박막위에 형성 되도록 하는 공정 방법을 제공한다.
- [0025] 본 발명에서 제시하는 저분자-고분자의 용제량은 2wt.% : 2wt.% 이며 수행되는 열처리 온도는 바람직하게는 상온부터 60℃사이의 온도에서 수행된다. 그러나 반드시 이에 한정되는 것은 아니고 사용되는 용매의 증발온도보다 낮은 온도에서 수행되면 무방하다. 하지만 온도가 너무 낮을 경우 용매가 모두 증발하여 고체 박막이 형성되는 시간이 매우 길어지게 된다.

- [0026] 도 1은 본 발명에서 제시된 유기반도체 박막의 제조단계에 관한 순서도이다. 도시된 바와 같이 본 발명의 유기 반도체 박막은 기판을 제공하는 단계, 제공된 기판위에 소스/드레인 전극을 형성하는 단계, 유기반도체층을 형성시키는 단계, 열처리하는 단계, 유기절연막층을 형성하는 단계, 게이트전극을 형성하는 단계가 순차적으로 수행된다.
- [0027] 본 발명에서 제시하는 차별화 기술은 제조단계 중 열처리 온도에 관한 것으로써 종래에는 열처리 온도를 사용한 용매를 완전히 증발시키기 위해서 100 °C에서 수행하였으나, 이러한 비교적 높은 열처리 온도는 용매의 증발 속도를 매우 빠르게 하여 diF-TESADT와 PTAA간의 수직적 상분리를 이루는데 충분한 시간을 제공하지 못한다. 또한 diF-TESADT 단분자가 보다 큰 사이즈의 단결정을 형성하는데 필요한 충분한 시간을 제공하지도 않는다. 따라서 본 발명에서는 tetralin에 녹아있는 diF-TESADT:PTAA 혼합용액을 통해서 유기반도체 박막을 용액공정으로 형성하고 이에 대한 열처리온도는 보다 낮추어서 diF-TESADT와 PTAA간의 완벽한 수직적 상분리를 유도하고 또한 diF-TESADT 단분자가 큰 사이즈의 단결정을 형성하는 충분한 시간을 제공하는 것이다.
- [0028] 도 2는 본 발명에서 제시한 탑게이트(top gate)/버텀컨택(bottom contact) 구조의 OTFT의 측면도이다. 표시된 바와 같이 기판상에 소스/드레인 전극이 광식각 공정이나 웨도우 마스크 공정을 이용해서 형성되어 있다. 이때 소스/드레인 전극간의 간격은 통상적으로 2 um ~ 수백 um의 채널 길이를 지니고 있고 채널 넓이는 채널 길이의 10 배 ~ 1000배 정도로 구성되어 있다. 소스/드레인 전극은 통상 금으로 제작되어 있으나 은, 구리, 몰리브덴 등 다른 전극을 사용하기도 한다. 상기 게이트 전극과 소스/드레인 전극을 포함하는 기판 전면은 용액공정을 상기한 tetralin에 녹아있는 diF-TESADT:PTAA 혼합용액을 통해서 유기반도체층을 형성한다. 이때 유기반도체층은 통상적으로 스핀코팅, 바코팅, 슬릿다이 코팅, 닥터 블레이드 등을 통해서 대면적으로 도포하거나 잉크젯 프린팅, 노즐 프린팅, 스프레이코팅 등을 통해서 트랜지스터 활성층에만 국부적으로 패터닝 하기도 한다. 유기반도체층을 형성하는 방법은 상기한 도 1의 제조방법의 순서도를 따른다. 유기반도체층을 형성하는 종래에는 100 °C이상에서 30분 이상 열처리를 하여 206-208 °C의 높은 끓은점을 가지고 있는 tetralin 용매를 증발시켜서 고체상의 박막을 형성한다. 하지만 본 발명에서는 유기반도체층을 형성하는 상온 ~ 60 °C 까지 비교적 낮은 온도에서 열처리하는 것을 특징으로 한다. 이러한 낮은 열처리 온도는 diF-TESADT 단분자의 결정을 최대한 크게 성장시키는 것을 가능하게 한다. 하지만 유기반도체 용해에 사용한 tetralin 용매가 완전히 증발되지 않을 우려가 존재한다. 통상적으로 스핀코팅 과정에서 사용한 용매의 90%가 증발되며 열처리를 통해서 잔존하는 용매를 제거하게 된다. 본 발명에서 제시한 비교적 낮은 온도의 열처리는 사용한 용매의 완전한 제거가 어려운 것은 사실이나 향후 유기반도체 위에 절연체를 도포한 후 보다 높은 온도로 열처리하는 후속공정을 통해서 잔존하는 유기반도체 용매를 완전하게 제거 하게 된다. 상기한 방법을 통해서 형성된 유기반도체층(120)위에 게이트 절연막(130)을 용액공정을 통해서 형성 한다. 본 발명을 통해서 형성된 게이트 절연막은 CYTOPTM을 사용하여서 형성하였다. 통상 스핀코팅의 방법을 통해서 게이트 절연막을 형성한다. 게이트 절연막 형성후 통상 100-150 °C 에서 30분 이상 열처리를 하여서 사용한 용매와 유기반도체 잔존 용매가 완전히 증발되도록 한다.
- [0029] 상기 기판은 유리와 같은 투명기판, 실리콘 기판 또는 플라스틱으로 형성될 수 있다. 상기 플라스틱 기판 물질로는 폴리에테르술폰(PES, polyethersulphone), 폴리아크릴레이트(PAR, polyacrylate), 폴리에테르 이미드(PET, polyetherimide), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, polyethylenen naphthalate), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET, polyethyleneterephthalate) 폴리페닐렌 설파이드(PPS, polyphenylene sulfide), 폴리아릴레이트(polyallylate), 폴리이미드(polyimide), 폴리카보네이트(PC), 셀룰로오스 트리 아세테이트(TAC), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(CAP: cellulose acetate propinoate) 중에서 선택되는 어느 하나를 사용한다. 바람직하게는 UV 투과가 가능한 유리 같은 투명기판을 사용한다.
- [0030] 상기 게이트 절연막은 유기절연막 또는 무기절연막의 단일막 또는 다층막으로 구성되거나 유-무기 하이브리드막으로 구성된다. 상기 무기절연막으로는 실리콘 산화막, 실리콘 질화막, Al₂O₃, Ta₂O₅, BST, PZT 중에서 선택되는 어느 하나 또는 다수개를 사용한다. 상기 유기절연막으로는 CYTOPTM, 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 다수 개를 사용한다. 다만 유기절연막을 도포시

용매가 미리 도포된 유기반도체 아래층을 녹이지 않은 용매를 사용하여야만 성공적으로 소자가 제작될 수 있다.

[0031] 도 3은 iF-TESADT:PTAA 4wt.% : 4wt.% tetraline 혼합용액으로 실시예2에서 제시한 제조단계를 통해서 제조된 유기반도체 박막을 100 °C에 30분간 열처리하여 제조한 박막의 편광 현미경 사진이다.

[0032] 도 4는 diF-TESADT:PTAA 2wt.% : 2wt.% tetraline 혼합용액으로 실시예1에서 제시한 제조단계를 통해서 제조된 유기반도체 박막을 60 °C에 30분간 열처리하여 제조한 박막의 편광 현미경 사진이다.

[0033] 도 3과 같이 100 °C에서 30분간 열처리를 하면 통상 수십 ~수백 um 크기의 결정이 서로 다른 방향으로 형성되어 있는 다결정 (polycrystal) 박막하게 된다. 이는 기존에 보고한 참고 문헌의 결과와 일치한다. 반면 도 4와 같이 보다 낮은 온도인 60 °C에서 30분간 열처리를 하면 1 mm 이상의 매우 큰 diF-TESADT 결정이 표면에 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 매우 큰 결정은 향후 본 유기반도체 박막을 이용해서 제조된 OTFT의 성능을 크게 향상시켜주는 주된 원인이 된다. 이는 통상적으로 다결정 유기반도체 박막으로 제조된 OTFT의 경우 소자의 전체 전하 이동도 (μ_{TOTAL})가 그레인 내의 이동도 (μ_{GRAIN}) 과 그레인 경계면의 이동도 (μ_{GB})의 이동도와 아래 수식1과 같은 관계식으로 구성되어 있기 때문이다.

$$\frac{1}{\mu_{TOTAL}} = \frac{1}{\mu_{GRAIN}} + \frac{1}{\mu_{GB}}$$

[0034] 수식 (1)따라서 다결정 박막으로 제조된 OTFT에서 높은 전하이동도를 얻기 위해서는 가능하면 결정의 크기가 매우 커서 트랜지스터 채널내에 존재하는 그레인 경계면의 수가 최소화 되어야만 한다. 도 3과 4를 비교 할 때 비교적 낮은 온도에서 열처리를 하게 되면 유기반도체 박막의 표면에 diF-TESADT의 결정 크기를 고온 열처리에 비해서 크게 만들 수 있어서 보다 높은 전하 이동도를 얻을 수 있게 된다.

[0035] 상기한 게이트 절연막위에 마지막으로 게이트 전극을 형성하여서 OTFT의 제조공정을 완성하게 된다. 상기한 게이트 전극으로는 금 (Au), 니켈 (Ni), 구리 (Cu), 은 (Ag), 알루미늄(Al), 알루미늄 합금(Al-alloy), 몰리브덴 (Mo), 몰리브덴 합금(Mo-alloy) 중 에서 선택되는 어느 하나로 형성할 수 있다. 또한 게이트 전극을 여러 가지 인쇄공정을 통해서 형성 할 수 있으며 통상적으로 금속 나노입자용액이나 PEDOT:PSS 전도성 고분자를 잉크로 사용하여 잉크젯 프린팅 등의 인쇄공정을 이용하여 게이트 전극을 제조할 수 있다. 이러한 인쇄공정을 통해서 게이트전극을 형성하며 진공공정을 배제 할 수 있어서 제조비용의 절감효과를 기대할 수 있다.

[0036] 도 5와 6은 각각 상기한 도 3과 4에서 제시된 유기반도체 박막을 사용하여 제조된 탑게이트/버텀컨택 OTFT이다. 도 5에서 보듯이 diF-TESADT:PTAA 박막을 형성한 후 100 °C에서 30분간 열처리를 하면 수십 ~수백 um 크기의 diF-TESADT 결정이 표면에 형성되고 따라서 이렇게 제조된 OTFT는 전형적인 p-type OTFT의 성능을 보여주었으며, -40 ~ -100 V의 drain voltage를 가해 주었을때 1.8 ~ 2.2 cm²/Vs 의 정공 이동도를 얻었다.

[0037] 반면에 도 6에서 보듯이 diF-TESADT:PTAA 박막을 형성한 후 보다 낮은 온도인 60 °C에서 30분간 열처리를 하게 되면 전형적인 p-type OTFT의 성능을 보여주면서 소자의 전하 이동도가 도 5와 동일한 게이트전압, 드레인 전압 조건에서 5.9 ~ 6.1 cm²/Vs의 300% 향상된 값을 얻을 수 있다. 이는 상기한 도 4와 이에 대한 설명대로 비교적 낮은 온도에서 열처리를 하면 diF-TESADT 결정의 크기를 1 mm이상 크게 만들 수 있기 때문이다.

[0038] [실시예 1: 저온 열처리한 diF-TESADT:PTAA 혼합 반도체층을 사용한 유기박막 트랜지스터 제조 방법]

[0039] Acetone 용매에 기관(Corning사의 Eagle2000 glass)을 담근 후 10분간 Ultrasonication bath에서 세척하였다. 세척된 기관은 질소 가스를 이용해서 충분히 건조시킨 후에 이소프로필 알콜, 증류수를 이용해서 동일한 세척 공정을 각각 10분간 수행한 후, 질소 가스를 통해서 충분히 말려서 잔존 용매를 완전히 제거하였다. 그런 다음 산소 플라즈마 표면 세척 장치를 이용해서 100초간 세척을 실시하였다. 상기 세척된 기관위에 길이가 각각 2 um, 5 um, 10um, 20um이고 넓이가 1 mm가 되도록 포토 리소그래피 공정을 이용하여 금으로 소스/드레인 전극을 형성하였다. 이렇게 형성된 소스/드레인 전극이 형성된 기관을 펜타플루오로벤젠에티올 (Pentafluorobenzenethiol, PFBT)을 2.5 mol/L의 농도로 이소프로필에 희석시킨 용액에 10분간 침지시킨 후 꺼

내어 기관에서 용액을 제거하고 이소프로필 알콜로 충분히 세척한 후 질소가스로 기관을 건조시켰다.

[0040] 상기 기관위에 본 실험실에서 합성한 diF-TESADT 50g과 시그마 알드리치 코리아에서 구입한 PTAA 50g을 Tetralin 용매에 넣고 혼합용액을 제조하여 500 rpm으로 10초간 1차로 스핀코팅을 실시한 후, 2000rpm으로 30초간 2차로 스핀코팅을 하였다. 스핀코팅 후 diF-TESADT:PTAA 박막이 형성된 기관을 핫-플레이트(hot plate)위에 올려놓고 60 °C에서 30분간 열처리를 하였다.

[0041] 그 후에 아사히 글라스에서 구입한 CYTOPTM 고분자를 CT-Solv. 180TM 용매(아사히 글라스)에 2:1의 부피비로 희석하여 2000 rpm에서 1분간 스핀코팅하였다. 스핀코팅후 얻어지는 유기절연막 두께는 500 nm인 것으로 파악되었다. 그런 다음 이를 hot plate위에 올려놓고 100 °C 20 분 동안 열처리하여 유기절연막층을 형성하였다.

[0042] 상기 유기절연막층이 형성된 기관에 알루미늄(Al)을 금속으로 하여 10⁻⁶ torr의 진공에서 50 nm 두께로 증착하여 형성하였다.

[실시예 2: 고온 열처리한 diF-TESADT:PTAA 혼합 반도체층을 사용한 유기박막 트랜지스터 제조 방법]

[0044] Acetone 용매에 기관(Corning사의 Eagle2000 glass)을 담근 후 10분간 Ultrasonication bath에서 세척하였다. 세척된 기관은 질소 가스를 이용해서 충분히 건조시킨 후에 이소프로필 알콜, 증류수를 이용해서 동일한 세척 공정을 각각 10분간 수행한 후, 질소 가스를 통해서 충분히 말려서 잔존 용매를 완전히 제거하였다. 그런 다음 산소 플라즈마 표면 세척 장치를 이용해서 100초간 세척을 실시하였다. 상기 세척된 기관위에 길이가 각각 2 um, 5 um, 10um, 20um이고 넓이가 1 mm가 되도록 포토 리소그래피 공정을 이용하여 금으로 소스/드레인 전극을 형성하였다. 이렇게 형성된 소스/드레인 전극이 형성된 기관을 펜타플루오로벤젠에티올(Pentafluorobenzenethiol, PFBT)을 2.5 mol/L의 농도로 이소프로필에 희석시킨 용액에 10분간 침지시킨 후 꺼내어 기관에서 용액을 제거하고 이소프로필 알콜로 충분히 세척한 후 질소가스로 기관을 건조시켰다. (실시예 1과 동일)

[0045] 실시예 1과 동일하게 실시하되 diF-TESADT 100g과 시그마 알드리치 코리아에서 구입한 PTAA 100g을 Tetralin 용매에 넣고 혼합용액을 제조하여 500 rpm으로 10초간 1차로 스핀코팅을 실시한 후, 2000rpm으로 30초간 2차로 스핀코팅을 하였다. 스핀코팅 후 diF-TESADT:PTAA 박막이 형성된 기관을 핫-플레이트(hot plate)위에 올려놓고 100°C에서 30분간 열처리를 하였다.(실시예 1과 상이)

[0046] 그 후에 아사히 글라스에서 구입한 CYTOPTM 고분자를 CT-Solv. 180TM 용매(아사히 글라스)에 2:1의 부피비로 희석하여 2000 rpm에서 1분간 스핀코팅하였다. 스핀코팅후 얻어지는 유기절연막 두께는 500 nm인 것으로 파악되었다. 그런 다음 이를 hot plate위에 올려놓고 100 °C 20 분 동안 열처리하여 유기절연막층을 형성하였다.

[0047] 상기 유기절연막층이 형성된 기관에 알루미늄(Al)을 금속으로 하여 10⁻⁶ torr의 진공에서 50 nm 두께로 증착하여 형성하였다.(실시예 1과 동일)

[0048] 상기 실시예 1,2를 통해 제조한 유기반도체 박막의 편광 현미경 사진을 도 3, 도 4를 통해 제시하였다. 도 3은 실시예 2에 의한 유기반도체 박막의 편광 현미경 사진을 나타내는데, 수십 ~수백 um 크기의 결정이 서로 다른 방향으로 형성되어있음을 확인할 수 있었다. 반면 도 4에서는 1 mm 이상의 매우 큰 diF-TESADT 결정이 표면에 형성되는 것을 관찰할 수 있었다.

[0049] 또한 높은 온도에서 열처리한 실시예 2의 경우 도 5를 참조하면 전형적인 p-type OTFT의 성능을 보여주었으며, -40 ~ -100 V의 drain voltage를 가해 주었을때 1.8 ~ 2.2 cm²/Vs 의 정공 이동도를 얻었다. 반면 저온에서 열처리한 실시예 1의 경우 소자의 전하 이동도가 도 5와 동일한 게이트전압, 드레인 전압 조건에서 5.9 ~ 6.1 cm²/Vs의 300% 향상된 값을 얻을 수 있었다.

부호의 설명

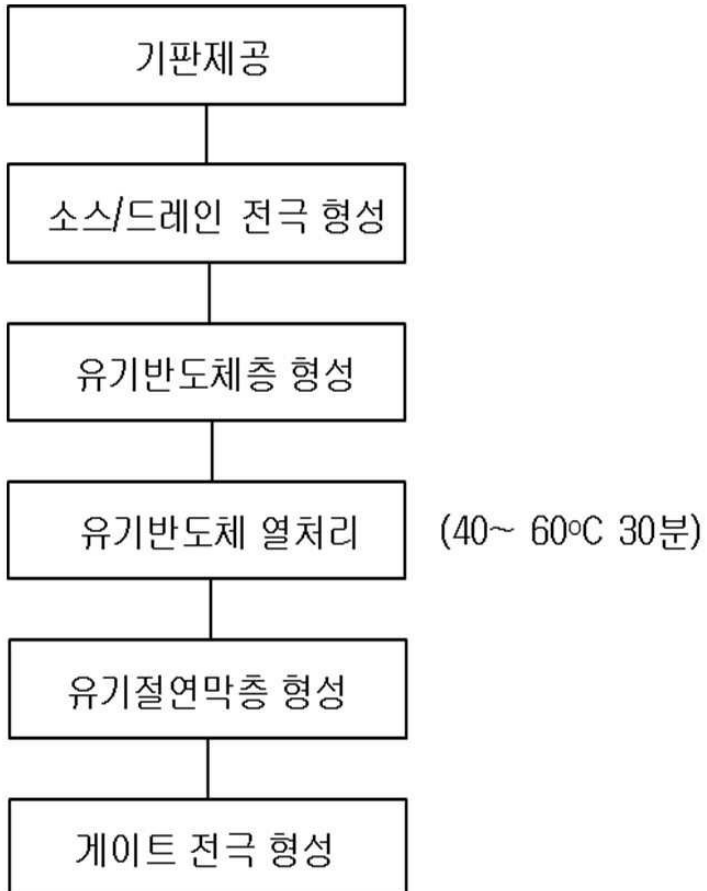
[0050] 500:기관 530:소스/드레인 전극

540,550: 유기반도체층 520: 유기반도체 절연막

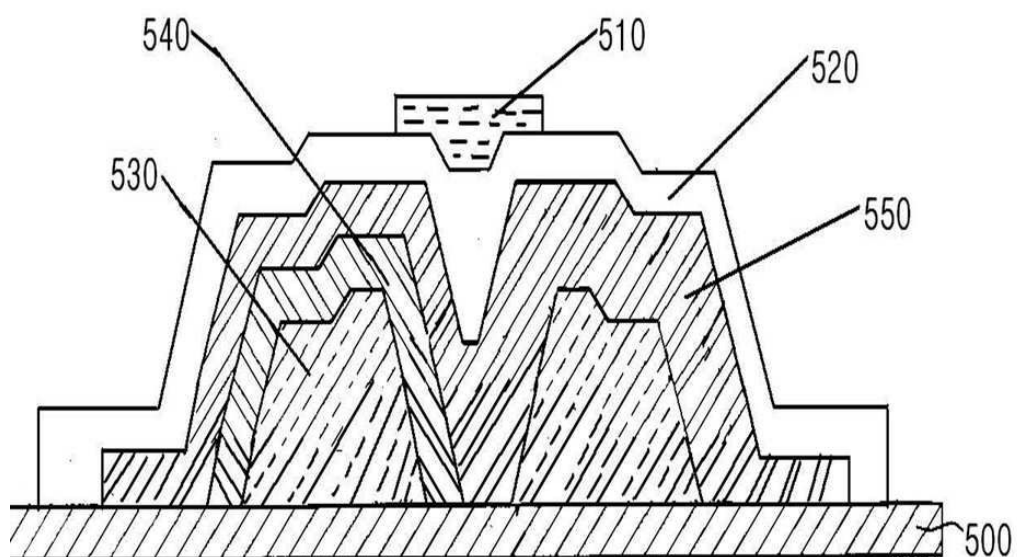
510: 게이트 전극

도면

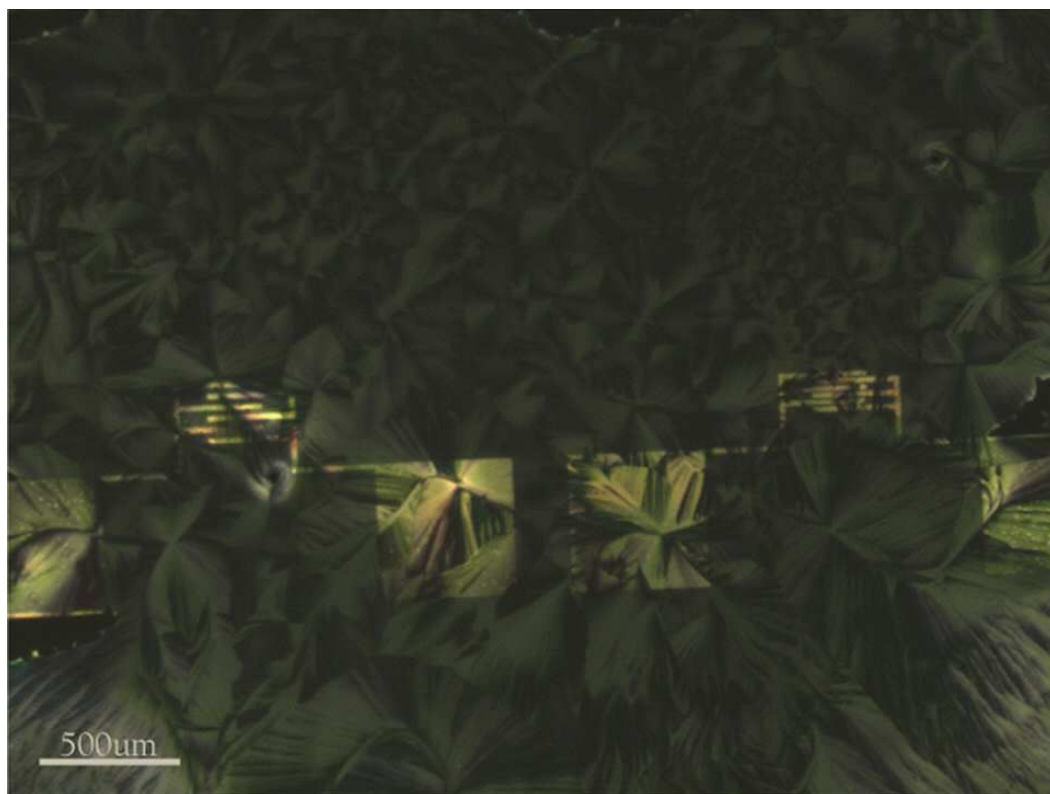
도면1



도면2



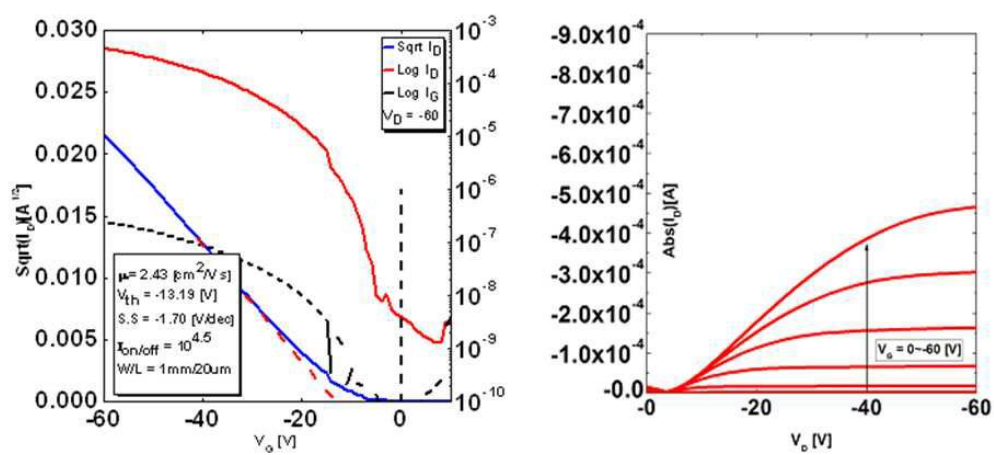
도면3



도면4



도면5



도면6

