(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0089058
(43) 공개일자 2020년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/24 (2006.01) *B05D 1/18* (2006.01)
C09D 7/20 (2018.01) *H01B 1/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 5/24 (2013.01)
B05D 1/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0005665
(22) 출원일자 2019년01월16일
심사청구일자 2019년01월16일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
박영돈
인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 12, 송도 코오롱 더 프라우 2단지 302동 540호
권은혜
충청북도 제천시 내토로35길 8, 1층
(74) 대리인
차준용

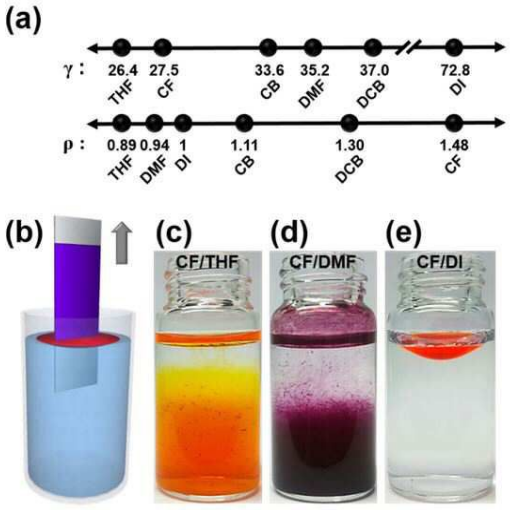
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **물을 포함하는 2상 딥코팅용 조성물 및 이를 이용한 고분자 박막의 형성 방법**

(57) 요 약

본 발명은 2상(Bi-phasic) 딥코팅용 조성물 및 이를 이용한 반도체 고분자 박막의 형성 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 하부 상(bottom phase)으로 물; 및 상부 상(top phase)으로 전도성 고분자 용액을 포함하는 2상 딥코팅용 조성물에 관한 것으로 용매 상호작용에 의하여 균일하면서도 결정성이 높은 박막을 얻을 수 있고, 이를 채용한 소자의 전기적 성능을 크게 향상시킬 수 있는 반도체 고분자 박막의 형성 방법, 이를 통해 형성된 반도체 고분자 박막, 및 이를 포함한 전계효과 트랜지스터(FETs)에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09D 7/20 (2018.01)
H01B 1/124 (2013.01)

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 0.5/1
주관기관 인천대학교
연구기간 2016.11.01 ~ 2019.10.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10062269
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 인천대학교 산학협력단
연구사업명 산업핵심기술개발사업
연구과제명 자기조립 일차원 섬유소재형 광전자소자 개발
기 여 율 0.5/1
주관기관 한국외국어대학교
연구기간 2016.07.01 ~ 2021.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

하부 상(bottom phase)으로 물;및

상부 상(top phase)으로 전도성 고분자 용액을 포함하는, 2상 딥코팅용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전도성 고분자 용액의 용매는 비점이 50~200℃이고, 상기 비점이 증가할수록 고분자 필름의 결정이 증가하는 것을 특징으로 하는 2상 딥코팅용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전도성 고분자 용액 위에 용매 첨가제를 플로팅(floating)시킨, 2상 딥코팅용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전도성 고분자 용액에 용매 첨가제가 혼합된 혼합 용액이 위치하는, 2상 딥코팅용 조성물.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 용매 첨가제는 전도성 고분자 용매의 증발속도를 감소시키는 것을 특징으로 하는 2상 딥코팅용 조성물.

청구항 6

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 전도성 고분자 용액의 용매와 용매 첨가제의 한센 용해도 파라미터(HSP) 차이는 2.0 $MPa^{1/2}$ 이하인 것을 특징으로 하는 2상 딥코팅용 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 전도성 고분자 용액의 용매는 클로로포름(CF)인 것을 특징으로 하는 2상 딥코팅용 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 용매 첨가제는 클로로벤젠(CB) 또는 디클로로벤젠(DCB) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 2상 딥코팅용 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 물은 탈이온수(DI water)인 것을 특징으로 하는 2상 딥코팅용 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 폴리아세틸렌(polyacetylene: PA), 폴리티오펜(polythiophene: PT), 폴리(3-알킬)티오펜(poly(3-alkyl)thiophene: P3AT), 폴리피롤(polypyrrole: PPY), 폴리이소시아나프탈렌(polyisothianapthelene:PITN), 폴리에틸렌디옥시티오펜(polyethylene dioxythiophene: PEDOT), 폴리파라페닐렌 비닐렌(polyparaphenylene vinylene: PPV), 폴리(2,5-디알콕시)파라페닐렌 비닐렌 (poly(2,5-dialkoxy)paraphenylene vinylene), 폴리파라페닐렌(polyparaphenylene: PPP), 페릴렌테트라카복실산디이미드(perylene tetracarboxylic diimide: PTCDI), 폴리파라페닐렌설파이드(polyparaphenylene sulphide: PPS), 폴리헵타디엔(polyheptadiyne: PHT), 폴리(3-헥실)티오펜(poly(3-hexyl)thiophene: P3HT), 폴리아닐린(polyaniline: PANI) 및 이들의 유도체를 포함하여 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 2상 딥코팅용 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 폴리(3-헥실)티오펜(poly(3-hexyl)thiophene: P3HT)인 것을 특징으로 하는 2상 딥코팅용 조성물.

청구항 12

1) 하부 상(bottom phase)으로 물을 위치시키는 단계;

2) 상부 상(top phase)으로 전도성 고분자 용액을 물 위에 적하하여 2상 딥코팅 용액을 제조하는 단계;

3) 상기 2상 딥코팅 용액에 기판을 침지시키는 단계;및

4) 상기 기판을 회수하는 단계를 포함하는, 반도체 고분자 박막의 형성 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

2) 단계 이후, 상기 전도성 고분자 용액 위에 용매 첨가제를 적하하여 플로팅(floating)시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 반도체 고분자 박막의 형성 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 2) 단계에서, 적하하기 전에 상기 전도성 고분자 용액을 용매 첨가제와 혼합하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 반도체 고분자 박막의 형성 방법.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 의하여 형성된 반도체 고분자 박막.

청구항 16

제15항에 따른 반도체 고분자 박막을 포함하는 전계효과 트랜지스터(Field-Effect Transistors; FETs).

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 2상(bi-phasic) 딥코팅용 조성물 및 이를 이용한 반도체 고분자 박막의 형성 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 하부 상(bottom phase)으로 물; 및 상부 상(top phase)으로 전도성 고분자 용액을 포함하는 2상 딥코팅용 조성물에 관한 것으로 용매 상호작용에 의하여 균일하면서도 결정성이 높은 박막을 얻을 수 있고, 이를 채용한 소자의 전기적 성능을 크게 향상시킬 수 있는 반도체 고분자 박막의 형성 방법, 이를 통해 형성된 반도체 고분자 박막, 및 이를 포함한 전계효과 트랜지스터(FETs)에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 유기 전자 장치는 일회용 전자 장치, 웨어러블 전자 장치 및 다기능 센서와 같은 다양한 응용 분야에서 기대되는 새로운 기술이다. 유기 반도체의 장점 중 하나는 용액 가공성이며, 이는 대면적 플렉서블 기판의 제조와 양립할 수 있다. 높은 전하 이동도를 제공하는 바람직한 유기 결정 구조로 균일하고 평활하며 높은 전도성을 갖는 유기 반도체 박막 트랜지스터(TFT)를 제조하기 위해 다양한 용액 침착 방법이 이용 가능하다.

[0004] 유기 반도체의 전계효과 이동성의 개선과 함께 유기 전자 장치의 성공적인 상용화는 TFT 제조시 위험한 할로겐화 및/또는 방향족 용매를 제거를 필요로 한다. 대부분의 유기 반도체는 경질의 π-공액 반도체 구조를 용매로 하는 환경적으로 독성을 갖는 할로겐화 용매를 사용하여 처리된다. 할로겐화 용매의 환경적 영향은 대면적 유기 반도체 코팅을 제조할 때 중요한 문제가 된다. 환경 친화적인 비할로겐화 용매를 사용하는 고이동성 TFT 디바이스의 제조는 이 분야에서 여전히 도전적이고 시급한 과제로 남아있다.

[0005] 대면적 코팅의 제조를 위한 다양한 용액 처리 방법이 개발되었다. 이 중 딥-코팅은 학술 연구 및 산업 생산에 널리 사용된다. 그 방법은 효율적인 전하 캐리어 수송을 가능하게 하는 공액 폴리머 결정화 공정에 대한 미세한 제어를 제공할 뿐만 아니라 다양한 곡선의 가요성 기판상에 균일하고 매끄러운 필름을 제조하는데 유리하다. 그러나 딥-코팅 저장조를 채우기 위해 다량의 폴리머 용액이 필요하기 때문에 딥-코팅 공정은 쉽게 대량화되지 않는다. 이 문제를 극복하기 위해, 새로운 2상 딥-코팅 방법은 재사용할 수 있는 불활성 액체 지지체 상(시스템의 대부분) 및 담지 될 용액을 지지체 상에 띄우는 상 분리된 용매 시스템을 사용하여 개발되었다. 이러한 구성에서, 폴리머 용액의 부피는 크게 최소화될 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Hye Su Kim, Jin Yeong Na, Yeong Don Park. Polym. Kor. (2014) 38, 188.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 2상 딥-코팅 공정은 안정한 2상 상태를 형성할 수 있는 한 쌍의 용매의 선택을 필요로 한다. 전형적으로, 2상 시스템은 저밀도의 플로팅 용매 및 고밀도의 하부 지지 용매를 사용하여 제조될 수 있다; 그러나 π-공액 중합체를 용해할 수 있는 대부분의 용매는 1.1g cm^{-3}를 초과하는 고밀도를 가지기 때문에 적합한 용매 기초를 찾기가 어렵다. 딥-코팅 공정의 환경 영향을 줄이기 위해서는 유기 반도체 용액으로 안정한 2상 상태를 형성할 수 있는 그린 용매를 찾는 것이 중요하다. 여기에서 본 발명자는 물을 재사용 가능한 바닥 상 용매로 사용하는 새로운 2상 딥코팅 방법을 보고한다. 본 발명자는 용해도 변수와 표면 장력을 포함한 용매 특성을 변화시켜 2상 용액 시스템의 형성을 체계적으로 연구했다. 고결정성 고분자막을 얻기 위해 고비점 용매 첨가제를 첨가하여 용매 증발 속도를 조절하였으며, 이는 고분자 결정화 공정에 큰 영향을 미쳤다. 용매 혼합물의 2상 시스템은 박막 트랜지스터 장치에 사용하기 위해 고결정성 공액 고분자 상을 함유하는 균일하고 부드럽게 딥-코팅된 필름을 제조 하였다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은 하부 상(bottom phase)으로 물; 및 상부 상(top phase)으로 전도성 고분자 용액을 포함하는 2상 딥코팅용 조성물을 제공한다.

[0011] 상기 전도성 고분자 용액의 용매는 비점이 50~200℃이고, 상기 비점이 증가할수록 고분자 필름의 결정이 증가하는 것을 특징으로 한다. 용매 증발 속도는 딥코팅에 의해 제조된 폴리머 필름의 결정성(crystallinity)을 제어하는 가장 중요한 요소로 고비점(high boiling point) 용매는 용매 증발 시간을 연장함으로써 폴리머 사슬 사이의 결정화를 촉진할 수 있다. 따라서 용매의 비점이 50℃ 이하인 경우 용매의 증발시간이 짧아져서 필름의 결정이 충분하게 형성되지 않으며, 200℃를 초과하는 경우에는 데웨팅 문제를 야기하고 필름 형성이 불량하다는 단점이 있다.

[0012] 다른 실시 예에서, 상기 전도성 고분자 용액 위에 용매 첨가제를 플로팅(floating)시킨 2상 딥코팅용 조성물 및 상기 전도성 고분자 용액에 용매 첨가제가 혼합된 혼합 용액이 위치하는 2상 딥코팅용 조성물을 제공한다. 상기 용매 첨가제는 용매 증발 속도를 제어하면서 균일하고 핀홀 없는(pinhole-free) 필름 커버리지(film coverage)를 유지하는데 도움을 준다.

[0013] 바람직하게, 상기 용매 첨가제는 전도성 고분자 용매의 증발속도를 감소시키는 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 용매 첨가제 선택시 고려해야 할 중요한 용매 혼합 계수는 한센 용해도 파라미터(HSP)이며, 상기 전도성 고분자 용액의 용매와 용매 첨가제의 한센 용해도 파라미터(HSP) 차이는 2.0 $MPa^{1/2}$ 이하인 것이 바람직하다. 상기 한센 용해도 파라미터 차이가 2.0 $MPa^{1/2}$을 초과하는 경우 플로팅 방법에서 용매 첨가제가 전도성 고분자 용액으로 확산하는 것을 방해하고, 결과적으로 고분자의 결정화를 방해하여 불균일한 필름을 형성시킨다. 또한 혼합 방법에서 한센 용해도 파라미터 차이가 2.0 $MPa^{1/2}$을 초과하는 경우 응집된 DCB를 용액 상태로 확산시켜 불균일한 필름을 형성한다는 단점이 있다.

[0015] 바람직하게 상기 전도성 고분자 용액의 용매는 클로로포름(CF)이며, 상기 용매 첨가제는 클로로벤젠(CB) 또는 디클로로벤젠(DCB) 중 어느 하나이며, 상기 물은 탈이온수(DI water)이다.

[0016] 또한 상기 전도성 고분자는 폴리아세틸렌(polyacetylene: PA), 폴리티오펜(polythiophene: PT), 폴리(3-알킬)티오펜(poly(3-alkyl)thiophene: P3AT), 폴리피롤(polypyrrole: PPY), 폴리이소시아나프탈렌(polyisothianapthelene:PITN), 폴리에틸렌디옥시티오펜(polyethylene dioxythiophene: PEDOT), 폴리파라페닐렌 비닐렌(polyparaphenylene vinylene: PPV), 폴리(2,5-디알콕시)파라페닐렌 비닐렌 (poly(2,5-dialkoxy)paraphenylene vinylene), 폴리파라페닐렌(polyparaphenylene: PPP), 페릴렌테트라카복실산디이미드(perylene tetracarboxylic diimide: PTCDI), 폴리파라페닐렌설파이드(polyparaphenylene sulphide: PPS), 폴리헵타디엔(polyheptadiyne: PHT), 폴리(3-헥실)티오펜(poly(3-hexyl)thiophene: P3HT), 폴리아닐린(polyaniline: PANI) 및 이들의 유도체를 포함하여 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, 바람직하게

상기 전도성 고분자는 폴리(3-헥실)티오펜(poly(3-hexyl)thiophene: P3HT)이다.

[0017] 본 발명의 다른 실시 예에 따르면, 1) 하부 상(bottom phase)으로 물을 위치시키는 단계; 2) 상부 상(top phase)으로 전도성 고분자 용액을 물 위에 적하하여 2상 딥코팅 용액을 제조하는 단계; 3) 상기 2상 딥코팅 용액에 기판을 침지시키는 단계; 및 4) 상기 기판을 회수하는 단계를 포함하는, 반도체 고분자 박막의 형성 방법을 제공한다.

[0018] 적하 단계는 폴리사이오펜 용액을 한꺼번에 넣어 상기 용매들 간의 경계면이 흐트러지게 혼합되는 것보다 경계면이 안정적으로 유지되도록 한 방울씩 떨어뜨리면서 서서히 넣어주는 적하 방식(add dropwise)이 좋다.

[0019] 또한 2) 단계 이후, 상기 전도성 고분자 용액 위에 용매 첨가제를 적하하여 플로팅(floating)시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0020] 또한 상기 2) 단계에서, 적하하기 전에 상기 전도성 고분자 용액을 용매 첨가제와 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 실시 예에 따르면, 상기와 같은 방법에 따라 형성된 반도체 고분자 박막, 및 이를 포함하는 전계효과 트랜지스터(Field-Effect Transistors; FETs)가 제공된다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 용매 첨가제 증발 속도 및 첨가제와 주 용매 사이의 혼화성이 딥-코팅 공정 중 필름 형성 및 중합체 결정화에 영향을 주었으며, 적은 고분자 용액으로 높은 결정성 박막을 제조할 수 있고, 박막 표면의 균일성과 더불어 박막 내의 분자정렬성, 결정화도, 전하 운반체 수송(전하 이동도) 및 고분자 FETs 소자의 성능을 크게 향상시킬 수 있다. 따라서 본 발명의 2상 딥코팅 방법은 광범위한 상업적 응용을 위해 견고하고 효과적인 유기 전자 장치의 설계 및 개발에 중요한 이점을 제공할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 (a) 다양한 용매의 표면 장력 및 밀도; (b) 2상 딥-코팅 공정을 설명하는 개략도이며; (c) CF(상부)/THF(하부), (d) CF(상부)/DMF(하부) 및 (e) CF(상부)/탈이온수(하부)를 포함하는 2상 시스템 사진이다.

도 2는 (a) CF, CB 및 DCB로부터 제조된 P3HT 필름의 정규화된 UV-vis 흡수 스펙트럼; (b) 용매 첨가 공정의 개략도: 플로팅 방법 및 혼합 방법; 상이한 용매 첨가 공정으로부터 제조된 P3HT 박막의 표준화된 UV-vis 흡수 스펙트럼: 일정량의 첨가 용매 5 ~ 10 vol%에서 (c) 플로팅 및 (d) 혼합 방법; (e) (0-0)의 피크와 (0-1) 피크의 강도의 비율을 나타내는 도면이다. 삽입 그림은 딥-코팅된 P3HT 박막의 UV-vis 흡수 스펙트럼으로부터 계산된 자유 엑시톤 대역폭 W의 변화를 나타낸다.

도 3은 균일한 용매에서 OTS 처리된 실리콘 기판상에 딥-코팅된 P3HT 필름의 사진; (a) CF, CB 및 DCB 및 상이한 용매 첨가 공정을 사용하여 제조된 혼합 용매로 딥-코팅된 P3HT 필름의 사진이다; (b) 플로팅 및 (c) 혼합 방법. 용매 첨가제 CF:CB 및 CF:DCB를 사용하여 두 가지 다른 용매 첨가 방법에 대해 2상 용매로부터 딥-코팅된 P3HT 필름의 광학 현미경 이미지이다; (d) 플로팅 방법 및 (e) 혼합 방법.

도 4는 2상 P3HT 용액으로부터 얻은 P3HT 필름의 태핑 모드(Tapping-mode) AFM 위상 이미지이다; (a) CF, CB 및 DCB 용매로 처리된 필름의 AFM 위상 이미지. 상이한 용매 첨가 방법을 사용하여 제조된 용매 혼합물 CF:CB 및 CF:DCB로부터 가공된 필름의 AFM 상 이미지이다; (b) 부동 방법 및 (c) 혼합 방법.

도 5는 용매 혼합물 CF:CB 및 CF:DCB로부터 딥-코팅된 P3HT 필름의 선형(왼쪽 축) 및 로그(오른쪽 축) 스케일에서 게이트 전압 대 드레인 전류의 플롯을 나타낸다(고정 드레인 전압 -80V); (a) 플로팅 방법 및 (b) 혼합 방법. (c) 다양한 용매 첨가 방법을 사용하여 다양한 용매 혼합물로부터 딥-코팅된 P3HT 필름의 평균 전계효과 이동도를 나타내는 그래프이다.

도 6은 용매 첨가 방법(플로팅 및 혼합)이 용액 상태에서 용매 혼합 및 응집을 유도하는 방법을 설명하는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 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.

[0027] **실시예**

[0028] Rieke Metals, Inc.로부터 폴리(3-헥실티오펜) (P3HT, MW = 69 kDa, 위치규칙성=96%, PDI=2.0-2.3)을 구입 하였다. P3HT를 클로로포름(CF), 클로로벤젠(CB) 및 디클로로벤젠(DCB)에 7mg mL^{-1}의 농도로 용해하고 50℃에서 3시간 동안 교반하였다. 300nm 두께의 열적으로 성장된 이산화규소(SiO_2) 층으로 덮인 고도로 도핑된 n형 실리콘 웨이퍼를 유기 오염물질을 제거하기 위하여 70℃에서 30분 동안 고온 피라냐 용액(98% 황산 및 35% 과산화수소의 3:2 부피 혼합물)에 침지시켰다. 옥틸트리클로로실란(OTS)은 실온에서 30분 동안 OTS 시약을 포함하는 톨루엔에 Si/SiO_2 기판을 담금으로써 코팅되었다. OTS 처리된 기판을 각각 3분 동안 톨루엔 및 에탄올에서 초음파 처리하고 사용하기 전에 진공하에 건조시켰다. 2.5mL 탈이온(DI) 수로 채워진 3mL 유리 바이알을 사용하여 지지 용매(support solvent)를 형성하고, P3HT 용액 0.07 mL를 주사기를 사용하여 DI 수면 위에 조심스럽게 떨어뜨렸다. OTS 처리된 Si/SiO_2 기판을 5mm s^{-1}의 딥(dip) 및 인출 속도로 딥-코팅하였다. P3HT 필름을 80℃에서 30분간 열처리하고 전기 특성화 이전에 탈이온수(DI)와 유기 용매를 증발시키기 위해 2시간 동안 진공 상태로 유지했다. 상부 게이트 유기 TFT 디바이스는 금 전극을 증발시켜 제작되었다. 1000㎛ 채널 폭 및 100㎛ 채널 길이를 갖는 쉐도우 마스크를 사용하여 금 소스 및 드레인 전극을 패터닝 하였다. UV-vis 흡수 측정은 세정된 유리 기판상에 제조된 P3HT 필름을 사용하여 수행 하였다.

[0030] **실험조건**

[0031] UV-vis 흡광도 스펙트럼은 UV-vis 분광 광도계(Thermo Scientific, Genesys 10S)를 사용하여 기록하였다. 필름의 모폴로지는 원자현미경(AFM)(Multimode 8, Bruker) 및 광학현미경(OM; OLYMPUS BX51)를 사용하여 관찰하였다. P3HT 필름의 전기적 특성은 반도체 분석기(Keithley 4200-SCS)를 이용하여 실온 및 진공 상태에서 측정하였다. 전계효과 이동도는 포화 영역에서 계산되었다.

[0033] **실험예**

[0034] **1. 2상(biphasic) 시스템의 형성**

[0035] 본 발명자는 필름 형성 및 결정화 작용에 대해 가장 잘 연구된 모델 시스템 중 하나인 공액 폴리머로서 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT)를 선택하였다. 침착(deposition)을 위해 유기 반도체를 용해한 상부 상(top phase) 폴리머 용액 및 딥-코팅 용기 부피의 대부분을 채운 하부 상(bottom phase) 용매를 포함하는 2상(biphasic) 침적 코팅 방법이 사용되었다. 상기 상부 및 하부 용매 특성은 안정한 2상 상태의 형성에 기여하는 성질을 이해하기 위해 서로 달리하였다.

[0036] 유기 전자 제품에 사용되는 공액 고분자를 용해시키는 대부분의 용매는 1.1g cm^{-3}를 초과하는 고밀도의 염소화 용매이다(CF = 1.48 g cm^{-3}, CB = 1.11 g cm^{-3}, 1.2-DCB = 1.30 g cm^{-3}). 따라서, 하부 상 용매에 대한 후보 물질은 상부 상 용액의 밀도보다 높은 밀도를 갖는 용매로 상당히 제한되었다.

[0037] 본 발명에서, 본 발명자는 안정한 2상 시스템에서 사용하기에 적합한 바닥-상 그린 용매(green solvent)를 확인하기 위해 표면 장력, γ를 포함한 다른 용매 특성을 조사했다. 표면 장력은 외부 표면에 저항할 수 있는 액체 표면의 특성으로 정의할 수 있다. 표면 장력은 용매 분자의 점착성(cohesive nature)에 좌우된다. 상부 상 용액의 용매 밀도가 하부 상 용매 밀도보다 높더라도, 하부 상 용매에서의 충분히 높은 표면 장력은 2상 용액 형성을 도울 수 있다.

[0038] 본 발명자는 물보다 표면 장력이 낮은 다른 두 가지 유기 용매를 물과 비교하여 어느 용매가 2상 용액 상태를 형성할 수 있는지 관찰했다.

[0039] 도 1은 물의 밀도(1 g cm^{-3})가 폴리머-용해된 용매의 밀도(1.48 g cm^{-3}) 보다 낮다는 사실에 불구하고 탈이온수

(DI water)만이 CF 용액 내의 P3HT와 함께 2상 용액 구조를 형성하는 것을 나타낸다. 탈이온수와 비슷한 밀도를 갖는 테트라하이드로푸란(THF)과 디메틸포름아마이드(DMF)는 표면 장력이 충분히 높지 않아 붕괴된 2상 상태를 나타냈다.

[0041] **2. 2차 용매 첨가 공정**

[0042] 딥-코팅 공정 동안, 상부 상 용액의 용매 특성은 필름 형성 및 공액 폴리머의 결정화 거동에 크게 영향을 주었다. 용매 증발 속도는 딥코팅에 의해 제조된 폴리머 필름의 결정성(crystallinity)을 제어하는 *?*가장 중요한 요소 중 하나이다. 고비점(high boiling point) 용매는 용매 증발 시간을 연장함으로써 폴리머 사슬 사이의 결정화를 촉진할 수 있다. 본 발명에서는 61 ~ 180℃의 서로 다른 비점을 갖는 상부 상 용매로 CF, CB 및 DCB의 세 가지 다른 용매를 테스트하였다.

[0043] P3HT-물 2상 시스템으로부터 형성된 딥-코팅된 코팅 필름의 UV-vis 스펙트럼을 비교하였다(도 2). CF, CB 및 DCB에서 제조된 P3HT 박막의 흡수 스펙트럼은 분자간 상호 작용으로 인해 560 및 608nm에서 P3HT 박막의 흡수 피크를 보였다(도 2a). 560nm에서 A_{0-0}/A_{0-1}에서의 (0-1) 피크의 (0-0) 피크의 강도와 608nm에서의 피크의 강도의 비는 P3HT 막에서의 결정도와 상관 관계가 있다.

[0044] 도 2e는 용매 비점(boiling point)이 증가함에 따라 A_{0-0}/A_{0-1}이 0.65에서 0.82로 증가함을 보여준다. DCB-처리된 P3HT 필름이 가장 높은 결정도를 나타냈지만, 용매 증발 속도가 지나치게 낮으면 용액 응집(agglomeration)에 의한 필름 두께 및 디웨팅(dewetting) 거동이 감소될 수 있다. 본 발명자는 2상 딥-코팅 시스템(Biphasic dip-coating system)에 고비점인 214℃의 1,2,4-트리클로로벤젠을 넣고 과도하게 높은 비점이 강한 디웨팅 문제를 야기하고 필름 형성이 불량하다는 것을 확인했다.

[0045] P3HT 필름을 신뢰성 있게 제조하기 위해, 본 발명자는 폴리머 용액에 용매 첨가제(solvent additive)를 첨가하여 용매 증발 속도를 제어하면서 균일하고 핀홀 없는(pinhole-free) 필름 커버리지(film coverage)를 유지하였다. 수많은 연구에서 용매 첨가제를 사용하는 용액 공정이 용매 첨가제 없이 제조된 시스템보다 더 잘 수행할 수 있다고 보고 하였다.

[0046] 본 발명자는 두 가지 방법으로 2상 딥-코팅 방법에서 용매 첨가제를 시험하였다(도 2b): 1) 폴리머-용해된 상부-상 용액 상에 용매 첨가제를 부유시킴(플로팅 방법); 및 2) 2상 시스템을 형성하기 전에 용매 첨가제를 폴리머-용해된 용액과 혼합함(혼합 방법).

[0048] **(1) 플로팅 방법**

[0049] 본 발명자는 용매 첨가제로 CB와 DCB를, 폴리머-용해된 호스트 용매로 CF를 사용하였다. 먼저, 본 발명자는 플로팅 방법을 사용하여 P3HT-CF 용액에 용매 첨가제로 CB를 사용하였다. CF:CB로부터 딥-코팅된 P3HT 필름의 흡수 스펙트럼은 균일한(homogenous) 용매, CF로부터 딥-코팅된 필름과 비교하여 560 및 608nm에서 강하게 증가된 분자간 피크를 나타냈다(도 2c).

[0050] 소량의 CB(5 vol%)를 첨가하더라도, 흡수 스펙트럼은 A_{0-0}/A_{0-1}에서 현저한 증가를 나타내며 포화에 도달하였다. 포화점을 넘어, CF:CB(CB 10vol%) 시스템은 CF:CB(5 vol%)로부터 수득된 것과 비교하여 뚜렷한 (0-0) 및 (0-1) 피크 흡수와 유사한 스펙트럼을 제공하였다; 그러나, CF:DCB 용매 혼합물로부터 수득된 흡수 스펙트럼은 CF:CB로부터 수득된 것보다 (0-0) 흡수 피크에서 더 낮은 강도를 나타내며, 이는 CF:DCB 필름이 CF:CB 필름보다 낮은 결정화도를 나타냄을 나타낸다.

[0051] CF:DCB 필름의 흡수 스펙트럼은 CB에 대한 DCB의 부피비에 대하여 A_{0-0}/A_{0-1} 피크 비의 강한 의존성을 나타냈다(도 2e). 본 발명자는 CF:CB와 CF:DCB 시스템의 차이는 용매 첨가제가 호스트 용액과 용질로 확산되어 용액 상태에서 용질 결정화를 촉진하는 방법에 영향을 미치는 주(main) 용매와 첨가제 용매의 혼화성(miscibility)에 기인한다고 가정하였다. 본 발명자는 CB와 CF의 한센(Hansen) 용해도 파라미터가 유사하여, 플로팅 용매 첨가제 CB가 폴리머-용해된 용액 CF와 혼합되어, 필름 형성시 증발 속도를 낮추고 그 결과로 생기는 P3HT 필름의 결정성을 향상시킬 수 있음을 확인했다. CF 보다 낮은 한센 용해도 파라미터를 갖는 DCB 용매 첨가제는 P3HT 용액으로 비효율적으로 확산되고 CF:CB 시스템에 비하여 P3HT 결정화에 아무런 도움을 주지 못한다. CB와 DCB 첨가제 성질 사이의 차이점은 용매 첨가제 플로팅 방법을 사용함에 있어 P3HT 결정화를 유도하기 위해 용매와 첨가

제 사이의 우수한 혼화성이 중요하다는 것을 보여주었다.

[0053] **(2) 혼합 방법**

[0054] P3HT 결정화에 대한 용매 첨가제 혼합 방법의 효과는 2상 용액을 형성하기 전에 용매 첨가제 CB 또는 DCB를 폴리머 용액 P3HT/CF에 첨가함으로써 추가로 연구되었다. 용매 첨가제 혼합 용액으로부터 가공된 P3HT 필름은 용매 첨가제 플로팅 용액을 사용하여 가공된 P3HT 필름에 비해 더 큰 분자간 (0-0) 피크를 나타냈다. CF:CB 및 CF:DCB 시스템 모두에서, 5 vol% 용매 첨가제를 사용하여 용매 첨가제를 P3HT 용액과 혼합하는 것은 보다 높은 A_{0-0}/A_{0-1} 및 포화 추세가 제공되었다. CF:DCB로부터 수득된 흡수 스펙트럼의 A_{0-0}/A_{0-1} 피크 비는 CF:DCB 플로팅 용액으로부터 수득된 비율보다 용매 첨가제 부피비에 훨씬 더 낮은 의존성을 보였다. DCB 용매 첨가제를 미리 혼합하는 것은 용매 첨가제 플로팅 방법보다 더 나은 혼합 상(mixed phase)을 형성하는 것으로 나타났다(도 2e). 이러한 결과는 용매 첨가제를 P3HT 용액에 혼입시키는데 사용된 방법이 P3HT 결정화 거동 및 생성된 필름 형태에 크게 영향을 주었다.

[0056] **3. 필름 모폴로지**

[0057] 기판의 필름 커버리지는 OTS 처리된 실리콘 기판상에 2상 용액으로부터 딥-코팅된 P3HT 필름의 사진을 획득함으로써 조사되었다(도 3). 폴리머-용해된 상부-상 용액의 용매 증발 속도는 결과적인 필름 커버리지에 크게 영향을 미쳤다. 용매 증발 속도가 낮을수록 필름 커버리지가 낮아졌다. 본 발명자는 더 높은 비점을 가진 용매(CB 또는 DCB)가 딥-코팅된 P3HT 필름에서 디웨팅 영역과 함께 불균일한 필름 커버리지를 생성한다는 것을 발견했다(도 3a). 이러한 현상은 용매 증발 평형(solvent evaporation equilibrium)과 인출 속도(drawing speed)에 따라 필름 두께와 커버리지가 결정되는 딥-코팅 공정에서 발생했다. DCB의 고비점(180℃)은 용매 증발 및 P3HT 응고가 연장되어 용질이 열역학적으로 안정한 상태에 도달하는데 더 긴 시간을 제공한다. 이 이동성(mobility)은 고분자 반도체 물질의 필름 디웨팅(dewetting)을 유도했다.

[0058] 디웨팅 문제를 극복하기 위해, P3HT-CF 용액에 용매 첨가제 CB 또는 DCB를 사용하였다. 본 발명자는 용매 첨가 방법에 따라 다양한 필름 형태를 얻을 수 있었다. 용매 첨가제 플로팅 방법은 용매 첨가제(CB 또는 DCB)에 관계없이 디웨팅을 방지하였으나 불균일한 필름을 만들었다. 아마도 폴리머 용액에 용매 첨가제가 불균일하게 혼합되어 분포되어 있기 때문에, P3HT 필름의 웨이브 패턴은 딥-코팅 공정 동안 불안정한 용매 증발에 의해 생성되었다(도 3b). 대조적으로, 용매 첨가제 혼합 방법은 플로팅 전에 폴리머 용액에 첨가제를 도입하고 OTS-처리된 실리콘 기판상에 균일하고 균질한 막을 성공적으로 만들었다(도 3c). CB 및 DCB 첨가제는 5 ~ 10% 범위의 부피비로 불규칙적인 웨이브 패턴이 없는 균일한 P3HT 필름을 생산했다.

[0059] 광학 현미경(OM)을 사용하여 용매 첨가제를 포함한 2상 용액으로부터 제조된 딥-코팅 필름을 조사하였다. 용매 첨가제 플로팅 방법을 사용하여 가공된 CF:CB 및 CF:DCB 필름은 P3HT 응집체를 포함하고 균일한 필름 형태를 거의 달성하지 못했다(도 3d). 이러한 응집체는 필름의 가장자리 부근에 풍부하게 존재하여, 불균일하고 TFT 장치 응용에 대해 불리하게 만들었다. 용매 첨가제로서 CF:CB를 사용하는 용매 첨가제 혼합 방법으로부터 딥-코팅된 필름은 대면적(large-area) 장치 용도에 바람직한 부드러운 표면 토폴로지(topology)를 갖는 깨끗하고 균일한 필름을 나타냈다(도 3e). 반면 CF:DCB에서 가공한 필름은 사진에서 식별할 수 없었지만 확대된 OM 이미지에서 관찰할 수 있는 웨이브 패턴을 포함했다(도 3c).

[0060] 원자력 현미경(AFM)은 딥-코팅된 P3HT 필름의 나노 스케일 형태를 결정하는데 사용되었다(도 4). AFM 이미지는 고비점 용매로부터 제조된 딥-코팅된 P3HT 필름이 잘 배열된 두꺼운 나노 와이어를 포함한다는 것을 명확하게 나타내었으며, 반면에 저비점 용매(CF)로 처리된 필름은 더 작은 결정상을 포함하였다. 순(neat) CB- 또는 순 DCB-처리된 필름으로부터 얻어진 더 큰 나노 와이어 크기는 낮은 용매 증발 속도로 인해 고도로 결정화된 필름을 나타내었다. 이러한 결과는 UV-vis 결과와 잘 일치하며, 이는 2상 딥-코팅 공정 중 P3HT 결정화가 용매 비점에 크게 영향을 받는다는 것을 보여 주었다.

[0061] 같은 맥락에서 주 용매의 비점보다 높은 비점을 갖는 용매 첨가제는 캐스트 P3HT 필름의 표면 거칠기 및 표면 형태를 변화시켰다. 고비점 용매 첨가제가 폴리머 용액과 다량으로 혼합됨에 따라 P3HT 나노와이어의 밀도와 크기가 순수한 CF 용매에서 처리된 필름에 비해 증가했다. 고비점 용매의 부피비는 캐스트 필름의 표면 거칠기에 큰 영향을 미치지 않았다. 소량의 고비점 용매를 폴리머 용액에 첨가하면 강한 P3HT 결정화가 일어나고 고비

점의 균질 용매를 사용하는 것보다 효과적이었다. 본 발명자는 주 용매인 CF가 먼저 증발되어 기판을 균일하게 적시고, 나머지 CB 또는 DCB는 응고 중에 완전히 자기 조립되도록 P3HT 용액을 기판에 캐스트할 수 있다고 가정했다. 이러한 결과는 P3HT 용액에 고비점 용매를 첨가하는 것이 고비점 용매의 낮은 증발 속도로 인해 고결정성 구조를 갖는 균일한 필름의 형성을 효과적으로 도왔다는 것을 나타낸다.

[0063] **4. 장치 특성**

[0064] 균일한 또는 혼합된 용매로부터 딥-코팅된 P3HT 필름의 전기적 특성은 상부-접촉 트랜지스터 구조를 갖는 TFT에서 P3HT 필름의 전계효과 이동도를 측정함으로써 조사되었다. 누적 모드(accumulation mode)에서 수집된 일반적인 드레인 전류(I_D) 대 게이트 전압(V_G) 플롯이 도 5에 도시되어 있다. 고비점 용매를 폴리머 용액에 첨가하면 첨가제의 양이 증가함에 따라 온-전류 및 전계효과 이동도가 점차 증가하였다. 여기에서 얻은 가장 높은 전계효과 이동도인 3.91 x 10^{-2} cm^2 V^{-1} s^{-1}은 CF에 10 vol% CB를 포함하는 용매 혼합물(혼합 방법을 사용하여 제조됨)을 사용하여 가공된 P3HT 장치로부터 얻어졌다. 이 값은 균일한 CF 용매 0.0103 X 10^{-2} cm^2 V^{-1} s^{-1}로 가공된 장치에서 얻은 값보다 380배 더 높다. 한편, DCB 용매 첨가제(혼합 방법을 사용하여 제조됨)를 사용하여 가공된 장치는 CF:CB와 비교하여 덜 향상된 전하 수송 특성을 나타내었으며; 전계효과 이동도는 각각 5 vol% 및 10 vol%의 첨가에 대해 0.618 x 10^{-2} cm^2 V^{-1} s^{-1} 및 0.950 x 10^{-2} cm^2 V^{-1} s^{-1}이었다. 혼합 방법에 의해 제조된 용매 혼합물은 플로팅 방법보다 홀 전계효과 이동도(hole field-effect mobillity) 개선에 더 효과적이었으며, 이는 UV-vis 분광법을 사용하여 결정화된 경향과 잘 일치하였다. 이들 전계효과 이동도 값은 UV-vis 분광기에 의해 확인된 바와 같이 P3HT 결정도와 상관관계가 있으며, 이는 고분자 결정성이 필름의 전하 수송 특성을 향상 시킨다는 것을 나타낸다.

[0066] **5. 용매 첨가제를 이용한 2상 시스템 개발**

[0067] 2상 딥-코팅 시스템에서 용매 혼합물로부터의 필름 형성 메커니즘이 탐구되었다. 플로팅 방법 및 혼합 방법과 같은 용매 첨가 공정을 사용하여 제조된 2상 시스템이 개략적으로 도시되어 있다(도 6). 고려해야 할 중요한 용매 혼합 계수는 한센 용해도 파라미터(HSP)이며 용매 간의 혼화성(compatibility)을 예측하는 데 사용할 수 있다. 유사한 HSP를 가진 액체는 혼화성이 있을 것으로 예상되며, 고분자는 자체 HSP와 크게 다르지 않은 HSP를 가진 용매에 용해된다. HSP는 용해도 및 분산도의 척도이다. 그것은 용매 혼합물 및 폴리머 용액의 특성을 분석하는데 널리 사용되어 왔다. 용매 첨가제와 주 용매 사이의 HSP 차이는 이들 구성 요소가 용액 상태에서 어떻게 혼합되고 폴리머 결정화에 영향을 미치는지를 결정하는 데 중요하다.

[0068] 표 1은 2상 시스템에서 용매의 HSP 값 사이의 차이점을 나열한다; CB와 CF 사이의 HSP 차이는 0.8 $MPa^{1/2}$로 가장 작은 반면, CF와 DCB 사이의 HSP 차이는 1.6 $MPa^{1/2}$이다. 따라서 CB와 CF는 DCB와 CF보다 중간혼합(intermixing)을 위한 호환성이 좋다. 이러한 계산은 용매 혼합물 CF:CB 및 CF:DCB의 2상 분리 거동에 대한 통찰력을 제공한다.

표 1

[0069]

	P3HT	CF	CB	DCB	DI	DMF	THF
γ at 20℃(mN/m)	-	27.5	33.6	37.0	72.8	35.2	26.4
ρ(g/cm^3)	-	1.48	1.11	1.30	1	0.944	0.889
δ($MPa^{½}$)	20.0	18.8	19.6	20.4	47.9	24.8	19.5
B.P.(℃)	-	61.2	131	180.5	100	153	66

[0071] 주 용매인 CF 상에 플로팅 용매 첨가제 CB를 포함하는 시스템은 작은 HSP 차이를 가지며, 이는 플로팅 용매 첨가제가 하부의 P3HT 용액에 점차적으로 혼합되어 딥-코팅 공정 동안 P3HT 결정화를 유도할 수 있게 한다. 플로팅 용매 첨가제 DCB는 CF와 큰 HSP 차이를 나타내며, 이는 DCB가 P3HT 용액으로 확산되는 것을 방해하고 P3HT

결정화를 방해하여 불균일한 필름 형성을 일으킨다.

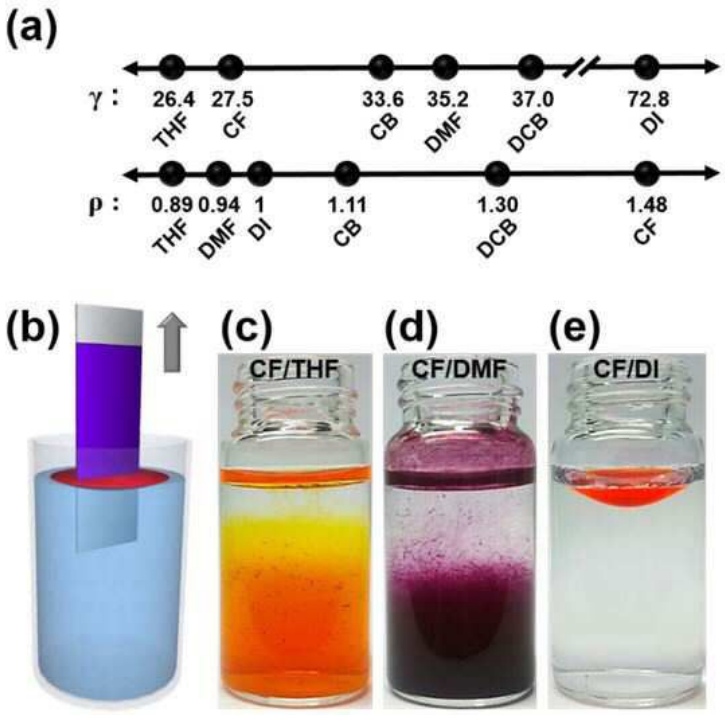
[0072] 용매 첨가제 CB가 CF와 혼합된 혼합 방법을 통해 제조된 2상 시스템은 CB와 CF 사이의 작은 HSP 차이를 나타내었고, CF와의 높은 혼화성으로 인해 용매 첨가제 CB와 P3HT 분자 사이의 양호한 중간혼합을 초래한다. 강력한 P3HT 결정화 및 균일한 필름 형성이 딥-코팅 공정 중에 유도되었다. 비교적 높은 HSP 차이를 갖는 용매 첨가제 DCB와 CF의 혼합물은 응집된 DCB를 용액 상태로 확산시켰다. UV-vis 흡수 스펙트럼 및 용매 혼합물 CF:DCB로부터 수득된 장치 특성에서 관찰된 바와 같이, 강제 혼합은 플로팅 방법과 비교하여 강한 P3HT 결정화를 유도하였다.

[0074] **결론**

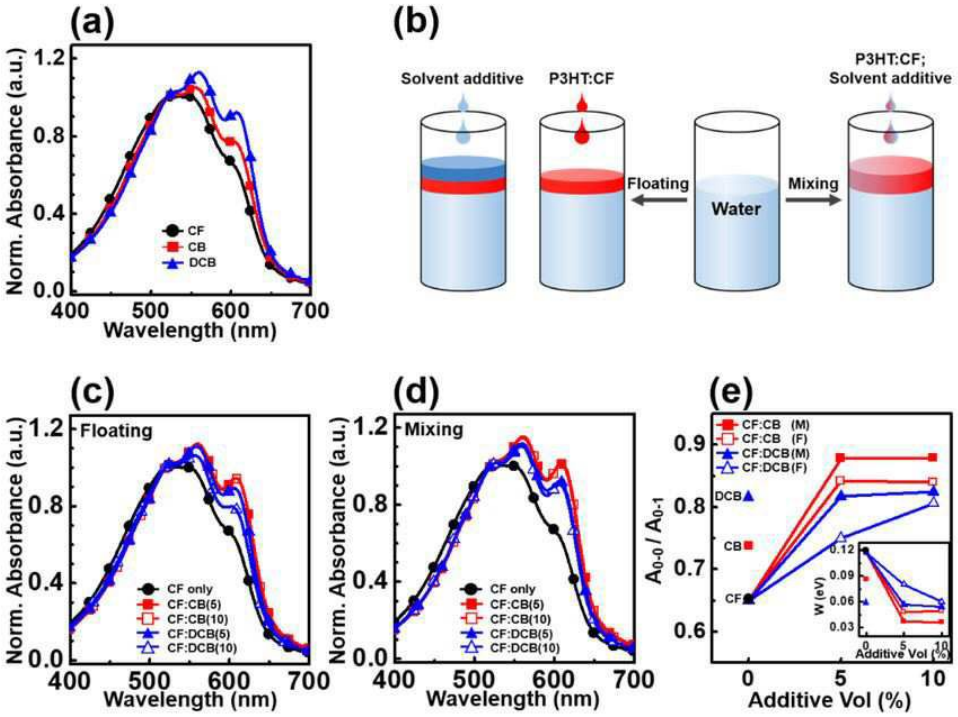
[0075] 본 발명자는 고도의 결정질 P3HT 박막 트랜지스터를 제조하기 위해 물을 재사용 가능한 하부 상 용매로 사용하는 2상 딥-코팅 방법을 개발했다. 본 발명자는 용매 첨가제가 고분자 결정성 및 필름 형성에 미치는 영향을 조사하였으며, 이는 특정 용매 첨가 방법(플로팅 또는 혼합)에 크게 의존한다. 가공된 필름의 UV-vis 흡수 특성은 용매 첨가제 증발 속도 및 첨가제와 주 용매 사이의 혼화성이 딥-코팅 공정 중 필름 형성 및 중합체 결정화에 영향을 주었다. 용매 혼합물로부터 얻어진 딥-코팅된 필름에서의 중합체 결정화도의 증가는 P3HT 분자가 자기 조립하기에 충분한 시간을 제공하는 연장된 용매 건조 시간에 기인한다. 이러한 특성은 해당 장치 성능과 일치한다. CB:CF 용매 혼합물로부터 처리된 장치는 0.0391 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$의 가장 높은 평균 전계효과 이동도를 나타냈다. 본 발명은 대형 기판 위에 균일한 필름을 제조하고 환경 유해 폐기물을 생산하지 않고 P3HT 결정의 장범위 규칙성(long-range ordering)을 촉진하는 데 사용될 수 있다. 본 발명은 저비용 대면적 유연 전자 제품의 개발에 있어 유망한 혁신을 제공한다.

도면

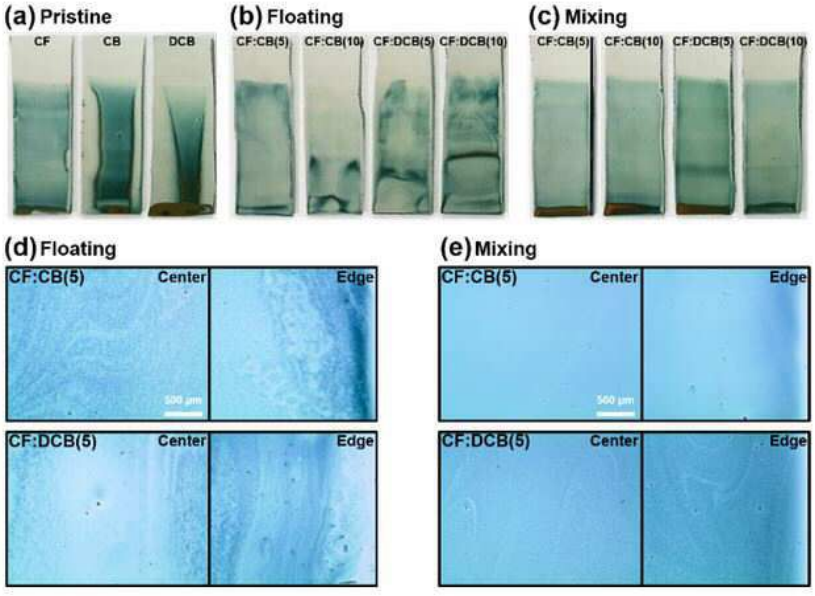
도면1



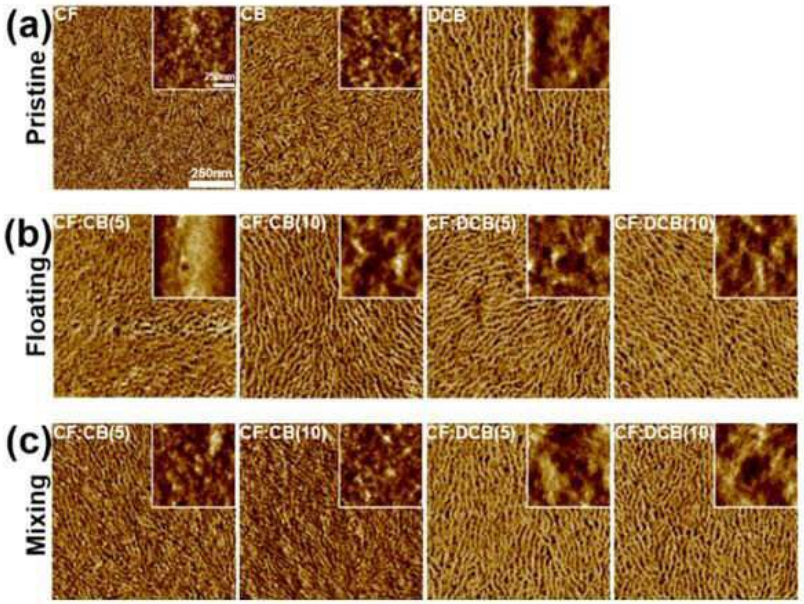
도면2


(a)
Norm. Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
CF
CB
DCB
(b)
Solvent additive
P3HT:CF
P3HT:CF;
Solvent additive
Floating
Water
Mixing
(c)
Floating
CF only
CF:CB(5)
CF:CB(10)
CF:DCB(5)
CF:DCB(10)
(d)
Mixing
(e)
CF:CB (M)
CF:CB (F)
CF:DCB(M)
CF:DCB(F)
A0-0 / A0-1
W (eV)
Additive Vol (%)

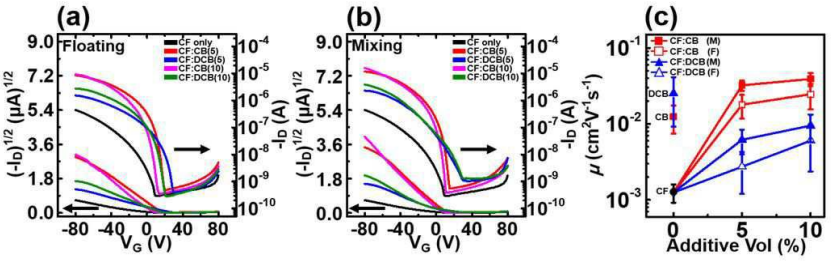
도면3


(a) Pristine
CF
CB
DCB
(b) Floating
CF:CB(5)
CF:CB(10)
CF:DCB(5)
CF:DCB(10)
(c) Mixing
(d) Floating
(e) Mixing
Center
Edge
500 μm

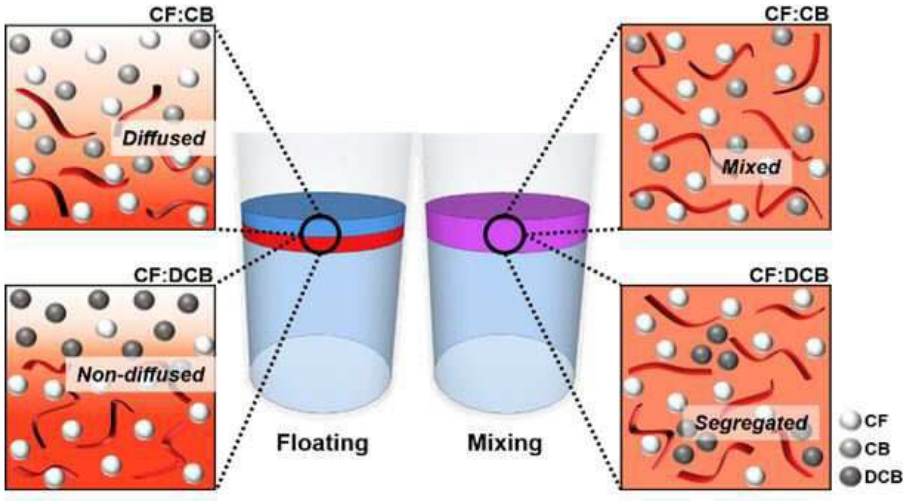
도면4


(a)
Pristine
CF
CB
DCB
250nm
(b)
Floating
CF:CB(5)
CF:CB(10)
CF:DCB(5)
CF:DCB(10)
(c)
Mixing
CF:CB(5)
CF:CB(10)
CF:DCB(5)
CF:DCB(10)

도면5


(a)
Floating
CF only
CF:CB(5)
CF:DCB(5)
CF:CB(10)
CF:DCB(10)
$(-I_D)^{1/2}$ (μA)$^{1/2}$
$-I_D$ (A)
V_G (V)
(b)
Mixing
(c)
CF:CB (M)
CF:CB (F)
CF:DCB (M)
CF:DCB (F)
DCB
CB
CF
μ (cm^{2}V^{-1}s^{-1})
Additive Vol (%)

도면6


CF:CB
Diffused
CF:DCB
Non-diffused
Floating
Mixing
CF:CB
Mixed
CF:DCB
Segregated
CF
CB
DCB