



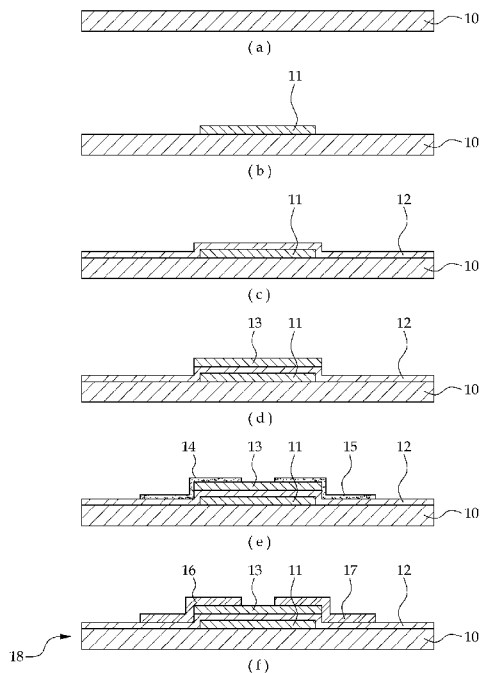
- (51) 국제특허분류:
H01L 51/40 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/005313
- (22) 국제출원일: 2012년 7월 4일 (04.07.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0076008 2011년 7월 29일 (29.07.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **경희대학교 산학협력단 (UNIVERSITY-INDUSTRY CO-OPERATION GROUP OF KYUNG-HEE UNIVERSITY ET AL)** [KR/KR]; 446-701 경기 용인시 기흥구 서천동 경희대학교 국제캠퍼스내, Gyeonggi-Do (KR).
- (72) 발명자: **김성현 (KIM, Sung Hyun)** [KR/KR]; 137-049 서울시 서초구 반포본동 반포아파트 72-305, Seoul (KR). **송기국 (SONG, Ki Gook)** [KR/KR]; 463-060 경기도 성남시 분당구 이매동 동신아파트 307-1301, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **서재승 (SEO, Jae Sung)**; 137-070 서울시 서초구 서초동 1543-10 양원빌딩 3층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR FORMING CONDUCTIVE POLYMER ELECTRODE AND METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR USING SAME

(54) 발명의 명칭: 전도성 고분자 전극의 형성방법 및 이를 이용한 유기박막 트랜지스터의 제조방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a method for forming a conductive polymer electrode, and more specifically, to a method for forming a conductive polymer electrode and a method for manufacturing an organic thin film transistor using the same which can form the conductive polymer electrode at low cost by using a film forming method obtained through a graft of an inkjet printing method and a vapor deposition polymerization method. According to the present invention, the method for forming the conductive polymer electrode can form the conductive polymer electrode at low cost by using a method of making an initiator pattern by printing an initiator solution in an inkjet printing manner, and concentrating and polymerizing conductive polymer monomers on the initiator pattern by exposing the initiator pattern to the conductive polymer monomer steam.

(57) 요약서: 본 발명의 전도성 고분자 전극의 형성방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 잉크젯 프린팅 기술과 기상증착중합 기술을 접목한 성막 기술을 이용하여 저비용으로 전도성 고분자 전극을 형성할 수 있는 전도성 고분자 전극의 형성방법 및 이를 이용한 유기박막 트랜지스터의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의한 전도성 고분자 전극의 형성방법은 개시제 용액을 잉크젯 프린팅법으로 인쇄하여 개시제 패턴을 만들고, 개시제 패턴을 전도성 고분자 단량체 증기 중에 노출시켜 개시제 패턴 위에 전도성 고분자 단량체를 응집 및 중합시키는 방법을 이용함으로써, 저비용으로 전도성 고분자 전극을 형성할 수 있다.



공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 전도성 고분자 전극의 형성방법 및 이를 이용한 유기박막 트랜지스터의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명의 전도성 고분자 전극의 형성방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 잉크젯 프린팅 기술과 기상증착중합 기술을 접목한 성막 기술을 이용하여 저비용으로 전도성 고분자 전극을 형성할 수 있는 전도성 고분자 전극의 형성방법 및 이를 이용한 유기박막 트랜지스터의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 평판 디스플레이의 시장이 크게 성장하고 있다. 평판 디스플레이는 브라운관 디스플레이에 비해 두께가 획기적으로 얇을 뿐만 아니라 소형에서부터 대형까지 다양한 크기의 화면을 만들 수 있는 장점이 있다.
- [3] 평판 디스플레이의 구동소자로는 주로 박막 트랜지스터(thin film transistor; TFT)가 이용되고 있다. 박막 트랜지스터는 전계효과 트랜지스터의 한 종류이다. 전계효과 트랜지스터는 금속 전극, 절연층, 반도체층을 포함하는 캐패시터 구조를 갖는 것으로, 절연층을 사이에 두고 금속 전극(게이트 전극)에 양전압을 인가하여 반대쪽의 반도체에 음전하(전자) 또는 음전압을 인가하여 양전하(정공)를 절연체와 반도체 계면에 끌어당겨 전하층을 만들 수 있고 전하량도 전압의 크기로 조절할 수 있다. 이렇게 형성된 전하층 양단에 금속 전극(소스와 드레인 전극)을 붙이면 하나의 저항체가 되는데, 이 저항체는 게이트 전극에 인가되는 전압과 소스-드레인 전압의 크기로 조절할 수 있는 일종의 가변 저항이 된다. 박막 트랜지스터는 소스와 드레인 전극으로 도핑 영역을 사용하지 않고 반도체층에 금속 전극을 부착하며 반도체층을 얇은 박막으로 제작한 것이다.
- [4] 특히, 유기박막 트랜지스터(organic thin-film transistor; OTFT)는 박막 트랜지스터를 구성하는 여러 부분을 유기재료로 만든 것이다. 유기박막 트랜지스터는 저온 공정으로 제조가 가능하고, 유기재료의 독특한 장점을 활용함으로써 플렉시블 디스플레이 등 새로운 응용 디바이스를 만들어낼 수 있다.
- [5] 유기박막 트랜지스터의 제조에 있어 유기박막의 성막 공정이 중요하다. 유기박막의 성막 공정으로는 스핀코팅법, 프린팅법, 진공증착법 등이 있다. 이 중에서 저가의 유기박막 트랜지스터를 구현하기 위해서는 프린팅법이 유리하다.
- [6] 프린팅법은 차세대 저가형 공정 기술로 급부상하고 있는 기술로, 디스플레이, RFID, 메모리, 태양전지, 센서, 투명 트랜지스터 등의 새로운 제품군으로 그 응용 분야가 확대되고 있다. 프린팅법으로는 잉크젯 프린팅(inkjet printing), 미세 접촉

프린팅(μ -contact printing), 스크린 프린팅(screen printing), 스프레이 프린팅(spray printing) 등이 알려져 있다.

- [7] 이 중에서 잉크젯 프린팅 기술은 미세한 잉크 방울을 토출시켜 **patterning on demand** 방식으로 **direct patterning**이 가능한 인쇄 공정 기술이다. 잉크젯 프린팅 기술은 기존의 포토 공정에 필요한 장비보다 훨씬 적은 수의 장비로 구성되기 때문에 낮은 공정 단가의 특성이 있으며, 코팅, 현상, 세정 공정이 없기 때문에 폐수의 사용량이 적어 환경 친화적 기술로 평가받고 있다. 또한 대면적 공정이 가능하고, 대량생산이 가능하다는 장점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 최근에 전도성 고분자(**conducting polymer**)가 플렉시블 전자소자의 전극 재료로 주목받고 있다. 일반적인 고분자가 공유결합을 이루는 최외각 전자들이 자리하는 가전자대(**valance band**)와 전도대(**conduction band**)까지의 밴드간격(**band gap**) 에너지가 크기 때문에 절연성을 갖는데 반해, 전도성 고분자는 전자들이 어느 정도 자유롭게 움직일 수가 있어 전도성을 띤다. 전도성 고분자는 π -공액 고분자(**π -conjugated polymer**)라고도 불리며, 단일결합(σ -결합)과 다중결합(π -결합)이 반복되는 화학구조를 가지고 있어서, 이들 화학 결합에 의해 비편재화되어 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있는 π -전자를 갖는다.
- [9] 이러한 전도성 고분자는 가공의 용이성, 저중량, 유연성 등의 장점을 갖기 때문에 다양한 전자소자에 적용될 수 있을 것으로 기대되고 있다. 그러나 대부분의 전도성 고분자는 일반적인 용매에 분산되지 않기 때문에, 프린팅법으로 성막하기 위한 잉크의 물리적 조건을 충족시키기 어려워 실제 디바이스 제조에 적용하기에는 여러 가지 어려움이 있다.
- [10] 본 발명은 이러한 점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 잉크젯 프린팅 기술과 기상증착중합 기술을 접목한 성막 기술을 이용하여 저비용으로 전도성 고분자 전극을 형성할 수 있는 전도성 고분자 전극의 형성방법 및 이를 이용한 유기박막 트랜지스터의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 전도성 고분자 전극의 형성방법은, (a) 기판 위에 개시제 용액을 잉크젯 프린팅법으로 도포하여 상기 기판 위에 개시제 패턴을 형성하는 단계, (b) 상기 개시제 패턴이 형성된 상기 기판을 감압 챔버에 넣고 상기 감압 챔버에 전도성 고분자 단량체 증기를 공급하여, 상기 개시제 패턴 위에 상기 전도성 고분자 단량체를 응집 및 중합시키는 단계를 포함한다.
- [12] 본 발명에 의한 전도성 고분자 전극의 형성방법은 상기 (a) 단계 이전에 상기 기판에 상기 개시제 용액이 원활하게 인쇄될 수 있도록 상기 기판 표면을

- 친수성이 향상되도록 표면 개질하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [13] 상기 기판에 대한 친수성 표면 개질은 O_2 플라즈마 표면처리를 통해 이루어질 수 있다.
- [14] 상기 전도성 고분자는 PEDOT/PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrene sulfonate), PANI(polyaniline), PPy(polypyrrole), PT(polythiophene), PA(polyacetylene), PPV(poly para-phenylene vinylene) 중에서 선택될 수 있다.
- [15] 상기 개시제 용액은 APS(ammonium persulfate), $CuCl_2$, $FeCl_3$ 중에서 선택된 개시제와 증류수를 포함할 수 있다.
- [16] 상기 개시제 용액은 PSS(poly(4-styrenesulfonate))를 더 포함할 수 있다.
- [17] 상기 개시제 용액 중에 상기 PSS의 함유량은 5wt% ~ 9wt%인 것이 좋다.
- [18] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 유기박막 트랜지스터의 제조방법은, (a) 기판 위에 게이트 전극을 형성하는 단계, (b) 상기 기판 위에 상기 게이트 전극을 덮도록 절연층을 형성하는 단계, (c) 상기 절연층 위에 반도체층을 형성하는 단계, (d) 상기 절연층 위에 개시제 용액을 잉크젯 프린팅법으로 도포하여 상기 절연층 위에 상기 반도체층과 접하는 제 1 개시제 패턴을 형성하는 단계, (e) 상기 절연층 위에 개시제 용액을 잉크젯 프린팅법으로 도포하여 상기 절연층 위에 상기 제 1 개시제 패턴과 이격되고 상기 반도체층과 접하는 제 2 개시제 패턴을 형성하는 단계, (f) 상기 게이트 전극, 상기 절연층, 상기 반도체층, 상기 제 1 개시제 패턴 및 상기 제 2 개시제 패턴이 형성된 상기 기판을 감압 챔버에 넣고 상기 감압 챔버에 전도성 고분자 단량체 증기를 공급하여, 상기 제 1 개시제 패턴 위에 상기 전도성 고분자 단량체를 증집 및 중합시킴으로써 상기 제 1 개시제 패턴 형상대로 소스 전극을 형성하고, 상기 제 2 개시제 패턴 위에 상기 전도성 고분자 단량체를 증집 및 중합시킴으로써 상기 제 2 개시제 패턴 형상대로 드레인 전극을 형성하는 단계를 포함한다.
- [19] 본 발명에 의한 유기박막 트랜지스터의 제조방법은 상기 (c) 단계 이후 상기 (d) 단계 이전에, 상기 반도체층에 상기 개시제 용액이 원활하게 인쇄될 수 있도록 상기 반도체층의 표면을 친수성이 향상되도록 표면 개질하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [20] 상기 반도체층에 대한 친수성 표면 개질은 O_2 플라즈마 표면처리를 통해 이루어질 수 있다.
- [21] 상기 절연층은 PVP(polyvinylphenol), PVA(polyvinylalcohol), PMMA 중에서 선택된 소재로 이루어질 수 있다.
- [22] 상기 반도체층은 펜타센(pentacene), TIPS-펜타센, P3HT(Poly(3-alkyl)thiophene), PBTTT(poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) 중에서 선택된 소재로 이루어질 수 있다.

발명의 효과

- [23] 본 발명에 의한 전도성 고분자 전극의 형성방법은 개시제 용액을 잉크젯 프린팅법으로 인쇄하여 개시제 패턴을 만들고, 개시제 패턴을 전도성 고분자 단량체 증기 중에 노출시켜 개시제 패턴 위에 전도성 고분자 단량체를 응집 및 중합시키는 방법을 이용함으로써, 저비용으로 전도성 고분자 전극을 형성할 수 있다.
- [24] 또한 본 발명에 의한 전도성 고분자 전극의 형성방법은 잉크젯 프린팅법과 기상증착중합법을 이용함으로써, 고가의 장비 없이도 전도성 고분자 전극을 상온에서 대량생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 본 발명에 의한 유기박막 트랜지스터의 제조방법을 이용한 유기박막 트랜지스터의 제조 과정을 나타낸 것이다.
- [26] 도 2는 본 발명에 의한 유기박막 트랜지스터의 제조방법을 이용한 유기박막 트랜지스터의 제조 과정 중 개시제 패턴을 잉크젯 프린팅법으로 형성하는 공정을 나타낸 것이다.
- [27] 도 3은 본 발명에 의한 유기박막 트랜지스터의 제조방법을 이용한 유기박막 트랜지스터의 제조 과정 중 개시제 패턴 위에 증기화된 전도성 고분자 단량체를 응집 및 중합시키는 공정을 나타낸 것이다.
- [28] 도 4는 본 발명의 실시예에 의한 유기박막 트랜지스터의 제조방법에 의해 제조된 유기박막 트랜지스터를 나타낸 것이다.
- [29] 도 5는 개시제 용액 중의 PSS의 첨가량에 따른 소스 전극 및 드레인 전극의 표면 저항 변화를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [30] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명에 의한 전도성 고분자 전극의 형성방법 및 이를 이용한 유기박막 트랜지스터의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [31] 본 발명을 설명함에 있어서, 도면에 도시된 구성요소의 크기나 형상 등은 설명의 명료성과 편의를 위해 과장되거나 단순화되어 나타날 수 있다. 또한 본 발명의 구성 및 작용을 고려하여 특별히 정의된 용어들은 사용자, 운용자의 의도 또는 관례에 따라 달라질 수 있다. 이러한 용어들은 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [32] 도 1은 본 발명에 의한 유기박막 트랜지스터의 제조방법을 이용한 유기박막 트랜지스터의 제조 과정을 나타낸 것이다.
- [33] 도 1에 도시된 것과 같이, 본 발명에 의한 유기박막 트랜지스터의 제조방법은 기판(10) 위에 게이트 전극(11)을 형성하는 단계(b), 게이트 전극(11) 위에 절연층(12)을 형성하는 단계(c), 절연층(12) 위에 반도체층(13)을 형성하는 단계(d), 반도체층(13) 위에 소스 전극(16) 및 드레인 전극(17)을 형성하는

단계(f)를 포함한다. 여기에서 소스 전극(16)과 드레인 전극(17)은 전도성 고분자로 이루어지며 잉크젯 프린팅법과 기상증착중합법(vapor deposition polymerization)을 접목한 성막 공정을 통해 만들어진다. 본 발명에 의한 유기박막 트랜지스터의 제조방법을 이용한 유기박막 트랜지스터의 구체적인 제조 과정은 다음과 같다.

- [34] 먼저, 기판(10)을 준비하고(a), 기판(10) 위에 게이트 전극(11)을 형성한다(b). 기판(10)은 PES(Polyethylenesulfone)와 같은 연질의 소재, 또는 통상의 유기박막 트랜지스터의 기판으로 이용될 수 있는 다양한 소재로 이루어질 수 있다. 게이트 전극(11)은 각종 금속이나 전도성 고분자 등 전극으로 이용될 수 있는 다양한 소재로 이루어질 수 있고, 각종 증착법을 비롯한 다양한 성막 공정을 통해 형성될 수 있다.
- [35] 게이트 전극(11)을 형성한 후, 게이트 전극(11)이 형성된 기판(10) 위에 절연층(12)을 형성한다(c). 절연층(12)은 PVP(polyvinylphenol), PVA(polyvinylalcohol), PMMA, 또는 그 이외에 통상적인 유기박막 트랜지스터의 절연층으로 이용될 수 있는 다양한 소재로 이루어질 수 있다. 절연층(12)은 다양한 박막 형성 공정을 통해 만들어질 수 있다. 예컨대, PVP(polyvinylphenol), PVA(polyvinylalcohol), PMMA 중에서 선택된 유전체 물질을 가교제(crosslinking agent)와 함께 용매에 용해하여 절연체 용액을 만들고, 이 절연체 용액을 스핀 캐스트(spin cast) 등의 방법으로 게이트 전극(11)이 형성된 기판(10) 위에 도포한 후, 열을 가하여 가교시킴으로써 절연층(12)을 형성할 수 있다.
- [36] 절연층(12)을 형성한 후, 절연층(12) 위에 반도체층(13)을 형성한다(d). 반도체층(13)은 펜타센(pentacene), TIPS-펜타센, P3HT(Poly(3-alkyl)thiophene), PBTTT(poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) 중에서 선택된 소재, 또는 통상적인 유기박막 트랜지스터의 반도체층으로 이용될 수 있는 다양한 소재로 이루어질 수 있고, 각종 성막 공정을 통해 절연층(12) 위에 형성될 수 있다.
- [37] 반도체층(13)의 형성 후, 반도체층(13)의 표면을 친수성이 향상되도록 표면 개질할 수 있다. 반도체층(13)에 대한 친수성 표면 개질은 후술할 개시제 용액(19)이 반도체층(13)에 양호하게 인쇄될 수 있도록 하기 위한 것이다. 반도체층(13)을 친수성 표면 개질하는 방법으로는 플라즈마를 이용하는 표면처리, 자외선이나 감마선을 이용하는 표면처리, 기계적인 표면처리, 화학 반응을 이용하는 표면처리 등 다양한 방법이 이용될 수 있다. 이러한 친수성 표면 개질을 통해 반도체층(13)의 표면이 친수성으로 개질되고 표면 에너지가 증가됨으로써 개시제 용액(19)이 반도체층(13) 표면에 균일하게 인쇄될 수 있다. 다양한 친수성 표면 개질 방법 중에서 O₂ 플라즈마 표면처리는 처리 세기나 처리 시간을 잘 조절할 경우 반도체층(13)의 표면에 손상을 덜 주면서 친수성을 향상시킬 수 있는 방법이다.
- [38] 다음으로, 반도체층(13)이 형성된 절연층(12) 위에 개시제(initiator) 용액(19)을

도포하여 반도체층(13)과 접하는 제 1 개시제 패턴(14) 및 제 2 개시제 패턴(15)을 형성한다(e). 개시제를 이용하면 전도성 고분자를 다양한 물체의 표면에 증착시킬 수 있다. 개시제로는 APS(ammonium persulfate), CuCl_2 , FeCl_3 , 또는 그 이외에 전도성 고분자 단량체를 중합시킬 수 있는 다양한 물질이 이용될 수 있다. 개시제 용액(19)은 개시제와 개시제 용액(19)의 물성 조절을 위한 첨가물을 증류수에 섞어 만들 수 있다.

- [39] 제 1 개시제 패턴(14) 및 제 2 개시제 패턴(15)은 개시제 용액(19)을 잉크젯 프린팅법으로 반도체층(13) 및 절연층(12) 위에 인쇄함으로써 형성된다. 잉크젯 프린팅법을 이용한 성막 공정에 있어서 성막 대상 물질의 종류, 잉크의 점도, 인쇄 방법 등에 따라 형성되는 박막의 품질이 달라진다.
- [40] 도 2에 도시된 것과 같이, 개시제 용액(19)을 인쇄하는데 보급형의 데스크탑 프린터 카트리지(30)가 이용될 수 있다. 보급형의 데스크탑 프린터 카트리지(30)를 이용하면 성막 해상도는 다소 떨어지더라도 제조 비용을 크게 낮출 수 있는 장점이 있다. 데스크탑 프린터 카트리지(30)로 개시제 용액(19)을 인쇄하여 양호한 형태의 개시제 패턴(14)(15)을 형성하기 위해서는 개시제 용액(19)의 물성이 중요하다.
- [41] 구체적으로, 개시제 용액의 점도는 $1\text{mPa}\cdot\text{s} \sim 30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이고, 개시제 용액(19)의 표면 에너지는 $30\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 이상인 것이 좋다. 개시제 용액(19)의 점도와 표면 에너지가 이러한 값을 가질 때, 개시제 용액(19)이 데스크탑 프린터 카트리지(30)를 통해 원활하게 분사될 수 있고, 반도체층(13) 표면에 형성되는 개시제 패턴(14)(15)의 에지 라인(edge line)이 양호하게 나타날 수 있다. 개시제 패턴(14)(15) 에지 라인의 거칠기가 커지면 개시제 패턴(14)(15) 형상대로 형성되는 소스 전극(16) 및 드레인 전극(17)의 형상이 불규칙해지고, 소스 전극(16) 및 드레인 전극(17) 사이의 채널 길이가 불균일하게 나타나 바람직하지 않다.
- [42] 개시제 용액(19)의 물성을 조절하기 위한 첨가물로는 PSS(poly(4-styrenesulfonate))가 이용될 수 있다. PSS는 전기적으로 부도체로 일정 농도 이상에서는 뭉침 현상이 발생하여 전기적 성질을 떨어뜨리지만, 낮은 표면 에너지로 인해 개시제 패턴(14)(15)과 반도체층과의 접촉력을 증가시켜 개시제 패턴(14)(15)의 에지 라인 해상도를 향상시켜 준다. 따라서 PSS의 첨가량을 적절하게 조절하면 소스 전극(16) 및 드레인 전극(17)의 전기적 성질을 저해하지 않으면서 소스 전극(16) 및 드레인 전극(17)의 패턴 해상도를 향상시켜 소자 성능 향상을 기대할 수 있다.
- [43] 다시 도 1을 참조하면, 반도체층(13) 위에 제 1 개시제 패턴(14) 및 제 2 개시제 패턴(15)을 형성한 후, 제 1 개시제 패턴(14) 및 제 2 개시제 패턴(15) 위에 전도성 고분자 단량체를 증집 또는 포집하여 전도성 고분자로 이루어진 소스 전극(16) 및 드레인 전극(17)을 형성한다. 전도성 고분자로는 PEDOT/PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrene sulfonate)),

PANI(polyaniline), PPy(polypyrrole), PT(polythiophene), PA(polyacetylene), PPV(poly para-phenylene vinylene), 또는 이 이외에 통상적으로 알려진 다양한 전도성 고분자가 이용될 수 있다.

- [44] 제 1 개시제 패턴(14) 및 제 2 개시제 패턴(15) 위에 전도성 고분자를 응집 또는 포집하는 방법으로는 기상증착중합법이 이용된다. 기상증착중합법을 이용하면 전도성 고분자 단량체를 개시제 패턴(14)(15) 위에서 중합시킬 수 있으며, 그 구체적인 과정은 다음과 같다.
- [45] 도 3에 도시된 것과 같이, 절연층(12), 반도체층(13), 제 1 개시제 패턴(14) 및 제 2 개시제 패턴(15)이 형성된 기판(10)을 감압 챔버(40)에 넣고, 감압 챔버(40)에 전도성 고분자 단량체 증기(20)를 공급한다. 기판(10)을 전도성 고분자 단량체 증기(20) 중에 일정시간 동안 노출시키면, 증기화된 전도성 고분자 단량체가 제 1 개시제 패턴(14) 및 제 2 개시제 패턴(15)에만 흡수되어 제 1 개시제 패턴(14) 및 제 2 개시제 패턴(15) 위에서 중합된다. 이로써 반도체층(13) 위에는 제 1 개시제 패턴(14) 및 제 2 개시제 패턴(15)의 형상대로 전도성 고분자로 이루어진 소스 전극(16) 및 드레인 전극(17)이 형성된다.
- [46] 이러한 과정으로 만들어진 유기박막 트랜지스터(18)는 마지막으로 습기 제거를 위한 열처리 공정을 거칠 수 있다. 유기박막 트랜지스터(18)에 열을 가하여 습기를 제거하면 유기박막 트랜지스터(18)의 전기적 성능을 향상시킬 수 있다.
- [47] 한편, 본 발명에 의한 전도성 고분자 전극의 형성방법은 상술한 유기박막 트랜지스터의 제조방법 중에서 소스 전극 및 드레인 전극을 형성하는 방법과 같다. 즉, 기판 위에 개시제 용액을 잉크젯 프린팅법으로 인쇄하여 개시제 패턴을 형성한 후, 개시제 패턴을 전도성 고분자 단량체 증기 중에 노출시켜 개시제 패턴 위에 전도성 고분자 단량체를 응집 및 중합시킴으로써, 개시제 패턴의 형상대로 전도성 고분자로 이루어진 전극을 형성할 수 있다. 이렇게 형성된 전극은 기판에 증착된 상태로 이용될 수도 있고, 기판에서 박리된 후 다른 기판 등으로 옮겨져 이용될 수도 있다.
- [48] 이와 같이, 본 발명에 의한 전도성 고분자 전극의 형성방법은 개시제 용액을 잉크젯 프린팅법으로 인쇄하여 개시제 패턴을 만들고, 개시제 패턴을 전도성 고분자 단량체 증기 중에 노출시켜 개시제 패턴 위에 전도성 고분자 단량체를 응집 및 중합시킴으로써, 저비용으로 전도성 고분자 전극을 형성할 수 있다.
- [49] 이하에서는, 본 발명을 실시예에 의거하여 설명한다.
- [50] 아래의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [51]
- [52] <실시예>
- [53] 연질의 PES(Polyethylenesulfone, i-component Co. Ltd.) 기판을 준비하고, PES 기판 위에 금(Au)을 $1.0\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ 의 증착 속도로 열증착하여 50nm의 게이트 전극을

형성하였다.

- [54] 다음으로, 유전체 물질인 PVP(poly(4-vinylphenol), Mw~30,000g/mol, Sigma Aldrich Co. Ltd.)와 가교제인 Poly(melamine-co-formaldehyde, Sigma Aldrich Co. Ltd.)를 2대 1의 몰비로 용매인 PGMEA(propylene glycol methyl ether acetate, Sigma Aldrich Co. Ltd.) 10ml에 용해하여 PVP 절연체 용액을 만들었다. 그리고 PVP 절연체 용액을 PES 기판 위에 4000rpm으로 30초 동안 스핀 캐스트(spin cast)하고, 130°C로 15분 동안, 그리고 질소(N₂) 분위기에서 200°C로 5분 동안 가교하여 300nm의 PVP 절연층을 형성하였다.
- [55] PVP 절연층의 형성 후, PVP 절연층이 형성된 PES 기판을 진공 챔버에 넣고 상온에서 5×10^{-6} torr 이하의 압력을 유지하면서 펜타센(Pentacene, 99.995% trace metals basis, Sigma Aldrich Co. Ltd.)을 $0.4 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ 의 증착 속도로 증착하여 PVP 절연층 위에 펜타센 반도체층을 형성하였다. 펜타센은 다섯 개의 벤젠 분자가 붙어있는 방향족 고리 화합물로서, 전하의 높은 이동도 때문에 유기 반도체용 소재로 각광받고 있는 물질이다. 펜타센 반도체층의 형성후, 펜타센 반도체층을 80W 세기로 1초 동안 O₂ 플라즈마 처리하여 펜타센 반도체층을 친수성 표면 개질하였다.
- [56] 다음으로, 산화제인 APS(ammonium persulfate, 98%, Sigma Aldrich Co. Ltd.) 30wt%와 첨가제인 PSS(poly(4-styrenesulfonate, 30 wt% in H₂O, Mw~70,000 g/mol, Sigma Aldrich Co. Ltd.)를 10mL의 증류수에 섞어 개시제 용액을 만들고, 이를 데스크탑 프린터 카트리지를 이용하여 펜타센 반도체층이 형성된 PVP 절연층 위에 도포하여 개시제 패턴을 형성하였다. 이 과정에서 PSS의 첨가량을 0wt%, 5wt%, 6wt%, 9wt% 및 12wt%로 조절하였고, 각각의 PSS 첨가량에 따른 개시제 용액 및 개시제 패턴을 만들었다.
- [57] 펜타센 반도체층 위에 개시제 패턴을 형성한 다음, 개시제 패턴이 형성된 PES 기판을 피롤 단량체 증기가 공급된 감압 챔버에 넣고, 10분 동안 피롤 단량체 증기 중에 노출시켜 개시제 패턴 위에 피롤 소스 전극 및 드레인 전극을 증기증착중합하였다. 전도성 고분자인 피롤(pyrrole)은 4개의 탄소 원자와 1개의 질소 원자가 고리구조를 이루고 있는, 헤테로고리 계열에 속하는 유기화합물이다.
- [58] 마지막으로, 피롤 소스 전극 및 드레인 전극의 잔류 습기를 제거하여 전기적 성능을 향상시키기 위해 완성된 유기박막 트랜지스터를 100°C로 10분 동안 가열하였다.
- [59] 도 4는 본 발명의 실시예에 의한 유기박막 트랜지스터의 제조방법에 의해 제조된 유기박막 트랜지스터를 나타낸 것이다. 도 4에 나타낸 유기박막 트랜지스터에 있어서 소스 전극과 드레인 전극 각각의 두께는 450nm이고, 소스 전극과 드레인 전극 사이의 채널 길이는 135 μm 이다.
- [60] 개시제 용액에 첨가되는 PSS의 첨가량은 소스 전극 및 드레인 전극의 에지 라인 거칠기와 표면 저항에 영향을 준다. 본 실시예에서 개시제 용액에 첨가되는

PSS의 첨가량을 변화시키면서 PSS의 첨가량 변화에 따른 소스 전극 및 드레인 전극의 에지 라인 거칠기와 표면 저항을 살펴본 결과는 다음과 같다.

- [61] 소스 전극 및 드레인 전극의 에지 라인에 형성되는 거친 돌출부는 PSS의 첨가량이 6wt%까지 증가할 때까지 감소하는 양상을 보였다. 그러나 PSS의 첨가량이 6wt%를 초과하자 소스 전극 및 드레인 전극의 에지 라인 거칠기는 오히려 증가하였다. 이것은 PSS의 첨가량이 6wt%를 넘으면 데스크탑 프린터 카트리지의 노즐이 막히기 시작하면서 에지 라인의 정밀도가 떨어지기 때문이다.
- [62] 한편, PSS의 첨가량에 따른 소스 전극 및 드레인 전극의 표면 저항 변화는 도 5에 나타난 그래프와 같다.
- [63] 4 탐침법에 의한 측정 결과, 소스 전극 및 드레인 전극의 표면 저항은 PSS를 첨가하지 않은 경우 $2.75 \times 10^3 \Omega/\text{sq}$ 로 나타났고, PSS의 첨가량이 12wt%일 때 $8.61 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$ 로 증가하는 것으로 나타났다. 도 5에 나타난 것과 같은 PSS의 첨가량에 따른 소스 전극 및 드레인 전극의 표면 저항의 변화를 살펴보면, 개시제 용액 중에 PSS의 첨가량은 5wt% ~ 9wt% 사이인 것이 바람직하다. PSS의 첨가량이 5wt% ~ 9wt% 사이의 값을 가질 때 소스 전극 및 드레인 전극의 표면 저항이 유기 전극으로 이용하기에 적합하기 때문이다. 이에 더해, 소스 전극 및 드레인 전극의 에지 라인 거칠기까지 고려하면, 개시제 용액 중에 PSS의 첨가량은 6wt%가 더욱 바람직하다. PSS의 첨가량이 6wt%일 때, 소스 전극 및 드레인 전극의 표면 저항이 $1.74 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$ 로 유기 전극으로 이용하기에 충분한 값을 나타내고, 에지 라인의 거칠기도 작기 때문이다.
- [64] 앞에서 설명되고 도면에 도시된 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 특허청구범위에 기재된 사항에 의해서만 제한되고, 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 및 변경하는 것이 가능하다. 따라서, 이러한 개량 및 변경은 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 기관 위에 개시제 용액을 잉크젯 프린팅법으로 도포하여 상기 기관 위에 개시제 패턴을 형성하는 단계; 및
(b) 상기 개시제 패턴이 형성된 상기 기관을 감압 챔버에 넣고 상기 감압 챔버에 전도성 고분자 단량체 증기를 공급하여, 상기 개시제 패턴 위에 상기 전도성 고분자 단량체를 응집 및 중합시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 전극의 형성방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 (a) 단계 이전에 상기 기관에 상기 개시제 용액이 원활하게 인쇄될 수 있도록 상기 기관 표면을 친수성이 향상되도록 표면 개질하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 전극의 형성방법.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
상기 기관에 대한 친수성 표면 개질은 O₂ 플라즈마 표면처리를 통해 이루어지는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 전극의 형성방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 전도성 고분자는
PEDOT/PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrene sulfonate), PANI(polyaniline), PPy(polypyrrole), PT(polythiophene), PA(polyacetylene), PPV(poly para-phenylene vinylene) 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 전극의 형성방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 개시제 용액은 APS(ammonium persulfate), CuCl₂, FeCl₃ 중에서 선택된 개시제와 증류수를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 전극의 형성방법.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
상기 개시제 용액은 PSS(poly(4-styrenesulfonate))를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 전극의 형성방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 개시제 용액 중에 상기 PSS의 함유량은 5wt% ~ 9wt%인 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 전극의 형성방법.
- [청구항 8] (a) 기관 위에 게이트 전극을 형성하는 단계;
(b) 상기 기관 위에 상기 게이트 전극을 덮도록 절연층을 형성하는 단계;
(c) 상기 절연층 위에 반도체층을 형성하는 단계;

(d) 상기 절연층 위에 개시제 용액을 잉크젯 프린팅법으로 도포하여 상기 절연층 위에 상기 반도체층과 접하는 제 1 개시제 패턴을 형성하는 단계;
 (e) 상기 절연층 위에 개시제 용액을 잉크젯 프린팅법으로 도포하여 상기 절연층 위에 상기 제 1 개시제 패턴과 이격되고 상기 반도체층과 접하는 제 2 개시제 패턴을 형성하는 단계; 및
 (f) 상기 게이트 전극, 상기 절연층, 상기 반도체층, 상기 제 1 개시제 패턴 및 상기 제 2 개시제 패턴이 형성된 상기 기판을 감압 챔버에 넣고 상기 감압 챔버에 전도성 고분자 단량체 증기를 공급하여, 상기 제 1 개시제 패턴 위에 상기 전도성 고분자 단량체를 응집 및 중합시킴으로써 상기 제 1 개시제 패턴 형상대로 소스 전극을 형성하고, 상기 제 2 개시제 패턴 위에 상기 전도성 고분자 단량체를 응집 및 중합시킴으로써 상기 제 2 개시제 패턴 형상대로 드레인 전극을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터의 제조방법.

[청구항 9]

제 8 항에 있어서,
 상기 (c) 단계 이후 상기 (d) 단계 이전에, 상기 반도체층에 상기 개시제 용액이 원활하게 인쇄될 수 있도록 상기 반도체층의 표면을 친수성이 향상되도록 표면 개질하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터의 제조방법.

[청구항 10]

제 9 항에 있어서,
 상기 반도체층에 대한 친수성 표면 개질은 O_2 플라즈마 표면처리를 통해 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터의 제조방법.

[청구항 11]

제 8 항에 있어서,
 상기 전도성 고분자는 PEDOT/PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrene sulfonate), PANI(polyaniline), PPy(polypyrrole), PT(polythiophene), PA(polyacetylene), PPV(poly para-phenylene vinylene) 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터의 제조방법.

[청구항 12]

제 8 항에 있어서,
 상기 개시제 용액은 APS(ammonium persulfate), $CuCl_2$, $FeCl_3$ 중에서 선택된 개시제와 증류수를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터의 제조방법.

[청구항 13]

제 12 항에 있어서,
 상기 개시제 용액은 PSS(poly(4-styrenesulfonate))를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터의 제조방법.

[청구항 14]

제 13 항에 있어서,

상기 개시제 용액 중에 상기 PSS의 함유량은 5wt% ~ 9wt%인 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터의 제조방법.

[청구항 15]

제 8 항에 있어서,

상기 절연층은 PVP(polyvinylphenol), PVA(polyvinylalcohol), PMMA 중에서 선택된 소재로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터의 제조방법.

[청구항 16]

제 8 항에 있어서,

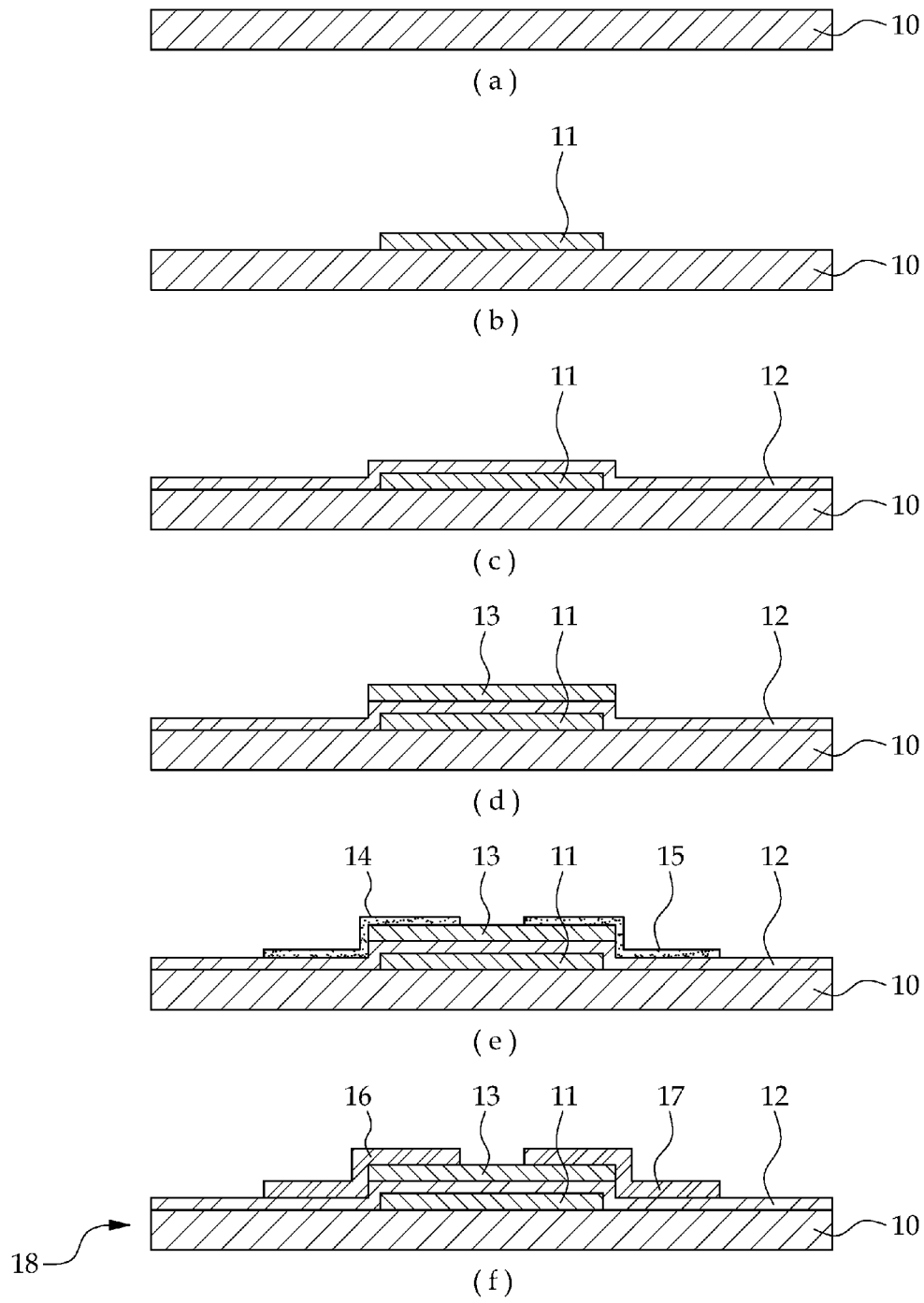
상기 반도체층은 펜타센(pentacene), TIPS-펜타센,

P3HT(Poly(3-alkyl)thiophene),

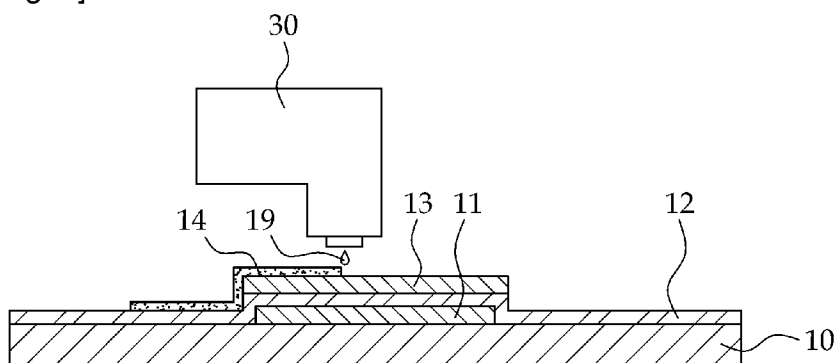
PBTTT(poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)

중에서 선택된 소재로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터의 제조방법.

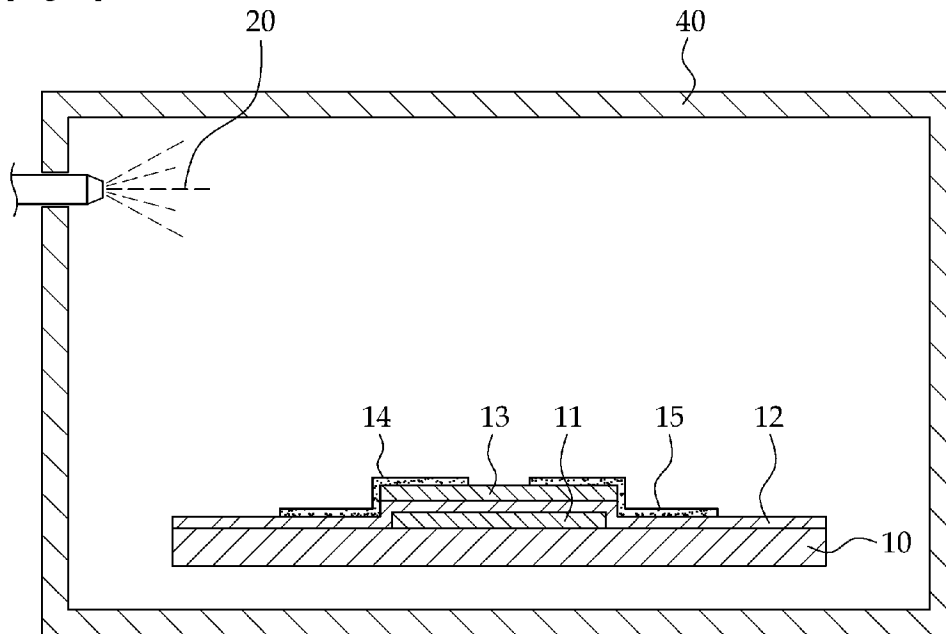
[Fig. 1]



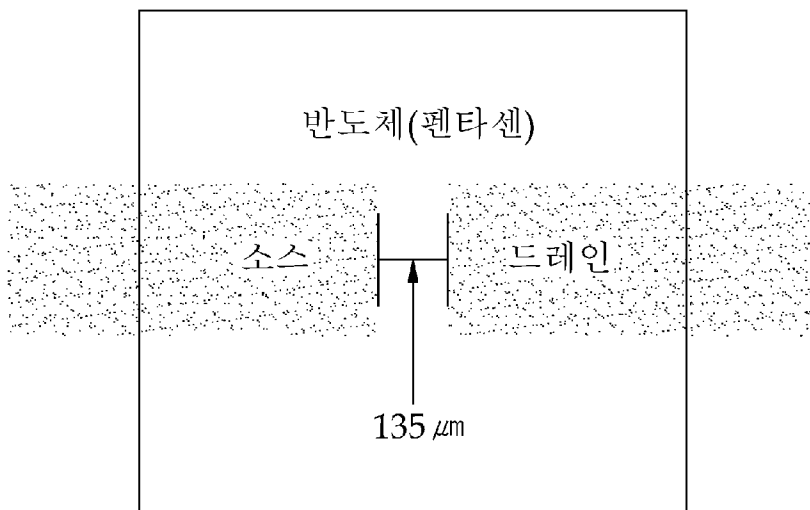
[Fig. 2]



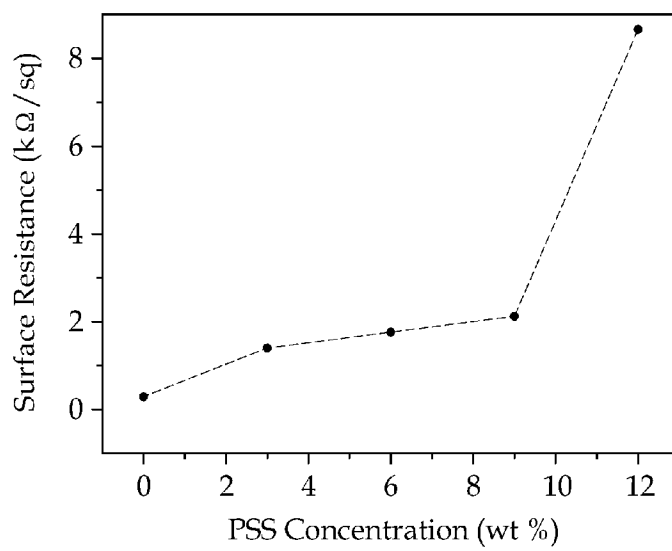
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/005313**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 51/40(2006.01)i**

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 51/40; H01L 21/027; G02F 1/15

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: conductive polymer, hydrophobicity, inkjet printing, vapor deposition

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0065206 A (SNU R&DB FOUNDATION) 15 June 2011 See abstract, claims 1-7, figures 1-2	1-16
X	KR 10-2010-0058364 A (SNU R&DB FOUNDATION) 03 June 2010 See abstract, claims 1-7, figures 2-3	1-16
X	KR 10-2011-0074310 A (SNU R&DB FOUNDATION) 30 June 2011 See abstract, claims 1-3, figure 1	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 NOVEMBER 2012 (29.11.2012)

Date of mailing of the international search report

30 NOVEMBER 2012 (30.11.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/005313

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0065206 A	15.06.2011	NONE	
KR 10-2010-0058364 A	03.06.2010	NONE	
KR 10-2011-0074310 A	30.06.2011	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>H01L 51/40(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 51/40; H01L 21/027; G02F 1/15 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 전도성 고분자, 친수성, 잉크젯 프린팅, 기상증착		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0065206 A (서울대학교산학협력단) 2011.06.15 see 요약, 청구항 1-7, 도면 1-2	1-16
X	KR 10-2010-0058364 A (서울대학교산학협력단) 2010.06.03 see 요약, 청구항 1-7, 도면 2-3	1-16
X	KR 10-2011-0074310 A (서울대학교산학협력단) 2011.06.30 see 요약, 청구항 1-3, 도면1	1-16
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2012년 11월 29일 (29.11.2012)		국제조사보고서 발송일 2012년 11월 30일 (30.11.2012)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 김주승 전화번호 82-42-481-8576

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2011-0065206 A

2011.06.15

없음

KR 10-2010-0058364 A

2010.06.03

없음

KR 10-2011-0074310 A

2011.06.30

없음