

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0025749 (43) 공개일자 2014년03월05일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01B 3/00 (2006.01) H01B 17/62 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)		(71) 출원인 경희대학교 산학협력단 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)
(21) 출원번호	10-2012-0091818	(72) 발명자 김홍두 경기 용인시 기흥구 사은로126번길 46, 312동 1601호 (보라동, 현대모닝사이드1차아파트) 왕유에단 경기도 용인시 기흥구 서천동 294번지 1호
(22) 출원일자	2012년08월22일	(74) 대리인 특허법인필앤온지
심사청구일자	2012년08월22일	

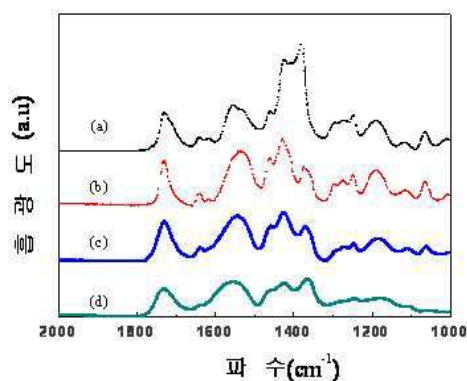
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 트랜지스터용 자외선 경화형 하이브리드 게이트 절연막 조성물 및 이로부터 제조된 트랜지스터용 게이트 절연막

(57) 요약

본 발명에 따라 유기-무기 하이브리더를 포함하는 자외선 경화형 절연막 조성물에 의해 제조된 게이트 절연막을 포함하는 OTFT가 제공된다. 졸-겔 공정에 의해 유도된 하이브리드 게이트 유전체는 온도-민감성 중합체성 기판 상에 사용되도록 충분히 낮은 온도에서 경화될 수 있는 한편, 우수한 전기적 특성을 유지할 수 있다. 가교결합체에 의해, 펜타센 기반의 OTFT 기기는 개선된 캐리어 이동도, 낮은 트레스홀드 전압, 낮은 서브-트레스홀드 스윙 및 높은 온/오프 전류비를 갖게 되므로, 본 발명에 따른 유기-무기 하이브리드 유전체는 OTFT 및 OFET 트랜지스터용 게이트 절연막의 소재로 유용하다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10031791

부처명 지식경제부

연구사업명 산업원천기술개발사업

연구과제명 프린팅 공정에 의한 디스플레이 배선 형성 재료 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

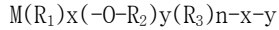
연구기간 2011.10.01 ~ 2012.09.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물로부터 형성된 유기-무기 하이브리머(hybrimer)의 가수분해물; 가교결합제; 및 유기용매를 포함하는 절연막 조성물:

[화학식 1]



여기서,

M은 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 주석, 하프늄, 안티몬, 탄탈, 아연, 탈륨, 바나듐, 인듐, 이트륨, 바륨, 란타, 스칸듐 및 니오븀으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속원소이고,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 아세틸아세토네이트기이며,

R_3 는 =O 이고,

n은 M의 산화 상태에 따라 정해지는 1 이상의 정수이고,

x 및 y는 각각 독립적으로 0 이상이고 n 이하의 정수이다.

청구항 2

상기 제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 상기 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물 및 가교결합제는 화학식 1로 표시되는 화합물의 금속 이온 1몰당, 1 내지 금속이온 최대 산화수 이내 몰의 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물 및 0.01 내지 10 몰의 가교결합제를 포함하는 것을 특징으로 하는 절연막 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 티타늄(IV) 메톡시드, 티타늄(IV) n-부톡시드, 티타늄(IV) t-부톡시드, 티타늄(IV) 에톡시드, 티타늄(IV) 이소-프로폭시드, 지르코늄(IV) n-부톡시드, 지르코늄(IV) t-부톡시드, 지르코늄(IV) 에톡시드, 지르코늄(IV) 이소-프로폭시드, 지르코늄(IV) n-프로폭시드, 알루미늄 에톡사이드, 알루미늄 이소-프로폭시드, 알루미늄 트리부톡시드, 알루미늄 sec-부톡시드, 알루미늄 t-부톡시드, 알루미늄 tri-sec-부톡시드, 주석(IV) t-부톡시드, 주석(IV) t-부톡시드, 하프늄(IV) n-부톡시드, 하프늄(IV) t-부톡시드, , 안티몬(III) 메톡시드, 안티몬(III) 에톡시드, 안티몬(III) 프로폭시드, 안티몬(III) 부톡시드, 탄탈(V) 메톡시드, 탄탈(V) 에톡시드, 탄탈(V) 부톡시드, 아연 메톡시드, 탈륨(I) 에톡시드, 바나듐(V) 옥시트리이소프로폭시드, 인듐(III) t-부톡시드, 이트륨(III) 부톡시드, 바륨 t-부톡시드, 란타(III) 이소프로폭시드, 스칸듐(III) 이소프로폭시드 및 니오븀(V) 에톡시드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 절연막 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물이 메타크릴산, 아크릴산, 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate), 알릴 메타크릴레이트(allyl methacrylate), 알릴 아크릴레이트(allyl acrylate), 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate), 2-히드록시에틸 아크릴레이트(2-hydroxyethyl acrylate), 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate), 글리시딜 아크릴레이트(glycidyl acrylate), 비스페놀 A 디메타크릴레이트(bisphenol A dimethacrylate), 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate], 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트[2-(dimethylamino)ethyl acrylate], 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate), 에틸렌

글리콜 디아크릴레이트(ethylene glycol diacrylate), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), n-부틸 메타크릴레이트(n-butyl methacrylate), n-부틸아크릴레이트(n-butyl acrylate), 스테아릴 메타크릴레이트(stearyl methacrylate), 스테아릴 아크릴레이트(stearylacrylate), 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트(1,6-hexanediol dimethacrylate), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-hexanediol diacrylate), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(pentaerythritol triacrylate), 2,2,2-트리플로오로에틸 메타크릴레이트(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate), 2,2,2-트리플로오로에틸 아크릴레이트(2,2,2-trifluoroethyl acrylate), 2-시아노에틸 아크릴레이트(2-cyanoethyl acrylate), 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(diethylene glycoldimethacrylate), 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(diethylene glycol diacrylate), 2-브로모에틸 아크릴레이트(2-bromoethyl acrylate), D,L-멘틸 메타크릴레이트(D,L-menthyl methacrylate), D,L-멘틸 아크릴레이트(D,L-menthylacrylate), 1H,1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(1H,1H-perfluorooctyl methacrylate), 1H,1H-퍼플루오로옥틸 아크릴레이트(1H,1H-perfluorooctyl acrylate), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl methacrylate), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl acrylate), 1,4-시클로헥산디메틸 1,4-디메타크릴레이트(1,4-cyclohexanedimethyl 1,4-dimethacrylate), 1,4-시클로헥산디메틸 1,4-디아크릴레이트(1,4-cyclohexanedimethyl 1,4-diacrylate), 바륨 메타크릴레이트(barium methacrylate), 아연 메타크릴레이트(zinc methacrylate), 메탈릴 메타크릴레이트(methallylmethacrylate), 신나밀 메타크릴레이트(cinnamyl methacrylate), 신나밀 아크릴레이트(cinnamyl acrylate), 트리메틸실릴 메타크릴레이트(trimethylsilyl methacrylate), 트리메틸실릴 아크릴레이트(trimethylsilyl acrylate), 글리시딜 아크릴레이트(glycidyl acrylate) 및 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 절연막 조성물.

청구항 5

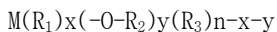
제1항에 있어서,

상기 가교결합체가 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸렌 프로필 트리아크릴레이트, 프로폭시레이트드 글리세롤 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에폭시 트리아크릴레이트, 프로폭시레이트드 글리세롤 트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 절연막 조성물.

청구항 6

하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물로부터 형성된 유기-무기 하이브리머의 가수분해물이 가교결합된 가교결합물을 포함하는 절연막:

[화학식 1]



여기서,

M은 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 주석, 하프늄, 안티몬, 탄탈, 아연, 탈륨, 바나듐, 인듐, 이트륨, 바륨, 란탄, 스칸듐 및 니오븀으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속원소이고,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 아세틸아세토네이트기이고,

R₃는 =O 이고,

n은 M의 산화 상태에 따라 정해지는 1 이상의 정수이며, x 및 y는 각각 독립적으로 0 이상이고 n 이하의 정수이다.

청구항 7

트랜지스터용 게이트 절연막의 제조방법에 있어서,

(S1) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물을 유기 용매에 첨가하여 유기-무기 하이브리머(hybrimer)를 수득하는 단계;

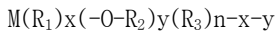
(S2) 상기 유기-무기 하이브리머를 가수분해하는 단계;

(S3) 가수분해된 유기-무기 하이브리머를 포함하는 용액에 가교결합제를 첨가하여서 코팅 용액을 수득하는 단계;

(S4) 상기 코팅 용액을 유기박막 트랜지스터용 기판에 도포하여 코팅층을 형성하는 단계; 및

(S5) 상기 코팅층으로부터 유기 용매를 건조시킨 후에 자외선 경화하여 게이트 절연막을 형성하는 단계를 포함하는 트랜지스터용 게이트 절연막의 제조방법:

[화학식 1]



여기서,

M은 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 주석, 하프늄, 안티몬, 탄탈, 아연, 탈륨, 바나듐, 인듐, 이트륨, 바륨, 란타, 스칸듐 및 니오븀으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속원소이고,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 아세틸아세토네이트기이고,

R₃는 =O 이고,

n은 M의 산화 상태에 따라 정해지는 1 이상의 정수이며,

x 및 y는 각각 독립적으로 0 이상이고 n 이하의 정수이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (S5) 단계에서의 경화가 200 내지 400 nm 파장의 자외선을 500 내지 1000 초동안 조사하여 실시되는 것을 특징으로 하는 트랜지스터용 절연막의 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 트랜지스터용 자외선 경화형 하이브리드 게이트 절연막 조성물 및 이로부터 제조된 트랜지스터용 게이트 절연막에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는, 유기 반응기에 의해 개질된 금속 전구체를 가교결합제와 반응시킨 후에 자외선 경화하여 제조가 용이하며 유전상수 및 주파수 특성이 우수하고 누설전류가 적은 트랜지스터용 자외선 경화형 하이브리드 게이트 절연막이 수득되도록 하는 절연막 조성물 및 그로부터 제조된 트랜지스터용 자외선 경화형 하이브리드 게이트 절연막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 차세대 디스플레이로 거론되고 있는 플렉서블 디스플레이의 가장 큰 기술적 장애가 있는 TFT 어레이(array)는 일반적으로 실리콘을 기본 재료로 하여 만들어진다. 그러나 실리콘 반도체 재료는 가볍고, 구부리고, 접을 수 있는 플렉서블 디스플레이를 만들기에는 만족스럽지 못한 재질이기 때문에 실리콘이 아닌 다른 유기물 재료의 반도체를 새로 개발할 필요성이 제기되어 왔다. 이에 제작 공정이 간단하고 비용이 저렴하며 충격에 의해 깨지지 않고 구부리거나 접을 수 있는 유기박막 트랜지스터(OTFT)는 낮은 공정비용과 플렉서블 디스플레이(Flexible Display), 전자종이 등의 매우 넓은 활용범위로 현재 가장 각광받고 있는 연구 분야 중 하나이다. 유기박막 트랜지스터가 제대로 작동하기 위해서는 좋은 유기반도체의 개발도 필요하지만, 이와 함께 유기반도체와 접합이 잘 이루어지면서 유기반도체의 특성을 효과적으로 발현할 수 있는 게이트 절연막의 개발이 필수적이다.

[0003] 유기박막 트랜지스터의 게이트 절연막으로는 무기질 기반의 게이트 절연막과 유기 고분자를 이용한 게이트 절연

막으로 크게 대별될 수 있다.

- [0004] 무기질 기반의 게이트 절연막은 우수한 유전상수를 보이는 반면, 상대적으로 큰 누설전류(leakage current)를 갖고, 고온의 후처리 공정이 필요한 경우가 많다. 또한, 일반적으로 Si와 같은 기판에서 고온처리에 의해 만들어진 무기 산화물이 사용되기 때문에, 기판이 유연한 고분자 재료 등에는 사용될 수 없는 한계를 갖는다.
- [0005] 반면, 유기 고분자를 이용한 게이트 절연막은 유기 고분자의 점성에 의해 기판에 잘 코팅되고, 낮은 누설 전류를 가지며, 유기 반도체와의 접합이나 기판이 유연한 고분자 재료 등에 쉽게 적용될 수 있고, 유기 반도체와 접합 전압이 비교적 낮아 안정적인 소자 구성이 용이한 장점을 갖는다. 그러나, 유기 고분자의 상대적으로 낮은 유전상수는 유기박막 트랜지스터의 구동 전압을 올리는 문제점을 갖는다.
- [0006] 따라서, 유기 절연막과 무기 절연막의 장점을 고루 갖추고 있으면서 유기박막 트랜지스터의 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있는 유기-무기 하이브리드(hybrid) 절연막에 대한 연구에 관심이 집중되고 있다. 예컨대, 유기 절연막으로 사용되는 고분자에 유기 고분자보다 유전상수가 큰 TiO_2 나 SiO_2 와 같은 나노 입자 크기의 작은 금속 산화물을 혼합하여 유기-무기 하이브리드 절연막을 제조할 수 있으나, 이와 같이 제조된 유기-무기 하이브리드 절연막은 무기 산화물이 분산성 부족으로 부분 결집되어 결점(defect) 결함이 발생할 수 있으며, 무기 산화물과 유기 고분자의 경계면 등에서 기계적 결함이 발생할 수도 있다. 또는, 무기 산화물의 전구체(precursor)를 이용하여 기판에 단분자막을 형성한 후, 수분에 접촉하여 무기 산화 절연막을 형성할 수도 있으나, 적층 횟수가 많은 경우 상기 과정을 수십 번 반복해야 하는 경우도 많을 뿐만 아니라, 그 경우 역시 적층된 절연막의 누설전류가 상당히 크다는 문제점을 여전히 지니고 있다.
- [0007] 한편, 유기전계효과 트랜지스터(OFET: Organic field effect transistor)는 무선인식전자(RFID) 태그, 센서, 전자종이 및 액티브-매트릭스 디스플레이용 백플레인 기판과 같은 저비용 전자장치를 위한 구성요소이다. OFET의 전기적 성능이 게이트 유전체 및 유기 반도체의 재료 특성에 크게 좌우된다는 것이 알려지면서, 최근에는 신뢰할 수 있는 용액 공정용(solution processable) 유전체의 개발에 관심이 집중되고 있다. 이 때문에, 폴리(비닐 페놀)(PVP) 및 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA)와 같은 열경화성 폴리머 게이트 유전체가 이러한 공정에 사용될 수 있는 바람직한 물질로 예상되었다. 그러나, 폴리머 물질은 낮은 유전상수로 인해 낮은 전압 용도에서 사용하기에 적합하지 않은 문제점이 있다. 플렉서블 기판(flexible substrate) 상에서 전기적으로 안정하고 인쇄가능한 OFET를 제작하기 위해서 신규한 저온 공정용 게이트 유전체의 개발이 중요하다. 유기-무기 하이브리드 물질은 단일 복합물 내에 유기 구성성분과 무기 구성성분 둘의 바람직한 물리적 특성이 결합되어 있는 신규한 물질 군을 의미한다. 무기/유기 이중층(bilayer) 절연체, 유기/무기 하이브리머, 하이브리드 유기/무기 물질을 갖는 게이트 유전체는 게이트 커패시턴스를 증가시켜, 낮은 전압에서 채널 내에 충분한 캐리어를 축적시킬 수 있도록 한다. 그러나, 상기 게이트 유전체는 균일하게 분산되기 어렵고 안정성이 낮아, 높은 누설 전류를 발생시킨다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 1. KR10-2006-0016298A
(특허문헌 0002) 2. KR10-2009-0082941A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고온 어닐링(annealing) 과정을 거치지 않고도 주위 조건에서 UV선에 의해 경화될 수 있는 신규한 트랜지스터용 무기-유기 하이브리머를 제공하고자 한다. 또한, 본 발명에서는 높은 유전상수를 유지하면서도 쉽게 기판에 코팅되어 절연막 형성이 쉬운 트랜지스터용 자외선 경화형 하이브리드 게이트 절연막 조성물 및 그로부터 제조되어 전기적 특성이 우수한 트랜지스터용 자외선 경화형 하이브리드 게이트 절연막을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 양태에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물로부터 형성된 유기-무기 하이브리머(hybrimer)의 가수분해물; 가교결합제; 및 유기용매를 포함하는 절연막 조성물이 제공된다:
- [0011] [화학식 1]
- [0012] $M(R_1)_x(-O-R_2)_y(R_3)_n-x-y$
- [0013] 여기서, M은 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 주석, 하프늄, 안티몬, 탄탈, 아연, 탈륨, 바나듐, 인듐, 이트륨, 바륨, 란타넘, 스칸듐 및 니오븀으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속원소이고, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 탄소 수 1 내지 20의 알킬기, 아세틸아세토네이트기이며, R_3 는 =O 이고, n은 M의 산화 상태에 따라 정해지는 1 이상의 정수이고, x 및 y는 각각 독립적으로 0 이상이고 n 이하의 정수이다.
- [0014] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 상기 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물 및 가교결합제는 화학식 1로 표시되는 화합물의 금속 이온 1몰당, 1 내지 금속이온 최대 산화수 이내 몰의 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물 및 0.01 내지 10 몰의 가교결합제를 절연막 조성물에 사용할 수 있다.
- [0015] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 티타늄(IV) 메톡시드, 티타늄(IV) n-부톡시드, 티타늄(IV) t-부톡시드, 티타늄(IV) 에톡시드, 티타늄(IV) 이소-프로폭시드, 지르코늄(IV) n-부톡시드, 지르코늄(IV) t-부톡시드, 지르코늄(IV) 에톡시드, 지르코늄(IV) 이소-프로폭시드, 지르코늄(IV) n-프로폭시드, 알루미늄 에톡사이드, 알루미늄 이소-프로폭시드, 알루미늄 트리부톡시드, 알루미늄 sec-부톡시드, 알루미늄 t-부톡시드, 알루미늄 tri-sec-부톡시드, 주석(IV) t-부톡시드, 주석(IV) t-부톡시드, 하프늄(IV) n-부톡시드, 하프늄(IV) t-부톡시드, , 안티몬(III) 메톡시드, 안티몬(III) 에톡시드, 안티몬(III) 프로폭시드, 안티몬(III) 부톡시드, 탄탈(V) 메톡시드, 탄탈(V) 에톡시드, 탄탈(V) 부톡시드, 아연 메톡시드, 탈륨(I) 에톡시드, 바나듐(V) 옥시트리이소프로폭시드, 인듐(III) t-부톡시드, 이트륨(III) 부톡시드, 바륨 t-부톡시드, 란타넘(III) 이소프로폭시드, 니오븀(V) 에톡시드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0016] 상기 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물은 메타크릴산, 아크릴산, 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate), 알릴 메타크릴레이트(allyl methacrylate), 알릴 아크릴레이트(allyl acrylate), 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate), 2-히드록시에틸 아크릴레이트(2-hydroxyethyl acrylate), 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate), 글리시딜 아크릴레이트(glycidyl acrylate), 비스페놀 A 디메타크릴레이트(bisphenol A dimethacrylate), 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate], 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트[2-(dimethylamino)ethyl acrylate], 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate), 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(ethylene glycol diacrylate), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), n-부틸 메타크릴레이트(n-butyl methacrylate), n-부틸아크릴레이트(n-butyl acrylate), 스테아릴 메타크릴레이트(stearyl methacrylate), 스테아릴 아크릴레이트(stearylacrylate), 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트(1,6-hexanediol dimethacrylate), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-hexanediol diacrylate), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(pentaerythritol triacrylate), 2,2,2-트리플로오로에틸 메타크릴레이트(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate), 2,2,2-트리플로오로에틸 아크릴레이트(2,2,2-trifluoroethyl acrylate), 2-시아노에틸 아크릴레이트(2-cyanoethyl acrylate), 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(diethylene glycol dimethacrylate), 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(diethylene glycol diacrylate), 2-브로모에틸 아크릴레이트(2-bromoethyl acrylate), D,L-메틸 메타크릴레이트(D,L-menthyl methacrylate), D,L-메틸 아크릴레이트(D,L-menthylacrylate), 1H,1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(1H,1H-perfluorooctyl methacrylate), 1H,1H-퍼플루오로옥틸 아크릴레이트(1H,1H-perfluorooctyl acrylate), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl methacrylate), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl acrylate), 1,4-시클로헥산디메틸 1,4-디메타크릴레이트(1,4-cyclohexanedimethyl 1,4-dimethacrylate), 1,4-시클로헥산디메틸 1,4-디아크릴레이트(1,4-cyclohexanedimethyl 1,4-diacrylate), 바륨 메타크릴레이트(barium methacrylate), 아연 메타크릴레이트(zinc

methacrylate), 메탈릴 메타크릴레이트(methallylmethacrylate), 신나밀 메타크릴레이트(cinnamyl methacrylate), 신나밀 아크릴레이트(cinnamyl acrylate), 트리메틸실릴 메타크릴레이트(trimethylsilyl methacrylate), 트리메틸실릴 아크릴레이트(trimethylsilyl acrylate), 글리시딜 아크릴레이트(glycidyl acrylate) 및 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0017] 상기 가교결합제는 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸렌 프로필 트리아크릴레이트, 프로폭시레이티드 글리세롤 트리아크릴레이트, 트리메틸로프로판 에폭시 트리아크릴레이트, 프로폭시레이티드 글리세롤 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 양태에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물로부터 형성된 유기-무기 하이브리드의 가수분해물이 가교결합된 가교결합물을 포함하는 절연막이 제공된다:

[0019] [화학식 1]

[0020] $M(R_1)_x(-O-R_2)_y(R_3)_{n-x-y}$

[0021] 여기서, M은 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 주석, 하프늄, 안티몬, 탄탈, 아연, 탈륨, 바나듐, 인듐, 이트륨, 바륨, 란타넘, 스칸듐 및 니오븀으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속원소이고, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 탄소 수 1 내지 20의 알킬기, 아세틸아세토네이트기이고, R_3 는 =O 이고, n은 M의 산화 상태에 따라 정해지는 1 이상의 정수이며, x 및 y는 각각 독립적으로 0 이상이고 n 이하의 정수이다.

[0022] 본 발명의 일 양태에 따르면, 트랜지스터용 게이트 절연막의 제조방법에 있어서, (S1) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물을 유기 용매에 첨가하여 유기-무기 하이브리드(hybrimer)를 수득하는 단계; (S2) 상기 유기-무기 하이브리드를 가수분해하는 단계; (S3) 가수분해된 유기-무기 하이브리드를 포함하는 용액에 가교결합제를 첨가하여서 코팅 용액을 수득하는 단계; (S4) 상기 코팅 용액을 유기박막 트랜지스터용 기판에 도포하여 코팅층을 형성하는 단계; 및 (S5) 상기 코팅층으로부터 유기 용매를 건조시킨 후에 자외선 경화하여 게이트 절연막을 형성하는 단계를 포함하는 트랜지스터용 게이트 절연막의 제조방법이 제공된다:

[0023] [화학식 1]

[0024] $M(R_1)_x(-O-R_2)_y(R_3)_{n-x-y}$

[0025] 여기서, M은 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 주석, 하프늄, 안티몬, 탄탈, 아연, 탈륨, 바나듐, 인듐, 이트륨, 바륨, 란타넘, 스칸듐 및 니오븀으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속원소이고, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 탄소 수 1 내지 20의 알킬기, 아세틸아세토네이트기이고, R_3 는 =O 이고, n은 M의 산화 상태에 따라 정해지는 1 이상의 정수이며, x 및 y는 각각 독립적으로 0 이상이고 n 이하의 정수이다.

[0026] 상기 (S5) 단계에서의 경화는 200 내지 400 nm 파장의 자외선을 500 내지 1000초 동안 조사하여 실시될 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따라, 가교결합제를 포함하는 유기-무기 하이브리드 졸로부터 자외선(UV: Ultraviolet) 경화형 하이브리드 박막이 제조된다. 본 발명에 따른 하이브리드 졸은 장기간의 저장 안정성을 나타내며, 본 발명에 따른 하이브리드 유전체는 졸-겔 공정 및 160℃ 이하에서의 UV 가교결합에 의해 제조되어 2MV/cm에서 10^{-6} A 미만의 누설 전류 및 1kHz에서 3.85 내지 4의 유전 상수를 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 하이브리드 유전체는 매끄러운 소수성 표면을 가지며, 이러한 하이브리드 유전체를 절연막으로 포함하는 펜타센 기반의 OTFT는 약 3.45cm²/V의 이동도, 0.2V/decade의 subthreshold swing 및 10⁵의 on-off ratio를 갖는다. 이러한 결과는 본 발명에 따른 자외선 경화형 졸-겔 하이브리드 유전체가 트랜지스터용 게이트 절연막으로 적합함을 나타내는 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 메타크릴산 1.0몰당량 및 2.0몰당량과 각각 반응한 지르코늄 n-프로폭사이드 전구체 ZrM1H(도 1의 (A), 비교예 1-1) 및 ZrM2H(도 1의 (B), 비교예 2-1)의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 ZrM1HD(도 2의 (a), 실시예 1-1), ZrM2HD(도 2의 (b), 실시예 2-1), ZrM1HD의 자외선 300초 조사후 (도 2의 (c)) 및 ZrM1HD의 자외선 600초 조사 후(도 2의 (d))의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 3a 및 도 3b 각각은 ZrM1HD 유전체(실시예 1-2) 및 ZrM2HD 유전체(실시예 2-2)의 표면을 원자력 현미경 (AFM)으로 촬영한 사진이다.
- 도 4a 및 도 4b 각각은 Si 기판상에 형성된 ZrM1HD 유전체(실시예 1-2) 및 ZrM2HD 유전체(실시예 2-2)의 접촉각을 나타낸 것이다.
- 도 5는 160℃로 어닐링된 ZrM1HD 유전체(실시예 1-2) 및 ZrM2HD 유전체(실시예 2-2)의 전류밀도-전기장(J-E)을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 ZrM1HD 절연막(실시예 1-2) 및 ZrM2HD 절연막(실시예 2-2)의 유전 상수를 주파수 함수로 나타낸 그래프이다.
- 도 7a 내지 도 7d 각각은 ZrM1HD 게이트 절연막을 포함한 OTFT의 I_{SD} vs V_{SD} (도 7a) 및 $I_{SD}^{1/2}$ vs V_G (도 7b); ZrM2HD 게이트 절연막을 포함한 OTFT의 I_{SD} vs V_{SD} (도 7c) 및 $I_{SD}^{1/2}$ vs V_G (도 7d)의 전기 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0030] 본 발명에 따르는 유기박막 트랜지스터용 게이트 절연막은 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물에 의해栽植된 금속 전구체를 자외선 경화시키는 방법에 의해 제조된다.
- [0031] 본원 명세서에서 ‘금속 전구체’라 함은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 의미한다:
- [0032] [화학식 1]
- [0033] $M(R_1)_x(-O-R_2)_y(R_3)_{n-x-y}$
- [0034] 여기서, M은 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 주석, 하프늄, 안티몬, 탄탈, 아연, 탈륨, 바나듐, 인듐, 이트륨, 바륨, 란타넘, 스칸듐 및 니오븀으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속원소이고, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아세틸아세토네이트기이고, R_3 는 =O 이고, n은 M의 산화 상태에 따라 정해지는 1 이상의 정수이며, x 및 y는 각각 독립적으로 0 이상이고 n 이하의 정수이다.
- [0035] 화학식 1로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 티타늄(IV) 메톡시드, 티타늄(IV) n-부톡시드, 티타늄(IV) t-부톡시드, 티타늄(IV) 에톡시드, 티타늄(IV) 이소-프로폭시드, 지르코늄(IV) n-부톡시드, 지르코늄(IV) t-부톡시드, 지르코늄(IV) 에톡시드, 지르코늄(IV) 이소-프로폭시드, 지르코늄(IV) n-프로폭시드, 알루미늄 에톡사이드, 알루미늄 이소-프로폭시드, 알루미늄 트리부톡시드, 알루미늄 sec-부톡시드, 알루미늄 t-부톡시드, 알루미늄 tri-sec-부톡시드, 주석(IV) t-부톡시드, 트리부틸주석 에톡시드, 주석(IV) t-부톡시드, 하프늄(IV) n-부톡시드, 하프늄(IV) t-부톡시드, 안티몬(III) 메톡시드, 안티몬(III) 에톡시드, 안티몬(III) 프로폭시드, 안티몬(III) 부톡시드, 탄탈(V) 메톡시드, 탄탈(V) 에톡시드, 탄탈(V) 부톡시드, 아연 메톡시드, 탈륨(I) 에톡시드, 인듐(III) t-부톡시드, 이트륨(III) 부톡시드, 바륨 t-부톡시드, 란타넘(III) 이소프로폭시드, 스칸듐(III) 이소프로폭시드, 니오븀(V) 에톡시드 등이 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0036] 본원 발명에서 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물은 트랜지스터용 게이트 절연막 형성에 사용되거나 사용될 수 있는 절연성 화합물로서, (메타)아크릴레이트 기를 제공할 수 있는 화합물을 의미한다. 상기 화합물에는

호모폴리머 뿐만 아니라, 2종 이상의 모노머가 중합된 코폴리머, 그래프트 폴리머는 물론, 열이나 광 조사에 의해 가교반응하여 형성되는 가교고분자를 모두 포함하는 의미로 해석되어야 한다.

[0037] 상기 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물의 구체적인 예로는 메타크릴산, 아크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate), 알릴 메타크릴레이트(allyl methacrylate), 알릴 아크릴레이트(allyl acrylate), 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate), 2-히드록시에틸 아크릴레이트(2-hydroxyethyl acrylate), 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate), 글리시딜 아크릴레이트(glycidyl acrylate), 비스페놀 A 디메타크릴레이트(bisphenol A dimethacrylate), 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate], 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트[2-(dimethylamino)ethyl acrylate], 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate), 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(ethylene glycol diacrylate), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), n-부틸 메타크릴레이트(n-butyl methacrylate), n-부틸아크릴레이트(n-butyl acrylate), 스테아릴 메타크릴레이트(stearyl methacrylate), 스테아릴 아크릴레이트(stearylacrylate), 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트(1,6-hexanediol dimethacrylate), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-hexanediol diacrylate), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(pentaerythritol triacrylate), 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate), 2,2,2-트리플루오로에틸 아크릴레이트(2,2,2-trifluoroethyl acrylate), 2-시아노에틸 아크릴레이트(2-cyanoethyl acrylate), 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(diethylene glycol dimethacrylate), 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(diethylene glycol diacrylate), 2-브로모에틸 아크릴레이트(2-bromoethyl acrylate), D,L-멘틸 메타크릴레이트(D,L-menthyl methacrylate), D,L-멘틸 아크릴레이트(D,L-menthylacrylate), 1H,1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(1H,1H-perfluorooctyl methacrylate), 1H,1H-퍼플루오로옥틸 아크릴레이트(1H,1H-perfluorooctyl acrylate), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl methacrylate), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl acrylate), 1,4-시클로헥산디메틸 1,4-디메타크릴레이트(1,4-cyclohexanedimethyl 1,4-dimethacrylate), 1,4-시클로헥산디메틸 1,4-디아크릴레이트(1,4-cyclohexanedimethyl 1,4-diacrylate), 바륨 메타크릴레이트(barium methacrylate), 아연 메타크릴레이트(zinc methacrylate), 메탈릴 메타크릴레이트(methallylmethacrylate), 신나밀 메타크릴레이트(cinnamyl methacrylate), 신나밀 아크릴레이트(cinnamyl acrylate), 트리메틸실릴 메타크릴레이트(trimethylsilyl methacrylate), 트리메틸실릴 아크릴레이트(trimethylsilyl acrylate), 글리시딜 아크릴레이트(glycidyl acrylate), 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate) 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 본 발명에서 사용가능한 가교결합체의 구체적인 예로는 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸렌 프로필 트리아크릴레이트, 프로폭시레이티드 글리세롤 트리아크릴레이트, 트리메틸로프로판 에톡시 트리아크릴레이트, 프로폭시레이티드 글리세롤 트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 본 발명의 절연막 조성물을 준비하기 위해 사용되는 유기용매는 테트라하이드로푸란(THF), n-프로판올, 시클로헥산, 클로로포름, 클로로벤젠, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 에틸락테이트, 톨루엔, 크실렌, 메틸에틸케톤, 4-헵타논, 메탄올, 부탄올, 아세톤, N-메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 트리페닐이미다졸 등이 있으나 이에 제한되지는 않으며, 전체 절연막 조성물 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 98.9 중량부로 사용될 수 있다.

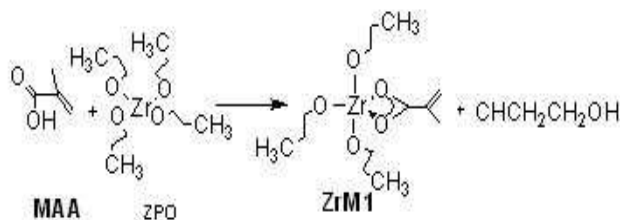
[0040] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 상기 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물 및 가교결합체는 화학식 1로 표시되는 화합물의 금속 이온 1몰당, 1 내지 금속이온 최대 산화수 이내 몰의 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물 및 0.01 내지 10 몰의 가교결합체를 절연막 조성물에 사용할 수 있다.

[0041] 본 발명에 따르면, (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물이 상기 하한치보다 많아야 화학식 1의 화합물의 개질이 충분히 일어날 수 있으며, 상기 상한치보다 적어야 과량의 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물이 잉여 불순물로 작용하는 것을 방지할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 가교결합체 역시 상기 하한치보다 많아야 화합물의 가교결합이 충분히 일어날 수 있으며, 상기 상한치보다 적어야 잉여 불순물로 작용하는 것을 방지할 수 있다.

- [0042] 본 발명에 따르면, 화학식 1의 화합물은 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물에 의해 개질되어, 금속 전구체-(메타)아크릴레이트 하이브리머를 형성할 수 있다. 수득된 금속 전구체-(메타)아크릴레이트 하이브리머는 가수분해 단계를 거쳐 절연막 조성물에 사용될 수 있다.
- [0043] 본원 명세서에서 ‘하이브리머’란 용어는 유기 물질과 무기 물질이 함께 포함되어 있는 복합물의 의미인 하이브리드와 단량체를 의미하는 머(mer)의 조성어이며, ‘하이브리드형 단량체’와 바꿔 사용될 수 있다.
- [0044] 본 발명의 게이트 절연막은, (S1) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 (메타)아크릴레이트기를 제공하는 화합물을 유기 용매에 첨가하여 유기-무기 하이브리머(hybrimer)를 수득하는 단계; (S2) 상기 유기-무기 하이브리머를 가수분해하는 단계; (S3) 가수분해된 유기-무기 하이브리머를 포함하는 용액에 가교결합제를 첨가하여서 코팅 용액을 수득하는 단계; (S4) 상기 코팅 용액을 트랜지스터용 기판에 도포하여 코팅층을 형성하는 단계; 및 (S5) 상기 코팅층으로부터 유기 용매를 건조시킨 후에 자외선 경화하여 게이트 절연막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0045] 본 발명의 절연막 조성물에는 염산, 황산, 질산, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아 등의 촉매가 첨가될 수 있으며, 이러한 촉매는 전체 절연막 조성물에 0.01 내지 0.5 N의 농도로 첨가되어 하이브리머의 가수분해를 촉진시킨다.
- [0046] 본 발명의 절연막 조성물은 스핀코팅, 딥코팅, 프린팅 방식, 분무코팅, 롤코팅 등과 같은 방법에 의해 기판 상에 도포될 수 있으나, 도포 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 본 발명에 따르면, 절연막 조성물의 경화는 자외선 조사에 의해 진행된다. 상기 경화는 200 내지 400 nm 파장의 자외선을 100 내지 1800초 또는 500 내지 1000초동안 조사함으로써 수행될 수 있다.
- [0048] 또한, 본 발명은 상기 유기 절연체를 절연막으로 포함하는 트랜지스터를 제공하며, 이러한 트랜지스터는 당업계에서 통상적인 트랜지스터, 예컨대, 유기박막 트랜지스터(Organic Thin-Film Transistor: OTFT) 또는 유기전계 효과 트랜지스터(Organic Field Effect Transistor)를 의미하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 트랜지스터는 광기전성 소자(Photovoltaic Device), 유기발광소자(LED), 센서, 기억소자 (Memory Devices), 스위칭소자와 같은 전자소자에 이용될 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0049] 본 발명의 바람직한 일 양태에 따르는 유기박막 트랜지스터는 기판, 게이트 전극, 게이트 절연층, 유기 활성층 및 소스와 드레인 전극을 포함하여 이루어진다.
- [0050] 본 발명에서 기판은 플라스틱, 유리, 실리콘 등의 재질로 만들어진 것을 사용할 수 있다.
- [0051] 본 발명에서 게이트 및 소스, 드레인 전극으로는 당업계에서 통상적으로 사용되는 금속을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni) 인듐주석 산화물(ITO) 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0052] 본 발명에서 유기활성층으로는 당업계에서 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 펜타센(pentacene), 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜 (polythiophene), 폴리아닐린 (polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene) 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 이하, 실시예에서는 본 발명을 보다 구체적으로 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 예시를 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예로 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 재료
- [0055] 모든 시약은 분석용 등급을 사용하였다. 수성 염산(37%), 1-부탄올(99.5%) 및 n-프로판올을 Duksan Pure Chemicals(대한민국)에서 구입하였다. 지르코늄 n-프로폭사이드(ZPO), 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트(DPPA), 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(DPHA) 및 메타크릴산(MAA)은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)에서 구입하였다. 테트라하이드로푸란(THF)을 제이.티.베이커(J.T.Baker)에서 구입하였다. 이르가큐어(Irgacure 184) 광개시제를 미원(Miwon, 대한민국)에서 공급받았다. 모든 재료는 공급받은 상태로 사용하였다.
- [0056] 비교예 1-1: 절연막 조성물(ZrM1H)의 제조

[0057] ZPO 3.28 g (10mmol)을 n-프로판올 중에서 메타크릴산(MAA) 0.87g (10mmol)과 천천히 혼합하고, 이 혼합물을 주위 온도에서 30분 동안 교반하여서 $[\text{Zr}(\text{OPr})_3(\text{메타크릴레이트})]_n$ (ZrM1)을 수득하였다. 상기 ZrM1의 제조방법에 대해서는 하기 반응식 1 및 문헌[U. Schubert, E. Arpac, W. Glaubitt, A. Helmerich, C. Chau, Primary hydrolysis products of methacrylate-modified titanium and zirconium alkoxides. Chem. Mater. 4 (1992) 291-295]을 참조한다:

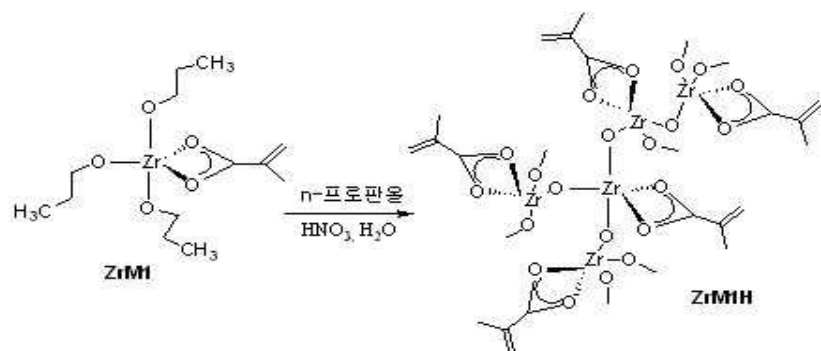
[0058] 반응식 1



[0059]

[0060] 이어서, n-프로판올 5 mL 중 물 10 mmol, 그리고 질산(65%) 2 mmol을 상기 혼합물에 적가하여 ZrM1을 가수분해하여서 유기-무기 하이브리머 가수분해물인 ZrM1H를 수득하였다. 가수분해 반응은 하기 반응식 2를 참조한다:

[0061] 반응식 2



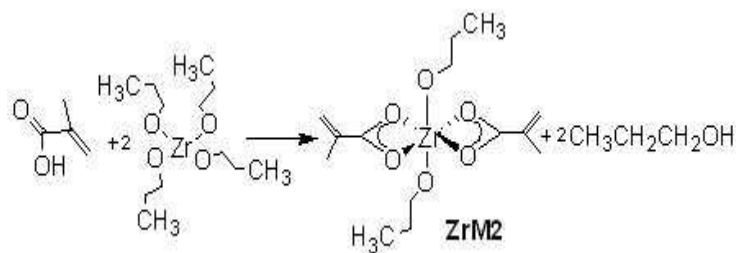
[0062]

[0063] 이어서, 광 개시제인 이르가큐어(Irgacure) 184 0.02g를 첨가하여 절연막 조성물(코팅 용액)을 수득하였다.

[0064] 비교예 2-1: 절연막 조성물(ZrM2H)의 제조

[0065] 메타크릴산 20 mmol을 사용하는 것을 제외하고는 비교예 1-1과 동일한 방법에 의해 $[\text{Zr}(\text{OPr})_2(\text{메타크릴레이트})]_n$ (ZrM2, 하기 반응식 3 참조)을 수득하였다:

[0066] 반응식 3



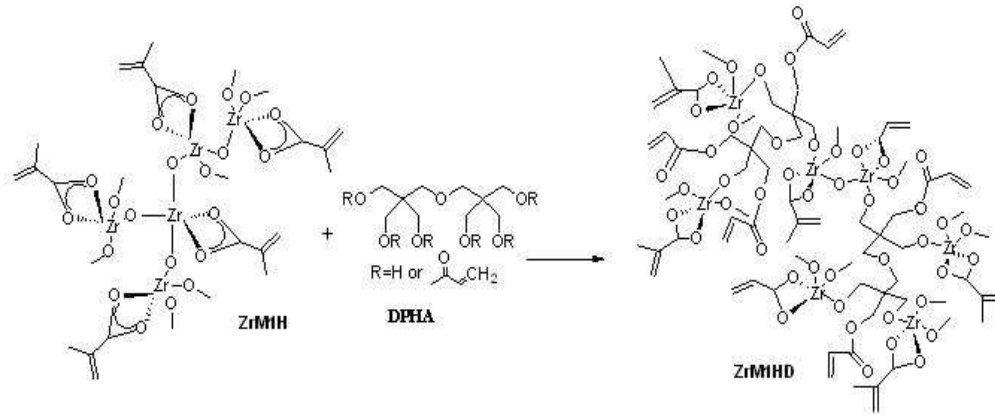
[0067]

[0068] 이어서, 비교예 1-1과 동일한 방식으로 유기-무기 하이브리머 가수분해물인 ZrM2H를 수득하고, 이어서 이르가큐어(Irgacure) 184 0.03g를 첨가하여 절연막 조성물(코팅 용액)을 수득하였다.

[0069] 실시예 1-1: 절연막 조성물(ZrM1HD)의 제조

[0070] 비교예 1-1에서 수득한 ZrM1H를 포함하는 용액에 가교결합제인 DPHA 1.3 g을 첨가하여 유기-무기 하이브리머 가교결합물인 ZrM1HD를 수득한 후에 이르기큐어(Irgacure) 184 0.025g을 첨가하여 절연막 조성물(코팅 용액)을 형성하였다(하기 반응식 4 참조):

[0071] 반응식 4



[0072]

[0073] 실시예 2-1: 절연막 조성물(ZrM2HD)의 제조

[0074] 비교예 2-1에서 수득한 ZrM2H를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방식으로 절연막 조성물(코팅 용액)을 수득하였다.

[0075] 비교예 1-2: 비교예 1-1의 절연막 조성물을 이용한 게이트 절연막 및 OTFT의 제조

[0076] 하부 게이트, 상부접촉 OTFT를 제조하였다. 예비 세척된 SiO₂ 기판 상에, 하부 게이트 전극으로서 Au를 새도우 마스크(shadow mask)를 통해 증착시킨 후에 Al 전극을 버퍼층으로 증착시켰다. 이어서, 비교예 1-1에서 수득한 절연막 조성물을 SiO₂ 기판 상에서 30초동안 3000 rpm으로 스핀 코팅(dip-coat)하여서 70 내지 80 nm 두께의 하이브리드 게이트 절연체를 수득하였다. 게이트 절연체의 두께는 졸-겔 용액의 점도를 1-프로판올로 적절히 희석 조정함으로써 조절할 수 있다. 코팅된 막은 고온 플레이트 상에서 60초동안 80℃에서 즉시 건조시키고, 365nm 파장의 UV 램프로 300초 또는 600초 조사(irradiation)한 후에 오븐에서 12시간동안 160℃로 어닐링하여서 용매 및 유기 잔류물을 제거하여 게이트 절연막을 수득하였다. 각각의 게이트 절연막 위에 p-형 반도체로서 75nm 두께의 펜타센 막을 0.01 내지 0.02nm/s 속도로 열 증착시켰다. 새도우 마스크를 통해 금 S/D 전극을 진공 증착(50 nm, 0.05 nm/s)시켰다. 채널 길이 및 너비는 각각 40um 및 50 내지 250um이었다.

[0077] 유전체 측정을 위해서는 예비 세척된 Si 기판을 하부 게이트로 사용하였다. 하이브리드 유전체 층 코팅 후에는 0.65 mm² Au 전극을 진공-증착하여서 상부-전극을 형성시켰다. 모든 진공 증착 공정은 약 1 x 10⁻³ Torr 압력에서 수행하였다.

[0078] 비교예 2-2: 비교예 2-1의 절연막 조성물을 이용한 게이트 절연막 및 OTFT의 제조

[0079] 비교예 2-1에서 수득한 절연막 조성물을 사용하는 것을 제외하고는 비교예 1-2과 동일한 방법에 의해 절연막 및 OTFT를 수득하였다.

[0080] 실시예 1-2: 실시예 1-1의 절연막 조성물을 이용한 게이트 절연막 및 OTFT의 제조

[0081] 실시예 1-1에서 수득한 절연막 조성물을 사용하는 것을 제외하고는 비교예 1-2과 동일한 방법에 의해 절연막 및

OTFT를 수득하였다.

[0082] 실시예 2-2: 실시예 1-2의 절연막 조성물을 이용한 게이트 절연막 및 OTFT의 제조

[0083] 실시예 1-2에서 수득한 절연막 조성물을 사용하는 것을 제외하고는 비교예 1-2과 동일한 방법에 의해 절연막 및 OTFT를 수득하였다.

[0084] 실험예 1: FT-IR의 측정

[0085] IR 스펙트럼은 JASCOFT/IR-4200 분광계(JASCO, 일본)를 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

[0086] 도 1은 KBr 펠릿 상의 ZrM1 (비교예 1-1 참조) 및 ZrM2 (비교예 2-1 참조)의 IR 스펙트럼을 나타낸 것으로, 1558, 1539, 1458 및 1423 cm^{-1} 에서의 밴드는 비대칭 및 대칭 COO 신축 진동(stretching vibration)을 나타낸다. 카보닐 영역에서 밴드가 관찰되지 않으므로 모든 메타크릴레이트기는 킬레이트 또는 브릿지 배위 모드로 있는 것으로 판단된다. 4000 내지 1200 cm^{-1} 사이에서의 ZrM2의 IR 스펙트럼은 ZrM1의 IR 스펙트럼과 매우 유사하다. 그러나, IR 스펙트럼에 의하면, 메타크릴산 2당량물을 첨가한 후에 비배위 메타크릴레이트 산의 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 밴드가 나타났다. 이로부터, UV 경화형 유기-무기 하이브리드가 합성되었음을 확인할 수 있다.

[0087] 도 2는 파수 1000 내지 2000 cm^{-1} 범위에서의 ZrM1HD (도 2의 (a), 실시예 1-1) 및 ZrM2HD (도 2의 (b), 실시예 2-1)의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이들 모두는 DPHA의 $\text{C}=\text{O}$ 신축으로 인해 1720 cm^{-1} 에서 흡수 밴드를 나타내었다. ZrM1HD에 300초동안 자외선 조사한 결과, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 강도가 유의하게 감소하였다(도 2의 (c)). 도 2의 (d)에서 알 수 있듯이, 600초동안 자외선 조사한 후에, ZrM1HD의 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 밴드는 완전히 사라졌다. ZrM2HD는 UV 경화 후에 유사한 결과를 나타내었다. 이러한 결과로부터, 개질된 하이브리드 유전체 막의 가교결합 반응이 UV 경화후에 거의 완료되었음을 알 수 있다.

[0088] 실험예 2: 필름 두께 및 표면 모폴로지의 평가

[0089] 트랜지스터용 게이트 유전체 막은 캐리어 이동도 저하를 방지하기 위해 매끄럽고 균일해야 한다. 캐리어 이동도는 반도체의 불량한(poor) 분자 정렬 및 계면 전하 트래핑(interfacial charge trapping)에 의해 저하될 수 있는데, 상기 반도체의 분자 정렬 및 계면 전하 트래핑 모두는 게이트 유전체의 표면 구조 및 모폴로지에 의해 크게 영향을 받는다.

[0090] 본 실험예에서는 Kosaka ET-3000 표면 조면계(surface profilometer)를 사용하여 막 두께를 측정하고, Phoenix300 장비를 사용하여 물 접촉각을 측정하였으며, 원자력 현미경(atomic force microscopy: AFM)(N8 ARGOS, Bruker-Nano)을 사용하여 표면 모폴로지를 평가하였다.

[0091] 도 3a 및 도 3b에 따르면, 실시예 1-2 및 2-2 각각에서 형성된 ZrM1HD 및 ZrM2HD 유전체의 표면 모폴로지가 균일하고 매끄러운 것으로 확인되었다. ZrM1HD 및 ZrM2HD의 RMS (Root Means Square) 조도는 각각 0.574nm 및 0.376nm이었다. 상기 조도는 스핀-코팅 조건에 따라 변할 수 있으나, 상기 시료 둘 다의 표면 조도는 비교적 적고, ZrM2HD가 ZrM1HD보다 다량의 올레핀 기를 함유하여 더 조밀한 막 표면을 형성함을 알 수 있다.

[0092] 도 4a 및 도 4b는 막 표면 상의 물방울(water drop)을 나타낸 것으로, 수성 접촉각이 약 100° 인 점에 근거할 때 상기 막이 명백하게 소수성임을 알 수 있다. 펜타센이 소수성이고 본 발명에 따른 하이브리드 게이트 절연체 중 유기 잔기 역시 소수성인데다가, 본 발명에 따른 하이브리드는 덜 극성이고 조밀한 가교결합 막을 형성하므로, 펜타센 성장(pentacene growth)에 보다 적합하고 펜타센 기반의 OTFT 기기 성능에 긍정적인 영향을 준다.

[0093] 실험예 3: 전류밀도의 측정

[0094] 도 5는 실시예 1-2 및 2-2에서 제조한 Au/절연체/Si 구조물의 전류 밀도-전기장 (J-E) 그래프이다.

[0095] ZrM1HD (실시예 1-2)는 2 MV/cm에서 10^{-6} A/cm² 범위에서의 누설 전류를 나타내는 반면, ZrM2HD (실시예 2-2)는 2 MV/cm에서 10^{-7} A/cm² 범위의 누설 전류를 나타내어, 하이브리드 절연체 층이 무기계 절연체 층보다 낮은 누설 전류 밀도를 가짐을 알 수 있다. 이는, 한편으로는, 매끄러운 표면 모폴로지에 기인하고, 다른 한편으로는, 유기물 또는 무기물 상의 -OH 또는 -COOH와 같은 이온화가능한(ionizable) 하이드록실 기의 표면 밀도 감소 및 가교결합에 의한 조밀한 화합물 구조때문인 것으로 생각된다. 이는 막에서의 가능한 전하 전도 경로를 없앴으로써 누설 전류 밀도를 낮출 수 있는 것으로 생각된다. MAA 중 COOH 기가 중심 Zr 원자에 단단히(tightly) 킬레이트화되거나 또는 브릿지되기 때문으로, COOH 기의 이온 기여는 최소로 되는 반면, 가교결합에 걸친 MAA의 올레핀 특성은 막의 이온 전도를 방지한다. ZrM2HD (실시예 2-2)의 누설 전류는 MAA 2당량물의 존재하에 2MV/cm에서 10^{-7} A/cm²로 감소되고, 이는 UV 및 열 처리동안에 MAA 잔기의 이중결합을 통해 가교결합이 더 많아졌음을 의미한다.

[0096] 실험예 4: 커패시턴스의 측정

[0097] MIM 커패시터는 하이브리드 유전체를 사용하여 제작하였으며, 이들의 커패시턴스를 Agilent 4284A LCR 미터에 의해 측정하고, 공지된 전극 면적 및 막 두께를 이용하여 유전 상수를 계산하였다. 도 6에 유전 상수의 주파수 의존도를 도시하였다. 본 발명에 따른 하이브리드 유전체의 유전 상수는 1kHz 주파수에서 3.85 내지 4 이었다. 특히, ZrM2HD 유전체(실시예 2-2)의 유전 상수는 ZrM1HD 유전체(실시예 1-2)의 유전 상수보다 낮은데, 이는 ZrM2HD의 유기 기여도가 더 크기 때문이다. 하이브리드 유전체를 사용한 OTFT의 출력(output) 및 트랜스퍼(transfer) 특징을 도 7a 내지 도 7d에 도시하였다. 도 7a 내지 도 7d에 따르면, 출력 특징의 직선부에 곡률이 없고 $V_{SD} > (V_G - V_T)$ 영역에서 I_{SD} 가 명백하게 포화되었음을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 하이브리드 유전체는 낮은 전압 범위에서 OTFT의 출력 드레인 전류를 충분히 향상시킬 수 있다. 캐리어 이동도는 하기 수식을 이용하여 도출되며, 여기서 W는 채널 너비이고, C_i 는 절연층 단위면적당 커패시턴스이며, V_G 는 인가된 게이트 전압이다:

$$[0098] I_D = WC_i \mu (V_G - V_T)^2 / 2L$$

[0099] 본 발명의 비교예 1-2, 2-2 및 실시예 1-2, 2-2에서 제조된 TFT의 성능 파라미터를 하기 표 1에 요약하였다:

표 1

게이트 절연체	I_{on}/I_{off}	슬로프	SS (V/dec)	V_T (V)	이동도 (cm ² /Vs)	절연체 유전율(ϵ)	C_i (nF/cm ²)
ZrM1H (비교예 1-2)	2.4×10^4	-9.3×10^{-5}	0.44	-1.20	0.056	539	48.6
ZrM2H (비교예 2-2)	5.7×10^4	-7.7×10^{-5}	0.39	-0.83	0.21	5.1	46
ZrM1HD (실시예 1-2)	1.3×10^6	-2.1×10^{-4}	0.19	-0.64	2.0	4.0	49.2
ZrM2HD (실시예 2-2)	4.8×10^5	-3.0×10^{-4}	0.20	-1.0	3.45	3.85	44.3

[0101] ZrM1H (비교예 1-2) 및 ZrM2H (비교예 2-2)와 비교할 때, DHPA를 사용한 ZrM1HD (실시예 1-2) 및 ZrM2HD (실시예 2-2)는 향상된 TFT 성능을 나타내었다. 이는 DHPA 가교결합제에 의해 유도된 조밀한 화학구조 때문이다. 이러한 현상은 게이트 유전체 및 반도체 간의 계면에서의 트랩 사이트 밀도의 차이와 상관이 있다. 보다 우수한 열적 안정도 및 화학적 안정도를 갖는 ZrM1HD (실시예 1-2) 및 ZrM2HD(실시예 2-2)와 같은 가수분해물은 가수분해되기 이전의 화합물, 예컨대, ZrM1H (비교예 1-2) 및 ZrM2H(비교예 2-2)에 비해 보다 적은 트랩 사이트 때문에 보다 높은 이동도 및 온-전류(on-current)를 갖게 된다. 또한, 이러한 TFT는 낮은 트레스홀드 전압(1.2볼트 미만)에서 작동하는데, 이는 낮은 트랩 밀도를 시사하고, 합리적으로 높은 이동도를 나타낸다. 이러한 결과는 무기-유기 하이브리드 물질이 정합 계면(coherent interface)을 형성할 뿐만 아니라 충분한 화학적 안정성을 유지하기 때문에 펜타센 반도체에 적합함을 의미한다.

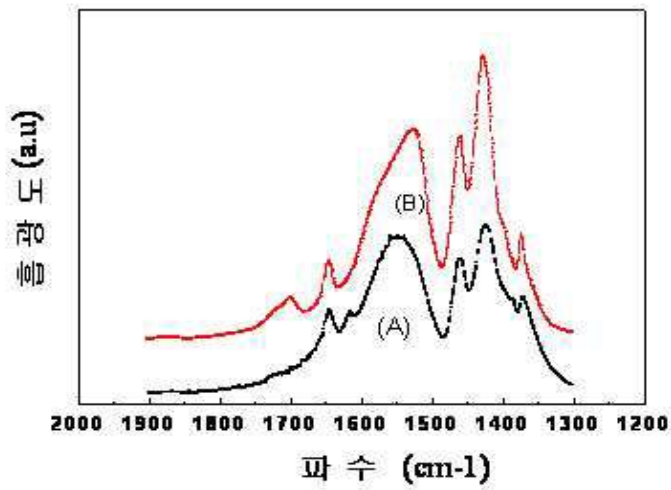
산업상 이용가능성

[0102]

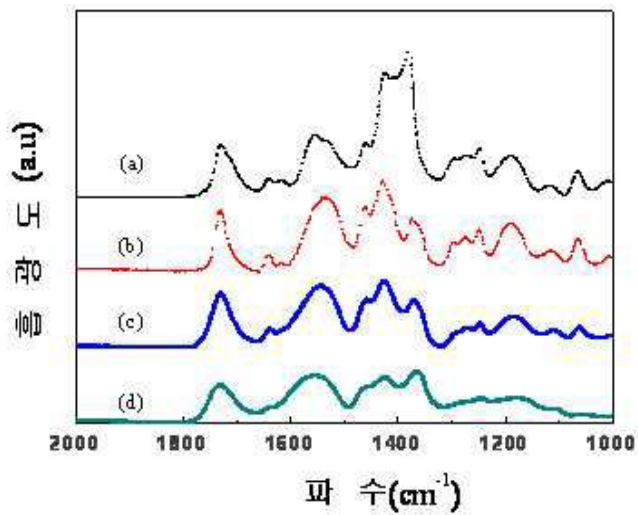
본 발명의 트랜지스터용 게이트 절연막은 손쉽게 제조될 수 있고, 우수한 전기 성능 및 낮은 누설전류로 인해 반도체 절연막으로 사용하기에 적합하며, 반사 방지막, 유기 전기장 발광장치, 습도센서 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

도면

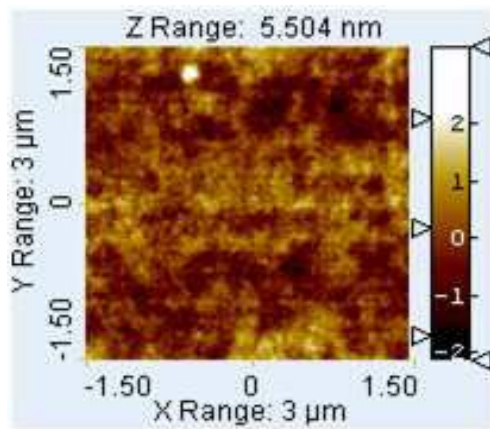
도면1



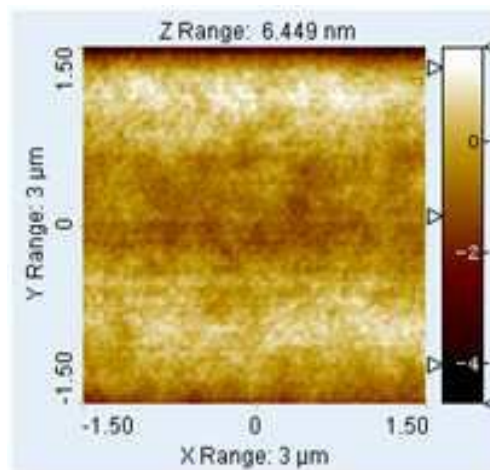
도면2



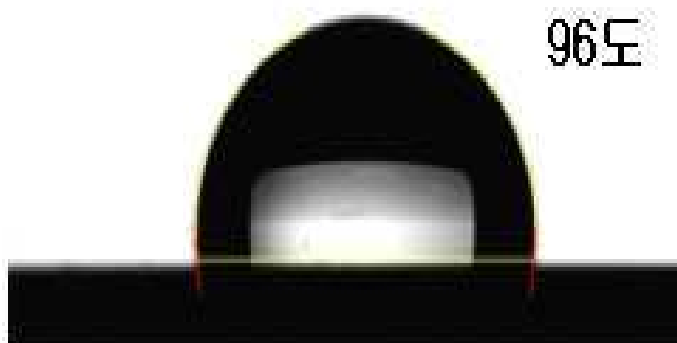
도면3a



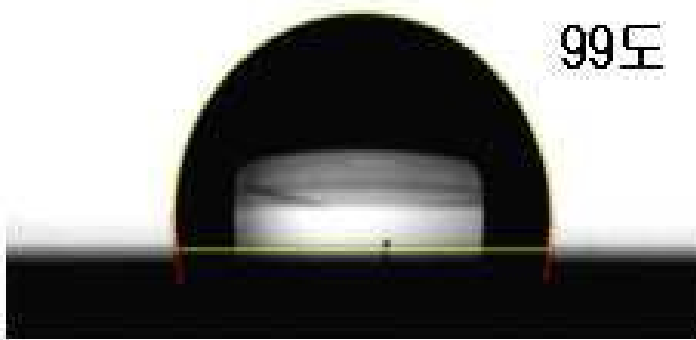
도면3b



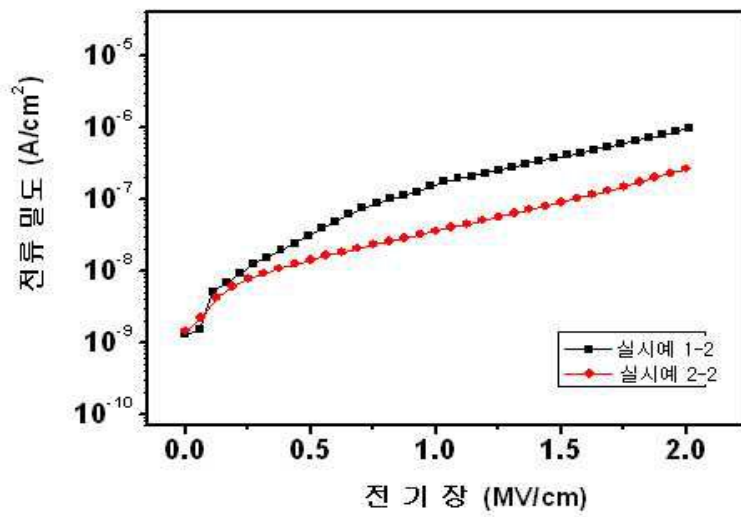
도면4a



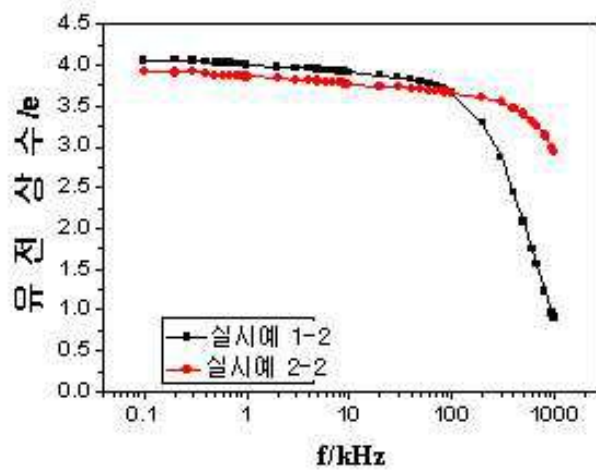
도면4b



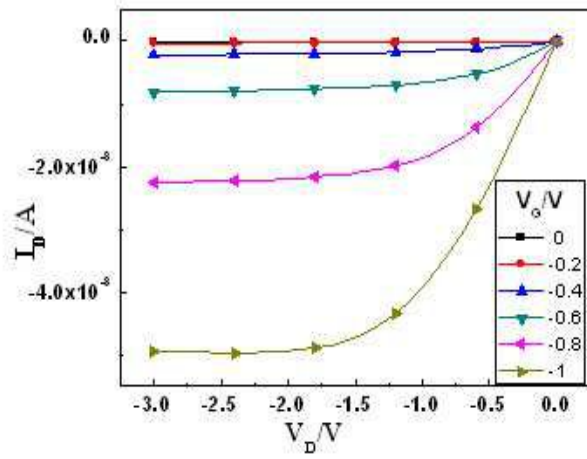
도면5



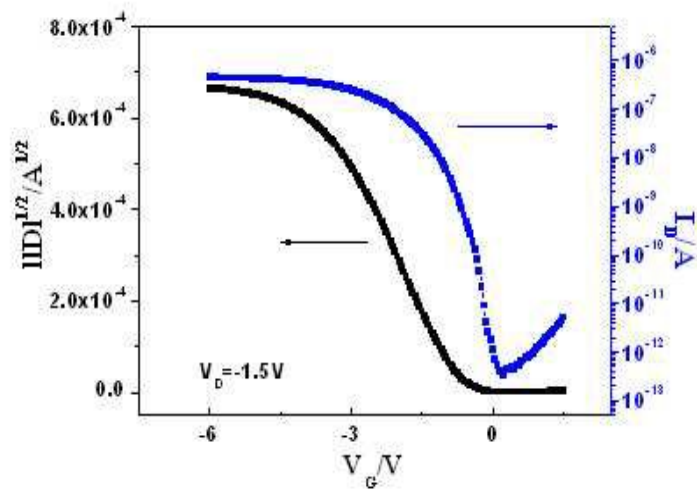
도면6



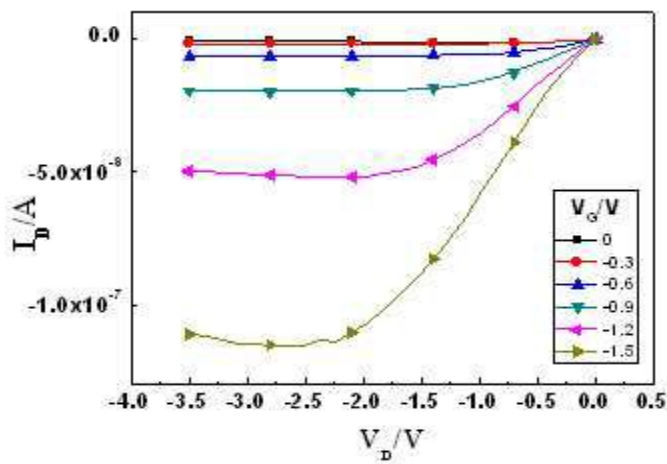
도면7a



도면7b



도면7c



도면7d

