



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월17일
 (11) 등록번호 10-1451306
 (24) 등록일자 2014년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01L 51/05 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)
 H01L 29/786 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0037569
 (22) 출원일자 2013년04월05일
 심사청구일자 2013년04월05일
 (65) 공개번호 10-2014-0121540
 (43) 공개일자 2014년10월16일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020060133248 A

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 장광석
 충북 청주시 상당구 우암로30번길 11, (우암동)
 이미혜
 대전 유성구 엑스포로 448, 207동 304호 (전민동, 엑스포아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 박성웅

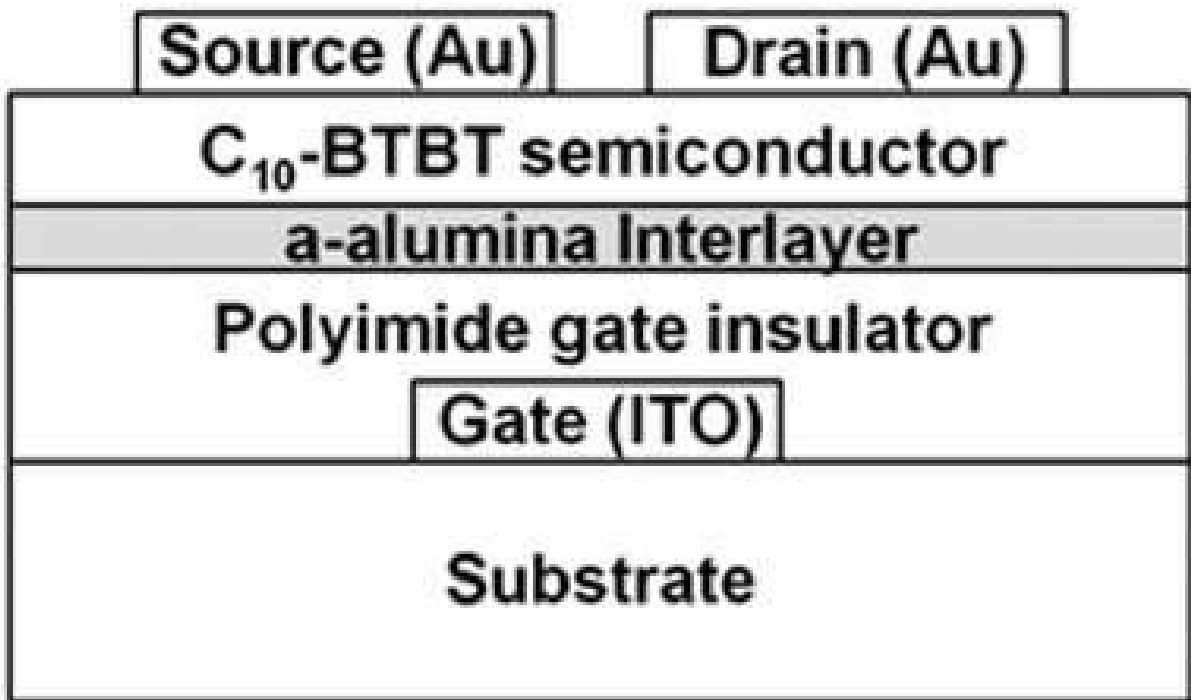
(54) 발명의 명칭 유기절연체와 유기반도체 사이의 비정질의 금속산화물 층간-박막을 이용한 유기 박막 트랜지스터

(57) 요약

본 발명은 유기절연체와 유기반도체 사이에 형성된 비정질의 금속산화물 층간-박막을 이용한 유기 박막 트랜지스터, 이의 제조방법 및 이를 이용한 유기 박막 트랜지스터의 전기적 특성 향상 방법에 관한 것으로, 구체적으로 유기절연체와 유기반도체 사이에 비정질의 금속산화물, 예를 들어 비정질의 알루미늄나 층간-박막을 형성시킴으로

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



써 유기절연체의 절연특성은 저하시키지 않으면서 유기반도체의 분자정렬을 향상시킬 뿐만 아니라, 비정질 금속 산화물 층간-박막을 형성시키기 위한 잔여 전구체 물질에 의해 전하이동이 향상시킴으로써, 유기 박막 트랜지스터의 전기적 특성을 향상시켜, 최종적으로 소자의 성능을 향상시키는 효과가 있다.

또한, 본 발명에 따른 유기절연체와 유기반도체 사이에 비정질의 금속산화물 층간-박막은 용액공정에 의한 코팅 및 저온의 열처리에 의해 형성될 수 있으므로, 투명-고분자 기판에도 적용이 가능할 뿐만 아니라 비용적으로 경제적이고 공정이 간소하므로 차세대 플렉서블 유기 박막트랜지스터의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

(72) 발명자

가재원

서울 관악구 남부순환로249길 22, 202호 (봉천동, 동남빌라)

김윤호

대전광역시 유성구 궁동 KAIST APT 210호

김진수

대전 유성구 오룡1길 39, (탑립동)

윤준영

대전 유성구 한밭대로313번길 22, 202호 (장대동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1202-C0

부처명 산업기술연구회

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 인쇄공정기반 화학소재 원천기술 개발

기 여 율 6/10

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SK-1206

부처명 산업기술연구회

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 협동연구사업

연구과제명 LCD backplane용 고성능 절연 소재 기술 개발

기 여 율 4/10

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.07.01 ~ 2013.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

투명 고분자 기판, 게이트 전극, 유기절연체 층, 유기반도체 층, 소스/드레인 전극을 포함하고, 상기 유기절연체 층과 유기반도체 층 사이에 금속염을 포함하는 금속 전구체 용액으로부터 비정질의 금속산화물 층간-박막이 형성된 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 비정질의 금속산화물 층간-박막은 알루미늄(alumina), 타이타니아(titania) 및 지르코니아(zirconia)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 비정질의 금속산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 비정질의 금속산화물 층간-박막은 유기절연체 층에 대하여 1:0.01 - 1:0.5 두께 비율로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유기절연체 층은 폴리이미드(PI), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐 페놀(PVP), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 및 폴리스타이렌(PS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 유기반도체 층은 C_n-BTBT(n은 4 - 20의 정수이다), 펜타센, 금속 프탈로시아닌, 금속 포르피린, 폴리티오펜, 페닐렌비닐렌, C₆₀, 페닐렌테트라카르복실산2무수물(phenylenetetracarboxylic dianhydride), 나프탈렌테트라카르복실산2무수물(naphthalenetetracarboxylic dianhydride), 플루오르화 프탈로시아닌(fluorophthalocyanine) 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터.

청구항 6

투명 고분자 기판 상에 게이트 전극을 형성하는 단계 (단계 1);

상기 게이트 전극 상에 유기절연체 층을 형성하는 단계(단계 2);

상기 유기절연체 층 상에 금속염을 포함하는 금속 전구체 용액으로부터 비정질의 금속산화물 층간-박막을 형성하는 단계(단계 3);

상기 비정질의 금속산화물 층간-박막 상에 유기반도체 층을 형성하는 단계(단계 4); 및

상기 유기반도체 층 상에 소스/드레인 전극을 형성하는 단계(단계 5);

를 포함하는 유기 박막 트랜지스터의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 비정질의 금속산화물 층간-박막은 질산염, 클로라이드염 및 아세테이트염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속염의 수화물을 포함하는 전구체 용액으로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 비정질의 금속산화물 층간-박막은 상기 전구체 용액을 유기절연체 층 위에 코팅한 후 150 - 300 °C 온도에서 열처리에 의해 형성가능한 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 유기절연체 층, 비정질의 금속산화물 층간-박막 및 유기반도체 층은 스프인코팅, 잉크젯 프린팅, 롤코팅, 스크린프린팅, 전사법 및 딥핑법으로부터 선택되는 어느 하나의 용액 공정법에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터의 제조방법.

청구항 10

유기절연체 층과 유기반도체 층 사이에 금속염을 포함하는 금속 전구체 용액으로부터 형성된 비정질의 금속산화물 층간-박막을 이용하여 유기 박막 트랜지스터의 전기적 특성을 향상시키는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 유기 박막 트랜지스터는 금속 전구체 물질이 잔존하는 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기절연체와 유기반도체 사이에 형성된 비정질의 금속산화물 층간-박막을 이용한 유기 박막 트랜지스터, 이의 제조방법 및 이를 이용한 유기 박막 트랜지스터의 전기적 특성 향상 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 디스플레이 산업이 급속히 발전하면서, 디스플레이 산업의 핵심 기술인 박막 트랜지스터를 제작하기 위한 연구가 많이 이루어지고 있다. 박막 트랜지스터는 절연성 기판 위에 유기반도체 또는 금속산화물 반도체 박막을 입혀 만든 전계 효과 트랜지스터(Field Effect Transistor, FET)로 정의할 수 있다.

[0003] 특히 유기반도체를 이용하는 박막 트랜지스터의 경우, 가격이 저렴하고, 대면적에 적용가능할 뿐만 아니라, 충격에 의해 깨지지 않으며 구부리거나 접을 수 있어 차세대 플렉시블(flexible) 디스플레이 등에서 구동스위칭 소자로서 각광받고 있다.

[0004] 또한, 저가의 플렉서블 유기박막트랜지스터의 실현을 위해서는 높은 소자 성능을 가능하게 하는 용액공정용 전자 소재(전도체(conductor), 절연체(insulator), 반도체(semiconductor))의 개발이 필요한 실정이다.

- [0005] 특히, 유기 박막 트랜지스터의 구성에 있어서 절연체 층은 반도체 층과 계면을 형성하게 되므로 절연체의 계면 특성에 따라 반도체의 결정성, 형태 등이 좌우되기 때문에 절연체는 최종 박막 트랜지스터의 소자 특성에 핵심적인 부분이다. 일반적으로, 절연체로는 무기물인 실리콘 다이옥사이드(silicon dioxide), 실리콘 질화물(silicon nitride), 바륨 스트론튬(barium strontium), 바륨 티타네이트(barium titanate) 등이 사용되고, 유기물로는 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐 페놀(PVP), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 및 폴리이미드(PI) 등이 사용되고 있다.
- [0006] 그러나, 성능이 우수한 용액공정용 유기 박막 트랜지스터에 대한 연구는 유기물을 이용한 게이트 절연체에 대해서는 매우 제한적이다. 예를 들어, 성능이 좋은 유기반도체 중에서 C_n -BTBT(2,7-dialky[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophenes)는 용액공정이 가능하고 대기 중에서 안정한 p-type 유기반도체로 알려져 있고, SiO_2 를 열적으로 성장시킨 게이트 절연체를 이용한 C_n -BTBT 박막트랜지스터는 성능이 좋은 것으로 알려져 있다.
- [0007] 예를 들어, 드롭-캐스팅(drop-casting)에 의해 SiO_2 게이트 절연막을 증착시킨 C_8 -BTBT 박막트랜지스터의 경우, 전하이동도가 $6 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 것으로 보고되고 있다 (T. Uemura, Y. Hirose, M. Uno, K. Takimiya and J. Takeya, *Appl. Phys. Express*, 2009, **2**, 111501. 및 J. Soeda, Y. Hirose, M. Yamagishi, A. Nakao, T. Uemura, K. Nakayama, M. Uno, Y. Nakazawa, K. Takimiya and J. Takeya, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 3309.)
- [0008] 또한, 더블-샷 잉크 젯 프린팅법에 의해 패럴린-C(Parylene C) 게이트 절연막을 화학 기상 증착시킨 단결정 C_8 -BTBT 박막 트랜지스터의 경우에도 전하이동도가 $31 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상인 것으로 보고되고 있다(H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai and T. Hasegawa, *Nature*, 2011, **475**, 364.).
- [0009] 그러나, 유기 박막 트랜지스터를 저가이면서 유연한 전기소자에 응용하기 위해서는, 상기 열적으로 성장시킨 SiO_2 또는 화학 기상 증착시킨 패럴린-C(Parylene C)를 대신할, 용액공정이 가능한 유기절연체를 사용할 필요성이 있다. 그러나 용액공정가능한 유기절연체를 이용한 C_n -BTBT 박막 트랜지스터에 대해서는 연구가 미미한 실정이다.
- [0010] 종래, 용액공정가능한 유기절연체를 이용한 C_n -BTBT 박막트랜지스터에 대한 연구 내용을 살펴보면, 용액공정가능한 폴리이미드 게이트 절연체를 사용한 경우 최대 전하 이동도가 $0.56 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sd}$ 이고, 스트레스홀드 전압이 -44.0 V 에 그친다(K.-S. Jang, W. S. Kim, J.-M. Won, Y.-H. Kim, S. Myung, J.-W. Ka, J. Kim, T. Ahn, M. H. Yi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 950). 또한, C_n -BTBT는 낮은 HOMO 준위 때문에 대기 중에서 안정하지만, 스트레스홀드 전압의 음의 이동 값이 큰 단점이 있다. 이에, 상대적으로 전하 이동도가 낮고, 스트레스홀드 전압의 음의 이동이 큰 C_n -BTBT 박막 트랜지스터의 성능을 향상시키기 위한 기술의 개발이 필요하다.
- [0011] 이에, 본 발명자들은 저가의 플렉서블 유기 박막 트랜지스터의 실현을 위해서 성능이 우수한 용액공정용 유기 박막 트랜지스터에 대해 관심을 가지고 연구를 진행하던 중, 유기절연체 층과 유기반도체 층 사이에 용액공정에 의한 코팅 및 저온 열처리 공정에 의해 비정질의 금속산화물, 예를 들어 비정질의 알루미나 층간-박막을 도입하는 경우, 유기 박막 트랜지스터의 전기적 특성이 향상되는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 저가의 플렉서블 유기 박막 트랜지스터의 실현을 위해서 용액공정이 가능하면서도 성능이 향상된 유기 박막 트랜지스터를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
 [0014] 기판, 게이트 전극, 유기절연체 층, 유기반도체 층, 소스/드레인 전극을 포함하고, 상기 유기절연체 층과 유기반도체 층 사이에 비정질의 금속산화물 층간-박막이 형성된 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터를 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은

[0016] 기판 상에 게이트 전극을 형성하는 단계 (단계 1);

[0017] 상기 게이트 전극 상에 유기절연체 층을 형성하는 단계(단계 2);

[0018] 상기 유기절연체 층 상에 비정질의 금속산화물 층간-박막을 형성하는 단계(단계 3);

[0019] 상기 비정질의 금속산화물 층간-박막 상에 유기반도체 층을 형성하는 단계(단계 4); 및

[0020] 상기 유기반도체 층 상에 소스/드레인 전극을 형성하는 단계(단계 5);

[0021] 를 포함하는 유기 박막 트랜지스터의 제조방법을 제공한다.

[0022] 나아가, 본 발명은

[0023] 유기절연체 층과 유기반도체 층 사이에 형성된 비정질의 금속산화물 층간-박막을 이용하여 유기 박막 트랜지스터의 전기적 특성을 향상시키는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따르면, 유기절연체를 이용한 유기 박막 트랜지스터에 있어서, 유기절연체와 유기반도체 사이에 비정질의 금속산화물, 예를 들어 비정질의 알루미나 층간-박막을 형성시킴으로써 유기절연체의 절연특성은 저하시키지 않으면서 유기반도체의 분자정렬을 향상시킬 뿐만 아니라, 비정질 금속산화물 층간-박막을 형성시키기 위한 잔여 전구체 물질에 의해 전하이동이 향상시킴으로써, 유기 박막 트랜지스터의 전기적 특성을 향상시켜, 최종적으로 소자의 성능이 향상시키는 효과가 있다.

[0025] 또한, 본 발명에 따른 유기절연체와 유기반도체 사이에 비정질의 금속산화물 층간-박막은 용액공정에 의한 코팅 및 저온의 열처리에 의해 형성될 수 있으므로, 투명-고분자 기판에도 적용이 가능할 뿐만 아니라 비용적으로 경제적이고 공정이 간소하므로 차세대 플렉서블 유기 박막트랜지스터의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 유기절연체(폴리이미드)와 유기반도체(C₁₀-BTBT) 사이에 비정질의 금속산화물(a-alumina) 층간-박막이 형성된 박막 트랜지스터를 나타내는 단면도이다.

도 2는 실시예 1의 a-alumina 층간-박막을 형성함에 있어서, a-alumina의 전구체((Al(NO₃)₃) · 9H₂O) 분말에 대한 열적 거동을 평가한 결과 그래프이다.

도 3은 실시예 1의 ITO 기판에 형성된 a-alumina/유기절연막의 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과 그래프이다.

도 4는 실시예 1의 a-alumina/유기절연막 및 비교예 1의 순수 유기절연막 표면의 AFM(Atomic Force Microscope) 분석 이미지이다.

도 5는 실시예 1의 a-alumina/유기절연막 및 비교예 1의 순수 유기절연막의 유전특성을 분석한 결과 그래프이다.

도 6은 실시예 1의 a-alumina/유기절연막 및 비교예 1의 순수 유기절연막의 절연특성을 분석한 결과 그래프이다.

도 7은 실시예 1의 a-alumina/유기절연막과 비교예 1의 순수 유기절연막을 적용한 박막 트랜지스터의 전이 (transfer)(I_{ds} vs. V_{gs}) 특성을 분석한 결과 그래프이다.

도 8은 실시예 1의 a-alumina/유기절연막과 비교예 1의 순수 유기절연막을 적용한 박막트랜지스터의 출력 (output)특성(I_{ds} vs. V_{ds})을 분석한 결과 그래프이다.

도 9는 실시예 1의 a-alumina/유기절연막을 적용한 박막트랜지스터의 전이(transfer)(I_{ds} vs. V_{gs}) 특성을 분석한 결과 그래프이다.

도 10은 비교예 1의 순수 유기절연막을 적용한 박막트랜지스터의 전이(transfer)(I_{ds} vs. V_{gs}) 특성을 분석한 결과 그래프이다.

도 11은 비교예 2의 SiO₂ 무기절연막을 적용한 박막트랜지스터의 전이(transfer)(I_{ds} vs. V_{gs}) 특성을 분석한 결과 그래프이다.

도 12는 실시예 1의 a-alumina/유기절연막 위에 형성된 C₁₀-BTBT 반도체층 및 비교예 1의 순수 유기절연막 위에 형성된 C₁₀-BTBT 반도체층의 표면 AMF 이미지이다.

도 13은 순수 유기절연막 및 a-alumina/유기절연막 위에 형성된 C₁₀-BTBT XRD 분석 결과 그래프이다.

도 14는 실시예 1의 a-alumina/유기절연막 위에 형성된 C₁₀-BTBT의 IR 분석 결과 그래프이다

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명은 유기절연체와 유기반도체 사이에 형성된 비정질의 금속산화물 층간-박막을 이용한 유기 박막 트랜지스터, 이의 제조방법 및 이를 이용한 유기 박막 트랜지스터의 전기적 특성 향상 방법에 관한 것이다.

[0028] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0029] 본 발명은 기판, 게이트 전극, 유기 절연체층, 유기 반도체층, 소스/드레인 전극을 포함하고, 상기 유기절연체층과 유기반도체 층 사이에 비정질의 금속산화물 층간-박막이 형성된 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터를 제공한다.

[0030] 구체적으로, 본 발명의 유기 박막 트랜지스터에 있어서 상기 비정질의 금속산화물 층간-박막은 알루미나(alumina), 타이타니아(titania) 및 지르코니아(zirconia) 중에서 1종 이상의 비정질 금속산화물을 선택하여 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 200 °C 이하의 저온에서 박막 형성이 가능한 장점이 있는 비정질 알루미나를 선택하여 사용할 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명의 유기 박막 트랜지스터에 있어서 상기 비정질의 금속산화물 층간-박막은 유기절연체 층에 대하여 1:0.01 0 1:0.5 두께 비율로 형성되는 것이 바람직하다. 상기 비정질의 금속산화물 층간-박막의 두께 비율이 0.1 미만인 경우 매끄러운 표면을 형성하기 어렵다는 문제점이 있고, 0.5 초과인 경우 전체 누설전류가 크게 증가하는 문제점이 있으므로, 상기 두께 비율을 유지하는 것이 좋다.

- [0032] 본 발명에 따르면 상기 유기 절연체 층과 유기반도체 층 사이에 형성된 비정질의 금속산화물 층간-박막은 유기 절연체의 절연특성은 저하시키지 않으면서 유기반도체의 분자정렬을 향상시킬 뿐만 아니라, 비정질 금속산화물 층간-박막을 형성시키기 위한 잔여 전구체 물질에 의해 전하이동이 향상되는 효과가 있으며, 이로 인해 유기 박막 트랜지스터의 전기적 특성이 향상되는 효과가 있다.
- [0033] 나아가, 본 발명의 유기 박막 트랜지스터에 있어서, 절연체 층으로는 유기절연체를 사용하며, 유기절연체는 저온에서 용액공정이 가능하고, 유연한 기판에 적용할 수 있는 장점이 있다. 구체적으로, 본 발명에 있어서, 상기 유기절연체 층은 폴리이미드(PI), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐 페놀(PVP), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 및 폴리스타이렌(PS) 중에서 1종을 선택하여 사용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 폴리이미드계 고분자 화합물을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명의 유기 박막 트랜지스터에 있어서, 반도체 층으로는 유기반도체를 사용하며, 유기반도체도 저온에서 용액공정이 가능하고, 유연한 기판에 적용할 수 있는 장점이 있다. 구체적으로, 본 발명에 있어서, 상기 유기반도체 층은 C_n-BTBT(n은 4 - 20의 정수이다), 펜타센(Ptacene), 금속 프탈로시아닌(Phthalocyanine), 금속 포르피린(Porphyrin), 폴리티오펜(Polythiophene), 페닐렌비닐렌(paraphenylenevinylene)), C₆₀, 페닐렌테트라카르복실산2무수물(phenylenetetracarboxylic dianhydride), 나프탈렌테트라카르복실산2무수물(naphthalenetetracarboxylic dianhydride), 플루오르화 프탈로시아닌(fluorophthalocyanine) 및 이들의 유도체 중에서 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 성능이 우수한 C₁₀-BTBT를 사용할 수 있다.
- [0035] 한편, 본 발명은
- [0036] 기판 상에 게이트 전극을 형성하는 단계 (단계 1);
- [0037] 상기 게이트 전극 상에 유기절연체 층을 형성하는 단계(단계 2);
- [0038] 상기 유기절연체 층 상에 비정질의 금속산화물 층간-박막을 형성하는 단계(단계 3);
- [0039] 상기 비정질의 금속산화물 층간-박막 상에 유기반도체 층을 형성하는 단계(단계 4); 및
- [0040] 상기 유기반도체 층 상에 소스/드레인 전극을 형성하는 단계(단계 5);
- [0041] 를 포함하는 유기 박막 트랜지스터의 제조방법을 제공한다.
- [0042] 이하, 본 발명의 유기 박막 트랜지스터의 제조방법을 더욱 상세히 설명한다.
- [0043] 먼저, 본 발명의 유기 박막 트랜지스터의 제조방법에 있어서 단계 1은 기판 상에 게이트 전극을 형성하는 단계이다.
- [0044] 구체적으로, 단계 1의 상기 기판은 유리 기판 또는 플라스틱 기판을 사용할 수 있다. 본 발명은 저온 용액공정이 가능한 유기 절연체 및 유기 반도체를 사용하므로 상대적으로 열에 약한 폴리카르보네이트(polycarbonate), 폴리설폰(polysulfone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone) 등의 플라스틱 기판 위에서도 적용이 가능하다.
- [0045] 또한, 단계 1의 상기 게이트 전극은 ITO(indium-tin oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), 금(Au), 은(Ag) 및 알루미늄(Al) 중에서 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따르면 ITO를 사용할 수 있다. 예를 들어 기판에 ITO 층을 코팅한 후 게이트 전극의 형상으로 패터닝하여 기판 상에 ITO 게이트 전극을 형

성할 수 있다.

- [0046] 다음으로, 본 발명의 박막 트랜지스터의 제조방법에 있어서 단계 2는 상기 게이트 전극 상에 유기절연체 층을 형성하는 단계이다.
- [0047] 구체적으로, 단계 2의 상기 유기 절연체층은 폴리이미드(PI), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐 페놀(PVP), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 및 폴리스타이렌(PS) 중에서 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따르면 폴리이미드계 고분자 화합물을 선택하여 사용할 수 있다. .
- [0048] 또한, 단계 2의 상기 유기 절연체층은 고분자 물질을 용매에 용해시킨 후, 스핀코팅, 잉크젯 프린팅, 롤코팅, 스크린 프린팅 또는 딥핑법 등의 용액공정을 통해 형성될 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따르면 스핀코팅법에 의하여 형성될 수 있다.
- [0049] 나아가, 단계 2의 상기 유기 절연체 층의 두께는 100 - 500 nm 범위로 조절할 수 있다. 상기 두께 범위를 벗어나 너무 얇은 경우에는 유기절연막의 절연성이 크게 저하되고, 너무 두꺼운 경우에는 최종 박막 트랜지스터의 구동전압이 높아지는 문제가 있어, 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.
- [0050] 다음으로, 본 발명의 유기 박막 트랜지스터의 제조방법에 있어서 단계 3은 상기 유기절연체 층 상에 비정질의 금속산화물 층간-박막을 형성하는 단계이다.
- [0051] 구체적으로, 단계 3의 상기 비정질의 금속산화물 층간-박막은 알루미나(alumina), 타이타니아(titania) 및 지르코니아(zirconia) 중에서 1종 이상의 비정질 금속산화물을 선택하여 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 200 °C 이하의 저온에서 박막 형성이 가능한 장점이 있는 비정질 알루미나를 선택하여 사용할 수 있다.
- [0052] 또한, 단계 3의 상기 비정질의 금속산화물 층간-박막은 유기절연체 층에 대하여 1:0.01 0 1:0.5 두께 비율로 형성되는 것이 바람직하다. 상기 비정질의 금속산화물 층간-박막의 두께 비율이 0.1 미만인 경우 매끄러운 표면을 형성하기 어렵다는 문제점이 있고, 0.5 초과인 경우 전체 누설전류가 크게 증가하는 문제점이 있으므로, 상기 두께 비율을 유지하는 것이 좋다.
- [0053] 나아가, 단계 3의 상기 비정질의 금속산화물 층간-박막은 금속산화물염의 수화물을 포함하는 전구체 용액으로부터 형성될 수 있다. 상기 금속산화물염은 질산염, 클로라이드염 및 아세테이트염 중에서 1종 이상의 금속산화물염을 선택하여 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 200 °C 이하의 저온에서 박막 형성이 가능한 질산금속산화물염의 수화물을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0054] 또한, 단계 3의 상기 금속산화물염의 수화물을 포함하는 전구체 용액의 용매는 2-부톡시에탄올(2-butoxyethanol), 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol), 물 및 에탄올(ethanol) 중에서 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따르면 2-부톡시에탄올(2-butoxyethanol)를 선택하여 사용할 수 있다.
- [0055] 나아가, 단계 3의 상기 비정질의 금속산화물 층간-박막은 상기 전구체 용액을 유기절연체 층 위에 코팅한 후 150 - 300 °C 온도에서 열처리에 의해 형성가능한 것을 특징으로 한다. 즉, 본 발명에 따른 비정질의 금속산화물 층간-박막은 용액공정에 의한 코팅 및 150 - 300 °C의 저온의 열처리에 의해 형성될 수 있다. 만약, 상기 열처리 온도가 150 °C 미만인 경우 금속산화물 박막이 형성되지 않는 문제점이 있고, 300 °C 초과인 경우 유연한

기관에 적용이 불가능한 문제점이 있어, 상기 온도 범위에서 박막 형성이 가능한 전구체 물질을 사용하는 것이 바람직하다.

[0056] 본 발명에 따른 상기 비정질의 금속산화물 층간-박막을 도입하는 기술은 상기와 같이 용액공정에 의해 코팅한 후, 저온 열처리에 의해 형성될 수 있으므로, 투명-고분자 기관에도 적용이 가능할 뿐만 아니라 비용적으로 경제적이고 공정이 간소하므로 차세대 플렉서블 유기 박막트랜지스터의 소자 성능을 향상시키는 방법으로 유용하게 사용될 수 있다.

[0057] 다음으로, 본 발명의 박막 트랜지스터의 제조방법에 있어서 단계 4는 상기 비정질의 금속산화물 층간-박막 상에 유기반도체 층을 형성하는 단계이다.

[0058] 구체적으로, 단계 4의 상기 유기반도체 층은 C_n-BTBT(n은 4 - 20의 정수이다), 펜타센(Ptacene), 금속 프탈로시아닌(Phthalocyanine), 금속 포르피린(Porphyrin), 폴리티오펜(Polythiophene), 페닐렌비닐렌(paraphenylenevinylene), C₆₀, 페닐렌테트라카르복실산2무수물(phenylenetetracarboxylic dianhydride), 나프탈렌테트라카르복실산2무수물(naphthalenetetracarboxylic dianhydride), 플루오르화 프탈로시아닌(fluorophthalocyanine) 및 이들의 유도체 중에서 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 성능이 우수한 C₁₀-BTBT를 사용할 수 있다.

[0059] 또한, 단계 4의 상기 유기반도체 층은 고분자 물질을 용매에 용해시킨 후, 스핀코팅, 잉크젯 프린팅, 롤코팅, 스크린 프린팅 또는 딥핑법 등의 용액공정을 통해 형성될 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따르면 스핀코팅법에 의하여 형성될 수 있다.

[0060] 본 발명에 따르면, 상기 유기절연체와 유기반도체 사이에 비정질의 금속산화물, 예를 들어 비정질의 알루미늄산화물 층간-박막을 형성시킴으로써 유기절연체의 절연특성은 저하시키지 않으면서 유기반도체의 분자정렬을 향상시킬 뿐만 아니라, 상기 비정질 금속산화물 층간-박막을 형성시키기 위한 전구체 물질이 전하되지 않고 남은 경우에도, 예를 들어 "nitarate"가 잔존하는 경우 오히려 유기반도체와의 전하이동을 향상시키므로, 유기 박막 트랜지스터의 전기적 특성을 향상시켜 최종적으로 소자의 성능을 향상시키는 효과가 있다.

[0061] 또한, 본 발명의 박막 트랜지스터의 제조방법에 있어서, 상기 유기절연체 층, 비정질의 금속산화물 층간-박막 및 유기반도체 층은 모두 스핀코팅, 잉크젯 프린팅, 롤코팅, 스크린프린팅, 전사법 또는 딥핑법 등의 용액공정 방법으로 형성할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따르면 스핀코팅법을 선택하여 형성시킬 수 있다.

[0062] 저가의 플렉서블 유기 박막 트랜지스터의 실현을 위해서는, 높은 소자 성능을 가능하게 하는 용액공정용 전자소재의 개발이 필수적이며, 본 발명에 따르면, 유기절연체 층, 유기반도체 층뿐만 아니라, 소자의 성능을 향상시키기 위해 도입한 비정질의 금속산화물 층간-박막도 저온 용액 공정에 의해 형성될 수 있으므로, 유기 박막 트랜지스터의 제조에 더욱 유용하게 사용될 수 있다.

[0063] 다음으로, 본 발명의 박막 트랜지스터의 제조방법에 있어서 단계 5는 상기 금속산화물 반도체층 상에 소스/드레인 전극을 형성하는 단계이다.

[0064] 구체적으로, 상기 소스/드레인 전극은 ITO(indium-tin oxide), IZO(indium- zinc oxide), 금(Au), 은(Ag) 및 알루미늄(Al) 중에서 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따르면 알루미늄(Al)을 선

택하여 사용할 수 있다.

- [0065] 한편, 본 발명은 유기 절연체층과 금속산화물 반도체층 사이에 형성된 금속산화물 층간-박막을 이용하여 박막 트랜지스터의 소자 성능을 향상시키는 방법을 제공한다.
- [0066] 종래, 유기 박막트랜지스터에 있어서 절연체 층으로 열적으로 성장시킨 SiO₂ 또는 화학 기상 증착시킨 패럴린-C(Parylene C)를 적용할 경우 소자의 성능이 우수한 장점이 있으나 용액공정이 가능하지 않은 단점이 있었고, 절연체 층으로 유기절연체를 사용할 경우에는 소자의 성능이 상대적으로 좋지 못한 단점이 있었다.
- [0067] 그러나 본 발명에 따르면, 유기절연체를 이용한 유기 박막 트랜지스터에 있어서, 유기절연체와 유기반도체 사이에 비정질의 금속산화물, 예를 들어 비정질의 알루미늄나 층간-박막을 형성시킴으로써 유기절연체의 절연특성은 저하시키지 않으면서 유기반도체의 분자정렬을 향상시킬 뿐만 아니라, 비정질 금속산화물 층간-박막을 형성시키기 위한 잔여 전구체 물질에 전하이동을 향상시키는 효과가 있으므로, 이로 인해 유기 박막 트랜지스터의 전기적 특성을 향상시켜, 최종적으로 소자의 성능이 향상시키는 효과가 있다.
- [0068] 또한, 본 발명에 따른 유기절연체와 유기반도체 사이에 비정질의 금속산화물 층간-박막은 용액공정에 의한 코팅 및 저온의 열처리에 의해 형성될 수 있으므로, 투명-고분자 기판에도 적용이 가능할 뿐만 아니라 비용적으로 경제적이고 공정이 간소하므로 차세대 플렉서블 유기 박막트랜지스터의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0069] 아래에 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 예시에 불과한 것으로서 본 발명의 특허 청구 범위가 이에 따라 한정되는 것은 아니다.
- [0070] <실시예 1> 비정질의 알루미늄나 층간-박막을 이용한 유기 박막 트랜지스터
- [0071] 본 발명에 따른 유기절연체와 유기반도체 사이에 형성된 비정질의 금속산화물 층간-박막을 이용한 박막 트랜지스터의 성능을 평가하기 위하여 하부-게이트, 상부-접촉 형식의 유기 박막 트랜지스터 소자를 제작하였다. 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 비정질 금속산화물 층간-박막이 형성된 박막 트랜지스터의 구조의 단면도이다. 유기절연체는 폴리이미드계 고분자 화합물을 사용하였고, 유기반도체는 용액공정이 가능하고, 대기 중에서 안정한 p-타입의 유기반도체인 C₁₀-BTBT를 사용하였으며, 비정질 금속산화물 층간-박막은 알루미늄나를 사용하였다.
- [0072] 구체적으로, 폴리이미드 전구체인 BPDA-*p*-PDA 폴리아믹산 고분자 화합물을 합성하기 위하여, 다이안하이드라이드 단량체인 BPDA(3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride) 및 다이아민 단량체인 p-PDA(*p*-phenylenediamine)를 동일한 mol 비율로 NMP(*N*-methyl-2-pyrrolidone)용매에 전체 단량체의 농도가 20 중량 wt%가 되도록 용해시킨 후, 상기 반응물 용액을 용액의 점도가 포화점에 도달할 때까지 교반시켰다. 이미드화 온도를 낮추기 위하여, 염기촉매인 DBU(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) 5 중량%를 추가로 첨가하였다.
- [0073] 다음으로, ITO 가 코팅된 유리 기판을 준비하고, 게이트 전극을 형성시키기 위하여 ITO를 2mm 너비로 패터닝하였다. 다음으로, 상기 폴리아믹산 용액을 ITO가 코팅된 유리기판에 스핀코팅하고, 대기에서 핫플레이트를 이용하여 90 °C에서 10분간, 200 °C에서 40분 동안 어닐링하여 기판에 120 nm 두께의 유기절연막을 형성시켰다.
- [0074] 다음으로, 상기 폴리이미드 게이트 절연막 위에 스핀-코팅법을 이용하여 비정질 알루미늄나 층간-박막을 증착시켰다. 구체적으로, (Al(NO₃)₃)·9H₂O(Aluminum(III)·9H₂O)를 2-부톡시에탄올(2-butoxyethanol)에 7 wt%로 용해시켜 전구체 용액을 제조하였다. 상기 전구체 용액을 폴리이미드 유기 절연막 위에 2000 rpm 속도로 30 초간 스핀코

팅시킨 후, 대기에서 핫플레이트를 이용하여 90 °C에서 10 분간, 200 °C에서 40 분간 어닐링하여 20 nm의 비정질 알루미늄 박막을 형성시켰다.

[0075] 다음으로, 알루미늄 박막 위에 스핀 코팅 법을 이용하여 C₁₀-BTBT 유기반도체층을 증착시켰다. 구체적으로, Svoboda's method(Liq. Cryst., 2003, 30, 603)에 의해 C₁₀-BTBT를 합성하고, 클로로폼 용매에 0.4 wt%로 용해시킨 후 알루미늄 박막 위에 3000 rpm 속도로 30 초간 스핀코팅시킨 후, 대기에서 핫플레이트를 이용하여 80 °C에서 30 분간 어닐링하여 C₁₀-BTBT 유기반도체층을 형성시켰다.

[0076] 마지막으로, 50 nm 두께의 소스 및 드레인 금(Au) 전극을 열기상증착법에 의해 상기 유기반도체층 위에 웨도우 마스크를 이용하여 증착시켰으며, 이로부터 제조된 최종 무기 박막 트랜지스터는 채널길이가 50 μm, 채널너비가 1000 μm였다.

[0077] <비교예 1> 순수 유기절연체를 이용한 유기 박막 트랜지스터

[0078] 실시예 1에 있어서, 비정질 알루미늄 층간-박막을 형성시키는 단계를 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 1의 유기 박막 트랜지스터를 제작하였다.

[0079] <비교예 2> 무기절연체를 이용한 유기 박막 트랜지스터

[0080] 비교예 1에 있어서, 폴리이미드 유기절연체 대신에 SiO₂ 무기 절연체층을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 2의 유기 박막 트랜지스터를 제작하였다.

[0081] <실험예 1> 비정질 알루미늄 전구체 분말의 열적 거동 평가

[0082] 본 발명에 있어서, 비정질 알루미늄 층간-박막을 형성시키기 위해 적합한 열처리 온도를 확인하기 위하여, 비정질 알루미늄 전구체 분말에 대하여 열중량 분석(TGA; Thermal Gravimetric Analysis)를 수행하고, 그 결과로도 2에 나타내었다.

[0083] 도 2는 (Al(NO₃)₃) · 9H₂O 전구체 분말의 25 - 500 °C 온도 범위에 따른 열적 거동(a) 및 200 °C에서 열처리 시간에 따른 열적 거동(b)을 나타낸 그래프이다. 도1을 참조하면, (Al(NO₃)₃) · 9H₂O 전구체 분말의 경우 200 °C에서 50 min 기준으로 중량 손실이 76.5%이고(도 1, (b)), 이는 450° 에서 열 분해에 의한 최대 중량 손실인 82.9%에 비해 적음을 확인할 수 있다(도 1, (a)).

[0084] 상기 실험결과로부터, 본 발명에 있어서 비정질 알루미늄 층간-박막을 형성시키기 위한 적합한 열처리 온도로서 200 °C가 적합함을 알 수 있고, 상기 온도는 유연한 소자를 제작하기 위한 투명 고분자 기판에도 적용가능함을 확인할 수 있다.

[0085] <실험예 2> 유기 절연막의 표면특성 평가

[0086] 본 발명에 따른 비정질 금속산화물 층간-박막이 유기절연막의 표면특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 실시예 1의 a-alumina/유기절연막 및 비교예 1의 순수 유기절연막에 대하여 XRD 분석, AFM 이미지 분석 및 표면에너지를 측정하였다.

[0087] 도 3은 실시예 1의 a-alumina/유기절연막의 XRD(X-ray diffraction) 분석 그래프이다. XRD 분석 결과, 유기절

연막 위에 형성된 a-alumina 층간-박막은 비정질(비결정질)인 것을 확인할 수 있다.

[0088] 다음으로, 도 4는 실시예 1의 a-alumina/유기절연막과 비교예 1의 순수 유기절연막 표면의 AFM(Atomic Force Microscope) 분석 이미지이다. 또한, 5 μ m x 5 μ m 면적에 대하여 표면 거칠기(Surface root-mean-square roughness)를 분석하였으며, 그 결과 비교예 1의 순수 유기절연막의 경우 표면 거칠기가 1.02 nm인 반면, 실시예 1의 a-alumina/유기절연막의 경우 표면 거칠기가 0.70 nm 임을 확인할 수 있다. 이로부터, a-alumina 층간-박막 코팅 후에도 표면 거칠기가 1 이하인 순수 유기절연막에 비해 더 매끄러운 표면을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0089] 또한, 물 및 다이아이오도메탄(diiodomethane) 대한 접촉각으로부터 표면에너지를 계산한 결과, 비교예 1의 순수 유기절연막의 경우 51.4 dyne/cm 이고, 실시예 1의 a-alumina/유기절연막의 경우 69.3 dyne/cm 임을 확인할 수 있다. 이로부터 유기절연막에 a-alumina 박막을 증착하는 경우 막의 표면에너지가 증가함을 알 수 있다.

[0090] <실험예 3> 유기 절연막의 절연특성 및 유전특성 평가

[0091] 본 발명에 따른 비정질 금속산화물 층간-박막이 유기절연막의 절연특성 및 유전특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 실시예 1의 a-alumina/유기절연막 및 비교예 1의 순수 유기절연막에 대하여, MIM(Metal-Insulator-Metal) 구조의 커패시터 소자를 제작하고 절연특성 및 유전특성을 비교 평가하고, 그 결과를 하기 표 1, 및 도 5, 도 6에 나타내었다. MIM 구조의 커패시터 소자는 하부 전극으로는 ITO 전극을, 상부 전극으로는 금(Au)을 사용하였으며, 최종 소자의 활성면적은 50.24 mm²이다.

표 1

[0092]

	유전상수	누설전류밀도 [A/cm ²]	표면거칠기 [nm]	표면에너지 [dyne/nm]
비교예 1 순수유기절연막	3.13	7.64 x10 ⁻⁷	1.02	51.4
실시예 1 a-alumina/유기절연막	3.26	3.01 x10 ⁻⁹	0.70	69.3

[0093] 도 5는 40 Hz - 10 kHz의 주파수 범위에서 유전특성을 분석한 결과 그래프이다. 도 5를 참조하면, 비교예 1의 순수 유기절연막의 경우 유전상수가 3.1 - 3.2인 반면, 실시예 1의 a-alumina/유기절연막의 경우 유전상수가 3.2 - 3.4임을 확인할 수 있다. 도 6은 0 - 1 MV/cm의 전계 범위에서 누설전류밀도를 분석한 결과 그래프이다. 도 6을 참조하면, 1 MV/cm에서 비교예 1의 순수 유기절연막의 경우 누설전류밀도가 7.64 x 10⁻⁷ A/cm²인 반면, 실시예 1의 a-alumina/유기절연막의 경우 누설전류밀도가 3.01 x 10⁻⁹ A/cm² 인 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명과 같이 유기절연막 위에 a-alumina 박막을 증착한 경우 누설전류밀도가 오히려 감소하는 것을 알 수 있다.

[0094] 따라서, 상기 실험 결과로부터 본 발명과 같이 유기절연체 층 위에 비정질 금속산화물 층간-박막을 형성시킬 경우, 유기절연체의 절연특성이 더욱 증가하여 이를 이용하는 경우 최종 유기 박막트랜지스터의 소자 성능을 향상시킬 수 있음을 유추할 수 있다.

[0095] <실험예 4> 박막 트랜지스터의 전기적 특성 평가

[0096] 본 발명의 유기절연체 층과 유기반도체 층 사이에 형성된 비정질의 금속산화물 층간-박막이 박막 트랜지스터의 소자 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 실시예 1 및 비교예 1, 2의 박막 트랜지스터에 대하여 전기적 특성을 비교 평가하였다.

[0097] 도 7 및 도 8은 실시예 1과 비교예 1의 박막 트랜지스터의 전이(transfer)(I_{ds} vs. V_{gs}) 특성 및 출력(output) 특성(I_{ds} vs. V_{ds})을 나타낸 그래프이고, 도 9 - 11은 각각 실시예 1 및 비교예 1, 2의 박막 트랜지스터의 전이(transfer)(I_{ds} vs. V_{gs}) 특성을 나타낸 그래프이다. 또한, 실시예 1 및 비교예 1, 2의 박막 트랜지스터 전기적 특성을 하기 표 2에 요약하였다.

표 2

	전하 이동도 (cm^2/Vs)	점멸비 (I_{on}/I_{off})	문턱전압 (V/decade)	서브스레스홀드 전압 (V_{th})
실시예 1 (a-alumina/유기절연막)	1.42(1.35±0.28)	2.06×10^6	-7.0	0.42
비교예 1 (순수 유기절연막)	0.18(0.35±0.15)	3.39×10^5	-18.6	3.27
비교예 2 (SiO ₂ 절연막)	0.41(0.39±0.11)	6.33×10^5	-21.9	2.46

[0099] 도 7 내지 도 11 및 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1의 a-alumina/유기절연막을 적용한 박막 트랜지스터의 경우, 비교예 1의 순수 유기절연막 뿐만 아니라 종래 비교예 2의 SiO₂ 무기절연막을 적용한 박막 트랜지스터와 비교하여도 소자 성능이 더욱 향상됨을 확인할 수 있다.

[0100] 구체적으로, C₁₀-BTBT 박막 트랜지스터는 전형적인 p-형 박막 트랜지스터의 특성을 나타냈다. 박막 트랜지스터의 성능을 비교 평가하기 위하여, 10 개 소자를 제작하고, 전기적 특성의 평균값을 계산하였다. 실시예 1의 a-alumina/유기절연막을 적용한 박막트랜지스터의 경우 전하 이동도가 0.18 cm^2/Vs 에서 1.42 cm^2/Vs 로 증가하고, 문턱전압이 -18.3V에서 -7.0 V로 증가하며, 서브스레스홀드 전압 3.27 V/decade에서 0.42 V/decade로 감소함을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1의 박막 트랜지스터의 경우 전류 점멸비가 10 개의 소자 모두 10⁵ 이상이었으며, 이력 현상은 1 V 미만인 것을 확인할 수 있다. 상기 실험결과로부터 a-alumina 층간-박막을 도입할 경우 박막 트랜지스터로서 적합한 성능을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0101] <실험예 5> 유기반도체 층의 표면 특성 평가

[0102] 본 발명에 따른 비정질 금속산화물 층간-박막이 그 위에 형성된 유기반도체의 표면특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 실시예 1의 a-alumina/유기절연막 및 비교예 1의 순수 유기절연막 위에 형성된 유기반도체 층에 대하여 AFM 이미지 분석, XRD 분석을 수행하였다.

[0103] 도 12는 실시예 1의 a-alumina/유기절연막 위에 형성된 C₁₀-BTBT 반도체층 및 비교예 1의 순수 유기절연막 위에 형성된 C₁₀-BTBT 반도체층의 표면 AMF 이미지이다. 도 9를 참조하면, 실시예 1과 비교예 1 모두 1 C₁₀-BTBT의 2차원 층상 결정(two-demensional layers)과 3차원 섬상 결정(three-dimensional islands)이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0104] 구체적으로, 비교예 1은 3차원 섬상 결정의 직경이 실시예 1에 비해 더 크고, 2차원 층상 결정은 실시예 1에 비해 더 많이 존재한다. 효과적인 전하 수송을 위해서는 2차원 층상 결정(layer-by-layer)의 형성이 3차원 섬상 결정의 형성에 비해 유리한데, 도 13의 XRD 분석 결과 그래프를 참조하면, a-alumina 층간 박막을 도입함으로써 C₁₀-BTBT의 층상 결정성이 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0105] 도 13(a)은 순수 유기절연막 및 a-alumina/유기절연막 위에 형성된 C₁₀-BTBT 층의 XRD 패턴의 면외(out-of-plane) 그래프를 나타낸다. 도 13(a)의 XRD 패턴 분석 결과를 참조하면, 3.32 nm와 3.41 nm의 면간 거리 공간(d-spacing)에서 (001) 회절 피크가 존재함을 확인할 수 있는데, 이는 단결정 C₁₀-BTBT 단위 격자의 C-축 길이에 부합한다. 즉, 순수 유기절연막과 a-alumina/유기절연막 위에 형성된 C₁₀-BTBT의 분자 정렬은 c-축에 따라 형성된 2차원 층간 결정 구조에 의해 특징지어지는데, 실시예 1의 a-alumina/유기절연막 위에 형성된 C₁₀-BTBT의 (001)의 피크 세기가 순수 유기절연막에 비해 약 1.2배 더 큰 것을 확인할 수 있다. 또한, FWHM(full width at half maximum)을 (002) 회절 피크의 락킹 곡선(rocking curve)으로부터 계산하였다. 그 결과, C₁₀-BTBT 층간 결정의 FWHM 값이 비교예 1은 0.99° 이고, 실시예 1은 0.79° 로 계산되었다. C₁₀-BTBT가 순수유기절연막 위에서 더 넓은 rocking curve의 특성을 보이는 것은, 직경이 더 큰 3차원 섬상 결정이 관찰되는AFM 이미지와도 부합한다. 따라서, 상기 실험결과로부터, 유기절연체와 유기반도체 사이에 a-alumina 층간-박막을 도입함으로써, C₁₀-BTBT의 2차원 층간 결정의 결정성이 향상됨을 확인할 수 있다.

[0106] 게이트 절연체의 표면 특성은 하부-게이트 형식의 박막 트랜지스터에 있어서, 유기반도체의 형태에 영향을 준다. 특히, 유기반도체의 2차원 층간 결정의 형성은 유기반도체 간의 상호작용에 비해 유기반도체와 유기절연체 간의 상호작용이 더 높은 경우 유도되는 반면, 3차원 섬상 결정의 형성은 유기반도체 간의 상호작용에 비해 유기반도체와 유기절연체 간의 상호작용이 더 약한 경우 유도된다. C₁₀-BTBT의 표면에너지는 35.6d dyne/cm이고, 유기반도체와 유기절연체의 접합에너지(adhesion energy)를 유기반도체와 유기절연체의 표면에너지로부터 계산한 결과, 비교예 1의 순수유기절연막에 형성된 C₁₀-BTBT는 접합에너지가 82.9 dyne/cm 이고, a-alumina/유기절연막에 형성된 C₁₀-BTBT는 접합에너지가 86.22 dyne/cm였다. 이는, a-alumina/유기절연막에서 C₁₀-BTBT가 형성될 경우, 유기반도체와 유기절연체의 상호작용이 강해져, 3차원 섬상 결정의 직경이 더 작아지고, 2차원 층간 결정이 더 많이 형성된 것으로 판단된다.

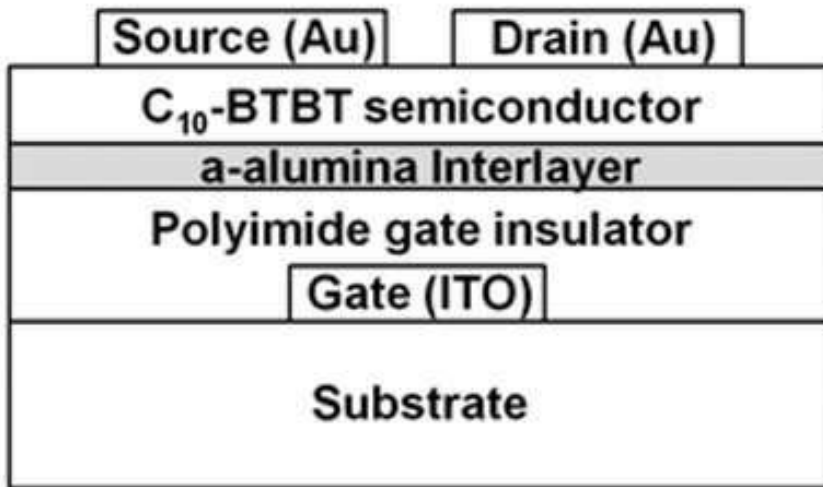
[0107] 또한, 박막 트랜지스터 소자의 성능 향상은 결정성 향상뿐만 아니라, 유기반도체와 절연체 사이의 계면에 전하를 잡아두는 특성에 의해서도 영향을 받는다. "trap and release model"에 따르면, 유기반도체와 절연체의 계면에 "trap"은 전계-효과 이동자(field-effect carrier)를 잡아두면, 전계-효과 이동자(field-effect carrier)에 의해 점유된 "trap" 상태에서의 전압은 서브스레스홀드 전압에 영향을 미친다. 상기, TGA 분석 결과에 따르면 200 °C에서 열처리되어 형성된 a-alumina 층간-박막에 전환되지 않은 전구체에 의해 유기잔여물이 남아있음을 유추할 수 있는데, 이를 IR 분석을 통해 확인하고, 전하이동에 미치는 영향을 분석하였다.

[0108] 도 14는 실시예 1의 a-alumina/유기절연막 위에 형성된 C₁₀-BTBT의 IR 분석 결과 그래프이다. 도 14를 참조하면, nitrate의 비대칭 신장 모드(antisymmetric stretching mode, (v3, 1385 cm⁻¹)), water의 밴딩 모드(banding mode, (1728 cm⁻¹))에 의해 NO₃(H₂O)_x의 존재가 확인된다. 실시예 1이 비교예 1에 비해 문턱 전압이 양의 값으로 이동하고, 전하이동도가 증가한 것은 C₁₀-BTBT와 잔존하는 nitrate 간의 전하이동에 기인하는 것으로 판단된다. 또한, 누설전류밀도 분석 결과에서도 확인되었듯이, 잔존하는 nitrate는 누설전류는 증가시키지 않는 것으로 확인된다.

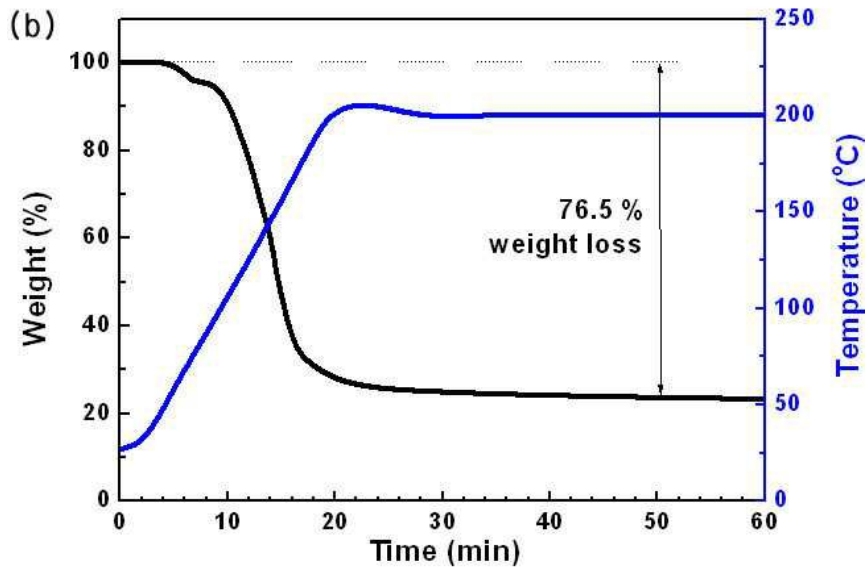
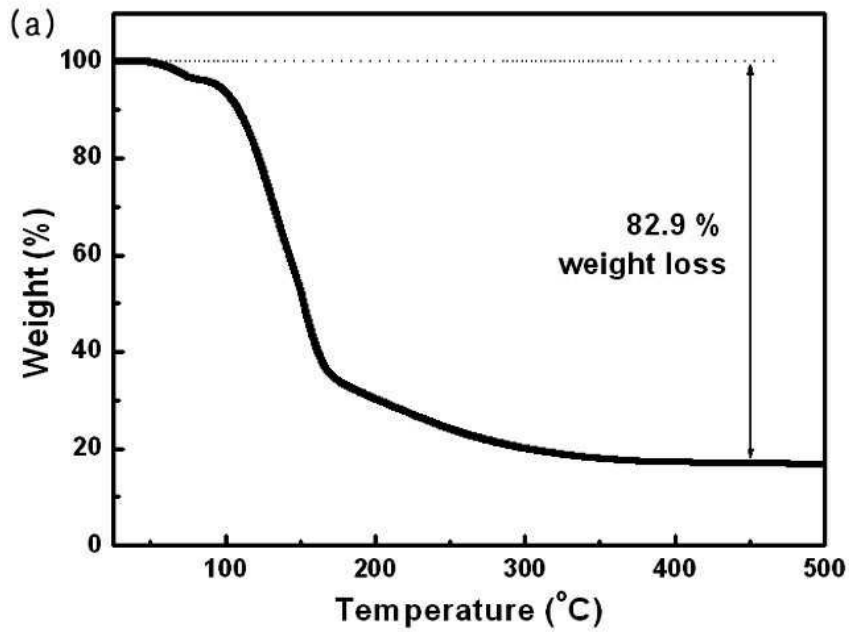
[0109] 즉, 상기 실험결과로부터 본 발명의 유기절연체와 유기반도체 사이에 형성된 비정질의 금속산화물 층간-박막은 최종적으로 박막유기반도체 전기적 특성을 향상시키는 결과는, 유기반도체의 분자정렬의 향상과 비정질 알루미늄 나 층간-박막에 남아있는 nitrate에 기인하는 것으로 판단된다.

도면

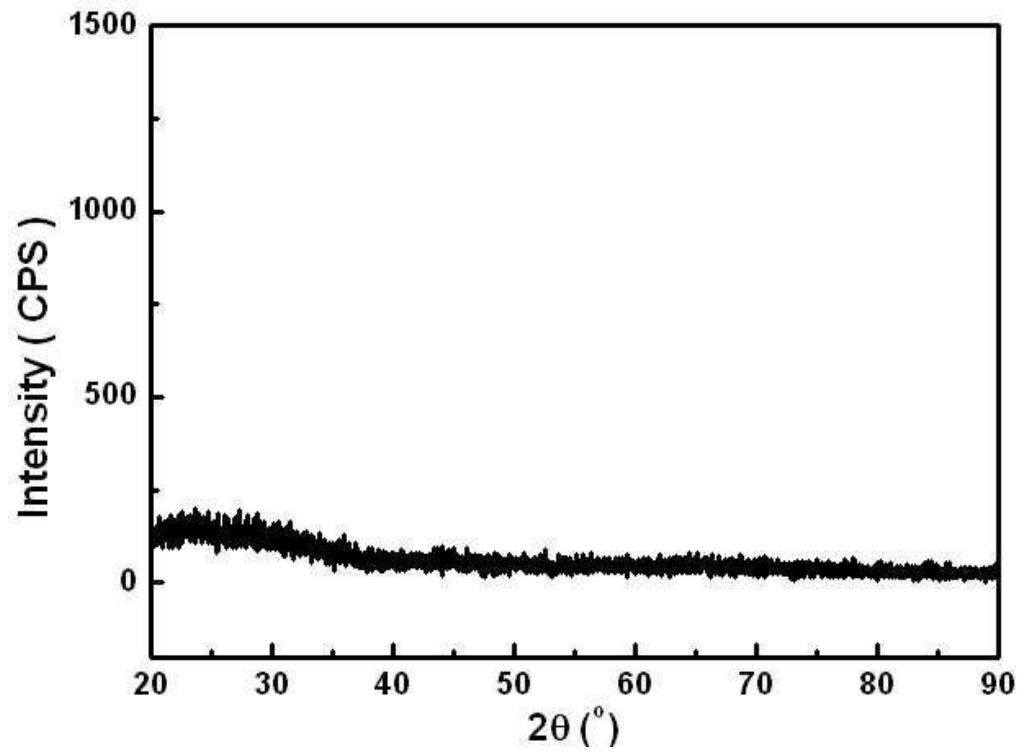
도면1



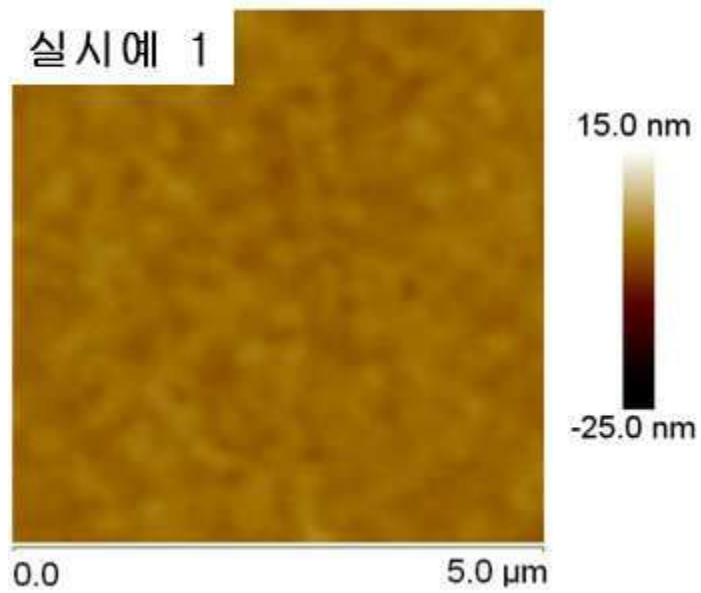
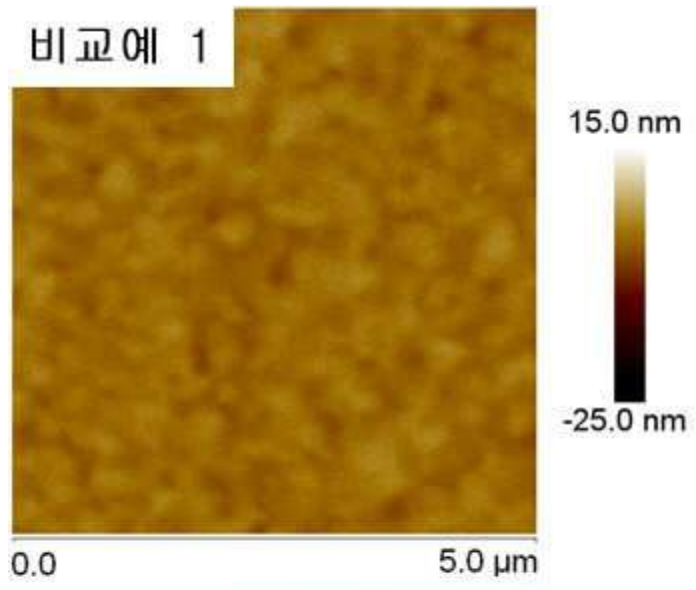
도면2



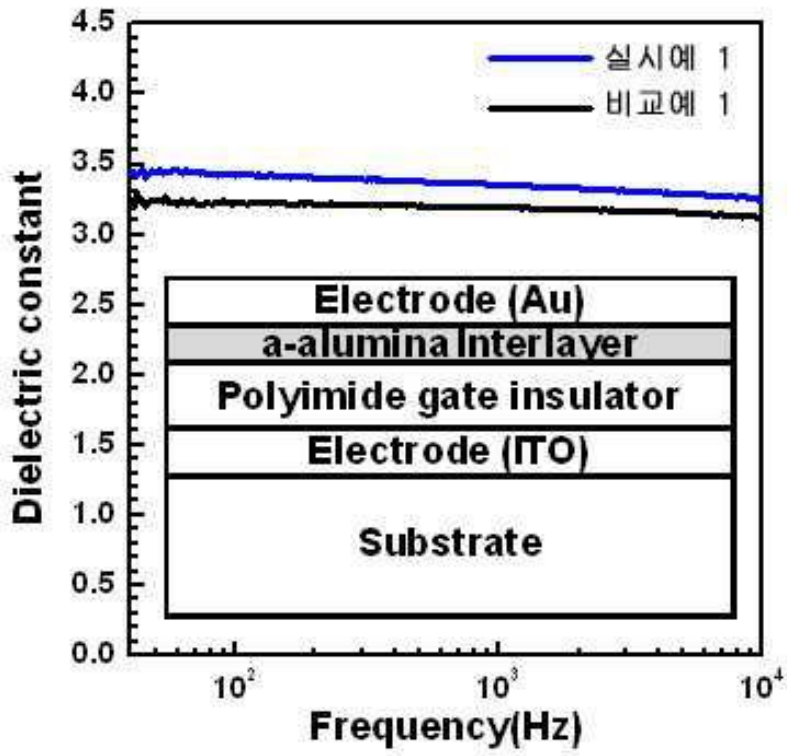
도면3



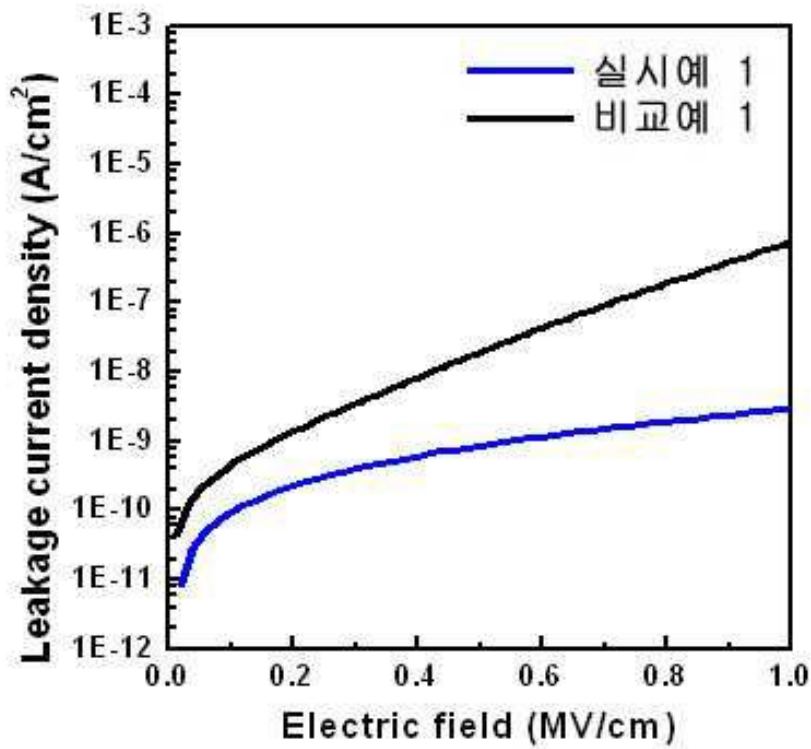
도면4



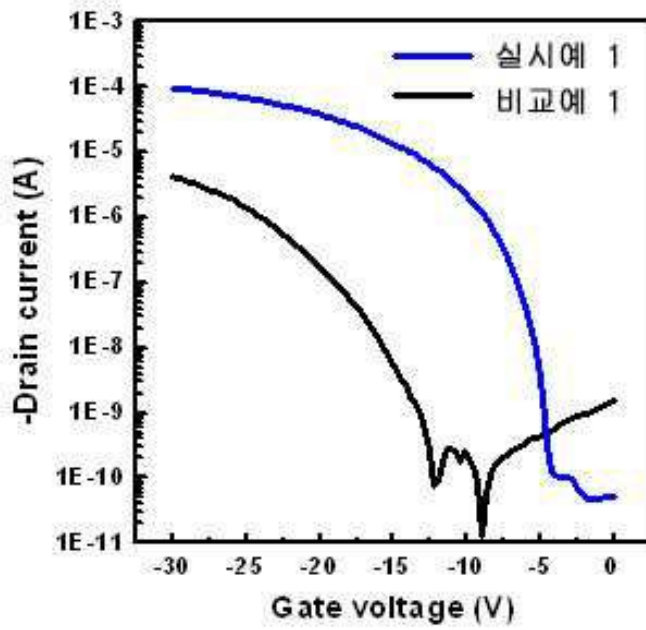
도면5



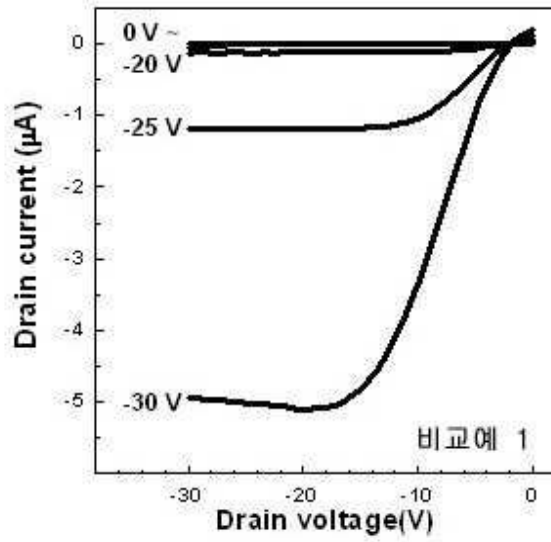
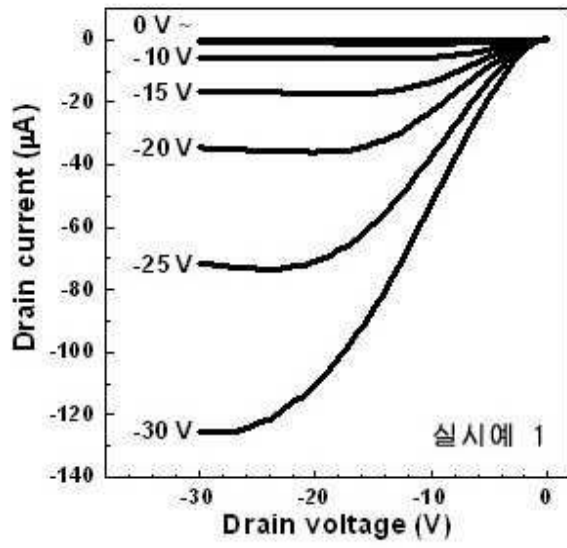
도면6



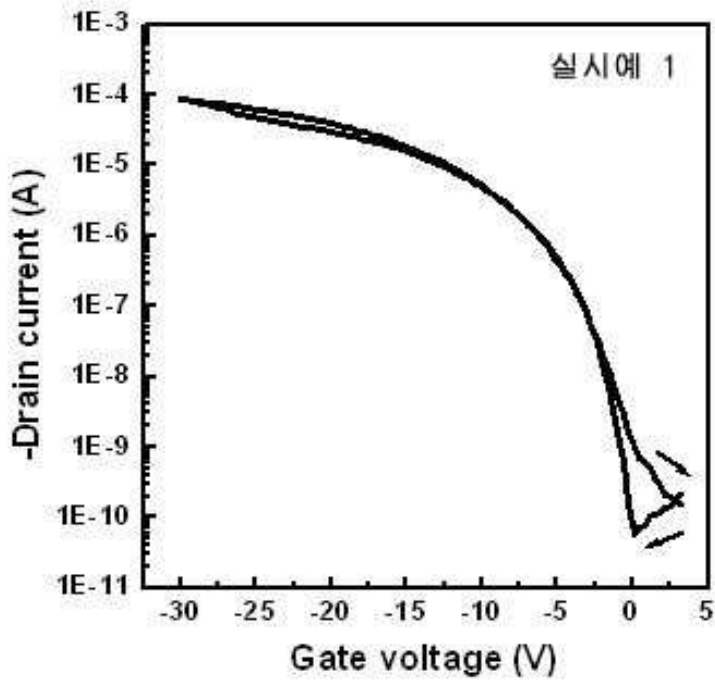
도면7



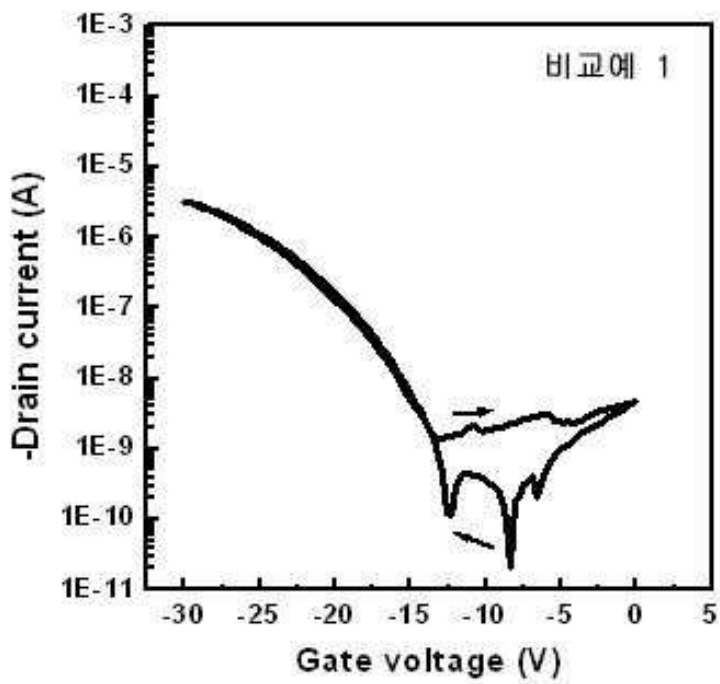
도면8



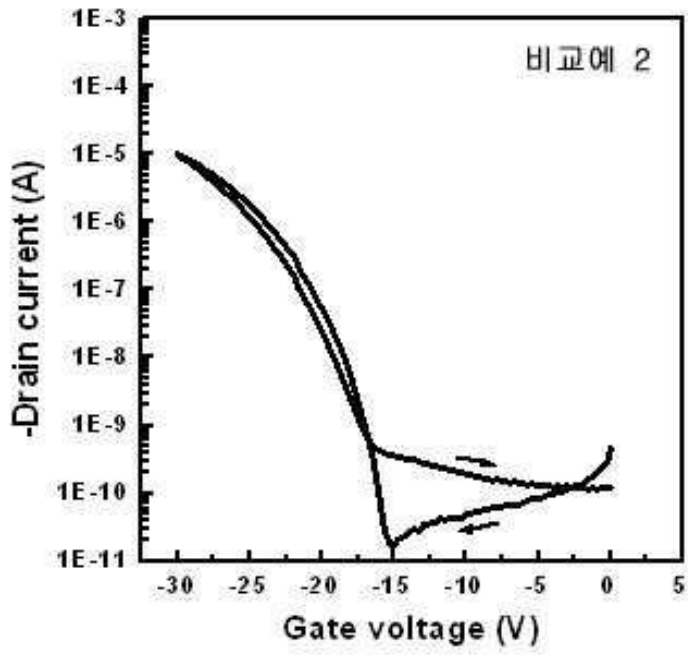
도면9



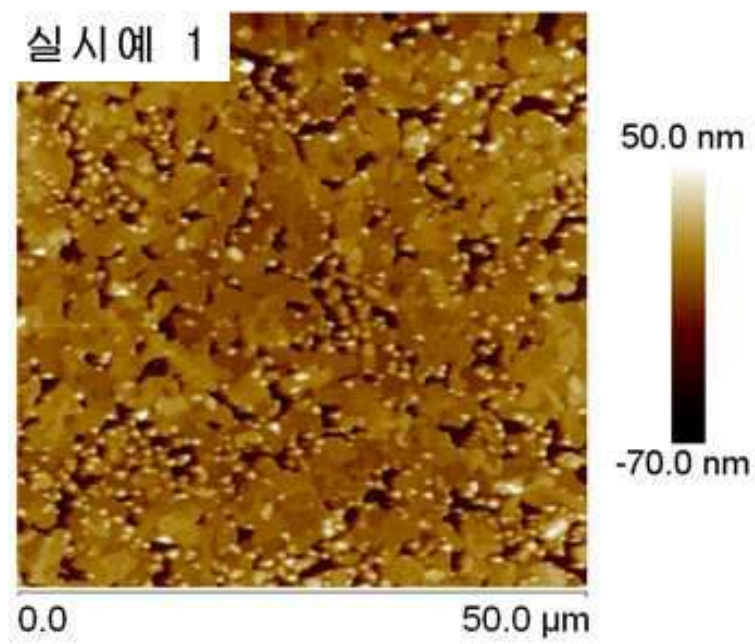
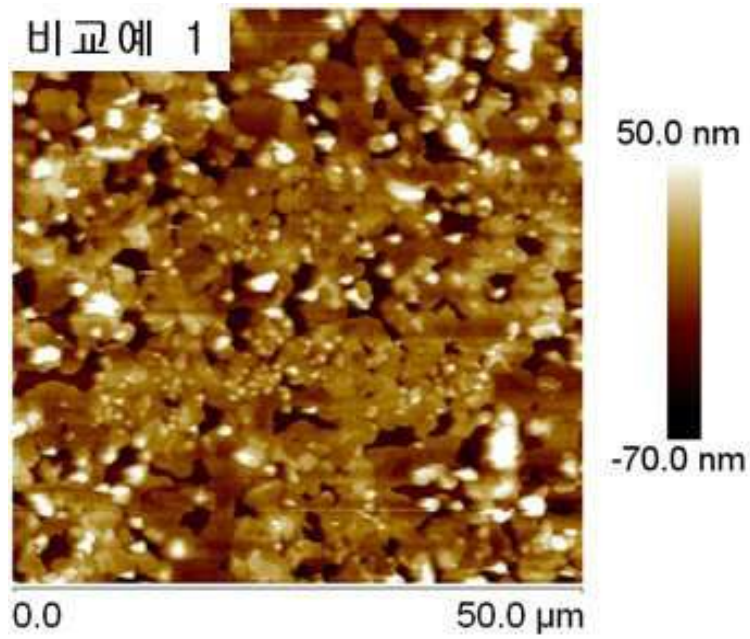
도면10



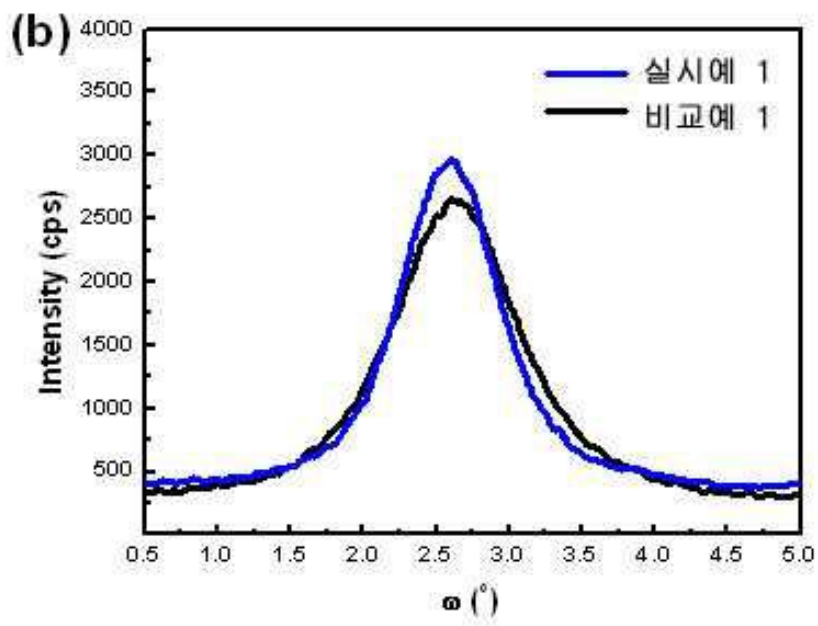
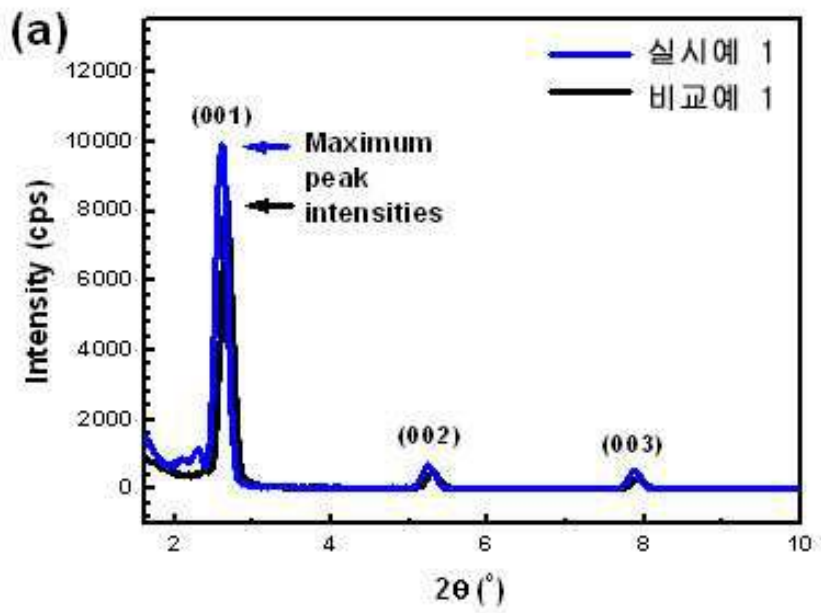
도면11



도면12



도면13



도면14

