



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월23일
(11) 등록번호 10-1718879
(24) 등록일자 2017년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/285 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
H01L 21/324 (2017.01) H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/28556 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0147589
(22) 출원일자 2015년10월22일
심사청구일자 2015년10월22일

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
임성갑
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생
명화학공학과
전석우
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 신
소재공학과
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이치영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 18 항

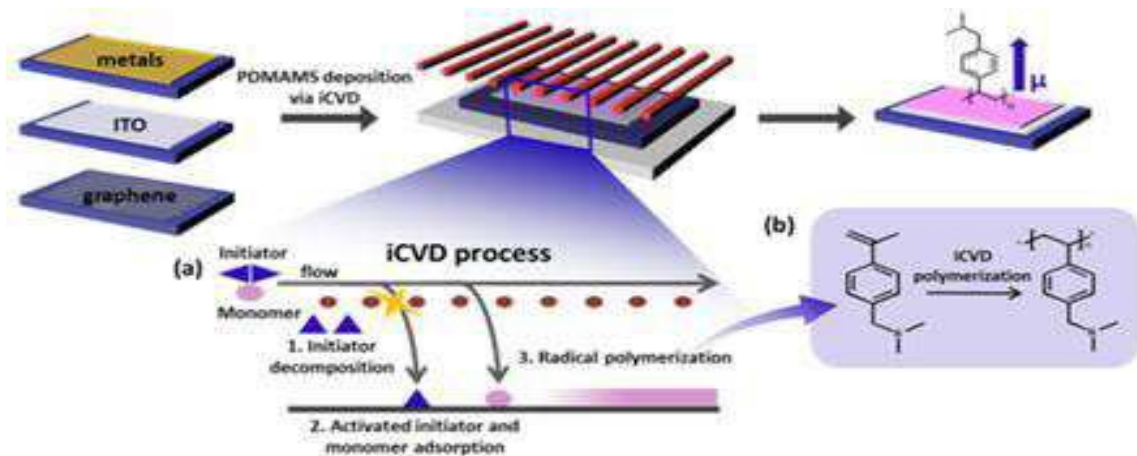
심사관 : 강병섭

(54) 발명의 명칭 기능성 고분자 박막을 이용한 일함수가 조절된 전극의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전극의 효율을 높이기 위해 일함수가 감소되거나 증가되거나 조절된 전극의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따르면 전자받개 그룹을 포함하는 단량체와 전자주개 그룹을 포함하는 단량체의 고분자 박막을 전극에 증착할 경우, 일함수가 감소되거나 증가되거나 원하는 일함수로 조절된 전극을 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 21/0228 (2013.01)

H01L 21/02422 (2013.01)

H01L 21/205 (2013.01)

H01L 21/324 (2013.01)

H01L 51/0021 (2013.01)

(72) 발명자

백지웅

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생
명화학공학과

주문규

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 신
소재공학과

이준석

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 신
소재공학과

명세서

청구범위

청구항 1

전극 위에 전자주개 그룹을 포함하는 단량체와 개시제를 공급한 후에 열을 가해 라디칼 고분자 중합반응(free radical polymerization)으로 고분자 박막을 전극에 증착하는 단계를 포함하고, iCVD 공정시간을 조절하여 증착되는 고분자 박막의 두께를 0.1~10 nm로 조절하는 것을 특징으로 하는 iCVD 공정을 통한 일함수가 감소된 전극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전자주개 그룹은 -NH₂, -NR₂, -R, -benzyl, -OR 및 -OH로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 일함수가 감소된 전극의 제조방법 (R은 탄소수 6 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬기이다.).

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 개시제는 TBPO인 것을 특징으로 하는 일함수가 감소된 전극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 전극은 금(Au), 은(Ag), PEDOT, ITO, 그래핀 및 구리(Cu)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 일함수가 감소된 전극의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 150 ~ 200℃의 열을 가해주는 것을 특징으로 하는 일함수가 감소된 전극의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

전극 위에 전자받개 그룹을 포함하는 단량체와 개시제를 공급한 뒤 후에 열을 가해 라디칼 고분자 중합반응(free radical polymerization)으로 고분자 박막을 전극에 증착하는 단계를 포함하고, iCVD 공정시간을 조절하여 증착되는 고분자 박막의 두께를 0.1~10 nm로 조절하는 것을 특징으로 하는 iCVD 공정을 통한 일함수가 증가된 전극의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 전자받개 그룹은 -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -COOH, -CHO, -SO₃H, -CF₃, -COC1, -COR, -COOR, -N⁺R₃ 및 -N⁺H₃으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 일함수가 증가된 전극의 제조방법 (R은 탄소수 6 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬기이다.).

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 개시제는 TBPO인 것을 특징으로 하는 일함수가 증가된 전극의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 전극은 은(Ag), PEDOT, 금(Au) 및 ITO로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 일함수가 증가된 전극의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 150 ~ 200℃의 열을 가해주는 것을 특징으로 하는 일함수가 증가된 전극의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

전극 위에 전자받개 그룹을 포함하는 단량체, 전자주개 그룹을 포함하는 단량체 및 개시제를 공급한 후에 열을 가해 라디칼 고분자 중합반응(free radical polymerization)으로 고분자 박막을 전극에 증착하는 단계를 포함하고, iCVD 공정시간을 조절하여 증착되는 고분자 박막의 두께를 0.1~10 nm로 조절하는 것을 특징으로 하는 iCVD 공정을 통한 일함수가 조절된 전극의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 전자주개 그룹은 -NH₂, -NR₂, -R, -benzyl, -OR 및 -OH로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 일함수가 조절된 전극의 제조방법 (R은 탄소수 6 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬기이다.).

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 전자받개 그룹은 -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -COOH, -CHO, -SO₃H, -CF₃, -COC1, -COR, -COOR, -N⁺R₃ 및 -N⁺H₃로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 일함수가 조절된 전극의 제조방법 (R은 탄소수 6 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬기이다.).

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 전자주개 그룹을 포함하는 단량체와 전자받개 그룹을 포함하는 단량체의 공급 부피비율이 1:0.1 ~ 0.1:1인 것을 특징으로 하는 일함수가 조절된 전극의 제조방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 개시제는 TBPO인 것을 특징으로 하는 일함수가 조절된 전극의 제조방법.

청구항 18

제13항에 있어서, 상기 전극은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 그래핀(graphene) 및 IT0으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 일함수가 조절된 전극의 제조방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 150 ~ 200℃의 열을 가해주는 것을 특징으로 하는 일함수가 조절된 전극의 제조방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

제13항에 있어서, 상기 전극의 특정 일함수가 2.6eV ~ 8.6eV인 것을 특징으로 하는 일함수가 조절된 전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고분자 박막을 이용한 일함수가 조절된 전극의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 전자주개 그룹을 포함하는 단량체 및/또는 전자받개 그룹을 포함하는 단량체와 개시제를 첨가하고 iCVD 공정으로 고분자 박막을 전극에 증착시켜 일함수가 감소 또는 증가된 전극의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 박막 트랜지스터나 유기 태양 전지와 같은 유기 전자 소자, 그래핀 기반 전자 소자 등을 포함하는 다양한 소자들이 높은 효율을 얻기 위해서는 전하 주입과 전하 전달이 원활히 이루어져야 한다. 전하 주입에 가장 큰 영향을 미치는 것이 바로 전극과 활성층 사이의 주입 에너지 장벽이며, 이는 전극의 일함수 혹은 활성층의 LUMO나 HOMO에 의해 달라지게 된다. 따라서 고효율의 소자를 제조하기 위해 특정 물질을 전극 위에 추가하여 전극의 일함수를 변화시키거나, 반도체 물질에 도핑을 유도함으로써 에너지 장벽을 줄여 전하 주입을 활성화시키기 위한 다양한 기술들이 제안되어 왔으며, 이는 전자 소자 개발에 있어 아직도 큰 비중을 차지하고 있다. 이중 전극의 일함수를 변화시키는 기술은 전극 위에 전자 터널링이 가능하도록 매우 얇은 절연 물질을 코팅하여 전극과 계면 쌍극자를 유도하고, 전자 에너지 포텐셜을 변화시켜 일함수를 조절하는 원리를 이용하는 기술이다.

[0003] 일함수를 조절하는 기술은 일반적으로 한국공개특허 10-2012-0121065호와 한국공개특허 10-2013-0006050호에서 제시하는 스핀 코팅방법이나 한국등록특허 10-0945729호 또는 10-0977152에서 제시하는 자가조립단일막(self-assembled monolayer) 형성법이 있다. 하지만 스핀 코팅방법이나 자기조립단일막 형성법은 액상공정으로 용액을 이용하기 때문에 일함수 조절을 유도하려는 전극 표면의 표면 에너지에 큰 영향을 받으며 산소 플라즈마처리와 같은 별도의 표면 전처리가 필요하고, 자가조립단일막 형성법의 경우 특정한 화학 결합을 통해 이루어지기 때문에 제한된 범위 내에서만 적용이 가능하다는 문제점이 있다.

[0004] 이를 해결하기 위한 방법으로 한국공개특허 10-2015-0047840호에서는 원자층 증착방법으로 투명전극의 표면에 일함수 조절막을 형성하는 방법을 제시하고 있다. 하지만 원자층 증착방법은 투명전극에만 적용이 가능하여 다양한 전극의 일함수를 조절할 수 없다는 문제점이 있다.

[0005] 이에, 본 발명자들은 다양한 전극의 일함수를 조절할 수 있는 방법을 개발하고자 예의 노력한 결과, iCVD 공정을 이용하여 전자주개 그룹을 포함하는 단량체 및/또는 전자받개 그룹을 포함하는 단량체의 기능성 고분자 박막을 전극에 증착시키면 일함수가 조절된 전극을 얻을 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 전극의 효율을 높이기 위해 일함수가 조절된 전극 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0008] 본 발명은 전극 위에 전자주개 그룹을 포함하는 단량체와 개시제를 공급한 후에 열을 가해 라디칼 고분자 중합반응(free radical polymerization)으로 고분자 박막을 전극에 증착하는 단계를 포함하는 iCVD 공정을 통한 일함수가 감소된 전극의 제조방법을 제공한다.

[0009] 본 발명은 또한, 전극 위에 전자받개 그룹을 포함하는 단량체와 개시제를 공급한 후에 열을 가해 라디칼 고분자 중합반응(free radical polymerization)으로 고분자 박막을 전극에 증착하는 단계를 포함하는 iCVD 공정을 통한 일함수가 증가된 전극의 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명은 또한, 전극 위에 전자받개 그룹을 포함하는 단량체, 전자주개 그룹을 포함하는 단량체 및 개시제를 공급한 후에 열을 가해 라디칼 고분자 중합반응(free radical polymerization)으로 고분자 박막을 전극에 증착하는 단계를 포함하는 iCVD 공정을 통한 일함수가 조절된 전극의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따르면, 전자받개 그룹을 포함하는 단량체 및/또는 전자주개 그룹을 포함하는 단량체의 고분자 박막을 전극에 증착하면 일함수가 감소되거나 증가되어 원하는 일함수로 조절이 된 전극을 얻을 수 있고, 공정시간 조절만으로 일함수를 효과적으로 조절할 수 있을 뿐만 아니라 공정이 간단하다는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 iCVD 공정을 통한 고분자 박막 제조 메커니즘을 나타낸 것이다.

도 2는 전극의 종류에 따른 고분자 박막 코팅 각을 나타낸 그래프이다.

도 3은 iCVD 공정을 통한 고분자 박막이 증착된 전극을 UPS 측정 후 일함수 변화를 계산한 그래프이다.

도 4는 iCVD 공정을 통한 고분자 박막의 두께에 따른 전극의 일함수 감소 효과를 측정한 UPS 스펙트럼이다.

도 5는 iCVD 공정을 통한 고분자 박막에 의해 전극의 일함수가 감소되는 메커니즘을 나타낸 것이다.

도 6은 공정 시간에 따른 고분자 박막의 두께와 표면 조면도(roughness)를 나타낸 그래프이다.

도 7은 일함수가 감소된 전극을 활용한 유기 박막 트랜지스터의 전자 이동도를 나타낸 그래프이다.

도 8은 일함수가 감소된 전극을 활용한 유기 박막 트랜지스터를 나타낸 것이다.

도 9는 일함수가 iCVD 공정을 통한 고분자 박막이 증착된 전극을 UPS 측정 후 일함수 변화를 계산한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용

된 명명법 및 이하에 기술하는 실험 방법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

- [0014] 전자소자의 경우 전자 또는 양성자의 흐름에 의해 구동하는데, 이때 전극으로부터 반도체물질 혹은 다른 도체물질로 전자 또는 양성자가 효과적으로 방출(emission)되기 위해서는 이에 대한 에너지 장벽이 낮아야 한다. 이러한 에너지 장벽은 전극의 일함수에 따라 달라질 수 있다.
- [0015] 본 발명에서는 전자주개 그룹을 포함하는 단량체 및/또는 전자받개 그룹을 포함하는 단량체를 이용하여 iCVD 공정으로 고분자막을 전극에 증착하면 일함수가 증가 또는 감소, 조절된 전극을 얻을 수 있다는 것을 확인하고자 하였다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에서는, 전극에 전자주개 그룹을 포함하는 단량체와 개시제를 공급하고, 열을 가해 iCVD 공정으로 전극을 고분자 박막으로 코팅하였다. 그 결과, 전자주개 그룹을 포함하는 고분자 박막으로 코팅된 전극의 일함수가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0017] 따라서, 본 발명은 일 관점에서,
- [0018] 전극 위에 전자주개 그룹을 포함하는 단량체와 개시제를 공급한 후에 열을 가해 라디칼 고분자 중합반응(free radical polymerization)으로 고분자 박막을 전극에 증착하는 단계를 포함하는 iCVD 공정을 통한 일함수가 감소된 전극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0019] 본 발명에 있어서, 일함수란 물질 내에 있는 전자 하나를 밖으로 끌어내는데 필요한 최소의 일 또는 에너지이다.
- [0020] iCVD(initiated Chemical Vapor Deposition) 공정은 화학 기상 증착공정으로 폴리머화와 증착이 결합된 윈스텝 폴리머 박막을 제조하는 공정이다. iCVD 공정은 액체 매질을 사용하지 않고 기화시켜 주입된 단량체와 개시제를 사용하며, 필라멘트의 열에 의해 열분해한 개시제가 유리 라디칼을 형성하고 유리 라디칼이 단량체를 라디칼 고분자 중합반응(free radical polymerization)시켜 고분자 박막을 형성하고 증착하는 공정으로, 용매나 첨가제를 사용하지 않기 때문에 고순도의 고분자 박막을 얻을 수 있으며, 증착 시간을 조절하는 것만으로도 고분자 박막의 두께를 0.1~10nm로 조절하는 것이 가능하다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 상기 전극은 특별히 제한되지 않지만, 음극으로 사용되지만 전자(electron)의 방출(emission) 에너지 장벽이 높아 효율이 낮은 금(Au), 은(Ag), PEDOT, ITO, 그래핀 및 구리(Cu)로 구성된 군에서 선택되는 전극인 것이 바람직하다. iCVD 공정은 저온, 저진공 공정이며, 용매를 사용하지 않아 기존의 스핀 코팅과 같은 액상공정에서 불가피했던 용매로 인한 기판 손상문제가 없고, 기판의 전처리 공정이 없어 유기 전자 소자나 차세대 전자 소자 중 하나로 각광받고 있는 종이 소자, 투명 유연성 소자 및 그래핀 소자 등 다양한 기판에 쉽게 적용될 수 있다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 단량체는 고분자 박막 형성을 위해 사용될 수 있는 단위체를 의미하고, iCVD 공정에서 휘발성을 가지며, 개시제에 의해 활성화 될 수 있는 물질이다.
- [0023] 본 발명에 있어서, 상기 단량체는 전자주개 그룹을 포함하는 단량체인 것을 특징으로 한다. 전자주개 그룹은 전자밀개 그룹 또는 Electron Donating Group(EDG)으로도 알려져 있다. 전자주개 그룹에는 -NH₂, -NR₂, -R, -benzyl, -OR 및 -OH 등이 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 전자주개 그룹의 R은 탄소수 6 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬기인 것이 바람직하다.
- [0024] 본 발명의 전자주개 그룹을 포함하는 단량체는 비닐 피롤리돈(vinyl pyrrolidone), 디메틸아미노메틸 스티렌(dimethylaminomethyl styrene), 4-아미노스티렌(4-aminostyrene), N-아이소프로프라크틸아미드(N-

isopropylacrylamide), 아릴아민(allylamine), 4-비닐피리딘(4-vinylpyridine), 아크릴 아미드(acryl amide), 2-(디메틸아미노) 에틸 메타크릴레이트(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate), 2-(디에틸아미노)에틸 아크릴레이트(2-(diethylamino)ethyl acrylate), 1-비닐이미다졸(1-vinylimidazole), 디비닐 벤젠(divinyl benzene) 및 N-비닐카프로락탐(N-vinylcaprolactam)등을 예시할 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0025] 본 발명은 전자주개 그룹을 포함하는 다양한 단량체가 적용 가능하므로, 전극 위의 쌍극자 모멘트를 다양한 범위로 조절할 수 있으며, 이를 통해 전극의 일함수 조절이 가능하다.

[0026] 본 발명에 있어서, 상기 개시제는 단량체들이 고분자를 형성할 수 있도록 첫 반응의 활성화를 유도하는 물질로 TBPO(tert-butyl peroxide)와 같은 과산화물을 사용하는 것을 특징으로 한다. TBPO는 110℃ 정도의 끓는점을 갖는 휘발성 물질로서, 약 150℃ 전후에서 열분해하여 유리 라디칼을 형성한다. 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하는 TBPO 이외에 UV와 같은 빛에 의해 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등을 이용할 수도 있다.

[0027] 본 발명에 있어서, 상기 iCVD 공정은 전극의 온도를 25~45℃로 유지한 상태에서 40~50℃로 가열된 전자주개 그룹을 포함하는 단량체와 개시제를 동시에 공급하는 것을 특징으로 한다. 전극의 온도가 25℃보다 낮을 경우 고분자 박막이 흐릿하게 증착되고, 전극의 온도가 45℃보다 높을 경우 증착속도가 느려지는 문제가 있다.

[0028] 본 발명에 있어서, 상기 전자주개 그룹을 포함하는 단량체와 개시제는 2.8~3.3 : 1의 부피비율로 공급되는 것을 특징으로 한다. 상기 전자주개 그룹을 포함하는 단량체의 부피가 개시제의 부피보다 2.8배 미만일 경우 고분자 박막이 흐릿하게 증착되거나 증착속도가 느려지는 문제가 있고, 3.3배 초과일 경우 개시제의 양이 적어 라디칼 고분자 중합반응이 효율적으로 일어나지 못한다는 문제가 있다.

[0029] 본 발명에 있어서, 상기 iCVD 공정은 필라멘트를 이용하여 150~200℃의 열을 가해주어 개시제를 열분해 하는 것을 특징으로 한다. 상기 개시제는 필라멘트의 열에 의해 열분해하여 유리 라디칼(free radical)을 형성한다. 형성된 유리 라디칼(free radical)은 전자주개 그룹을 포함하는 단량체를 라디칼 중합반응 시킨다. 필라멘트의 온도가 150℃보다 낮을 경우 개시제가 열분해하지 않아 유리 라디칼을 형성하지 않고, 필라멘트의 온도가 200℃보다 높을 경우 전자주개 그룹을 포함하는 단량체가 열분해하여 고분자 박막을 형성하지 못한다는 문제가 있다.

[0030] 본 발명에 있어서, 상기 유리 라디칼이 단량체를 활성화시켜 주변 단량체들의 중합을 유도하여 라디칼 고분자 중합반응을 일으키면서 고분자를 형성한다. 상기 형성된 고분자를 전극 위에 증착하여 전극을 고분자 박막으로 코팅하는 것을 특징으로 한다. 상기 형성된 고분자 박막은 10nm이하의 두께의 초미세 고분자 박막으로 전극표면과 접촉각이 50~60°로 증착된다. 기존의 용액 공정은 용액 공정상 하나의 조건을 조절함으로써 10nm 이하의 두께 조절이 어려우나 iCVD 공정은 공정 시간에 따라 고분자 박막이 두꺼워지므로 5초~60분 사이의 공정시간 조절로 전극에 증착되는 고분자 박막의 두께를 0.1~10nm로 용이하게 조절할 수 있다.

[0031] 본 발명에 있어서, 상기 전극은 고분자 박막으로 코팅되어 전극의 일함수가 감소되는 것을 특징으로 한다. 상기 전극을 코팅하고 있는 고분자 박막은 전자주개 그룹을 포함하고 있어, 전자주개 그룹에 의해서 전극 표면에 약한 전자이동을 일으킨다. 전극 표면에 일어난 약한 전자이동은 계면 쌍극자(interface dipole) 형성을 유도하고, 이에 따라 전자 에너지 포텐셜(electronic energy potential)을 낮춤으로써 유효 일함수가 감소된다. 상기 고분자 박막이 코팅된 전극은 반도체와 같은 인접한 활성층으로의 전극의 전자(electron)의 방출(emission) 에너지 장벽이 낮아져 전자의 이동 및 흐름이 많아지므로 효과적인 음극으로 사용이 가능하다. 상기 고분자 박막이 증착되어 일함수가 감소된 전극은 최소 0.1eV의 일함수 값을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0032] 본 발명은 전극 전체를 모두 코팅하는 것을 기본으로 하지만, 특성 소자를 제조하기 위해 패터닝된 전극 표면을 만들기 위해서 그림자 마스크(shadow mask)를 이용하여 부분에만 고분자 박막을 증착하는 부분 코팅이 가능하다.

[0033] 본 발명에 있어서, 상기 iCVD 공정은 내부 압력 144mbar~176mbar의 진공상태에서 진행하는 것을 특징으로 한다. 내부 압력이 144mbar 미만이거나 176mbar를 초과할 경우 고분자 박막이 전극에 증착하지 않거나 증착속도가 느려지는 문제가 있다.

- [0034] 본 발명에 있어서, 상기 iCVD 공정은 필라멘트의 온도 150~200℃, 전극의 온도 40~50℃ 및 내부압력 144mbar~176mbar으로 진행되는 저온, 저진공 기상 공정방법으로, 화학적 충격이나 물리적 충격에 약한 전극에 고분자 박막을 증착시키는데 유용하며, 고진공 장비가 필요하지 않다.
- [0035] 본 발명의 다른 실시예에서는, 전극에 전자받개 그룹을 포함하는 단량체와 개시제를 공급하고, 열을 가해 iCVD 공정으로 전극을 고분자 박막으로 코팅하였다. 그 결과, 전자받개 그룹을 포함하는 고분자 박막으로 코팅된 전극의 일함수가 높아지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0036] 따라서, 본 발명은 다른 관점에서,
- [0037] 전극 위에 전자받개 그룹을 포함하는 단량체와 개시제를 공급한 후에 열을 가해 라디칼 고분자 중합반응(free radical polymerization)으로 고분자 박막을 전극에 증착하는 단계를 포함하는 iCVD 공정을 통한 일함수가 증가된 전극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0038] 본 발명에 있어서, 상기 일 관점의 발명과 전극의 제조과정이 동일하며, 제조 조건이 동일하다.
- [0039] 본 발명에 있어서, 상기 전극은 특별히 제한되지 않지만, 양극으로 사용되지만 양성자(hole)의 방출(emission) 에너지 장벽이 높아 효율이 낮은 금(Au), 은(Ag), PEDOT 및 ITO로 구성된 군에서 선택되는 전극인 것이 바람직하다.
- [0040] 본 발명에 있어서, 상기 단량체는 전자받개 그룹을 포함하는 단량체인 것을 특징으로 한다. 전자받개 그룹은 전자 끌개그룹 또는 Electron Withdrawing Group (EWG)으로도 알려져 있다. 전자받개 그룹에는 -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -COOH, -CHO, -SO₃H, -CF₃, -COCl, -COR, -COOR, -N⁺R₃ 및 -N⁺H₃ 등이 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 전자받개 그룹의 R은 탄소수 6 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬기인 것이 바람직하다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 상기 전자받개 그룹을 포함하는 단량체는 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트(pentafluorophenyl methacrylate), 하이드록시에틸 메타크릴레이트(hydroxyethyl methacrylate), 펄프루오로데실 아크릴레이트(perfluorodecyl acrylate), 아크릴 산(acrylic acid), 헥실 메타크릴레이트(hexyl methacrylate), 메타크릴 산(methacrylic acid), 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(ethylene glycol diacrylate), 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl methacrylate) 및 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 아크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl acrylate)등을 예시할 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 본 발명은 전자받개 그룹을 포함하는 다양한 단량체가 적용 가능하므로, 전극 위의 쌍극자 모멘트를 다양한 범위로 조절할 수 있으며, 이를 통해 전극의 일함수 조절이 가능하다.
- [0043] 본 발명에 있어서, 상기 전극은 고분자 박막이 코팅되어 전극의 일함수가 증가되는 것을 특징으로 한다. 상기 전극을 코팅하고 있는 고분자 박막은 전자받개 그룹을 포함하고 있어, 전자받개 그룹에 의해서 전극 표면에 약한 전자이동을 일으킨다. 전극 표면에 일어난 약한 전자이동은 계면 쌍극자(interface dipole) 형성을 유도하고, 이에 따라 전자 에너지 포텐셜(electronic energy potential)을 높임으로써 유효 일함수가 증가된다. 상기 고분자 박막이 코팅된 전극은 인접한 반도체와 같은 활성층으로의 전극의 양성자(pole)의 방출(emission) 에너지 장벽이 낮아져 양성자의 이동 및 흐름이 많아지므로 효과적인 양극으로 사용이 가능하다. 상기 고분자 박막이 증착되어 일함수가 증가된 전극은 최대 10eV의 일함수 값을 갖는 것을 특징으로 한다.

- [0044] 본 발명의 또 다른 실시예에서는, 전극에 전자주개 그룹을 포함하는 단량체와 전자받개 그룹을 포함하는 단량체, 개시제를 공급하고, 열을 가해 iCVD 공정으로 전극을 고분자 박막으로 코팅하였다. 그 결과, 전자주개 그룹과 전자받개 그룹을 포함하는 고분자 박막으로 코팅된 전극의 일함수가 특정값으로 조절되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0045] 따라서, 본 발명은 또 다른 관점에서,
- [0046] 전극 위에 전자받개 그룹을 포함하는 단량체, 전자주개 그룹을 포함하는 단량체 및 개시제를 공급한 후에 열을 가해 라디칼 고분자 중합반응(free radical polymerization)으로 고분자 박막을 전극에 증착하는 단계를 포함하는 iCVD 공정을 통한 일함수가 조절된 전극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0047] 본 발명에 있어서, 상기 일 관점의 발명과 전극의 제조과정이 동일하며, 제조조건이 동일하다.
- [0048] 본 발명은 상기 전자주개를 포함하는 단량체와 전자받개를 포함하는 단량체를 1:0.1 ~ 0.1:1의 부피비율로 공급하는 것을 특징으로 할 수 있다. 본 발명에 있어서, 특정 일함수값을 갖는 전극은 전자주개 그룹을 포함하는 단량체와 전자받개 그룹을 포함하는 단량체의 부피비율을 조절하여 제조하는 것을 특징으로 한다. 인버터와 같은 소자는 낮거나 높은 일함수가 아닌 중간값의 일함수를 갖는 전극을 요구하므로 일함수를 세밀하게 조절할 필요가 있다. 이에, 본 발명은 전자주개 그룹을 포함하는 단량체와 전자받개 그룹을 포함하는 단량체를 동시에 공급하여 고분자를 형성하고, 상기 형성된 고분자를 전극에 증착시킨다. 전극 표면에 고분자가 증착되어 전극이 고분자 박막으로 코팅되면, 고분자 박막 내 전자주개 그룹과 전자받개 그룹이 동시에 작용하여 계면 쌍극자(interface dipole) 형성을 유도하고, 이에 따라 전자 에너지 포텐셜(electronic energy potential)을 조절하므로 유효 일함수를 조절할 수 있다. 전자주개 그룹을 포함하는 단량체를 전자받개 그룹을 포함하는 단량체보다 많이 공급하면 일함수를 낮추면서 특정값으로 조절이 가능하고, 전자받개 그룹을 포함하는 단량체를 전자주개 그룹을 포함하는 단량체보다 많이 공급하면 일함수를 높이면서 특정값으로 조절이 가능하다. 상기 고분자 박막이 증착되어 특정 일함수값을 가지는 전극은 2.6eV ~ 8.6eV의 일함수를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0049] 본 발명에 있어서, 상기 전극은 특별히 제한되지 않지만, 특정 일함수를 필요로 하는 인버터(inverter)에 사용되는 은(Ag), ITO, 그래핀(graphene), 금(Au) 및 구리(Cu)로 구성된 군에서 선택되는 전극인 것이 바람직하다.
- [0050] 본 발명에 있어서, 상기 전자주개 그룹을 포함하는 단량체는 -NH₂, -NR₂, -R, -benzyl, -OR 및 -OH 등의 전자주개 그룹을 포함하고 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 전자주개 그룹의 R은 탄소수 6 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬기인 것이 바람직하다.
- [0051] 본 발명의 전자주개 그룹을 포함하는 단량체는 비닐 피롤리돈(vinyl pyrrolidone), 디메틸아미노메틸 스티렌(dimethylaminomethyl styrene), 4-아미노스티렌(4-aminostyrene), N-아이소프로파크릴아미드(N-isopropylacrylamide), 아릴아민(allylamine), 4-비닐피리딘(4-vinylpyridine), 아크릴 아미드(acryl amide), 2-(디메틸아미노) 에틸 메타크릴레이트(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate), 2-(디에틸아미노)에틸 아크릴레이트(2-(diethylamino)ethyl acrylate), 1-비닐이미다졸(1-vinylimidazole), 디비닐 벤젠(divinyl benzene) 및 N-비닐카프로락탐(N-vinylcaprolactam)등을 예시할 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 본 발명에 있어서, 상기 전자받개 그룹을 포함하는 단량체는 -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -COOH, -CHO, -SO₃H, -CF₃, -COCl, -COR, -COOR, -NR₃⁺ 및 -NH₃⁺ 등의 전자받개 그룹을 포함하고 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 전자받개 그룹의 R은 탄소수 6 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬기인 것이 바람직하다.

- [0053] 본 발명에 있어서, 상기 전자받개 그룹을 포함하는 단량체는 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트(pentafluorophenyl methacrylate), 하이드록시에틸 메타크릴레이트(hydroxyethyl methacrylate), 퍼플루오로데실 아크릴레이트(perfluorodecyl acrylate), 아크릴 산(acrylic acid), 헥실 메타크릴레이트(hexyl methacrylate), 메타크릴 산(methacrylic acid), 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(ethylene glycol diacrylate), 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl methacrylate) 및 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 아크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl acrylate)등을 예시할 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0054] 본 발명에 있어서, 상기 개시제는 전자주개 그룹을 포함하는 단량체와 전자받개 그룹을 포함하는 단량체의 혼합물과 2.8~3.3 : 1의 부피비율로 공급되는 것을 특징으로 한다.
- [0055] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0056] [실시예]
- [0057] **실시예 1: 일함수가 감소된 전극**
- [0058] **1-1. 일함수가 감소된 전극의 제조방법**
- [0059] 일함수가 감소된 전극의 제조과정은 iCVD(initiated chemical vapor deposition) 반응기(대기 하이테크사)에서 이루어졌고, 다음과 같은 단계로 제조하였다.
- [0060] (1) 전극의 온도를 38℃로 유지한 상태에서, 디메틸아미노메틸 스티렌(dimethylaminomethyl styrene) 단량체의 온도를 45℃로 하여 개시제(TBPO(tert-butyl peroxide, 알드리치 사))와 3:1의 부피비율로 주입한 뒤, 필라멘트 온도를 180℃로 하여 개시제를 열분해 하였다.
- [0061] (2) 내부압력을 150mbar로 유지시키면서 0~720초 동안 반응을 진행하여 전극을 고분자 박막으로 코팅하였다.
- [0062] 상기 전극은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 그래핀(graphene) 및 ITO로 각각 공정을 진행하였다.
- [0063] 그 결과, 300초 후 약 6nm 두께의 폴리디메틸아미노메틸 스티렌(PDMAMS)막을 수득할 수 있었고, 도 2에 나타난 바와 같이, 전극의 물리적 성질에 상관없이 본 공정의 고분자 박막이 6nm이하의 두께임에도 불구하고 성공적으로 코팅되어 접촉각이 50~60°로 모이는 것을 확인할 수 있다. 즉, 전극의 종류에 상관없이 고분자막의 증착이 가능하다. 상기와 같은 증착 과정은 도 1에 간략하게 나타내었다.
- [0064] **1-2. 일함수가 감소된 전극의 일함수 확인**
- [0065] 상기 1-1에서 제조된 일함수가 감소된 전극의 일함수를 UPS로 측정하고 계산하였다.
- [0066] 그 결과, 도 3에 나타난 바와 같이, 일함수가 감소된 전극의 일함수가 일정량 이상 감소한 것을 확인할 수 있었고, 도 4에 나타난 바와 같이, 공정을 통해 고분자 박막의 두께가 증가함에 따라 전극의 일함수 감소 효과도 커지는 것을 UPS 스펙트럼을 통해서 확인할 수 있다. 즉, 일함수 감소용 고분자 박막을 통해 전극의 일함수를 감소할 수 있고, 고분자 박막의 두께를 조절하여 전극의 일함수를 조절할 수 있다. 상기와 같은 일함수 감소 매커니즘은 도 5에 간략하게 나타내었다
- [0067] **1-3. 일함수가 감소된 전극에 증착된 고분자 박막의 두께 확인**

[0068] 상기 1-1에서 제조된 일함수가 감소된 전극에 증착된 고분자 박막의 두께 변화 및 표면 거칠기(roughness)를 공정시간에 따라 확인하였다.

[0069] 그 결과, 도 6에 나타난 바와 같이, 고분자 박막이 매우 얇은 두께인 10nm이하임에도 불구하고, 공정시간이 길어질수록 증착되는 고분자 박막의 두께가 두꺼워지는 것을 확인하였다. 즉, 공정시간을 조절하여 원하는 고분자 박막의 두께를 10nm이하에서 조절할 수 있다.

[0070] 1-4. 일함수가 감소된 전극의 활용

[0071] 상기 1-1에서 제조된 일함수가 감소된 전극을 유기 박막 트랜지스터에 적용하여 전자의 이동도를 확인하였다. 그 결과, 도 7에 나타난 바와 같이 전자주입이 효과적으로 향상되어 전자 이동도가 상당량 증가한 것을 확인하였다. 즉, 전극의 일함수가 감소하여 소자의 효율을 높일 수 있다. 상기와 같은 소자의 구성은 도8에 간략하게 나타내었다.

[0072] 실시예 2: 일함수가 증가된 전극

[0073] 2-1. 일함수가 증가된 전극의 제조방법

[0074] 일함수가 증가된 전극의 제조과정은 iCVD(initiated chemical vapor deposition) 반응기(대기 하이테크사)에서 이루어졌고, 다음과 같은 단계로 제조하였다.

[0075] (1) 전극의 온도를 38℃로 유지한 상태에서, PFDMA 단량체의 온도를 45℃로 하여 개시제(TBPO(tert-butyl peroxide, 알드리치 사))와 3:1의 부피비율로 주입한 뒤, 필라멘트 온도를 180℃로 하여 개시제를 열분해 하였다.

[0076] (2) 내부압력을 150mbar로 유지시키면서 30초, 90초 동안 반응을 진행하여 전극을 고분자 박막으로 코팅하였다.

[0077] 상기 전극은 ITO으로 공정을 진행하였다.

[0078] 2-2. 일함수가 증가된 전극의 일함수 확인

[0079] 상기 2-1에서 제조된 일함수가 증가된 전극의 일함수를 UPS로 측정하고 계산하였다.

[0080] 그 결과, 도 9에 나타난 바와 같이, 일함수가 증가된 전극의 일함수가 일정량 이상 증가한 것을 확인할 수 있다. 즉, 일함수 증가용 고분자 박막을 통해 전극의 일함수를 증가할 수 있다.

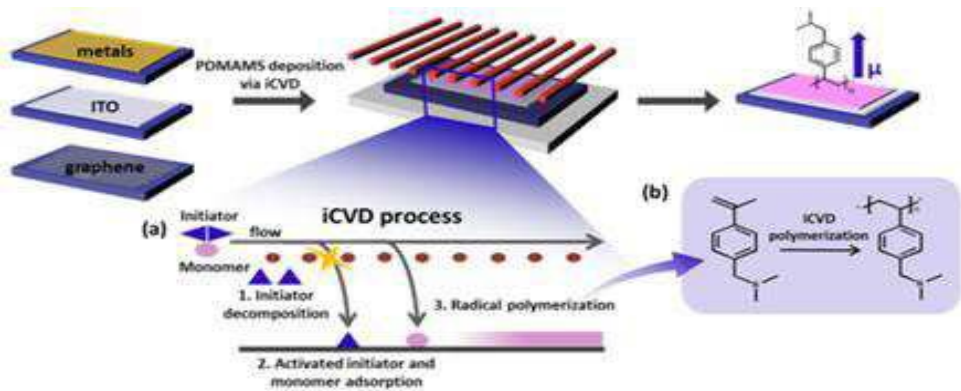
[0081] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 그것들의 등가물에 의하여 정의 된다고 할 것이다.

부호의 설명

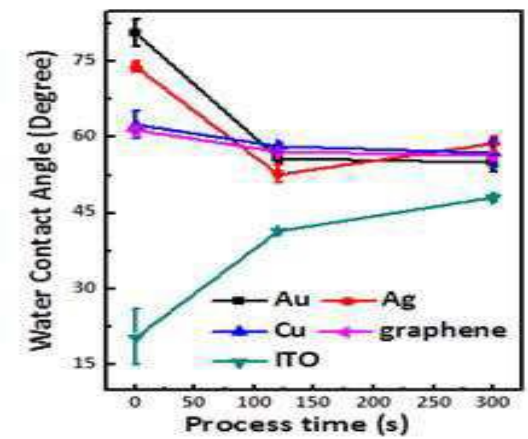
[0082] -

도면

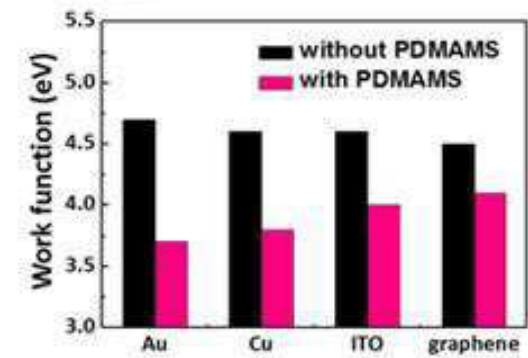
도면1



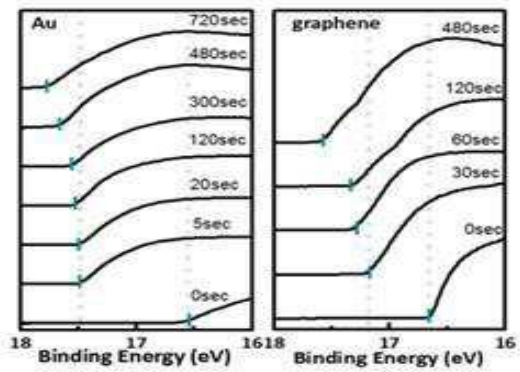
도면2



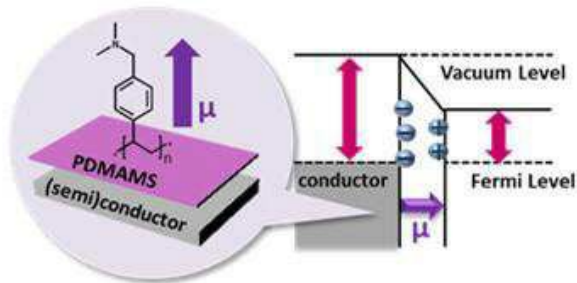
도면3



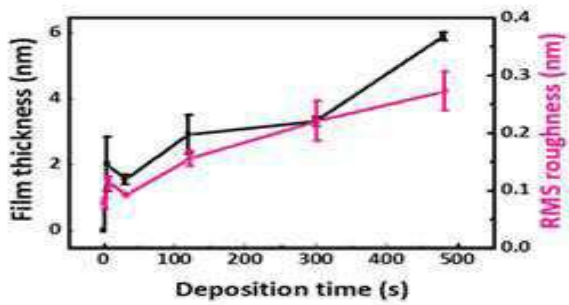
도면4



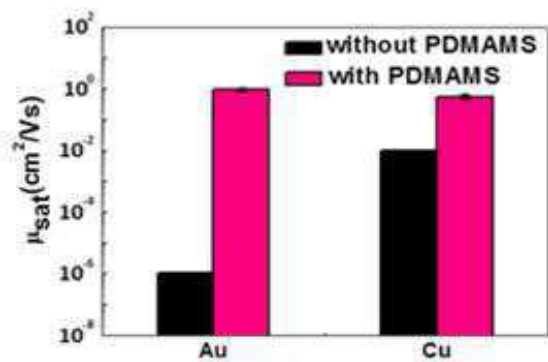
도면5



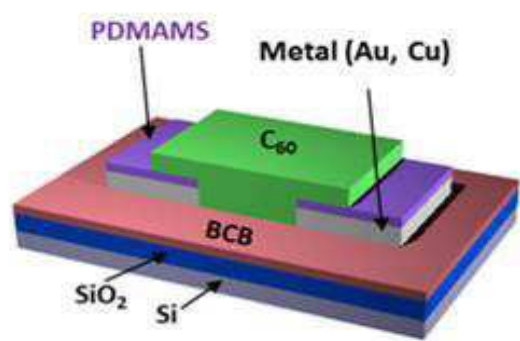
도면6



도면7



도면8



도면9

