



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월10일
(11) 등록번호 10-1927370
(24) 등록일자 2018년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/05 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)
C08L 43/04 (2006.01) C08L 93/02 (2006.01)
H01L 21/205 (2006.01) H01L 21/31 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/052 (2013.01)
C08K 5/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0168804

(22) 출원일자 2016년12월12일

심사청구일자 2016년12월12일

(65) 공개번호 10-2018-0067275

(43) 공개일자 2018년06월20일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140023114 A*

KR1020150040406 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(72) 발명자

임성갑

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생
명화학공학과

박관용

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생
명화학공학과

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 17 항

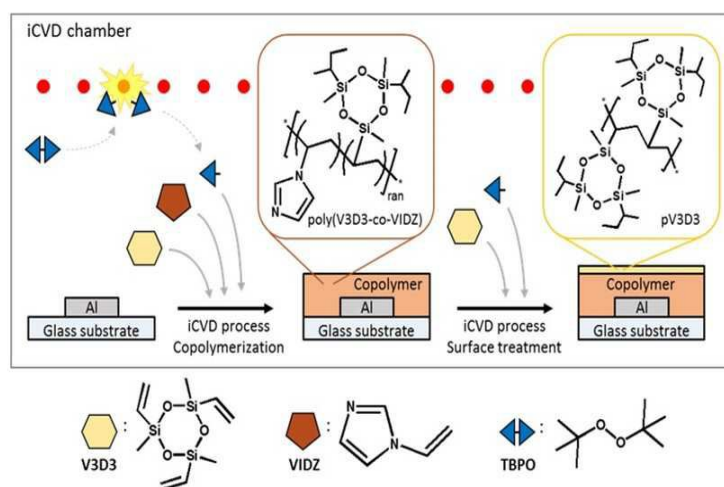
심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 유기 박막 트랜지스터용 기능성 절연체 박막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 화학기상증착법을 이용하여 개시제, 무극성 단량체 및 전자주개 그룹을 포함하는 단량체를 중합시켜 공중합체를 형성하고 공중합체가 형성된 기판 상에 무극성 중합체로 표면처리함으로써 유기 박막 트랜지스터용 절연막을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 공중합체의 조성에 따라서 고분자 절연막의 표면이 아닌 내부 전하농도 및 유기 박막 트랜지스터의 문턱전압을 조절할 수 있다. 또한, 개시제, 무극성 단량체 및 큰 전기음성도를 가진 그룹을 포함하는 단량체를 중합시켜 공중합체를 형성하여 유기 박막 트랜지스터의 동작 안정성을 향상시킬 수 있다. 두 공중합체 모두 매우 얇은 두께에서도 우수한 절연특성을 나타내어 저전압 구동 소자를 위한 게이트 절연막으로 적합한 유기 박막 트랜지스터용 절연체 박막의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 43/04 (2013.01)

C08L 93/02 (2013.01)

H01L 21/205 (2013.01)

H01L 21/31 (2013.01)

H01L 51/0067 (2013.01)

H01L 51/0094 (2013.01)

(72) 발명자

성혜정

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생
명화학공학과

최준환

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생
명화학공학과

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는 개시제를 사용한 화학기상증착(iCVD)을 이용한 유기 박막 트랜지스터용 절연막의 제조방법:

(a) 개시제, 무극성 단량체 및 전자주개 그룹을 포함하는 단량체를 iCVD 반응기 내로 유입시킨 다음, 개시제로부터 형성된 라디칼이 상기 무극성 단량체 또는 상기 전자주개 그룹을 포함하는 단량체를 공격하여 기판 상에 무극성 단량체 및 전자주개 그룹을 포함하는 단량체의 공중합체를 형성하는 단계; 및

(b) (a) 단계의 반응을 정지시킨 다음, 진공상태에서 개시제 및 무극성 단량체를 투입하고 중합반응시켜 무극성 중합체로 상기 공중합체가 형성된 기판을 표면처리하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기판은 유리, 금속, 금속산화물, 목재, 종이, 섬유, 플라스틱, 고무, 피혁 및 실리콘으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 무극성 단량체 및 상기 전자주개 그룹을 포함하는 단량체는 비닐기(vinyl group)를 2개 이상 포함하는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 무극성 단량체는 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산, 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 전자주개 그룹을 포함하는 단량체는 1-비닐이미다졸(1-vinylimidazole), 2-디메틸아미노에틸 메타아크릴레이트(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate), N-(4-비닐벤질)-N,N-디메틸아민(N-(4-vinylbenzyl)-N,N-dimethylamine) 및 4-비닐피리딘(4-vinylpyridine)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 전자주개 그룹을 포함하는 단량체는 불소 작용기를 가진 단량체인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 불소 작용기를 가진 단량체는 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-헵타데카플루오로데실 메타아크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-heptafluorodecyl methacrylate(PFDMA),

1H, 1H, 2H, 2H-헵타데카플루오로데실 아크릴레이트(1H, 1H, 2H, 2H-heptadecafluorodecyl acrylate), 펜타플루오로페닐 메타아크릴레이트(pentafluorophenyl methacrylate) 및 2-퍼플루오로헥실에틸 메타아크릴레이트(2-perfluorohexylethyl methacrylate)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 기판의 온도를 25~38℃, 반응기내 압력을 200~400mTorr로 유지하면서 10~60 분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 무극성 단량체와 전자주개 그룹을 포함하는 단량체의 투입량(몰비)은 1:0.01~100인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막의 제조방법.

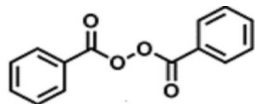
청구항 10

제1항에 있어서, 상기 무극성 단량체:개시제: 전자주개 그룹을 포함하는 단량체의 투입속도(sccm)는 0.73~3.27:1.49:4.37인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막의 제조방법.

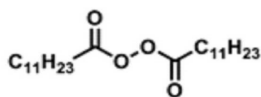
청구항 11

제1항에 있어서, 상기 개시제는 화학식 1 내지 화학식 5의 퍼옥사이드(peroxide) 화합물 및 벤조페논(benzophenone) 화합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막의 제조방법.

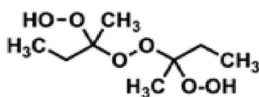
[화학식 1]



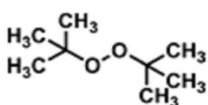
[화학식 2]



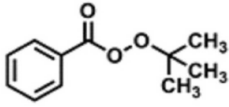
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



청구항 12

기판 위에 무극성 단량체와 전자주게 그룹을 포함하는 단량체의 공중합체가 15~1000nm 두께로 증착되고, 그 상부에 무극성 단량체의 중합체가 3~100nm 두께로 표면처리되어, 전체 막의 두께가 18~1100nm이고, 절연특성이 $\pm 3 \text{ MV/cm}$ 범위에서 10^{-7} A/cm^2 이하인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 무극성 단량체와 전자주게 그룹을 포함하는 단량체의 몰비율이 6:1 ~ 1:6인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막.

청구항 14

알루미늄이 증착된 유리기판 위에 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산과 1-비닐이미다졸의 공중합체가 15~1000nm 두께로 증착되고, 그 상부에 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산 중합체가 3~100nm 두께로 표면처리되어, 전체 막의 두께가 18~1100nm이고, 절연특성이 $\pm 3 \text{ MV/cm}$ 범위에서 10^{-7} A/cm^2 이하인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막.

청구항 15

제14항에 있어서, 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산과 1-비닐이미다졸의 몰비율이 6:1~1:6인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막.

청구항 16

알루미늄이 증착된 유리기판 위에 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산과 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트의 공중합체가 70~1000nm의 두께로 증착되고, 그 상부에 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록 중합체가 3~100nm 두께로 표면처리되며 절연특성이 $\pm 2 \text{ MV/cm}$ 범위에서 10^{-8} A/cm^2 이하인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막.

청구항 17

제16항에 있어서, 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산과 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트의 몰비율이 3:1~4:1인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 박막 트랜지스터용 절연체 박막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 화학기상증착법을 이용하여 공중합체 고분자 절연막을 제조하고 그 조성에 따라서 고분자 절연막의 표면이 아닌 내부 전하농도를 조절하여 문턱전압을 조절하거나, 절연막 내에 전기음성도가 큰 작용기를 도입하여 동작 안정성을 향상시킬 수

있으며, 매우 얇은 두께에서도 우수한 절연특성을 나타내어 저전압 구동 소자를 위한 게이트 절연막으로 적합한 유기 박막 트랜지스터용 절연체 박막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

유기 박막 트랜지스터는 값싼 가격과 유연성 및 경량화 때문에 많은 관심을 받게 되었고 다양한 전자소자에 응용되어 왔다. 유기 박막 트랜지스터는 전자소자에서 전류를 흘려주거나 차단하는 전기적 스위치 역할을 한다. 이러한 유기 박막 트랜지스터에는 두 가지 중요한 변수가 있는데, 하나는 이동성(mobility)이고 또 다른 하나는 문턱전압(threshold voltage, V_T)이다. 이동성(mobility)의 경우 전류가 흐를 때 얼마나 잘 흐르는지를 나타내므로 대부분의 응용분야에서 클수록 좋다. 유기 박막 트랜지스터에서 이동성은 보통 절연체(insulator)의 표면 성질에 영향을 많이 받기 때문에 표면 처리를 통해 이동성을 향상시키려는 연구가 많이 이뤄져 왔다. 반면 V_T 의 경우 무조건 작다고 좋지 않다. 예를 들어, 집적회로에 적용할 경우 회로 설계에 따라 원하는 V_T 로 조절할 수 있어야 한다. 따라서 유기 박막 트랜지스터의 V_T 를 조절하기 위한 연구가 이루어져 왔다.

[0004]

예를 들어, 절연 층이나 전극을 추가로 도입하는 부동 게이트(floating gate) 또는 이면 게이트 구조물(back gate structure) 등이 있다. 하지만 이는 회로 제작 시 구조가 복잡해 진다는 단점이 있다. 또 다른 방법으로는 절연체(insulator)와 반도체(semiconductor) 사이 계면의 전하(charge)나 전기장(electric field)을 조절하는 방법이다. 대표적으로 자기조립 단분자막(self-assembled monolayers, SAMs)를 통해 절연체에 표면 처리하는 방법이 있다. SAM의 분자 구조에 따라 분자 내에 쌍극자모멘트(dipole moment)가 존재하고 절연체와 반도체의 계면에 SAM이 규칙적으로 배열함으로써 정전위가 형성되는 것이다. 또는 분자 내에 전자주기(electron donating) 또는 전자끌기(electron withdrawing) 성질을 갖는 그룹(group)이 있어서 전하를 트랩(trap)하여 전하를 띠게 된다. 이때 정전위의 방향 또는 트랩된 전하에 따라 동일한 게이트(gate) 전압이라 하더라도 반도체 채널에서 느끼는 전기장의 힘이 달라져서 V_T 가 조절되는 것이다. 하지만 이러한 SAM 처리는 절연체 표면의 특성도 바꾸기 때문에 V_T 뿐만 아니라 이동성 역시 영향을 미친다. 대체로 문턱전압 조절(threshold voltage control)을 위한 표면처리는 극성 작용기이거나 트랩부위(trap site)가 존재하므로 이동성에 악영향을 미친다. 절연체의 표면 처리로는 이동성에 대해 독립적으로 문턱전압을 조절할 수 없다는 한계가 있다. 절연체의 표면 전하뿐만 아니라 내부의 전하도 문턱전압에 영향을 미친다. 만약 내부의 전하로 문턱전압을 조절한다면 이동성과는 독립적으로 문턱전압을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 이동성 향상을 위한 표면처리를 별개로 진행할 수 있을 것이다. 하지만 아직까지 유기 박막 트랜지스터에서는 절연체 내부의 전하를 조절하여 문턱전압을 조절하는 시도는 이뤄지지 않았다.

[0006]

또한, 유기 박막 트랜지스터의 중요한 이슈 중 하나는 트랜지스터의 동작 안정성이다. 게이트에 지속적으로 전압을 걸면 반도체/절연막 계면에 전하가 축적되는데, 이 과정에서 일부 전하는 절연막의 에너지장벽을 넘어 움직이지 않은 전하(immobile charge)로 전환된다. 이로 인해 트랜지스터의 문턱 전압이 증가하고, 같은 전압에서의 드레인(drain) 전류가 감소하는 문제가 발생한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 p-타입 유기 박막 트랜지스터에서 절연막과 반도체 사이에 불소 작용기를 가진 고분자를 도입하여 동작 안정성을 향상시킨 선행 연구가 있다. (J. Kim *et al.*, The origin of excellent gate-bias stress stability in organic field-effect transistor employing fluorinated-polymer gate dielectrics, Advanced Materials, Vol. 26, September 2014, pp7241-7246) 불소 작용기를 가진 고분자를 도입하면 p-타입 유기 박막 트랜지스터의 전하 운반체인 hole에 대한 에너지 장벽이 증가하여 전하 트랩의 발생이 감소하고 이는 동작 안정성의 향상으로 이어진다. 하지만 선행 연구에서는 절연막에 추가적으로 표면처리 층을 도입하였기 때문에 공정 단계의 수가 늘어나는 단점이 있어, 절연막 제조 과정에서 전기음성도가 큰 작용기를 도입한다면 좀 더 공정을 단순화시킬 수 있을 것이다.

[0008]

이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 화학기상증착법을 이용하여 공중합체 고분자 절연막을 제조하여 절연막 내부에 여러 작용기를 도입할 수 있었다. 그 결과, 도입되는 작용기 및 그 조성에 따라서 문턱전압을 조절하거나 동작 안정성을 향상시킬 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010]

본 발명의 목적은 절연체 내부의 전하를 조절함으로써 유기 박막 트랜지스터의 문턱전압을 조절하거나 절연체에

전기 음성도가 큰 원소를 도입하여 유기 박막 트랜지스터의 동작 안정성을 향상시킬 수 있는 고분자 절연막을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 개시제, 무극성 단량체 및 전자주게 그룹을 포함하는 단량체를 iCVD 반응기 내로 유입시킨 다음, 개시제로부터 형성된 라디칼이 단량체를 공격하여 기판 상에 무극성 단량체 및 전자주게 그룹을 포함하는 단량체의 공중합체를 형성하는 단계; 및 (b) (a) 단계의 반응을 정지시킨 다음, 진공상태에서 개시제 및 무극성 단량체를 투입하고 중합반응시켜 무극성 중합체로 상기 공중합체가 형성된 기판을 표면처리하는 단계를 포함하는 개시제를 사용한 화학기상증착(iCVD)을 이용한 유기 박막 트랜지스터용 절연막의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명은 또한, 기판 위에 무극성 단량체와 전자주게 그룹을 포함하는 단량체의 공중합체가 15~1000nm 두께로 증착되고, 그 상부에 무극성 단량체의 중합체가 3~100nm 두께로 표면처리되어, 전체 막의 두께가 18~1100nm이고, 절연특성이 $\pm 3\text{MV/cm}$ 범위에서 10^{-7}A/cm^2 이하인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막을 제공한다.
- [0014] 본 발명은 또한, 알루미늄이 증착된 유리기판 위에 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산과 1-비닐이 미다졸의 공중합체가 15~1000nm 두께로 증착되고, 그 상부에 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산 중합체가 3~100nm 두께로 표면처리되어, 전체 막의 두께가 18~1100nm이고, 절연특성이 $\pm 3\text{ MV/cm}$ 범위에서 10^{-7}A/cm^2 이하인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막을 제공한다.
- [0015] 본 발명은 또한, 알루미늄이 증착된 유리기판 위에 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산과 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트의 공중합체가 70~1000nm로 증착되고, 절연특성이 $\pm 2\text{ MV/cm}$ 범위에서 10^{-8}A/cm^2 이하인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막을 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따른 개시제를 사용한 화학기상증착(iCVD)을 이용한 유기 박막 트랜지스터용 절연막은 수십 nm의 매우 얇은 두께에서도 우수한 절연특성을 가지며, 극성 또는 전하를 띄는 추가층을 도입하는 등의 추가적인 처리 없이 화학기상증착법을 이용하여 공중합체의 조성을 변화시킴으로써 절연막 자체의 내부 전하를 조절하고, 표면 처리를 통해 이동도(mobility)와는 독립적으로 문턱전압을 조절하거나 절연막 내에 전기 음성도가 큰 원소를 도입하여 동작 안정성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명에 따라 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용하여 절연막을 증착하는 과정을 개략적으로 iCVD 공정 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 V3D3와 VIZ의 공중합체의 FTIR 스펙트럼 결과(a) 및 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 분석 결과(b)를 나타낸 도면이다.
- 도 3는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 V3D3와 VIDZ의 공중합체의 원자간력 현미경(atomic force microscope, AFM) 분석 결과(a), 접촉각 분석(b) 및 표면 에너지 분석 결과(c)를 나타낸 도면이다.
- 도 4은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MIM(metal-insulator-metal) 소자의 전기적 절연특성을 도시한 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 n-형 반도체(n-type semiconductor)인 C60를 이용한 소자의 단면도(a), 그에 따른 이동곡선(transfer curve)(b~c) 및 문턱전압과 이동성을 도시한 그래프이다(d~e).
- 도 6은 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 V3D3와 PFDMA의 공중합체의 화학구조식(a), FTIR 스펙트럼 결과(b) 및 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 분석 결과(c)를 나타낸 도면이다.
- 도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 V3D3와 PFDMA의 공중합체의 물 접촉각 및 AFM 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 8은 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 poly(V3D3-co-PFDMA)의 전기적 절연특성을 MIM(metal-insulator-metal) 소자를 통해 평가한 그래프이다.

도 9은 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 p-형 반도체(p-type semiconductor)인 펜타센(pentacene)을 이용한 소자의 OTFT의 이동곡선(transfer curve)이다.

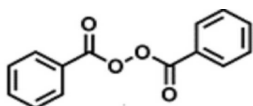
도 10는 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 p-형 반도체(p-type semiconductor)인 펜타센(pentacene)을 이용한 소자의 동작안정성 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 다른 식으로 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 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0022] 본 발명에서는 화학기상증착법을 이용하여 공중합체 고분자 절연막을 제조하여 고분자 박막 내부의 다양한 작용기를 손쉽게 도입하고 조절할 수 있다. iCVD를 통해 전자주게(electron donating) 작용기를 도입하여 그 구성에 따라서 고분자 절연막의 내부 전하농도를 조절할 수 있으며, 특히, 공중합체 절연막의 두께가 20 nm 이하의 매우 얇은 두께에서도 우수한 절연특성을 나타내어 저전압 구동 소자를 위한 게이트 절연막으로 적합한 것을 확인하였다. 또한 더 나아가 동일 공정을 이용하여 무극성 고분자를 이용하여 수 nm의 표면처리를 한 결과, 절연막의 표면 성질을 동일하게 함으로써 이동성(mobility)은 그대로 유지하면서 절연막 내부의 전하량을 조절함으로써 문턱전압을 조절할 수 있는 것을 확인하였다.
- [0024] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 개시제, 무극성 단량체 및 전자주게 그룹을 포함하는 단량체를 iCVD 반응기 내로 유입시킨 다음, 개시제로부터 형성된 라디칼이 단량체를 공격하여 기판 상에 무극성 단량체 및 전자주게 그룹을 포함하는 단량체의 공중합체를 형성하는 단계; 및 (b) (a) 단계의 반응을 정지시킨 다음, 진공상태에서 개시제 및 무극성 단량체를 투입하고 중합반응시켜 무극성 중합체로 상기 공중합체가 형성된 기판을 표면처리하는 단계를 포함하는 개시제를 사용한 화학기상증착(iCVD)을 이용한 유기 박막 트랜지스터용 절연막의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0026] 상기 기판은 특별히 제한되지 않으나, 이용목적에 따라서, 유리, 금속, 금속산화물, 목재, 종이, 섬유, 플라스틱, 고무, 피혁, 실리콘 웨이퍼 등을 이용할 수 있다. 상기 플라스틱으로는 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리스티렌(polystyrene, PS), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리아미드(polyamides, PA), 폴리에스터(polyester, PES), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, PVC), 폴리우레탄(polyurethanes, PU), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene chloride, PVDC), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리테트라에테르케톤(polyetheretherketone, PEEK), 폴리에테르이미드(polyetherimide, PEI) 등을 사용할 수 있다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 단량체는 비닐기(vinyl group)를 2개 이상 포함할 수 있으며, 무극성 단량체는 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산(1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane; V3D3), 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산(1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane; V3D3)을 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 전자주게 그룹을 포함하는 단량체는 1-비닐이미다졸(1-vinylimidazole), 2-디메틸아미노에틸 메타아크릴레이트(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate), N-(4-비닐벤질)-N,N-디메틸아민(N-(4-vinylbenzyl)-N,N-dimethylamine) 및 4-비닐피리딘(4-vinylpyridine)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 1-비닐이미다졸을 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 또한, 불소 작용기를 가진 단량체는 예를 들면, 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(PFDMA), 1H,1H,2H,2H-헵타데카플루오로데실 아크릴레이트(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecyl acrylate), 펜타플루오로페닐 메타아크릴레이트(pentafluorophenyl methacrylate) 및 2-퍼플루오로헥실에틸 메타아크릴레이트(2-perfluorohexylethyl methacrylate)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트를 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

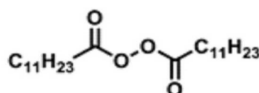
- [0029] iCVD 공정을 이용하여 단량체와 개시제의 도입유량을 조절하면 다양한 조성을 갖는 공중합체를 만들 수 있다. 상기 무극성 단량체와 전자주게 그룹을 포함하는 단량체의 투입량(몰비)은 1 : 0.01 ~ 100, 바람직하게는 1 : 1 ~ 10, 더욱 바람직하게는 1 : 1.37 ~ 5.99일 수 있다.
- [0030] 상기 단량체의 투입량(몰비)의 범위에서 투입량이 증가할수록 공중합체 내부에 단량체 농도 역시 증가하지만 두 단량체의 공중합체 내부에서 농도는 투입량 비와 절대적으로 동일하지는 않다. 그 이유는 단량체의 증기압에 따라 기관에 흡착되는 양 또한 달라져서 증기압이 낮은 단량체일수록 투입량을 높여야 하기 때문이다.
- [0031] iCVD 공정을 이용하여 단량체와 개시제의 도입유량을 조절하면 다양한 조성을 갖는 공중합체를 만들 수 있다. 상기 무극성 단량체:개시제: 전자주게 그룹을 포함하는 단량체의 투입속도(sccm)는 0.73~3.27:1.49:4.37일 수 있다.
- [0032] 본 발명에서 이용되는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)는 기상의 개시제(initiator)를 라디칼(radical)로 분해하여 단량체의 중합을 일으키는 장치이다. 개시제로는 tert-부틸 퍼옥사이드(tert-butyl peroxide, TBPO)와 같은 과산화물(peroxide)이 주로 사용되는데, 이 물질은 110 정도의 끓는점을 갖는 휘발성 물질로서, 약 150 전후에서 열분해를 하게 된다. 상기 개시제로 tert-부틸 퍼옥사이드와 같이 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하는 것 말고도, UV와 같은 빛에 의해서도 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등을 이용할 수도 있다.
- [0033] iCVD 공정은 가열된 필라멘트 열원이나 UV 등의 에너지 공급으로 박막의 증착이 일어나기 때문에 기존의 무기박막 증착용 CVD 공정과 크게 다를 것이 없어 보이지만, iCVD 공정은 200℃에서 350℃ 사이의 낮은 필라멘트 온도에서 공정이 이루어지며, 중합체 박막이 증착되는 기관 표면의 온도가 10~50℃로 낮게 유지될 수 있다. 이런 낮은 표면 온도로 인해, iCVD는 종이나 옷감 같은 기계적 화학적 충격에 약한 여러 기관 위에 중합체 박막을 입히는 데에 유용하게 쓰일 수 있다. 그리고, 50mTorr에서 1000mTorr 사이의 진공상태에서 공정이 이루어지기 때문에 고진공 장비가 필요하지 않으며, 단량체와 개시제의 양은 주입밸브에서 조절된다.
- [0034] 본 발명에 의한 공중합체의 iCVD 증착에서 단량체 & 개시제의 투입속도, 증착기 압력 그리고 기관 온도 등이 iCVD 고분자 증착에 변수로 작용한다. 공중합체의 경우 단량체들의 증기압이 공중합체 조성을 결정하는 중요한 역할을 한다. 예를 들면, V3D3의 증기압은 400mTorr로 VIDZ의 증기압인 500mTorr보다 약간 낮다. 즉, 두 단량체가 증착기에 동일하게 도입되면 낮은 증기압을 가진 V3D3가 더 많이 기관 위에 증착된다. 그렇기 때문에 본 발명의 실시예에서는 VIDZ의 투입속도를 높게 고정시킨 상태에서 V3D3의 투입량을 미세하게 조절하여 공중합체의 조성을 조절할 수 있다.
- [0035] 두 단량체의 증기압 차이는 증착기 압력에 영향을 주며, 기관의 온도 또한 iCVD 고분자 증착에 변수로 작용한다.
- [0036] 상기 (a) 단계에서 기관의 온도를 25~38℃, 반응기내 압력을 300~600mTorr로 유지하면서 5~60분 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 기관의 온도가 25℃ 미만인 경우 흐릿(foggy)하게 증착될 수 있고, 38℃를 초과할 경우 증착속도가 느려지는 문제가 있으며, 상기 반응기내 챔버의 압력이 300mTorr 미만이거나 600mTorr를 초과할 경우 증착이 이루어지지 않거나 증착속도가 느려지는 문제가 있다. 그리고, 상기 증착시간은 증착 두께와 관련이 있으므로, 절연막의 목표 두께에 따라 증착시간을 조절한다.
- [0037] 상기 개시제는 화학식 1 내지 화학식 5중에서 선택되는 퍼옥사이드(peroxide) 계열 화합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 화학식 4의 tert-부틸퍼옥사이드를 사용할 수 있다. 또한, UV와 같은 빛에 의해서도 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등도 사용할 수 있지만 이에 국한되는 것은 아니다.

[0038] [화학식 3]



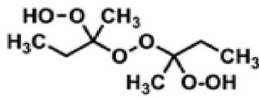
[0039]

[0040] [화학식 4]



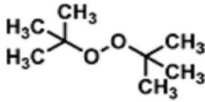
[0041]

[0042] [화학식 5]



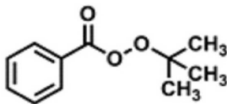
[0043]

[0044] [화학식 6]



[0045]

[0046] [화학식 7]



[0047]

[0049] iCVD의 증착시간을 늘려 절연막 두께를 증가시킬 수 있으며, 보통 두께가 증가하면 절연특성 또한 우수하다. 그러나 저전압 구동을 위해서 얇은 두께를 가진 절연특성이 우수한 박막이 필요한데, 이를 제조하는 것이 어렵다.

[0050] 또한, 본 발명은 다른 관점에서 기판 위에 무극성 단량체와 전자주게 그룹을 포함하는 단량체의 공중합체가 15~1000nm 두께, 바람직하게는 15~100nm 두께로 증착되고, 그 상부에 무극성 단량체의 중합체가 3~100nm 두께, 바람직하게는 3~10nm 두께로 표면처리되어, 전체 막의 두께가 18~1100nm, 바람직하게는 18~110nm이고, 절연특성이 ± 3 MV/cm 범위에서 10^{-7} A/cm² 이하, 바람직하게는 10^{-8} ~ 10^{-7} A/cm²인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막에 관한 것이다.

[0052] 본 발명에 있어서, 상기 무극성 단량체와 전자주게 그룹을 포함하는 단량체의 몰비율이 6:1 ~ 1:6 일 수 있다.

[0053] 또한, 본 발명은 또 다른 관점에서 알루미늄이 증착된 유리기판 위에 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산과 1-비닐이미다졸의 공중합체가 15~1000nm 두께, 바람직하게는 15~100nm 두께로 증착되고, 그 상부에 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산 중합체가 3~100nm 두께, 바람직하게는 3~10nm 두께로 표면처리되어, 전체 막의 두께가 18~1100nm, 바람직하게는 18~110nm이고, 절연특성이 ± 3 MV/cm 범위에서 10^{-7} A/cm² 이하, 바람직하게는 10^{-8} ~ 10^{-7} A/cm²인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막에 관한 것이다.

[0054] 본 발명에 있어서, 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산과 1-비닐이미다졸의 몰비율이 6:1 ~ 1:6 일 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명은 또한, 기판 위에 무극성 단량체와 불소 작용기를 포함하는 단량체의 공중합체가 70~1000nm, 바람직하게는 70~100nm 두께로 증착되고, 절연특성이 ± 2 MV/cm 범위에서 10^{-8} A/cm² 이하인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막에 관한 것이다.

[0057] 본 발명에서 불소 작용기를 가진 절연막을 합성하기 위해 개시제를 이용한 화학적 기상 증착법(initiated chemical vapor deposition, iCVD)을 이용하여 수십 nm의 매우 얇은 두께에서도 우수한 절연특성을 가지는 고분자 절연막을 합성할 수 있고, 다양한 작용기를 도입할 수 있으며, 그 양을 조절 가능하다는 것을 이용하여, 고분자 박막의 절연특성 확보를 위한 V3D3와 불소 작용기 도입을 위한 PFDMA의 두 단량체를 이용한 공중합체를 합성하였다.

[0058] 따라서, 본 발명은 또 다른 관점에서 알루미늄이 증착된 유리기판 위에 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산과 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트의 공중합체가 70~1000nm, 바람직하게는 70~100nm 두께로 증착되고, 절연특성이 ± 2 MV/cm 범위에서 10^{-8} A/cm² 이하, 바람직하게는 10^{-10} ~ 10^{-8} A/cm², 더욱 바람직하게는 10^{-10} ~ 10^{-9} A/cm²인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터용 절연막에 관한 것이다.

[0059] 본 발명에 있어서, 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산과 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-

헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트의 몰비율이 3:1 ~ 4:1일 수 있다. 상기 비율은 단량체를 주입시키는 속도의 비율이 아닌 실제 합성된 고분자에서의 두 단량체의 비율이다.

[0061] 도 1(a)는 본 발명의 일 실시예에 따라 iCVD를 이용하여 절연막을 증착하는 과정을 나타낸 것이다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 iCVD 공정을 이용하여 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸 사이클로트리실록산(1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane, V3D3)와 1-비닐이미다졸(1-vinylimidazole, VIDZ) 단량체를 사용하여 공중합체를 제조할 수 있다.

[0062] 종래에는 iCVD 공정을 이용하여 증착한 pV3D3는 10nm 이하의 매우 얇은 두께에서도 우수한 절연특성(10^{-9} A/cm² at 3MV/cm)을 나타내었다. 여기에 전하를 도입하기 위해 아민기(amine group)를 가지고 있는 VIDZ를 공단량체(co-monomer)로 사용할 수 있다. 아민의 경우 전자주개 작용기(electron-donating group)로 홀(hole)을 트랩(trap)해서 양의 전하를 띤다고 알려져 있다. 따라서 절연막 내부에 전하를 도입하기 위해 iCVD를 이용하여 V3D3와 VIDZ의 공중합체인 폴리(1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸 사이클로실록산-co-1-비닐이미다졸(poly(1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane-co-1-vinylimidazole, poly(V3D3-co-VIDZ)))를 합성할 수 있다.

[0064] iCVD는 기상 공정이기 때문에 공중합시 두 가지 물질의 혼합 문제 없이 균일하게 섞인 고분자 박막을 만들 수 있다. 또한 반응 챔버 내부로 주입하는 기상의 단량체 양에 따라 공중합체 내부의 단량체 비율을 손쉽게 조절할 수 있다는 큰 장점이 있다. 또한 iCVD는 기상에서 단량체와 라디칼(radical)이 표면에 흡착하여 중합이 일어나는 표면 성장(surface growing)이므로 컨포멀 코팅(conformal coating)으로 매우 얇게 증착하는 것이 가능하다. 이러한 장점을 이용하여 iCVD 하나의 공정으로 공중합체 절연막의 표면처리도 시행할 수 있다. 일반적으로 유기 박막 트랜지스터에서 절연막 표면은 채널(channel)과 맞닿아 있기 때문에 무극성의 낮은 표면 에너지를 가질수록 소자 성능에 유리하다. 따라서 표면처리를 위해 무극성의 pV3D3를 계면층(interfacial layer, IL)으로 이용할 수 있다.

[0065] 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.

[0067] [실시예]

[0068] 제조예 1: iCVD 공정을 이용하여 공중합체 poly(V3D3-co-VIDZ)의 제조

[0069] 2개의 단량체, 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸 사이클로실록산(1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane) (V3D3, 95%, Gelest, USA)과 1-비닐이미다졸(1-vinylimidazole, VIDZ, 99%, Aldrich, USA), 및 개시제 tert-부틸 퍼옥사이드(tert-butyl peroxide(TBPO), 98%, Aldrich, USA)를 이용하여 중합 및 공중합을 실시하였다. 단량체 및 개시제를 정제하지 않고 사용하였다. 증기화된 단량체 및 개시제를 iCVD 반응기(Daeki Hi-Tech Co., Ltd)에 주입하였다. 증기 플로우를 얻기 위하여, TBPO는 상온에서 유지하고, V3D3 및 VIDZ를 각각 40와 45로 가열하였다.

[0070] 공중합체 내 VIDZ 함량을 조절하기 위해 V3D3와 VIDZ의 상대적인 투입속도를 조절하였다. 본 제조예에서 VIDZ 및 TBPO의 투입속도를 각각 4.37 및 1.49sccm(standard cubic centimeter per minute)으로 설정하고, V3D3의 투입속도를 0.73 내지 3.27로 조절하면서 표 1에 나타낸 것과 같은 다양한 공중합체(copolymer 1, 2 및 3)를 제조하였다. 표 1에 나타난 바와 같이, 반응기의 압력과 기관의 온도를 450mTorr 및 30℃로 유지하였다. pV3D3를 증착하는 경우에는 단량체로 V3D3만 사용하고, V3D3 및 TBPO의 투입속도를 각각 4.12 및 1.61sccm으로 설정하였고, 반응기 압력과 기관 온도를 300mtorr 및 40℃로 유지하였다. 두 경우 모두 필라멘트 온도를 140℃로 설정하였다. 필름의 두께는 He-Ne 레이저(JDS Uniphase) 인터페로미터(interferometer)를 이용하여 동시에 측정하였다.

표 1

Insulator	C_i (nF/cm ²)	V_T (V)	Mobility (cm ² /V·s)	S.S. (V/decade)	I_{on}/I_{off}
Copolymer	27.5 (±0.3)	-2.4 (±0.1)	0.20 (±0.02)	-0.40 (±0.05)	> 10 ⁵
pV3D3	35.3 (±1.8)	-2.7 (±0.1)	0.38 (±0.02)	-0.39 (±0.02)	> 10 ⁵
SiO ₂	35.1 (±0.0)	-0.7 (±0.1)	0.29 (±0.01)	-1.89 (±0.08)	> 10 ⁴

[0071]

[0072] 제조예 2: iCVD 공정을 이용하여 공중합체 poly(V3D3-co-PFDMA)의 제조

[0073] p(V3D3-co-PFDMA) 공중합체를 제조하기 위하여 iCVD 반응기 내에 V3D3와 PFDMA 단량체를 각각 2.13, 0.32sccm 로 주입하고, TBPO 개시제를 0.85sccm 로 주입하였다. 기판 온도는 40℃, 반응기 내부 압력은 300mTorr로 유지 하며 개시제로부터 라디칼을 생성시키기 위해 필라멘트는 180℃로 가열하였다. 도 5(a)는 사용한 단량체 V3D3, PFDMA 및 합성된 공중합체 p(V3D3-co-PFDMA)의 화학구조식을 나타낸 것이다.

[0075] 실시예 1: FTIR 및 XPS를 이용한 공중합체의 조성 확인

[0076] 제조예에서 합성된 공중합체의 조성을 확인하기 위해 FT-IR 스펙트로미터(ALPHA FT-IR Spectrometer, BRUKER) 및 XPS로 측정하였다. poly(V3D3-co-VIDZ)의 경우에는 도 2(a)의 FT-IR 결과에서 볼 수 있듯이 V3D3와 VIDZ의 작용기를 모두 가지고 있음을 확인하였다. 특히, Copolymer 3에서 Copolymer 1로 갈수록 VIDZ의 작용기를 나타 내는 부분이 늘어나고 V3D3의 작용기를 나타내는 부분은 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 또한 도 2(b) 및 도 2(c)에 도시된 XPS 결과도 동일한 경향을 나타내는 것을 확인하였다. 하나의 V3D3 단량체에는 실리콘 원자가 세 개 들어 있고, VIDZ 단량체에는 질소 원자가 두 개 들어 있다. 도 2(c)에 나타낸 바와 같이, Copolymer 3에서 1 로 갈수록 N은 순차적으로 증가하고 Si는 감소하는 것을 확인하였다. 즉, 공정 조건에서 각 단량체의 주입량을 조절하여 VIDZ 함량을 순차적으로 조절이 가능함을 확인하였다.

[0077] 마찬가지로, poly(V3D3-co-PFDMA)의 경우에도 도 6(b)에 나타낸 바와 같이, 합성된 공중합체는 FTIR(Fourier transform infrared) 스펙트럼에서 pV3D3, pPFDMA 고분자가 가지고 있는 특징인 피크(peak)를 모두 가지고 있 음을 확인하였다(+로 표시한 Si-O-Si at 990 cm⁻¹ 및 *로 표시한 -CF₂-CF₃ at 1153 cm⁻¹). 또한, 도 6(c)의 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy) 스펙트럼에서도 합성된 공중합체는 Si와 F 원자 모두 가지 고 있음을 확인할 수 있었다.

[0079] 실시예 2: 공중합체의 표면 특성 분석

[0080] 공중합체의 표면 특성을 알아보기 위해서 원자간력 현미경(atomic force microscope, AFM) 분석을 실시하였다. 도 3(a)에 나타낸 바와 같이, poly(V3D3-co-VIDZ)의 경우에는 공중합이 일어나도 표면에서 큰 상분리가 관찰되 지 않고 균질(homogeneous)한 것을 확인하였다. 또한 표면의 자승평균평방근 거칠기(root-mean-square roughness, Rq)가 0.6nm 미만으로 매우 평평하여 절연막으로서 소자성능에 유리하고, 적층 구조인 유기 박막 트 랜지스터에 적합함을 확인하였다.

[0081] 반면, poly(V3D3-co-PFDMA)의 경우에는 도 7의 AFM 이미지에서 볼 수 있듯이 표면의 거칠기가 큰 것을 확인할 수 있었다. pV3D3는 평평한 표면으로 인해 OTFT 적용에 유리한 반면, pPFDMA는 표면 거칠기가 높아서 소자 적용 시 이동도가 크게 감소하는 것으로 알려져 있는데, 합성된 공중합체는 중간 정도의 표면 거칠기를 가지고 있다. 공중합체의 AFM 이미지에서 서로 다른 두 단량체가 있음에도 불구하고 상간 격리(phase segregation)가 관찰되

지 않았는데, 이는 기상에서는 서로 다른 두 물질이 쉽게 섞일 수 있다는 iCVD의 장점에 기인한 것이라고 할 수 있다.

[0083] 실시예 3: 공중합체의 접촉각 테스트

[0084] 공중합체의 접촉각(contact angle, CA)을 측정하여 표면 에너지를 살펴보았다. 도 3(b)에 나타난 바와 같이, pV3D3는 물 접촉각(water contact angle, CA)이 90도 정도로 소수성(hydrophobic)을 가진다. 필름 내부에 공중합체로 VIDZ 함량을 증가시킬수록 CA가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 VIDZ의 아민기(amine group)가 극성 작용기로 친수성(hydrophilic)이기 때문이다. 유기 박막 트랜지스터에서 절연막의 표면은 반도체의 전자수송 채널(charge transport channel)과 맞닿아 있기 때문에 무극성이면서 표면에너지가 낮을수록 유리하다. 절연막 표면으로는 공중합체보다는 pV3D3가 적합함을 알 수 있다. 따라서 본 발명에서는 pV3D3를 표면처리용 고분자로 선택한 것이다. 물론 iCVD에는 다양한 단량체를 매우 얇은 두께로 컨포멀 코팅이 가능하기 때문에 추후 각각의 반도체에 적합한 물질로 표면처리도 가능할 것으로 기대된다.

[0085] 또한 도 7에 나타난 바와 같이 합성된 poly(V3D3-co-PFDMA)의 접촉각은 94도 정도로 pV3D3와 pPFDMA 사이의 중간 정도의 발수성을 보였다.

[0087] 실시예 4: 공중합체를 이용한 MIM 소자의 전기적 절연특성

[0088] 합성한 공중합체들이 절연막으로 사용하는 것이 가능하려면 얇은 두께에서도 우수한 절연특성을 가지고 있어야 한다 따라서 공중합체를 이용하여 MIM(metal-insulator-metal) 소자를 제작하여 전기적 절연특성을 확인하였다.

[0089] 특히 절연막의 두께는 얇을수록 트랜지스터의 저전력 구동에 유리하므로 약 20nm 정도로 매우 얇은 두께의 공중합체막을 사용하여 절연특성을 확인하였다.

[0090] 그 결과, 도 4(a)에 나타난 바와 같이, 세 가지 공중합체 모두 3MV/cm의 높은 전기장에서도 누설 전류가 10^{-8} A/cm^2 정도로 절연특성이 매우 우수함을 확인하였다. 다음으로 공중합체들이 실제로 반도체/절연체 계면(semiconductor/insulator interface)에서 전하를 조절하는 것이 아닌 절연벌크(dielectric bulk)에서 전하를 조절하여 문턱전압을 조절하는 것이 가능한지 확인하기 위해 MIS(metal-insulator-semiconductor) 소자를 만들었다. N-type 유기물 반도체인 풀러렌 (fullerene, C_{60})를 사용하여 제작하였다. 일반적으로 플랫밴드전압(flat band voltage)은 반도체와 금속의 일함수(work function) 차이와 절연막의 표면 또는 벌크전하에 의해 좌우된다.

$$V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_s + Q_b}{C_i}$$

[0091]

[0092] ϕ_{ms} 는 반도체와 금속의 일함수(work function) 차이이고, Q_s 는 절연막의 표면 전하밀도(surface charge density), 그리고 Q_b 는 벌크전하밀도(bulk charge density)이다.

[0093] Al 전극 위에 VIDZ 함량이 다른 poly(V3D3-co-VIDZ) 공중합체를 약 20nm 두께로 증착하였고 그 위에 약 3 nm 두께의 pV3D3와 C_{60} 반도체를 순차적으로 증착하여 소자를 제작하였다. 공중합체를 이용하여 만든 MIS와 pV3D3만을 이용해서 만든 MIS의 C-V 곡선(curve)를 도 4(b)에 나타내었다. 여기서 금속과 반도체는 각각 Al과 C_{60} 로 ϕ_{ms} 는 일정하고, 반도체/절연체 계면(semiconductor/insulator interface)도 pV3D3 IL 덕분에 동일하여 Q_s 도 일정하다. 단지 벌크 공중합체 절연막의 조성만 조절하였는데, 그 결과, 공중합체를 이용한 MIS의 플랫밴드(flat band)가 네가티브(negative) 방향으로 이동(shift)하는 것을 확인하였다. 이는 공중합체 절연막 내에 pV3D3보다 양전하(positive charge)를 더 많이 가지고 있다는 것을 의미한다. 따라서 극성 모노머의 도입을 통해 절연막 내부의 전하량(Q_b)이 성공적으로 조절됨을 확인하였다.

[0094] 도 8에 나타난 바와 같이, poly(V3D3-co-PFDMA) 또한 70nm 두께에서도 공중합체는 우수한 절연특성을 나타냄을 확인하였다. 누설전류는 $\pm 2 \text{ MV/cm}$ 범위 내에서 10^{-9} A/cm^2 로 매우 낮은 수준이었고, 측정 범위 내에서 공중합체의 파괴(breakdown)는 일어나지 않았다.

- [0096] 실시예 5: 공중합체를 이용한 n-형 반도체 트랜지스터의 전기적 특성
- [0097] 실제로 공중합체 절연막을 OTFT(Organic Thin Film Transistor)에 적용하는 것이 가능한지 확인하기 위해 n-형 반도체(n-type semiconductor)인 C₆₀를 이용하여 소자를 제작하였다.
- [0098] 도 5(a)의 왼쪽 도면은 다양한 VIDZ 함량을 가진 공중합체 절연막을 적용한 소자이고 (b)는 실제 측정한 이동 곡선(transfer curve)이다. 도 5(d)에 나타난 바와 같이, 공중합체 절연막 내부의 VIDZ 함량에 따라 문턱전압이 순차적으로 감소함을 확인하였다. 하지만 공중합체 절연막의 경우 pV3D3보다 극성 표면을 가지고 있기 때문에 문턱전압이 조절됨과 동시에 이동성(mobility)도 감소하는 것을 확인하였다. 반면, 계면층(interfacial layer, IL)을 도입한 경우 도 5(a)의 오른쪽 도면과 (c)에 나타난 바와 같이, 문턱전압은 여전히 조절되면서도 이동성은 그대로 유지됨을 확인하였다. VIDZ의 함량은 공정 조건에 따라 연속적으로 조절할 수 있으므로 문턱전압도 원하는 값으로 조절할 수 있다. 특히 소자를 공핍방식(depletion mode)으로도 바꿀 수 있어서 다양한 회로 설계에 큰 도움이 될 것으로 기대된다.
- [0100] 결론적으로 본 발명의 실시예에 의하여 기상 증착 공정인 iCVD를 이용하여 25nm 이하의 매우 얇은 두께의 poly(V3D3-co-VIDZ) 절연체 박막을 제조하였다. 본 발명에 따라 공중합체 박막의 VIDZ 함량에 따라 절연체 박막 내부의 전하량을 조절하였고, 또한 동일 챔버 내에서 공중합체 표면에 pV3D3를 수 nm로 증착하였다. 그 결과 이동성(mobility)을 일정하게 유지하면서 문턱전압을 독립적으로 조절할 수 있었다. 이를 통해 향후 유기 박막 트랜지스터의 다양한 회로 및 응용분야에 적용할 때 큰 도움이 될 것으로 기대된다.
- [0102] 실시예 6: 공중합체를 이용한 p-형 반도체 트랜지스터의 전기적 특성
- [0103] 실제로 공중합체 절연막을 OTFT(Organic Thin Film Transistor)에 적용하는 것이 가능한지 확인하기 위해 p-형 유기 반도체(n-type semiconductor)인 펜타센(pentacene)을 이용하여 소자를 제작하였다.
- [0104] 도 9는 펜타센(pentacene) p-형 유기 반도체를 이용한 OTFT의 이동곡선(transfer curve)이다. 본 발명에서 합성한 공중합체 이외에도 pV3D3 및 가장 많이 사용하는 SiO₂를 이용하여 표준(reference) 소자를 제작하였다. 제작한 소자들의 파라미터들은 표 2에 기재하였다. 고분자 절연막(공중합체와 pV3D3)을 이용한 소자에서는 높은 on/off 비율과 작은 문턱전압이하에서의 기울기(subthreshold swing)를 보였는데, 이는 OTFT가 켜져 있는 상태와 꺼져있는 상태가 더 뚜렷하게 구별됨을 의미한다. 공중합체를 이용한 소자에서는 이동도가 약간 감소했는데, 이는 도 7에 나타나 있듯이 고분자의 표면 거칠기가 증가한 결과로 보인다.

표 2

Insulator ^a	C _i (nF/cm ²) ^a	V _T (V) ^a	Mobility (cm ² /V·s) ^a	S.S. (V/decade) ^a	I _{on} /I _{off} ^a
Copolymer ^a	27.5 (±0.3) ^a	-2.4 (±0.1) ^a	0.20 (±0.02) ^a	-0.40 (±0.05) ^a	> 10 ⁵
pV3D3 ^a	35.3 (±1.8) ^a	-2.7 (±0.1) ^a	0.38 (±0.02) ^a	-0.39 (±0.02) ^a	> 10 ⁵
SiO ₂ ^a	35.1 (±0.0) ^a	-0.7 (±0.1) ^a	0.29 (±0.01) ^a	-1.89 (±0.08) ^a	> 10 ⁴

- [0105]
- [0107] 마지막으로, 제작한 소자들의 동작 안정성을 테스트하였다. 동작 안정성은 게이트 전극에 -12V의 일정한 전압을 준 상태에서 시간에 따라 소자의 이동(transfer) 특성이 어떻게 변하는 지를 관찰하였다. 도 10(a)는 각 소자의 초기상태 및 1000초, 2000초, 3000초의 이동 특성이고, 도 10(a)의 그래프에서 -12V 지점에서의 전류가 초기상태에 비해 얼마나 감소하는지 도 10(b)에 나타내었다. 또한 이동 그래프가 게이트에 전압을 지속적으로 가하면

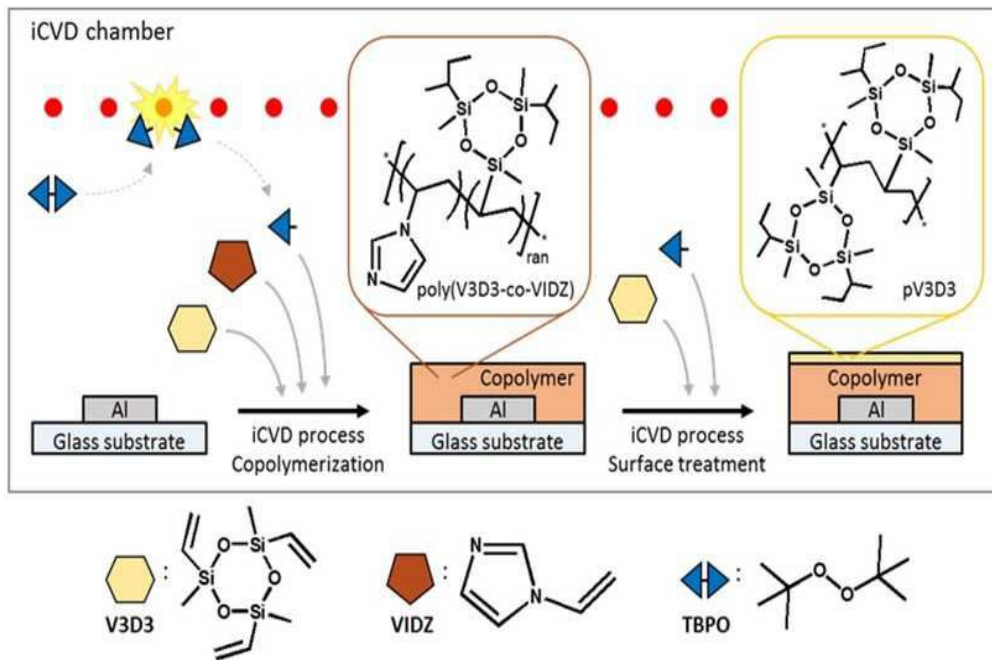
고전압쪽(오른쪽)으로 이동하는데, 이러한 이동이 얼마나 일어나는지를 문턱전압의 차이를 이용하여 도 10(c)에 나타내었다. 그래프에서 알 수 있듯이, 공중합체 절연막을 이용한 경우 초기상태에 비해 가장 작은 수준의 전류 감소 및 문턱전압의 이동이 일어났다. 따라서 본 발명에서 합성한 공중합체는 p-형 유기 박막 트랜지스터의 동작 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0109]

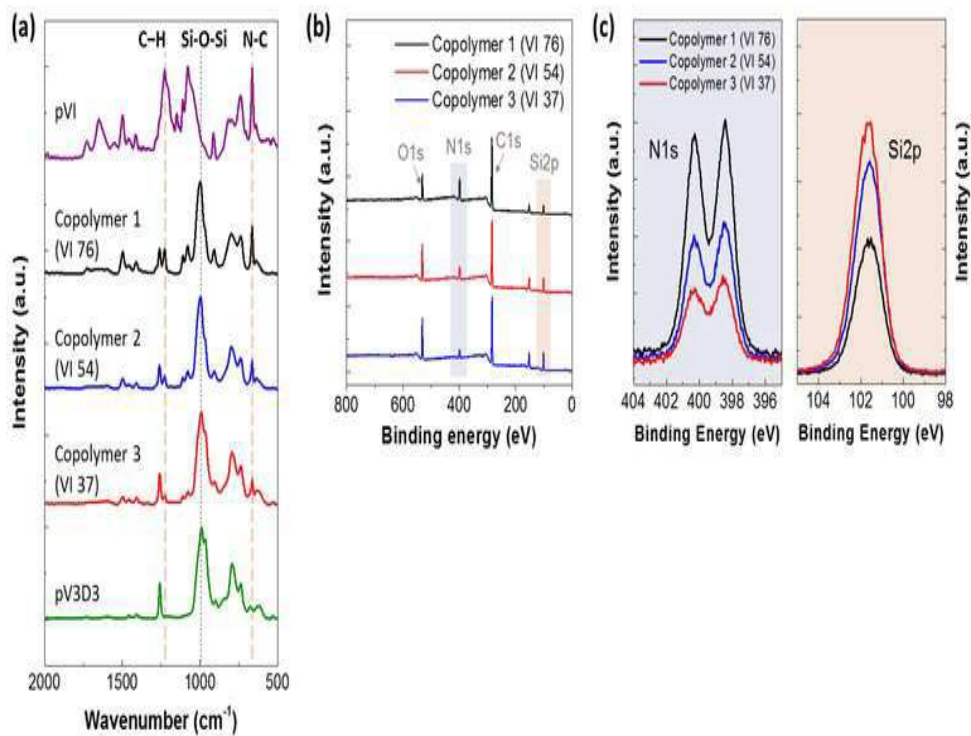
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

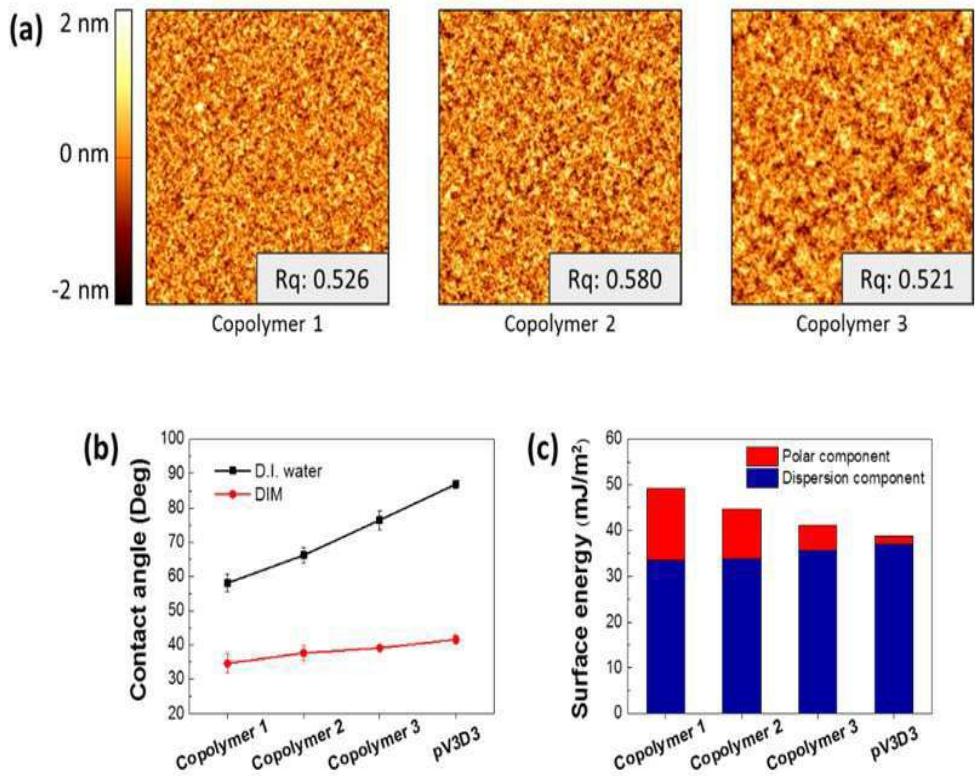
도면1



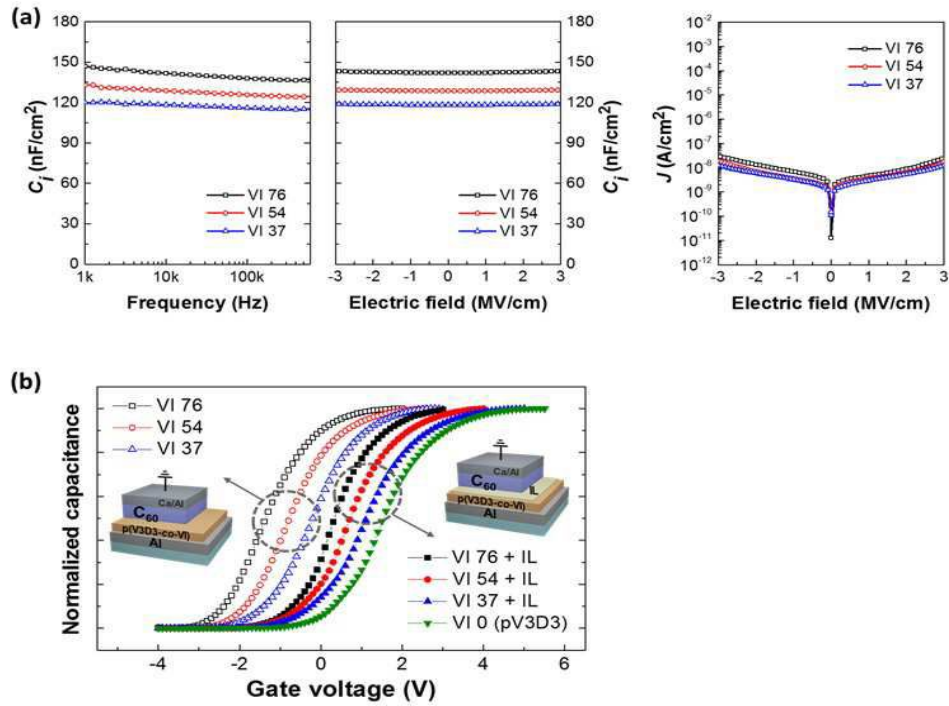
도면2



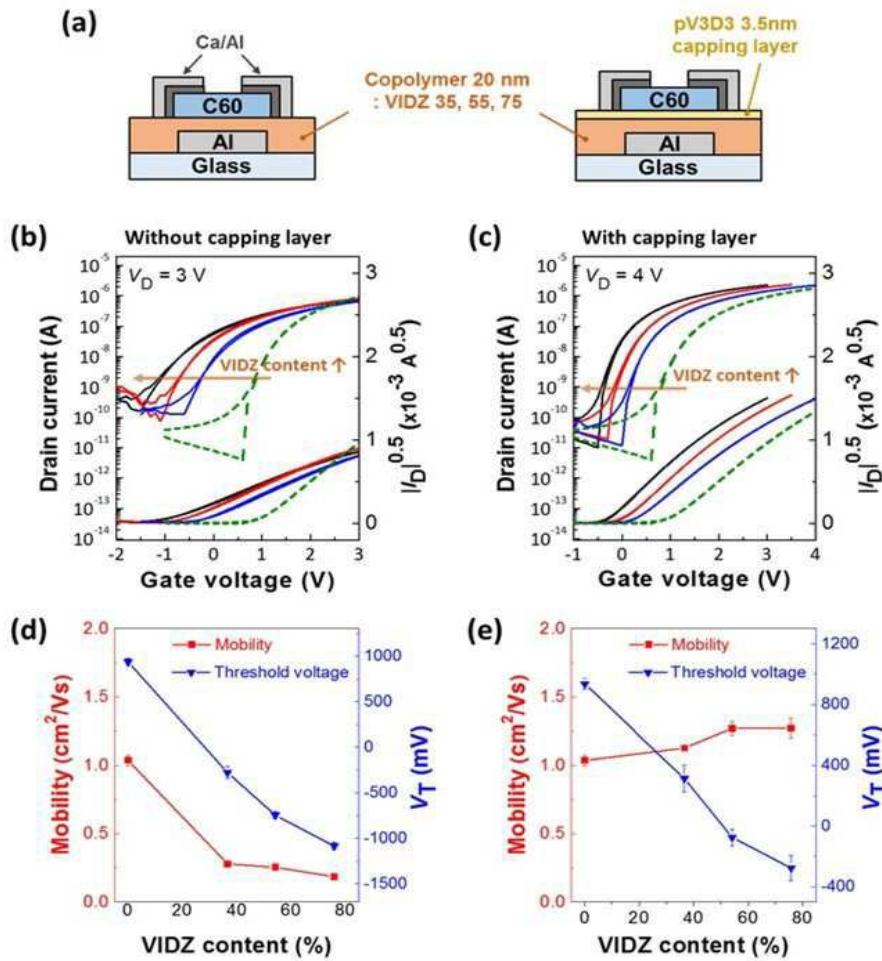
도면3



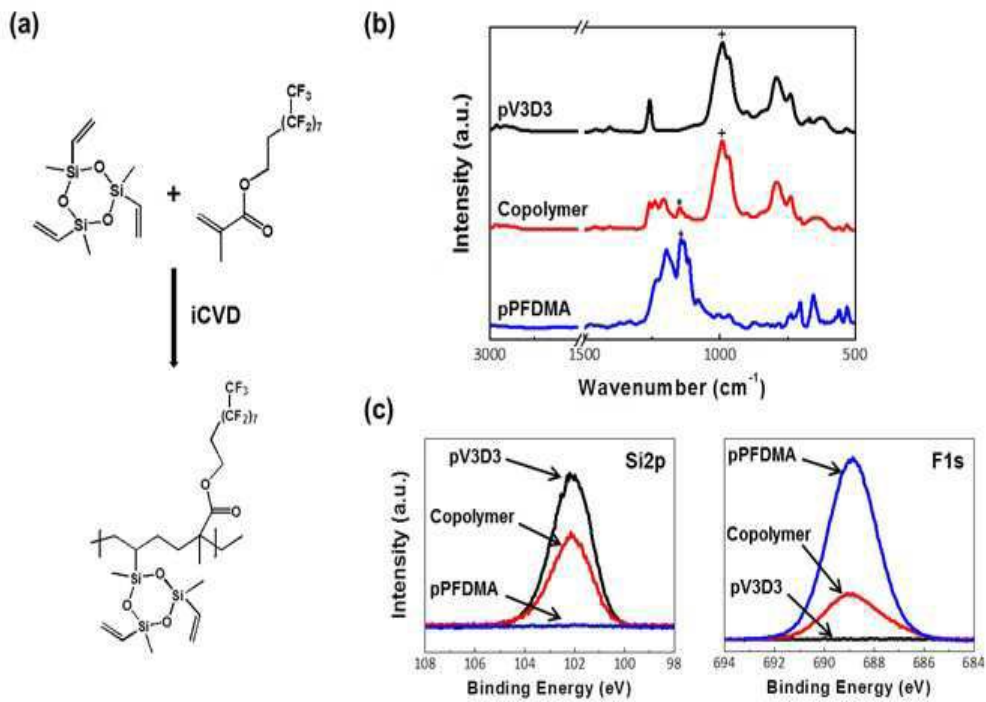
도면4



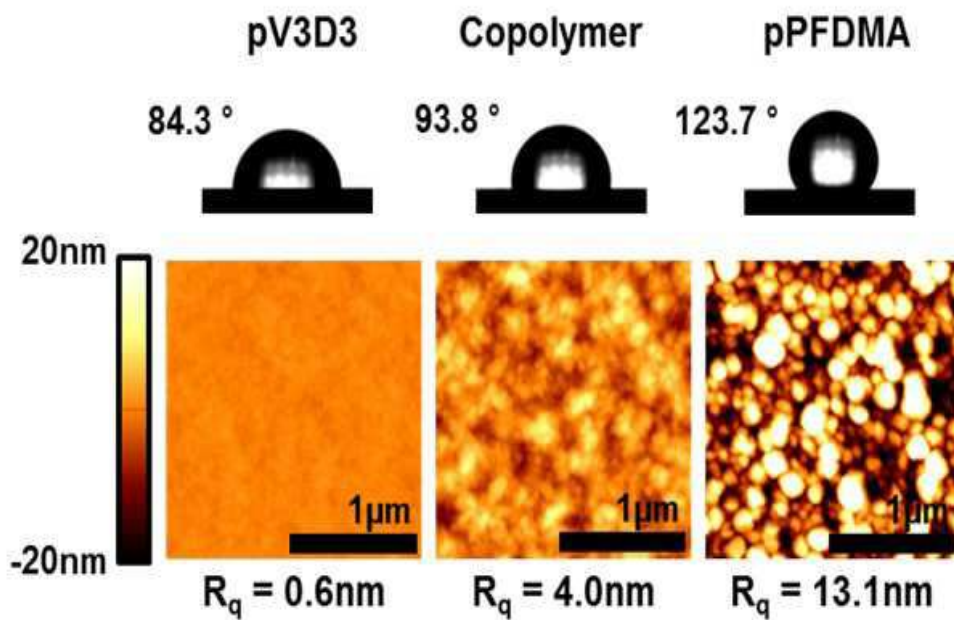
도면5



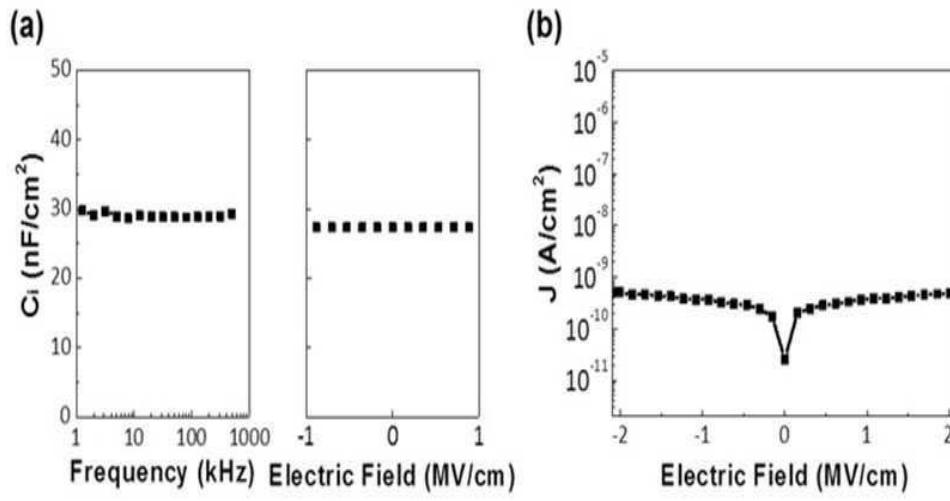
도면6



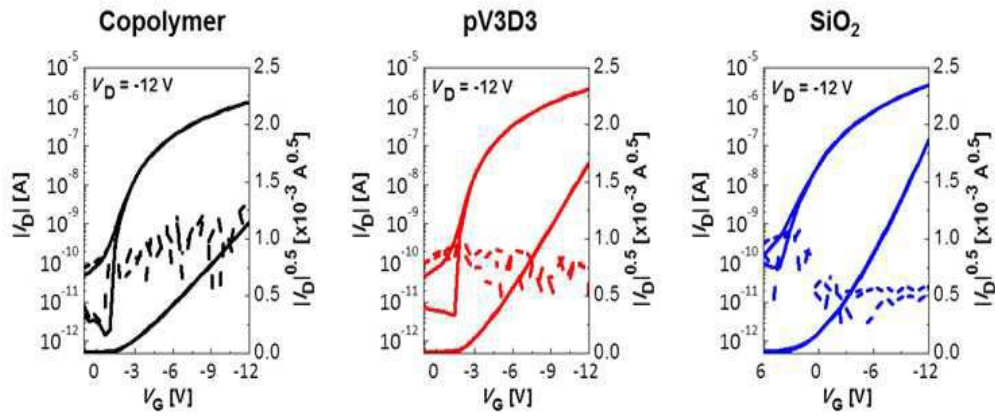
도면7



도면8



도면9



도면10

