

과제번호 : 2010NB5

나노바이오기술개발사업 결과보고서

차세대 유연 디스플레이 기술 개발

Development of Advanced Flexible Display
Materials and Devices

대구경북과학기술원

교육과학기술부

과제번호 · 2010NB5

차세대 유연 디스플레이 기술 개발

교육과학기술부

주 의

1. 이 보고서는 대구경북과학기술원에서 시행한 기관고유사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 대구경북과학기술원에서 시행한 기관고유사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.

제 출 문

교육과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “ 나노바이오기술개발 ”과제 (세부과제 “ 차세대유연디스플레이 기술 개발 ”) 의 보고서로 제출합니다.

2011. 01. 31.

주관연구기관명 : 대구경북과학기술원

주관연구책임자 : 김 대 환 선임 연구원

연 구 원 : 강 진 규 책임 연구원

” : 성 시 준 선임 연구원

” : 손 대 호 연구원

” : 정 은 애 연구원

협동연구기관명 : 공주대학교

협동연구책임자 : 조국영

보고서 초록

과제관리번호	2010NB5	해당단계 연구기간	2010.01.01~ 2010.12.31	단계 구분	3단계 / (총 3단계)
연구사업명	중 사업명	대구경북과학기술원			
	세부사업명	기관고유사업			
연구과제명	중 과제명	나노바이오연구부			
	세부(단위)과제명	차세대 유연디스플레이 기술 개발			
연구책임자	김 대 환	해당단계 참여연구원수	총 : 8 명 내부 : 5 명 외부 : 3 명	해당단계 연구비	정부: 280,000 천원 기업: 천원 계: 280,000 천원
연구기관명 및 소속부서명	대구경북과학기술원 공공원천기술연구센터		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위 탁 연 구	연구기관명 : 공주대학교		연구책임자 : 조국영 교수		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)					보고서 면수
<p>○ 금속 산화물 반도체를 이용한 TFT 공정 기술 개발은 진공공정에서 sputtering 방법, 용액공정에서 Sol-Gel 방법을 이용하여 신규 물질 박막 트랜지스터 소자를 제작하였고, 우수한 전기적 특성을 얻음.</p> <p>○ Sputtering 증착 방법을 통하여 증착한 HfInZnO, TiInZnO, TaInZnO 박막 트랜지스터의 경우 이동도 1~ 5 cm²/V·S, 문턱전압 1~5 V, 문턱전압 아래 기울기(S.S) 값 ~ 1 V, on/off 비율 10⁸ 이상을 나타냄.</p> <p>○ Sputtering 증착 방법을 통하여 증착한 HfInZnO 박막 트랜지스터의 경우 이동도 2.1 cm²/V·S, 문턱전압 4.54 V, 문턱전압 아래 기울기(S.S) 값 290 mV, on/off 비율 10⁸ 이상을 나타냄.</p> <p>○ 용액 공정 중 Sol-Gel 방법을 통한 박막트랜지스터는 Zr, Y, Ta, Ti을 이용하여 새로운 활성화 물질의 산화물 반도체를 제작하였으며, 그 특성은 이동도는 약 1~3 cm²/V·S, 문턱전압 0~10 V, 문턱전압 아래 기울기(S.S) 값 ~1 V, on/off 비율10⁶~10⁷ 이상을 나타냄.</p> <p>○ 삼성분계 아크릴레이트계 경화제에 대한 액정 고분자 복합체 상분리 메커니즘을 연구하여 액정 고분자 복합체 표시 소자의 상분리 구조 제어 최적화 조건을 확보함.</p> <p>○ 시나메이트계 올리고머를 포함하는 이성분계 경화제에 대한 편광 자외선 조사를 통해 형성한 분자 배향성 격벽이 적용된 액정 고분자 복합체 표시 소자의 경우 2.5V/μm 의 구동전압에서 35:1의 명암비 특성을 나타내었음.</p>					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	유연디스플레이, 산화물 박막 트랜지스터, 고유전율 절연체, 분자배향성 경화제, 액정 고분자 복합체			
	영 어	Flexible display, metal-oxide TFT, High-k material, molecular oriented curing agent, PILC			

요 약 문

I. 제 목

차세대 유연 디스플레이 기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

인간친화적인 컴퓨팅 환경을 제공할 수 있는 power, display, sensor 등이 융합된 신개념 디바이스 출현이 예상되고 있는 상황이며, 이에 부합하기 위한 Flexible display 기술을 포함하여 solar cell, smart RF-ID, thin film battery, 오감센서 등이 집적된 유비쿼터스 디스플레이 융합 기술 개발의 필요성이 대두되고 있다. 이러한 장치들에는 휴대 및 사용자 편의성, 의류, 악세서리형 (착용형), 오감 정보 처리, 기능 분리, 용도 전문화 등이 요구되어 진다.

더불어 디스플레이 산업은 디지털 정보 가전의 중요한 디바이스 산업이다. 특히, LCD(Liquid Crystal Display) 및 PDP(plasma display panel) 등 평판 디스플레이는 노트북 PC, 모니터, 디지털 TV 등 자체 시장의 확대 및 IMT-2000, 의료용, 산업용 등 응용기기의 발달에 따라 신규 시장이 끊임 없이 개척되는 미래 유망 산업으로 성장할 것이다.

유연 디스플레이의 드라이버로는 비정질 실리콘 소자나 유기 반도체 소자를 이용하는 접근이 많이 이루어져 왔다. 이들 소자의 이동도 개선, 장기 신뢰성 확보 등에 많은 연구가 진행 중에 있다. 최근 3~4년 사이 유연 디스플레이의 드라이버 소자로 ZnO나 비정질산화복합막을 이용하고자 하는 연구가 진행되고 있는데, 이들 산화물 소자는 기본적으로 이동도가 기존의 a-Si이나 유기반도체보다 높아 회로 집적에 유리하며, 저온 진공 공정에서 제작 가능한 특징이 있다. 특히 필요에 따라 소자를 투명하게 만들 수 있어 invisible display라는 새로운 개념의 디스플레이도 제작 가능하다. 아직은 ZnO계 TFT 자체가 연구 초기 단계에 있고, 또한 ZnO계 TFT의 용

액 공정을 이용한 제작은 미개척 분야이기 때문에 적극 연구 개발을 진행한다면 원천기술을 확보할 수 있어, 연구 필요성이 높은 분야라 판단된다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구개발의 요소기술별 연구내용 및 범위를 아래에 요약하였다.

■ 유연 산화물 TFT 연구

구분	연구 개발 목표	연구 개발 내용 및 범위
유연 산화물 TFT	산화물 반도체 공정 연구	<ul style="list-style-type: none"> - 신규 물질 활성화 층 공정 개발 - 단일 TFT 제작 공정 개발 (Source, Drain, Gate, 채널층, 유전체, 절연막, 투명 전극 등) - 이동도 $>10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, on/off ratio $>10^8$, SS < 1 - 2원계 이상의 활성화 층 확보 - 용액 공정을 이용한 저온 산화물 TFT 용액 공정 연구 - 이동도 $>1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, on/off ratio $>10^6$, SS < 1

■ 복합 경화 조성물 기반 액정 고분자 복합체 연구

구분	연구 개발 목표	연구 개발 내용 및 범위
복합 경화 조성물 기반 액정 고분자 복합체 연구	<ul style="list-style-type: none"> - 분자 배향성 경화 조성물을 포함하는 복합 경화 조성물 제조 - 복합 경화 조성물을 적용한 액정 고분자 복합체 제작 및 특성 평가 	<ul style="list-style-type: none"> - 3성분계 아크릴계 경화제 상분리 특성분석 - 분자배향성 경화 조성물이 첨가된 아크릴계 경화제 상분리 특성 분석 - 편광 자외선을 이용한 격벽 분자 배향 액정 고분자 복합체 제작 - 격벽 분자 배향에 의한 표시특성 향상 - 대비비 35:1, 구동전압 2.5V/um 확보

IV. 연구개발결과

■ 유연 산화물 TFT 연구

- 진공 공정 Sputter (RF/DC) 장비를 이용하여 산화물 박막 트랜지스터를 제작하였다. Co-sputtering 방법을 이용하여 다양한 물질 개발 및 제작을 하였고, 캐리어 억제 물질을 중심으로 산화 아연 계열의 박막의 특성을 조절하였다. 진공공정으로 증착한 HfInZnO, TiInZnO, TaInZnO 박막 트랜지스터의 활성화 영역은 비정질 상태를 보여주었으며, 소자의 특성 이동도 $1 \sim 4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$, on/off ratio $\sim 10^8$, S.S. $\sim 1 \text{ V/dec}$ 값을 보여 주었다. 또한 산화물 박막 트랜지스터의 신뢰성 테스트를 위하여 2차년도에 제작한 HfInZnO TFT의 게이트 전압 스트레스에 의한 트랜지스터 전달 특성 변화 연구를 진행하였으며, 보호막 제작을 통하여 보다 안정적인 소자 제작 구현을 하였다.
- 용액 공정을 이용한 산화물 반도체는 InGaZnO 뿐만 아니라 다양한 물질을 활용할 수 있는 Sol-Gel 방법을 이용하여 박막 트랜지스터를 제작하였다. 활성화 물질로는 InO, InZnO, TiInO, ZrInZnO, TiInZnO, TaInO, TaInZnO, YInO, YInZnO 등등의 다양한 산화물 반도체 박막을 형성하였다. 특별히 캐리어 억제제로써 Zr, Ti, Ta, Y 도핑을 통하여 보다 안정적인 소자를 확보 할 수 있었다.

■ 복합 경화 조성물 기반 액정 고분자 복합체 연구

- 3성분계 아크릴레이트계 경화제에 대한 액정 고분자 복합체 상분리 메커니즘을 연구하여 PILC 소자의 상분리 구조 제어를 위한 주요 인자들의 최적화 조건을 확보하였다.
- 편광 자외선 조사에 의한 분자 배향성을 갖는 시나메이트계 올리고머를 액정 고분자 복합체의 경화제에 적용한 경우 상분리 구조 제어 뿐만 아니라 고분자 격벽에서의 액정 계면 특성 향상이 가능함을 확인하였으며 PILC 소자를 제작한 결과 명암비 : 35:1, 구동전압 : $2.5\text{V}/\mu\text{m}$ 의 특성을 나타냄을 확인하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

■ 유연 산화물 TFT 연구

- 본 과제를 통하여 개발된 활성화 공정과 단일 트랜지스터 개발을 통한 TFT 단위 픽셀을 제작이 가능하며 기본적인 디스플레이 기술 개발에 응용할 수 있다. 또한 새로운 산화물 물질 개발을 통한 원천 기술을 확보할 수 있을 것이다.

■ 액정 고분자 복합체 기반 플렉서블 디스플레이 요소 기술 개발

- 본 과제를 통하여 개발된 분자 배향성 경화 조성물은 다양한 액정 고분자 복합체 기반 플렉서블 디스플레이 소자에 적용이 가능하며, 또한 기능성 광학 필름 등 분자 배향 특성이 요구되는 다양한 필름 소재로의 활용 가능성이 높다.

S U M M A R Y

- We have fabricated thin film transistors (TFTs) using various zinc based oxide channels by the co-sputtering process and sol-gel process. We have investigated their X-ray photoelectron spectroscopy properties, Hall-effect measurement results, and electrical characteristics about carrier suppressor effect in InZnO and InO thin film. The carrier densities of thin films and TFTs were significantly influenced by metal (Hf,Ta,Y,Ti) addition. We also investigated the effects of bias stress on HfInZnO TFTs with passivated and non-passivated layers. The stability was greater in passivated HfInZnO TFTs than in non-passivated TFTs. These results can be understood by considering the effects of the back-channel surface properties.
- Three component prepolymer system was used for PILC preparation and the mechanism of liquid-crystal/polymer phase separation was investigated. The prepolymer containing the photo-dimerizable cinnamate oligomer was effective for the control of polymer wall structure and the reduction of light leakage problem at the polymer wall boundary. The PILC device formed by using cinnamate oligomer showed improved electro-optical performances.

C O N T E N T S

Chapter 1. Outline of the R&D project-----	1
Section 1. Development of oxide transistor -----	8
Section 2. Development of LC/polymer-based display-----	9
Chapter 2. The internal and external state of the R&D-----	10
Section 1. Development of oxide transistor -----	10
Section 2. Development of LC/polymer-based display-----	36
Chapter 3. The contents and results of the R&D-----	45
Section 1. Development of oxide transistor -----	45
Section 2. Development of LC/polymer-based display-----	80
Chapter 4. A standard of object attainment and contribution to the field related --	98
Section 1. Development of oxide transistor -----	98
Section 2. Development of LC/polymer-based display-----	99
Chapter 5. Application strategy of the R&D products-----	100
Section 1. Development of oxide transistor -----	100
Section 2. Development of LC/polymer-based display-----	102
Chapter 6. Informations on international technology relevant to the project-----	104
Section 1. Development of oxide transistor -----	104
Section 2. Development of LC/polymer-based display-----	106
Chapter 7. References-----	110

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요-----	1
제1절 유연 산화물 TFT 연구-----	8
제2절 액정 고분자 복합체 기반 플렉서블 디스플레이 요소 기술 개발-----	9
제 2 장 국내외 기술개발 현황-----	10
제1절 유연 산화물 TFT 연구-----	10
제2절 액정 고분자 복합체 기반 플렉서블 디스플레이 요소 기술 개발-----	36
제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과-----	45
제1절 유연 산화물 TFT 연구-----	45
제2절 액정 고분자 복합체 기반 플렉서블 디스플레이 요소 기술 개발-----	125
제3절 대표적 연구 사례-----	195
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도-----	197
제1절 유연 산화물 TFT 연구-----	197
제2절 액정 고분자 복합체 기반 플렉서블 디스플레이 요소 기술 개발-----	198
제 5 장 연구개발결과의 활용계획-----	199
제1절 유연 산화물 TFT 연구-----	199
제2절 액정 고분자 복합체 기반 플렉서블 디스플레이 요소 기술 개발-----	201
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보-----	203
제1절 유연 산화물 TFT 연구-----	203
제2절 액정 고분자 복합체 기반 플렉서블 디스플레이 요소 기술 개발-----	205
제 7 장 참고문헌-----	209

그림 목 차

(그림 1-0-1) 차세대 디스플레이 세계시장 수요 전망-----	2
(그림 1-0-2) 평판 디스플레이 기술별 성능 비교-----	2
(그림 1-0-3) 플렉시블 디스플레이 응용분야-----	6
(그림 1-0-4) E-ink의 기본 동작 원리 및 시제품-----	7
(그림 1-0-5) 전자종이 기술 전개 방향 -----	7
(그림 2-1-1) 2003년 발표된 투명 산화물반도체 TFT -----	12
(그림 2-1-2) $(n-1)d^{10}ns^0$ ($n>4$) 전자 배치를 가진 금속이온 산화물반도체 -----	14
(그림 2-1-3) 각 학회별, 산화물 반도체 종류별 논문의 증감 경향 -----	17
(그림 2-1-4) 산화물반도체 TFT 논문을 발표한 국가 통계-----	17
(그림 2-1-5) 산화물반도체 TFT에서 채널층을 형성한 공정별 분류-----	19
(그림 2-1-6) LG전자의 a-IGZO로 구동되는 AMOLED 패널 시제품-----	22
(그림 2-1-7) Toppan printing의 a-IGZO를 채택한 전자종이-----	23
(그림 2-1-8) SID '08에서 발표한 삼성 SDI의 12.1" WXGA AMOLED 패널-----	24
(그림 2-1-9) SID '08에서 발표한 삼성전자의 15" XGA AMLCD-----	25
(그림 2-1-10) ETRI, 삼성종합기술원 및 SDI의 최근 시제품-----	26
(그림 2-1-11) 삼성에서 발표한 ZrInZnO TFT 특성-----	27
(그림 2-1-12) 잉크젯을 이용한 CMOS TFT 제작 공정의 개념도-----	30
(그림 2-1-13) Sol-gel법으로 제작한 ZnZrO TFT-----	30
(그림 2-1-14) Metal halide 전구체의 산화물 전환 메커니즘-----	33
(그림 2-1-15) ZnO slurry의 열처리 공정-----	35
(그림 2-2-1) 상분리 방법에 따른 액정 고분자 복합체의 구분-----	34
(그림 2-2-2) 상분리 속도 및 액정 함량에 따른 액정 고분자 복합체 구조-----	34
(그림 2-2-3) PSFLC를 적용한 플렉서블 디스플레이-----	35
(그림 2-2-4) 비등방성 액정 고분자 복합체 형성 방법-----	35
(그림 2-2-5) PSCOF의 구조-----	37
(그림 2-2-6) PILC 구조 형성 방법-----	37
(그림 2-2-7) PILC 표시 소자-----	39
(그림 2-2-8) PILC를 적용한 chiral-doped VA LC 표시 소자 -----	39
(그림 2-2-9) PILC 및 PSLC 구조가 적용된 ferroelectric 액정 표시 소자 -----	40
(그림 2-2-10) PILC 표시 소자의 고분자 격벽 화학 구조에 따른 액정 배향 특성 -----	40
(그림 2-2-11) 액정성 고분자가 격벽에 도입된 PILC 표시 소자 -----	40

(그림 3-1-1) 4가지 대표적인 TFT의 구조-----	46
(그림 3-1-2) IGZO 박막을 증착하기 위한 DC 및 RF sputter 장치-----	49
(그림 3-1-3) IGZO_4와 IGZO_6의 SEM 단면 이미지-----	52
(그림 3-1-4) SUS 재질의 웨도우 마스크-----	54
(그림 3-1-5) 스퍼터 공정에 사용된 서셉터의 단면 구조도-----	55
(그림 3-1-6) IGZO를 활성층으로 하는 박막 트랜지스터의 단면도 및 사진-----	55
(그림 3-1-7) 다이오드 단면도 및 전기적 I-V 측정 방법과 I-V 특성-----	57
(그림 3-1-8) 수소 열처리한 RF sputtered IGZO TFT 소자의 전달 특성-----	58
(그림 3-1-9) IGZO_3_TFT 소자의 전달 특성 및 출력 특성-----	59
(그림 3-1-10) IGZO_3_TFT 소자 특성 평가를 위한 $I_d^{1/2}$ - V_g plot-----	59
(그림 3-1-11) 산소열처리 후의 IGZO_TFT 전달 특성-----	61
(그림 3-1-12) 산소열처리 후의 IGZO_4_TFT 소자의 전달 특성 및 출력 특성-----	62
(그림 3-1-13) 산소열처리 후의 IGZO_4_TFT $I_d^{1/2}$ - V_g plot-----	62
(그림 3-1-14) 300 °C 다양한 분위기에서 열처리 한 IGZO TFT 소자의 전달 특성 -----	65
(그림 3-1-15) 300 °C 수소 분위기에서 열처리 한 IGZO TFT 소자의 전달 특성 -----	65
(그림 3-1-16) 300 °C 수소 분위기에서 열처리 한 IGZO TFT 소자의 출력 특성 -----	65
(그림 3-1-17) 80 nm 두께의 HfO ₂ 박막의 C-V 특성-----	67
(그림 3-1-18) 80 nm 두께의 HfO ₂ 박막의 V-J 특성-----	67
(그림 3-1-19) 게이트 절연막 HfO ₂ 을 이용한 IGZO TFT 개략도-----	69
(그림 3-1-20) 게이트 절연막 HfO ₂ 을 이용한 IGZO TFT의 TEM image-----	69
(그림 3-1-21) 게이트 절연막 HfO ₂ 을 이용한 IGZO TFT의 실제 image-----	69
(그림 3-1-22) 300 °C 다양한 분위기에서 열처리 한 HfO ₂ / IGZO TFT 소자의 전 전달특성-----	70
(그림 3-1-23) 300 °C 수소 분위기에서 열처리 한 HfO ₂ / IGZO TFT 소자의 전달 특성-----	70
(그림 3-1-24) 300 °C 수소 분위기에서 열처리 한 HfO ₂ / IGZO TFT 소자의 출력 특성-----	70
(그림 3-1-25) HfO ₂ 타겟의 RF power를 달리하여 증착하였을 때 변화하는 SiO ₂ / HfInZnO TFT의 소자 전달 특성-----	72
(그림 3-1-26) HfO ₂ 타겟의 RF power 300 W 일 때 SiO ₂ / HfInZnO TFT의 소자	

전달 특성-----	74
(그림 3-1-27) HfO ₂ 타겟의 RF power 300 W 일 때 SiO ₂ / HfInZnO TFT의 소자 출력 특성-----	74
(그림 3-1-28) HfO ₂ 타겟의 RF power 350 W 일때 HfO ₂ / HfInZnO TFT의 소자의 TEM 단면 사진-----	75
(그림 3-1-29) HfO ₂ 타겟의 RF power 350 W 일때 HfO ₂ / HfInZnO TFT의 소자 전달 특성-----	76
(그림 3-1-30) HfO ₂ 타겟의 RF power 350 W 일때 HfO ₂ / HfInZnO TFT의 소자 출력 특성-----	76
(그림 3-1-31) Ti 와 InZnO 타겟을 Co-sputtering 방법에 의하여 증착후 측정된 각 원소의 XPS 그래프 -----	79
(그림 3-1-32) Ti 타겟의 RF power 100 W 일때 TiInZnO TFT의 소자의 전기적 특성-----	79
(그림 3-1-33) Co-Sputtering 방법으로 증착한 HfInZnO/SiO ₂ TFT 단면 TEM image-----	81
(그림 3-1-34) HfInZnO/SiO ₂ TFT의 PR 보호막 처리된 TFT 소자의 현미경 image -----	81
(그림 3-1-35) HfInZnO/SiO ₂ TFT의 게이트 전압 스트레스에 따른 전달 특성 변화 -----	81
(그림 3-1-36) HfInZnO 박막의 각 원소의 결합에너지-----	83
(그림 3-1-37) HfInZnO 박막의 O 1s의 결합에너지를 두 개의 Gaussian 분포로 분리한 데이터 -----	83
(그림 3-1-38) Ta ₂ O ₅ 의 파워에 따른 홀 측정 결과-----	87
(그림 3-1-39) TaInZnO 박막의 Ta 4f의 결합에너지-----	87
(그림 3-1-40) 타겟 파워에 따른 TaInZnO 박막의 O 1s 데이터-----	87
(그림 3-1-41) 타겟 파워에 따른 TaInZnO 박막의 O 1s 데이터-----	87
(그림 3-1-42) Ta ₂ O ₅ 의 RF Power를 달리하여 증착하였을 때 변화하는 TaInZnO T 소자의 전달 특성 변화 -----	89
(그림 3-1-43) Ta ₂ O ₅ 의 RF Power가 200 W 일 때 TaInZnO TFT 소자의 전달 특성 특성-----	89
(그림 3-1-44) TaInZnO TFT 소자의 단면 TEM 분석 image 특성-----	91
(그림 3-1-45) sol 및 박막 제조-----	95
(그림 3-1-46) 600 °C에 다양한 비율로 제작한 InGaZnO 박막 트랜지스터의 전달 특	

성 그래프 -----	98
(그림 3-1-47) 600 °C에 3:2:2 비율로 제작한 InGaZnO 박막 트랜지스터의 단면 (좌) 사진과 평면(우)사진 -----	98
(그림 3-1-48) 600 °C에 다양한 비율로 제작한 InGaZnO 박막 XRD 분석 그래프 ---	99
(그림 3-1-49) 500 °C에서 다양한 비율로 제작한 InGaZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성 그래프-----	99
(그림 3-1-50) 500 °C에 3:1:1 비율로 제작한 InGaZnO 박막 트랜지스터의 단면 (좌) 사진과 평면(우) 사진-----	100
(그림 3-1-51) 350 °C에서 다양한 비율로 제작한 InGaZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성 그래프-----	100
(그림 3-1-52) 500 °C에서 3:1:1 비율로 제작한 InGaZnO를 제작한 후 포토리소그래피 공정을 통하여 활성화 영역등 패터닝 되어 있는 사진-----	104
(그림 3-1-53) DC 30 V를 게이트 전극에 인가하여 시간단위로 측정한 보호막이 없는 InGaZnO 전달 특성 변화 그래프-----	104
(그림 3-1-54) DC 30 V를 게이트 전극에 인가하여 시간단위로 측정한 보호막이 있는 InGaZnO 전달 특성 변화 그래프-----	104
(그림 3-1-55) InO 박막 트랜지스터의 전달 특성 및 출력 특성(삽입)-----	106
(그림 3-1-56) InZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성 및 출력 특성(삽입)-----	106
(그림 3-1-57) 500 °C에 0.1M In으로 제작한 InO 박막 트랜지스터의 단면 (좌) 사진과 평면(우) 사진-----	107
(그림 3-1-58) 500 °C에 In : Zn = 3: 1 비율로 제작한 InZnO 박막 트랜지스터의 단면 (좌) 사진과 평면(우) 사진-----	107
(그림 3-1-59) 500 °C에서 제작한 다양한 Zr 비율이 첨가된 InZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성-----	109
(그림 3-1-60) 3 % Zr 비율이 첨가된 InZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성-----	109
(그림 3-1-61) 3 % Zr 비율이 첨가된 InZnO 박막 트랜지스터의 출력 특성-----	110
(그림 3-1-62) S500 °C에서 제작한 3 % Zr 도핑된 InZrZnO 박막의 각 원소 별 XPS 그래프-----	110
(그림 3-1-63) 10.31 mol% Ti 도핑된 TiInO 박막의 TEM 분석 -----	113
(그림 3-1-64) 500 °C에서 제작한 10.31 mol% Ti 도핑된 TiInO 박막의 각 원소 별 XPS-----	113
(그림 3-1-65) 500 °C에서 제작한 TiInO 박막 트랜지스터의 전달 특성-----	115
(그림 3-1-66) 500 °C에서 제작한 TiInO 박막 트랜지스터의 출력 특성 출력 특성--	115

(그림 3-1-67) 2.92 mol% Ti 도핑된 TiInZnO 박막의 TEM 분석 및 원소의 XPS 그래프 -----	117
(그림 3-1-68) 500 °C에서 제작한 2.92 mol% Ti 도핑된 TiInZnO 박막의 각 원소 XPS-----	117
(그림 3-1-69) 500 °C에서 제작한 TiInZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성 -----	119
(그림 3-1-70) 500 °C에서 제작한 TiInZnO 박막 트랜지스터의 출력 특성 -----	119
(그림 3-1-71) 500 °C에서 제작한 2.92 mol% Ta 도핑된 TaInZnO 박막 각 원소 별 XPS 데이터-----	121
(그림 3-1-72) 500 °C에서 제작한 TaInZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성 -----	122
(그림 3-1-73) 5500 °C에서 제작한 TaInZnO 박막 트랜지스터의 출력 특성-----	122
(그림 3-1-74) 500 °C에서 제작한 2.92 mol% Y 도핑된 YInZnO 박막의 각 원소 별 XPS-----	124
(그림 3-1-75) 500 °C에서 제작한 YInZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성 -----	124
(그림 3-2-1) 액정 고분자 복합체 제조 과정-----	126
(그림 3-2-2) UV 조사 시간에 따른 NOA-65 및 E7의 상분리 특성-----	126
(그림 3-2-3) NOA-65를 사용하여 상온에서 제조한 액정 고분자 복합체의 UV 조사 시간에 따른 편광 현미경 사진-----	128
(그림 3-2-4) NOA-65를 사용하여 90°C에서 제조한 액정 고분자 복합체의 UV 조사 시간에 따른 편광 현미경 사진-----	128
(그림 3-2-5) MMA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체의 UV 조사 온도 및 시간에 따른 편광 현미경 사진-----	130
(그림 3-2-6) EHA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체의 UV 조사 시간에 따른 편광 현미경 사진-----	132
(그림 3-2-7) EHA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체의 UV 조사 시간에 따른 편광 현미경 사진-----	132
(그림 3-2-8) 알킬 시나메이트 올리고머 시스템-----	134
(그림 3-2-9) 알킬 시나메이트 올리고머의 합성 scheme-----	134
(그림 3-2-10) 알킬 시나메이트 올리고머의 UV 조사에 따른 UV 흡수 스펙트럼 변화-----	136
(그림 3-2-11) 알킬 시나메이트 올리고머를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 현미경 사진-----	136
(그림 3-2-12) 분자 배향성 복합 경화제 시스템-----	138
(그림 3-2-13) 알킬 시나메이트 올리고머 복합 경화제를 적용하여 상온에서 제조한 액정	

고분자 복합체의 편광 현미경 사진-----	139
(그림 3-2-14) 알킬 시나메이트 올리고머 복합 경화제를 적용하여 90℃에서 제조한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진-----	139
(그림 3-2-15) 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 화학 구조-----	141
(그림 3-2-16) 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 UV 조사에 따른 UV 흡수 스펙트럼 변화-----	141
(그림 3-2-17) 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 DSC 분석 데이터-----	143
(그림 3-2-18) PEG-Ci를 포함하는 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진-----	144
(그림 3-2-19) PCL-Ci를 포함하는 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진-----	144
(그림 3-2-20) 분자 배향성 경화제 유무에 따른 액정 고분자 상분리 현상 비교-----	146
(그림 3-2-21) 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진-----	146
(그림 3-2-22) 분자 배향성 경화제를 적용한 고분자 격벽의 액정 배향 개선 효과-----	148
(그림 3-2-23) PEG-Ci가 포함된 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 UV 편광 유무에 따른 전기 광학 특성-----	148
(그림 3-2-24) PCL-Ci가 포함된 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 UV 편광 유무에 따른 전기 광학 특성-----	150
(그림 3-2-25) 액정 고분자 복합체 제조 과정-----	151
(그림 3-2-26) 아크릴레이트 단량체의 접촉각 이미지-----	153
(그림 3-2-27) 아크릴레이트 단량체의 상분리 편광현미경 사진-----	153
(그림 3-2-28) EHA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체 편광현미경 사진-----	155
(그림 3-2-29) EHA/LA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체의 LA 함량에 따른 편광현미경 사진-----	156
(그림 3-2-30) EHA/LA에서 LA 함량에 따른 격벽 두께-----	156
(그림 3-2-31) EHA/FA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체의 LA 함량에 따른 편광현미경 사진-----	157
(그림 3-2-32) EHA/FA에서 LA 함량에 따른 격벽 두께-----	157
(그림 3-2-33) 아크릴레이트 경화성 조성물을 이용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 전기 광학 특성-----	159
(그림 3-2-34) PEG 분자를 기반으로 한 분자배향성 광경화 재료 합성 scheme-----	160
(그림 3-2-35) Polyethylene glycol(M_n 600) dicinnamoyl ether (PEG600-diCi)의 ^1H NMR 스펙	

트림-----	161
(그림 3-2-36) Polyethylene glycol(M_n 1000) dicinnamoyl ether (PEG1000-diCi)의 ^1H NMR 스펙트럼-----	162
(그림 3-2-37) Polyethylene glycol(M_n 1500) dicinnamoyl ether (PEG1500-diCi)의 ^1H NMR 스펙트럼-----	162
(그림 3-2-38) Polyethylene glycol(M_n 2000) dicinnamoyl ether (PEG2000-diCi)의 ^1H NMR tm 스펙트럼-----	163
(그림 3-2-39) Cinnamoyl기의 [2+2] 광이합체화 반응 메커니즘-----	163
(그림 3-2-40) 합성된 PEG-diCi의 자외선 조사에 따른 UV 스펙트럼-----	164
(그림 3-2-41) PEG 분자를 기반으로 한 분자배향성 광경화 재료의 자외선 조사 시간에 따른 광반응 정도 데이터-----	165
(그림 3-2-42) PEG600-2Ci, PEG 1000-2Ci, PEG1500-2Ci, PEG2000-2Ci의 DSC 스펙트럼-----	165
(그림 3-2-43) 합성된 PEG-diCi 올리고머에 편광 자외선을 조사하여 제조한 액정셀의 편광현미경 사진-----	166
(그림 3-2-44) 합성된 PEG-diCi 올리고머에 편광 자외선을 조사하여 제조한 액정셀의 편광 흡수도 측정을 통해 계산한 액정 배향 특성-----	164
(그림 3-2-45) PEG-diCi의 함량에 따른 분자 배향특성 -----	168
(그림 3-2-46) PEG-diCi의 함량에 따른 azimuthal anchoring energy-----	169
(그림 3-2-47) PEG-diCi의 함량에 따른 접촉각-----	169
(그림 3-2-48) 분자 배향성 경화제 유무에 따른 액정고분자 상분리 현상 비교-----	170
(그림 3-2-49) PEG-diCi 를 포함하는 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진-----	171
(그림 3-2-50) 분자 배향성 경화제를 적용한 고분자 격벽의 액정 배향 개선 효과-----	173
(그림 3-2-51) PEG-diCi가 포함된 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 자외선 편광 유무에 따른 전기 광학 특성-----	174
(그림 3-2-52) PEG-diCi가 포함된 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 명암비 특성-----	175
(그림 3-2-53) PEG-diCi가 포함된 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 구동전압-----	176
(그림 3-2-54) 액정 고분자 복합체 제조 과정-----	178
(그림 3-2-55) 아크릴레이트 단량체의 접촉각 이미지와 표면에너지-----	179

(그림 3-2-56) EHA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체 편광 현미경 사진 -----	183
(그림 3-2-57) EHA/LA 및 EHA/FA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체의 LA 및 FA 함량에 따른 편광 현미경 사진 -----	183
(그림 3-2-58) EHA/LA/FA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체의 LA 및 FA 함 에 따른 편광 현미경 사진-----	185
(그림 3-2-59) 아크릴레이트 경화성 조성물을 이용하여 제조한 액정 복합체의 두께 및 전기 광학 특성: (a) EHA/LA, (b) EHA/FA-----	185
(그림 3-2-60) PEG-ci, EHA, FA 표면에너지-----	187
(그림 3-2-61) 분자 배향성 경화 화합물을 사용한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진 -----	188
(그림 3-2-62) 분자 배향성 경화 화합물을 사용한 액정 고분자 복합체의 격벽두께 -----	188
(그림 3-2-63) 분자 배향성 경화 화합물을 사용한 액정 고분자 복합체의 전기광학 특 성 -----	189
(그림 3-2-64) VC 의 함량에 따른 분자 배향특성-----	191
(그림 3-2-65) VC 의 함량에 따른 표면에너지 -----	191
(그림 3-2-66) 분자 배향성 경화 화합물 VC을 포함한 액정 고분자 복합체의 편광 현 미경 사진 -----	194
(그림 3-2-67) 분자 배향성 경화 화합물 VC을 포함한 액정 고분자 복합체의 전기광학 특성 -----	194

표 목 차

<표 2-2-1> 디스플레이용 TFT 소자별 장·단점 비교-----	14
<표 3-1-1> 다양한 IGZO 증착 조건과 대략적인 트랜지스터 결과-----	51
<표 3-1-2> Ta ₂ O ₅ 타겟의 파워에 따른 TaInZnO 박막의 ICP 분석 데이터 특성값 비교-----	87
<표 3-1-3> In,Ga,Zn 비율과 후속 열처리 온도를 달리하여 형성한 InGaZnO 박막트랜지스터의 전기적 특성값-----	101
<표 3-1-4> InO와 10.31 mol% Ti 도핑된 TiInO 박막트랜지스터의-----	115
<표 3-1-5> InZnO와 2.92 mol% Ti 도핑된 TiInZnO 박막트랜지스터의 전기적 특성 값 비교-----	119
<표 3-1-6> InZnO와 2.92 mol% Ta 도핑된 TaInZnO 박막트랜지스터의 전기적 특성 값 비교-----	122
<표 3-1-7> InZnO와 2.92 mol% Y 도핑된 YInZnO 박막트랜지스터의 전기적 특성값 비교-----	124
<표 3-2-1> NOA-65의 특성-----	126
<표 3-2-2> 아크릴레이트계 액정 고분자 복합체의 화학구조 및 조성비-----	130
<표 3-2-3> 알킬 시나메이트 올리고머의 EHA에 대한 용해도-----	138
<표 3-2-4> 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 EHA 경화제에 대한 용해도-----	143
<표 3-2-5> 화학구조 및 조성비-----	152
<표 3-2-6> 아크릴레이트계 액정 고분자 복합체의 화학구조 및 조성비-----	154
<표 3-2-7> 화학구조 및 조성비-----	178
<표 3-2-8> 아크릴레이트계 액정 고분자 복합체의 화학구조 및 조성비-----	181
<표 3-2-9> 화학구조 및 조성비-----	187
<표 3-2-10> 화학구조 및 조성비-----	190
<표 4-1-1> 단계별 연구 목표 및 달성 현황-----	197
<표 4-4-2> 유연산화물 TFT 연구 정량적 성과-----	197
<표 4-2-1> 단계별 연구 목표 및 달성 현황-----	198
<표 4-2-2> 액정 고분자 복합체 기반 플렉서블 디스플레이 요소기술 개발 정량적 성과 -----	198
<표 6-1-2> 최근 발표된 논문을 통해 본 진공 공정 산화물 TFT의 특성 비교 -----	204

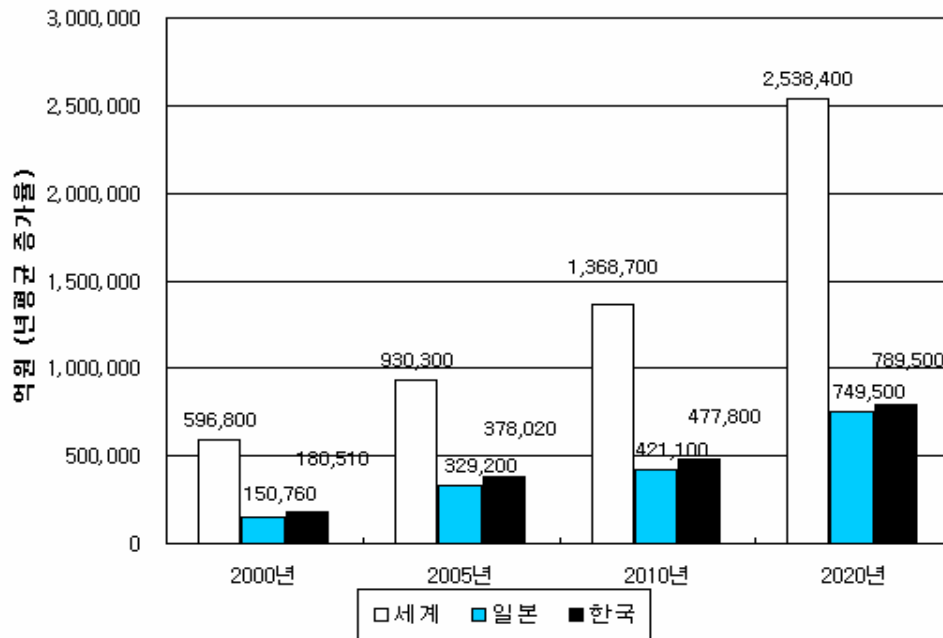
<표 6-1-2> 최근 발표된 용액공정산화물 TFT 특성 요약-----204

제 1 장 연구개발과제의 개요

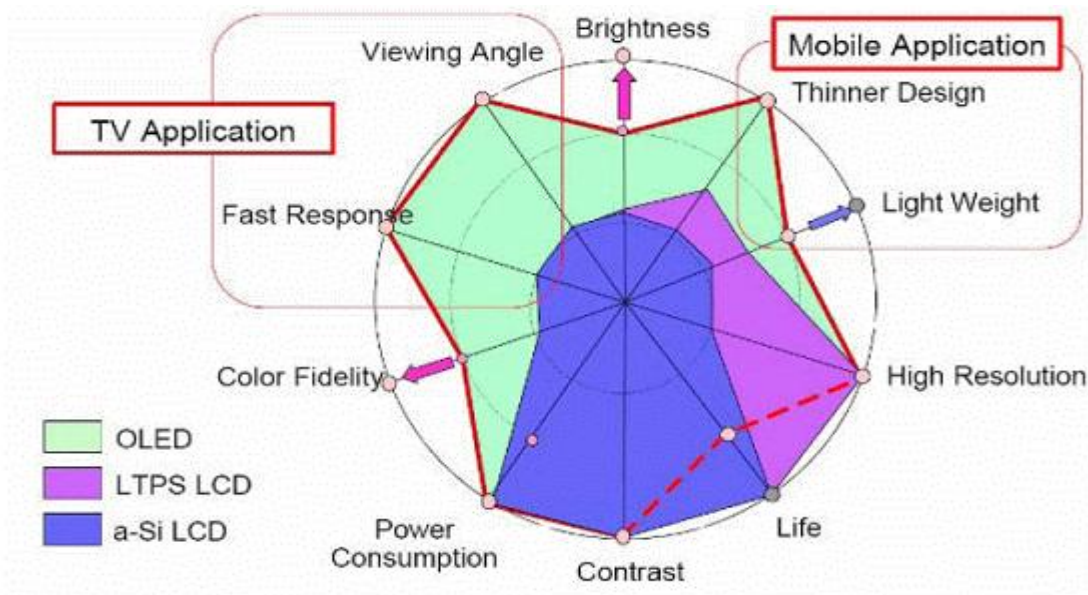
현대 사회는 정보화를 기반으로 그 발전 속도가 급격히 빨라지고 있다. 정보화 사회는 정보 전달의 효율성과 정확성, 조작의 편리성과 친화성 등이 주요한 사항이라 할 수 있다. 또한 각종 기기의 디스플레이는 소형화, 경량화, 저전력화, 저가격화가 진행되고 있는 추세이다. 과거에는 주로 CRT를 이용한 고착형 디스플레이로 정보를 표시했으나, 현재는 많은 부분에 있어서 LCD, PDP 등의 평판 디스플레이로 변화되어 가고 있다.

유비쿼터스 시대는 정보 이용 환경과 사용 목적에 따라 특화된 기능과 형태를 지니는 사용자 맞춤형 네트워크 기반 디지털 정보기기가 필요하게 된다. 따라서 인간 친화적인 컴퓨팅 환경을 제공할 수 있는 power, display, sensor 등이 융합된 신개념 디바이스 출현 예상되고 있는 상황이며, 이에 부합하기 위해 Flexible display 기술을 포함하여 solar cell, smart RF-ID, thin film battery, 오감센서 등이 집적된 유비쿼터스 디스플레이 융합 기술 개발의 필요성이 대두되고 있다. 이러한 장치들에는 휴대 및 사용자 편의성, 의류, 악세서리형 (착용형), 오감 정보 처리, 기능 분리, 용도 전문화 등이 요구되어 지고 있다.

디스플레이 산업은 디지털 정보 가전의 중요한 디바이스 산업이다. 특히, LCD 및 PDP 등 평판 디스플레이는 노트북 PC, 모니터, 디지털 TV 등 자체 시장의 확대 및 IMT-2000, 의료용, 산업용 등 응용기기의 발달에 따라 신규 시장이 끊임없이 개척되는 미래 유망 산업으로 성장할 것으로 확실시되어지고 있다. 디스플레이 산업은 디스플레이 응용 분야의 확산과 함께 LCD 산업의 발달로 수요가 크게 늘어나고 있는 추세이다. 차세대 디스플레이 수요시장의 규모는 2000년 59조 6천억원으로 연평균 9%대의 성장을 지속할 것으로 보이며 이를 통해 2010년에는 137조원 그리고 2020년에는 253조 규모의 시장으로 확대가 예측되고 있다. 세계 디스플레이 시장의 주공급원은 일본, 한국, 대만이 될 것으로 보인다. 이 가운데 일본 시장은 비록 차세대 디스플레이 양산체제의 구축 면에 있어서 한국에 뒤지는 추세를 나타내고 있지만, 차세대에 대한 연구 개발이 가장 활발하게 이루어지고 있는 나라이다. 일본 시장을 살펴보면 2000년 약 15조 규모에서 연 평균 17%의 고속 성장이 예상되어 2010년에는 42조 1천억 그리고 2020년에는 약 75조 시장으로 급속 성장할 것으로 예상되고 있다. 그리고 일본은 한국에 비해 높은 연구비 지출과 성과로 인해 기술상의 우위를 지속적으로 유지할 것으로 보인다.



(그림 1-0-1) 차세대 디스플레이 세계시장 수요 전망



(그림 1-0-2) 평판 디스플레이 기술별 성능 비교

플렉시블 디스플레이는 1960년대에 기초연구가 시작된 이래, 1975년 Xerox

에서 초품 형태의 전자종이를 구현하여 영문자 X를 표시하였으며, 1999년에는 E-Ink사에서 Immedia라는 최초의 전자종이 제품을 출시하였다. 현재 많은 업체에서 다양한 모드의 시제품을 구현하여 발표하고 있으며, 2010년 정도에는 충분한 유연성과 디스플레이로서의 기능을 완전히 갖춘 플렉시블 디스플레이가 생산 체제에 접어들 것으로 전망되어 지고 있다. 플렉시블 디스플레이의 본격적인 시장은 아직 미미한 편이지만, 일본 노무라 연구소의 예측에 의하면 2010년경 전체 평판 디스플레이 시장의 10~20%에 이를 것으로 전망하고 있다. 단색의 전자종이를 필두로 하여 풀칼라 플렉시블 디스플레이로 진화할 것으로 예측되며 수요가 급증하여 연평균 36.4%의 고성장이 전망된다. 플렉시블 디스플레이는 기존의 유리 기판을 플라스틱 기판으로 교체하여 곡면에서의 사용 뿐 아니라 접거나 말을 수 있는 특징으로 광범위한 적용성을 가지므로 기존 디스플레이 대비 특성의 손실도 없을뿐더러 가볍고, 얇고 내충격성이 강하며 저소비전력 및 저가격화를 실현할 수 있다.

유연 디스플레이에 사용되는 표시 모드는 광의 선택적인 투과, 반사를 제어할 수 있는 LCD, e-paper와 같은 광변조형과 OLED와 같은 자발광형으로 나눌 수 있다. 특히 e-paper는 상용화에 근접한 기술로 그 기술의 성숙도가 높다 할 수 있으나, 동작 특성상 응답속도가 늦어 프레임 전환이 느린 단점을 가지고 있다. OLED와 같은 자발광형은 대기업을 포함한 많은 곳에서 평판디스플레이로의 상용화를 위한 연구가 한창 활발히 진행되고 있는 분야이다. 한편 액정 또는 액정 복합체를 유연 디스플레이로 구현하는 기술은 모드 안정화 기술의 구현이 쉽지 않은 분야이나, 이론상 높은 동작 속도를 구현할 수 있어 실감형 동화상 구현이 가능하여 그 기술 개발의 필요성이 높은 분야라 할 수 있다. 그리고 액정 디스플레이 모드의 경우 오랜 기간의 상업화를 통하여 신뢰성, 안정성, 넓은 온도 범위, 생산능력, 시장 확보가 이루어졌기 때문에 공급자의 측면에서 가장 큰 장점을 가지기 때문에 향후 플렉서블 디스플레이의 양산 적용 시 가장 유리하다고 판단된다. 액정의 경우 액체의 특성과 결정의 특성을 함께 갖고 있는 특이한 물성을 갖는 물질이다. 현재 많이 사용되고 있는 일반적인 LCD 표시 소자는 유리 기판을 사용하여 표시 소자를 제작하기 때문에 액정의 액체적 특성이 표시 소자의 성능에 있어서 영향을 주지 않는다. 그러나, 플렉서블 디스플레이 소자의 경우 플라스틱과 같은 플렉서블한 기판을 사용하기 때문에 표시 소자의 휘어짐 정도에 따라서 액정의 흐름 현상으로 화질이 크게 좌우되어 표시 특성의 저하가 발생하게 된다. 이러한 휘어짐에 의한 액정의 표시 특성 취약성을 해결하는 것이 액정 모드를 플렉서블 디스플레이에 적용하기 위한 가장 중요한 요소이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 플렉서블한 기판 사이에 기계적인 물성을 갖는 지지체를 형성하는 것이 필수적인데 이러한 방법 중의 하나로 액정

과 고분자의 상분리를 이용한 복합체 구조가 제안되었다. 액정 고분자 복합체는 물리적인 지지체 역할을 할 수 있는 고분자를 액정과 복합화 함으로써 액정의 표시 특성이 유지되면서도 기계적인 강도도 유지될 수 있다. 액정 고분자 복합체의 경우 액정과 고분자의 상분리된 형태에 따라서 PDLC, PILC, PSCOF 등 다양한 방법이 제안되어 있으며 국내외 플렉서블 LCD 연구 그룹에서 이러한 방법들을 적용하여 다양한 플렉서블 디스플레이 prototype을 제작하여 발표하였다. 그러나, 액정 고분자 복합체의 경우 근본적으로 액정과 고분자의 상분리를 통해 구조를 형성하는 방식이기 때문에 액정의 표시 특성이 고분자에 의해 왜곡될 수 있는 문제점을 안고 있다. 고분자와 액정의 상호 작용에 의해서 액정 표시 특성이 영향을 받기 때문에 기존의 LCD 표시 특성에 비해서 구동전압, 명암비, 응답속도 등에서 취약하다고 알려져 있다. 이러한 근본적인 취약점을 해결하기 위해서는 액정 고분자 복합체의 구조적인 설계 뿐 아니라 고분자와 액정 간의 상호 작용 제어를 통하여 액정의 표시 특성을 유지할 수 있는 방법에 대한 연구가 필수적이다. 이를 위해서는 고분자와 액정 간의 상호 작용에 대한 이론적인 이해를 바탕으로 하여 새로운 고분자 화학 구조 설계하고 이를 적용하여 표시 성능이 우수한 액정 고분자 복합체를 개발하는 것이 필요하다.

특히, 디스플레이 모드에 상관없이 공통적으로 요구되는 핵심요소로서 픽셀 구동용 TFT (thin film transistor) array 기술을 들 수 있다. 현재까지는 기존의 비정질 실리콘 기반 TFT가 주로 적용되고 있으나 차세대 채널 층으로 펜타센을 위시한 유기물반도체 및 n형 산화물 반도체가 최근 많은 관심을 받고 있다. 특히 유기물반도체 TFT는 이동도는 최고 $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 에 이르고 있으며, TFT의 제조 및 소자의 신뢰성과 관련한 문제점을 극복하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 약 7년 전부터 n형의 결정성 ZnO나 n형 비정질산화물반도체 (예. 비정질 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (a-IGZO))를 이용하고자 하는 연구가 진행되고 있는데, 이들 산화물반도체는 이동도가 기존의 a-Si이나 유기반도체보다 높아 디스플레이 구동 회로 집적에 유리하고, 이론상 RFID (radio frequency identification)와 같은 고속 구동 회로 구현이 가능하며, 저온 진공 공정에서 제작이 수월한 특징을 가지고 있다. 특히 투명산화물반도체를 이용한 소자가 최근 새롭게 각광받고 있는데, 반도체층의 밴드갭이 3.3 eV 이상 이어서 가시광에 투명하기 때문에 게이트산화막, 전극, 배선 등을 모두 투명하게 한다면 투명디스플레이의 제작도 가능하다. 투명산화물반도체를 이용한 TFT는 2003년 ZnO 기반의 투명한 TFT에 관한 내용을 3 그룹에서 보고하면서 그 개념이 구체화되었다. 2004년 11월 K. Nomura 등은 PLD 법으로 비정질 InGaZnO를 PET (polyethylene terephthalate) 기판 위에 형성하여 투명 유연 TFT를 선보였는데

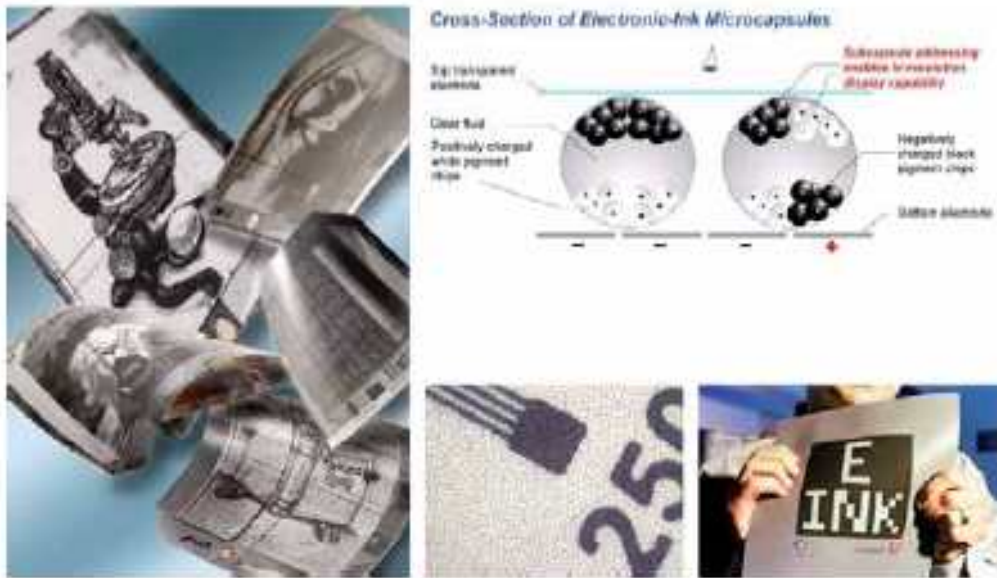
saturation 이동도는 $6\sim 9\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 보였다. 비정질산화물 TFT의 시초라고 할 수 있다.

역사가 짧은 산화물반도체 기반 TFT는 최근 이동도가 크게 향상되어 디스플레이 백플레인에서 요구되는 최소한의 요구 성능은 달성한 상태이다. 현실적으로 투명산화물반도체 TFT는 기존의 AMLCD 분야보다는 OLED의 능동구동 소자로 먼저 상업적으로 사용될 가능성이 크다. AMOLED는 전류 구동의 특성 상, 전압 구동보다 소자 신뢰성, 문턱전압 분포, 채널이동도 측면에서 더욱 우수한 TFT 성능이 요구된다. 비정질 Si은 이동도가 $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 수준으로 액정 구동에는 충분하나, AMOLED에 사용하기에는 이동도가 충분하지 않을 수 있으며 V_{th} shift 문제를 가지고 있어, AMOLED에 이용하기 위해서는 복잡한 보상회로의 추가가 필요하다. LTPS는 높은 이동도와 우수한 디바이스 안정성을 가지고 있지만 디스플레이 백플레인 내에서 문턱전압 변화가 심한 등 특성 균일도가 좋지 않다. 또한 LTPS는 산화물반도체보다 그 제조 공정이 복잡하고 공정 수율이 낮아 비용 측면에서도 불리한 것으로 보인다. 이런 관점에서 산화물 반도체는 AMOLED용 백플레인으로서 적절한 대안으로 채택 될 가능성이 높다고 볼 수 있다. 실제 최근 전시회에서 눈부시게 발전한 시제품 형태가 많이 전시되고 있다.

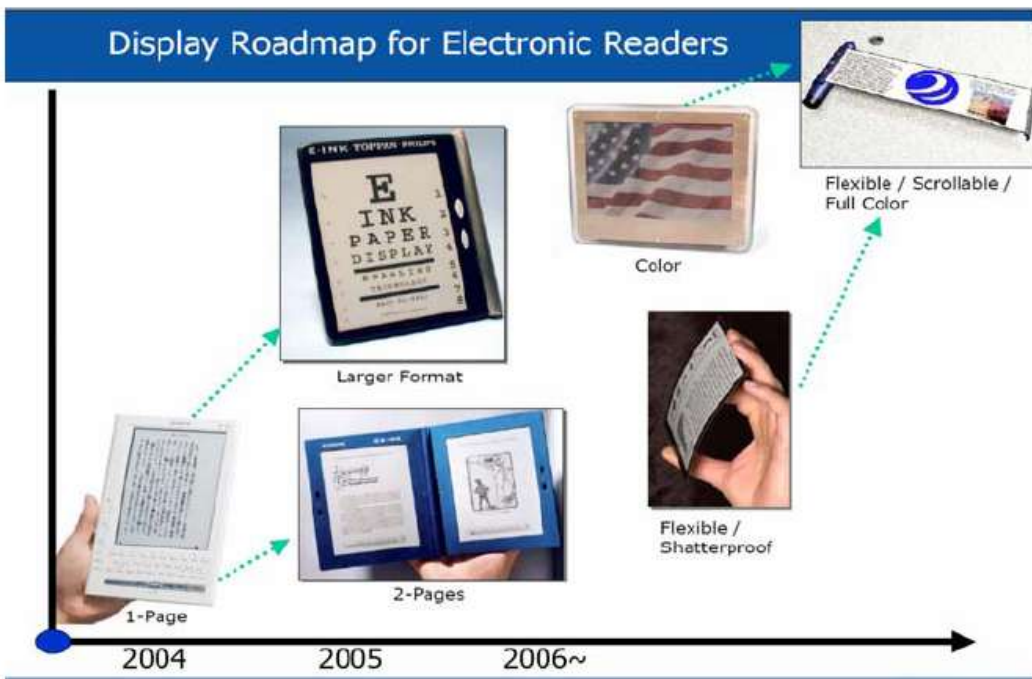
본 연구는 현재 주목 받는 디스플레이의 단점을 극복하면서, 상기의 다양한 요구를 충족할 수 있는 디스플레이 기술을 개발함에 그 목적을 두고 있다. 현재까지 제시된 여러 가지의 디스플레이 기술들 가운데, 고분자 및 액정의 복합체 기반 디스플레이가 유력한 기술 중의 하나로 주목받고 있으며, 본 연구에서는 이와 같은 고분자 액정 복합체 기반의 플렉시블 디스플레이 핵심 기술 개발에 중점을 두었으며, 본 보고서에서는 크게 고분자 액정 복합체의 신규 재료 개발과 이의 구동 소자로서 산화물 반도체 기반 TFT 기초 기술개발로 나누어 기술하였다.



(그림 1-0-3) 플렉시블 디스플레이 응용분야



(그림 1-0-4) E-ink의 기본 동작 원리 및 시제품



(그림 1-0-5) 전자종이 기술 전개 방향

제 1 절 유연 산화물 TFT 연구

1. 연구개발의 목적 및 필요성

유연 디스플레이의 드라이버로는 비정질 실리콘 소자나 유기반도체 소자를 이용하는 접근이 많이 이루어져 왔다. 이들 소자의 이동도 개선, 장기 신뢰성 확보 등에 많은 연구가 진행 중에 있다. 최근 3~4년 사이 유연 디스플레이의 드라이버 소자로 ZnO나 비정질산화복합막을 이용하고자 하는 연구가 진행되고 있는데, 이들 산화물 소자는 기본적으로 이동도가 기존의 a-Si이나 유기반도체보다 높아 회로 집적에 유리하며, 저온 진공 공정에서 제작 가능한 특징이 있다. 특히 필요에 따라 소자를 투명하게 만들 수 있어 invisible display라는 새로운 개념의 디스플레이도 제작 가능하다. 아직은 ZnO계 TFT 자체가 연구 초기 단계에 있고, 또한 ZnO계 TFT의 용액 공정을 이용한 제작은 미개척 분야이기 때문에 적극 연구개발을 진행한다면 원천기술을 확보할 수 있어, 연구 필요성이 높은 분야라 판단된다.

2. 연구개발의 범위

이상과 같은 배경 하에서 본 사업연도에는 산화물 반도체 기반 기술을 적극적으로 개발하고자 하였다. 사업 수행의 3차년도에는 신규 물질을 이용하여 활성화 영역을 개발하고 또한 이를 이용하여 트랜지스터 제작 및 특성 연구를 진행하였다. 용액 공정분야에서는 다양한 용액 제조를 통한 박막 제작 및 특성을 통한 소자 제작하고자 하였다. 연구하고자 하는 소자의 특성치 목표는 실현가능성을 고려하여 다음과 같이 정하였다.

- 신규 물질 활성화 층 공정 개발
- 단일 TFT 제작 공정 개발
(Source, Drain, Gate, 채널층, 유전체, 절연막, 투명 전극 공정 등)
이동도 $>10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, on/off ratio $>10^8$, SS < 1
- 2원계 이상의 활성화 층 확보
- 용액 공정을 이용한 저온 산화물 TFT 용액 공정 연구
이동도 $>1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, on/off ratio $>10^6$, SS < 1

제 2 절 액정 고분자 복합체 기반 플렉서블 디스플레이 요소 기술 개발

1. 연구개발의 목적 및 필요성

유연 디스플레이에 액정 모드를 적용하기 위한 방법 중의 하나로 액정 고분자 복합체에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 다양한 액정 고분자 복합체 구조에 대한 연구 및 이를 적용한 플렉서블 디스플레이 prototype에 대한 발표가 있었다. 그러나, 대부분의 연구가 복합체의 물리적인 구조를 중심으로 이루어져 왔으며 고분자의 화학 구조에 초점을 둔 연구는 거의 없는 실정이다. 액정과 고분자의 복합화에 따른 표시 특성 저하라는 근본적인 문제점은 액정과 고분자 간의 화학적인 상호작용에 큰 영향을 받기 때문에 이러한 단점을 해결하기 위해서는 액정 고분자 복합체에 사용되는 경화성 고분자에 대한 근본적인 연구가 필요하다. 경화성 고분자의 경화 메커니즘, 복합체 형성 시 액정과 상분리 특성, 고분자 화학 구조에 따른 액정 표시 특성 변화 등에 대한 연구를 통하여 액정 고분자 복합체용 경화성 고분자에 대한 원천 기술을 확보한다면 향후 확대가 예상되는 플렉서블 LCD 산업에 있어서 기술적인 우위를 선점할 수 있으리라 판단된다.

2. 연구개발의 범위

이러한 배경을 바탕으로 하여 본 연구 과제에서는 액정 고분자 복합체에 대한 연구를 수행하고자 한다. 액정 고분자 복합체에 적용 가능한 신규 기능성 경화 조성물을 합성하고 이를 적용하여 액정 고분자 복합체를 제작하여 경화성 고분자로의 적용 가능성을 판단하고자 하였다. 연구하고자 하는 소자의 특성치 목표는 실현 가능성을 고려하여 다음과 같이 정하였다.

- 이성분계 아크릴계 경화제 상분리 특성분석
- 분자배향성 경화 조성물이 첨가된 아크릴계 경화제 상분리 특성 분석
- 편광 자외선을 이용한 격벽 분자 배향 액정 고분자 복합체 제작
대비비 35:1, 구동전압 2.5V/um 확보

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 유연 산화물 TFT 연구

현재 박막 트랜지스터(Thin Film Transistor)는 다양한 응용 분야에 이용되고 있으며, 특히 디스플레이 분야에서 스위칭 및 구동소자로 활용되고 있고, 다양한 응용 분야에서 두각을 나타내고 있다. 현재 디스플레이 용 구동 및 스위칭 소자로서 사용되고 있는 수소화된 비정질 실리콘 박막트랜지스터(a-Si-TFT:H)와 많은 곳에서 연구되고 있는 다결정 실리콘 박막 트랜지스터 (poly-Si-TFT)가 있다.

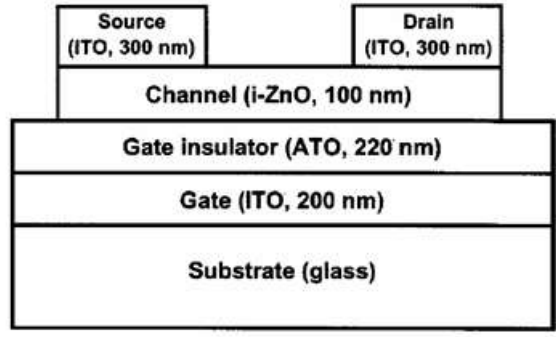
비정질 실리콘 박막 트랜지스터는 유리기판 위에 넓은 면적에서도 균일하게 형성될 수 있고, 낮은 기판온도에서 집적하는 공정이 가능할 뿐만 아니라 높은 안정성과 제작비가 저렴하다는 장점을 가지고 있다. 하지만 이동도(mobility)가 낮아 빠른 속도를 요구하는 구동회로를 구성하기에는 어려운 것이 사실이다. 이러한 단점에도 불구하고 최근까지 많은 TFT-LCD를 비정질 실리콘 소자로 제작하는 이유는 대면적에서의 소자 제작이 간단하기 때문이다. 이와 달리 다결정 실리콘은 저온 공정 기술의 발달과 함께 높은 이동도를 가진다는 것 등의 장점으로 인하여 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만 다결정 실리콘을 특별히 저온 다결정 박막 트랜지스터를 제작하기 위해서는 레이저 열처리 등과 같은 기술을 필요로 하기 때문에 공정 과정에서 높은 추가 비용이 발생하게 된다. 또한 대형 기판에서의 문턱 전압(V_{th}) 균일도(uniformity)가 떨어진다는 것과 같은 단점이 있어 아직까지는 해결해야 할 문제가 많은 것이 현실이다. 이러한 이유로 비정질 실리콘의 장점과 다결정 실리콘 장점을 모두 지닌 새로운 TFT 소자 기술이 요구 되고 있다. 이에 따라 많은 곳에서 연구가 수행되고 있는데, 대표적인 것이 산화물 반도체 물질을 이용하여 제작한 TFT 기술이다. 구동소자 및 스위칭 소자로서 산화물 반도체를 활성화 영역으로 제작한 TFT 소자는 저온 공정이 가능할 뿐만 아니라 TFT 소자의 우수한 특성으로 인하여 차세대 디스플레이 백플레인(backplane)으로 활용이 가능할 것으로 보이고 있다.

초창기 투명산화물 TFT 연구는 일본과 미국이 주도하였다. 투명산화물 반도체와 관련하여 일본은 디스플레이 분야 응용에 중점을 두었고 미국은 태양전지 분야 응용에 중점을 두었다. 투명산화물반도체를 이용한 TFT는 2003년 ZnO 기반의 투명한 TFT에 관한 내용을 3 그룹에서 보고하면서 그 개념이 구체화되었다. (그림 2-2-1)은 R. L. Hoffman과 J. F. Wager가 APL (applied physics letters) 저널에 발표한 초창기의 투명 TFT 소자의 적층구조, transfer curve 및 투과 특성을 보여준다. 같은 해 일본의 호소노 그룹에서는 비정질 ZnO-Rh₂O₃ (p-type)와 비정질 IGZO (n-type)

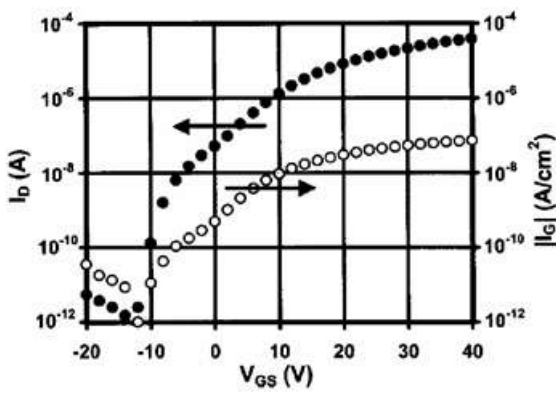
물질을 이용한 pn 접합 다이오드를 발표하였다. 이듬해 2004년 11월 같은 그룹의 K. Nomura 등은 PLD 법으로 비정질 InGaZnO를 PET (polyethylene terephthalate) 기판 위에 형성하여 투명 유연 TFT를 선보였는데 saturation 이동도는 $6\sim 9\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 보였다. 비정질산화물 TFT의 시초라고 할 수 있으며 특히 첫 발표부터 비정질산화물반도체 TFT를 유연한 소자로 구현한 것이 인상적이었다. 이 그룹은 이미 10년 전부터 비정질산화물반도체의 가능성에 주목하여 반도체 설계지침을 제시하여 왔었다.

투명산화물반도체는 크게 두 개의 유형으로 나눌 수 있는데, 결정형 ZnO와 a-IGZO가 속하는 비정질산화물반도체로 나눌 수 있다. 두 종류 모두 가시광선을 통과하여 투명하다. 전계효과이동도는 ZnO (최고 $250\text{ cm}^2/\text{Vs}$)가 a-IGZO보다 높은 것으로 알려져 있고, 상업적인 응용 측면에서는 a-Si처럼 비정질이라는 고유 장점을 가진 a-IGZO가 더 많은 관심을 받고 있다.

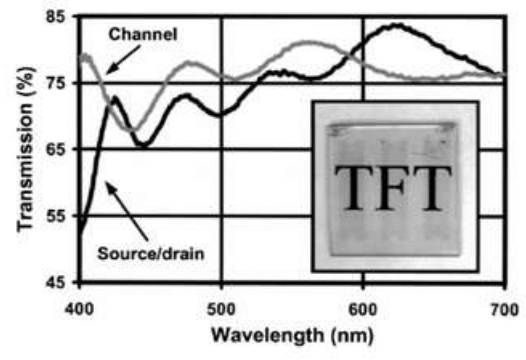
현재까지 ZnO (Zinc oxide), SnO₂ (tin oxide), In₂O₃ (indium oxide), ZIO (zinc indium oxide), IGO (indium gallium oxide) IZO (indium zinc oxide), ZTO (zinc tin oxide), IGZO (GIZO라고 부르기도 함, indium gallium zinc oxide) 가 투명 산화물 반도체의 n-type 채널층으로 검토되어 왔다. 이들 산화물 반도체는 $(n-1)d^{10}ns^0$ ($n\geq 4$) 전자 배치를 갖는 중금속 양이온을 적어도 하나 이상 포함하고 있다. 이들 산화물반도체는 Si 또는 GaAs와 같은 공유결합성 반도체와는 다른 전자 배치를 보이는데, 전도대가 금속이온의 ns 궤도에서 형성되며 가전도대가 산소 음이온의 2p 궤도에서 형성된다. 특히 큰 반경의 금속 양이온은 인접한 양이온과 궤도 겹침이 크게 발생하게 되며 캐리어의 효과적인 이동 경로를 제공해 준다.



(a)



(b)

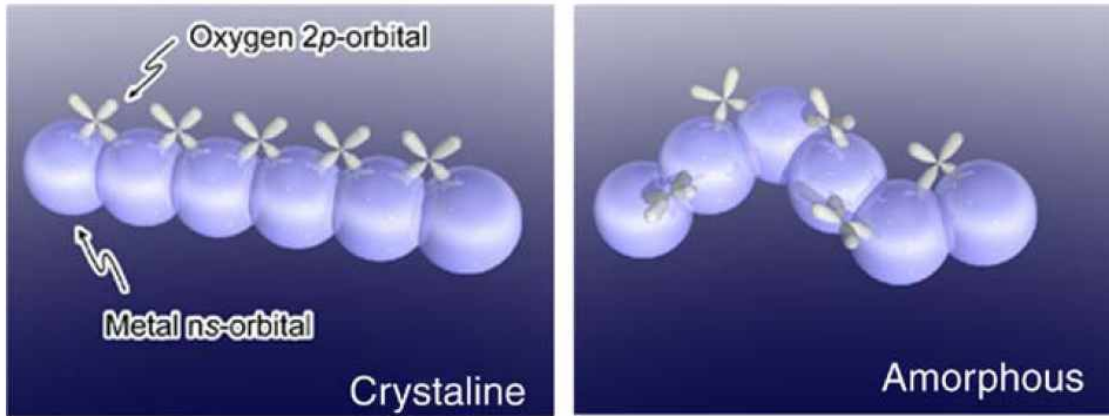


(c)

(그림 2-1-1) 2003년 발표된 투명 산화물반도체 TFT. (a)투명 산화물반도체 TFT의 적층 구조, (b) TFT의 투과 특성, (c) TFT 소자의 transfer 특성 커브

초기의 산화물 반도체는 캐리어의 농도를 제어하기가 쉽지 않아 높은 off 전류를 나타내어, 쓸모 있는 디바이스를 제작하기 어려웠다. 과량의 캐리어 농도를 줄이고자 2족 원소인 Zn에 더해 3족 원소인 Ga를 첨가하는 등 다양한 시도도 이루어졌다. 또한 ZnO는 상온에서도 결정성을 가지기 쉽기 때문에, 중금속산화물을 섞은 ZnO 기반 비정질산화물박막 (a-IZO, a-ZTO, a-IGZO, a-IAZO) 등도 연구되었다. 다결정성 산화물반도체에 비해 비정질상은 일반적으로 낮은 공정온도를 가지고 넓은 영역에 걸쳐 균일한 물성을 얻을 수 있다. 특별하게도, 비정질 산화물반도체는 전자 운송 특성이 결정상과 거의 유사하다고 알려져 있다. 투명산화물반도체는 이온 결합 특성을 가지고 있다. 이온성 비정질 산화물반도체는 적절한 캐리어 농도 하에서 호핑 메커니즘이 아닌 밴드 전도 메커니즘으로 캐리어 운반이 일어난다. CBB (conduction band bottom)는 최외각 ns-궤도로 구성되며 이 궤도는 이온 자체의 지름보다 50-100% 반경이 더 크다. 따라서 이웃 s-궤도와의 겹침이 수월하고 CBB에서 전자 전도가 용이하게 된다. 구형의 대칭성과 상대적으로 큰 ns-궤도 특성 때문에, s-궤도의 겹침 정도는 oxygen-metal-oxygen 결합각에 크게 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다. 이러한 비정질 산화물반도체는 $(n-1)d^{10}ns^0$ ($n>4$) 전자 배치를 가지는 p-block 양이온을 가지고 있으며 대표적으로 IGZO에서 In^{3+} (전자배치 : $[Kr]4d^{10}5s^0$, $n=5$)가 해당된다. 참고로 Ga^{3+} 와 Zn^{2+} 의 전자배치는 $[Ar]3d^{10}4s^0$ ($n=4$)이다. $(n-1)d^{10}ns^0$ 전자 배치에서 결정상과 유사한 이동도를 보이는 투명 비정질산화물 반도체는 $n>4$ 인 양이온을 가지는 경우에 해당한다. 따라서 IGZO에서 Zn^{2+} 나 Ga^{3+} 보다는 In^{3+} 이온이 전도 특성에 큰 영향을 미치게 되며, 큰 반경을 가진 In^{3+} 이온이 없는 투명 TFT는 비정질상에서 높은 이동도를 얻기가 쉽지 않을 것으로 예상된다.

비정질 실리콘이나 다결정질 실리콘은 에너지 밴드갭이 낮아 가시광선을 전부 흡수하게 되어 불투명하다. ZnO와 a-IZGO는 본질적으로 투명하기 때문에 이를 응용하여 '마이너지티리포트 (2002)'나 '레드 플래닛 (2000)'과 같은 영화에서나 볼 수 있었던 투명한 디스플레이를 실제로 제작할 수 있게 되었다. 디스플레이 전체를 투명하게 만들어야 하기 때문에 TFT 소자를 투명하게 만드는 기술 수준을 넘어, 절연체, 전극 및 저저항 배선도 모두 투명하게 만들어야 하는 기술적인 난점은 존재한다. 상용화 가능성이 높은 투명 디스플레이 분야로는 투명 스마트카드, 스마트창, 차량 앞 유리의 HUD (heads-up display), HMD (head-mount display) 등을 꼽을 수 있다. J. F. Wagner는 투명 전자소자의 응용 분야로 AMLCD, transparent switch, AMOLED backplane, spatial light modulator, transparent display와 같이 4가지로 나누어 그 개념을 구체적으로 설명하였다.



(그림 2-1-2) $(n-1)d^{10}ns^0$ ($n>4$) 전자 배치를 가진 금속이온을 가진 산화물반도체의 비정질상에서의 높은 이동도를 설명하는 모형도. 2CdO-GeO₂ 시스템을 대상으로 모의 계산한 것임.

<표 2-1-1> 디스플레이용 TFT 소자별 장·단점 비교

	a-Si	LTPS	OTFT	TTFT
Type	N	N & P	P (N?)	N (P?)
Mobility (cm ² /Vs)	<1	50~150	<5	1~100
Leakage	◎	○	○	◎
Stability	△	◎	△	○
Uniformity	◎	△	△	○
Long-term reliability	△	◎	x	?
Masks	4~5	5~9	4~5	4~5
Cost	Medium	High	Low	Low
Yield	◎	△	△	◎ ?
Temperature	~250°C	>250°C	RT~200°C	RT~250°C
Plastic compatibility	△	x	◎	◎
Transparent display	x	x	△	○
Application	LCD, E-paper	LCD, SMOLED	E-paper, OLED ?	LCD, OLED E-paper

한편, 디스플레이 장치의 구동 부위로 사용할 때 소자의 투명성은 새로운 장점을 제공할 수 있다. 즉 투명한 트랜지스터를 사용함에 따라 설계에 있어 다양한 디자인이 가능하며, 개구율을 높일 수 있고, 별도의 광차단 수단을 구비하지 않아도 된다.

디스플레이에 사용하는 TFT의 채널층으로는 a-Si, LTPS, 유기반도체, 산화물반도체로 분류할 수 있다. 유기반도체는 이동도는 최고 $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 보여주고 있지만, 소자의 신뢰성에 관해 극복해야 할 과제가 여전히 꽤 남아 있다. 유기반도체를 함유한 용액을 이용한 프린팅 공정이 안정적으로 개발된다면, 장치 유연하면서 저가인 디스플레이 구동 소자로 적용될 가능성이 있다. 역사가 짧은 산화물반도체 기반 TFT는 최근 이동도가 크게 향상되어 디스플레이 백플레인에서 요구되는 최소한의 요구 성능은 달성한 상태이다. 현실적으로 투명산화물반도체 TFT는 기존의 AMLCD 분야보다는 OLED의 능동구동 소자로 먼저 상업적으로 사용될 가능성이 크다. OLED는 자발광 소자이기 때문에 각 픽셀별 밝기를 제어하기 위해서는 전압이 아닌 전류 제어를 하는데, 최소 2개의 트랜지스터와 하나의 캐패시터로 구성된 픽셀 구조가 필요하다. 전류 구동의 특성 상, 전압 구동보다 소자 신뢰성, 문턱전압 분포, 채널이동도 측면에서 더욱 우수한 성능이 요구된다. 비정질 Si은 이동도가 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 수준으로 액정 구동에는 충분하나, AMOLED에 사용하기에는 이동도가 충분하지 않을 수도 있다. 또한 비정질 Si은 바이어스 스트레스 환경 하에서 문턱전압이 변하는 단점 (V_{th} shift)을 가지고 있어, AMOLED에 이용하기 위해서는 복잡한 보상회로의 추가가 필요하다. 통상 보상회로는 4개~6개의 TFT로 구성되는데 이마저도 AMOLED에 신뢰성 있는 동작을 보장하기에는 아직 완벽하지 않은 상태이다. 비정질 Si과 달리 LTPS는 높은 이동도와 우수한 디바이스 안정성을 가지고 있지만 디스플레이 백플레인 내에서 문턱전압 변화가 심한 등 특성 균일도가 좋지 않다. 또한 LTPS는 산화물반도체보다 그 제조 공정이 복잡하고 공정 수율이 낮아 비용 측면에서도 불리한 것으로 보인다. 이런 관점에서 산화물 반도체는 AMOLED용 백플레인으로서 매우 적절한 대안이라고 볼 수 있다.

한편 AMLCD 공정에 사용한다는 가정 하에, 투명 산화물반도체 TFT (TTFT, transparent thin film transistor)는 비정질 Si TFT에 비해 다음과 같은 고유한 장점을 가지고 있다. (1) TTFT는 투명하기 때문에 광차단 수단을 구비할 필요성이 없다. (2) 이동도가 현저히 높다. (3) a-Si TFT의 V_{on} (turn-on voltage)은 일반적으로 음의 값을 보이나 TTFT는 양의 값을 가지는 결과가 많이 보고되고 있는데, 양의 V_{on} 을 보이는 TTFT가 AMLCD 구동에는 유리하다. (4) TTFT는 그 제작이 단순하다. 즉 소스와 드레인 전극은 채널층에 바로 형성할 수 있으며 별도의 도핑이 필요가 없

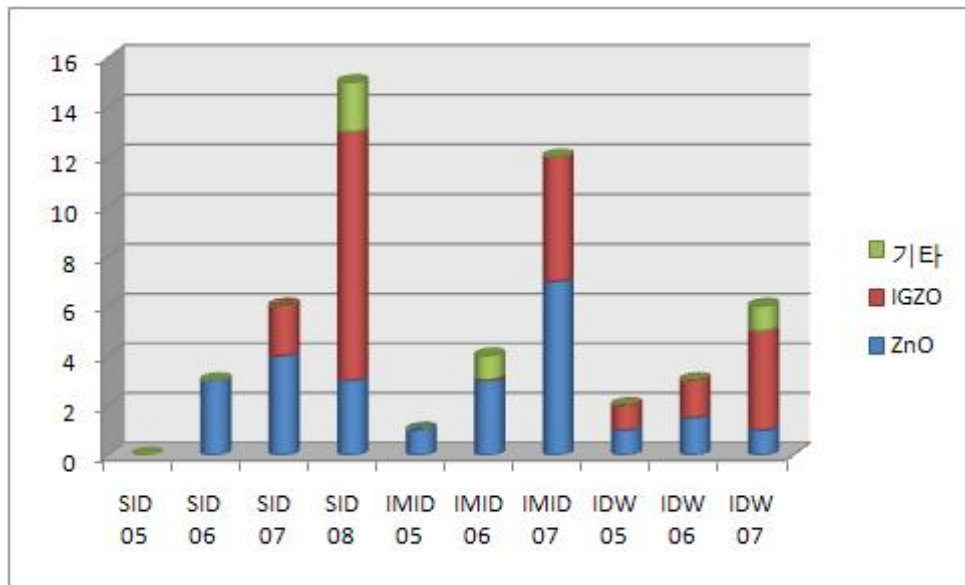
다. (5) TFT의 bias-stress 안정성 추세로 볼 때 비정질 실리콘보다 장기적인 소자 안정성이 더 좋을 것으로 보인다. (6) 공정상 폭발성이 있는 실레인 (silane)의 사용을 줄일 수 있다. (7) 이동도가 높아서 동작전압을 낮출 수 있으며 따라서 전력 소모량도 줄일 수 있다. 이상의 장점을 검토해 볼 때 가까운 미래에는 LCD 구동 소자로서 산화물반도체 TFT가 일부 역할을 수행할 수 있을 것으로 예측된다. <표 2-2-1>에 4가지 TFT 소자별 특성을 비교 요약하였다.

1. 진공 공정 기술 현황

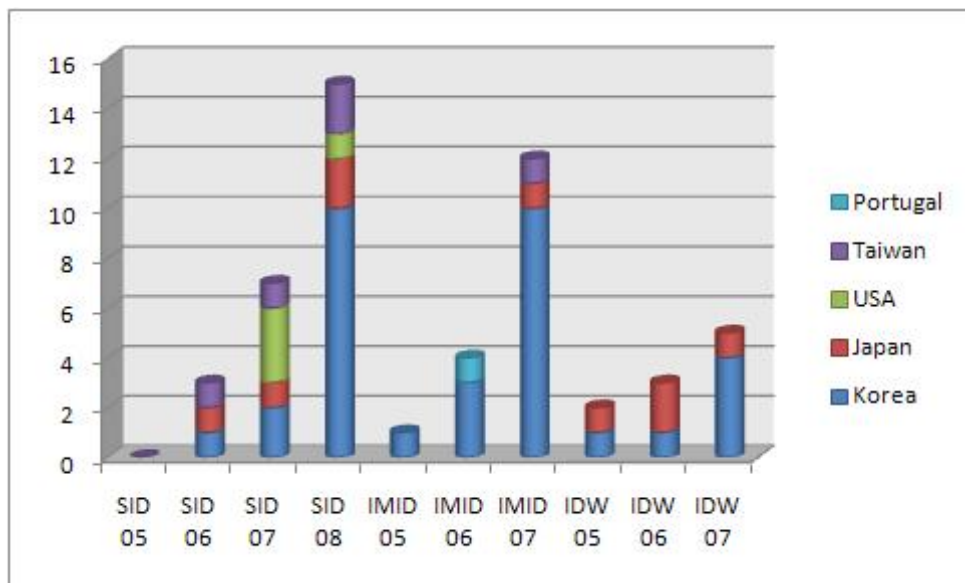
전술한 바와 같이 산화물 반도체를 TFT로 응용하고자 하는 연구는 이제 6년째에 접어드는 최신의 연구 분야이다. AMOLED의 경우와 마찬가지로, 산화물 반도체 기초 기술 개발을 주도한 나라는 일본과 미국이나, 실제 온전히 구동되는 패널 형태의 시제품을 계속 전시하면서 상용화에 근접한 수준의 기술로 끌어올리는 나라는 한국이다. 본 기술 현황에서는 국제적으로 유명한 디스플레이 관련 3개의 학회/전시회를 대상으로 하여 최근 4년간 산화물반도체 TFT 개발 추세의 변화를 살펴보고, 최근 산화물 반도체 논문을 살펴보았다. 분석 대상 학회로는 미국의 SID (society for information display) 학회/전시회 (2005~2008), 일본의 IDW (international display workshops) 학회 (2005~2007) 한국의 IMID (international meeting on information display) 학회/전시회 (2005~2010)을 선정하였다.

(그림 2-1-3)은 각 학회별, 산화물 반도체 종류별 논문의 증감 경향을 그래프로 나타낸 것이다. 전체 논문 편수는 해가 거듭될수록 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 분석 대상 학회 내에서 산화물반도체 TFT에 관한 첫 보고는 ETRI의 IMID '05에서 발표한 ZnO TFT에 관한 내용이다. Toppan printing은 a-IGZO를 IDW '05에서 처음으로 보고한다. 이후, 논문의 편수가 증가하기 시작하며, 올해 5월에 개최된 SID '08에서는 총 15편의 논문이 발표되었다.

채널층의 종류에 관해서도 의미 있는 변화가 보이는데, 초기에는 결정성 ZnO TFT에 관한 내용이 대부분을 차지하고 있으나, 가장 최근의 두 학회인 IDW '07과 SID '08에서는 역전이 일어나 a-IGZO에 관한 논문이 더 많이 발표된다.



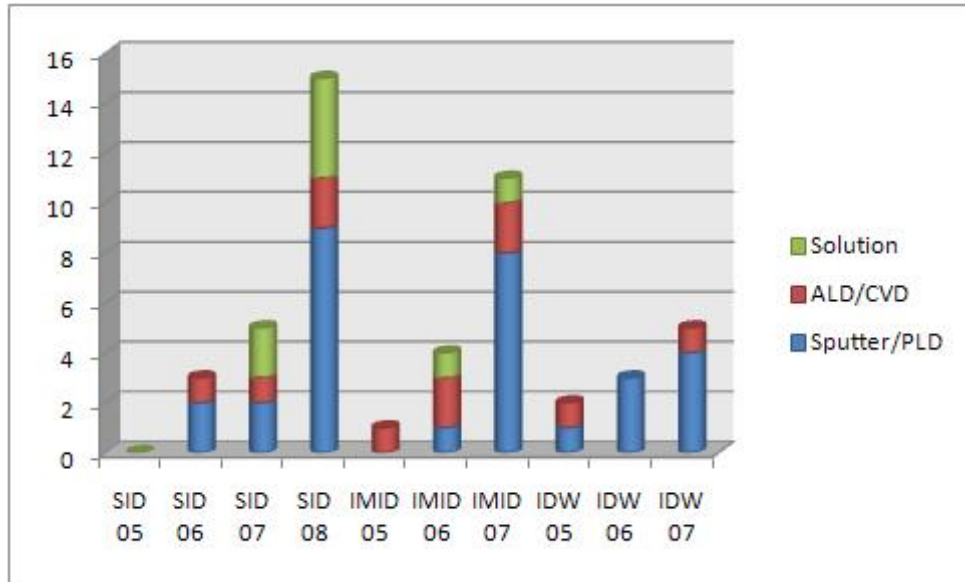
(그림 2-1-3) 각 학회별, 산화물 반도체 종류별 논문의 증감 경향



(그림 2-1-4) 산화물반도체 TFT 논문을 발표한 국가 통계

그 외 ZnO와 a-IGZO 외 IZO (IMID '06), IO (IDW '07), ZTO/IZO (SID '08), ZnZrO (SID '08)과 같은 다른 산화물반도체 재료를 이용한 TFT도 소개되었다. SID '08에서 총 발표된 논문은 538편이며 그 중 산화물반도체 TFT 논문은 15편으로 전체의 3% 정도를 차지하였으며, 특히 이번 학회부터는 그 관심도가 증가하여 산화물 TFT 세션이 별도로 마련되었다. (그림 2-1-4)는 각 학회별, 산화물반도체 TFT를 발표한 그룹의 소속 국가를 나타낸 것이다. 산화물 반도체 TFT와 관련한 발표 건수는 한국, 일본, 미국, 대만, 포르투갈 순으로 많음을 알 수 있다. 우리나라는 초기부터 주도적으로 논문을 발표하고 있는 것을 알 수 있는데, 초기에는 다른 경쟁국과 그 비중이 비슷하였으나, IMID '07, IDW '07, SID '08 등 최근 학회에서는 그 편수가 타 국가에 비해 압도적으로 많은 것을 알 수 있다. SID '08에서 전체 논문 (538편) 중 한국은 27% (145편)을 차지하였는데, 산화물 반도체 TFT 분야에서는 전체논문 (15편) 중 한국은 67%를 차지하는 것으로 나타나서, 한국 편중 현상이 두드러져 보였다.

(그림 2-1-5)는 산화물 TFT 채널층의 형성 공정에 대해 통계를 보여준다. 저온에서 신뢰성 있는 산화물 반도체를 형성하는 공정 기술로 sputtering, PLD, ALD, MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) 등의 진공 공정에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 현재까지는 ALD, PEALD (plasma enhanced atomic layer deposition), MOCVD 공정과 같은 유기 전구체를 사용하는 공정은 단일 금속성분을 가진 ZnO에 관해서만 결과가 발표되고 있다. ETRI에서는 ALD와 PEALD 공정을 통해 제작한 ZnO TFT에 관해 계속해서 발표하고 있으며, IMID '06에서 아주대학교는 ZnO MOCVD에 관한 연구 내용을 발표한 바 있다. PLD a-IGZO는 SID '08에서 일본과 미국에서 각각 1건 발표하였다. 그 외 대부분의 공정은 상온에서 증착이 가능하고 재현성이 우수한 sputtering 방법을 사용하는 것으로 나타났다. 비정질 IGZO는 RF sputtering을 이용하여 형성하며 (삼성전자는 DC sputtering도 함께 사용함), ZnO는 RF 또는 DC sputtering을 이용하고 있다. 실험실 차원에서 접근이 가능한 용액 공정을 통한 산화물반도체 TFT의 형성에 관한 논문들도 수 건 발표되었으며, 대부분 단위 TFT 수준의 연구이기 때문에 많은 경우 포스터 발표로 이루어졌다. 용액공정에서는 대부분 sol-gel법을 이용하여 단일성분계 또는 2성분계 산화물반도체 TFT를 제작하였는데, ZnO, ZnZrO, ZTO, IZO와 같은 채널층이 그 예이다. 3성분계는 SID '08에서 sol-gel법으로 제작한 다결정 IGZO를 보고한 경우가 유일하다[8]. 그 외 ZnO에 한정하여 나노입자 또는 나노막대기 분산 용액을 이용한 TFT에 관한 연구도 3건 발표되었다.



(그림 2-1-5) 산화물반도체 TFT에서 채널층을 형성한 공정별 분류

용액 공정에 관한 연구는 최근 들어서 서서히 활발한 연구가 이루어지는 것을 증가 추세를 통해 확인할 수 있다. 2005년부터 2008년에 이르기까지 SID, IMID, IDW 등의 국제 학회와 전시회에서 주목 받았던 주요 발표에 대해 요약하여 아래에 서술한다.

LG전자는 SID '07에서 IGZO TFT array를 구현하여 그 상부에 상부발광 AMOLED를 제작하여 시연하였다 (그림 2-1-6). 채널 폭과 길이가 IGZO TFT의 이동도에 미치는 영향을 연구하였으며, TFT 외각부의 영향을 배제한 실질적인 이동도는 $95 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 라고 보고하였다. 3.5" QCIF⁺ 풀컬러 AMOLED 패널을 2T1C (2 transistor 1 capacitor) 픽셀 구조의 IGZO TFT로 구동하였다. 이어서 IMID '07에서는 금속 기판 위에 형성한 IGZO TFT 기반 3.5" QCIF⁺ 풀컬러 AMOLED를 시연하였다. 적절한 후처리를 거쳐 금속 박판 상에 형성한 IGZO TFT는 이동도 $6.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, subthreshold swing 0.38 V/dec, on-off 비 2.2×10^8 의 특성치 결과를 보였다.

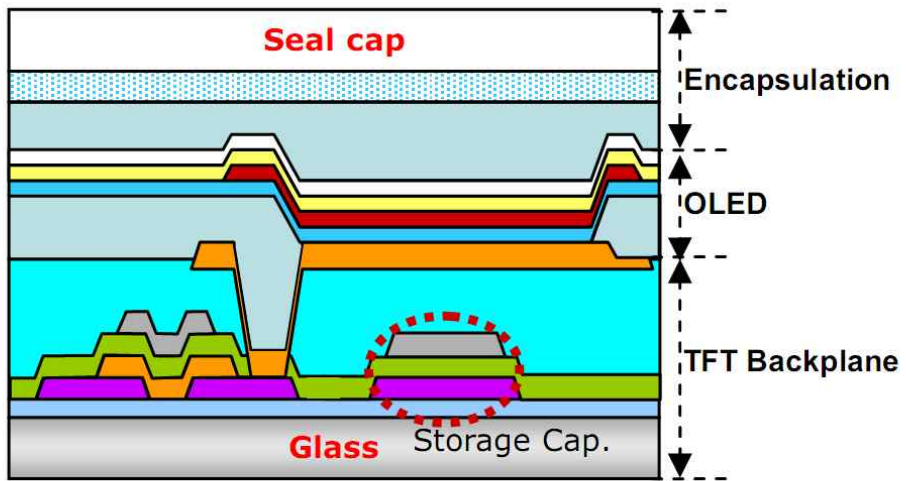
투명산화물반도체 TFT를 응용한 또 다른 예로 차세대 전자종이를 들 수 있다. 일본의 토판 프린팅에서는 2005년 비정질 IGZO TFT를 유연 기판 상에서 array로 구현하였으며, 2006년에는 비정질 IGZO TFT를 적용한 최초의 컬러 electronic paper를 발표하였다[12]. 비정질 산화물 TFT 어레이를 컬러필터 어레이 상에 형성한 후

E-Ink사의 'Imaging Film'과 합착하였다. IGZO TFT의 투명함을 적극적으로 이용하여 패널 제작 공정을 수월하게 하였는데, 디스플레이 viewing 측면에 있는 컬러필터부가 있는 상판에 TFT 층을 형성시켜 종래의 컬러필터와 TFT 층과의 정렬의 어려움을 해결하였다. 종래 전자 종이의 경우 마이크로캡슐의 직경이 40~50 μm 로 액정 셀갭의 10배 이상이 되기 때문에, 상판(컬러필터부)과 하판(TFT부)과의 정렬 합착이 쉽지 않았는데, TFT 층이 투명하기 때문에 상판 컬러필터부에 TFT 층을 형성할 수 있게 되었으며, 결과적으로 상판과 하판의 mis-align 허용치를 높일 수 있게 되었다. 토판 프린팅은 이를 개량하여 2007년 5월 e-MRS에서 4" 급의 컬러 전자 종이를 시연하였다. 100 ppi의 해상도에 QVGA 급이다. 삼성 SDI에서는 산화물 반도체를 적용한 OLED 패널로서는 세계 최대 사이즈인 풀컬러 12.1" WXGA AMOLED 디스플레이를 SID '08에서 발표하였다[14]. IGZO 반도체의 비정질 특성 덕분에, 2 트랜지스터 1 캐패시터의 단순한 픽셀 회로도 화소의 휘도 균일도를 좋게 할 수 있었다. 전계 효과 이동도 8.2 cm^2/Vs , 문턱전압 1.1 V, subthreshold swing 0.58 V/dec, on/off 비 10^8 이상 등의 특성을 확보하였다. IGZO는 $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ 조성의 스퍼터 타겟을 사용하여 약 50nm 두께로 증착하였다. ES 방식의 TFT 구조를 사용하여 7 mask 공정으로 AMOLED 백플레인을 구현하였다고 하며, ESL (etch stopper layer) 공정을 최적화하여 우수한 TFT 특성을 얻었다. 삼성전자와 삼성종합기술원은 SID '08에서 15" 급의 XGA AMLCD를 IGZO TFT를 이용하여 구현하였다. In:Ga:Zn는 2:2:1이며, 전계효과이동도는 4.2 cm^2/Vs , 문턱전압은 -1.3 V, subthreshold swing은 0.96 V/dec이었으며, 적절한 SiO_x 보호막과 후열처리로 문턱전압 변화를 줄였다. $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ 조성의 타겟을 사용하여 DC 및 RF 스퍼터링을 이용하였는데, DC 스퍼터링이 두께 균일도가 좋은 것으로 알려졌다. 참고로 산화물 반도체를 이용한 LCD의 구동 분야에서는 2006년 Kochi University of Technology에서 ZnO TFT를 적용한 1.46" AMLCD가 최초의 사례이다. 삼성 SDI와 삼성전자는 In:Ga:Zn 비가 2:2:1인 타겟을 사용하는 것이 특징적이며, 삼성 SDI는 OLED 구동용 TFT로, 삼성전자는 LCD 구동용 TFT로 접근하는 것이 차별되는 점이라 할 수 있다. 한편 ETRI는 2005년 이후 꾸준히 ALD (또는 PEALD) ZnO TFT에 관한 연구 결과를 계속 발표하고 있다. 2005년 IDW '05에서는 OLED를 세계 최초로 oxide TFT로 구동하는 것을 시연하였고, SID '06에서 투명 AMOLED (2.15", 이동도 1.13 cm^2/Vs , V_{th} 0.8V, on-off 비 10^6)를 세계 최초로 시연하였다. 이어서 e-MRS spring 2007과 IMID '07에서는 3.5" 투명 AMOLED (이동도 8.9 cm^2/Vs , subthreshold swing 0.95 V/dec, on-off 비 10^7)를 시연하였다. ZnO-TFT 구동 투명 AMOLED로서 투명 배선을 적용하고 투명 OLED 기술을 적용하여 패널

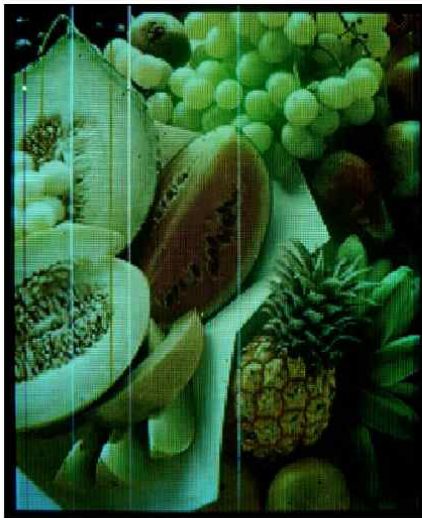
투과도가 60% 정도인 패널을 구현하였다. 삼성종합기술원은 4" QVGA AMOLED 플랫폼을 기반으로 a-IGZO TFT에 관한 연구결과를 IMID '07, IDW '07, SID '08에서 지속적으로 발표하고 있다.

최근 3년간 IMID 발표에서는 Oxide 세션이 분리되어 만들어 졌을 정도로 많은 기관에서 연구를 진행하고 있다. 주목할 점은 InGaZnO TFT 소자의 신뢰성 부분을 해결하기 위하여, 소자의 구조적 접근 및 대체 활성화 물질 연구 진행을 여러 기관에서 보고 하였다. 2010년 Au optronics에서는 TiO₂ protection layer를 이용하여 보다 향상된 소자 특성을 보여 주었으며, 일본 호소노 그룹에서는 산소 분위기 열처리를 통한 소자 신뢰성 향상에 관한 연구를 보고하였다.

최근 발표된 주목 할만한 논문은 삼성에서 2009년에 발표한 "Novel ZrInZnO thin-film Transistor with Excellent stability"이다. 이 논문에서는 기존의 Ga 원소를 Zr 으로 대체하여 박막 트랜지스터를 제작하였으며, 그림 (2-1-11)에서 보는 바와 같이 활성화 영역에서 보호막 없이 신뢰성 테스트에서 아주 우수한 특성을 보여 주었다. 또한 삼성에서 APL 에 보고한 " Amorphous hafnium-indium-zinc oxide semiconductor thin film transistor" 에서는 Ga 대신하여 Hf 원소를 넣어 비정질을 가지는 TFT 소자를 제작하였으며, Hf 원자의 높은 산소 결합 능력으로 인하여 소자의 신뢰성 향상으 보고 하였다. 이처럼, 현재 TFT 소자에서는 소자 구조를 통한 전기적 특성 향상 접근 뿐만 아니라, 활성화 물질 연구를 통한 소자 신뢰성 향상 연구가 진행되고 있다.



(a)



(b)



(c)

(그림 2-1-6) LG전자의 a-IGZO로 구동되는 AMOLED 패널 시제품 (2007년).

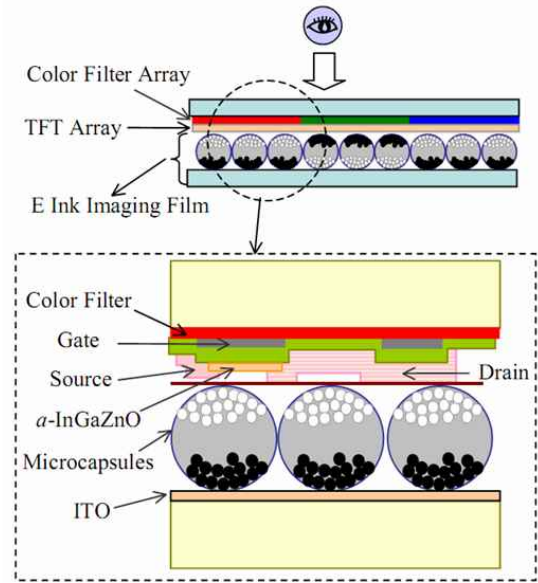
(a) 3.5" QCIF⁺ 풀컬러 AMOLED 패널의 구조

(b) 3.5" QCIF⁺ 풀컬러 AMOLED 패널의 데모 동작 이미지

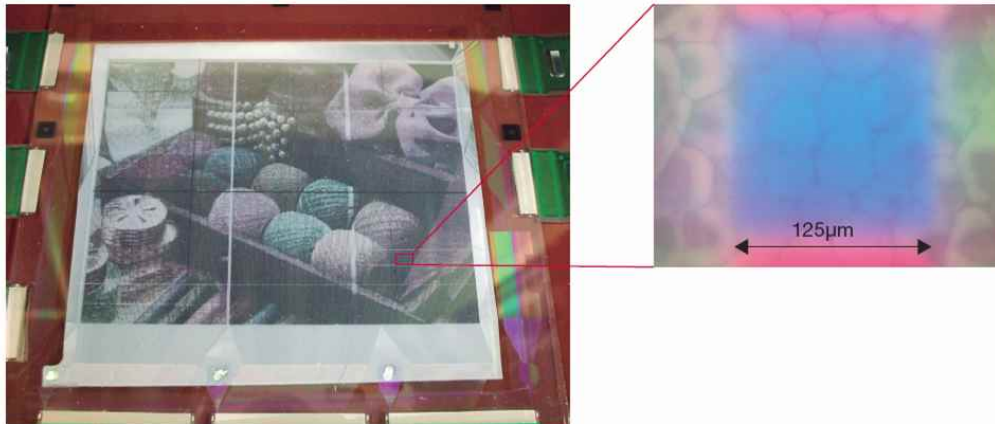
(c) 금속판 위 형성한 3.5" QCIF⁺ 풀컬러 Flexible AMOLED 패널



(a)



(b)



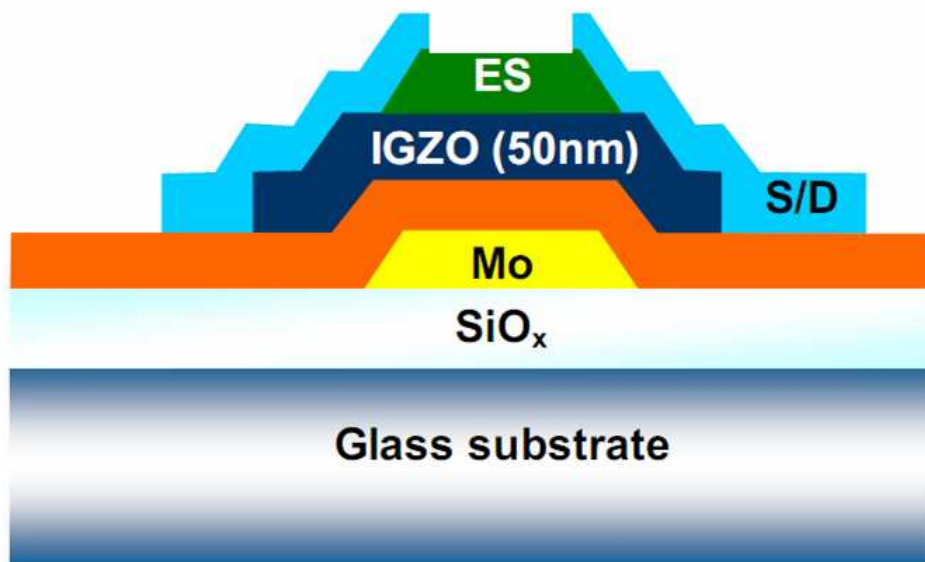
(c)

(그림 2-1-7) Toppan printing의 a-IGZO를 채택한 전자종이.

(a) PEN 기판 위에 제작한 flexible IGZO TFT active matrix backplane

(b) 컬러 전자종이의 구조

(c) 2007년 발표한 4" 컬러 전자종이 시연 모습과 blue 화소의 확대도



(a)

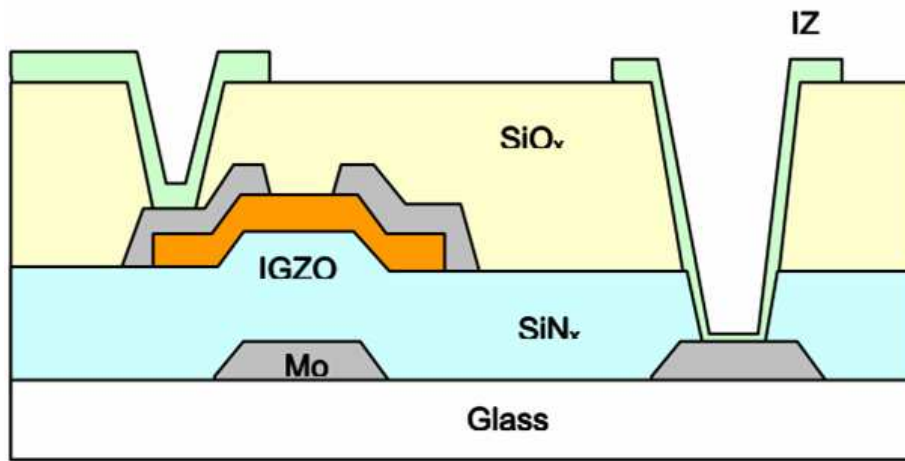


(b)

(그림 2-1-8) SID '08에서 발표한 삼성 SDI의 12.1" WXGA AMOLED 패널.

(a) a-IGZO TFT의 구조

(b) 12.1" WXGA AMOLED 디스플레이의 동작 이미지

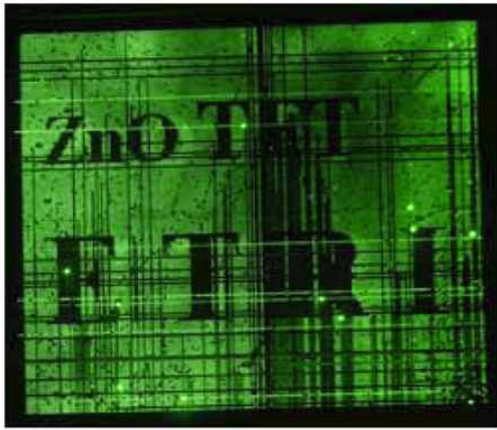


(a)



(b)

(그림 2-1-9) SID '08에서 발표한 삼성전자의 15" XGA AMLCD[15]. (a) staggered bottom-gate 구조의 IGZO TFT, (b) 15" XGA AMLCD의 동작 이미지 (왼쪽은 IGZO 적용 패널 이미지이며 오른쪽은 일반 a-Si 적용 노트북 이미지임)



(a)



(c)



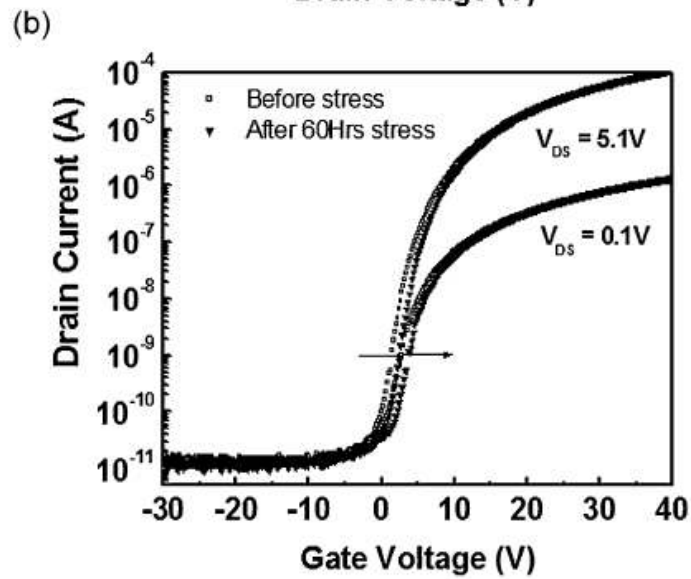
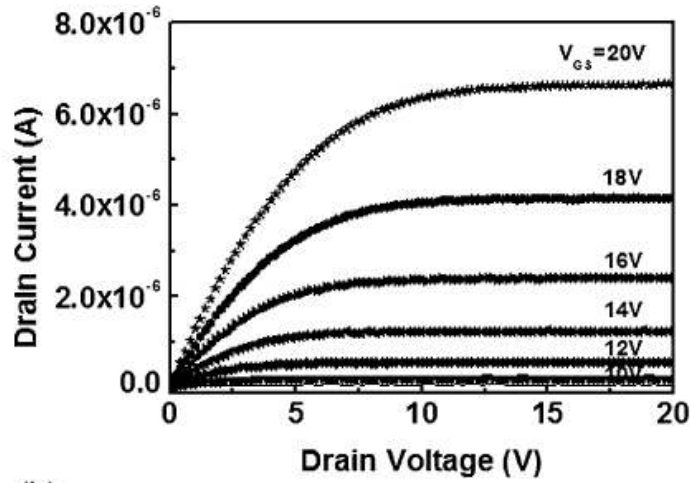
(b)

(그림 2-1-10) ETRI, 삼성종합기술원 및 SDI에서 최근 시연한 산화물반도체 TFT를 적용한 디스플레이 패널.

(a) ETRI의 ZnO TFT를 적용한 3.5" AMOLED

(b) 삼성종합기술원의 4" QVGA AMOLED

(c) SDI의 a-IGZO TFT를 적용한 4.1" QCIF 투명 AMOLED



(그림 2-1-11) 삼성에서 발표한 ZrInZnO TFT 특성 데이터

(a) 출력 특성

(b) 전달 특성 및 60시 전압 스트레스 후의 특성 변화 데이터

2. 용액 공정 기술 현황

용액공정을 통해 기능성 박막을 제작한다는 것은 간단하게, 저비용으로, 높은 throughput으로 박막을 제조할 수 있다는 것을 의미한다. 용액공정은 표면의 평탄화 효과도 뛰어나며, 플라스틱 기판을 사용하는 공정에 적합한 저온 공정도 가능할 것으로 기대된다. 간단한 스펀코팅, 딥코팅 공정은 인쇄공정 (ink-jet printing, imprinting, and screen printing) 으로 가기전 거치는 실험실 단계의 과정이라고 할 수 있다. 잉크젯에서는 재료가 필요한 곳에만 재료를 공급하여 재료 소모량이 낮고, 각종 노광 공정의 생략이 가능하기 때문에 경제적인 효율성이 높은 공정이라고 할 수 있다. 이상적인 경우는 (그림 2-1-11)과 같이 유연기판 상에 'all additive solution processed TFT array'를 제작하는 것이다. 그림처럼 모든 층을 잉크젯으로 증착하기 위해서는 다양한 장애를 극복해야 하는데, 특히 요구되는 특성에 맞는 반도체/게이트절연막/전극/봉지층 인쇄용 잉크 재료의 개발이 가장 중요한 것으로 보인다.

TFT를 구현하기 위한 용액공정은 유기반도체를 기반으로 한 연구가 대부분이다. 유기반도체 TFT는 10년 가까이 차세대 유연디스플레이 구동소자의 1순위 후보로 계속 검토되어왔다. 유기TFT는 이동도, 전류밀도, 신뢰성, 제작 공정 등의 관점에서 난제를 완전히 해결하지 못하고 있는 실정이다. 한편 여러 분야에서 무기물질을 용액공정으로 인쇄하고자 하는 새로운 경향이 나타나고 있다. Ag, Cu와 같은 금속막, ITO 투명 전도막, SiO₂, HfO_x 절연막과 같은 다양한 재료를 대상으로 저온 용액 공정을 개발하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있는데, 아직 재료 자체가 연구개발 초기단계인 산화물반도체 TFT 분야에서는 용액 공정에 대한 연구사례가 많지 않다. 미개척분야를 선점하고자 하는 전략의 수립이 필요한 때라고 판단이 된다. 용액공정은 sol-gel 법, 유기금속분해법 (MOD : Metal organic decomposition), 나노입자 분산용액법, 화학욕조법 (CBD : chemical bath deposition) 등 다양하게 예를 들 수 있으며, 산화물반도체 분야에서는 대부분 sol-gel 법을 많이 사용한다.

산화물반도체를 형성하기 위한 sol-gel 공정은 열처리 온도가 아직 높는데, ZnO를 단독으로 제작하는 경우 500°C~600°C 정도의 온도가 필요한 것으로 보고되고 있다. 이 온도는 유리 기판 공정에는 사용가능한 온도이나 온도를 낮추기 위한 노력이 필요한 것으로 보인다. Sol-gel은 전구체를 적절한 pH에서 가수분해 반응을 통해 무기 그물망을 형성하고, 이를 함유한 용액을 코팅한 후 열처리를 통해 금속 산화물을 형성하는 공정이다. 미리 고분자화된 콜로이드상의 주성분은 세라믹 전구 물

질이기에 때문에 열처리 온도를 낮출 수 있는 여지가 있다.

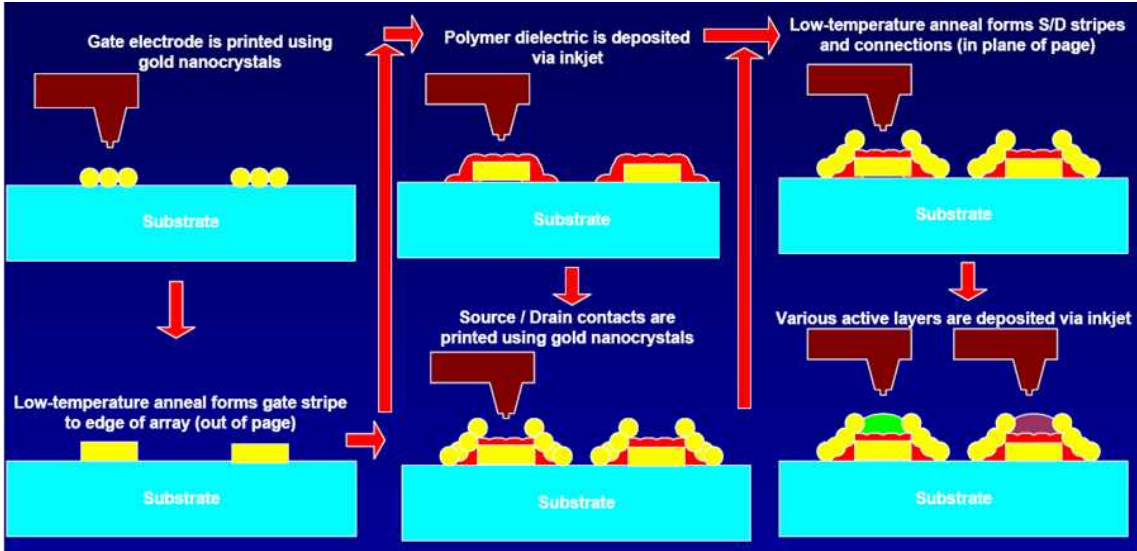
보통 전구체로는 금속알콕사이드, 금속아세테이트 등이 많이 사용된다. 전구체 화합물은 용해도가 높아야 하며, 안정된 용액 상을 유지해야 하며, 열처리 후 잔류물이 적어야 한다. 용매로서 ZnO sol-gel 공정에서는 2-메톡시에탄올 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)을 많이 사용하는데, 가수분해 반응과 M-O-M 결합이 생기는 반응에 참여하게 된다. 간단한 스펀코팅, 딥코팅 공정은 인쇄공정 (ink-jet printing, imprinting, and screen printing) 으로 가기전 거치는 실험실 단계의 과정이라고 할 수 있다. 잉크젯에서는 재료가 필요한 곳에만 재료를 공급하여 재료 소모량이 낮고, 각종 노광 공정의 생략이 가능하기 때문에 경제적인 효율성이 높은 공정이라고 할 수 있다. 이상적인 경우는 (그림 2-1-11)과 같이 유연기판 상에 'all additive solution processed TFT array'를 제작하는 것이다. 그림처럼 모든 층을 잉크젯으로 증착하기 위해서는 다양한 장애를 극복해야 하는데, 특히 요구되는 특성에 맞는 반도체/게이트절연막/전극/봉지층 인쇄용 잉크 재료의 개발이 가장 중요한 것으로 보인다.

TFT를 구현하기 위한 용액공정은 유기반도체를 기반으로 한 연구가 대부분이다. 유기반도체 TFT는 10년 가까이 차세대 유연디스플레이 구동소자의 1순위 후보로 계속 검토되어왔다. 유기TFT는 이동도, 전류밀도, 신뢰성, 제작 공정 등의 관점에서 난제를 완전히 해결하지 못하고 있는 실정이다.

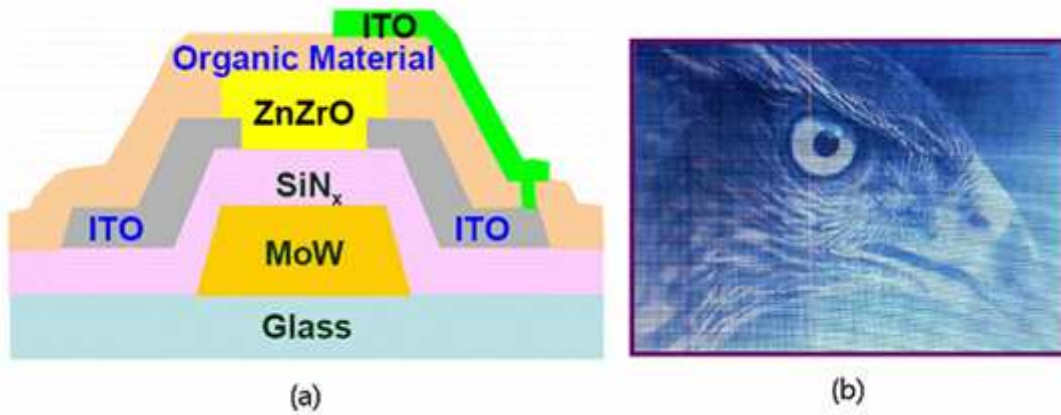
한편 여러 분야에서 무기물질을 용액공정으로 인쇄하고자 하는 새로운 경향이 나타나고 있다. Ag, Cu와 같은 금속막, ITO 투명 전도막, SiO_2 , HfO_x 절연막과 같은 다양한 재료를 대상으로 저온 용액 공정을 개발하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있는데, 아직 재료 자체가 연구개발 초기단계인 산화물반도체 TFT 분야에서는 용액 공정에 대한 연구사례가 많지 않다. 미개척분야를 선점하고자 하는 전략의 수립이 필요한 때라고 판단이 된다.

용액공정은 sol-gel 법, 유기금속분해법 (MOD : Metal organic decomposition), 나노입자분산용액법, 화학욕조법 (CBD : chemical bath deposition) 등 다양하게 예를 들 수 있으며, 산화물반도체 분야에서는 대부분 sol-gel 법을 많이 사용한다.

산화물반도체를 형성하기 위한 sol-gel 공정은 열처리 온도가 아직 높는데, ZnO를 단독으로 제작하는 경우 $500^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 정도의 온도가 필요한 것으로 보고되고 있다. 이 온도는 유리 기판 공정에는 사용가능한 온도이나 온도를 낮추기 위한 노력이 필요한 것으로 보인다. Sol-gel은 전구체를 적절한 pH에서 가수분해 반응을 통해 무기 그물망을 형성하고, 이를 함유한 용액을 코팅한 후 열처리를 통해 금속 산화물을 형성하는 공정이다. 미리 고분자화된 콜로이드상의 주성분은 세라믹 전구물질



(그림 2-1-11) 잉크젯을 이용한 CMOS TFT 제작 공정의 개념도



(그림 2-1-12) Sol-gel법으로 제작한 ZnZrO TFT.

(a) ZnZrO TFT의 구조

(b) ZnZrO TFT 백플레인을 적용한 4.1" AMLCD의 동작 이미지

이기 때문에 열처리 온도를 낮출 수 있는 여지가 있다. 보통 전구체로는 금속알콕사이드, 금속아세테이트 등이 많이 사용된다. 전구체 화합물은 용해도가 높아야 하며, 안정된 용액 상을 유지해야 하며, 열처리 후 잔류물이 적어야 한다. 용매로서 ZnO sol-gel 공정에서는 2-메톡시에탄올 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)을 많이 사용하는데, 가수분해 반응과 M-O-M 결합이 생기는 반응에 참여하게 된다.

Sol의 코팅은 dip coating, spin coating, spray coating 등으로 이루어지는데, 그 중 spin coating은 원심력 원리에 의해 균일한 두께의 코팅층을 얻는 방법이며, dip coating은 샘플을 용액 상에 담지한 후 일정 속도로 꺼내어 코팅층을 얻는 방법이다.

산화물 반도체 sol을 ink-jet printing에 응용하는 사례는 몇 건 보고가 되고 있다. 연세대에서는 zinc tin oxide용 sol-gel 용액을 제조하여 잉크젯 잉크로 사용하였다. 소스와 드레인 전극 사이에 ZTO (Sn 25 mol%) 용액을 프린팅하여 제작한 트랜지스트는 이동도 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, on/off 전류비 10^5 수준을 얻었다. Zinc acetate dihydrate와 tin acetate를 원료로 사용하였으며 2-메톡시에탄올과 안정제를 이용하여 sol-gel 용액을 제조하였으며, 500°C 후열처리를 수행하였다. 이어서 2007년 MRS fall meeting에서는 공정을 개선하여 Sn doped ZnO 기반의 TFT에서 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 열처리 후 이동도 $0.1\sim 0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 수준을 얻은 결과를 발표하였다.

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}$ 박막을 제작한 사례가 있는데, Sol-gel 용액을 딥코팅 또는 스핀코팅 후 고온 열처리를 거쳐 TFT를 제작하였다. 최근에는 비교적 낮은 온도인 300°C 에서 $\text{Zn}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{O}$ 박막을 sol-gel 법으로 형성하고 이를 이용하여 4.1" QVGA TFT-LCD를 시연한 결과도 발표되었다. Zinc acetate와 zirconium propoxide를 전구체로 사용하였으며, 이동도 $0.0042 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, V_{th} 24.5 V 로 특성은 좋지 않았다.

ZTO 및 IZO 채널층을 용액공정으로 제작한 사례도 보고되었다. Zinc acetate dihydrate, tin chloride 및 indium acetate를 2-메톡시에탄올에 녹인 용액을 사용하였으며, sol 안정제로 acetylacetone 또는 diethanolamine을 적절한 몰비로 첨가하였다. 500°C 에서 열처리를 진행하였으며 $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 전후의 이동도를 얻었다.

ZnO 단일산화막 및 ZnO에 Zr, Sn, In, Mg 등을 섞은 이성분계 산화막 외에 삼성분계인 IGZO를 sol-gel 법으로 제작한 사례도 최근에 보고되었다. 비정질 IGZO가 아닌 polycrystalline IGZO를 sol-gel 법으로 제작하였는데, In, Ga, Zn 몰비가 1:1:2로 구성된 IGZO sol-gel 용액을 스핀코팅하여 제작하였으며 on-off 비가 1.88×10^5 , 전계효과이동도가 $0.96 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이었다. 1M zinc acetate dihydrate, 0.5M indium nitrate, 0.5M gallium nitrate 용액을 2-메톡시에탄올 용매를 이용하여 In, Ga, Zn 몰비가 1:1:2인 IGZO sol을 제조하였으며, 첨가제로 mono-ethanolamine과 acetic

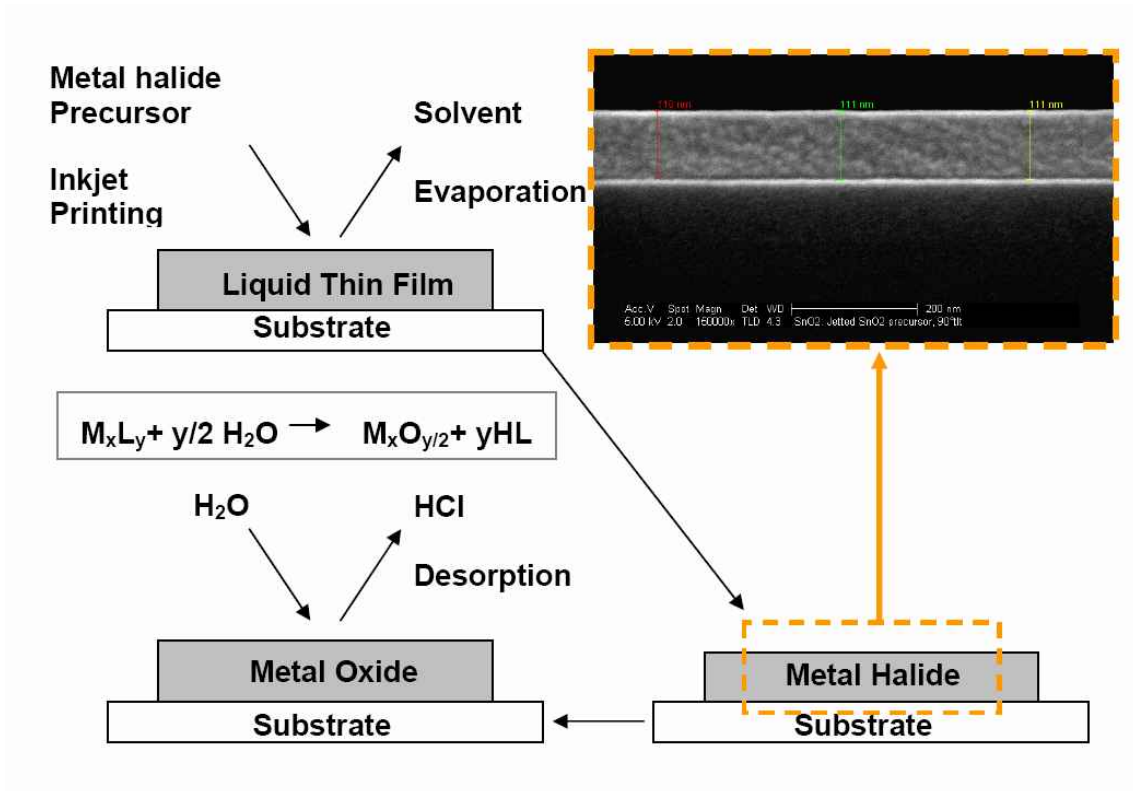
acid를 이용하였고, 450°C 후열처리를 진행하였다.

유기금속분해 (MOD, metallo-organic decomposition)는 유기용매에 유기금속화합물이 단순히 용해된 상태의 용액을 주로 사용한다. 보통 카르복실화합물, β -디케토네이트 화합물을 많이 사용하는데 이 화합물들은 물과 반응을 잘 하지 않아 안정한 경우가 많다. 특히 유기 용매에 녹아 있지만 초기 화합물과 매우 유사한 성질을 그대로 유지하는 것이 sol-gel과 다른 점이다. Sol-gel 법과는 달리 선행 반응이 미미하기 때문에, 박막의 수축이 일어날 가능성이 높아 용액의 농도와 열처리 조건 등을 잘 조절하면서 해결해야 한다.

MOD 법과 유사하지만, MOD에 주로 사용되는 일반적인 전구체와 달리 반응성이 높은 화합물을 사용한 예가 있다. 미국의 코닥에서는 ZnO와 Al_2O_3 산화막을 코닥 자체의 'ambient' 증착 공정으로 제작하였다. 특별한 반응기가 필요하지 않은 개방된 환경에서 박막을 증착하여 추후 roll to roll 공정으로의 전이가 가능한 공정이라고 한다. 제작한 TFT의 이동도는 $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이며 공정 온도는 200°C 이하로 유지하였다. 게이트절연막용 화학 전구체로는 TMA (trimethylaluminum)를 산화물반도체용 화학 전구체는 DEZ (diethylzinc)를 각각 이용하였으며 이들의 산화제로 물을 사용하였다. 게이트절연막은 100 nm, ZnO는 20 nm 두께로 증착을 하였는데, 사용된 화합물들의 대기 중 발화특성 때문에 논문에 언급되지는 않았지만 글로브박스과 같은 기체 분위기를 제어할 수 있는 장치 내에서 실험을 수행한 것으로 판단된다. 한편 금속 염화물을 박막형태로 코팅하여 물과의 치환/산화 반응을 통해 산화막을 형성하는 방법도 있다. ZIO 박막을 각각의 염화물을 이용하여 제작하였는데, 용매는 acetonitrile을 사용하였다. 채널을 잉크젯 코팅한 TFT의 이동도로 $7.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 스핀 코팅한 TFT의 이동도로 $16.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 얻었다.

나노입자를 액상으로 분산하여 코팅에 적용하는 방법도 중요한 용액공정 중의 하나라고 할 수 있다. 나노입자는 입자의 직경이 작을수록 비표면적이 크게 증가하고 녹는점의 강하가 커진다. 즉 나노입자의 사이즈가 작을수록 코팅된 나노입자의 소결온도는 낮아지며, 반면에 나노 입자의 표면에너지가 커져 기능성 유기리간드로 나노입자를 감싸주어야 하며, 나노입자의 액상 분산성 확보가 꽤 까다로운 기술이라 할 수 있다. 용액의 제조법이 핵심적인 기술 중의 하나이며, 나노구 또는 나노막대의 형태와 사이즈 분포도 TFT의 물성에 중요한 영향을 미치게 된다. 산화물반도체 나노입자를 이용한 용액공정 사례는 현재까지는 모두 ZnO TFT에 제한되어 보고되고 있다.

미국의 U. C. Berkeley에서는 자체 합성한 3nm 급의 ZnO 나노입자를 이용해 ZnO 기반 TFT를 spin casting 공정으로 2004년 제작한 바 있다. 초미세 나노입자의



(그림 2-1-13) Metal halide 전구체를 사용한 경우 예상되는 산화물 전환 메커니즘

특성상 105°C에서 sintering이 가능하나, 400°C forming gas annealing 후 0.1 cm²/Vs 수준의 이동도를 얻었다. 2007년에는 같은 그룹에서 화학욕조증착법 (CBD) 을 이용하여 ZnO TFT를 제작하여 425°C~700°C 후속 열처리를 거쳐 이동도 3.5 cm²/Vs를 얻었다. 나노입자를 코팅하게 되면 박막의 connectivity는 나쁘게 되는데 이를 만회하기 위해 2 step growth를 시도한 사례도 몇 몇 보인다.

Cambridge 대학의 Sun 그룹은 2005년 colloidal nanocrystal (나노막대) ZnO를 spin coating후 230°C 후증착공정 (hydrothermal growth)을 진행하여 TFT를 제작하였으며 이동도 0.61 cm²/Vs 수준의 TFT를 얻었다. 나노막대에 비해 나노구는 그 결과가 좋지 않았다.

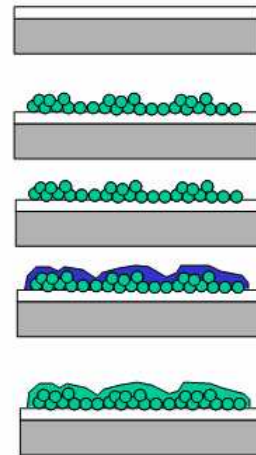
2006년 연세대 문주호 교수팀은 표면 coverage를 향상시키고자 30 nm 급의 ZnO 나노입자와 zinc acetate를 함께 함유한 ZnO 잉크를 이용하여 spin coating에 적용하였다. 600°C 후열처리 후 이동도는 3x10⁻³ cm²/Vs이었다.

SID '07에서도 유사한 연구 사례가 발표되었는데, zinc acetate 기반의 sol-gel 용액과 나노입자 함유 용액을 이용하여 ZnO TFT를 제작하였으며, 0.1 cm²/Vs 전후의 이동도를 얻었다고 한다. Sol-gel 용액은 450°C 열처리를 적용하는데, 그림과 같은 나노입자 slurry를 사용하는 경우에는 200°C 이하의 온도에서 공정을 수행하였다.

최근에는 ZnO TFT를 상온 용액공정으로 제작한 사례도 보고되었다. 초음파법을 이용해 길이가 50~150 nm, 지름이 5~15 nm 수준의 ZnO 나노막대를 제작하고 이를 spin casting하였다. 나노입자 및 나노막대는 메탄올에 분산시켜 사용하였으며 코팅 후 상온에서 건조하였다. On-off 비가 8.6x10⁵, 이동도가 2.1 cm²/Vs를 얻었다고 한다. 위와 같이 산화물 반도체를 용액공정을 통해 제작하고자 이미 몇 곳에서 많은 노력을 기울이고 있는 것을 알 수 있으나, 현실성 있는 기술이 되기 위해서는 진공 공정에 비해 현저히 떨어지는 전기적 특성과 높은 공정온도 문제를 해결할 수 있는 다양한 방법을 강구하여야 할 것이다.

Process (all air steps):

- Starting with an Si/SiO₂ substrate to form the gate and dielectric.
- ZnO nanoparticles spun on
- 200C anneal to sinter the particles.
- Zn-Acetate spun on over the nanoparticles.
- 200C anneal to convert to ZnO
- Contacts and polystyrene overcoat.



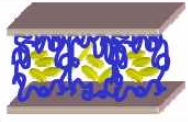
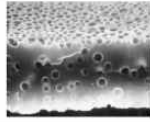
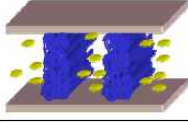
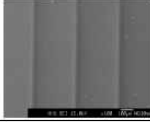
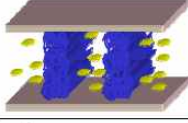
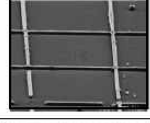
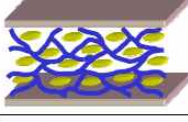

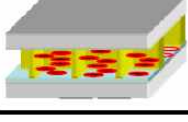
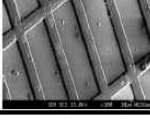
(그림 2-1-14) ZnO slurry의 열처리 공정

제 2 절 액정 고분자 복합체 기반 플렉서블 디스플레이 요소 기술 개발

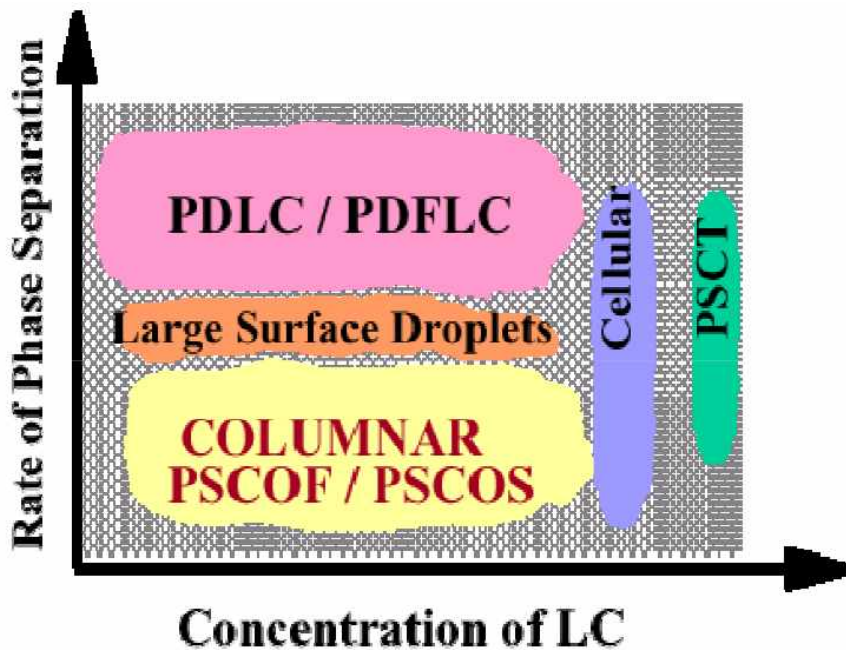
액정 고분자 복합체 기반 플렉서블 디스플레이는 액정과 고분자 간의 상분리 현상을 이용하여 유연 기판 상에 표시 소자 구조를 형성한다. 액정과 고분자 간의 상분리 현상 및 특성에 따라서 다양한 상분리 구조 형성 방법이 알려져 있다. 상분리 방법은 상분리의 등방성 여부에 따라서 크게 isotropic phase separation과 anisotropic phase separation으로 구분될 수 있으며 anisotropic phase separation 방법은 다시 상분리가 발생하는 원리에 따라서 다양한 방법으로 구분될 수 있다. (그림 2-2-1)은 액정 고분자 복합체 형성 방법을 상분리 원리에 따라서 구분하여 나타내고 있다. 각각의 상분리 방법은 자외선 조사 방법, 전기장 유무, 액정 배향막 도입 유무, 기판 표면 특성 등 다양한 인자에 의해서 서로 다른 상분리 구조를 형성한다.

등방성 상분리 구조를 갖는 액정 고분자 복합체는 상분리 속도와 복합체 내 액정의 농도에 따라서 다양한 형태의 상분리 구조를 형성한다. (그림 2-2-2)는 상분리 속도와 액정 농도에 따른 상분리 구조를 나타내고 있다. 이러한 원리를 적용한다면 상분리 현상의 제어를 통해 원하는 형태의 상분리 구조 형성이 가능하다.

등방성 상분리 구조를 갖는 액정 고분자 복합체의 경우 표시 소자의 구조적인 안정성을 확보하기 위해서는 고분자의 함량이 증가해야 하는데 PDLC가 대표적인 액정 고분자 복합체 표시 소자이다. PDLC의 경우 빠른 상분리 속도와 낮은 액정 농도의 조건에서 형성되는 상분리 구조인데 다양한 플렉서블 디스플레이에 적용되고 있다. 편광판이 필요 없으며 공정이 단순하다는 장점이 있으나 구동 전압이 상대적으로 높고 응답 속도가 느리며 광효율이 떨어지는 단점이 있어서 고품질의 표시 특성 구현에 불리하다고 알려져 있다. 이와는 달리 표시 특성에 초점을 맞추기 위해서는 고분자의 함량을 줄이고 액정의 함량을 증가시켜야 하는데 대표적인 방법이 Polymer Stabilized Liquid Crystal(PSLC)이다. NHK Science & Technical Research Laboratory에서는 Polymer Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal을 플라스틱 기판에 적용하여 플렉서블 디스플레이를 제작하여 발표하였다 (그림 2-2-3). 이 경우 액정의 표시 특성이 유지되면서 소량의 고분자가 안정성을 유지하게 되는데 낮은 고분자 함량으로 인해 우수한 안정성의 확보가 어렵다.

Isotropic Phase separation	Contraction Effect			- Strong UV intensity - PDLC / PSCT
Anisotropic Phase Separation	Contraction Effect			- Photo mask - UV intensity gradient - PDLC grating
	Dielectric Effect			- Electric field - Field driven current - Polymer wall
	LC's Structural Property			- LC's alignment - Polymer network
	Contraction + Surface			- UV intensity gradient - Surface wetting - PSCOF / PILC

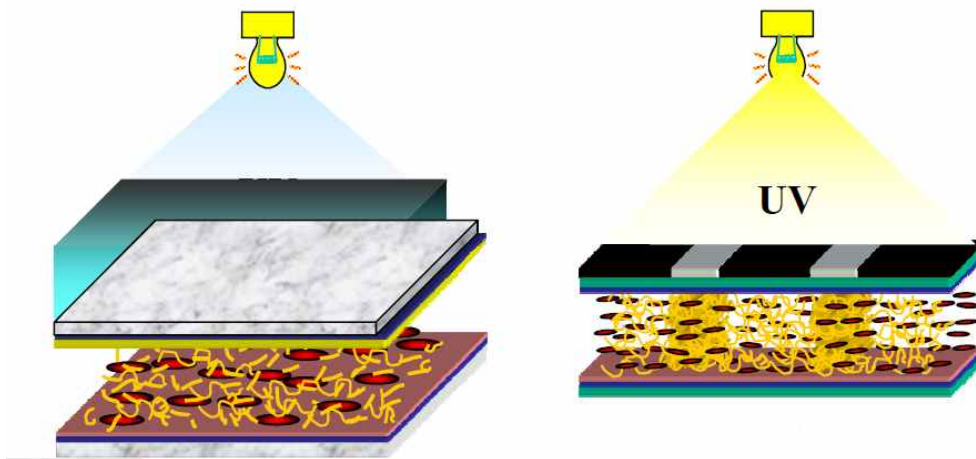
(그림 2-2-1) 상분리 방법에 따른 액정 고분자 복합체의 구분



(그림 2-2-2) 상분리 속도 및 액정 함량에 따른 액정 고분자 복합체 구조



(그림 2-2-3) PSFLC를 적용한 플렉서블 디스플레이



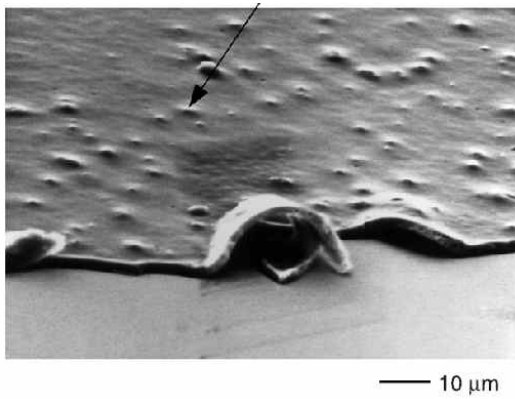
(a) PSCOF

(b) PILC

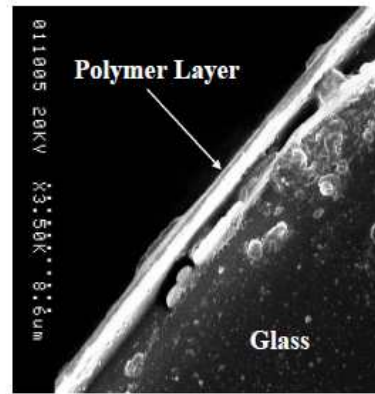
(그림 2-2-4) 비등방성 액정 고분자 복합체 형성 방법

등방성 상분리 구조를 갖는 액정 고분자 복합체의 경우 구조 형성 방법이 간단하다는 장점이 있으나 등방성 상분리로 인하여 액정과 고분자 간의 접촉 면적이 증가하고 이에 따라서 액정의 표시 특성이 고분자에 의해 영향을 받아서 표시 특성이 저하되는 문제점을 갖고 있다. 등방성 상분리 구조의 이러한 근본적인 문제점을 해결하기 위해서 새롭게 제시된 방법이 비등방성 상분리 구조이다. 비등방성 액정 고분자 복합체의 경우 액정과 고분자의 상분리 구조를 원하는 형태로 제어함으로써 액정과 고분자의 접촉 면적 증가에 따른 액정 표시 특성 저하를 막는 한편 안정적인 표시 소자 구조를 형성할 수 있도록 해 준다. 비등방성 액정 고분자 복합체는 구조의 형태에 따라서 Phase Separation Composite Film (PSCOF)와 Pixel Isolated Liquid Crystal (PILC)로 나뉘어 진다. (그림 2-2-4)는 대표적인 비등방성 액정 고분자 복합체인 PSCOF와 PILC 형성 방법을 나타내고 있다. 비등방성 액정 고분자 복합체 형성에 있어서 주요한 인자는 자외선 세기 및 조사 시간, 셀갭, 상분리 반응 온도, 액정 함량 등이 있으며 인자의 조절을 통하여 상분리 구조의 제어가 가능하다.

PSCOF는 약한 세기의 자외선 조사를 조사하게 되면 기판 상부에서 천천히 고분자 경화 반응이 일어나면서 액정은 기판 하부 쪽으로 자연스럽게 이동하면서 형성된 고분자와 액정의 복합 필름 형태를 의미한다. 액정 층이 별도로 형성되기 때문에 액정의 표시 특성 저하가 거의 없기 때문에 고품질의 플렉서블 디스플레이 구현이 가능한 장점이 있으며 상분리 구조가 복잡하지 않기 때문에 다양한 액정의 적용이 가능하다. 미국 Kent Univ.에서는 세계에서 처음으로 ferroelectric 액정을 적용한 PSCOF를 제작하여 논문으로 발표하였으며 (그림 2-2-5(a)) 한양대학교에서는 PSCOF 기술을 적용하여 표시 소자 상부의 유리 기판을 고분자 필름으로 대체한 단일 기판 표시 소자를 제작하여 PSCOF 기술의 응용 가능성을 확인하였다 (그림 2-2-5(b)).

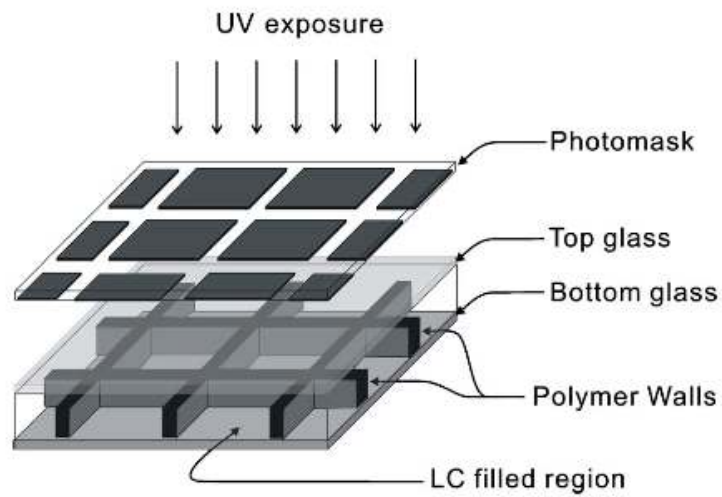


(a)



(b)

(그림 2-2-5) PSCOF의 구조: (a) 최초로 발표된 PSCOF의 SEM image (Kent Univ.), (b) 단일 기판 PSCOF 표시 소자 단면 사진(한양대학교)



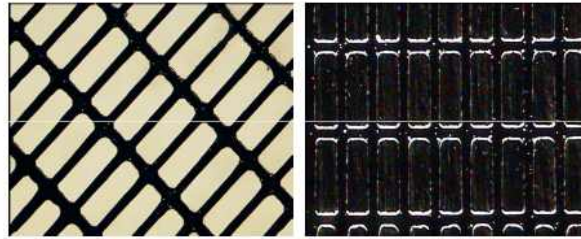
(그림 2-2-6) PILC 구조 형성 방법

PSCOF 소자의 경우 표시 특성이 우수하다는 장점이 있으나 액정과 고분자가 각각의 layer를 이루고 있는 구조이며 액정층에 별도의 구조 지지체가 형성되지 않는다. 이러한 구조적인 한계로 인하여 대면적 플렉서블 디스플레이 소자에 적용 시 소자 안정성의 확보가 취약하다는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 액정 영역에 소자의 기계적 강도를 유지할 수 있는 지지체 구조를 도입하는 것이 필요하다. 이러한 지지체 구조 도입에 적합한 액정 고분자 복합체 형성 방법으로 제시된 것이 PILC 방법이다. (그림 2-2-6)에 PILC 구조 형성 방법을 나타내고 있다. 액정과 광경화성 단량체의 혼합물을 상하 기판 사이에 주입한 후 형성하고자 하는 격벽 구조가 패터닝된 포토마스크를 통하여 자외선을 조사하게 되면 자외선이 조사된 영역에서만 광경화성 단량체의 중합이 진행되어 고분자 격벽 구조가 형성되며 액정은 격벽 외부 영역으로 이동하여 픽셀에 해당하는 액정 영역이 형성된다.

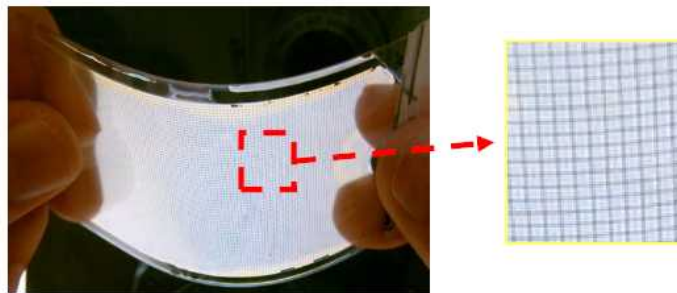
PILC 방법의 경우 픽셀 단위로 고분자 지지 구조를 형성하여 액정 영역의 기계적 안정성을 확보하는 구조이기 때문에 플렉서블 디스플레이 구현에 있어서 적합한 액정 고분자 복합체라고 할 수 있다. PILC 소자의 경우 액정과 고분자 간 접촉 면적이 작으므로 고분자에 의한 액정 표시 특성 저하가 크지 않기 때문에 구동 전압이 낮으며 픽셀 단위로 구분되어 있는 액정 영역에서는 액정의 고유 특성이 유지되기 때문에 다양한 액정 표시 모드에 모두 적용이 가능하다. 또한 고분자 지지 구조의 강도가 우수하고 상,하 기판 간 접착력을 강화하는 효과가 있기 때문에 플렉서블 디스플레이에 적합한 액정 고분자 복합체 기술이라고 할 수 있다.

PILC에 관한 연구는 국내·외 다양한 연구진에 의해서 수행되고 있으며 다양한 액정 모드 및 기판에 적용하는 시도가 이루어져 왔다. 한양대학교에서는 PES 기판 상에서 PILC 구조를 형성하여 플렉서블 디스플레이를 제작하였다 (그림 2-2-7). TN 액정을 적용한 경우 구동전압 $1.5V/\mu\text{m}$ 에서 contrast ratio 20 수준을 달성하였다.

전북대학교에서는 PILC 기술을 chiral-doped VA 액정에 적용하여 원형 형태의 상분리 구조를 갖는 새로운 액정 표시 소자를 제작하였으며 고분자 격벽에 의한 액정의 배열 제어가 가능함을 보여 주었다 (그림 2-2-8).

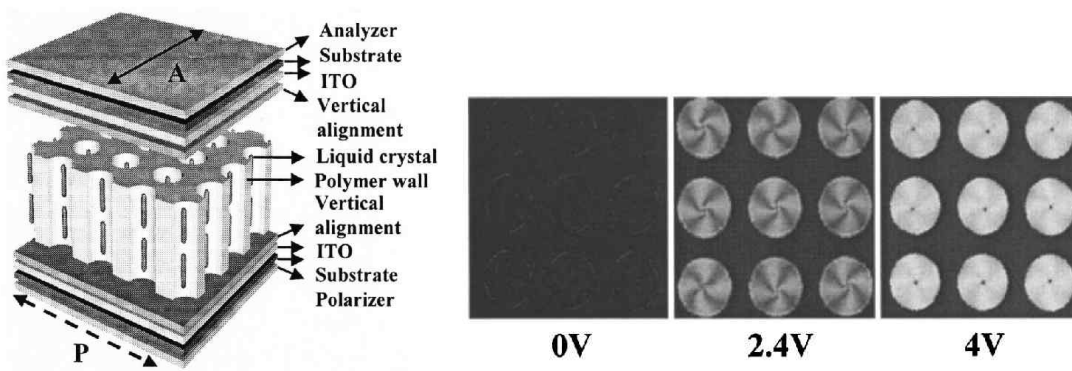


(a)

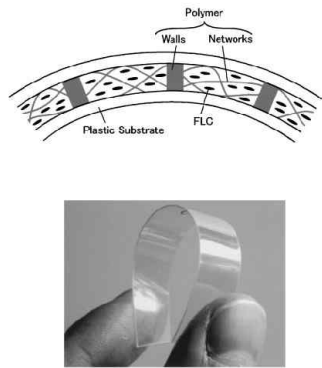


(b)

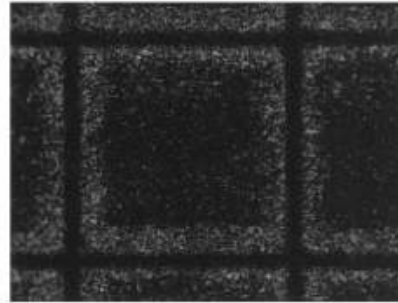
(그림 2-2-7) PILC 표시 소자: (a) 편광 축에 따른 microscope 이미지
(b) 표시 소자의 bending 특성



(그림 2-2-8) PILC를 적용한 chiral-doped VA LC 표시 소자



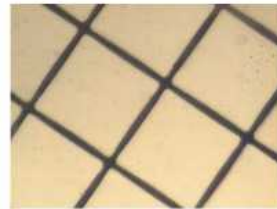
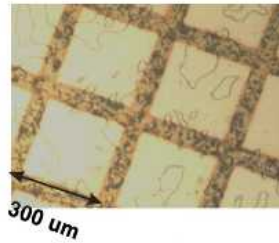
(a)



(b)

(그림 2-2-9) PILC 및 PSLC 구조가 적용된 ferroelectric 액정 표시 소자

(a) 소자 구조 및 외형, (b) 액정 표시 특성

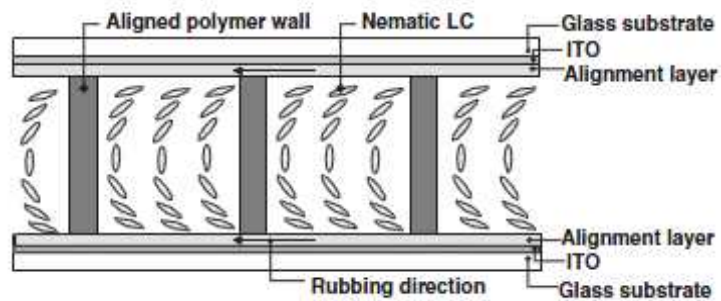


(a)

(b)

(그림 2-2-10) PILC 표시 소자의 고분자 격벽 화학 구조에 따른 액정 배향 특성

(a) NOA-65, (b) fluorinated polymer



(그림 2-2-11) 액정성 고분자가 격벽에 도입된 PILC 표시 소자

일본 NHK Science & Technical Research Laboratory에서는 PILC 구조와 PSLC 구조를 동시에 ferroelectric 액정에 적용하여 플라스틱 기반 상에 디스플레이 소자를 구현하여 발표하였다 (그림 2-2-9). 일반적인 ferroelectric 액정 표시 소자의 경우 셀갭의 민감한 변화에도 특성 왜곡이 발생하기 때문에 플렉서블 디스플레이로의 적용이 쉽지 않다고 알려져 있으나 NHK 그룹에서는 PILC 및 PSLC 구조를 함께 적용하여 셀갭 안정성을 확보함으로써 ferroelectric 액정 표시 소자의 플렉서블 디스플레이 구현에 성공하였다.

고분자 격벽의 화학 구조에 따른 표면 에너지 변화 및 액정 배향 특성 제어에 대한 연구도 부산대학교 연구진에 의해 수행되었는데 표면에너지가 낮은 불소를 포함하는 경화성 아크릴계 경화제를 적용하여 PILC 소자를 제작하는 경우 범용 광경화제를 사용하는 경우에 비해서 고분자 격벽에서의 액정 배향 흐트러짐이 개선되는 효과를 확인하였다 (그림 2-2-10). 이러한 결과를 통하여 액정 고분자 복합체에 사용되는 경화성 고분자의 화학 구조가 상분리 구조 형성 뿐 아니라 액정의 표시 특성에도 큰 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 상분리 구조 형성에 필요한 자외선 에너지가 72 J/cm^2 이상 필요하여 범용 광경화제 대비 10배 이상의 자외선 조사가 필요한 단점이 확인되었다.

액정성 고분자를 격벽 구조에 도입함으로써 격벽 계면에서의 액정 배향 특성을 제어하고자 하는 연구도 NHK Science & Technical Research Laboratory에서 수행되었다 (그림 2-2-11). 이 경우 격벽 구조에 포함되어 있는 액정 구조에 의해 액정 배향 상태의 안정화가 가능하여 안정적인 표시 특성 확보가 가능하였다.

제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

제 1 절 유연 산화물 TFT 연구

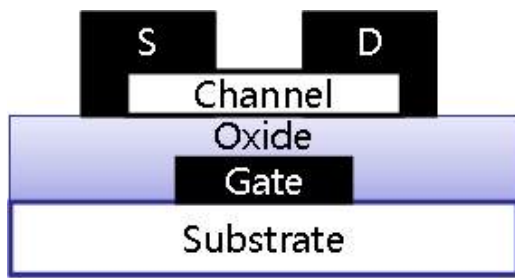
1. RF sputter를 이용한 IGZO TFT 제작

가. IGZO TFT 소자 제작

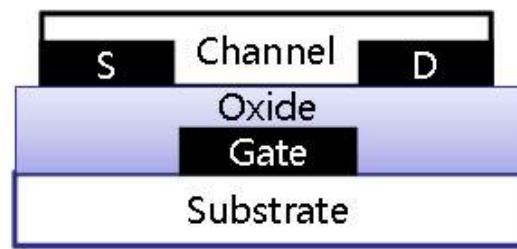
(1) 디스플레이 구동 소자용 TFT (Thin Film Transistor)

TFT 소자는 전통적인 메모리나 로직 소자의 단결정 Si 웨이퍼 상에 형성한 Si MOSFET (metal - oxide - semiconductor field-effect transistor) 소자와는 달리 기판 자체를 반도체 채널층으로 사용하지 않는다. 이 때문에 TFT 소자는 반도체 층으로 Si 재료가 아닌 다른 재료를 사용할 수 있으며, 기판의 재질과 형상에 이론상 제한이 없으며, 채널과 접합 부위의 구조가 간단하다. 주로 TFT 소자는 대형 유리 기판 상에 구동 소자를 형성해야 하는 디스플레이 분야에 주로 사용되고 있다. 디스플레이용 TFT에서 요구되는 소자의 채널이동도는 약 $1\sim 20\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이며, 채널층으로 거의 Si (a-Si, LTPS (low temperature polycrystalline silicon))이 이용되고 있는데, 일부 차세대용으로 유기반도체와 산화물반도체가 이용된다.

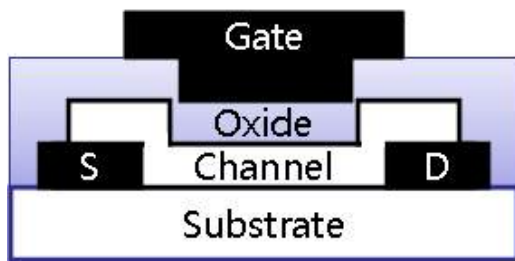
(그림 3-1-1)은 4가지 TFT 구조 모식도이다. TFT는 게이트, 게이트절연막, 채널층, 소스/드레인 전극층으로 구성된다. 채널층과 게이트절연막의 경계면을 기준으로 경계면 상부에 게이트 및 게이트절연막이 존재하면 top-gate형이라 하고, 그 반대의 경우는 bottom-gate형이라고 정의한다. Bottom-gate형은 채널층이 상부에 위치하고 있어, 보통 보호층을 상부에 형성하여야 하는데, 기존 a-Si 기반의 공정과 유사하기 때문에 실제 많이 적용하는 유형이다. 반면 top-gate형은 게이트절연막이 채널층을 덮고 있어 보호층 역할도 함께 하기 때문에 외부 환경에 대한 안정성이 높으며, 채널이동도가 보다 높은 편이다. 한편, 채널층과 게이트절연막의 경계면을 기준으로 게이트와 소스 및 드레인 전극이 같은 방향에 함께 있으면 co-planar형이라고 하며, 서로 반대 방향에 있으면 staggered형이라고 한다. Co-planar형은 다결정 실리콘 TFT에 주로 사용되며 staggered형은 비정질 실리콘 TFT에 많이 사용된다. 위의 정의를 따르면, (그림 3-2-1)은 각각 (a) staggered bottom-gate형, (b) co-planar bottom-gate형, (c) staggered top-gate형, (d) co-planar top-gate형으로 분류된다.



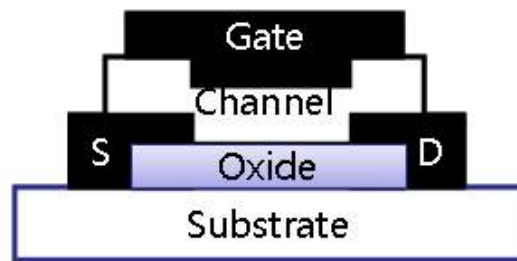
(a)



(b)



(c)



(d)

(그림 3-1-1) 4가지 대표적인 TFT의 구조. (a) staggered bottom-gate, (b) co-planar bottom-gate, (c) staggered top-gate, and (d) co-planar top-gate.

일반적으로 (그림 3-1-1)의 (a) 구조가 a-Si LCD 공정에서 채택하고 있는 TFT 구조이며 다르게는 inverted staggered 구조라고 부르기도 한다. Inverted staggered 구조는 BCE (back channel etch)형과 ES (Etch stopper)형으로 공정을 기준으로 추가로 분류를 할 수 있다. BCE형은 공정은 간단하나, 채널의 상부면이 n⁺ 건식 식각 스텝에서 함께 식각이 되기 때문에 처음부터 채널층을 두껍게 증착하며, ES형은 마스크가 하나 더 추가되지만, ES가 채널을 미리 보호하므로 채널층을 얇게 증착해도 된다.

TFT의 동작을 평가하는데 그 기준이 되는 항목으로는 이동도, subthreshold swing, 문턱전압 등이 대표적이다. 일반적인 MOSFET 드레인 전류식은 아래와 같다.

$$I_{DS} = \mu C_{ox} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T) V_{DS}, \quad V_{DS} \ll V_{GS} - V_T \quad (1)$$

$$I_{DS} = \mu C_{ox} \frac{W}{L} [(V_{GS} - V_T) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2], \quad V_{DS} \leq V_{GS} - V_T \quad (2)$$

$$I_{DS} = \frac{1}{2} \mu C_{ox} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T)^2, \quad V_{DS} > V_{GS} - V_T \quad (3)$$

여기서 C_{ox} 는 ϵ_{ox}/t_{ox} 로 본 실험에 사용된 100nm 두께의 열산화공정으로 제조한 SiO₂ 박막의 경우 대략 $3.45 \times 10^{-8} F/cm^2$ 값에 해당한다. 식 (1)은 linear 영역, 식 (2)는 triode 영역, 식 (3)은 saturation 영역에 해당한다. Triode 영역의 식은 드레인 전압이 충분히 낮을 때 linear 영역의 식 (1)로 유도될 수 있기 때문에 식 (1)과 식 (2)를 식 (2)로 통일하여 linear 영역이라고도 일컫기도 한다. 위의 drain 전류식에 기초하여 다양한 항목을 추출해 낼 수 있다.

Subthreshold (gate) swing은 아래와 같이 정의한다.

$$S = \left(\frac{d \log(I_{DS})}{d V_{GS}} \Big|_{\max} \right)^{-1} \quad (4)$$

Transfer 특성 curve (I_{DS} vs. V_{GS} curve)에서 subthreshold gate swing을 얻어낸다. 보통 1V 이상의 V_{DS} 에서 $\log I_{DS}$ 대 V_{GS} 그래프의 기울기의 역수에서 얻을 수 있으며, 일반적으로 1보다 작은 값이다.

TFT의 채널 이동도는 몇 가지 방법으로 정의되는데 linear 영역에서는 μ_{eff} 와 μ_{FE} 를

많이 사용하며, saturation 영역에서는 μ_{sat} 을 정의하여 사용한다. 예를 들면, 자주 사용되는 μ_{FE} (field-effect mobility)는 transconductance 식 (5)를 이용하여 다음 식 (6)과 같이 정의되며, 경험상 V_{DS} 가 낮고(~ 0.1 V), V_T 보다 0.5V 이상 더 큰 V_{GS} 구간에서 구한 것이 오차가 작다고 한다.

$$g_m = \left. \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right|_{V_{DS} = constant} \quad (5)$$

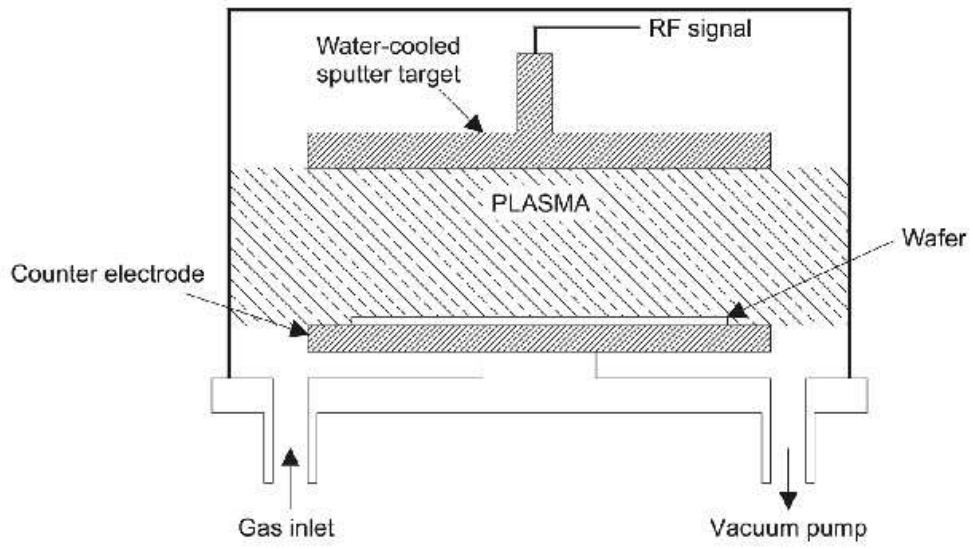
$$\mu_{FE} = \frac{Lg_m}{WC_{ox}V_{DS}} \quad (6)$$

한편, saturation 영역에서는, 식 (3)을 보면 쉽게 이해할 수 있는데, $\sqrt{I_{DS}}$ 와 V_{GS} 의 그래프 기울기로부터 μ_{sat} 를 얻을 수 있다. 이동도는 측정 방법에 따라 그 값이 다르게 얻어 질 수 있어 측정에 세심한 주의가 요구된다. 항상 예상보다 높게 나온 이동도는 논란이 될 여지가 있는데, transfer curve의 히스테리시스, output 특성 curve의 linear 영역의 선형성 등 측정 중 얻을 수 있는 다양한 정보를 유심히 함께 관찰해야 한다.

(2) 박막 증착 및 특성

진공 공정으로 박막을 증착은 CVD, Evaporator, Sputter등 여러 가지 공정 중 Sputter를 사용하였다. 위의 (그림 3-1-2)는 IZGO 박막을 형성하기 위한 DC 및 RF형 스퍼터 (sputter) 장치의 개략도 이다. 금속 박막 및 IGZO 박막은 본 장비를 이용하여 증착하였는데, 99.99% 이상의 고순도 타겟 물질을 장착하여 플라즈마 상태의 여기 된 캐리어 가스를 사용하여 기판위에 박막을 증착 시키는 PVD (physical vapor deposition) 방법으로 형성하였다. 진공 챔버는 스퍼터 공정을 진행하는 메인 (main) 챔버와 시편을 장착하는 로드락 (load lock) 챔버로 구성되어 있다. 챔버 (chamber) 내의 고진공을 만들기 위하여 로터리 펌프 및 터보 펌프를 연결하였으며, 캐리어 가스로는 불활성이면서 충돌 에너지가 높은 아르곤 (Ar) 가스를 사용하였다. 또한 진공 챔버의 압력은 이온 게이지를 이용하여 측정하였고, Pre-sputter 시기관에 영향을 주지 않기 위하여 셔터 (shutter)를 장착하였다.

IGZO 박막의 증착 방법을 결정하기 위해서는 여러 요소를 고려해야 하는데, 박막을 증착함에 있어 IGZO의 구조 조절함으로써 전기적 특성 및 박막의 상태가 최상이 될 수 있어야 한다.



(그림 3-1-2) IGZO 박막을 증착하기 위한 DC 및 RF sputter 장치 개략도

본 진공 공정 연구에서는 투명한 박막 및 재현성 있는 디스플레이용 소자를 구현하기 위한 IGZO 박막 TFT에 적용하는 목적이기 때문에 두께 및 전도성을 조절이 용이한 스퍼터 장비를 사용하였다.

전원 공급은 13.56 Mhz 의 고주파수와 최대 500 W까지의 장치를 사용하였다. 또한 반응 케리어 가스의 유량 조절은 미세 유량 조절 장치 MFC (mass flow controller)를 이용하여 Ar (순도99.99%) 과 O₂ (순도 99.999999%) 가스를 사용하였으며, 증착 시 사용된 타겟은 1:1:1의 비율로 형성된 순도 99.99% IGZO였으며 이를 RF 스퍼터링하여 박막을 형성하였다.

박막을 형성하기 전 사용한 기판의 크리스탈 정렬은 <100>, 두께는 610 ~ 640 μ m, phosphorus 도핑된 n-type 기판을 사용하였으며, 박막 트랜지스터 제작을 용이하게 하기 위하여 기판 자체가 TFT의 게이트 역할로 사용할 수 있도록 resistivity가 0.001~0.02 Ω -cm 수준으로 낮은 것을 선택하였다. 또한 게이트 절연층으로 열산화 방법으로 SiO₂가 증착된 시편을 사용하였다.

스퍼터 공정 전, 즉 활성화 (active) 박막을 형성하기 전에는 증착되는 박막의 미세 구조 및 물성 등은 기판 상에 존재하는 유기물 등에 크게 영향을 받게 될 뿐만 아니라 MOSFET 구조를 하고 있는 박막 트랜지스터 등은 게이트 절연층과 활성화 층의 계면 상태에 따라 그 특성에 많은 영향을 미치게 된다. 따라서 기판은 아세톤 (acetone), 메탄올(methanol), 증류수 (deionized water) 순으로 각각 15분씩 초음파 세척을 하였으며 특별히 증류수는 흐르는 상태에서 사용하였다. IGZO 박막은 증착 시 가스, 압력 등 다양한 공정조건에 따라 박막의 전기 전도도가 크게 변하게 되는데, IGZO 박막의 증착 조건을 최적하기 위하여 <표 3-1-1>과 같은 실험조건을 만들어 박막을 증착하고 TFT 소자를 제작하여 그 전기적 특성을 측정하였다.

SEM을 이용하여 단면 및 표면을 관찰하였고, 홀효과측정기 (HMS-2000, ecopia)를 이용하여 기본적인 반도체 특성을 살펴보았다. 시료의 SEM 분석은 TFT 제작 후 전기적 특성결과가 양호한 시편 IGZO_4, IGZO_6 시편을 대상으로 실시하였다. 홀 효과는 전류가 흐르는 시료가 자기장 내에 있을 때 전하 운반자가 한쪽으로 축적되어 Hall voltage라고 부르는 전위차가 생기는 현상으로, 이 현상을 이용해 시료 내의 전하 운반자의 부호와 농도를 알 수 있다.

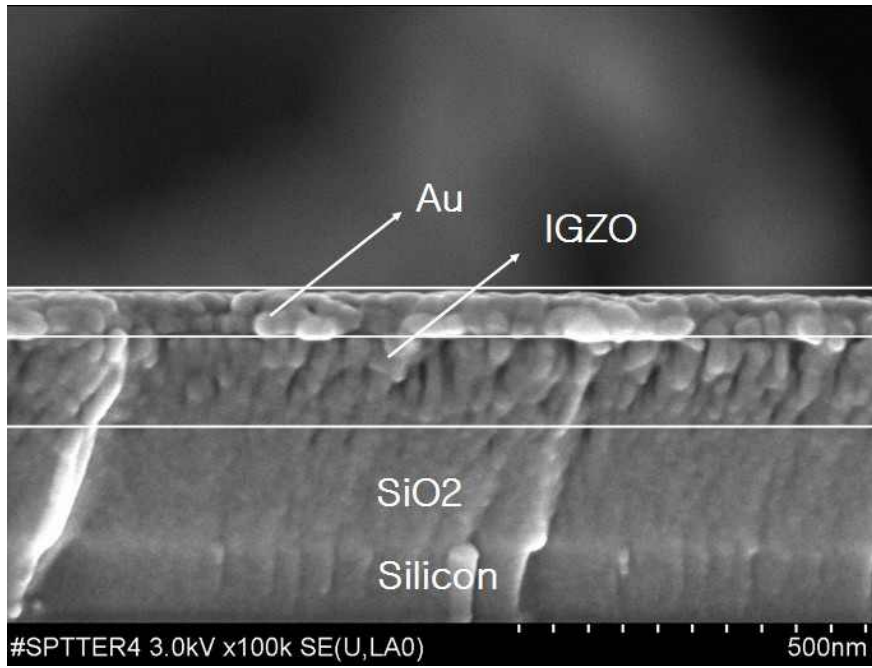
(그림 3-1-3)은 SEM 분석 사진으로 두 샘플 모두 TFT 제작 후 열처리를 통하여 좋은 특성을 보여 주었는데, 증착한 다른 샘플과 비교하여 두 샘플 모두 산소의 비율이 낮다. IGZO는 ZnO 박막과 비슷하게 산소의 비율에 따라 박막의 결정 크기나 일정한 균일성을 결정 짓는 것으로 생각되는데 구체적인 결과를 얻기 위해서는 AFM 및 XRD를 이용하여 표면의 모포로지나 결정성 분석을 진행할 예정이다.

<표 3-1-1> 다양한 IGZO 증착 조건과 대략적인 트랜지스터 결과

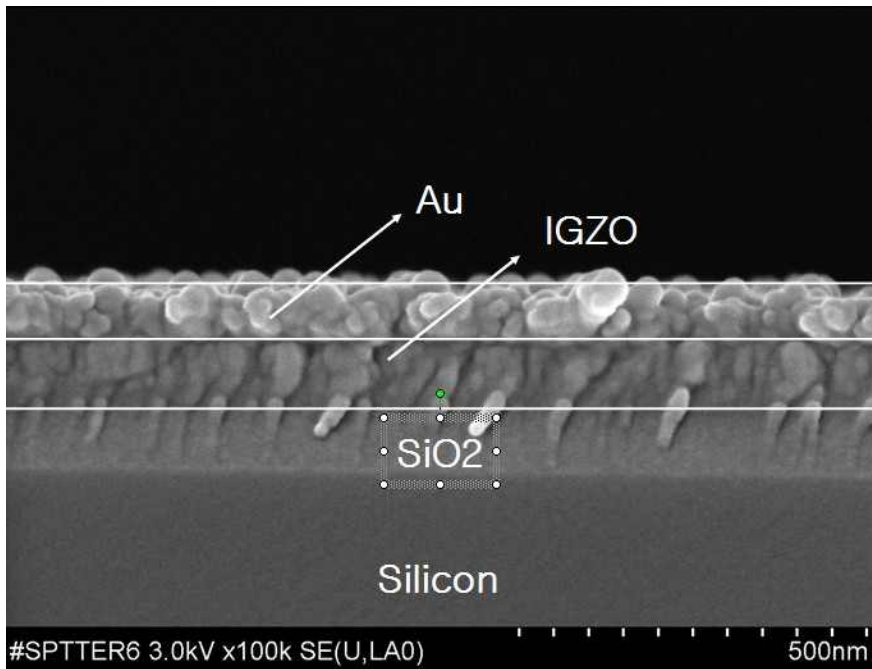
IGZO TFT 제작 : Active layer 증착 조건 

Sample	Gas(Ar/O2)	RF Power (W)	Pressure (mTorr)	S/D	특성결과	필터리 / 특성결과
IGZO-1	50/5	200	5	Al	○	O2 300℃ / ○, H2 300℃ / ○
				Au	X	
IGZO-2	150/45	200	5	Al	○	O2 300℃ / ○, H2 300℃ / ○
				Au	X	
IGZO-3	50/45	400	5	Al	○	O2 300℃ / △, H2 300℃ / ○
				Au	X	
IGZO-4	150/5	400	5	Al		O2 300℃ / ○, H2 300℃ / X
				Au	△	
IGZO-5	50/45	200	13	Al		O2 300℃ / △, H2 300℃ / ○
				Au	△	
IGZO-6	160/5	200	5	Al	○	O2 300℃ / , H2 300℃ / ○
				Au	△	
IGZO-7	50/5	400	13	Au	X	O2 300℃ / , H2 300℃ / ○
IGZO-8	150/50	400	13	Au	X	H2 300℃ / ○
IGZO-9	100/25	300	9	Au	X	H2 300℃ / ○
IGZO-10	100/25	300	5	Au	⊥	H2 300℃ / ○
IGZO-11	100/25	300	13	Au	X	H2 300℃ / ○
IGZO-12	100/25	200	9	Au	X	H2 300℃ / ○
IGZO-13	100/25	400	9	Au	X	H2 300℃ / ○
IGZO-14	50/25	300	9	Au	X	H2 300℃ / ○
IGZO-15	150/25	300	9	Au	X	H2 300℃ / ○
IGZO-16	100/5	300	9	Au	X	H2 300℃ / X

⊙: Transistor 특성 나옴 / △: 특성 나오나 좋지 못함 / X: 특성 안 나옴



(a)



(b)

(그림 3-1-3) IGZO_4(a), IGZO_6(b) SEM 단면 이미지.
(IGZO 위 S/D 전극인 Au를 증착한 후의 분석 결과임)

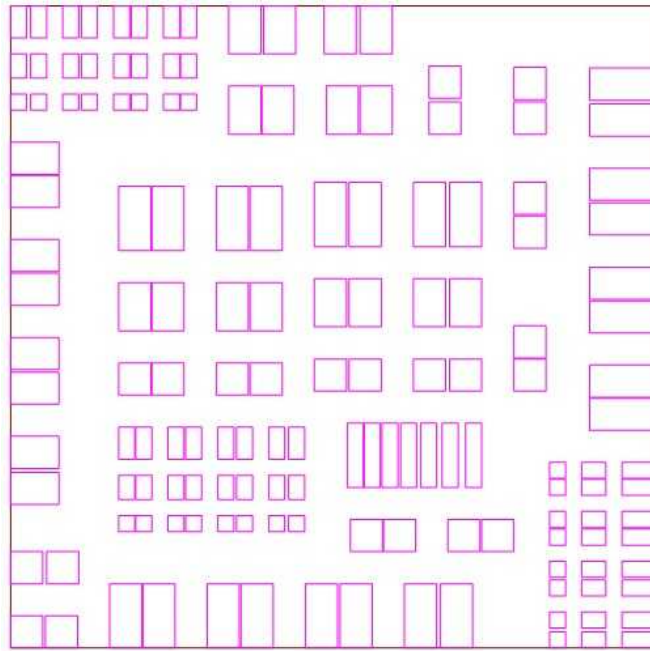
(3) Transistor 제작 및 전기적 특성

본 연구 및 실험에서는 IGZO 박막의 전기적 특성을 조절하여 투명 박막 트랜지스터 (thin-film-transistor)의 활성층 (active layer)으로 적용하는 것이 목적이다. 박막 트랜지스터 공정은 활성층의 증착, 웨도우 마스크를 이용한 소스 및 드레인 전극 형성 단계를 거쳐 제작하였다. 활성층의 증착 방법은 앞 절에서 간략히 설명하였으며, 소스 및 드레인 전극의 형성은 활성층과 전극과의 접촉 저항의 최소화를 위해서 IGZO 박막에는 일함수 (work function)이 작은 물질을 선택하여 올리는 것이 적당하다. 실험 초기 전극 형성은 Au를 주로 사용하였는데 전기적 특성 측정 시 여러 문제점이 발생하여 일함수가 Au보다 낮은 Al (aluminum)으로 변경하여 제작하였다.

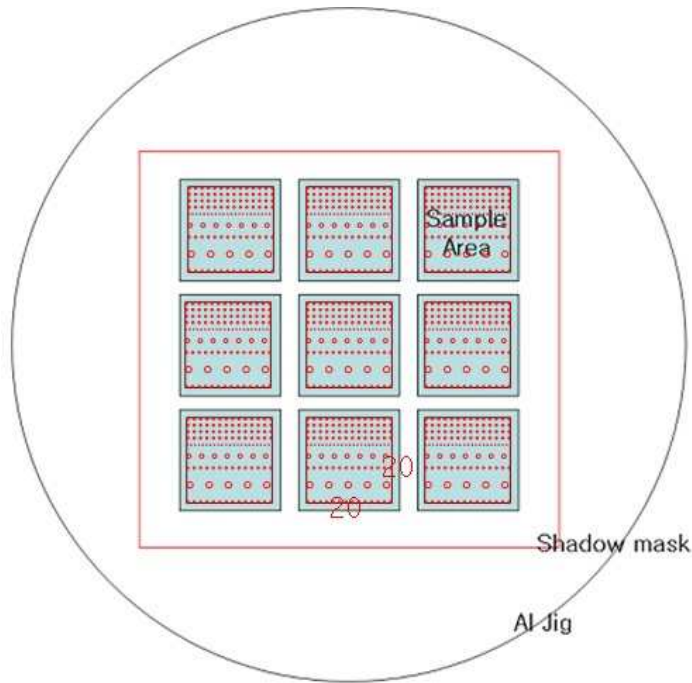
(그림3-1-4)의 (a)는 소스 및 드레인 전극을 형성하기 위한 SUS 재질의 웨도우 마스크의 2cmx2cm 크기의 단위 도면을 보여주고 있다. 사각형 2개가 한 쌍으로 이루어진 하나의 트랜지스터이며 각각 소스 및 드레인 역할을 하게 된다. 사각형 사이의 폭과 길이가 박막 트랜지스터의 채널 (channel)의 폭 (width)과 길이 (length) 역할을 한다. 채널의 폭은 30 μm 부터 100 μm 까지 길이는 50 μm ~ 200 μm 까지 다양한 크기로 형성하였다. (그림3-2-4)의 (b)는 스퍼터를 이용하여 Au를 증착하기 위하여 만든 샘플 홀더의 모습이다. 스퍼터 공정으로 Au 증착 시 한번에 9개의 샘플을 증착할 수 있게 고안하였으며, 웨도우 마스크를 샘플 홀더 위에 올려놓을 시 샘플과의 밀착을 위하여 홀더 밑에 마그넷 플레이트 블록을 특수 가공하여 장착하여 웨도우 마스크와 샘플과의 틈이 없도록 하였다.

(그림3-1-5)가 샘플 홀더로써 사용한 Jig를 측면에서 바라본 관점의 도면이다. 아랫부분에 마그넷을 탈부착하여 웨딩 효과를 배제한 원하는 크기의 소스 및 드레인을 형성할 수 있게 하였다. 소스 및 드레인을 위한 Au 금속 박막을 형성 시에는 sputter 장비를 이용하였으며, 기본 진공도 (base pressure)는 2×10^{-6} Torr까지 진행 후 실제 공정은 20 mTorr에서 약 80~100 nm 증착하였다. 금속 Al은 진공장비인 thermal evaporator를 이용하였으며, 그 두께는 Au 증착 시의 두께와 동일하게 증착하였다.

박막 트랜지스터의 전극을 형성 후 게이트 부분을 노출하여야 되는데, 샘플 모서리 부분만 부분 습식 식각하는 방법을 이용하였다. BOE 6:1를 사용하여 IGZO, SiO₂ 박막을 차례로 식각, 실리콘 기판을 들어냄으로써 게이트에 접근이 가능하게 하였다. (그림3-1-6)은 트랜지스터 소자의 단면도와 현미경으로 촬영한 소스 및 드레인 전극의 모습이다.

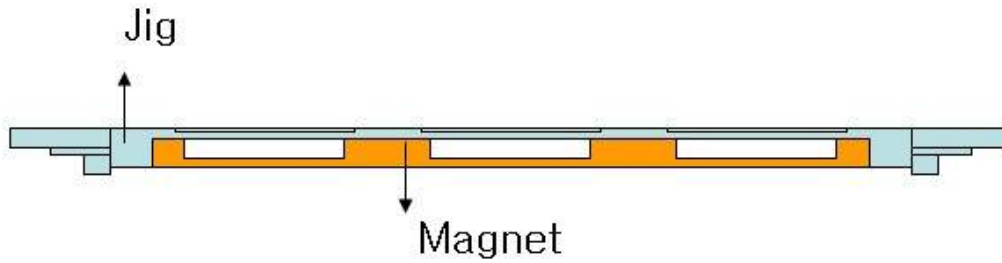


(a)

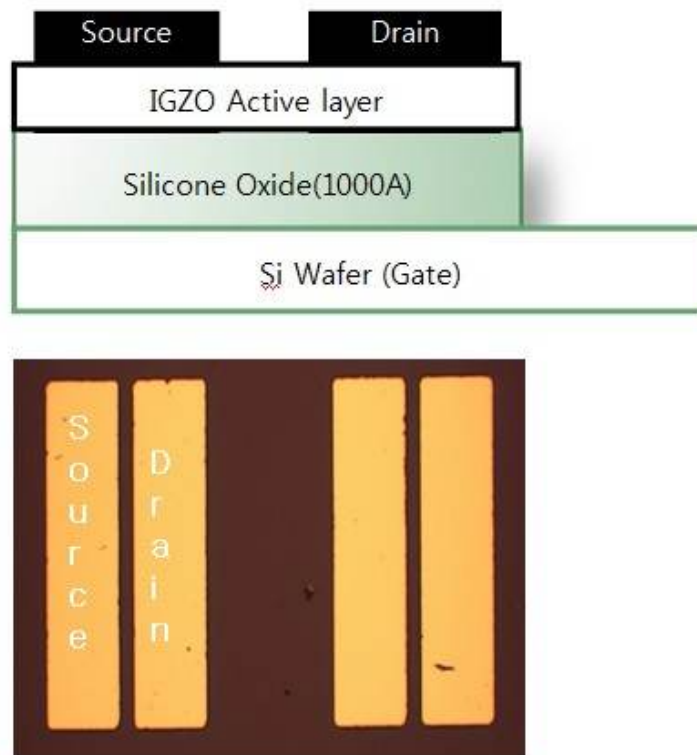


(b)

(그림 3-1-4) SUS 재질의 웨도우 마스크의 유닛 도면 (a)와 유닛 도면의 3x3 array 마스크 모습 및 서셉터 모습 (b)



(그림 3-1-5) 스퍼터 공정에 사용된 서셉터의 단면 구조도

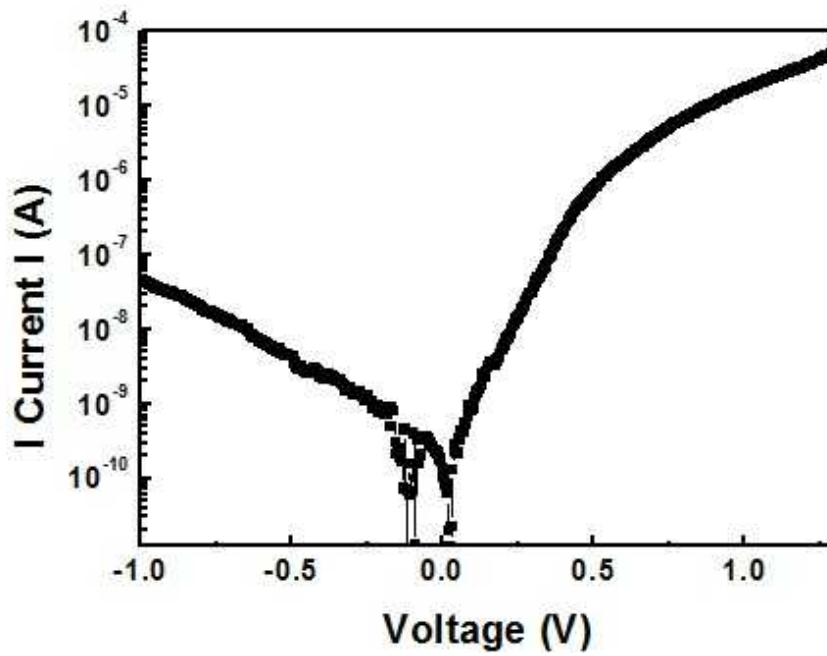
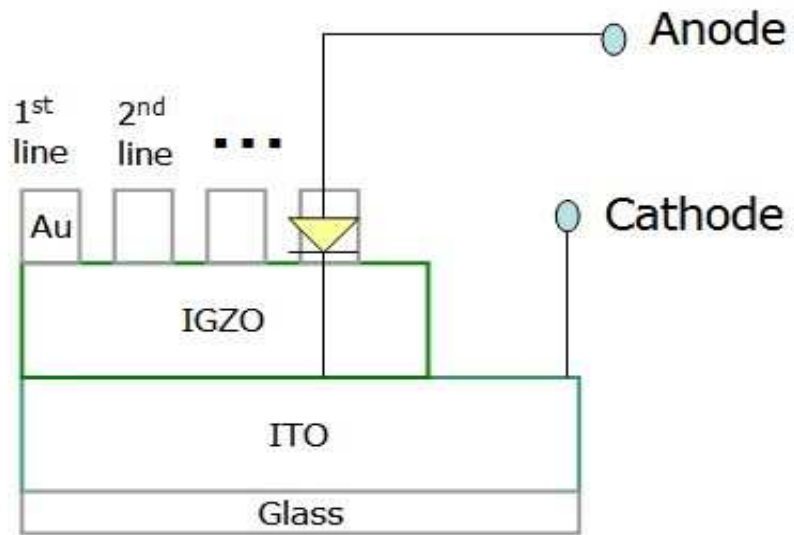


(그림 3-1-6) IGZO를 활성층으로 하는 박막 트랜지스터의 단면도(위) 및 마이크로 스코프 사진(아래)

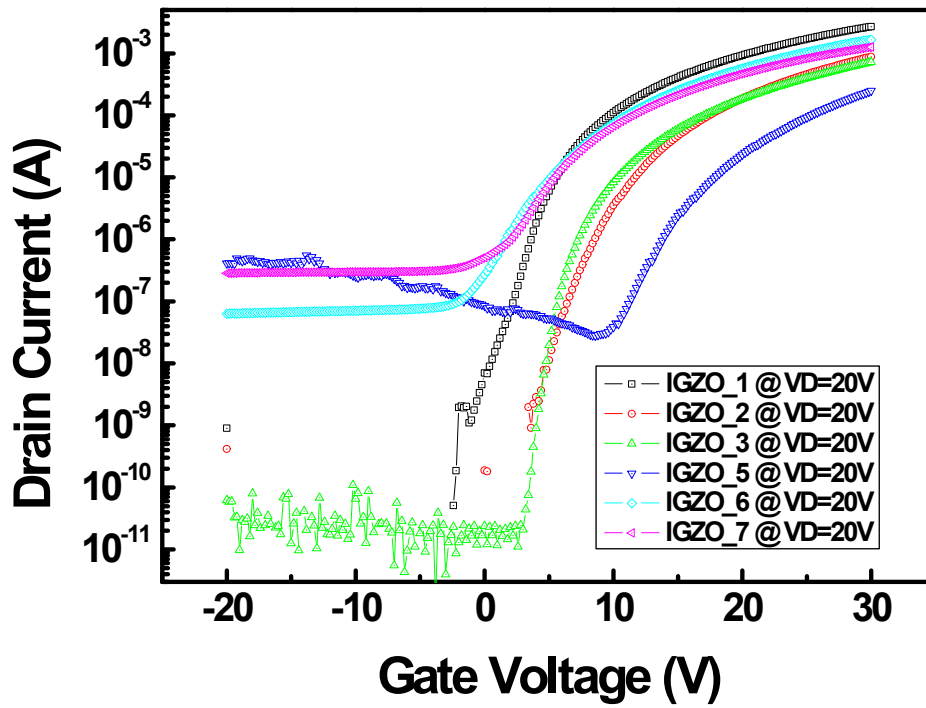
이상에서 설명한 방법대로 제작한 박막 트랜지스터는 전기적 특성 분석을 통하여 최종 소자를 평가하였는데, Keithley 4200-SCS 반도체 특성 분석 장비를 사용하여 그 특성을 알아보았다.

<표 3-1-1>과 같이 Au를 이용하여 소스 및 드레인을 형성한 후 열처리 전의 박막 트랜지스터의 전기적 측정 결과 몇몇 샘플을 제외 하고는 좋은 I-V 특성 곡선을 얻지 못하였다. 하지만 후속 열처리를 통하여 측정된 박막 트랜지스터는 거의 모든 조건에서 트랜지스터 특성을 보여주었다. 한편 Au 전극의 특성을 알아 보기 위하여 금속-산화물 반도체 접합을 형성하여 전극이 오믹 (Ohmic)으로 형성되는지 쇼트키 (Schottky)접합으로 형성되는지 알아보았다. 그 특성을 알기 위하여 박막 트랜지스터와는 다른 ITO (cathode 역할)가 증착된 유리기판 위에 활성층을 <표 3-1-1>의 IGZO_1 조건으로 증착하였고, 웨도우 마스크를 이용하여 Au 금속 (anode역할)을 형성하여 다이오드 (diode 구조를) 만들어 전기적 특성인 I-V를 측정하였다. (그림 3-1-7)은 제작한 다이오드의 단면도와 측정된 전기적 특성이다. 전기적 특성 데이터를 분석하여 보면 오믹 접촉이 아니라 정류성 접촉 특성을 보여주고 있다. 따라서 Au 전극을 사용하여 박막 트랜지스터를 제작하였을 때는 on/off 전류에 영향을 미쳐 트랜지스터로서의 역할에 방해할 것으로 판단된다. 결론적으로 금속 전극의 일함수가 작은 물질을 선택하는 것이 필요한 것을 알 수 있는데, 당초 S/D 전극은 Au/Ti 이중층을 이용하여 Ti가 반도체와 직접 접촉하는 것으로 계획하였지만 타겟 개수의 제한으로 인해 여건상 Au만 증착하였다. Ohmic성 접촉이 형성될 수 있는 물질로는 Al, Ti, ITO와 같이 일함수가 작은 물질인데, 쉽게 구현이 가능한 열증착 Al을 소스 드레인 전극으로 대체하였고, 앞서 언급한 마그네틱웨도우 마스크 및 서셉터를 증착기 내에 그대로 장착할 수 있도록 고안하였다.

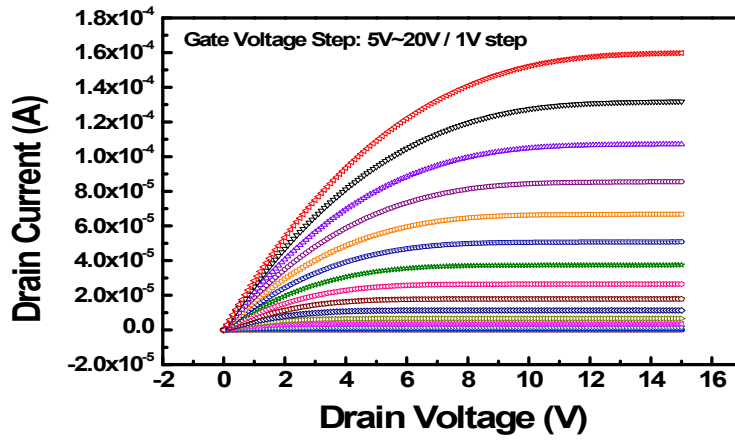
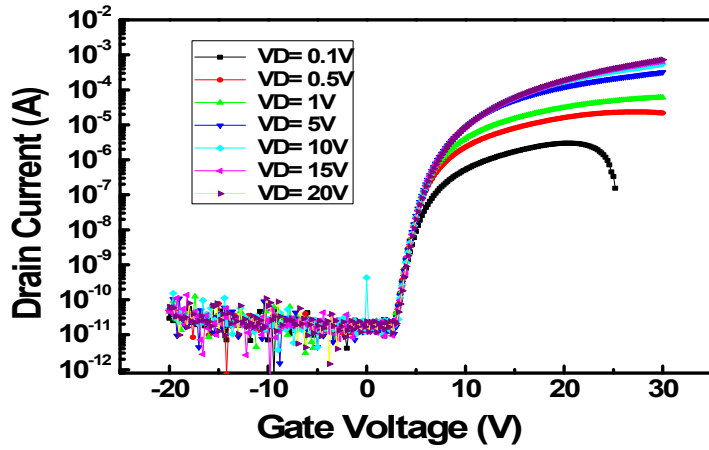
(그림 3-1-8)은 수소 열처리 제작된 N형 박막 트랜지스터 소자의 I_d - V_g (드레인 전류-게이트 전압) 특성 곡선을 도시한 것이다. 조건 IGZO_1~7을 도시하였으며, 드레인 전압은 20V 에서 측정된 데이터이다. I_{d_off} (leakage current)는 약 10^{-11} 부터 10^{-6} 까지 증착조건에 따라 다르게 나왔으며, 각각의 활성층의 증착 조건에 따라 캐리어 밀도가 크게 변함을 알 수 있다. 여러 데이터들중 IGZO_3 조건에서 가장 좋은 특성을 보여주고 있는데, (그림 3-1-9)에 그 특성을 구체적으로 나타냈었으며, (그림 3-1-10)에 박막 트랜지스터 소자의 특성값을 추출하기 위한 $I_d^{1/2}$ - V_g plot을 나타내었다. IGZO_3 박막 트랜지스터의 전달 특성 (transfer characteristics)의 측정은 게이트 전압을 -20 V부터 30 V까지 변화시켰으며, 드레인 전압은 0.1V 부터 20V까지 다양하게 인가하였다.



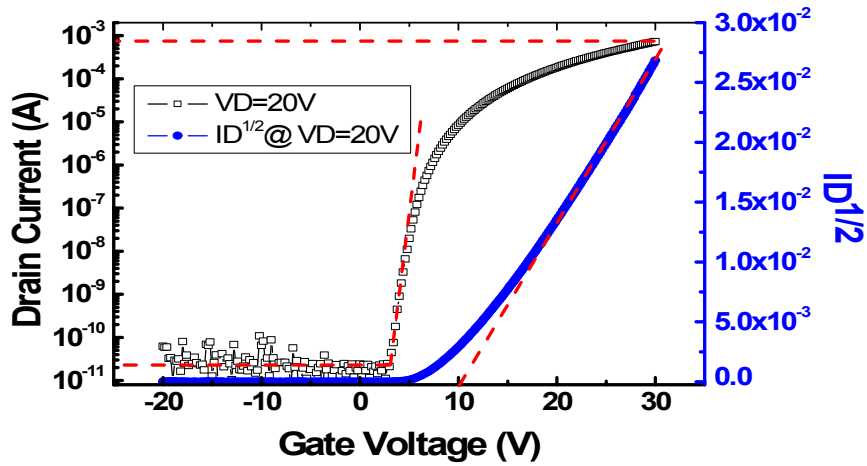
(그림 3-1-7) 다이오드 단면도 및 전기적 I-V 측정 방법 (위) 과 I-V 특성 (아래)



(그림 3-1-8) 수소 열처리한 RF sputtered IGZO TFT 소자의 전달 특성 (transfer characteristics)



(그림 3-1-9) IGZO_3_TFT 소자의 전달 특성 (transfer characteristics_위) 및 출력 특성(output characteristics_아래)

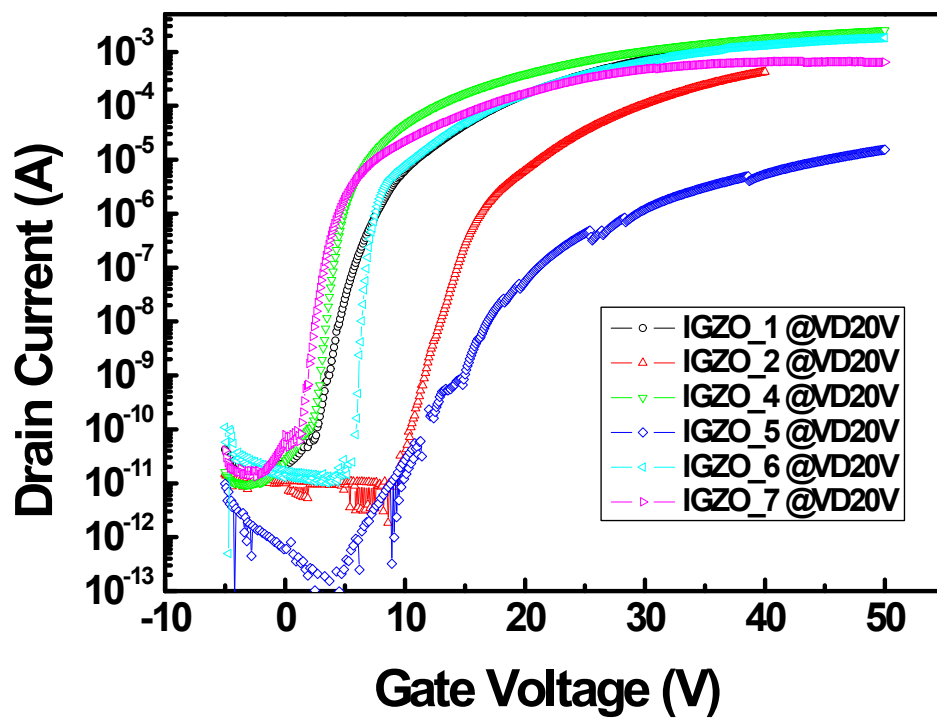


(그림 3-1-10) IGZO_3_TFT 소자 특성 평가를 위한 $I_d^{1/2}$ - V_g plot

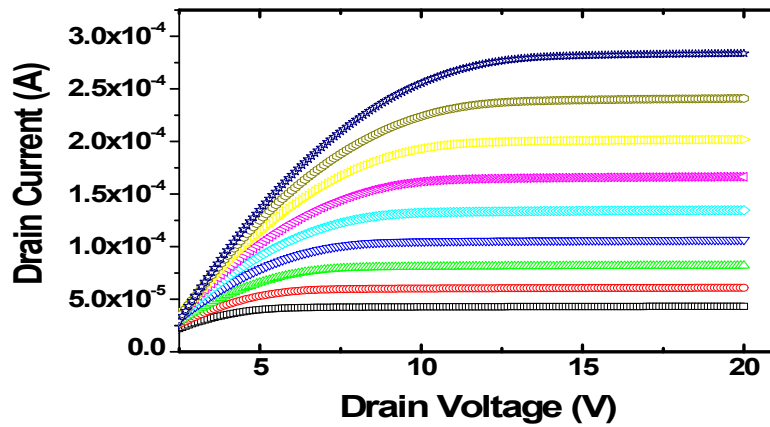
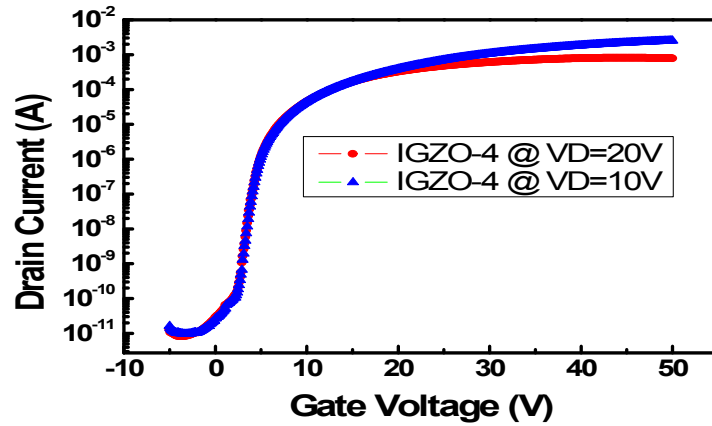
(그림 3-1-9)의 출력 특성에서 드레인 전압은 0V에서 20V까지 인가하였으며, 게이트 전압은 1V 단계로 5V부터 20V까지 변화 시키며 측정하였다. 결과에서 보는 바와 같이 선형 영역(linear region) 및 포화 영역(saturation region)을 잘 보여 주고 있다. 또한 게이트 전압이 크면 드레인 쪽의 채널을 없애기 위해 드레인 전압이 더 커짐으로 나타나는 포화 드레인 전압의 증가 현상도 잘 보여 주고 있으며, 포화 전류의 값이 게이트 전압이 18, 19 및 20V인 경우 각각 0.1, 0.12, 0.16mA를 보이며, 꽤 높은 포화전류를 가짐을 알 수 있다. 본 실험에서 사용한 게이트 절연막이 열산화 공정을 통한 SiO₂ 100nm인 점을 고려한다면, 이 포화 전류 값은 높은 값이라 할 수 있다.

박막 트랜지스터의 특성 값 추출은 보편적으로 사용하는 $I_d^{1/2}$ - V_g plot (그림 3-1-10)을 이용하였다. $I_d^{1/2}$ - V_g 의 곡선을 그려 직선영역을 나타내는 곳을 연장하여 드레인 전류가 0이 되는 곳까지 나타나게 하면 이곳이 문턱전압이 되고 이 직선의 기울기를 통하여 포화 전류 이동도를 구하게 된다. 이러한 방법을 통하여 구한 IGZO_3 박막 트랜지스터의 특성 값은 드레인 전압이 20V 일 때 이동도 $7.21\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$, 문턱전압 10.13V을 얻었으며, 문턱전압의 기울기(Subthreshold swing) 값은 0.675V/dec, on/off 비율 3×10^7 을 얻었으며, 기존의 비정질 실리콘 박막 트랜지스터 보다 월등히 좋은 특성이라 할 수 있다.

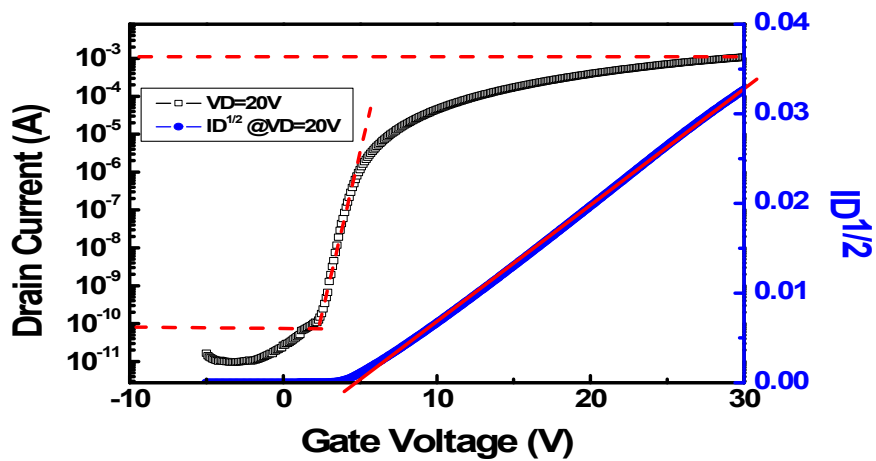
(그림 3-1-11)는 수소 열처리 과정으로 제작된 N형 박막 트랜지스터 소자와 다르게 산소를 이용하여 후속 열처리한 소자의 I_d - V_g 특성 곡선을 도시한 것이다. IGZO 박막은 다양한 결함에 의해 carrier의 농도가 달라지는데, 특히 산소를 사용하게 되면 oxygen deficiency가 줄게 되어 결과적으로 carrier의 농도를 줄이는 효과를 기대할 수 있다. 조건 IGZO_1~7을 도시하였으며, 드레인 전압은 20V에서 측정한 데이터이다. I_{d_off} (leakage current)는 약 10^{-13} 부터 10^{-10} 까지 증착조건에 따라 다르게 나왔으며, 앞의 수소 열처리 과정을 통한 트랜지스터에 비해 낮은 off 전류를 가짐을 측정을 통해 알 수 있었다. 앞서 예시하였던 수소 열처리 트랜지스터와 비교하여 월등히 우수한 소자를 얻지는 못하였으며 추가적인 최적화 후처리 과정에 대한 연구가 것으로 판단된다. 이들 중 IGZO_4 조건에서 가장 좋은 특성을 보여주었는데 (그림 3-1-12)는 그 전기적 특성을 나타낸 것이며, (그림 3-1-13)은 박막 트랜지스터 소자의 특성값을 추출하기 위한 $I_d^{1/2}$ - V_g 데이터 plot이다.



(그림 3-1-11) 산소열처리 후의 IGZO_TFT 전달 특성(transfer characteristics)



(그림 3-1-12) 산소열처리 후의 IGZO_4_TFT 소자의 전달 특성 (transfer characteristics_위) 및 출력 특성(output characteristics_아래)



(그림 3-1-13) 산소열처리 후의 IGZO_4_TFT $I_d^{1/2}$ - V_g plot

IGZO_4의 박막 트랜지스터의 전달 특성 (transfer characteristics)의 측정은 게이트 전압을 -5V부터 50V까지 변화시켰으며, 드레인 전압은 10V, 20V를 인가하였다. 출력 특성의 측정에서 게이트 전압은 1V 단계로 10V부터 25V까지 변화 시키며 측정하였다. 결과에서 보는 바와 같이 선형 영역 (linear region) 및 포화 영역 (saturation region)을 잘 보여 주고 있으며, 포화전류의 값이 게이트 전압이 23, 24 및 25V인 경우 각각 0.2, 0.23, 0.28mA를 보이며, 높은 포화전류를 얻었다. 박막 트랜지스터의 특성 값 추출은 $I_d^{1/2}$ - V_g plot (그림 3-1-13)을 사용하였으며, 수소 열처리된 트랜지스터 소자와 같은 방법을 통하여 구한 IGZO_4 박막 트랜지스터의 특성 값은 드레인 전압이 20V일 때 이동도 $10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 문턱전압 4.77V를 얻었으며, 문턱전압의 기울기(Subthreshold swing) 값은 0.45V/dec, on/off 비율 1.6×10^7 을 나타내어 이 역시 기존의 비정질 실리콘 박막 트랜지스터 보다 월등히 좋은 특성이라 할 수 있다.

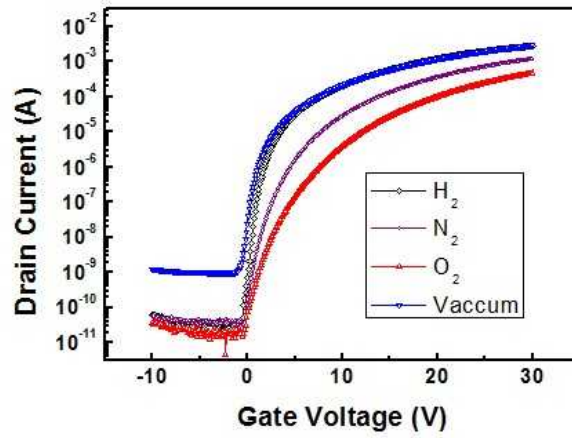
(4) DC 스퍼터링 방법으로 증착한 InGaZnO TFT 전기적 특성

InGaZnO (IGZO) 산화물 TFT는 비정질 박막을 이용하여 TFT 제작할 수 있는 장점을 가지고 있어 현재 많은 연구가 진행되고 있다. IGZO 박막을 형성할 때는 여러 요소를 고려해야 하는데, 박막을 증착함에 있어 IGZO의 캐리어 밀도를 조절함으로써 전기적 특성을 결정할 수 있게 된다.

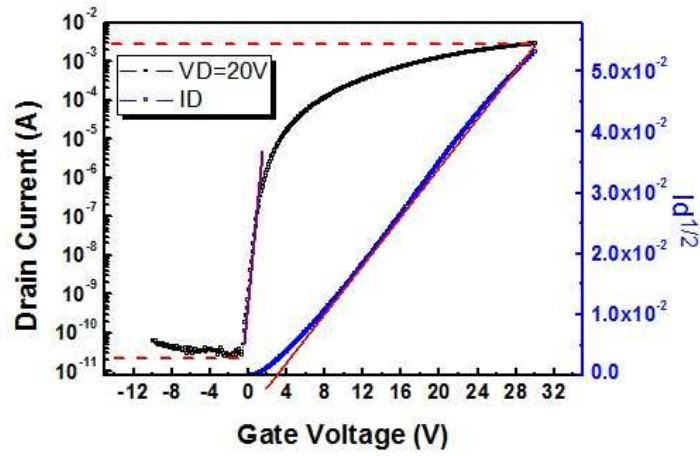
IGZO 박막은 DC 스퍼터링을 이용하여 증착하였다. 또한 반응 캐리어 가스의 유량 조절은 미세 유량 조절 장치 MFC(mass flow controller)를 이용하여 Ar(순도 99.99%) 과 O₂(순도 99.999%) 가스를 사용하였다. 증착 시 사용된 타겟은 1:1:1의 비율로 형성된 순도 99.99% IGZO를 사용하였으며, 1차년도 RF와 달리 DC 스퍼터링을 이용하여 박막 형성 및 TFT 제작을 하였다. TFT를 만들기 위한 기판은 실리콘 기판을 사용하였다. 이 기판의 크리스탈 정렬은 <100>, 두께는 610 ~ 640 um, phosphours 도핑된 n-type 기판을 사용하였으며, 박막 트랜지스터 제작을 용이하게 하기 위하여 기판 자체가 TFT의 게이트 역할로 사용할 수 있도록 resistivity가 0.001~0.02 Ω-cm 수준으로 낮은 것을 선택하였다. 또한 게이트 절연층으로 열산화 방법으로 SiO₂가 증착된 시편을 사용하였다.

스퍼터 공정 전, 즉 활성화 (active) 박막을 형성하기 전에는 증착되는 박막의 미세 구조 및 물성 등이 기판 상에 존재하는 유기물 등에 크게 영향을 받게 될 뿐만 아니라 MOSFET 구조를 하고 있는 박막 트랜지스터 등은 게이트 절연층과 활성화층의 계면 상태에 따라 그 특성에 많은 영향을 미치게 된다. 따라서 기판은 아세톤 (acetone), 메탄올(methanol), 증류수 (deionized water) 순으로 각각 15분씩 초음파 세척을 하였으며 특별 증류수는 흐르는 상태에서 사용하였다. IGZO 박막은 증착 시 가스, 압력 등 다양한 공정조건에 따라 박막의 전기 전도도가 크게 변하게 되는데, IGZO 박막의 최적화된 조건은 Ar / O₂= 100 / 25 sccm 이었으며 이때 증착 두께는 TEM 분석 결과 약 10 nm 정도였다.

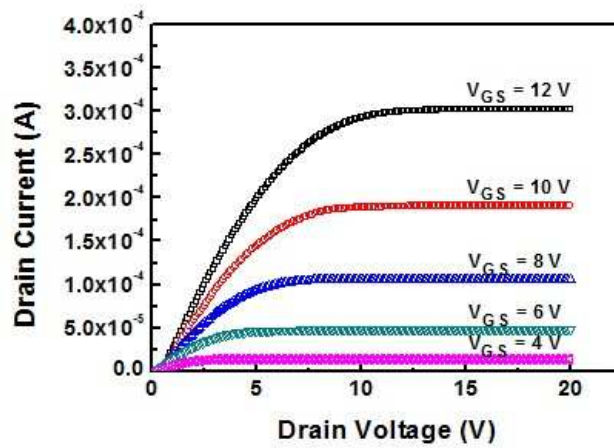
(그림 3-1-14)는 최적화된 조건으로 박막증착 후 열처리 공정을 통해 얻은 TFT 전달 특성이다. 열처리 공정은 수소, 산소, 질소 및 진공 분위기에서 실시하였다. (그림 3-1-14)에서 보는 바와 같이 수소 분위기에서 열처리 하였을 때 S.S 값 및 on/off ratio 비율이 가장 좋으며, 높은 이동도 값을 보였다.



(그림 3-1-14) 300 °C 다양한 분위기에서 열처리 한 IGZO TFT 소자의 전달 특성



(그림 3-1-15) 300 °C 수소 분위기에서 열처리 한 IGZO TFT 소자의 전달 특성



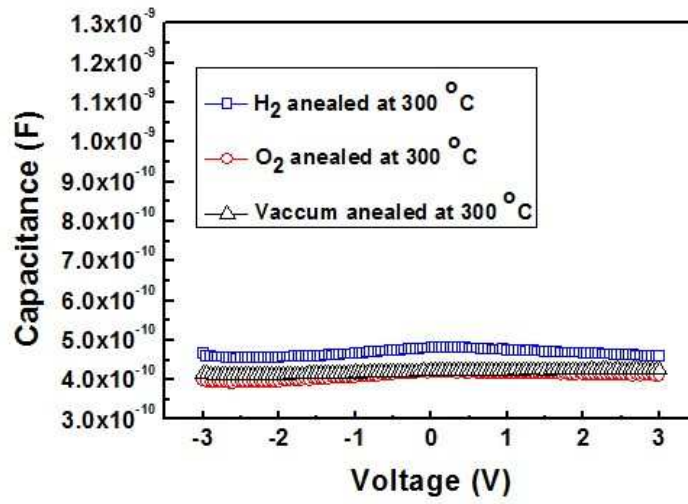
(그림 3-1-16) 300 °C 수소 분위기에서 열처리 한 IGZO TFT 소자의 출력 특성

일반적으로 ZnO 기반의 TFT에서 수소 원자들은 ZnO 격자 빈틈 영역에 들어가 도너(donor)로써 불순물 역할을 하게 된다. 이 도너의 역할은 박막은 전도도를 높여 줘 좀 더 높은 이동도를 얻을 수 있다고 보고하고 있다. (그림 3-1-15)는 300 °C 열처리 중 가장 좋은 특성을 보인 수소 분위기에서 처리한 TFT의 전달 특성 데이터이며, 우측 y축이 박막 트랜지스터 소자의 특성 값을 추출하기 위한 $I_d^{1/2}$ -Vg plot 을 나타낸다. 박막 트랜지스터의 특성 값 추출은 보편적으로 사용하는 $I_d^{1/2}$ -Vg plot (그림 3-1-15)을 이용하였다. $I_d^{1/2}$ -Vg의 곡선을 그려 직선영역을 나타내는 곳을 연장하여 드레인 전류가 0이 되는 곳까지 나타나게 하면 이곳이 문턱전압이 되고 이 직선의 기울기를 통하여 포화 전류 이동도를 구하게 된다. 이러한 방법을 통하여 구한 수소 열처리한 DC-IGZO 박막 트랜지스터의 특성 값은 드레인 전압이 20V 일 때 이동도 $8.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$, 문턱전압 3.2 V를 얻었으며, 문턱전압의 기울기 (Subthreshold swing) 값은 0.280 V/dec, on/off 비율 1.5×10^8 을 얻었으며, 1차 년도 연구 결과인 RF-IGZO 박막 트랜지스터와 비슷한 값을 가지며, 기존의 비정질 실리콘 박막 트랜지스터 보다 월등히 좋은 특성이라 할 수 있다.

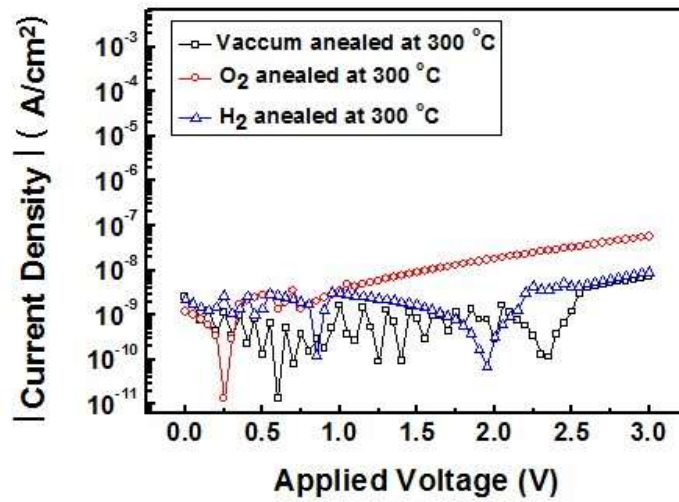
(그림 3-1-16)는 300 °C 수소 분위기에서 열처리한 TFT의 출력 특성이다. 드레인 전압은 0V에서 20V까지 인가하였으며, 게이트 전압은 2 V 단계로 4 V부터 12 V까지 변화 시키며 측정하였다. 결과에서 보는 바와 같이 선형 영역(linear region) 및 포화 영역(saturation region)을 잘 보여 주고 있다. 또한 게이트 전압이 크면 드레인 쪽의 채널을 없애기 위해 드레인 전압이 더 커짐으로 나타나는 포화 드레인 전압의 증가 현상도 잘 보여 주고 있으며, 포화 전류의 값은 게이트 전압이 8, 10 및 12 V인 경우 각각 0.1, 0.18, 0.33 mA를 보이며, 꽤 높은 포화전류를 가짐을 알 수 있다. 본 실험에서 사용한 게이트 절연막이 열 산화 공정을 통한 SiO_2 100nm인 점을 고려한다면, 이 포화 전류 값은 높은 값이라 할 수 있다.

본 연구에서는 낮은 소비 전력을 요구하는 플렉서블 디스플레이 혹은 모바일 디스플레이와 같은 배터리에 의해 구동되는 소자 개발 연구도 진행하였다. 저전압 구동의 소자는 고유전체 박막을 게이트 절연막으로 TFT에 적용하여, 게이트와 채널사이의 전하충전용량을 증가시킴으로써 구동전압을 감소시킬 수 있다.

고유전체의 절연막 중 HfO_2 , TiO_2 및 Ta_2O_3 등의 여러 종류 중 열적 안정성이 높고 고유전막인 HfO_2 를 선택하여 TFT 소자의 게이트 절연막으로써 저전압 소자를 제작하였다. (그림 3-1-17)은 본 연구에서 선택한 HfO_2 를 다양한 분위기에서 300 °C 열처리 한 C-V (capacitance-voltage) 그래프이다. 3 가지의 다른 분위기에서 공정을 진행한 고유전율 값이 각기 다르게 나왔지만, 저전압에서 충분히 구동이 가능한 고유전율 값 약 20 정도를 얻을 수 있었다.



(그림 3-1-17) 80 nm 두께의 HfO₂ 박막의 C-V 특성

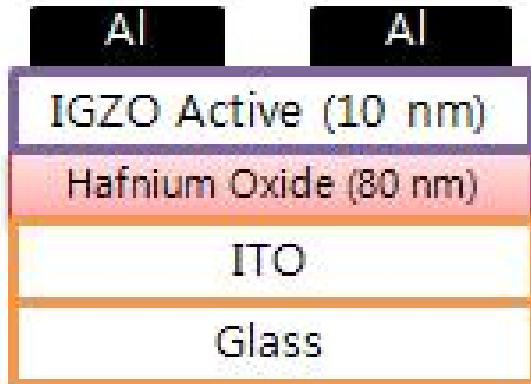


(그림 3-1-18) 80 nm 두께의 HfO₂ 박막의 V-J 특성

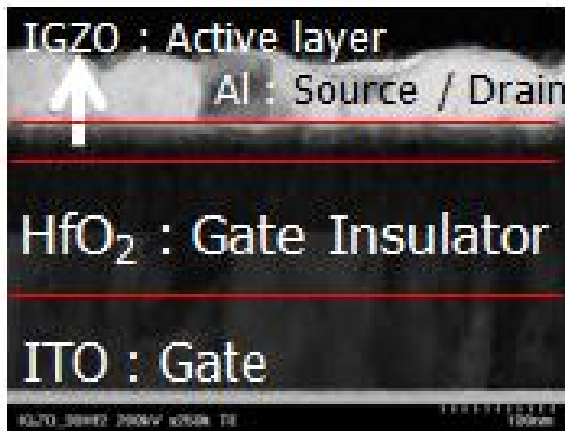
고유전율 박막을 선택함에 있어 또 한 가지 중요한 이슈는 게이트 누설 전류의 증가뿐만 아니라 소자의 전하 이동도의 저하와 같은 문제점 또한 해결이 필요하다. 이에 따라 전압에 따른 낮은 전류 밀도를 가지는 박막 특성이 반드시 필요하다. (그림 3-1-18)은 본 연구에서 고유전율 물질인 HfO₂를 80 nm 형성 후 원 모양의 전극을 올려 측정한 V-J(voltage- current density) 데이터이다. 3 V 이하에서도 몇 nA 수준의 낮은 전류 밀도 값을 얻었으며, 이는 보고된 저전압 구동소자의 절연막 특성과 거의 비슷한 수준이며, 박막 트랜지스터로써 비교적 안정적인 절연막을 확보할 수 있었다.

(그림 3-1-19)는 높은 고유전율 HfO₂ 절연층 위에 활성화 영역이 IGZO인 박막 트랜지스터의 측면도이다. 기판은 Glass를 이용하였으며, 게이트는 150 nm의 ITO, 절연층 80 nm의 HfO₂, 활성화 층 10nm IGZO 박막, 마지막으로 100nm Al 소스/드레인으로 적층되어 구성되어 졌으며, 이는 (그림 3-1-20)의 TEM 분석으로도 확인할 수 있다. 또한 (그림 3-1-21)은 실제 제작된 소자의 사진이다. Al 전극으로 인하여 소스/드레인 부분이 불투명 하지만, 다른 영역은 비교적 높은 투과율을 보이고 있으며, Al 전극을 투명 전극으로 바꾸었을 시 투명한 소자 공정을 확보할 수 있을 것으로 기대된다.

(그림 3-1-22)는 고유전율 HfO₂ 절연막 위에 IGZO를 활성화 층으로 구성된 TFT 소자의 전달 특성 데이터이다. 측정은 드레인 전압은 2 V로 일정하게 유지하며, 게이트 전압 -0.5 V부터 2.5 V 까지 변화시키며 측정하였다. HfO₂를 게이트 절연막으로 제작된 TFT 소자 역시 실리콘 산화막을 이용한 소자와 비교하였을 때 구동 전압은 1/10 수준인 2.5 V에서 구동된 것을 확인할 수 있었다. 또한 (그림 3-1-23)의 수소 열처리한 소자의 전달 특성을 분석한 결과 드레인 전압이 2 V 일 때 이동도 25.8 cm²/V·S, 문턱전압 0.67 V 를 얻었으며, 문턱전압의 기울기(Subthreshold swing) 값 0.090 V/dec, on/off 비율 1.1×10⁷을 얻을 수 있었고, 박막트랜지스터의 출력특성 역시 게이트 전압 1.6 V에서 1.5×10⁻⁴ A 의 높은 포화 전류밀도를 보여 주었다. 이는 앞의 실험 결과인 SiO₂를 이용한 IGZO TFT 소자보다도 월등히 좋은 결과를 보여 주었다. 하지만 off current가 다소 높다는 점을 해결해야 향후 디스플레이 소자의 적용에서 보다 안정적인 구동 소자로 활용할 수 있을 것이다.



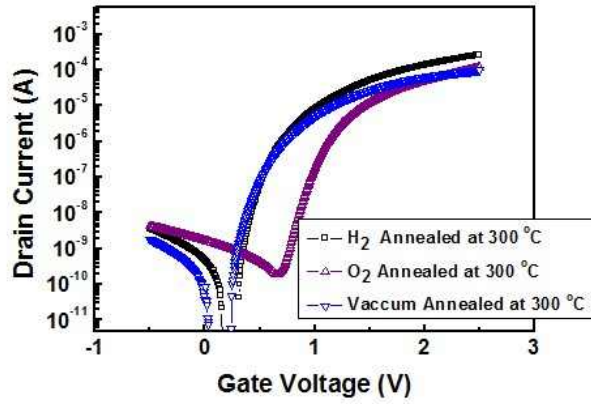
(그림 3-1-19) 게이트 절연막 HfO_2 을 이용한 IGZO TFT 개략도



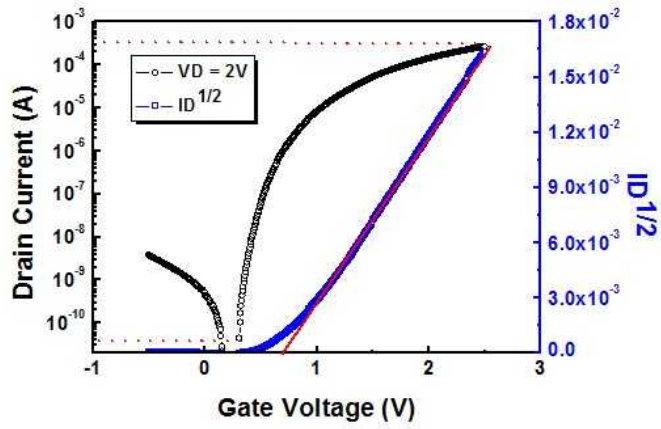
(그림 3-1-20) 게이트 절연막 HfO_2 을 이용한 IGZO TFT의 TEM image



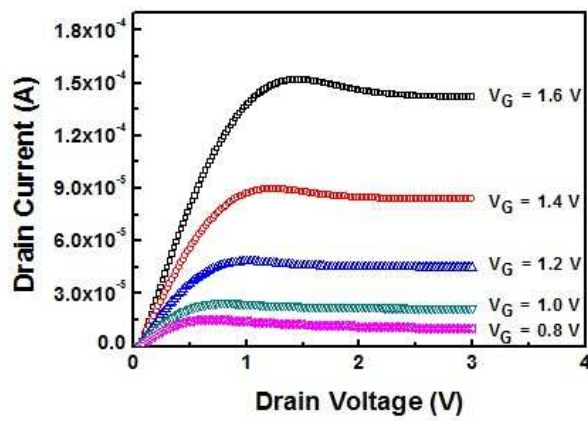
(그림 3-1-21) 게이트 절연막 HfO_2 을 이용한 IGZO TFT의 실제 image



(그림 3-1-22) 300 °C 다양한 분위기에서 열처리 한 HfO₂/ IGZO TFT 소자의 전달 특성



(그림 3-1-23) 300 °C 수소 분위기에서 열처리 한 HfO₂/ IGZO TFT 소자의 전달 특성



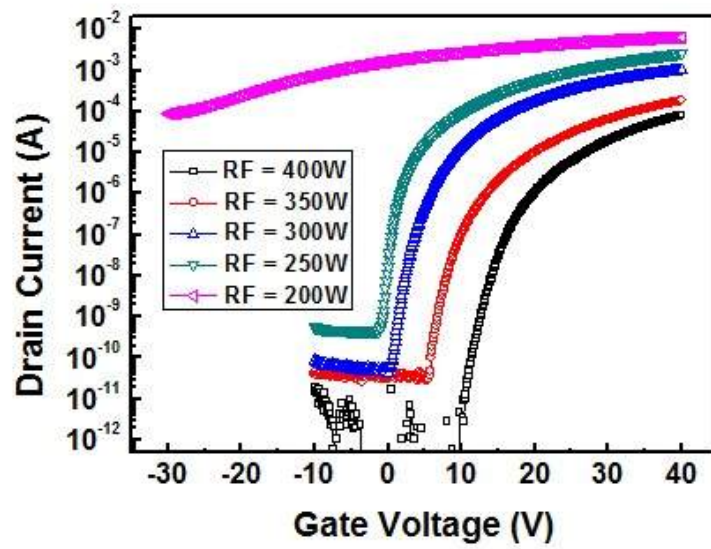
(그림 3-1-24) 300 °C 수소 분위기에서 열처리 한 HfO₂/ IGZO TFT 소자의 출력 특성

(5) HfInZnO TFT 제작, 박막 및 전기적 특성

최근, IGZO 박막 뿐만 아니라, 고가인 In, Ga 원소를 대신하여 새로운 조합의 금속 산화물 반도체 박막을 이용한 소자개발이 주목 받고 있다. 본 연구에서는 상대적으로 고가인 Ga 원소를 탈피한 HfInZnO TFT 소자 제작을 하였다.

HfInZnO 박막의 형성은 앞서 언급한 Co-sputtering 방법을 이용하여 증착하였다. 활성화 영역을 증착하기전의 공정은 InGaZnO TFT 소자와 동일하게 진행하였으며, 실제 Co-sputtering을 통한 증착은 앞에서 저전압 구동 소자에 쓰인 HfO₂ 타겟과 InZnO (In : Zn = 9 : 1 / 99.99%) 타겟을 이용하여 형성하였다. InZnO 타겟은 DC 건에 장착하여 400 V/ 0.5 A 로 일정하게 유지하였으며, HfO₂ 타겟은 RF 건에 증착하여 200 ~ 400 W 까지 단계적으로 변화시키며 Co-sputtering 하였다. 이때 가스의 비율은 RF power 변화와 달리 항상 Ar/O₂= 120/25 비율로 일정하게 유지하며, 증착 압력 5 mTorr 에서 활성화 영역을 형성하였다. HfInZnO 소자 제작은 IGZO와 동일하게 이루어 졌으며, 후속 열처리는 진공분위기 300 °C에서 1 시간동안 실시한 후 소자 측정을 실시하였다. 일반적으로 RF 건 쪽의 RF power를 증가시켜 HfInZnO 사원계 화합물을 형성할 때 Hf 원소가 형성된 박막 안에 낮은 power로 증착하였을 때 보다 더 많은 함유량을 보이는 것은 자명한 결과이며, 이는 XPS 박막 조성 분석을 통하여 확인 할 수 있었다.

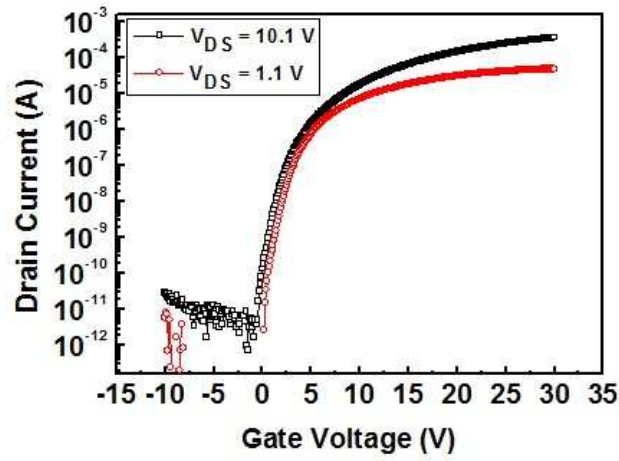
(그림 3-1-25)는 HfO₂ 타겟 쪽의 RF power를 변화시키며 형성한 HfInZnO 박막 트랜지스터의 ID-VG 특성 그래프이다. 박막트랜지스터의 측정 조건은 V_{ds} = 20 V 로 일정하게 유지하여 측정하였으며, 게이트 전압의 변화는 0.1 V 단계로 -10~ 40 V , 및 RF power가 200 W 일 때는 -30 ~ 40 V 까지 변화를 주어 측정하였다. 측정된 데이터에서 보는 바와 같이 RF power가 200 W에서 400 W 로 변화 할 때 각각의 소자의 문턱전압은 오른쪽으로 이동하는 모습을 보여 주었다. 이는 형성된 HfInZnO 활성화 박막의 캐리어 밀도의 변화 등의 특성 변경이 나타나 문턱전압의 변화가 나타난 것을 알 수 있다. 보통 ZnO 계열의 박막 특성은 Ar 과 O₂ 가스의 분압 비율을 조절함으로써 증착될 수 있는데, 상기 결과는 사원계 물질의 양에 따라 그 특성 변경을 보여주는 결과이다. 본 실험에서 보다 최적화된 특성을 보여주는 박막트랜지스터는 RF power가 300 W 일 때 박막트랜지스터로써 비교적 좋은 특성을 확인할 수 있었다. RF power 가 200 W 일 때는 박막의 이동도 특성이 높더라도 트랜지스터로써 적절한 on/off 값을 보여 주지 못하고 있을 뿐만 아니라, RF power가 400 W 일 때는 보다 안정적인 트랜지스터 값을 보여 주었지만 기존의 a-Si 박막트랜지스터 보다 낮은 이동도 값으로 인하여 그 디스플레이 구동 소자로써 활용 측면이 떨어지게 된다.



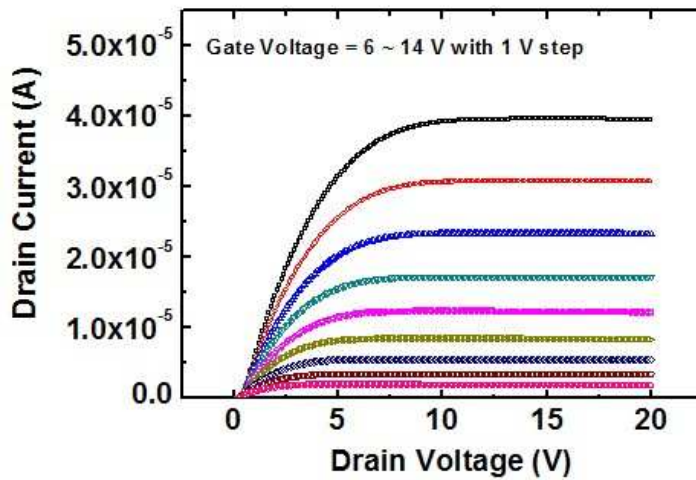
(그림 3-1-25) HfO₂ 타겟의 RF power를 달리하여 증착하였을 때 변화하는 SiO₂/ HfInZnO TFT의 소자₇₂ 전달 특성

(그림 3-1-26)은 HfO₂ 건의 RF power가 300 W 일 때 형성한 HfInZnO를 이용하여 제작한 박막트랜지스터의 전달 특성 그래프이다. 드레인 전압이 10.1 V 일 때, on/off 비율 2.1×10^8 의 높은 특성을 보여주고 있으며, 문턱전압의 기울기 0.29 V/dec, 문턱전압 4.54 V, 이동도 $1.34 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 등의 높은 박막트랜지스터의 값을 보여 주고 있으며, 낮은 드레인 전압이 1.1 V 일 때 측정된 데이터 또한 트랜지스터로서 비교적 우수한 특성을 보여 주고 있다. (그림 3-1-27)은 HfO₂ 건의 RF power가 300 W 일 때 출력 특성을 보여 주는 그래프이다. 게이트 전압의 범위는 6 ~ 14 V 까지 1 V 단계로 인가하여 측정하였으며, 드레인 전압은 0 ~ 20 V 까지 0.1 V 단계로 측정하였다. 본 출력 데이터 그래프는 선형 영역과 포화 영역을 아주 잘 보여 주고 있으며, 게이트 전압이 14 V 일 때 4.0×10^{-4} A 이상의 높은 드레인 전류 특성을 보여 주고 있다.

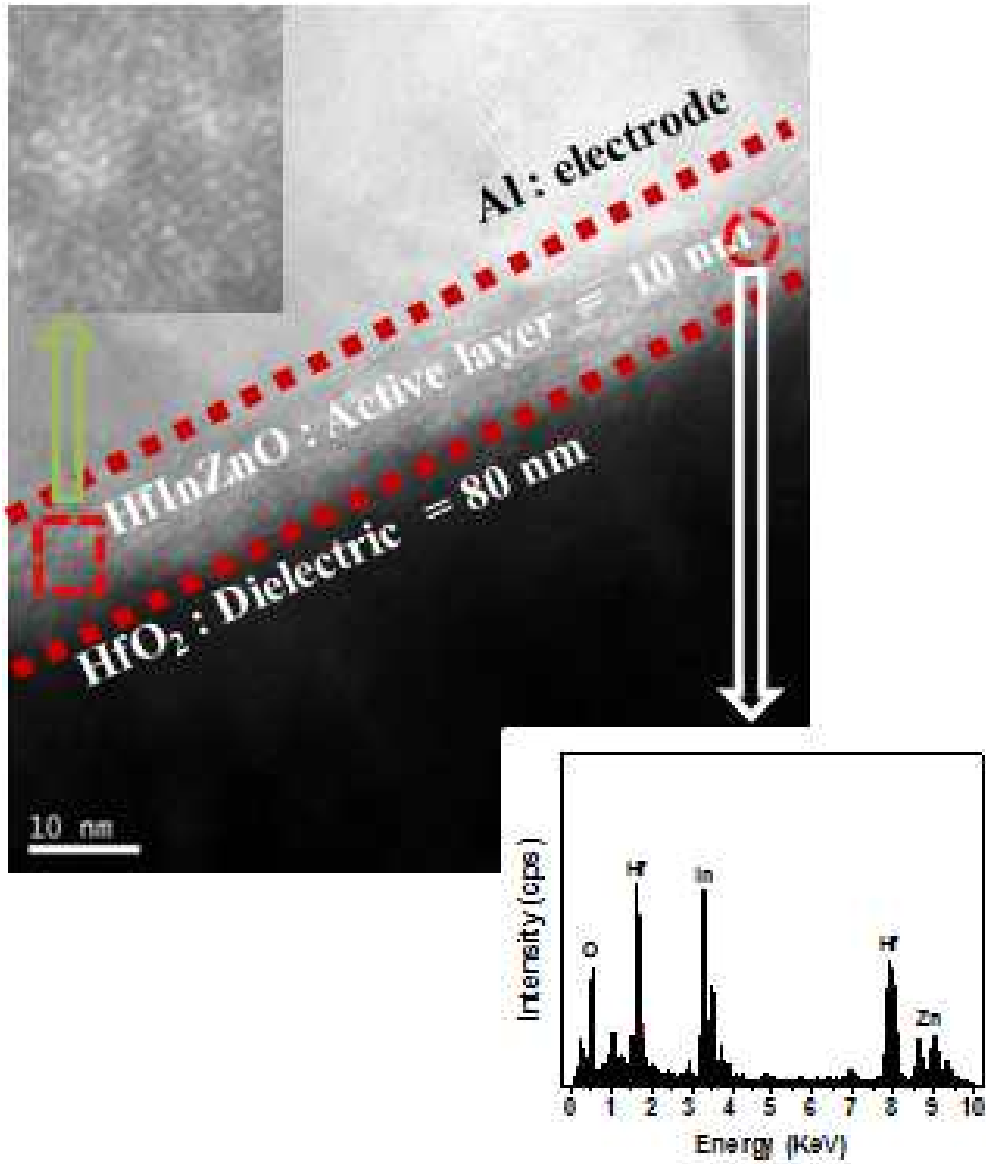
또한 HfInZnO 박막트랜지스터를 저전압 구동 소자에 이용하기 위해, SiO₂ 게이트 절연막이 아닌 고유전율 HfO₂를 적용하여 3 V 이하에서도 동작할 수 있는 소자를 제작하였다. 기본적인 제작 공정은 앞 절의 HfO₂/ InGaZnO 박막트랜지스터와 같은 공정을 통하여 제작하였다. (그림 3-1-28)은 ITO를 게이트로 활용하여 Glass 위에 제작된 저전압 구동 HfInZnO 박막트랜지스터의 TEM 단면 이미지와 EDS 분석 스펙트럼이다. ITO 박막위에 80 nm 두께의 HfO₂ 가 증착 되어 있고, 그 위 10 nm 의 HfInZnO, 마지막으로 Al 전극이 차례로 적층되어 있는 구조를 확인할 수 있다. 활성화 영역의 HfInZnO 박막에서는 부분적으로 결정질 모습을 띠는 것을 확인할 수 있었으며, 활성화 영역의 EDS 분석을 통하여 정확한 조성비는 확인할 수 없지만 In, Zn, Hf, O 등으로 구성되어 있는 물질을 검증 할 수 있었다. 박막 트랜지스터에서 이동도의 특성에 영향을 미치는 게이트 절연층과 활성화 영역의 계면은 TEM 분석 결과 비교적 안정적인 구조를 보여준 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 구동 소자으로써 활용성이 있음을 확인할 수 있었다. (그림 3-1-29,30)은 TEM 단면을 확인한 소자의 전기적 특성 그래프이다. (그림 3-1-29)의 전달 특성은 드레인 전압 0.5, 1, 2 V에서 특성을 하였으며, 게이트 전압은 0.5 V ~ 3 V 변화를 주며 얻은 특성 그래프이다. 데이터 그래프를 통하여 확인 결과 드레인 전압에 따른 문턱 전압의 이동은 보이지 않았으며, 3 V 이하에서도 안정적으로 구동되는 특성을 보여주고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 박막트랜지스터의 특성은 드레인 전압이 2 V 일 때 on/off 비율 1.4×10^7 의 높은 특성을 보여주고 있으며, 문턱전압의 기울기 130 mV/dec, 문턱전압 1.28 V, 이동도 $3.53 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 등을 보여 주었으며, 주목할 점은 문턱전압의 기울기가 SiO₂ 절연층을 사용했을 때 보다 약 1/2 이상 낮아졌으며, 이동도 역시 2배 이상 향상된 것을 확인할 수 있었다. 이는 SiO₂ 절연층 보다 HfO₂



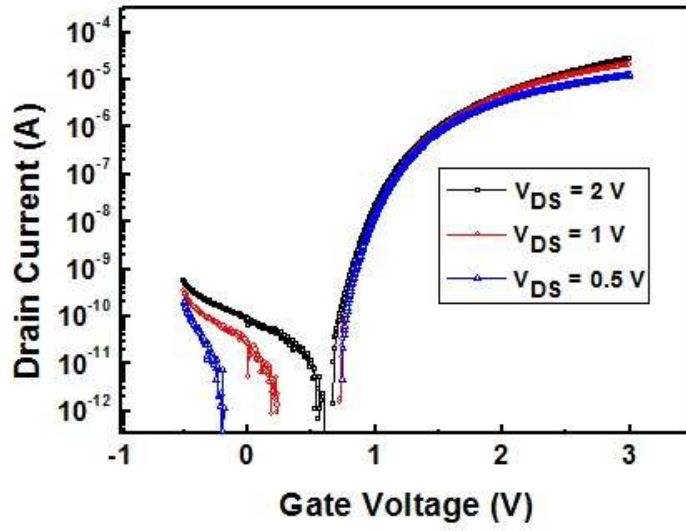
(그림 3-1-26) HfO₂ 타겟의 RF power 300 W 일 때 SiO₂/ HfInZnO TFT의 소자 전달 특성



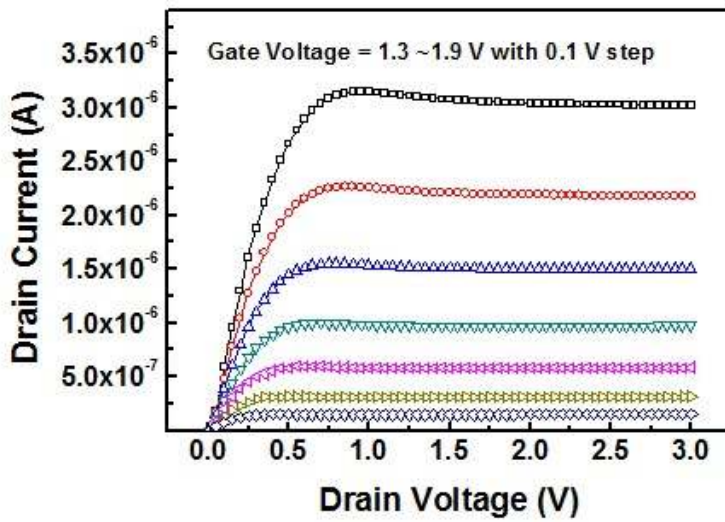
(그림 3-1-27) HfO₂ 타겟의 RF power 300 W 일 때 SiO₂/ HfInZnO TFT의 소자 출력 특성



(그림 3-1-28) HfO₂ 타겟의 RF power 350 W 일때 HfO₂/ HfInZnO TFT의 소자의 TEM 단면 사진.



(그림 3-1-29) HfO₂ 타겟의 RF power 350 W 일때 HfO₂/ HfInZnO TFT의 소자 전달 특성



(그림 3-1-30) HfO₂ 타겟의 RF power 350 W 일때 HfO₂/ HfInZnO TFT의 소자 출력 특성

절연층이 활성화 영역 HfInZnO 박막과 보다 좀 더 낮은 계면 트랩을 가지고 있음을 보여 준다.

Hf 원소를 이용한 박막트랜지스터 결과를 통하여, 기존의 InGaZnO TFT 결과보다는 낮은 특성치를 보여 주고 있지만, 구동 소자로써 충분한 특성을 보임을 확인할 수 있었다. Hf 원소에 대한 근본적인 연구가 더 필요하지만, 전기 음성도가 1.3 을 가지며, 전기 음성도 3.5 인 산소와의 전기 음성도 차이가 2.2 로 이온 결합이 상당히 강한 산화물을 형성함으로써 보다 안정적인 산화물 박막을 형성 할 수 있고, 이를 이용한 디스플레이 구동소자 역시 재현성 있게 제작할 수 있음을 보여준다.

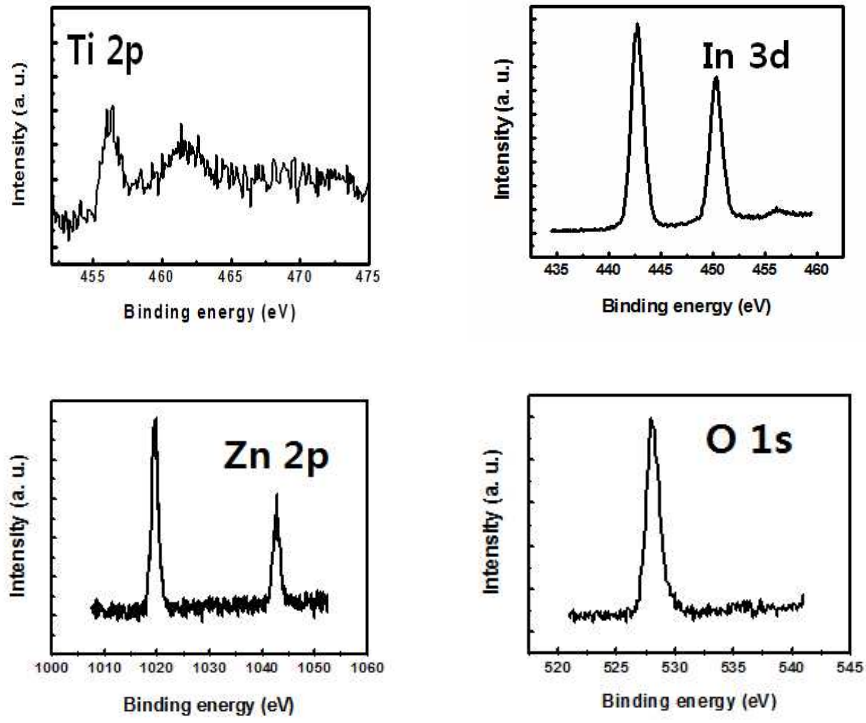
(6) TiInZnO TFT 제작, 박막 및 전기적 특성

Ti 을 이용한 산화물 박막 트랜지스터 역시 Hf을 도핑하여 만든 트랜지스터와 같이 고가의 Ga 원자를 대신하여, 강한 이온결합을 형성하는 새로운 사원계 물질의 개발 목적으로 연구를 진행하였다. 이온 결합의 경우는 공유 결합을 이루고 있는 비정질 실리콘과 달리 양이온 전자구름이 크기가 커 산소음이온의 결합에 관계없이 겹쳐지게 되어 결정질 상이든 비정질 상이든 약한 결합이 존재하지 않으므로 이동도의 변화가 없거나 작아 재현성이 높은 구동소자를 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

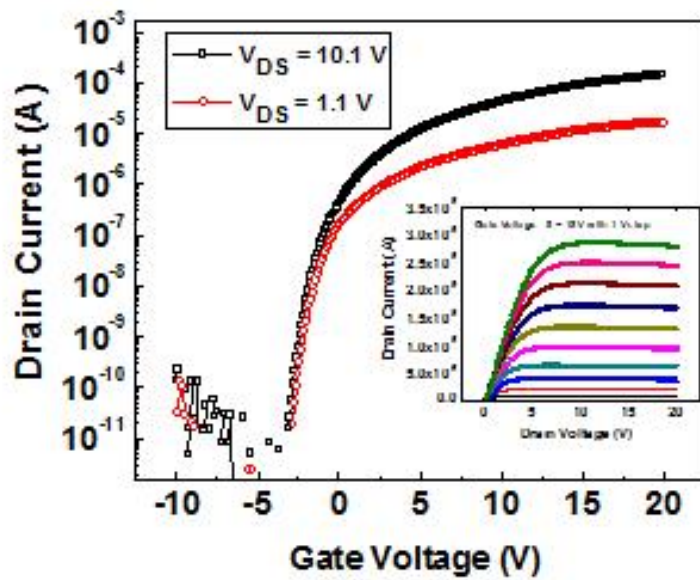
TiInZnO 박막의 형성은 앞서 언급한 Co-sputtering 방법을 이용하여 증착하였다. Co-sputtering을 통한 증착은 Ti 타겟(순도 99.99%)과 InZnO (In : Zn = 9 : 1 / 99.99%) 타겟을 이용하여 형성하였다. InZnO 타겟은 DC 건에 장착하여 400V/ 0.5 A, 일정한 Ar/O₂ 분위기로 일정하게 유지하였으며, Ti 타겟은 RF 건에 증착하여 100 W Co-sputtering 하여 박막을 형성하였다.

(그림 3-1-31) 은 위의 조건으로 형성된 Ti-In-Zn 산화물 박막의 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 결과를 나타낸 그래프이다. 형성된 Ti-In-Zn 박막에서는 티타늄, 인듐, 아연, 및 산소의 피크를 관찰 할 수 있다. 이때 각 원소의 비율은 티타늄 4.33 %, 인듐 39.37 %, 아연 4.95 % 및 산소 51.35 %를 보였으며, 이를 통해 Ti-In-Zn 산화물 박막이 형성된 것을 확인할 수 있었다. XPS 결과 그래프에서 각 원소의 영역의 결과는 Ti-In-Zn 산화물 박막에서 Ti 2p 영역의 결과를, Ti-In-Zn 산화물 박막에서 In 3d 영역의 결과를, Ti-In-Zn 산화물 박막의 Zn 2p 및 Ti-In-Zn 산화물 박막에서 O 1s 피크를 나타낸 것이다. 이와 같이 Co-sputtering 방법에 의해 형성된 박막은 원하는 물질을 쉽게 도핑할 수 있을 뿐만 아니라, 보다 다양한 물질의 조합을 통해 특성 좋은 박막을 형성할 수 있다는 장점이 있다.

Ti-In-Zn 산화물 박막을 이용한 트랜지스터 제작 또한 실시하였는데, (그림 3-1-32) 이 그 전기적 특성이다. (그림 3-1-32)의 전달 특성을 나타낸 그래프에서 보는 바와 같이 비교적 낮은 off 전류와 높은 on 전류를 가지며, 1.4×10^8 의 높은 on/off 비를 보여 주고 있으며, 문턱전압 -0.57 V, 문턱 전압 아래의 기울기 450 mV/dec을 보여 주고 있다. 구동 소자로서 중요한 이동도 특성은 기존의 산화물 박막 보다는 작은 $0.76 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 을 보여 주었는데, 이는 Ti 원소 및 가스의 비율에 따른 실험을 진행 후 최적화시키므로써 높은 이동도를 확보할 수 있을 것으로 보인다.



(그림 3-1-31) Ti 와 InZnO 타겟을 Co-sputtering 방법에 의하여 증착 후 측정된 각 원소의 XPS 그래프



(그림 3-1-32) Ti 타겟의 RF power 100 W 일때 TiInZnO TFT의 소자 전기적 특성

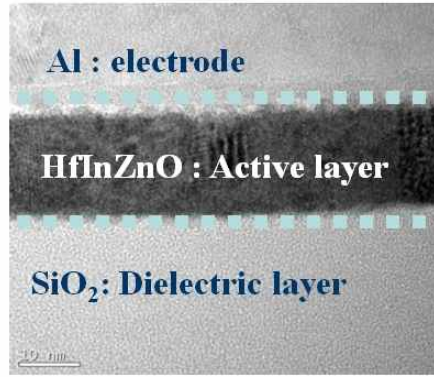
(7) HfInZnO TFT 제작, 박막 및 전기적 특성

최근, IGZO 박막 뿐만 아니라, 고가인 In, Ga 원소를 대신하여 새로운 조합의 금속 산화물 반도체 박막을 이용한 소자개발이 주목 받고 있다. 본 연구에서는 2차년도에 진행한 HfInZnO 박막 및 TFT 소자를 통하여 박막 분석 및 전기적 신뢰성 분석을 진행하였다.

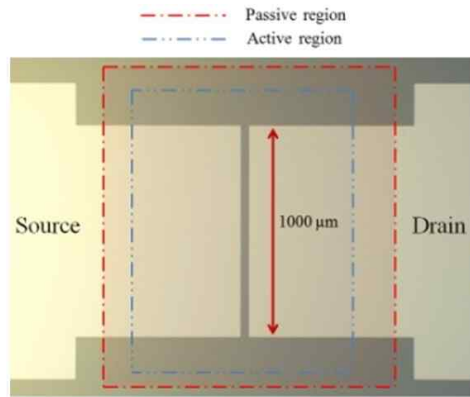
HfInZnO 박막의 형성은 앞서 언급한 Co-sputtering 방법을 이용하여 증착하였다. TFT 특성이 최적화된 특성 값은 드레인 전압이 10.1 V 일 때, on/off 비율 2.1×10^8 의 높은 특성을 보여주고 있으며, 문턱전압의 기울기 0.29 V/dec, 문턱전압 4.54 V, 이동도 $1.34 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 등의 높은 박막트랜지스터의 값을 보여 주었다. (그림 3-1-33) 는 최적화된 TFT 소자의 TEM 단면 image 이다. 게이트 전극은 저 저항 기판을 활용하였으며, 그 위에 열 실리콘 산화 박막을 형성 한 후 Co-sputtering 방법을 통하여 활성화 층을 제작 하였으며, 소스 및 드레인 전극에 Al을 증착하여 TFT 소자를 제작하였다. (그림 3-1-34) 는 소자 전기적 신뢰성을 테스트하기 위하여 활성화 영역인 HfInZnO 위에 PR 보호막을 형성한 TFT 소자의 현미경 image이다. 소자의 전기적 신뢰성 테스트는 PR 보호막이 없는 소자와 PR 보호막을 형성한 소자의 비교를 통하여 진행하였다. 전기적 신뢰성 테스트의 조건은 상대습도 50 % 분위기에서 진행하였으며, 게이트 전압은 30 V로 인가하였다. 게이트 전압은 999 초 단위로 인가후 전달특성을 측정하여 TFT 소자의 전달 특성 변화를 관찰하였다.

현재 산화물 박막 트랜지스터에서 소자의 V_{th} 변화의 원인으로는 3가지로 나누어 설명할 수 있다. 첫 번째 게이트 절연층 및 게이트 절연층/활성화 영역의 계면 사이에 전하 트랩, 두 번째 활성화 영역의 결합 생성, 마지막으로 활성화 영역의 뒷 표면에서 영향 등으로 보고되어 지고 있다.

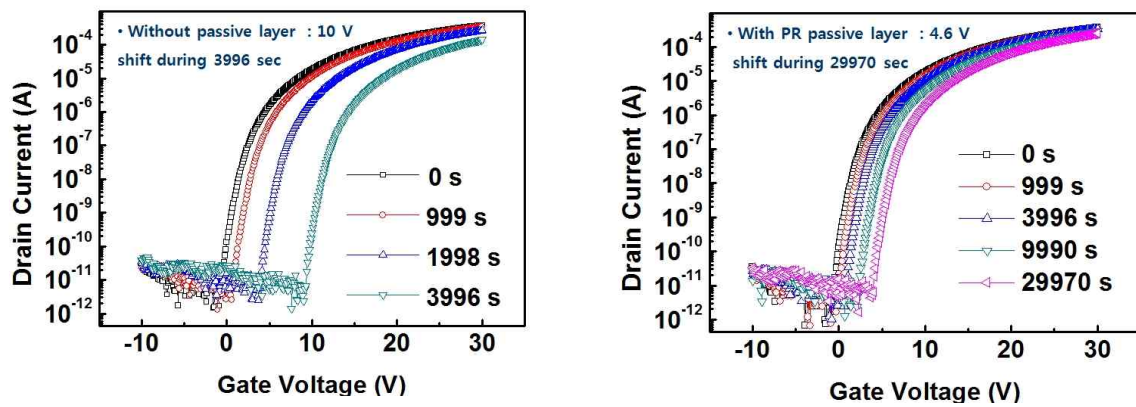
본 실험에서는 PR 보호막이 없는 소자와 PR 보호막을 가지고 있는 소자의 비교를 통하여 소자의 신뢰성 테스트를 진행하였다. (그림 3-1-35-좌)는 PR 보호막이 없는 소자의 게이트 전압의 스트레스 후 전달 특성의 변화 데이터 이다. 게이트 전압을 인가하기 전 V_{on} 의 전압은 - 0.5 V 였으며, 약 3996 초 후의 게이트 전압 스트레스를 인가 후 V_{on} 전압의 변화는 약 9.3 V까지 크게 이동하였다. PR 보호막을 가지는 TFT 소자의 게이트 전압 스트레스에 따른 전달 특성 변화의 데이터는 (그림 3-1-35-우)에서 보여 주고 있다. PR 보호막을 가지지 않는 소자의 특성은 V_{on} 등의 변화가 상대적으로 PR 보호막을 가지는 소자 보다 좋지 못한 특성을 보여 준 것을 확인 할 수 있었다. 주목할 만한 결과는 게이트 전압의 스트레스 인가 시 TFT 특성 중 하나인 S.S. 값이다. 게이트 전압 스트레스 인가 후 두 소자 모두 특별한 S.S. 값 변화를 확인 하지 못하였다. 이는 게이트 절연층과 활성화층 사이의 트랩 영역에 전



(그림 3-1-33) Co-Sputtering 방법으로 증착한 HfInZnO/SiO₂ TFT 단면 TEM image



(그림 3-1-34) HfInZnO/SiO₂ TFT의 PR 보호막 처리된 TFT 소자의 현미경 image

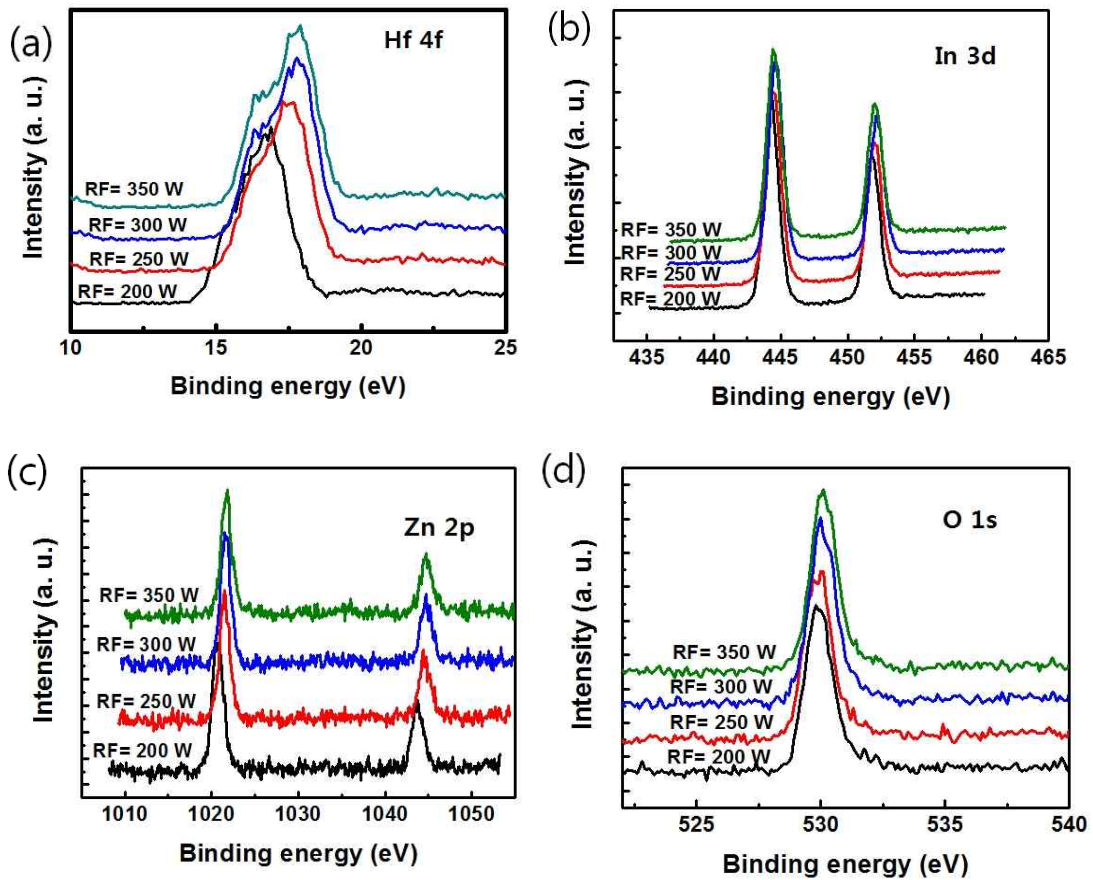


(그림 3-1-35-좌) 보호막이 없는 HfInZnO/SiO₂ TFT의 게이트 전압 스트레스에 따른 전달 특성 변화와 (그림 3-1-35-우) PR 보호막을 가지고 있는 HfInZnO/SiO₂ TFT의 게이트 전압 스트레스에 따른 전달 특성 변화

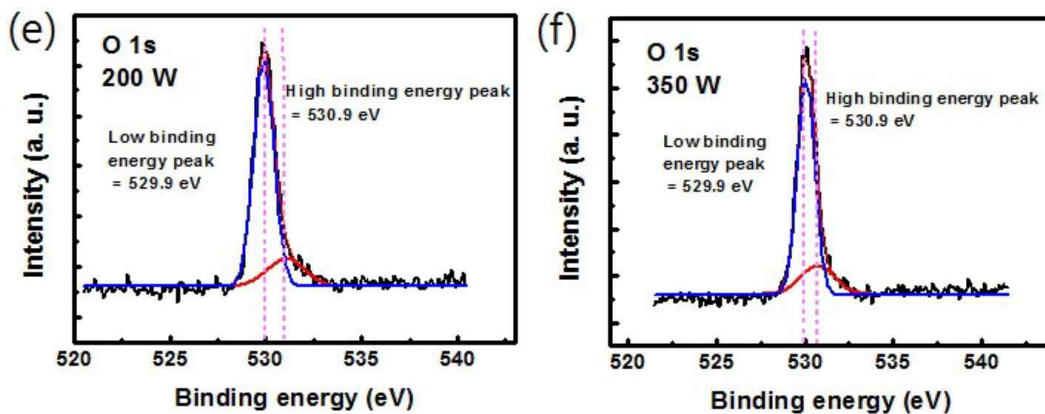
하 트랩이 거의 없다는 것을 보여준다. 따라서 소자 신뢰성 부분의 전달 특성 변화는 계면의 영향은 크게 없을 것으로 본다. 또한 TFT 소자에서는 활성화 영역의 트랩의 생성으로 S.S. 값의 변화를 가져 오게 되는데, PR 보호막이 존재하거나 그렇지 않은 TFT 소자 모두에서 특별한 S.S. 값의 변화가 없으므로 이 또한 무시 될 수 있다. 전달 특성의 변하는 이유 중 하나는 게이트 절연층에 전자나 정공의 차징 때문에 일어 날수 있는데, 본 실험에서는 열 산화막 공정으로 형성한 SiO₂ 이기에 낮은 트랩 영역을 가지고 있을것으로 생각한다. 따라서 HfInZnO TFT 소자의 게이트 스트레스의 변화는 소자의 뒷 채널 활성화면의 분위기 및 전하의 트랩영역으로 생각 될 수 있다. 소자의 전달 변화 특성변화는 PR 보호막이 없는 소자에서 크게 나타났는데 대기 중의 산소 및 수분 등으로 인하여 소자의 활성화 영역의 캐리어 변화로 인하여 보여진다. 반면에 PR 보호막을 형성한 소자에서는 약 3.4 V 이동한 것을 확인 할 수 있었다. 이는 유기물 물질인 PR 보호막을 형성한 소자가 뒷 채널 영역의 외부환경에 의한 영향을 줄어 줌으로써 보다 좋은 신뢰성을 확보 할 수 있었다. 하지만 추후 OLED 디스플레이 구동 소자로 적용 시 문턱전압의 이동은 디스플레이의 휘도변화를 일으켜 화면의 불균일성을 발생시킬 수 있기 때문에 유기물 보호막을 대체할 수 있는 보호막 물질 연구가 필요해 보인다.

HfO₂ 타겟의 파워에 비율에 따른 즉 Hf 물질의 양에 따른 HfInZnO 박막의 특성 및 결합에너지(binding energy)를 확인하기 위하여 XPS 분석을 진행하였다. (그림 3-1-36)은 HfInZnO 박막의 각 원소의 결합에너지를 보여주고 있다. 각 원소의 peak 들은 광전자의 발출에 의한 전자 부족으로 하전현상이 일어나 peak들이 이동하는 현상이 발생되는데 이러한 이동을 공기 오염에 의한 C 1s peak의 위치 (284.6 eV) 를 이용하여 보정한후 원소를 확인 하였다.

HfO₂ 타겟의 따라 각원소의 peak의 위치변화를 살펴보면, In 3d, Zn 2p, O 1s peak 들에서는 큰 위치 변화를 관찰 할 수 없었지만, Hf 4f 의 peak 의 위치는 HfO₂ 타겟 파워가 200 W에서 350 W로 변화 할 때 16.8 eV에서 17.8 eV로 약 1 eV 정도 이동한 것을 확인 할수 있었다. 이는 Hf 원소가 HfInZnO 박막의 산소와 결합이 증가하여 보여진 것으로 생각할 수 있다. 또한 산소 (O 1s) peak을 HfO₂ 타겟 파워가 200 W 일 때와 350 W 일 때 비교하여보면, 산소 peak은 Gaussian 분포를 이용하여 여러가지 영역으로 나누어 peak을 분석 할 수 있다. 일반적으로 ZnO 계열에서 O 1s 의 paek은 ZnO 계열의 system에서 Zn 와 첨가된 금속 원자에 의해 둘러 싸여진 O²⁻ 이온에 의한 분포와, 산소 결핍 (deficient) 영역에 의한 분포, 마지막으로 표면에 약하게 결합되어진 산소에 의한 것으로 구분되어 지고 있다.



(그림 3-1-36) HfInZnO 박막의 각 원소의 결합에너지



(그림 3-1-37) HfInZnO 박막의 O 1s의 결합에너지를 두 개의 Gaussian 분포로 분리한 데이터

본 실험에서는 대기 오염에 의한 C peak을 제거 하여 분석 한 데이터에서는 표면에서의 산소 분포는 없다고 볼 수 있으며, 앞에서 진술한 금속원자와 O^{2-} 이온 결합 분포와 산소 결핍 분포 영역으로 나누어 볼 수 있다. (그림 3-1-37)는 O 1s를 2가지 영역 분포로 나누어 peak을 분석 할 수 있다. 낮은 peak 의 영역(파란색)은 HfInZnO 박막에서의 O^{2-} 이온과 금속들과의 결합을 나타내며, 높은 peak의 영역(붉은색)은 산소 결핍과 관련된 분포를 나타낸다. O 1s 분포 중 200 W 일 때는 O 1s 전체 면적의 높은 영역의 면적이 약 21 %를 차지하는 반면 350 W 일 때는 높은 면적이 약 21 %를 차지하였다. 이는 Hf 원소가 HfInZnO 박막 안에서 산소를 줄여 줌으로써 산소 공핍을 억제하는 역할을 보여주는 것이다. Hf 원소는 전기 음성도가 1.3으로써 산소와의 전기 음성도 차이가 크게 나타나 보다 강한 이온 결합을 보여 줄 수 있다는 것이며, 활성화 영역의 박막에서 캐리어를 조절 할 수 있다는 것을 보여 준다.

(3) TaInZnO 박막 특성 및 TFT 특성 평가

현재 산화물 박막트랜지스터는 많은 곳에서 InGaZnO 박막에서 캐리어 억제 물질인 Ga을 다른 물질로 변경하여 소자 제작 연구가 활발히 이루어지고 있다. 본 연구 결과인 HfInZnO 박막 역시 그와 같은 배경에서 실험을 진행하였다. 일반적으로 HfO₂ 나 Ta₂O₅ 와 같은 high-k 특성을 가진 물질은 CMOS 소자의 게이트 물질인 SiO₂를 대체하고자 연구개발이 진행되어 왔다. 특히 Al₂O₃, TiO₂, HfO₂, Ta₂O₅ 등의 고 유전상수를 지닌 물질이 꾸준히 연구되고 있었는데, 그 이유는 넓은 밴드갭, 우수한 열안정성, 그리고 낮은 누설전류 등의 특징을 가지고 있기 때문이다. 이러한 이유로 CMOS, DRAM, Flash 메모리 소자 등으로 적용하고 있다. 하지만 이들 물질이 산화물 TFT에서는 다른 용도로써 사용되고 적용되고 있다. 이들 high-k 물질은 산소와 아주 높은 결합을 이루기 때문에 캐리어 억제 물질로 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 초창기 진공 공정으로 만든 ZnO TFT 소자에서는 Ar/O₂의 분압으로 박막의 캐리어 조절을 함으로써 소자로써 활용하였다. 하지만, 가스 분압으로만 소자의 공정 재현의 어려움으로 인하여 다양한 물질을 첨가하여 소자의 안정성 및 재현성 등 높은 전기적 특성을 가지는 소자를 제작하기 시작하였다. In₂O₃는 bixbyite 구조로써 octahedral site를 공유함으로써 높은 이동도의 특성을 보일 수 있어 ZnO 기반의 산화물에 In이 들어가게 되었고, Ga 원소를 첨가하여 캐리어 조절을 함으로써 TFT 소자로 쓰이기 좋은 활성화 물질인 InGaZnO 물질이 나오게 된 것이다. 하지만 InGaZnO TFT는 전기적 및 빛에 의한 스트레스 특성이 나쁘게 되어 소자의 구조적 접근 및 열처리 방법을 통한 소자 특성을 향상시키고자 하였다.

반면 여러 연구 그룹에서 Ga 및 In을 대체하여 보다 좋은 특성을 보이려고 연구를 진행하였으며, 본 TaInZnO 박막 역시 이와 같은 맥락에서 실험을 진행하였다.

TaInZnO 박막의 형성은 앞서 언급한 Co-sputtering 방법을 이용하여 증착하였다. 활성화 영역을 증착하기전의 공정은 InGaZnO TFT 소자와 동일하게 진행하였으며, 실제 Co-sputtering을 통한 증착은 앞에서 저전압 구동 소자에 쓰인 Ta₂O₅ 타겟과 InZnO (In : Zn = 9 : 1 / 99.99%) 타겟을 이용하여 형성하였다. InZnO 타겟은 DC 건에 장착하여 400 V/ 0.5 A 로 일정하게 유지하였으며, Ta₂O₅ 타겟은 RF 건에 증착하여 200 ~ 400 W 까지 단계적으로 변화시키며 Co-sputtering 하였다. 이때 가스의 비율은 RF power 변화와 달리 항상 Ar/O₂= 120/25 비율로 일정하게 유지하며, 증착 압력 5 mTorr 에서 활성화 영역을 형성하였다. TaInZnO 소자 제작은 IGZO와 동일하게 이루어 졌으며, 후속 열처리는 진공분위기 300 °C에서 1 시간동안 실시한 후 소자 측정을 실시하였다. 일반적으로 RF 건 쪽의 RF power를 증가

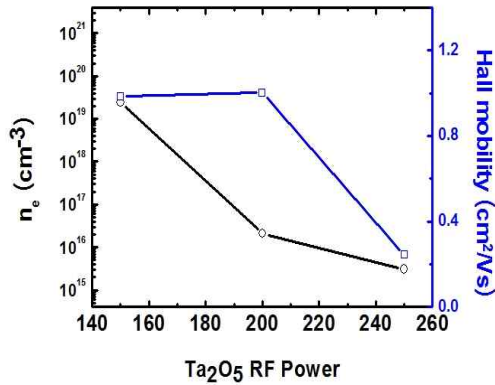
시켜 TaInZnO 사원계 화합물을 형성할 때 Ta 원소가 형성된 박막 안에 낮은 power로 증착하였을 때 보다 더 많은 함유량을 보이는 것은 자명한 결과이며, 이는 XPS 박막 조성 분석 및 ICP (Inductively coupled plasma) 분석을 통하여 확인 할 수 있었다. 표 (3-1-2)는 각각의 시편에 따른 Ta, In 및 Zn의 조성을 분석한 결과이다.

TaInZnO 박막의 특성을 확인하기 위하여 TaInZnO 박막의 Ta₂O₅ 타겟 파워에 따른 TaInZnO 박막의 캐리어 밀도 (cm⁻³) 및 홀(hall) 이동도 (cm²/Vs) 관한 홀 측정을 실시하였다. 홀 측정은 Co-sputtering 한 TaInZnO 박막을 약 200 nm 증착하였으며, 후 열처리를 300 °C 진공분위기에서 1시간동안 실시한 후 측정하였다. 홀 측정 시 금속 전극은 시편의 4 모서리에 In 금속을 이용하였으며, 각각 오믹 특성을 확인 후 캐리어 밀도 및 이동도를 확인하였다. (그림 3-1-38)는 Ta₂O₅의 파워에 따른 홀 측정 결과이다. 캐리어 밀도는 Ta₂O₅의 파워가 증가 할수록 약 10¹⁹ cm⁻³에서 약 10¹⁵ cm⁻³으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 즉 다시말하면 Ta 원소가 증가할수록 박막의 캐리어를 줄여주는 역할을 하는 것이다. 또한 홀 이동도는 파워가 증가할수록 0.98 cm²/Vs에서 0.24 cm²/Vs 까지 감소하였다. 이 결과들은 Ta 원소가 InZnO 박막에 들어감으로써 전자 역할을 하는 산소 공핍들을 없애주는 역할을 하게 된다. 즉 Ta 원소 역시 앞 절의 실험 결과인 Hf 과 동등한 역할인 캐리어 억제제로 쓰일 수 있다는 것을 보여준다.

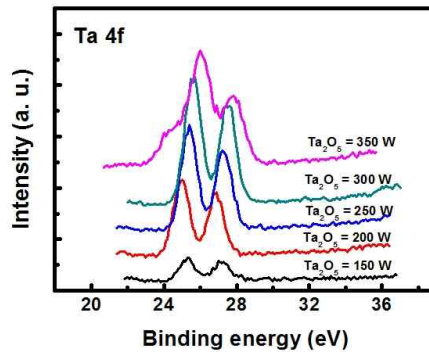
Ta 원소의 캐리어 억제 역할은 XPS 분석을 통해서도 알 수 있다. (그림 3-1-39)는 TaInZnO 박막의 Ta 4f의 결합에너지를 보여주고 있다. 각각의 peak들은 광전자의 발출에 의한 전자 부족으로 하전현상이 일어나 peak들이 이동하는 현상이 발생되는데 이러한 이동을 공기 오염에 의한 C 1s peak의 위치 (284.6 eV)를 이용하여 보정한 후 원소를 확인 하였다. Ta 4f 의 peak의 위치는 Ta₂O₅ 타겟 파워가 150 W에서 350 W로 변화 할 때 25.3 eV에서 25.9 eV로 약 0.6 eV 정도 이동한 것을 확인할 수 있었다. 이는 Ta 원소가 TaInZnO 박막의 산소와 결합이 증가하여 보여진 것으로 생각할 수 있다. 또한 산소 (O 1s) peak을 Ta₂O₅ 타겟 파워가 150 W 일 때와 350 W 일 때 비교하여보면, 산소 peak은 Gaussian 분포 영역으로 나누어 peak을 분석 할 수 있다. (그림 3-1-40)는 Ta₂O₅ 타겟 파워가 150 W일 때 O 1s를 2가지 영역 분포로 나누어진 peak의 데이터이다. 낮은 peak 의 영역(파란색)은 TaInZnO 박막에서의 O²⁻ 이온과 금속들과의 결합을 나타내며, 높은 peak의 영역(붉은색)은 산소 결핍과 관련된 분포를 나타낸다. 반면 Ta₂O₅ 타겟 파워가 350 W일 때의 O 1s의 Gaussian 분포는 150 W 일 때와 다른 영역을 차지하는 것을 확인할 수 있다. 527 eV의 낮은 결합 에너지의 O 1s 분포 영역의 Ta원소와 O의 결합을 나타내는

RF Power [W]	In	Zn	Ta
150	5.54	1	0.77
200	6.18	1	1.02
250	6.34	1	1.54
300	6.11	1	2.12
350	5.95	1	2.67
400	6.33	1	3.46

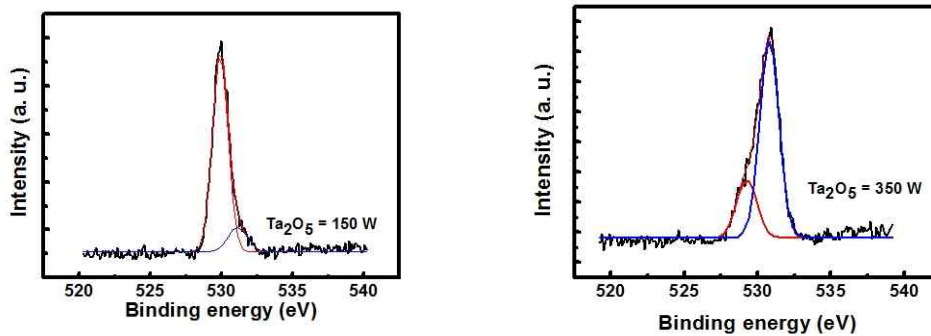
(표 3-1-2) Ta₂O₅ 타겟의 파워에 따른 TaInZnO 박막의 ICP 분석 데이터



(그림 3-1-38)은 Ta₂O₅의 파워에 따른 홀 측정 결과



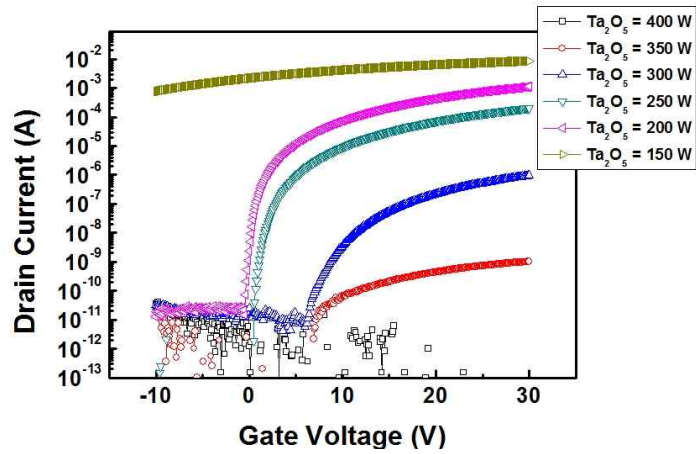
(그림 3-1-39)는 TaInZnO 박막의 Ta 4f의 결합에너지



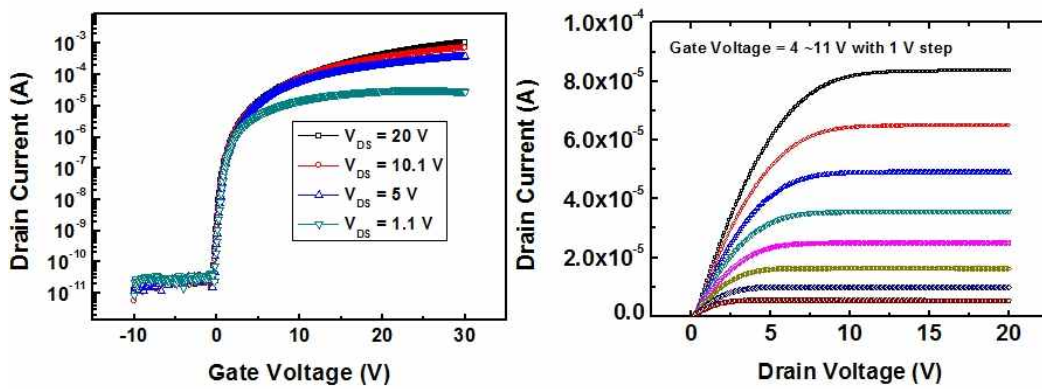
(그림 3-1-40)-좌와 (그림 3-1-41)-우는 나타낸 타겟의 파워에 따른 TaInZnO 박막의 O 1s의 결합에너지를 두 개의 Gaussian 분포로 분리한 데이터

영역이며, 530.7 eV의 결합 영역은 Ta 금속 원소 뿐만 아니라, In 및 Zn 금속의 O 결합을 보여주는 것으로 생각할 수 있다. 특이한 점은 Ta₂O₅ 타겟 파워가 가장 강할 때 즉 350 W를 인가하였을 시 ZnO 계열의 O 1s에서 확인 할 수 있는 산소 공핍영역을 볼 수 없었다는 점이다. 이는 Ta₂O₅의 양이 많이 첨가됨으로써 캐리어 밀도가 줄어들고 절연층 특성을 보이기 때문에 Ta이 첨가된 InZnO 박막에서 산소 공핍이 사라졌다는 것을 알 수 있다. 이는 Ta 이온이 높은 전기음성도를 가지고 있고 이로 인해 전기 음성도가 3.5인 산소와의 차이가 크기 때문에 높은 산화 역할을 할 수 있다. 또한 Ta의 이온 반지름은 0.07 nm 정도로 이온 반경이 0.074 nm인 Zn와 비슷하기 때문에 In-Zn 산화물 박막에서 Ta 이 첨가 될 경우 결정의 변형 없이 Zn와 치환이 가능해 보다 안정적인 사원계 산화물을 만들 수 있을 것이다.

Ta 영향을 트랜지스터 제작을 통하여 알아보기 위하여 위에서 실시한 공정으로 산화물 박막을 형성하여 트랜지스터를 제작하였다. (그림 3-1-42)는 채널 물질로 InZnO와 Ta₂O₅를 Co-sputtering 한 박막의 트랜지스터에 대해 Id-Vg 특성 변화이다. 박막트랜지스터의 측정 조건은 V_{ds} = 20 V 로 일정하게 유지하여 측정하였으며, 게이트 전압의 변화는 0.1 V 단계로 -10 V ~ 30 V 까지 변화를 주어 측정을 하였다. Ta₂O₅의 파워가 가장 작을 때 즉 Ta 원소가 InZnO 박막에서 가장 적은 양일 때의 TaInZnO TFT 특성은 트랜지스터로서의 가장 중요한 on/off current ratio를 보여 주지 못하고 있다. Ta₂O₅의 파워가 150 W 일 때는 Ta 이온이 들어감에도 불구하고 적은양이 첨가됨에 따라 InZnO 박막의 자유 캐리어 밀도를 조절하지 못하여 높은 on/off current ratio를 보여 주지 못하고 있다. Ta₂O₅의 파워가 150 W에서 400 W로 증가함에 따라 트랜지스터로서의 특성을 좀 더 얻을 수 있는데 가장 우수한 특성은 약 200 W 일 때 보여 주었다. 그 트랜지스터의 이동도는 약 3.67 cm²/V·s, on/off current ratio 는 약 10⁸, 문턱 전압 2.91 V 및 S.S 480 mV/dec의 높은 특성을 보여 주었다. Ta₂O₅의 파워가 증가 할수록 V_{on}의 특성이 오른쪽으로 증가 되는 현상을 보여 주었으며, On current 역시 낮아지는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 TaInZnO 박막에서 캐리어 밀도가 Ta 이온으로 인하여 점점 낮아짐으로써 400 W 일 때는 On-current를 보여 주지 못하고 있다는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 전기적인 트랜지스터 특성은 앞에서 설명한 홀 측정, ICP 분석 및 XPS 분석과 동일한 결론인 Ta 이온의 산소 억제 물질로서의 역할을 뒷받침 해준다는 것을 알 수 있다. 최적화된 특성인 200 W일 때 TaInZnO TFT의 전달 특성인 Id-Vg 특성과 출력 특성인 Id-Vd 특성은 그림 (그림 3-1-43)에서 보여 주고 있다. 트랜지스터의 전달 특성에서는 드레인 전압에 따른 문턱 전압의 이동 없이 비교적 안정적인 특성을 보여주고 있고, 출력특성에서는 linear 영역 및 saturation 영역을 잘 보여주고



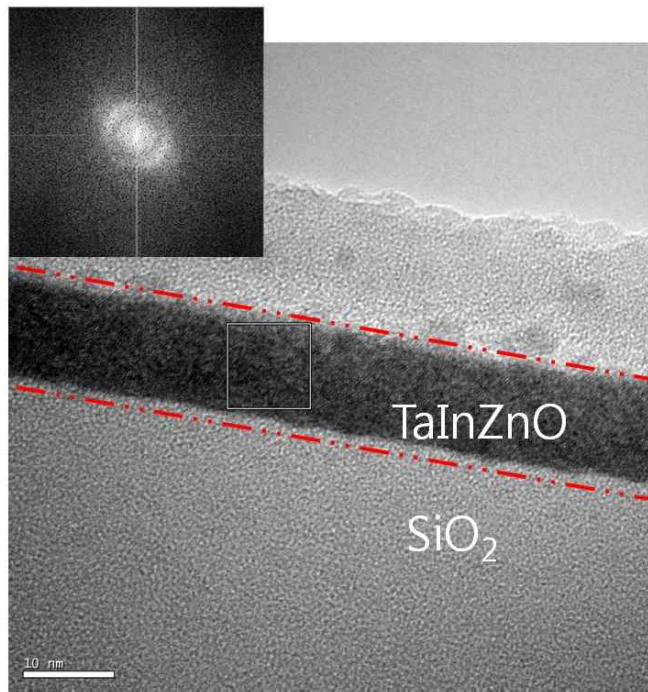
(그림 3-1-42) Ta₂O₅ 의 RF Power를 달리하여 증착하였을 때 변화하는 TaInZnO TFT 소자의 전달 특성 변화



(그림 3-1-43) Ta₂O₅ 의 RF Power가 200 W 일 때 TaInZnO TFT 소자의 전달 특성(좌)과 출력 특성(우)

있다.

트랜지스터에서 최적화된 특성을 얻은 TaInZnO TFT의 박막 상태를 확인하기 위하여 TEM 분석을 통하여 확인하여 보았다. (그림 3-1-44)는 TEM 분석의 단면을 측정한 이미지이다. 단면 이미지에서 게이트 절연층인 SiO₂ 와 그 위에 Co-sputtering 방법으로 증착한 약 13 nm의 TaInZnO 박막을 확인 할 수 있다. TaInZnO 박막을 확대하여 보면, 박막의 상태가 비정질임을 알 수 있다. 또한 TEM 분석 장비를 통한 FFT (Fast Fourier Transform)를 이용하여 링 형태를 보여주었고, 이를 통해 TaInZnO 박막이 비정질임을 확인 할 수 있었다. 이 비정질의 박막 상태는 디스플레이 구동소자 및 스위칭 소자에서의 균일한 대 면적을 형성할 수 있다는 장점을 보일 수 있을 것이다.



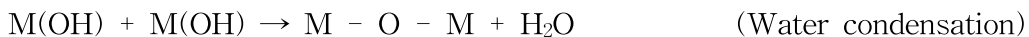
(그림 3-1-44)는 최적화된 TaInZnO TFT 소자의 단면 TEM 분석 image

2. 용액 공정을 이용한 산화물 반도체 TFT 제작

가. Sol-Gel 법을 이용한 Ti-doped InO, Ti-doped InZnO, Ta-doped InZnO, Y-doped InZnO 박막 및 TFT 소자 제작

(1) 용액제조 및 박막 형성

박막을 형성하는 여러 방법 중 넓은 면적의 기판 위에 코팅이 가능하며, 진공 기판의 장비가 필요 없이 장치가 간단하고, 유지비용이 거의 들지 않으며, 원료 물질이 액상에서 혼합되어 고순도의 균일한 박막을 얻을 수 있는, 용액 공정을 통하여 산화물 박막을 형성하였다. 여러 용액 공정 중 Sol-gel 법을 이용하였는데 Sol-gel 공정은 실리콘이나 금속아세테이트, 금속알콕사이드 등의 전구체를 사용하여 액체 상태의 Sol을 적절한 건조와 열처리를 통해서 Gel의 상태를 만드는 방법으로 다양한 종류의 무기질 망상 조직을 거쳐 마지막으로 세라믹스 과정을 통하여 박막을 형성하는 방법을 말한다. Sol-gel 공정에서 주로 사용하는 반응물로는 히드록시기 (-OH)로 치환될 수 있는 리간드들을 가지고 있는 금속알콕사이드 전구체를 주로 사용한다. 출발 물질인 금속알콕사이드는 $M(OR)_x$ 의 형태로 알콕사이드를 형성하며 여기서 M은 금속, R은 알킬기, x는 금속의 원자수를 의미한다. 다음은 알코올 용액 상에서의 금속알콕사이드의 반응을 나타낸 식으로 가수분해와 축합반응으로 설명된다.



“Sol”이란 가수분해와 축합반응이 일어나 1~1000 nm 크기의 입자들로 구성되어 있으며, 입자의 표면에 하전을 띠고 있어 정전기적 반발력에 의하여 침전이 발생하지 않고 안정화되어 있는 상태라 할 수 있다. 이때 sol의 입자 크기의 조절은 촉매로 사용되는 산과 염기에 따른 반응 pH로써 조절할 수 있다.

또한 “Gel”이란 이러한 sol이 계속적인 가수분해와 축합반응을 거쳐 용액 내에 있는 모든 sol들이 하나의 덩어리로 이루어지게 된 상태를 말한다. 이러한 gel은 건조하는 과정이나 방법 그리고 제조할 때의 pH에 따라서 차이가 있는데 일반적으로 산 촉매를 사용하였을 때는 가수분해가 우수하게 일어나게 되고 고밀도의 세라믹이 얻어지게 된다. 또한 염기 촉매를 사용하였을 때는 축합의 반응속도가 빨라져 입자의 크기가 커지게 되고 강하게 결합된 삼차원 망상구조를 가지게 되어 에어로겔

(aerogel)로 될 수 있다.

본 연구에서는 다양한 물질의 sol-gel 용액을 통하여 박막을 형성 하였는데, 제작한 물질로는 InGaZnO, InO, InZnO, Zr-doped InZnO, Ti-doped InO, Ti-doped InZnO, Ta-doped InZnO, Y-doped InZnO 의 물질을 형성하였다.

Sol-gel 용액을 만들기 위해 각 금속 성분별 단위 용액을 우선 제작하였다. Indium nitrate ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich.), Zinc acetate ($(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Zn}$, Aldrich.) 및 Zirconium(IV) tert-butoxide (순도 99.999%, $\text{Zr}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$, ALDRICH Inc.), Titanium isobutoxide ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, TCI), Tantalum butoxide ($[\text{Ta}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5]$, Aldrich) Yttrium isopropoxide ($[\text{OY}_5(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_{13}]$, Aldrich) 를 전구체로 사용하였으며 acetyl acetone ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, Aldrich)을 용매로 사용하였다. 0.1M TiInO 용액은 InO 용액에 10.31 mol%의 Ti을 첨가하여 TiInO 용액을 제조하였다. TiInZnO, TaInZnO, YInZnO는 0.1M의 몰농도로 이전 실험에서 최적화된 조건인 In:Zn = 3:1 비율로 2.92 mol%의 Ti, Ta, Y을 각각 첨가하여 제조하였다. 전구체가 용매에 잘 녹을 수 있도록 stabilizer로써 acetic acid (CH_3COOH , Aldrich)와 MEA (Monoethanolamine, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Aldrich)를 각각 소량 첨가하였다. MEA는 용액의 중성을 유지시켜주며 점성을 부여해 코팅이 더 잘 될 수 있도록 도와주는 역할을 한다. Sol을 계속해서 교반시키며 24 시간을 숙성시켜서 투명한 sol을 제조한 후 코팅액으로 사용 직전에 filter(Whatman, 0.2 μm)로 일부 particle을 필터링한 후 사용하였다. 용액의 원 시료는 수분에 의한 변질을 막기 위해 항상 글로브 박스 (Glove box) 내에 보관하였으며 용액 제조, spin coating, pre heating의 과정 역시 글로브 박스 내에서 실시하였다.

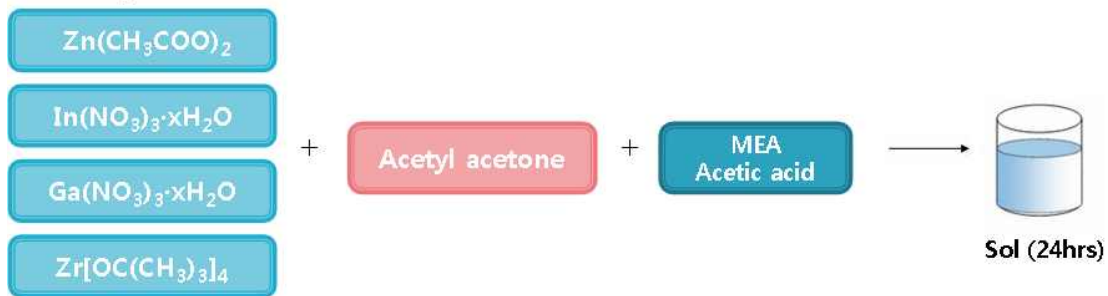
박막의 미세 구조 및 물성 등은 기판 상에 존재하는 유기물 등에 크게 영향을 받기 때문에 박막을 형성을 하기 전에 Si 기판을 아세톤, 메탄올, 증류수 순으로 세척하였다. 기판의 박막을 형성하기 위하여 TiInO, TiInZnO, TaInZnO와 YInZnO sol 용액을 spin coating 방법을 이용하여 박막을 형성하였다. Sol-gel을 이용한 박막 형성 방법으로는 spin coating, spray coating, print coating, dip coating 방법 등이 있는데 spin coating 방법은 간단하며 막의 두께를 균일하게 확보할 수 있을 뿐만 아니라, 기판의 회전 속도를 변화함으로써 막의 두께를 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다.

박막 제조에 사용한 기판은 낮은 저항 값을 가지는 n-type Si 기판을 사용하였으며, 기판 자체가 TFT의 게이트 역할로 사용되었다. 또한 게이트 절연층으로 열산화 방법으로 SiO_2 가 약 100 nm 증착된 기판을 사용하였다.

Spin coating은 5000 rpm의 속도로 30 초간 진행하였고, coating이 끝난 후 180

℃에서 5 분간 pre-heating하여 용매를 휘발시키고 박막의 화학적 안정을 도모하였다. 그 다음 형성된 박막을 산소 분위기의 tube furnace에서 500 ℃의 온도로 post-heating을 실시하였다. (그림 3-1-45)에 sol 및 박막 제조에 관한 모식도를 나타내었다.

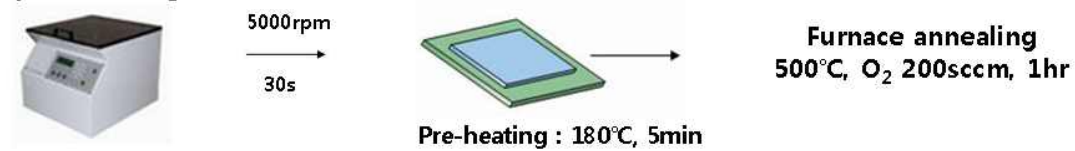
*** Sol 제조**



*** Substrate 전처리**



*** Spin-Coating**



(그림 3-1-45) Sol 및 박막 제조 방법

(2) InGaZnO 박막 형성 및 박막 트랜지스터 제작 및 특성

InGaZn Sol 용액의 경우 (1)절에서 언급한 방법과 시약으로 각 단위 용액을 원하는 부피비 In:Ga:Zn = 3:1:1, 2:1:2, 3:1:2 등등의 다양한 비율로 섞어 용액을 만들었다. 기본적인 박막 형성 공정은 앞 절에서 설명한 방법으로 제작하였다. 용액의 부피비를 달리하여 형성한 이유는 산화물 반도체 물질에서 전도대 아래는 금속 양이온의 s 오비탈 파동함수 겹침이 전자의 밴드 전하 수동에 기여하기 때문에, 즉 박막의 이동도에 영향을 미치기 때문에 최적화된 부피비를 찾는 것이 중요하다. 일반적으로 주양자수 (n=5)를 가지고 있는 In^{3+} 는 heavy post-transition 금속 양이온이며, 또한 Zn^{2+} 보다 더 큰 s 오비탈을 가지고 있기 때문에 In 양이 많아질수록 s 오비탈의 확장된 겹침으로 인하여 향상된 이동도를 보여주고 있다. 이러한 보고된 결과들로 인하여 기본적으로 In 비율은 다른 원소보다도 많이 넣어 용액을 제조하였다. 후 열처리 공정은 산소 분위기에서 600, 500 °C에서 진행하였고, 비교적 저온 공정인 350 °C 에서는 1시간 동안 산소 분위기 열처리 후 1시간동안 3 % 희석된 수소 가스 열처리를 통하여 그 특성을 확인 하였다. 350 °C에서 특별히 다른 분위기에서 열처리 한 이유는 실험 결과 낮은 온도에서는 산화물 박막의 캐리어 수 조절이 힘들어 트랜지스터 특성이 나오기 힘들기 때문에 인위적으로 수소 열처리를 하여 전도성을 높이고자 하였다. 일반적으로 ZnO 기반의 물질에서 수소 원자는 ZnO 결정 빈틈 영역을 차지하여 도너로서 작용하기 때문에 전도도를 높이고자 할 때 쓰이고 있다.

(그림 3-1-46)는 600 °C에서 다양한 부피비를 가지고 있는 InGaZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성을 나타낸다. 각기 다른 부피로 제작하였을 때 그 특성이 달라졌으며, 본 연구에서 그 특성이 최적화된 비율을 찾고자 하였다. In:Ga:Zn= 2:1:1 비율로 제작한 트랜지스터가 가장 좋지 못한 전기적 특성을 보였으며, 이동도가 가장 좋은 특성을 보인 비율은 In:Ga:Zn= 3:2:2 로 제작한 소자였으며, 이때 $0.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 의 이동도, 문턱전압 아래 기울기 $0.79 \text{ V}/\text{dec}$, 약 1.1×10^6 의 on/off 전류비를 보여 주었다. (그림 3-1-47)은 600 °C에서 가장 좋은 특성 값을 보인 소자의 SEM 단면 사진과 평면 사진이다. 단면사진을 통해 형성된 활성화 영역의 두께는 약 20 nm 정도로 형성이 되어 있으며, 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 평면 사진을 통하여 확인해 본 결과 매우 균일하게 박막이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 박막 형성 사실은 용액 공정을 통해 디스플레이 소자로써의 활용이 가능하다는 것을 보여 주고 있다. InGaZnO 산화물 반도체는 비정질 상에서도 높은 특성을 보여 주는데 본 실험 600 °C 후속 열처리 공정에서는 높은 열처리로 인하여 결정질 특성을 보여주었다. (그림 3-1-48)는 결정질을 확인할 수 있는 600 °C에서 다양한 비율로 제작한 InGaZnO 박막 XRD 분석 그래프이다. 2θ 각도가 약 33 도 지점에서 XRD 피크 데이터를 확인할 수 있었는데 이는 ZnO 물질에서 hexagonal wurtzite 구

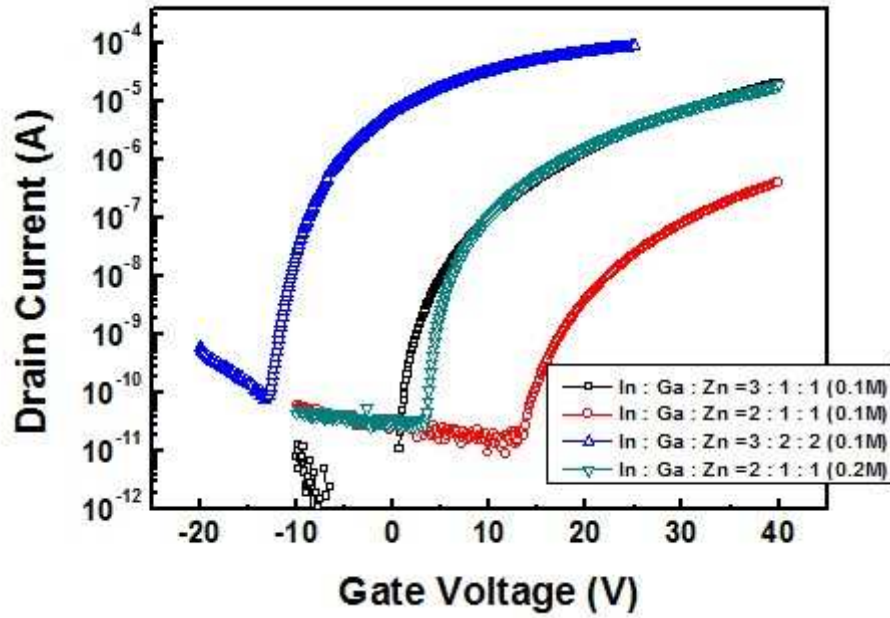
조에서 (002) 면을 나타낸다.

(그림 3-1-49)는 500 °C에서 제작한 다양한 부피비를 가지고 있는 InGaZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성이다. 기본적으로 600 °C에서와 같이 500 °C에서 최적화된 조성비를 찾아가 실험을 진행하였다. 600 °C와 달리 500 °C에서는 In:Ga:Zn 비율이 3:1:1 일 때 가장 좋은 특성을 보여 주었다. 후속 열처리 온도를 달리 하였을 때 그 특성이 변하는 이유는 기본적으로 sol-gel 방법을 통한 후속 열처리 시 화학적 반응의 변화가 달라져, 박막의 캐리어 밀도의 변화가 생겨 나타난 것으로 보인다. 우수한 특성을 보인 비율은 In:Ga:Zn =3:1:1 이었으며, 이때 $0.7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 의 이동도, 문턱전압 아래 기울기 0.51 V/dec, 약 1.0×10^7 의 높은 on/off 전류비를 보여주었다. 이 전기적 트랜지스터 특성은 본 연구에서 sol-gel 방법을 통해 가장 높은 이동도의 특성치이다. 후속 열처리 600 °C 와 500 °C에서의 공통점은 In의 상대적인 비율이 높을 시 높은 이동도 특성을 보였으며, 보다 안정적인 트랜지스터 특성을 보였다는 것이다.

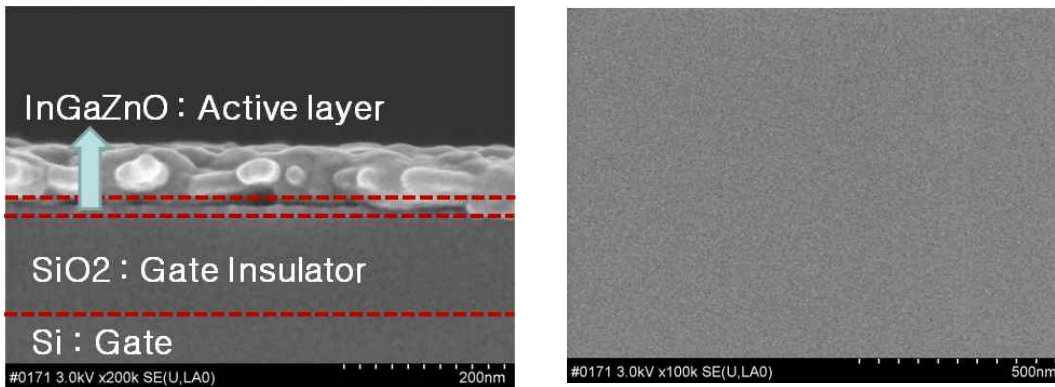
(그림 3-1-50)은 500 °C에서 높은 이동도 특성을 보여준 In:Ga:Zn 비율이 3:1:1 일 때 제작한 박막의 SEM의 단면 사진과 평면 사진이다. 600 °C 와 비슷하게 활성화 영역의 두께는 약 15~ 20 nm 정도였으며, 균일한 박막을 얻을 수 있었다.

진공 공정과 비교하여 용액 공정의 단점으로는 상대적으로 높은 열처리 온도에 있다는 것이다. 높은 후속 열처리 온도는 유연한 기판을 활용한 소자 제작을 불가능하게 할 뿐만 아니라, 공정 시간과 비용에 있어서도 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 400 °C 이하인 350 °C에서 용액 공정이 가능함을 보이려고 하였으며, 특별히 수소 가스를 주입함으로써 트랜지스터 특성을 확보 하고자 하였다. (그림 3-1-51)는 350 °C에서 제작한 InGaZnO 트랜지스터의 전달 특성이다. 이때 후속 열처리 시 가스는 1시간 동안 산소 분위기에서 열처리 후 1시간 동안 수소 열처리를 함으로써 전도성을 높여 박막트랜지스터로써 활용하고자 하였다. 본 보고에서는 실지 않았지만, 산소 분위기에서만 열처리를 하였을 때는 소자로서 동작하기 어려운 특성을 보였다. 상대적으로 낮은 온도에서 열처리한 특성은 600, 500 °C에서 보다 매우 낮은 이동도인 특성을 보여 주었으나 박막 트랜지스터로서 활용 가능한 특성을 확보할 수 있었다. 350 °C에서 가장 좋은 특성을 보인 비율은 500 °C에서와 같은 비율인 3:1:1 이었으며, $0.07 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 의 이동도, 문턱전압 아래 기울기 0.51 V/dec, 약 1.0×10^7 의 높은 on/off 전류비를 보여주었다.

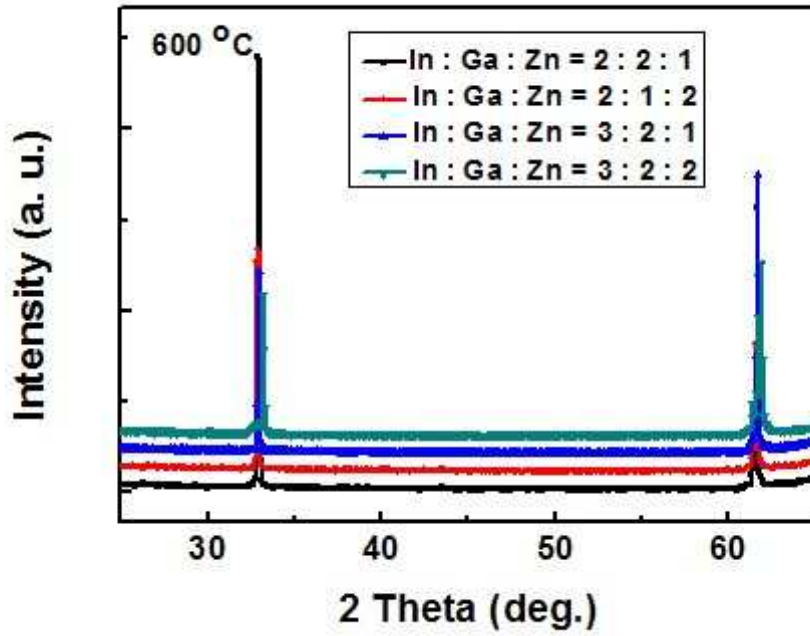
(표 3-1-3)은 600, 500, 350 °C에서 형성한 박막트랜지스터의 특성값의 요약표이다.



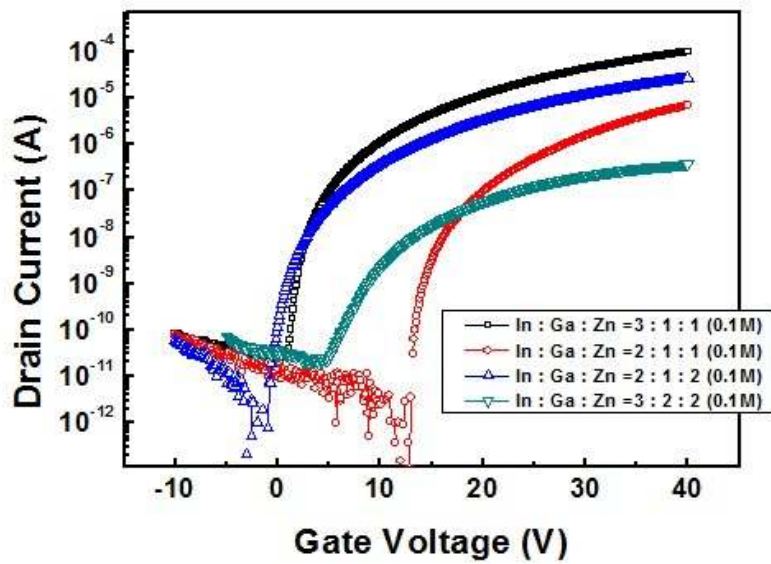
(그림 3-1-46) 600 °C에 다양한 비율로 제작한 InGaZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성 그래프



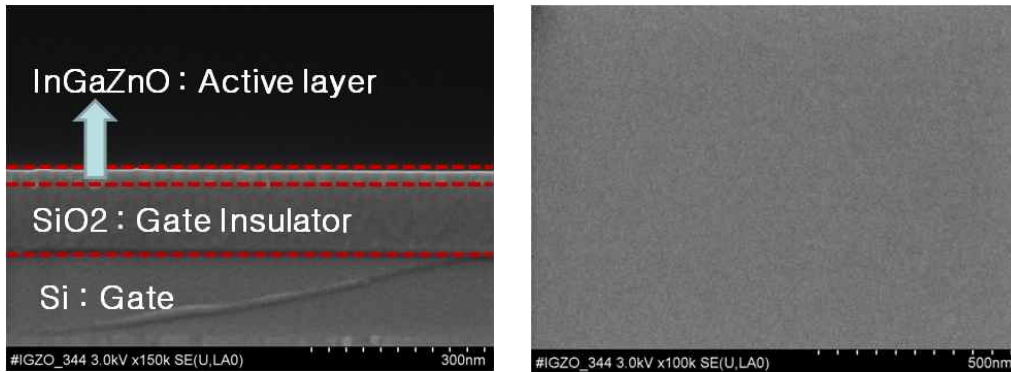
(그림 3-1-47) 600 °C에 3:2:2 비율로 제작한 InGaZnO 박막 트랜지스터의 단면 (좌) 사진과 평면(우) 사진



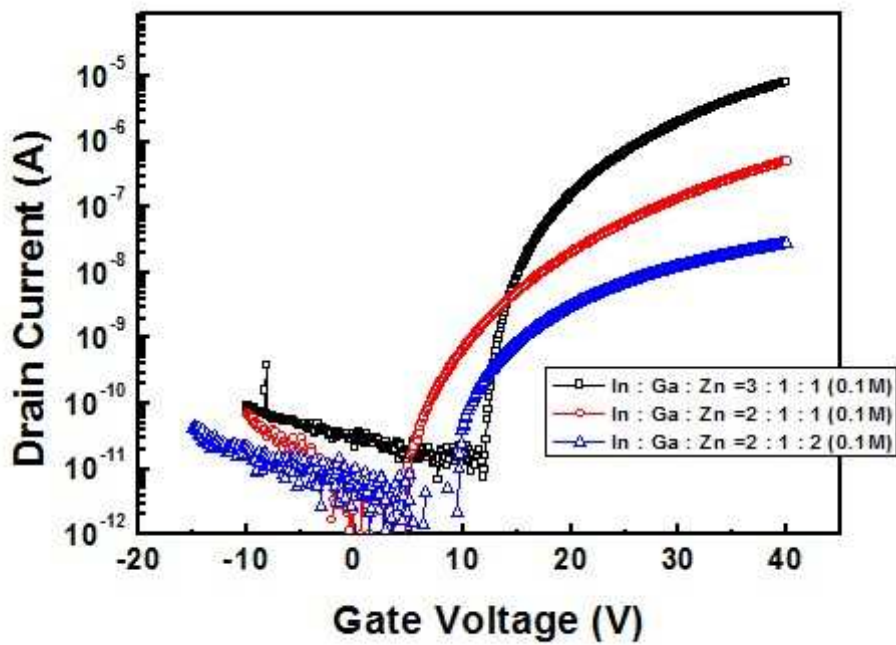
(그림 3-1-48) 600 °C에 다양한 비율로 제작한 InGaZnO 박막 XRD 분석 그래프



(그림 3-1-49) 500 °C에서 다양한 비율로 제작한 InGaZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성 그래프



(그림 3-1-50) 500 °C에 3:1:1 비율로 제작한 InGaZnO 박막 트랜지스터의 단면 (좌) 사진과 평면(우) 사진



(그림 3-1-51) 350 °C에서 다양한 비율로 제작한 InGaZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성 그래프

	W/L	V_{th} (V)	I_{ON}/I_{OFF}	S.S (V/dec)	μ_{sat} (cm^2/Vs)
In : Ga : Zn = 3: 2: 2 (600 °C) : 0.1 M	1000 / 40 μm	- 8	1×10^6	0.79	0.6
In : Ga : Zn = 3: 2: 1 (600 °C) : 0.1 M	1000 / 40 μm	18	6×10^6	0.59	0.1
In : Ga : Zn = 2: 1: 1 (600 °C) : 0.1 M	1000 / 40 μm	22	3×10^4	2.70	0.003
In : Ga : Zn = 2: 1: 1 (600 °C) : 0.2 M	1000 / 40 μm	14	2×10^6	0.73	0.09
In : Ga : Zn = 3: 2: 2 (500 °C) : 0.1 M	1000 / 40 μm	9.8	2×10^4	2.23	0.001
In : Ga : Zn = 3: 1: 1 (500 °C) : 0.1 M	1000 / 40 μm	10	1×10^7	0.51	0.7
In : Ga : Zn = 2: 1: 1 (500 °C) : 0.1 M	1000 / 40 μm	22	3×10^6	0.90	0.06
In : Ga : Zn = 2: 1: 2 (500 °C) : 0.1 M	1000 / 40 μm	10	6×10^7	0.51	0.1
In : Ga : Zn = 3: 1: 1 (350 °C) : 0.1 M	1000 / 40 μm	20	1×10^6	0.51	0.07
In : Ga : Zn = 2: 1: 1 (350 °C) : 0.1 M	1000 / 40 μm	8	3×10^5	0.90	0.0001
In : Ga : Zn = 2: 1: 2 (350 °C) : 0.1 M	1000 / 40 μm	11	2×10^4	1.5	0.001

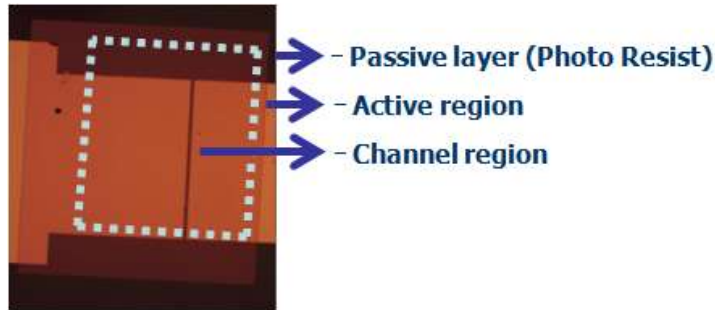
(표 3-1-3) In,Ga,Zn 비율과 후속 열처리 온도를 달리하여 형성한 InGaZnO 박막트랜지스터의 전기적 특성값

(3) 용액 공정으로 형성한 InGaZnO 박막 트랜지스터의 DC 신뢰성 평가

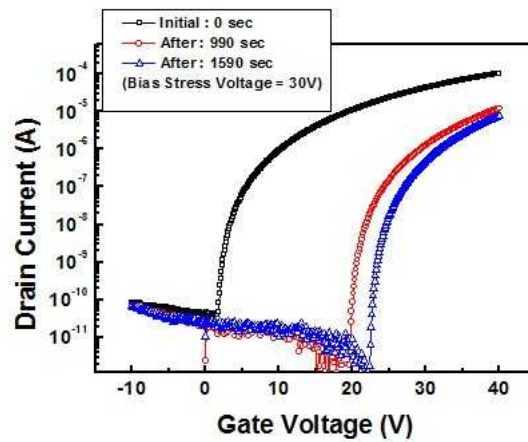
기본적으로 산화물 박막트랜지스터 소자 기술은 AMOLED 디스플레이 백플레인 기술로 적용하기 위해서는 아직 해결해야 할 많은 문제점을 가지고 있다. 현재 가장 이슈되고 있는 문제는 박막트랜지스터의 DC 신뢰성이다. 현재 보고되고 있는 신뢰성 문제는 양의 게이트 전압을 인가함으로써 스트레스 시간이 늘어남에 따라 트랜지스터의 문턱전압이 양의 방향으로 이동하는 현상이다. InGaZnO 박막트랜지스터는 수분 및 공기 중에 노출되어 있는 산소 분자에 의해서 채널층에 영향을 미쳐 문턱전압의 변화를 일으키고 있다. 또한 온도의 증가 및 산화물 반도체층에 노출되는 빛으로 인하여 소자의 특성을 변화시켜 디스플레이 소자 적용에 큰 문제점을 가지고 있는 현실이다. 이러한 문제점을 용액 공정의 산화물 반도체 제작에서도 해결하기 위하여 활성화 영역을 보호막 처리를 통하여 신뢰성을 높이고자 하였다.

보호막 처리한 소자와 그렇지 않은 소자를 비교하기 위해 포토리소그래피 방법을 이용하여 박막 패터닝을 진행하였다. 기본적인 박막형성 공정은 500 °C에서 최적화된 조건 In:Ga:Zn =3:1:1 비율로 제작한 박막을 이용하여, 활성화 영역 패터닝 그리고 리프트 오프(lift off) 공정을 통한 소스 및 드레인 전극 형성하여 보호막이 없는 소자를 제작하였으며, 이와 반대로 보호막으로 활성화 영역이 덮여 있는 소자는 위 공정을 거친후 PR로 패터닝 후 120 °C에서 10분간 열처리 후 그 특성을 확인하였다. (그림 3-1-52)은 실제 보호막 처리까지 완성한 소자의 현미경 사진이다. 사진을 들여다 보면, 실제 채널 영역은 실선처럼 보이는 부분이며, 그 위에 PR로 보호막 처리된 것을 확인할 수 있다. (그림 3-1-53)은 활성화 영역을 보호막 처리 하지 않은 샘플의 DC 스트레스 인가 후 측정된 전달 특성 그래프이다. 게이트 스트레스 인가 조건은 처음 전달 특성을 측정 후, DC 30 V 990 초, 다시 600초 후 전달 특성을 측정하였다. 처음 전달 특성을 측정하였을 때 문턱전압은 약 5 V 였으나 30V 990 초 인가 한후 전달 특성은 문턱전압이 약 18 V 이상 움직였으며, 다시 600 초 동안 DC 전압을 인가 하였을때는 처음보다 약 20 V 이상을 움직여 소자의 신뢰성 문제가 발견되었다. 이러한 DC 전압의 스트레스에 따른 문턱전압의 변화는 OLED 소자 구동 시 휘도 변화를 일으켜 image sticking 및 화면 불균일성을 초래하기 때문에 반드시 해결해야 할 문제이다. 이와 반대로 PR을 이용하여 보호막을 형성한 소자의 데이터는 (그림 3-1-54)에 DC 30 V 99 분 동안 인가하였을 시 약 8 V 정도 움직인 것을 확인할 수 있었다. 이는 현재 보고된 많은 논문에서와 같이 대기중의 산소 분자나 물에 의해서 노출된 InGaZnO 뒷면에 영향을 줘 문턱전압의 이동을 일으키는 것에 기인하는 것과 일치하는 결과이다. 보호막의 유무에 따라 문턱전압의 변화를 일으키게 되는 것이다. 본 연구 결과에서는 보호막을 통해서 안정성이

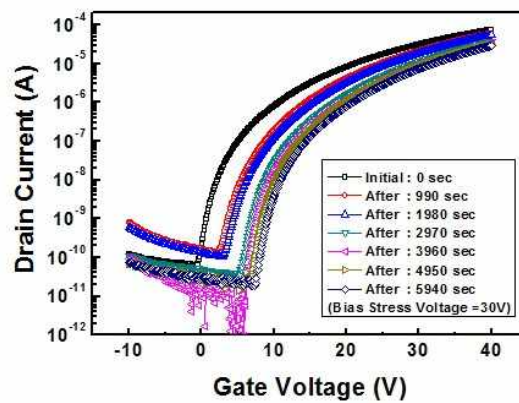
향상 된 것을 보여 주었을 뿐 확실하게 대기 중의 산소 분자들을 차단하지 못하였는데, 이는 보호막 재료 연구를 통해 보다 대기 중의 물질에 영향을 받지 않은 물질 개발을 통해 보완해야 할 것으로 생각된다.



(그림 3-1-52) 500 °C에서 3:1:1 비율로 제작한 InGaZnO를 제작한 후 포토리소그래피 공정을 통하여 활성화 영역등 패터닝 되어 있는 사진



(그림 3-1-53) DC 30 V를 게이트 전극에 인가하여 시간단위로 측정한 보호막이 없는 InGaZnO 전달 특성 변화 그래프



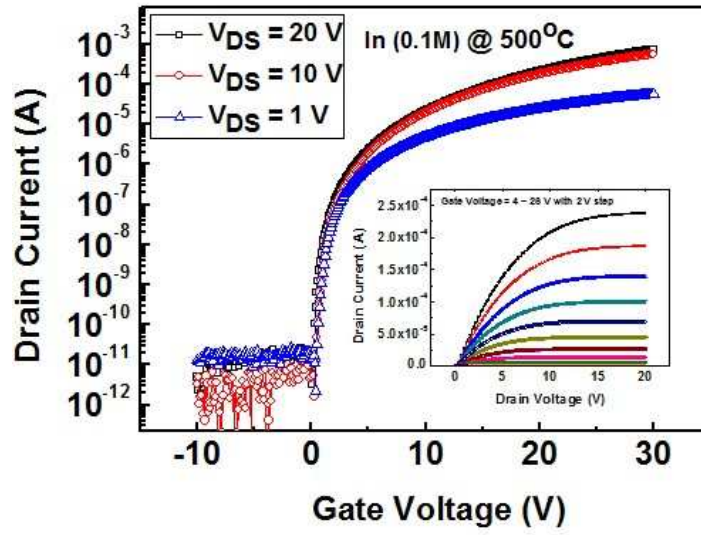
(그림 3-1-54) DC 30 V를 게이트 전극에 인가하여 시간단위로 측정한 보호막이 있는 InGaZnO 전달 특성 변화 그래프

(4) InO 및 InZnO 박막 트랜지스터 제작 및 그 특성

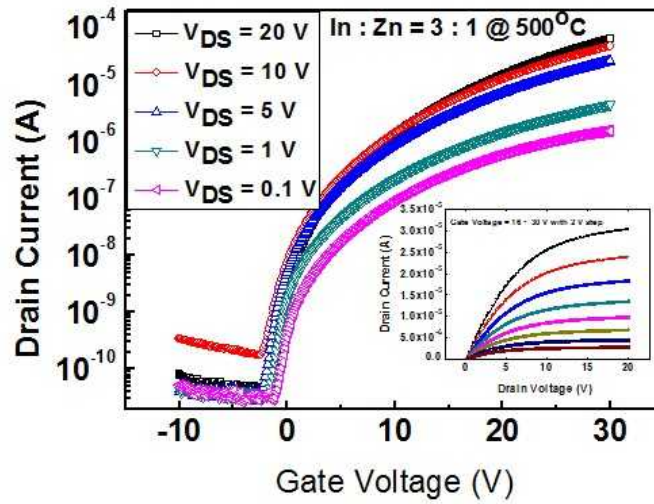
본 연구 과제에서는 사원계 산화물 반도체 물질 뿐만 아니라 2가지 원소 및 3가지 원소로 구성되어진 재료를 이용하여 산화물 박막을 제작하였을 뿐만 아니라 최적화된 트랜지스터 소자를 제작하였다.

(그림 3-1-55)는 In만을 이용하여 제작한 박막 트랜지스터의 전기적 특성 그래프이다. InO 박막은 0.1 M 의 인듐 sol-gel 용액을 이용하여 500 °C 후속 열처리 후 특성을 측정하였다. 이 InO 박막 트랜지스터의 전기적 특성은 실시한 용액 공정 중 가장 좋은 특성을 보여 주었는데, $3.7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 의 이동도 , 문턱전압 아래 기울기 0.25 V/dec, 약 7.0×10^7 의 높은 on/off 전류비를 보여주었다. 이 특성은 진공 공정의 박막트랜지스터와 비슷한 수준의 특성 값을 얻을 수 있었다. 하지만, 용액공정으로 2 가지 원소로 구성되어 있는 산화물 박막 트랜지스터는 재현성에 문제점을 가지고 있어 보다 신뢰성 있는 구동소자로서 한계를 보여 주었다. 또한 (그림 3-1-56)은 3가지로 구성되어 있는 물질인 InZnO 박막 트랜지스터의 전기적 특성 그래프이다. In:Zn=3:1 비율로 sol-gel 용액을 합성하였으며, InO 와 같은 500 °C 후속 열처리 후 제작하였다. 전기적 트랜지스터 특성은 $0.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 의 이동도 , 문턱전압 10 V, 문턱전압 아래 기울기 1.4 V/dec, 약 1.0×10^6 의 높은 on/off 전류비를 보여주었다. 또한 출력 그래프 역시 선형영역 및 포화 영역을 비교적 잘 보여 주었다.

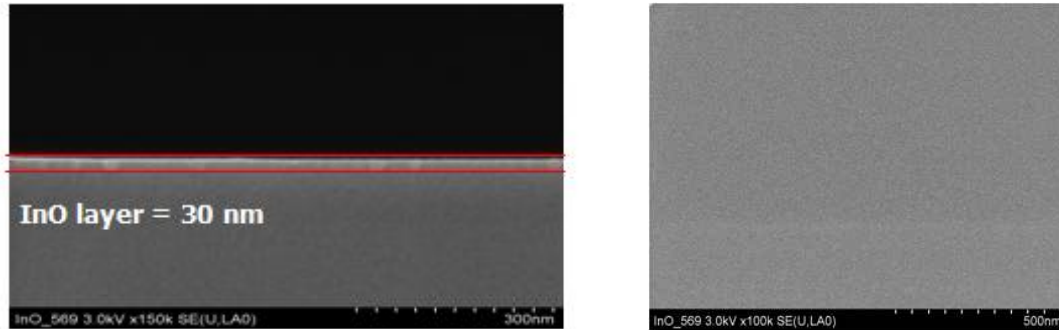
용액 공정으로 박막의 상태를 확인하기 SEM 분석을 실시하였는데, (그림 3-1-57)은 InO, (그림 3-1-58)은 InZnO 산화물 박막 트랜지스터의 단면 및 평면사진을 보여준다. SEM 단면사진을 통해 형성된 활성화 영역의 두께는 InO는 약 30 nm, InZnO는 약 20 nm 정도로 형성이 되어 있으며, 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있었다.



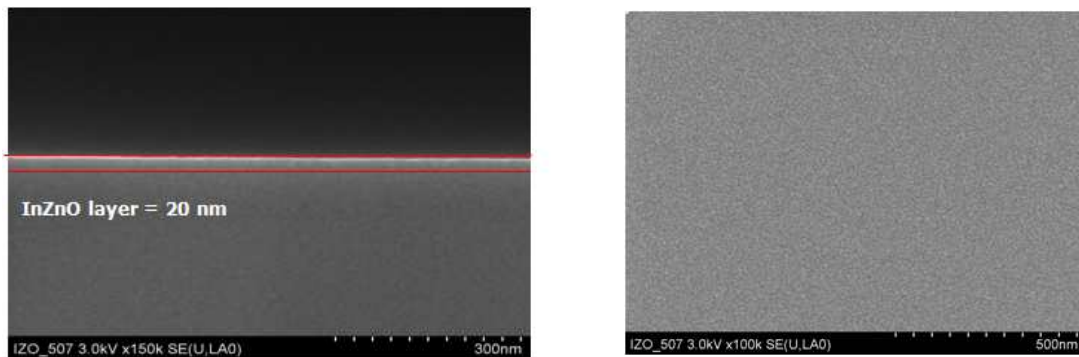
(그림 3-1-55) InO 박막 트랜지스터의 전달 특성 및 출력 특성(삽입)



(그림 3-1-56) InZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성 및 출력 특성(삽입)



(그림 3-1-57) 500 °C에 0.1M In으로 제작한 InO 박막 트랜지스터의 단면 (좌) 사진과 평면(우) 사진

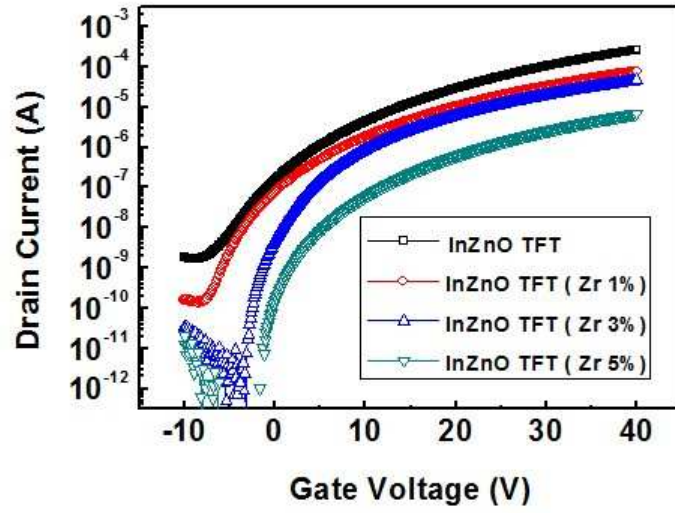


(그림 3-1-58) 500 °C에 In : Zn = 3: 1 비율로 제작한 InZnO 박막 트랜지스터의 단면 (좌) 사진과 평면(우) 사진

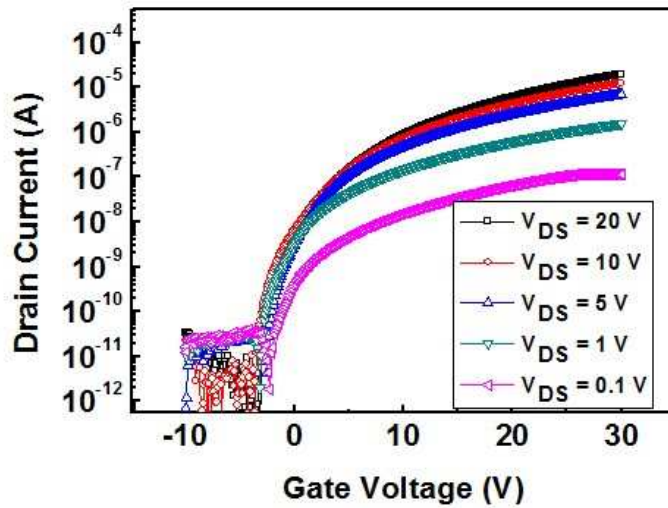
(5) Zr 도핑된 InZnO 박막 트랜지스터 제작 및 그 특성

InGaZnO의 산화물 반도체 재료에서 Ga 원소는 통해 캐리어 억제 및 박막 형성의 안정성을 위한 물질로 작용하여, 높은 전기적 특성을 가질 뿐만 아니라, 우수한 신뢰성을 가진 산화물 반도체이다. 그러나 이와 같은 많은 장점을 가지고 있음에도 불구하고, Ga 원소는 희유금속이기 때문에 높은 가격을 요구한다. 이러한 이유로 인하여 최근에 Ga를 대체하는 많은 물질 연구가 진행되고 있는 실정이다. 본 연구에서도 쉽게 접근할 수 있는 용액 공정을 통해 보다 신뢰성 있는 재료 개발을 진행하였다. 고유전율을 가지는 산화물 물질 중 비교적 높은 산소 결합력을 가지고 있는 Zr 원소를 도핑하여 신뢰성을 보다 높이고자 하였다. Zr 원소는 높은 전자 친화도 ($Zr=1.4$)로 인하여, InZnO 구조에서 전하 억제 매개체로서의 역할을 해 재현성 높은 산화물 박막을 얻을 수 있다.

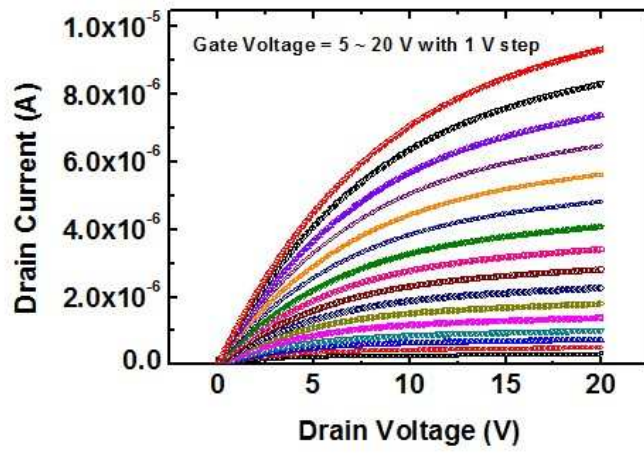
Zr 도핑된 InZrZnO 산화물 박막 제작은 InZn sol-gel 용액과 같은 방법을 통해 합성한 후 일정한 질량비를 첨가해 InZrZn sol-gel 용액을 제작하였다. 이때 Zr의 질량비는 1, 3, 5% 를 첨가하여 박막을 제작하였으며, (그림 3-1-59)는 Zr을 첨가하여 제작한 트랜지스터의 전달 특성 그래프이다. 게이트 전압은 -10 V부터 40 V 까지 0.1 V 단계로 변화 시키며, 드레인 전압은 20 V 로 일정하게 유지하며 전달 특성을 측정하였다. Zr 비율이 달라짐에 따라 박막 트랜지스터의 소자의 특성 역시 변화를 보여주었다. 그 중 큰 변화는 전기적 특성 중 on/off의 기준이 되는 문턱전압의 변화이다. (그림 3-1-59)은 보는 바와 같이 0 %의 Zr을 가지고 있는 박막트랜지스터의 문턱전압은 5 % Zr 도핑된 소자보다도 문턱전압이 왼쪽으로 이동하여 있으며, Zr의 도핑 비율이 증가함에 따라 문턱전압의 오른쪽 이동 현상이 나타나 보였다. 이러한 결과는 Zr의 변화에 따라 박막의 전하 밀도가 변화함에 따라 전하를 축적할 수 있는 게이트 전압이 달라져 문턱전압의 변화가 생긴 것이다. 또한 주목할 변화는 Zr 비율이 높아짐에 따라 전달 특성의 드레인 전류의 값이 낮아진 점이다. 이 또한 Zr 원소가 InZnO 매트릭스 안에서 전하 억제 매개체로 작용해 박막의 이동도에 영향을 미쳐 발생한 현상으로 볼 수 있다. 이러한 사실로 보다 최적화된 트랜지스터의 특성을 얻기 위해서는 Zr 양을 조절할 필요가 있다. 본 실험에서 확보한 최적화된 Zr의 양은 3% 도핑 하였을 때 가장 우수한 특성을 얻을 수 있었는데, (그림 3-1-60)는 3 % 도핑된 박막의 트랜지스터 전달 특성을 나타낸다. 전기적 특성값은 $0.05 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 의 이동도, 문턱전압 6.16 V, 문턱전압 아래 기울기 0.42 V/dec, 약 2.2×10^7 의 높은 on/off 전류비를 보여주었다. 비록 같은 방법으로 만든 InGaZnO 보다 다소 낮은 이동도를 보여 주고 있지만, Zr을 이용하여 보다 안정적인 산화물 트랜지스터 소자를 제작하였다.



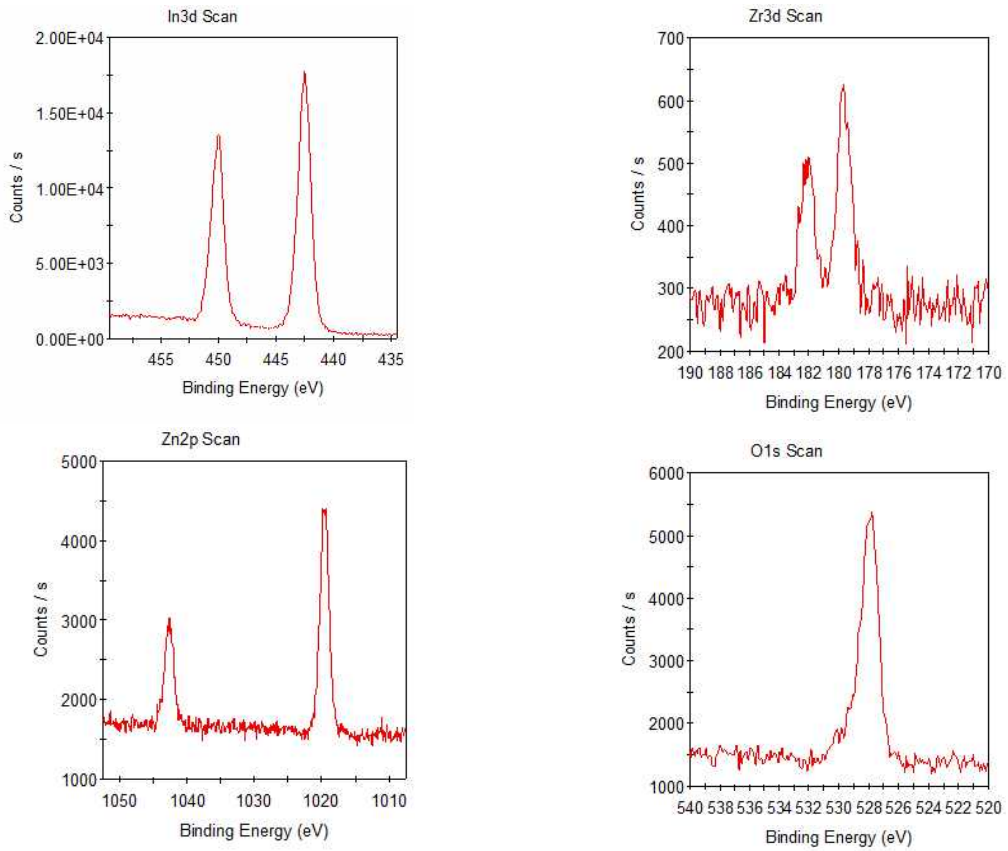
(그림 3-1-59) 500 °C에서 제작한 다양한 Zr 비율이 첨가된 InZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성



(그림 3-1-60) 3 % Zr 비율이 첨가된 InZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성



(그림 3-1-61) 3 % Zr 비율이 첨가된 InZnO 박막 트랜지스터의 출력 특성



(그림 3-1-62) 500 °C에서 제작한 3 % Zr 도핑된 InZrZnO 박막의 각 원소 별 XPS

(그림 3-1-61)는 3 % Zr 비율이 첨가된 InZnO 박막 트랜지스터의 출력 특성을 나타낸다. 드레인 전압은 0에서 20 V 까지 0.1 V 단계로, 게이트 전압은 5에서 20 V 단계로 인가하여 측정하였다. 그림의 그래프 데이터와 같이 선형영역 및 포화영역의 그래프를 아주 잘 보여 주고 있으며, 소자로써 충분한 전류 특성치를 보여 주고 있다. (그림 3-1-62)는 Zr이 3 % 첨가된 박막의 In, Zr, Zn 및 O 원소별 그래프를 나타낸다. 형성된 InZrZnO 박막에서 In, Zr, Zn 및 O의 피크를 관찰할 수 있다. 이때 각 원소의 비율 지르코늄 2.41 %, 인듐 39.77 %, 아연 6.79 % 및 산소 51.03 %를 보였으며, 이를 통해 InZrZn 산화물 박막이 형성된 것을 확인할 수 있었다. XPS 결과 그래프에서 각 원소의 영역의 결과는 InZrZn 산화물 박막에서 Zr 3d 영역의 결과를, InZrZn 산화물 박막에서 In 3d 영역의 결과를, InZrZn 산화물 박막의 Zn 2p 및 InZrZn 산화물 박막에서 O 1s 피크를 나타낸 것이다. 눈여겨 볼 점은 산소의 peak 분석을 하여 보면, 가우시안 피팅을 통해 2가지 피크로 나눌 수 있는데 이는 In-O, Zr-O, Zn-O 결합, 인듐-지르코늄-아연 산화물에서 산소 결합을 각각 나타낸 것으로 보인다.

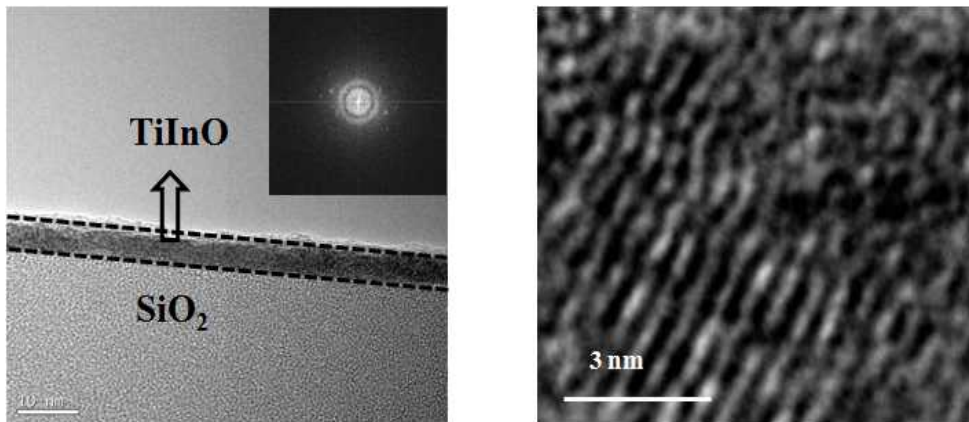
(6) Ti 도핑된 InO 박막 및 트랜지스터 특성

TiInO Sol 용액의 경우 (1)절에서 언급한 방법과 시약으로 InO에 Ti 원소를 10.31 mol% 첨가하여 용액을 만들었다. 기본적인 박막 형성 공정은 앞 절에서 설명한 방법으로 제작하였다. 후 열처리 공정은 500 °C에서 200 sccm의 산소 분위기에서 처리한 후 박막 및 트랜지스터 특성을 확인 하였다.

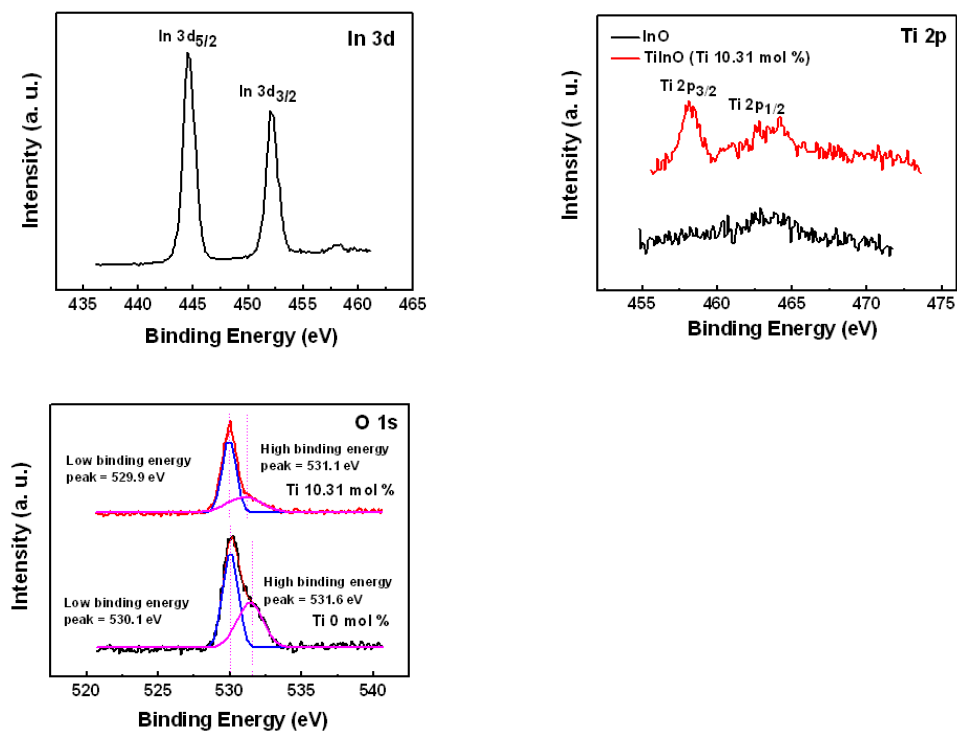
다음은 Ti이 10.31 mol% 첨가된 TiInO 박막의 미세구조와 결정상을 TEM 분석을 통하여 확인한 결과이다. (그림 3-1-63)는 TEM 단면 이미지와 FFT(Fast Fourier Transformation) pattern 이미지를 보여준다. 단면 이미지에서 약 8 nm의 TiInO가 적층되어 있는 구조를 확인할 수 있다. Active layer의 TiInO 박막을 확대해서 보면 부분적으로 crystal 구조를 띠는 것을 볼 수 있으며 FFT pattern 이미지를 통해 TiInO 박막이 nanocrystalline 구조를 나타내는 ring 형태의 pattern을 확인할 수 있다. TEM 분석 결과 박막 트랜지스터에서 이동도의 특성에 영향을 미치는 게이트 절연층과 active layer의 계면이 비교적 안정적인 구조를 보이는 것을 확인하였으며, 이를 통해 구동 소자로써 활용성이 있음을 확인할 수 있었다.

다음은 Ti 첨가에 따른 TiInO 박막 표면의 화학적 분석을 위하여 XPS 분석을 실시하였다. (그림 3-1-64)에서 Ti이 10.31 mol% 첨가된 TiInO 박막의 In, Ti 및 O peak을 관찰할 수 있으며 이를 통해 TiInO 산화물 박막이 형성된 것을 확인할 수 있으며 In 3d_{5/2} peak은 444.6 eV, In 3d_{3/2} peak은 452.1 eV로 측정되었다. InO와 TiInO 박막을 비교하였을 때 Ti이 첨가되었을 때 462.9 eV에서 Ti 2p_{1/2} peak, 458.1 eV에서 Ti 2p_{3/2} peak이 나타난 것을 확인할 수 있다. O1s peak을 비교해 보면 비대칭적인 형태를 보이고 있는데 이는 Gaussian peak을 통해 2가지 peak으로 나누어 low binding energy 영역과 high binding energy 영역으로 나눌 수 있다. Low binding energy peak은 InO와 TiInO에서 O²⁻ 이온들이 In, Ti과 결합할 때의 binding energy에 해당한다. 즉, oxygen과 금속 이온 간의 결합을 의미한다. 반면에 high binding energy peak은 InO와 TiInO 박막의 구조상의 oxygen vacancy(산소 결핍)를 의미한다. 산소결핍이란 금속과 산소가 결합시 결합하지 못한 산소로 볼 수 있으며 박막에 자유전자 carrier 역할을 하며 트랜지스터의 전도성 기여에도 중요한 역할을 한다. 순수한 InO의 oxygen peak과 Ti이 첨가된 TiInO의 oxygen peak을 비교해 보았을 때 Ti이 첨가되었을 때 oxygen과 금속 이온 간의 결합에너지인 low binding energy peak는 530.1 eV에서 529.9 eV로, 구조상의 oxygen vacancy 영역을 나타내는 high binding energy peak는 531.6 eV에서 531.1 eV로 낮아진 것을 볼 수 있다.

이와 같이 binding energy peak이 낮은 값으로 shift한 것은 oxygen vacancy의 농



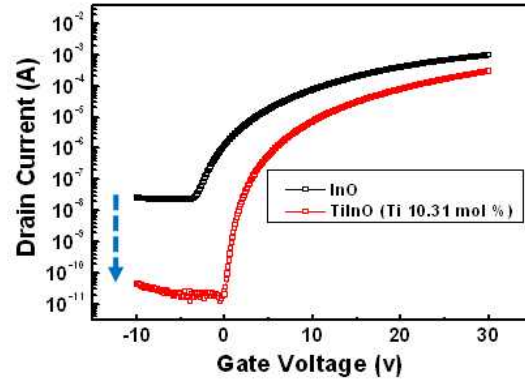
(그림 3-1-63) 10.31 mol% Ti 도핑된 TiInO 박막의 TEM image



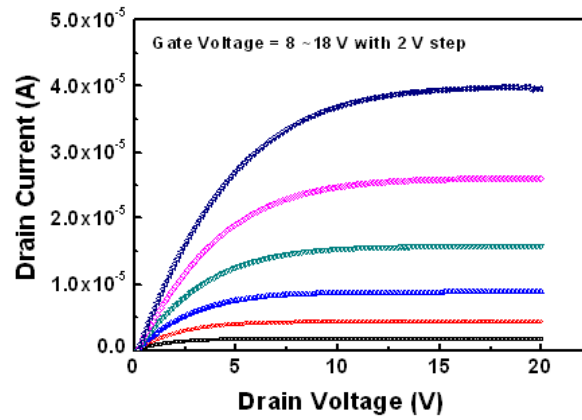
(그림 3-1-64) 500 °C에서 제작한 10.31 mol% Ti 도핑된 TiInO 박막의 각 원소 별 XPS

도 변화와 관련이 있다. 다시 말해 InO 매트릭스 내에 Ti이 첨가됨으로써 oxygen vacancy가 감소한 것을 의미한다. (그림 3-1-64)을 통해서 oxygen vacancy의 감소를 이끄는 Ti 2p peak이 증가한 것을 확인할 수 있다. 또한 peak의 면적을 비교해 보면 low binding energy의 값은 Ti을 첨가하였을 때 면적이 55%에서 65%로 증가한 것으로 보아 oxygen과 금속의 결합력이 증가하였고 상대적으로 high binding energy는 45%에서 35%로 감소한 것으로 보아 Ti이 첨가됨으로써 oxygen vacancy 생성을 억제한 것을 확인할 수 있다. Ti 원소는 1.54의 높은 전기음성도 값을 가져 산소와 강한 이온결합을 형성하여 박막 내에서 Ga, Zr, Hf 등과 같이 carrier 억제제의 역할을 하는 것을 확인할 수 있다.

다음은 InO와 Ti을 첨가하여 제작한 TiInO 박막 트랜지스터의 특성을 알아보기 위하여 전기적 특성을 측정하였다. 게이트 전압은 -10 V부터 30 V까지 0.1 V 단계로 변화시키며, 드레인 전압은 20 V로 일정하게 유지하며 전달 특성을 측정하였다. (그림 3-1-65)는 InO 박막에 Ti이 첨가됨에 따라 박막 트랜지스터 소자의 전달 특성을 측정한 그래프이다. 전기적 특성 값은 InO TFT의 off current는 약 10^{-8} A, on/off current ratio는 9×10^4 이었다. 그리고 TiInO TFT의 off current는 약 10^{-11} A, on/off current ratio는 8×10^7 이었다. 두 소자의 off current 값과 on/off current ratio를 비교해 보면 Ti 원소가 첨가됨으로써 off current 값이 상당히 낮아지고 on/off current ratio가 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 이것은 Ti이 첨가됨으로써 oxygen vacancy가 감소하여 자유전자 carrier가 감소하여 off current가 낮아지고 on/off current ratio의 비가 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 또한 InO와 TiInO의 문턱전압의 값은 각각 2.65 V, 9.39 V로 측정되었고, 이동도는 각각 $2.85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 와 $1.91 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 측정되었다. Ti이 첨가됨으로써 이동도가 다소 낮아졌지만 Ti 원소가 InO 박막 내에서 트랜지스터 특성에 중요한 영향을 미치는 것으로 보인다. (그림 3-1-66)는 Ti이 10.31 mol% 첨가된 TiInO 박막의 트랜지스터 출력 특성을 나타낸다. 드레인 전압은 0 V에서 20 V까지 0.1 V 단계로, 게이트 전압은 8 V에서 18 V까지 2 V 단계로 인가하여 측정하였다. 그래프에서 liner 영역 및 saturation 영역을 잘 보여 주고 있다. Saturation 영역은 트랜지스터 소자가 정상적으로 반도체의 역할을 하는 것을 의미한다. 낮은 드레인 전압에서는 채널이 pinch-off 되기 전이므로 드레인 전류가 선형적으로 증가하지만 채널이 pinch-off 되면 전위차에 의해서만 전자가 이동하게 되고, 전압이 증가할수록 저항도 함께 증가하여 특정 전류 값을 유지하는 saturation 상태가 된다. 이것은 드레인 전압이 증가할수록 계속적으로 전류가 증가하는 전도체가 아니라 일정 전압부터는 전류가 흐르지 않는 반도체를 의미한다. (표 3-1-4)에 InO와 TiInO의 전기적 특성 값을 정리하였다.



(그림 3-1-65) 500 °C에서 제작한 TiInO 박막 트랜지스터의 전달 특성



(그림 3-1-66) 500 °C에서 제작한 TiInO 박막 트랜지스터의 출력 특성

	$V_{th}(V)$	I_{ON}/I_{OFF}	S.S (V/dec)	$\mu(cm^2/Vs)$
InO	2.65	9×10^4	1.81	2.85
TiInO (10.31mol% Ti-doped InO)	9.39	8×10^7	0.45	1.91

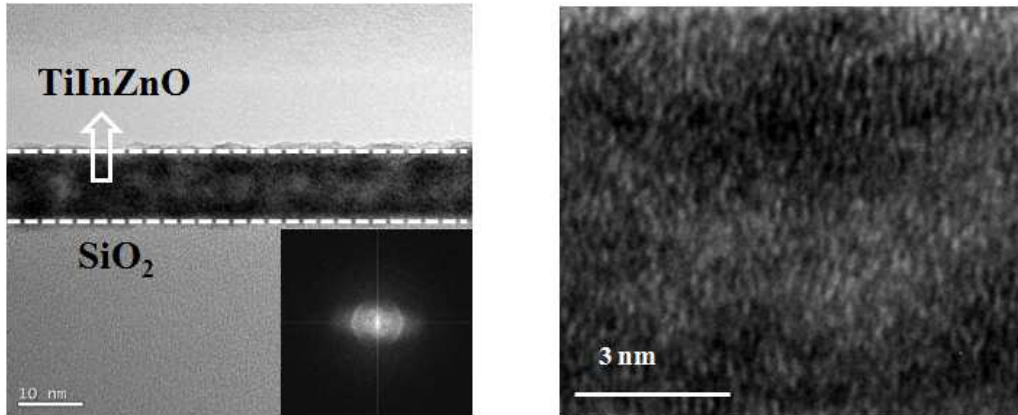
(표 3-1-4) InO와 10.31 mol% Ti 도핑된 TiInO 박막트랜지스터의 전기적 특성값 비교

(7) Ti 도핑된 InZnO 박막 및 트랜지스터 특성

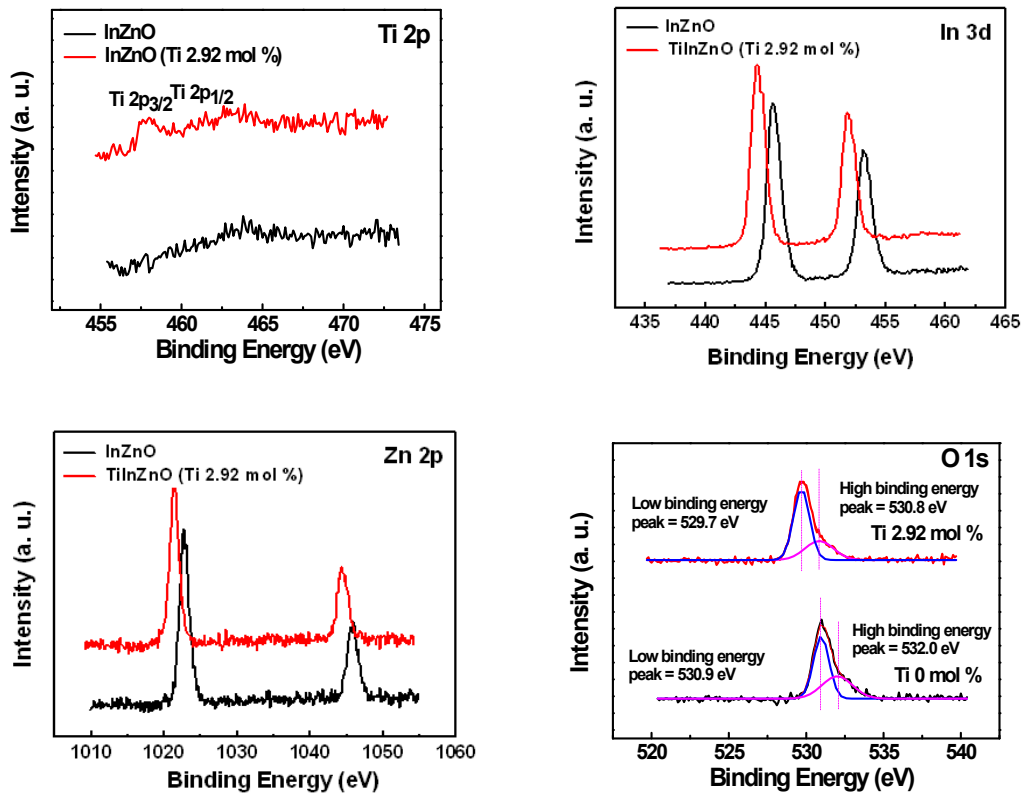
Ti이 2.92 mol% 첨가된 TiInZnO 박막의 미세구조와 결정상을 TEM 분석을 통하여 확인해 보았다. (그림 3-1-67)의 단면 이미지에서 게이트 절연체인 SiO₂가 증착되어 있고, 그 위에 활성화 층으로 약 13 nm의 TiInZnO가 적층되어 있는 구조를 확인할 수 있다. TiInZnO 박막을 확대해서 보면 앞의 TiInO와 달리 crystal 구조를 볼 수 없으며 FFT pattern 이미지를 통해 TiInZnO 박막이 amorphous 구조를 나타내는 halo 형태의 pattern을 확인할 수 있다. 이것은 InO 매트릭스 내에 Zn가 첨가되었을 때 Zn가 diffusion suppressor로 작용하여 박막의 crystal 구조 형성을 방해한 것으로 보인다.

다음은 Ti 원소의 첨가 유무에 따른 InZnO와 TiInZnO 박막의 화학적 특성을 분석해 보았다. (그림 3-1-68)에서 Ti이 첨가되었을 때 In 3d, Zn 2p peak이 binding energy가 낮은 쪽으로 shift한 것을 볼 수 있다. 이것은 InZnO 박막 내에 Ti 원소가 첨가됨으로써 In과 Zn 원소가 oxygen과의 결합력이 약해져 peak이 이동한 것으로 판단된다. 또한 (그림 3-1-68)에서 Ti이 첨가되었을 때 Ti 2p_{1/2}, Ti 2p_{3/2} peak이 나타난 것을 확인할 수 있다.

(그림 3-1-68)의 O1s peak을 Gaussian peak을 통해 2가지 peak으로 나누어 보면 Ti이 첨가된 TiInZnO 박막의 low binding energy peak가 530.9 eV에서 529.7 eV로 1.2 eV 낮아졌으며, high binding energy peak 역시 532.0 eV에서 530.8 eV로 1.2 eV 낮아진 것을 볼 수 있다. 이와 같이 binding energy peak이 낮아진 것은 Ti 원소가 첨가되어 박막의 oxygen vacancy가 감소한 것을 의미한다. 또한 peak의 면적을 비교해 보면 Ti을 첨가하였을 때 low binding energy의 면적이 59%에서 68%로 증가하였으며 상대적으로 high binding energy는 41%에서 32%로 감소하였다. 앞의 TiInO와 마찬가지로 TiInZnO 박막에 Ti이 첨가됨으로써 oxygen vacancy 생성을 억제한 것으로 보인다. Oxygen vacancy의 감소는 자유전자 carrier의 생성을 억제하여 트랜지스터의 특성에 영향을 미치게 되며 Ti 원소는 1.54의 높은 전자친화도로 인하여 TiInZnO 박막 내에서 carrier 억제 역할을 하며 재현성 높은 산화물 박막을 얻을 수 있다.



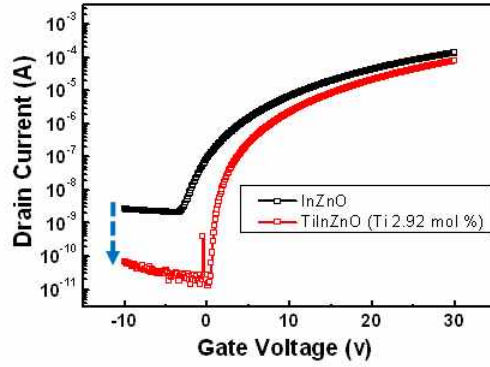
(그림 3-1-67) 2.92 mol% Ti 도핑된 TiInZnO 박막의 TEM image



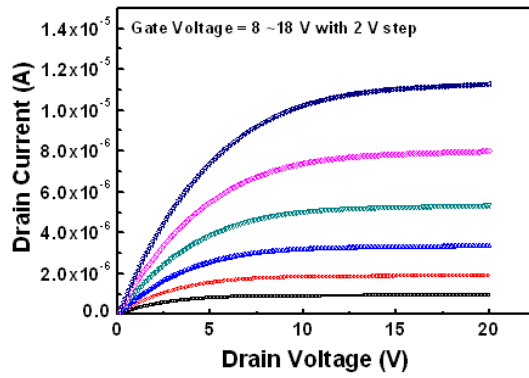
(그림 3-1-68) 500 °C에서 제작한 2.92 mol% Ti 도핑된 TiInZnO 박막의 각 원소 별 XPS

다음은 Ti 첨가에 따른 InZnO 박막의 트랜지스터 특성을 알아보았다. 게이트 전압은 -10 V부터 30 V까지 0.1 V 단계로 변화시키며, 드레인 전압은 20 V로 일정하게 유지하며 전달 특성을 측정하였다. 기본적으로 TFT는 on/off ratio가 높아야 하는데 (그림 3-1-69)에서 보는 바와 같이 InZnO의 경우 약 8×10^4 의 낮은 값을 나타냈다. 그러나 InZnO에 Ti을 첨가하니 약 9×10^6 으로 약 10^2 가 증가하였다. Ti이 첨가되어 on current가 조금 낮아졌지만 off current가 상당히 낮아져 on/off current ratio가 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 이것은 앞의 XPS 분석에서 설명한 oxygen vacancy와 관련이 있는데 Ti이 첨가됨으로써 oxygen vacancy의 형성을 억제하여 자유전자 carrier가 감소하여 off current가 낮아지고 on/off ratio가 크게 증가한 것으로 볼 수 있다. 그리고 InZnO와 TiInZnO의 문턱전압의 값은 각각 4.03 V, 8.59 V로 측정되었고, 이동도는 각각 $1.08 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 와 $0.45 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 측정되었다. Ti이 첨가됨으로써 박막의 이동도에 영향을 미쳐 TiInZnO TFT의 이동도가 다소 낮아졌지만 Ti 원소가 앞의 InO와 마찬가지로 InZnO 박막 내에서 캐리어 억제 역할을 하여 off current를 조절하는 등 트랜지스터 특성에 중요한 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. 또한 최적화된 TiInZnO TFT의 출력 특성은 (그림 3-1-70)에서 보는 바와 같이 liner 영역 및 saturation 영역을 잘 보여 주고 있다. (표 3-1-2)에 InZnO와 TiInZnO의 트랜지스터 특성 값을 정리하였다.

(그림 9)는 Ti이 2.92 mol% 첨가된 TiInZnO 박막의 트랜지스터 출력 특성을 나타낸다. 드레인 전압은 0 V에서 20 V까지 0.1 V 단계로, 게이트 전압은 8 V에서 18 V까지 2 V 단계로 인가하여 측정하였다. 그래프에서 liner 영역 및 saturation 영역을 잘 보여 주고 있다. Saturation 영역에서 드레인 전압이 증가할수록 전류가 증가하지 않는 반도체의 특성을 확인하였다. (표 3-1-5)에 InZnO와 TiInZnO의 전기적 특성 값을 정리하였다.



(그림 3-1-69) 500 °C에서 제작한 TiInZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성



(그림 3-1-70) 500 °C에서 제작한 TiInZnO 박막 트랜지스터의 출력 특성

	$V_{th}(V)$	I_{ON}/I_{OFF}	S.S (V/dec)	$\mu(cm^2/Vs)$
InZnO	4.03	8×10^4	1.53	1.08
TiInZnO (2.92mol% Ti-doped InZnO)	8.59	9×10^6	0.27	0.45

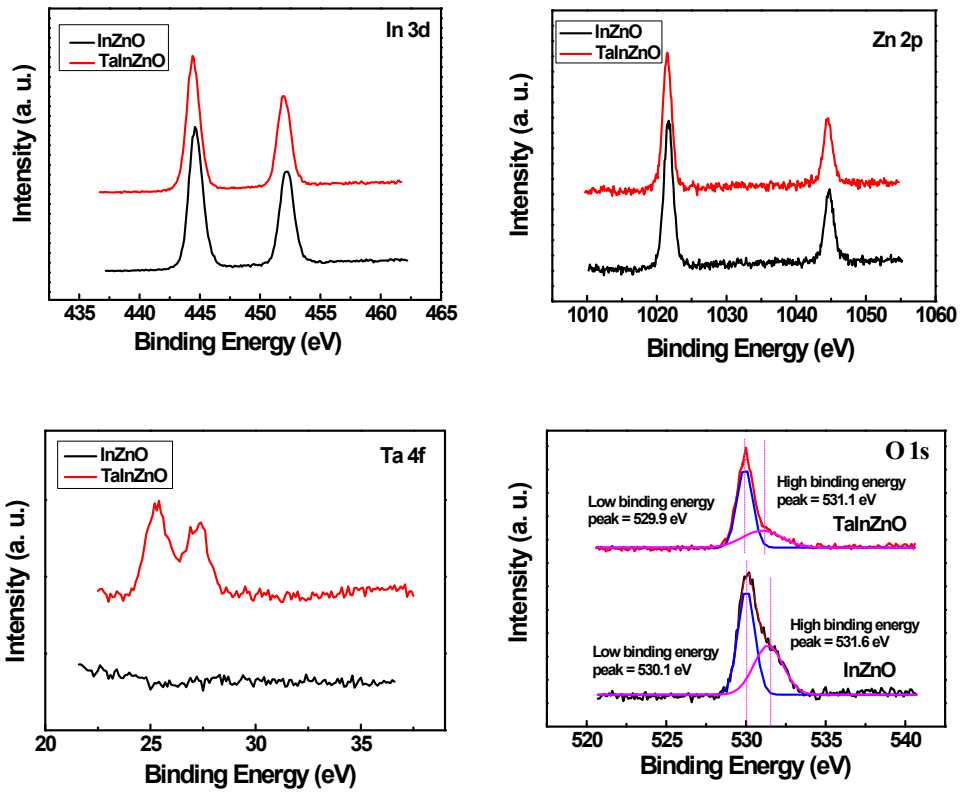
(표 3-1-5) InZnO와 2.92 mol% Ti 도핑된 TiInZnO 박막트랜지스터의 전기적 특성값 비교

(8) Ta 도핑된 InZnO 박막 및 트랜지스터 특성

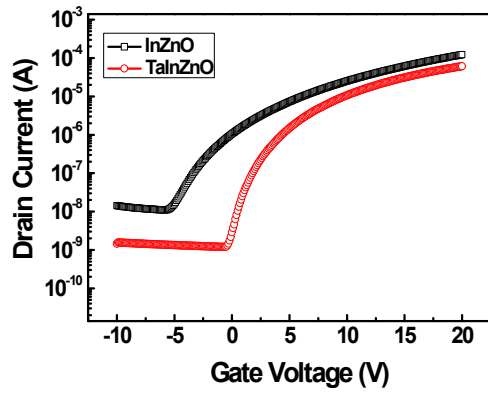
Ta 첨가에 따른 TaInZnO 박막의 상대적인 화학적 특성과 결합에너지(binding energy)를 확인하기 위하여 XPS 측정을 하였다.

(그림 3-1-71) 은 InZnO와 Ta이 2.92 mol% 첨가된 TaInZnO 박막의 In, Zn, Ta 및 O 의 core-level XPS spectra를 나타낸다. 그림에서 InZnO와 TaInZnO 박막을 비교하였을 때 Ta이 첨가되어 Ta 4f peak이 나타난 것을 확인할 수 있다. InZnO와 Ta이 2.92 mol% 첨가된 TaInZnO 박막의 O 1s peak을 비교해 보면 Ta이 첨가되었을 때 low binding energy가 0.2 eV, high binding energy가 0.5 eV 낮아진 것을 볼 수 있다. 이것은 Ta이 첨가되어 oxygen vacancy가 감소한 것으로 볼 수 있다. Ta 원소는 1.50의 높은 전기음성도 값을 가져 In 이나 Zn 보다 O와 강한 이온결합을 형성하여 oxygen vacancy가 감소한 것으로 보인다. 이와 같은 Ta 원소의 특성은 트랜지스터의 특성에도 중요한 영향을 미친다.

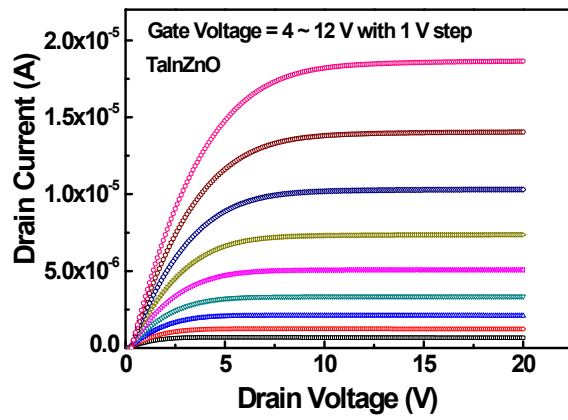
(그림 3-1-72)은 Ta을 첨가하여 제작한 트랜지스터의 전달 특성 그래프이다. 게이트 전압은 -10 V부터 20 V까지 0.1 V 단계로 변화시키며, 드레인 전압은 20 V로 일정하게 유지하며 전달 특성을 측정하였다. InZnO 박막에 Ta이 첨가됨에 따라 박막 트랜지스터 소자의 특성 변화를 확인할 수 있다. Ta이 첨가됨으로써 이동도가 조금 낮아졌지만, 보다 안정적인 트랜지스터 소자를 제작하였음을 확인 하였다. (그림 3-1-73)는 Ta이 2.92 mol% 첨가된 TaInZnO 박막의 트랜지스터 출력 특성을 나타낸다. 드레인 전압은 0 V에서 20 V까지 0.1 V 단계로, 게이트 전압은 4 V에서 12 V까지 1 V 단계로 인가하여 측정하였다. 그래프에서 liner 영역 및 saturation 영역을 잘 보여 주고 있으며 saturation 영역에서 드레인 전압이 증가 할수록 전류가 흐르지 않는 반도체의 특성을 확인하였다. (표 3-1-6)에 InZnO와 TaInZnO의 전기적 특성 값을 정리하였다.



(그림 3-1-71) 500 °C에서 제작한 2.92 mol% Ta 도핑된 TaInZnO 박막의 각 원소 별 XPS



(그림 3-1-72) 500 °C에서 제작한 TaInZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성



(그림 3-1-73) 500 °C에서 제작한 TaInZnO 박막 트랜지스터의 출력 특성

	$V_{th}(V)$	I_{ON}/I_{OFF}	S.S (V/dec)	$\mu(cm^2/Vs)$
InZnO	7.50	1×10^4	2.56	1.51
TaInZnO (2.92mol% Ta-doped InZnO)	2.71	5×10^4	1.31	0.55

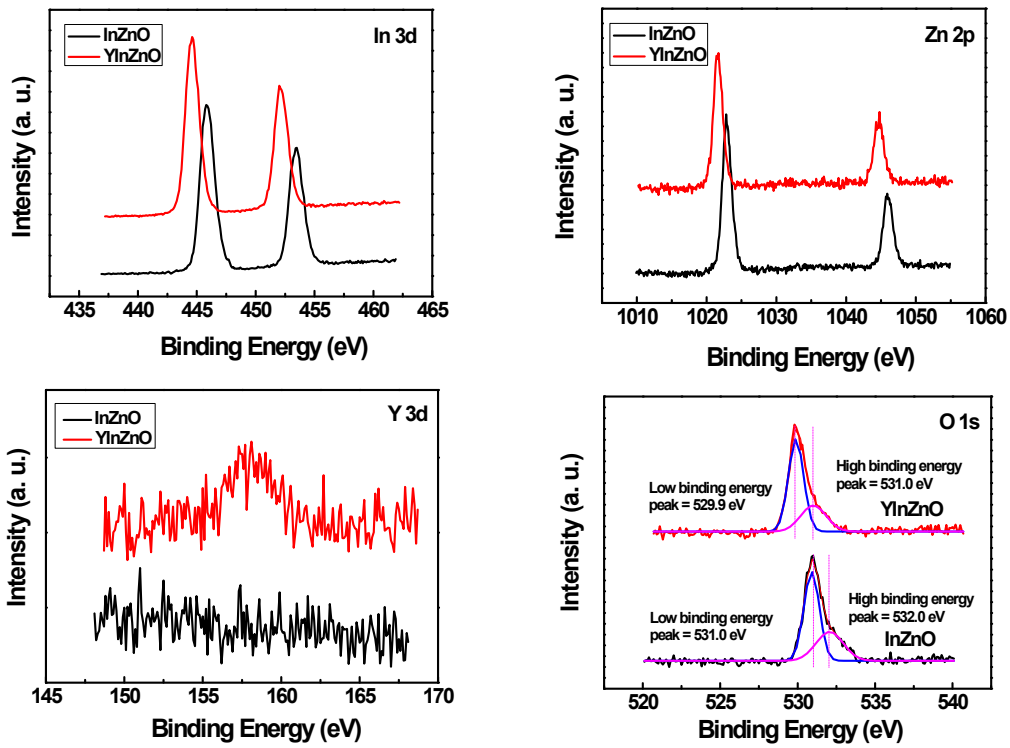
(표 3-1-6) InZnO와 2.92 mol% Ta 도핑된 TaInZnO 박막트랜지스터의 전기적 특성값 비교

(9) Y 도핑된 InZnO 박막 및 트랜지스터 특성

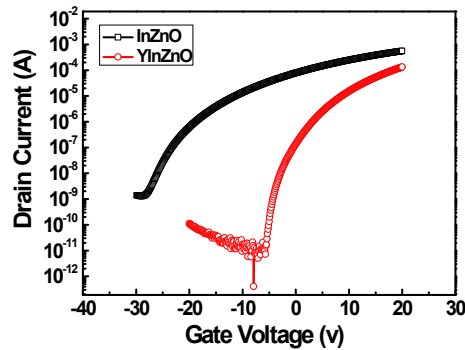
다음은 InZnO와 Y 원소가 도핑된 YInZnO 박막의 화학적 특성을 분석해 보았다. (그림 3-1-74)에서 Y이 첨가되었을 때 In 3d, Zn 2p peak이 binding energy가 낮은 쪽으로 각각 1.4 eV, 1.2 eV가 이동한 것을 볼 수 있다. 이것은 InZnO 박막 내에 Y 원소가 첨가됨으로써 In과 Zn 원소가 oxygen과의 결합력이 약해져 peak이 이동한 것으로 보인다.

(그림 3-1-74)의 O1s peak을 Gaussian peak을 통해 2가지 peak으로 나누어 보면 Y이 첨가된 YInZnO 박막의 high binding energy peak이 532.0 eV에서 531.0 eV로 1.0 eV 낮아진 것을 볼 수 있다. 이와 같이 binding energy peak이 낮아진 것은 Y 원소가 첨가되어 박막의 oxygen vacancy가 감소한 것을 의미한다. 또한 peak의 면적을 비교해 보면 Y을 첨가하였을 때 low binding energy의 면적이 64%에서 68%로 증가하였으며 상대적으로 high binding energy는 36%에서 32%로 감소하였다. 이와 같은 결과는 InZnO 박막에 Y이 첨가됨으로써 oxygen vacancy 생성을 억제한 것으로 보인다. Oxygen vacancy의 감소는 자유전자 carrier의 생성을 억제하여 트랜지스터의 특성에 영향을 미치게 되며 Y 원소는 1.22의 높은 전자친화도로 인하여 YInZnO 박막 내에서 carrier 억제 역할을 하며 재현성 높은 산화물 박막을 얻을 수 있다. 다음은 InZnO와 Y을 첨가하여 제작한 YInZnO 박막 트랜지스터의 특성을 알아보기 위하여 전기적 특성을 측정하였다. 게이트 전압은 -30 V부터 20 V까지 0.1 V 단계로 변화시키며, 드레인 전압은 20 V로 일정하게 유지하며 전달 특성을 측정하였다. (그림 3-1-75)은 InZnO 박막에 Y이 첨가됨에 따라 박막 트랜지스터 전달 특성을 측정한 그래프이다.

전기적 특성값은 InZnO TFT의 off current는 약 10^{-9} A, on/off current ratio는 1×10^6 이었다. 그리고 YInZnO TFT의 off current는 약 10^{-12} A, on/off current ratio는 4×10^8 이었다. 두 소자의 off current 값을 비교해 보면 Y 원소가 첨가되어 트랜지스터 전달 특성의 off current 값이 낮아진 것을 볼 수 있다. 이것은 앞의 XPS 분석에서 설명한 oxygen vacancy와 관련이 있는데 Y이 첨가됨으로써 oxygen vacancy의 형성을 억제하여 자유전자 캐리어가 감소하여 off current가 낮아지고 on/off ratio의 비가 크게 증가한 것으로 볼 수 있다. Y이 첨가됨으로써 이동도가 조금 낮아졌지만 보다 안정적인 트랜지스터 소자를 제작하였음을 확인 하였다. (표 3-1-4)에 InZnO와 YInZnO의 전기적 특성 값을 정리하였다.



(그림 3-1-74) 500 °C에서 제작한 2.92 mol% Y 도핑된 YInZnO 박막의
각 원소 별 XPS



(그림 3-1-75) 500 °C에서 제작한 YInZnO 박막 트랜지스터의 전달 특성

	V_{th} (V)	I_{ON}/I_{OFF}	S.S (V/dec)	μ (cm ² /Vs)
InZnO	-4.88	1×10^6	2.51	1.91
YInZnO (2.92mol% Y-doped InZnO)	10.30	4×10^8	1.23	3.99

(표 3-1-7) InZnO와 2.92 mol% Y 도핑된 YInZnO 박막트랜지스터의 전기적 특성값
비교

제 2 절 액정 고분자 복합체 기반 플렉서블 디스플레이 요소 기술 개발

1. 분자 배향성 경화성 조성물의 액정 고분자 복합체 적용 평가

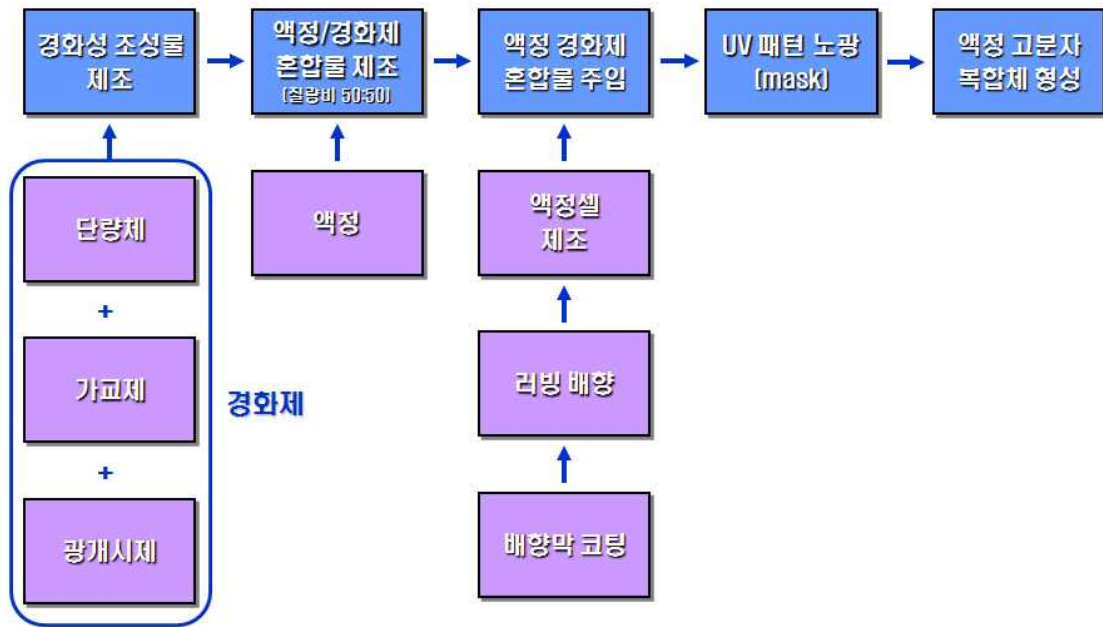
가. 아크릴레이트계 경화성 조성물의 액정 고분자 복합체 적용 평가

(1) 액정 고분자 복합체 실험 방법 및 상분리 특성 확인

본 연구에서는 액정 표시 특성이 양호하며 기계적인 안정성도 우수하여 플렉서블 디스플레이에 적합하다고 알려져 있는 PILC 방법을 기반으로 한 액정 고분자 복합체에 대한 연구를 수행하였다. PILC 기반 액정 고분자 복합체 제조를 위해서는 광조사에 의해 경화가 가능한 광경화성 조성물과 액정의 혼합물을 제조하고 이를 셀갭이 유지된 액정셀에 주입한 다음 원하는 패턴이 형성되어 있는 마스크를 사용하여 UV 조사를 실시하여 고분자 경화를 진행시킨다. (그림 3-2-1)은 액정 고분자 복합체 제조 과정을 나타내고 있다.

액정 고분자 복합체 형성에 가장 널리 사용되는 광경화성 경화성 조성물은 Norland Optical Adhesive (NOA)라고 알려져 있는 범용 경화성 수지로 다양한 분야에서 사용되고 있다. NOA계 경화제는 경화 속도가 빠르고 투명도가 높고 경화시 물성이 우수하기 때문에 기존의 연구 그룹 대부분이 사용하는 액정 고분자 복합체용 경화제로 알려져 있다. 본 연구에서는 NOA계 경화제 중 하나인 NOA-65를 선택하여 액정 고분자 복합체를 제조함으로써 실험 조건 및 상분리 특성을 확인하였다. <표 3-2-1>에는 NOA-65에 대한 주요 특징을 나타내고 있다.

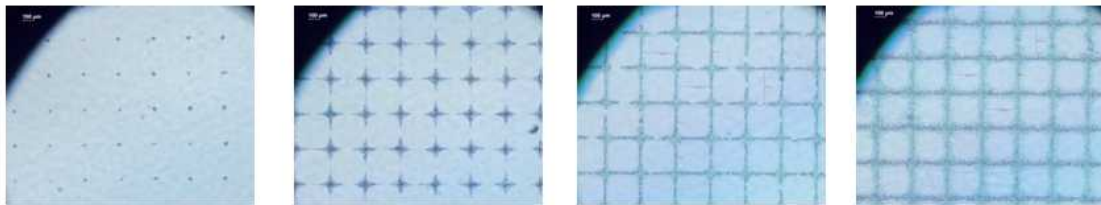
NOA-65와 액정 E7을 선택하여 50:50의 중량비로 잘 섞은 다음 액정셀에 주입하고 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 세기의 UV를 조사한 후 형성되는 액정 고분자 복합체의 상태를 현미경을 통하여 관찰하였다. UV 조사 시 사용한 마스크는 간격이 $300\mu\text{m}$ 이고 선폭이 $30\mu\text{m}$ 인 grid 형태이다. (그림 3-2-2)는 UV 조사 시간에 따른 액정과 고분자의 상분리 상태를 나타내고 있다.



(그림 3-2-1) 액정 고분자 복합체 제조 과정

<표 3-2-1> NOA-65의 특성

Product	Cure	Viscosity (25°C)	Refractive index	Modulus PSI	Tensile PSI	Elongation at Failure	Shore D Hardness
NOA-65	UV	1.000CPS	1.52	20.000	1,500	80%	50



(a) 10초, (b) 20초, (c) 30초, (d) 40초

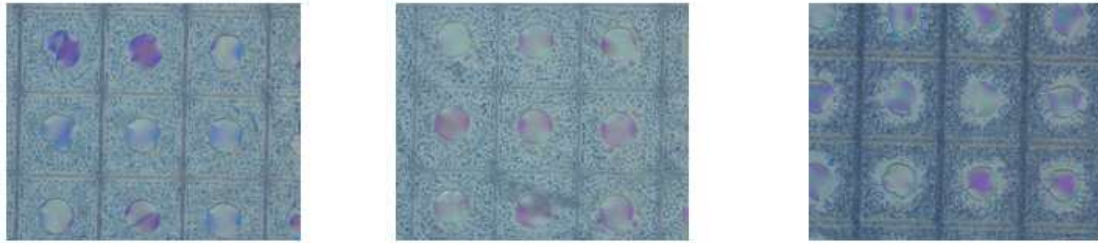
(그림 3-1-2) UV 조사 시간에 따른 NOA-65 및 E7의 상분리 특성

(a) 10초, (b) 20초, (c) 30초, (d) 40초

UV 조사 시간이 10초인 경우 마스크의 grid 교차 영역에서 미세한 고분자 영역이 형성됨을 확인할 수 있으며 조사 시간이 증가함에 따라서 고분자의 영역이 점점 확대되어 마스크의 패턴 형태가 형성되어 감을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 마스크 패턴을 사용하여 UV를 조사하는 경우 UV가 조사된 영역에서만 선택적인 고분자 경화가 진행되어 마스크 패턴 형태의 상분리 구조가 형성됨을 확인할 수 있다.

액정 고분자 복합체 표시 소자 제작 조건을 확보하기 위하여 일반적으로 많이 사용되고 있는 NOA-65를 사용하여 액정 고분자 복합체 제조 실험을 수행하였다. 액정과 경화성 조성물의 질량비를 50:50으로 하고 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 세기의 UV를 조사하여 액정 고분자 복합체를 제조하였다. 온도에 따른 액정과 고분자의 상분리 특성을 확인하기 위하여 UV 조사 시 액정셀의 온도는 상온 및 90°C 로 하였으며 광반응 정도에 따른 특성 차이를 확인하기 위해서 UV 조사 시간에도 차이를 두었다. (그림 3-2-3)에는 상온에서 제조된 액정 고분자 복합체의 UV 조사 시간 변화에 따른 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진을 나타내고 있다. 상온에서 UV 조사를 실시한 경우 UV 조사 영역에서 고분자가 형성되는 형태는 나타나지만 경화 구조가 치밀하지 못하고 격벽의 폭도 상당히 작음을 알 수 있다. 또한 UV가 조사되지 않은 영역에서도 일부 고분자의 경화가 진행되어 있음을 확인할 수 있으며 액정은 UV가 조사되지 않은 영역의 가운데 부분에 일부 형성되어 있었다. 상온에서 액정 고분자 복합체를 제조하는 경우 UV 조사에 의하여 고분자 경화가 진행되는 과정에서 광경화성 단량체들이 UV 조사 영역으로의 이동이 느리기 때문에 UV 조사 영역에서만 고분자 경화가 일어나지 못하기 때문에 액정과 고분자 간 상분리가 명확하지 못하다. 따라서 격벽이 제대로 형성되지 못하며 액정 영역의 액정 특성이 제대로 발현되지 못하는 문제점이 있음을 알 수 있었다.

상온에서의 느린 상분리 특성을 해결하기 위하여 UV 조사 시 액정셀의 온도를 90°C 로 유지하여 액정 고분자 복합체를 제조하였다 (그림 3-2-4). 이 경우 상온에서 제조한 액정 고분자 복합체와 비교할 때 액정과 고분자의 상분리가 좀 더 명확하게 진행됨을 알 수 있었으며 편광 현미경 상에서 액정셀의 회전에 따라 명암 차이가 나타나는 액정 편광 특성도 확인이 가능하였다. 또한 UV 조사 시간이 증가함에 따라서 격벽의 구조가 좀 더 명확하게 형성됨을 확인하였다. 그러나 격벽의 경계가 명확하지 않고 액정 영역의 표시 특성도 양호하지 않기 때문에 표시 특성이 일반 액정 표시 소자 대비 많이 떨어지는 것을 확인하였다.

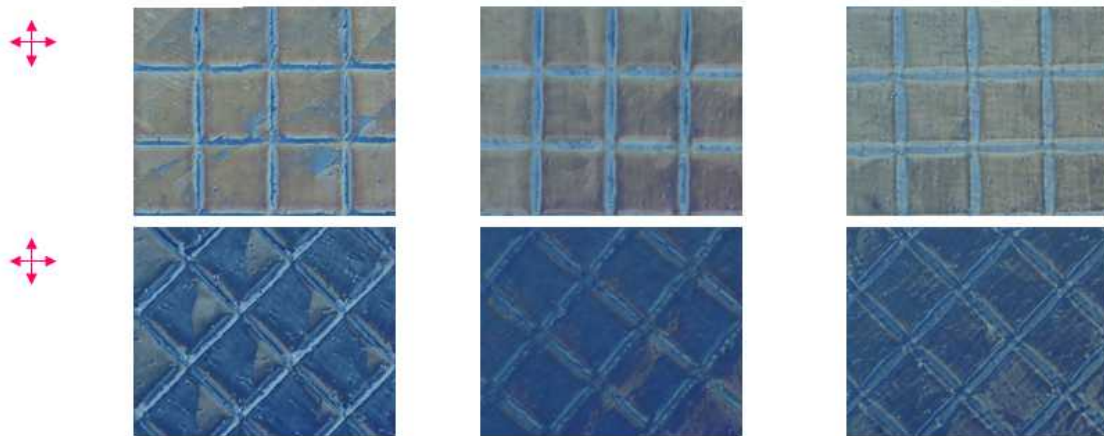


(a)

(b)

(c)

(그림 3-2-3) NOA-65를 사용하여 상온에서 제조한 액정 고분자 복합체의 UV 조사 시간에 따른 편광 현미경 사진: (a) 40초, (b) 50초, (c) 60초



(a)

(b)

(c)

(그림 3-2-4) NOA-65를 사용하여 90℃에서 제조한 액정 고분자 복합체의 UV 조사 시간에 따른 편광 현미경 사진: (a) 200초, (b) 300초, (c) 400초

NOA-65를 액정 고분자 복합체에 적용한 결과 UV 조사에 의해서 액정과 고분자 간 상분리 구조가 형성됨을 확인할 수 있었으며 상분리가 진행되는 온도에 따라서 상분리 특성에 차이가 나타남을 확인하였다. 그러나 상분리에 의해서 형성되는 격벽의 구조가 깔끔하지 못하고 액정 영역의 액정 표시 특성이 양호하지 못한 것을 확인하였다. 이러한 현상은 UV 조사에 의하여 액정과 고분자 간 상분리가 완벽하게 진행되지 못하여 액정 영역에 존재하게 되는 광반응성 단량체들이 액정의 표시 특성에 영향을 주기 때문이라 할 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 완벽한 상분리 구조 형성이 가능한 경화성 화합물을 적용이 필요하다.

(2) 아크릴레이트계 경화성 조성물을 적용한 액정 고분자 복합체 제조

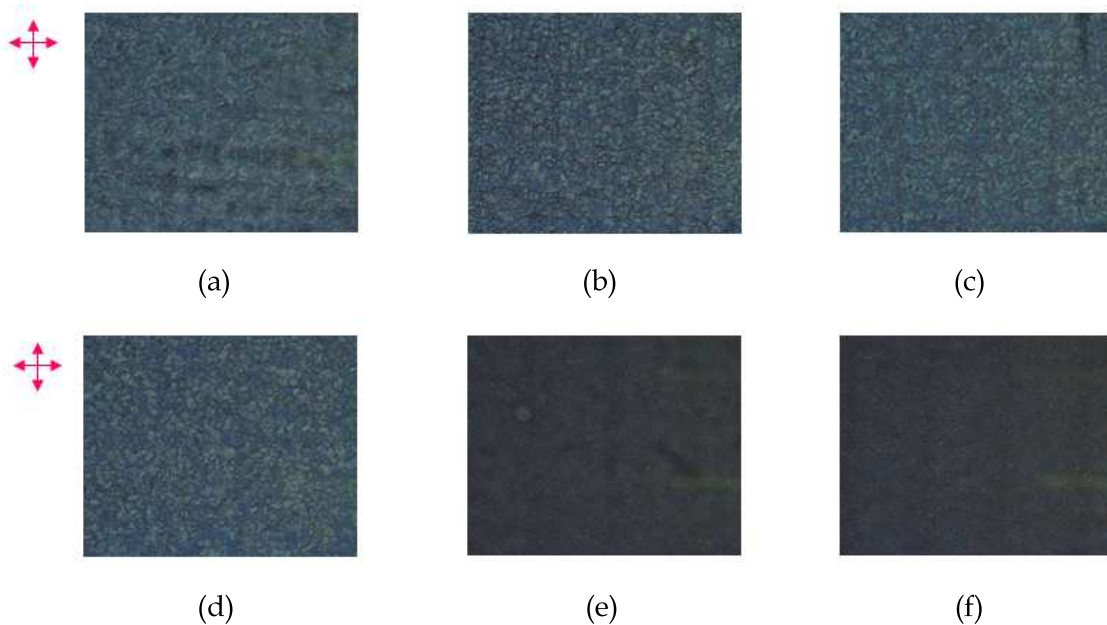
액정 고분자 복합체는 액정과 고분자의 상분리를 이용하여 제조하게 되는데 상분리 시 등방성 유무에 따라서 크게 등방성 상분리 구조와 비등방성 상분리 구조로 구별할 수 있다. 본 과제에서 연구를 수행한 PILC 구조의 경우 마스크를 이용하여 UV 조사를 진행함으로써 비등방성 상분리 구조를 형성하는 대표적인 액정 고분자 복합체인 반면, UV 조사 시 마스크를 사용하지 않게 되면 등방성 상분리 구조인 PDLC 제조가 가능하다. PDLC 기술의 경우 오래 전부터 연구가 수행되어 왔는데 다양한 종류의 PDLC용 고분자가 알려져 있는데 대표적인 것이 아크릴레이트계 고분자이다. 아크릴레이트계 경화제는 UV 조사 시 빠른 광중합 반응이 진행되며 투명하고 물성이 우수하다고 알려져 있다.

본 과제에서 연구하는 PILC의 경우도 UV 조사 방법에서 차이가 있으나 기본적으로 동일한 상분리 메커니즘을 따르고 있기 때문에 PDLC에 사용되는 경화제의 적용이 가능하다. PDLC에 사용되어 성능이 검증된 경화제의 경우 우수한 상분리 특성 및 경화 특성을 나타내기 때문에 PILC 기술에 적용되더라도 상분리 구조 형성 시 유리할 것이라고 예상할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 PDLC에 많이 사용되고 있는 경화제인 ethylhexyl acrylate (EHA)를 경화성 화합물로 선택하고 이를 적용하여 액정 고분자 복합체를 제조하는 평가를 진행하였다. 또한, 일반적인 범용 아크릴레이트계 경화성 화합물인 methylmethacrylate(MMA)도 함께 선택하여 액정 고분자 복합체를 제조하고 아크릴레이트계 경화제의 종류에 따른 특성 차이를 비교하고자 하였다.

액정 고분자 복합체 제조에 사용한 경화제는 아크릴레이트계 단량체 및 광개시제, 가교제로 구성되어 있으며 자세한 화학 구조 및 조성비는 <표 3-2-2>에 나타내었다.

<표 3-2-2> 아크릴레이트계 액정 고분자 복합체의 화학구조 및 조성비

구분		MMA계 경화제		EHA계 경화제		조성비 (wt%)
		종류	구조	종류	구조	
경화제 조성물	모노머	MMA		EHA		44.5
	가교제	PEGDA		PEGDA		5.0
	광개시제	Darocur 4265		Darocur 4265		0.5
액정		E7		E7		50

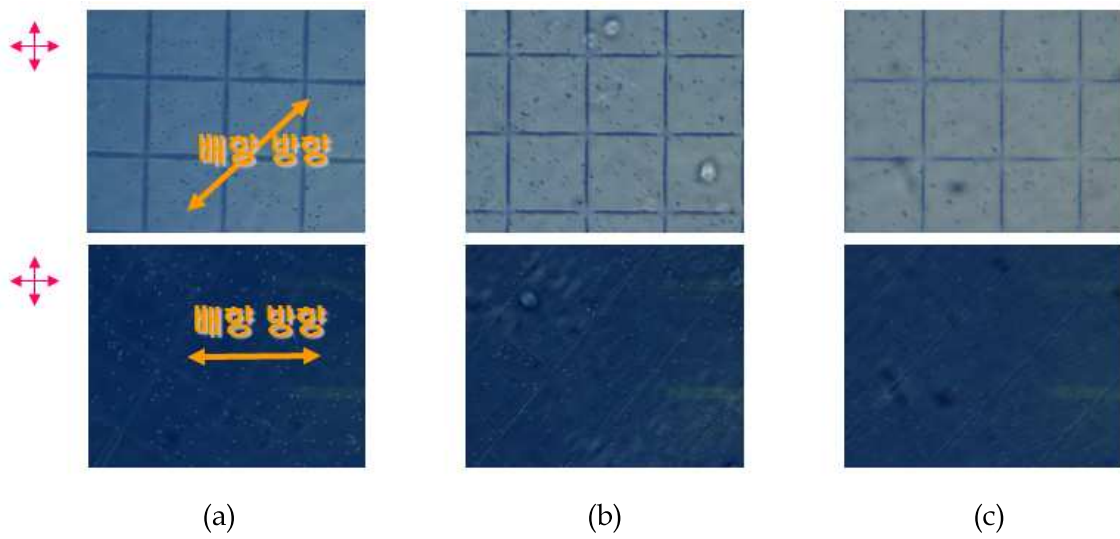


(그림 3-2-5) MMA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체의 UV 조사 온도 및 시간에 따른 편광 현미경 사진: (a) 상온 200초, (b) 상온 300초, (c) 상온 400초, (d) 90°C 200초, (e) 90°C 300초, (f) 90°C 400초

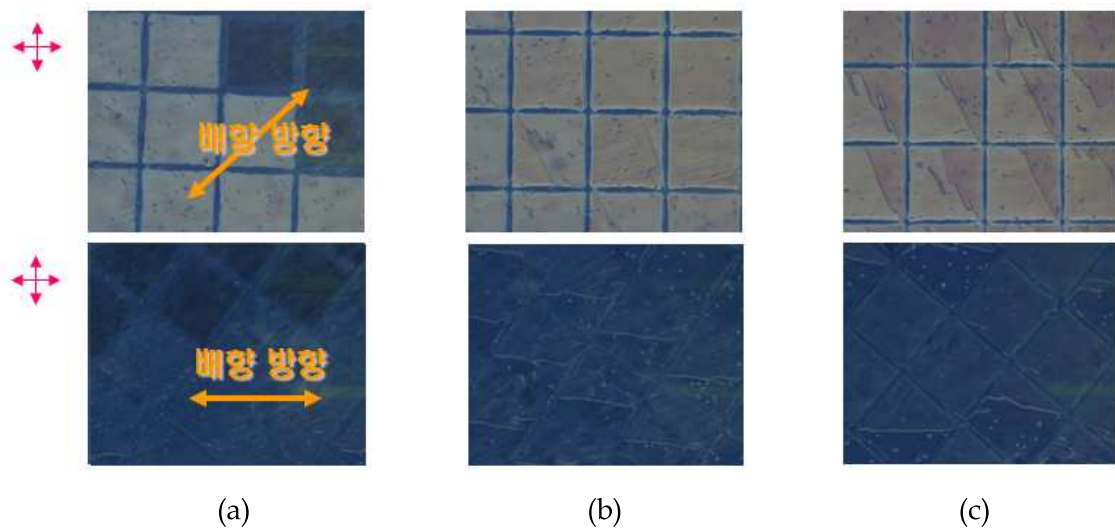
경화제 조성물과 액정의 질량비는 50:50으로 하였으며 UV 조사 세기는 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 로 유지하였다. (그림 3-2-5)는 UV 조사 온도 및 시간에 따른 MMA 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 현미경 사진을 나타내고 있다. MMA계 경화제의 경우 마스크를 사용하여 UV를 사용하였음에도 불구하고 전체적인 영역에서 액정과 고분자 간의 미세 상분리가 일어남을 확인할 수 있었으며 격벽의 부분에는 미세한 흔적만 있음을 알 수 있었다. 또한 MMA 경화제와 액정 간의 상분리 현상은 UV 조사 온도나 시간에 상관 없이 관찰되었다. 이러한 결과로부터 MMA 경화제와 액정의 상분리 현상은 UV 조사에 의한 MMA의 광중합에 의해서가 아니라 MMA 경화제와 액정의 낮은 친화도로 인한 자발적인 상분리에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다.

PDLC용 경화제로 널리 사용되는 EHA의 경우 다양한 액정과 함께 사용되어 액정 고분자 복합체를 형성하는 것으로 알려져 있다. 본 과제에서는 E7 액정과 함께 사용하여 PILC 구조의 액정 고분자 복합체를 제조하였다. 그림 3.2.6은 EHA 경화제를 사용하여 상온에서 UV 조사를 통해 형성된 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진을 나타내고 있다. MMA 경화제와는 달리 UV 조사 시간에 상관 없이 격벽 구조가 형성되어 있음을 확인할 수 있으며 액정의 편광 특성 또한 확실하게 나타나고 있다. EHA 경화제를 PDLC 제조에 적용하는 경우 UV 조사 이전에는 액정과 경화제 간 상분리가 일어나지 않으며 UV 조사 이후에만 액정과 고분자의 상분리 현상이 일어난다. 이러한 EHA 경화제의 특성은 PILC 제조에도 그대로 나타나기 때문에 마스크를 통한 UV 조사에 의해서 격벽 형태의 양호한 고분자 상분리 구조가 형성 가능하다.

일반적으로 액정 고분자 복합체에 사용되는 NOA계 경화제의 경우 상온 UV 조사 시 상분리가 충분히 진행되지 않아 격벽 형성 및 액정 특성 발현이 취약하였으나 EHA 경화제는 상온에서의 UV 조사에 의해서도 상분리 구조 형성이 용이하였는데 이러한 결과는 EHA 경화제와 액정 간의 양호한 상분리 특성 때문이라고 예상된다. 상분리 온도에 따른 영향을 좀 더 명확하게 파악하기 위하여 90°C 에서 UV 조사를 진행하여 형성한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진을 (그림 3-2-7)에 나타내었다.



(그림 3-2-6) EHA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체의 UV 조사 시간에 따른 편광 현미경 사진 : (a) 상온 200초, (b) 상온 400초, (c) 상온 600초



(그림 3-2-7) EHA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체의 UV 조사 시간에 따른 편광 현미경 사진 : (a) 90°C 200초, (b) 90°C 400초, (c) 90°C 600초

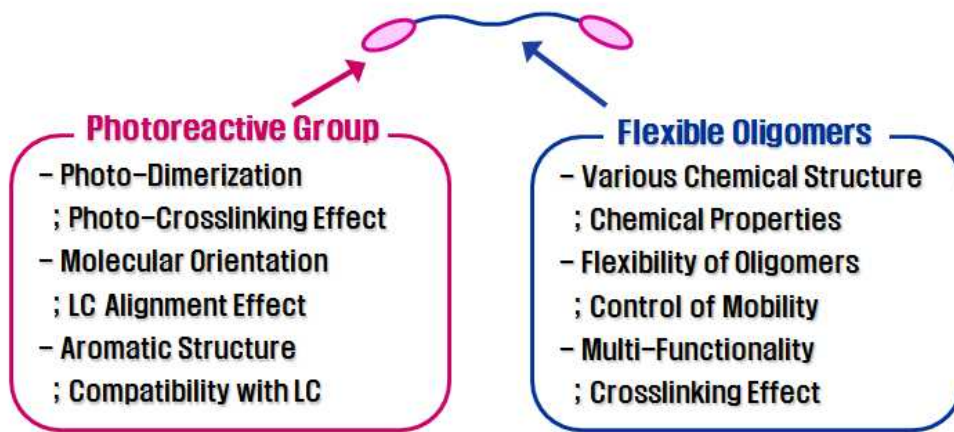
고온 UV 조사의 경우도 상온과 마찬가지로 액정 고분자 상분리 구조가 확인되었는데 형성된 고분자 격벽의 두께가 상온 대비 더 두꺼움을 알 수 있다. 이러한 결과는 고온에서의 UV 조사를 하는 경우 EHA 단량체가 훨씬 용이하게 UV 조사 영역으로 이동이 가능하기 때문에 고분자 격벽의 형성이 더 용이하기 때문으로 해석할 수 있다. 상온 및 고온에서의 EHA 경화제의 액정 고분자 복합체 제조 결과를 통하여 PDLC 제조 시 사용되는 경화제가 PILC 구조 형성에도 적용이 가능함을 알 수 있었다.

나. 알킬 시나메이트 올리고머의 액정 고분자 복합체 적용 평가

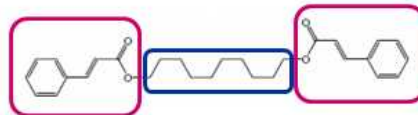
PDLC에 적용되는 아크릴레이트계 단량체인 EHA 경화제가 PILC 구조 형성에도 적용이 가능함을 앞서의 연구 결과로부터 확인하였다. 그러나 형성된 격벽의 두께가 UV 조사 시 사용된 마스크의 패턴 폭보다 얇고 격벽이 매끈하지 못한 단점이 있었다. 이러한 결과는 액정과 고분자의 계면에서의 상분리 특성에서부터 기인한 것으로 판단된다. 본 연구에서는 액정과 고분자의 계면에서의 특성을 개선하기 위하여 분자 배향성 경화 조성물을 액정 고분자 복합체에 적용하는 연구를 진행하였다.

(1) 알킬 시나메이트 올리고머의 합성 및 특성화

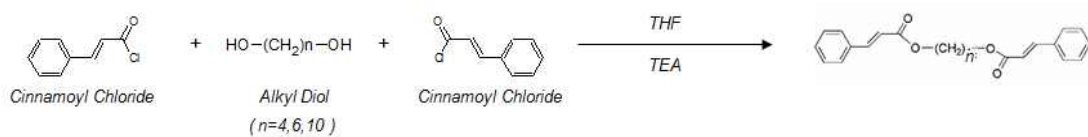
고분자와 액정 간의 계면 특성을 개선하기 위해서는 경화 시 형성되는 고분자의 화학 구조 조절이 필요하다. 본 연구에서는 액정과 친화도를 가지며 또한 액정 분자의 배향 특성을 나타내는 시나메이트 작용기를 경화성 화합물에 도입하였다. 시나메이트 작용기는 자외선 조사에 의해서 광이합체화 반응을 일으키는데 편광된 자외선을 조사하는 경우 형성되는 광이합체가 편광 방향으로 배열하는 특성이 있다. 이렇게 형성된 광이합체의 배열에 의해서 액정 분자의 배열이 가능함이 알려져 있으며 이러한 특성을 액정 배향에 적용하는 연구가 보고되어 있다. 본 연구에서는 광경화성 작용기로 시나메이트 구조를 도입함으로써 광반응 특성과 함께 분자 배향 특성도 갖도록 하였으며 경화제의 backbone은 유연성을 갖는 알킬 사슬을 도입하여 경화제의 반응성을 높이고자 하였다. (그림 3-2-8)은 본 연구에서 제안한 알킬 시나메이트 올리고머의 화학 구조 및 개략도를 나타내고 있다.



알킬 시나메이트 올리고머 시스템 제안



(그림 3-2-8) 알킬 시나메이트 올리고머 시스템



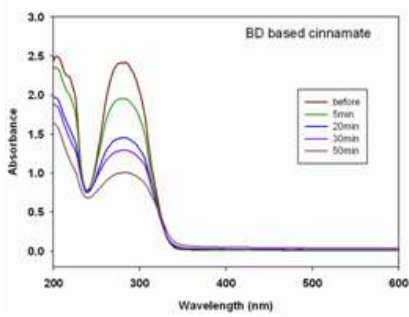
(그림 3-2-9) 알킬 시나메이트 올리고머의 합성 scheme

알킬 시나메이트 합성을 위해서 cinnamoyl chloride와 alkyl diol을 THF를 용매로 사용하고 TEA를 촉매로 사용하여 합성하였다. 합성에 사용한 alkyl diol의 탄소 개수를 조절함으로써 알킬 시나메이트 올리고머의 사슬 길이에 따른 경화 특성을 비교하고자 하였다. (그림 3-2-9)는 알킬 시나메이트 올리고머의 합성 scheme을 나타내고 있다.

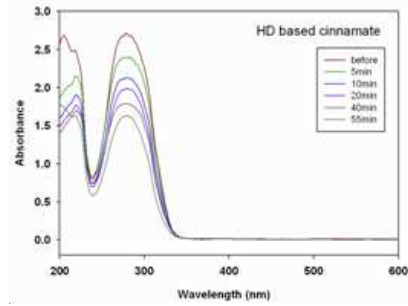
합성된 알킬 시나메이트 올리고머는 알킬 사슬의 탄소 개수에 따라서 1,4-butanediyl dicinnamoyl ether (2Ci-BD), 1,6-hexanediyl dicinnamoyl ether (2Ci-HD), 1,10-decanediyl dicinnamoyl ether (2Ci-DD)로 구분된다. 합성된 알킬 시나메이트 올리고머의 광반응 특성을 확인하기 위하여 UV 조사에 따른 UV 흡수 스펙트럼을 측정하였다 (그림 3.2.10). 세 종의 알킬 시나메이트 올리고머 모두가 UV 조사 시간이 증가함에 따라서 280nm 근처에서 나타나는 시나메이트의 흡수 피크가 감소하는 현상을 나타내었다. 이러한 결과를 통하여 합성한 알킬 시나메이트 올리고머의 경우 양호한 광반응 특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

(2) 알킬 시나메이트 올리고머를 적용한 액정 고분자 복합체 제조

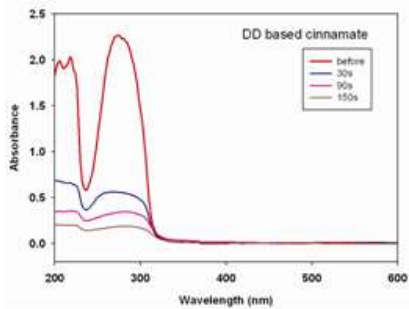
본 연구에서 합성된 알킬 시나메이트 올리고머의 경우 UV 조사에 의해 양호한 광반응 특성을 나타냄을 확인하였다. 이를 액정 고분자 복합체에 적용하기 위하여 액정 E7과 50:50의 질량비로 섞은 후 마스크를 사용하여 UV 조사를 진행하였다. UV 세기는 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 이고 조사 시간은 400초로 고정하였다. 그림 3.2.11은 알킬 시나메이트 종류에 따른 액정 고분자 복합체의 현미경 사진을 나타내고 있다. NOA 및 EHA 경화제와는 달리 UV 조사에 의해서 명확한 액정 고분자 상분리가 이루어지지 않음을 확인할 수 있었다. 마스크 패턴의 형태로 일부 격벽 흔적이 나타나고 있으나 형태가 제대로 이루어지지 않았다. 또한, UV 조사 후 5일간 방치한 샘플을 다시 현미경으로 확인한 결과 초기에 형성된 격벽의 흔적이 사라지고 불규칙한 형태의 상분리 구조를 나타내었음을 확인하였다. 이러한 결과는 UV 조사에 의해 형성된 고분자의 분자량이 충분하지 못하여 격벽 구조가 제대로 만들어지지 못하며 시간 경과 시 이동하는 현상을 나타내는 것이라 판단된다. 알킬 시나메이트 올리고머의 경우 광중합시 형성되는 고분자의 분자량이 낮기 때문에 단독으로 사용하는 경우 고분자 격벽 형성이 제대로 이루어지지 않는 문제점을 가지고 있다.



(a)

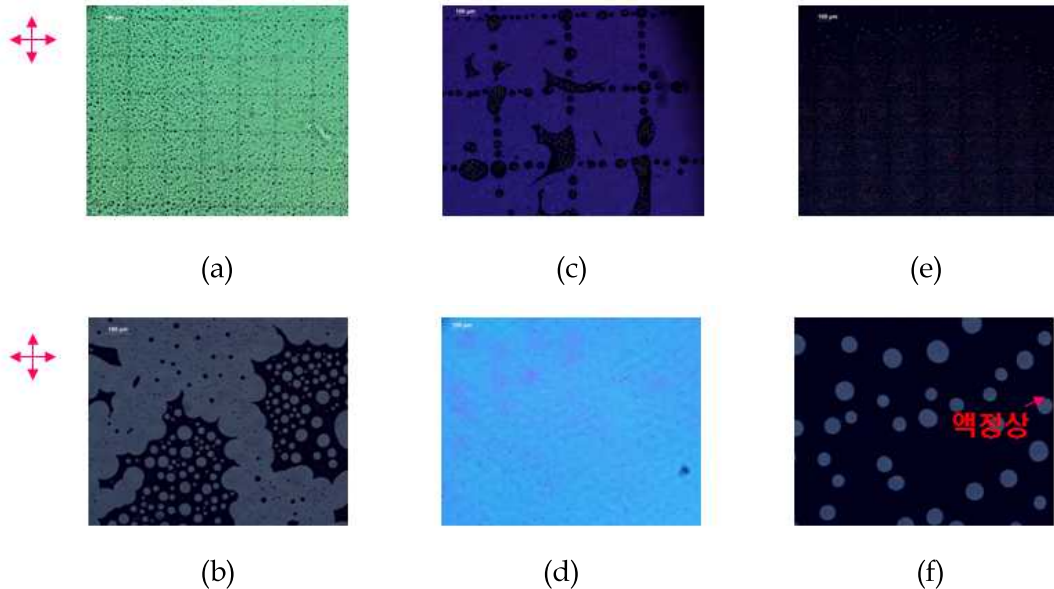


(b)



(c)

(그림 3-2-10) 알킬 시나메이트 올리고머의 UV 조사에 따른 UV 흡수 스펙트럼 변화: (a) 2Ci-BD, (b) 2Ci-HD, (c) 2Ci-DD



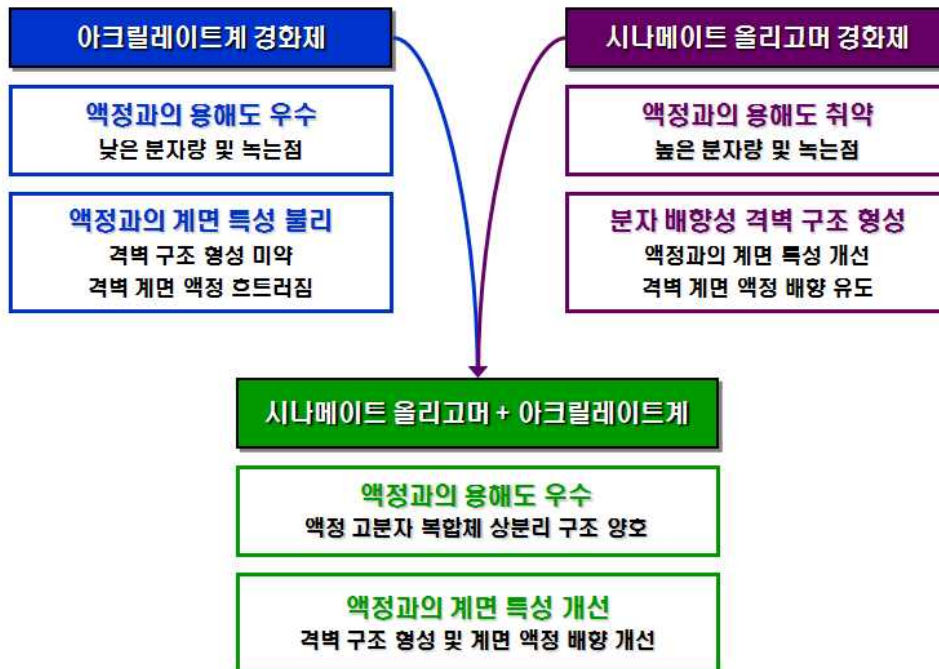
(그림 3-2-11) 알킬 시나메이트 올리고머를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 현미경 사진: (a) 2Ci-BD, (b) 2Ci-BD, 5일 경과, (c) 2Ci-HD, (d) 2Ci-HD, 5일 경과, (e) 2Ci-DD, (f) 2Ci-DD, 5일 경과

알킬 시나메이트 올리고머의 분자 배향 특성을 액정 고분자 복합체에 응용하기 위해서는 우선적으로 상분리 시 형성되는 고분자의 안정적인 구조 확보가 필요하다. 앞서의 연구를 통하여 알킬 시나메이트를 단독으로 사용하는 경우 안정적인 상분리 구조 확보가 불가능함을 확인하였기 때문에 이를 해결하기 위해서 복합 경화제 시스템을 제안하게 되었다. (그림 3-2-12)

분자 배향성 복합 경화제는 아크릴레이트계 경화제와 시나메이트 올리고머를 구성된다. 아크릴레이트계 경화제는 UV 조사에 의해 안정적인 고분자 상분리 구조를 형성하는 기능을 담당하며 시나메이트 올리고머는 액정과 고분자의 계면 특성을 제어하고 액정의 배열 특성을 향상시키는 기능을 담당한다.

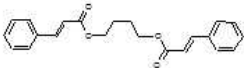
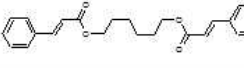
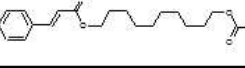
복합 경화제의 적용 가능성을 평가하기 위하여 본 연구에서 합성한 알킬 시나메이트 올리고머와 EHA 경화제의 용해도 평가를 실시하였다. <표 3-2-3> 알킬 시나메이트 올리고머는 알킬 사슬의 길이와 상관 없이 EHA 경화제에 5% 정도만 용해됨을 알 수 있었는데 이러한 결과는 알킬 시나메이트의 높은 결정화도 때문으로 설명할 수 있다. 알킬 시나메이트에 포함되어 있는 시나메이트 구조는 높은 packing 특성을 나타내기 때문에 알킬 사슬의 길이와 무관하게 높은 결정화 특성을 나타내는데 이러한 결정화 구조가 쉽게 해체되지 않으므로 EHA 경화제에 용해도가 낮다. 액정 고분자 복합체를 제조하기 위해서는 액정과 경화제 간 우수한 용해도가 필수적이기 때문에 알킬 시나메이트 올리고머의 적용을 위해서는 EHA 경화제와 알킬 시나메이트의 질량비를 95:5 정도로 유지해야 한다.

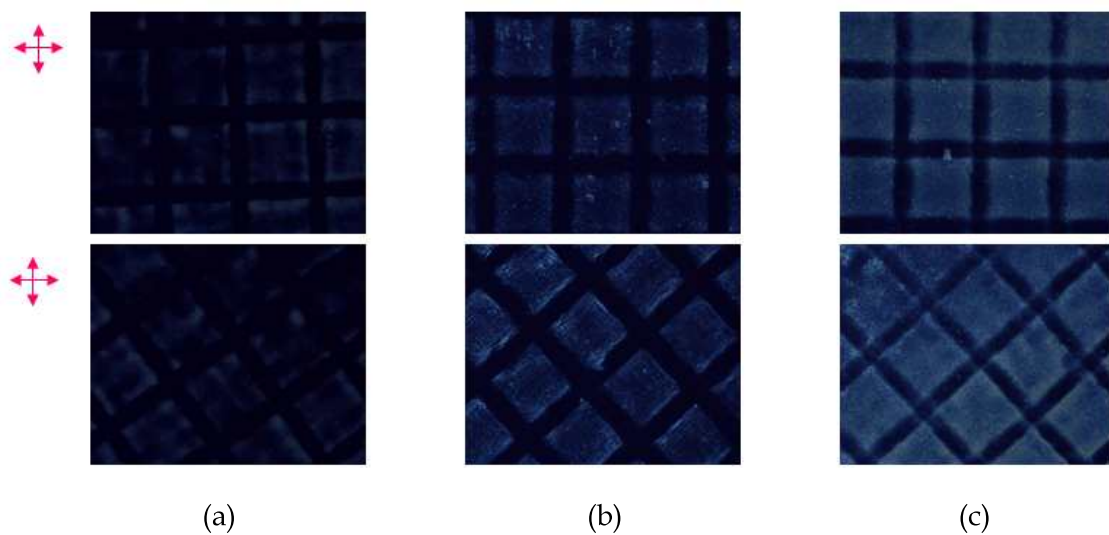
알킬 시나메이트 올리고머와 EHA의 복합 경화제를 적용하여 액정 고분자 복합체를 제조하고 특성을 평가하였다. (그림 3-2-13)은 5% 알킬 시나메이트 올리고머를 포함하는 복합 경화제를 적용하여 상온에서 제조한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진을 나타내고 있다. UV 세기는 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 이고 조사 시간은 200초로 고정하였다. 세 종류의 알킬 시나메이트 올리고머 모두 두꺼운 격벽을 형성함을 알 수 있었으며 액정 영역의 편광 특성은 제대로 나타나지 않음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 EHA 경화제만 사용한 경우와 확실한 차이를 나타내고 있는데 5%의 알킬 시나메이트 올리고머의 첨가로 인해 EHA 경화제와 액정 간 상분리 현상이 크게 영향을 받음을 의미한다. 시나메이트 올리고머의 경우 광반응 속도가 느리고 액정과 과의 친화도가 높기 때문에 상분리 진행 시 EHA 고분자와 액정의 사이에 존재하게 된다. 알킬 시나메이트 올리고머의 느린 상분리로 인하여 격벽 이외의 부분에서 경화 반응이 진행되고 이로 인해 격벽의 폭이 증가한다고 설명할 수 있다. 또한, 완벽한 상분리가 이루어지지 않게 되면 액정 영역에 남아있는 경화제가 액정 배향 특성에 영향을 미치기 때문에 표시 특성도 제대로 나타나지 않게 된다.



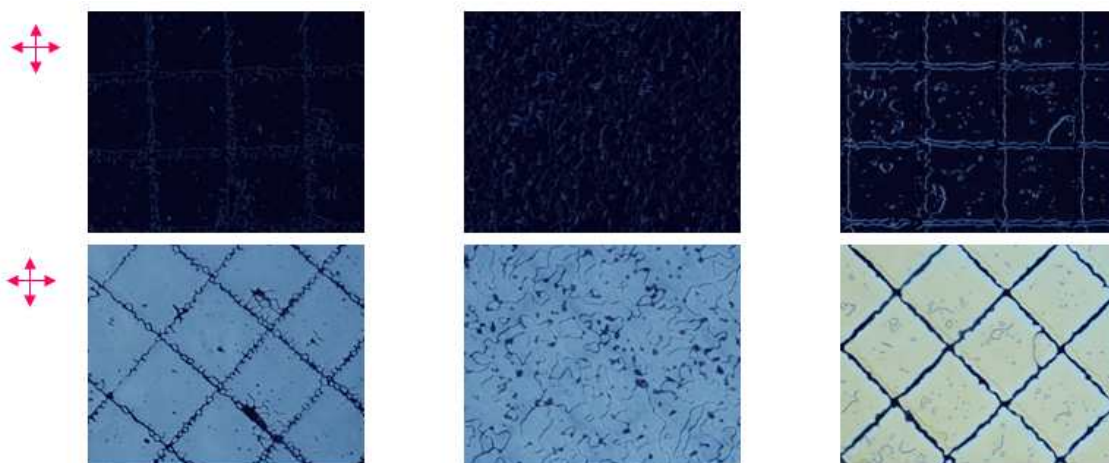
(그림 3-2-12) 분자 배향성 복합 경화제 시스템

<표 3-2-3> 알킬 시나메이트 올리고머의 EHA에 대한 용해도

올리고머 종류 및 함량	0%	5%	10%	20%
2Ci-BD 	○	○	×	×
2Ci-HD 	○	○	×	×
2Ci-DD 	○	○	×	×



(그림 3-2-13) 알킬 시나메이트 올리고머 복합 경화제를 적용하여 상온에서 제조한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진: (a) 2Ci-BD, (b) 2Ci-HD, (c) 2Ci-DD



(그림 3-2-14) 알킬 시나메이트 올리고머 복합 경화제를 적용하여 90°C에서 제조한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진: (a) 2Ci-BD, (b) 2Ci-HD, (c) 2Ci-DD

액정과 고분자의 상분리를 용이하게 하기 위하여 UV 조사 온도를 90°C로 하여 알킬 시나메이트 올리고머 복합 경화제를 사용하여 고분자 복합체를 제조하였다 (그림 3-2-14).

상은 UV 조사와 달리 고분자 격벽의 폭이 두껍지 않고 액정 영역의 편광 특성이 나타남을 확인하였다. 이러한 차이는 고온 UV 조사에 의한 양호한 상분리 특성 때문이라고 판단된다. 그러나 격벽의 두께가 EHA 경화제만 사용한 경우와 동일하게 얇았으며 2Ci-HD의 경우 격벽 형성이 제대로 되지 않았다. 고온 UV 조사의 경우 소량의 알킬 시나메이트 올리고머의 첨가로 인한 영향이 크지 않음을 알 수 있었다.

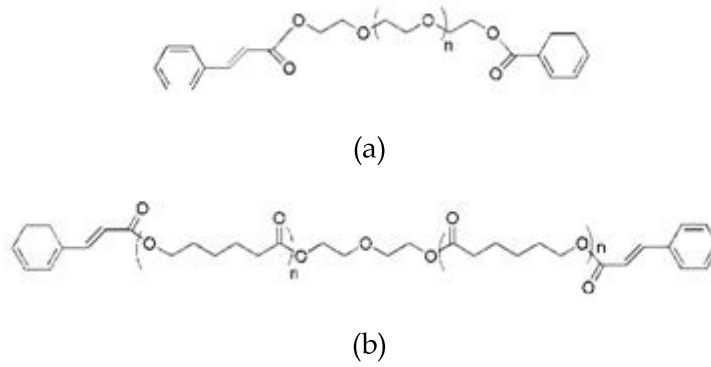
다. 분자 배향성 복합 경화성 조성물의 액정 고분자 복합체 적용 평가

알킬 시나메이트 올리고머의 경우 단독으로 액정 고분자 복합체에 적용하는 것이 어려웠으며 복합 경화제로 적용하기 위해서도 용해도가 너무 낮은 문제점을 안고 있다. 분자 배향성 경화제를 액정 고분자 복합체에 적용하는 연구를 수행하기 위해서는 알킬 시나메이트가 아닌 새로운 구조의 분자 배향성 경화제의 설계가 필요하다. 본 과제에서는 알킬 시나메이트의 경우 높은 결정성이 액정 및 EHA 경화제와의 친화도에 큰 걸림돌이 되었기 때문에 이를 해결할 수 있는 새로운 화학 구조를 갖는 시나메이트 올리고머를 제안하였다.

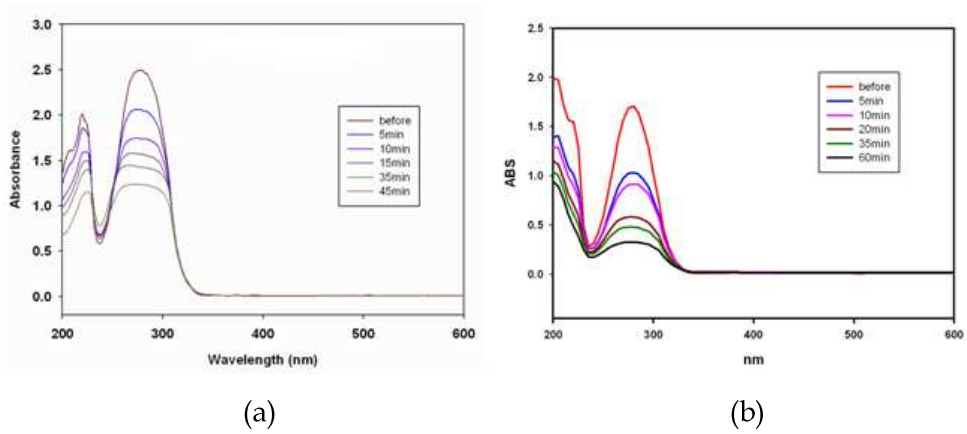
(1) 옥사이드계 시나메이트 올리고머 합성 및 특성화

시나메이트 올리고머의 결정성을 제거하기 위해서는 유연성을 갖으면서도 결정성을 나타나지 않을 수 있는 새로운 연결 구조가 필요하다. 본 과제에서는 연결 구조로 산소를 포함하는 옥사이드계 화학 구조를 선택하고 이를 포함하는 시나메이트 올리고머를 합성하였다. 본 과제에서 선택한 옥사이드계 화학 구조는 ethylene glycol과 caprolactone이다. (그림 3-2-15)는 합성한 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 화학 구조를 나타내고 있다.

합성된 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 광반응 특성을 확인하기 위하여 UV 조사에 따른 UV 흡수 스펙트럼을 측정하였다 (그림 3.2.16). 두 종류의 옥사이드계 시나메이트 올리고머 모두가 UV 조사 시간이 증가함에 따라서 280nm 근처에서 나타나는 시나메이트의 흡수 피크가 감소하는 현상을 나타내었다. 이러한 결과를 통하여 합성한 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 경우 양호한 광반응 특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.



(그림 3-2-15) 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 화학 구조: (a) Polyethylene glycol dicinnamate (PEG-Ci), (b) Polycaprolactone dicinnamate (PCL-Ci)



(그림 3-2-16) 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 UV 조사에 따른 UV 흡수 스펙트럼 변화: (a) PEG-Ci, (b) PCL-Ci

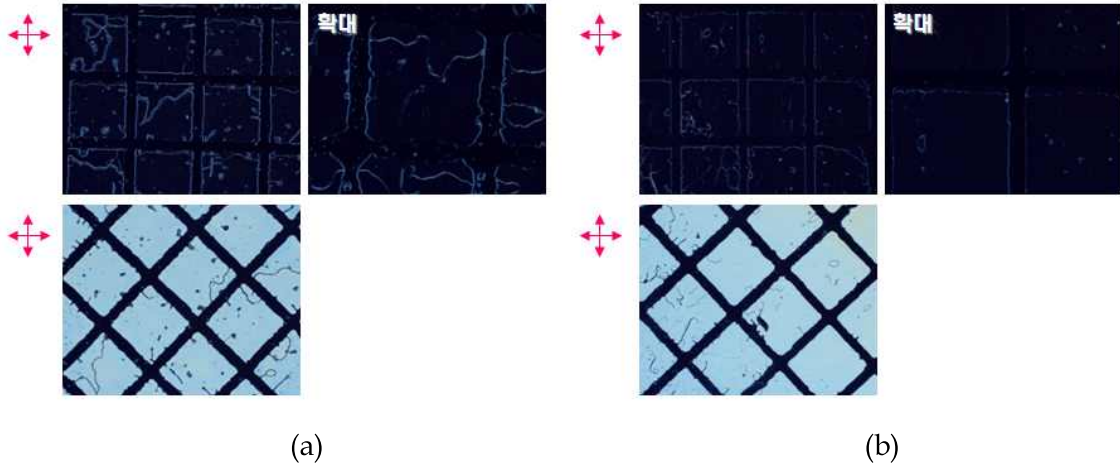
액정 고분자 복합체로의 적용을 위한 분자 배향성 경화제의 결정성은 EHA 경화제와의 친화도에 있어서 중요한 요소이다. 본 연구에서 합성한 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 결정성을 확인하기 위하여 DSC 분석을 실시하였다. (그림 3-2-17)은 PEG-Ci와 PCL-Ci에 대한 DSC 분석 데이터를 나타내고 있다.

두 종류의 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 DSC 데이터에는 모두 melting peak가 나타나지 않고 있으며 이러한 결과는 DSC 데이터 상에서 melting peak를 보이는 알킬 시나메이트 올리고머와는 상반된 결과이다. 옥사이드계 시나메이트 올리고머가 melting peak를 나타내지 않는 것은 연결 구조로 도입한 옥사이드계 화학 구조가 시나메이트 구조의 packing을 방해하여 결정 구조의 형성이 어렵기 때문이라고 생각할 수 있다. DSC 분석을 통하여 확인한 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 이러한 특성은 EHA 경화제와의 친화도에 있어서 유리하리라 판단할 수 있다.

합성된 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 EHA 경화제의 친화도를 확인하기 위하여 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 EHA 경화제에 대한 용해도를 측정하여 표 3.2.4에 나타내었다. 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 경우 알킬 시나메이트 올리고머와는 달리 20%를 EHA 경화제와 섞은 경우에도 용해가 잘 됨을 확인하였으며 이러한 결과는 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 DSC 분석 결과로부터 예상한 것과 일치한다. 따라서 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 경우 EHA 경화제와의 복합 경화제 시스템 구성에 적합하다고 판단된다.

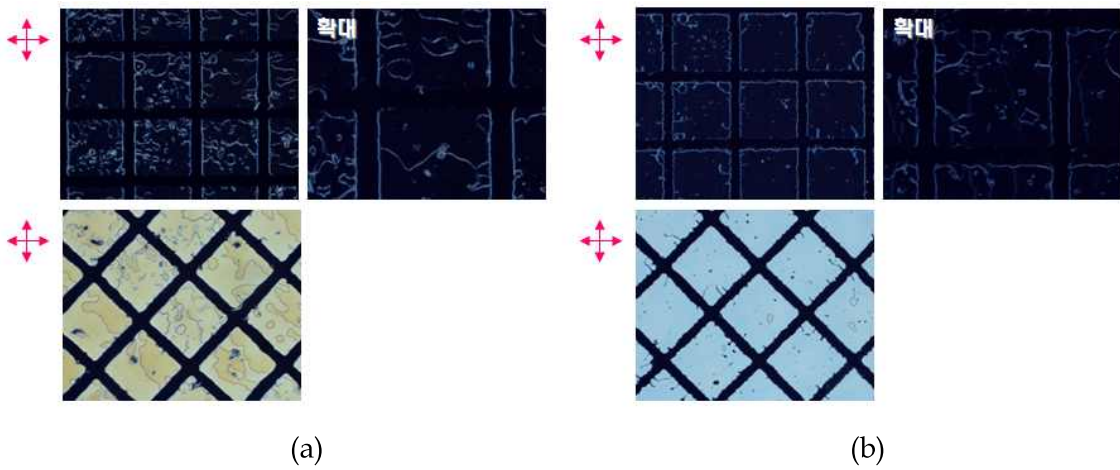
(2) 옥사이드계 시나메이트 올리고머를 적용한 액정 고분자 복합체 제조

EHA 경화제와의 복합 경화제 제조를 위하여 합성된 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 경우 UV 조사에 대한 광경화 특성을 나타내는 한편 결정 구조를 포함하고 있지 않기 때문에 EHA 경화제와의 친화도도 양호한 것을 확인하였다. 합성된 옥사이드계 시나메이트 올리고머를 EHA 경화제와 섞어서 액정 고분자 복합체를 제조하고 표시 소자로의 특성을 평가하였다. 그림 3.2.18은 옥사이드계 시나메이트 올리고머와 EHA 경화제를 섞은 복합 경화제를 적용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진을 나타내고 있다. 옥사이드계 시나메이트 올리고머는 전체 경화제의 10wt%를 차지하고 있으며 액정과 경화제의 조성비는 50:50으로 하였다. 광반응은 90℃에서 진행하였으며 사용한 UV의 세기는 10mW/cm²이고 편광 UV 조사를 위해서는 자외선 파장대의 편광판을 액정셀 상부에 배치하고 UV 조사를 실시하였다.



(그림 3-2-18) PEG-Ci를 포함하는 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진

(a) 비편광 UV 200초 조사 (b) 편광 UV 400초 조사



(그림 3-2-19) PCL-Ci를 포함하는 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진

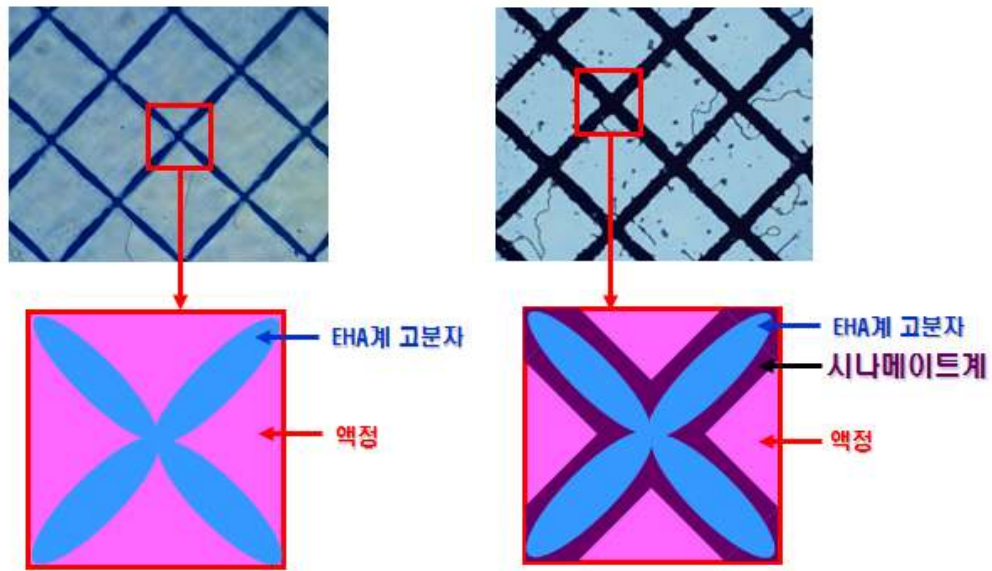
(a) 비편광 UV 200초 조사 (b) 편광 UV 400초 조사

PEG-Ci를 포함하는 EHA 경화제를 적용하여 액정 고분자 복합체를 제조하는 경우 고분자 격벽이 뚜렷하게 형성되었으며 액정 배향 특성도 양호함을 확인할 수 있다. 복합 경화제의 경우 PEG-Ci를 사용하지 않은 경우에 비해서 고분자 격벽의 두께가 두껍고 계면도 균일함을 확인할 수 있었다. 그리고, 편광 UV를 조사하는 경우 액정과 고분자 격벽 간의 계면에서의 액정 빛샘 현상이 현저하게 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 복합 경화제에 포함된 분자 배향성 경화제인 PEG-Ci에 의한 효과라고 판단된다.

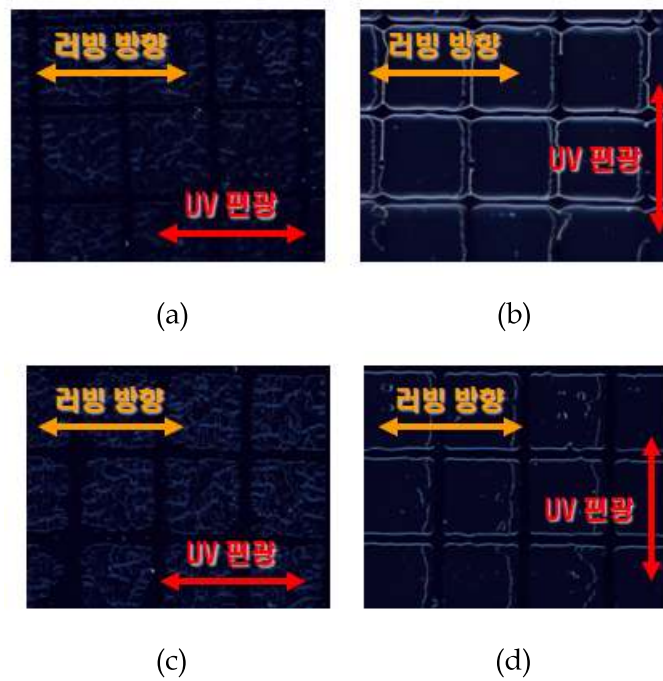
본 연구에서 합성한 또 다른 분자 배향성 옥사이드계 경화제인 PCL-Ci가 포함된 복합 경화제에 대해서도 동일한 조건으로 액정 고분자 복합체를 제조하고 편광 현미경을 통하여 형성된 상분리 구조를 확인하였다 (그림 3-2-19). PCL-Ci를 적용한 복합 경화제의 경우도 뚜렷한 고분자 격벽이 형성됨을 확인할 수 있었으며 액정의 배향 특성도 양호함을 확인하였다. PCL-Ci를 분자 배향성 경화제로 적용한 경우 비편광 UV를 조사하였을 때 PEG-Ci와 동일하게 고분자 격벽 계면에서의 빛샘 현상이 확인되었으나 편광 UV를 조사하는 경우에 이러한 빛샘 현상이 개선되는 효과가 미미하였다. 이러한 결과는 분자 배향성 경화제의 서로 다른 화학 구조에서 기인하는 것으로 판단된다.

분자 배향성 경화제가 포함된 경우 형성되는 고분자 격벽의 두께나 균일도가 EHA 경화제만 사용한 경우에 비해서 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 UV 조사 시 액정과 고분자의 상분리가 진행되는 과정에서 분자 배향성 경화제 성분이 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다. (그림 3-2-20)은 분자 배향성 경화제 유무에 따른 UV 조사에 의해 형성되는 액정 고분자 상분리 구조의 차이를 나타내고 있다.

EHA 경화제만 사용하는 경우에는 EHA 경화제와 액정 간의 과도한 상분리 발생으로 인하여 형성되는 고분자 격벽의 두께가 얇아지며 격벽의 균일도도 떨어지는 현상이 발생한다. 이에 반해 EHA 경화제와는 달리 분자 배향성 경화제는 액정의 구조와 유사한 시나메이트 구조를 포함하는 한편 EHA 경화제와 친화도가 양호한 옥사이드계 화학 구조도 포함하고 있다. 이러한 분자 배향성 경화제의 화학 구조적 특징이 분자 배향성 경화제를 액정과 EHA 경화제의 계면에 분포시키게 되고 이로 인해 고분자 격벽 구조 형성 시 두께를 증가시키고 균일도도 향상시키는 기능을 하는 것으로 예상된다.



(그림 3-2-20) 분자 배향성 경화제 유무에 따른 액정 고분자 상분리 현상 비교

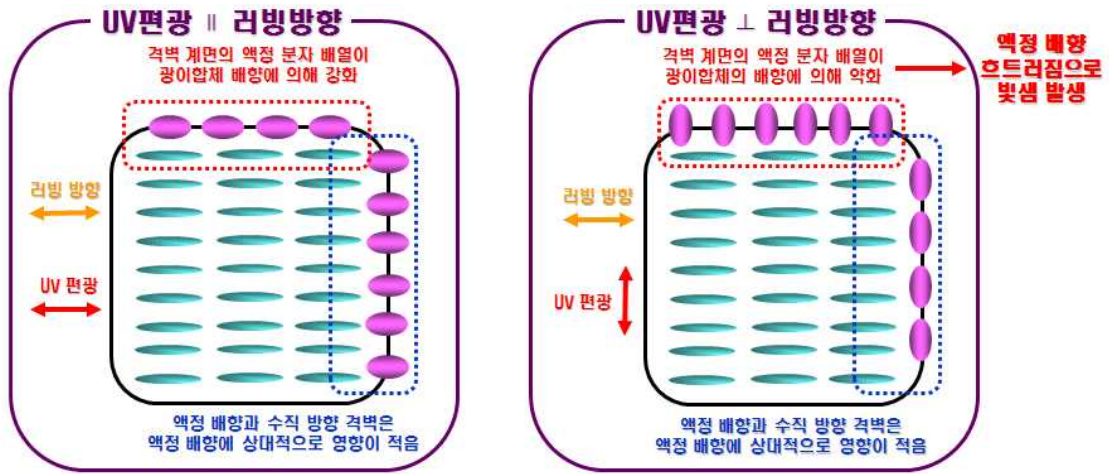


(그림 3-2-21) 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진 : PEG-Ci 10wt% (a) 리빙 방향 \parallel 편광 방향, (b) 리빙 방향 \perp 편광 방향, PCL-Ci 10wt% (c) 리빙 방향 \parallel 편광 방향, (d) 리빙 방향 \perp 편광 방향

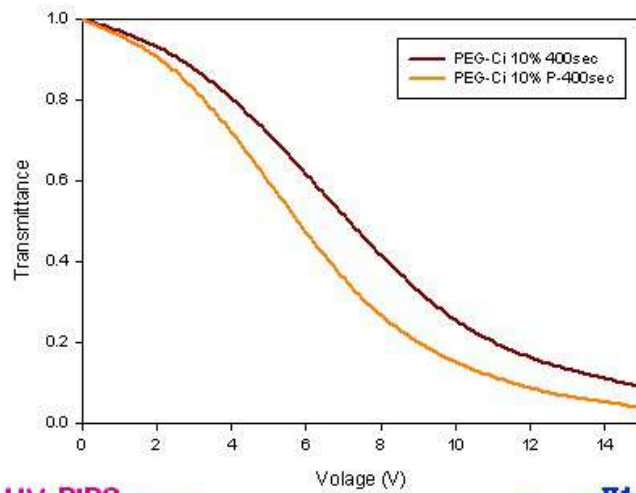
분자 배향성 경화제의 경우 액정과 EHA 경화제의 상분리 현상에 참여하여 계면 특성을 조절하는 역할 이외에도 시나메이트 작용기의 편광 UV 조사에 의한 분자 배향 특성을 기대할 수 있다. PEG-Ci를 적용한 복합 경화제의 경우 편광 UV 조사 시 액정과 고분자 격벽 계면에서의 빛샘 현상 개선 효과가 있음을 알 수 있었다. 이러한 효과를 명확하게 확인하기 위해서 액정의 배향 방향을 결정하는 러빙 방향과 광반응 시 조사하는 UV의 편광 방향에 따른 액정 고분자 복합체의 특성을 비교하였다. (그림 3-2-21)은 옥사이드계 시나메이트 올리고머를 포함하는 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 러빙 방향과 편광 방향에 따른 표시 특성 차이를 나타내고 있다.

PEG-Ci 및 PCL-Ci를 사용한 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 경우 러빙 방향과 편광 방향이 평행한 경우 액정과 고분자 격벽의 계면에서 발생하는 액정의 빛샘 현상이 거의 나타나지 않는 반면 러빙 방향과 편광 방향이 수직인 경우 계면에서의 빛샘 현상이 두드러짐을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 고분자 격벽에 존재하는 시나메이트 분자의 배열의 방향에 따라 계면에 분포하는 액정의 배향이 영향을 받기 때문으로 해석할 수 있다. 러빙 방향과 평행한 편광의 UV를 조사하는 경우 시나메이트 이합체가 러빙 방향에 나란하게 배열하게 되어 액정의 배향이 강화되는 한편, 러빙 방향에 수직인 방향의 편광 UV를 조사하는 경우에는 계면에서의 시나메이트 이합체가 오히려 액정의 배향을 방해하여 액정의 흐트러짐으로 인한 빛샘 현상이 발생하게 된다. 이러한 편광 방향에 따른 빛샘 현상 차이는 PEG-Ci의 경우 두드러지는데 이것은 (그림 3-2-18)에서 확인한 편광 UV에 의한 계면 빛샘 현상 개선 현상과도 일치하는 결과이다. (그림 3-2-22)는 분자 배향성 경화제를 적용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 고분자 계면 액정 배향 특성 개선 효과를 설명하는 개략도이다.

분자 배향성 경화제를 적용한 경우 편광 UV 조사에 의한 고분자 계면에서의 빛샘 현상 개선 효과는 액정 표시 특성의 개선과 밀접한 관계가 있다. 계면에서 빛샘 현상이 발생하는 경우 액정이 암부를 표시하는 경우 빛샘 현상에 의해서 완전한 흑색을 표시하지 못하게 되므로 명암비 특성이 나빠진다. 이러한 효과를 확인하기 위하여 분자 배향성 경화제를 적용한 액정 고분자 복합체 표시 소자의 전기 광학 특성을 측정하여 구동 전압 및 명암비를 분석하였다. (그림 3-2-23)은 PEG-Ci가 포함된 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 전기 광학 특성을 나타내고 있다. 제조한 액정셀의 셀갭은 $6\mu\text{m}$ 이며 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 세기의 UV를 400초간 조사하여 액정 고분자 복합체를 제조하였다. 전기 광학 특성은 AC 전압을 인가하면서 액정셀의 편광 투과도의 변화를 구동 전압에 따라 표시하였다.



(그림 3-2-22) 분자 배향성 경화제를 적용한 고분자 격벽의 액정 배향 개선 효과

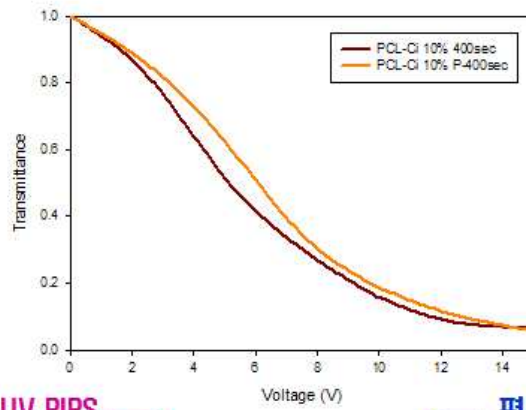


비편광 UV PIPS
 구동전압 : 2.5V/ μm
 명암비 : 11.3

편광 UV PIPS
 구동전압 : 2.5V/ μm
 명암비 : 30

(그림 3-2-23) PEG-Ci가 포함된 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 UV 편광 유무에 따른 전기 광학 특성

비편광 UV를 조사하여 제조한 액정 고분자 복합체의 경우 구동전압 $2.5V_{\mu m}$ 에서 명암비 11.3을 나타낸 반면 편광 UV 조사 시에는 동일한 구동전압에서 30:1의 명암비를 나타내었다. 이러한 결과를 통하여 분자 배향성 경화제를 적용한 경우 편광 UV 조사에 의해서 명암비 개선 효과가 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 분자 배향성 경화제의 분자 배향 특성으로 인해 고분자 격벽에서의 액정 배향이 개선되고 이러한 효과가 명암비 개선으로 나타나기 때문으로 해석할 수 있다. PCL-Ci가 포함된 복합 경화제에 대해서도 동일하게 전기 광학 특성을 측정하여 UV의 편광 유무에 따른 표시 특성을 비교하였다 (그림 3-2-24). PCL-Ci의 경우 PEG-Ci와는 달리 편광 UV 조사에 의한 명암비 개선 효과가 크지 않음을 확인하였다. 이러한 결과는 앞서의 편광 현미경 관찰 결과 및 러빙 방향과 편광 방향에 따른 빛샘 현상 비교의 결과와 일치함을 알 수 있다.



비편광 UV PIPS
 구동전압 : 2.5V/ μm
 명암비 : 15.7

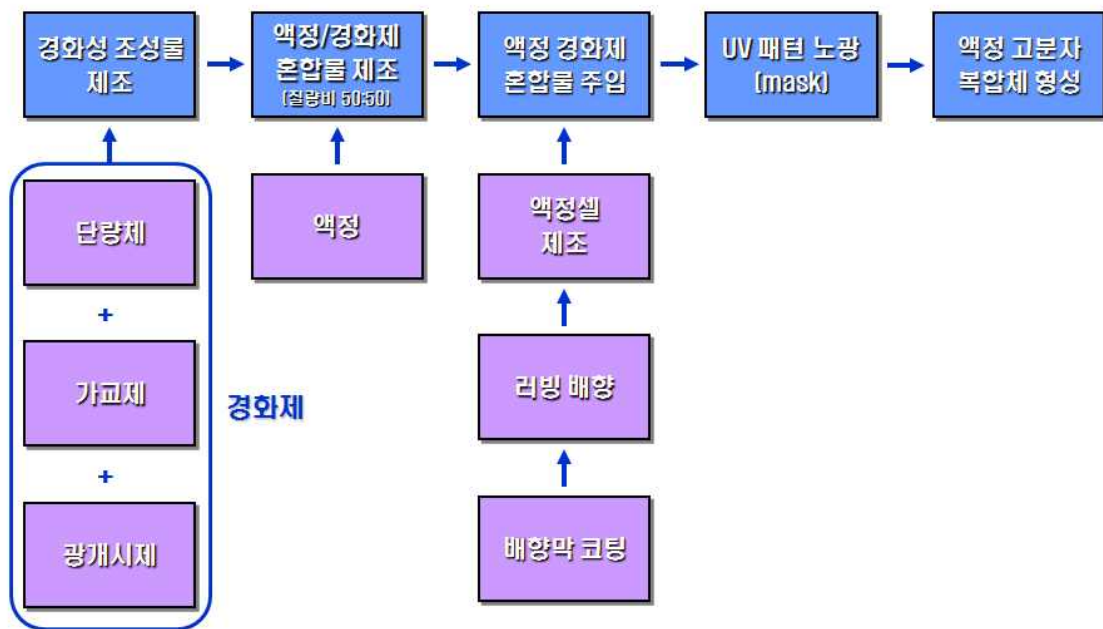
편광 UV PIPS
 구동전압 : 2.5V/ μm
 명암비 : 17.9

(그림 3-2-24) PCL-Ci가 포함된 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 UV 편광 유무에 따른 전기 광학 특성

3. 이성분계 아크릴레이트 경화성 조성물 액정 고분자 복합체 적용 평가

가. 이성분계 경화성 조성물 제조 및 표면특성 평가

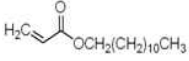
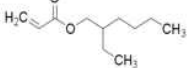
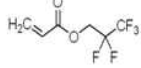


본 연구에서는 액정 표시 특성이 양호하며 기계적인 안정성도 우수하여 플렉서블 디스플레이에 적합하다고 알려져 있는 PILC 방법을 기반으로 한 액정 고분자 복합체에 대한 연구를 수행하였다. PILC 기반 액정 고분자 복합체 제조를 위해서는 광조사에 의해 경화가 가능한 광경화성 조성물과 액정의 혼합물을 제조하고 이를 선풍이 유지된 액정셀에 주입한 다음 원하는 패턴이 형성되어 있는 마스크를 사용하여 자외선 조사를 실시하여 고분자 경화를 진행시킨다. (그림 3-2-25)은 액정 고분자 복합체 제조 과정을 나타내고 있다.



(그림 3-2-25) 액정 고분자 복합체 제조 과정

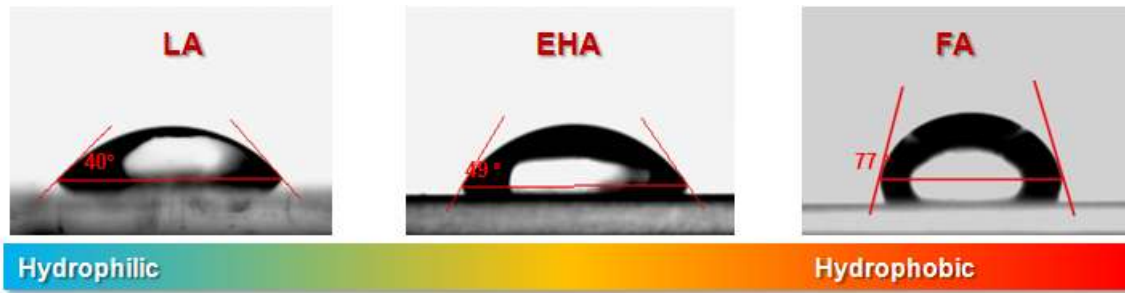
아크릴레이트계 경화성 조성물을 만들기 위하여 다양한 아크릴레이트 (EHA, Lauryl acrylate(LA), Pentafluoropropyl acrylate(FA)) 단량체들을 이용하였으며, 그중 PDLC에서 많이 사용되어지는 광개시제, 가교제를 포함하는 EHA와 LA또는 FA을 혼합하여 두 가지 성분을 포함하는 경화성 조성물을 만들었다. <표3-2-5>에서 EHA, LA, FA와 광개시제 가교제의 구조와 조성비를 나타낸다.

<표 3-2-5> 화학구조 및 조성비

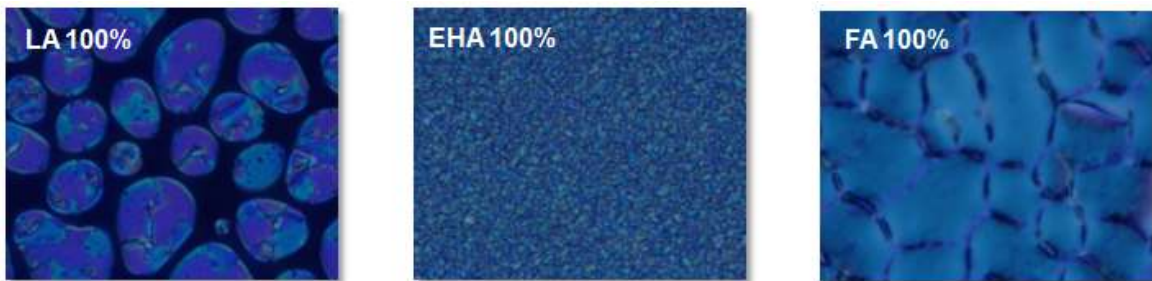
Component	Chemical Structure			Composition
Acrylate Monomer	<p>LA (Lauryl acrylate)</p> 	<p>EHA (Ethylhexylacrylate)</p> 	<p>FA (Pentafluoropropyl acrylate)</p> 	<p>90wt% (Mixture of two acrylates)</p>
Crosslinker	<p>PEGDA (Poly(ethyleneglycol) diacrylate)</p> 			<p>9wt%</p>
Photoinitiator	<p>Darocur 4265</p> 			<p>1wt%</p>

경화성조성물에 사용되어진 아크릴레이트들의 특성을 비교하기 위하여 접촉각을 측정하였다. 탄소-수소 결합을 가진 EHA와 LA는 탄소-불소 결합을 가진 FA보다 접촉각이 낮게 나타났으며, FA보다 LA가 더 친수성을 띠고 있음을 확인하였다(그림3-2-26). 이러한 결과는 FA에 포함되어 있는 플루오르 원자 영향으로 볼 수 있다. 접촉각의 결과는 표면에너지와 관계되어 있으며 접촉각이 낮을수록 표면에너지가 높고 접촉각이 높을수록 표면에너지는 낮다. 표면에너지는 상분리 과정에서 매우 중요한 요소이며 표면에너지가 낮을수록 상분리가 더 잘 일어난다. 그러나 표면에너지가 매우 낮은 경우에는 상분리 형태가 잘 나타나지 않는다.

아크릴레이트 종류에 따른 액정과 상분리 특성을 확인하기 위하여 액정과 경화성조성물의 혼합물을 액정셀에 주입한 다음 균일한 자외선을 조사하여 polymer dispersed liquid crystal (PDLC) 구조를 형성하고 이를 편광현미경으로 관찰하였다. (그림 3-2-27)은 EHA, LA, FA의 액정과 고분자의 PDLC 상분리 광학 이미지이다. 접촉각이 가장 낮은 LA의 경우 친수성에 의하여 액정과 친화도가 높아 액정과 상분리가 느려져 액정의 도메인의 크기가 매우 크다. 이와는 반대로 접촉각이 가장 큰 FA의 경우 소수성을 띠어 액정과 친화도가 매우 낮다. 그리하여 액정과 상분리가 빠르게 일어나 액정상의 도메인의 크기는 작으며, 표면에너지가 너무 낮은 경우에는 상분리 형태가 잘 나타나지 않는다. 이러한 결과는 표면에너지 경향과 일치됨을 확인 할 수 있다.



(그림 3-1-26) 아크릴레이트 단량체의 접촉각 이미지



(그림 3-2-27) 아크릴레이트 단량체의 상분리 편광현미경 사진

나. 이성분계 아크릴레이트 경화성 조성물을 적용한 액정 고분자 복합체 제조

액정 고분자 복합체는 액정과 고분자의 상분리를 이용하여 제조하게 되는데 상분리 시 등방성 유무에 따라서 크게 등방성 상분리 구조와 비등방성 상분리 구조로 구별할 수 있다. 본 과제에서 연구를 수행한 PILC 구조의 경우 마스크를 이용하여 자외선 조사를 진행함으로써 비등방성 상분리 구조를 형성하는 대표적인 액정 고분자 복합체인 반면, 자외선 조사 시 마스크를 사용하지 않게 되면 등방성 상분리 구조인 PDLC 제조가 가능하다. PDLC 기술의 경우 오래 전부터 연구가 수행되어 왔는데 다양한 종류의 PDLC용 고분자가 알려져 있는데 대표적인 것이 아크릴레이트계 고분자이다. 아크릴레이트계 경화제는 자외선 조사 시 빠른 광중합 반응이 진행되며 투명하고 물성이 우수하다고 알려져 있다.

본 과제에서 연구하는 PILC의 경우도 자외선 조사 방법에서 차이가 있으나 기본적으로 동일한 상분리 메커니즘을 따르고 있기 때문에 PDLC에 사용되는 경화제의

적용이 가능하다. PDLC에 사용되어 성능이 검증된 경화제의 경우 우수한 상분리 특성 및 경화 특성을 나타내기 때문에 PILC 기술에 적용되더라도 상분리 구조 형성 시 유리할 것이라고 예상할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 PDLC에 많이 사용되고 있는 경화제인 ethylhexyl acrylate (EHA)와 lauryl acrylate (LA), pentafluoropropyl acrylate (FA)을 일정한 비율로 혼합하여 경화성 화합물로 선택하고 이를 적용하여 액정 고분자 복합체를 제조하는 평가를 진행하였다.

액정 고분자 복합체 제조에 사용한 경화제는 아크릴레이트계 단량체의 조성비를 <표 3-2-6>에 나타내었다.

<표 3-2-6> 아크릴레이트계 액정 고분자 복합체의 화학구조 및 조성비

	EHA	LA	FA	PEGDA	Darocour4265
EHA	90%			9%	1%
EL30	63%	27%		9%	1%
EL50	45%	45%		9%	1%
EL70	27%	63%		9%	1%
LA		90%		9%	1%
EF30	63%		27%	9%	1%
EF50	45%		45%	9%	1%
EF70	27%	63%		9%	1%
FA			90%	9%	1%

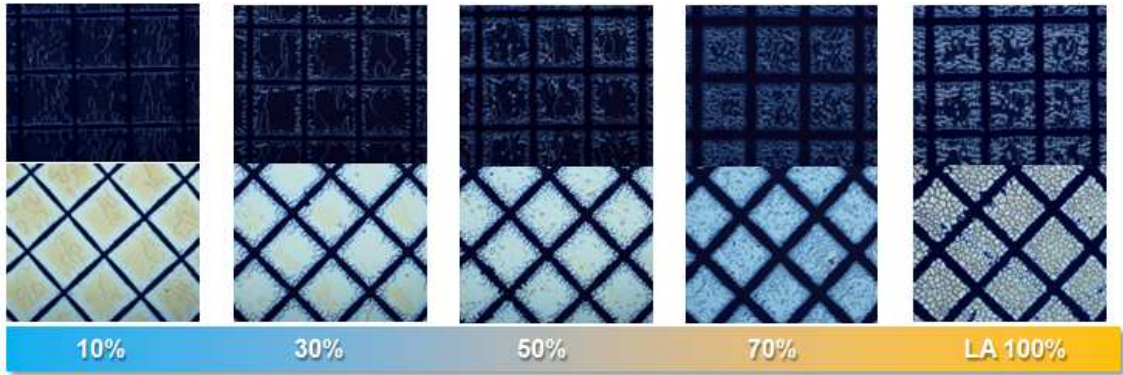
PDLC용 경화제로 널리 사용되는 EHA의 경우 다양한 액정과 함께 사용되어 액정 고분자 복합체를 형성하는 것으로 알려져 있다. 본 과제에서는 EHA와 LA, FA를 일정한 비율로 혼합하고 E7 액정과 함께 사용하여 90℃에서 자외선세기 10mW/cm², 400초 동안 조사를 통해 PILC 구조의 액정 고분자 복합체를 제조하였다. (그림 3-2-28)는 EHA 경화제를 사용하여 형성된 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진을 나타내고 있다. EHA의 경우 상분리는가 빨리 일어나 격벽의 구조가 안정적이지 못하다.

경화제를 PDLC 제조에 적용하는 경우 자외선 조사 이전에는 액정과 경화제 간 상분리가 일어나지 않으며 자외선 조사 이후에만 액정과 고분자의 상분리 현상이 일어난다. 이러한 EHA 경화제의 특성은 PILC 제조에도 그대로 나타나기 때문에 마스크를 통한 자외선 조사에 의해서 격벽 형태의 양호한 고분자 상분리 구조가 형성 가능하다 (그림 3-2-28).

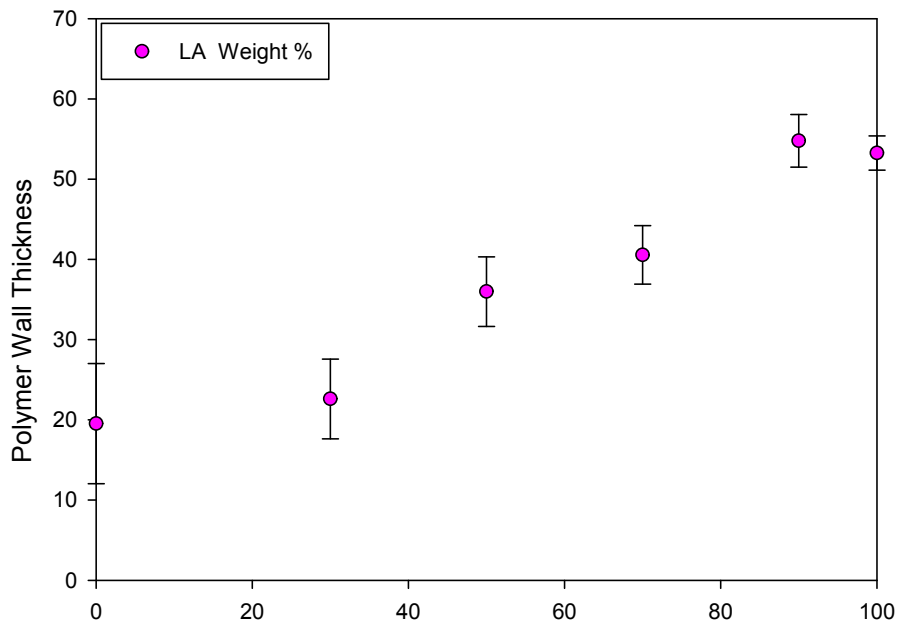


(그림 3-2-28) EHA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체 편광 현미경 사진

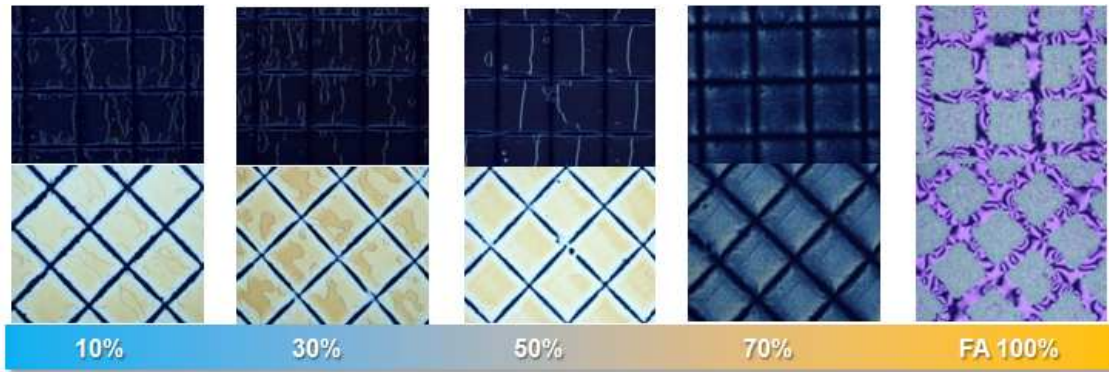
격벽의 구조를 제어하기 위하여 EHA와 LA 또는 FA를 일정한 비율로 혼합하여 격벽구조를 제조하였다. (그림 3-2-29)에서는 EHA와 LA 혼합물에서 LA의 양을 증가시키면서 격벽의 구조를 관찰하였으며, LA의 양을 증가 할수록 격벽의 두께는 두꺼워 지고 액정영역이 깨끗하지 못함을 확인하였다. 이러한 현상은 친수성을 띠는 LA가 액정과 친화도가 커 액정과 상분리 속도가 느려지기 때문이다. 보다 나은 이해를 위해 (그림 3-2-30)에 도식화 하였다. 이와는 반대로 EHA와 FA의 혼합물인 경우, FA의 양을 증가 할수록 격벽의 두께가 감소한다. 이러한 결과는 소수성인 FA가 액정과 친화도가 좋지 않아 상분리가 빨리 일어나 격벽의 두께가 감소되며 액정영역에 고분자가 남아 있지 않는다. 특히 FA의 경우에는 FA의 양이 70%이상이 되는 경우 액정영역과 고분자 영역이 바뀌는 현상이 나타났다. (그림 3-2-31)에 나타났으며 (그림 3-2-32)에 도식화 하였다.



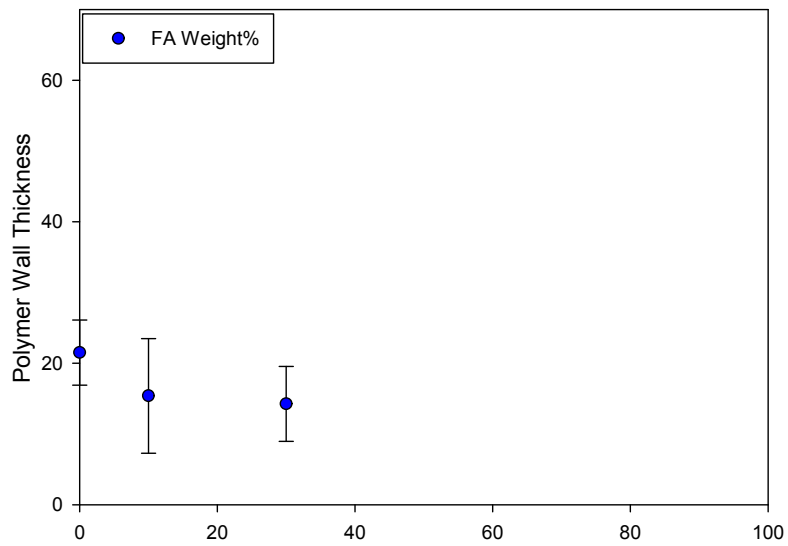
(그림 3-2-29) EHA/LA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체의 LA 함량에 따른 편광 현미경 사진



(그림 3-2-30) EHA/LA에서 LA 함량에 따른 격벽두께



(그림 3-2-31) EHA/LA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체의 LA 함량에 따른 편광 현미경 사진



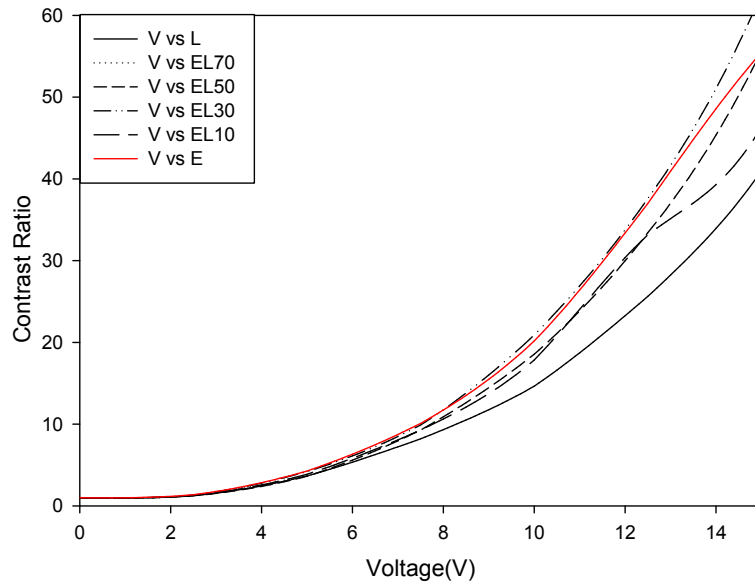
(그림 3-2-32) EHA/FA에서 FA 함량에 따른 격벽두께

EHA만을 이용하여 PILC를 제조한 경우 상분리는 양호하나 격벽의 구조가 안정적이지 못하였다. 그러나 EHA와 LA, FA를 혼합한 두 성분을 지닌 경화조성물을 이용하여 PILC를 제조한 경우 EHA/LA는 격벽의 두께를 증가 시키며,

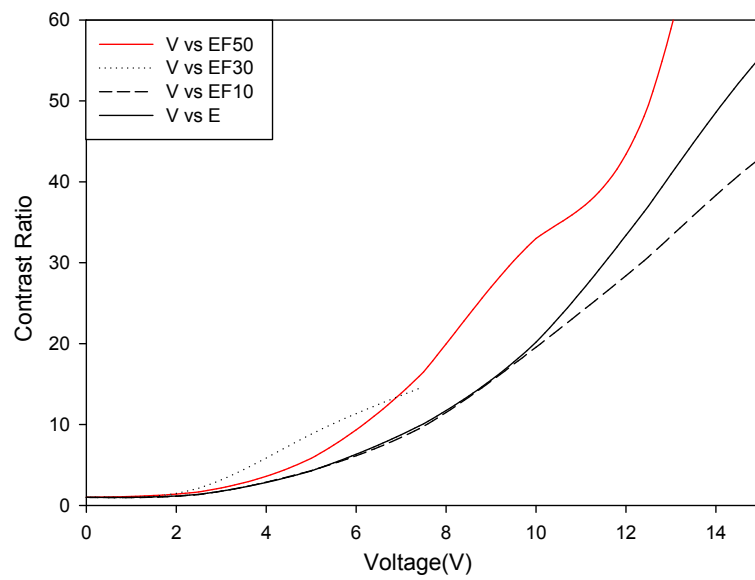
EHA/FA는 격벽의 두께를 감소시키므로 이러한 경화성 조성물을 조절하여 격벽구조 제어뿐만 아니라 상분리 또한 제어 할 수 있다.

(그림 3-2-33)는 lauryl acrylate 와 pentafluoropropyl acrylate가 포함된 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 전기광학 특성을 나타내고 있다. 제조한 액정셀의 셀갭은 $5\mu\text{m}$ 이며 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 세기의 자외선을 400초간 조사하여 액정 고분자 복합체를 제조하였다. 전기 광학 특성은 AC 전압을 인가하면서 액정 셀의 편광 투과도의 변화를 구동 전압에 따라 표시하였다.

lauryl acrylate을 포함하는 액정고분자 복합체일 경우 lauryl acrylate의 함량이 높아질수록 명암비가 감소한다. 이와 같은 결과는 위에서 언급한 바와 같이 고분자와 액정간의 상분리가 명확하게 이루어 지지 않아 액정영역에 고분자가 남아있어 명암비에 영향을 주기 때문이다. 이와는 대조적으로 pentafluoropropyl acrylate를 포함하는 경우에는 액정과외 친화도가 적어 빠르게 상분리가 되어 액정영역에 남아있는 고분자가 적다. pentafluoropropyl acrylate가 많이 포함되는 경우에는 액정상과 고분자 상이 역상이 되어 버리지만, pentafluoropropyl acrylate을 70%이하로 포함하게 되면 보다 깨끗한 액정상을 가지게 되므로 명암비 개선 효과가 있음을 알 수 있다. 이러한 결과를 통하여 lauryl acrylate와 pentafluoropropyl acrylate를 이용하여 격벽의 구조를 제어하여 보다 개선된 구조를 만들 수 있다.



(a)



(b)

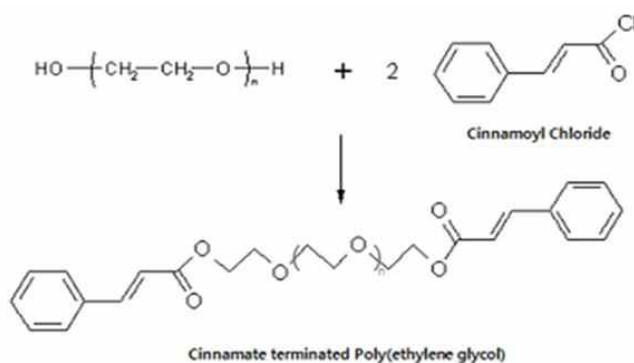
(그림 3-2-33) 아크릴레이트 경화성 조성물을 이용하여 제조한 액정 복합체의 전기 광학 특성: (a) EHA/LA, (b) EHA/FA

4. 분자 배향성 복합 경화성 조성물의 액정 고분자 복합체 적용 평가

고분자 격벽의 계면 특성을 제어하기 위하여 광이합체 반응기를 포함하는 경화성 조성물을 적용하는 연구를 1차년도에 수행하였다. 이 경우 액정과 상용성에 큰 영향을 미치는 결정 구조의 유무가 중요한 요소임을 확인하였다. 1차년도에 연구를 수행하였던 알킬 시나메이트 올리고머의 경우 결정성을 갖기 때문에 액정과 상용성이 취약하여 단독으로 액정 고분자 복합체용 경화성 조성물로 적용하는 것이 어려웠다. 따라서 분자 배향성 경화제를 액정 고분자 복합체에 적용하는 연구를 수행하기 위해서는 알킬 시나메이트가 아닌 새로운 구조의 분자 배향성 경화제의 설계가 필요하다. 본 과제에서는 알킬 시나메이트의 경우 높은 결정성이 액정 및 EHA 경화제와의 친화도에 큰 걸림돌이 되었기 때문에 이를 해결할 수 있는 새로운 화학 구조를 갖는 시나메이트 올리고머를 제안하였다.

가. 옥사이드계 시나메이트 올리고머 합성 및 특성화

분자 배향 성능을 지닌 PEG의 폴리에테르류와 기타 diol인 생분해성 특성을 지니는 polycaprolactone diol의 폴리에스테르류의 재료를 합성하였다. (그림 3-2-34)에는 PEG를 기반으로 한 분자배향 소재의 합성 scheme 와, 기타 diol 소재의 합성 scheme을 나타내었다.



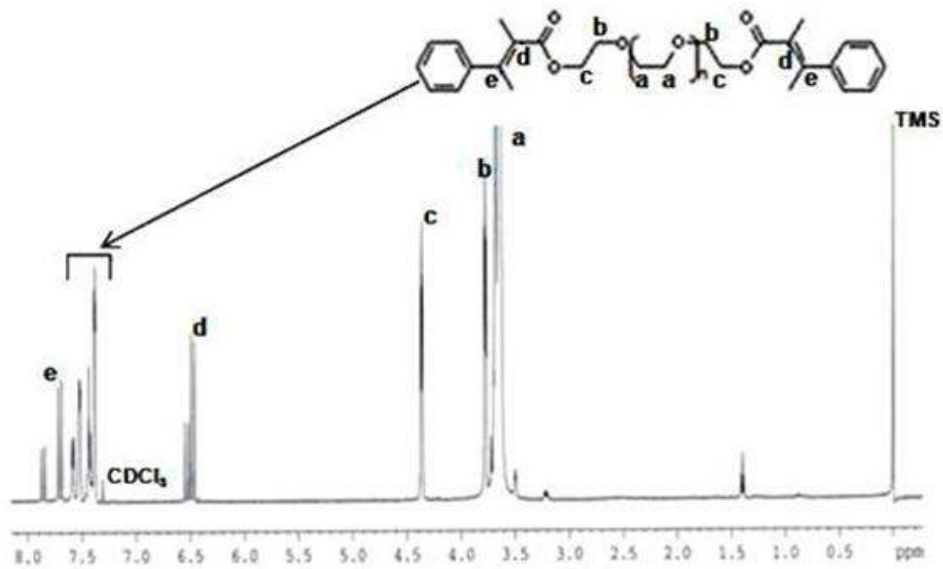
(그림 3-2-34) PEG 분자를 기반으로 한 분자배향성 광경화 재료 합성 scheme

분자 배향 성능을 나타내는 cinnamoyl기를 도입하기 위하여 알콜기와 반응성이 우수한 cinnamoyl chloride를 사용하였다. cinnamoyl chloride는 상온에서 고체상으로 존재하기 때문에 반응 전에 40 °C 오븐에서 용융시킨 후 정량을 측정하여 알코올과의 반응비를 맞추었다. 수차례 세척과정을 통하여 최종 산물로서 노란색 gel, hard wax 또는 흰색 파우더의 형

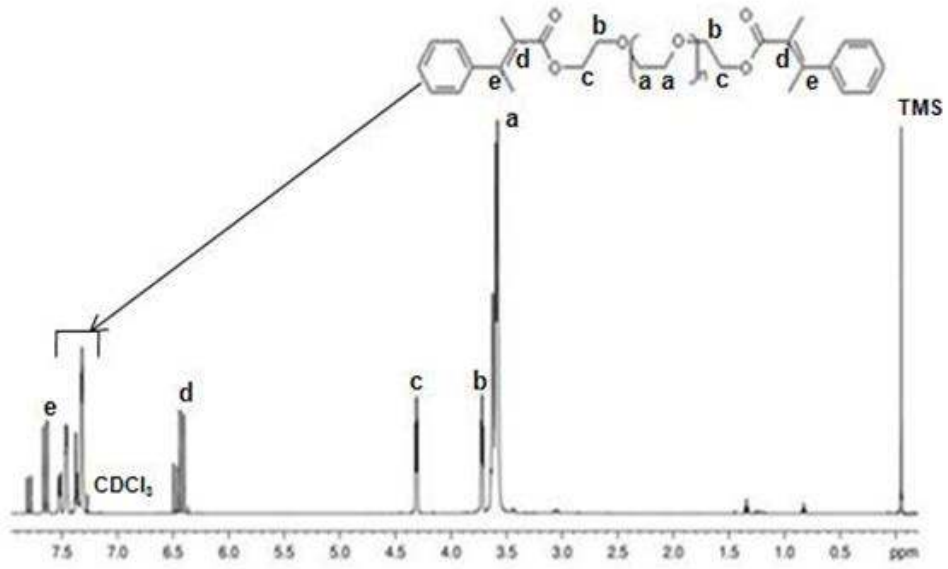
태로 재료를 얻을 수 있었다. 제조되어진 재료의 구조를 확인하기 위하여 ^1H NMR을 이용하여 분석을 수행하였으며 구조 분석의 결과는 다음과 같다.

- Polyethylene glycol(M_n 600) dicinnamoyl ether (PEG600-diCi), Polyethylene glycol(M_n 1000) dicinnamoyl ether (PEG1000-diCi), Polyethylene glycol(M_n 1500) dicinnamoyl ether (PEG1500-diCi), Polyethylene glycol(M_n 2000) dicinnamoyl ether (PEG2000-diCi) 의 화학구조 분석 (그림 3-2-34~37)

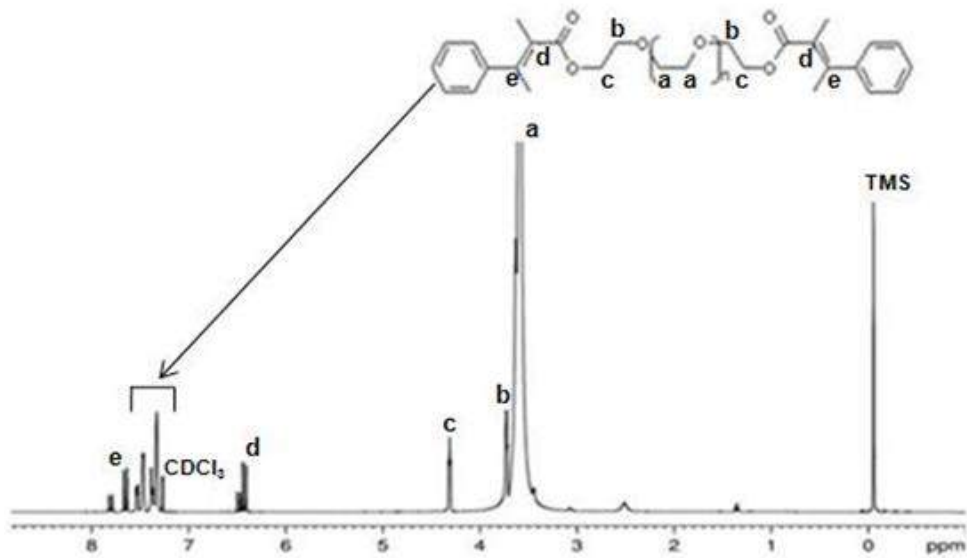
(그림 3-2-11~38)에는 Polyethylene glycol dicinnamoyl ether의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 CH_2 의 proton인 'a'와 'b', 'c'는 각각 $\delta = 3.60$ ppm, 3.75 ppm, 4.30 ppm에서 나타났다. cinnamoyl그룹에 위치한 CH proton인 'd'와 'e'는 각각 $\delta = 6.50$ ppm, 7.65 ppm에서 관찰되었다. 벤젠고리에 위치한 proton은 $\delta = 7.30 \sim 7.55$ ppm에서 확인되었다.



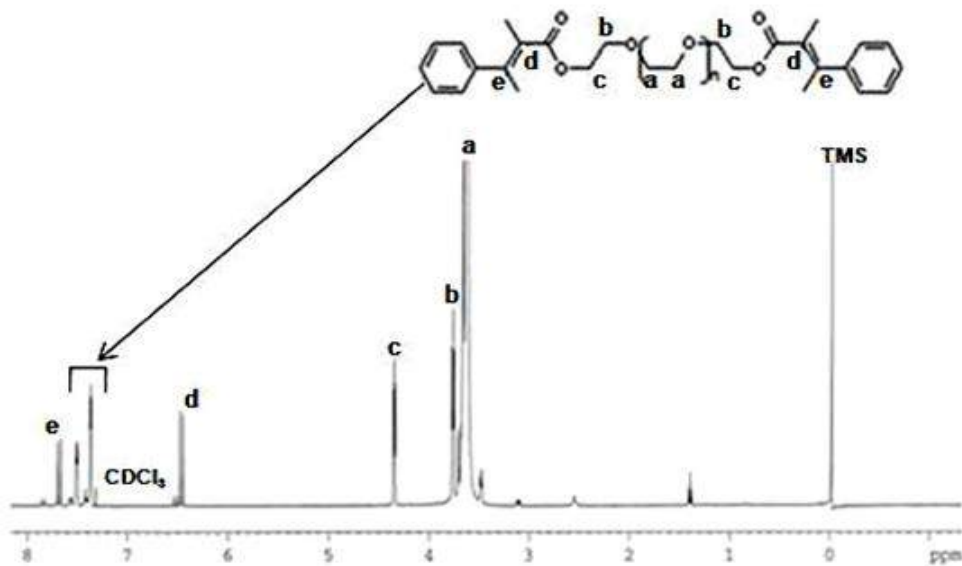
(그림 3-2-35) Polyethylene glycol(M_n 600) dicinnamoyl ether (PEG600-diCi)의 ^1H NMR 스펙트럼



(그림 3-2-36) Polyethylene glycol(M_n 1000) dicinnamoyl ether(PEG1000-diCi)의 ¹H NMR 스펙트럼

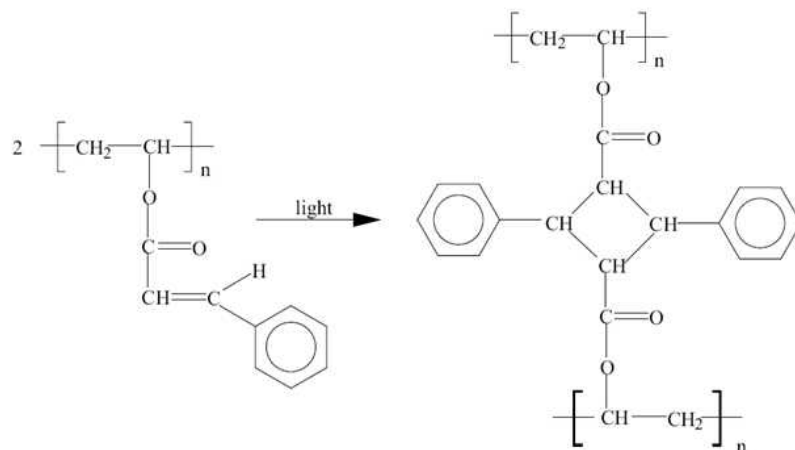


(그림 3-2-37) Polyethylene glycol(M_n 1500) dicinnamoyl ether(PEG1500-diCi)의 ¹H NMR 스펙트럼



(그림 3-2-38) Polyethylene glycol(M_n 2000) dicinnamoyl ether(PEG2000-diCi)의 ^1H NMR 스펙트럼

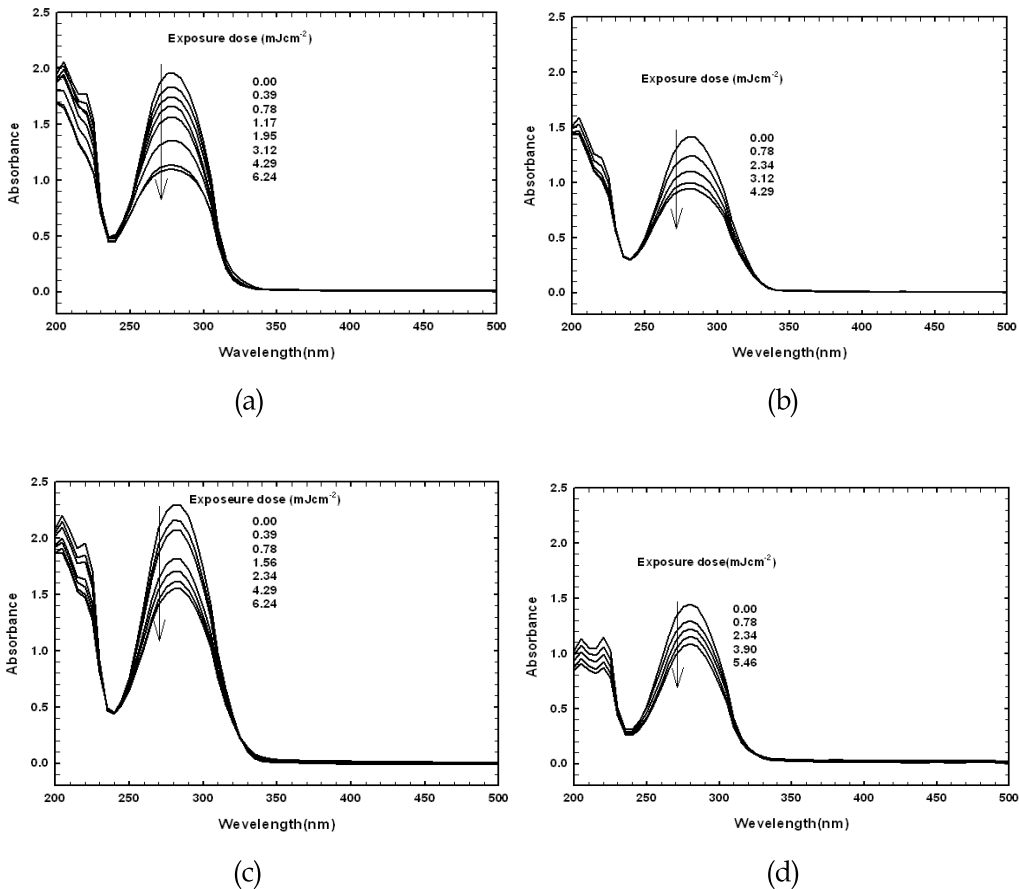
NMR 스펙트럼을 통해 알킬기를 기반으로 한 분자배향성 올리고머가 잘 합성되었음을 확인할 수 있다. 우선 cinnamoyl기의 에스테르 결합옆의 CH_2 가 모든 경우 4.3 ppm 근방에서 나타났다. 전환율 (conversion)은 diol분자에 cinnamoyl기가 결합된 정도를 나타내는 cinnamoyl 그룹에서 벤젠고리 다음의 이중결합에 있는 $-\text{CH}=\text{C}$ 의 proton 피크와 diol에 존재하는 알킬기의 $-\text{CH}_2-$ 피크와의 면적비를 통하여 구할 수 있다. 모든 경우에 있어서 75% 이상의 전환율을 나타내어 반응이 잘 진행되었음을 알 수 있다.



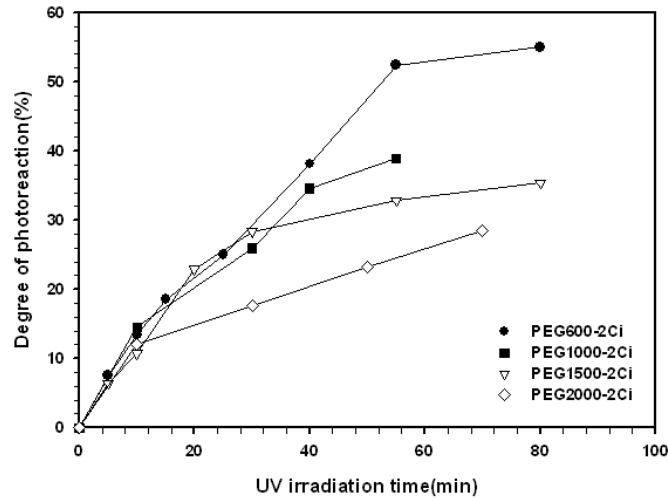
(그림 3-2-39) Cinnamoyl기의 [2+2] 광이합체화 반응 메커니

분자 배향성을 나타내는 cinnamoyl기는 (그림 3-2-39)에 나타난 바와 같이 (2+2) 광이량화반응을 통해 나타남이 잘 알려져 있다. 기존의 연구에 의하면 cinnamate는 열적인 안정성이 우수하여 열에 의한 radical 생성을 통한 열경화는 분자 오비탈의 기하학적 제한조건으로 인해 광경화에 의한 반응이 우세하다고 알려져 있다.

UV-Vis 스펙트럼 변화는 cinnamate 그룹의 광이량화 반응의 진행을 평가할 수 있다. cinnamate는 280 nm 근처에서 흡수 피크가 나타나므로 광조사에 따른 피크의 흡광도 변화를 파악하게 되면 광반응의 속도를 예측할 수 있다. (그림 3-2-40)에서는 PEG600-diCi, PEG100-diCi, PEG1500-diCi, PEG2000-diCi의 광조사시간에 따른 흡광도 변화를 나타내었다. 모든 경우에 있어서 자외선 조사 시간에 따라 광조사 시간에 따라 cinnamate의 특정 파장 흡광도 피크가 감소하는 현상을 나타내었다. 자외선 조사에 의한 반응 속도는 PEG600 > PEG1000 > PEG1500 > PEG2000 순으로 감소하는 보여주고 있다. (그림 3-2-41)

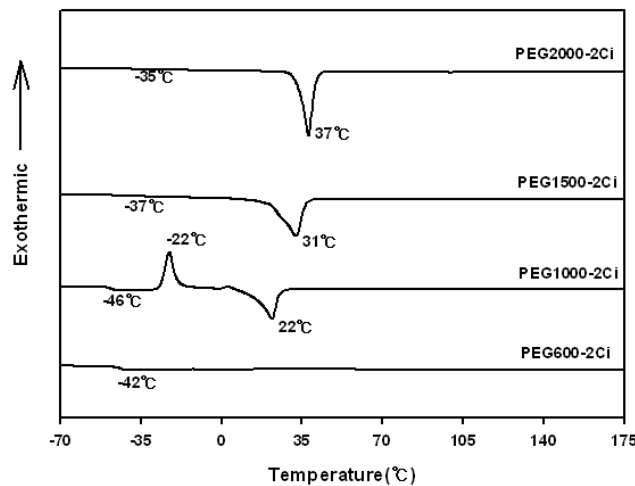


(그림 3-2-40) 합성된 PEG-diCi의 자외선 조사에 따른 UV 스펙트럼 변화 : (a) PEG600-diCi, (b) PEG1000-diCi, (c) PEG1500-diCi, (d) PEG2000-diCi



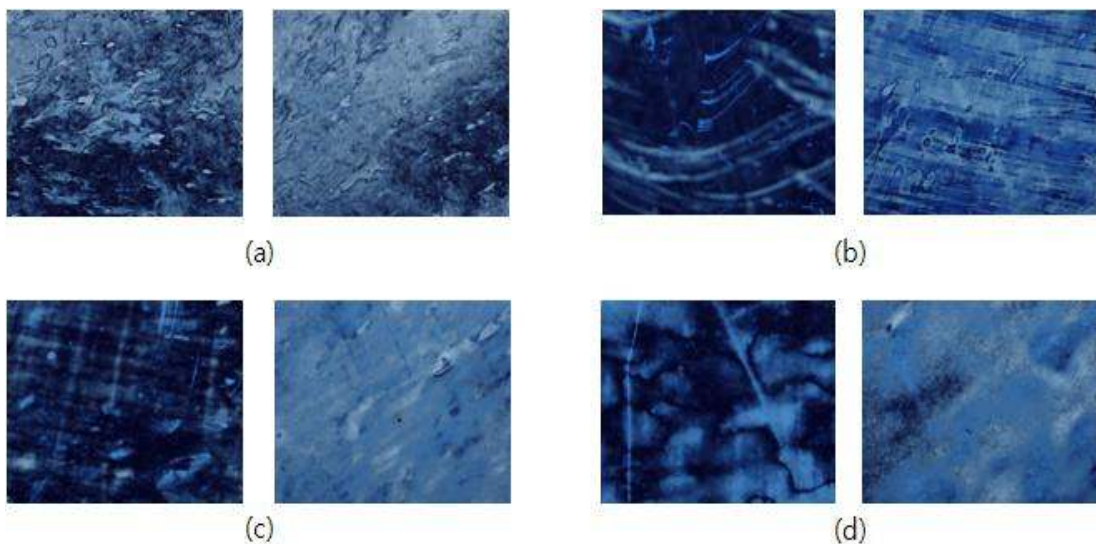
(그림 3-2-41) PEG 분자를 기반으로 한 분자배향성 광경화 재료의 자외선 조사 시간에 따른 광반응 정도 데이터

PEG600-2Ci, PEG100-2Ci, PEG1500-2Ci, PEG2000-2Ci의 열특성을 평가하기 위하여 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 용융점을 평가하였다.(그림 3-2-42) 합성되어진 분자 배향성 올리고머들은 각각의 특성화 용융온도를 나타내고 있다. 제조되어진 분자 배향성 PEG는 분자량에 따라 다른 용융온도를 나타내었고 상호간에 차이가 있음을 보여주고 있다. PEG1000-2Ci의 경우 cooling rate를 5°C/min으로 했음에도 불구하고 2scan에서 재결정 peak가 나타나는 것으로 보아 결정속도가 5°C/min보다 느린 것을 알 수 있다. cinnamate가 도입된 올리고머는 cinnamate간의 상호작용에 따른 특성과 사용된 PEG의 분자량에 따른 영향이 복합적으로 용융점에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있다.



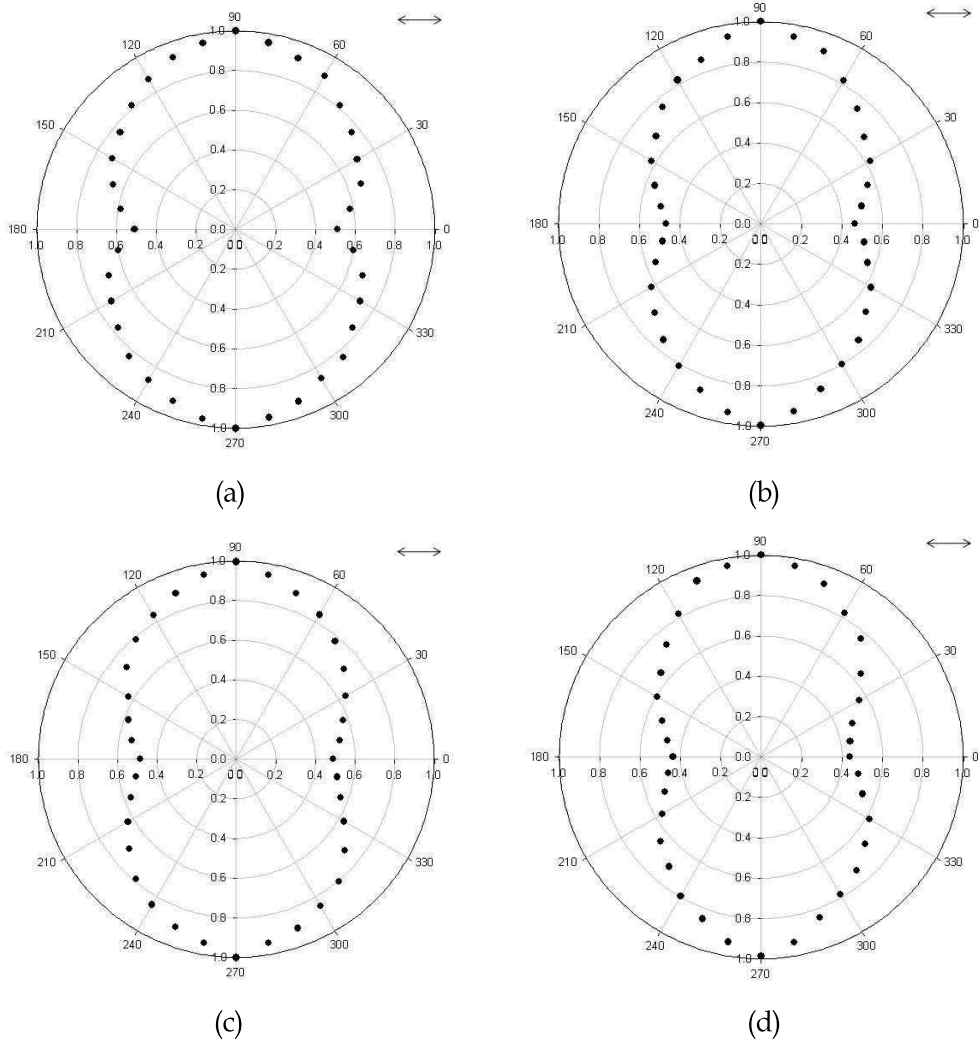
(그림 3-2-42) PEG600-2Ci, PEG 1000-2Ci, PEG1500-2Ci, PEG2000-2Ci의 DSC 스펙트럼

제조 되어진 분자 배향성 PEG 광경화성 재료를 이용하여 상·하판 유리판에 액정배향성 재료를 coating 후 편광배향을 하고 셀조합, 액정 주입 단계를 거쳐서 액정 배향막 제조하고 액정의 배향상태를 확인하기 위해 E7 액정을 이용하여 액정의 배향상태를 평가하였다. 또한 분자배향성 올리고머의 배향성능을 나타내는지 확인하기 위하여 액정 E7을 분산시키고 각도를 달리하며 빛의 투과정도를 확인하였다. (그림 3-2-43)에서 보이는 바와 같이 필름의 회전각도를 0°에서 45°로 변경할수록 빛의 투과량이 변하는 것을 알 수 있다. 이것은 액정이 잘 배향되어 빛의 투과를 제어하고 있기 때문이라 말할 수 있다.



(그림 3-2-43) 합성된 PEG-diCi 올리고머에 편광 자외선을 조사하여 제조한 액정셀의 편광 현미경 사진 : (a) PEG600-2Ci (b) PEG1000-2Ci (c) PEG1500-2Ci (d) PEG2000-2Ci

편광광학현미경으로 관찰된 이미지를 수치화하기 위하여 UV-vis 분광계를 이용하여 필름의 회전각도를 0°-350°까지 변경하면서 흡수율을 측정하고 이를 polar diagram을 통하여 표시하였다.(그림 3-2-44) Polar plot에서 0° ↔ 180°방향으로 편광된 자외선을 조사하였고, 편광된 자외선 조사에 의하여 90° ↔ 270° 방향으로 액정이 배향하게 된다. 이 결과를 통하여 합성되어진 분자 배향성 올리고머들이 모두 자외선의 편광축에 대해 수직인 방향으로 배향이 되는 것을 알 수 있다.



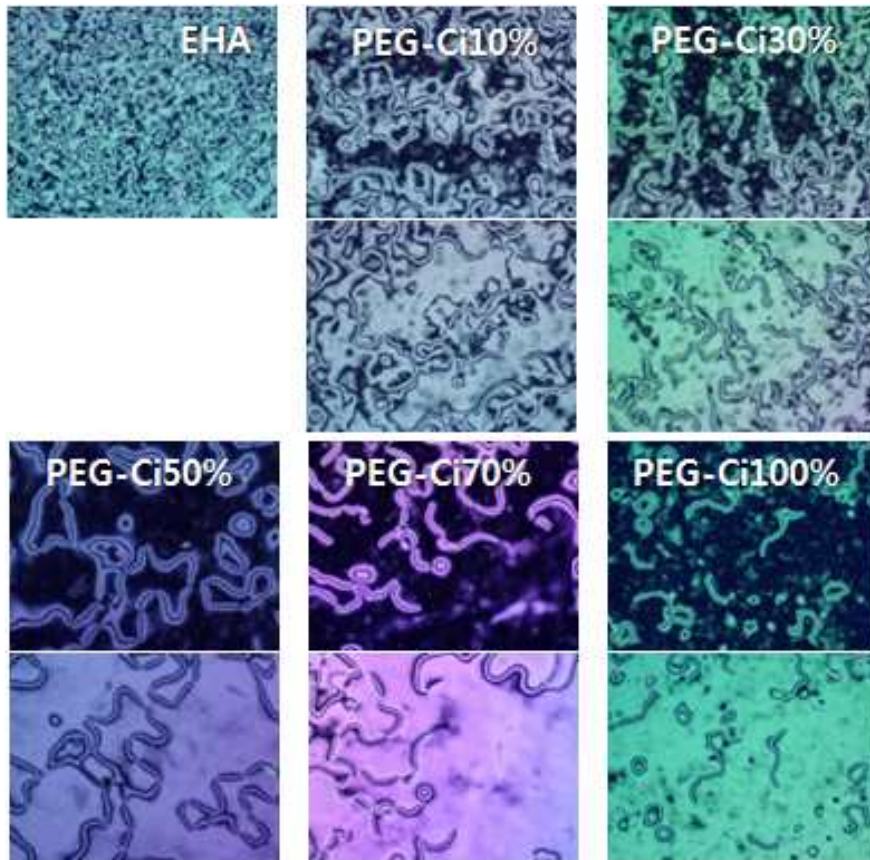
(그림 3-2-44) 합성된 PEG-diCi 올리고머에 편광 자외선을 조사하여 제조한 액정셀의 편광 흡수도 측정을 통해 계산한 액정 배향 특성 : (a) PEG600-2Ci (b) PEG1000-2Ci (c) PEG1500-2Ci (d) PEG2000-2Ci

나. 옥사이드계 시나메이트 올리고머를 적용한 액정 고분자 복합체 제조

EHA 경화제와의 복합 경화제 제조를 위하여 합성된 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 경우 자외선 조사에 대한 광경화 특성을 나타내는 한편 결정 구조를 포함하고 있지 않기 때문에 EHA 경화제와의 친화도도 양호한 것을 확인하였다.

합성된 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 경우 액정과 EHA 경화제의 상분리 현상에 참여하여 계면 특성을 조절하는 역할 이외에도 시나메이트 작용기의 편광 자외선 조사에 의한 분자 배향 특성을 기대할 수 있다. (그림 3-2-45)은 PEG-diCi의

함량에 따른 분자 배향특성을 나타내고 있다. PEG-diCi와 EHA의 혼합물에서 PEG-diCi의 친수성으로 인해 소량의 PEG-diCi를 섞어도 코팅시 표면에 존재하게 되며, 표면에 선택적으로 존재하는 PEG-diCi 때문에 편광자외선 조사 시 PEG-diCi가 소량만 섞어도 액정이 배향됨을 확인하였다.

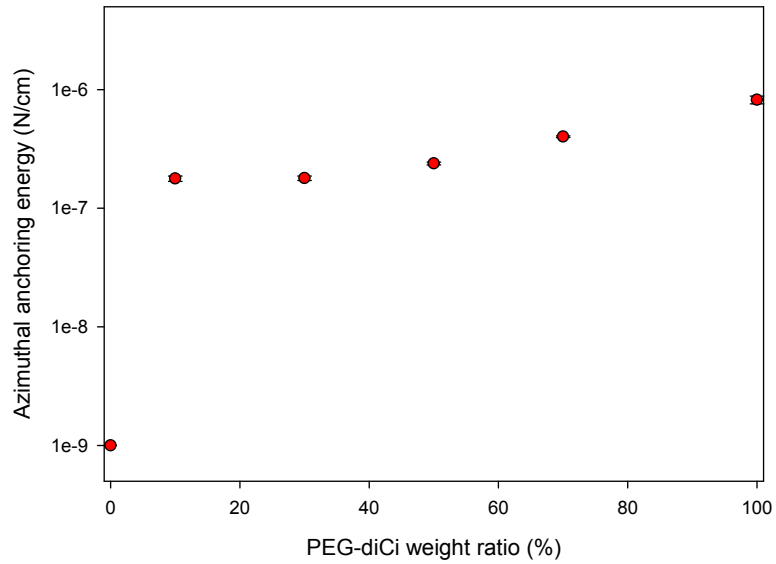


(그림 3-2-45) PEG-diCi의 함량에 따른 분자 배향특성

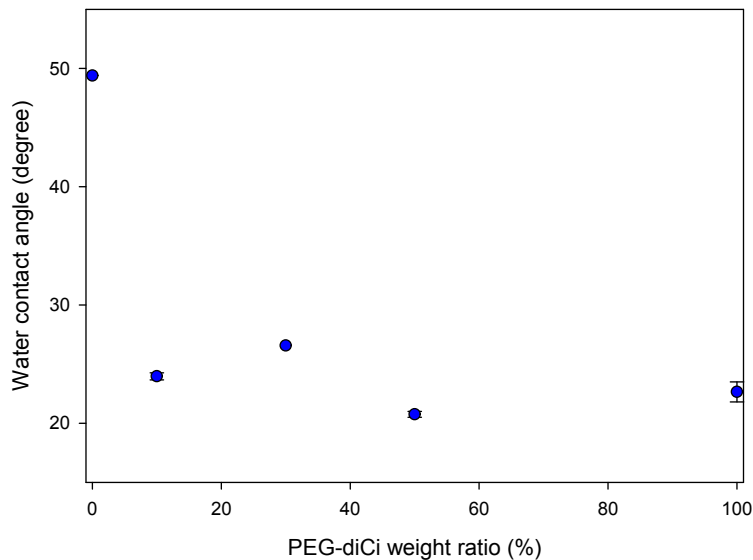
PEG-diCi의 배향특성을 명확하게 하기 위하여 배향막에 나타나는 Neel wall의 크기를 측정하여 anchoring energy를 계산하였으며 (그림3-2-46)에 도식화 하였다. PEG-diCi의 함량이 증가될수록 anchoring energy가 증가하였다. 특히 소량의 PEG-diCi를 첨가 하여도 anchoring energy가 PEG-diCi가 없는 것보다 훨씬 커진 것으로 보아 PEG-diCi의 배향효과를 명확히 할 수 있었다.

PEG-diCi의 배향효과를 명확하게 하기위한 또 다른 방법으로 접촉각을 측정 하였으며, PEG-diCi의 양이 증가 할수록 접촉각의 크기는 감소하는 경향을 나타내었다 (그림 3-2-47). 이러한 결과로부터 PEG-diCi는 친수성을 가지고 있으며, EHA에 비하여 PEG-diCi가 보다 친수성이 강하게 나타나며 이러한 특성으로 인하여 표면에

PEG-diCi가 분포하게 된다. PEG-diCi가 표면에 분포되어 지면 표면에서 PEG-diCi의 배향효과가 나타나 액정배향에 큰 영향을 미치게 된다. 또한 접촉각에서도 소량의 PEG-diCi만 첨가 하여도 PEG-diCi가 없는 것보다 접촉각이 크게 감소되어 소량의 PEG-diCi만으로도 배향효과가 나타난다. 이와 같이 소량의 PEG-diCi만으로도 크게 효과가 나타남으로써 PEG-diCi의 배향효과를 보다 확신할 수 있게 된다.

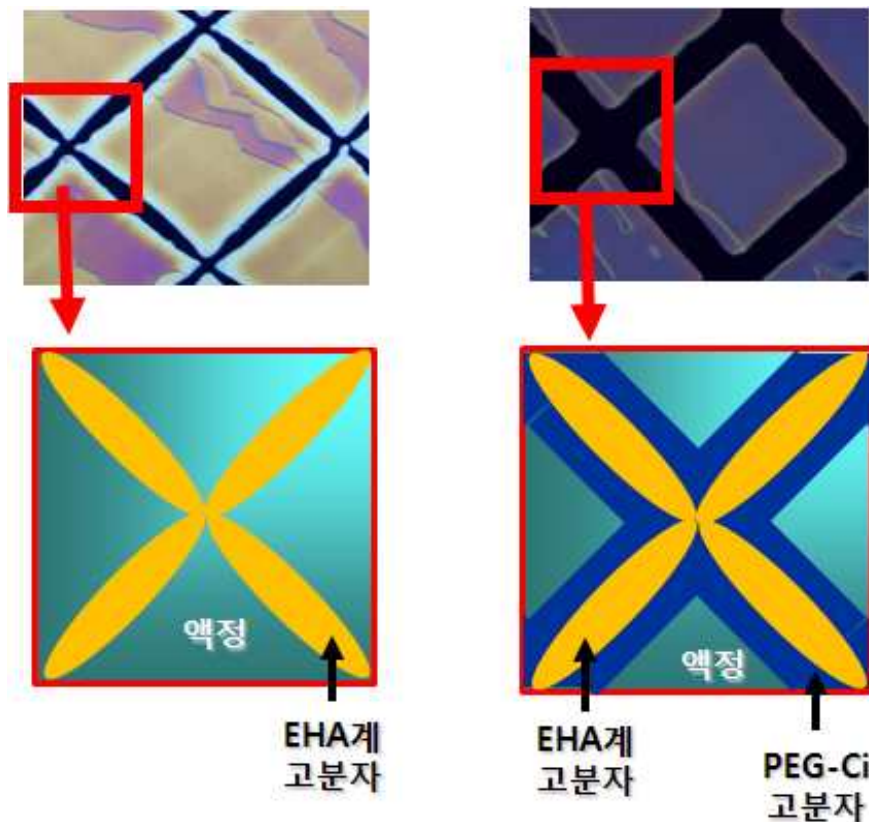


(그림 3-2-46) PEG-diCi의 함량에 따른 azimuthal anchoring energy



(그림 3-2-47) PEG-diCi의 함량에 따른 접촉각

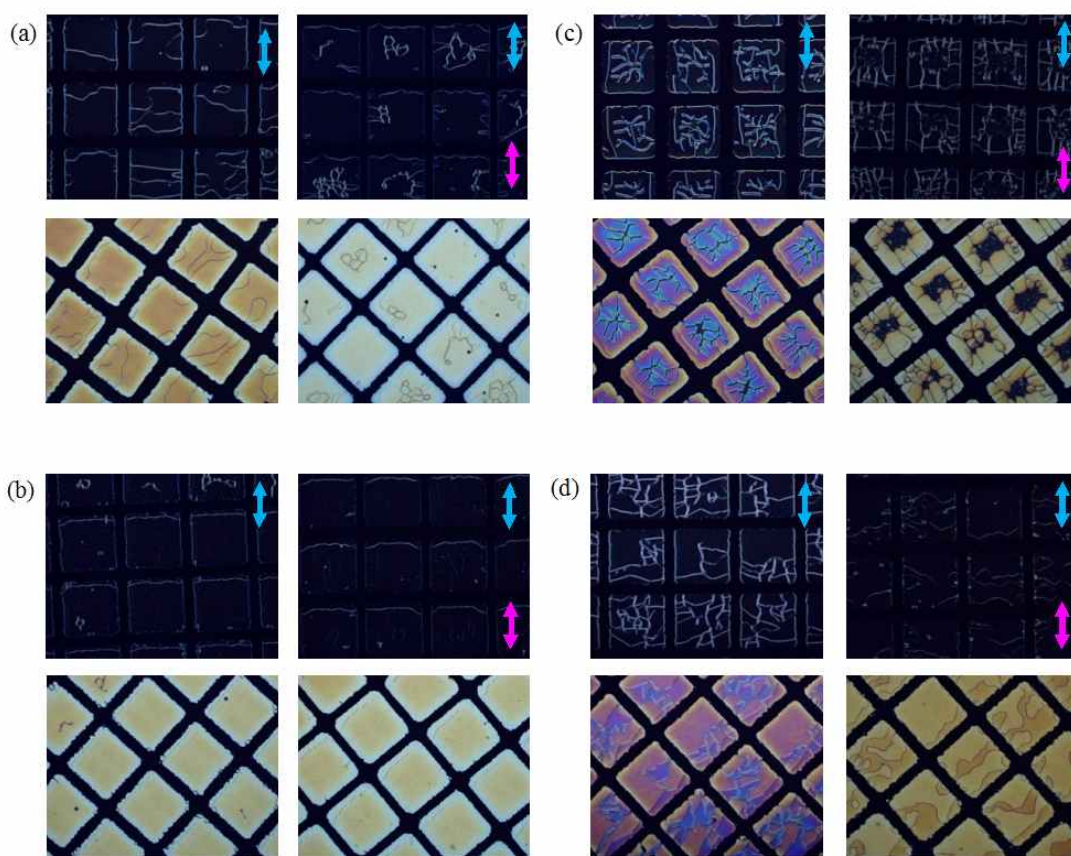
분자 배향성 경화제가 포함된 경우 형성되는 고분자 격벽의 두께나 균일도가 EHA 경화제만 사용한 경우에 비해서 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 자외선 조사 시 액정과 고분자의 상분리가 진행되는 과정에서 분자 배향성 경화제 성분이 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다. (그림 3-2-48)은 분자 배향성 경화제 유무에 따른 자외선 조사에 의해 형성되는 액정 고분자 상분리 구조의 차이를 나타내고 있다.



(그림 3-2-48) 분자 배향성 경화제 유무에 따른 액정 고분자 상분리 현상 비교

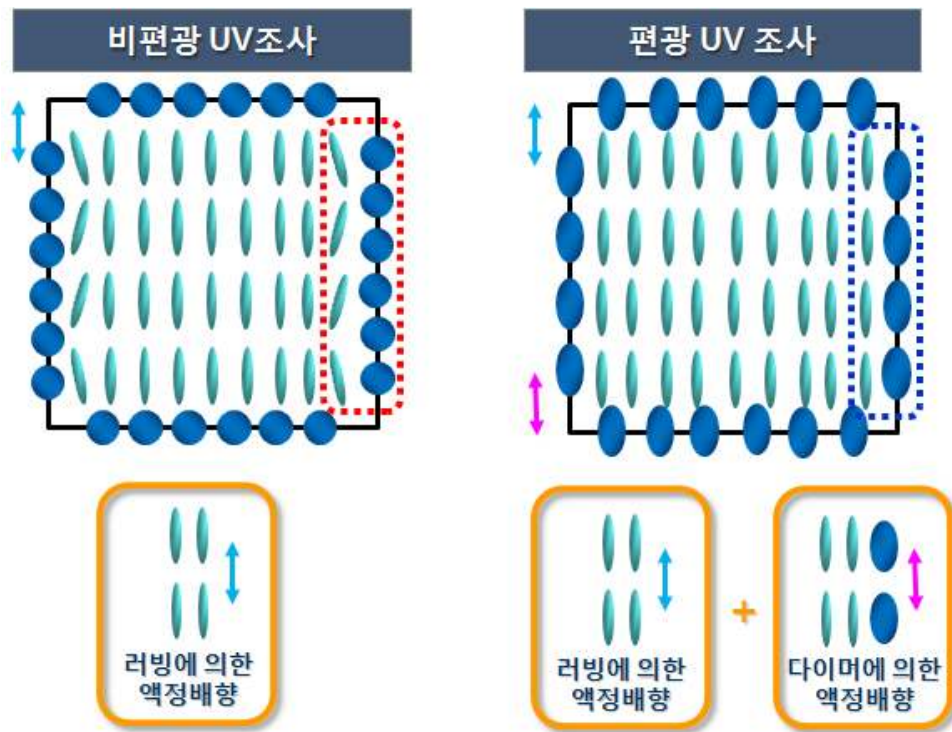
합성된 옥사이드계 시나메이트 올리고머를 EHA 경화제와 섞어서 액정 고분자 복합체를 제조하고 표시 소자로의 특성을 평가하였다. (그림 3-2-49)는 옥사이드계 시나메이트 올리고머와 EHA 경화제를 섞은 복합 경화제를 적용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진을 나타내고 있다. 옥사이드계 시나메이트 올리고머는 전체 경화제의 5wt%와 10wt%를 차지하고 있으며 액정과 경화제의 조성비는 50:50으로 하였다. 광반응은 90℃에서 진행하였으며 사용한 자외선의 세기는 10mW/cm²이고 편광 자외선 조사를 위해서는 자외선 파장대의 편광판을 액정셀 상부에 배치하고 자외선 조사를 실시하였다.

EHA 경화제만 사용하는 경우에는 EHA 경화제와 액정 간의 과도한 상분리 발생으로 인하여 형성되는 고분자 격벽의 두께가 얇아지며 격벽의 균일도도 떨어지는 현상이 발생한다. 이에 반해 EHA 경화제와는 달리 분자 배향성 경화제는 액정의 구조와 유사한 시나메이트 구조를 포함하는 한편 EHA 경화제와 친화도가 양호한 옥사이드계 화학 구조도 포함하고 있다. 이러한 분자 배향성 경화제의 화학 구조적 특징이 분자 배향성 경화제를 액정과 EHA 경화제의 계면에 분포시키게 되고 이로 인해 고분자 격벽 구조 형성 시 두께를 증가시키고 균일도도 향상시키는 기능을 하는 것으로 예상된다.



(그림 3-2-49) PEG-diCi 를 포함하는 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진 : (a) PEG-diCi 5% 비편광/편광 자외선 조사, (b) PEG-diCi 10% 비편광/편광 자외선 조사

PEG-diCi를 포함하는 경우 EHA 경화제를 적용하여 액정 고분자 복합체를 제조하였으며 고분자 격벽이 뚜렷하게 형성되었고 액정 배향 특성도 양호함을 확인할 수 있다. 복합 경화제의 경우 PEG-diCi를 사용하지 않은 경우에 비해서 고분자 격벽의 두께가 두껍고 계면도 균일함을 확인할 수 있었다. 그리고, 편광 자외선을 조사하는 경우 액정과 고분자 격벽 간의 계면에서의 액정 빛샘 현상이 현저하게 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 복합 경화제에 포함된 분자 배향성 경화제인 PEG-diCi에 의한 효과라고 판단된다. PEG-diCi 효과를 명확하게 하기 위하여 PEG-diCi의 함량과 편광의 유무에 따른 특성을 비교하였다. PEG-diCi의 함량이 많을 경우 PEG-diCi의 친수성으로 인하여 액정과 상분리가 느려져 액정영역에 고분자가 남아 있게 되어 깨끗하지 못하였다. 그러나 빛샘의 경우 PEG-diCi의 함량에 관계없이 비편광인 경우 보다 편광인 경우에 빛샘 현상이 현저하게 줄어들었음을 확인하였다. 또한 자외선 조사시간에 따른 고분자 격벽을 비교 할 수 있으며, 자외선 조사시간이 길수록 액정영역이 보다 깨끗해지면 빛샘 현상도 개선됨을 확인할 수 있다. 특히 PEG-diCi 10%인 경우에 이러한 특성이 뚜렷하게 나타났으며 이것은 조사시간이 길수록 액정상에 남아 있는 고분자 들이 상분리 될 수 있는 시간이 충분하기 때문이다. (그림 3-2-50)는 분자 배향성 경화제를 적용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 고분자 계면 액정 배향 특성 개선 효과를 설명하는 개략도이다. 비편광자외선 조사 시 계면에서의 랜덤한 시나메이트 다이머 분포로 인하여 액정이 계면에서 흐트러지고 이것이 빛샘의 원인이 된다. 그러나 러빙 방향과 나란하게 편광자외선 조사 시 계면에서 시나메이트 다이머가 한 방향으로 배향되기 때문에 액정도 러빙 배향과 동일하게 배향되어 액정 흐트러짐이 개선되고 이로 인하여 빛샘 현상이 감소되어짐을 예상 할 수 있다.

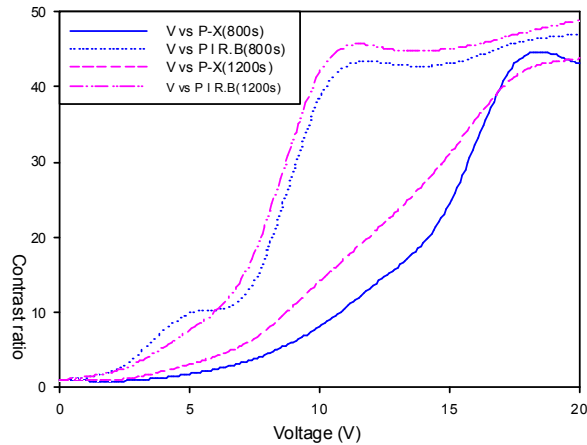


(그림 3-2-50) 분자 배향성 경화제를 적용한 고분자 격벽의 액정 배향 개선 효과

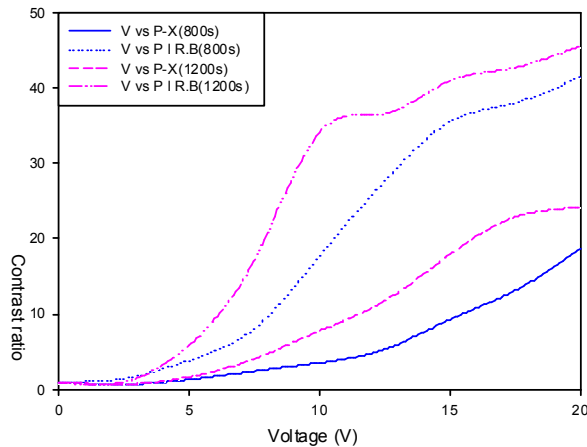
분자 배향성 경화제를 적용한 경우 편광 자외선 조사에 의한 고분자 계면에서의 빛샘 현상 개선 효과는 액정 표시 특성의 개선과 밀접한 관계가 있다. 계면에서 빛샘 현상이 발생하는 경우 액정이 암부를 표시하는 경우 빛샘 현상에 의해서 완전한 흑색을 표시하지 못하게 되므로 명암비 특성이 나빠진다. 이러한 효과를 확인하기 위하여 분자 배향성 경화제를 적용한 액정 고분자 복합체 표시 소자의 전기 광학 특성을 측정하여 구동 전압 및 명암비를 분석하였다. (그림 3-2-51)은 PEG-diCi가 포함된 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 전기 광학 특성을 나타내고 있다. 제조한 액정셀의 셀갭은 $5\mu\text{m}$ 이며 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 세기의 자외선을 800초와 1200초간 조사하여 액정 고분자 복합체를 제조하였다. 전기 광학 특성은 AC 전압을 인가하면서 액정 셀의 편광 투과도의 변화를 구동 전압에 따라 표시하였다.

비편광 자외선을 조사하여 제조한 액정 고분자 복합체의 경우 PEG-diCi의 함량에 관계없이 액정의 명암 표시에 있어 높은 구동전압을 요구하였으나 편광 자외선을 조사한 경우에는 비편광 자외선 조사의 경우에 비해 매우 낮은 구동전압에 의해서도 명암비 제어가 가능함을 확인하였다. 이러한 우수한 전기광학 특성은 고분자 격벽의 표면에 분포하는 시나메이트 광이합체의 편광 선택적 배향에서 기인하는 것으로 판단된다. 앞서의 편광 현미경 관찰 결과에서도 확인하였듯이 고분자 격벽에

형성된 분자 배향성 시나메이트 광이합체가 고분자 격벽에 접촉하고 있는 액정 분자들의 배향을 유도하게 되므로 고분자 격벽에서의 액정 배향 흐트러짐이 개선되어 빛샘에 의한 표시특성 저하가 개선된다고 설명할 수 있다.



(a)

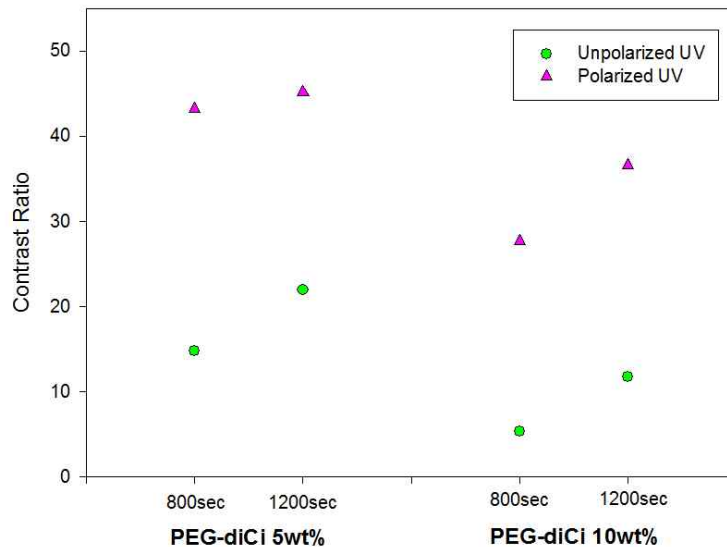


(b)

(그림 3-2-51) PEG-diCi가 포함된 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 자외선 편광 유무에 따른 전기 광학 특성: (a) PEG-diCi 5%, (b) PEG-diCi 10%

분자 배향성 경화성 조성물의 함량 및 자외선 조사 조건에 따른 액정 고분자 복합체 표시소자의 명암비 특성 개선 효과를 비교하기 위해서 고정된 구동전압에서의 액정 고분자 복합체 표시소자의 명암비 특성을 (그림 3-2-52)에 나타내었다. 액정 고분자 복합체 표시소자를 $2.5V/\mu m$ 의 구동전압으로 구동하면서 전압 인가 전,

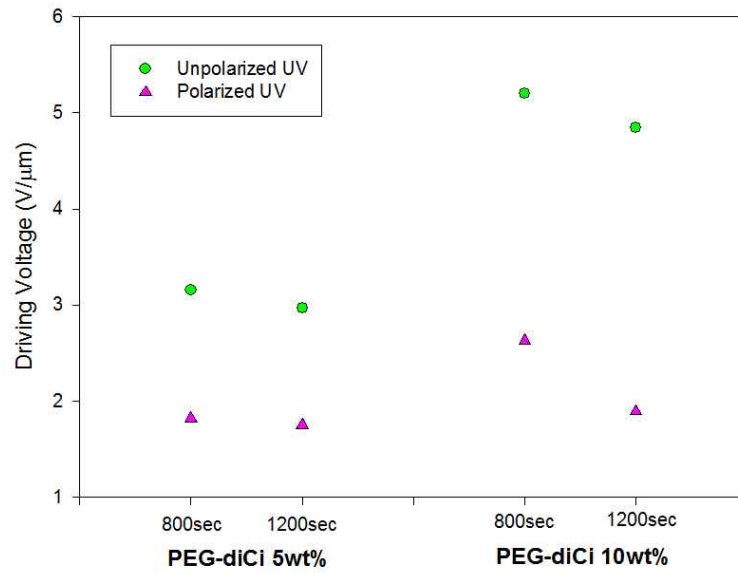
후의 투과도를 측정함으로써 명암비를 계산하였다. PEG-diCi 조성물이 액정 고분자 복합체 제조에 사용된 경우에는 그 함량에 상관없이 편광 자외선을 조사하는 경우가 비편광 자외선을 조사하는 경우에 비해서 높은 명암비 특성을 나타내고 있는데 이러한 결과는 앞서의 구동전압에 따른 명암비 특성 결과에서도 확인한 결과이다. PEG-diCi의 함량이 5wt%인 경우가 10wt%에 비해서 높은 명암비 특성을 나타내었는데 이는 PEG-diCi의 함량이 증가하는 경우 액정과 고분자 간의 상분리 정도가 낮아지기 때문에 액정 영역에 잔존하는 미량의 경화성 조성물에 의해 액정 표시특성이 저하되기 때문이라 판단된다. 이러한 결과로부터 PEG-diCi는 5wt% 정도의 소량만 사용되어도 액정 고분자 복합체의 표시특성 향상 효과가 크다는 것을 알 수 있다.



(그림 3-2-52) PEG-diCi가 포함된 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 명암비 특성 (구동전압 : 2.5V/ μm)

분자 배향성 경화성 조성물의 명암 액정 구동전압에 대한 효과를 구체적으로 평가하기 위하여 동일한 명암비 특성을 나타내기 위해 요구되는 구동전압을 측정하였다 (그림 3-2-53). PEG-diCi의 함량에 상관 없이 편광 자외선을 조사하여 제조한 액정 고분자 복합체 표시 소자가 낮은 구동전압 하에서도 동일한 명암비 특성의 구현이 가능하였다. 이러한 결과는 고분자 격벽에서의 액정 분자 배열과 밀접한 상관 관계가 있다. 편광 자외선을 조사하여 형성한 고분자 격벽의 표면에서는 액정 분자의 규칙적인 배열이 이루어지는데 규칙적으로 배열된 액정 분자는 불규칙하게 분포하고 있는 액정 분자에 비해서 낮은 전기장에 의해서도 구동이 가능하다. 따라

서 편광 자외선 조사를 통해 형성한 액정 고분자 복합체를 제조하는 경우 구동 전압의 감소가 가능하므로 저전력 구동 액정 표시 소자 제작에 유리하다고 판단할 수 있다.



(그림 3-2-53) PEG-diCi가 포함된 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 구동전압 (명암비 30:1 기준)

3. 상분리 제어형 액정고분자 복합체 최적화 연구

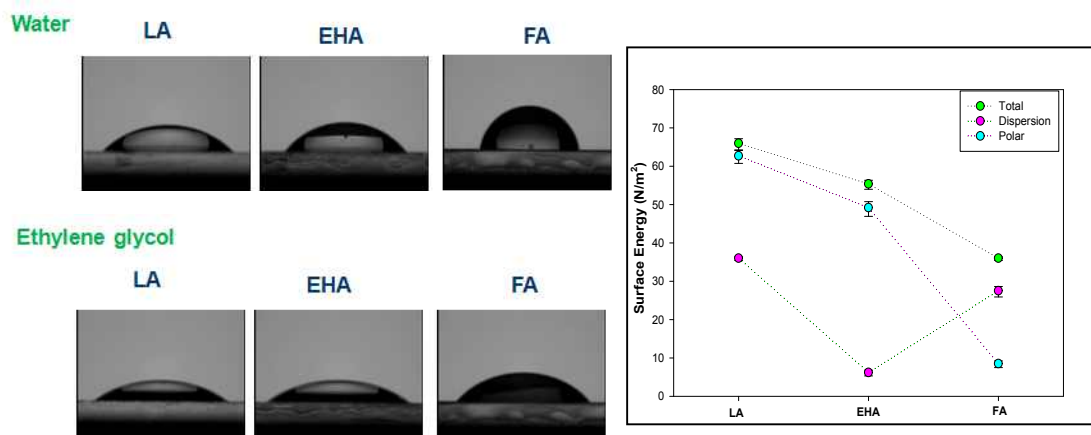
가. 아크릴레이트계 경화성 조성물의 액정 고분자 복합체 적용 평가

(1) 액정 고분자 복합체 실험 방법 및 상분리 특성 확인

본 연구에서는 액정 표시 특성이 양호하며 기계적인 안정성도 우수하여 플렉서블 디스플레이에 적합하다고 알려져 있는 PILC 방법을 기반으로 한 액정 고분자 복합체에 대한 연구를 수행하였다. PILC 기반 액정 고분자 복합체 제조를 위해서는 광조사에 의해 경화가 가능한 광경화성 조성물과 액정의 혼합물을 제조하고 이를 셀갭이 유지된 액정셀에 주입한 다음 원하는 패턴이 형성되어 있는 마스크를 사용하여 UV 조사를 실시하여 고분자 경화를 진행시킨다. (그림 3-2-54)은 액정 고분자 복합체 제조 과정을 나타내고 있다.

아크릴레이트계 경화성 조성물을 만들기 위하여 다양한 아크릴레이트 (EHA, Lauryl acrylate(LA), Pentafluoropropyl acrylate(FA)) 단량체들을 이용하였으며, 광개시제, 가교제 및 EHA와 LA 그리고 FA을 혼합하여 세 가지 성분을 포함하는 경화성 조성물을 만들었다. 표 3-2-7에서 EHA, LA, FA와 광개시제 가교제의 구조와 조성비를 나타낸다.

경화성조성물에 사용되어진 아크릴레이트들의 특성을 비교하기 위하여 접촉각을 측정하였다. 탄소-수소 결합을 가진 EHA와 LA는 탄소-불소 결합을 가진 FA 보다 접촉각이 낮게 나타났으며, 이러한 결과는 FA에 포함되어 있는 플루오르 원자 영향으로 볼 수 있다. 접촉각의 결과는 표면에너지와 관계되어 있으며 접촉각이 낮을수록 표면에너지가 높고 접촉각이 높을수록 표면에너지는 낮다. (그림 3-2-55) 표면에너지는 상분리 과정에서 매우 중요한 요소이며 표면에너지가 낮을수록 상분리가 더 잘 일어난다. 그러나 표면에너지가 매우 낮은 경우에는 상분리 형태가 잘 나타나지 않는다.



(그림 3-2-55) 아크릴레이트 단량체의 접촉각 이미지와 표면에너지

(2) 아크릴레이트계 경화성 조성물을 적용한 액정 고분자 복합체 제조

액정 고분자 복합체는 액정과 고분자의 상분리를 이용하여 제조하게 되는데 상분리 시 등방성 유무에 따라서 크게 등방성 상분리 구조와 비등방성 상분리 구조로 구별할 수 있다. 본 과제에서 연구를 수행한 PILC 구조의 경우 마스크를 이용하여 UV 조사를 진행함으로써 비등방성 상분리 구조를 형성하는 대표적인 액정 고분자 복합체인 반면, UV 조사 시 마스크를 사용하지 않게 되면 등방성 상분리 구조인 PDLC 제조가 가능하다. PDLC 기술의 경우 오래 전부터 연구가 수행되어 왔는데 다양한 종류의 PDLC용 고분자가 알려져 있는데 대표적인 것이 아크릴레이트계 고분자이다. 아크릴레이트계 경화제는 UV 조사 시 빠른 광중합 반응이 진행되며 투명하고 물성이 우수하다고 알려져 있다.

본 과제에서 연구하는 PILC의 경우도 UV 조사 방법에서 차이가 있으나 기본적으로 동일한 상분리 메커니즘을 따르고 있기 때문에 PDLC에 사용되는 경화제의 적용이 가능하다. PDLC에 사용되어 성능이 검증된 경화제의 경우 우수한 상분리 특성 및 경화 특성을 나타내기 때문에 PILC 기술에 적용되더라도 상분리 구조 형성 시 유리할 것이라고 예상할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 PDLC에 많이 사용되고 있는 경화제인 ethylhexyl acrylate (EHA)와 lauryl acrylate (LA), pentafluoropropyl acrylate (FA)을 일정한 비율로 혼합하여 경화성 화합물로 선택하고 이를 적용하여 액정 고분자 복합체를 제조하는 평가를 진행하였다.

액정 고분자 복합체 제조에 사용한 경화제는 아크릴레이트계 단량체의 조성비를 <표 3-2-8>에 나타내었다.

		LA	EHA	FA	Crosslinker	Photoinitiator
EHA 50% Prepolymer	EFL550	0 wt%	45 wt%	45 wt%	9 wt%	1 wt%
	EFL541	9 wt%	45 wt%	36 wt%	9 wt%	1 wt%
	EFL532	18 wt%	45 wt%	27 wt%	9 wt%	1 wt%
	EFL523	27 wt%	45 wt%	18 wt%	9 wt%	1 wt%
	EFL514	36 wt%	45 wt%	9 wt%	9 wt%	1 wt%
	EFL505	45 wt%	45 wt%	0 wt%	9 wt%	1 wt%
EHA 70% Prepolymer	EFL730	0 wt%	63 wt%	27 wt%	9 wt%	1 wt%
	EFL721	9 wt%	63 wt%	18 wt%	9 wt%	1 wt%
	EFL712	18 wt%	63 wt%	9 wt%	9 wt%	1 wt%
	EFL703	27 wt%	63 wt%	0 wt%	9 wt%	1 wt%

<표 3-2-8> 아크릴레이트계 액정 고분자 복합체의 화학구조 및 조성비

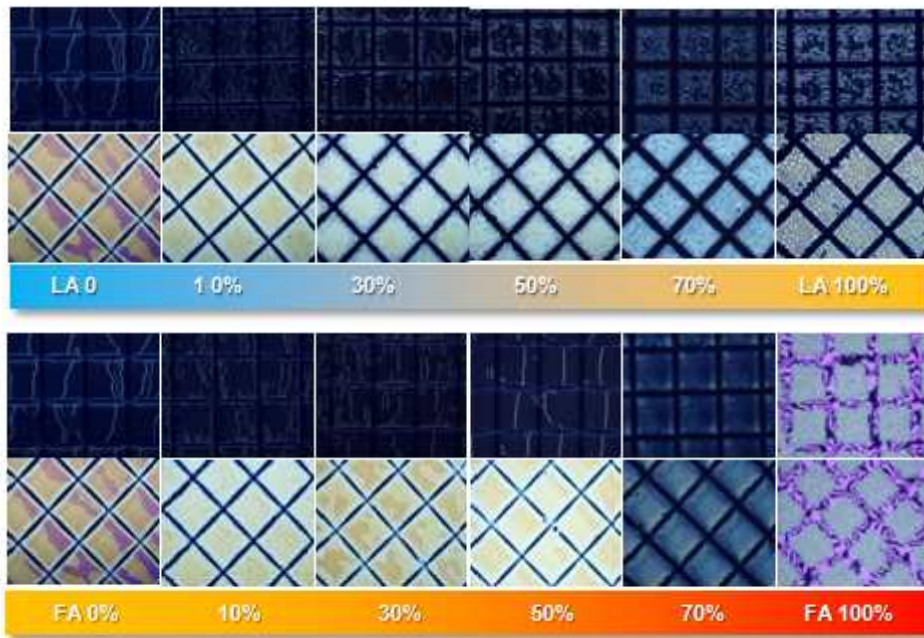
PDLC용 경화제로 널리 사용되는 EHA의 경우 다양한 액정과 함께 사용되어 액정 고분자 복합체를 형성하는 것으로 알려져 있다. 본 과제에서는 EHA와 LA, FA를 일정한 비율로 혼합하고 E7 액정과 함께 사용하여 90℃에서 UV세기 10mW/cm², 800초 동안 조사를 통해 PILC 구조의 액정 고분자 복합체를 제조하였다. 그림 1-4는 EHA 경화제를 사용하여 형성된 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진을 나타내고 있다. EHA의 경우 상분리가 빨리 일어나 격벽의 구조가 안정적이지 못하다.

경화제를 PDLC 제조에 적용하는 경우 UV 조사 이전에는 액정과 경화제 간 상분리가 일어나지 않으며 UV 조사 이후에만 액정과 고분자의 상분리 현상이 일어난다. 이러한 EHA 경화제의 특성은 PILC 제조에도 그대로 나타나기 때문에 마스크를 통한 UV 조사에 의해서 격벽 형태의 양호한 고분자 상분리 구조가 형성 가능하다.(그림 3-2-56)

격벽의 구조를 제어하기 위하여 EHA와 LA 또는 FA를 일정한 비율로 혼합하여 격벽구조를 제조하였다. (그림 3-2-57)에서는 EHA와 LA 혼합물에서 LA의 양을 증가시키면서 격벽구조와 EHA와 FA 혼합물에서 FA의 양을 증가시키면서 격벽구조를 확인하였다. LA의 양을 증가 할수록 격벽의 두께는 두꺼워 지는 반면에 FA의 양을 증가할수록 격벽의 두께는 감소한다. 이러한 현상은 LA와 FA의 표면에너지의 차이 때문이라 볼 수 있으며 표면에너지가 낮을수록 액정과 고분자 사이에 상분리가 느려져 격벽의 두께가 감소한다. 또한 표면에너지가 너무 낮은 경우에는 상분리가 제대로 이루어 지지 않으며, 격벽구조에서는 액정영역과 고분자 영역이 바뀌는 현상이 나타났다.



(그림 3-2-56) EHA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체 편광 현미경 사진



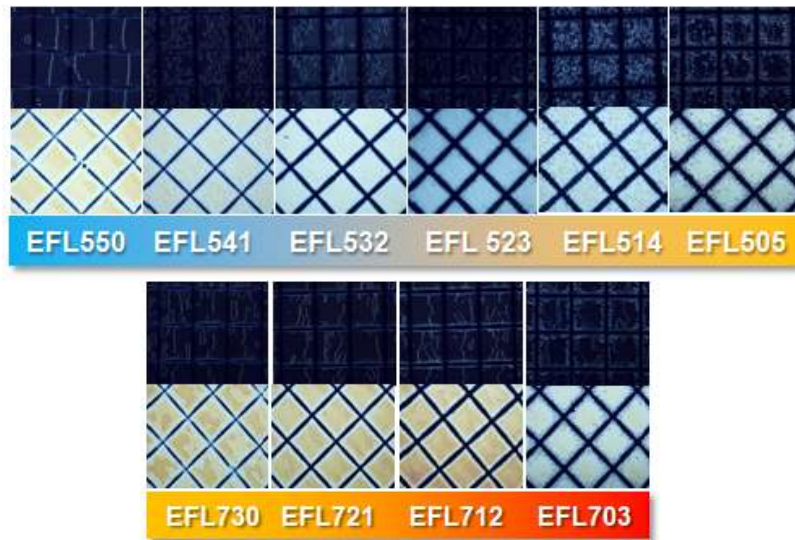
(그림 3-2-57) EHA/LA 및 EHA/FA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체의 LA 및 FA 함량에 따른 편광 현미경 사진

EHA만을 이용하여 PILC를 제조한 경우 상분리는 양호하나 격벽의 구조가 안정적이지 못하였다. 그러나 EHA와 LA, FA를 혼합한 두 성분을 지닌 경화조성물을 이용하여 PILC를 제조한 경우 EHA/LA는 격벽의 두께를 증가 시키며, EHA/FA는 격벽의 두께를 감소시키므로 이러한 특성을 이용하여 EHA와 LA, FA삼성분의 경화성 조성물을 조절하여 격벽구조를 제어함으로써 최적의 조건을 확인하였다.

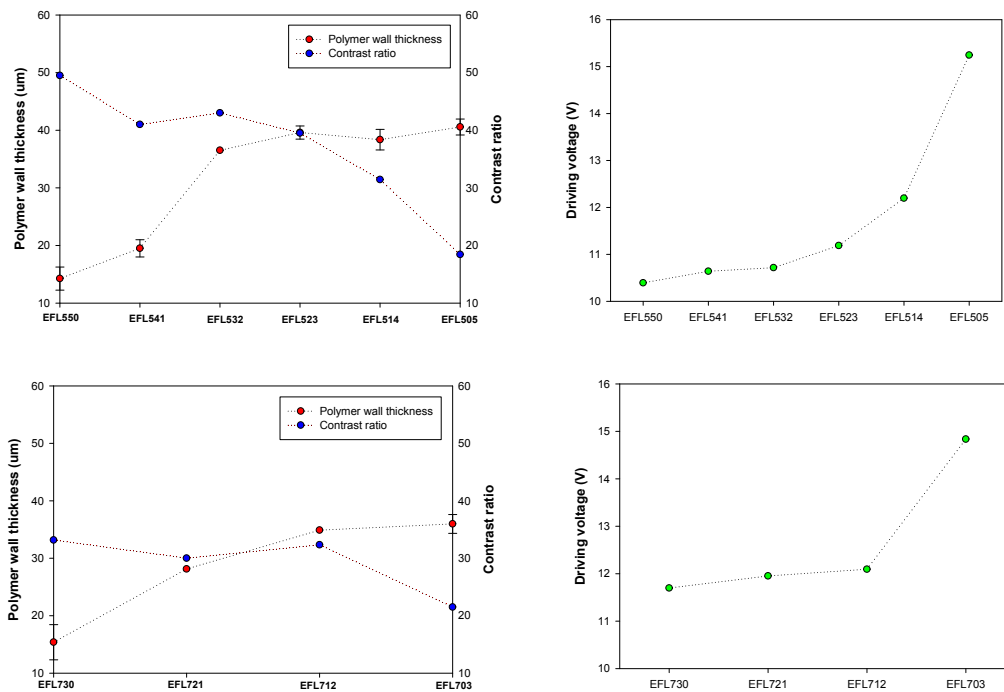
최적화된 격벽의 구조를 제어하기 위해서 EHA, LA, FA를 일정한 비율로 혼합하여 격벽구조를 제어 하였다. (그림 3-2-58)에서 삼성분의 격벽구조를 관찰 하였으며, EHA의 양을 일정하게 기준으로 하여 FA와 LA의 함량을 조절하였다. 이러한 결과로 EHA의 양의 기준이 5인 경우 EHA/FA/LA가 5/2/3 EHA의 함량이 7인 경우 EHA/FA/LA가 7/2/1 일때 최적의 조건이 나타남을 확인 하였다.

이러한 결과를 보다 명확하게 확인하기 위하여 EHA/FA/LA 경화제의 격벽구조의 두께 및 전기 광학 특성을 나타내고 있다. (그림 3-2-59) 제조한 액정셀의 셀갭은 $5\mu\text{m}$ 이며 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 세기의 UV를 800초간 조사하여 액정 고분자 복합체를 제조하였다. 전기 광학 특성은 AC 전압을 인가하면서 액정 셀의 편광 투과도의 변화를 구동 전압에 따라 표시하였다.

삼성분계에서 일정한 EHA의 함량에서 LA의 함량을 증가 할수록 격벽의 두께 변화의 폭은 증가 하였으며, 명암비는 감소한다. 이와 같은 결과는 위에서 언급한 바와 같이 표면에너지가 높은 LA의 영향으로 고분자와 액정간의 상분리에 영향을 주기 때문이다. 이와는 대조적으로 FA의 함량을 증가하는 경우 격벽의 두께는 감소하고 명암비는 높아지게 된다. 이러한 결과는 EHA의 함량이 50% 또는 70%을 기준으로 하였을 때 비슷한 결과를 나타내었다. 세가지 성분의 경화제를 이용하여 이성분계에서의 최적화된 조건을 확인한 결과 EHA의 함량이 50%기준일때 EHA/FA/LA가 5/3/2 이며 EHA의 함량이 70%가 기준일 경우 EHA/FA/LA의 함량이 7/2/1임을 확인 하였다. 이러한 결과를 통하여 EHA와 FA, LA을 이용하여 격벽구조제어를 통하여 보다 개선되어진 구조를 만들 수 있다.



(그림 3-2-58) EHA/LA/FA 경화제를 사용한 액정 고분자 복합체의 LA 및 FA 함량에 따른 편광 현미경 사진



(그림 3-2-59) 아크릴레이트 경화성 조성물을 이용하여 제조한 액정 복합체의 두께 및 전기 광학 특성: (a) EHA/LA, (b) EHA/FA

나. 분자 배향성 복합 경화성 조성물의 액정 고분자 복합체 응용기술적용 평가

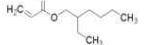
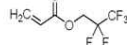
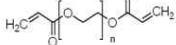
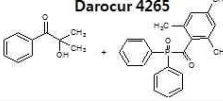
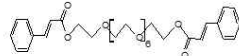
(1) 분자 배향성 경화 화합물을 적용한 액정고분자복합체의 상분리

본 연구에서는 연결 구조로 산소를 포함하는 옥사이드계 화학 구조를 선택하고 이를 포함하는 시나메이트 올리고머를 합성하였다. EHA 경화제와의 복합 경화제 제조를 위하여 합성된 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 경우 UV 조사에 대한 광경화 특성을 나타내는 한편 결정 구조를 포함하고 있지 않기 때문에 EHA 경화제와의 친화도도 양호한 것을 확인하였다. 여기에 새로운 아크릴레이트 경화제인 FA를 혼합함으로써 앞에서 언급한 삼성분의 아크릴레이트와 시나메이트를 포함하는 삼성분의 차이점을 평가 하였다.

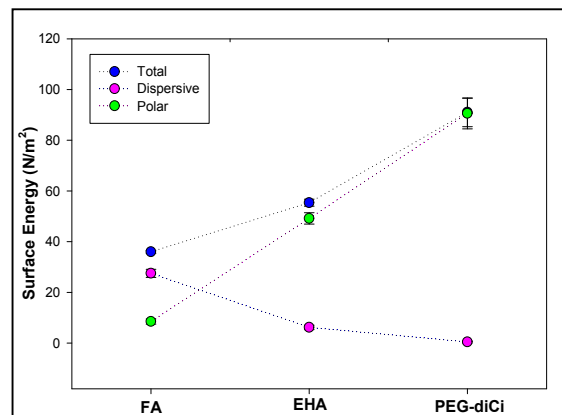
분자 배향성 경화 조성물을 만들기 위하여 다양한 옥사이드계 시나메이트 올리고머(PEG-ci), 아크릴레이트 (EHA, Pentafluoropropyl acrylate(FA)) 단량체들을 이용하였으며, 그중 PDLC에서 많이 사용되어지는 광개시제, 가교제를 포함하는 PEG-ci와 EHA, FA을 혼합하여 세 가지 성분을 포함하는 경화성 조성물을 만들었다. 표 3-2-9 에서 EHA, LA, FA와 광개시제 가교제의 구조와 조성비를 나타낸다.

(그림 3-2-60) 에서는 분자배향특성을 가진 PEG-ci 와 EHA, FA의 각각의 표면에너지를 나타내고 있다. 비극성인 FA의 경우 낮은 표면에너지로 인하여 빠르게 상분리가 진행되어 지고 격벽의 두께가 감소되어 지는 반면에 극성인 PEG-ci 의 경우는 높은 표면에너지 때문에 상분리가 느려지고 격벽의 두께가 두꺼워 졌다.

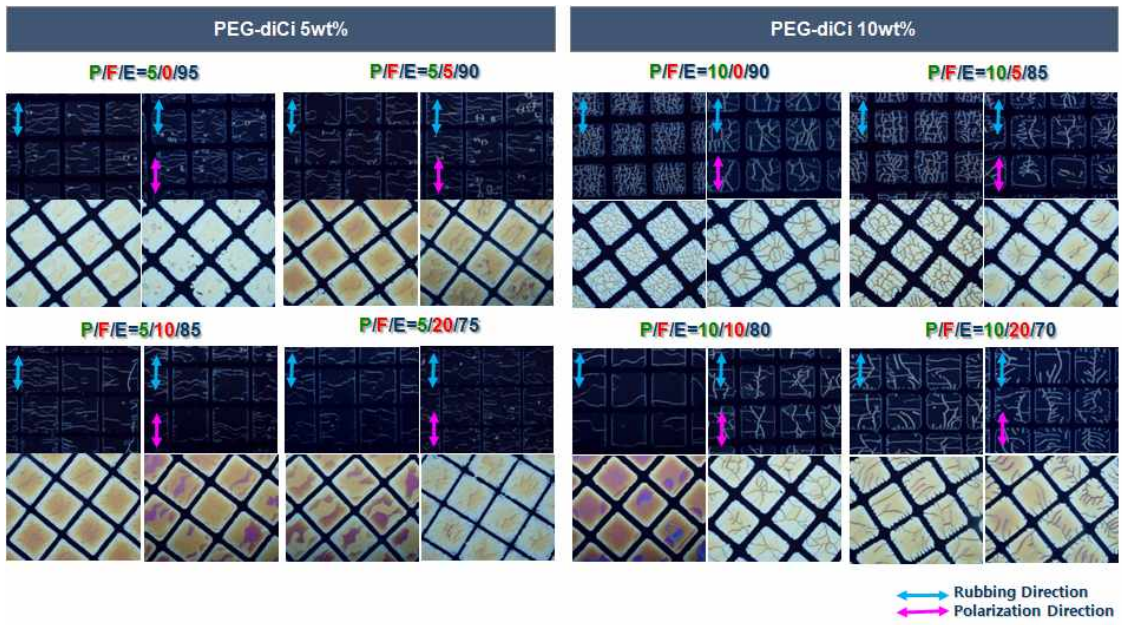
(그림 3-2-61) 에서는 PEG-ci 의 함량 5%, 10%에 따른 편광 광학 현미경 사진이다. 광반응은 90℃에서 진행하였으며 사용한 UV의 세기는 10mW/cm²이고 편광 UV 조사를 위해서는 자외선 파장대의 편광판을 액정셀 상부에 배치하고 UV 조사를 실시하였다. 분자 배향 특성을 가진 PEG-ci 확인하기 위하여 편광에 따른 차이점을 확인 하였으며 이러한 결과 편광판을 이용한 경우 그렇지 않은 경우에 비하여 상분리가 보다 깨끗하게 되어 졌음을 확인 하였다. 또한 FA의 함량에 따른 격벽구조는 표면에너지가 낮은 FA의 함량이 증가 할수록 고분자 격벽의 두께가 감소되어졌음을 확인 하였다.(그림 3-2-62) 이러한 결과는 PEG-ci 의 함량이 5%일 경우 보다 명확하게 나타났으며 이것은 10%일 경우 상분리 시간이 충분하지 않기 때문이다.

Component	Chemical Structure	Composition	
Bi-component Acrylate Monomer	EHA(Ethylhexylacrylate)  FA(Pentafluoropropylacrylate) 	90wt%	Main Prepolymer 100-α wt%
Crosslinker	PEGDA (Poly(ethyleneglycol) diacrylate) 	9wt%	
Photoinitiator	Darocur 4265 	1wt%	
Cinnamate Oligomer	Polyethylen glycol dicinnamate (PEG-diCi) 	-	Additional Curing Agent α wt%

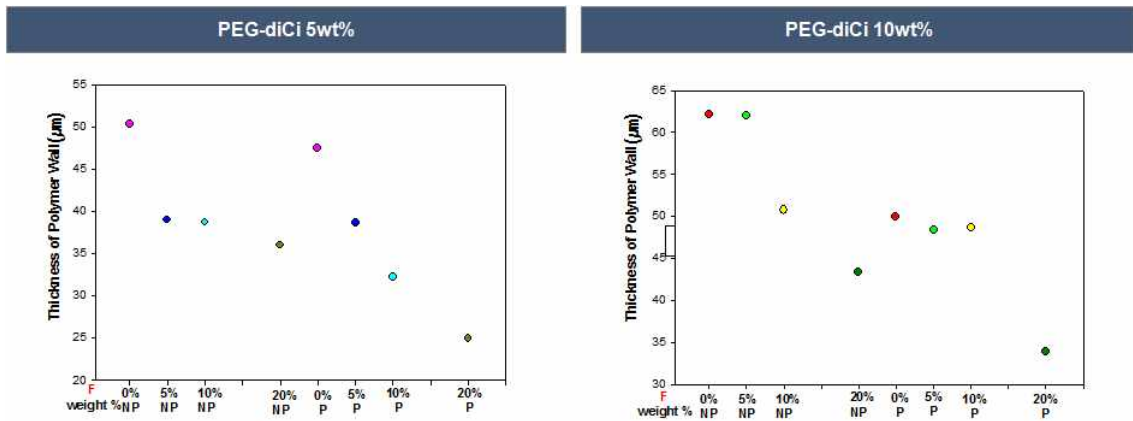
<표 3-2-9> 화학구조 및 조성비



(그림 3-2-60) PEG-ci, EHA, FA 표면에너지



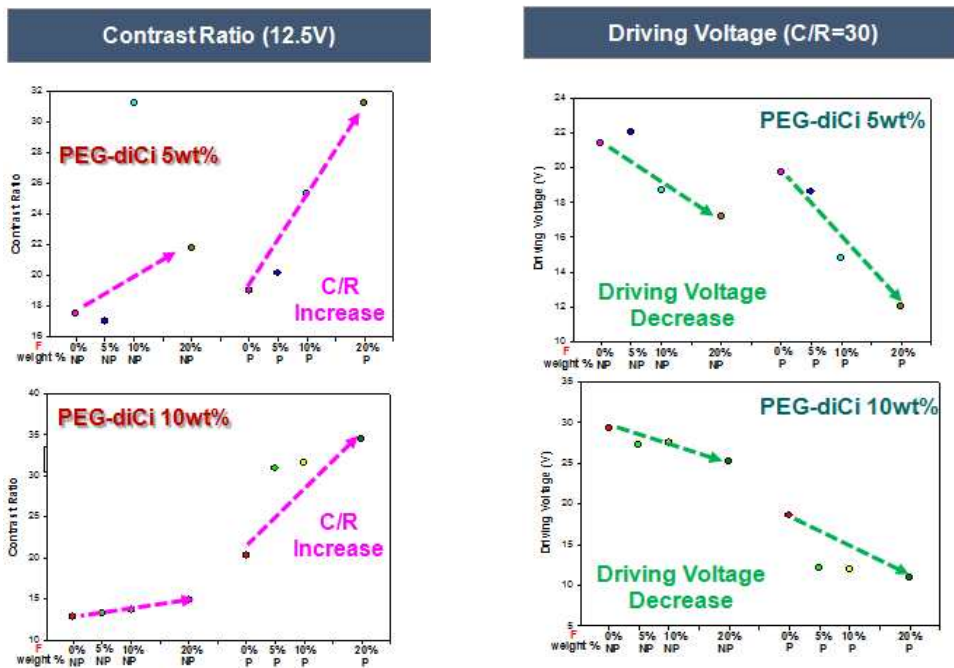
(그림 3-2-61) 분자 배향성 경화 화합물을 사용한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진



(그림 3-2-62) 분자 배향성 경화 화합물을 사용한 액정 고분자 복합체의 격벽두께

이러한 결과를 보다 명확하게 확인하기 위하여 PEG-ci/EHA/FA 경화제의 전기 광학 특성을 확인하였다. (그림 3-2-63) 제조한 액정셀의 셀갭은 $5\mu\text{m}$ 이며 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 세기의 UV를 800초간 조사하여 액정 고분자 복합체를 제조하였다. 전기 광학 특성은 AC 전압을 인가하면서 액정 셀의 편광 투과도의 변화를 구동 전압에 따라 표시하였다.

PEG-ci 의 함량에 따라 경향의 차이는 크게 나타나지 않았으며, 표면에너지가 낮은 FA의 함량이 증가 할수록 명암비는 증가 하고 구동전압은 감소되어 졌다. 또한, 편광판을 사용한 경우 그렇지 않은 경우에 비하여 높은 명암비와 낮은 구동전압이 나타났으며, 이러한 결과는 분자 배향특성을 가진 PEG-ci 의 영향으로 격벽구조의 빛샘 현상이 감소되어졌음을 나타낸다.



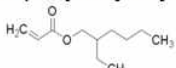
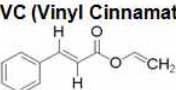
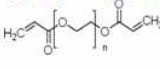

(그림 3-2-63) 분자 배향성 경화 화합물을 사용한 액정 고분자 복합체의 전기광학특성

(2) 분자배향성 단량체를 적용한 액정고분자복합체 특성 평가

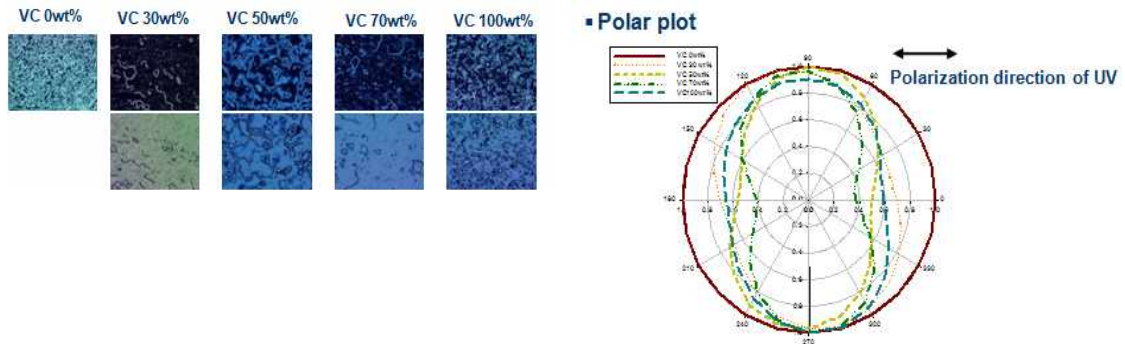
본 연구에서는 복잡한 실험과정인 합성과정을 간소화하기 위하여 분자 배향 특성을 가진 시나메이트 단량체를 이용하여 액정고분자 복합체의 특성을 평가 하였다. 이러한 시나메이트 단량체들을 EHA경화제와의 친화도를 확인 하였으며, 그중 바이닐 시나메이트를 이용하여 액정고분자 복합체로서의 특성을 평가 하였다.

분자 배향성 경화 조성물을 만들기 위하여 다양한 시나메이트 단량체 (Vinyl-ci), 아크릴레이트(EHA)을 이용하였으며, 그중 PDLC에서 많이 사용되어지는 광개시제, 가교제를 포함하는 VC 와 EHA 포함하는 경화성 조성물을 만들었다. 표 3-2-10에서 VC와 EHA, 광개시제, 가교제의 구조와 조성비를 나타낸다.

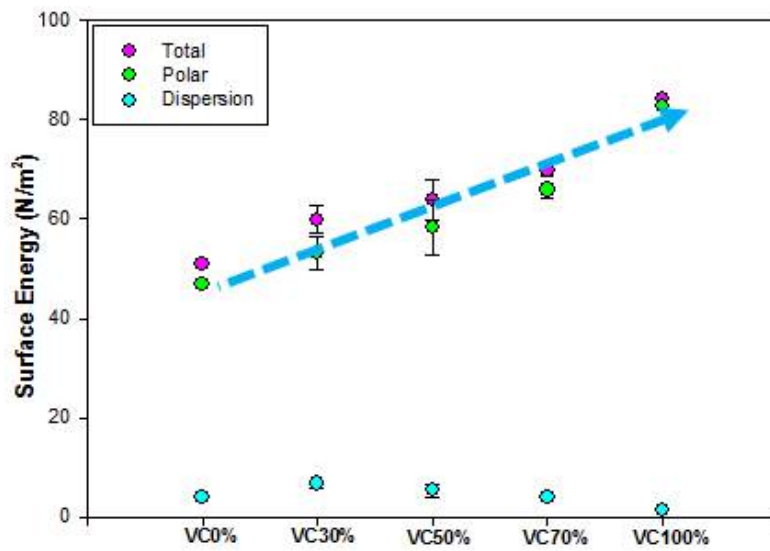
VC의 경우 시나메이트 작용기의 편광 UV 조사에 의해 분자배향특성을 기대할 수 있다. (그림 3-2-64)은 VC의 함량에 따른 분자 배향특성을 나타내고 있다. VC와 EHA의 혼합물에서 VC의 함량이 증가 할수록 배향특성이 보다 명확하게 나타 났으며, polar plot 을 통하여 액정의 배향 방향이 편광 방향과 수직임을 확인 하였다. VC의 배향효과를 명확하게 하기위한 또 다른 방법으로 접촉각을 측정 하였으며, VC의 양이 증가 할수록 접촉각의 크기는 감소하는 경향을 나타내었다.(그림 3-2-65) 이러한 결과로부터 VC는 높은 표면에너지지를 가지고 있으며, 이러한 특성으로 인하여 상분리에 영향을 미치게 된다.

Component		Chemical Structure	Composition	
Monomer	Acrylate Monomer	EHA (Ethylhexylacrylate) 	90-awt%	Main Prepolymer 100+α wt%
	Cinnamate monomer	VC (Vinyl Cinnamate) 	α	
Crosslinker	PEGDA (Poly(ethyleneglycol)diacrylate) 	9wt%		
Photoinitiator	Darocur 4265 	1wt%		

<표3-2-10> 화학구조 및 조성비



(그림 3-2-64) VC 의 함량에 따른 분자 배향특성



(그림 3-2-65) VC 의 함량에 따른 표면에너지

분자 배향성 경화제가 포함된 경우 형성되는 고분자 격벽의 두께나 균일도가 EHA 경화제만 사용한 경우에 비해서 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 UV 조사 시 액정과 고분자의 상분리가 진행되는 과정에서 분자 배향성 경화제 성분이 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다. (그림 3-2-66)은 분자 배향성 경화제에서 편광방향에 따른 UV 조사에 의해 형성되는 액정 고분자 상분리 구조의 차이를 나타내고 있다.

VC를 EHA 경화제와 섞어서 액정 고분자 복합체를 제조하고 표시 소자로의 특성을 평가하였다. 그림 3-2-66은 바이닐 시나메이트 단량체와 EHA 경화제를 섞은 복합 경화제를 적용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진을 나타내고 있다. 바이닐 시나메이트 단량체는 전체 경화제의 3wt%와 6wt%, 9wt%를 차지하고 있으며 액정과 경화제의 조성비는 50:50으로 하였다. 광반응은 90°C에서 진행하였으며 사용한 UV의 세기는 10mW/cm²이고 편광 UV 조사를 위해서는 자외선 파장대의 편광판을 액정셀 상부에 배치하고 UV 조사를 실시하였다.

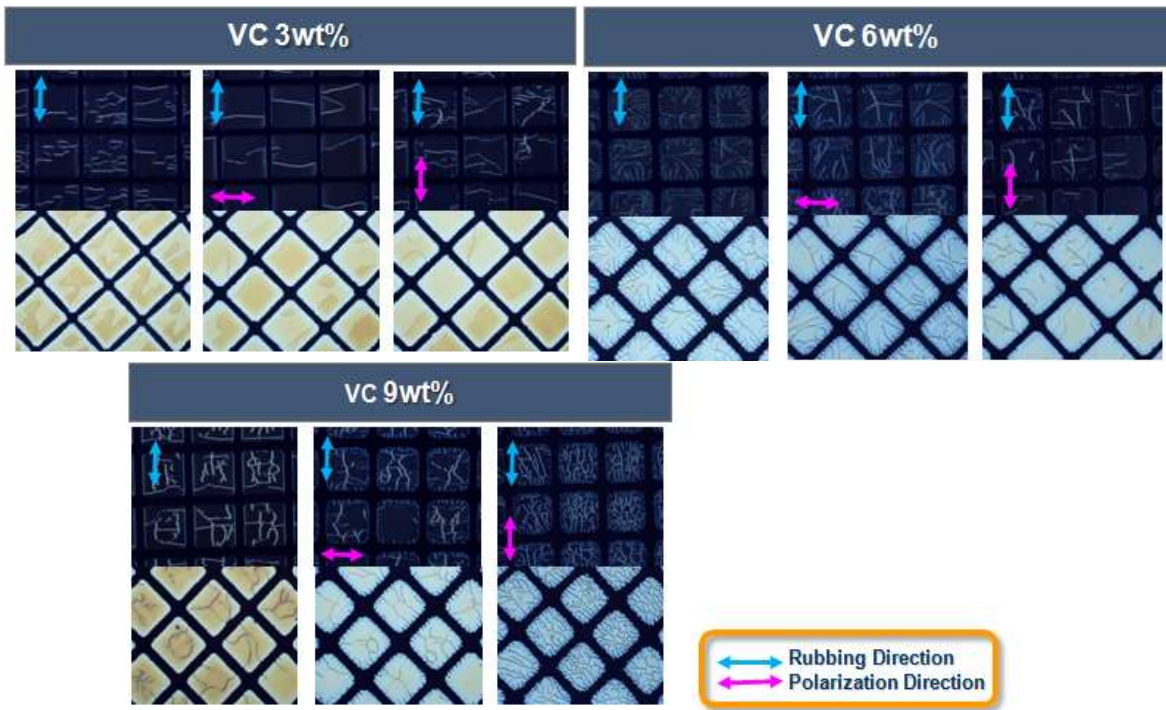
EHA 경화제만 사용하는 경우에는 EHA 경화제와 액정 간의 과도한 상분리 발생으로 인하여 형성되는 고분자 격벽의 두께가 얇아지며 격벽의 균일도도 떨어지는 현상이 발생한다. 이에 반해 EHA 경화제와는 달리 분자 배향성 경화제는 액정의 구조와 유사한 시나메이트 구조를 포함하고 있다. 이러한 분자 배향성 경화제의 화학 구조적 특징이 분자 배향성 경화제가 고분자 격벽주위에 분포하게 되어 이로 인해 고분자 격벽 구조 형성 시 두께를 증가시키고 균일도도 향상시키는 기능을 하는 것으로 예상된다.

VC를 포함하는 경우 EHA 경화제를 적용하여 액정 고분자 복합체를 제조하였으며 고분자 격벽이 뚜렷하게 형성되었고 액정 배향 특성도 양호함을 확인할 수 있다.(그림 3-2-66)복합 경화제의 경우 VC를 사용하지 않은 경우에 비해서 고분자 격벽의 두께가 두껍고 계면도 균일함을 확인할 수 있었다. 그리고, 편광 UV를 조사하는 경우 액정과 고분자 격벽 간의 계면에서의 액정 빛샘 현상이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 복합 경화제에 포함된 분자 배향성 경화제인 VC에 의한 효과라고 판단된다. VC 효과를 명확하게 하기 위하여 VC의 함량과 편광의 유무에 따른 특성을 비교하였다. VC의 함량이 많을 경우 VC의 높은 표면에너지로 인하여 액정과 상분리가 느려져 액정영역에 고분자가 남아 있게 되어 깨끗하지 못하였다. 그러나 빛샘의 경우 VC의 함량에 관계없이 비편광인 경우 보다 편광인 경우에 빛샘 현상이 현저하게 줄어들었음을 확인하였다.

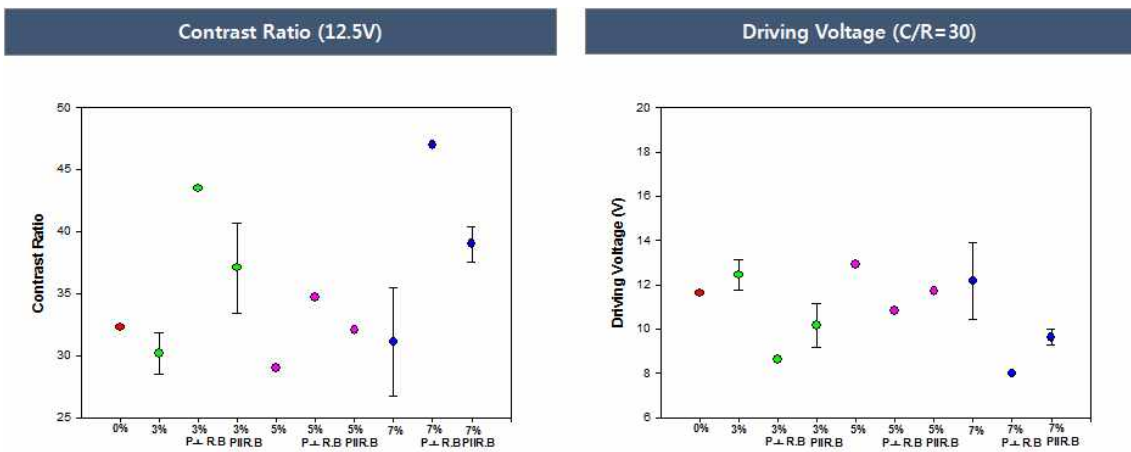
분자 배향성 경화제를 적용한 경우 편광 UV 조사에 의한 고분자 계면에서의 빛샘 현상 개선 효과는 액정 표시 특성의 개선과 밀접한 관계가 있다. 계면에서 빛샘 현

상이 발생하는 경우 액정이 암부를 표시하는 경우 빛샘 현상에 의해서 완전한 흑색을 표시하지 못하게 되므로 명암비 특성이 나빠진다. 이러한 효과를 확인하기 위하여 분자 배향성 경화제를 적용한 액정 고분자 복합체 표시 소자의 전기 광학 특성을 측정하여 구동 전압 및 명암비를 분석하였다. (그림 3-2-67)은 VC가 포함된 복합 경화제를 사용하여 제조한 액정 고분자 복합체의 전기 광학 특성을 나타내고 있다. 제조한 액정셀의 셀갭은 $5\mu\text{m}$ 이며 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 세기의 UV를 800초 조사하여 액정 고분자 복합체를 제조하였다. 전기 광학 특성은 AC 전압을 인가하면서 액정 셀의 편광 투과도의 변화를 구동 전압에 따라 표시하였다.

비편광 UV를 조사하여 제조한 액정 고분자 복합체의 경우 함량에 관계없이 낮은 명암비와 높은 구동전압을 나타낸 반면 편광 UV 조사 시에는 높은 명암비와 낮은 구동 전압을 나타내었다. 이러한 결과를 통하여 분자 배향성 경화제를 적용한 경우 편광 UV 조사에 의해서 명암비 개선 효과가 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 분자 배향성 경화제의 분자 배향 특성으로 인해 고분자 격벽에서의 액정 배향이 개선되고 이러한 효과가 명암비 개선으로 나타나기 때문으로 해석할 수 있다.



(그림 3-2-66) 분자 배향성 경화 화합물 VC을 포함한 액정 고분자 복합체의 편광 현미경 사진

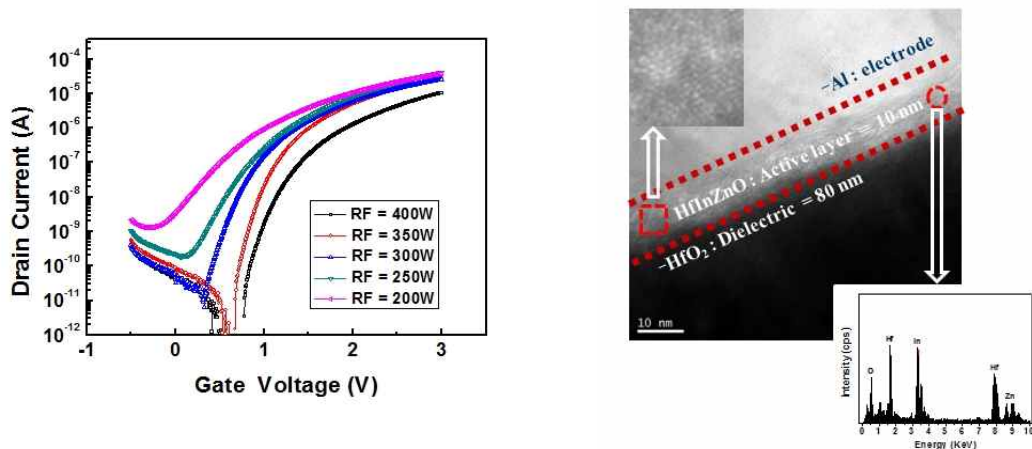


(그림 3-2-67) 분자 배향성 경화 화합물 VC을 포함한 액정 고분자 복합체의 전기광학특성

제 3 절 대표적 연구 사례

1. 유연 산화물 TFT

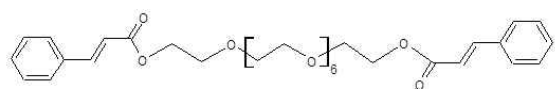
유연디스플레이 기술 개발의 대표적 연구 사례는 동시 스퍼터링 진공공정을 이용한 신규 반도체 특성 연구 및 고이동도 저전압 TFT 소자를 구현하였다. 본 연구 기술을 타 연구기관과의 연구 차별성을 주었으며, 본 연구 분양에서 비교적 앞선 선행 공정 기술을 확보 할 수 있었다. 제작한 HfInZnO를 활성화 영역으로 제작한 박막 트랜지스터의 특성 이동도 $2.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$, on/off ratio 10^8 , S.S. 290 mV/dec 값을 가지는 소자 특성을 확보 할 수 있었으며 신규 물질 탐색을 통해 우수한 특성을 가지는 소자를 제작 하였다.



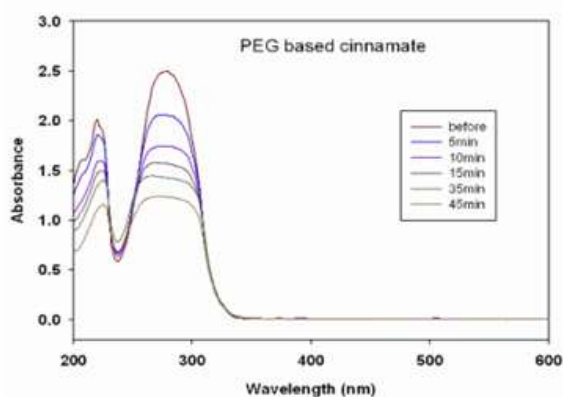
(그림 3-3-1) 진공공정을 이용한 신규 물질 개발한 HfInZnO TFT 특성 및 박막 특성

2. 액정 고분자 복합체 기술 개발

유연디스플레이 기술 개발의 대표적 연구 사례중 다른 하나인 액정 고분자 복합체용 분자 배향성 경화 조성물 개발에서는 편광 조사에 의해 선택적인 배열을 가질 수 있는 시나메이트 작용기를 포함하는 신규 경화성 화합물 PEG-diCi를 개발하였으며, 시나메이트 작용기의 photodimerization 반응에 의해 자외선 조사 시 경화 반응이 용이한 경화성 화합물을 연구하였다.



Polyethylene glycol dicinnamate (PEG-diCi)



(그림 3-3-2) PEG-diCi의 화학구조 및 광반응 특성

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 유연 산화물 TFT 연구

1. 연구개발 목표의 달성도

<표 4-1-1> 단계별 연구 목표 및 달성 현황

구분	연구 목표	달성 현황	목표대비 달성률(%)
2008	1. 산화물 반도체 기초공정 연구	1-1. 산화물 TFT 기초 공정 연구 스퍼터링, 도전막/절연막/반도체막 진공공정, 공정변수 조절(이동도 > 1cm ² /Vs, on/off ratio > 10 ⁶)	100%
		1-2. 용액 공정을 통한 산화물 TFT 형성 연구 : 무기반도체 잉크 개발, Sol-Gel, Spin-casting 공정, 잉크젯 공정, 후처리 공정을 통한 물성 개선 (후열처리 온도 < 400°C)	100%
2009	1. 산화물 반도체 용액공정 연구	1-1. 진공공정을 이용한 고성능 산화물반도체 공정 연구 TFT array를 위한 성막 및 패터닝 공정 확보 (S,D,G, 채널 층, 유전체, 절연막, 투명전극, 등) 이동도 > 10 cm ² /Vs, on/off ratio > 10 ⁷ , SS < 1	100%
		1-2. 저온 산화물 TFT 용액 공정 연구 고품질 Gate dielectric 적용 연구, 이동도 > 0.9 cm ² /Vs, on/off ratio > 10 ⁵ , SS < 1	100%
2010	1. 고신뢰성 산화물 반도체 개발	1-1. 고신뢰성 저전압 산화물 TFT 개발 이동도 > 10 cm ² /Vs, on/off ratio > 10 ⁷ , SS < 0.5, ΔVth < 3 V, 동작전압 < 5 V	100%
		1-2. 용액 공정 기반 트랜지스터 채널 층 형성 연구 (이동도 > 1 cm ² /Vs, on/off ratio > 10 ⁶ , SS < 1)	100%

2. 관련분야의 기술발전 기여도

유연산화물 TFT 연구와 관련하여 당해 연도에 수행된 연구내용은 진공공정과 용액 공정을 통하여 새로운 물질 개발과 저전압 구동 소자 제작이 주요 내용이며, 수행결과에 대한 관련분야에의 기여도는 다음과 같이 정리할 수 있다.

용액공정을 통해 새로운 산화물 박막 채널층을 형성하였으며 우수한 물성을 얻었다. 이를 통해 잉크젯과 같은 프린팅 기술에 응용할 수 있는 가능성을 제시하였다. InZrZnO 박막의 용액공정을 통한 형성은 사례가 드문 최신의 기술이다. 본 결과를 통해 기존 진공 공정 외 저가의 용액 공정을 통해 트랜지스터를 형성하는 분야에 대해 많은 관심을 불러일으킬 것이라 판단된다. 또 다른 방법인 진공 공정에서는 보다 다양한 신규 물질 개발을 통한 저전압 구동 소자를 선보임으로써 휴대용 기기 접목에 이용될 수 있을 것으로 보인다.

3. 정량적 성과

<표 4-1-2> 유연산화물 TFT 연구 정량적 성과

	SCI 논문	특허 출원	특허 등록
2008	-	2 건	7 건
2009	-	2 건	-
2010	3 편	1 건	-

제 2 절 액정 고분자 복합체 기반 플렉서블 디스플레이 요소 기술 개발

1. 연구개발 목표의 달성도

<표 4-2-1> 단계별 연구 목표 및 달성 현황

구분	연구 목표	달성 현황	목표대비 달성률(%)
2008	2. 액정 고분자 복합체용 기능성 경화조성물 개발	2-1. 분자 배향 특성을 갖는 경화성 조성물 제조	100%
		2-2. 신규 경화성 조성물의 특성 분석 및 최적화 (명암비 : 30:1, 구동전압 : 2.5V/μm)	100%
2009	2. 복합 경화조성물 기반 액정고분자복합체 연구	2-1. 분자 배향성 경화 조성물을 포함하는 복합 경화 조성물 제조	100%
		2-2. 복합 경화조성물 기반 액정고분자복합체 제작 및 특성 평가 (명암비: 35:1, 구동전압: 2.5V/μm)	100%
2010	2. 상분리 제어형 액정 고분자 복합체 연구	2-1. 상분리 제어형 기능성 경화 조성물 개발	100%
		2-2. 상분리 제어를 통한 액정 고분자 복합체 최적화 (명암비 : 35:1, 구동전압 : 2.0V/μm)	100%

2. 관련분야의 기술발전 기여도

액정 고분자 복합체는 현재 다양한 디스플레이 장치에 적용 중인 LCD를 플렉서블 디스플레이에 적용하기 위한 핵심 요소 기술의 하나이다. 현재까지의 연구는 액정 고분자 복합체의 구조 및 상분리 방식에 초점을 맞추었으나 뚜렷한 성능 개선 효과를 얻지 못하였다. 액정 고분자 복합체의 근본적인 성능 한계를 극복하기 위해서는 사용되는 경화성 고분자 자체에 대한 연구가 필수적이다. 본 과제에서는 경화성 고분자에 분자 배향 특성이라는 새로운 개념을 적용함으로써 기존의 경화성 고분자의 한계를 극복하고자 하였다. 액정과 고분자 간의 상분리 특성을 제어하고 고분자 계면에서의 액정 배향 특성을 개선한다면 액정 고분자 복합체 표시 소자의 성능 향상을 기대할 수 있다. 아직까지 분자 배향성 경화제를 액정 고분자 복합체에 적용하는 연구는 기존의 그룹들이 진행하지 않았기 때문에 본 과제를 통하여 수행한 확보된 분자 배향성 경화제에 대한 연구를 바탕으로 한 원천 기술의 선점이 용이하다고 판단된다. 또한, 분자 배향성 경화성 화합물의 경우 액정 고분자 복합체 뿐 아니라 광학 필름, 액정 배향막 등 다양한 전자 소재에 응용이 가능한 소재 원천 기술이기 때문에 본 과제의 연구 결과가 다양한 분야에 커다란 파급 효과를 미칠 것으로 예상할 수 있다.

3. 정량적 성과

<표 4-2-2> 유연산화물 TFT 연구 정량적 성과

	SCI 논문	특허 출원	특허 등록
2008	-	3 건	4 건
2009	1 편	0 건	1 건
2010	5 편	3 건	1 건

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절 유연 산화물 TFT 연구

1. 추가연구의 필요성

유연 산화물 TFT 연구는 향후 AMOLED 디스플레이 기판 기술로 충분히 적용될 수 있을 것으로 보인다. 하지만 소자의 신뢰성, 재현성, 및 활성화 증착 기술 등에서 기술적 난관이 많은 현실이다. 가장 중요한 문제점 중 게이트 전압 및 빛에 의한 문턱 전압소자 변화의 신뢰성을 해결해야 만 향후 백플레인 소자로써의 응용이 가능할 것으로 보인다. 이러한 문제점과 관련하여 소자 신뢰성 기술 향상을 위한 연구가 필요할 것으로 보인다.

- 3차년도 까지 연구된 용액 공정 기술을 바탕으로 미 규명된 다양한 공정 변수들에 대한 적절한 영향을 규명하여 최적화 작업을 수행할 필요가 있으며, 유연디스플레이 필수 저온 공정에서 신뢰성이 높은 산화물 박막을 얻기 위한 실험을 진행할 필요가 있다.
- 당해 연도에 기본적으로 사용한 SiO_2 및 HfO_2 게이트 절연막은 누설전류 특성에서 매우 취약한 것으로 판단되어 저전력 고신뢰성 TFT 소자를 위한 게이트 절연층 공정기술 개발을 하며, TFT 신뢰성을 높이기 위하여 열에 안정적이며, 보다 낮은 전하 트랩을 가지는 High-k 절연층을 확보 해야 할 것이다.
- 산화물 반도체 기반 전자소자는 연구 초기 상태에 있기 때문에 기술독점을 피할 수 있는 매우 유망한 분야일 뿐 아니라, 국내 연구진들에 의해 기술성숙도가 상당히 확보되어 있는 분야라는 점을 고려할 때, 독자적인 기술 확보에 적극 대응해 볼 필요가 매우 높다.

본 연구의 결과물에 대한 응용성을 높이기 위해 이상과 같은 내용의 연구개발 활동이 추가적으로 이루어 져야 할 것이다.

2. 타 연구에의 응용 및 기업화 추진방안

산화물 반도체 TFT의 투명 특성을 이용한 투명 관련 아이디어 제품은 가까운 미래에 현실화될 가능성이 높다. 또한 TFT 소자라는 특성 상 디스플레이 외 센서, 메모리 등의 다양한 분야에 응용이 이루어질 가능성이 매우 높다. 이와 같이 다양한 Oxide transistor의 특성을 고려할 때, 장차 창출될 신규 시장의 진입에 대한 가능성이 크게 열려 있다고 판단된다. 이를 위한 핵심기술은 당연 핵심 원천 기술인 채널층 및 게이트 절연막의 형성에 있는 바, 신뢰성 있는 저온 형성 공정 기술을 확보한다면 가까운 미래 해당 업계를 통한 기술이전을 기대할 수 있다고 판단된다. 본 연구는 우선 feasibility 평가를 수행하고, 연구원 자체 기술력 혹은 기업과의 공동연구를 통하여 단뮌 픽셀의 백플레인 prototype을 개발을 하고자 한다. 이러한 prototype의 제조와 관련된 제반 기술 및 새로운 아이디어에 대해 지적재산권을 획득하고 기업으로 기술이전을 함으로서 상업화를 추진하고자 한다.

제 2 절 액정 고분자 복합체 기반 플렉서블 디스플레이 요소 기술 개발

1. 추가연구의 필요성

당해 연도는 액정 고분자 복합체의 구조 제어에 대한 주요 변수 평가를 통해 제어 인자를 도출하였으며 옥사이드계 시나메이트 올리고머 시스템을 경화성 화합물로 제안하여 분자 배향성 경화성 소재의 적용에 대한 심화 연구를 수행하였다. 그러나 아직까지는 분자 배향성 경화성 화합물에 대한 이론적 분석이나 상분리 구조 최적화 기술의 확보가 부족한 실정이다.

- 이성분계 아크릴레이트 경화성 조성물의 경우 최적화된 상분리 구조의 제어가 쉽지 않을 것으로 판단된다. 따라서 이성분계 아크릴레이트 경화성 조성물에서 확보한 지식을 바탕으로 삼성분계 복합 경화 조성물에 대한 연구를 수행함으로써 액정 고분자 복합체의 상분리 제어의 최적화가 요구되며 액정 고분자 복합체를 기반으로 한 미세 구조 형성 및 응용에 대한 원천연구 또한 필요하다고 판단된다.
- 본 과제를 통하여 확보한 옥사이드계 시나메이트 올리고머의 경우 액정 고분자 복합체의 성능 개선에 효과가 있음을 확인하였으나 완벽한 상분리 구조 형성에는 불리한 점이 있다. 따라서 시나메이트를 기반으로 한 새로운 구조의 유연 사슬 기반 올리고머의 설계 및 합성을 통하여 표시 특성 및 상분리 특성이 모두 개선될 수 있는 신규 경화성 조성물의 개발이 필요하다.

본 연구의 결과물에 대한 응용성을 높이기 위해 이상과 같은 내용의 연구개발 활동이 추가적으로 이루어져야 할 것이다.

2. 타연구에의 응용, 기업화 추진방안

분자 배향성 경화성 화합물은 아직까지 거의 연구가 이루어지지 않은 새로운 분야로써 액정 고분자 복합체 뿐 아니라 다양한 전자 및 광학 재료에 적용이 가능한 연구 분야이다. 본 과제를 통하여 확보한 분자 배향성 경화성 화합물을 적용한 액정 고분자 복합체 개발 기술은 플렉서블 디스플레이 관련 업체와 공동 연구를 기획

할 계획이다. 또한 분자 배향성 경화성 화합물에 대한 원천 기술을 바탕으로 하여 다양한 광학 필름 및 디스플레이 소재에 분자 배향성 경화제를 적용하는 기초 연구를 추가로 진행하고 관련 기업을 탐색하여 공동 연구를 제안할 예정이다.

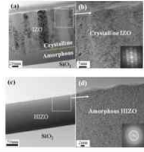
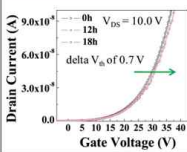
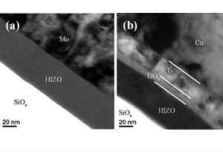
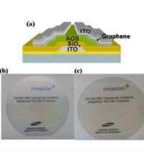
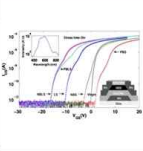
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 1 절 유연 산화물 TFT 연구

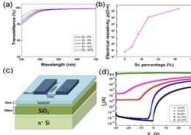
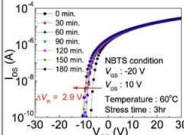
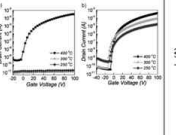
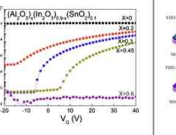
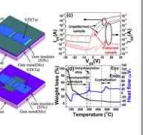
연구개발과정에서 수집한 연구동향은 2장 2절에 자세히 서술한 바 있다. 산화물반도체 TFT는 디스플레이 산업이 왕성한 우리나라에서 특히 많은 연구결과를 발표하고 있다. 아래에 최신 연구 동향을 정리하는 의미에서, 최근 전시회에 발표된 진공공정 산화물 TFT의 특성을 요약 비교하였고, 이어서 용액 공정을 통해 트랜지스터를 제작한 최근의 사례에 대해 도표로 비교하였다.

최근 진공공정을 이용한 산화물 TFT에서는 Ga 및 In을 대체하여 새로운 산화물 재료를 이용하여, TFT를 제작하여 보고하고 있다. 2009년 삼성에서는 HfInZnO 단일 타겟을 이용하여 TFT를 제작 하였고, 보호막 층이 없이 InGaZnO TFT 보다 좀 더 안정적인 소자 신뢰성을 얻을 수 있었다. 이는 Hf 원소의 높은 산소 결합 능력으로 보인다고 보고 함으로써 새로운 원소로써 소자 신뢰성을 높여 줄수 있다는 것을 보여 주고 있다. 산화물 반도체에서의 이슈로써 활성층과 소스/드레인 전극 사이의 접촉 저항을 향상 시키기 위한 연구가 다 방면으로 진행되고 있다.

용액 공정에서는 소자의 신뢰성 향상을 위한 접근 보다는 보다 쉽게 다양한 재료를 이용하여 활성층을 제작 할 수 있다는 용액공정의 장점을 이용하여 진공공정보다 앞선 재료 연구가 진행되고 있다.

Company	SAIT	KIST	SAIT	Stanford Univ.	London Univ.
					
Announcement	APL95, 252103 (2009)	APL96, 152102 (2010)	APL96, 162105 (2010)	APL97, 172106 (2010)	APL97, 113504 (2010)
Characteristic	Amorphous active channel a key role to improve the instability	Amorphous High Stability	S/D electrode comparison(Ti/Cu vs. Mo)	Graphene composite as the transparent source/drain electrode	Electrical bias and light stressing
Channel layer	HfInZnO	HfInZnO	HfInZnO	IGZO	HfInZnO
I_{ON}/I_{OFF}	10^8	-	$< 10^7$	$\sim 10^8$	$\sim 10^8$
S.S. (V)	0.23	-	< 0.6	0.18	0.2
μ	10	-	5~8	30	3.5

<표 6-1-1> 최근 발표된 논문을 통해 본 진공 공정 산화물 TFT의 특성 비교

Company	Yonsei Univ.	Yonsei Univ.	Northwestern Univ.	KAIST	Yonsei Univ.
					
Announcement	APL97, 162102 (2010)	APL96, 163506 (2010)	Adv. Mater. 2010, 22, 1346-1350	APL96, 212109 (2010)	Japanese Journal of Applied Physics 49 (2010)
Characteristic	The carrier-suppressing effect of Sc	high-performance and high-stability	Amorphous Ga-doped IZO films Ga effect	Low Temp.	Using various yttrium (Y) compositions
Channel layer	ScInZnO	MgInZnO	InGaZnO	AlInSnO	YInZnO
I_{ON}/I_{OFF}	$\sim 10^6$	1×10^5	10^6	$\sim 10^7$	$\sim 10^5$
S.S. (V)	0.9	-	-	1.1	1.03
μ	2.06	0.2	< 1	13.3	1.12

<표 6-1-2> 최근 발표된 용액공정산화물 TFT 특성 요약

제 2 절 액정 고분자 복합체 기반 플렉서블 디스플레이 요소 기술 개발

1. Flexible display 기술개발 동향

가. 국내외 기술 현황

(1) Flexible Liquid Crystal Display

LCD방식의 능동 구동형 플렉시블 디스플레이는 구동소자의 종류에 따라 a-Si TFT, poly-Si TFT, OTFT 등으로 구분된다. 이 중 a-Si TFT 기술은 이미 기술 성숙도에 있어 다른 기술보다 우위에 있다고 할 수 있으나, 성능면에 있어서는 poly-Si TFT, OTFT 보다도 낮은 결과를 보여 높은 성능이 요구되는 디스플레이에 적용하기에는 그 경쟁력이 다소 낮다. 또한 a-Si TFT 기술은 그 성능에 비해 OTFT 기술보다 많은 공정이 요구되고 있으며, 고분자 기판과 무기물이 열적 특성 차이에서 나타나는 잔류 응력 및 구부린 상태에서 발생하는 외부 스트레스에 대한 응력에 대한 영향이 크기 때문에 이를 극복할 기술이 추가로 요구되어 진다. 그러나 poly-Si TFT 기술은 최근 디스플레이 패널에 구동회로, 프로세스 등을 집적시킬 수 있는 장점 때문에 많은 연구가 이루어지고 있으며, 최근 고분자 기판 상에 직접 poly-Si TFT를 제작하는 기술과 유리 기판을 이용한 transfer 기술이 차세대 기술로 대두되고 있다. Transfer 기술을 이용한 플렉시블 poly-Si TFT 기술은 Sony, Seiko-Epson 등이 우수한 기술을 확보하고 있으며, poly-Si TFT 기술을 적용할 경우 패널 상에 구동회로를 실장할 수 있기 때문에 한 차원 높은 플렉시블 디스플레이를 구현할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

(2) 전자 종이

전자 종이 기술의 장점은 전자 디스플레이의 특성을 지니면서도 기존의 종이와 유사한 특성을 가지고 있기 때문에 향후 이를 이용한 E-Book, Price Tag, 광고판 등에 사용될 가능성이 높다. 현재 개발되고 있는 전자 종이 기술로는 Electrophoretic, PDLC, Electrochromic, Cholesteric 등이 있으나 아직까지는 LCD나 OLED처럼 완벽한 색재현성 및 빠른 응답속도 등의 구현에 어려움이 있다. 그러나 전자 종이 기술은 다른 디스플레이 기술에 비해 저가격화 및 박형화, 안정성 등이 뛰어나 향후 이 기술을 응용한 제품개발이 가속화 될 것으로 기대되고 있다. 전자종이는 기

존 종이처럼 읽기가 편해야 하고 동영상 구현을 위한 빠른 응답속 및 낮은 소비전력 등을 가져야 하는데, 태양 아래에서 읽을 수 있을 정도의 특성을 확보해야 한다. 현재 이와 같은 특성을 발휘할 수 있는 전자종이 구현 기술로는 Gyricon Display의 Twist Ball 또는 Rotating Ball을 응용한 기술, E-ink의 마이크로 캡슐을 이용한 전기영동 방식의 기술, Kent Display의 콜레스틱 액정을 이용한 기술, 그리고 Bridgestone의 QR-LPD(Quick response liquid powder display)를 이용한 기술이 있으며, 향후 전자종이 분야에 있어 유력한 기술로 각광을 받고 있다. 이외에도 전자종이 구현을 위한 기술로 강유전성 액정(Ferroelectric liquid crystal), PDLC(Polymer dispersed liquid crystal) 등에 대한 연구도 꾸준히 계속되고 있다.

나. 국내외 연구개발 동향

해외의 플렉시블 디스플레이 관련 업체는 미국과 일본 기업의 주도하에 Philips, PlasticLogic 등의 유럽 기업이 참여하여 제품 상용화를 위한 연구를 진행하고 있다.

(1) Philips

Philips Technology Incubator내의 FDS(Flexible Display Systems)에 의해 LCD에 기반을 둔 플렉시블 디스플레이와 e-paper를 개발하고 있다. 특히 필립스에서 플렉시블 디스플레이를 적용하여 개발한 Smart card의 경우를 살펴보면 동일한 Smart card 내에 LCD기반과 e-paper기술을 각각 적용하여 다양한 응용성을 보여주고 있다. 이 Smart card는 고객의 요청에 따라 필립스의 Lithylene기술을 적용한 새로운 충전 가능한 리튬 배터리에 의해 다양한 전원옵션을 제공한다.

(2) SiPix

1999년 미국 캘리포니아의 실리콘밸리에서 설립한 SiPix는 e-paper의 원료 및 디스플레이 모듈의 주문 제작 시장의 성공적인 진입을 위한 기술이전을 제공하고 있는 e-paper전문 업체이다. 캘리포니아의 Roll-to-roll설비를 통해 특허를 획득한 Microcup 구조에 기반 하여 저전력 주문에 유연한 사이즈 충격과 습기에 강한 e-paper를 생산하고 있다. SiPix microcup은 유동체, 입자와 같은 정밀한 물질을 포함하는 미소규모의 용기라고 할 수 있다. Microcup의 구조는 대체로 150 μ m의 얇고 충격과 압력에 저항할 수 있는 유연한 PET 플라스틱 층에 의해 보호된다. 또한 microcup은 Roll-to-roll제조방식에 의해 고속으로 엠보싱 처리되는 과정을 취하고 있다.

(3) E-Ink

마이크로캡슐을 이용한 전기영동 방식의 e-paper를 전문으로 하고 있는 E-Ink는 현재 디스플레이의 사이즈와 가독성의 한계는 어느 시간 어느 장소에서나 손쉽게 정보를 열람하는 것에 상당한 제약사항이 되고 있어 사용자에게 종기와 같은 느낌과 가독성을 보이면서도 좀 더 큰 사이즈에 저전력의 얇은 e-paper의 개발이라는 목표를 설정하고 있다. 또한 backlight를 필요로 하지 않는 점과 전원 없이도 이미지의 원상태를 장기간 보존할 수 있는 에 의해 저전력의 실현과 정도의 얇은 두께로 광범위한 이동성을 제공할 수도 있다는 장점도 가지고 있다. 이러한 특성에 의해 PDA나 휴대폰 전자 구독기 등에 효율적인 적용성을 제공할 수 있다는 것이다. 이러한 E-ink의 e-paper는 Sony, Philips와 공동으로 LIBRIe라는 명칭의 전자책으로 상품화되었으며 이외에도 다양한 분야에 적용하기 위해 활발한 연구가 진행 중이다.

(4) Sony

최근 IDW 07을 통해서 Sony社는 PDLC를 이용한 전자종이 형태의 제품을 선보였다. Dichroic doped PDLC를 적용하여 TN 액정과 nanoparticle을 직접 혼합하여 반사율 85%, 대비비 6.7, 동작전압 9V 미만, 그리고 응답속도 50/60msec의 특성을 구현하였다.

(5) Fuji Xerox

Fuji Xerox 역시 IDW 07을 통해서 photo-addressable 전자종이를 발표하였다. 역시 flexible medium으로 콜레스테일 PDLC를 사용하였으며, 105 mm x 148 mm 크기로 구현하였다.

(6) Toshiba

Toshiba는 IDW 07을 통해서 prism array sheet를 적용하여 반사형 PDLC의 성능을 향상시키기 위한 연구 결과를 발표하였다.

(7) 국내 기술 개발 동향

삼성 SMD는 스테인리스 포일을 기판으로 사용한 AMOLED기반의 6.5" 플렉시블 디스플레이를 개발 하여 APL 논문에 보고 하였다. 해상도는 WQVGA급이었으며, 256gray level로 써 곡률 반경이 2cm 나 되는 아주 유연한 디스플레이를 선보였다.

백플레인 소자로써 InGaZnO 채널영역을 이용하여 우수한 특성의 AMOLED 디스플레이를 선보였다.

ETRI는 1999년부터 정보통신부의 지원 하에 AM-OLED 기반의 플렉시블 디스플레이 개발과 더불어 2002년부터는 e-paper의 핵심기술을 연구하며 다양한 분야의 플렉시블 디스플레이에 대한 연구를 진행하고 있다. 2009년에는 ZnO 기반의 재료를 이용하여 2.5" 인치 기반의 투명디스플레이를 보고하였다.

일본 히타치 연구그룹에서는 1.5 V 이하에서 구동되는 fully-depleted oxide 트랜지스터를 선보였으며, 그 트랜지스터 S.S. 특성은 이론적인 값 63 mV 까지 도달하였다. 또한 삼성에서는 소자의 활성화 영역 구조의 변형을 통하여 이동도가 100 이상의 값을 가지는 소자를 개발하였고, InZrZnO 재료를 이용하여 신뢰성이 높은 소자를 개발하였다.

제 7 장 참고문헌

참고 문헌

- [1] J. W. Doane, N. A. Vaz, B. G. Wu, S. Zumar, *Appl. Phys. Lett.* 48, 269 (1986)
- [2] B. G. Wu, J. L. West, J. W. Doane, *J. Appl. Phys.* 62, 3925 (1987)
- [3] N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, Jr., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 146, 1 (1987)
- [4] V. Vorflusev, S. Kumar, *Science* 283, 1903 (1999)
- [5] Y. Kim, J. Francl, B. Taheri, J. L. West, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 2253 (1998)
- [6] M. Y. Jin, J. H. Kim. *Appl. Phys. Lett.* 90, 193510 (2007)
- [7] J. W. Jung, S. K. Park, S. B. Kwon, J. H. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, 4269 (2004)
- [8] I. Kim, J. H. Kim, D. Kang, D. M. Agra-Kooijman, S. Kumar, *J. Appl. Phys.* 92, 7699 (2002)
- [9] Q. Wang, R. Guo, M. R. Daj, S. W. Kang, S. Kumar, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46, 299 (2007)
- [10] T. Qian, J. H. Kim, S. Kumar, P. L. Taylor, *Phys. Rev.* 61, 4007 (2000)
- [11] J. I. Baek, J. H. Shin, M. C. Oh, J. C. Kim, T. H. Yoon, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 161104 (2006)
- [12] S. H. Lee, S. H. Park, M. H. Lee, S. T. Oh, G. D. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 031108 (2005)
- [13] H. Kikuchi, H. Yamamoto, H. Sato, M. Kawakita, K. Takizawa, H. Fujikake, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, 981 (2005)
- [14] H. Sato, H. Fujikake, H. Kikuchi, T. Kurita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, L476 (2003)
- [15] S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, S. Miyatake, H. Tabata, T. Kawai, *J. Appl. Phys.*, 93, 1624 (2003)
- [16] R. L. Hoffman, B. J. Norris, J. F. Wager, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 733 (2003)
- [17] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, G. Nunes, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1117 (2003)

- [18] S. Narushima, H Mizoguchi, K. Shimizu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, *Adv. Mater.*, 15, 1409 (2003)
- [19] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, 432, pp. 488 (2004)
- [20] H. Hosono, *Thin Solid Films*, 515, 6000 (2007)
- [21] John F. Wager, *SID 07 Digest*, pp. 1824 (2007)
- [22] G. H. Kim, H. S. Shin, K. H. Kim, W. J. Park, Y. J. Choi, B. D. Ahn, H. J. Kim, *SID 08 Digest*, pp. 1258 (2008)
- [23] H.-N. Lee, J. Kyung, S. K. Kang, D. Y. Kim, M.-C. Sung, S.-J. Kim, C. N. Kim, H. G. Kim, S.-T. Kim, *SID 07 Digest*, pp. 1826 (2007)
- [24] M.-C. Sung, H.-N. Lee, C. N. Kim, S. K. Kang, D. Y. Kim, S.-J. Kim, S. K. Kim, S.-K. Kim, H.-G. Kim, S.-T. Kim, *IMID '07 DIGEST*, pp. 133 (2007)
- [25] M. Ito, M. Kon, M. Ishizaki, N. Sekine, *IDW/AD 05*, pp. 845 (2005)
- [26] M. Ito, M. Kon, M. Ishizaki, C. Miyazaki, K. Imayoshi, M. Tamakoshi, Y. Ugajin, N. Sekine, *IDW 06*, pp. 585 (2006)
- [27] *Nikkei electronics Asia*, November 2007, pp. 18
- [28] J. K. Jeong, J. H. Jeong, J. H. Choi, J. S. Im, S. H. Kim, H. W. Yang, K. N. Kang, K. S. Kim, T. K. Ahn, H.-J. Chung, M. Kim, B. S. Gu, J.-S. Park, Y.-G. Mo, H. D. Kim, H. K. Chung, *SID 08 Digest*, pp. 1 (2008)
- [29] J.-H. Lee, D.-H. Kim, D.-J. Yang, S.-Y. Hong, K.-S. Yoon, P.-S. Hong, C.-O. Jeong, H.-S. Park, S. Y. Kim, S. K. Lim, S. S. Kim, K.-S. Son, T.-S. Kim, J.-Y. Kwon, S.-Y. Lee, *SID 08 Digest*, pp. 625 (2008)
- [30] M. Furuta, T. Matsuda, T. Hiramatsu, H. Furuta, T. Hirao, M. Yoshida, H. Hokari, H. Ishii, M. Kakegawa, *IDW 06*, pp. 677 (2006)
- [31] C.-S. Hwang, S.-H. Ko Park, H. Y. Chu, *IDW/AD 05*, pp. 1149 (2005)
- [32] S.-H. Ko Park, C.-S. Hwang, C. Byun, M. Ryu, J.-I. Lee, H. Y. Chu, K. I. Cho, J. Y. Chae, S.-J. Han, *IMID '07 DIGEST*, pp. 1249 (2007)
- [33] J. Y. Kwon, K. S. Son, J. S. Jung, T. S. Kim, M. K. Ryu, K. B. Park, J. W. Kim, Y. G. Lee, C. J. Kim, S. I. Kim, Y. S. Park, S. Y. Lee, J. M. Kim, *IMID '07 DIGEST*, pp. 141 (2007)
- [34] J. K. Jeong, M. Kim, J. H. Jeong, H. J. Lee, T. K. Ahn, H. S. Shin, K. Y. Kang, H. Seo, J. S. Park, H. Yang, H. J. Chung, Y. G. Mo, H. D. Kim, *IMID '07 DIGEST*, pp. 145 (2007)

- [35] V. Subramanian (University of California, Berkeley), "Inkjet printing of transistors, diodes, and passive components for smart tags" (2007)
- [36] B. J. Norris, J. Anderson, J. F. Wager, D. A. Kezzler, *J. Phys. D*, 36, pp. L105 (2003)
- [37] S. Lee, Y. Jeong, J. Moon, *IMID '07 DIGEST*, pp. 875 (2007)
- [37] J. H. Lee, P. Lin, C. C. Lee, J. C. Ho, Y. W. Wang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, pp. 4784 (2005)
- [39] J. H. Lee, P. Lin, J. C. Ho, C. C. Lee, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9, pp. G117 (2006)
- [40] S-C. Chiang, C-C. Yu, F-W. Chang, S-W. Liang, C-H. Tsai, B-C. Chuang, C-Y. Tsay, *SID 08 Digest*, pp. 1188 (2008)
- [41] S-J. Seo, C. G. Choi, Y. H. Hwang, B-S. Bae, *SID 08 Digest*, pp. 1254 (2008).
- [42] D. Levy, P. Cowdery-Corvan, D. Freeman, and S. Nelson, A. Childs, *SID 07 Digest*, pp. 284 (2007)
- [43] D.-H. Lee, Y.-J. Chang, G. S. Herman, C.-H. Chang, *Advanced Materials*, 19, pp. 843 (2007)
- [44] S. K. Volkman, B. A. Mattis, S. E. Molesa, J. B. Lee, A. de la F. Vornbrock, T. Bakhishev, V. Subramanian, *IEDM Tech. Dig.*, pp. 769 (2004)
- [45] D. Redinger, V. Subramanian, *IEEE Transactions on electron devices*, 54(6), pp. 1301 (2007)
- [46] B. Sun and H. Sirringhaus, *Nanoletters*, 5(12), pp. 2408 (2005)
- [47] S. Lee, S. Jeong, D. Kim, B-K. Park, and J. Moon, *IMID/IDMC '06 digest*, pp. 703 (2006)
- [48] D. Levy, L. Irving, A. Childs, *SID 07 Digest*, pp. 230 (2007)
- [49] J-Y. Oh, S-Y. Kang, C-S. Hwang, G-H. Kim, S. D. Ahn, C-A. Kim, J. B. Koo, K-S. Suh, H-K. Shim, *SID 08 Digest*, pp. 1274 (2008)