

플렉시블 전자소자를 위한 프린팅 기술 Printing Technology for Flexible Electronics

*#김동수¹, 김강대¹, 김명섭¹, 배성우¹, 김정수¹

*#D. S. Kim¹(kds671@kimm.re.kr), K. D. Kim¹, M. S. Kim¹, S. W. Bae¹, J. S. Kim¹

¹ 한국기계연구원 나노기계연구본부

Key words : Printed Electronics, Printing Process, Organic thin film transistor(OTFT)

1. 서론

근래 들어 반도체 재료로서 유기화합물을 이용하는 연구가 활발하게 이루어지고 있는 가운데, 박막 트랜지스터(thin film transistor; TFT) 분야에서 무기물 실리콘 대신에 유기 반도체를 이용하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 유기반도체는 합성 방법이 다양하고 섬유나 필름 형태로 성형이 용이하며 상대적으로 제조비용이 저렴하다. 이 때문에 플렉시블 디스플레이(flexible display), 전자태그(RFID; radio frequency identification), 플렉시블 태양전지등의 전자제품에 적용하기 위한 시도들이 계속되고 있다.¹⁻⁴ 그러나 플렉시블 일렉트로닉스(flexible electronics)에 적용하기 위해서는 저가격화, 대량생산화 등의 요구 조건을 만족해야 하므로 기존의 전자소자 생산 방식과는 다른 생산 공정이 요구된다. 제작 기술적 측면에서 해결 방안으로는 롤-투-롤(roll-to-roll) 제조와 같은 상온에서 직접 프린팅 하는 기술 개발이 필요하다.

여러 연구기관에서 프린팅 기술을 플렉시블 전자소자에 적용하려는 시도가 보여지고 있다. Knobloch et al은 모든 공정을 프린팅 기법으로 유기박막트랜지스터 및 7-stage 링-오실레이터(ring-oscillator)를 제작하였다. 유기박막트랜지스터의 이동도는 $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 온-오프 전류비는 140의 특성을 나타내었고, 링오실레이터는 -90V에서 약 1Hz의 발진주파수 특성을 보였다.⁵

그러나, 기존의 유기박막트랜지스터에서 소스/드레인 전극은 게이트 전극과 중첩되는 부분을 가지고 있다. 이와 같이 두 전극 사이에 생기는 중첩 부분은 기생저항과 기생용량을 유발하며, 이로 인해 디스플레이에서의 게이트 펄스 지연효과를 일으켜 깜박거림(flicker) 현상, 잔상(residual image) 등과 같은 이미지의 질적인 저하를 일으킨다. 또 한 RFID Tag에서의 radio-frequency(RF) 신호를 지연시켜 동작주파수를 감소시키는 문제가 있다. 따라서 유기박막트랜지스터 제작 공정에서 소스/드레인 전극과 게이트 전극 사이에 중첩되는 부분이 발생하지 않도록 하면서, 프린팅 공정으로 형성하는 제조 공정 개발이 필요하다.

또 한, 기존의 디스플레이에서의 투명 전극으로 투명하고 전기 전도성이 있는 ITO를 주로 사용하고 있다. ITO는 값이 비싼 인듐(In)을 주성분으로 사용하고 있고, 전극 박막 제조를 위해 진공 공정을 필요로 하므로 제조비용이 높을 뿐만 아니라, 쉽게 부서지거나 깨지는 특성 때문에 유연성을 요구하는 플렉시블(flexible) 디스플레이에 부적합하다. 졸겔법을 이용한 ITO 분산액의 경우 프린팅 공정을 이용하여 전극을 제조할 수 있기 때문에 스퍼터 공정으로 형성된 ITO에 비해 제조비용은 저렴하지만 전도성이나 투명도 등이 매우 부족하다. 플렉시블 전자소자의 투명전극 재료로는 유연성, 접착성, 열팽창특성, 프린팅가능성 등을 고려하였을 때, 플라스틱 기판과 물성의 조화를 가장 잘 이루는 유기물 재료를 이용하는 것이 바람직하다. 현재 가장 많이 연구되고 있는 것은 전도성 고분자를 이용한 투명 전극이나 아직 투과도 대비 전도도 특성이 ITO에 못 미치고 있다. 따라서 플렉시블 디스플레이 개발을 위한 핵심적인 사항은 애노드 투명전극을 프린팅 공정법으로 쉽게 형성되 기존의 금속산화물 투명전극에 필적할 만큼의 우수한 전기적 특성을 가지는 것이다.

본 연구에서는 기존의 유기박막트랜지스터가 가지는 문제점인 소스/드레인 전극과 게이트 전극의 중첩부분을 해결하기

위하여 자기정렬 유기박막트랜지스터의 제조 공정을 개발하였다. 또 한 정전기 스프레이 잉크젯 프린팅법(Electrostatic Spray Inkjet Printing)으로 기판상에 전도성 고분자 입자를 적층하여 투명전극을 제조하는 방법을 개발하였다.

2. 자기정렬 유기박막트랜지스터 제조 공정 및 특성

그림 1은 자기정렬 유기박막트랜지스터의 제작 공정을 나타낸다. 먼저 알루미늄 게이트 전극을 유리기판 위에 40nm까지 열증착(thermal evaporation)하여 형성하고, 리프트오프(lift-off) 공정을 이용하여 패터닝 한다. 게이트 절연체는 열경화PVP(thermal cross-linked poly-4-vinylphenol)를 스핀 코팅하여 형성하고, 200°C의 진공오븐에서 경화시킨다. 그다음, 자외선 경화 가능한 실버 페이스트(UV curable Ag Paste)를 Fig. 1(a)와 같이 스크린 프린팅 공정으로 형성한다. 곧 바로 Fig. 1(b)와 같이 알루미늄 게이트 전극을 마스크로 사용하여 후면 노광한다. 이 때 경화되는 실버페이스트 전극의 두께를 줄이기 위하여 부분적으로 경화를 시켰다. 자외선 경화 강도는 $7 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 이고, 조사시간은 20min이다. 그 다음 Fig. 1(c)와 같이 경화되지 않는 채널영역과 페이스트의 상층부분을 현상공정을 이용하여 제거한다. 이 때 깨끗한 게이트 표면을 얻기 위하여 현상액은 아세톤을 사용하였다. 소스-드레인 전극의 패터닝이 형성되고 난 뒤, 전극의 전기적 특성을 향상시키기 위하여 200°C에서 20min 동안 베이킹(baking)하였다. 마지막으로 Fig. 1(d)와 같이 P3HT 유기반도체를 클로로벤젠(chlorobenzene) 용매에 1wt% 농도로 희석하여 drop-casting 하여 형성하였다. Fig. 2는 poly(3-hexylthiophene)를 유기반도체로 사용한 자기정렬 유기박막트랜지스터의 transfer, output 특성 그래프이다. 자기정렬된 P3HT-박막트랜지스터의 이동도는 $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 온-오프 비율은 10의 특성을 나타내었다.

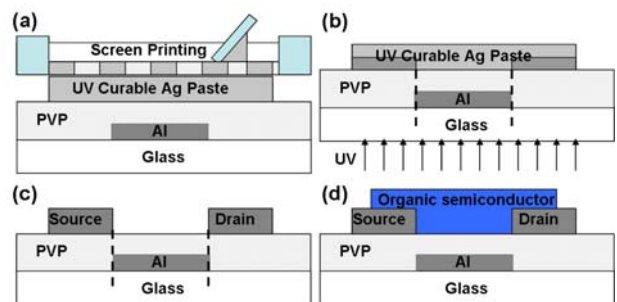


Fig. 1 The fabrication process of self-aligned OTFT; Process of (a) gate electrode and gate dielectric (b) Screen printing and UV exposure (c) Source and drain electrode (d) organic semiconductor.

3. 투명전극 제조 공정 및 특성

Fig. 3는 정전기 스프레이 프린팅 시스템을 나타내는 개략도이다. 먼저 기판 홀더 상에 기판을 배치하고, 전도성 고분자 잉크를 캐필러리 안에 담는다. 그 다음, 기판 홀더가 접지된 상태에서 캐필러리 안의 전도성 고분자 잉크에 전압을 인가한다. 고전압이 인가되면, 전기장 집중 효과에 의해 캐필러리 끝에 극도로 큰 전기장이 발생한다. 이때의 전기장 세기는 E_0 는 다음과 같다.

$$E_c = \frac{2V_c}{r_c \ln(4d/r_c)}$$

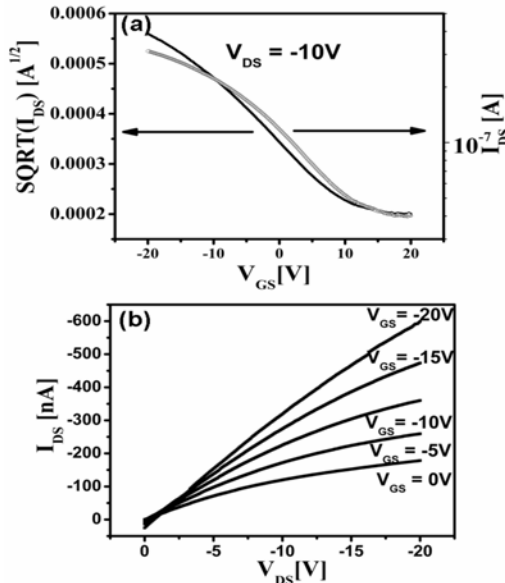


Fig. 2. (a) Transfer and (b) output characteristics of P3HT TFTs using UV curable Ag paste as source/drain electrode(W/L = 1750μm/55μm).

여기서, V_c 는 인가 전압, r_c 는 캐필러리 끝의 외경, d 는 캐필러리와 기판 간의 거리이다. 이 식에서 알 수 있듯이, 전기장 집중의 세기는 인가전압이 클수록, 캐필러리 끝의 외경이 작을수록 커진다. 캐필러리 끝부분에 집중 형성된 전기장은 전도성 고분자 물질을 양이온과 음이온으로 분리하여 이온화된 입자, 즉 대전된 입자들을 만든다. 대전 입자들은 용액의 표면에 집중되고 표면이 불안정해지면서 캐필러리로부터 제트 분사된다. 분사된 미세 방울은 전기장에 의해 기판 쪽으로 유도되고 아주 작은 입자 형태로 기판 상에 적층된다.

투명전극의 전기적 특성을 살펴보기 위해 실험을 실시하였다. 기판으로는 일반적인 OHP 필름을 사용하였고, 전도성 고분자 잉크는 H. C. Starck사의 PEDOT:PSS와 글리세롤(Glycerol)을 적정 비율로 혼합하여 사용하였다. 글리세롤은 전도성 고분자 잉크가 제트 분사될 때 분사 효율을 높이고, 전기 전도성을 향상시키는 역할을 한다. 정전기 스프레이 프린팅 시스템의 인가전압은 7kV이며, 프린팅 후 120°C에서 30min간 충분히 건조 공정을 진행하였다. 전기적 특성 분석은 4점 프로브 시스템(4-point probe system)을 이용하여 면저항을 측정하는 것으로 하였다. 일반적인 전도성 고분자 투명전극의 면저항은 수백Ω/□ 이상이나, 본 연구의 경우 24Ω/□, 27Ω/□, 40Ω/□, 27Ω/□으로 면저항 값이 매우 균일하면서 평균값이 30Ω/□ 정도에 불과하였다. Fig. 4은 전도성 고분자 투명전극의 광학현미경 사진과 AFM 이미지이다. 전도성 고분자 투명전극의 표면거칠기가 약 4.6nm에 불과하며, 균일도가 우수하였고, 투명성과 유연성이 매우 뛰어나음을 알 수 있다. 따라서 정전기 스프레이 프린팅 기법으로 형성된 전도성고분자 투명전극은 플렉시블 전자제품에 적용가능 할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 유기박막트랜지스터의 제조방법과 투명전극 프린팅 공정을 개발하였다. 특히 소스/드레인 전극이 게이트 전극과 자기정렬되어 형성됨으로써 서로 중첩되지 않는 구조를 가지며, 이에 따라 전기적 특성이 향상될 수 있다. 더구나, 포토레지스트 패턴을 이용하여 도전막을 패터닝 방식 대신 프린팅 공정으로 직접 패터닝하는 것이 가능하므로 그 공정이 매우

간단해진다. 또 한 플렉시블 디스플레이의 저가격화를 위해서 투명전극을 프린팅 기법으로 형성하는 공정을 개발하였다. 또 한 볼투볼 공정을 이용하여 플렉시블 전자소자를 제조할 수 있으므로, 전체 제조 공정을 단순화 시킬 수 있다.

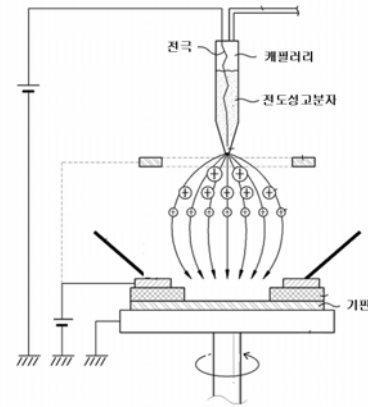


Fig. 3 Electro-spray printing system.

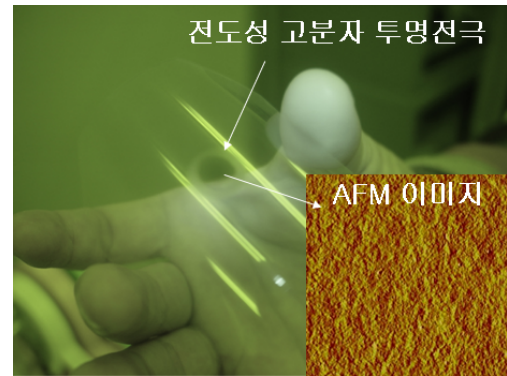


Fig. 4 Printed transparent conductive polymer on OHP film.

감사의 글

이 논문은 2007년도 정부(과학기술부)의 재원으로 국제과학기술협력재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. M60602000002-06E0200-00210).

참고문헌

1. S. R. Forest, "The path to ubiquitous and low-cost organic electronics appliances on plastic", Nature, Vol.428, pp.911-918, 2004.
2. F. Eder, H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, and C. Dehm, "Organic electronics on paper", Appl. Phys. Lett., Vol. 84, pp.2673-2675, 2004.
3. P. F. Baude, D. A. Ender, M. A. Haase, T. W. Kelley, D. V. Muryes, and S. D. Theies, "Pentacene-based radio-frequency identification circuitry", Appl. Phys. Lett., Vol.82, pp.3964-3966, 2003.
4. C. W. Sele, T. V. Werne, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, "Lithography-Free, Self-Aligned Inkjet Printing with Sub-Hundred-Nanometer Resolution", Adv. Mater., Vol.17, pp.997-1001, 2005.
5. A. Knobloch, A. Manuelli, A. Berndts, and W. Clemens, "Fully printed integrated circuits from solution processable polymers", J. Phys. Lett., Vol. 96, pp.2286-2291, 2004.