

프린팅 기술을 이용한 유기전자 소자

이준엽

1. 서론

패턴을 형성하기 위한 프린팅 공정은 기존에는 정밀도가 높지 않은 패터닝의 경우 널리 알려져 있는 screen printing, gravure printing, slit coating 등의 방법이 사용되어져 왔으며, 고정 세 패터닝의 경우에는 포토리소그래피가 사용되어져 왔다. 그러나, 미세 패터닝 형성에 가장 널리 사용되고 있는 포토리소그래피는 미세한 패터닝의 형성은 가능하나, 공정의 복잡성으로 인하여 새로운 패터닝 공정 기술의 개발이 요구되고 있다. 포토리소그래피를 대체할 수 있는 새로운 프린팅 공정은 포토리소그래피와 유사한 수준의 패터닝 정밀도가 확보되어야 하며 단순한 공정에 의한 패터닝이 가능해야 한다. 최근의 전자 소자는 점차 집적도가 높아지고 있으며, 디스플레이의 경우 고해상도의 디스플레이가 개발되고 있으므로, 이러한 추세에 따라 단순하고 고정세 패터닝의 형성이 가능한 패터닝 방법에 대한 요구는 점점 커져가고 있다. 따라서 본고에서는 최근에 주로 개발되고 있는 고정세의 패터닝을 형성할 수 있는 패터닝 기술의 개발 현황에 대해서 살펴보고, 향후의 전망에 대하여 논의하도록 하겠다.

2. 본론

유기 전자 소자를 구현하기 위한 프린팅 방법은 유기 전자 소자에 서 구현하고자 하는 패턴을 형성하는 과정에서 사용하게 되며, 기존의 포토리소그래피 방법의 단점인 복잡한 공정의 문제점을 개선하기 위해서 최근 활발히 연구되고 있다. 기존의 포토리소그래피의 경우 패턴을 형성하기 위한 과정은 포토레지스트의 코팅, 노광, 현상, 에칭 및 stripping의 과정을 거쳐야 하므로 하나의 패턴을 형성하기 위한 과정이 매우 복잡한 단점이 있다. 최근에 개발되고 있는 프린팅 방법은 기존의 공정을 단순화시킨 것으로서 기존의 포토레지스트를 프린팅 공정에 의하여 형성하는 과정도 가능하며, 패턴 자체를 다른 공정 없이 단순 프린팅에 의하여 형성하는 공정도 개발되고 있다. 패턴 자체를 단순 프린팅으로 형성하는 방법이 공정의 복잡성을 고려할 경우 가장 바람직한 방법이며, 다른 공정 없이 한번의 프린팅에 의하여 원하는 패턴을 형성할 수 있으므로 단순한 공정으로 패턴의 형성이 가능하다.

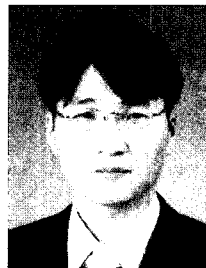
2.1 Ink-Jet Printing

프린팅 방법으로서 가장 많이 적용되고 있는 방법은 용액을 이용한 ink-jet printing이다. Ink-jet printing은 잉크 형태로 제조한 물질을 직접 기판 위에 형성하여 패턴을 형성하는 단순한 방법으로 공정이 단순하며, 패턴의 정밀도도 우수한 장점이 있다. Ink-jet printing을 이용한 패턴 형성 공정은 유기 발광 소자인 organic light emitting diode(OLED)의 발광층 형성 공정 및 PDP 등의 Ag 전극을 형성하기 위한 공정에도 적용되고 있다. Ink-jet printing의 경우 재료의 소모량도 매우 적은 장점이 있으며, 대형화에도 적합하여 대면적 디스플레이에 적용하기에 적합한 기술이다. Ink-jet printing은 위의 용도 이외에도 칼라 필터의 포토레지스트 패터닝에도 적용되며, DNA 칩 등의 분야에도 적용되고 있으며, 최근 활발히 연구되고 있는 organic thin film transistor의 유기 반도체 물질을 패터닝하기 위한 방법으로서도 널리 적용되고 있다.

Ink-jet printing과 유사한 프린팅 방법으로서 개발되고 있는 방법으로 vapor-jet printing이 있다. Vapor-jet printing은 기존의 ink-jet printing이 용액을 이용하는 방식인데 비하여 vapor-jet printing은 기체 상태에서의 시료를 프린팅 하는 방법이다. 노즐을 통하여 기체가 분출되며, 노즐과 기판 사이의 간격을 적게 유지함으로써 노즐로부터 나오는 vapor가 기판에서 고체화되도록 구성되어 있다.¹ Vapor-jet printing 시스템을 그림 1에 표시하였다.

2.2 Imprint

프린팅 방법으로 널리 적용되는 방법중의 하나는 imprint 방법이다. Imprint 방법은 포토레지스트 패턴의 형성을 위한 방법으로 기판위에 photoresist 역할을 하는 고분자 물질을 코팅한 후 패턴이 형성되어 있는 soft 또는 hard template를 이용하여 표면 embossing



이준엽

1993 서울대학교 공업화학과(학사)
 1995 서울대학교 공업화학과(석사)
 1998 서울대학교 공업화학과(박사)
 1998~ Rensselaer polytechnic institute
 1999 (Post-Doc.)
 1999~ 삼성 SDI 중앙연구소 AMOLED팀
 2005 책임연구원
 2005~ 단국대학교 공과대학 고분자공학과 조교수
 현재

Printing Technology for Organic Electronic Devices

단국대학교 고분자공학과 (Jun Yeob Lee, Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Youngsan-Gu 147, Hannam-ro, Seoul 140-714, Korea) e-mail: leej17@dankook.ac.kr

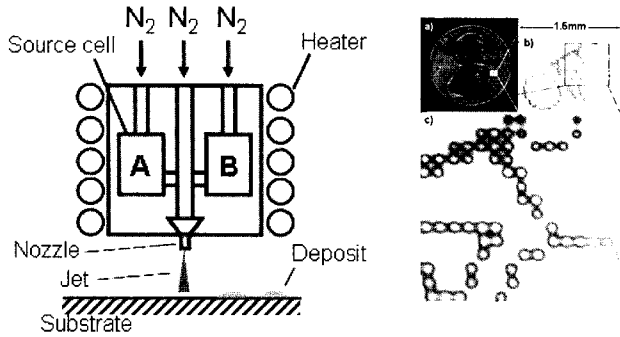


그림 1. Vapor jet의 기구 및 vapor jet을 이용한 패턴.¹

1: substrate w/device layer(s)

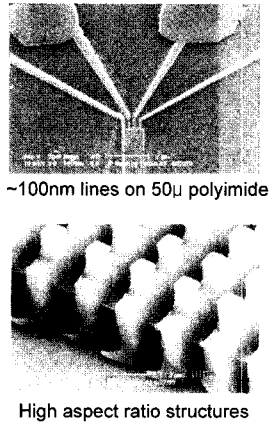
2: coat with polymer

3: emboss

4: cure with UV

5: release

6: etch



~100nm lines on 50µ polyimide

High aspect ratio structures

그림 2. Imprint 공정을 이용한 패턴 형성 방법.

구조를 형성하고 열 또는 UV를 이용하여 경화하여 photoresist 패턴을 기판 위에 형성하는 방법이다(그림 2). 초기에는 열을 이용하는 imprint 방법이 주로 사용되었으나, 최근에는 UV를 이용하는 imprint 방법도 널리 사용되고 있다. 경화 후 template를 제거하면 기판 표면위에 고분자의 패턴이 형성되게 되며, 패턴이 형성된 고분자를 mask로 사용하여 etching하게 되면 원하는 패턴을 기판 위에 형성할 수 있다. Imprint 방법은 공정이 비교적 간단하며, 100 nm 정도의 고정세의 패턴을 형성할 수 있기 때문에 무기막의 패터닝 방법으로서 적합하다.

Imprint 공정에서의 template로는 PDMS가 가장 널리 사용되고 있으나, PDMS의 경우 soft하며 강도가 약한 특성을 갖고 있기 때문에 패턴 형성시 압력에 의한 변형 등으로 100 nm 이하의 미세한 패턴을 형성하기 어려운 문제점이 있다. 또한 용매 등에 의한 swelling 현상이 나타나는 문제점이 있으므로, 최근에는 이러한 PDMS template의 문제를 해결하기 위하여 강직한 구조의 새로운 재료로서 폴리우레탄 등을 template 재료로서 활용하고 있다.²

2.3 Soft Lithography

Soft lithography 방법은 일반적으로 플렉서블 한 특성을 갖는 스탬프를 이용하여 패턴을 형성하는 방법으로 micro contact printing, lift-off, 및 capillary micromolding 등의 방법이 알려져 있다. Micro contact printing 방법은 스탬프를 용액에 담근 후 스탬프를 기판에 밀착시켜 패턴을 기판으로 전사하여 기판위에 패턴을 형성하는 프린팅 방법이며, lift-off 방법은 기판위에 형성되어 있는 필름에 스탬프를 밀착하여 원하지 않는 부분을 스탬프로 떼어 내는 방법이다. Capillary micromolding 방법은 스탬프 몰드를 기판위에 고정하고

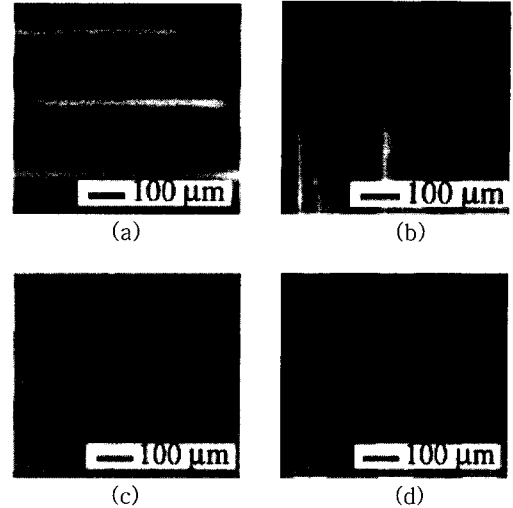


그림 3. microcontact printing, lift off, capillary micromolding을 이용한 OLED 패턴 형성.³

(A) Nanotransfer Printing

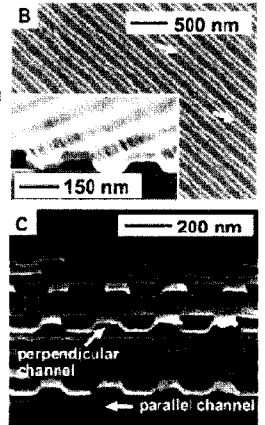
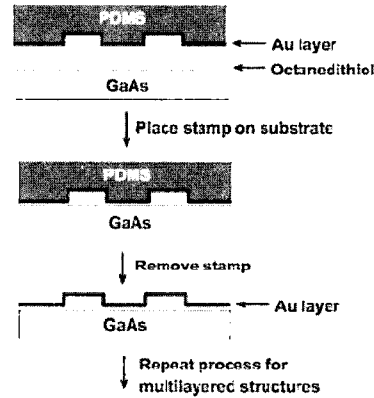


그림 4. Nanotransfer patterning을 이용한 금속 패턴 형성.⁴

스탬프의 capillary 사이로 용액이 침투하게 하여 패턴을 형성하게 하는 soft lithography 방법이다. 이러한 방법 중 주로 micro contact printing 이나 lift-off 방법이 패턴 형성에 주로 이용되고 있다.

스탬프를 이용한 프린팅 방법은 OLED 소자 및 OTFT 소자에 다양하게 적용되었다. 스탬핑 방법을 OLED 소자에 적용한 예로는 polyethylenedioxythiophene; polystyrenesulfonate (PEDOT : PSS)를 micro contact printing, lift-off, capillary micromolding 등의 방법을 이용하여 패터닝한 후 발광 소자를 제작한 연구가 있다. 상기의 세가지 방법에 의하여 모두 PEDOT : PSS의 패터닝이 가능하다는 것이 밝혀졌으며, 이를 통하여 soft lithography 방법이 OLED 소자의 패턴 형성에 효과적이라는 것을 볼 수 있다(그림 3).³

스탬핑 방법의 일종으로 또한 널리 사용되고 있는 방법은 nanotransfer printing 방법이다. 이 방법에서는 금속 입자를 패턴이 형성되어 있는 soft 또는 hard template에 코팅한 후 기판에 전사하는 방법으로 기판과 전사하는 층과의 접착력을 우수하게 유지하기 위한 표면 코팅층이 존재할 경우 template의 패턴이 기판으로 전사된다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 PDMS의 스탬프에 코팅되어 있는 금속 패턴이 기판 표면의 self assembled monolayer로 적용되어 있는 thiol

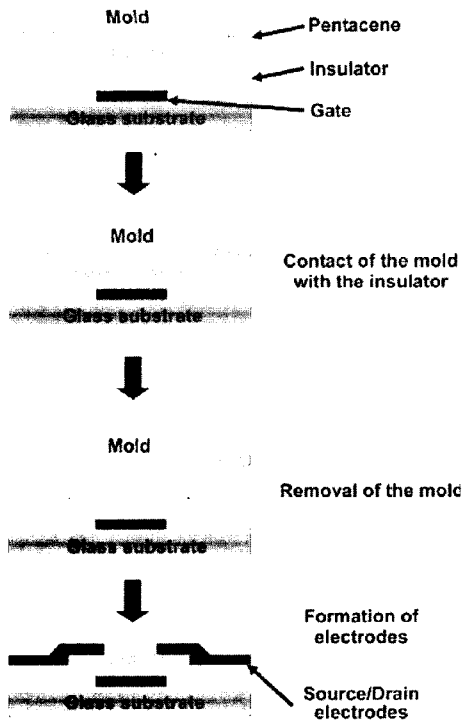


그림 5. 펜타센이 코팅된 스탬프를 이용한 패턴 형성법.⁵

과의 우수한 계면 특성으로 인하여 기관 표면으로 전사가 가능하다.⁴ 스탬핑을 이용한 OTFT 소자는 스탬프에 직접 유기 반도체 물질을 증착한 후 스탬프의 유기 반도체 물질을 기관으로 전사하여 패턴을 형성하는 방법이 보고되어 있으며, 이 방법을 사용할 경우 용액 공정이 불가능한 펜타센을 쉽게 패터닝할 수 있는 장점이 있다(그림 5).⁵

OTFT 제조에 스탬프를 이용하는 다른 방법 중 하나는 reverse soft molding을 이용하는 방법으로 이 방법에서는 유기 반도체 물질과 금속의 패터닝을 위하여 역상을 형성할 수 있는 스탬프를 이용하여 유기 반도체 물질을 패터닝하고, 역상을 형성하고 있는 반도체 물질에 의하여 금속 전극이 패터닝될 수 있도록 소자를 구성하였다. 이 방법을 이용할 경우 금속의 패터닝이 단순한 공정에 의하여 가능하므로 공정을 단순화할 수 있는 장점이 있다(그림 6).⁶

스탬프를 이용한 다른 패터닝의 방법은 PDMS 스탬프와 기관과의 접착력을 우수하게 만들어 PDMS 스탬프가 기관 표면과 접촉하여 스탬프를 기관으로부터 분리할 때 PDMS 스탬프의 cohesive failure를 유도하여 기관위에 PDMS 패턴이 그대로 남도록 하는 방법이다. 이 방법은 PDMS만을 이용하여 기관 표면 위에 패턴을 형성할 수 있는 additive soft lithography 방법으로 간단한 방법에 의한 패턴 형성이 가능하다(그림 7).⁷

3차원 소자 구조 제작을 위한 프린팅 방법으로 최근에 개발된 방법은 실리콘 웨이퍼 위에 나노튜브, 나노 와이어, 나노 리본 등의 나노재료를 형성한 후 스탬프를 이용하여 source 웨이퍼로부터 폴리이미드와 같은 플렉서블 기관으로 패턴을 전사하는 방법으로 패턴 전사 후 전극을 형성한 후 다시 반복적인 스탬핑 공정을 이용할 경우 높은 align 정밀도를 갖는 패턴을 3차원 구조로 형성할 수 있다. 이 방법은 낮은 온도에서 패턴 형성 공정을 진행할 수 있으며, 따라서 3

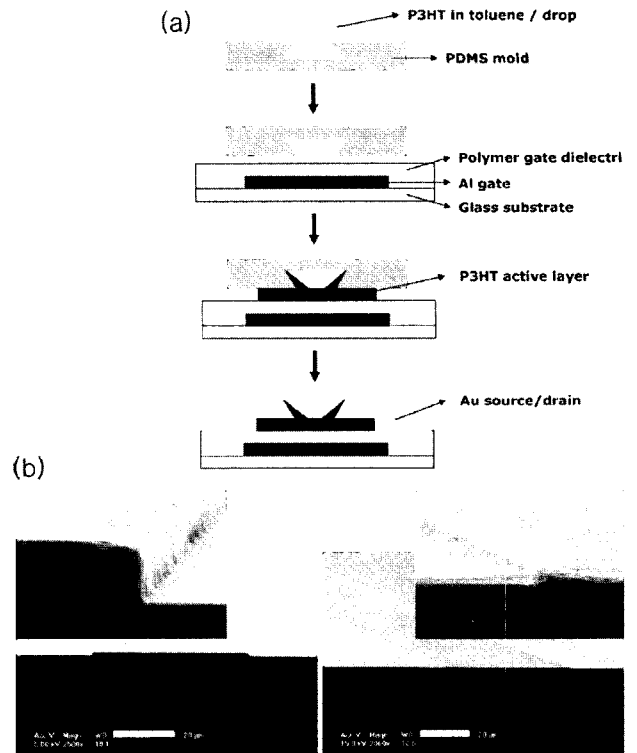


그림 6. Reverse soft molding을 이용한 패턴 형성법 및 이를 이용한 패턴 형상.⁶

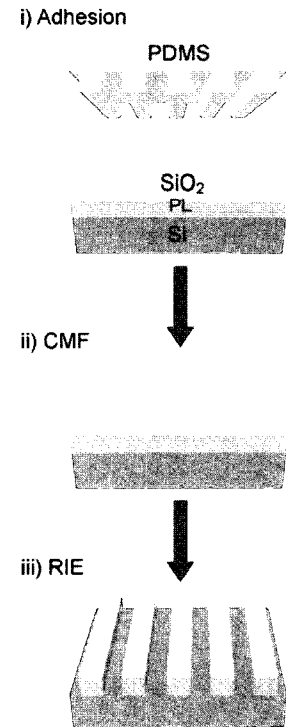


그림 7. PDMS cohesive failure를 이용한 패터닝 방법.⁷

차원 구조 형성시 아래쪽의 패턴이 위쪽의 패턴 형성 공정 과정에서 손상되지 않는 장점이 있다. 이 방법은 single wall carbon nanotube 등에도 적용이 가능하며, soft 스탬프를 사용하기 때문에 기관 표면의 상태와 관계없이 패턴을 전사할 수 있는 장점이 있다(그림 8).⁸

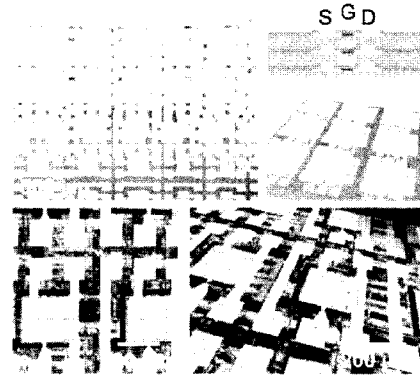
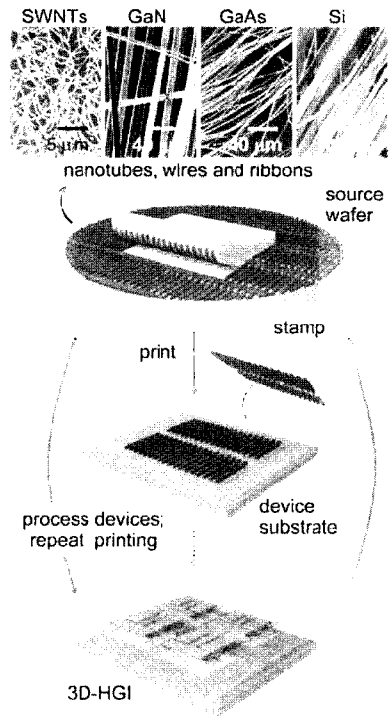


그림 8. 3차원 형상 제작을 위한 soft lithography 및 이를 이용한 패턴.⁸

스탬프를 이용한 soft lithography의 방법은 유기 전자 소자의 flexible 전극으로 사용할 수 있는 탄소나노튜브(carbon nanotube)의 패터닝에도 적용되었으며, 여과 후 PDMS 스탬프를 이용한 lift-off 및 전사 방법으로 효과적으로 탄소 나노튜브 전극의 패턴을 형성할 수 있었다.⁹

2.4 Laser Imaging

고정세의 패턴을 형성하기 위한 프린팅 방법 중의 하나는 레이저를 이용하는 프린팅 방법이다. 레이저를 이용한 프린팅 방법은 크게 레이저 전사법(laser imaging)과 laser ablation으로 구분할 수 있으며, laser imaging은 패턴 자체를 기판 위에 전사하는 방법이며, laser ablation은 기판 위에 필름을 형성한 후 원하지 않는 부분을 레이저로 제거하여 원하는 패턴만을 남기는 방법이다.

Laser imaging에서는 일반적으로 기판 위에 형성하고자 하는 물질을 지지재로 사용되는 필름 또는 유리기판 위에 먼저 코팅한 후 유기물이 코팅된 지지재를 기판과 접촉하여 레이저를 가하여 유기물을 지지재로부터 기판으로 전사하게 된다. 지지재로서는 플라스틱 필름 또는 유리기판이 사용되고 그 위에 레이저의 빛을 흡수하여 열로 변환할 수 있는 열변환층들이 코팅되어 있으며, 레이저를 가할 경우 열변환층에 의하여 발생된 열과 레이저의 압력에 의하여 지지재에 존재하는 유기물이 기판으로 이동되게 된다. 이때 패턴 형성의 중요 변수로는 지지재와 유기물 사이의 접착력, 유기물과 기판 사이의 접착력 등이며, 유기물과 지지재 및 유기물과 기판과의 계면 특성을 어떻게 조절하느냐에 따라 지지재로부터 기판으로의 유기물의 전사특성이 달라지게 된다. Laser imaging은 상압에서 실시하는 방법과 진공 상에서 실시하는 방법이 알려져 있으며, 진공 상에서의 laser imaging은 유기물질의 승화 특성을 이용하여 패턴을 지지재로부터 기판으로 전사하게 된다. Laser imaging 방법은 기판으로

전사하는 패턴의 정밀도가 약 $\pm 2.5 \mu\text{m}$ 정도로 매우 정밀한 패턴을 형성할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 아래 기판에 요철이 존재할 경우 패턴 형성이 어려운 단점이 있다.

Laser ablation 방법은 한번에 패턴을 형성할 수 있는 프린팅 방법으로서 패턴을 형성하고자 하는 유기물을 기판 위에 코팅한 후 원하지 않는 부분을 laser를 이용하여 제거하여 원하는 패턴을 기판 위에 형성하는 방법이다. Laser ablation 공정은 레이저 조사시, 열에 의하여 활성화된 물질의 확산, 저분자 물질의 분출, 매트릭스 물질의 분출의 과정을 거쳐서 이루어지며, $5 \mu\text{m}$ 정도의 고정세 패턴을 형성할 수 있는 장점이 있다.

2.5 기타

위에서 설명한 고정세의 패턴을 형성하기 위한 프린팅 기술 이외에도 기존에 고전적으로 적용해 오던 micron 범위의 패턴을 형성할 수 있는 screening printing, gravure printing 등의 방법들도 유기 전자 소자의 전극 형성 등에 적용되고 있다. Screen printing 방법은 OLED 소자의 전극 형성을 위한 방법으로서 적용되고 있으며, 특히 진공 공정을 통하여 전극 형성이 어려운 플렉서블 OLED 분야에서 전극 형성을 위한 방법으로 효율적으로 사용될 수 있다. 현재 screen printing 방법을 이용하여 전극 형성이 가능한 재료는 Ag와 Al 정도의 수준이나 향후 금속 페이스트 기술 개발이 가능할 경우 다른 금속의 프린팅 공정 적용도 가능할 것으로 기대된다.

그러나, 이러한 방법들은 공정이 단순하고 생산성이 좋은 장점이 있으나, 고정세의 패턴 형성이 어렵기 때문에 미세한 패턴을 형성해야 하는 OTFT, OLED 등에는 적용이 어려운 문제점이 있다.

3. 결론

프린팅 방법들은 한단계의 공정을 거쳐서 패턴 형성이 가능한 ink-jet printing, screen printing, gravure printing, laser ablation 등의 방법과 두 단계의 공정을 통한 패턴 형성이 가능한 imprinting, soft lithography, laser imaging 등의 방법들이 현재 다양하게 적용되고 있다. 이러한 방법들은 각각 장단점이 있으며, 형성 가능한 패턴의 크기가 다르기 때문에 공정에 맞는 프린팅 공정을 적용하여 패턴을 형성해야 한다. 유기전자소자의 발전과 함께 유기물 공정에 적합한 프린팅 공정의 개발이 중요하며, 특히 최근에 활발하게 연구되고 있는 유기 전자 소자인 OLED, 유기 트랜지스터, 유기 태양전지 등의 분야에서 유기 반도체 물질의 패턴 형성을 위해서는 고해상도 프린팅 방법의 개발이 필수적으로 요구된다. 현재 플렉서블한 유기전자소자에 대한 개발이 활발히 진행되고 있으므로, 보다 고정세의 패턴을 저가격으로 형성하기 위해서는 현재의 기술보다 진보한 새로운 프린팅 공정의 개발이 요구되고 있다.

참고문헌

1. Y. Sun, M. Shtein, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 113504 (2005).
2. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3114 (1995).
3. T. Granlund, T. Nyberg, L. S. Roman, M. Svensson, and O. Inganäs, *Adv. Mater.*, **12**, 269 (2000).
4. H. Schmid, H. Wolf, R. Allenspach, H. Riel, S. Karg, B. Michel, and E. Delamarche, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 145 (2003).
5. S. Y. Park, T. Kwon, and H. H. Lee, *Adv. Mater.*, **18**, 1861 (2006).
6. H. Kang, J. Park, and H. H. Lee, *Adv. Mater.*, **18**, 1603 (2006).
7. H. Ahn, K. J. Lee, A. Shim, J. A. Rogers, and R. G. Nuzzo, *Nano Lett.*, **5**, 2533 (2005).
8. J. Ahn, H. Kim, K. Lee, S. Jeon, S. J. Kang, Y. Sun, and R. G. Nuzzo, J. A. Rogers, *Science*, **314**, 1754 (2006).
9. Y. Zhou, L. Hu, G. Grüner, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 123109 (2006).