

# 인쇄기술을 이용한 유기 전자소자

이준엽 교수 (단국대 고분자공학과)

## 1. 서론

최근 유기 전자소자는 유기 전계발광소자 (Organic Light-emitting Diode), 유기 태양전지 (Organic Solar Cell), 유기 트랜지스터 (Organic

Transistor) 및 유기 메모리 (Organic Memory) 등이 널리 개발되고 있으며, 이러한 유기 전자소자들은 기존에는 주로 열증착을 이용하는 증착방식에 의하여 제작되었으나, 최근에는 열증착방식 이외에 용액 공정을 이용하는 방식으로 주로 개발되고 있다. 용액공정을 위해서는 고분자물질이나 용해도가 우수

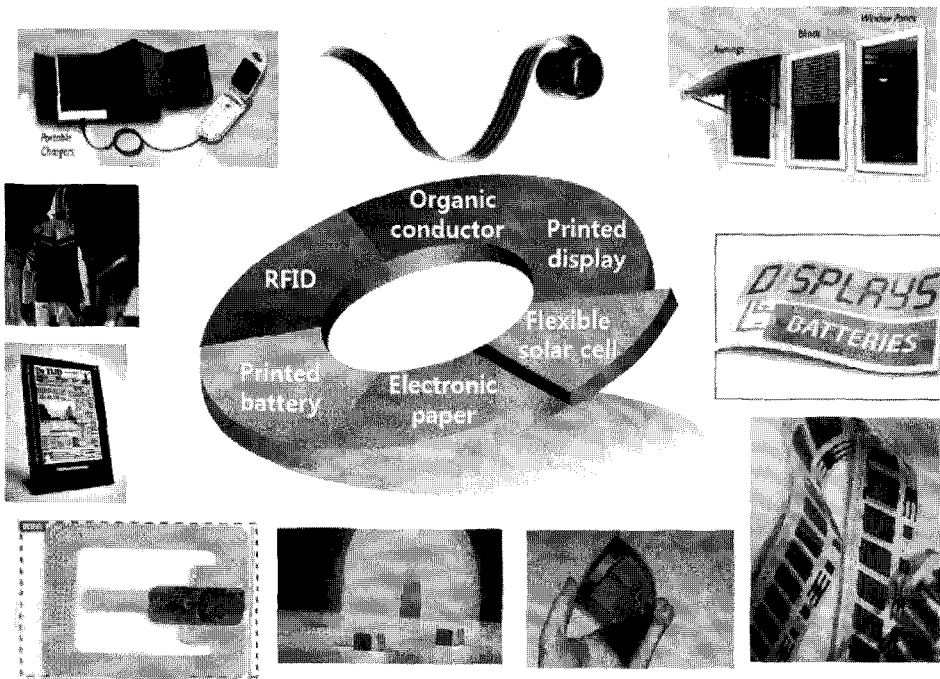


그림 1. 프린팅공정이 사용되고 있는 다양한 응용 분야.

한 저분자물질이 사용가능하며, 이러한 물질을 용매 내에 용해하여 잉크화한 후 이를 패턴 공정을 이용하여 필름을 제작하고 있다. 현재 프린팅공정이 적용되는 다양한 분야를 그림 1에 나타내었다. 이러한 유기 전자소자의 패턴을 형성하기 위한 프린팅공정은 기존에는 정밀도가 높지 않는 패턴의 경우 널리 알려져 있는 Screen Printing, Gravure Printing, Slit Coating 등의 방법이 사용되어져 왔으며, 고정세패턴의 경우에는 Photolithography가 사용되어져 왔다. 그러나 최근에는 공정이 복잡한 Photolithography를 대체할 수 있는 패턴닝방법으로써 잉크젯 프린팅 (Ink-jet Printing), 스탬프 전사 (Stamp Transfer Printing), 나노 임프린트 (Nanoimprint), 레이저 전사 (Laser Transfer) 등의 방법이 사용되고 있다. 이러한 방법들은 기존의 Photolithography의 장점인 고정밀도의 패턴을 형성할 수 있으면서, 단순한 공정으로 패턴을 형성할 수 있는 장점이 있다. 본 고에서는 최근 주로 개발되고 있는 유기 전자소자에

사용되는 다양한 프린팅공정의 개발현황에 대하여 살펴보고 향후 전망에 대하여 논의하도록 하겠다.

## 2. 본론

유기 전자소자를 구현하기 위한 프린팅방법은 유기 전자소자에서 구현하고자 하는 패턴을 형성하는 과정에서 사용하게 되며, 기존의 Photolithography 방법의 단점인 복잡한 공정의 문제점을 개선하기 위해서 최근 활발히 연구되고 있다. 기존의 Photolithography의 경우 패턴을 형성하기 위한 과정은 Photoresist의 코팅, 노광, 현상, 에칭 및 Stripping의 과정을 거쳐야 하므로 하나의 패턴을 형성하기 위한 과정이 매우 복잡한 단점이 있다. 최근에 개발되고 있는 프린팅방법은 기존의 공정을 단순화시킨 것으로서 원하는 패턴을 Photoresist없이 한 단계로 직접 프린팅할 수 있는 잉크젯 프린팅과 같

분야	평판 디스플레이			Bio/Medical
	고분자 유기EL	LCD	PDP	DNA Chip
내용				
	LEP 및 PEDOT 층 형성	LCD Color Filter 제조	PDP Ag 전극 형성	DNA Chip 제조
회사	Seiko-Epson Philips Toshiba Litrex Brother Samsung SDI	Canon Ashai Glass Samsung Electronics	Seiko-Epson (ULVAC, 후지쯔 연구소 공동 개발)	PerkinElmer BioRad Gesim Agilent
비고	2001년 Seiko-Epson Demo		2002년 10" PDP 데모 및 가동성 제시	싱글노즐헤드

그림 2. 잉크젯기술의 다양한 응용 분야.



은 방식과 두단계로 패턴을 형성하는 나노 임프린트, 스탬프 전사, 레이저 전사 등의 방식으로 구분할 수 있다. 이러한 방법들은 기존의 Photolithography 공정을 대폭 단순화하여 간단한 공정에 의하여 미세 패턴을 형성할 수 있다.

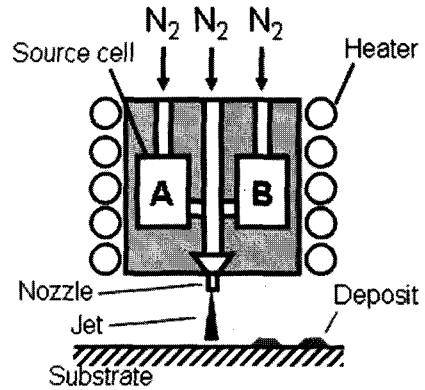
### 2.1 Ink-jet Printing

프린팅방법으로써 현재 가장 활발하게 개발되고 있는 방법은 잉크젯프린팅 방식이다. 잉크젯 프린팅 방식은 현재 PDP의 Ag전극 형성공정, LCD의 칼라 필터 형성공정 및 유기 전계발광소자의 패턴공정 등의 적용을 위하여 널리 개발되고 있는 방식이다. 잉크젯 프린팅의 경우 잉크화되어 있는 물질을 직접 노즐을 통하여 토출하여 기판위에 프린팅하는 직접 프린팅방식으로써 공정이 단순하며, 재료 소모량이 적고 패턴의 정밀도가 매우 우수하다는 장점이 있다. 또한 대형화에 있어서도 매우 유리하여, 노즐의 개수만 증가시키면 대형 기판위에 패턴을 형성하는 것도 가능하며, 유기 전계발광소자 등에서 대형화를 위한 패턴기술로써 널리 개발되고 있다. 잉크젯프린팅 기술은 또한 DNA칩 제조, 유기 트랜지스터 제작 등의 공정에도 적용되고 있다. 잉크젯기술의 대표적인 사용 분야를 그림 2에 정리하였다.

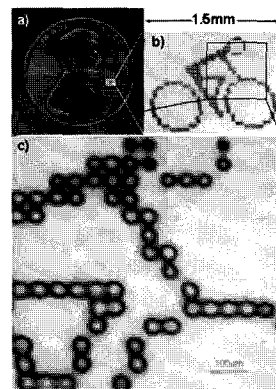
잉크젯 기술에 있어서 중요한 항목은 프린팅하기 위한 잉크의 개발, 잉크젯 공정기술의 개발 및 잉크젯 설비의 개발 등이다. 프린팅공정을 진행하기 위해서는 프린팅할 수 있는 잉크의 개발이 필수적으로 요구되고 있으며, 이러한 잉크의 개발이 잉크젯 프린팅기술의 활용도를 결정하는 중요한 항목이다. 현재 잉크화되어 있는 물질은 유기물 잉크와 금속 잉크 등이 있으며, 전극형성을 위한 금속잉크로써, Ag 잉크, Au잉크 및 Cu잉크 등이 현재 개발되어 사용되고 있다. 이 중 가장 기술개발이 활발하게 이루어지고 있는 분야는 Ag잉크 분야이며, 현재 낮은 저항의 구현이 가능하며 나노 입자분산이 우수하여 투명한 특성을 나타내는 잉크가 개발되어 있다. 유기물 잉크는 칼라필터용잉크, 전도성 고분자잉크, 발광 고분자잉크 등 다양한 유기잉크가 개발되어 프린팅 공정에 활용되고 있다. 잉크와 함께 중요한 개발 항목은 잉크젯 공정기술의 개발로써 특히 기판의 표면

처리조건을 변화하여 프린팅 시 안정적인 필름 특성을 얻을 수 있는 공정기술의 개발이 요구된다. 잉크의 표면에너지와 프린팅하는 기판의 표면에너지의 조절이 중요하며 이를 통하여 필름의 균일도를 향상시킬 수 있다. 설비개발의 측면에서는 대형화에 대응할 수 있는 대형화 설비의 개발이 필요하며, 또한 보다 정밀하게 잉크의 토출량을 조절할 수 있는 노즐의 개발도 요구되고 있다. 특히 잉크젯 기술의 문제점 중 하나의 잉크 토출 시 노즐 막힘 현상을 해결할 수 있는 노즐 기술의 개발이 필요하다.

Ink-jet Printing과 유사한 Printing방법으로써 개발되고 있는 방법으로 Vapor-jet Printing이 있다.



(a)



(b)

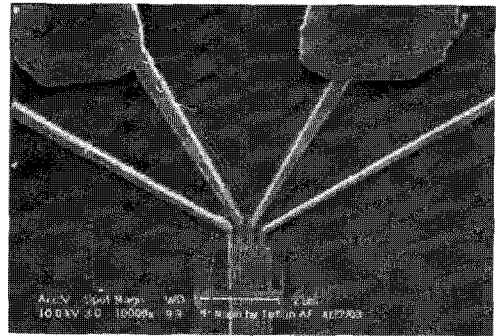
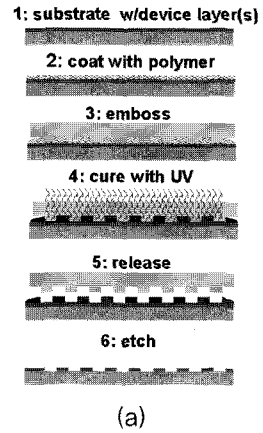
그림 3. Vapor Jet의 기구 및 Vapor Jet을 이용한 패턴 [1].

Vapor-jet Printing은 기존의 Ink-jet이 용액을 이용하는 방식인데 비하여 Vapor-jet Printing은 기체상태에서의 시료를 Printing하는 방법으로써 노즐을 통하여 질소와 같은 샘플을 손상시키지 않는 기체가 분출되며, 노즐과 기판 사이의 간격을 적게 유지함으로써 노즐로부터 나오는 Vapor가 기판에서 고체화되도록 구성되어 있다 [1]. Vapor-jet Printing 시스템을 그림 3에 표시하였다. 현재 노즐 및 토출부를 조절하여 고정세의 패턴을 제작할 수 있는 기술을 개발하고 있으나, 패턴의 정밀도가 토출기체의 퍼짐현상으로 인하여 다소 저하되는 문제점을 가지고 있다.

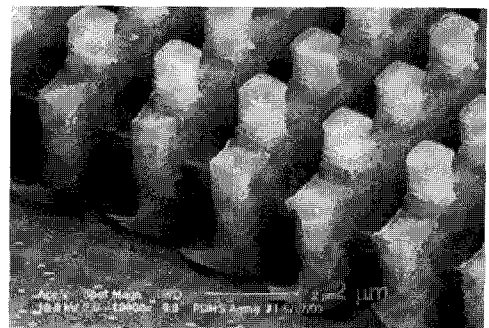
## 2.2 Imprint

Imprint방법은 직접 프린팅 방식이 아닌 Photolithography에서 Photoresist 역할을 하는 패턴의 형성을 위한 방법으로 두단계의 프린팅방식이다. 공정상으로는 Photolithography에 비해서는 매우 간단한 방식이지만 잉크젯프린팅방식에 비해서는 상대적으로 복잡한 공정을 가지고 있다. 그러나 잉크젯프린팅방식이 잉크화되지 않는 물질은 패터닝할 수 없는 단점을 가지는데 반하여 임프린트방식은 물질의 제한 없이 패턴을 형성할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 임프린트방식은 현재 개발되어 있는 공정 중 해상도가 매우 우수한 수준으로 100 nm 정도의 고정세패턴을 형성할 수 있는 장점이 있다. 임프린트방식의 공정은 기판위에 Photoresist 역할을 하는 고분자물질을 코팅한 후 패턴이 형성되어 있는 Soft 또는 Hard Template를 이용하여 표면 Embossing 구조를 형성하고 열 또는 UV를 이용하여 경화하여 Photoresist패턴을 기판위에 형성하는 공정으로 구성된다 (그림 4). 초기에는 열을 이용하는 Imprint방법이 주로 사용되었으나, 최근에는 UV를 이용하는 Imprint방법도 널리 사용되고 있다. 경화 후 Template를 제거하면 기판 표면위에 고분자의 패턴이 형성되게 되며, 패턴이 형성된 고분자를 Mask로 사용하여 Etching하게 되면 원하는 패턴을 기판위에 형성할 수 있다.

Imprint공정에서의 Template로는 PDMS가 가장 널리 사용되고 있으나, PDMS의 경우 Soft하며 강도



(b)



(c)

그림 4. Imprint공정을 이용한 패턴 형성방법.



가 약한 특성을 갖고 있기 때문에 패터닝 형성 시 압력에 의한 변형 등으로 100 nm 이하의 미세한 패터닝을 형성하기 어려운 문제점이 있다. 또한 용매 등에 의한 Swelling 현상이 나타나는 문제점이 있으므로, 최근에는 이러한 PDMS Template의 문제를 해결하기 위하여 강직한 구조의 새로운 재료로써 폴리우레탄 등을 Template재료로써 활용하고 있다[2].

### 2.3 Soft Lithography

Soft Lithography방법은 일반적으로 Flexible한 특성을 갖는 스탬프를 이용하여 패터닝을 형성하는 방법으로 Micro Contact Printing, Lift-off, 및 Capillary Micromolding 등의 방법이 알려져 있다. Micro Contact Printing방법은 스탬프를 용액에 담근 후 스탬프를 기판에 밀착시켜 패터닝을 기판으로 전사하여 기판위에 패터닝을 형성하는 프린팅방법이며, Lift-off 방법은 기판위에 형성되어 있는 필름에 스탬프를 밀착하여 원하지 않는 부분을 스탬프로 떼어 내는 방법이다. Lift-off방식은 주로 금속의 패터닝공정에 널리 사용되고 있다. 이 외에 Capillary Micromolding 방법은 스탬프 몰드를 기판위에 고정하고 스탬프의 Capillary사이로 용액이 침투하게 하여 패터닝을 형성하게 하는 Soft Lithography방법이다. 이러한 방법 중 주로 Micro Contact Printing이나 Lift-off방법이 패터닝형성에 주로 이용되고 있다. 대표적인 스탬프 트랜스퍼 공정을 그림 5에 나타내었다.

스탬프를 이용한 프린팅방법은 OLED소자 및 OTFT소자에 다양하게 적용되었다. 스탬핑방법을 OLED소자에 적용한 예로는 Polyethylenedioxythiophene ; Polystyrenesulfonate(PEDOT:PSS)를 Micro Contact Printing, Lift-off, Capillary Micromolding 등의 방법을 이용하여 패터닝한 후 발광 소자를 제작한 연구가 있다. 또한 고분자소자의 다층막 형성을 위하여 스탬프를 이용하여 실리콘 웨이퍼에 형성되어 있는 고분자막을 트랜스퍼하여 다층막의 발광층을 형성할 수 있다는 것이 알려져 있다.

스탬핑방법은 Nanotransfer Printing방법으로 적용이 가능하며, 이 방법에서는 금속입자를 패터닝이 형성되어 있는 Soft 또는 Hard Template에 코팅한 후 기판에 전사하는 방법으로 기판과 전사하는 층과의

접착력을 우수하게 유지하기 위한 표면 코팅층이 존재할 경우 Template의 패터닝이 기판으로 전사된다. 일반적으로 널리 사용하는 방법은 Self Assembled Monolayer를 형성하여 기판으로 패터닝하는 방법이다.

이 외에도 PDMS스탬프와 기판과의 접착력을 우수하게 만들어 PDMS스탬프가 기판표면과 접착하여 스탬프를 기판으로부터 분리할 때 PDMS스탬프의 Cohesive Failure를 유도하여 기판위에 PDMS패터닝이 그대로 남도록 패터닝을 하는 방법도 알려져 있다 [3].

스탬프를 이용하는 패터닝방법은 최근에 특히 플렉시블 전극형성을 위한 공정에 널리 사용되고 있다. 주로 탄소나노튜브, 그래핀 등의 전극형성 시 스탬프 트랜스퍼공정을 적용하고 있다. 탄소나노튜브의 경우 전극형성 시 우수한 특성의 탄소나노튜브필름을 형성하기 위하여 여과하여 탄소나노튜브필름을 제작하는 방법을 사용하고 있으며, 이때 여과한 탄소나노튜브필름을 기판에 형성하기 위하여 스탬프 트랜스퍼공정을 적용하고 있다 [4,5]. 그래핀의 경

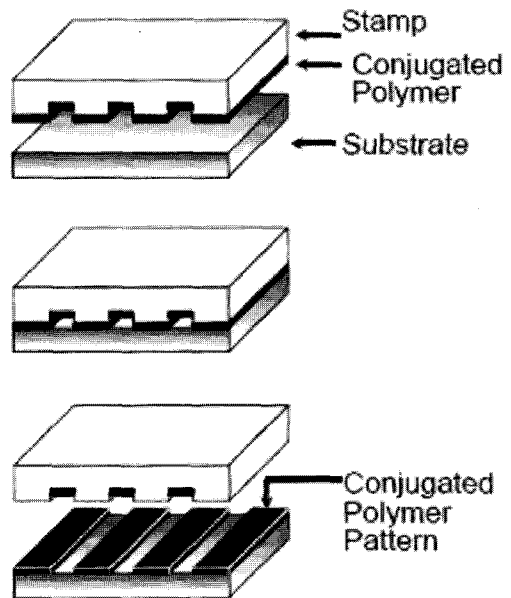


그림 5. PDMS Transfer Printing을 이용한 패터닝 방법.

우에도 그래핀필름을 기판위에 형성하기 위하여 형성된 그래핀필름을 스탬프를 이용하여 트랜스퍼할 수 있으며, 이러한 스탬프 트랜스퍼방식을 이용할 경우 우수한 필름 특성을 가질 수 있는 것으로 알려져 있다.

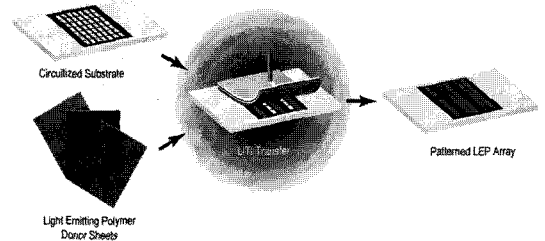
## 2.4 Laser Patterning

레이저 이미징방법도 미세패턴을 형성하기 위한 프린팅방법으로써 활발히 개발되고 있다. 레이저를 이용한 패터닝방법은 레이저를 레이저 전사 (Laser Imaging)와 레이저 Ablation으로 구분할 수 있다. 레이저 전사방식은 제 2의 기판위에 트랜스퍼하고자 하는 물질을 용액 코팅 또는 진공 증착공정을 이용하여 필름을 형성하고, 필름형성 후 레이저를 이용하여 제 2 기판 위에 형성된 물질을 기판위로 전사하는 방식이다. 일반적으로 제 2 기판에는 레이저를 흡수할 수 있는 물질을 코팅하여 레이저 조사 시 온도가 상승하게 되며, 온도와 압력에 의하여 제 2 기판 위의 물질이 기판위로 전사되어 패턴을 형성한다. 레이저로는 일반적으로 IR레이저를 사용하게 된다. 레이저 전사 방법은 상압 하에서 제 2 기판과 패턴형성 기판을 접합한 후 패턴을 전사하는 방법과 진공 상태에서 제 2 기판과 패턴형성 기판과의 접촉없이 승화에 의하여 패턴을 형성하는 방식으로 구분된다. 레이저 전사방법은 기판으로 전사하는 패턴의 정밀도가 약  $\pm 2.5 \mu\text{m}$  정도로 매우 정밀한 패턴을 형성할 수 있는 장점이 있다. Laser Ablation방법은 한번에 패턴을 형성할 수 있는 프린팅 방법으로서 패턴을 형성하고자 하는 유기물을 기판위에 코팅한 후 원하지 않는 부분을 Laser를 이용하여 제거하여 원하는 패턴을 기판위에 형성하는 방법으로  $5 \mu\text{m}$  정도의 고정세패턴을 형성할 수 있는 장점이 있다. 레이저 전사방식과 레이저 Ablation방식을 그림 6에 나타내었다.

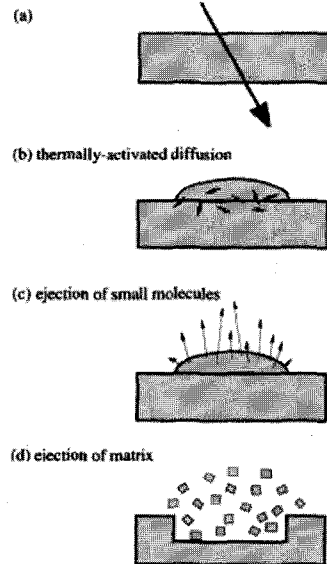
## 2.5 기타

위에서 설명한 고정세의 패턴을 형성하기 위한 Printing기술 이외에도 기존에 적용해 오던 그라비아프린팅 (Gravure Printing) 등의 방법들도 유기 전자소자의 프린팅공정에 사용되고 있다. 특히 롤투롤

공정이 최근 연속공정으로 유기 전자소자를 제작하기 위한 방식으로 개발되면서 그라비아프린팅방식은 유기 전계발광소자, 유기 태양전지 등의 공정에 널리 사용되고 있다. 이 외에도 스크린프린팅방식이 전극형성 및 유기물코팅 등의 공정에서 추가적으로 활용되고 있는 실정이다. 현재 전극형성이 가능한 재료는 Ag와 Al정도의 수준이나 향후 금속 페이스



(a) Laser Imaging



(b) Laser Ablation

그림 6. 레이저 전사방식과 레이저 Ablation방식의 개략도.



트 기술개발이 가능할 경우 다른 금속의 Printing 공정 적용도 가능할 것으로 기대된다. 이러한 방법들은 미세한 패턴형성공정은 아니기 때문에 주로 패턴의 크기가 수백 마이크로미터 수준의 패턴형성공정으로 적용될 것으로 예상되고 있다.

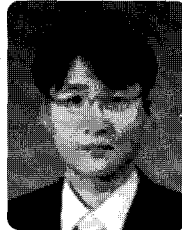
### 3. 결론

프린팅방법들은 한 단계의 공정을 거쳐서 패턴형성이 가능한 Inj-jet Printing, Screen Printing, Gravure Printing, Laser Ablation 등의 방법과 두 단계의 공정을 통한 패턴형성이 가능한 Imprinting, Soft Lithography, Laser Imaging 등의 방법들이 현재 다양하게 적용되고 있다. 이러한 프린팅방법들은 최근 다양한 유기 전자소자들의 개발과 함께 그 활용도가 점진적으로 증가하고 있으며, 특히 유기 전자소자를 단순한 공정으로 저가로 생산하기 위해서는 이러한 프린팅공정의 적용이 매우 중요하다. 이러한 프린팅공정의 성공을 위해서는 프린팅공정을 위한 용액잉크의 개발, 고정밀도 프린팅공정기술의 개발 및 대량 생산을 위한 공정설비의 개발 등이 모두 복합적으로 이루어져야 하므로, 산학연의 협력을 통한 기술 개발이 요구된다. 산업적으로는 잉크젯프린팅과 그라비아프린팅 등의 공정이 현재 가장 앞서 있는 것으로 판단되고 있으며, 지속적으로 활용도가 증가될 것으로 예상된다.

### 참고 문헌

- [1] Y. Sun, M. Shtein, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 86, 113504(2005).
- [2] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, Appl. Phys. Lett., 67, 3114(1995).
- [3] H. Ahn, K. J. Lee, A. Shim, J. A. Rogers, and R. G. Nuzzo, Nano Lett. 5, 2533(2005).
- [4] J. Ahn, H. Kim, K. Lee, S. Jeon, S. J. Kang, Y. Sun, R. G. Nuzzo, J. A. Rogers, Science, 314, 1754(2006).
- [5] Y. Zhou, L. Hu, G. Grüner, Appl. Phys. Lett. 88, 123109(2006).

### 저자|약력



성 명 : 이준엽

◆ 학 력

- 1993년 서울대 공업화학과 공학사
- 1995년 서울대 대학원 공업화학과 공학석사
- 1998년 서울대 대학원 공업화학과 공학박사

◆ 경 력

- 1998년 - 1999년 Postdoc, Rensselaer Polytechnic Institute
- 1999년 - 2005년 삼성 SDI 중앙연구소 AMOLED팀 책임연구원
- 2005년 - 현재 단국대 공과대학 고분자공학과 조교수

