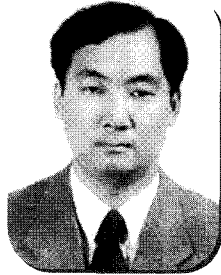


## Printing 방식을 이용한 플라스틱 유기 박막 트랜지스터



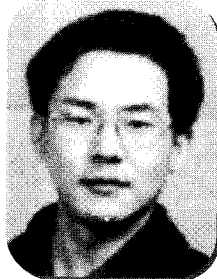
· 한정인 ·  
전자부품연구원  
디스플레이 연구센터장



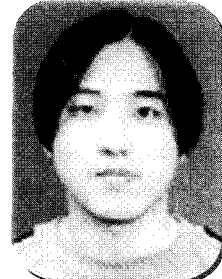
· 박성규 ·  
전자부품연구원  
선임연구원



· 문대규 ·  
전자부품연구원  
책임연구원



· 김원근 ·  
전자부품연구원  
책임연구원



· 김영훈 ·  
전자부품연구원  
책임연구원

### 1. 서론

최근들어 플렉서블 디스플레이에 대한 관심이 고조되면서 저중합체(oligomer)나 공액 고분자(conjugated polymer)를 이용한 유기TFT(OTFT)에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 이미 pentacene의 경우 field effect mobility가  $2.4\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , on/off ratio가  $10^8$  이상의 특성을 가지는 TFT 소자가 보고되고 있으며[1], 이는 기존의 hydrogenated amorphous Si(a-Si:H)를 이용한 TFT 보다도 성능이 우수하다. 하지만 pentacene은 우수한 특성에도 불구하고 고가의 진공 증착장비가 필요하고 metal mask로만 패턴 형성이

가능하기 때문에 저가격, 대면적 디스플레이에 적용하기는 그리 쉽지 않다. 이에 비해 공액 고분자는 일반적으로 사용되는 유기용매에 쉽게 녹는 특성을 가지고 있어서 spin coating, ink-jet printing[2], contact printing, dip coating 등의 용액 공정이 가능하다. 이런 공정을 활용할 경우 roll-to-roll process가 가능하기 때문에 저가격, 대면적 디스플레이 제작에 있어서 매우 유리하다. 그리고 상온에서 모든 공정이 이루어지기 때문에 플라스틱 기판을 이용한 플렉서블 소자 및 패널 제작에도 쉽게 적용할 수 있다. 하지만 용액 공정이 가능하더라도 TFT 패널이나 integrated circuit을 제작하기 위해서는 고분자 막의 패턴화가 필수적

이다. Spin coating과 dip coating 방법은 가장 단순한 방법으로 고분자 막 형성이 가능하지만 양질의 고분자 패턴을 형성하기는 쉽지 않다. 그 이유는 일반적으로 사용되는 photoresist용 chemical들이 고분자 막에 심각한 영향을 줄 수 있기 때문이다. 그리고 ink-jet printing은 패턴 형성을 위해서 별도의 well 형태 구조물을 만들어야 하기 때문에 공정상 어려움이 따른다. 이에 비해 stamp(그림 1)를 이용한 contact printing 방법은 비교적 단순한 공정으로도 쉽게 high resolution(sub-micron) 패턴을 다양한 기판 상에 형성할 수 있기 때문에 다른 방법들보다 roll-to-roll process에 있어서 적합한 방법이라고 할 수 있다.

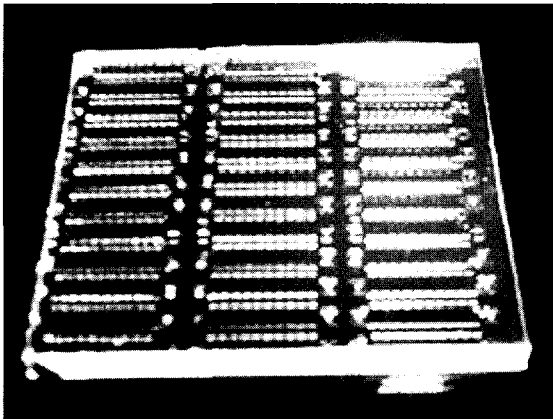


그림 1. Photograph of PDMS stamp.

본 연구에서는 공액 고분자인 Poly(3-hexylthiophene)(P3HT)를 printing 방법으로 형성하여 TFT 소자를 제작하고 특성을 평가하였다. 또한 printing 방법으로 형성한 P3HT막의 특성을 비교하기 위해 기존의 spin coating 방법과 lift-off법을 이용해 P3HT TFT를 제작, 소자 특성을 비교 분석해 보았다.

## 2. 실험

P3HT TFT의 기판재료로는 두께가  $100\mu\text{m}$ 인 poly carbonate(PC) 필름을 사용했다. 일반적으로 플라스틱 필름은 기존의 Si wafer나 glass에 비해서 열팽창

계수가 크기 때문에  $100^\circ\text{C}$  정도의 저온 공정온도에서도 쉽게 변형이 될 수 있다. 기판에 변형이 일어나면 공정 중에 alignment 오차가 커지기 때문에 플라스틱 필름을 기판으로 이용할 경우에는 기판의 변형을 줄이는 기술이 필수적이다. 본 실험에서는 기판의 변형을 최대한 줄이기 위해서 필름을  $150^\circ\text{C}$ 에서 미리 열처리를 해주었고 공정 중에는 stepped heating process를 이용해 변형을 최소화하였다[3]. P3HT TFT 소자의 게이트 전극으로는 Al을 rf-magnetron sputter로 상온에서 증착하여 사용했으며, 소스-드레인 전극으로는 e-beam evaporator로 증착한 Au를 lift-off 방법으로 패턴해 사용하였다. 그리고 게이트 절연막으로는 polyimide-SiO<sub>2</sub>의 이중구조를 사용하였다. 이중구조의 절연막은 이미 보고한 바와 같이 절연막의 특성을 향상시켜 궁극적으로 P3HT TFT 소자 특성도 향상시킨다[4].

고분자 반도체로는 head-to-tail regioregularity가 98% 이상인 P3HT(Aldrich)를 chloroform 용액에 0.1 wt%~1.0wt%의 농도로 녹여 용액 상태로 만든 후 contact printing 방법으로 기판에 막을 형성하였다. Contact printing 방법은 미리 형성된 Stamp를 이용해 기판에 원하는 패턴을 형성하는 방법으로서, 그림 2에서 보여 주듯이 미리 패턴이 형성된 master 기판(a)에 silicon elastomer인 poly(dimethylsiloxane)(PDMS) 용액을 넣어 curing을 해주면 고체 상태인 stamp가 형성된다(b). 이후 P3HT 용액을 stamp 위에 충분히 공급한 후(c), N<sub>2</sub> gas로 blowing 해주면 stamp에 얇은 P3HT 막만 남게 되고(d), 이 stamp를 이미 제작한 기판과 align한 후 접촉하게 되면 막이 기판으로 전이되게 된다(e). Printing되는 P3HT 막의 두께는 용액의 농도로 조절이 가능하며 용액을 공급한 상태에서의 유지 시간에 따라서도 어느 정도 영향을 받는다. 제작된 소자는 N<sub>2</sub> 분위기에서 2시간, 진공 분위기에서 12시간 연속적으로 어닐링한 후, HP 4145B semiconductor parameter analyzer로 N<sub>2</sub> 분위기에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 어닐링 효과

Contact printing 방법으로 제작한 P3HT TFT 소자의

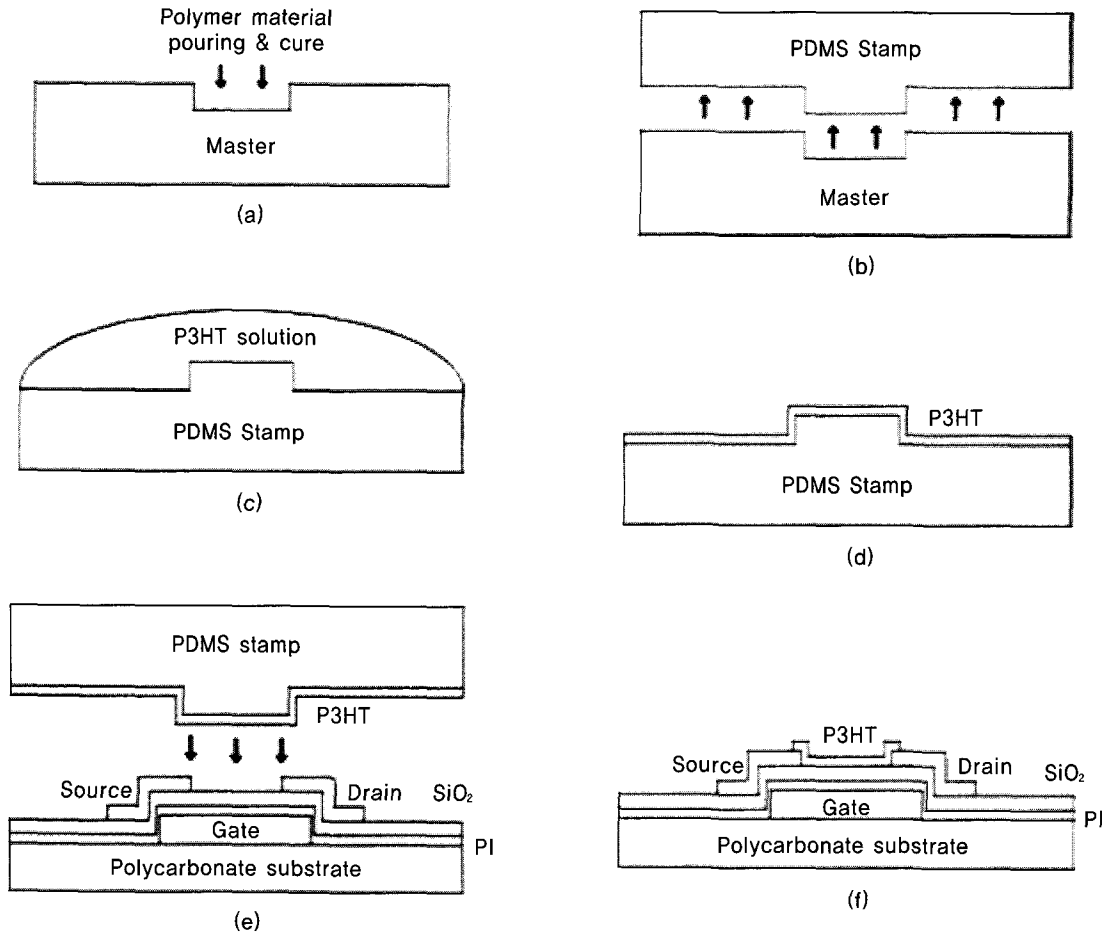
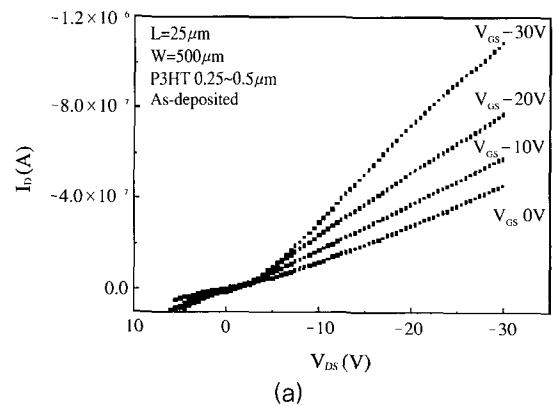


그림 2. Contact printing 방법 (a) master 기판, (b) PDMS stamp 형성, (c) 용액 공급, (d) 질소 blowing 후, (e) align 후 인쇄, (f) 제작된 고분자 TFT 소자.

전류-전압( $I_b$ - $V_D$ ) 특성을 그림 3에서 나타내었다. 그림 3(a)는 P3HT 막을 형성한 후 바로 측정된 결과이며 3(b)는 연속 어닐링한 후 바로 측정된 결과이다. TFT 소자는 bottom contact type이며 gate width( $W$ )는  $500\mu\text{m}$ , gate length( $L$ )는  $25\mu\text{m}$ 이다. 그림에서 알 수 있듯이 어닐링을 하지 않으면 전류-전압 곡선이 포화되지 않고  $V_D$ 에 따라  $I_b$ 가 계속 증가하는 경향을 나타낸다. 이는 P3HT막이  $O_2$ 에 의해 doping되어 parasitic channel conductance가 증가하기 때문으로 보여진다. 하지만 TFT 소자를  $N_2$  분위기와 진공 분위기에서 연속적으로 어닐링 해주게 되면 그림 3(b)에



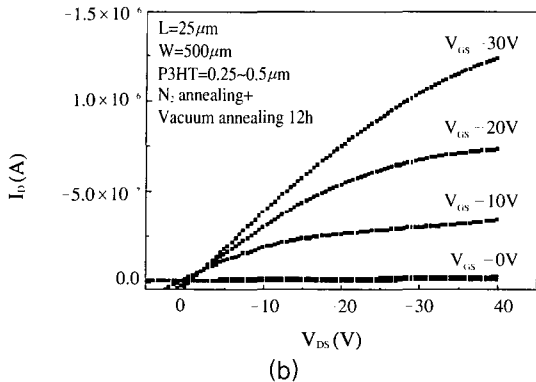


그림 3. P3HT TFT 소자의 ID-VD 곡선 (a) as-deposited, (b) N<sub>2</sub>+vacuum annealing 후.

서와 같이 parasitic channel conductance가 현저히 줄어들어 포화 영역이 나타나게 된다. 연속 어닐링을 해 준 P3HT TFT의 경우 saturation field effect mobility는 0.007cm<sup>2</sup>/V · s, on/off ratio는 10<sup>2</sup> 정도의 특성을 나타내었다.

### 3.2 Contact printing

일반적으로 P3HT TFT 소자의 특성은 active layer인 P3HT 막의 배향성에 의존하는 것으로 알려져 있다. P3HT 막은 비정질인 matrix에 부분적으로 결정화가 이루어진 형태로 존재하는데, 이 결정화된 부분의 배향성에 따라서 field effect mobility는 달라지게 된다. Sirringhaus et al.[5]에 의하면 P3HT의 thiophene ring이 기판에 대해 edge-on orientation을 가지게 되면, 즉, P3HT의 side chain들이 절연막의 표면과 결합하는 형태를 가지면 π-π stacking 방향이 TFT 소자에서 전류가 흐르는 방향과 같은 평면상에 존재하기 때문에 전류 이동 특성이 향상된다. 하지만 face-on orientation을 가지게 되면 π-π stacking 방향이 전류 이동 방향과 수직을 이루기 때문에 이동 특성이 떨어지게 되며, 전류가 이동할 때 절연체인 side chain을 통과해야 하기 때문에 이 역시 이동 특성을 현저히 저하시킨다. P3HT막이 edge-on orientation 혹은 face-on orientation을 갖게 되는 이유에 대해서는 아직까지 정확하게 밝혀지지 않았으며 다만 P3HT 재료의 HT regioregularity와 막의 형성 방법, 절연막의

표면 상태에 영향을 받는 것으로 알려져 있다[5][6].

P3HT막을 spin coating으로 형성할 경우 edge-on orientation을 가지려면 HT regioregularity가 90% 이상 되어야 한다고 보고되고 있다[6]. Contact printing 방법으로 P3HT막을 형성할 경우 형성 과정이 spin coating과 전혀 다르기 때문에 P3HT 소자 특성 또한 크게 달라질 수밖에 없다. Contact printing 방법과 spin coating 방법으로 형성된 막의 특성을 비교분석하기 위해서 각각의 방법으로 P3HT막을 형성해 TFT 소자의 특성을 살펴보았다. Contact printing은 이미 언급한 방법대로 소자를 제작했으며 spin coating은 lift-off process를 이용해 P3HT막을 패터닝하고 특성을 분석하였다.

그림 4에서는 contact printing 방법과 spin coating 방

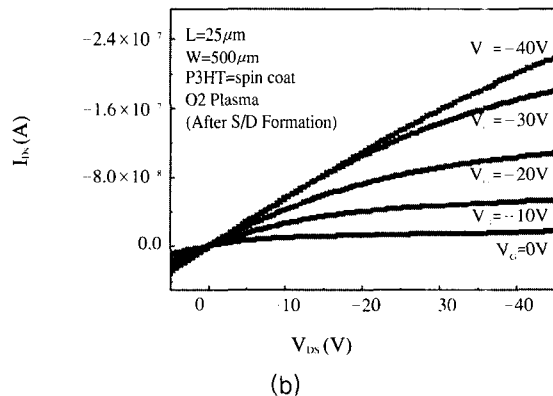
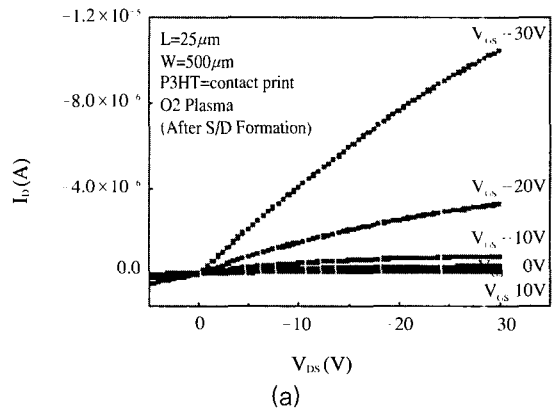


그림 4. P3HT TFT 소자의 ID-VD 곡선 (a) contact printing 방법, (b) spin coating 방법.

법으로 제작한 소자의  $I_b-V_b$  곡선을 보여주고 있다. 연속 어닐링을 한 후 측정된 결과이며 추가적으로 소스-드레인 전극 형성 후 산소 플라즈마 처리를 해주었다. 또한 제작된 TFT 소자는 bottom contact type 이며 gate width(W)는  $500\mu\text{m}$ , gate length(L)는  $25\mu\text{m}$  이었다. Contact printing 방법으로 제작한 소자의 saturation field effect mobility는  $0.025\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , on/off ratio는  $10^3\sim 10^4$  정도로 나타났으며, spin coating의 경우에는 saturation field effect mobility가  $0.002\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  이었으며, on/off ratio는 20~30으로 mobility는 10, on/off ratio는  $10^2\sim 10^3$  정도의 차이를 보여주고 있다.

spin coating 방법으로 제작한 경우 소자의 특성이 기존에 보고된 문헌보다 현저히 낮은 특성을 보이는데, 이는 spin coating을 할 때 이미 형성되어 있는 소스-드레인 전극 구조의 영향으로 전극-절연막-P3HT 계면에서 막이 제대로 형성되지 않은 것으로 보여진다. 일반적으로 보고되고 있는 P3HT TFT 소자의 경우 spin coating 방법을 이용하더라도 top contact type 이 대부분이기 때문에 계면에서의 구조적인 문제가 발생하지 않으며, 또한 P3HT 패턴을 형성하지 않고 전면에 막을 코팅하기 때문에 막 자체의 구조적 특성은 다를 수가 있다. Contact printing 방법으로 소자를 제작한 경우 spin coating 방법보다 더 우수한 특성을 나타내고 있다. 아직까지 contact printing 방법으로 형성된 막의 특성에 대한 분석은 미비하지만 이 결과로 보아 bottom contact type의 경우 contact printing 방법으로 형성된 막의 전류 이동 특성이 더 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 하지만 정확한 분석을 위해서는 막의 구조적인 분석이 뒤따라야 할

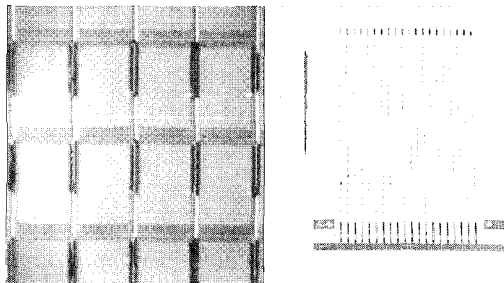


그림 5. Contact printing 방법으로 제작한 2"급 P3HT TFT-LCD 패널 ( $32\times 24$  pixels).

것이다.

Contact printing 방법을 적용하여 2"급 P3HT TFT-LCD 패널( $32\times 24$  pixels)을 제작하였다(그림 5). 기판으로는 플렉서블한 PC 필름을 사용했으며 bottom contact type TFT를 채택했다.

#### 4. 결론

고분자 반도체인 P3HT를 기반으로 하는 TFT array를 PC 필름에 제작하고 특성을 분석하였다.

Contact printing과 spin coating 방법으로 P3HT TFT를 제작한 결과 contact printing 방법으로 제작한 소자의 특성이 더 우수하였다. Contact printing 방법으로 제작한 P3HT TFT의 경우 saturation field effect mobility가  $0.025\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , on/off ratio는 약  $10^3\sim 10^4$  정도를 나타내었다.

#### 참고 문헌

- [1] J. H. Schon, C. Kloc, and B. Batlogg, "On the intrinsic limits of pentacene field-effect transistors", *Organic Electronics*, Vol. 1, p. 57, 2000.
- [2] S. Speakman, et. al., "High performance organic semiconducting thin films: Ink jet printed poly thiophene [rr-P3HT]", *Organic Electronics*, Vol. 2, p. 65, 2001.
- [3] S. K. Park, J. I. Han, W. K. Kim, and M. G. Kwak, "Chip bonding on non-rigid and flexible substrates with new stepped process", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, p. 412, 2001.
- [4] S. K. Park, Y. H. Kim, J. I. Han, D. G. Moon, and W. K. Kim, "High-performance polymer TFTs printed on a plastic substrate", *IEEE Trans. Electron Devices*, ED. Vol. 49, p. 2008, 2002.
- [5] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, and M. M. Nielsen, "Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers", *Nature*, Vol. 401, p. 685, 1999.
- [6] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, "Integrated high-mobility polymer field-effect

transistors driving polymer light-emitting diodes”,  
Synth. Met., p. 857, 1999.

· 저 · 자 · 약 · 력 · . . . . .

**성명:한 정 인**

❖ 학 력

- 1983년 연세대 금속공학과 학사
- 1985년 KAIST 대학원 재료공학과 석사
- 1989년 KAIST 대학원 재료공학과 박사

❖ 경 력

- 1989년-1992년 삼성전자 반도체연구소 선임연구원
- 1992년 3월-현재 전자부품연구원 디스플레이 연구센터 센터장

**성명:박 성 규**

❖ 학 력

- 1995년 경희대 전자공학과 공학사
- 1997년 경희대 전자공학과 공학석사

❖ 경 력

- 1997년-현재 전자부품연구원 선임연구원

**성명:문 대 규**

❖ 학 력

- 1988년 연세대 세라믹공학과 공학사
- 1990년 KAIST 재료공학과 공학석사
- 1994년 KAIST 재료공학과 공학박사

❖ 경 력

- 1993년-1998년 LG-Philips LCD 선임연구원
- 1999년-2000년 영국 Oxford Univ. Post-Doc.
- 2000년-2001년 FDTech 수석연구원
- 2001년-현재 전자부품연구원 책임연구원

**성명:김 원 근**

❖ 학 력

- 1986년 고려대 재료공학과 공학사

❖ 경 력

- 1989년-1994년 삼성전자 반도체사업부 연구원
- 1996년-현재 전자부품연구원 책임연구원

**성명:김 영 훈**

❖ 학 력

- 1999년 서울대 재료공학부 학사
- 2001년 서울대 대학원 재료공학과 석사

❖ 경 력

- 2001년-현재 전자부품연구원 연구원 디스플레이연구센터 연구원