



인쇄전자용 유기반도체 잉크 개발 및 응용

Organic Semiconductor Ink and Printable Electronics Technology

임 종 선 / 한국화학연구원 화학소재연구단 박사

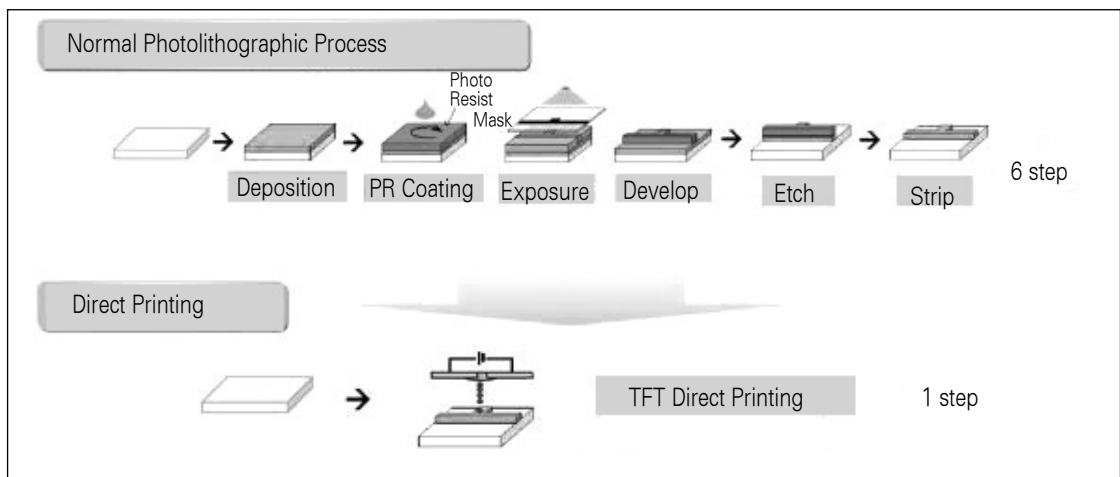
1. 서론

최근에 종이, 비닐, 천 등에 디스플레이, 컴퓨터, 센서, 태양전지 등의 구부러지거나 접혀지는 전자제품들, 즉 유연한 전자부품을 구현하려는 기술들이 개발되고 있다. 이 기술들을 구현하기 위한 가장 적합한 공정으로 인쇄공정이 대두되고 있다. 전통적인 인쇄공정은 신문이나 잡지, 포스터 또는 기타 인쇄물을 제작하

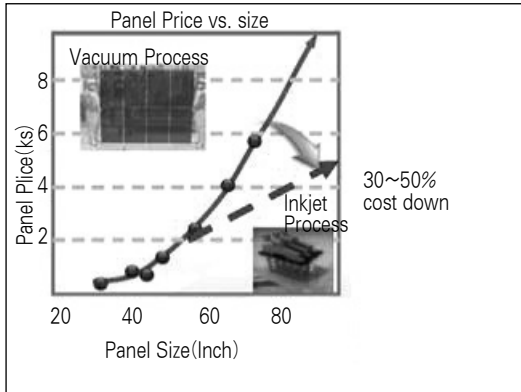
는데 사용해 온 인쇄 기술로 이 기술을 전자부품의 제조에 적용하는 이른바 '인쇄전자 기술'의 상용화가 임박했다.

예를 들어 기존의 반도체 칩은 CVD, 스퍼터 등의 고가의 장비를 이용하여 박막을 증착하고 포토리소그래픽 공정 등 여러 단계의 공정 단계를 거쳐 다양한 회로 패턴 및 고 집적 트랜지스터를 형성하여 하나의 실리콘 웨이퍼 위에 수많은 칩들을 제조하였다. 또한 디스플레이용

[그림 1] 전통적인 포토리소그래픽 공정과 직접 인쇄공정



[그림 2] LCD 패널 크기와 패널 가격



박막 트랜지스터도 유리기판 위에 수백만 개의 트랜지스터를 고가 장비와 수십 단계의 공정을 거쳐 제조하였다. 만약 이러한 과정을 [그림 1]과 같이 몇 번의 인쇄공정으로만 제조할 수 있다면 지금보다 저렴한 전자부품을 대량으로 생산할 수 있을 것이다.

실제로 삼성전자에서 LCD 디스플레이 백플레인을 제조할 때, 포토마스크를 없애고 인쇄공정으로 박막 트랜지스터를 제조할 때 50% 이상의 제조비용이 절감되는 것으로 발표하였다 [그림 2].

이와 같이 인쇄전자 기술은 지난 수년 동안 광범위한 부품 개발 분야에서 혁신적인 잠재 기술로서 많은 관심을 받아왔다.

이 기술을 활용하면 부품의 제조 비용과 무게를 90% 이상 줄이고 기계적 유연성도 높일 수 있을 것으로 기대되기 때문이다. 하지만 이 기술은 IC와 디스플레이 등 반도체 기술에 기반한 제품에 비해, 상대적으로 정밀도가 수~수십 마이크로정도이어서 단순한 회로만 구성할 수 있고 전기 특성도 약하다는 문제점이 제기

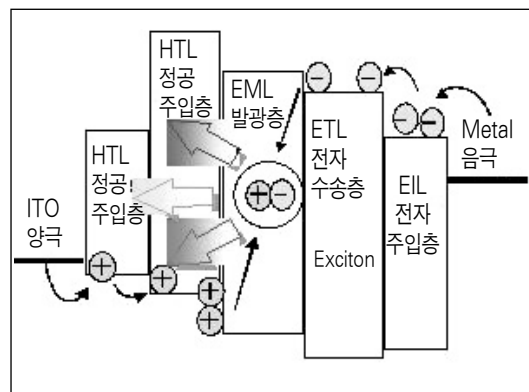
돼 왔다. 그러나 대량생산 및 저렴한 제조 비용의 장점으로 인해 정밀도 수~수십 마이크로이더라도 가능한 디스플레이, RFID tag, 태양전지, 스마트 카드, 센서 등의 시장을 공략할 수 있을 것으로 기대되고 있고 13.56 MHz RFID tag, 칼라필터 제조공정에 인쇄공정이 적용된 LCD 디스플레이, ID 카드 등 일부 상용화된 제품이 나오고 있다.

특히 인쇄전자 기술의 장점 중 유연 전자부품 제조에 가장 적합한 기술로 알려져 있는데 이때 유연 전자부품에서 반도체 재료로 유기반도체가 가장 적합한 재료로 생각되어 이에 대한 연구가 활발히 진행되어 오고 있다. 이에 본 고에서는 인쇄전자용 유기반도체 소재의 개발동향과 응용사례를 소개하고자 한다.

1. 유기 발광 소재

유기발광소재는 현재 상용된 OLED (Organic Light-Emitting-Diode) 디스플레이의 핵심소재이다.

[그림 3] OLED 소자의 구조와 에너지 밴드





[표 1] Idemitsu Kosan의 형광재료 특성(SID 2007)

Color	CIE	cd/A	Lifetime(hr) @1,000 cd/m ²
Blue	0.14, 0.20	7.9	17,000
Green	0.32, 0.62	22.1	60,000
Red	0.67, 0.33	11.4	160,000

OLED의 동작원리는 OLED 소자의 양극과 음극 사이에 순방향으로 전압을 인가하면 양극에서 정공(+전하)이 주입되며, 음극에서 전자(-전하)가 주입되어, 유기물 층인 정공주입/정공수송층으로 정공이 주입되고 전자수송층으로는 전자가 주입되어, 발광층에서 전자와 정공이 만나 재결합하여 엑시톤이 형성된다. 이 엑시톤이 바닥상태로 전이하면서 빛이 발생하는 발광소자이다. OLED는 소자의 전기적인 특성이 LED와 유사하며, 발광층으로 유기물을 사용하기 때문에 유기발광다이오드, OLED라고 한다.

디스플레이로서의 OLED는 자발광 특성을 갖고 있기 때문에 백라이트 등의 보조광원이 불필요하며, 시야각이 넓어 디스플레이로서 손색이 없고, 응답속도가 마이크로초 이하이기 때문에, 동영상 구현에 적합하며, 백라이트 등의 보조광원이 불필요하기 때문에 아주 얇은 디스플레이의 제작이 가능하며, 구동전압이 낮기 때문에 구동회로 부분이 간단하고, 동작온도 범위가 넓어 잠재 응용 범위가 넓으며, flexible 기판을 사용할 수 있어 차세대 디스플레이인 flexible 디스플레이 등에도 대응이 가능하다.

현재 상용화된 OLED 디스플레이의 제작공정은 저분자 유기발광소재를 진공 열증착 방식에 의해 제작되고 있다. 현재 사용되고 있는 유

기 발광 소재는 형광재료와 인광재료로 나누어지고 있고 대표적인 회사로 각각 Idemitsu Kosan과 UDC가 있다.

이 Idemitsu Kosan의 형광재료의 특성은 [표 1]과 같이 보고하였다. 그러나 현재 상용된 형광재료는 이보다 전류 효율(cd/A)와 수명이 1.2~1.5배 정도 개선되어 있음을 상용된 OLED 디스플레이 제품을 통해 추정할 수 있었다. 또한 UDC의 인광재료의 특성은 [표 2]과 같이 보고하였다.

이와 같이 우수한 특성을 가지고 있는 저분자 유기발광소재를 진공 열증착 방식에 의하여 공정을 수행하여 왔으나, 진공 열증착 방식은 대면적 OLED 디스플레이에 적용이 쉽지 않기 때문에 대면적 OLED 상용화에 있어서 걸림들로 작용하여 왔다.

따라서 최근 진공 열증착 공정의 기술 혁신 및 진공 열증착 대신 용액공정으로 제조 공정을 수행할 수 있는 기술이 개발되고 있어 이슈가 되고 있다. 용액공정이 가능한 종래의 유기발광소재로는 고분자 발광 재료가 주축되어 연구되어 왔다.

[그림 4]는 고분자 유기발광재료를 이용한 다양한 인쇄방식에 의한 제작된 PLED(고분자 발광 다이오드) 디스플레이를 보여준다.

그러나 고분자 발광재료의 안정성 및 재현성

[표 2] UDC의 인광재료 특성(IMID 2007)

PHOLEDs	CIECOLOR COOR DINATES	EXTEANAL QUANTUM EFFICIENCY(%)	LUMINOUS EFFICIENCY (cd/A)	OPERATIONAL LIFETIME TO 50% L, (HRS)	INITIAL LUNINANCE (cd/m ²)
DEEP RED	(0.68, 0.32)	15	11	80,000	1,000
	(0.67, 0.33)	18	19	90,000	1,000
	(0.66, 0.34)	22	27	200,000	1,000
RED	(0.65, 0.35)	20	24	300,000	1,000
	(0.64, 0.36)	20	28	330,000	1,000
YELLOW-GREEN	(0.44, 0.55)	18	62	180,000	1,000
GREEN	(0.36, 0.61)	15	56	75,000	1,000
	(0.38, 0.59)	19	67	250,000	1,000
	(0.33, 0.63)	10	37	40,000	1,000
LIGHT BLUE	(0.16, 0.29)	11	21	3,000	500
	(0.16, 0.27)	6	11	6,000	500
WARM WHITE	(0.47, 0.45)	14	28	21,000	1,000
WHITE	(0.38, 0.39)	20	33	4,000	1,000

문제와 청색 재료의 특성 저하 문제가 대두되어 상용화가 지연되고 있다.

따라서 고분자보다 우수한 특성을 가지고 재료의 안정성, 수명 등이 확보된 저분자 유기발광재료를 이용하여 용액공정 혹은 인쇄공정 개발이 활발히 연구되고 있고 용액공정용 저분자 유기발광재료 개발에 대한 연구도 진행되고 있다.

[그림 5]는 국내외에서 OLED 소자를 인쇄공정으로 제작한 예이고[그림 6]은 대만 ITRI에서 개발된 용액공정용 저분자 유기발광재료를 보여주었다.

[그림 5]에서 알 수 있듯이 저분자 인광재료인 Ir(ppy)₃를 용매에 녹여 잉크를 형성한 후 인쇄공정을 통해 OLED를 제작한 결과, 진공 열증착에 의해 제작된 OLED에 비해 발

광효율이 약 1/3~2/3 정도로 가능성을 제시하였다.


따라서 [그림 6]과 같이 용액공정용 저분자 유기발광재료를 개발하게 되면 진공 열증착에 의해 제작된 OLED와 동등하거나 더 우수한 OLED 소자를 개발할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 유기 박막 트랜지스터 소자

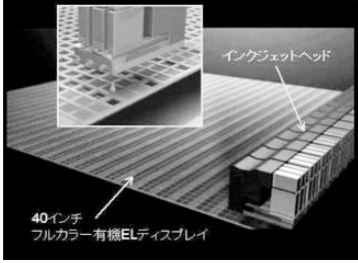
유기 박막 트랜지스터의 구조는 [그림 7]과 같고 이 OTFT의 동작원리는 게이트와 소스 사이에 전압이 인가되면 게이트 절연막이 분극을 형성하여 소스에서 정공이 유기반도체로 주입되고 주입된 정공은 소스와 드레인 전극 사이에 인가된 전압에 의해 유기반도체 내에서 정공이




[그림 4] 다양한 인쇄방식에 의해 제작된 PLED



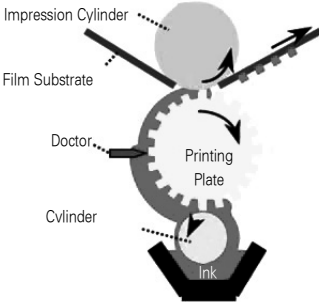
(a) Epson사의 잉크젯 프린팅 공정에 의해 제작된 40" AMOLED



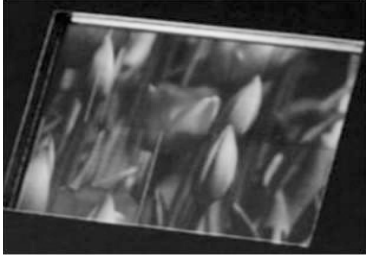
40인치 풀컬러 유기EL디스플레이
잉크젯헤드



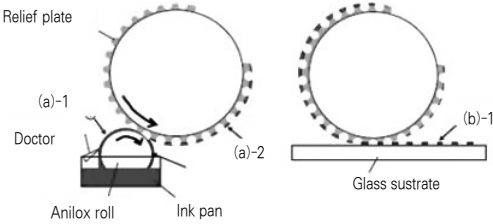
(b) Dai Nippon Printing사의 그라비아 프린팅 공정에 의해 제작된 플렉서블 PLED



(a)



(c) Toppan Printing사의 Relief 프린팅 공정에 의해 제작된 5" AMOLED



(a)-1, (a)-2, (b)-1

드레인 전극으로 흐른다.

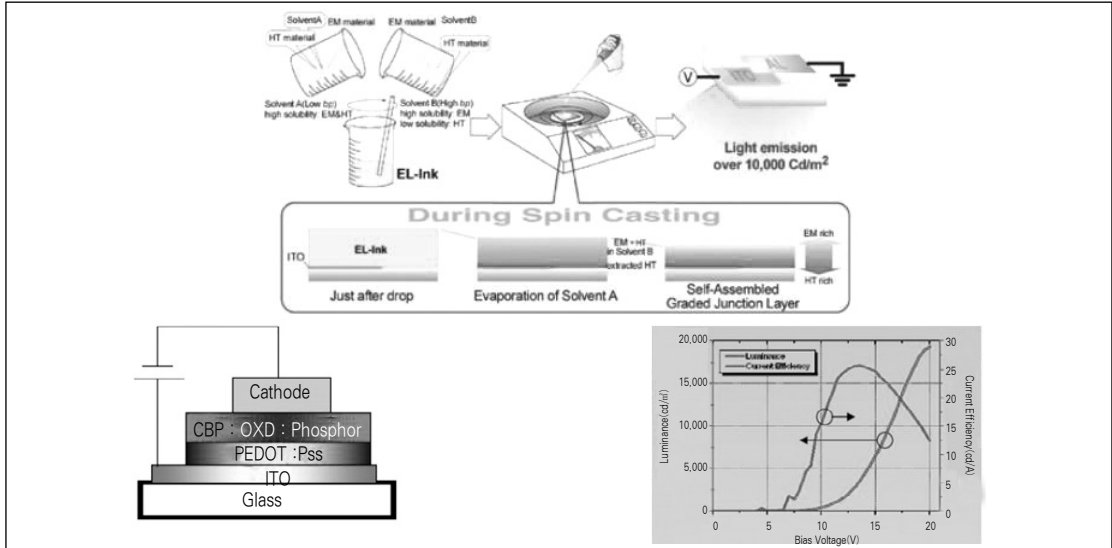
이때 스위치 ON 상태이고 게이트 전압이 인가되지 않으면 유기반도체 내에서 정공이 소스에서 드레인 전극으로 흐르지 않게 되는 스위치 OFF 상태가 된다. 유기반도체는 정공 혹은 전자를 잘 흐르게 할 수 있는 전하이동도

가 커야하고 공기 중 및 전기적 안정성이 요구된다.

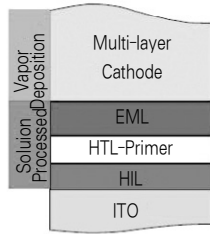
OTFT용 유기반도체 중 가장 우수한 전하이동도를 가지는 유기반도체는 벤젠 고리가 5개 연결된 구조인 펜타센이다.

이 펜타센은 게이트 절연막, 진공 증착할 때

(그림 5) 국내외 연구그룹의 인쇄공정에 의한 저분자 OLED 발광 특성



(a) 용액공정에 의한 저분자 OLED 제작 과정과 인쇄공정에 의해 제작된 저분자 OLED의 발광 특성(광운대/화학연구원)



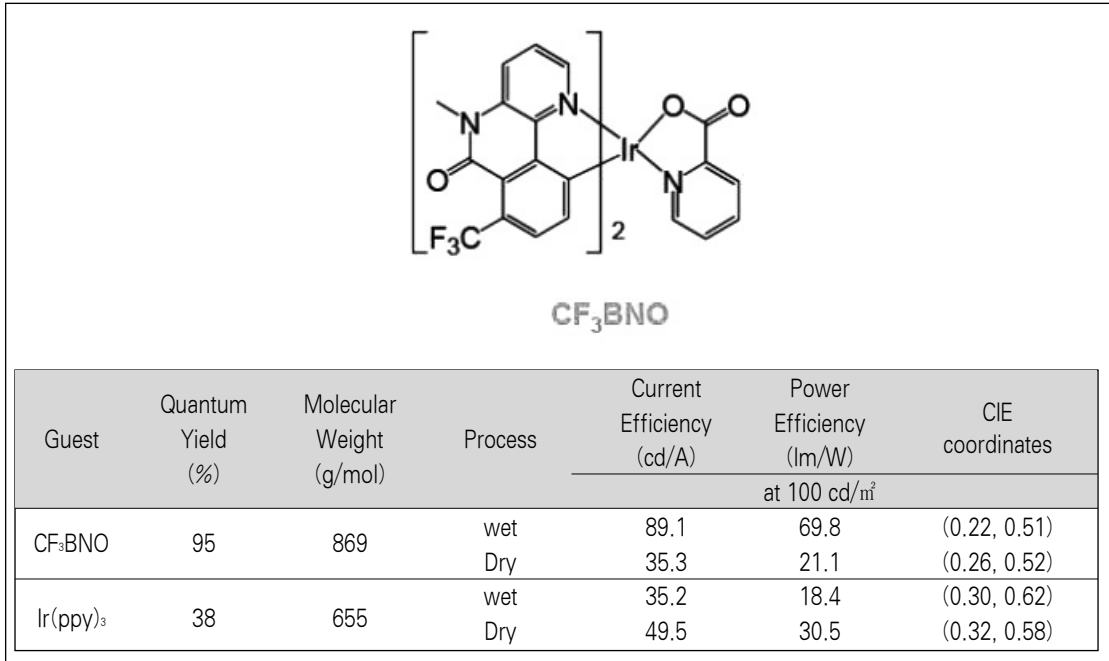
EML	EML Deposition Method	CIE1931(x,y)	Voltage (V)	C.E. (cd/A)	E.Q.E. (%)	P.E. (lm/W)	Lifetime T-50(hr)
Red	Vapor	0.655, 0.345	4.7	26.8	22.3	17.7	>50,000
Green	Vapor	0.293, 0.651	5.9	32.1	8.48	19.3	>330,000
Blue	Vapor	0.136, 0.139	6	6.58	5.9	3.45	>17,000
Red A	Solution	0.662, 0.335	6.2	20.8	19.7	10.6	46,000
Red B	Solution	0.662, 0.334	4.9	23.9	22.2	15.2	25,000
Green	Solution	0.292, 0.650	4.3	23.8	6.3	17.3	230,000
Blue A	Solution	0.137, 0.141	5.7	4.1	3.7	2.3	10,000
Blue B	Solution	0.137, 0.151	5.5	4.7	3.6	2.2	14,000

All JVL data acquired at 1000 nits. Lifetime data taken at accelerated luminance values and extrapolated to 1000 nits using measured acceleration factors.

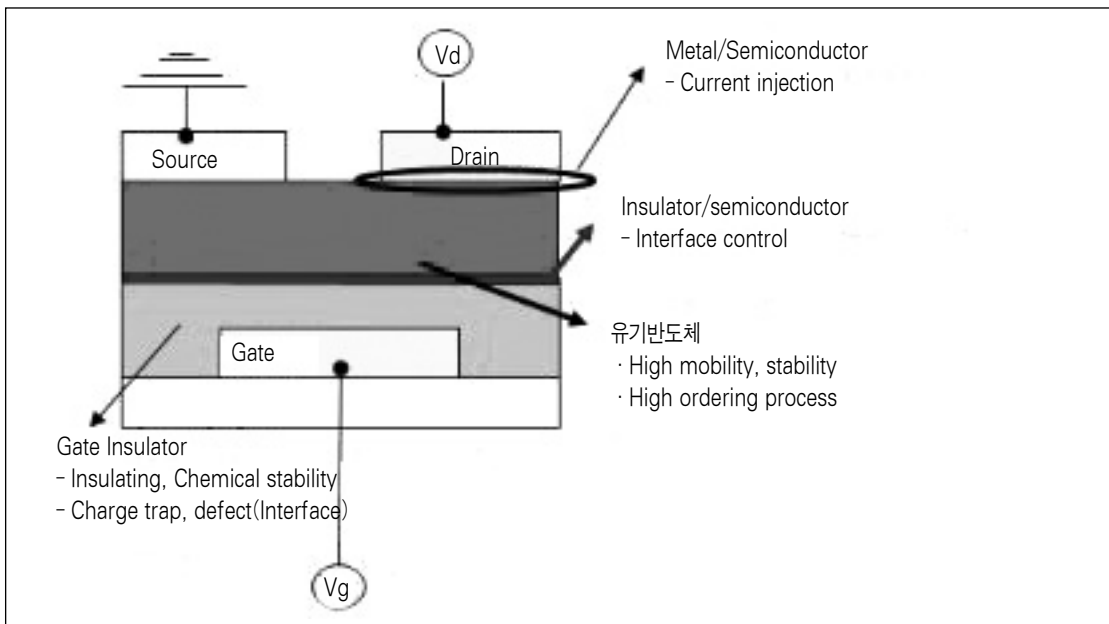
(b) Dupont Display사의 인쇄공정에 의한 저분자 OLED 구조 및 발광 특성



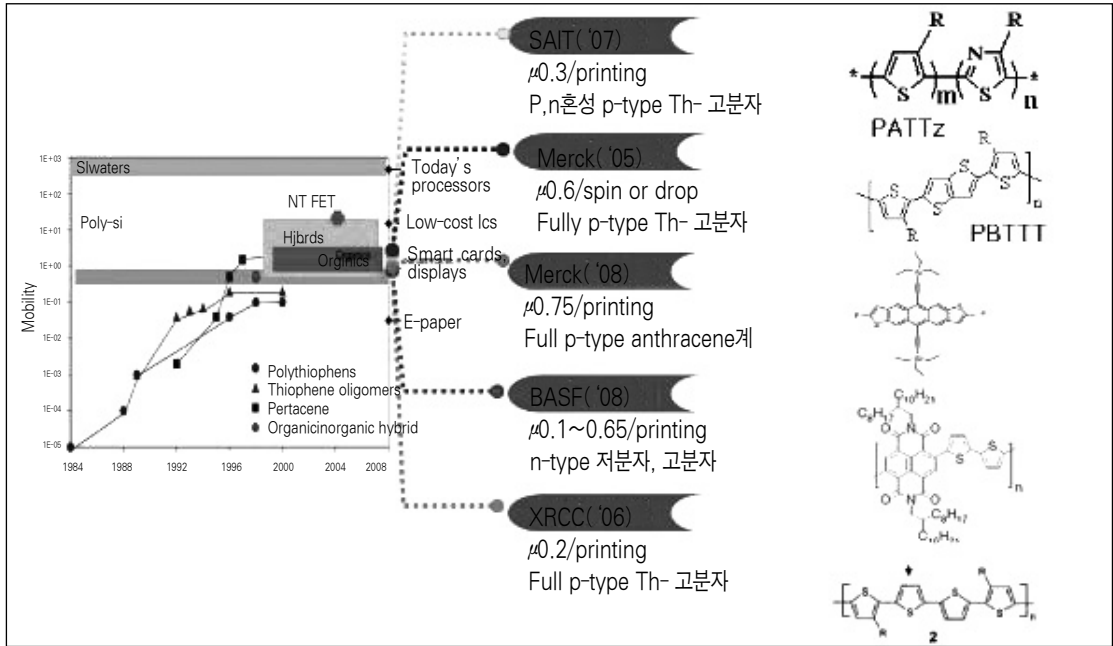
[그림 6] 대만의 ITRI에서 합성된 용액공정용 저분자 인광재료의 구조 및 발광 특성



[그림 7] top contact/bottom gate p-type 유기 박막 트랜지스터(OTFT) 구조



[그림 8] OTFT 개발 동향과 인쇄공정용 유기반도체 예



의 기판 온도, 증착 속도에 따라 결정화 정도가 다르고 최고 $5\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 의 전하 이동도를 가지는 우수한 유기반도체이다. 그러나 용매에 녹지 않아 인쇄공정용으로 적당하지 않아 Anthony, Jackson 그룹과 Merck사는 이 펜타센에 Silyl기를 치환하는 등 용해도가 우수한 펜타센 유도체를 개발하여 우수한 전하 이동도를 가지는 유기반도체 잉크를 개발하였다.

또한 BASF사는 perylene-bis(dicarboximide)계 고분자를 합성하여 다양한 인쇄 방법으로 n-type OTFT를 제작하여 전하 이동도가 $0.1 \sim 0.65\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 우수한 유기반도체 소재를 개발하였다.

[그림 8]은 인쇄(용액)공정에 의한 제작된 OTFT의 개발 동향과 우수한 OTFT용 유기반도체의 예를 보여주었다.

우수한 전하 이동 특성을 가지는 펜타센 유도체들은 인쇄공정으로 OTFT를 제작할 때, 인쇄 공정 조건을 확보하기 어렵고 또한 제작된 OTFT의 재현성과 안정성이 저하된다.

인쇄성을 확보하기 위하여 Merck사는 여러 바인더 고분자를 혼합하여 조절하였으나 바인더 고분자로 인하여 전하 이동 특성 저하와 전기적 안정성이 확보되지 않고 있는 실정이다.

이에 우수한 특성이 확인된 펜타센 유도체를 사용할 경우, 인쇄성과 안정성/재현성이 확보될 수 있는 새로운 개념의 바인더 고분자를 개발하여야 한다.

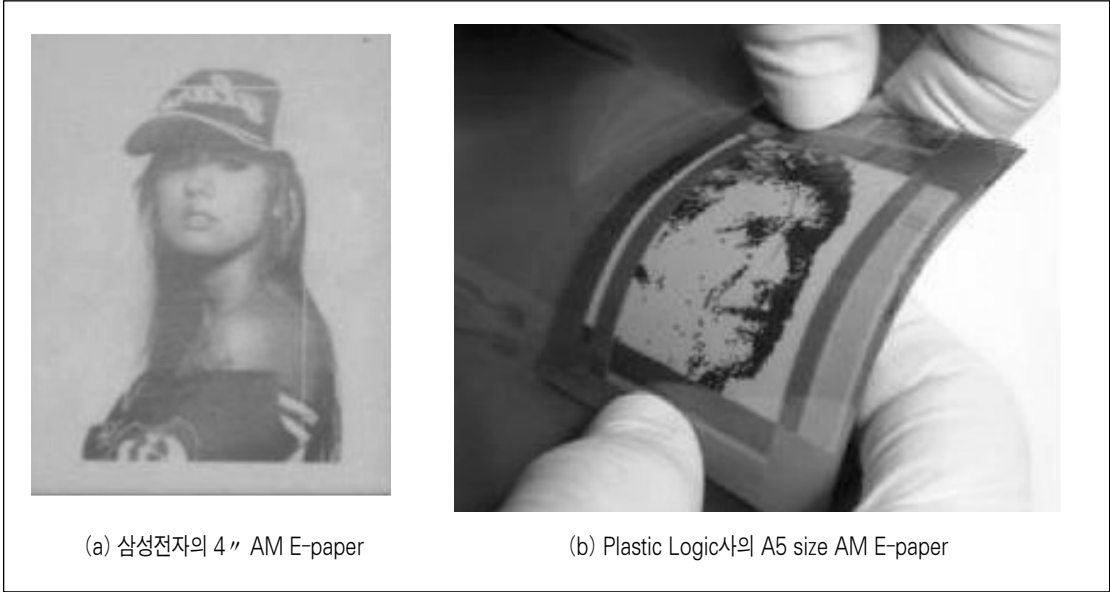
또한 인쇄공정에 적합할 것으로 기대되는 고분자 유기반도체를 개발이 활발히 진행되고 있다.

대표적으로 p-type OTFT용으로는 polythiophene계 유도체들의 개발이 되어 인



특 점

[그림 9] 인쇄공정에 의해 제작된 OTFT가 적용된 AM E-paper



(a) 삼성전자의 4" AM E-paper

(b) Plastic Logic사의 A5 size AM E-paper

쇄/용액 공정으로 전하 이동도가 $0.01 \sim 0.6 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 인 P3HT, poly(arylamine), PBTTT,

PQT-12 등이 있다.

현재 개발된 OTFT용 유기반도체를 이용하

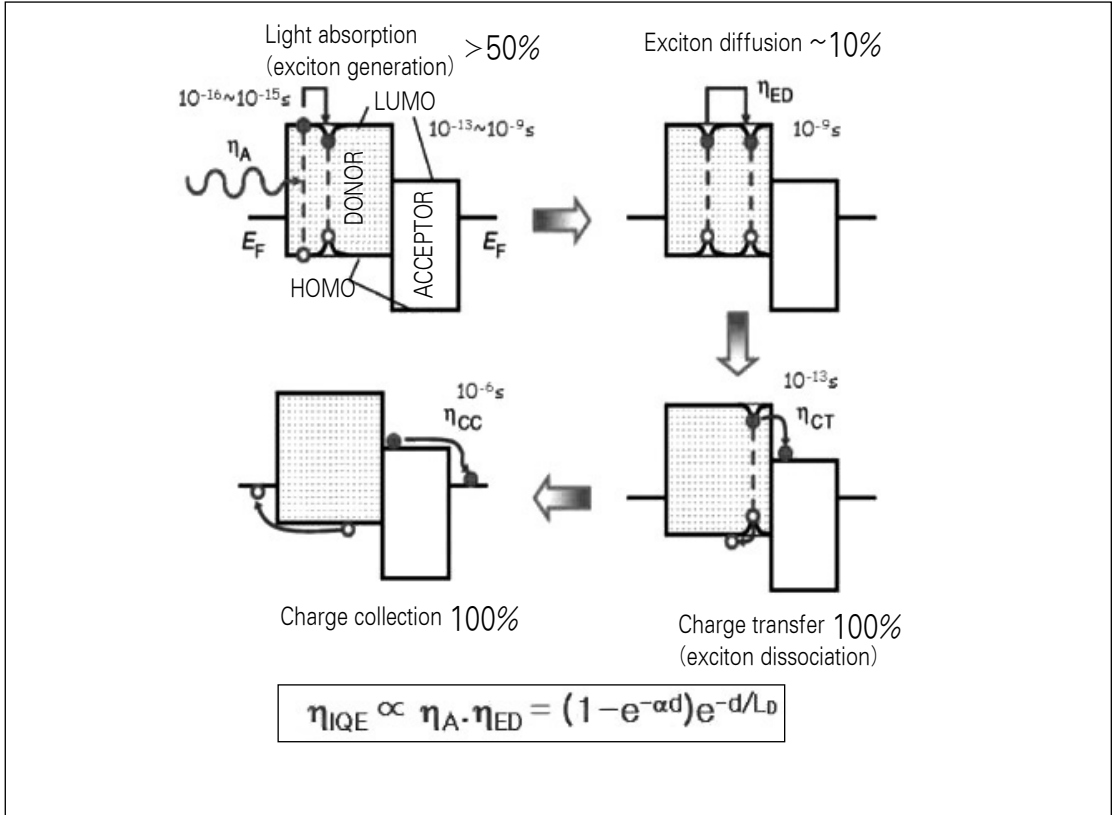
[그림 10] 롤투롤 공정에 의해 제작된 RFID Tag



(a) Poly IC사의 RFID tag

(b) 순천대학교의 RFID tag

[그림 11] 유기 태양전지의 작동 원리



여 국내에서는 삼성전자에서 4" E-paper를 개발하였고 국외에서는 Plastic Logic사가 F8T2 유기반도체를 이용하여 A5 size의 E-paper를 개발하였다. 또한 Poly IC사는 P3AT 유기반도체를 이용하여 롤투롤 인쇄공정으로 13.56 MHz의 RFID tag를 제작하였다. 국내에서는 순천대학교에서 전 인쇄공정으로 저원가 13.56 MHz RFID tag를 개발하고 있다.

이 기술이 개발되면 RFID tag의 적용분야가 포장으로부터 의류, 각종 물류 등에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

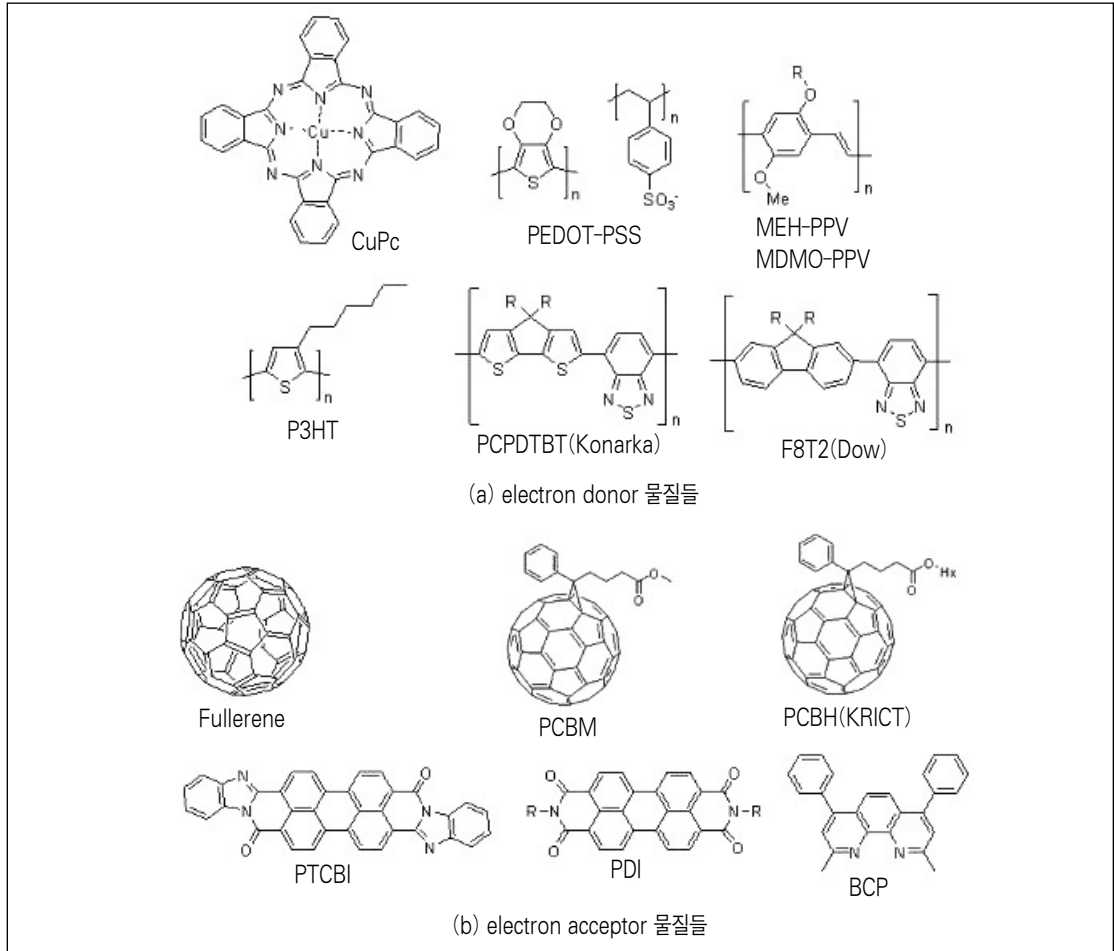
3. 유기 태양전지 소재

유기 태양전지는 electron donor와 electron acceptor 물질의 접합 구조로 이루어져 있고, 빛을 쬐었을 때, electron donor에서 전자-정공 쌍이 생성되고 이 쌍은 electron acceptor로 확산 이동하여 전자와 정공이 분리된다. 이때 분리된 전자와 정공은 각각 electron acceptor와 electron donor로 흘러 기전력이 발생하여 전지 역할을 하게 된다.

유기 태양전지는 실리콘 태양전지에 비해 광



[그림 12] 대표적인 유기 태양전지 물질



전변환효율이 떨어지나 대면적 태양전지 모듈 제조가 가능한 롤투를 인쇄공정이 가능하여 제조 원가를 획기적으로 낮출 수 있을 것으로 기대된다.

이는 휴대용 태양전지, 웨어러블 태양전지, 색변환 창문형 태양전지 등 태양 발전 이외의 틈새 시장에 발전할 것으로 기대된다.

유기 태양전지의 광전변환 효율은 단위 셀에

서 8.13%까지 보고되고 있지만(Solarmer사) 인쇄공정에 의한 유기 태양전지의 효율은 3% 내외로 발표되고 있고(Konarka사) 또한 유기 태양전지를 모듈화할 경우 3%의 효율을 얻기 힘든 상태이다.

국내에서는 한국화학연구원에서 잉크젯 프린팅 공정과 에어로졸 젯 프린팅 공정에 의해 단위 유기 태양전지를 제작하여 4.2%와 4.4%의

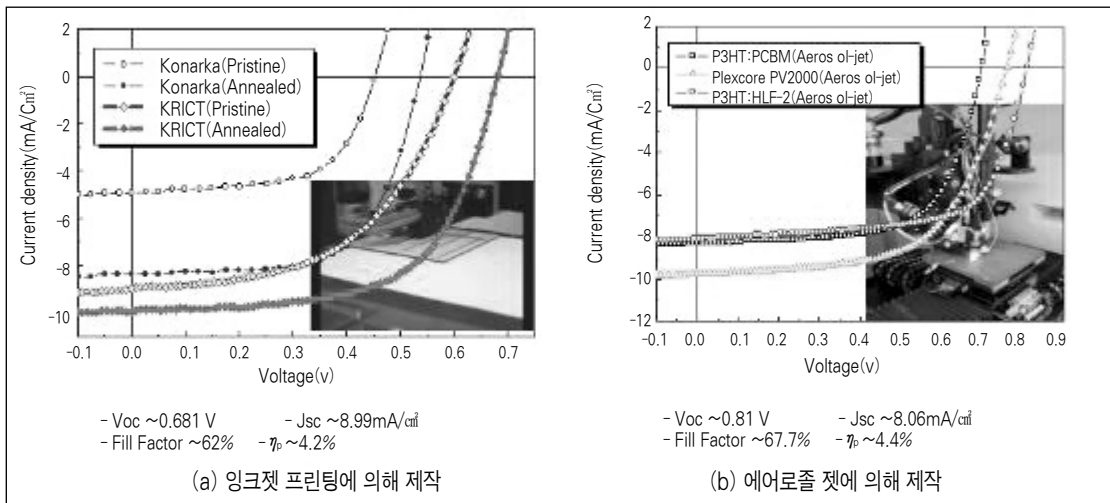
[그림 13] 유기 태양전지의 적용 분야



효율 얻었으며 ([그림 14] 참조) 100mm × 100mm (활성 면적 50cm²)인 유기 태양전지 모

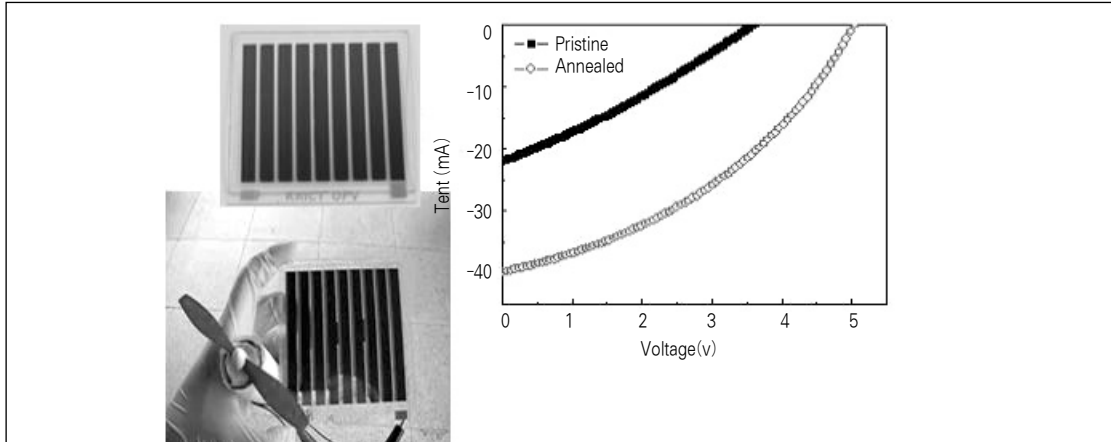
듈의 효율은 1.5%이었다 ([그림 15] 참조).

[그림 14] 다른 인쇄공정에 따른 유기 태양전지의 광전변화효율

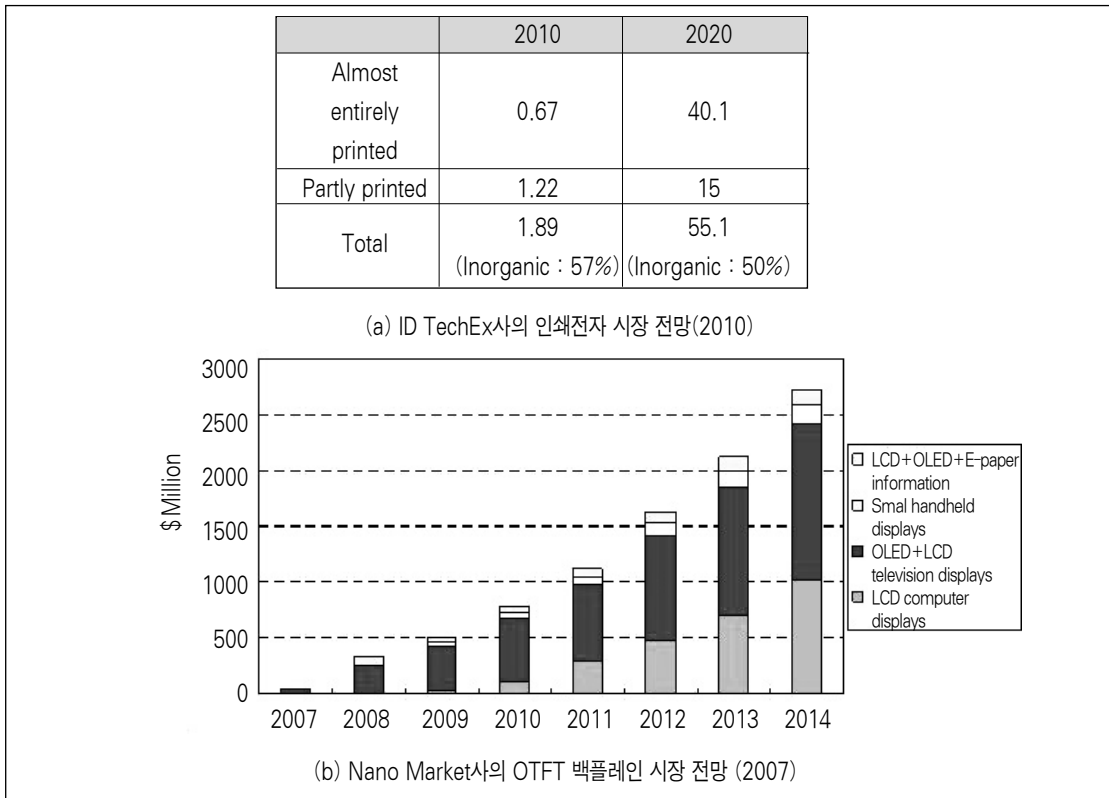




[그림 15] 대면적 (100mm×100mm(활성 면적 50cm²)) 유기 태양전지 모듈



[그림 16] 인쇄전자 및 OTFT 백플레인 시장 전망



II. 맺음말

인쇄전자 기술은 차세대 전자부품을 제조하는데 있어서 중요한 기술로 대두되고 있다. 이에 필요한 인쇄공정 장비 개발과 더불어 우수한 특성을 가지는 인쇄공정용 정보전자용 소재의 개발이 시급한 실정이다.

인쇄공정에 가장 적합할 것으로 판단되는 유기반도체는 일부 상용될 수 있는 응용분야도 있지만 아직 상용화하기에는 각 응용분야의 전자소재에서 요구되는 특성을 만족하지 못하고 있다.

특히 유기반도체의 전기적 특성에 대한 재현성 및 안정성 등에 대한 신뢰성 확보가 시급하다. 그러나 인쇄전자 기술에서 가장 필요한 소재로서의 가능성은 여전히 있기 때문에 많은 연구 자원을 투여할 필요가 있다.

또한 유기반도체가 각 응용분야별로 요구되는 특성을 만족한다고 할 지라도 인쇄공정을 하기 위해서는 그 공정에 적합한 잉크를 형성할 수 있는 기술도 더불어 개발해야 한다.

특히 롤투롤 인쇄공정에서 사용할 수 있는 잉크의 점도는 최소 50cps이상이고 적절한 잉크 점도는 300cps내외로 알려져 있다. 그러나 고분자 유기반도체 소재는 용매에 녹을 수 있는 양의 한계가 있어서 50cps의 점도도 구현하기 어려운 형편이다.

또한 저분자 유기반도체인 경우, 단독으로 용매에 녹이면 점도가 2cps 이하이어서 항상 첨가제를 같이 사용하여 각 인쇄공정에 적합한 잉크의 점도를 맞추고 있다.

그러나 첨가제가 혼합되면서 유기반도체의

특성이 저하되는 현상이 나타나므로 유기반도체의 특성을 유지해주면서 각 인쇄공정에 적합한 잉크를 형성할 수 있는 첨가제에 대한 개발도 시급하다.

유기반도체를 이용한 인쇄전자 기술에는 위와 같이 여러 가지 기술적 난관이 있으나 ID TechEx사의 인쇄전자 시장 전망에 의하면 향후 10년후에의 유기 물질을 이용한 인쇄전자 시장은 약 27조 이상으로 예측하고 NanoMarket사에서는 2014년에 OTFT백플레인 시장이 2조 5천원 이상일 것으로 예측하고 있어서 유기반도체 잉크를 이용한 인쇄전자 시장의 전망은 낙관적일 것으로 기대된다(〔그림 16〕 참조). [ko]

독 자 권 령 모 집

월간 포장계는 독자여러분들의 의견을 수용하기 위해 다양한 의견의 독자컬럼을 모집합니다.

어떠한 의견이라도 좋습니다.

포장인의 독설을 펼칠 지면을 할애하니 많은 참여 기다립니다.

필자는 밝히지 않겠습니다.

월간 포장계 편집실

TEL : (02)2026-8655~9

E-mail : kopac@chollian.net