

논문 2011-48SD-3-2

PVP(Poly 4-vinylphenol) 게이트 유전체의 표면에너지 차이를 이용한 유기박막트랜지스터 어레이의 소스/드레인 전극 인쇄공정

(A Printing Process for Source/Drain Electrodes of OTFT Array by using Surface Energy Difference of PVP (Poly 4-vinylphenol) Gate Dielectric)

최 재 철*, 송 정 근**

(Jae-Cheol Choi and Chung-Kun Song)

요 약

본 논문에서는 간단하면서도 수율 높은 유기박막트랜지스터(OTFT)의 소스/드레인 전극 형성을 위한 인쇄공정을 제안하였다. 게이트 유전체인 PVP (poly 4-vinylphenol)에 불소계 화합물을 3000 ppm 첨가하여 표면에너지를 56 mJ/m^2 에서 45 mJ/m^2 로 줄이고, 소스/드레인 전극이 형성될 영역은 포토리소그라피로 형상화 한 후 산소 플라즈마로 선택적으로 표면처리하여 표면에너지를 87 mJ/m^2 로 높임으로써 표면에너지 차이를 극대화 하였다. G-PEDOT:PSS 전도성 고분자를 브러쉬 인쇄공정으로 소스/드레인 전극 영역 주변에 도포하여 전극을 성형하였으며, OTFT 어레이 (16x16)에서 약 90% 가까운 수율을 나타내었다. 불소계 화합물을 첨가한 PVP와 펜타센 반도체를 사용한 OTFT의 성능은 첨가하지 않은 소자와 비교하여 큰 차이가 없었으며, 이동도는 $0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 로서 전기영동디스플레이(EPD) 시트를 구동하기에 충분한 성능이었다. OTFT 어레이에 EPD 시트를 부착하여 성공적인 작동을 확인하였다.

Abstract

In this paper, we proposed a simple and high-yield printing process for source and drain electrodes of organic thin film transistor (OTFT). The surface energy of PVP (poly 4-vinylphenol) gate dielectric was decreased from 56 mJ/m^2 to 45 mJ/m^2 by adding fluoride of 3000ppm into it. Meanwhile the surface energy of source and drain (S/D) electrodes area on the PVP was increased to 87 mJ/m^2 by treating the areas, which was patterned by photolithography, with oxygen plasma, maximizing the surface energy difference from the other areas. A conductive polymer, G-PEDOT:PSS, was deposited on the S/D electrode areas by brushing painting process. With such a simple process we could obtain a high yield of above 90 % in 16 x 16 arrays of OTFTs. The performance of OTFTs with the fluoride-added PVP was similar to that of OTFTs with the ordinary PVP without fluoride, generating the mobility of $0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, which was sufficient enough to drive electrophoretic display (EPD) sheet. The EPD panel employing the OTFT-backpane successfully demonstrated to display some patterns on it.

Keywords : G-PEDOT/PSS, 표면에너지 제어, 불소계 화합물, 유기박막 트랜지스터 하판

I. 서 론

* 학생회원, ** 정회원, 동아대학교 전자공학과

(Dept of Electronics Eng., Dong-A University)

※ 본 연구는 2010년 동아대학교 교내 연구비의 지원으로 수행되었음.

접수일자:2010년12월23일, 수정완료일:2011년2월10일

용액공정은 고온 저압의 진공 박막 증착 기술을 대체할 기술로서 저온공정이 가능하므로 유연한 기판 위에 제작이 유리하고 저가생산이 가능하므로 디스플레이 구

동소자 및 전자중이, 전자정보태그 등 여러 분야에서 적용하기 위하여 연구되어지고 있다^[1~3].

유기박막트랜지스터(OTFT)의 소스와 드레인 전극을 위한 용액공정에서는 전도성 고분자인 PEDOT/PSS (poly 3, 4-ethylenedioxythiophene / poly styrene sulfonate)가 널리 연구되어지고 있다^[4~5]. PEDOT/PSS는 용액공정 장점뿐만 아니라 흔히 사용되는 은 잉크 (Ag Ink)에 비해 유기 반도체인 펜타센, Tips-펜타센 등과 일함수의 차이가 작아 에너지 장벽이 낮으므로 우수한 성능을 기대할 수 있다. 하지만 PEDOT/PSS는 전도도가 낮으므로 이것을 향상시키기 위해 많은 연구가 되어왔고 glycerol^[6], diethylene glycol (DEG)^[7~8], ethylene glycol^[9~10], dimethylsulfoxide (DMSO)^[11], sorbitol^[12~13] 등을 첨가하여 전도도를 수십에서 수백배 향상시켰다.

PEDOT/PSS를 인쇄하는 방법으로는 여러 가지가 있지만 접촉식 인쇄방법은 PDMS(polydimethylsiloxane) 스탬프를 이용한 마이크로 접촉 인쇄(micro-contact printing)가 비접촉식 인쇄방법으로는 잉크젯 프린팅(inkjet printing)이 대표적이다^[14~15]. PDMS 스탬프를 이용할 경우에는 전이를 위해 스탬프 표면처리가 필요할 뿐만 아니라 장시간의 접촉시간, 스탬프 균일도 등의 문제로 대면적 인쇄에 어려움이 따른다^[16]. 잉크젯 프린팅 또한 분사되는 액적의 통계적인 변이와 노즐 클로킹 현상^[17] 등으로 일정한 패턴의 형성이 힘들고 해상도는 20~50um로 제한적이다. 그러므로 OTS (Octadecyltrichlorosilane)처리 또는 추가공정을 이용한 패터닝 방법등이 개발되어 왔지만 대면적 인쇄에 있어서는 미흡한 단계이다^[18~20].

본 논문에서는 OTFT의 게이트 유전체로 사용되는 polyvinylphenol(PVP)에 불소계 화합물을 첨가하여 소스/드레인 전극 영역과 그 외 영역의 표면에너지 차이를 극대화함으로써 대면적 기관에서 소스/드레인 전극 형상화의 수율을 제고할 수 있었다. 전극 재료로서 글리세롤을 첨가한 PEDOT/PSS (G-PEDOT/PSS)를 사용하였으며, 표면에너지 차에 의하여 브러쉬 인쇄공정으로^[21~22]과 같은 간단한 방법으로도 OTFT 어레이 (16×16)를 성공적으로 제작할 수 있었다.

II. 실험

OTFT는 그림 1과 같이 소스와 드레인 전극이 게이

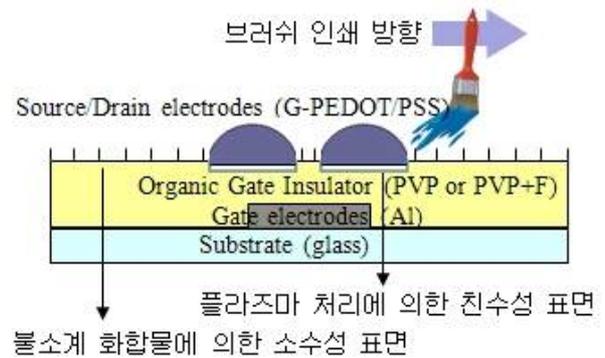


그림 1. OTFT 구조 및 브러쉬 인쇄공정 개요도

Fig. 1. The schematic diagram of OTFT structure fabricated by brush printing process.

트 유전체 위에 위치하는 하부전극 구조로 제작하였다. 게이트 전극으로는 알루미늄을 사용하여 세척된 유리기판 위에 100 nm 두께로 증착하고 포토 리소그래피 공정으로 형상화하였다.

소스와 드레인 전극 형상화 시 게이트 유전체의 표면에너지 변화의 효과를 관찰하기 위하여 순수한 PVP, 불소계 화합물을 1000 ppm과 3000 ppm을 각각 첨가한 PVP 등 3종류를 사용하였다. 불소계 화합물은 Dainippon 사의 MCF350SF를 사용하였다. PVP는 1000 rpm 에서 30초로 스핀 코팅하여 110 °C 오븐에서 10분, 200 °C 오븐에서 30분 동안 경화시켰다. PVP에 대한 자세한 공정은 참고문헌^[23]에서 확인할 수 있다. XPS (X-ray Photoelectron Spectrometer)로 불소의 함량을 측정하였고, 접촉각으로 표면에너지를 측정하여 그 영향을 비교분석하였다.

소스/드레인 전극영역을 포토리소그래피 공정으로 형상화하였고, 그 영역을 산소 플라즈마 처리하여 친수성으로 변화시킴으로써 그 외 영역과 에너지 차이를 극대화 하였다. 소스/드레인 전극으로 PEDOT/PSS 사용하였으며, 전도성을 향상시키기 위해 글리세롤을 10 wt% 첨가하였다 (이하 G-PEDOT/PSS라고 함.)^[6]. G-PEDOT/PSS를 브러쉬 인쇄공정과 같이 아주 간단한 공정으로 성형함으로써 OTFT 어레이에서 공정 보다는 표면에너지 차에 의한 수율의 향상을 보고자 하였다. 제작된 G-PEDOT/PSS 전극을 150 °C 오븐에서 30분 동안 경화하였다. 마지막으로 펜타센 반도체를 증착하였다. 소자는 keithley 4200 반도체분석장비로 성능을 측정하였다. 그리고 3D profiler (NV-E1000 Nano system)를 사용하여 형상을 분석하였다.

III. 결 과

PVP의 불소계 화합물 첨가에 의한 표면의 변화는 XPS 분석을 통하여 표면 구성원소를 알 수 있고 접촉각을 측정함으로써 표면에너지를 구할 수 있다.

그림 2에서는 XPS 분석을 통해 표면을 구성하는 원소를 나타내었고 불소계 화합물의 첨가비율이 높을수록 표면의 불소량은 증가하며 표면에 균일하게 불소가 분산되어 있음을 알 수 있다.

또한 불소계 화합물은 낮은 표면에너지를 가지는 것으로 알려져 있다.^[24-25] 그러므로 PVP의 불소계 화합물 첨가 비율이 높을수록 표면의 불소량이 증가하므로 낮은 표면에너지를 가지며, 그림 3에서 보듯이 PVP에서도 불소계 화합물의 첨가 비율이 증가함에 따라 접촉각은 증가하고 표면에너지는 감소함을 알 수 있다.

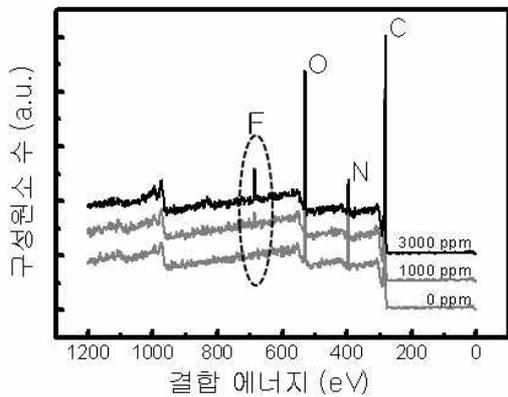


그림 2. 불소계 화합물 첨가 비율에 따른 PVP의 구성 원소
Fig. 2. The chemical elements of PVP according to the contents of fluorides.

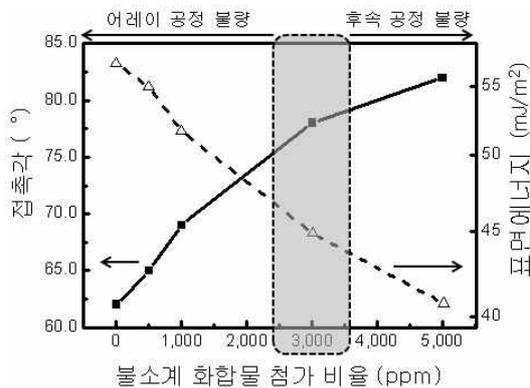


그림 3. 불소계 화합물 첨가 비율에 따른 PVP의 접촉각 및 표면에너지
Fig. 3. The contact angle and surface energy of PVP according to the contents of fluorides.

PVP는 불소계 화합물 첨가 비율이 0 ppm에서 5,000 ppm으로 증가함에 따라 표면에너지는 56 mJ/m²에서 40 mJ/m²으로 감소하였고, 접촉각은 63°에서 83°로 증가하였다.

반면에 산소 플라즈마를 처리한 소스/드레인 전극 영역의 접촉각과 표면에너지는 각각 12°와 87 mJ/m²이었다. 이와 같이 소스/드레인 전극과 주변 영역의 표면에너지 차이를 2배 이상으로 만들으로써 브러쉬 인쇄공정과 같은 간단한 방법으로도 전극을 형성할 수 있었다.

그러나 불소계 화합물 첨가 비율이 3000 ppm 이상이 되면 PVP의 소수성이 강해지므로 후속 공정에서 포토레지스터의 코팅성이 불량하여 후속공정이 불가능해지며, 3000 ppm 이하일 경우 표면에너지 차이가 충분하지 않아 G-PEDOT:PSS가 전극 영역으로 잘 분리되지 않았다. 불소계 화합물의 첨가 비율에 따른 OTFT 어레이에서 소스/드레인 전극 패턴 사진이 그림 4에 나타나 있다. 그림 4에서 알 수 있듯이 표면에너지의 차이가 상대적으로 작은, 불소계 화합물을 첨가하지 않은 PVP와 1000 ppm 첨가한 PVP에서는 소수성이 약하므로 채널 사이의 G-PEDOT/PSS가 그대로 건조되면서 채널이 잘 형성되지 않는다. 하지만 표면에너지 차이를 극대화 시킨 3000 ppm 첨가한 PVP에서는 채널 사이에서 소수성이 강하므로 G-PEDOT/PSS가 젖지 않아 채널

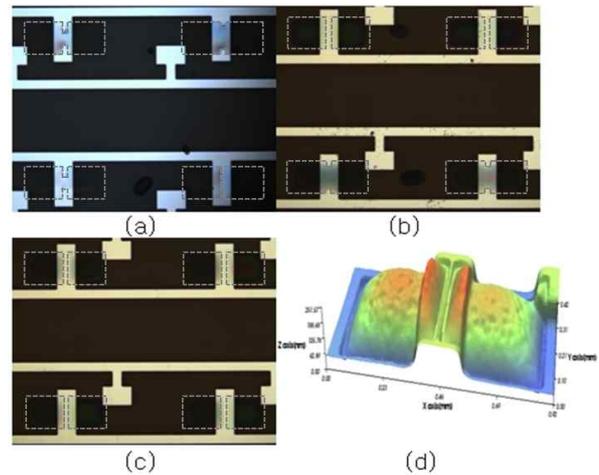


그림 4. 불소계 화합물 첨가 비율에 따른 OTFT 어레이에서 소스/드레인 전극 사진; a) 0 ppm, b) 1000 ppm, c) 3000 ppm, d) c) 전극의 3차원 사진
Fig. 4. The pictures of source/drain electrodes in OTFT array according to the contents of fluorides: a) 0 ppm, b) 1000 ppm, c) 3000 ppm, d) 3D image of c) electrode.

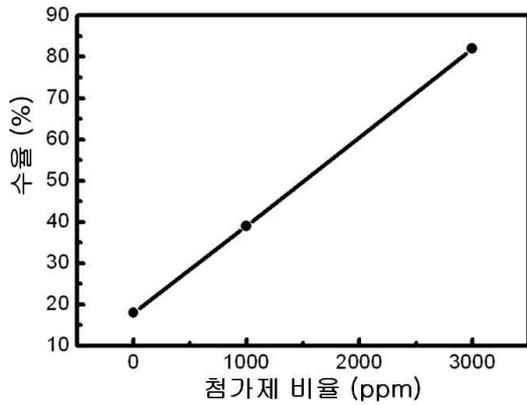


그림 5. 브러쉬 인쇄공정으로 제작한 OTFT 어레이 (16x16)에서 불소계 화합물 첨가 비율에 따른 소스/드레인 전극의 수율

Fig. 5. The yield of source/drain electrodes fabricated by brush printing in OTFT array (16x16) according to the contents of fluorides.

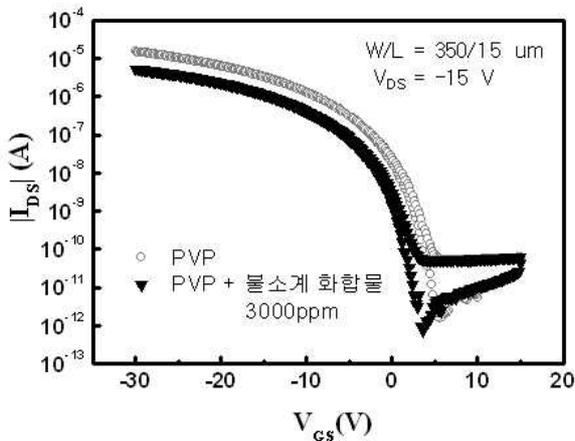


그림 6. 불소계 화합물을 첨가한 PVP와 첨가하지 않은 PVP의 유기박막 트랜지스터 성능 비교

Fig. 6. The comparison of transfer characteristics of OTFTs using the ordinary PVP and fluorides doped-PVP gate dielectric.

형성이 잘 되었으며, 브러쉬 인쇄공정과 같은 간단한 공정으로도 90% 가까운 성공률을 나타내었다. 이렇게 형성된 소스/드레인 전극의 3차원 형상이 그림 4d)에 나타나 있고 전극의 두께는 200 nm 이었다.

그림 5는 그림 3의 OTFT 어레이 (16x16)에서 불소계 화합물 첨가 비율에 따른 소자의 수율을 보여준다. 수율은 전체 소자 수에 대한 소스/드레인 전극의 간격이 성공적으로 형성된 소자의 비율을 백분율로 나타내었고 3000 ppm에서 패턴이 가장 잘 형성되었으며 수율은 82 % 이상이었다.

그림 6에서 불소계 화합물 3000 ppm 첨가한 PVP를

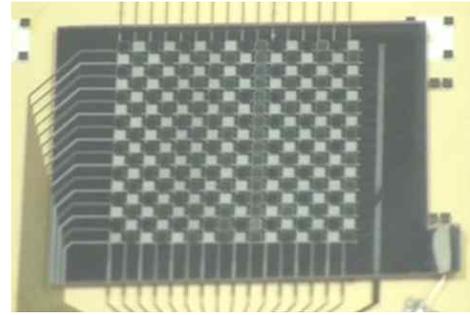


그림 7. 불소계 화합물 3000 ppm을 첨가한 PVP와 브러쉬 인쇄공정으로 소스/드레인 전극을 제작한 OTFT 어레이에 전기영동디스플레이(EPD) 시트를 부착한 OTFT-EPD 패널

Fig. 7. The OTFT-EPD panel in which OTF array employed PVP containing 3000 ppm of Fluorides and S/D electrodes made by brush printing process.

사용하여 제작한 소자의 특성을 첨가하지 않은 소자와 비교하였다. 불소계 화합물을 첨가하지 않은 소자는 이동도 $0.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, on-off 전류비 9.07×10^6 , 문턱전압 0.07 V , S/S 1.5 V/decade 의 특성을 보였고, 3000 ppm 첨가한 소자는 이동도 $0.09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, on-off 전류비 1.87×10^6 , 문턱전압 -2.6 V , S/S 1.1 V/decade 의 특성을 나타내었다. 불소계 화합물에 의해 소자의 성능은 조금 저하되지만 모든 특성이 전기영동 디스플레이 패널 구동 가능한 유기박막 트랜지스터의 성능을 나타내었다.

OTFT 어레이의 성능을 확인하기 위하여 불소계 화합물 3000 ppm을 첨가한 PVP와 브러쉬 인쇄공정으로 소스/드레인 전극을 제작한 어레이에 전기영동디스플레이(EPD) 시트를 부착하여 동작을 확인하였다. 그림 7에서 보듯이 OTFT-EPD 패널은 성공적으로 작동하였으며, 이는 OTFT 어레이가 잘 동작함을 반증하는 것이다.

IV. 결 론

본 논문에서는 대면적 플라스틱 기관에 OTFT 어레이를 제작하는데 있어서 간단하고 수율 높은 소스/드레인 전극 인쇄공정을 제안하였다. PVP 게이트 유전체에 불소계 화합물을 혼합하여 표면에너지(45 mJ/m^2)를 줄이고 소스/드레인 전극이 형성될 영역은 산소 플라즈마로 선택적으로 표면처리하여 표면에너지(87 mJ/m^2)를 상대적으로 증가시켜 표면에너지 차이를 약 2배 정도로

극대화하였다. 그 결과 G-PEDOT:PSS를 브러쉬 인쇄 공정과 같은 간단한 공정으로도 전극 영역에만 선택적으로 전극을 성형할 수 있었다. 불소계 화합물의 함량은 3,000 ppm이 가장 적합하였으며, OTFT 어레이 (16x16)에서 90% 가까운 수율을 나타내었다. OTFT의 성능은 불소계 화합물을 첨가하여도 첨가하지 않은 소자와 차이가 없었다.

감사의 글

이 논문은 2010년 동아대학교 교내 연구비의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] T. W. Lee, Y. H. Byun, B. W. Koo, I. N. Kang, Y. Y. Lyn, C. H. Lee, L. S. Pu and S.Y. Lee, *Adv. Mater.* 17, 2180 (2005).
 [2] R. Parashkov, E. Backer, G. Ginev and W. Kowalsky, *J. Appl. Phys.* 95, 1594 (2004)
 [3] Mi-young Lee, Myung-Won Lee, Ji-Eun Park, Jong-Seung Park, Chung-Kun Song, *Microelectronic Engineering*, 87, 1922 (2010)
 [4] T. Kawase, H. Sirringhaus, R. H. Friend and T. Shimoda, *Adv. Mater.* 13, 1601 (2001).
 [5] M. Lefenfeld, G. Blanchet and J. A. Rogers, *Adv. Mater.* 15, 1188 (2003).
 [6] M. W. Lee, M. Y. Lee, J. C. Choi, J. S. Park and C. K. Song, *Org. Electron.* 11, 854 (2010).
 [7] X. Crispin, F. L. E. Jakobsson, A. Crispin, P. C. M. Grim, P. Andersson, A. Volodin, C. van Haesendonck, M. V. der Auweraer, W. R. Salaneck and M. Berggren, *Chem. Mater.* 18, 4354 (2006).
 [8] K. Tvingstedt and O. Inganäs, *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.) 19, 2893 (2007).
 [9] J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li and J. Shinar, *Polymer* 45, 8443 (2004).
 [10] S. Ashizawa, R. Horikawa and H. Okuzaki, *Synth. Met.* 153, 5 (2005).
 [11] J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee and J. Joo, *Synth. Met.* 126, 311 (2002).
 [12] F. Zhang, M. Johansson, M. R. Andersson, J. C. Hummelen and O. Inganäs, *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.) 14, 662 (2002).
 [13] S. Admassie, F. L. Zhang, A. G. Manoj, M. Svensson, M. R. Andersson and O. Inganäs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90, 133 (2006).

[14] X. Wang, M. Ostblom, T. Johansson, O. Inganäs, *Thin Solid Film* 449, 125 (2004)
 [15] F. Xue, Y. Su, K. Varaharamyan, *IEEE Transactions on Electron Device* 52, 1982 (2005)
 [16] A. Blumel, A. Klug, S. Eder and U. Scherf, *Org. Electron.* 8, 389, (2007)
 [17] B. J. de Gans, E. Kazancioglu, W. Meyer, and U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* 25, 292 (2004)
 [18] 추병권, 최정수, 김건정, 이선희, 박규창, 장진, *한국진공학회지* 15권 4호, 354 (2006)
 [19] K. S. Lee, G. B. Blanchet, F. Gao and Y. L. Loo, *Appl. Phys. Lett.* 86, 074102 (2005)
 [20] J. Z. Wang, Z. H. Zheng, H. W. Li, W. T. S. Huck and H. Sirringhaus, *Nature Materials* 3, 171 (2004)
 [21] S. S. Kim, S. I. Na, J. Jo, G. Y. Tae and D. Y. Kim, *Adv. Mater.* 19, 4410 (2007)
 [22] M. OOE, R. Satoh, S. Naka, H. Okada and H. Onagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, 4529 (2003)
 [23] 변현숙, 허영현, 정현, 황성범, 송정근, *대한전자공학회 하계합동학술대회 논문집* 27권 1호, 375 (2004)
 [24] 하종욱, 박인준, 이수복, *고분자과학과 기술*, 13권 6호, 744 (2002)
 [25] E. F. Hare, E. G. Shafrin and W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.* 5, 236 (1954)

저자 소개



최재철(학생회원)
 2009년 동아대학교 전자공학과
 2010년~현재 동아대학교
 전자공학과 석사 과정.
 <주관심분야 : OTFT, 반도체,
 Flexible Display, Printed
 Electronics>



송정근(정회원)
 1980년 서울대학교 전자공학과
 학사 졸업.
 1984년 서울대학교 전자공학과
 석사 졸업.
 1992년 University of Cincinnati
 Electrical and Eng.
 공학 박사

1993년~현재 동아대학교 전자공학과 정교수
 <주관심분야 : 나노유기소자, 분자 전자소자,
 Flexible Electronics, Flexible Display>