

P3HT(poly-3-hexylthiophene)를 이용한 고분자 유기 TFT 제작을 위한 Ink-jet printing 기술 응용

김준영, 송대호, 이용균, 박태진, 권순갑, 강문효, 이선희, 한승훈, 조상미, 김준희 장진
경희대학교 차세대 디스플레이 연구센터

Application of Ink-jet Printing Technology for Fabrication of Polymer Organic TFT using P3HT(poly-3-hexylthiophene)

Jun-Young Kim, Dae-Ho Song, Yong-Kyun Lee, Tae-Jin Park, Soon-Kab Kwon, Mun-Hyo Kang,
Sun-Hee Lee, Seung-Hoon Han, Sang-Mi Cho, Jun-Hee Kim and Jin Jang
Advanced Display Research Center, Kyung Hee University

Abstract

본 논문에서는 p-type 고분자 물질인 P3HT (Poly-3-hexylthiophene)를 잉크젯 프린팅 방식으로 활성화층을 적층함으로써 Organic thin film transistor를 제작하여 이에 대한 특성을 연구하였다. Piezoelectric 방식의 잉크젯 프린팅을 이용하여 P3HT single drop jetting시 두께 150 ~ 200 Å, 직경 약 70 ~ 80 um정도의 drop profile을 얻을 수 있었다. P3HT의 solvent로서 Chlorobenzene을 사용하여 농도 약 0.5 wt.%의 Ink-jet용 ink를 제작하여 이를 Channel Width 37, 236 um 크기의 Au 전극 위에 jetting 하여 각각의 특성을 측정하였다. 상기 실험은 상온의 외부환경에서 실시되었으며 실험 결과 최대 $\mu = 1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$, $I_{on}/I_{off} = 10^3 \sim 10^4$ 정도로서 off current가 높은 편이나 이동도 측면에서는 다른 방법의 박막 증착 실험결과와 비교할 때 동등 수준의 결과를 얻을 수 있었다.

Key Words : Ink-jet printing, P3HT, Organic transistor

1. 서 론

최근 Flexible display에 대한 관심이 높아지면서 각종 유기 재료를 이용한 thin film transistor에 대한 연구가 활발하다. 현재까지 유기 박막 트랜지스터의 활성화층 물질로 p-type 단분자 재료인 pentacene이 기존의 a-Si:H을 이용한 TFT보다 우수한 성능을 보이고 있다[1]. 이러한 pentacene의 우수한 특성에도 불구하고 박막의 증착 및 patterning에 있어서는 비교적 까다로운 공정이 필요하다. 이에 비해 P3HT등과 같은

solution process가 가능한 고분자 물질은 유기용매를 이용한 박막 증착의 공정이 비교적 간단하여 향후 저가격, 대면적 디스플레이의 적용에 있어서 유리한 점이 많다고 할 수 있다. P3HT를 이용한 박막의 적층 방법에는 spin coating, dip coating[2], ink-jet printing[3], contact printing[4] 등의 방법들이 연구되고 있으며 이들 중 고분자막의 patterning에 있어서는 잉크젯을 이용한 printing 방식이 향후 양산 적용 측면에서 전망이 밝다고 볼 수 있다. 현재 사용되어 지고 있는 여러 프린팅 방식 중에서도 voltage driving에 의한 Drop on demand 방식의 piezoelectric 프린팅 방법이 유기 박막 트랜지스터의 제조에 가장 적합

한 것으로 판단되는데 이는 다른 프린팅 방식과 비교할 때 고해상도 적용에 대비한 미세 patterning이 가능하기 때문이라고 할 수 있다.

본 논문에서는 piezoelectric 방식의 잉크젯 설비를 사용하여 printing하는 방법으로 P3HT를 활성화층으로 하는 트랜지스터를 제작해 그 특성을 살펴보고자 한다.

2. 실험

본 실험에 쓰인 유기 박막 트랜지스터는 bottom contact 방식을 적용하였다(그림 1). 먼저 유리기판 위에 1000 Å 두께의 AlNd를 증착 후 사진식각 방법으로 gate 전극을 patterning한 후 gate insulator로서 PVP 유기막을 4500 Å 두께로 spin coating 후 vacuum oven에서 180 °C 4시간동안 curing하였다. 그 후 source/drain 전극으로 Cr/Au를 각각 30 / 500 Å 두께로 증착 후 사진식각 방법으로 patterning 하였다. 이 때 형성된 channel의 Length는 6 μm, Width는 각각 236, 37 μm이다.

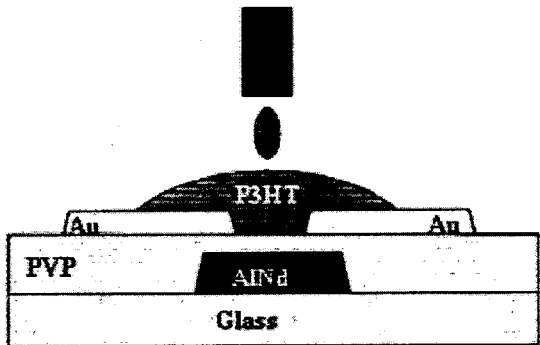


그림 1. Ink-jet printing에 의해 제작된 OTFT 단면도

활성화층의 printing을 위한 사전 작업으로 용매의 증발로 인한 print head nozzle의 막힘 방지를 위해 끓는점이 높은 chlorobenzene(bp 132 °C)을 0.2 μm짜리 필터를 사용하여 filtering 후 regioregularity 98 %인 P3HT(Aldrich)를 녹여 농도 0.5 wt.%의 ink solution을 제작하여 Litrex사의 piezoelectric 잉크젯 설비(그림 2)를 이용하여 jetting하였다. 이 때 jetting에 요구되는 ink의 점도, 속도, voltage 등은 사전 반복 실험을 통해

최적화 되었다. 이때 사용된 print head는 spectra사 SE - 128 모델로서 nozzle diameter 및 pitch가 각각 35 μm와 508 μm이고 nozzle의 총 개수는 128개이다. 또한 최대 jetting volume 및 frequency는 각각 30 pL와 40 kHz이다. 프린팅 공정은 상온의 외부환경에서 모두 진행되었으며 printing 후 TFT 소자의 측정은 HP 4145B로 실시하였다.

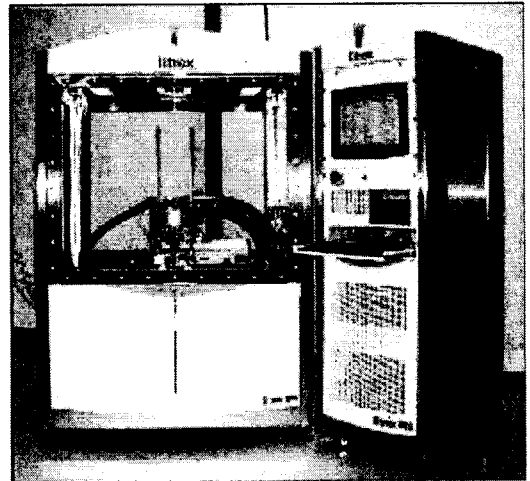


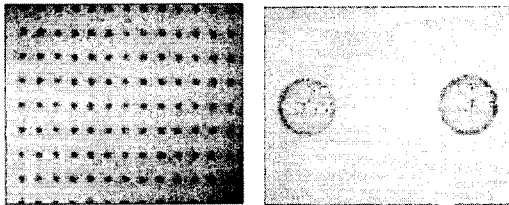
그림 2. 실험에 사용된 Litrex사의 80L Ink-jet printing 설비의 모습

3. 결과 및 고찰

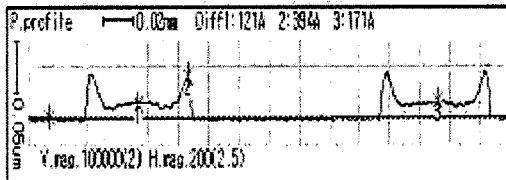
3.1 Bare Glass 위에 jetting된 drop matrix

먼저 ink-jet printing을 위해서는 높은 끓는점을 가지는 용매가 필요하다. 왜냐하면 일반적으로 사용되는 chloroform을 사용 시에는 빠른 증발로 인한 print head nozzle의 막힘(clogging) 현상이 발생하여 printing이 제대로 이루어 지지 않으므로 본 실험에서는 끓는점이 132 °C로 비교적 높고 프린팅 head 및 설비와도 chemical 반응에 의한 손상이 없음이 확인된 chlorobenzene을 사용하였다. 또한 printing의 균일도 및 안정된 잉크 방울의 부피와 모양을 확보하기 위해 printing 조건의 변수들을 반복 실험과 분석을 통해 최적화 하였다. 주로 voltage, pulse width, frequency등의 조정을 통해 잉크 방울의 부피와 모양을 조정하여 원하는 위치에 적절한 양의 잉크를 jetting하는 것이 중요하다.

그림 3.은 bare 상태의 glass 위에 printing된 P3HT의 광학적 이미지와 이때 측정된 droplet의 측면 profile이다. P3HT ink를 일정한 간격으로 떨어뜨렸을 시 각 single drop의 직경은 약 75 μm 이고 박막의 두께는 평균 약 150 \AA 정도로 측정되었다. drop의 측면 profile의 모습에서 drop의 edge부분의 두께가 중앙보다 약 2배정도 높음을 알 수 있다. 이는 solvent 증발 속도의 차이로 추정되어지며 잉크의 농도 등의 변경을 통한 정확한 추가 원인 분석이 필요하다.



(a) Dot matrix의 광학 현미경 사진



(b) Drop의 두께 profile

그림 3. Bare glass 위에 jetting된 P3HT drop의 모습

3.2 P3HT가 Jetting된 트랜지스터의 특성 분석

그림 4.는 channel width 236 μm , length 6 μm 크기의 핑거 타입의 트랜지스터 위에 jetting된 P3HT drop의 모습으로 bare glass상에 jetting된 drop과 비교했을 때 drop의 모양이나 크기에 있어서 큰 차이를 보이지 않는다. 다만 bare glass 위에서와 마찬가지로 drop edge 부분에서 막이 두꺼워지는 현상은 그대로 존재하였다. 이러한 현상에 의한 특성변화의 영향을 최소화하기 위해서는 좀 더 정확한 기관의 정렬과 잉크제조기술이 필요하다. 본 실험에 사용된 잉크젯 장비의 drop accuracy의 오차범위는 $\pm 25 \mu\text{m}$ 으로서 다소 큰 편이다. 좀 더 정확하고 균일한 pattern printing을 위한 격벽(wall) 구조가 본 실험에서는 적용이 되지 않았으나 격벽 구조가 적용된다면 이러한 문제가 다소 해결될 수 있을 것이다.

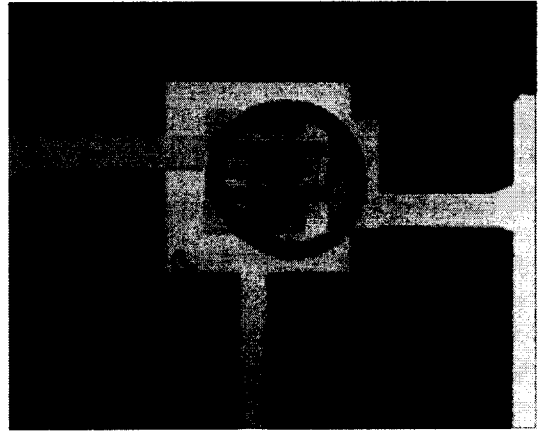
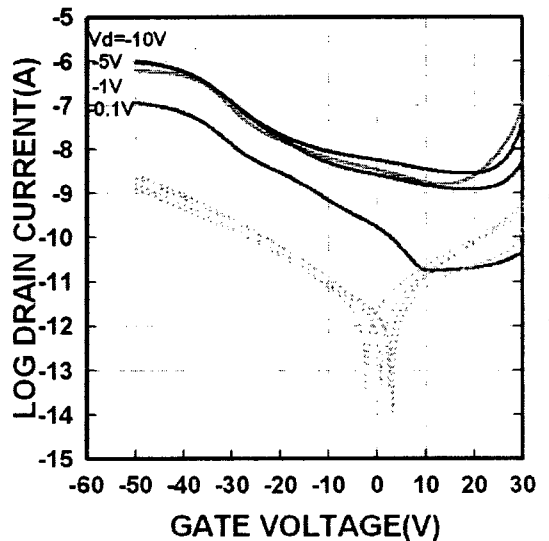
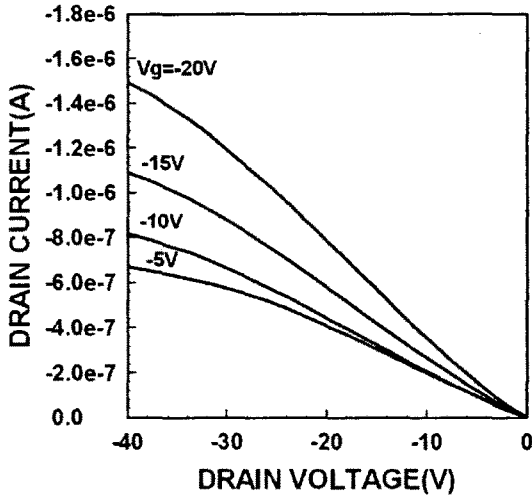


그림 4. Transistor위에 실제 jetting된 모습 (channel Width/Length : 236/6 μm)

그림 5.는 ink-jet printing으로 제작한 P3HT 트랜지스터의 transfer 특성과 output에 대한 특성 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 I_{on}/I_{off} 비는 약 $10^3 \sim 10^4$ 수준으로 좋지 않은 편이다. 이는 I_{off} 의 값이 높은 데 기인한다. 높은 I_{off} 에 대한 원인은 여러 가지가 있을 수 있으나 본 실험에서는 P3HT 막 자체의 외부환경 노출에 의한 것과 gate 유기 절연막과 활성화층 사이의 계면에서 defect state 증가에 의한 charge carrier들의 trapping이 주요한 원인으로 추정된다[5,7].



(a) transfer 특성곡선



(b) output 특성 곡선

그림 5. 측정된 transistor의 특성 곡선(channel Width/Length : 236/6 μm)

또한 포화 상태에서의 정공 이동도는 최대 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 측정 되었다. 이는 보통 알려져 있는 P3HT의 이동도($\sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)와 비교할 때 약 1/10배 수준이다. P3HT를 이용한 트랜지스터의 이동도는 고분자 자체의 head to tail regioregularity와 막 형성 시 하부 절연막의 표면 처리에 따른 고분자의 정렬상태와 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다 [6,7]. 이를 바탕으로 좀 더 자세한 막 특성의 분석을 통한 개선이 필요하다.

4. 결론

본 연구에서는 solution process가 가능한 공액 고분자 물질인 P3HT를 이용하여 저온 공정 및 대면적화에 유리한 Ink-jet printing 방식을 통해 bottom contact 방식의 유기 박막 트랜지스터를 제작해 보았다. Ink-jet printing 방식에 의해 제작된 고분자 유기 박막 트랜지스터의 특성은 점멸비 (I_{on}/I_{off}) 약 $10^3 \sim 10^4$, 포화영역에서의 정공 이동도가 최고 약 $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 측정 되었다.

이번 실험에서 Ink-jet 기술의 적용을 위해서는 노즐의 막힘을 방지하기 위해 높은 boiling point를 가지는 용매가 사용되어야 하고 균일하고 정확한 jetting을 위해 최적화된 잉크조건이 필요하며 이러한 조건들이 트랜지스터의 특성에 중요한 영향을 미침을 알 수 있었다. P3HT의 적층이 상온 대기 중에서 실시되었다는 점을 고려할 때 열처리와 같은 활성화층과 gate 절연막 사이의 계면 특성 개선을 위한 추가적인 실험을 통해 보다 나은 결과를 얻을 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfantols, *Adv. Mater.* 14, p. 99, 2002.
- [2] G Wang, T. Hirasu, D. Moses, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, 146, p. 127 (2004).
- [3] Speakman, et. al., "High performance organic semiconducting thin films:Ink jet printed polythiophene [rr-P3HT]", *Organic Electronics*, Vol. 2, p. 65, 2001.
- [4] S. K. Park, et. al., "Electrical characteristics of poly (3-hexylthiophene) thin film transistors printed and spin-coated on plastic substrates", *Synth. Met.*, 139, p. 377, 2003
- [5] I. Kymissis, C.D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, "High-Performance Bottom Electrode Organic Thin-Film Transistors", *IEEE Trans. Electron. Devices*, 48, p. 1060, 2001.
- [6] H. Sirringhaus, et. al., "Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers", *Nature*, Vol. 401, p. 685, 1999.
- [7] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, "Integrated, high-mobility polymer field-effect transistors driving polymer light-emitting diodes", *Synth. Met.*, 102, p. 857, 1999.