

나노입자 직접 나노임프린팅을 이용한 유연전기소자의 구현 Flexible Electronics Fabrication by metal nanoparticle direct nanoimprinting

*#고승환¹, 박인규¹

*#S.H. Ko (maxko@kaist.ac.kr)¹, I. Park¹

¹ 카이스트 기계공학과

Key words : Metal nanoparticle, nanoimprinting, flexible electronics, organic field effect transistor

1. 서론

고분자 기판위에 전기전자소자를 만드는 기술은 최근에 저가의 대면적 전기기기를 만드는 분야에서 크게 각광을 받고 있다. [1,2] 현재 고성능 전자소자를 제조하기 위해 많이 이용되고 있는 진공증착(vacuum deposition)과 광식각(photolithography) 패터닝은 주로 무기물질(inorganic material)에 대해 최적화 되어 있다. 하지만 유연한 고분자 기판은 기본적으로 광식각에 많이 쓰이는 부식성의 etchant, photoresist, developer 등의 화학물질들과 함께 이용되기 어렵다. 그리고 실제적으로 기존의 무기물 위주의 공정들은 높은 온도의 공정이 많고, 많은 단계를 필요로 하며, 다양한 비 환경친화적인 물질들을 배출하고 따라서 굉장히 고가의 공정들이다. [3] 고해상도의 직접 프린팅기술(direct patterning technique)는 게이트 전극(gate electrode), 소스(source), 드레인(drain) 전극, 반도체물질(semiconductor)등의 다양한 기능성물질의 진공증착과 광식각 패터닝 방법을 대체할 수 있는 방법으로 인식되어지고 있다. 다양한 직접 패터닝 방법으로 micro contact printing[1], drop-on-demand inkjet printing [3], solid state embossing[4], screen printing[5], laser induced forward transfer[6], nanoimprinting[7] 등이 있다. Inkjet printing 은 물질 선택의 다양성과 패터닝의 용이성 때문에 많은 분야에서 이용되고 있으나 해상도가 20~50 micron 으로 제한되어 있기 때문에 고기능성의 전자소자를 만들기에는 부적합하다.[8,9] 나노임프린팅은 수십~수백나노의 고해상도를 구현할 수 있는 유일한 직접프린팅 방법이지만 공정의 특성상 패터닝 하려는 물질이 유체와 같은 성질을 띄어야 하기 때문에 저온에서 녹거나 유리전이(glass transition)를 나타내는 물질에 제한적으로 이용되어 왔다. 따라서 보통 녹는점이 1000°C 이상을 나타내는 금속을 나노임프린팅하기 위해서는 기존의 나노임프린팅 공정인 고분자 나노임프린팅후에 그 패턴을 금속진공증착용 lift-off 마스크나 에칭 마스크로 이용하고 있다. 따라서 나노임프린팅을 금속에 대해 이용하려면 더 이상 직접 프린팅으로 분류를 할 수 없고 다양한 직접 프린팅의 장점을 잃어버리게 된다.

본 연구에서는 금속 나노물질을 나노임프린팅 공정에 도입하여서 나노임프린팅의 장점인 고해상도를 유지하면서 금속물질을 단일 공정으로 직접 프린팅할 수 있는 신개념의 나노임프린팅 공정을 개발한다. [10,11]

2. 실험

나노물질(nanomaterial)은 큰 surface to volume ratio 때문에 벌크(bulk)에서 볼 수 없는 다양한 특성을 나타낸다. 본 연구에서 이용되고 있는 나노입자도 다양한 특성을 나타내는데 본 연구에서 특히 주목하는 특성은 열역학적 크기효과(thermodynamic size effect)때문에 나타나는 용융점의 감소효과 (melting temperature drop)이다. 예를 들어 벌크 금은 1063°C 의 높은 용융점을 나타내지만 같은 금을 계속 크기를 줄여서 나노입자로 만들었을 때 2~3 nm 정도의 나노입자는 100°C 근처의 낮은 용융점을 나타내게 된다. [12,13] 이런 큰 용융점 감소 현상은 금속 물질을

보통 1000°C 가 넘는 벌크 용융점이상으로 가공온도를 높이지 않고도 낮은 온도에서 금속을 이용할 수 있는 가능성을 열어줄 뿐만 아니라 금속 나노입자를 만들었을 때 나노잉크 (nanoink)형태로 쉽게 만들 수 있기 때문에 낮은 온도에서도 용융점 이상으로 온도를 높이지 않더라도 유체물질을 직접 패터닝할 수 있는 다양한 방법들 (나노임프린팅, 잉크젯 프린팅, 스핀코팅 등등)을 이용할 수 있게 한다.

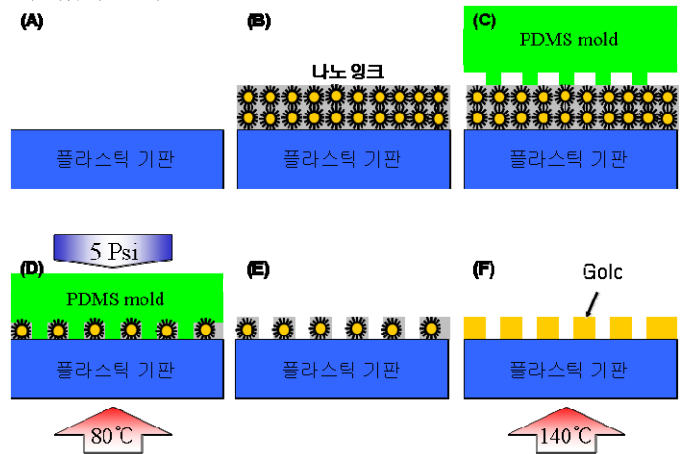


Fig. 1 Metal Nanoparticle direct nanoimprinting process

전체적인 공정은 Figure 1 에 나와있다. (A~B) 우선 two-phase method 에 의해 합성된 alkanethiol self assembled monolayer 로 코팅된 금 나노입자 (2~3nm)를 alpha terpineol 유기용매에 약 10% w.t. 로 분산을 시켜서 균질의 나노입자잉크를 만든다. 그리고 나노잉크를 플라스틱 기판위에 소량을 가한다. (C~D) 원하는 나노패턴을 가지고 있는 PDMS 몰드를 나노잉크가 가해져 있는 플라스틱 기판위에 놓고 약 5Psi 의 균일한 압력을 가한다. 그와 동시에 alpha terpineol 의 점도를 낮추기 위해 플라스틱 기판을 80°C 로 가열한다. (E) 10 분정도 나노잉크의 alpha terpineol 을 충분히 증발시켜서 나노입자 패턴을 만들고 상온으로 식힌후에 PDMS 몰드는 제거한다. (F) 나노입자 패턴을 다시 140°C 로 5 분간 가열하여 나노입자들이 용융되어 금속 패턴을 형성한다.

3. 결과 및 토론

본 공정을 통해 다양한 크기와 모양의 나노/마이크로 금속 패턴이 만들어졌다. Figure 2(A)는 양각/음각의 사각형, 원형, 숫자의 마이크로 패턴의 AFM 이미지를 보여주고 있으며 figure 2(B)는 임의의 모양의 약 80nm 최소 선폭을 가지는 나노 패턴의 구현을 보여준다. 보는 바와 같이 금속 나노입자 직접 나노임프린팅 방법을 이용하게 되면 수십 나노부터 수백 마이크로의 넓은 범위의 다양한 금속 구조체를 쉽고 빠르게 구현할 수 있다. 뿐만 아니라 금속입자 종류에 상관없이 금속나노입자형태로 존재할 수 있는 모든 물질에 대해 적용을 할 수 있으며 잉크의 점도 및 표면장력을 조절하여 원하는 공정조건을 쉽게 최적화 할 수 있다. 이러한 공정을 통해 만들어진

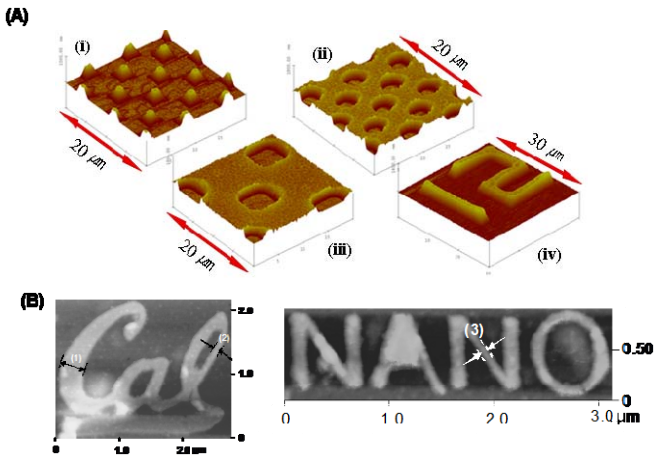


Fig. 2 Metal micro (A) and nanostructures (B) fabricated by metal Nanoparticle direct nanoimprinting process

나노/마이크로 금속 형상이 고성능 나노/마이크로 전자 소자로 이용되기 위해서는 원하지 않는 부분에 남아있는 금속나노입자가 없거나 최소화 되어야 한다. 이러한 문제점은 PDMS 와 같은 soft 한 물드를 이용하여 프린팅중에 기관과 conformal 한 접촉을 유지하고 나노잉크의 점도와 표면장력을 줄이고 물드에 dummy 구조체를 만들어 해결될 수 있었다.

금속 나노입자 직접 나노임프린팅 방법으로 통해서 고해상도의 금속 패턴을 만드는 방법을 이용하여서 채널크기가 작은 고해상도의 트랜지스터를 만들 수 있었다. 공정순서는 우선 플라스틱 기관위에 게이트 전극으로 알루미늄층이 이용되었고 그 위에 유전체(dielectric)로서 150~300nm 두께의 PVP 를 스펀코팅하여 형성하였다. 그리고 그 위에 두개의 전극인 source 와 drain 을 금속 나노입자 직접 나노 임프린팅 방법으로 형성하였으며 마지막으로 두 전극사이에 액상의 산소에 변질되지 않는 특수한 형태의 유기 반도체를 스펀코팅하여 유기박막 트랜지스터를 완성한다. 여기서 source 와 drain 전극사이의 거리가 트랜지스터 channel 을 형성한다. Figure 3(A) 는 만들어진 유기박막 트랜지스터의 구조와 공기에서도 안정된 유기 반도체의 화학적 구조를 나타내었다. Figure 3(B)는 유기박막 트랜지스터의 성능을 나타내는 transfer/output characteristics 을 나타낸다. 유기 트랜지스터는 대표적인 p-type accumulation mode 를 나타내며 $10^3 \sim 10^4$ 의 I_{on}/I_{off} ratio 와 -25V 의 threshold voltage 를 보였다. I-V transfer 특성 그래프에서 유기 반도체의 mobility 를 구하면 $0.004 \sim 0.006 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 값을 나타낸다.

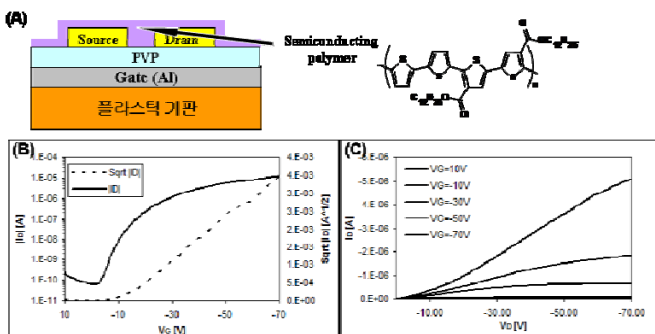


Fig. 3 (A) Structure of organic transistors with air stable semiconducting polymer. (B) Output and transfer characteristics of OFET.

본 공정을 이용해 플라스틱 기관위에 만든 트랜지스터의 성능이 기계적인 변형에 의해 어떻게 변화되나 알아보기 위해 유기박막 트랜지스터를 반복적으로 굽힐 수 있는 장치

를 만들어서 수천번에서 수만번의 반복적 굽힘을 수행한 후에 다시 트랜지스터의 output/transfer 특성을 측정하였는데 성능이 거의 변화하지 않음을 확인하였다. 따라서 본 공정을 통해서 만들어진 금속 전자소자들이 고성능 유연 전기전자장치에 이용될 수 있는 가능성을 입증하였다.

4. 결론

나노물질이 가지고 있는 특이한 성질을 이용하여 낮은 온도에서 금속 나노입자를 직접 나노임프린팅을 하는 공정을 개발하였다. 본 공정을 이용하여 단일 스텝으로 수십~수백나노수준의 고해상도의 금속구조체를 기존공정을 전혀 이용하지 않고 플라스틱 기관이 견디는 낮은 온도에서 구현할 수 있었다. 공기중에서 안정된 유기반도체 물질과 본 공정을 이용하여 고해상도의 유연 유기박막 트랜지스터를 구현하였고 수천~수만번의 반복적 굽힘에서도 특성을 잘 유지하였고 유연전자소자에서 이용될수 있음을 입증하였다.

후기

본 연구는 한국과학재단위탁과제 (G04090029)의 도움으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Zschieschang, U., Klauk, H., Halik, M., Schmid, G. and Dehm, C., Adv. Mater. 15 1147-51, 2003.
2. Redinger, D., Molesa, S., Yin, S., Farschi, R. and Subramanian, V., IEEE trans. on electron devices 51 1978-83, 2004.
3. Ko, S.H., Pan, H., Grigoropoulos, C.P., Luscombe, C.K., Frechet, J.M.J., Poulidakos, D., Nanotechnology 18, 345202, 2007.
4. Stutzmann, N., Friend, R.H., and Sirringhaus, H., Science 299 1881-84, 2003.
5. Ganier, F., Hajlaoui, R., Yasser, A., and Srivastava, P., Science 265 1684-86, 1994.
6. Ko, S.H., Pan, H., Ryu, S.G., Misra, N., C.P., Grigoropoulos, Park, H.K, Applied Physics Letters, 93, 151110, 2008.
7. Chou, S. Y., Krauss, P. R., Renstrom, P. J., Science, 272, 85-87, 1996.
8. Ko, S.H., Chung, J., Pan, H., Grigoropoulos, C.P., Poulidakos, D., Sensors and Actuators A 134, 161-168, 2007.
9. Ko, S.H., Pan, H., Grigoropoulos, C.P., Luscombe, C.K., Frechet, J.M.J., Poulidakos, D., Applied Physics Letters 90, 141103, 2007.
10. Ko, S.H., Park, I., Pan, H., Grigoropoulos, C.P., Pisano, A.P., Luscombe, C.K. Frechet, J.M.J., Nano Letters 7 (7), 1869-1877, 2007.
11. Park, I., Ko, S.H., Pan, H., Grigoropoulos, C.P., Pisano, A.P., Frechet, J.M.J., Lee, E., and Jeong, J., Advanced Materials 20, 489-496, 2008.
12. Ko, S.H., Choi, Y., Hwang, D., Chung, J., Grigoropoulos, C.P., Poulidakos, D., Applied Physics Letters 89, 141126, 2006.
13. Ko, S.H., Pan, H., Hwang, D.J., Ryu, S.G., Chung, J., Grigoropoulos, C.P., Poulidakos, D., Journal of Applied Physics 102, 093102, 2007.