http://dx.doi.org/10.7735/ksmte.2015.24.1.135

J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng.
ISSN 2283-4846(Online) / ISSN 2233-6036(Print)

Technical Papers

유연소자 응용을 위한 은 나노입자의 레이저 소결

지석영[a,c], 박원태[b], 노용영[b], 장원석[a,c*]

Laser Sintering of Silver Nanoparticle for Flexible Electronics

Seok Young Ji[a,c], Won Tea Park[b], Yong-Young Noh[b], Won Seok Chang[a,c*]

[a] *Department of Nanomechatronics, University of Science and Technology, 156 Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea*
[b] *Department of Energy and Materials Engineering, Dongguk University, Pildong 3-ga, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea*
[c] *Department of Nanomechanics, Korea Institute of Machinery and Materials, 156 Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Deajeon 305-343, Korea*

ARTICLE INFO

Article history:
Received 13 October 2014
Revised 12 November 2014
Accepted 26 November 2014

Keywords:
Laser sintering
Organic field effect transistor (OFET)
Ag nanoparticle ink
Flexible electronics

ABSTRACT

We present a fine patterning method of conductive lines on polyimide (PI) and glass substrates using silver (Ag) nanoparticles based on laser scanning. Controlled laser irradiation can realize selective sintering of conductive ink without damaging the substrate. Thus, this technique easily creates fine patterns on heat-sensitive substrates such as flexible plastics. The selective laser sintering of Ag nanoparticles was managed by optimizing the conditions for the laser scan velocity (1.0-20 mm/s) and power (10-150 mW) in order to achieve a small gap size, high electrical conductivity, and fine roughness. The fabricated electrodes had a minimum channel length of 5 μm and conductivity of 4.2×10^5 S/cm (bulk Ag has a conductivity of 6.3×10^5 S/cm) on the PI substrate. This method was used to successfully fabricate an organic field effect transistor with a poly(3-hexylthiophene) channel.

1. 서 론

최근 유연소자 기술의 등장과 함께 기존의 반도체 산업에 주축인 실리콘 기반 제조기술의 단점을 보완하기 위한 대체 기술 개발이 활발히 보고되고 있다[1,2]. 유연소자에 기반이 되는 유기 반도체는 저온에서 다양한 유연 기판 위에 화학적 센서[3,4], 로직소자[5], 디스플레이[6] 같은 다양한 소자기술 개발이 가능하다. 또한 저렴한 용액 공정, 대면적화 그리고 제작 공정이 간단하다는 장점을 가지고 있어 향후 다양한 유연 소자에 적용 가능한 기술로 주목받고 있다[1,2]. 이러한 유기반도체를 이용한 유연소자의 전극은 증착(evaporation)[4,12], 잉크젯 프린팅(inkjet printing)[7] 그리고 roll-to-roll(R2R)[8]과 같은 기술들을 사용해 오고 있다. 이 중 증착 기술은 마스크를 이용하고 R2R방식은 롤을 만들어 대량 생산을 쉽게 하는 장점을 가지고 있으나, 공정 또는 패턴이 변경되었을 때는 장비, 마스크 또는 롤을 새로 제작해야 하는 단점이 있다. 이 공정은 생산성에는 적합한 공정이지만 여러 공정과 패턴을 사용해야 하는 산업연구에는 적합하지가 않다. 다양한 패턴이나 공정을 변경할 수 있는 방식으로 잉크젯 프린팅과 레이저 주사방법이 있다. 잉

* Corresponding author. Tel.: +82-42-868-7134
Fax: +82-42-868-7884
E-mail address: paul@kimm.re.kr (Won Seok Chang).

크젯 프린팅은 패턴을 구현 후 기판 전체에 열을 가해야 되므로 패턴을 제외한 기판에 열 손상이 이뤄질 수가 있다. 본 연구에서도 사용된 레이저 주사방법은 레이저 조사에 따른 선택적 패터닝이 가능하여 기판에 열적 손상이 발생하지 않는다. 레이저 주사방법을 사용한 기존 연구들은 펄스 레이저(pulsed laser) 이용해 부분적으로 잉크를 제거하고 연속파 레이저(CW laser; continuous wave laser)를 이용해 남은 부분을 소결(sintering)하거나[9], 전극 배열(array)을 형성하지 않고 하나의 트랜지스터를 만들어 특성을 측정했다[10]. 기존 연구에서는 선택적 패터닝의 장점을 가지고 있으나 정교한 패턴이 되지 않아 전극 배열이나 복합한 집적회로(IC; integrated circuit)를 만드는데 어려움을 가지고 있었다. 본 연구에서는 연속파 레이저를 사용하여 정교한 패턴을 구현하기 위한 기술을 소개한다. 본 연구 기술을 사용하여 정교한 트랜지스터용 전극 배열을 형성하고, 추후 링 오실레이터(ring oscillator), 전파 식별(RFID; radio frequency identification) 등 복잡한 IC 회로들을 구현하기 위한 유기트랜지스터를 제작하여 기존 금 증착 기술을 사용해 전극을 형성한 유기트랜지스터와 성능특성을 비교했다.

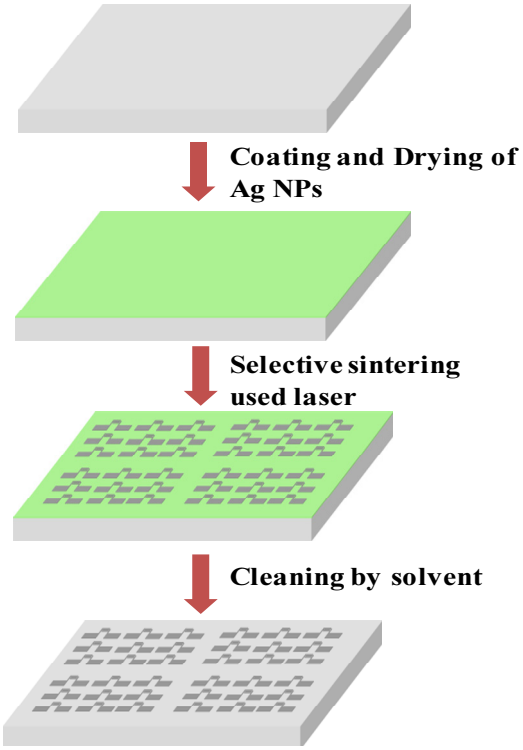

Fig. 1 Selective laser sintering process flow

2. 레이저 소결 실험

2.1 실험방법

레이저 소결 공정은 Fig. 1과 같이 3단계만으로 패턴을 구현한다. 은 나노입자 잉크(silver nano-particle ink)를 패턴 구현하고자 하는 기판에 코팅하기 위하여 스핀 코팅(spin coating)의 방법을 사용하여 100 nm의 잉크 코팅을 한 후, 기판과의 부착력(adhension)을 향상시키기 위해 낮은 온도(60°C)로 10분 동안 전열기(hot plate)에 소결한다. 레이저를 이용해 선택적 소결한 후 잉크의 용매(solvent)를 사용하여 소결되지 않은 부분만 제거하여 패턴 형성과 함께 표면의 청결도를 높혔다.

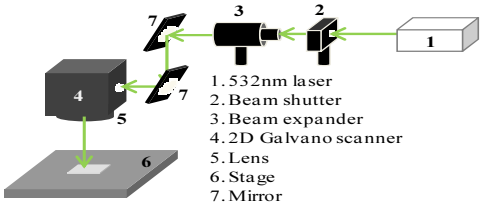

Fig. 2 Patterning system by selective laser sintering

2.2 실험장비

Fig. 2는 레이저 소결에 사용한 장비를 도식적으로 표현한 것이다. 532 nm의 파장을 가진 solid state Nd:YAG 연속파 레이저 장비(mpc6000, Ventus)는 최대 출력(maximum power): 1500 mW, 출력 안정률(power stability): <0.4% RMS, 빔 사이즈(beam size): 1.5 mm ± 0.1 mm의 특징을 가지며, 레이저 빔의 스캐닝을 위하여 사용한 갈바노 스캐너(intelliSCAN® 10, SCANLAB)는 최대 마킹 속도 (maximum marking speed): 3.0 m/s, 스캔 면적: 45 mm × 45 mm, 스캔각도(scan angle): ±22 degree 그리고 비선형성 (nonlinearity): <3.5 mrad의 특징을 갖는다. 빔 셔터는 레이 저 장비에서 나온 532 nm 연속파 레이저로 소결할 때 와 하지 않을 때에 맞춰 on/off 된다.

2.3 소프트웨어의 설계 방식에 따른 패턴 비교

정교한 패턴 구현이 어려운 이유는 장비의 하드웨어 한계로 인해 패턴의 시작점과 끝점이 원하지 않은 형태로 소결되기 때문이다. 이 한계는 빔 셔터가 열리고 닫치는 시간 지연(shutter delay)에 맞춰 마크 지연(mark delay), 점프 지연(jump delay)과 같은 갈바노 스캐너의 파라미터 (parameter)가 정확히 맞지 않아 레이저가 오래 가해져 Fig. 3(a)처럼 패턴이 커지거나 Fig. 3(b)처럼 공정이 끝나기 전에 빔 셔터가 닫혀 소결이 안 되는 현상이다. 그러나 Fig. 3(c)에서 보듯이 빔 셔터의 시간 지연에 영향을 받지 않는 지점은 지정한 레이저 파워와 스캔 속도로 일정한 소결을 한다. 이 실험 결과를 사용하여 AutoCAD의 기능인 폴리라인(polyline) 시스템으로 패턴을 그렸다.

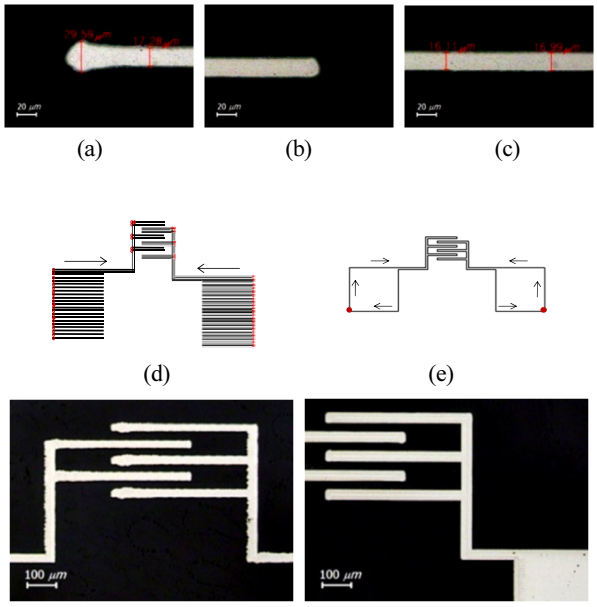

Fig. 3 Line pattern of (a) start, (b) end and (c) middle point, (d) multi-line and (e) polyline schematic, (e) polyline and (f) multi-line electrode pattern with laser sintering

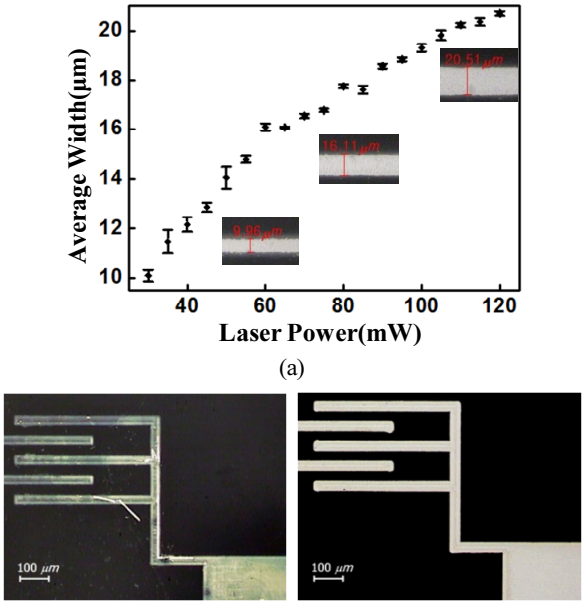

Fig. 4 (a) Line width versus laser power on glass substrate (constant laser scan velocity, v = 5 mm/s). The insets are line images for various laser power. Electrode patterns written at various laser power ((b) 30 mW, (c) 65 mW).

폴리라인 시스템은 원하는 모양을 하나의 선으로 이어 그리는 방식으로써 이 시스템을 이용하면 패턴의 외부 선이 빔 셔터의 시간 지연에 영향을 받지 않고 일정하게 소결되며 패턴의 내부는 해치(hatch)를 사용하여 소결한다. AutoCAD를 사용하여 만든 다중 선과 폴리라인 시스템을 이용한 패턴경로 비교 도형을 Fig. 3(d)와 (e)에 도시하였다. 각 도형의 한 점부터 레이저 빔 셔터 개방을 시작하여 화살표 방향으로 레이저 빔의 조사가 진행되며 폴리라인 같은 경우 시작점과 끝점이 같다. 이 두 가지 방법을 사용하여 소결한 전극이 각각 Fig. 3(f)와 (g)이다. 두 전극 패턴을 비교하였을 때, 폴리라인 시스템을 사용하면 일정한 폭을 가진 전극 패턴이 구현되지만 다중 선을 사용한 전극 패턴의 폭은 일정하지 않다. 폴리라인 시스템을 사용한 경우 마스크를 사용하지 않고 정교한 패턴 구현이 가능해졌다.

2.4 레이저 파워 실험

레이저 파워와 갈바노 스캐너의 스캔 속도에 따라 패턴의 선 폭, 부착력, 전도도(conductivity), 수율(yield)과 같은 구현된 패턴의 특성 값들이 달라진다. 실험을 통해 기판마다의 레이저 파워와 스캔 속도를 선정하기 위한 실험을 진행했다. Fig. 4(a)와 Fig. 5(a)는 각각 유리 기판과 PI 기판의 파워에 따른 선 폭에 대한 그래프이다. 스캔 속도는 유리기판과 PI기판 각각 5.0 mm/s와 4.0 mm/s의 속도로 고정하였고 다른 레이저 매개 변수는 일정하게 두었다. 두 그래프를 보면 선 폭은 레이저 파워에 비례한다. 선 폭이 얇을수록

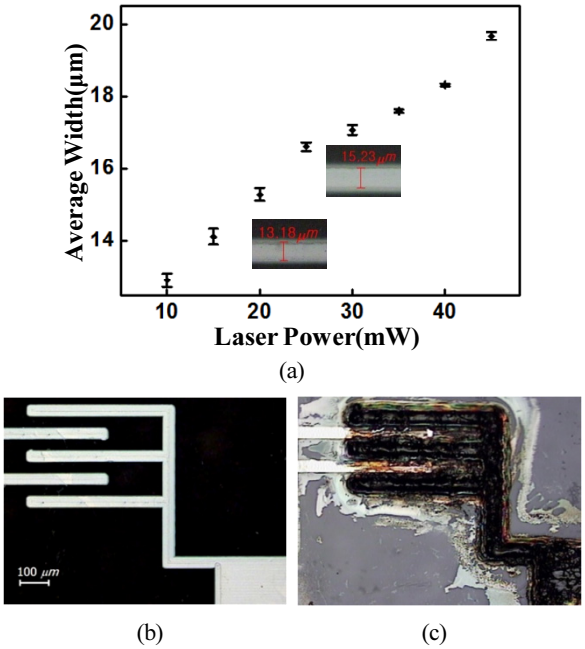

Fig. 5 (a) Line width versus laser power on PI substrate (constant laser scan velocity, v = 4 mm/s). The insets are line images for various laser power. Electrode patterns written at various laser power ((b) 20 mW, (c) 50 mW).

낮은 공정 크기의 패턴을 구성할 때 좋은 장점 이 있지만 약한 레이저 파워를 사용하면 잉크 소결이 약하게 되어 기판과의 부착력이 약해 Fig. 4(b)처럼 클리닝 시 패턴의 일부 또는 전체가 제거된다.

유연 기판인 PI 기판은 온도에 민감하여 일정 파워 이상을 가했을 때 변형이 되거나 Fig. 5(c)와 같이 열적 손상이 일어난다. 각 기판들이 손상되지 않고 좁은 선 폭과 수율이 95% 이상이 나오는 레이저 파워를 유리 기판과 PI 기판 각각 선정하였다. Fig. 4(c)는 유리 기판에 선정된 레이저 파워(60 mW), Fig. 5(b)는 PI 기판에 선정된 레이저 파워(20 mW)로 구현한 패턴의 형상이다.

2.5 레이저 스캔 속도 실험

앞 절의 실험 결과에서 선정된 레이저 파워를 사용하여 스캔 속도를 선정하기 위한 실험을 진행했다. Fig. 6(a)와 (b)는 각각 유리 기판과 PI기판에 따른 속도에 따른 선 폭에 대해 나타낸 그래프이다. 레이저 스캔 속도가 느릴수록 선 폭이 두꺼워지고 속도가 증가함에 따라 선 폭이 줄어들고 있지만 일정 속도 이상이 되었을 때는 선이 울퉁불퉁하게 나타나 정교한 패턴을 만들지 못 했다. 스캔 속도 선정은 빠른 공정을 위해 최대 속도를 가지면서 균일한 패턴과 좁은 선 폭을 가지는 스캔 속도를 선정하였고 Fig. 7(a)과 (b)는 각각 유리 기판과 PI 기판에서 선정된 스캔 속도로 전극 패턴을 만든 그림이다. 앞선 실험을 통해 얻은 레이저 파라미터들을 사용하여 만든 패턴의 특성 값들을 Table 1에 정리하였다. 실험 결과는 각각 100개의 샘플을 가지고 정리하였다. 제작된 패턴의 전기 전도도는 유리 기판과 PI 기판 각각 4.2×10^5 S/cm, 2.3×10^5 S/cm으로 측정되어 벌크(bulk) 은의 전도도 값인 6.3×10^5 S/cm에 근접한 높은 전도성을 갖는 것을 확인하였다. 특성 값들은 유연소자 공정에 사용하기 적합하여 이 결과를 가지고 기존 금 증착 기술을 사용하여 전극을 형성한 결과와 비교하였다.

3. 레이저 소결 기술을 이용한 유기 트랜지스터

앞선 실험 결과를 이용하여 만든 전극 위에 p-type유기 반도체 P3HT를 올려 유기트랜지스터를 만들어 기존 공정과의 성능을 비교했다. 금 증착 기술을 사용하여 형성한 전극과 은 나노입자의 레이저 소결 기술을 이용해 만든 전극은 같은 채널길이와 폭을 가지게 만들고 전극을 제외한 모든 공정은 동일하게 진행했다. Fig. 8은 두 기술을 이용해 만든 유기 트랜지스터의 특성 그래프이며, Table 2는 트랜지스터의 이동도(mobility, μ), 문턱전압(VTH; threshold voltage) 그리고 문턱 전압 이하 에서의 기울기(S.S; sub-threshold swing)를 정리한 것이다. 레이저 소결을 이용한 전극으로 형성한 소자는 이동도는 2배 높게 나왔으나 문턱 전압과 문턱 전압 이하에서의 기울기가 각각 약 7.8%와 49.2% 성능 저하되었지만, 실험 결과 금 증착을 이용한 전극으로 형성한 소자와 비교하여 특성 값을 바탕으로 충분히 고성능 소자제작이 가능함을 확인하였다.

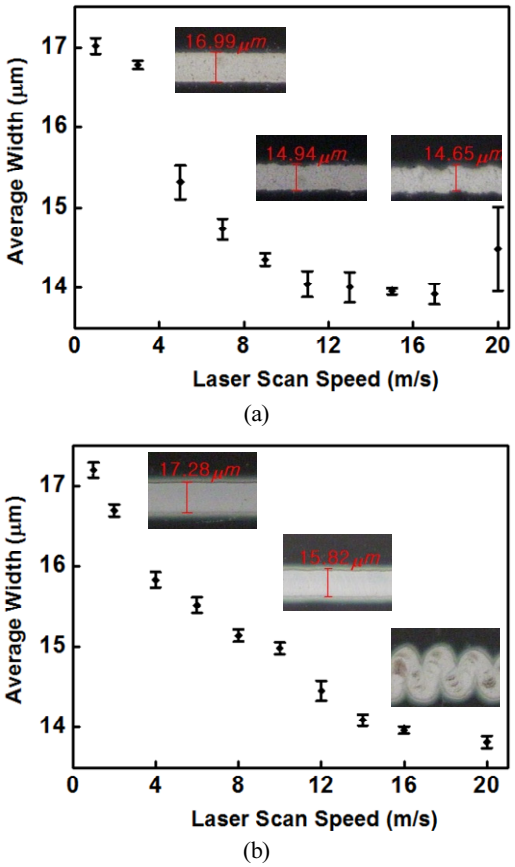

Fig. 6 Line width versus laser scan velocity on (a) glass and (b) PI substrate (constant laser power, (a) 65 mW, (b) 20 mW). The insets are line images for various laser power.

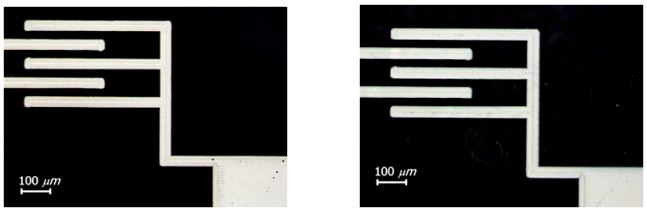

Fig. 7 Electrode pattern written at selective laser parameter on (a) glass and (b) PI substrate

Table 1 Characteristic of the electrodes pattern on glass and PI substrate

Substrate	Glass	PI
Laser power	65 mW	20 mW
Scan speed	5.0 mm/s	4.0 mm/s
Conductivity	4.2×10^5 S/cm	2.3×10^5 S/cm
Average roughness	7 nm	9 nm
Yield	96%	95%
Line width	16 μm	17 μm
Thickness	100 nm	110 nm

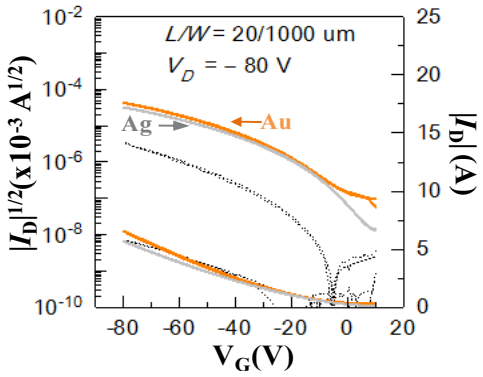

Fig. 8 Transfer characteristics of P3HT OFET with electrodes fabricated by laser sintering (Ag) and thermal evaporation (Au)

Table 2 Characteristics of P3HT OFET with electrodes fabricated by laser sintering (Ag) and thermal evaporation (Au)

	μ (hole) (cm^2/(V·S))	VTH (V)	S.S (V/dec)
Ag	0.10	-21.6	-21.1
Au	0.05	-19.9	-10.7

4. 결 론

은 나노입자의 레이저 소결을 이용한 정교한 패턴 형성은 빠른 속도(5.0 mm/s)와 저 출력(20 mW)의 공정을 가능하게 하였다. 이 연구 결과는 유기트랜지스터의 전극을 만드는 방법에서 시작하여 RFID, 유기태양전지(organic solar cell)와 같은 로직 소자 패턴에서 유용하게 사용될 것이라 생각한다. 게다가 은 나노입자의 레이저 소결을 통해 만든 전극을 사용해 만든 P3HT 유기트랜지스터 같은 경우 μ: 0.1 cm^2/V·S, VTH: -21.6 V 그리고 S.S: -21.1 V/dec으로 금 증착 기술을 이용한 전극에 비해 약간은 차이가 나고 있지만 대체 전극으로 사용 가능함을 확인하였다. 본 결과를 바탕으로 레이저 소결법을 이용한 유연소자 적용으로 배열 구조를 가진 센서 및 로직 소자 제작기술로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

이 논문은 2014년 정부(미래창조과학부)의 재원으로 (재)나노기반 소프트일렉트로닉스 연구단(글로벌 프론티어 사업)(CASE-2014M3A6A5060950)와 한국기계연구원 주요 사업의 지원을 받아 수행된 연구임.

References

[1] Nam, S. H., Kim, J. Y., Lee, H. N., Kim, H. J., Ha, C. S., Kim, Y. K., 2012, Doping Effect of Organosulfonic Acid in Poly(3-Hexylthiophene) Films for Organic Field-effect Transistors, ACS Appl. Mater. Interfaces., 4:3 1281-1288.

[2] Jun, J., 2013, The Trend of Organic Semiconductor Device and Development of Circuit, KIDS, 14:2 32-36.

[3] Takao, S., Tsuyoshi, S., Shingo, I., Yusaku, K., Hiroshi, K., Takayasu, S., 2004, A Large-area, Flexible Pressure Sensor Matrix with Organic Field-effect Transistors for Artificial Skin Applications, PNAS, 101:27 9966-9970.

[4] Liviu, M. D., Kyriaki, M., Maria, M., Gerardo, P., Luisa, T., 2014, Low-Voltage Solid Electrolyte-gated OFETs for Gas Sensing Applications, Microelectron J., 45:12 1679-1683.

[5] Qing, C., John, A. R., 2008, Random Networks and Aligned Arrays of Single-walled Carbon Nanotubes for Electronic Device Applications, Nano Res., 1:4 259-272.

[6] Stephen, R. F., 2004, The Path to Ubiquitous and Low-cost Organic Electronic Appliances on Plastic, Nature, 428:6986 911-918.

[7] Castro, H. F., Sowade, E., Rocha, J. G., Alpuim, P., Lanceros-mendez, S., Baumann, R. R., 2008, All-inkjet-printed Bottom-gate Thin-film Transistors Using UV Curable Dielectric for Well-defined Source-drain Electrodes, J. Electron. Master., 43:7 2631-2636.

[8] Han, M. G., Sperry, J., Gupta, A., Huebner, C. F., Ingram, S. T., Foulger, S. H., 2007, Polyaniline Coated Poly(Butyl Methacrylate) Core–Shell Particles: Roll-to-Roll Printing of Templated Electrically Conductive Structures, J. Mater. Chem., 17:14 1347–1352.

[9] Seung, H. K., Heng, P., Coastas, P. G., Jean M. J. F., Christine K. L., Dimos, P., 2008, Lithography-free High-resolution Organic Transistor Arrays on Polymer Substrate by Low Energy Selective Laser Ablation of Inkjet-printed Nanoparticle Film, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., 92:3 579-587.

[10] Seung, H. K., Heng, P., Coastas, P. G., Christine. K. L., Jean. M. J. F., Dimos. P., Baumann, R. R., 2007, Air Stable High Resolution Organic Transistors by Selective Laser Sintering of Ink-jet Printed Metal Nanoparticles, Appl. Phys. Lett., 90:14 141103.

[11] Michael, Z., Oleg, E., Amir, S., Zvi, K., 2014, Laser Sintering of Copper Nanoparticles, J. Phys. D: Appl. Phys., 47:2 025501.

[12] Sung, J. Y., Lee, E. K., 2008, Simulation of Molecular Flows Inside a Guide Block in the OLED Deposition Process, KSMTE, 17:2 45-50.