

Ag Paste의 분산 특성 및 스크린 인쇄된 OTFTs용 전극 물성

Dispersion Characteristics of Ag Pastes and Properties of Screen-printed Source-drain Electrodes for OTFTs

이미영¹, 남수용^{1,a}
(Mi-Young Lee¹ and Su-Yong Nam^{1,a})

Abstract

We have fabricated the source-drain electrodes for OTFTs by screen printing method and manufactured Ag pastes as conductive paste. To obtain excellent conductivity and screen-printability of Ag pastes, the dispersion characteristics of Ag pastes prepared from two types of acryl resins with different molecular structures and Ag powder treated with caprylic acid, triethanol amine and dodecane thiol as surfactant respectively were investigated. The Ag pastes containing Ag powder treated with dodecane thiol having thiol as anchor group or AA4123 with carboxyl group(COOH) of hydrophilic group as binder resin exhibited excellent dispersity. But, Ag pastes(CA-41, TA-41, DT-41) prepared from AA4123 fabricated the insulating layer since the strong interaction between surface of Ag powder and carboxyl group(COOH) of AA4123 interfered with the formation of conduction path among Ag powders. The viscosity behavior of Ag pastes exhibited shear-thinning flow in the high shear rate range and the pastes with bad dispersion characteristic demonstrated higher shear-thinning index than those with good dispersity due to the weak flocculated network structure. The output curve of OTFT device with a channel length of 107 μm using screen-printed S-D electrodes from DT-30 showed good saturation behavior and no significant contact resistance. And this device exhibited a saturation mobility of $4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, on/off current ratio of about 10^5 and a threshold voltage of about 0.7 V.

Key Words : Ag paste, Dispersion characteristic, Screen printing, OTFTs, Source-drain electrodes

1. 서론

유기 박막 트랜지스터(OTFTs)는 제작 공정이 간단하고, 비용이 저렴하며, 충격에 의해 깨지지 않고, 구부리거나 접을 수 있는 등 많은 장점을 가지고 있어, 능동소자 디스플레이(active-matrix displays), 화학 센서(chemical sensors), 플렉시블 일렉트로닉스(flexible electronics)와 같은 저코스트, 대면적의 일렉트로닉 분야에서 많이 연구되고 있다. OTFTs는 물리적/화학적 증착, 포토리소그래

피(photolithography), 에칭(etching), 리프트 오프법(lift-off)과 같은 종래의 반도체 디바이스 제조 기술로 제작되었지만, 저코스트, 대량 생산을 위해서는 저가격의 재료 및 성막, 패터닝 공정이 필요하게 되었다. 따라서 OTFTs의 전극, 유전체, 반도체 층의 성막 및 패터닝을 위해 진공 증착 및 포토리소그래피를 대신하여 고정밀 인쇄 기술이 주목받고 있다[1-8].

고정밀 인쇄 기술 중, 특히 잉크젯 프린팅법은 비접촉 인쇄 방식으로 additive patterning이 가능하며, 잉크젯팅 진동수와 인쇄 헤드 상의 노즐 수를 증가시킴으로써 대량 생산이 가능한 인쇄 속도를 가지기 때문에 OTFTs 제작 공법으로 많이 적용되고 있다[9-12]. 하지만, 잉크젯 프린팅법을 이용하여 전극을 형성할 경우, 균일한 전극 형성을

1. 부경대학교 공과대학 화상정보공학부
(부산시 남구 용당동 산100)

a. Corresponding Author : suyongnam@pknu.ac.kr

접수일자 : 2008. 5. 26

1차 심사 : 2008. 8. 19

심사완료 : 2008. 8. 22

위해 기판의 표면 처리가 필요하게 되고[9,10], 전극 재료로 전도성 고분자를 사용하는 경우에는 고분자 전극 속의 상당한 기생 저항에 의해 낮은 전도성을 갖게 되어 이로 인해 OTFTs 디바이스 성능은 떨어지게 된다. 또한 금속 잉크를 사용할 경우에는 노즐 막힘 방지와 인쇄 적성을 위하여 나노 크기의 금속을 사용하게 되는데, 만족하는 전극의 전도성을 얻기 위해 200 °C 전후의 경화 온도를 가함으로써 내열성이 약한 플라스틱 필름을 기판으로 하는 디바이스에는 적용하기 어렵다는 문제점이 있다[10,11].

반면, 스크린 인쇄법은 마스크를 이용하여 원하는 부분에 선택 및 패턴 형성을 동시에 할 수 있어 공정이 간단하고, 대면적 인쇄가 가능하며, 재료 이용 효율이 높아 오래 전부터 전자 디바이스 및 디스플레이의 제조 공법으로 많이 연구되어져 왔다[13-19]. 또한 판재인 스크린이 유연하여 다양한 기판에 적용할 수 있고, 잉크가 스크린의 오프닝부만 통과하면 인쇄가 가능하기 때문에 잉크의 종류가 다양하다는 점에 의해 OTFTs의 전극 형성 연구에도 적용되어져 왔다[20-22].

스크린 인쇄법을 이용하여 OTFTs용 전극을 형성하기 위해서는 우수한 스크린 인쇄 적성 및 전도성을 갖는 페이스트가 필요하고, 이러한 물성을 만족하는 전도성 페이스트를 제조하기 위해서는 먼저 페이스트의 분산 특성이 우수해야 한다[23]. 그러나 전도성 페이스트 속의 전도성 필러들은 표면에 활성을 띄고 있기 때문에 그들 간의 상호작용에 의해 쉽게 응집하려 하고, 그로 인해 바인더 속에 필러들을 일차 입자 형태로 분산시키는 것은 상당히 어렵게 된다. 일반적으로 바인더 속의 필러들을 미세 입자 크기로 분산시키기 위해서는 바인더와 상용성이 좋은 그룹과 필러 표면과 친화력을 갖는 그룹을 모두 갖춘 분산제가 사용되어지지만, 전도성 페이스트의 경우에는 첨가된 분산제 성분이 전극의 전도성을 감소시키는 마이너스 작용을 할 수 있어 분산제 사용이 쉽지 않게 된다[24]. 따라서 일반 잉크에 적용되었던 분산제의 사용 대신 전도성 필러 표면과 우수한 흡착력을 head부로 갖는 저분자량의 계면활성제를 전도성 필러 표면에 코팅시킴으로써 그들 간의 응집력을 저해하고, 계면활성제의 tail부에는 유기 바인더와 친화력이 높은 그룹을 적용시킴으로써 바인더 수지가 필러 표면에 쉽게 흡착하여 입체 장해 효과를 부여함으로써 전도성의 감소 없이 유기 바인더 속에 필러들을 일차 입자 형태로 분산시키는 것이 가능하게 된다[25-27].

본 논문에서는 스크린 인쇄법을 이용하여 OTFTs용 source-drain (S-D) 전극을 형성하였고, 이를 위해 전극용 페이스트로써 120 °C라는 저온에서 단순 용제 증발에 의해 도전 패스를 형성하여 내열성이 약한 플라스틱 기판에도 적용 가능한 용제 증발형 Ag 페이스트를 제조하였다. 또한 Ag 페이스트의 우수한 스크린 인쇄 적성 및 전도성을 위해 Ag 표면과 친화력이 높은 그룹을 가진 계면활성제 및 바인더 수지를 사용하여 페이스트의 분산 특성을 검토하였고, 스크린 인쇄된 Ag 전극을 S-D 전극으로 가진 채널 길이(channel length) 100 μm의 OTFT 디바이스를 제작하여 그 특성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시약

Ag 페이스트를 제조하기 위해 그림 1과 같이 평균 입경 1.0 μm, 겉보기 밀도 3.67 g/cm³, 비표면적 1.84 m²/g인 구형의 Ag powder(KP-P3, (주) 코나텍)를 전도성 필러로 사용하였다. 또한 Ag powder의 분산 특성을 향상시키기 위해 사용한 계면활성제로써 Ag 표면에 대해 흡착력이 우수한 작용기를 head부로 갖는 caprylic acid(CH₃(CH₂)₆COOH, b.p 239.3 °C), triethanol amine(N(CH₂CH₂OH)₃, b.p 360 °C) 그리고 dodecane thiol(CH₃(CH₂)₁₁SH, b.p 266-283 °C)을 사용하였다.

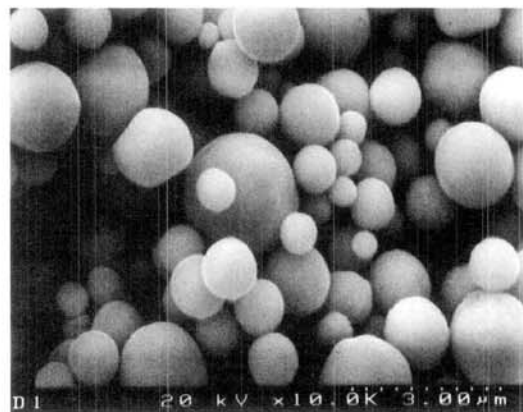


그림 1. Ag powder의 형상 사진.

Fig. 1. Shape image of Ag powder.

그리고 분말 상태인 Ag powder에 유동성 및 피인쇄체에 대한 접착력을 부여해 줄 바인더 수지로써 열가소성 타입의 아크릴 수지(AA3003, AA4123, SK-cytec(주))를 사용하였고, 그 구조 및 물성을 표 1에 나타내었다. 여기서 AA4123은 AA3003에 카르복실기(COOH)를 도입한 구조로써, Ag 표면과 상호작용이 우수한 카르복실기(COOH)를 수지 구조에 도입시킴으로써, 바인더 수지의 구조에 따른 Ag powder의 분산 특성을 검토하였다. 또한 스크린 인쇄적성을 위해 희석 용제로써 b.p 220 °C를 갖는 고비점 용제 α-terpineol을 사용하였다.

표 1. Ag 페이스트용 바인더 수지의 구조 및 물성.

Table 1. Compositions and properties of binder resins for Ag pastes.

Items	Compositions	Properties	
AA 3003	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	Molecular weight	50,000~70,000
		Tg(°C)	57.0
		Viscosity (cps)	35,000~30,000
		Solid (N.V,%)	35
AA 4123	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_m$	Molecular weight	20,000
		Tg(°C)	80.0
		Viscosity (cps)	100,000~120,000
		Solid (N.V,%)	40

2.2 Ag 페이스트 제조

계면활성제 및 바인더 수지의 종류에 따른 Ag 페이스트의 분산특성을 검토하기 위해 표 2와 같이 6종류의 페이스트를 제조하였다. Ag powder와 바인더는 전도성 및 스크린 인쇄적성을 고려하여 80 대 20의 중량비로 혼합하였고, AA4123을 바인더 수지로 사용한 경우에는 그 점도가 스크린 인쇄를 하기에 너무 높아 희석용제인 α-terpineol을 7:3으로 혼합하여 사용하였다. Ag 표면에 코팅된 3종류의 계면활성제는 Ag powder 100 wt%에 대해 0.1 wt% 함량으로 첨가되어 코팅하였다.

표 2. Ag 페이스트의 조합비.

Table 2. Formulations of Ag pastes.

Ag Pastes	Ag powders	Binders	
CA-30	Ag powder coated	AA3003	20 wt%
CA-41	caprylic acid 0.1 %	AA4123 : terpienol(7:3)	
TA-30	Ag powder coated	AA3003	
TA-41	triethanol amine 0.1 %	AA4123 : terpienol(7:3)	
DT-30	Ag powder coated	AA3003	
DT-41	dodecane thiol 0.1 %	AA4123 : terpienol(7:3)	

Ag 표면에 계면활성제를 코팅하는 과정 및 페이스트 제조 공정을 그림 2에 나타내었다. 먼저 표면 코팅될 Ag powder와 같은 함량의 아세톤을 비커에 담고 계면활성제를 첨가하였다. 계면활성제가 용해된 용액에 Ag powder를 첨가한 뒤, 24 h동안 stir하여 계면활성제를 Ag 표면에 코팅시켰다. 교반 후 현탁액을 1 h정도 방치하여 상등액을 덜어낸 후, 침전된 Ag 현탁액을 넓은 면적을 갖는 용기에 담아 80 °C의 오븐에서 5 h동안 건조시켜 아세톤을 제거하였다. 건조가 끝난 Ag powder를 바인더와 혼합한 뒤, 3-roll mill을 이용하여 연속함으로써 Ag paste를 완성하였다.

2.3 스크린 인쇄 및 OTFT 디바이스 제작

스크린 인쇄를 통해 OTFTs용 전극을 형성하기 위해 (주)삼본스크린에서 제판된 스크린 인쇄판과 air 구동 방식의 반자동 스크린 인쇄기(BS-150ATC, 반도산업(주))를 이용하여 스크린 인쇄하였다. 일반적으로 스크린 인쇄에서 가장 많이 사용되고 있는 망사는 폴리에스테르이지만, 전자 디스플레이 및 디바이스에 적용되는 미세 패턴용 인쇄에는 페이스트의 토출성 및 치수 안정성이 우수한 스테인레스(SUS) 망사가 주로 사용된다. 또한 망사가 고메쉬(high mesh)일수록 미세패턴 및 박막 인쇄에 유리하고, 에멀전 두께가 얇을수록 박막 인쇄에 유리하다. 본 실험에서는 320×320 mm 프레임에 캘린더(calender) 가공을 한 500 mesh의 스테인레스 망사를, 1.00 mm/kgf의 장력(tension)과 34°의 각도(mesh angle)로 사매기하여 5 μm의 에멀전 두께를 형성한 스크린 인쇄판을 제판하여 사용하였다. 또한 스크린 인쇄에 사용한 스퀴지는 경도 80°의

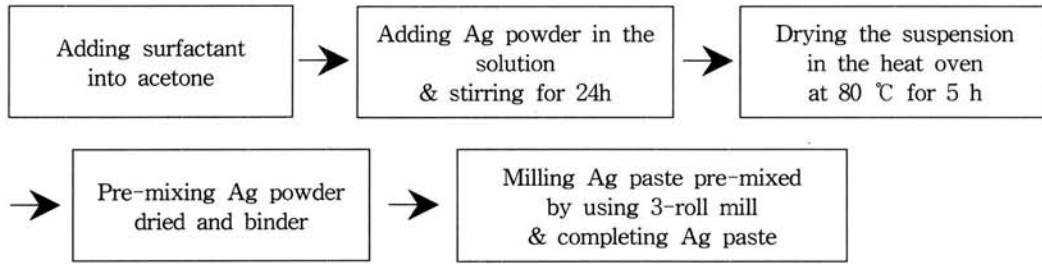


그림 2. Ag 페이스트의 제조 공정.

Fig. 2. Manufacturing process of Ag paste.

평형 타입인 우레탄 고무로, 인쇄 시 그 각도는 80°, 판과 피인쇄체 사이의 거리인 이격거리는 2.0 mm, 인쇄압과 비례하는 값인 스퀴지 밀어 넣는 양(degree of squeegee pushing in)은 0.5 mm, 인쇄 속도는 150 mm/sec로 하여 스크린 인쇄하였다.

Ag 페이스트를 이용하여 스크린 인쇄된 OTFTs용 S-D 전극의 특성을 검토하기 위해 bottom contact 구조의 OTFT 디바이스를 제작하였다. 먼저 기판 및 gate 전극으로써 높은 전도성의 Si wafer(비저항 5-10 Ω·cm)를 사용하였고, 그 위에 300 nm 두께의 SiO₂ 층(단위 면적당 캐패시턴스 C₀ = 10 nF/cm²)을 gate 유전체층으로 형성하였다. 또한 유전체층 위에 본 실험에서 제조한 Ag 페이스트를 이용하여 상기의 조건으로 스크린 인쇄한 뒤, 120 °C에서 30 min간 열건조함으로써 S-D 전극을 형성하였다. 마지막으로 S-D 전극 위에 10⁻⁸ Torr의 압력 하에서 진공 열증착에 의해 p형 반도체인 pentacene 층을 형성함으로써 bottom contact 구조의 OTFT 디바이스를 제작하였다.

2.4 측정 및 분석

바인더 속에 분산되어 있는 Ag powder의 분산 특성을 검토하는 방법에는 grind gauge법, 점도 측정법, 광택 측정법, 침강 속도법 등 여러 가지 방법이 있지만[28], 본 실험에서는 고농도, 고점도인 Ag paste의 분산 특성을 KS M ISO 1524(분쇄입자의 미세도 측정)에 준하여 25 μm grind gauge (BYK Gardner)를 이용하여 grind gauge법에 의해 측정하였고, 그 결과를 광학 현미경(BX60, Olympus)을 통해 관찰하였다. Grind gauge법에서 페이스트의 굵힌 위치는 그 위치 값에 해당하는 응집 입자가 존재한다는 의미로 해석되고 그 값이 클수록 분산 특성이 좋지 못함을 의미한다. 그리고

Ag 페이스트의 분산 특성 및 유동 특성을 검토하기 위해 rheometer (Rheoscope 1, Haake)를 이용하여 페이스트의 점도를 측정하였고, 측정 시 사용한 센서는 직경 35 mm의 평행판이고 시료간격은 0.8 mm, 측정 온도는 25 °C로 하였다. 스크린 인쇄된 S-D 전극 패턴의 형상은 광학 현미경을 이용하여 50배율로 관찰하였고, 전극의 전기 전도성은 저항 측정기(3541 resistance hitester, Hioki)를 이용하여 측정하였다. 또한 제작된 OTFT 디바이스의 전기적 특성은 air 분위기의 실온에서 반도체 특성 측정 장비(4200-SCS, Keithley)를 통해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ag 페이스트의 분산 특성

Ag 표면에 코팅된 계면활성제의 종류 및 바인더 수지의 종류에 따른 Ag 페이스트의 분산 결과를 grind gauge법을 통해 그림 3에 나타내었다. 극성 표면을 갖는 Ag powder는 그들 간의 상호작용에 의해 쉽게 응집하려 하지만, 바인더 수지가 Ag powder를 에워싸서 입체 장애를 부여함으로써 그들 간의 응집력은 감소되고 분산 공정에 의해 Ag 파우더는 일차 입자 수준으로 바인더 속에서 분산하게 된다. 하지만, Ag powder의 표면이 극성을 띄는 것과는 달리 일반적인 바인더 수지는 강한 극성을 가지고 있지 않기 때문에 Ag powder 표면의 극성 그룹과는 좋은 결합을 하지 못하게 된다. 따라서 그들 간의 결합력을 향상시키기 위해 Ag 표면과 친화력이 우수한 친수성기(head 부)와 바인더 수지와 상용성이 우수한 소수성기(tail 부)를 모두 갖는 계면활성제가 사용되게 되는데, 본 실험에

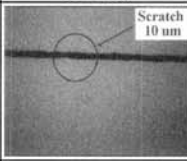

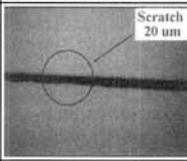
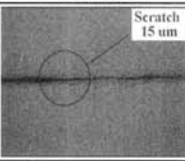

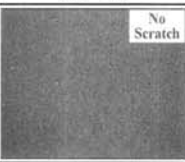
Pastes.	CA-30	CA-41
Scratch image		
Scratch position	10 μm	No scratch
Pastes	TA-30	TA-41
Scratch image		
Scratch position	20 μm	15 μm
Pastes	DT-30	DT-41
Scratch image		
Scratch position	No scratch	No scratch

그림 3. Ag 페이스트의 분산 특성 결과.

Fig. 3. Dispersion characteristics of Ag pastes.

서는 Ag 표면에 흡착력이 우수한 티올기(SH), 아미노기(NH), 카르복실기(COOH)를 head부(anchor 부)로 갖는 물질을 계면활성제로 각각 사용하였다. 그림 3의 결과를 보면, AA3003을 바인더 수지로 하여 계면활성제의 head부가 카르복실기(COOH)이고 tail부가 8개의 탄소 사슬로 이뤄진 caprylic acid를 Ag 표면에 코팅하여 제조한 페이스트 CA-30의 경우, grind gauge의 10 μm 위치에서 긁힘이 나타나고, 아미노기(NH)를 head부로 갖는 triethanol amine을 Ag에 코팅하여 제조한 TA-30은 20 μm 의 위치에서, 그리고 티올기(SH)를 head부로 갖는 dodecane thiol을 Ag에 코팅하여 제조한 DT-30은 grind gauge에서 긁힘이 전혀 나타나지 않는 우수한 분산 특성을 보이고 있다. 즉, Ag 표면과 흡착하는 head부로서 티올기(SH)를 갖고, tail부로서 12개의 탄소 사슬을 갖는 dodecane thiol이 가장 우수한 계면활성 능력을 나타내고 있다. 이는 카르복실기(COOH) 및 아미노기(NH)도 Ag 표면에 대한 흡착력은 우수하지만[27,29], 바인더 수지와 상용성을 갖는 tail부가 caprylic acid의

경우 8개의 탄소 사슬로 이뤄져 바인더 수지와 충분한 상용성을 갖지 못하고, triethanol amine의 경우 극성인 히드록실기(OH)가 tail부에 존재함으로써 소수성인 바인더 수지와 상용성이 저해되어 페이스트의 분산 특성이 좋지 않게 나타난 것으로 사료된다. 반면, 친수성인 카르복실기(COOH)를 수지 구조상에 도입시킨 AA4123을 바인더 수지로 사용한 경우, triethanol amine을 계면활성제로 사용한 TA-41을 제외하고는 Ag 표면에 코팅된 계면활성제의 종류에 상관없이 페이스트의 분산 특성이 우수함을 알 수 있었다. 이것은 Ag 표면과 친화력이 우수한 카르복실기(COOH)를 수지 구조상에 도입시킴으로써 Ag와 바인더 수지와 결합력이 향상되었고 이것이 우수한 분산 특성을 가져온 것으로 생각된다. 그러나 TA-41의 경우에는 Ag 표면에 코팅된 triethanol amine의 tail 부에 극성인 히드록실기(OH)가 존재하여 이것이 AA4123 속의 카르복실기(COOH)와 상호작용함으로써 Ag 표면에 흡착되어 있는 계면활성제 성분이 바인더와의 더 큰 상호작용에 의해 탈리된 것으로 생각된다. 따라서 이로 인해 표면이 노출된 Ag 간의 응집에 의해 페이스트의 분산성은 저해한 것으로 판단된다.

3.2 Ag 페이스트의 점도 특성

본 실험에서 제조된 Ag 페이스트 및 바인더의 점도 결과를 그림 4에 나타내었다. 일반적으로 페이스트의 점도 특성은 두 개의 전단 영역으로 분류되는데, 높은 전단속도 영역에서의 점도는 바인더, 용제 그리고 powder에 의해 지배되고, 낮은 전단속도에서의 점도는 첨가제, powder의 응집 또는 바인더의 콜로이드 특성에 의해 결정된다[25]. 먼저, 그림 4의 전단속도에 따른 바인더의 점도 결과를 보면, AA3003의 경우 전단 속도에 따라 점도의 변화가 거의 없는 Newtonian 거동을 보이는 반면, AA4123의 경우 카르복실기(COOH)라는 극성 그룹이 존재함으로써 그들 간의 상호작용에 의해 형성된 망목 구조로부터 높은 전단 영역에서는 전단속도의 증가에 따라 점도가 감소하는 shear-thinning 거동을 보이고 있다. 또한, 제조된 6종류의 페이스트들은 낮은 전단속도 영역에서 서로 다른 계면활성제를 사용함에 따라 그들 간의 상호작용의 차이에 의해 서로 다른 점도 거동을 나타내고 있고 높은 전단 영역에서는 Ag powder와 계면활성제 그리고 바인더 수지에 의해 형성된 망목구조가 전단력에 의해 파괴되어짐에 따라 전단속도의 증가에 의해 점도가 감소하는 shear-thinning 거동을 보이

고 있다. 이 때, 페이스트에서 계면활성제와 Ag powder 간 또는 계면활성제와 바인더 간의 상호작용이 약하여 분산 특성이 좋지 않을 경우 그들에 의해 형성된 일시적인 망목 구조는 불안정하고 점도 측정시 전단 속도의 증가에 따라 구조가 쉽게 파괴되어져 샤프한 점도 감소를 나타내게 된다 [30]. 본 실험에서도 그림 4의 (a)를 보면 상기의 grind gauge법에서 분산 특성이 우수했던 DT-30에 비해 분산 특성이 좋지 않은 CA-30과 TA-30의 shear thinning index가 더 큰 것을 볼 수 있다. 또한 (b)에서도 다른 두 페이스트에 비해 분산 특성이 좋지 않았던 TA-41의 shear thinning index가 가장 큰 것을 볼 수 있었다.

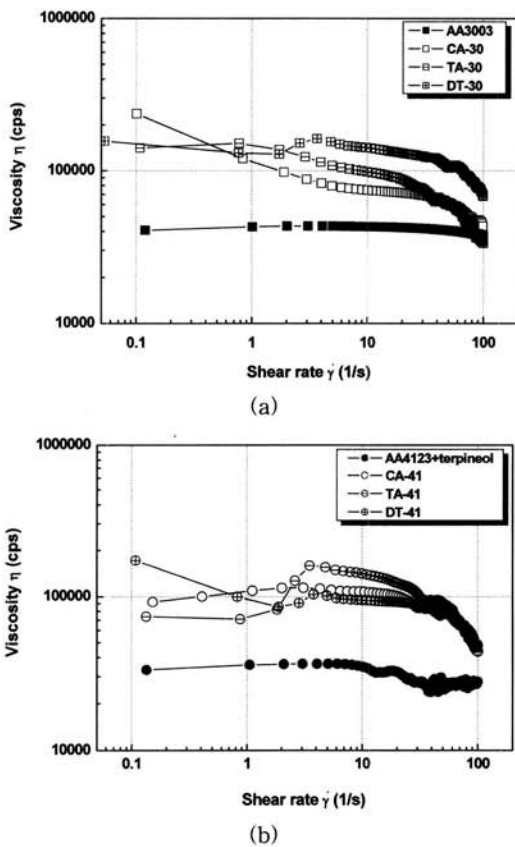


그림 4. Ag 페이스트와 바인더의 점도에 대한 전단속도 의존성.

((a) AA3003 계, (b) AA4123 계)

Fig. 4. Shear rate dependence of viscosity for Ag pastes and binders.

((a) AA3003 systems, (b) AA4123 systems)

3.3 스크린 인쇄된 패턴 및 S-D 전극 특성

본 실험에서 제조한 Ag 페이스트를 스크린 인쇄하여 120 °C에서 30 min간 건조한 후, 얻어진 도막의 전기 전도성을 표 3에 나타내었다. 그 결과, Ag 페이스트의 바인더 수지로써 AA4123을 사용한 CA-41, TA-41, DT-41들은 모두 전도성이 발현되지 않는 절연막으로 나타났고, AA3003을 바인더 수지로 사용한 경우에는 분산 특성이 가장 우수한 DT-30을 스크린 인쇄하여 얻은 도막에서 0.62 Ω라는 가장 낮은 전기 저항값을 얻을 수 있었다. 일반적으로 전도성 페이스트에서 발현되는 전기 전도성은 전도성 필러간의 도전 패스 형성이 중요한 인자이고, 이를 위해 바인더 속의 전도성 필러들은 용집체로 존재하지 않고 일차 입자로 분산되어 있어야 한다. 즉 바인더 속 Ag powder의 분산 특성이 좋을수록 전도성 도막의 전기 전도성은 우수하게 된다. 그러나 카르복실기(COOH)의 존재에 의해 Ag powder와의 결합력이 우수하여 매우 좋은 분산 특성을 나타냈던 AA4123의 경우, 도막의 건조 공정에서도 그 결합력에 의해 바인더 수지가 Ag powder 주위를 감싸고 있어 Ag powder 간의 접촉은 어렵게 되고, 그로 인해 도전 패스가 형성되지 않아 전도성이 전혀 발현되지 않는 것으로 생각된다.

표 3. 스크린 인쇄된 Ag 도막의 전기 저항 결과.

Table 3. Resistance results of screen-printed Ag films.

Pastes	Resistance(Ω)
CA-30	0.65
TA-30	1.21
DT-30	0.62
CA-41	∞
TA-41	∞
DT-41	∞

Ag 페이스트의 분산 특성 및 전기 전도성 결과를 바탕으로 OTFT의 S-D 전극용 페이스트로 DT-30을 선택하여 스크린 인쇄를 통해 전극 패턴을 형성하였고, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)에서 목표로 한 OTFT의 채널 길이는

100 μm 이었지만, 인쇄 시, 페이스트의 토출성에 의해 100 μm 보다는 다소 큰 107 μm 의 채널 길이를 갖는 전극을 형성하였고, 패턴 가장자리의 샤프니스는 다소 좋지 못한 결과를 얻었다. 이것은 그림 4(a)에서도 볼 수 있듯이 DT-30의 점도 거동에서 shear thinning index가 다른 고농도, 고점도 페이스트에 비해 작고, 100 s^{-1} 의 전단 속도에서는 68000 cps라는 고점도를 갖고 있어 스퀴지의 전단력을 받은 페이스트가 스크린의 오프닝을 통해 토출하는 공정에서 그 유동성이 좋지 못하여 페이스트의 토출성 및 패턴의 가장자리 샤프니스가 좋지 못한 결과를 얻은 것으로 생각된다. 그림 5(b)에는 인쇄된 패턴의 단면 SEM 사진을 나타내었고, 스크린 인쇄를 통해 두께가 약 13 μm 인 S-D 전극이 얻어진 것을 확인할 수 있었다.

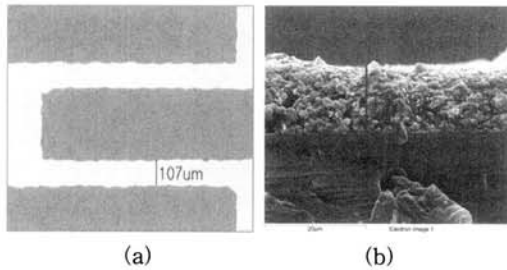


그림 5. 스크린 인쇄된 S-D 전극의 패턴 및 단면 사진.

Fig. 5. Micrograph of pattern(a) and SEM image of cross section(b) of screen-printed S-D electrodes.

스크린 인쇄된 S-D 전극을 이용하여 제작된 OTFT의 전기적 특성을 그림 6에 나타내었다. 그리고 OTFT의 전하 이동도(μ)는 하기의 식 (1)에 의해 측정되었다.

$$I_D = \frac{W}{2L} \mu C_0 (V_G - V_T)^2 \quad (1)$$

여기서 L은 채널 길이, W는 채널 폭(channel width), I_D 는 S-D 전극 전류, V_G 는 게이트 전극 전압, V_T 는 문턱 전압 그리고 C_0 는 게이트 유전체 캐패시턴스를 말한다[31]. 그림 6(a)의 출력 특성에서 스크린 인쇄된 Ag 전극을 이용하여 제작된 OTFT는 선형 영역과 포화 영역을 잘 형성하고

있어 우수한 포화 거동과 함께 두드러진 접촉 저항이 없음을 보여주고 있다. 일반적으로 OTFTs용 S-D 전극은 효율적인 전하 주입을 위해 유기 반도체층과 함께 ohmic contact을 형성해야 하는데, 본 실험에서는 5.1 eV를 일함수로 갖는 펜타센을 유기 반도체로 사용함으로써 약 4.3 eV를 일함수로 갖는 Ag와 에너지 장벽을 형성할 것으로 생각했다. 그러나 Ag 전극층에 Ag 필러뿐만 아니라 유기 바인더가 함께 잔존함으로써 유기 반도체와 인쇄된 Ag 전극 사이의 일함수의 mismatch는 감소된 것으로 사료된다[11]. 그림 6(b)의 전달 특성을 통해 본 실험에서 제작된 OTFT 디바이스가 $4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하 이동도(μ), 10^5 의 점멸비 ($I_{\text{on/off}}$), 그리고 0.7 V의 문턱 전압을 갖는 것을 알 수 있었다.

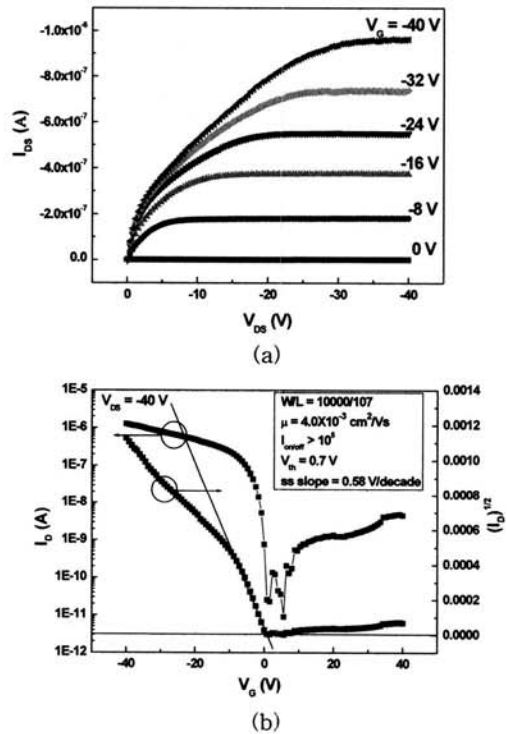


그림 6. 스크린 인쇄된 S-D 전극을 가진 OTFT의 전기적 특성.((a) 출력 특성, (b) 전달 특성)

Fig. 6. Output and transfer characteristics of the OTFT device with screen-printed S-D electrodes.

((a) output characteristic, (b) transfer characteristic)

4. 결 론

Ag 표면에 코팅된 계면활성제의 종류 및 바인더 수지의 종류에 따른 Ag 페이스트의 분산 특성을 grind gauge법에 의해 검토한 결과, Ag 표면과 흡착하는 head부로서 티올기(SH)를 갖고, tail부로서 12개의 탄소 사슬을 갖는 dodecane thiol이 가장 우수한 계면활성 능력을 나타내어 그를 사용한 페이스트의 분산 특성이 우수하였고, 친수성기인 카르복실기(COOH)를 수지 구조에 도입시킨 AA4123을 바인더 수지로 사용한 경우, Ag 표면과 카르복실기 사이의 상호작용에 의해 습윤성이 향상되어 우수한 분산특성을 갖는 페이스트를 제조할 수 있었다. 그리고 제조된 Ag 페이스트의 전단속도에 따른 점도 거동을 관찰한 결과, 본 실험에서 제조된 6종류의 페이스트 모두 높은 전단속도 영역에서 Ag powder와 계면활성제 그리고 바인더 수지에 의해 형성된 망목구조가 전단력에 의해 파괴되어짐에 따라 전단속도의 증가에 따라 점도가 감소하는 shear-thinning 거동을 보였다. 그러나 페이스트에 따라 shear-thinning index의 차이가 있었는데 이것은 계면활성제와 Ag powder 간 또는 계면활성제와 바인더 간의 상호작용이 약할 경우, 그들에 의해 형성된 일시적인 망목 구조가 불안정하게 되고, 이것이 전단 속도의 증가에 따라 쉽게 파괴되어져 shear-thinning index가 큰 점도 거동을 나타내게 된다. 따라서 페이스트의 점도 거동을 통해 그 분산 특성을 판단할 수 있고, 본 실험에서 제조된 페이스트 중 grind gauge법에 의해 분산 특성이 우수하게 나타난 DT-30, CA-41 그리고 DT-41의 shear-thinning index가 상대적으로 작게 나타난 것을 볼 수 있었다. 스크린 인쇄된 전극의 전기 전도성을 측정한 결과, Ag 필러의 우수한 분산 특성에 의해 도전 패스가 잘 형성된 DT-30의 경우, 0.62 Ω 의 전기 전도성을 갖는 전극을 형성할 수 있었다. 그러나 카르복실기(COOH)를 수지 구조에 도입시켜 페이스트의 분산 특성을 향상시킨 AA4123을 바인더 수지로 사용한 경우, Ag 표면과 수지와 결합력이 강하여 Ag 간의 접촉은 어렵게 되었고, 그로 인해 도전 패스가 형성되지 않아 전도성이 전혀 발현되지 않는 절연막이 얻어졌다. Ag 페이스트로서 DT-30을 사용하여 스크린 인쇄를 통해 OTFT용 S-D전극을 형성한 결과, 107 μm 의 채널 길이를 갖고 우수한 포화 거동과 함께 두드러진 접촉 저항이 없는 OTFT 디바이스를 제작할 수 있었고, $4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하 이동도(μ), 10^5 의 점멸비($I_{\text{on/off}}$), 그리고 0.7 V의 문턱 전압을 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1] U. Zschieschang, H. Klauk, M. Halik, G. Schmid, and C. Dehm, "Flexible organic circuits with printed gate electrodes", *Adv. Mater.*, Vol. 15, No. 14, p. 1147, 2003.
- [2] Z. Bao, J. A. Rogers, and H. E. Katz, "Printable organic and polymeric semiconducting materials and devices", *J. Mater. Chem.*, Vol. 9, p. 1895, 1999.
- [3] M. M. Ling and Z. Bao, "Thin film deposition, patterning, and printing in organic thin film transistors", *Chem. Mater.*, Vol. 16, No. 23, p. 4824, 2004.
- [4] J. A. Rogers, Z. Bao, and V. R. Raju, "Nonphotolithographic fabrication of organic transistors with micron feature sizes", *App. Phys. Lett.*, Vol. 72, No. 21, p. 2716, 1998.
- [5] J. Zaumseil, T. Someya, Z. Bao, Y.-L. Loo, R. Cirelli, and J. A. Rogers, "Nanoscale organic transistors that use source/drain electrodes supported by high resolution rubber stamps", *App. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 5, p. 793, 2003.
- [6] G. B. Blanchet, Y.-L. Loo, J. A. Rogers, F. Gao, and C. R. Fincher, "Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics", *App. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 3, p. 463, 2003.
- [7] M. D. Austin and S. Y. Chou, "Fabrication of 70 nm channel length polymer organic thin-film transistors using nanoimprint lithography", *App. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 23, p. 4431, 2002.
- [8] M. Leufgen, A. Lebib, T. Muck, U. Bass, V. Wagner, T. Borzenko, G. Schmidt, J. Geurts, and L. W. Molenkamp, "Organic thin-film transistors fabricated by microcontact printing", *App. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 9, p. 1582, 2004.
- [9] T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, "Inkjet printing of polymer thin film transistors", *Thin solid films*, Vol. 438-439, p. 279, 2003.
- [10] F. Xue, Z. Liu, Y. Su, and K. Varshneyan, "Inkjet printed silver source/drain electrodes for low-cost polymer thin film transistors", *Microelectron. Eng.*, Vol. 83, p. 298, 2006.

- [11] D.-J. Kim, S.-H. Jeong, S. Lee, B.-K. Park, and J.-H. Moon, "Organic thin film transistor using silver electrodes by the ink-jet printing technology", *Thin solid films*, Vol. 515, p. 7692, 2007.
- [12] S. P. Li, D. P. Chu, C. J. Newsome, D. M. Russell, T. Kugler, M. Ishida, and T. Shimoda, "Short-channel polymer field-effect-transistor fabrication using spin-coating-induced edge template and ink-jet printing", *App. Phys. Lett.*, Vol. 87, p. 232111, 2005.
- [13] F. C. Krebs, H. Spanggard, T. Kjaer, M. Biancardo, and J. Alstrup, "Large area plastic solar cell modules", *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 138, p. 106, 2007.
- [14] F.-G. Zeng, C.-C. Zhu, W. Liu, and X. Liu, "The fabrication and operation of fully printed carbon nanotube field emission displays", *J. Microelectronics*, Vol. 37, p. 495, 2006.
- [15] D. A. Pardo, G. E. Jabbour, and N. Peyghambarian, "Application of screen printing in the fabrication of organic light-emitting devices", *Adv. Mater.*, Vol. 12, No. 17, p. 1249, 2000.
- [16] S. E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian, and G. E. Jabbour, "Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing", *App. Phys. Lett.*, Vol. 79, No. 18, p. 2996, 2001.
- [17] 在野 康, "PDPプロセスにおけるスクリーン印刷の進歩とその適用例", 月刊 ディスプレ, 2月号, p. 29, 2000.
- [18] 二村 浩, "電子産業におけるスクリーン印刷技術の動向", 日本印刷學會誌, 40巻, 1號, p. 10, 2003.
- [19] 日口洋一, "高精細スクリーン印刷法(HADOP)によるカラーフィルター作製への應用", 本印刷學會誌, 43巻, 1號, p. 7, 2006.
- [20] Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V. R. Raju, and A. Lovinger, "High-performance plastic transistors fabricated by printing techniques", *Chem. Mater.*, Vol. 9, No. 6, p. 1299, 1997.
- [21] Y. Wu, Y. Li, B. S. Ong, P. Liu, S. Gardner, and B. Chiang, "High-performance organic thin-film transistors with solution-printed gold contacts", *Adv. Mater.*, Vol. 17, No. 2, p. 184, 2005.
- [22] E. J. Brandon, W. West, and E. Wesseling, "Carbon-based printed contacts for organic thin-film transistors", *App. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 19, p. 3945, 2003.
- [23] 임현구, 이혁수, 김주현, "폴리우레탄 구조 변화에 따른 은 입자의 분산 특성", 폴리머, 31권, 6호, p. 543, 2007.
- [24] 久司美登, 分散劑, 色材, 78巻, 3互, p. 141, 2005.
- [25] J. C. Lin and C. Y. Wang, "Effects of surfactant treatment of silver powder on the rheology of its thick-film paste", *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 45, p. 136, 1996.
- [26] S. B. Rane, T. Seth, G. J. Phatak, D. P. Amalnerkar, and B. K. Das, "Influence of surfactants treatment on silver powder and its thick films", *Mater. Lett.*, Vol. 57, p. 3096, 2003.
- [27] 柳生裕聖, "分散技術大全集", 情報機構, p. 253, 2005.
- [28] 森山 登, "分散・凝集の化學", 産業圖書, p. 154, 2002.
- [29] 小林敏勝, "貴金屬ナノ粒子の濃厚ペーストの製造と應用", 色材, 75巻, 2號, p. 66, 2002.
- [30] K. Lakdawala and R. Salovey, "Rheology of polymers containing carbon black", *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 27, No. 14, p. 1035, 1987.
- [31] D. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram, and J. Zhang, "Printed organic and molecular electronics", *Kluwer Academic Pub.*, Boston/Dordrecht/New York/London, p. 359, 2004.