

TIPS-pentacene의 잉크젯 인쇄공정에서 액적의 수와 기판 온도에 따른 OTFTs의 전계이동도 변화

권동훈¹, 박진석¹, 송정근^{1,a}

¹ 동아대학교 전자공학과

The Mobility Variation of OTFTs with the Number of TIPS-pentacene Droplets and Substrate Temperature in Ink Jet Printing

Dong-Hoon Kwon¹, Jin Seok Park¹, and Chung-Kun Song^{1,a}

¹ Department of Electronics Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

(Received May 16, 2013; Revised May 24, 2013; Accepted May 24, 2013)

Abstract: In this paper, we analyzed the effects of the number of TIPS-pentacene droplets and also the substrate temperature on the performance of OTFTs. As the number of the droplets increased, the mobility increased and reached the peak value and then reduced at the all temperatures. The peak mobility was $0.14 \pm 0.03 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ at 3 droplets and 41°C , $0.19 \pm 0.02 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ at 4 droplets and 46°C , and $0.35 \pm 0.10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ at 7 droplets and 51°C . The reason of existence of peak mobility can be found in matching the evaporation of solvent with the velocity of crystal formation. When two parameters were properly matched, the mobility produced the highest.

Keywords: TIPS-pentacene, OTFT, Inkjet printing, Droplet, Mobility

1. 서론

잉크젯 인쇄공정은 기판과 접촉하지 않고 인쇄할 수 있어서 오염을 방지할 수 있고, 원하는 영역에 선택적으로 인쇄할 수 있기 때문에 리소그라피 없이도 전자적 제어에 의하여 형상화가 가능한 장점이 있어서 주목받고 있다 [1]. 특히 유기박막트랜지스터(OTFT)에서 고가의 용액 유기반도체를 손실 없이

채널 영역에만 인쇄할 수 있기 때문에 비용 절감이 가능하여 많이 연구되고 있다 [2,3].

OTFT의 용액 유기반도체로서 다양한 재료가 보고되고 있으나 [4-6] 그 중에서 6, 13-bis (triisopropylsilylethynyl) pentacene (TIPS-pentacene) 전계이동도 $1.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 로 우수한 성능을 나타냄으로써 OTFT의 반도체 재료로서 널리 활용되고 있다. 그런데 TIPS-pentacene의 성능은 공정조건에 따라서 다양한 형태를 보이고 있다. 예를 들면 기판의 온도에 따라 전계이동도가 $0.06 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 에서 $0.21 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 큰 변화를 보이고 [7], 사용하는 용매에 대해서 큰 변화를 나타내며 [8], 또한 혼합하는 절연 고분자의 분자량과 혼합비율 등에 대해서도 큰 변화를 보인다 [9].

a. Corresponding author: cksong@dau.ac.kr

본 논문에서는 TIPS-pentacene의 잉크젯 인쇄 공정으로 OTFT를 제작하는데 있어서 잉크 방울 즉, 액적 (droplet)의 수와 기판 온도가 성능에 미치는 영향을 분석하였고, 이를 바탕으로 우수한 성능을 얻기 위한 적합한 액적의 수와 기판 온도를 도출하였다.

2. 실험 방법

먼저 TIPS-pentacene 용액 반도체를 적층할 시험 소자를 제작하였다. 제조 공정은 다음과 같다. 유리 기판을 세정하고 게이트 전극으로서 알루미늄 (Al)을 진공 증착하고, 광라소그라피 공정으로 형상화 한다. 이어서 poly (4-vinylphenol)(PVP)을 두께가 약 0.5 μm 되도록 스핀 코팅하고, 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20분 간 경화한다. 그 위에 소스/드레인 전극으로 금 (Au)을 진공증착하고, 리프트 오프 공정으로 형상화하여 TIPS-pentacene 적층하기 전 단계를 완료하였다. 자세한 공정은 참고문헌 [10]을 참고하기 바란다. 이 시편 위에 잉크젯 인쇄공정으로 다양한 PS 분자량과 함량을 내포한 TIPS-pentacene을 적층하고, 그리고 다양한 기판 온도에 대해서 적층하여 그림 1과 같이 bottom-gate/bottom-contact 구조의 OTFT 제작하였다.

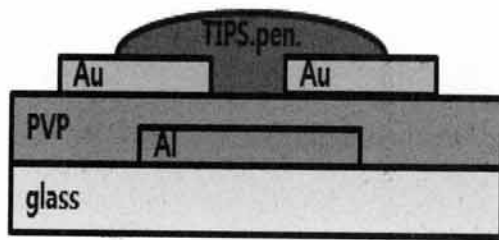


Fig. 1. The structure of OTFTs to examine the properties of TIPS-pentacene.

이 시험 소자의 채널 영역에 잉크젯으로 반도체층을 도포하여 다양한 공정 조건에서 성능을 분석하였다. 용액 반도체는 애니솔 (anisole) 용매에 3 wt%의 TIPS-pentacene를 혼합하여 제조하였다. 이어서 노즐의 막힘을 방지하기 위해서 용액을 필터로 불순물을 제거하였다. 이 용액을 직경 50 μm 크기의 잉크젯 노즐을 통하여 토출하였다. 최소 크기의 액적을 토출할 수 있도록 노즐에 인가되는 전압의 파형을 그림 2(a)와 같다. 이와 같은 전압 파형을 인가하면 그림 2(b)와 같이 두 방울의 액적이 토출되는데, 이렇게 하는

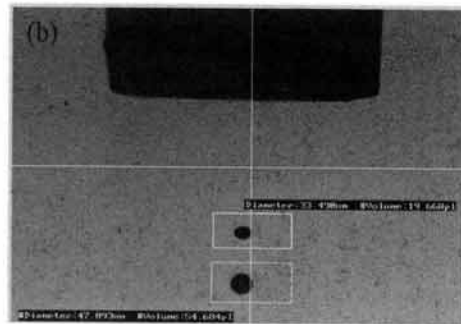
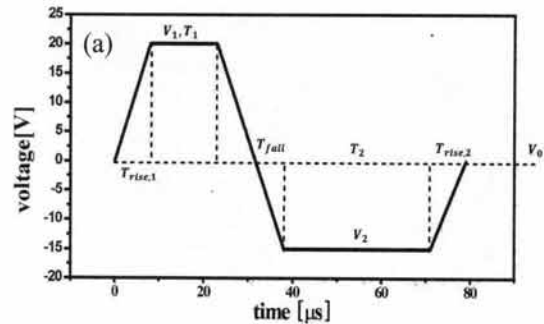


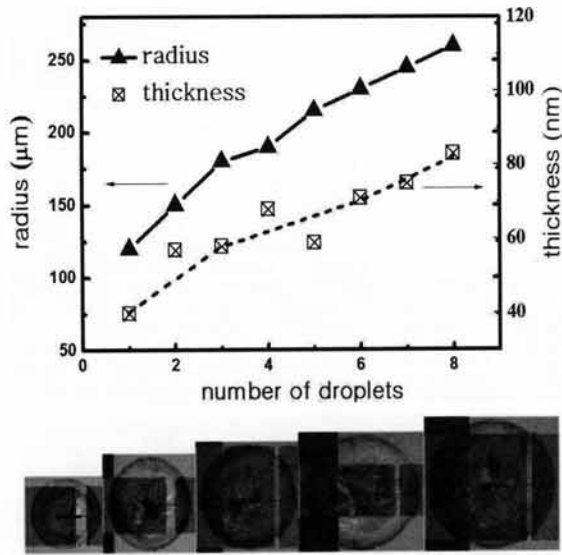
Fig. 2. (a) The wave form of voltage applied to the inkjet nozzle; $t_{rise,1}=8$ sec, $V_1=20$ V, $t_1=15$ sec, $t_{fall}=15$ sec, $V_2=-16$ V, $t_2=33$ sec, $t_{rise,2}=8$ sec, $V_0=0$ V, (b) the picture of droplets jetted from the nozzle applied by the above voltage waveform.

것이 기판에 액적이 떨어지는 위치를 정확히 제어할 수 있었기 때문이다. 첫 액적의 부피는 약 54 pl이었고, 두 번째는 20 pl로서 총 74 pl의 액적이 채널에 도포되었다.

액적의 수에 대한 OTFT의 성능을 분석하기 위하여 액적의 수를 1 방울에서 8 방울까지 변화시키면서 기판에 떨어진 액적의 크기, 건조된 후 TIPS-pentacene 영역의 부피 및 건조 전 액적 부피에 대한 비율 등을 측정하였다. 그리고 기판 온도는 커핑을 제거하고 성능을 높이기 위한 중요한 요소인데 적합한 기판 온도는 액적의 수에 따라 변화할 것으로 예상하여 기판 온도를 41 $^{\circ}\text{C}$, 46 $^{\circ}\text{C}$, 51 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가하면서 성능을 분석하였다. 최종적으로 우수한 성능을 얻을 수 있는 액적의 수와 기판온도를 도출하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3에는 TIPS-pentacene 방울 수에 대한 유리



Radius 124 μm (1drop), 179 μm (3drops), 215 μm (5drops), 242 μm (7drops), 257 μm (9drops)

Fig. 3. The radius and thickness of TIPS-pentacene crystal deposited on glass substrate according to the number of droplets.

기판에 도포된 영역의 반경과 두께의 변화를 나타내고 있다. 방울 수가 1에서 8로 증가함에 따라 반경은 124 μm 에서 256 μm 로 증가하였고, 두께는 40 nm에서 80 nm로 증가하였으나 방울 수에 정비례하지는 않았다. 이것은 기판의 표면에너지와 관련이 있으며 표면에너지가 클수록 액적의 반경은 증가하고 두께는 감소할 것으로 추정된다.

액적이 기판에 도출된 후 건조 과정에서 발생하는 용매의 이동과 결정의 형성 메카니즘은 참고문헌 [11]에서 볼 수 있다. 액적의 용매는 대류작용에 의하여 액적의 중앙 아랫 면에서 중앙 윗 표면으로 이동하고 표면을 따라 기판과의 접촉선으로 이동한다. 따라서 용매에 용해되어 있는 TIPS-pentacene 분자들도 이러한 흐름을 따라 이동하게 되고, 열역학적으로 안정한 지점인 접촉선에 도달하면 거기서 누적되어 결정을 형성하게 된다. 상온에서 이 접촉선은 건조되는 동안 그 자리에 고정되어 있기 때문에 건조 완료된 후 분자들은 접촉선에 모여 쌓이게 되어 커피링이 형성된다. 커피링이 심하게 형성되면 액적의 중앙 부분에는 분자 수가 그만큼 줄어들어 전하 전송 능력은 떨어지게 된다.

커피링을 제거하여 균일한 두께의 결정을 얻는 것이 성능 향상에 중요하다. 간단하면서도 효과적인 방법으로 액적 도출 시 기판에 온도를 가하는 공정이 보

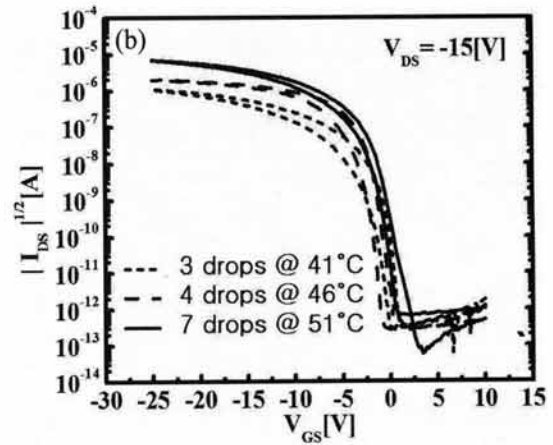
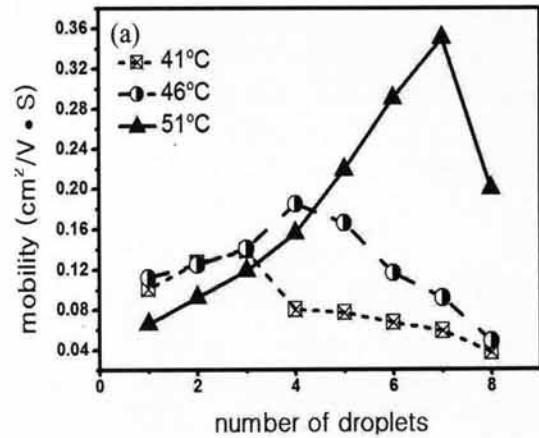


Fig. 4. (a) The mobility of OTFTs according to the number of droplets and substrate temperature, (b) the transfer curves of OTFTs with the peak mobility at the proper number of droplets.

고된 바 있다 [11]. 기판의 온도가 증가하면 접촉선 주변의 용매가 먼저 건조되기 때문에 시간이 지남에 따라 접촉선은 중심 방향으로 이동하고, 용매가 건조된 영역에 분자 결정이 형성된다. 이 때 용매가 건조되면서 접촉선이 이동하는 속도 v_{line} 와 결정이 형성되는 속도 v_{cryst} 가 적절히 균형을 이루어야 균일한 두께의 결정을 얻을 수 있다.

그림 4(a)에는 다양한 액적의 수와 기판 온도에서 OTFT의 이동도를 나타내었다. 모든 온도에서 이동도는 액적의 수가 증가함에 따라 증가하다가 최고치에 도달한 후 다시 감소하였다. 그리고 최고 이동도에 도달하는 액적의 수는 온도에 따라 다르게 나타났다. 즉 41 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 3 방울에서 이동도가 $0.14 \pm 0.03 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 이었고, 46 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 4 방울에서 0.19 ± 0.02

$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, 51°C 에서는 7 방울에서 $0.35 \pm 0.10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 이었다. 이것은 v_{line} 와 v_{cryst} 의 균형 여부에 의해서 나타나는 현상으로 특정 기판 온도에서 액적의 수가 작을 때는 용매 양이 작기 때문에 $v_{\text{line}} > v_{\text{cryst}}$ 되어 균일한 두께의 결정을 얻을 수 없고, 액적의 수가 많을 때는 용매 양이 많기 때문에 $v_{\text{line}} < v_{\text{cryst}}$ 이어서 역시 균일한 결정을 얻을 수 없다. 두 속도가 균형을 이루는 $v_{\text{line}} \approx v_{\text{cryst}}$ 조건에서 적절한 결정을 얻게 된다. 그 조건이 41°C 에서는 3 방울, 46°C 에서는 4 방울, 51°C 에서는 7 방울이었고, 해당하는 OTFT의 전달 특성 그래프를 그림 4(b)에 나타내었다.

두 속도가 균형을 이루는 $v_{\text{line}} \approx v_{\text{cryst}}$ 조건에서 액적의 수가 많을수록 이동도가 높은 이유는 명확하지 않으나 분자의 수가 증가할수록 분자의 배열이 틈새가 없이 조밀하게 이루어져서 개선되는 것으로 추정된다. 그러나 액적의 수가 많을수록 반경이 증가하므로 작은 크기의 소자를 제작하는데 어려움이 있다. 따라서 소자의 크기를 고려하여 액적의 수 및 이동도를 결정해야 할 것이다.

4. 결론

TIPS-pentacene 유기반도체의 잉크젯 인쇄 공정에서 액적의 수와 기판 온도에 대한 OTFT의 전계이동도의 변화를 분석하였다. 특정 기판 온도에서 액적의 수가 증가할수록 이동도는 증가하다가 최고치에 도달한 후 다시 감소하는 현상을 나타내었다. 41°C 에서는 3 방울에서 이동도가 $0.14 \pm 0.03 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 이었고, 46°C 에서는 4 방울에서 $0.19 \pm 0.02 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, 51°C 에서는 7 방울에서 $0.35 \pm 0.10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 이었다. 이와 같이 액적의 수가 증가할수록 이동도의 최고치는 높은 온도에서 달성되었는데, 이것은 액적의 수가 증가할수록 용액의 부피가 증가하므로 접촉선 이동속도를 증가시키기 위하여 기판 온도를 증가시켜야 하기 때문이다. 액적의 수가 많을수록 이동도가 높은 이유는 명확하지 않으나 분자의 수가 증가할수록 분자의

배열이 틈새가 없이 조밀하게 이루어져서 개선된 것으로 추정된다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제 (No.20114030200030-12-1-000)입니다.

REFERENCES

- [1] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo, *Science*, 290, 2123 (2000).
- [2] D. Kim, S. Jeong, S. Lee, B. K. Park, and J. Moon, *Thin Solid Films*, 515, 7692 (2007).
- [3] S. H. Lee, M. H. Choi, S. H. Han, D. J. Choo, J. Jang, and S. K. Kwon, *Organic Electronics*, 9, 721 (2008).
- [4] S. K. Park, J. Anthony, and T. N. Jackson, *Int. Electron Device Meet. Tech. Dig.*, 126, 15322 (2004).
- [5] H. Moon, R. Zeis, E. Brokent, C. Besnard, A. J. Lovinger, T. Siegrist, C. Kloc, and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 15322 (2004).
- [6] K. Ito, T. Suzuki, Y. Sakamoto, D. Kubota, Y. Inoue, F. Sato, and S. Tokito, *Angew. Chem.*, 42, 1191 (2003).
- [7] G. S. Ryu, M. W. Lee, S. H. Jeong, and C. K. Song, *JJAP*, 51, 051601 (2012).
- [8] C. S. Kim, S. Lee, E. D. Gomez, J. E. Anthony, and Y. Loo, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 103302 (2008).
- [9] X. Li, W. T. T. Smaal, C. Kjellander, B. Putten, K. Gualandris, E. C. P. Smits, J. Anthony, D. J. Broer, P. W. M. Blom, J. Genoe, and G. Gelinck, *Organic Electronics*, 12, 1319 (2011).
- [10] K. D. Kim and C. K. Song, *JJAP*, 49, 111603 (2010).
- [11] M. W. Lee, G. S. Ryu, Y. U. Lee, C. Pearson, M. C. Petty, and C. K. Song, *Microelectronic Engineering*, 95, 1 (2012).