

금속 배선 소재

㈜ 디피아이솔루션스 이종우

1. 서론

아몰포스 실리콘을 기반으로 하고 있는 전자산업은 제조 공정의 복잡성으로 인해 막대한 장치 및 시설투자가 필요하였으나, 프린팅 방식에 의해 TFT와 회로를 구성할 수 있게 되면 플라스틱 제품이나 종이처럼 저가인 전자 제품들을 제조할 수 있게 되어 우리의 일상 생활이 크게 달라지는 새로운 패러다임이 생겨날 것으로 기대되고 있다. 프린터블 일렉트로닉스를 구현하기 위해서는 프린팅 가능한 전도성, 반도체성, 절연성 물질들의 개발이 선행되어야 하며, 이를 이용한 장비 및 공정 기술이 개발되어야만 한다. 그러나 전극 소재는 디바이스의 개발에 있어 중요도가 반도체 재료에 못지 않지만 상대적으로 관심과 연구가 소홀한 상태이다. 본 자료에서는 프린팅 가능한 전극 소재 가운데 금속 소재에 대해 소개하고자 한다.

2. OTFT용 전극 재료의 요구조건

- 저가 및 저온 공정이 가능해야함. (플렉서블 일렉트로닉스에 적용하기 위해서는 플렉서블 기판에 적합한 낮은 공정온도에서 제조 가능하여야 하며, 프린팅 공정이 가능해야함.)
- 고전도성이 구현되어야 함. (대면적의 능동형 비디오 디스플레이를 구현하기 위해서는 빠른 스위칭 속도가 중요한데 이를 위해서는 전극의 전도성이 금속 수준으로 높아야만 함.)
- 재료의 안정성이 우수하여 공정중에도 물성의 변화가 없어야 함.(가해지는 전압이나 발생된 전류의 강한 스트레스를 견뎌낼 수 있도록 전기적으로 안정해야 함.)
- 전하의 주입이 용이하도록 유기반도체층과 에너지적으로 적합하여 ohmic 접촉이 가능하여야 함.
- 반도체층이나 절연층과 화학적으로 안정하여 역효과(side effect)가 없어야 함.
- 용도: 대면적 응용분야 (active matrix LCDs, OLED, e-paper) 또는 low-end devices (wearable electronics, smart labels, RFID)

3. 금 나노입자 (Gold nanoparticle)

3.1. 금 나노입자 전극의 장단점

- 고전도성 구현 가능함. ($10^4 \sim 10^5 \text{S/cm}$)
- 공정 안정성이 우수함.
- p 타입 유기반도체와 ohmic 접촉이 가능함.
- 반면 재료비가 높은 단점이 있음.

3.2. 금 나노입자를 이용한 전극 제조

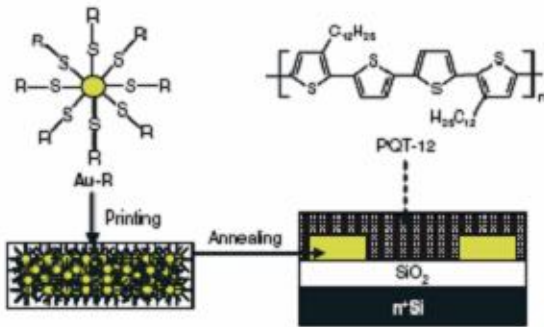
- 금 precursor의 표면에 알칸 티올 안정화제를 도입하여 수분산후 이를 용액 공정으로 회로 형성에 이용할 수 있음.
- 알킬기의 분해온도는 다음과 같이 길이에 따라 높아지게 됨. 1-butanthiol (98°C), 1-octanethiol ($197 \sim 200^\circ\text{C}$), 1-dodecanethiol ($266 \sim 286^\circ\text{C}$)
- 금 나노입자의 크기는 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ 이며, 알킬기를 도입하여 안정화하는 경우 알킬기의 길이가 길어지면 길어질수록 annealing온도가 높아지는데 이는 알킬기의 분해온도가 길이가 길어짐에 따라 높아지기 때문임.
- 알킬기의 길이가 길어질수록 annealing 시간 또한 길어짐.
- 금은 친수성이기 때문에 알킬기를 도입하여 hydrophobic하게 만들 경우 반도체층과의 계면 특성이 향상됨.
- 알킬 그룹이 전극과 반도체층 간의 계면 특성을 친밀하게 함으로써 진공 증착된 금 전극을 사용하는 경우보다 용액 공정에 의한 금 전극을 사용하는 경우 더 좋은 TFT 특성을 나타냄.
- 알킬기의 길이에 따라 전도특성은 변화하지만, FET의 특성인 threshold voltage, mobility, on/off ratio등은 거의 유사함.

표1. 알킬기의 길이에 따른 전도특성 비교

Thin film	Thickness(nm)	Conductivity(S/cm)	
		Before annealing	After annealing
Au-C ₄ annealed (140°C)	60	3.2×10^{-3}	1.0×10^5
Au-C ₈ annealed (200°C)	80	8.5×10^{-6}	6.0×10^4
Au-C ₁₂ annealed (200°C)	80	5.0×10^{-7}	4.0×10^4
Evaporated Au	70	2.0×10^5	
PEDOT/PSS	85	0.1	

3.3. 금 나노입자를 이용한 전극의 FET 특성

그림1. 금 나노입자가 전극으로 도입된 FET의 구조와 특성치



Threshold voltage : -5V
 Mobility : 0.13cm²/Vs
 On/off ratio : 10⁶

4. 은 나노입자 (Silver nanoparticle)

4.1. 은 나노입자 전극의 장단점

- 금 나노입자 전극에 필적하는 높은 안정성.
- 금 나노입자에 비해 상대적으로 낮은 가격.
- 반면에 p-type 반도체와 에너지적으로 compatible하지 않아 금 나노입자 전극에 비해 낮은 전도특성을 나타내는 단점이 있음.

4.2. 상용화된 은 페이스트나 잉크의 문제점

- 일반적으로 입자가 너무 크거나 분산안정화제의 영향으로 저항이 금잉크에 비해 높은 단점이 있음.
- 200°C이상에서 annealing하였을 때 2,000 S/cm 정도의 상대적으로 낮은 전도도를 나타냄.
- annealing 온도를 낮추기 위해서는 입자의 크기를 10nm이하로 만들어야 하는데 이를 안정적으로 만드는 합성 방법이 여의치 않음.
- 일반적으로 사용되고 있는 알칸 티올(alkanethiol), 금속 카르복실레이트(metal carboxylate), 암모늄염(ammonium salts), 고분자 안정화제 등의 나노입자 안정화제 들은 은 입자와의 강한 상호작용 으로 인해 낮은 온도에서 제거하는 것이 어려워 공정에 적합하지 않음.

4.3. 회로 구성 방법 및 장단점

4.3.1. Electroless plating (무전극 도금, 화학식 도금방법)

- 회로 구성시 증착 방법에 의한 TFT와 유사한 높은 소자 특성을 나타냄.

- microcontact printing을 이용하여 OTFT의 전극을 구성하는 방법으로 실용화하기에는 너무 고가의 방식임.

4.3.2. 10nm이하의 나노입자를 이용한 전극 소재

- 일반적인 합성 방법에 의한 나노입자는 10nm이하의 입자를 형성하였을 때 낮은 안정성을 나타냄.
- 알킬아민의 경우 은과 약한 interaction을 하기 때문에 낮은 온도에서 annealing이 가능함. 1-hexadecylamine이나 1-dodecylamine과 같이 상대적으로 짧은 알킬아민의 경우 silver acetate로부터 은입자 합성시 은입자의 침전을 유발하며, 60°C이하의 낮은 온도에서는 반응이 거의 일어나지 않음.
- 상용화제와 함께 환원제를 사용함으로써 낮은 온도에서 원하는 크기의 나노입자를 안정적으로 합성할 수 있음.
- 환원제를 사용하면 낮은 온도에서 적절한 크기의 은 입자를 만들수 있는데, NaBH, hydrazine, aldehyde등의 환원제는 반응 속도를 급격하게 증가시키지만, 은입자의 크기가 커지는 문제가 있기 때문에 phenylhydrazine과 같은 환원제를 이용하는 것이 효과적임.

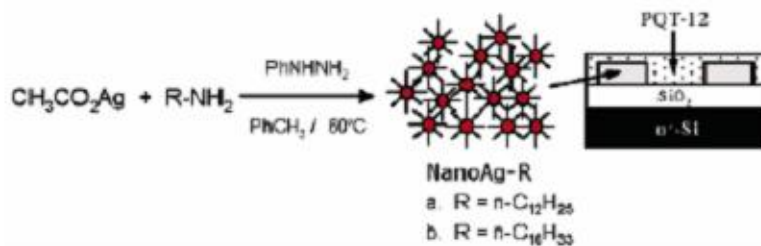
4.3.3. 용액상태로 바로 전극 형성

- Silver acetate와 같은 Silver(I) 염과 메탄올 아민과 같은 organoamine, oleic acid등의 긴사슬의 카르복실산을 n-butanol등의 알코올용매에 혼합한 후 이를 프린팅 한 후 금속나노입자를 형성하지 않고 바로 열적으로 환원시켜 전극을 형성함.
- 은염의 환원은 매우 느리기 때문에 NaBH₄, 히드라진, 알데하이드등의 환원제를 사용하는 경우 급격한 환원은 일어나지만 원하지 않는 침전들이 발생하게 된다. 반면에 organoamine과 알코올은 환원을 조절할 수 있으며, 저분자량 소재를 사용하면 건조중에 증발되어 전극의 전기적 특성을 저해하지 않게 됨.
- 카르복실산은 전극 필름의 균일성을 향상시켜 전도특성을 향상시킴. (200°C, 10분간의 annealing시 oleic acid를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우와 비교할 때 $2.0 \times 10^3 \text{S/cm}$ 에서 $2.0 \times 10^4 \text{S/cm}$ 로 한 order 전도특성이 증가함.)
- 이와 같이 카르복실산 첨가시 전도특성이 향상되는 이유는 카르복실산이 은 결정 생성 속도를 저해하여 넓은 면적의 결정 도메인을 형성하여 전도특성을 향상시키게 되어 Ohmic contact을 가능하게 함.

표2. 용액방식으로 구성된 은전극과 증착방식의 은전극의 전도특성 비교

Thin film	Thickness(nm)	Conductivity(S/cm)
NanoAg-C ₁₆ annealed (160°C)	70	2.0~4.0X10 ⁴
Evaporated Ag	70	4.0~6.0X10 ⁴

4.4. 은 나노입자를 이용한 전극의 FET 특성



Threshold voltage : -8V

Mobility : 0.06cm²/Vs (금 전극에 비해 낮은 이동도를 나타내는 이유는 은 전극과 유기반도체간의 계면 저항에 기인함.)

On/off ratio : 10⁶~10⁷

참고문헌

1. Y.Wu, Y.Li, B.S.Ong, A simple and efficient approach to a printable silver conductor for printed electronics, *J,Am,Chem,Soc.*, 1862-1863 (2007)
2. Y.Wu, Y.Li, B.S.Ong, Printed silver ohmic contacts for high-mobility organic thin-film transistors, *J,Am,Chem,Soc.*, 4202-4203 (2006)
3. Y.Li, Y.Wu, B.S.Ong, Facile synthesis of silver nanoparticles useful for fabrication of high-conductivity elements for printed electronics, *J,Am,Chem,Soc.*, 3266-3267 (2005)
4. Y.Wu, Y.Li, P.Liu, S.Gardner, B.S.Ong, Studies of gold nanoparticles as precursors to printed conductive features for thin-film transistors, *Chem,Mater.*, 4627-4632 (2006)
5. M.Yamamoto, Y.Kashiwagi, M.Nakamoto, Size-controlled synthesis of monodispersed silver nanoparticles capped by long-chain alkyl carboxylates from silver carboxylate and tertiary amine, *Langmuir*, 8581-8586 (2006)
6. Y.Wu, Y.Li, B.S.Ong, P.Liu, S.Gardner, B. Chiang, High-performance organic

thin-film transistors with solution-printed gold contacts, *Adv. Mat.*, 184-187
(2005)