



RESEARCH

불소계 절연층을 적용한 잉크젯 인쇄형
 단일벽 탄소나노튜브 박막트랜지스터

오선무¹, 서효주¹, 류가연², 공호열^{2*}, 김세현^{3*}

¹영남대학교 화학공학부, ²경상대학교 화학과, ³건국대학교 화학공학부

Inkjet-Printed Single-Wall Carbon Nanotube Thin-Film Transistors with
 Fluorinated Polymer Dielectrics

Sun Moo Oh¹, Hyojoo Seo¹, Ka Yeon Ryu², Hoyeoul Kong^{2*}, Se Hyun Kim^{3*}

¹School of Chemical Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

²Department of chemistry, Gyeongsang National University Jinju, Korea

³School of chemical Engineering, Konkuk University Seoul, Korea

ABSTRACT

In this study, we introduce the organic thin-film transistors (OTFTs) employing inkjet-printed single-wall carbon nanotubes (SW-CNTs) and fluorinated acryl copolymer as a semiconductor and gate dielectric, respectively. The fluorinated acryl copolymers have the altered surface properties (such as surface energy, surface roughness, and surface potential) by changing the molar ratio of fluorinated monomer to the copolymer. Higher fluorine content led to the increase in the surface potential and the decrease in the surface energy and surface roughness. In particular, the fluorine content in the polymer surface could change the wettability and areal density of the inkjet-printed SW-CNTs. Therefore, the optimized fluorine content could provide best electrical performance with the OTFTs employing the printed SW-CNTs.

Key Words: Organic thin-film transistors, Single-wall carbon nanotube, Fluorinated polymer dielectrics, Inkjet printing, Printed electronics

*Correspondence: hoyeoulkong@gnu.ac.kr, shkim97@konkuk.ac.kr

1. 서론

최근 국내외 전자산업은 성능뿐 아니라 폼팩터에서 상당한 발전을 이루어져 왔다. 플렉시블, 웨어러블 전자제품 뿐 아니라 섬유형 전자소자 등 다양한 형태의

제품이 선보이고 있다[1-3]. 특히, 기존 전자제품은 포토리쓰그래피 및 진공증착 공정에 의해 제조되고 있으나, 현재 탄소중립차원에서 고려해 볼 때, 에너지 과소비 및 환경오염 등의 문제점을 가지고 있다. 특히, 다양한 폼팩터를 가진 전자부품/제품의 제조 및 에너지/



자원 사용저감 및 친환경 공정의 필요성으로 인쇄전자 기술이 부각되고 있다. 인쇄전자기술은 다양한 전자재료를 (단분자, 고분자, 금속산화물 및 나노입자 등) 잉크화하고, 이를 유연기판 위 단순, 저비용, 대면적방법으로 직접 패터닝할 수 있는 기술이다. 현재 인쇄전자기술은 기존 전자부품 제조기술을 대체할 만큼 기술적 완성도가 높지 않지만, 활발한 연구개발을 통해 관련 산업 시장은 2020년 550억 달러에서 2030년 3,400억 달러로 6배 이상 성장할 것으로 전망될 만큼 거대한 잠재력을 가진 기술이다[4,5]. 인쇄전자기술은 인쇄방법에 따라 크게 아날로그 인쇄와 디지털 인쇄로 분류할 수 있는데, 전자는 패턴이 새겨져 있는 웹(web)을 이용하여 인쇄하고자 하는 기판에 잉크를 전사하는 방식으로 gravure, off-set, flexograph 등이 있다[6-8]. 후자는 인쇄 노즐과 컴퓨터 시스템을 인터페이스하여 요구된 인쇄를 통해 패턴을 형성하며, 잉크젯, 에어로졸젯, 전기수력학 젯 프린팅 등이 있다[6-8].

특히, 잉크젯 프린팅의 경우, 인쇄물에 구애받지 않고 다양한 소재에 인쇄가 가능함은 물론, 잉크를 개별 방울로 토출하는 특성으로 인해 경제적이고 편리하며 빠른 인쇄속도를 갖는 장점이 있다[9].

유기 박막트랜지스터(OTFT)는 구성요소인 전극, 반도체, 절연층이 유기물이며(단분자, 고분자), 쉽게 용액을 제조할 수 있어 잉크젯 인쇄를 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다[10-12]. 2019년 포항공대 정성준 교수 연구팀은 잉크젯 인쇄방식을 통해 유기박막 트랜지스터를 제조하고, 이를 3차원 적층방식으로 논리회로를 구현하였다[13]. 또한, 2021년 서울대 홍용택 교수 연구팀은 잉크젯 인쇄를 통해 단일벽 탄소나노튜브(SW-CNTs) 잉크를 피코리터(picoliter) 수준의 정밀한 인쇄를 통해 유기박막트랜지스터의 채널 영역과 소스-드레인 전극 영역의 SW-CNTs 밀도를 조절하였다. 이를 통해 높은 전하이동도와 높은 점멸비를 동시에 얻게 되었으며, 유연기판위 고성능의 논리회로를

구현하였다[14]. 이와 같이, 잉크젯 인쇄는 다양한 폼팩터의 전자소자 구조와 정밀 인쇄를 통한 성능 향상으로 차세대 전자부품을 제조할 수 있는 기술이지만, 상용화를 이르기까지 아직 해결해야 하는 여러 문제들이 존재한다. 특히, 수용성 잉크 사용 시, 잉크젯 인쇄는 단일 액적 잉크를 토출하는 특성으로 인해 기판의 표면 에너지에 따른 잉크의 젖음성 문제가 발생하여, 인쇄 패턴의 시인성 및 소자의 성능을 저해할 수 있다.

이에 본 연구에서는 잉크젯 인쇄를 이용하여, 수분산 SW-CNT 반도체 잉크와 불소계 절연막간 계면장력을 최소화하여 최적의 잉크젯 인쇄형 유기박막트랜지스터를 제조하고자 하였다. 먼저 수분산 SW-CNTs 반도체 잉크는 기존 단분자 혹은 고분자 반도체와 달리, 용매로 물을 이용하여 친환경적이며, 공기중 수분, 산소와 유기 용매에 대한 안정성과 높은 전하이동도를 보여주기 때문에, 잉크젯 인쇄용 박막트랜지스터의 반도체층으로 각광을 받고 있다. 또한, 불소계 절연층은 반도체와의 계면에서 전하트랩 형성을 방지하고, 낮은 표면장력으로 수분의 흡착을 방지하여, 유기박막트랜지스터의 구동안정성을 구현할 수 있다[15-17]. 그렇지만, 불소 함유로 인한 표면장력의 감소는 수분산 SW-CNTs 잉크와 높은 계면장력을 유발하여 dewetting으로 인한 인쇄불량을 야기할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 수분산 SW-CNTs와 최적의 계면을 형성할 수 있도록 절연층 표면의 불소 작용기의 함량을 조절하고자 하였다. 먼저 절연물질은 이전 연구에서 고유전상수를 갖는 아크릴계 고분자를 선택하여 이에 불소계 단량체를 도입하여 절연층의 불소 함유량을 조절할 수 있었다[18]. 불소함량에 따른 절연층과 SW-CNTs 간 계면특성 최적화를 위하여 ultraviolet photoelectron spectroscopy(UPS), Raman 분광법, 표면 분석을 통해 각종 물리화학적 특성을 분석하였다. 인쇄된 SW-CNTs의 전기적 특성을 확인하기 위해 박막트랜지스터를 제조하고, 설계된 표면 상태와 인쇄 공정에 따른



소자 성능을 연구하였다.

2. 연구방법

2.1. 재료 및 합성

수분산 SW-CNTs의 제조는 다음과 같다. nano Integris의 반도체 CNT인 IsoNanotubes-S를 구입하고, 계면활성제를 제거하기 위하여 1일간 투석을 통해 수분산 SW-CNTs를 제조하였다. 불소함유 고분자의 경우, 먼저 methyl methacrylate(MMA), butyl acrylate (BA), dimethylacetamide(DMA)를 Sigma Aldrich에서 구매하였으며, Mono-(2-acryloyloxyethyl)succinate(HEA-suc), Styrene(St), 1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecyl methacrylate(HFMA)는 TCI Chemical, 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile(AIBN)와 Ethyl acetate(EAc)는 각각 Junsei Chemical과 삼전화학에서 구매하였다. 불소계 아크릴 고분자에 사용한 모든 시약은 추가 정제 없이 바로 사용하였으며, 이전 논문에서 발표하였던 아크릴 공중합체 합성법에 따라 합성을 진행하였다[19].

2.2. CNT 트랜지스터 제조

CNT 트랜지스터의 기판으로 100 nm SiO₂ 층이 존재하는 n-doped Si⁺⁺/SiO₂ 웨이퍼를 사용하였으며, 이를 게이트 전극과 절연층으로 트랜지스터에 적용하였다. 실험에 앞서 불순물 제거를 위해 acetone, isopropyl alcohol, DI water를 이용하여 초음파 세척을 진행하고, 20분간 UV/ozone 처리를 진행하였다. 이후 불소 함량별(0, 0.01, 0.06, 0.1 eq)로 합성된 아크릴공중합체 고분자와 광경화제인 fluorophenyl azide(FPA) - 3F[18]를 고분자 대비 5 wt%를 클로로벤젠을 용매로 하여 전체 고형분량1wt%의 비율로 용액을 제조하여 3,000 rpm의 속도로 60초간 스핀코팅을 진행하였다. 이는 절연층의 벌크특성이 아닌 표면의 불소함량에 따른 SW-CNTs 잉크의 잉크젯 인쇄 및 박막트랜지스터

에 대한 영향을 규명하기 위함이다. 이후, 고분자필름에 남아있는 용매를 제거하기 위하여 120°C에서 10분간 건조한 후, 254 nm 파장의 자외선을 15 W 램프를 통하여(G15T8, Sanyo Denki, Japan) 10분간 조사하여 고분자절연층의 광경화 반응을 일으켰다. 트랜지스터의 소스-드레인 전극을 형성하기 위하여 shadow mask를 이용하여 Au 열증착하여, bottom-gate, bottom-contact(BGBC) 트랜지스터를 구조를 형성하였다. 이후 수분산 SW-CNTs 코팅은 FUJIFILM의 Dimatrix 프린터 DMP-2850을 사용하여 진행하였다.

2.3. 분석

불소함유 아크릴 고분자 및 SW-CNTs의 분석을 위하여, 표면 모폴로지 및 표면거칠기는 Atomic force microscopy(AFM, multimode 8, Bruker)로 측정하였고, 접촉각 실험은 Perkin-Elmer LAMBDA-900을 이용하여 실시하였다. Raman 스펙트럼 분석은 HORIBA XploRA Plus를 이용하여 분석하였다. UPS 실험은 포항가속기 PLS-II 4D 빔라인에서 실험을 실시하였다. 유기박막트랜지스터 측정은 Keithley 4200 SCS unit을 이용하여 공기중에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 본 연구에서 제작된 BGBC 유기박막트랜지스터의 구조 및 절연층의 표면 개질을 위한 고분자의 분자구조를 보여 준다. 유기박막 트랜지스터의 게이트전극 및 절연층으로 Si 및 SiO₂ 100 nm가 각각 사용되었다. SiO₂ 100 nm 위에 불소계 아크릴 고분자 층을 약 10 nm 두께로 코팅하여 고분자/SiO₂ 이중층 구조의 절연층을 제작하였다. 불소 함량에 따른 아크릴 공중합 고분자의 화학성분은 supplementary material(SI)에 첨부하였다. 아크릴 공중합 고분자의 성분 중 Methyl methacrylate(MMA) 단량체 대비 불소계 단

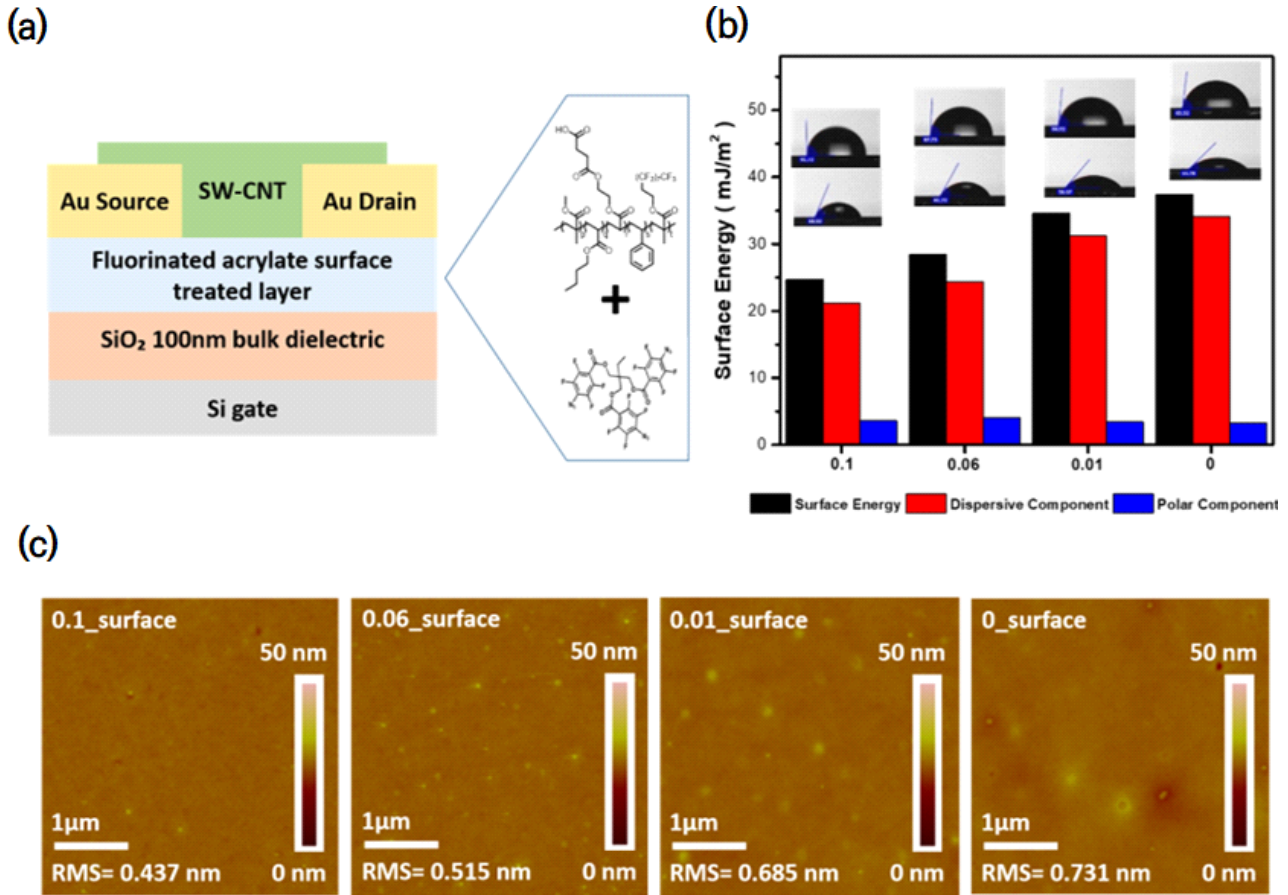


Fig. 1. (a) Device structure of an organic thin-film transistor test here and chemical structure of fluorinated acrylate polymer layer, (b) surface energy values and (c) surface morphologies dependent on the molar ratio of fluorinated monomer (HFMA) to MMA one.

량체인 1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecyl methacrylate (HFMA)의 몰비율로 0, 0.01, 0.06, 0.1로 아크릴 공중합체의 불소함유량을 조절하였다. 또한 각각 고분자 소재의 물리화학적 성질을 SI 첨부하였다. 특히, 아크릴 공중합체의 용매에 대한 화학적 안정성 및 열적안정성을 확보하기 위하여 광경화제를 포함하여 광경화형 불소계 아크릴 공중합 고분자 절연층을 형성하였다. 따라서, 절연층 표면에 불소함량에 따른 SW-CNTs의 박막 형성, 기판과 CNT 와이어간 접촉특성 및 박막트랜지스터 성능 조절에 대한 특성을 파악할 수 있다. 이후 소스 및 드레인 전극 형성과 잉크젯 인쇄기술을 이

용하여 CNT 반도체 층을 인쇄하여 박막트랜지스터를 완성하였다.

그림 1(b)는 SiO₂ 불소 단량체 비율별 아크릴계 공중합 고분자로 코팅된 표면의 접촉각 분석을 통한 표면에너지, 표면에너지의 분산도 및 분극도요소를 나타내고 있다. 그림 S3(접촉각 실험)에서 확인해 보면 총 4종의 불소계 단량체 비율별(각 0, 0.01, 0.06, 0.1) DI water 접촉각은 각각 83.5°, 84.9°, 87.7°, 91.7°로서, 고분자 표면의 불소단량체 함량 증가에 따라 표면의 소수성이 증가함을 확인하였다. 게다가, Diiodomethane의 접촉각 역시, 표면의 불소 함량 증가에 따라 접촉각이



44.7°에서 68.0°로 증가함을 확인하였다. DI-water와 Diidomethane의 접촉각을 기반으로 식 (1)을 통해 불소함량별 고분자의 표면에너지를 계산하였다.

$$1 + \cos\theta = \frac{2(\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}}(\gamma_{lv}^d)^{\frac{1}{2}}}{\gamma_{lv}} + \frac{2(\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}}(\gamma_{lv}^p)^{\frac{1}{2}}}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

θ , γ_{lv} , γ_s^d , γ_s^p 는 각각 DI-water와 Diidomethane의 접촉각, 표면에너지, 표면에너지의 분산 및 극성 성분을 나타낸다. 불소함량에 따른 표면에너지는 그림 2(b)에 잘 나타나 있다. 불소가 함유되지 않은 아크릴 공중합체 고분자는 37.39 mJ/m²이며, 불소 함유비율이 0.01에서 0.1로 증가함에 따라 표면에너지 값은 점진적으로 감소하여 24.74 mJ/m²를 나타내었다. 게다가, 분산 성분은 21.14 mJ/m², 24.33 mJ/m², 31.19 mJ/m², 34.14 mJ/m² 증가함을 확인하였으며, 극성 성분의 경우 3~4 mJ/m² 정도로 큰 차이 없이 유지됨을 확인하였다. 본 연구에서 SW-CNTs 잉크의 경우, 용매를 물을 사용하여 분산을 시키므로, 고분자 표면의 표면에너지가 감

소하게 되면 잉크와 표면 간 계면장력이 더 크게 발생할 것으로 예상된다. 특히, 동일한 잉크 토출조건으로 수분산 SW-CNTs를 인쇄할 때, drop-on-demand (DOD) 방식의 잉크젯 인쇄기술 특성상 인쇄된 SW-CNTs 잉크방울의 퍼짐성 차이에 따른 CNT의 응집 차이에 따른 차이점이 나타날 것으로 예상된다.

그림 1(c)는 불소계 단량체(HFMA) 비율별 아크릴계 고분자로 코팅된 표면을 AFM 분석을 통해 표면 morphology 및 거칠기를 보여주고 있다. 불소함량이 증가함에 따라 표면이 고르게 변하며 root mean square (RMS) 거칠기 또한 불소 함량에 따라 각 0.731, 0.685, 0.515 및 0.437 nm로 점점 감소하게 됨을 확인하였다. 결과적으로 불소계 단량체(HFMA) 비율이 0.1 샘플이 표면 거칠기 0.5 미만으로 반도체층 형성에 적합한 고른 표면을 가지고 있음을 확인하였다. 그렇지만, 유기 반도체의 경우, RMS 거칠기가 1 nm 미만의 경우, 반도체층의 결정도 및 전하이동도에 대한 영향이 미미하다는 결과가 보고 되었으며[20], 따라서 본 연구에서는 절연층의 표면거칠기의 SW-CNTs의 박막형성과 박막 트랜지스터의 성능에 영향은 거의 없을 것으로 사려된다. 불소계 단량체(HFMA) 비율에 따른 표면 포텐셜을 알아보기 위하여, ultraviolet photoemission spectroscopy(UPS)을 통해 secondary electron emission(SEE) 스펙트럼을 확인하였다(Fig. 2). Fig. 2에서 보는 바와 같이, 각각 고분자의 SEE의 onset kinetic energy가 5.34 eV(0), 5.30 eV(0.01), 5.28 eV(0.06), 5.21 eV(0.1)로 측정되어, 불소계 단량체의 비율이 증가함에 따라, SEE 스펙트럼의 onset kinetic energy가 감소됨을 알 수 있다. SEE 스펙트럼에서 onset kinetic energy의 감소는 상대적으로 표면포텐셜의 증가를 의미하므로, 아크릴 고분자 표면에 불소 함량이 증가가 표면포텐셜이 증가됨을 확인할 수 있다. 일반적으로 불소는 전기음성도가 원소중 가장 커서 표면의 불소의 존재는 당연히 표면포텐셜의 증가를 야기시킬 수 있다. 따라

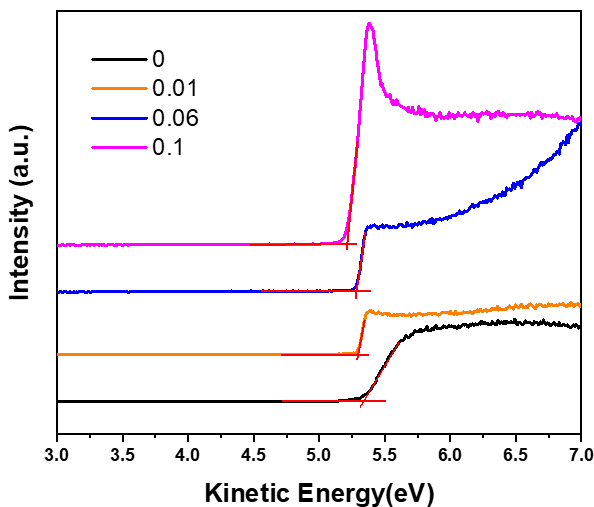


Fig. 2. Secondary electron emissions (SEEs) of fluorinated acryl polymers dependent on the molar ratio of fluorinated monomer (HFMA) to MMA one.



서, 다른 표면특성(표면에너지)과 더불어 아크릴고분자에 불소계 단량체(HFMA) 비율증가가 표면의 불소 함량을 증가시키고 있음.

Fig. 3(a)는 수분산 SW-CNTs의 최적 인쇄를 구현하기 위한 잉크 토출에 대한 잉크젯 인쇄의 waveform을 나타낸 것이다. Waveform 변수는 다음과 같이 meniscus vacuum level을 1.0, maximum applied jetting voltage peak는 16.2 V, Maximum jetting frequency는 5.0 kHz로 조정하였다. 게다가, 총 3개의 phase별로 voltage와 시간을 조정하였다. 각 phase의 경우 phase 1 : individual segment voltage level 100%, 8.576 μ s, phase 2 : individual segment voltage level 67%, 7.360 μ s, phase 3 : individual segment voltage level 33%, 6.080 μ s로 조정하여 잉크젯 인쇄를 진행하였다. 이러한 결과로, 2차 액적 생성 없이 안정적인 수분산 SW-CNTs 잉크의 토출을 구현할 수 있었으며, 앞서 제조된 불소계 아크릴 고분자가 코팅된 기판 위에 약 10 μ m 액적크기로 잉크젯 인쇄를 진행하였다.

Fig. 4(a)에서는 불소계 단량체(HFMA) 비율별로 고분자 절연층 표면을 갖는 BGBC 박막트랜스터의 채널 영역에 수분산 SW-CNTs 반도체 패턴을 제조한 현미

경 이미지이다. 표면특성을 제외한 모든 인쇄조건을 동일하게 진행하였으나, 고분자 표면 특성에 따라 인쇄된 패턴의 이미지가 다름을 확인할 수 있다. 불소계 단량체를 함유하지 않는 고분자의 경우 전극 사이의 채널영역에 상대적으로 두꺼운 필름이 형성됨을 알 수 있으나, 표면에 불소가 증가함에 따라(불소계 단량체 비율이 0.01에서 0.1까지), 채널영역에서의 필름의 두께가 얇아지는 경향이 나타나고 있다. 이는 고분자 표면에 불소 함유량이 증가하면 표면에너지가 감소하게 되고, 수분산 SW-CNTs 잉크와 계면장력은 증가하므로, 잉크의 젖음성이 낮아지게 되어 dewetting으로 채널부분에 SW-CNTs의 두께가 줄어드는 것으로 사려된다. 보다 더 인쇄된 SW-CNTs 패턴의 모폴로지를 확인하기 위하여 불소계 단량체 비율이 다른 고분자 절연층 위 SW-CNTs 반도체층의 모폴로지를 AFM로 분석하였다(Fig. 4(b)). Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이, 인쇄된 SW-CNTs 표면 모폴로지는 CNT 와이어 모폴로지보다는 무정형 고분자 박막 형태의 모폴로지를 보이고 있다. 이는 수분산 SW-CNTs의 경우, CNT 와이어의 분산을 위해 다량의 계면활성제를 사용하기 때문에, 표면에 계면활성제가 필름이 되는 것으로 사려된

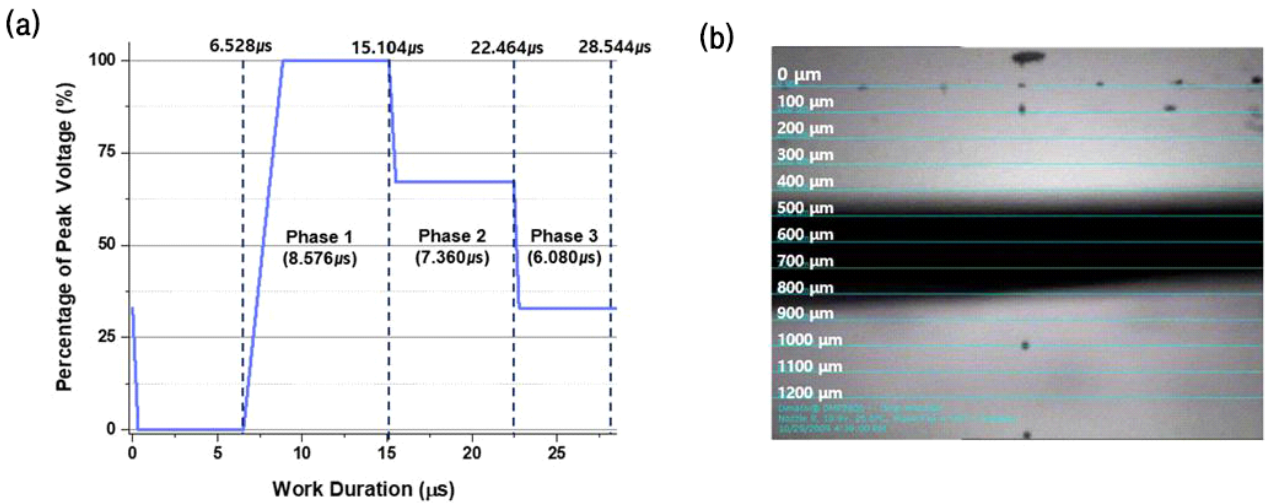


Fig. 3. (a) Waveform of water-dispersed SW-CNTs ink. (b) CCD camera image for the jetting of SW-CNTs ink droplet.

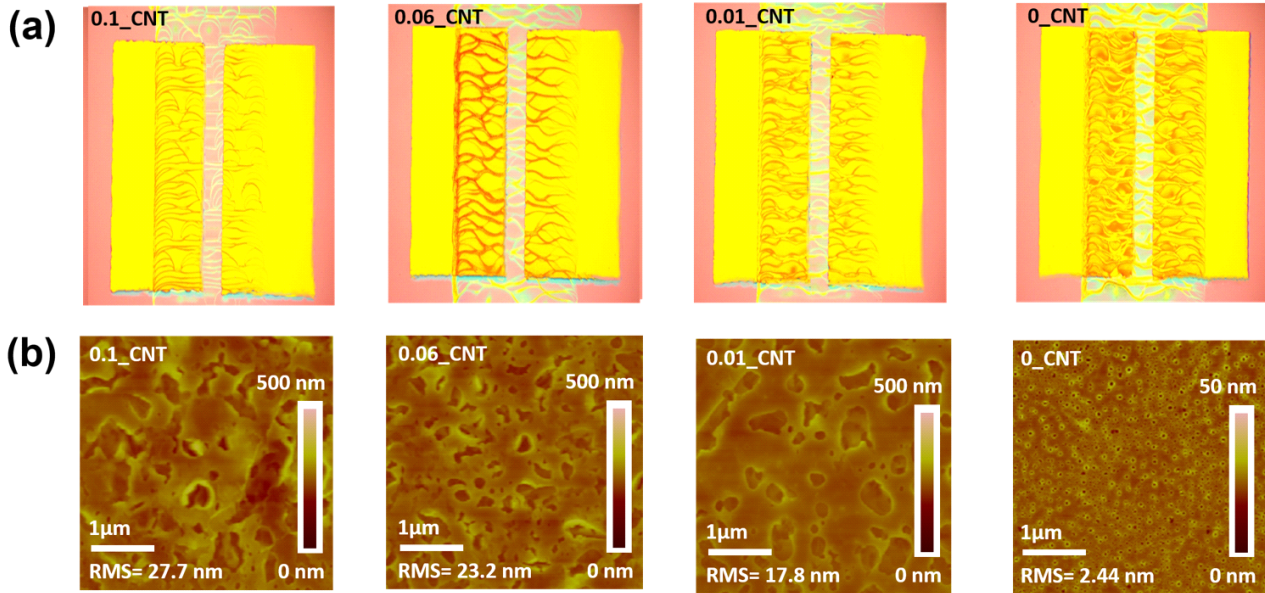


Fig. 4. (a) Optical microscopy (OM) images and (b) AFM images of the printed SW-CNTs on the substrate with fluorinated acryl polymers dependent on the molar ratio of fluorinated monomer (HFMA) to MMA one.

다. 이는 Supplementary Fig. S4 SEM 이미지에서 보는 바와 같이, 계면활성제 필름 안으로 CNT 와이어 네트워크가 잘 형성되어 있음 알 수 있다. 또한 본 연구에서는 BGBC 트랜지스터 구조를 적용하기 때문에 CNT 와이어 네트워크 전극과 채널에 존재하고, 계면활성제가 위쪽으로 놓여 있으므로 전극 및 채널 사이에서 전하이동에는 영향이 없을 것으로 예상된다. 불소 함량이 높은 고분자 절연층 위 인쇄된 SW-CNTs 필름일수록 필름의 불균일 편광의 크기가 커지고, RMS 거칠기가 2.44 nm(비율 : 0)에서 27.7 nm(비율 : 0.1)로 점진적으로 증가되는 것을 확인할 수 있으며, 이는 절연층 및 SW-CNTs 반도체 간 계면장력차이로 인한 dewetting에 의한 것으로 사려된다.

인쇄된 SW-CNTs network의 밀도를 확인하기 위하여, 불소계 단량체 비율에 따른 절연층 위 인쇄된 SW-CNTs 층의 라만 분광 분석을 진행하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이, SW-CNT에서 확인가능한 G band(약 1,600 cm^{-1}), G' band(약 2,700 cm^{-1}), D band

(약 1,350 cm^{-1}) 및 RBM band(약 250 cm^{-1})의 특징적인 봉우리들이 관측되었다. 특히, G band와 D band의 강도 비(I_G/I_D)를 통해 표면의 불소 비율에 따른 SW-

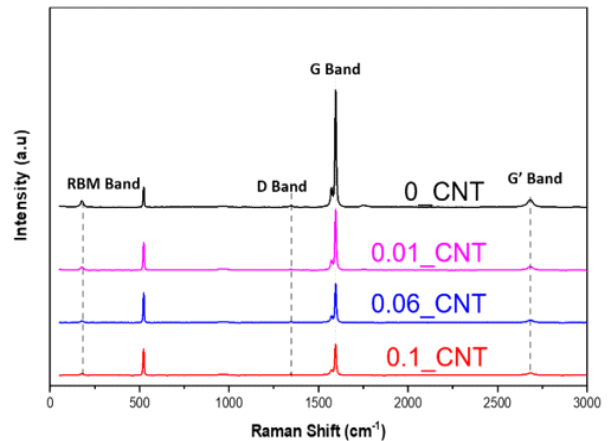


Fig. 5. Raman spectrum of the printed SW-CNTs on the substrate with fluorinated acryl polymers dependent on the molar ratio of fluorinated monomer (HFMA) to MMA one.



CNTs 패턴의 CNT 와이어의 응집도를 확인할 수 있다[21]. 불소계 단량체(HFMA) 비율이 0, 0.01, 0.06, 0.1 일때, I_G/I_D 값은 각각 1.57, 1.52, 1.42, 1.37로 절연층 표면에 불소 함유량이 클수록 I_G/I_D 값은 감소됨을 알 수 있다. 이는 앞서 살펴본 표면분석(OM, AFM)과 유사한 결과로서, 채널내에 CNT 와이어 네트워크의 응집이 표면에 불소함량이 클수록 감소함을 나타내고 있다.

다음으로, 불소계 단량체(HFMA) 비율에 따른 SW-CNTs 기반 전기적 특성변화를 확인하기 위하여 박막 트랜지스터를 제작하여, 트랜지스터의 transfer 및 output 특성곡선을 얻었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이, 절연층 표면의 불소함량과 관계없이, 모든 트랜지스터

는 전형적인 “p” 타입 특성을 보여주었으며, transfer 특성곡선에서 추출한 트랜지스터 성능지표들은 (전하이동도, 문턱전압(V_T), 점멸비(on/off) 및 Subthreshold slop(SS)) Table 1에 정리하였다. 특히, 전하이동도 및 문턱전압은 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$I_D = \mu_{FET} C_i \frac{W}{2L} (V_G - V_{th})^2 \quad (2)$$

이때, 전기용량(C_i) 값은 모든 절연층에서 약 30 nF/cm²이며, 채널길이(L)과 너비는(W)는 각각 100 μ m와 1,000 μ m이다.

먼저, 표면불소함량에 따른 SW-CNTs 박막트랜지스터의 전하이동도를 확인해 보면, 불소계 단량체(HFMA) 비율이 0, 0.01, 0.06, 0.1일 때, 각각 0.230,

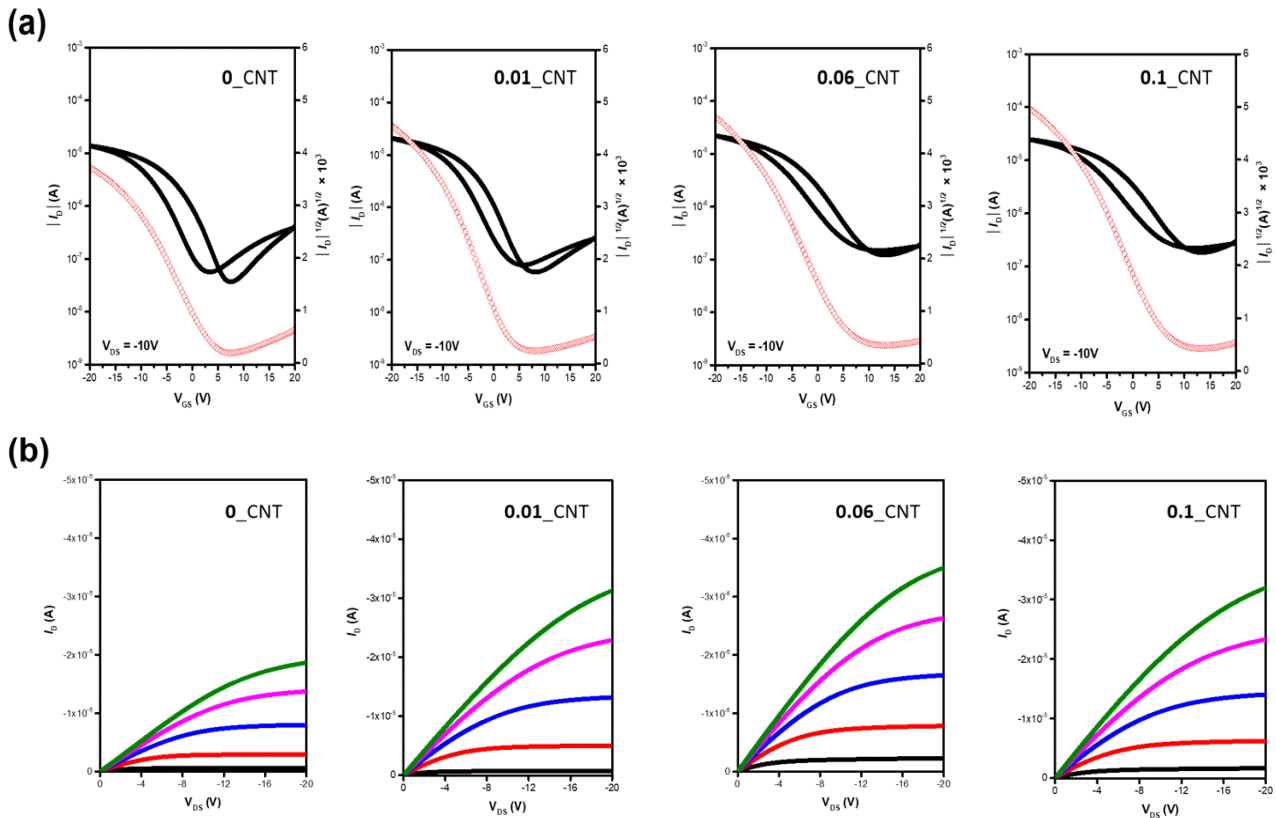


Fig. 6. (a) Transfer and (b) Output characteristics of the printed SW-CNTs on the substrate with fluorinated acryl polymers dependent on the molar ratio of fluorinated monomer (HFMA) to MMA one.



Table 1. Electrical parameters of the printed SW-CNTs on the substrate with fluorinated acryl polymers dependent on the molar ratio of fluorinated monomer (HFMA) to MMA one

	0	0.01	0.06	0.1
Mobility (cm^2/Vs)	0.230	0.320	0.389	0.283
V_T [V]	4.87	4.13	6.99	7.85
On/Off	3.77×10^2	1.34×10^2	3.53×10^2	1.82×10^2
SS [V/dec]	4.72	4.33	7.39	7.29

0.320, 0.389, 0.283 cm^2/Vs 로 나타난다. 불소가 함유되지 않은 비율이 0인 트랜지스터에 비해 불소함량이 증가되는 0.01, 0.06 비율의 트랜지스터는 전하이동도가 증가하지만, 더 큰 비율 0.1 트랜지스터의 전하이동도는 오히려 감소하는 경향을 보여준다. 일반적으로 절연층 표면의 불소의 도입은 반도체/절연층 계면에서의 계면트랩을 감소시키는 영향을 미칠 수 있다고 보고되고 있다[17]. 특히, 극성의 아크릴기는 계면트랩을 야기할 수 있으며, 따라서 절연층 표면에 불소 도입은 계면트랩을 감소시켜 전하이동도를 증가시키는 것으로 사려된다. 그러나, 불소의 과도한 도입은 SW-CNT 잉크젯 인쇄 시, 절연층 표면에서 dewetting을 일으켜, CNT 와이어 밀도를 감소하게 하여 전하이동 네트워크를 약화시켜서, 오히려 전하이동도를 감소시키는 것으로 사려된다. 또한, 절연층 표면 불소 함량의 증가는 turn-on 전압 및 문턱전압을 양의 게이트 전압방향으로 이동시키고 있으며, transfer 특성 곡선에서의 히스테리시스 현상을 대체적으로 감소시킴을 확인할 수 있었다. 이는 앞서 언급하였던 불소함유량 증가함에 따른 표면포텐셜의 증가로 인하여 절연층 표면에 음의 built-in 포텐셜을 형성하여 채널 내로 정공의 도입을 야기하는 것으로 판단된다. 본 연구에서의 CNT 트랜지스터는 히스테리시스 현상이 나타나고 있다. 그 이유로, CNT 및 절연층 표면에서의 공기중의 수분 및

산소의 흡착에 의한 계면트랩의 생성으로 나타나는 것으로 사려된다[22]. 그렇지만, 절연층 표면의 불소가 증가함에 따라, 수분 및 산소에 의한 계면트랩 형성을 막음으로써, 히스테리시스 현상을 감소시키는 것으로 사려된다.

4. 결론

본 연구에서는 잉크젯 인쇄방법을 적용한 수분산 SW-CNTs 박막트랜지스터를 제작하기 위한 불소계 아크릴 공중합 고분자 박막을 제조하였다. 아크릴 공중합 고분자내 불소계 단량체의 비율이 증가함에 따라 박막 표면에 불소의 함량이 증가하였고, 이로 인해 표면에너지 및 표면 거칠기 감소와 표면포텐셜의 증가를 야기시켰다. 실제, 불소계 고분자 절연층 위에 수분산 SW-CNTs 잉크를 최적의 인쇄조건을 통한 잉크젯 인쇄 후, 잉크의 젖음성 및 CNT 와이어의 응집성이 절연층 표면의 불소함량에 따라 변화함을 확인하였으며, 이에 인쇄된 SW-CNTs를 반도체층으로 적용한 박막 트랜지스터의 성능 역시 절연층의 표면의 불소함량에 의해 의존함을 알 수 있었다. 특히, 적정량의 불소가 도입된 절연층의 경우, 우수한 CNT 와이어 네트워크를 형성하고, 불소 자체의 계면트랩 형성 저해를 통한 우수한 성능의 박막트랜지스터를 제조할 수 있다.



기호설명

SW-CNT: Single-wall Carbon nanotube
SEM: Scanning electron microscopy
OM: Optical microscopy
OTFT: Organic thin-film transistor
UPS: Ultraviolet photoemission spectroscopy
AFM: Atomic force microscopy
SEE: Secondary electron emission

SUPPLEMENTARY INFORMATION

The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.56767/jfpe.2022.1.2.235>

ACKNOWLEDGEMENTS

Author Contributions

SMO, HS, KYR, HK, SHK were involved in experiments, analysis, and discussion. SMO, SHK drafted the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Funding

This work was supported by the Technology development Program(S3079902) funded by the Ministry of SMEs and Startups(MSS, Korea)

Declarations of competing interests

The authors declare that they have no competing interests

REFERENCES

- [1] Khan, Y.; Thielens, A.; Muin, S.; Ting, J.; Baum-bauer, C.; Arias, A. C. A New Frontier of Printed Electronics: Flexible Hybrid Electronics. *Adv. Mater.* 2020, 3, 1905279.
- [2] Garlapati, S. K.; Divya, M.; Breitung, B.; Kruk, R.; Hahn, H.; Dasgupta, S. Printed Electronics Based on Inorganic Semiconductors: From Processes and Materials to Devices. *Adv. Mater.* 2018, 30, 1707600.
- [3] Zhou, L. Y.; Fu, J.; He, Y. A Review of 3D Printing Technologies for Soft Polymer Materials. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30, 2000187.
- [4] Das, R.; He, X. Flexible, Printed and Organic Electronics 2020-2030: Forecasts, Technologies, Markets, IDTechEx, 2019.
- [5] Dyson M. D.; Collins, R.; Das, R. Materials for Printed/Flexible Electronics 2021-2031: Technologies Applications, Market Forecasts, 2020.
- [6] Moonen, P. F.; Yakimets, I.; Huskens, J. Fabrication of Transistors on Flexible Substrates: From Mass-Printing to High-Resolution Alternative Lithography Strategies. *Adv. Mater.* 2012, 24, 5526.
- [7] Galapati, S. K.; Divya, M.; Breitung, B.; Kruk, R.; Hahn, H.; Dasgupta, S. Electronics Based on Inorganic Semiconductors: From Processes and Materials to Devices. *Adv. Mater.* 2018, 30, 1707600.
- [8] Khan, Y.; Thielens, A.; Muin, S.; Ting, J.; Baum-bauer, C.; Arias, A. C. A New Frontier of Printed Electronics: Flexible Hybrid Electronics. *Adv. Mater.* 2020, 32, 1905279.
- [9] Tekin, E.; Smith P. J.; Schubert, U. S. Inkjet Printing as a Deposition and Patterning Tool for Polymers and Inorganic Particles. *Soft Matter.* 2008, 4, 703.
- [10] Matsui, H.; Takeda, Y.; Tokio, S. Flexible and



- Printed Organic Transistors: From Materials to Integrated Circuits. *Org. Electron.* 2019, 75, 105432.
- [11] Jung, S.; Cho, K.; Lee, T. Recent Progress in Inkjet-Printed Thin-Film Transistors. *Adv. Sci.* 2019, 6, 1801445.
- [12] Baeg, K. J.; Lee, J. Flexible Electronic Systems on Plastic Substrates and Textiles for Smart Wearable Technologies. *Adv. Mater. Technol.* 2020, 5, 2000071.
- [13] Kwon, J.; Takeda, Y.; Shiwaku, R.; Tokio, S.; Cho, K.; Jung, S. Three-Dimensional Monolithic Integration in Flexible Printed Organic Transistors. *Nat. Commun.* 2019, 10, 54.
- [14] Oh, H.; Kim, H.; Yoo, H.; Park, B.; Chung, S.; Lee, B.; Hong, Y. Inkjet-Printing-Based Density Profile Engineering of Single-Walled Carbon Nanotube Networks for Conformable high-on/off-performance thin-film transistors. *ACS appl. Mater. Interface.* 2021, 13, 43163.
- [15] Wang, H.; Cobb, B.; Breeman, A.; Gelinck, G.; Bao, Z. Highly Stable Carbon Nanotube Top-Gate Transistors with Tunable Threshold Voltage. *Adv. Mater.* 2014, 26, 4588.
- [16] Nketia-Yawson, B.; Noh, Y. Y. Recent Progress on High-Capacitance Polymer Gate Dielectrics for Flexible Low-Voltage Transistors. *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1802201.
- [17] Kim, J.; Jang, J.; Kim, K.; Kim, H.; Kim, S. H.; Park, C. E. The Origin of Excellent Gate-Bias Stress Stability in Organic Field-Effect Transistors Employing Fluorinated-Polymer Gate Dielectrics. *Adv. Mater.* 2014, 26, 7241.
- [18] Kwon, H.; Ye, H.; Shim, K.; Girma, H. G.; Tang, X.; Lim, B.; Kim, Y.; Lee, J.; Park, C. E.; Jung, S. H.; Park, J. M.; Jung, Y. J.; Hwang, D. H.; Kong, H.; Kim, S. H. Newly Synthesized Non-vacuum Processed High-K Polymeric Dielectrics with Carboxyl Functionality for Highly Stable Operating Printed Transistor Applications. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2007304.
- [19] Ye, H.; Rye, K. Y.; Kwon, H. K.; Lee, H.; Wang, R.; Hong, J.; Park, J.; Giri, B.; Nam, S. Y.; Kong, H.; Kim, S. H. 2022, submitted.
- [20] Shin, K.; Yang, S. Y.; Yang, C.; Jeon, H.; Park, C. E. Effects of Polar Functional Groups and Roughness Topography of Polymer Gate Dielectric Layers on Pentacene Field-Effect Transistors. *Org. Electron.* 2007, 8, 336.
- [21] Lopez-Lorente, A. I.; Simonet, B. M.; Valcàrcel, M. Raman Spectroscopic Characterization of Single Walled Carbon Nanotubes: Influence of the Sample Aggregation State. *Analyst.* 2014, 139, 290.
- [22] Kim, W.; Javey, A.; Vermesh, O.; Wang, Q.; Li, Y.; Dai, H. Hysteresis Caused by Water Molecules in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors. *Nano Lett.* 2003, 3, 193.