

잉크젯 인쇄 배선의 소성 특성 연구

장명준, 백윤아, 정현철, 정재우
삼성전기 기술총괄 중앙연구소

Sintering Behavior of Conducting Line by Inkjet Printing

MyoungJoon Jang, YoonAh Baik, HyunChul Jung, JaeWoo Joung
Samsung Electro-Mechanics Central R&D Institute

Abstract - Electronics 분야에서 잉크젯 프린팅 배선 제작에 많이 사용되는 전도성 은 나노 잉크의 소성 특성을 연구하였다. 잉크젯 프린터를 이용하여 미세 배선을 인쇄하고, 열처리에 따른 비저항의 변화 양상을 관찰하였다. SEM을 통해 미세구조를 관찰하여 배선의 전기 저항과 미세 구조와의 상관관계를 고찰하였다. 250℃ 20분 동안 소성을 하였을 때 가장 낮은 비저항을 얻었으며 순수 은의 비저항 대비 약 2.6배였다. 또한 TEM을 통해 배선 내부의 pore를 관찰하였고, 그 분포율을 측정하였다

1. 서 론

잉크젯 프린팅은 미세 노즐을 통해 용액이나 현탁액을 수~수십 pl (pico liter)의 방울로 분사하여 수십μm폭의 미세 라인을 형성하는 패턴링 (patterning) 기술이다. Drop on demand (DOD) 방식으로 원하는 위치에 원하는 양의 잉크를 토출시켜 선명한 이미지를 얻을 수 있다. 또한 비접촉식으로 CAD를 통해 직접 인쇄할 수 있다는 장점을 가지고 있다[1]. OA용 컬러 프린터에서 주로 사용되던 잉크젯 기술이 본격적으로 디스플레이 등에 사용이 검토되기 시작한 것은 90년대 이르러서였으나 인쇄할 수 있는 재료에 한계가 있었다. 그러나 최근들어 나노 기술의 발전으로 여러 가지 재료를 잉크화 할 수 있게 되면서 잉크젯 프린팅에 관한 연구들이 가속화 되었다. PDP 등의 FPD (flat panel display) 분야의 전극 형성 및 PCB 등의 packaging 분야와 RFID의 배선 형성, micro lens array와 같은 electronics 산업 뿐만 아니라 DNA칩등의 생명과학 분야에 까지 그 적용범위가 광범위하게 되었다[2-4].

본 연구에서는 electronics 분야에서 잉크젯 프린팅 배선 제작에 많이 사용되는 전도성 은 나노 잉크의 소성 특성을 연구하였다. 잉크젯 프린터를 이용하여 미세 배선을 인쇄하고, 열처리에 따른 배선의 전기저항 변화 양상을 관찰하였다. 또한 FE-SEM을 통해 미세구조를 관찰하여 배선의 전기 저항과 미세 구조와의 상관관계를 고찰하였다.

2. 실험 및 결과

2.1 시편 제작

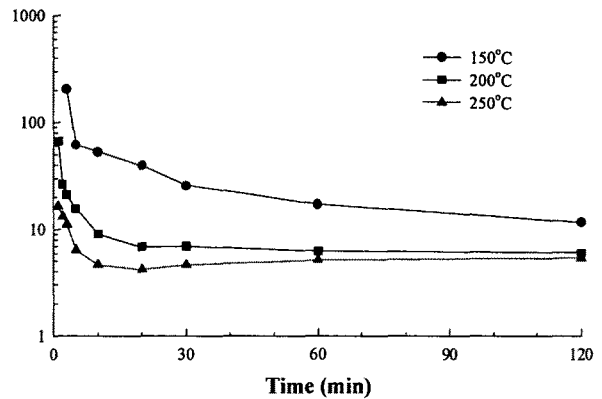
전도성 잉크로는 상용 은나노 잉크를 사용하였다. 평균 입자 크기는 30~50nm이고, 금속 함량은 약 20wt%이다. Substrate는 배선의 형상을 정확하게 측정하기 위하여 soda lime glass를 사용하였다. 크기는 50X50 (mm) 두께는 0.7mm이다. 퍼짐성을 균일하게 조절하기 위하여 인쇄하기 전에 95% ethanol과 5% metanol의 혼합용액으로 substrate를 cleaning하였다. 잉크젯 시스템으로는 상용 piezoelectric head와 XY stage를 사용하였다. 사용된 piezoelectric head는 128개의 nozzle이 2열로 엇갈려 배열되어 있으며 nozzle간 거리는 508um, nozzle의 직경은 35um이다. 토출되는 액적의 부피는 약 30pl (pico-liter)이다. 토출 조건은 table 1에 나타내었다. 인쇄 sample은 폭 300um, 길이 30mm의 line형태이며 4회 반복 인쇄 한 후 소성하였다. 시간과 온도에 따른 소성 거동을 관찰하기 위해서 150℃, 200℃, 250℃에서 3분~120분간 소성하였다. 소성은 convection oven을 이용하였다.

<표 1> Jetting parameters for silver conducting ink with a piezoelectric head in this work.

Jetting Parameters	Set points
Pulse voltage	80 - 100 V
Pulse frequency	2 - 4 KHz
Pulse rise time	2 microsecond
Pulse width	8 microsecond
Pulse fall time	2 microsecond
Meniscus vacuum	3 - 4 inch water

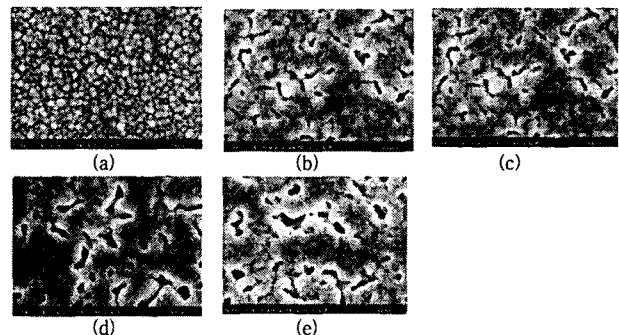
2.2 결과

금속 나노 입자는 소결 온도가 금속의 본래 용점보다 큰폭으로 저하되는 현상이 있어[5] 매우 낮은 온도에서도 금속배선을 얻을 수 있다. 잉크젯 배선용 잉크로는 은(銀)을 가장 많이 사용한다. 은은 비저항이 1.6 μΩ·cm로 금속 중에서 저항이 가장 낮다. 그리고 실온에서 산화된 온도 200℃ 이상으로 가열하면 자연 환원되어 금속 광택을 다시 찾는 특징이 있다[6]. 반면 구리는 나노입자로 잉크를 만들더라도 산화되기 쉬워 아직까지 잉크젯으로 이용하기에는 어려움이 있다. 본 연구에서는 상용 은 나노 잉크를 사용하였다..



<그림 1> Resistivity of printed samples with sintering temperature and time

250℃에서 소성한 경우 시작부터 5분까지 급격하게 비저항이 떨어져서, 20분 후 4.2 μΩ·cm정도를 얻었다. 이는 순수 은의 비저항(1.6 μΩ·cm)에 비해 약 2.6배 수준이다. 그 이후로는 거의 일정하게 유지되는 것을 알 수 있었다. 200℃에서 열처리한 것도 250℃에서 열처리 한 것과 비슷한 경향을 보인다. 약 30분 정도에 포화되며 초기에는 비저항이 250℃에 비해 약간 높으나 최종 완료된 비저항은 거의 비슷해 진다. 그러나 150℃의 경우는 약간 경향성이 다르게 나타났다. 5분까지 비저항이 빠르게 감소하지만 이후에도 계속 감소하나 그 속도는 느려지는 경향을 보인다. 최종 비저항도 200℃와 250℃에 비해 다소 높은 비저항을 보였다. 150℃는 잉크의 열분해 시작 온도이긴 하지만 solvent가 분해되기는 충분치 못한 온도라고 볼 수 있다.

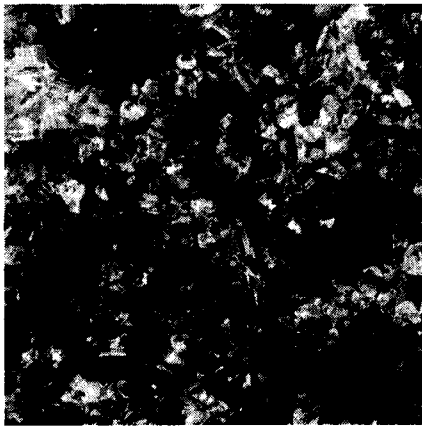


<그림 2> Scanning electron micrographs of the sintered samples at 250℃: (a) 5 minutes; (b) 10 minutes; (c) 15 minutes; (d) 20 minutes; (e) 60 minutes.

<그림 2>는 250℃에서 시간에 따라 소성한 시편들의 SEM 이미지를 나타낸다 SEM 이미지상으로는 10분까지 grain이 빠르게 성장한 후에 그 이후로는 grain 크기에는 크게 변화가 없었다. 이는 <그림 1>의 비저항의 경향과 일치한다. 10분 이후로는 grain 크기가 크게 변하지 않은 반면 pore에는 변화가 있는 것을 볼 수 있다. Pore는 시간이 지남에 따라 개수는 줄어들고 size가 커지는 즉 pore가 성장하는 것을 볼 수 있었다. 그러나 pore의 크기에 따라서 전도도는 큰 변화가 없었다.

위의 비저항과 미세조직으로부터 충분히 높은 온도에서 은 나노잉크의 소성은 크게 3단계로 나뉜다고 볼 수 있다. 초기부터 약 5분 정도까지는 잉크의 용매와 유기물이 증발을 하면서 은 나노 입자들이 용착하기 시작한다. 따라서 비저항이 급격하게 감소하게 된다(1단계). 그 후 약 20분정도까지는 유기물들은 거의 대부분이 제거되고 grain이 성장하게 된다. 물론 pore도 성장을 하지만 grain 성장에 비해 두드러지지 않는다. 이때에도 비저항은 감소하지만 감소속도는 전에 비해 크지 않다(2단계). 20분 이후에는 grain 성장은 크지 않은 반면 pore의 성장이 주를 이룬다. 이 때 pore의 수는 줄어들지만 비저항의 변화는 거의 없다(3단계)

일반적으로 잉크젯으로 인쇄된 배선의 비저항은 순수 은의 비저항의 약 2~3배로 보고되고 있다[7-9]. 은의 녹는점 이하에서는 높은 온도에서 소성을 하여도 더 낮은 값을 갖지 못한다. 본 실험에서 얻은 값도 순수한 은의 약 2.6배로 비슷한 결과를 보였다. 잉크젯 은 배선은 순수 은 배선에 비해 비저항이 높은 이유는 잔류 유기물과, 내부 pore 때문이라고 생각된다.



<그림 3> TEM image of printed line (BF mode X8,800)

<그림3> 은 내부의 pore를 관찰하기 위해 TEM으로 미세 조직을 촬영한 사진이다. 두께를 얇게 하기 위해 1회 인쇄를 하였으며 250℃에서 30분간 소성한 sample이다. SEM사진에 비해 pore를 확실하게 관찰할 수 있었다. 전체적으로 pore가 많이 관찰되며 size도 큰 것부터 작은 것까지 혼재되어 있다. Image analyzer를 이용하여 TEM 사진에서 2차원적인 pore의 분포와 분율을 계산한 결과 전체 면적 대비 pore 비율은 약 5.5%로 계산되었다. 배선 내부의 Pore의 분포에 대해서는 좀 더 많은 연구가 필요하다

3. 결 론

상용의 은 나노 잉크와 잉크젯 프린터를 이용하여 전도성 배선을 제작하였다. 소성 온도와 시간에 따라서 비저항의 변화를 관찰하였다. 250℃ 20분간 소성한 배선의 비저항이 4.2 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 로 최소값을 가졌으며 순수한 은의 비저항의 약 2.6배였다. 200℃ 이상에서의 소성 거동은 다음과 같았다. 초기부터 5분정도까지는 급격하게 비저항이 감소하다가 다음 20분정도까지는 완만하게 감소, 그리고 그 이후에는 일정한 비저항을 갖게 된다. 이것을 SEM 이미지와 비교하여 연관성을 확인하였다. 그러나 150℃ 이하의 온도에서는 이러한 경향을 따르지 않았다.

잉크젯으로 인쇄한 배선은 순수한 금속에 비해 비저항이 높았다. 이는 잉크젯으로 인쇄한 배선 내부를 전도성을 띠지 않는 유기물과 pore가 상당부분 차지하고 있기 때문이라고 생각된다. 또 TEM 이미지로 pore를 관찰하였고 그 분포를 image analyzer로 분석하였다. 배선 내부의 Pore의 분포에 대해서는 좀 더 많은 연구가 연구가 좀 더 진행되어야 할 것이다.

[참 고 문 헌]

- [1] Stephen F. Pond, "Inkjet Technology and Product Development Strategies", Torrey Pines Research, Carlsbad, 2000
- [2] 안동훈, 권효택, "잉크젯 프린팅기술의 현황과 전개", 한국정보디스플레이학회지, 5권 3호, pp 3-11, 2004
- [3] Henning Sirringhaus and Tatsuya Shimoda, "Inkjet Printing of Functional Materials", MRS Bulletin 28, p802, 2003

[4] Tatsuya Shimoda, Katsuyuki Morii, Shunichi Seki, and Hirosh Kiguchi, "Inkjet Printing of Light-Emitting Polymer Displays", MRS Bulletin 28, p821, 2003

[5] D.A. Buffet and J.P. Boel, "Size effect on the melting temperature of gold particles", Physical Review 13, p2287, 1976

[6] 菅沼 克昭, "金属微粒子とインクジェットで 微細配線を直接描画", 日経エレクトロニクス p 158, 2004.12.6

[7] Angela L. Dearden, Patrick J. Smith, Dong-Youn Shin, Nuno Reis, Brian Derby, Paul O'Brien, "A Low Curing Temperature Silver Ink for Use in Ink-Jet Printing and Subsequent Production of Conductive Tracks", Macromol. Rapid Commun. 26, p315, 2005

[8] Alexander Kamyshny, Matti Ben-Moshe, Shai Aviezer, Shlomo Magdassi, "Ink-Jet Printing of Metallic Nanoparticles and Microemulsions", Macromol. Rapid Commun. , 26, p281, 2005

[9] "エプソン, インクジェットで20層基板の作製を実証", 日経エレクトロニクス p 30, 2004.11.22