

잉크젯으로 인쇄된 실버 나노입자의 소결방법에 따른 비저항 변화

문운재*, 황준영*, 이상호*, 강경태*, 강희석*, 조영준*
미래융합연구그룹, 한국생산기술연구원*

Change of Specific Resistance of Inkjet-Printed Silver Nanoparticles According to Sintering Methods

Yoon Jae Moon*, Jun Young Hwang*, Sang Ho Lee*, Kyungtae Kang*, Heuseok Kang*, Young June Cho*
Korea Institute of Industrial Technology*

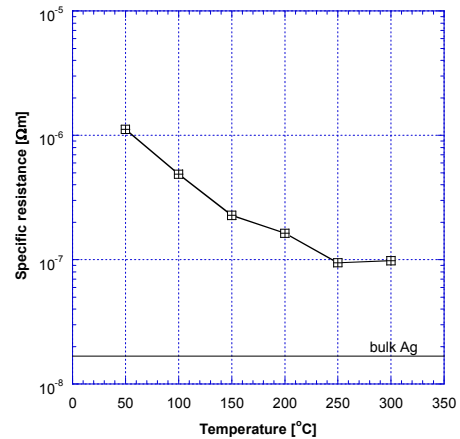
Abstract - 잉크젯으로 인쇄된 실버 나노입자가 오븐, 레이저, 전기를 이용한 소결방법에 의해 소결되었다. 전도성 라인은 드롭 온 디맨드(drop-on-demand) 잉크젯 프린터에 의해 유리 기판 위에 인쇄되었다. 레이저를 이용한 소결은 레이저 강도와 조사시간을 변화시키면서 실버 나노입자를 소결하였고, 전기 소결은 인쇄된 라인에 정전류 방식을 이용하여 인가해주는 전류값을 변화시키면서 소결하였다. 소결방법에 따른 비저항변화, 단면적 변화, 미세구조변화를 관찰하였고 이 결과를 오븐 소결 결과와 비교하였다. 전기를 이용하여 소결하였을 경우 가장 낮은 비저항을 얻을 수 있었고, 은의 고유 비저항에 비하여 1.7배 큰 비저항을 얻었다.

위해 1Ω의 분로 저항 (shunt resistance) 을 도선에 직렬로 연결하였고, 오실로스코프(Agilent, DSO 3202A와 DSO 1202A)를 이용해서 2000 samples/sec의 속도로 분로 저항과 실버 도선의 전압 변화를 측정하였다. 소결 후 실버 도선의 저항은 프로브 스테이션(Sigatone, 1160 series)과 밀리움 미터(Agilent, 4338B)를 통해 측정하였다. 소결 후의 도선 단면적은 Alpha-Step(KLA tensor, ASIQ)으로 측정하였으며, 저항과 단면적으로부터 도선의 전기전도도를 계산하였다. FESEM을 이용하여 소결된 실버 도선의 평면 이미지로부터 레이저 소결과 전기 소결 시 미세구조 변화를 관찰하였다.

1. 서 론

대부분의 기능성 잉크는 패턴 형성 후 기능의 발현 또는 향상을 위해 열처리 과정을 필요로 한다.⁽¹⁾ 특히 금속 나노입자를 이용하여 도선이나 회로를 형성하는 경우에는 전기 전도도의 향상을 위하여 금속 입자의 소결 공정이 반드시 필요하다. 가장 널리 사용되는 소결 방법은 오븐이나 핫 플레이트를 이용하여 기판전체를 가열하는 방법으로서, 기판을 소결에 필요한 온도로 가열하여 잔류 용매를 제거하고 입자들끼리 서로 응착시킨다. 그러나, 이러한 전체 가열 방식의 소결방법은 몇 가지 단점이 있다. 첫째, 사용된 기판이나 미리 형성되어 있는 다른 층이 온도에 민감한 종류라면 가열로 인하여 손상을 받을 수 있다. 또한 디스플레이나 태양전지 등 대면적 기판을 사용하게 되면, 전면 가열 장치의 크기가 지나치게 거대해질 뿐만 아니라 균일한 온도제어가 어렵고 에너지 낭비가 증가하게 되는 단점이 있다.

2.2. 실험 결과



〈그림 1〉 오븐에서 소결된 실버 나노입자의 온도 변화에 따른 비저항 변화 (소결시간 30분)

이처럼 구성물질의 기능이 고도화 및 정밀화되고 기판의 크기가 대형화 될수록 필요한 부위만 선택적으로 신속히 가열하고 기판이나 다른 부위의 열 손상을 최소화할 수 있는 소결 기술의 중요성이 부각되고 있다. 최근에 레이저⁽²⁾, 극초단파(microwave)⁽³⁾, 전기⁽⁴⁾를 이용한 국부적인 소결방법이 소개되고 있다. 레이저 소결은 국부적으로 열을 가할 수 있는 대표적인 소결 방법이다. 그리고 전기를 이용한 소결도 마찬가지로 인쇄된 영역에만 국부적으로 열을 가할 수 있는 방법이다.

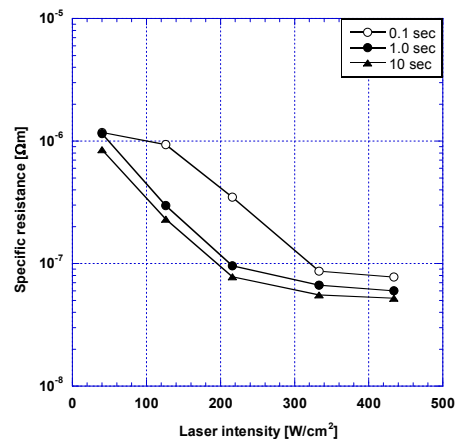
사용된 실버 잉크의 일반적인 열소결 특성을 알아보기 위하여 그림 1에 오븐에서 30 분간 가열하였을 때의 두께 0.16 mm의 유리기판에 인쇄된 실버 패턴의 비저항 변화를 나타내었다. 그림 1로부터 열처리 온도가 증가함에 따라 실버 패턴의 비저항 값이 전반적으로 감소하는 결과를 확인할 수 있다.

본 연구에서는 인쇄된 실버나노입자를 레이저, 전기를 이용하여 소결하였다. 레이저 소결의 경우, 레이저 조사강도와 조사시간을 변화시켰고, 정전류 전기소결의 경우는 가해주는 전류의 크기를 변화시켰다. 그리고 각각의 방법에 따른 비저항변화를 측정하였고, FESEM을 이용하여 미세구조 변화를 관찰하였다. 그리고 그 결과를 오븐 소결의 경우와 비교하였다.

2. 실험 방법 및 결과

2.1 실험 방법

실험에 사용된 실버 잉크는 ANP 사의 DGP-40LT-15C로서 Triethylene Glycol Monoethyl Ether (TGME)에 분산되어 있다. 나노실버 입자는 평균 50 nm 정도의 구형이며 함유량은 약 34 wt% 이다. 실험에 사용된 잉크의 권장 소결 온도와 시간은 150 °C에서 30 ~ 60분이다. 잉크젯 프린팅 장치는 Dimatix 사의 DMP-2831 모델이다. 카트리지형 분사헤드는 DMP-11610 모델을 사용하였으며 단일 액적 분사시의 액적 부피는 약 10 pl 정도이다. 도선의 길이와 폭은 각각 3 mm와 130 μm 이며 약 0.4 μm의 두께를 갖는다. 저항 측정 시 프로브 접촉을 위해 0.5 x 0.5 mm² 크기의 패드를 추가로 인쇄하였다.

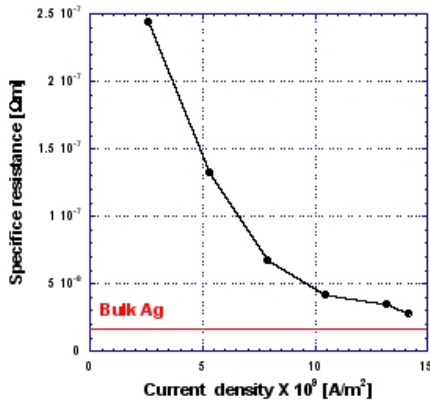


〈그림 2〉 레이저 조사 강도와 시간에 따른 비저항 변화

레이저 소결은 광원은 파장 532 nm, 최대 출력 5 W인 DPSS 레이저 (Coherent, Verdi-V5)를 사용하였다. 직경 2.2 mm의 원형 가우시안 강도 분포를 갖는 레이저 빔을 원통형 렌즈와 조리개를 통해 최대 평균 강도가 443 W/cm²인 3.6mm x 0.2 mm 형태의 빔으로 집광하여 조사하였다. 레이저 조사 시간은 0.001 초부터 100 초까지 조절하였다. 전기 소결실험은 일정한 전류를 가하기 위해서 연산 증폭기(OP amp)와 양극성 전원 장치(bipolar power supply)를 사용하여 수행하였다. 전류 측정용

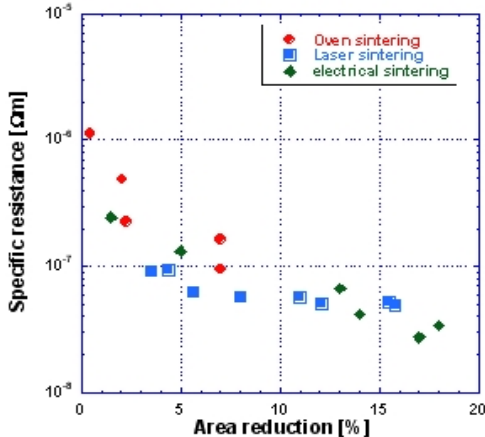
실험 결과로부터, 오븐 소결 온도가 잉크 제조사에서 제시한 권장 소결 온도인 150 °C보다 작은 구간에서는 비저항이 지수적으로 감소하는 반면, 150 °C 이상에서는 온도에 따른 비저항 감소율이 완만해지고, 나아가서 250 °C 이상에서는 실질적인 비저항 감소가 발생하지 않음을 알 수 있다. 인쇄 직후의 비저항은 약 $1.3 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ 로서 은의 고유 비저항인 $1.6 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ 에 비하여 약 81 배에 달하였으나, 오븐 온도 150 °C에서 비저항은 $2.3 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ 로서 초기치의 약 1/6로 감소하였다. 또한, 오븐 온도가 250 °C로 증가하면 비저항이 약 $9.4 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ 로서 초기치에 비하여 약 1/14 배 또는 은의 고유 비저항에 비하여 약 6배 정도까지 감소하였다. 오븐 온도를 350 °C 이상으로 더욱 증가시키면 실버 패턴의 물리, 화학적 변형이 발생하여 정확한 비저항 측정을 할 수 없었다.

레이저 강도와 조사시간에 따른 실버 패턴의 소결 특성을 알아보기 위하여, 그림 2에 두께 1.1 mm의 유리기판에 인쇄된 실버 패턴에 레이저 강도를 변화시키며 각각 0.1, 1, 10초간 조사하였을 때 비저항 측정 결과를 도시하였다. 조사 시간이 0.1 초이고 레이저 강도가 126 W/cm^2 이하인 경우, 실질적인 비저항 감소 현상이 나타나지 않았다. 반면에, 그림 2에서 볼 수 있듯이, 조사 시간이 1 초 이상이거나 레이저 강도가 126 W/cm^2 이상으로서 조사된 레이저 에너지가 충분히 큰 경우에는 조사된 레이저 강도에 대하여 비저항이 지수적으로 감소하였다. 흥미롭게도, 이처럼 조사된 레이저 에너지가 충분한 경우, 레이저 강도에 따라 지수적으로 감소하는 비저항 감소율이 조사시간과 레이저 강도에 관계없이 거의 일정하게 나타나는 것을 볼 수 있다.



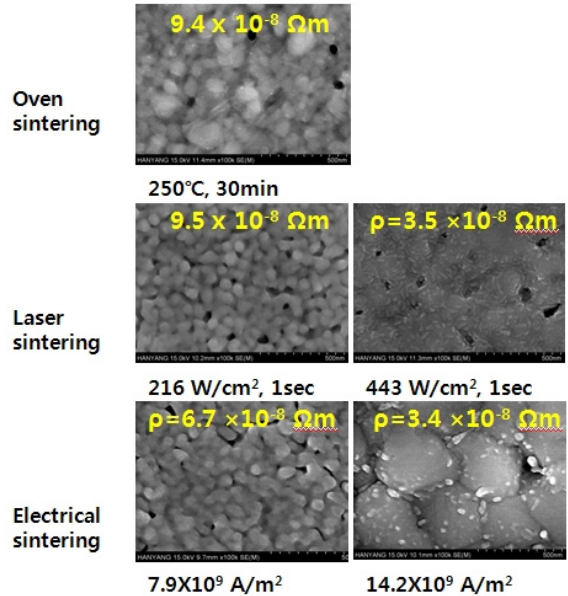
〈그림 3〉 인가해준 전류값 변화에 따른 비저항 변화

그림 3은 인가한 전류 변화에 따른 실버 도선의 비저항 변화를 나타내고 있고, 소결은 10ms 내에 완료되었다. 실시간으로 측정된 전류 전압값으로부터 저항값이 감소함에 도선의 전압값이 감소하고 시간이 지나면 일정한 전압, 전류값을 나타내었다. 그림 3에서 보면 전류를 증가시키기에 따라 실버 나노 입자의 비저항값은 빠르게 감소하다가 가해준 전류값이 $7.9 \times 10^9 \text{ A/m}^2$ 이후부터는 감소율이 둔화되는 모습을 보여 주고 있다. 가해준 전류값을 $14 \times 10^9 \text{ A/m}^2$ 을 초과하였을 때 도선의 파괴가 일어났다. 측정된 최소 비저항은 $2.74 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ 로서 은의 고유 비저항의 약 1.7배까지 감소하였다.



〈그림 4〉 소결방법에 따른 실버 나노잉크 도선의 비저항 변화에 따른 단면적 변화

그림 4는 소결방법에 실버 나노입자 도선의 비저항 변화에 따른 단면적 변화를 보여주고 있다. 레이저 소결의 경우의 레이저 강도는 443 W/cm^2 이었다. 그림4로부터 비저항이 감소함에 따라 도선의 단면적 변화율이 매우 크게 증가함을 확인 할 수 있었고 비저항이 $10^{-8} \Omega\text{m}$ 정도가 되었을 때 비저항 감소율이 매우 빠르게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 전기와 레이저 소결의 경우 얻을 수 있는 최소 비저항에 도달하였을 때 단면적 감소율은 대략 15%정도 였다. 단면적이 감소한다는 것은 실버나노입자가 용착이 증가되어서 치밀도가 증가한다는 것을 나타낸다. 그림 5에서 소결이 진행되어서 입자간 용착이 완전히 일어나서 입자 성장이 일어난 모습을 FESEM 평면이미지로부터 확인할 수 있었고 비슷한 비저항을 갖는 경우 표면 형상이 거의 비슷함을 확인할 수 있었다



〈그림 5〉 소결 방법에 따른 실버 나노입자의 표면 형상

3. 결 론

오븐, 전기, 레이저를 이용하여 잉크젯으로 인쇄된 실버 나노입자를 소결하였고, 그에 따른 비저항변화를 측정하였다. 레이저나 전기를 이용하여 소결하였을 경우 오븐에서 소결한 경우에 비하여 소결은 매우 짧은 시간에 더 낮은 비저항을 얻을 수 있었고, 전기를 소결하였을 경우 제일 낮은 비저항을 얻을 수 있었다.

4. 후 기

본 연구는 기획재정부의 "Direct writing 기법을 이용한 미세부품 제조 기술 개발"(2011.01.01-2011.12.31)의 지원으로 수행되었습니다.

[참 고 문 헌]

[1] T. W. Lim, J. I. Jeong, J. W. Chung, and J. T. Chung, "Evaporation of inkjet printed pico-liter droplet on heated substrates with different thermal conductivity," *J.Mechanical Science and Technology* Vol.23,pp.1788-1794. 2009,
 [2] R. Bieri, J. Chung, S. E. Haferl, D. Poulikakos and C.P. Grigoropoulos, "Microstructuring by printing and laser curing of nanoparticle solutions" *Appl. Phys. Lett.*82.3529-3531, 2003,
 [3] Y. S. Kim, T. J. Lee, W. H. Yoo, B. G. Chang, S. Y. Park and Y. S. Oh, "A study of post electrode formation by microwave sintering in LTCC substrate," *J. of the Microelectronics & Packaging Society*, Vol.14, pp.43-48. 2007
 [4] M. L. Allen, M. Aronniemi, T. Mattila, A. Alastalo, K. Ojanpera, M. Suhonen and H. Seppa, "Electrical sintering of nanoparticle structures," *Nanotechnology*, Vol.19, pp.175201. 2008