

잉크젯 기법을 이용한 은 미세라인 형성

변종훈* · 서동수* · 최영민 · 장현주 · 공기정 · 이정오 · 류병환†

한국화학연구원 화학소재부

*충남대학교 재료공학과

(2004년 4월 16일 접수; 2004년 5월 7일 승인)

Fabrication of Silver Micro Lines by Ink-Jet Method

Jong-Hoon Byun,* Dong-Soo Seo,* Youngmin Choi, Hyunju Chang, Ki-Jeong Kong,
Jung-O Lee, and Beyong-Hwan Ryu†

Advanced Materials Div., Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Material Engineering, Chungnam University, Daejeon 305-764, Korea

(Received April 16, 2004; Accepted May 7, 2004)

초 록

입자크기가 수 nm인 고농도 은 나노 졸을 이용하여 잉크젯 기법으로 은 미세라인을 형성하고자 하였다. 고분자전해질을 사용하여 합성한 10 wt% 농도의 은 나노 졸의 입자크기는 10 nm 이하였으며, 은 나노 졸을 이용한 미세 라인의 인쇄 특성은 은 나노 졸의 접촉각에 매우 깊은 관계를 갖고 있었다. 순수한 ITO 기판에서 은 나노 졸은 높은 접촉각을 나타내었으며, dot 형상이 나타났다. 그러나 100 ppm의 Polyethylenimine(PEI)을 코팅한 ITO 기판은 젖음성이 크게 개선되었으며, 잉크젯 기법을 이용하여 60~100 μm 의 선폭을 갖는 은 나노 졸의 미세라인 형성이 가능함을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

We have studied the fabrication of silver micro lines using the silver nano sol on ITO substrate by an ink-jet method. The average particles size of 10 wt% silver nano sol synthesized with polyelectrolytes was smaller than 10 nm. The pattern formation of silver nano sol on the substrate closely related with the contact angle of the silver nano sol. The dot shaped of silver nano sol on bare ITO substrate was formed due to the high contact angle of silver nano sol. When ITO substrates was treated with 100 ppm polyethylenimine for silver nano sol patterning, fine silver micro lines of 60~100 μm width was fabricated by ink-jet method.

Key words : Ink-jet, Micro-lines, Silver, Nano sol, Nanoparticles

1. 서 론

잉크젯 기법은 미세노즐을 통해 용액이나 현탁액을 수 ~수십 pL(pico liter)의 방울로 분사하여 수십 μm 폭의 미세라인이나 dot상을 형성하는 매우 유용한 패턴링 기술이다. 최근 잉크젯 기법은 PDP, LCD, 유기EL 등과 같은 평판디스플레이 분야에서 진극형성을 비롯하여 기타 소재 공정에 이용하려는 움직임이 활발히 진행되고 있으므로, 몇 년 내에 잉크젯 기법의 실용화가 예상된다.¹⁻³⁾ 또한 잉크젯 기법은 포토리소그래피 방법과 스크린 프린팅 방법에 비교하여 다음과 같은 이점이 있다.⁴⁾

- (1) 미세라인 형성을 위한 마스크가 필요 없다.
- (2) 인쇄할 기판의 크기에 영향을 받지 않는다.
- (3) 인쇄 시간이 짧으며 공정이 간단하다.
- (4) 폐기물 발생이 거의 없는 친환경 공정이며 재료의 소모가 적다.

따라서 잉크젯 기법은 기술의 진보와 함께 기존의 수십 μm 선폭의 라인을 형성하는 기술로 이용되었던 스크린 프린팅 방법 및 포토리소그래피 방법을 부분적으로 대체할 수 있을 것으로 예상된다. 그러나 잉크젯 기법을 구현하기 위해서는 잉크젯용 잉크 소재의 다양화와 인쇄할 기판의 젖음성 제어가 매우 중요하다.

본 연구에서는 음이온성 고분자전해질을 사용하여 합성한 은 나노 졸을 잉크젯 기법에 의해 미세라인을 형성하는데 있어서, 양이온성 고분자전해질에 의한 ITO 기판의 젖음성 제어와 수십 μm 폭의 은 미세 라인의 형성에 대하여 보고하고자 한다.

†Corresponding author : Beyong-Hwan Ryu
E-mail : bhryu@kriect.re.kr
Tel : +82-42-860-7365 Fax : +82-42-861-4245

2. 실험 방법

본 실험에서는 이미 보고된 방식에 의해 합성한 은 나노 졸을 잉크젯용 잉크로 사용하였다.⁵⁾ 인쇄에 사용된 기판은 순수 ITO 기판과 양이온성 고분자전해질로 코팅된 ITO 기판, 그리고 유리 기판을 이용하여 은 나노 졸을 잉크젯 기법으로 인쇄하였다. 젖음성을 관찰하기 위하여 접촉각 측정기(Phoenix-300, SEO, Korea)를 이용하였으며, 각각의 기판에 대하여 증류수와 은 나노 졸의 접촉각을 측정하였다. 합성된 은 나노 졸은 음이온성 계면활성제를 포함하고 있으며, ITO 기판은 양이온성 고분자전해질 Polyethylenimine(PEI; H-(NHCH₂CH₂)_nNH₂, Aldrich)을 코팅하였다. 이때 양이온성 고분자전해질은 3차 증류수에 10~10,000 ppm 이 되도록 제조한 용액에 미리 세정한 ITO 기판을 2시간 동안 담그고 꺼내서 80°C 공기 분위기에서 12시간 건조하여 인쇄기판으로 사용하였다. 미세라인 형성은 잉크젯 프린터를 이용하였고 사용한 헤드의 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 인쇄된 미세라인은 광학현미경(ICS-305A, Sometech, Korea)을 이용하여 300배로 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

잉크젯용 잉크로 사용하기 위해 합성한 은 나노 졸의

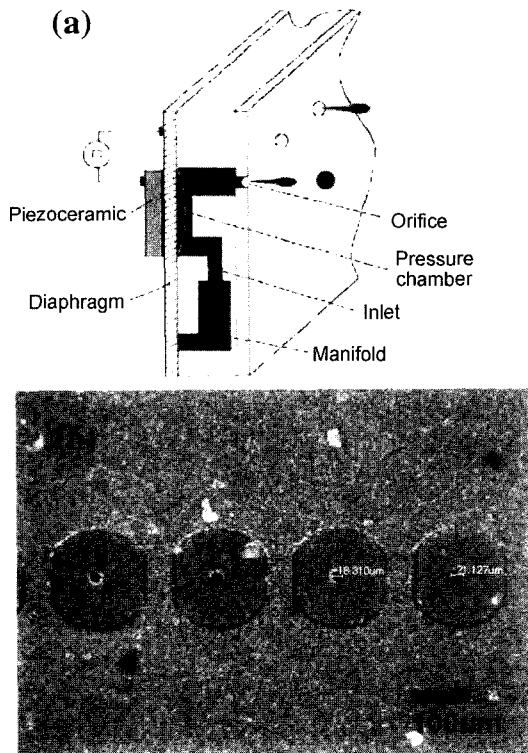


Fig. 1. Schematic diagram of ink-jet head (a) and real printer head (b) used in this experiment.

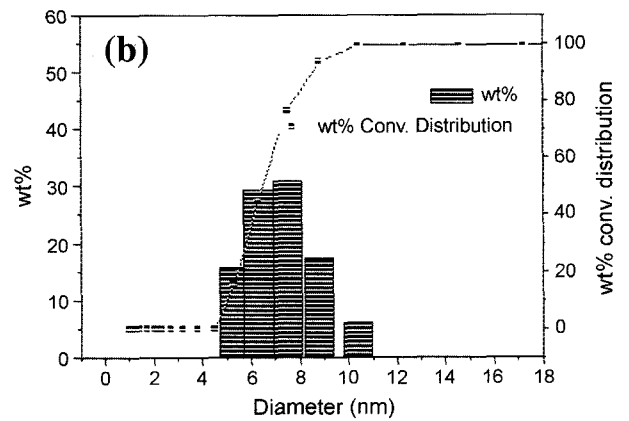
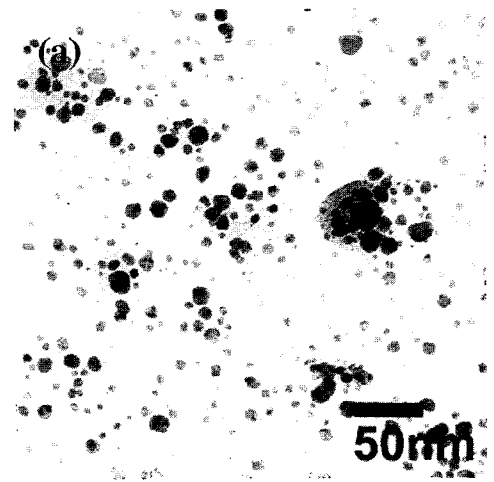


Fig. 2. TEM image (a) and particles size distribution (b) of silver nano sol prepared with the equivalent ratio of HS5468cf to silver ion (1 : 1).

입자형상 및 입도분포를 Fig. 2에 나타내었다.⁵⁾ 입자의 크기가 10 nm 이하인 10 wt%의 은 나노 졸이었다. 은 나노 졸에는 고분자전해질(polyacrylic ammonium salt)이 은 이온농도에 대해 1당량 포함하고 있어, 은 나노입자의 표면 하전은 -45 mV 정도로 분산성이 매우 우수한 고농도 졸이라고 판단되었다.

또한 사용한 고농도 은 나노 졸의 유변학적 거동을 Fig. 3에 나타내었다. 은 나노 졸의 유변학적 거동을 보면 낮은 전단속도에서는 다소 높은 점도를 나타내지만 높은 전단속도에서는 낮은 점도를 나타내는 소위 “요변성 거동(thixotropic behavior)”을 나타내고 있었다. 결국, 은 나노 졸은 잉크젯 헤드의 미세구멍을 통하여 분사될 때는 낮은 점도로 분사가 용이하고 분사 후에는 다시 점도가 복원되어 미세 라인의 형성이 용이한 특성을 지니는 것으로 기대된다.

증류수와 은 나노 졸의 인쇄기판과의 접촉각 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 기판은 3종류로 (a) 유리 기판, (b)

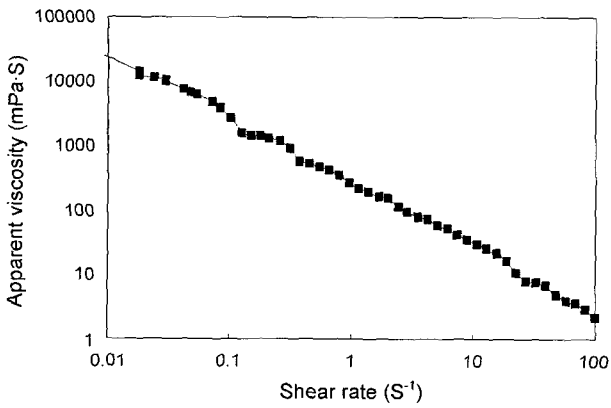


Fig. 3. Rheological behavior of silver nano sol prepared with the equivalent ratio of HS5468cf to silver ion (1 : 1).

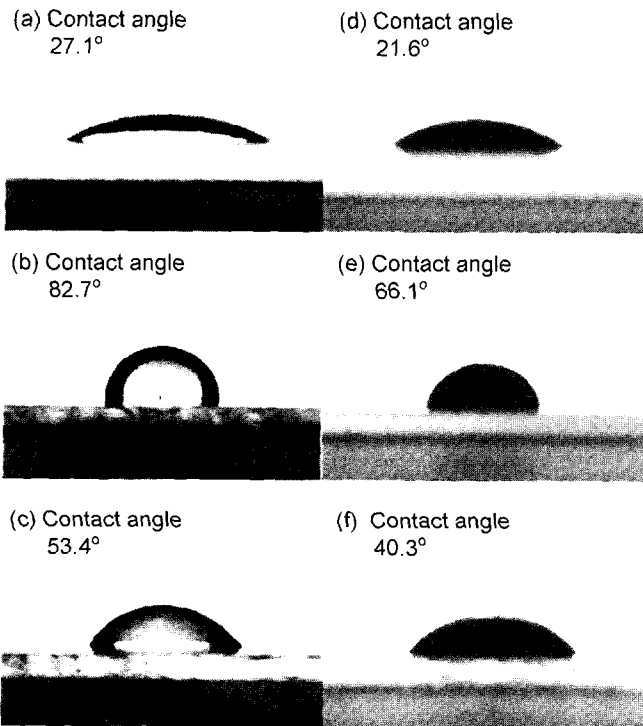


Fig. 4. Contact angle of water drop (a, b, c) and silver nano drop (d, e, f) on different substrate; (a), (d) slide glass, (b), (e) bare ITO substrate, and (c), (f) ITO substrate coated with 100 ppm PEI.

bare ITO 기판, 그리고 (c) PEI를 100 ppm 코팅한 ITO 기판을 사용하였다. 접촉각은 일반적으로 고체표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도로서, 대부분 고착된 물방울(sessile drop)에 의해 측정하며, 낮은 접촉각은 높은 젖음성을 나타내고 높은 접촉각은 낮은 젖음성을 나타낸다.

증류수와 은 나노 졸에 대해서 측정한 접촉각은 유리 기판에서 27.1°와 21.6°로 낮은 반면, 순수한 ITO 기판에서는 82.7°와 66.1°로 접촉각이 크게 나타났다. 증류수와 은 나노 졸은 비슷한 접촉각 특성을 나타내어 수계 은 나

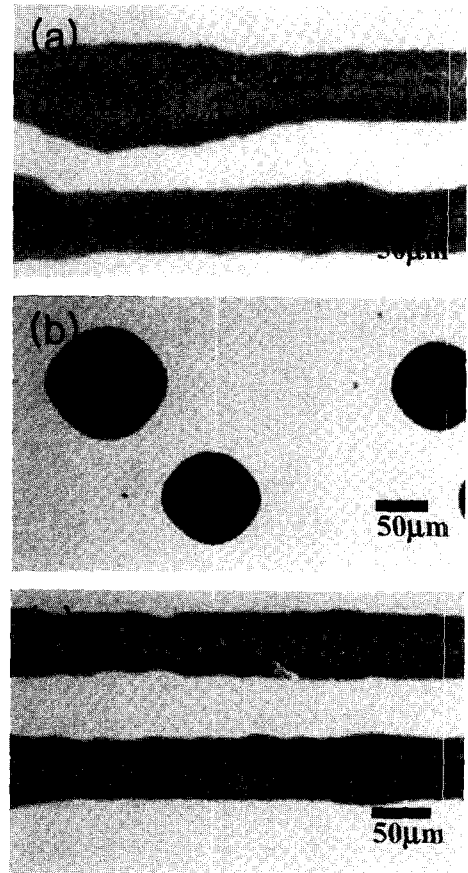


Fig. 5. Optical microscope images of silver nano-sol microlines on different substrates ($\times 300$); (a) glass substrate, (b) bare ITO substrate, and (c) ITO substrate coated with 100 ppm PEI.

노 졸의 기판에 대한 젖음성은 거의 증류수와 같은 특성을 가지고 있음을 알 수 있다. 한편, 순수한 ITO 기판에서의 젖음성은 유리 기판에서의 젖음성과는 매우 다름을 시사하고 있다.

우선, 유리 기판에 미세라인을 인쇄해 보면 Fig. 5(a)와 같이 라인형성이 가능하였고 약 70 µm의 다소 두꺼운 선 폭을 나타내었다. 이것은 기판과 은 나노 졸의 양호한 젖음성 때문에 라인의 퍼짐성이 크게 나타났다고 생각된다. 순수한 ITO 기판에 미세라인을 인쇄할 경우에는, Fig. 5(b)와 같이 라인이 형성되지 않고 약 100 µm 크기의 도트만 형성되었다. 이는 증류수와 은 나노 졸은 순수한 ITO 기판에서는 접촉각이 82.7°와 66.1°로 높게 관찰되고, 이는 젖음성이 낮기 때문에 미세라인을 형성하지 못한 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 ITO 기판에 은 나노 졸의 젖음성 향상을 위하여 100 ppm의 양이온성 고분자전해질(PEI)로 ITO 기판을 표면처리 하였다. 그 후, 증류수와 은 나노 졸의 접촉각을 측정한 결과, Fig. 4(c), (f)와 같이 증류

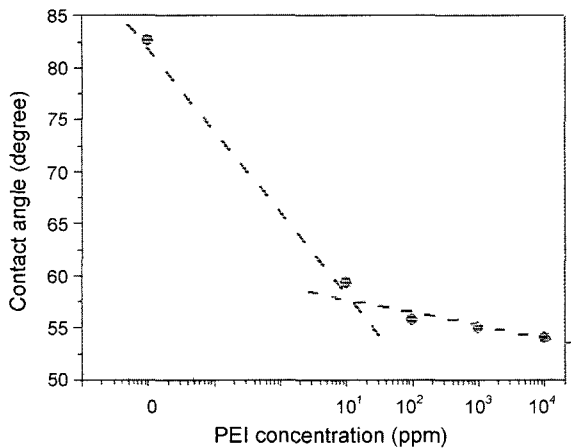


Fig. 6. Contact angle of silver nano sol on ITO substrate treated with polyethylenimine.

수의 접촉각은 53.4° , 은 나노 졸의 접촉각은 40.3° 정도로 크게 낮아졌다. 이때, 미세 라인형성은 Fig. 5(c)와 같이 약 $60\ \mu\text{m}$ 의 선폭이 균일한 라인이 형성됨을 볼 수 있었다. 이는 ITO 기판이 양이온성 고분자 전해질(PEI)로 코팅함에 따라 은 나노 졸의 젖음성이 증가되어 라인의 인쇄성이 좋아졌다고 생각된다.

한편 ITO 기판의 인쇄성 개선을 목적으로 코팅할 PEI의 적정 농도 범위를 알아보기 위하여, ITO 기판에 농도가 다른 PEI를 코팅해서 접촉각을 측정하고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 은 나노 졸의 접촉각은 고분자 전해질의 양이 10 ppm까지는 급격히 감소하였지만, 그 이상에서는 서서히 감소하였다. 따라서 ITO 기판에서 은 나노 졸의 인쇄성 개선을 위해서는 약 100 ppm 정도의 PEI가 코팅되면 충분하다고 판단되었다.

4. 결 론

합성한 수계 은 나노 졸의 젖음성을 보면, 유리 기판에서의 접촉각은 21.6° 로 젖음성이 양호하였으나, 순수한 ITO 기판에서는 약 66.1° 로 젖음성이 유리 기판에 비하여 좋지 않았다. 그 결과 순수한 ITO 기판에서는 은 나노 졸의 미세라인이 형성되지 않고 dot 상이 형성되었다. 그러나,

순수한 ITO 기판에 양이온성 고분자 전해질(PEI)을 100 ppm 코팅한 후에는 은 나노 졸의 접촉각을 40.3° 로 개선할 수 있었으며, 그 결과 $60\sim 100\ \mu\text{m}$ 선폭을 갖는 은 나노 졸의 미세라인이 형성되었다. 또한 순수한 ITO 기판에 은 나노 졸의 젖음성을 개선하기 위하여 양이온성 고분자 전해질(PEI)은 100 ppm 이상 코팅하면 충분하다고 판단되었다.

감사의 글

이 연구 논문은 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발 사업인 차세대 정보디스플레이 기술개발 사업단의 연구비(M1-02-KR-01-0001-03-K18-01-025-1-0)지원으로 수행되었습니다. 또한, 기초과학지원연구원의 FE-TEM을 이용하여 입자의 형태 및 크기 관찰을 하였으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Grove, D. Hayes, R. Cox, D. Wallace, J. Caruso, M. Hampden-Smith, T. Kodas, K. Kunze, A. Ludviksson, S. Pennino, and D. Skamser, "Color Flat Panel Manufacturing Using Ink Jet Technology," *Proceedings, Display Works '99* (1999).
2. T. Shimoda, S. Kanbe, H. Kobayashi, S. Seki, H. Kiguti, I. Yudasaka, M. Kimura S. Miyashita, R. H. Friend, J. H. Burroughes, and C. R. Towns, "Multicolor Pixel Patterning of Light-Emitting Polymers by Ink-Jet Printing," *Tech. Digest of SID '99*, 376-81 (1999).
3. S. Miyashita, Y. Imamura, H. Takeshita, M. Atobe, O. Yokoyama, Y. Matsueda, T. Miyazawa, and M. Nishimaki, "Invited Full Color Displays Fabricated by Ink-Jet Printing," *Proc. of Asia Display/IDW'01*, 1399-402 (2001).
4. M. Furusawa, T. Hashimoto, M. Ishida, T. Shimoda, H. Hasei, T. Hirai, H. Kiguchi, H. Aruga, M. Oda, N. Saito, H. Iwashige, N. Abe, S. Fukura, and K. Betsui, "Inkjet-Printed Bus and Address Electrodes for Plasma Display," *Tech. Digest of SID '02*, 753-55 (2002).
5. H. S. Park, D. S. Seo, Y. M. Choi, H. J. Chang, K. J. Kong, J. O. Lee, and B. H. Ryu, "Synthesis of Concentrated Silver Nanoparticles for Ink-Jet Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [9] 670-76 (2004).