

## 잉크젯 프린팅된 은(Ag) 박막의 등은 열처리에 따른 미세조직과 전기 비저항 특성 평가

최수홍 · 정정규 · 김인영\* · 정현철\* · 정재우\* · 주영창<sup>†</sup>  
서울대학교 재료공학부, \*삼성전기 중앙 연구소

### Microstructure and Electrical Resistivity of Ink-Jet Printed Nanoparticle Silver Films under Isothermal Annealing

Soo-Hong Choi, Jung-Kyu Jung, Inyoung Kim\*, Hyun Chul Jung\*, Jaewoo Joung\* and Young-Chang Joo<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University  
\*Central R&D Institute, Samsung Electro-Mechanics

(2007년 6월 11일 받음, 2007년 8월 30일 최종수정본 받음)

**Abstract** Interest in use of ink-jet printing for pattern-on-demand fabrication of metal interconnects without complicated and wasteful etching process has been on rapid increase. However, ink-jet printing is a wet process and needs an additional thermal treatment such as an annealing process. Since a metal ink is a suspension containing metal nanoparticles and organic capping molecules to prevent aggregation of them, the microstructure of an ink-jet printed metal interconnect 'as dried' can be characterized as a stack of loosely packed nanoparticles. Therefore, during being treated thermally, an inkjet-printed interconnect is likely to evolve a characteristic microstructure, different from that of the conventionally vacuum-deposited metal films. Microstructure characteristics can significantly affect the corresponding electrical and mechanical properties. The characteristics of change in microstructure and electrical resistivity of inkjet-printed silver (Ag) films when annealed isothermally at a temperature between 170 and 240°C were analyzed. The change in electrical resistivity was described using the first-order exponential decay kinetics. The corresponding activation energy of 0.44 eV was explained in terms of a thermally-activated mechanism, i.e., migration of point defects such as vacancy-oxygen pairs, rather than microstructure evolution such as grain growth or change in porosity.

**Key words** Ink-jet printing, Nano particle, Annealing, Microstructure, Resistivity

### 1. 서 론

잉크젯 프린팅 기술을 이용한 금속 배선 형성 기술은 기존의 진공 증착을 통한 금속 배선 형성 기술과 비교하여 필수적 공정 단계인 감광 및 식각 공정 없이 즉 시 패턴 형성이 가능하다는 점과 대형화 기판 대응에 우수하다는 점에서 큰 장점을 가진다. 즉 공정 횟수와 제작 소요 시간을 획기적으로 줄일 수 있어 이로 인한 경제적 이익이 매우 큰 제조 기술인 것이다. 아울러 줄어든 공정 횟수 혹은 그 이상으로 공정에서 나오는 폐기물의 규모 역시 크게 낮출 수 있는 친환경 성까지 갖추고 있어 차세대 금속 배선 형성 기술로 잉크젯 프린팅 기술의 상용화 가능성이 큰 관심을 받고 있다. 이러한 다양한 장점으로 인하여 잉크젯 프린팅 공정은 전자 산업, 즉 스마트 택, 디스플레이, 태양전지 산업 등에서

그 필요성이 점차 증대될 것으로 예상되어 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다.

그러나 기존의 진공 증착 공정과 비교하여 다양한 장점을 갖춘 잉크젯 프린팅 공정은 노즐을 통하여 잉크를 분사 하는 습식 공정이라는 특징을 가진다. 잉크젯에 의해 원활히 분사가 될 수 있는 잉크 특성의 확보를 위하여 용매 증발에 의한 점도 변화, 노즐 막힘, 액적 분사 궤적 변화 등을 조절하기 위하여 Ag 나노 입자 이외에 유기 용매가 전도성 잉크의 필수 성분이 되기 때문이다. 또한 유기 용매는 Ag 나노 입자를 감싸는 capping molecule로서 Ag나노 입자들간의 응집을 막는 역할을 하기도 한다. 즉 전도성 잉크는 금속 입자를 포함한 현탁액이기 때문에 잉크 노즐에서 분사된 직후의 잉크 패턴은 열처리 공정 없이 사용 불가능한 것이다. 그리고 분사된 후 단순 건조 과정을 거친 잉크 패턴은 높은 기공 율을 포함한 성긴 미세조직을 보이며 이러한 미세조직은 잉크젯 기술로 인하여 형성된 미세구조를 취약

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : ycjoo@snu.ac.kr (Y. C. Joo)

하게 만든다. 즉, 건조에 이은 최적화된 열처리 공정을 필요로 한다. 잉크젯 프린팅된 박막의 경우 나노 입자로 구성된 미세조직으로 열처리 시 미세조직의 발달이 진공 증착된 금속 입자의 미세조직 변화와는 크게 다른 양상을 보인다.<sup>1)</sup> 열처리에 따른 미세조직 변화의 중요성 만큼 그 연구와 분석이 이루어지지 않은 상황이다. 또한 열처리에 따라 급격히 감소하는 잉크젯 프린팅된 박막의 비저항 변화에 대하여서도 상세한 규명은 이루어지지 않은 상황이다. 잉크젯 프린팅된 패턴의 응용을 위하여서는 이러한 분석이 이루어져야 한다.

본 연구에서는 이러한 잉크젯 프린팅 기술의 특성에 대한 이해를 할 수 있도록 후처리 공정, 즉 건조 및 열처리 공정을 통한 미세조직 발달과 전기적 특성인 비저항 변화를 정량적으로 분석하였다. 또한 등온 열처리 공정에 의한 미세조직 발달 및 전기 비저항 변화의 메커니즘에 대한 해석을 시도하였다.

## 2. 실험 방법

잉크젯 프린팅 공정에는 금속 나노 금속(Ag) 입자를 포함한 현탁액(Ag 20 by wt%, 2.2 % by volume)이 사용되었다. 프린팅 용 잉크 내 나노 은(Ag) 입자의 직경은 약 30~50 nm 이다. 이러한 잉크를 이용하여 잉크젯 프린팅 공정을 4-inch Si (100), 500  $\mu\text{m}$  두께의 웨이퍼 기판 상에 500 dpi (dots per inch)로 프린팅하였다. 프린팅된 패턴은 5 mm $\times$ 5 mm 크기로 높이는 약 0.77  $\mu\text{m}$  이다. 프린팅 직후 잉크젯 프린팅된 Ag 패턴은 오븐에서 온도 100°C 조건에서 1시간 동안 대기압 하에서 건조되었다. 이후 건조된 잉크젯 프린팅된 Ag 패턴은 대기 중에서 튜브형 노를 이용하여 등온 열처리 되었다. 튜브형 노에서 등온 열처리 온도 조건은 170, 200 그리고 240°C이고 시간 조건은 각 온도에서 0~180분 사이에서 8개(0, 1, 5, 10, 20, 30, 60, 180 (혹은 240°C에서는 120) min.) 시간에서 실험이 진행되었다. 240°C의 경우 최장 시간 열처리는 120 분으로 한정하였다. 그 이유는 Si 과 Ag의 접착력이 좋지 않기 때문이며 실제로 잉크젯 프린팅된 Ag 패턴은 180분의 긴 열처리 후 패턴과 기판 간 계면 접착력의 급격한 저하가 발생하였기 때문이다.<sup>2)</sup> 튜브형 노에서 열처리 시, 승온 속도는 분당 12°C 상승시켰다(12°C/min.). 또한 열처리 시간은 각 온도 조건까지 승온된 직후부터 측정 하였으며 열처리 종료 후 시편은 상온에서 냉각하였다. 미세 조직은 Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, JEOL JSM-6330F)로 관찰하였다. 이러한 방법으로 관찰된 이미지에서 입자와 기공 크기 분포는 이미지 분석 소프트웨어 (Scion Image for Windows)를 사용하여 분석하였다. 전기 비저항은 면저항 측정기구인 4-Point Probe를 사용하

여 측정하였다. 시편의 박막 두께에 대한 정확한 측정을 위하여 optical profiler 및  $\alpha$ -step(500)이 병행되어 사용되었다. 실제적으로 등온 열처리 후에 시편의 산화 현상 관찰하기 위하여 Auger electron spectrometry (AES), energy-dispersive spectrometry (EDS) and wavelength-dispersive spectrometry (WDS)로 산소 성분 검출을 시도 하였지만 성분이 검출되지 않았다. 반면 secondary ion mass spectrometry (SIMS) 분석을 통하여 프린팅된 Ag 박막 내에서 산소성분이 검출되었다.

## 3. 결과 및 고찰

FE-SEM에 의하여 관찰된 4 개의 사진을 Fig. 1. 에 나타내었다. 건조된 직후 패턴의 미세조직은 평균 크기 (median size) 30 nm인 입자들이 성기게 쌓여 기공을 많이 포함한 집합 조직을 보였다[Fig. 1 (a)]. 170°C 와 200°C에서 열처리될 때에는 입자 및 기공 성장과 관련하여 미세조직 변화 양상이 서로 유사함을 확인할 수 있었다[Figs. 1(b) and 1(c)]. 이와는 다르게 240°C 에서 등온 열처리될 때에는 [Fig. 1(d)]에서 보여지듯이 특정 입자가 그 이외의 입자 보다 더욱 크게 성장하는 동시에 기공은 사라지는 양상이 나타났다. Fig. 2. 에서는 각 온도 별로 등온 열처리 시간에 대하여 평균 (median size) 입자 크기 변화를 나타내었다. 열처리 온도(즉, 170, 200°C 와 240°C 비교)에 따른 입자 성장 특징이 열처리 시간에 따른 입자 크기의 변화로 Fig. 2 에서 나타난다. 열처리 시간이 길어질 때 등온 열처리 온도 조건이 170°C 혹은 200°C 일 때 입자 성장은 어느 순간 (200°C 의 경우 60 분) 이후부터 정체되는 것처럼 보여진다. 240°C 에서는 이와는 다르게 지속적인 성장이 나

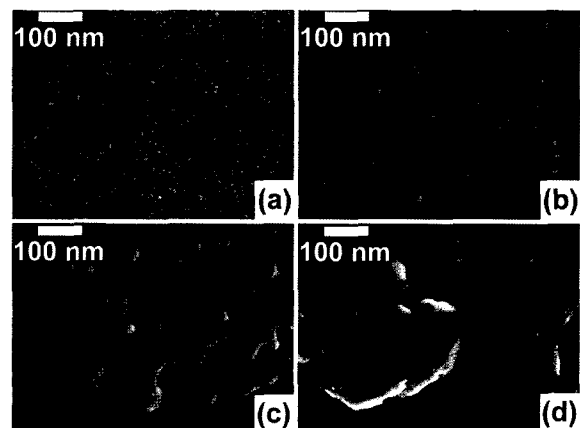


Fig. 1. Surface morphologies of inkjet-printed Ag films (a) as dried and after 60 min. of isothermal annealing at (b) 170, (c) 200, and (d) 240°C under ambient air. Growth characteristics at 240°C is different from that at 170 or that at 200°C.

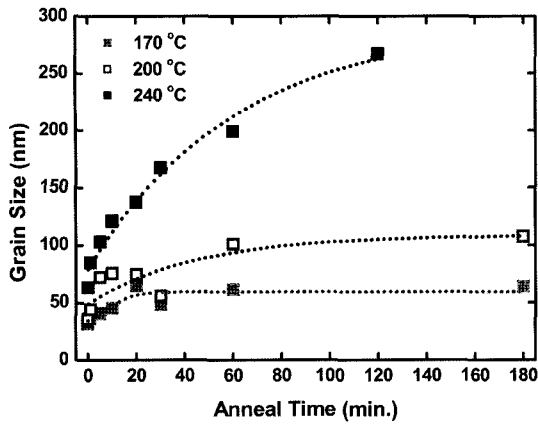


Fig. 2. Change in grain size with isothermal annealing time of inkjet-printed Ag films. Grain growth seems to get stagnated when the isothermal anneal temperature was 170 or 200°C, while there was continuous growth at 240°C.

타난다. 특히 [Fig. 1(d)] 와 Fig. 2 비교를 통하여 비정상 입자 성장이 240°C 열처리 시 나타남을 확인 할 수 있다. 실제로 240°C에서 30 분 이상의 등은 열처리 시 입자 크기 분포는 바이모달 분포를 나타내며 이는 비정상 입자 성장을 의미한다.<sup>3)</sup>

Fig. 2. 에서 입자 성장 속도는 일반적인 parabolic law을 사용하여 설명된다.<sup>4,5)</sup>

$$r(t)^{\frac{1}{m}} = r(0)^{\frac{1}{m}} + kt \quad (1)$$

여기서  $r(t)$ 는 등은 열처리 시간  $t$ 후의 입자 크기를 나타내며  $m$ 은 성장 지수(exponent)를,  $k$ 는 상수를 의미한다. 만일 입자 성장 구동력이 capillary force이며 성장이 무한히 계속될 경우 이론적으로  $m$ 값은 0.5가 된다. 하지만 실제 지수 값은 입자 성장 정체를 일으키는 Drag force에 영향을 미치는 다양한 요인들에 의하여 0.1 에서 0.5로 다양 값을 가진다.<sup>3,4,5)</sup>

나노 입자 성장의 경우, 매우 낮은 성장 지수 값이 보고되고 있다.<sup>5)</sup> 본 연구의 성장 지수,  $m$ 은 170°C 혹은 200°C 경우 약 0.15이며 240°C의 경우에는 약 0.31 이다. 실험 조건에 따른 서로 다른 성장 지수 값은 열처리 온도에 따른 성장 특성을 나타낸다. 또한 이론적 값 0.5 보다 상대적으로 낮은 값을 보여 나노 입자 성장의 특성이 나타난다 할 수 있다.

또한 Fig. 3에서 나타나듯이 잉크젯 프린팅된 은(Ag) 박막의 기공을 변화 역시 약 170°C 혹은 200°C 열처리 시에는 감소하는 양상을 보이다 8% 에서 감소를 멈추고 240°C 열처리 시에는 지속적으로 감소하여 0%에 이른다. 여기서 언급되는 기공을 역시 이미지 분석 소프트웨어(Scion Image for Windows)를 사용하여 측정하였다. 240°C 열처리 시에서의 이러한 입자 성장 및 기공

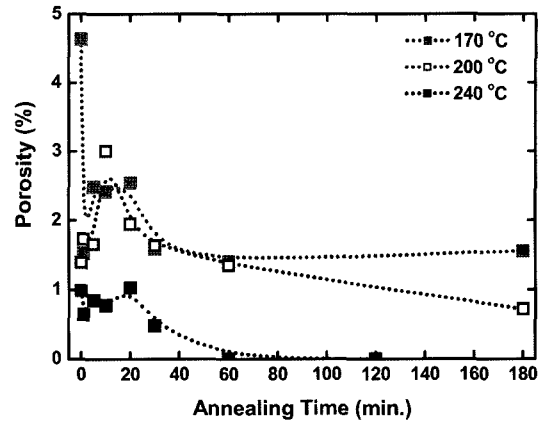


Fig. 3. Change in porosity as a function of isothermal anneal time when annealed at 170, 200 and 240 °C. Note that all the trend lines were arbitrarily constructed.

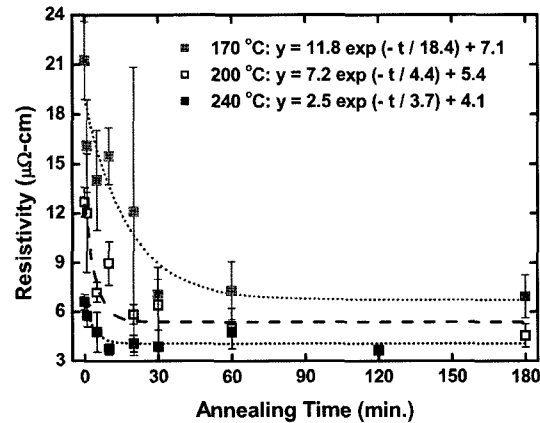


Fig. 4. Change in electrical resistivity with isothermal annealing time of inkjet-printed Ag films. Regardless of isothermal anneal temperature, the entire results share the same decrease behavior, i.e., rapid and then slow decrease followed by settle-down, and can be fitted with the first-order exponential decay relationship, of which numerical details are shown as well.

에서의 변화 특징은 170 혹은 200°C와의 미세조직 변화와는 현저히 다를 수 있다.

등은 열처리 시 잉크젯 프린팅된 은(Ag) 박막의 전기 비저항 변화가 Fig. 4에 나타나 있다. 전기 비저항 변화는 초기의 빠른 감소, 감소 속도의 둔화 및 안정화 즉, 세 단계가 이어지는 양상을 보인다. Fig. 1과 Fig. 4. 혹은 Fig. 2.와의 비교를 통하여 전기 비저항이 미세조직의 변화와는 직접적 관계가 없음을 설명할 수 있다. 전기 비저항의 가장 큰 변화 폭은 열처리 시간에 따른 입자 크기 변화 정도가 가장 적은 170°C 등은 열처리 시에 관찰 된다. 이와는 반대로 240°C 등은 열처리 시, 입자 크기의 지속적인 증가가 나타나는 반면 약 10분 이상의 열처리 후에는 매우 작은 전기 비저항의 변화가 나

타난다. 또한 Fig. 3과 Fig. 4와 비교할 때 170°C 와 200°C 에서 열처리 시 같은 기공율(약 8%)를 보임에도 불구하고 서로 다른 전기 비저항 값을 보이는 것을 확인 할 수 있다. 즉, 잉크젯 프린팅된 Ag 박막의 전기 비저항 변화 대한 입자 크기 및 기공율의 영향력은 직접적인 관계가 없는 것으로 판단된다. 미세조직 변화로는 설명되지 않는 전기 비저항 변화에 대한 설명을 위하여 다음과 같은 방법을 시도하였다.

전기 비저항을 등은 열처리 시간의 함수로 나타내면(즉,  $\rho = \rho(t)$ ), 전기 비저항의 변화는 exponential decay curve 로 피팅 될 수 있다. The first-order exponential decay 식은 다음과 같다.

$$\rho(t) = \Delta\rho \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \rho(\infty) \quad (2)$$

여기서  $\rho$ 는 전기 비저항을 나타내며  $\Delta\rho$ 는 전기 비저항 감소 속도 및 정도에 의존하는 상수이다.  $\rho(\infty)$ 는 무한 시간 등은 열처리 후 안정화된 전기 비저항 값이다.  $\tau$ 는 등은 열처리가  $\rho(t) - \rho(\infty) = \Delta\rho/e$ 의 전기 비저항 감소를 일으키는 특정 감속 시간이다.  $\tau$ 값을 이용한 Arrhenius plot을 Fig. 5에 나타내었다.

만일 실험이 진행된 등은 열처리 온도 구간에서 어떠한 하나의 열적 활성화 메커니즘이 비저항 감소의 주요 원인이라 한다면 그 메커니즘의 활성화 에너지는 약  $0.44 \pm 0.22$  eV로 계산된다. 이것은 순수 은(Ag)의 자유 표면 확산의 활성화 에너지(약 0.5 eV)와 유사한 값을 보인다.<sup>6)</sup> 하지만 자유 표면 확산은 비저항 변화와 연관되지 않는다고 판단하였다. 그 이유는 다음과 같다. 잉크젯 프린팅된 박막의 전체 부피에 대한 표면적의 비는 Fig 1에서 볼 수 있듯이 기공의 존재로 인해 매우 높다. 이러한 경우 surface scattering에 의한 전자 산란 효과로

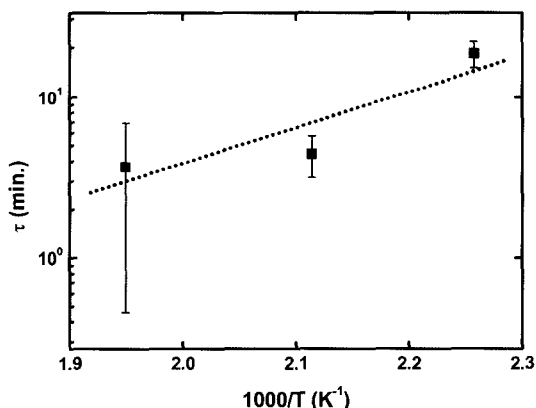


Fig. 5. Estimation of activation energy with regard to anneal temperature using the Arrhenius plot. The activation energy for the exponential decay is calculated to be  $0.44 \pm 0.22$  eV.

인해 비저항의 증가로 이어짐을 예상 할 수 있다.<sup>7)</sup> 하지만 Fig. 4에서 나타나듯이 170, 200, 240°C 에서 등은 열처리할 경우 20 에서 60분간 (170°C), 5분에서 60분간(200°C) 그리고 1분에서 20분(240°C) 사이에서 비저항의 감소가 급격히 일어나는 반면 surface morphology 가 크게 발생하지 않았다. 그러므로 surface morphology의 변화, 즉 은(Ag)의 자유 표면 확산은 등은 열처리 시 전기 비저항의 감소와 직접적으로 연관되지 않음을 알 수 있다.

미세조직이나 surface morphology 의 변화 양상이 전기 비저항 변화를 설명할 수 없었기 때문에  $0.44 \pm 0.22$  eV 의 활성화 에너지는 전기 비저항 변화를 설명할 수 있는 또다른 요인인 point defect migration 에 의한 값으로 이해해야 한다. 잉크젯 프린팅에 사용되는 잉크의 은(Ag) 나노입자는 제조공정에 따라 벌크에서의 평형 농도를 월등히 상회하는 높은 농도의 point defect 를 입자 내에 함유할 가능성이 농후하다.<sup>8)</sup> 실제로 나노입자로 구성된 재료의 전기 비저항이 동일 재료의 벌크 비저항 값보다 높다는 결과가 보고된 바 있다.<sup>8,9)</sup> 다양한 point defect 를 상정할 수 있으나 나노입자 자체의 순도가 충분히 높다면, vacancy 일 가능성이 가장 높다. 이것이 잉크젯 후 열처리 공정 하에서 빠져나가면서 전기적 비저항을 낮추는 것은 이미 벌크일 때 순은(Ag) 내의 전기적 비저항 감소 거동이 vacancy migration 에 의한 것으로 열처리 시간에 따른 exponential decay curve 로 설명되어지고 있는 것<sup>10)</sup>과 유사한 현상에 기인한 것으로 판단된다.

그러나, 기존의 벌크 순은(Ag) 의 vacancy migration 은 vacancy 가 divacancy 로서 migration 하면서 0.6 eV 가량의 활성화 에너지 값을 갖는 것이 보고되어 있으며 본 연구에서 얻은 활성화 에너지 값인 0.44 eV 와는 다르다.<sup>11,12)</sup> 그 이유로는 다음과 같은 가능성들을 언급할 수 있다. 나노입자의 복잡성과 제조 공정에 크게 의존하는 vacancy 평형 농도가 벌크 순은(Ag) 보다 월등히 높을 수 있으며 이로 인해 이미 벌크에서 divacancy migration 하는 것이 알려져 있는 만큼 multivalent vacancy migration 이 전체 동력학을 지배하면서 보다 낮은 활성화 에너지를 가질 가능성이 있다. 뿐만 아니라, 본 연구가 대기압 하에서 열처리했다는 점도 중요하다. 은(Ag) 은 산소(O)와 매우 강한 binding 을 하는 것이 알려져 있기 때문이다.<sup>13)</sup> 대기압 하에서의 열처리시 vacancy-oxygen pairs 의 강한 binding 은 결과적으로 vacancy migration 의 동력학을 현저하게 가속할 가능성이 다분하다. 잉크젯 프린팅된 박막 내 존재하는 성분을 분석하기 위하여 실행된 secondary ion mass spectroscopy (SIMS) 분석에서도 잉크젯 프린팅된 은(Ag) 박막 내에 산소가 박막 깊이 혹은 열처리 온도, 시간에 관계 없이 존재함을 확인

할 수 있었다 (Ag 성분 검출 강도와 비교하여 약 0.1%~0.2% 정도).

따라서, 비저항 변화가 하나의 열 활성화 메커니즘에 의하여 발생한다고 가정할 경우, 대기압 하에서 열처리시 열처리 시간에 대해 exponential decay 거동을 보이는 잉크젯 프린팅된 Ag 박막의 비저항 변화는 나노입자 내에 존재하는 vacancy의 이동에 의해 지배될 가능성이 가장 높다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

등온 열처리에 의한 잉크젯 프린팅된 Ag 박막의 미세조직 변화 양상은 열처리 온도 조건에 따라 서로 다른 변화 양상을 보였다. 즉 170°C, 200°C 에서는 입자 성장 양상이 normal grain growth 양상을 보였으며 240°C 조건에서는 abnormal grain growth 양상을 보였다. 그리고 170, 200°C 의 growth exponent 값이 매우 낮은 나노 입자 성장의 특성을 나타내었다.

잉크젯 프린팅된 Ag 박막의 전기 비저항 변화 양상이 하나의 열 활성화 메커니즘에 의하여 나타난다고 가정할 경우 exponential decay relationship에 의하여 설명될 수 있다. 대기 중에서 170 에서 240°C 간 열처리 시 나노 Ag 입자 내부에 존재하는 divacancy 혹은 vacancy-oxygen pairs의 migration이 비저항 변화 거동의 주요 원인인 것이다. 반면에 입자 성장과 기공을 변화를 포함한 열처리에 따른 미세조직 변화는 전기 비저항과 결정적인 관련이 없는 것으로 판단된다. 이러한 결과를 통해 잉크

젯 프린팅된 금속 박막 혹은 배선에서 최적화된 전기적 특성을 얻기 위하여서는 금속 나노 입자 내 존재하는 point defect 양의 최소화가 중요함을 의미한다.

#### 참 고 문 헌

1. J. - W. Park and S. - G. Baek, Scripta Mater., **55**(12), 1139 (2006).
2. H. C. Kim, T. L. Alford and D. R. Allee, Appl. Phys. Lett., **81**(22), 4287 (2002).
3. C. V. Thompson, Annu. Rev. Mater., **20**, 245 (1990).
4. F. J. Humphreys and M. Hatherly, Recrystallization and Related Annealing Phenomena, Chapter 9, Elsevier Science Ltd., Oxford, U. K., (1995).
5. A. Michels, C. E. Krill, H. Ehrhardt, R. Birringer and D. T. Wu, Acta Mater., **47**(7), 2143 (1999).
6. J. H. Brophy, R. M. Rose, J. Wulff, The Structure and Properties of Metals, Vol. 2, Thermodynamics of Structure, p. 84, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1964).
7. Y. Namba, Jpn. J. Appl. Phys., **9**(11), 1326 (1970).
8. H. Gleiter, Prog. Mater. Sci., **33**(4), 223 (1989).
9. X. Y. Qin, L. D. Zhang, G. S. Cheng, X. J. Liu and D. Jin, J. Phys. D, Appl. Phys., **31**(1), 24 (1998).
10. R. W. Balluffi, J. Nucl. Mats., **69-70**(1-2), 240 (1978)
11. M. Doyama and J. S. Kohler, Phys. Rev., **127**(1), 21 (1962).
12. L. J. Cuddy and E. S. Machlin, Phil. Mag., **7**(77), 745 (1962).
13. Y. Quere, J. Phys. Soc. Jap. Supple III, **18**, 91 (1963).