잉크젯 프린팅 기법으로 단일벽 탄소나노튜브 패터닝

글 | 한창수 _ 한국기계연구원 나노공정장비연구센터 책임연구원 cshan@kimm.re.kr · 송진원 _ 한국기계연구원 나노공정장비연구센터 연구원(박사후 연수)

나노크기의 소재 중 활발히 연구되고 있는 소재의 하나인 탄소나노튜브는 튜브의 직경과 대칭성, 층구조, 다발구조, 결합의 변형, 불순물의 존재 등에 따라 전자구조와 전기 특성이 달라져 수많은 응용 가능성이 점쳐지고 있는 대표적인 나노소재다. 1985년에 크로토와 스몰리가 탄소의 동소체의 하나인 풀러렌을 처음으로 발견한 이후, 1991년 일본전기회사(NEC)의 이이지마 박사가 전기방전법을 사용하여 흑연 음극상에 형성시킨 탄소덩어리를 TEM으로 분석하다가 탄소나노튜브를 발견하여 '네이처' 지에 처음으로 발표하였다.

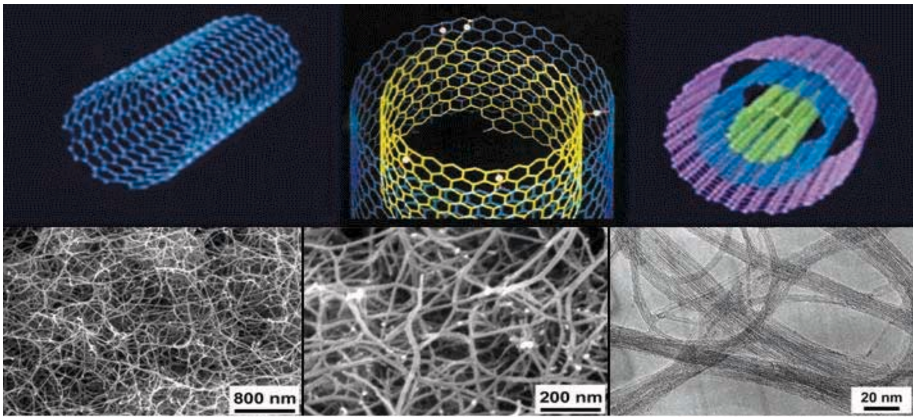
기판 온도 60℃일 때 1.6초 안에 완전 건조

탄소나노튜브는 직경이 수nm이고 길이가 수십nm~수십㎛의 가늘고 긴 형태를 갖고 있으며, 또한 현존하는 어떤 소재보다도 전기, 기계, 전계방출, 수소저장매체 특성이 우수하여 테라비트급 대용량 반도체, 초소형 전자제품, 고효율 전자방출 소재, 고기능 복합체 등 다양한 분야에서 응용범위를 넓혀 가고 있다. 특히 단일벽 탄소나노튜브는 전기 전도성이 다른 금속보다 뛰어나며 패턴이나 필름 형태로 제작하였을 경우 유연하며 투명한 성질을 갖고 있어 ITO를 대체할 수 있는 물질로 많은 연구가 이루어지고 있다.

탄소나노튜브를 패터닝하는 방법은 먼저 롤투롤, 진공여과, 스크린 프린팅, 스프레이 코팅 등의 방법으로 탄소나노튜브 필름을 형성하고, 식각 등의 후처리 공정을 통해 패턴을 구현해야 하는 복잡한 방법을 이용해야 한다. 또한 이러한 방법들은 제작할 수 있는 면적에 한계가 있으며 제작하는 시간이 길고 재료의 손실도 매우 크다. 그러나 잉크젯 프린팅 방법은 대면적에 대응이 가능하면서 기판에 50㎛ 이하의 직접 패터닝이 가능하고, 하나의 기판에 다양한 투명도, 전도도를 갖는 패턴을 간단하게 제작할 수 있으며, 재료의 손실 또한 거의 없는 방법으로 종이, 유리, 플라스틱 등 다양한 기판에 직접 인쇄하여 다양한 패턴을 제작할 수 있는 장점이 있다.

잉크젯 프린팅 방식은 잉크방울을 연속적으로 분사하는 연속 시스템과 영상 정보 신호에 따라 잉크방울을 분사하는 온 디맨드 시스템이 있으며, 잉크방울을 분출시키는 방법에 따라 열을 이용하여 잉크내 버블을 발생시켜 잉크방울을 분출하는 버블젯 방식, 정전기력을 이용한 흡인에 의하여 잉크방울을 분출하는 압전(피에조)방식으로 나뉜다. 탄소나노튜브 용액을 잉크젯 프린팅하기 위해서는 압전 방식에 의한 프린팅 방법이 효과적이다.

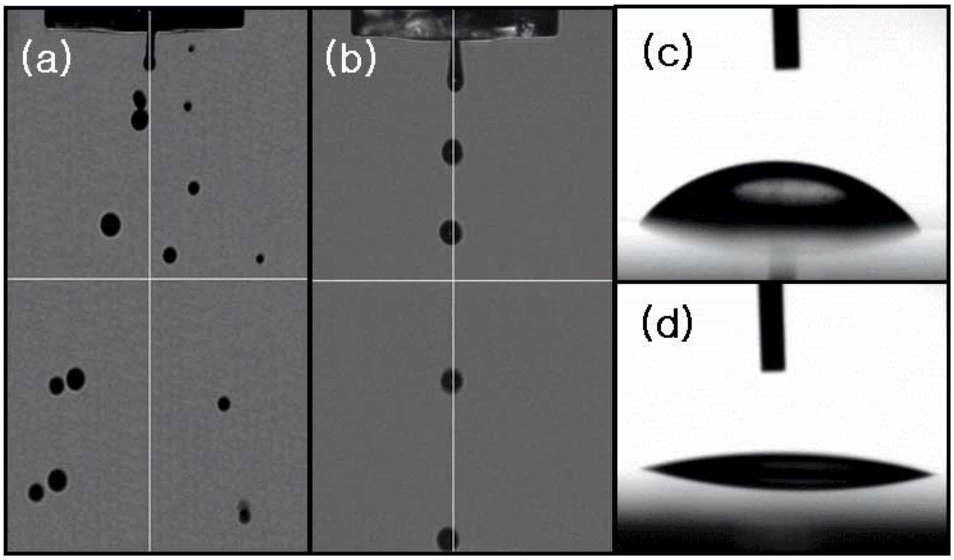
나노 잉크를 이용하여 프린팅하기 위



〈그림 1〉 탄소나노튜브

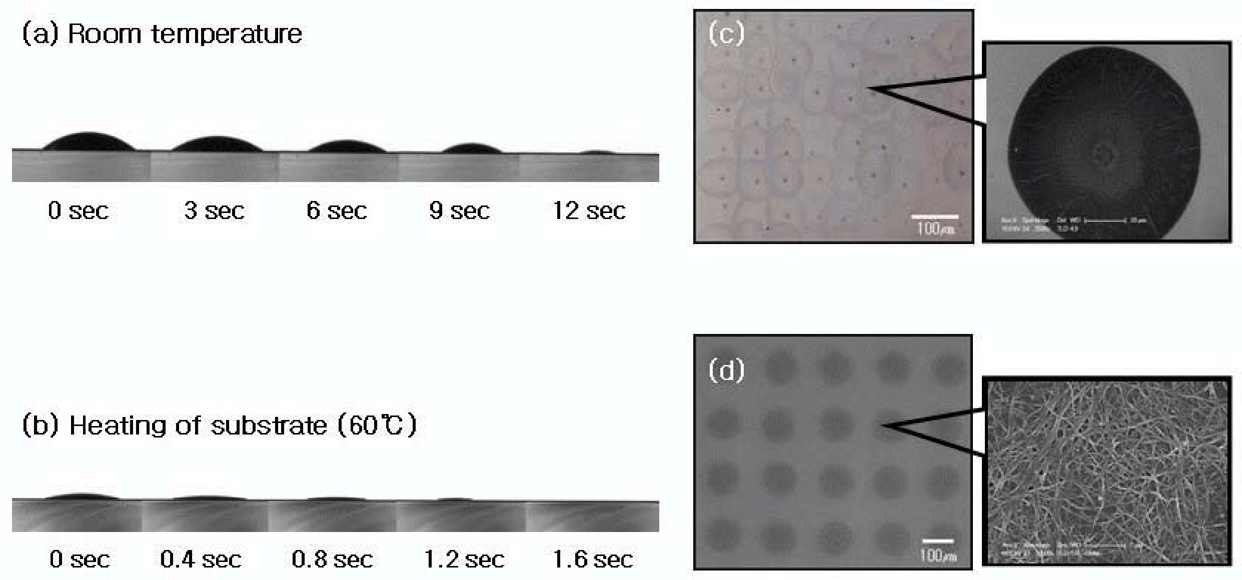
해서는 점도, 분출 속도, 파티클 크기, 기판의 상태, 표면 장력 등 재료의 변수와 압력, 진공, 전압 등 기계적 변수가 존재한다. 일반적으로 탄소나노튜브는 은 파티클 등과는 달리 직경은 작으나 길이가 길며, 농도를 크게 할 경우 탄소간의 뭉침 현상으로 프린트 노즐이 막히게 되며, 농도를 조절하는 것도 쉽지 않다.

잉크젯 프린터에 탄소나노튜브 잉크를 장착하고 제팅을 하였을 경우 〈그림2〉의 (a)와 같이 새틀라이트가 발생되고 프린팅되는 위치를 컨트롤할 수 없다. 그러나 여러 변수를 조절하면 (b)와 같이 최적의 제팅 컨디션을 유지하게 되며 이러한 조건에 의해 프린팅을 하게 된다. 또한 단일벽 탄소나노튜브를 기판 위에 균일하게 분산시키고 네트워크를 형성시키기 위해서는 기판의 상태도 중요하다. (c)와 (d)는 기판을 소수성, 친수성 처리하였을 때 탄소나노튜브 잉크의 접촉각을 비교한 것이다. 소수성 처리하였을 때는 54°, 친수성 처리하였을 때는 11° 다. 이러한 접촉각은 탄소나노튜브 잉크 방울이 기판에서 마르기 전에 잉크 방울끼리 겹쳐져서 뭉치는 것을 방지하기 위한 프린팅 거리를 결정하고 잉크 방울이 마르면서 전체적으로 골고루 증발되어 최종적으로 탄소나노튜브가 균일하게 분포되어 네트워크를 형성시키는 중요한 요소가 된다.



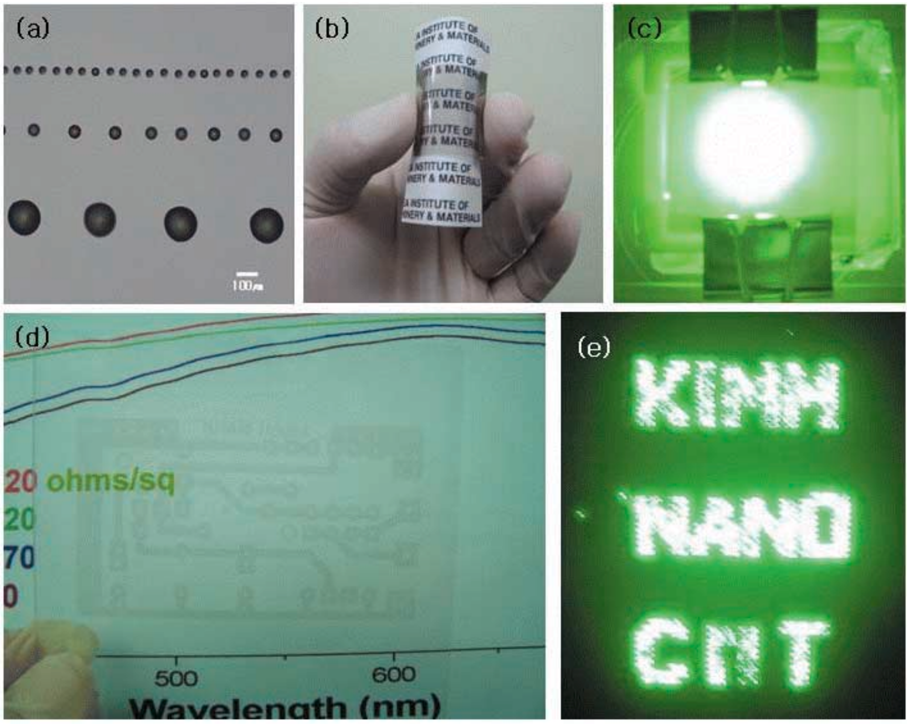
〈그림 2〉 잉크젯 프린팅 조건

〈그림3〉은 잉크젯 프린팅시 기판의 온도를 변화시켰을 때 탄소나노튜브 잉크 방울의 건조시간과 네트워크 형성 관계를 비교한 그림이다. 탄소나노튜브 분산 잉크를 유리 기판 위에 프린팅하였을 경우



〈그림 3〉 탄소나노튜브 건조시간에 따른 네트워크 형성

실온에서는 완전히 건조되는데 12초가 걸렸으며, 60℃로 가열하였을 경우 1.6초 이내에 완전히 건조되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 건조시간은 탄소나노튜브의 네트워크 형성에도 큰 영향을 주는데 〈그림3〉의 (c)와 (d)에서 확인할 수 있다. (c)에서 보이듯이 건조시간이 길게 되면 잉크방울의 가장자리부터 마르게 되어 균일하지 못한 건조가 일어나 잉크방울에 분산되어 있던 탄소나노튜브들이 가장자리부분에서 커피 링을 형성하게 일부는 가운데로 모이게 되어 도트를 형성하게 되어 균일한 네트워크를 형성하지 못하게 된다. (d)와 같이 건조시간을 상대적으로 작게 하였을 경우 잉크방울 전영역에서 균일한 건조가 되어 탄소나노튜브가 네트워크를 잘 형성하는 것을 확인할 수 있다. 또한 탄소나노튜브 잉크를 제조시 탄소나노튜브의 길이를 조절하여 노즐이 막히지 않으면서 네트워크를 원활하게 형성할 수 있도록 제조하여야 한다.



〈그림 4〉 탄소나노튜브의 다양한 프린팅

인쇄기판 종류에 상관없이 직접 인쇄 가능

〈그림4〉는 잉크젯 프린팅 방법에 의하여 인쇄된 다양한 패턴의 사진이다. (a)는 잉크방울의 크기와 거리를 조절하여 프린팅한 것이다. 잉크젯 프린팅 방법을 이용하여 패터닝할 경우 노즐의 크기와 잉크방울의 크기에 따라 50㎛ 이하의 직접 패터닝이 가능하다. (b)는 플라스틱 기판 위에 탄소나노튜브 필름을 제작한 것이다. 탄소나노튜브의 유연한 성질과 우수한 전기전도성을 이용하여 투명한 전극을 제작함으로써 투명 터치스크린, 터치 센서 등에 적용이 가능하며 이에 대한 제품이 (주)탑나노시스에서 생산되고 있다. (c)는 잉크젯 프린팅 방법으로 FED 소자를 제작하여 전계를 방출시켜 빛이 발광되는 모습이다. FED에 적용하였을 경우 투명한 성질을 이용하여 양면 발광이 가능하게 된다. (d)와 (e)는 유리기판 위에 PCB회로를 직접 프린팅한 사진과 'KIMM, NANO, CNT' 글자를 프린팅하여 전계 방출 특성을 측정한 사진이다. 잉크젯 프린팅 방법을 이용하여 탄소나노튜브를 프린팅할 경우 인쇄 기판의 종류에 상관없이 직접 인쇄가 가능하기 때문에 LCD등에 적용이 가능하며, 다가오는 미래에는 양면 디스플레이 등에도 적용이 가능하다.

잉크젯 프린팅을 이용한 단일벽 탄소나노튜브의 패터닝 방법은 아직까지 세계적으로 발표되지 않은 새로운 방법으로서 탄소나노튜브 전자소자, 바이오 센서, 전도성 투명전극, 탄소나노튜브 전계 발광 소자 등 다양한 제품에 직접적인 응용이 가능하며, 프린팅 기판의 제약을 받지 않아 차세대 디스플레이인 플랙시블 디스플레이 제작에 있어서 종이, 플라스틱 등에도 응용이 가능하다. ST

글쓴이 한창수는 서울대학교에서 공학석사학위를, 한국과학기술원에서 공학박사학위를 받았다.

글쓴이 송진원은 동신대학교에서 공학박사학위를 받았다.