

나노 페이스트의 설계 및 응용 기술

김 상 현

Design and Application Technologies of Nano-Paste

Sang Hern Kim

1. 서 론

도포 방법, 인쇄 방법 등을 이용하여 다양한 전자, 전기 부품의 전극 및 회로선 제조에 사용되는 전도성 페이스트는 통상적으로 도막 형성제와 금속 분말을 혼합하여 제조된다. 도막 형성제로는 가교성을 이용하는 에폭시류, 아마인유, 콩기름, 옷, 동유, 합성건성유 등의 액체나 셀락, 코펠 등의 천연수지, 석회로진 등의 가공수지, 페놀수지, 요소수지, 멜라민수지, 비닐수지 등의 합성수지, 니트로셀룰로오스, 아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체, 합성고무 등의 고무유도체 및 폴리비닐알코올, 카세인 등의 고체를 용제에 녹인 것이 통상적으로 사용되며, 고온에서 형성되는 전극 제조를 위한 전도성 페이스트에는 용점이 낮은 유리 분말과 유기화합물의 혼합체가 도막 형성제로 사용되기도 한다. 이러한 도막 형성제에 충분한 양의 금속 분말을 넣어 혼합하면 금속 분말의 입자들이 서로 닿아 전기를 통하는 성질을 갖는 전도성 페이스트가 만들어진다. 전도성 페이스트 제조에 통상적으로 사용되는 금속 분말의 종류에는 전기 전도도가 높은 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리 등이 있는데, 금, 은, 백금, 팔라듐은 내식성이 높고 전기를 잘 통하는 장점이 있으나 매우 고가인 단점이 있으며, 구리는 저렴하고 전기를 잘 통하는 장점이 있으나 내식성이 낮아 공기 중의 습기에 의하여 분말 입자의 표면이 쉽게 산화층으로 바뀌어 분말끼리 닿아도 전기가 잘 통하지 않게 되는 단점이 있다. 이러한 구리의 단점을 보완하기 위하여 구리 분말 입자의 표면에 은을 도금하여 사용하기도 하나 제조 원가를 상승시키므로 구리의 저렴한 장점을 잃게 된다¹⁾. 지금까지의 대부분 전도성 잉크들은 주로 은을 전도성 물질로 사용하여 개발되고 있으며, 일부 개발 제품들은 카본 나노 튜브 등을 사용하고 있다. 이렇게 은을 주로 사용하는 이유는 은이 금속 중 가장 좋은 전기 전도도를 보이며, 비교적 쉽게 구할 수 있고, 카본 나노 튜브보다는 저가에 구할

수 있기 때문이다. 전기 전도도는 일반적으로 비저항으로 표시하는데 전기 전도율의 역수로 단위는 Ωm 또는 $\Omega\cdot\text{cm}$ 을 사용한다. 여러 가지 금속의 비저항을 비교하면 은의 경우 $1.62\times 10^{-6}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 로 구리 $1.69\times 10^{-6}\ \Omega\cdot\text{cm}$, 금 $2.44\times 10^{-6}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 에 비해 낮은 비저항을 갖는다. 전도성 잉크는 페이스트 잉크, 금속염 잉크, 나노 잉크 등 크게 세 가지로 구분된다. 첫째로 페이스트 잉크는 대개 수백 나노미터에서 수 마이크로 단위의 금속분말(주로 은)을 분말 사이를 접착하고 유동성을 주기 위한 바인더 수지와 기타 첨가제와 혼합한 형태로 점도가 높은 것이 특징이다. 이러한 고점도 특성 때문에 일반적으로 스크린 인쇄 방법을 적용하여 회로를 인쇄하여, 각종 멤브레인 스위치, RFID (Radio Frequency IDentification) 안테나, 디스플레이용 전극 등 여러 분야에 적용되고 있다. 장점으로는 스크린 인쇄 특성이 우수하다는 점과 비교적 저렴한 가격을 들 수 있다. 단점으로는 점도가 높아서 다양한 인쇄 방식의 구현이 어렵고, 스크린 인쇄 적용 시 인쇄 정밀도가 약 50 마이크로 정도로 제한된다는 점이다. 또한, 금속분말 사이를 전기 전도도가 낮은 고분자로 채운 형태이기 때문에 전체적인 전기 전도도가 떨어진다는 문제점도 있다. 일반적으로 페이스트로 인쇄한 경우 비저항은 $10\sim 50\times 10^{-6}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 수준으로 은의 비저항의 6~30배 수준이다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 여러 가지 방법들이 개발되었는데, 가장 일반적으로 사용되는 방법은 나노 은 입자를 첨가하는 방법이다. 나노 입자의 경우에는 용점이 급격히 감소하는 특성을 보이는데, 이러한 특성을 이용하여 마이크로 크기의 입자 사이를 연결하여 전기 전도도를 향상시킨다. 현재 미국 및 일본 업체가 주도적으로 개발 및 판매를 하고 있으며, 대표적으로 Du Pont, Dow등을 들 수 있다. 전도성 잉크의 두 번째 종류는 금속염 형태로 용매와 이온 상태의 은과 상대 이온 및 첨가제로 구성되는데, 일반적으로 상대 이온 탄소 체인을 포함하는 경우가 많아 유기 은 용액

이 된다. 용매에 따라 점도가 변화되지만 저점도 잉크가 일반적으로 잉크젯 방식과 같은 젯팅 방식 및 물 방식의 인쇄에 적합하다. 문제점은 은의 농도 조절에 한계가 있는 것으로 결과적으로 건조 및 소성 후 인쇄 두께가 매우 얇게 된다. 즉, 금속염의 농도가 용매에 대한 용해도 이상이 되면 침전이 일어나 고농도화에 제한이 있다. 대표적인 개발 업체로는 잉크테크사를 들 수 있다. 세 번째 전도성 잉크의 종류는 나노 입자 형태로 분산제로 안정화된 나노 입자와 용매 및 첨가제로 구성된다. 앞서 말한 바와 같이 나노 입자의 저온 소성 특성을 활용하여 PET 필름 등과 같은 열 안정성이 낮은 인쇄체에 적용이 가능한 장점이 있다. 가열함에 따라 나노 입자를 감싸고 있는 분산제가 제거되고 나노 입자 사이에서 소성이 일어나게 된다. 대표적인 개발 업체는 미국의 Cabot 사 등을 들 수 있다. 위의 금속염 또는 나노 입자 형태의 전도성 잉크는 여러 가지 인쇄 방식에 대응할 수 있다는 장점이 있고 전기 전도도가 페이스트에 비해 우수하다. 이들 방식의 잉크를 사용한 인쇄체의 비저항은 $3 \sim 10 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 수준으로 페이스트의 1/5 이하 수준이다²⁾. Ink Jet에 의한 direct patterning 기술은 종래의 포토 리소그래피 공정에서 필요한 마스크제작을 하지 않고 간단히 배선형성을 실행하는 장점을 가진다. 필요한 장소에 필요한 량의 재료만 사용하게 되어 환경대응기술로 주목을 받고 있다. Liquid wiring 기술에 대응하기 위해 장치와 ink 재료의 정밀한 조합이 요구되어진다. 최근 "Printable Electronics"로의 관심이 높아지고 있어서 하리마 화성(주)에서 개발된 도전성 ink (특히 nano paste)의 일반적 특성에 대해 조사하고 ink jet공법의 적용사례를 소개한다.

2. Nano Paste의 설계기준과 일반특성

2.1 도전성 Paste의 문제점

물리적으로 가열 경화 후 배선은 금속과 동일한 전기적·기계적 특성을 확보하게 된다. 그림 1에 전도성 페이스트의 기본 구조를 나타내었다.

금속 입자간 및 금속입자와 전극간은 확산접합이 되어 기관과 배선간은 접착 접합이 바람직하다. 기존 전

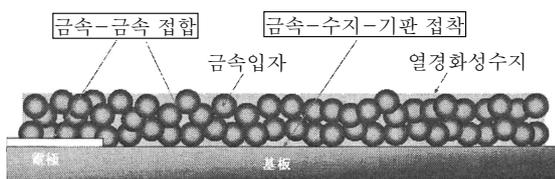


Fig. 1 전도성 페이스트의 기본 구조

도성 paste의 문제점은 열경화성수지를 matrix 성분으로 하기 때문에 경화 층의 기계적강도와 내습성은 향상되나, 금속들 단순히 물리적인 접촉에 의하여 수지에 응력완화를 시키나 저항 값이 급격히 증가하는 문제가 발생한다.

2.2 Nano Paste의 설계기준

Bulk 금속을 나노 입자화 하면 용점(Melting Point)의 급격한 저하를 가져온다³⁾. 2 nm 크기의 Au 나노 입자를 용점이 실온 부근까지 감소한다³⁾. 따라서 nano 금속 입자간의 표면에너지를 이용한 용착을 발생시켜 micro 구조의 금속 소결체를 만드는 것이 가능하다. 그러나 금속 nano 입자의 용착 특성으로 인해 보존 시나 인쇄 시 응집이 일어나 안정된 분산을 유지하는 것이 어렵다. 따라서 금속 nano 입자의 안정된 분산이 필요하고 분산제 처리된 금속 나노 입자의 소결 과정은 분산제의 열분해 및 증발속도에 의존한다. 즉 가열시 화학반응에 의해 계면 활성능을 상실하도록 설계하면 일정 온도 이상에서 나노 금속 표면에서 계면 활성능을 상실한 분산제가 분리되어 용점 강화 현상에 의해 인접 나노 입자간의 용착이 자발적으로 일어나게 된다. (그림 2)

2.3 Nano Paste의 일반특성

그림 3은 Ag nano paste의 경화특성을 나타내었고 230°C에서 40분간 가열 소성하면 bulk Ag의 비저항 $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 값이 열소성을 거친 Ag nano paste의 비저항 값이 $1.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 감소함을 나타낸다.

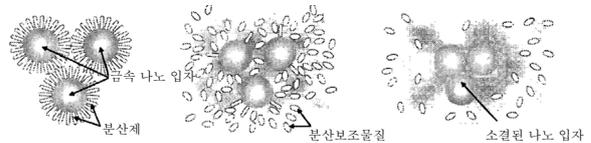


Fig. 2 Nano Paste의 소결과정

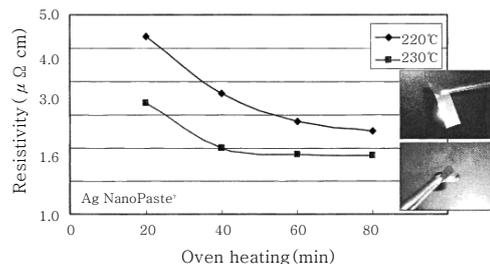


Fig. 3 Ag nano paste의 열경화 특성

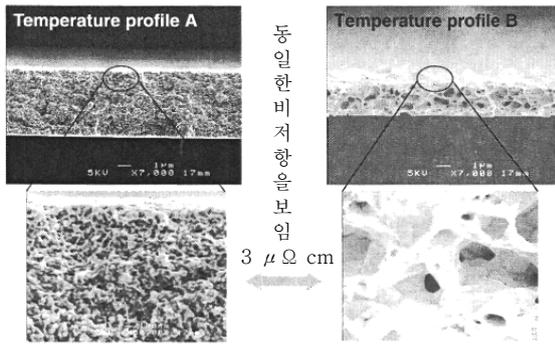


Fig. 4 은 나노 페이스트의 소결 구조를 부여하는 온도 프로파일의 영향

그림 4에는 은 나노 페이스트의 내부 구조가 소성 조건에 어떠한 영향을 받는지를 나타내었다.

왼쪽 시편과 오른쪽 시편은 Ag nano paste를 동일 최고온도 240 °C에 도달하게 하나 왼쪽 시편과 오른쪽 시편이 겪는 온도 프로파일은 다소 차이가 있게 하였다. 좌측 시편은 50 nm의 크기로서 인쇄 결과 비교적 치밀한 구조를 나타내었다. 이에 비해 오른쪽 시편은 은 나노 원자가 심하게 확산되어 기공 (void)이 관찰된다.

양쪽 시편의 최종 소성온도는 같지만 약간의 온도 프로파일의 차이로 구조적 차이가 나타난다. 더욱이 놀라운 것은 양쪽이 구조적 특성이 다름에도 불구하고 나타

내는 저항은 3 Ω·cm로서 동일하다는 것이다. 이렇게 전기적 특성은 동일하지만 배선의 금속조직의 치밀도에 나타나는 차이가 기계적 특성의 차이를 발생시킨다. 다시 말해 배선의 신뢰도 차이를 발생시킨다. 전기적 특성, 기계적 특성에 앞서 구조적 특성을 조사할 필요성을 시사해준다. 금속 나노 입자의 분산계는 에 의한 분산성이 양호하여 점도 조절은 금속의 농도를 변화시켜 자유로이 행해지고 있다. 고점성이 요구되어지는 screen 인쇄로부터 저점성의 ink jet까지 인쇄 영역을 커버하고 있다. 표 1에 하리마 화성의 나노 페이스트의 종류와 특성을 나타내었다. 현재 상품으로 출시된 것은 은, 금 나노 페이스트뿐만 아니라 동 나노 페이스트도 실용화되었다. 1회 도포하여 소성하여 얻을 수 있는 두께는 7 μm이다. 잉크젯 용 그레이드인 NPS-J는 용제 종류, 금속 함유량을 달리하여 중간 정도의 점도를 가지는 잉크를 쉽게 만들 수 있다. 금 나노 페이스트는 도금 대체 분야에 적용을 목표로 하고 있으며, 잉크젯 용 NPG-J는 용제 분산 type이므로 경화 후 80 % 정도의 체적 수축을 보인다. 이러한 NPG-J는 미세 구멍 속의 충진제로 사용하면 도포, 경화의 공정을 고칠 필요가 있다. 80 wt% 이상의 고농도의 높은 금속 함유량을 가진 잉크 페이스트가 가능하고 (NPS grade) 콜로이드 분산계로서도 양호한 안정성을 가지고 있다. Nano paste의 기본 규격(specification)으로 중요한

Table 1 나노 페이스트의 대표적 성질

품명	Nano Paste				
	은		동	금	
금속종류	은		동	금	
상품명	NPS-J	NPS	NPC-J	NPG-J	
인쇄방법	잉크젯	스크린인쇄	잉크젯	잉크젯	
경화 전 특성	외관	짙은갈색액체	짙은갈색페이스트	암갈색액체	
	금속입자	은나노입자 (평균지름3~7nm)		동나노입자 (평균지름3~7nm)	
	금속함유량	57~62wt%	76~81wt%	40~60wt%	30~50wt%
	바인더	특수수지		특수수지	특수수지
	용제·희석제	테트라메테인	데카놀	테트라메테인	AF Solvent
	세정제	톨루엔, 자일렌, 헥산		톨루엔, 자일렌, 헥산	톨루엔, 자일렌, 헥산
	점도	5~20mPa·s	100~200Pa·s	5~20mPa·s	10~20mPa·s
	비중	1.6~1.8	N. A.	1.3~1.6	1.5~1.8
	용도	회로형성		회로형성	회로형성
	인쇄대상	폴리이미드, 액정고분자, 동, 니켈		폴리이미드, 액정고분자	폴리이미드, 동, 니켈
	경화조건	210~220°C, 1hr	220~230°C, 1hr	250~280°C, 20min	230~250°C, 1hr
		항온설정 된 대기중에 투입		특수소성로에 투입	항온설정 된 대기중에 투입
	보관	납입 후 10°C, 2개월		납입 후 10°C, 2개월	납입 후 10°C, 2개월
사용가능시간	24시간 (실온)		24시간 (실온)	24시간 (실온)	
보관용기	각종용기		각종용기	각종용기	
경화 후 특성	외관	은 광택 고체		동 광택 고체	
	저항률	3 μΩ cm		5 μΩ cm	
	형성두께	~5μm	~7μm	~5μm	~1μm
	금속함유량	99wt% 이상		99wt% 이상	99wt% 이상
	경화후체적률	10~16vol%	24~30vol%	10~20vol%	8~12vol%
	내열온도	300%		300%	300%
	흡수율	N. A.		N. A.	N. A.
접합가능전극	금, 동, 니켈 등		동, 니켈 등	동, 니켈 등	

것은 다음의 7가지 사항이다.

- ① 저온 소성
- ② 저 저항값
- ③ 고 밀착성
- ④ 저 체적 수축률
- ⑤ 고 신뢰성
- ⑥ 미세 인쇄성
- ⑦ 낮은 가격

이러한 7 가지 항목의 동시 실현화는 소재 회사의 사명 이라고 할 수 있다.

3. 결과 및 토의

3.1 Cu Nano Paste의 접근

금속 nano 입자의 특징인 용점의 강하현상은 산화 특성이 좋은 Ag/Au의 연구사례는 많으나 Cu에 대한 신뢰성 있는 자료는 부족하다. 또한 Cu nano 입자의 산화과정은 bulk Cu와 상당히 다르기 때문에, 즉 상온 부근에서의 산화진행을 지연시키는데 관건이 있다⁴⁾.

그 결과 Cu ink는 실온에서 다루는 것이 제한이 있으므로 아주 얇은 산화 피막을 이용하는 것이 가능하다. 아주 얇은 산화 피막을 가진 동 나노 입자를 고농도로 용제 중에 분산시킨 것이 Cu nano paste 이다. 소결 시 문제점 해결을 위해 산화 막을 제거하는 방법과 동시에 용제에 분산시킴이 필요하다. 그림 5에는 250 °C 이상의 온도에서 비저항이 20 Ω·cm로 감소함을 나타낸다.

250 °C 보다 저온에서 소결 시 치밀한 조직을 얻는 것이 나노 동에 있어서의 과제라고 할 수 있고 이를 해결하기 위한 방법은 다양하다. 이러한 나노 동의 문제를 해결하기 위한 접근방법이 합리적인 것으로 되려면 얻어지는 배선의 성능과 신뢰성을 실용적인 관점에서 검증하는 것이 필요하다.

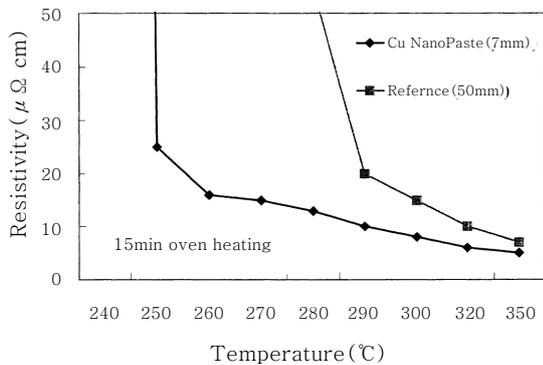


Fig. 5 은 나노 페이스트의 비저항과 소성 온도간의 관계

3.2 Ink Jet에 의한 Pattern 형성

3.2.1 산업용 ink jet 장치의 인쇄품질

Nano paste는 screen 인쇄, flex 인쇄, dispense 인쇄 등이 있고, 이들 방식들은 현재 이용 가능한 인쇄 방법들이나, 나노 크기 입자의 특성을 충분히 반영하는 인쇄방식은 ink jet 인쇄이다. 최근 수년간 출원된 ink jet 인쇄에 대한 특허를 조사한 결과, head 구조와 장치기술을 병행한 회로 배선에 대한 기술과 MEMS에 의한 가능성을 시사하는 연구가 출원되었다⁵⁾.

Ink jet 인쇄는 기판의 폐액처리와 스테이지의 가열과의 균형이 중요하다.

현재 적용기술의 범위로서 일반산업용의 ink jet은 50~70 μm의 해상도이나 super ink jet은 3 μm 이하의 해상도에 도달한다. 그림 6에 나타냈듯이 CAD data로부터 직접 배선 형성이 가능하다.

복잡한 약품처리 공정이 필요한 종래의 photo lithograph와 비교하면 ink jet 인쇄에 필요한 장치는 ink jet 장치와 소성로만으로 이루어지는 단순한 구성이다. 기존의 photo lithography가 마스크가 필요한 것에 비해 ink jet 인쇄는 마스크가 필요 없는 (maskless) 최대의 특징을 가진다. 마스크가 필요 없는 관계로 설계변경을 실제 기판에서 즉시 반영하여 회로 설계의 변경 및 개발에 표준으로서 실용화가 기대되어진다.

3.3 Ink Jet에 의한 기판시작

그림 7에 Ag nano paste를 ink jet 도포에 의해 시작된 5층 Build up 기판의 외관 및 내부 층의 사진을 나타내었다.

절연층은 배선층의 위에 액상의 폴리이미드를 도포하여 형성했다. 기판전체 두께는 100 μm에 지나지 않는 초박형이다. 배선의 두께는 약 5 μm, 절연층의 두께는 15 μm으로 층 내 및 층간에 충분한 절연이 확인되었다. 이 인쇄 예에서 bed부와 세선이 혼재하는 패턴을 얻기 위해서는 screen 인쇄로서 두 가지를 다 얻기는

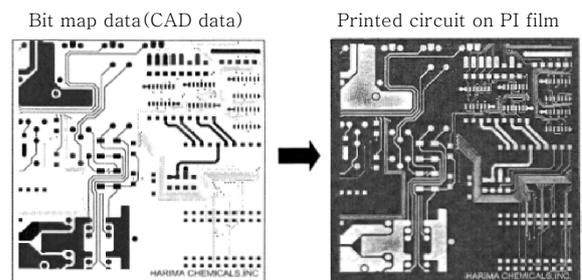


Fig. 6 Ag nano paste에 의한 잉크젯 인쇄 (CAD data와 비교)

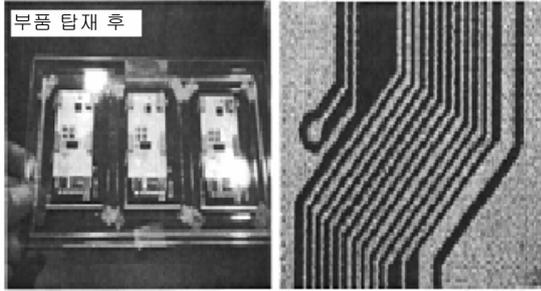


Fig. 7 Ag nano paste로 제작된 다층기판 module (왼쪽)와 내부층(오른쪽)

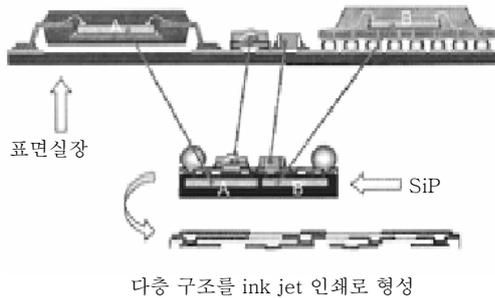


Fig. 8 SiP화에 의한 ink jet 실장 및 실현

어렵다. Ink jet 공법의 양호한 pattern 추종성과 dynamic range로 확대가 가능성이 입증되고 있다. 이러한 장점으로 인해 build-up 기판의 제조가 가능하다. 이와 같은 방법을 SiP (System in Package)의 다층 배선을 ink jet 인쇄로 형성시키는 것이 시도되고 있다. 그림 8에 의하면 층배선을 ink jet로 형성한 경우와 수지로 몰딩된 칩에 배선 및 부품탑재에 의한 표면실장을 비교해도 동일한 기능을 대폭 콤팩트화가 가능하다. 수지로 몰딩한 칩의 경우 칩과 전극위치에서 간섭이 발생하기 쉬우나, ink jet에서는 그들의 오차를 검출해서 도포 좌표를 수정하는 것이 가능하다. 따라서 공정관리의 엄격함이 경감되며 생산성향상이 가능하다.

4. 결 론

금속 nano 입자에 의한 구조형성은 간단한 개념 때문에 하나의 만능의 것으로 여겨지지만 해결해야하는 과제도 아직 남아 있는 상태이다. 품질 면에서 특히 유의해야하는 것은 막질 (膜質)의 제어 (control)의 문제이다. 벌크 금속에 필적하는 높은 신뢰성을 가진 소성막의 형성방법 탐색이 요구되어진다. 막질의 영향을 미치는 인자는 ink 배합과 소성 공정의 양쪽의 관계이다. Ink jet의 생산성은 소성공정의 간소화, 시간단축에 대해 토의가 이루어져야 한다. 향후 재료계의 다양화와 고도화로 ink jet공법에 있어서 의 혁신이 기대되어진다.

참 고 문 헌

1. 송정식 : 한국 특허 출원 10-2005-0039080 (2005)
2. D. S. Kim : 전자 소자용 전도성 잉크, Journal of the KSME, **46-12** (2006), 45-49 (in Korean)
3. Ph. Buffat, and J-P Borel : Size effect on the melting temperature of gold particles, J. Phys. Rev. A, **13-6**, (1976), 2287-2298
4. Chun-Hua Chen, Tomohiko Yamaguchi, Ko-ichi Sugawara, and Kenji Koga : Role of Stress in the Self-Limiting Oxidation of Copper Nanoparticles, J. Phys Chem. B, **109-44**(2005), 20669-20672
5. Sawyer B. Fuller, Eric J. Wilhelm, and Joseph M. Jacobson : Ink-Jet Printed Nanoparticle Micro-electromechanical Systems, **11-1**(2002), 54-60



- 김상현(金相憲)
- 1958년생
- 한밭대학교 응용화학과
- 나노 소재 연구
- e-mail : shkim@hanbat.ac.kr