

청정 공정을 이용한 디지털 프린팅용 나노 입자 제조 기술

홍성제 · 홍태환 · 김상헌 · 한정인

Manufacturing Technology of Nanoparticle for Digital Printing Using Clean Process

Sung-Jei Hong, Tae-Whan Hong, Sang-Hern Kim and Jeong-In Han

1. 서 론

최근 전자·정보·통신 제품의 경·박·단·소화와 다기능화 추세에 따라 회로 등 소자의 고밀도 패터닝 기술이 요구되고 있고, 이를 해결할 수 있는 한 방법으로 디지털 프린팅(Digital printing) 기술이 주목 받고 있다. 디지털 프린팅이란 기존에 사용하던 진공 증착(Evaporation) 및 사진 식각(Photolithography) 방식과는 달리 회로 배선을 기판 위에 직접적으로 패터닝 하는 방식의 새로운 제조 기술이다. 기존 기술은 진공 증착의 값비싼 진공 장치를 사용해야 하고 batch 별로 생산을 하기 때문에 높은 가격 및 생산 능력의 한계가 있다. 또한 증착된 박막을 이용하여 회로 배선을 패터닝하기 위해선 사진 식각 공정이 필요하다. 사진 식각이란 자외선(UV)에 감광제가 코팅된 박막을 마스크를 통해 노출하여 감광제에 역상의 회로 배선을 패터닝하고, 이를 이용하여 그 밑에 코팅되어 있던 박막 필름을 선별적으로 에칭 후 잔류하는 감광제를 제거함으로써 회로 배선을 패터닝 하는 공정이다. 이러한 공정은 경제 및 환경적으로 단점을 가지고 있다. 우선 회로 배선을 패터닝 하기 위해 고가의 마스크를 제작해야 한다. 또한 마스크를 이용하여 상기 언급된 여러 단계의 복잡한 공정을 거쳐 패터닝이 완성된다. 여기서 감광제, 감광액, 에칭액 등 여러 가지 재료가 사용되고, 이를 에칭 및 제거하기 위해 유해성 화학 약품과 많은 폐수가 발생한다. 이에 따라 처리 비용이 발생하게 되어 경제적 및 환경적으로 개선되어야 하는 공정이다.

이에 비해 디지털 프린팅은 컴퓨터에 입력된 회로 배선 도면을 디지털 신호에 의해 회로 배선을 기판 위에 직접 패터닝 하므로 기존보다 현저히 간단한 공정이다. 특히 고가의 마스크를 사용하지 않아 재료비가 상당히 감소한다. 뿐만 아니라 감광제, 감광액, 에칭액 등을 사용하지 않고 이로 인해 폐수도 발생하지 않아 매우 친환경적인 공정이다. 이와 같이 디지털 프린팅은 제조

공정과 단가를 획기적으로 낮추고 제조 능력을 높일 수 있다. 또한 디지털 프린팅은 미세 노즐에서 잉크를 토출, 기판 위에서 직접적으로 미세 배선을 형성하기 때문에 스크린 프린팅 등 기존의 프린팅 기술에서 부딪히는 선평과 두께의 한계를 극복할 수 있는 것으로 알려져 있다¹⁾.

그러나 이러한 장점을 가진 디지털 프린팅에도 여전히 개선되어야 할 점이 발견되고 있다²⁾. 즉, 디지털 프린팅에 사용되는 소재는 초미세 급의 나노 입자가 용액 중에 균일하게 분산된 현탁 상태의 용액이고, 이 때 용액 소재가 미세한 노즐을 통해 도출되므로 원활한 공정이 진행되기 위해 균일하게 분산된 상태의 나노 입자 용액이 필요하다. 나노 입자란 1×10^{-9} 에서부터 1×10^{-7} m, 즉 1~100 nm의 크기를 가진 입자로 정의된다. 나노 입자의 중요한 특성중의 하나는 그 입자 크기가 미세화될수록 표면 원자수의 비율은 급격히 증가하고, 표면 특성이 중요하게 작용하게 되어 기존의 소재에서는 얻을 수 없는 새로운 특성이 나타난다³⁾. 이러한 나노 입자는 제조 하는 공정에 따라 입도, 입도 분포 및 분산 상태가 결정되기 때문에 입자의 제조 공정도 매우 중요하다. 뿐만 아니라 입자의 제조 공정에도 환경에 유해한 성분이 들어 있기 때문에 청정성 향상을 추구하는 디지털 프린팅 공정에 부합하기 위해선 디지털 프린팅에 사용되는 나노 입자의 청정 제조 공정이 매우 중요한 요소이다. 따라서 본 연구에서는 디지털 프린팅용 나노 입자의 국내외의 청정 기술 동향을 살펴보고 이로써 디지털 프린팅용 나노 입자의 제조 공정이 나아가 할 방향을 모색하고자 한다.

2. 연구 방법

디지털 프린팅용 나노 입자의 청정 기술 동향에 대해 국내외와 선진국 등 해외 기술동향을 각각 조사하였다. 우선 해외에서의 기술동향을 조사하였다. 해외의 기술

동향은 소재 분야에서 앞서 나가는 일본의 기술을 중심으로 조사하였다. 즉, 일본의 디지털 프린팅용 소재 관련 기업, 연구소, 학교 등을 중심으로 나노 입자의 청정 제조 공정에 관한 최신 기술동향을 조사하였다. 또한 국내의 경우에도 해외의 경우와 마찬가지로 디지털 프린팅 소재 관련 기업, 연구소, 학교 등을 중심으로 나노 입자의 청정 제조 공정에 관한 최신 기술동향을 조사하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 해외의 청정 나노 입자 제조 공정

해외에서의 디지털 프린팅용 나노 입자의 청정 제조 공정 기술동향을 조사한 결과 ULVAC에서 가스중 증발법(Gas evaporation)을 이용하여 디지털 프린팅용 나노 입자를 친환경적으로 제조하고 있다. 그림 1에 가스 중 증발법의 개요도를 나타내고 있다³⁾.

가스중 증발법은 진공 중에서 증발된 원료 물질의 증기가 일정한 크기로 응집되는 클러스터링(Clustering)이 발생, 초미세 나노 입자가 생성되고 이들이 운반 기체(Carrier gas)에 의해 차가운 기관으로 이동하여 입자가 생성된다. 이때 기관 온도는 약 100 K 미만으로 매우 낮은 온도이고 여기서 순간적으로 포집되기 때문에 초미세 급의 나노 입자가 생성될 수 있다. 그림 2에 ULVAC에서 가스중 증발법에 의한 나노 입자들을 적용한 용액 소재를 나타내고 있다⁴⁾. 그림에서 보는 것과 같이 Au, Ag, Cu 및 Cu 나노 입자가 양호하게 분산된 용액이 제조되어 있음을 볼 수 있다. 이 밖에도 가스중 증발법으로 In, Sn 및 ITO 나노 입자도 합성하고 있다.

가스중 증발법으로 합성한 나노 입자는 그림 3에서 보는 것과 같이 입자가 10 nm 미만으로 매우 미세함을 알 수 있다. 또한 입자의 분산도 매우 양호함을 볼 수 있다.

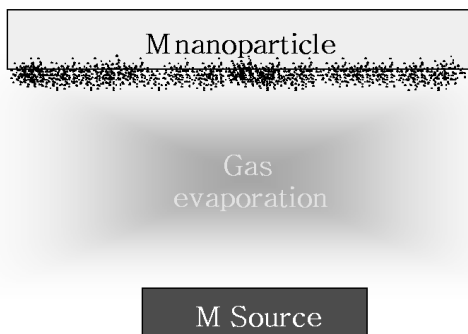


그림 1 가스중 증발법 개요도

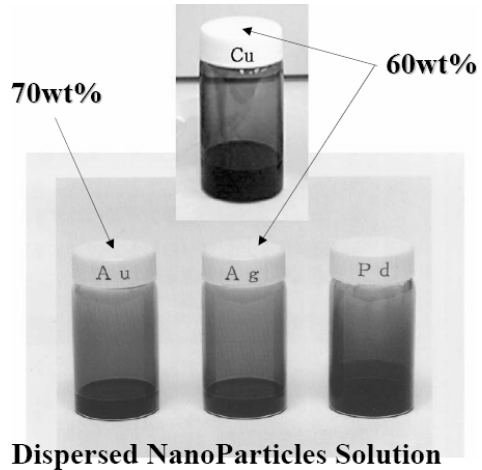


그림 2 가스중 증발법으로 제조한 나노 입자 용액 (ULVAC)

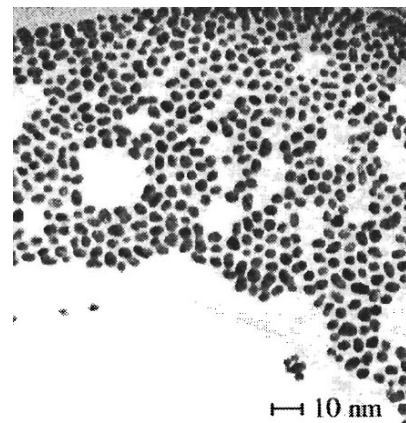


그림 3 균일하게 분산된 나노 입자 (가스중 증발법으로 제조, ULVAC)

이와 같은 나노 입자의 분산성을 확보하기 위해서 분산제와 같은 첨가제를 사용한다. 이러한 표면 첨가제가 응집을 방지하는 것은 입자 표면의 이동을 억제하거나 입자간 반발력을 일으킴으로써 입자 간에 작용하는 인력을 최대한으로 억제하는 것이다^{5,6)}. 입자의 성장은 표면 이동에 필요한 활성화 에너지의 함수인데, 표면 첨가제에 의해 활성화 에너지를 높여줌으로써 입자 표면의 이동을 억제한다. 또한 표면 첨가제는 정전기적 반발력을 일으키는 특성을 가지고 있다. 즉, 동일한 극성을 가지는 첨가제가 입자의 표면에 적용되면 동일한 극성에 의해 반발력이 발생하고, 이러한 반발력이 초미세 급의 나노 입자 간에 작용하는 인력을 일정한 거리를 유지하면서 균일한 분산 상태를 유지할 수 있는 것이다. 이와 같이 나노 입자의 표면에 분산제와 같은 첨가제를 적용함으로써 응집을 억제할 수 있는 것이다.

이러한 가스중 증발법을 이용하여 ULVAC에서는 Ag의 경우 월 500 kg 정도의 양을 제조하고 있어 가스중 증발법이 청정 합성 공정으로서 상용화에 적합한 공정을 알 수 있다. 그러나 각 물질에 따라 합성 조건이 달라 모든 물질에 대해 많은 양을 만들 수 있는 것은 아니다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 연구 개발이 계속 진행되고 있는 것으로 알려져 있다.

3.2 국내의 청정 나노 입자 제조 공정

국내의 경우에도 디지털 프린팅용 나노 입자의 청정 합성 공정에 대한 연구 개발을 진행하고 있다. 전자부품연구원에서는 가스중 증발법을 이용하여 디지털 프린팅용 초미세 나노 입자를 제조하였다. 그림 4에 가스중 증발법으로 제조된 Ag 나노 입자를 나타내고 있다³⁾. 그림에서 보는 것과 같이 입자 크기가 10 nm 미만으로 매우 균일하게 제조되어 있는 것을 볼 수 있다. 특히 입자의 형상이 ULVAC사에서 제조한 입자와 비교하여도 원형에 더 가까운 것을 관찰할 수 있다. 이와 같이 입자의 형상이 원형에 가까울수록 디지털 프린팅 공정에 더욱 적합한 것으로 알려져 있다. 이는 동일한 면적의 입자라도 형상이 원형에 가까울수록 제한된 공간 내에서 입자의 농도를 높일 수 있기 때문인 것으로 추정된다. 즉, 제한된 공간의 미세 노즐을 통과할 때 동일한 입자 농도에서도 표면적을 줄일수록 노즐을 통과할 수 있는 입자의 수가 증가하여 프린팅 공정이 원활하게 진행될 수 있기 때문인 것으로 추정된다.

제조된 Ag 나노 입자가 디지털 프린팅용 용액 소재로서 적합한지를 알아보기 위해 직접 그것을 이용하여 용액을 제조한 결과가 그림 5에 나와 있다. 그림에서 보는 것과 같이 그림에서 보는 것과 같이 입자가 매우 균일하게 용매 내에 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있



그림 5 가스중 증발법에 의한 나노 입자를 적용하여 제조한 디지털 프린팅용 Ag 용액(전자부품연구원)

다. 이러한 균일 분산은 앞 절의 경우와 마찬가지로 표면 첨가제에 의한 응집의 방지 및 균일 분산된 것으로 추정된다. 이러한 분산 상태는 매우 안정한 상태를 보였다.

이러한 가스중 증발법과 함께 청정 제조 공정으로서 전자부품연구원에서는 저온 합성법도 연구하고 있다. 저온 합성법은 저온 합성법이란 기존의 습식 공정에서 사용되는 Cl^- 및 NO_3^- 성분을 제거하여 후처리 온도를 기존의 50% 이하로 낮춘 합성 기술이다. 특히 유해 성분을 사용하지 않으므로 폐수가 발생하지 않고 공정수도 기존보다 단축된 장점을 가지고 있다. 그림 6에 저온 합성법을 적용하여 제조한 ITO 나노 입자를 나타내고 있다. ITO 나노 입자 합성에 저온 합성법을 적용하면 기존의 600°C에서 300°C로 낮출 수 있고, 이로써 기존보다 작은 5 ~ 10 nm 급의 초미세 나노 입자를 제조할 수 있다. 후처리 온도에 따른 ITO 입자의 비표면적은 그림 7에서 보는 것과 같이 기존 공정 온도인 600°C로 제조한 경우 비표면적은 25 m²/g을 나타내는

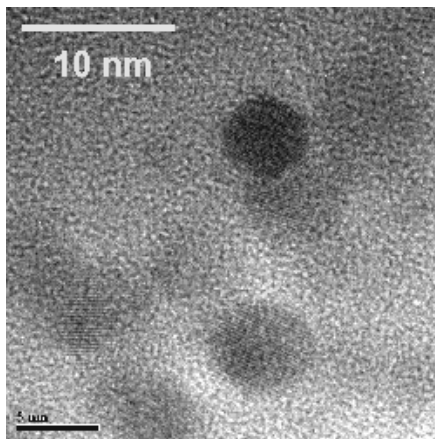


그림 4 균일하게 분산된 Ag 나노 입자 (가스중 증발법으로 제조, 전자부품연구원)

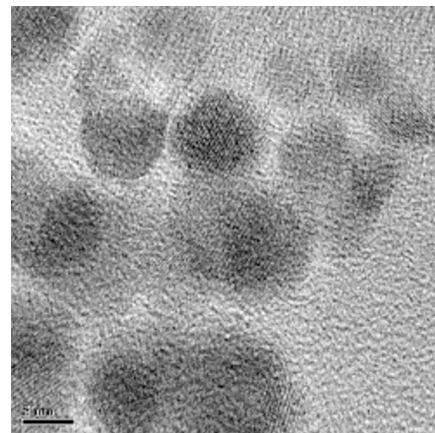


그림 6 저온 합성법으로 제조한 ITO 나노 입자 (전자부품연구원)

반면 온도를 낮추어 300℃로 제조한 경우 비표면적이 100 m²/g 이상으로, 이를 입도로 환산할 경우 평균 5 nm 크기의 초미세 급 나노 입자를 얻을 수 있다⁷⁾.

저온 합성법으로 제조된 ITO 나노 입자의 경우에도 디지털 프린팅용 용액 소재로서 적합 여부를 알아보기 위해 직접 그것을 이용하여 용액을 제조한 결과가 그림 8에 나와 있다. 그림에서 보는 것과 같이 ITO 나노 입자가 매우 균일하게 용매 내에 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있다. ITO 나노 입자의 분산 상태 역시 Ag 나노 입자의 경우와 마찬가지로 매우 안정한 상태를 보였다. 이는 앞서의 경우와 마찬가지로 표면 첨가제에 의한 입자간 반발력에 기인한 것으로 추정된다. ITO 나노 입자 용액을 이용한 디지털 프린팅의 경우에도 그림 9에서와 같이 배선 패턴이 양호하게 제작되었다. 따라서 습식 청정 공정인 저온 합성법으로 제조한 나노 입자의 경우에도 가스중 증발법과 마찬가지로 디지털 프린팅에 적용이 가능한 것임을 알 수 있다. 이러한 저온 합성법은 ITO 뿐만 아니라 Ni, SnO₂, Y₂O₃:Eu³⁺, ZnO 등 다양한 나노 입자에 적용이 가능하여 이러한 청정 공정에 대한 기술 개발을 추진, 원천 기술을 확보하는 것이 선진국과의 경쟁에서 유리한 위치를 차지하는데 있어서 중요한 것으로 여겨진다.

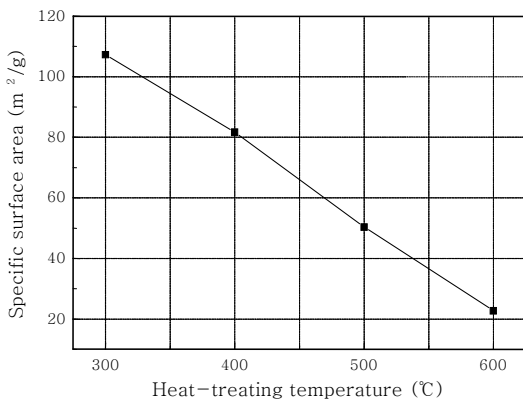


그림 7 후처리 온도별 ITO 나노 입자의 비표면적



그림 8 저온 합성법에 의한 ITO 나노 입자로 제조한 디지털 프린팅용 용액 (전자부품연구원)

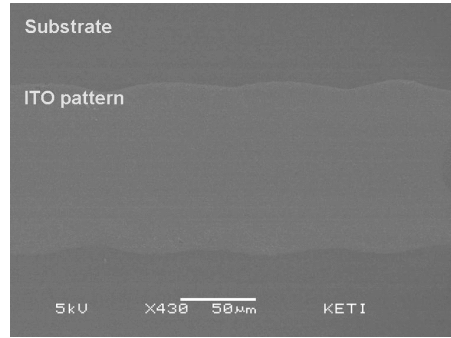


그림 9 디지털 프린팅용 용액으로 제조된 ITO 배선 (전자부품연구원)

4. 결 론

디지털 프린팅용 나노 입자 기술은 전자·정보·통신 등 고밀도 패턴닝 미세 배선 형성에 사용되는 핵심 소재로서 관련 산업 및 시장이 빠른 속도로 증가하고 있다. 특히 최근 환경 규제의 증가로 나노 입자의 청정 합성 기술의 개발이 기술 개발이 전개되고 있고, 일본 등 선진국에선 가스중 증발법을 이용하여 일부 상용화에 접근이 되어있는 등 청정 제조 기술에서 앞서가고 있다. 하지만 아직 초기 단계에 있는 만큼 국내에서도 연구기관을 중심으로 청정 제조 기술의 개발을 추진하고 있고, 개발된 청정 기술을 이용하여 선진 기술을 극복할 수 있는 결과가 제시되고 있다. 이와 같이 디지털 프린팅용 나노 입자의 청정 제조 기술에 있어서 선진국의 종속 체제를 방지하기 위해선 나노 입자의 청정 제조의 원천 기술 개발을 통한 기술 확보 및 시장의 경쟁을 통한 우위 점유가 필요하다.

참 고 문 헌

1. Katsuaki Suganuma : Ink-jet Writing of Fine Pitch Circuits with Metallic Nano Particle Pastes, CMC publications (1985) (in Japanese)
2. P. S.Devi, M. Chatterjee and D.Ganguli : Indium tin oxide nano-particles through an emulsion technique, Materials Letters, **55-4** (2002) 205 - 210
3. 홍성제, 한정인 : IT 부품용 나노 입자 및 잉크 소재, 주간기술동향, **1313** (2007) 22 - 30 (in Korean)
4. Masaaki Oda, Nobuhiro Yuhashi, Masato Ohsawa, Shigeo Hayashi, Yoshiaki Hayashi and Kyuukou Tei : Individually Dispersed Nanoparticles formed by Gas Evaporation Method and their Applications, Printed Electronics Asia 2007 (2007)
5. M. I. Mendeleev and D. J. Srolovitz : Impurity effects on grain boundary migration, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, **10** (2002) R79 - R109
6. Jiakuan Sun, Bhaskar V. Velamakanni, William W.

Gerberich, Lorraine F. Francis : Aqueous latex/ceramic nanoparticle dispersions: colloidal stability and coating properties, Journal of Colloid and Interface Science, **280** (2004) 387 - 399

7. Sung-Jei Hong and Jeong-In Han : Indium tin oxide (ITO) thin film fabricated by indium-tin-organic sol including ITO nanoparticle, Current Applied Physics, 6S1 (2006) e206 - e210



- 홍성제 (洪性齊)
- 1968년생
- 전자부품연구원 디스플레이연구센터 수석연구원
- 디지털 프린팅용 나노 입자 및 잉크 소재(Ag, Cu, Ni, ITO, SnO₂, ZnO, 형광체 등), 청정 제조 공정, 디스플레이 소재(ACF ball 등)
- e-mail : hongsj@keti.re.kr



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



- 홍태환 (洪泰煥)
- 1963년생
- 국립충주대학교 신소재공학과
- 나노입자, 수소저장 및 분리, 예코소재
- e-mail : twhong@cjnu.ac.kr



- 한정인 (韓正仁)
- 1961년생
- 전자부품연구원 디스플레이연구센터 센터장
- 평판 및 플렉서블 디스플레이(LCD, OLED, e-Paper 등), 소자(TFT, OTFT), 부품 및 소재, 차세대 조명(LED, OLED), Printable, Disposal Electronics, Flexible Electronics, Plastic Electronics
- e-mail : hanji@keti.re.kr