

세라믹 3차원 집적을 위한 초고농도 나노분산 잉크와 잉크젯 프린팅기술

글 _ 정선호, 최영민, 정하균, 김창균, 정택모, 이영국, 류병환*
 한국화학연구원 화학소재단 소재재료연구센터

1. 서론

인쇄전자소자는 인쇄(프린팅)기법을 사용하여 제작하는 모든 분야의 소자를 대상으로 한다. 예를 들면, 디스플레이의 칼라필터(C/F)를 비롯하여 플렉시블 디스플레이, RFID, FPCB, 태양전지뿐만 아니라 인쇄기법을 이용하여 제작한 3D 고집적(세라믹) 전자부품을 그 대상으로 한다.

차세대 전자소자로 대두되고 있는 인쇄전자소자는 2008년 1조 6천억원의 시장규모이나 대부분 전도성 잉크를 이용한 PCB, RFID 안테나의 배선 등에 적용되고

있고 LCD 칼라필터 공정 등에 적용되고 있다. 향후 인쇄 가능한 유/무기 반도체 소재의 개발에 따라 차세대 디스플레이, 조명, 태양전지, RFID 논리 회로, 메모리, 센서 등에 적용되어 2018년 47조원의 세계시장규모로 확대될 것으로 전망되고 있다 (ID Tech 2008 보고).

인쇄전자소자의 주요 연구 분야는 무기/유기 잉크소재 뿐만 아니라, 이를 이용한 제조공정 즉 인쇄기법을 이용한 패터닝 공정을 포함한다. 소재의 예로서는 능동소재인 반도체 소재와 수동소재인 인덕터, 캐패시터, 저항, 그리고 배선 등의 모든 회로 소재 및 이들의 잉크소재를 포함하며, 잉크젯 방법은 인쇄전자소자를 제조하기 위한

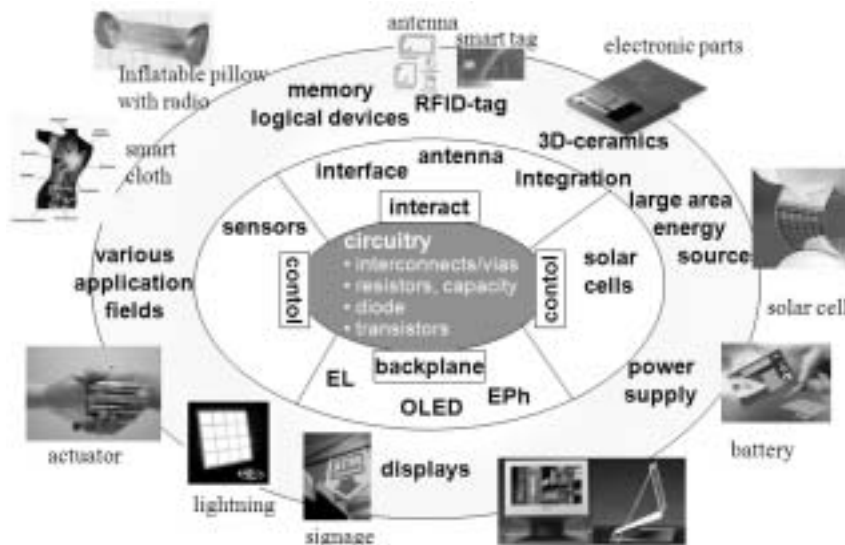


Fig. 1. 인쇄전자의 응용분야.

대표적인 pattern-on-demand의 인쇄공법이다. (Fig. 1 참조)

본 원고에서는 무소결 저온공정에 의한 3-D Integration Ceramic 기술개발을 목표로 초고농도 하이브리드 나노분산 잉크 및 잉크젯 프린팅기술에 대하여 소개하고자 한다. 이를 위하여 프린팅 기술의 경향에 대하여 검토하고, 3D 고집적 세라믹 전자부품을 포함한 프린터블 전자부품 분야에서 잉크젯 프린팅 기술과 해당 소재의 역할에 대하여 기술하고자 한다.

2. 본 문

프린팅기술이란 필요한 소재를 특정 인쇄법으로 일정 기관 위의 특정 위치에 원하는 형태로 옮겨 놓는 일종의 패터닝 기술이라고 정의할 수 있다. 프린팅기술의 사용 가능의 여부는 디스플레이의 경우 패터닝의 해상도 및 모양, 판넬 크기 등에 의존한다. 또한 소재 기능은 프린팅 기술의 기능 여부 및 소자 기능을 결정짓는 중요한 요

소이고, 특정 위치에 원하는 형태와 해상도를 갖는 패터닝 구현기술은 인쇄장비의 메카트로닉스적인 요소와 깊은 관계가 있다. 하지만, 제품의 기능구현과 가격경쟁력은 프린팅 기술의 각 구성요소 단독으로 결정되지 않고, 오히려 소재/공정/장비 입장에서 밀접한 협력관계로 시너지의 효과를 이끌어내어야 할 것이다.

디스플레이 산업에서 가장 많이 사용해진 포토리소그라피법은 높은 해상도를 구현하는 장점을 가지고 있지만, 제조공정이 복잡하고 여러 단계이어서 제조단가가 높은 단점을 가지고 있다. 따라서 최근 디스플레이 산업은 제품의 대형화 및 공정단순화에 의한 저가격화를 추구하고 있는 시점에서 새로운 인쇄법에 의한 디스플레이 제조공정을 기대하고 있다.

Fig. 2 에서와 같이, 프린팅 공정은 포토리소그라피를 비롯하여 포토마스크를 사용하지 않는 방법으로서 레이저를 이용한 LITI(Laser Induced Thermal Imaging) 방법이 있고, 이들은 LCD의 C/F나 OLED의 color 부품의 고정밀, 고정세의 패터닝을 하는데 사용 가능하고 부분적으로 포토리소그라피를 대체하려는 경향을 보이고 있

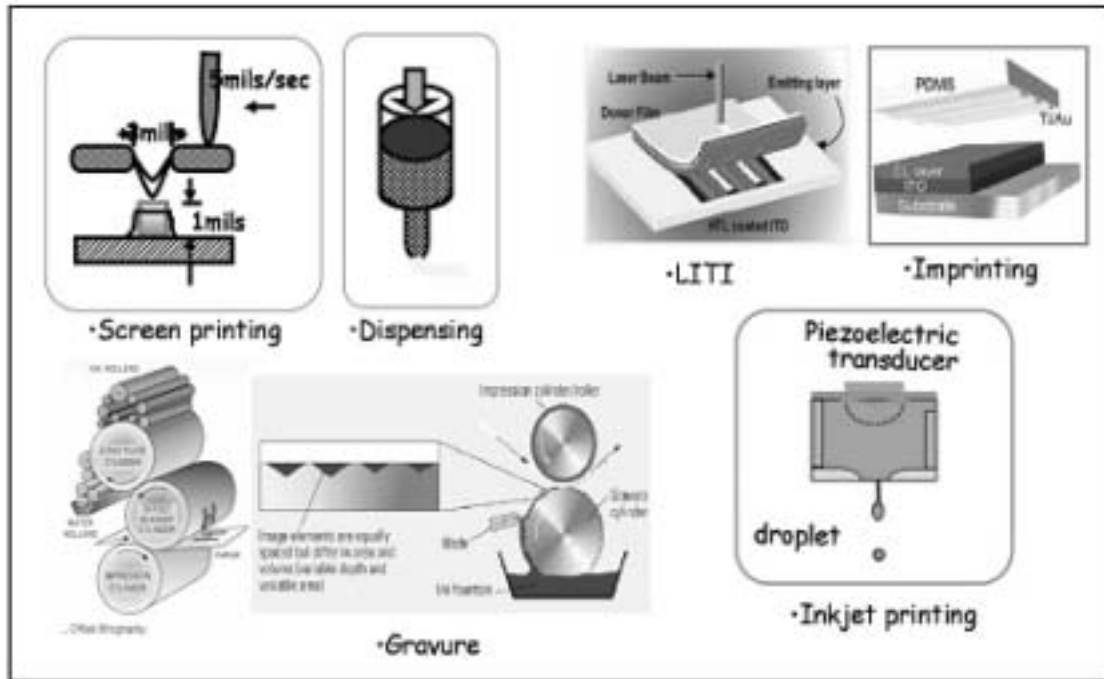


Fig. 2. 인쇄기법 예.

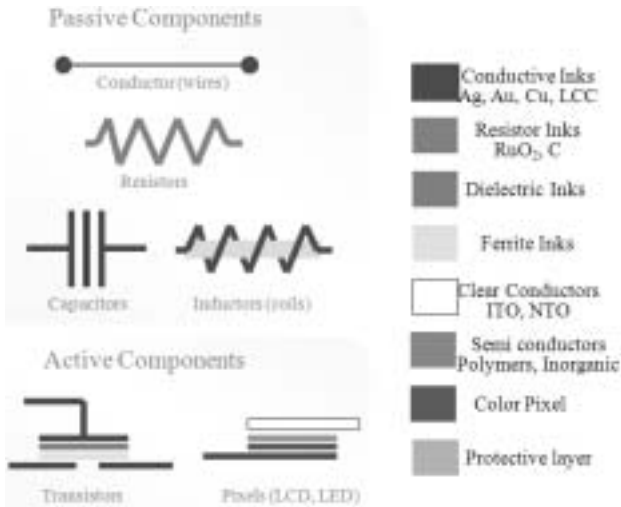


Fig. 3. 프린터블 전자소자의 구성부품 예.

으나 재료의 사용이 많다는 단점을 안고 있다. 기존의 포토리소그래피를 완전히 탈피한 프린팅 방법으로는 잉크젯 프린팅, 임프린팅, 그라비아 프린팅 등을 들 수 있으며, 이들은 LCD의 C/F나 전극, PLED 등의 고정세 패터닝을 하는 새로운 방법으로 기대되고 있다. 그 외 고전적인 방법이지만 스크린프린팅이나 디스펜싱 등은 PDP의 격벽 제조, 형광체 도포, 각종 평판디스플레이의 실링 등에 사용되고 있다.

최근 출연(연), 대학, 산업계의 협력 아래 프린팅 기법을 사용하여 실리콘 TFT 및 유기물 TFT, 캐패시터, 저항, 인덕터 등의 능동 및 수동형 프린터블 전자부품 개발을 진행하고 있어 많은 관심이 집중되고 있다 (Fig. 3 참조). 무소성 내장 소자용 초고농도 하이브리드 나노분산

잉크젯 잉크 소재 및 프린팅기술 개발을 위하여 전도성 전극 소재, 무소성 내장 저항용 잉크 소재 및 캐패시터용 고유전 세라믹 하이브리드 소재, 잉크젯 정밀 패터닝 기술 등의 원천기술을 개발하여야 한다. 이를 위해서는 잉크젯 프린팅용으로 제조된 유체의 유변학적 특성 분석과 잉크젯 토출 특성 제어를 위한 입력과형 설계 기술에 대한 협력연구가 필요하다.

잉크젯 프린팅 기술은 기존의 복잡한 포토리소그래피 공정을 거치지 않고, 저렴하고 신속한 방식으로 원하는 패턴을 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다. 인쇄전자소자 분야는 반도체 분야와는 달리 수십 마이크론 크기의 비교적 큰 패턴을 형성하는 경우가 많이 있어 잉크젯 프린팅 기술을 이용한 인쇄 공정을 사용할 가능성이 높다. 잉크젯 프린팅 기술은 Fig. 4와 같이 미세노즐을 통해 용액이나 현탁액을 수~수십pl (pico liter)의 방울로 분사하는 매우 유용한 비접촉식 패터닝 기술이다. 잉크젯 프린팅 기술은 포토리소그래피 방법과 스크린 프린팅 방법에 비교하여 다음과 같은 장점이 있다.

- (1) 미세라인 형성을 위한 마스크가 필요 없다.
- (2) 인쇄 시간이 짧으며 공정이 간단하다.
- (3) 재료의 소모가 적어 폐기물 발생이 거의 없는 친환경 공정이다.

먼저, 초고농도 하이브리드 나노분산 잉크 소재 기술을 정의하면, pattern-on-demand 방식의 잉크젯 프린팅 기술로 3D 초고집적 전자부품을 제조하는데 필요한 유전체, 도전체 및 저항체 잉크 개발 및 잉크젯 패터닝 기술을 말한다. 이를 위하여 고체함량이 높고 분산안정성

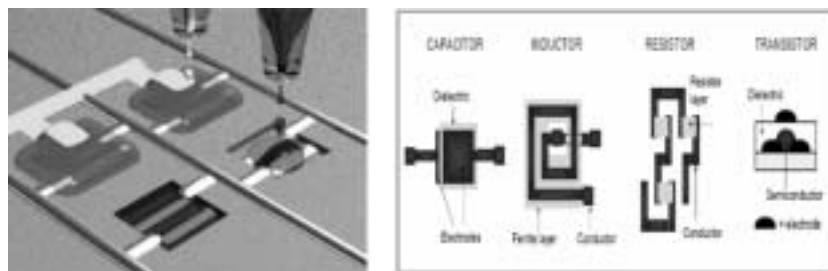


Fig. 4. 잉크젯 개념도 및 3D 고집적 세라믹 소자 개념도.

이 우수한 입자 또는 선구물질의 하이브리드형 잉크를 개발하고, 이를 잉크젯 프린팅 기술에 활용하여 초고밀도 부품을 제조하는 연구를 수행 중이다. 핵심요소기술에는 각종 기능성 나노입자 및 전구체 합성, 나노분산 및 레올로지 제어에 의한 잉크 제조, 잉크 특성 평가 및 잉

크젯 조건 최적화, 잉크젯 패터닝 기술 등을 포함한다. (Fig. 5)

하이브리드 잉크소재 개발 및 패터닝 연구에서 해결할 기술의 이슈 3가지는 소재, 잉크, 잉크젯 공정 측면이고 (Fig. 6) 이에 대하여 자세히 고찰해보면 다음과 같다.

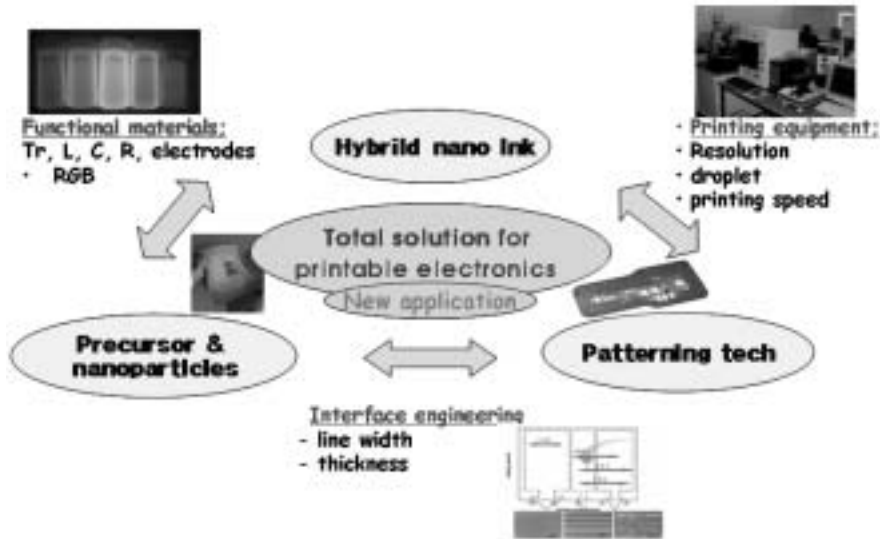
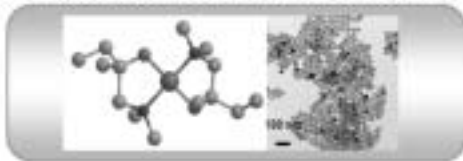
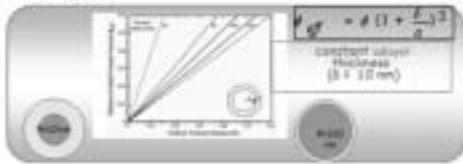


Fig. 5. 미래 연구 계획.

❖ Nano materials from chemical synthesis or precursor



❖ Ink design



❖ Patterning of embedded parts; electrode, capacitor, resistor, etc.

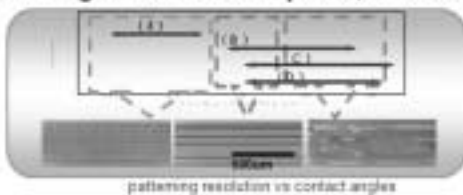


Fig. 6. 인쇄기술의 3대 핵심기술.



2.1. 소재합성 분야

저온공정 3D 직접화 연구에서 가장 기초적 소재는 역시 배선소재이고, 그리고 캐패시터, 저항 성분의 다양한 잉크의 소재가 필수이다. 즉 Ag, RuO₂, BaTiO₃ 등에 대하여 입자합성 및 전구체 설계 및 합성 연구가 주요 대상이다. Fig. 7은 Ag 나노입자를 핵생성과 성장의 단계를 제어하여 10nm와 40nm의 크기로 제어한 예이다.

배선소재는 350°C 이하의 열처리온도에서 높은 전도도 발현해야한다. 이를 위하여 토출되는 배선성분의 양이 많고 연결성과 저항이 낮아야 하므로, 결국 고농도의 잉크가 반드시 해결되어야 한다. 캐패시터의 성분은 고유전, 저손실 소재이어야 하고 이들의 농도와 응집형태가 유전율에 의존하므로 고농도 유전소재 잉크의 적절한 분산응집의 제어가 필요하다. 저항성분은 온도변화에도 저항 값의 변화가 작고 안정해야 하는 특성이 요구되고 있다. 이상의 조건을 만족시키는 기능성 나노잉크를 제조하기 위해서는 각각의 특성을 갖는 나노입자의 합성 및 하이브리드화, 나노입자의 응집 제어 및 분산에 필요한 고분자 첨가제 기술이 반드시 필요하다. 또한 저온에서 열분해되어 기능성 나노입자를 형성하는 전구체가 매

우 유용하게 사용될 것으로 기대하고 있고, 이를 위하여 저온 열분해가 가능한 리간드의 설계 및 합성 기술이 필요하다. (Fig. 8)

2.2. 잉크제조 및 특성 평가

수십 마이크론 차원의 미세노즐을 통해 토출되는 잉크의 전단속도는 수백 S⁻¹ ~ 수천 S⁻¹로 매우 높아서 토출시

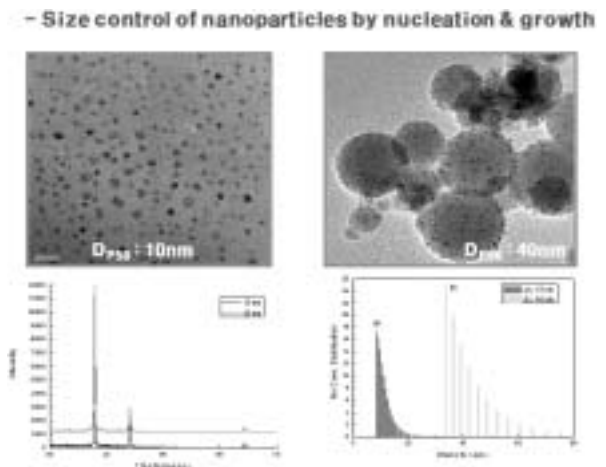


Fig. 7. 핵생성과 성장에 의한 Ag 입자크기 제어.

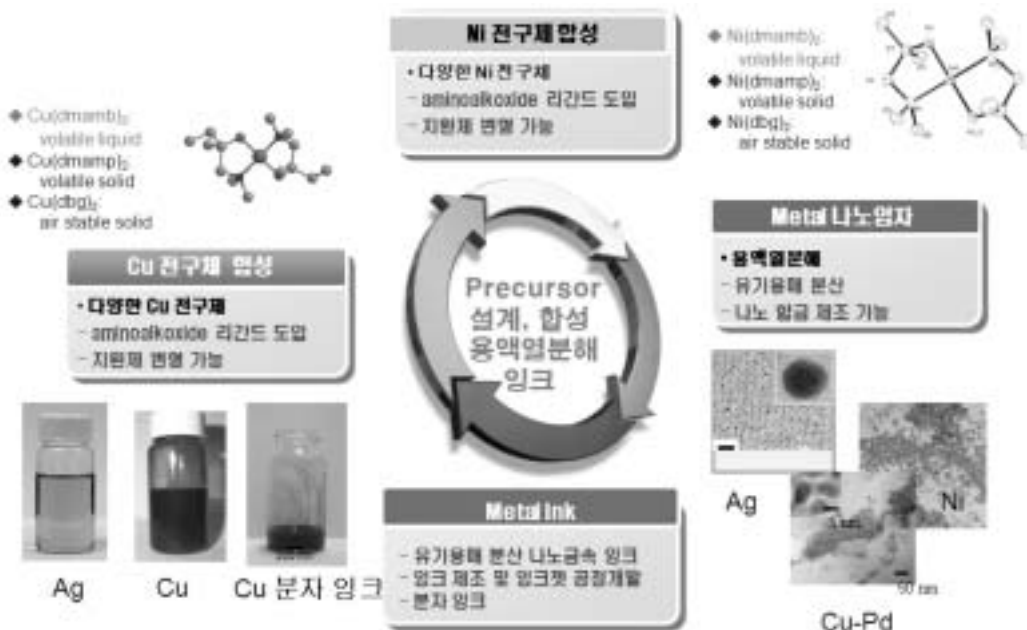


Fig. 8. 기능성 나노입자 합성을 위한 전구체의 개발 예.

잉크의 막힘 등이 예상되므로 잉크의 유변 특성 제어가 매우 중요한데 잉크의 농도가 높으면 전체적으로 공정을 단축시킬 수 있는 이점이 있다. 잉크의 레올로지는 입자의 크기와 겔보기 부피 즉 유효체적이 관계하고 입자의 농도가 높아질수록 입자간의 상호작용이 증가하면서 잉크의 점도가 높아지며 레올로지 거동에 영향을 주게 된다. 더욱 잉크의 유변특성은 특히 전단속도가 높을수록 중요한 변수로 작용함을 알 수 있다. 따라서 잉크의 상호작용을 줄이는 설계 룰에 따라 잉크를 제조하는 것이 잉크의 유변학적 특성 제어에 큰 해결책을 제공할 것이다. Fig. 9는 고농도 은나노졸을 합성하고 입자크기가 잉크의 레올로지 특성에 미치는 영향을 입자의 유효체적 결과로 고찰한 결과, 입자의 유효체적의 효과를 줄이는 것에 의해 고농도 잉크를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

더욱, 고농도의 잉크를 높은 전단속도에서 토출하여도 막히지 않고 원활하게 젯팅하기 위해서는 잉크의 유동성을 개선할 잉크의 분산성 강화가 필수이고, 이를 위해서는 잉크 내 입자의 상호작용을 감소시키기 방안이 필요하다. 이를 위하여 높은 선단영역에서 고분자 첨가제를 활용한 잉크의 유변학적 유동성 증진에 관한 연구가 필요하다.

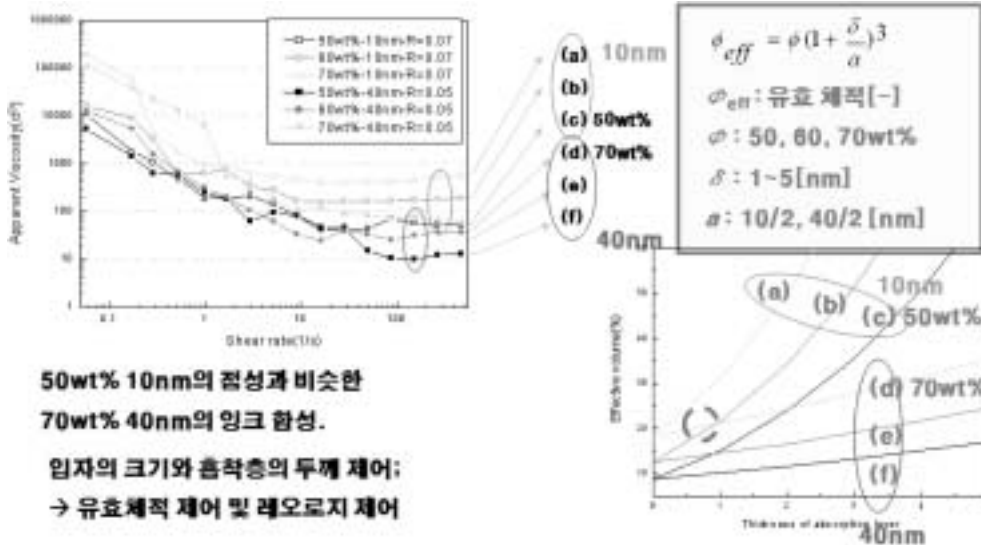
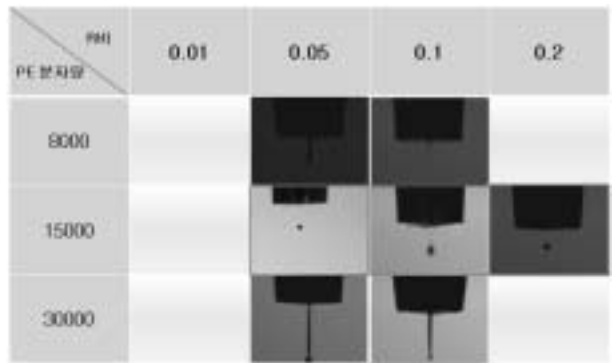


Fig. 9. 고농도 은나노졸의 합성 및 고찰.

2.3. 정밀 패터닝 분야

잉크젯 헤드에서 토출되는 미소 액적잉크의 크기제어 및 재현성 제어는 매우 중요하다. 피에조(piezo) 잉크젯 헤드의 파형제어에 의해 이 부분이 해결되어야 한다. 또한 토출 잉크와 저온 소성 무수축 기관과의 젖음성의 제어가 반드시 필요하다. 예를 들어 젖음성 제어에 따른 패턴의 해상도 및 연결성 등은 매우 중요한 제어 인자이고, 형성된 배선과 무수축 기관과의 접착력 등 이종소재 간 계면제어가 매우 중요하다. 결국 이상의 잉크젯 프린팅 기술의 한계점을 극복하기 위해서는 잉크의 레올로지 제



잉크 포블레이션, 특히 Mw 변화는 토출 파형제어와 drop의 크기와 형상에 관계

Fig. 10. 전도성 잉크의 유변학적 특성에 따른 젯팅 예.

어 및 기관의 젖음성 제어와 함께 잉크젯 헤드관련 장비의 연구개발이 병행되면, 잉크젯 프린팅 기술의 한계를 극복하는데 시너지적 효과를 거둘 수 있을 것이다. Fig. 10은 잉크의 포물레이션 중 분산을 위해 첨가된 분산제의 분자량과 첨가양에 의해 변화된 잉크의 유변학적 특성과 잉크 젯팅의 관계를 관찰한 결과이고, 잉크의 유변학적 특성이 미소 액적의 크기 및 형상의 제어를 위한 중요한 변수임을 보여주고 있다. Fig. 11은 젯팅된 잉크와 기관과의 젖음성이 패터닝된 배선의 해상도와의 관계를 관찰한 결과이다. 기관은 친수성 기관(유리기판)과 소수성 기관(ITO기관)을 사용하여 초기의 접촉각을 더 크게, 혹은 더 낮게 화학처리를 할 수 있으며, 이들의 접촉각 결과를 요약하여 보면 접촉각이 10도 이하로 낮으면 패터닝된 배선의 해상도(선폭)은 약 100 μm 정도에서 접촉각이 60도 이상으로 점차 커지면 패터닝된 배선의 선폭은 약 30 ~ 40 μm 로 점차 작아짐을 볼 수 있다. 이는 화학적 처리를 통한 기관의 젖음성의 제어가 미세 패터닝을 위한 중요한 공정 변수임을 보여주는 예이다.

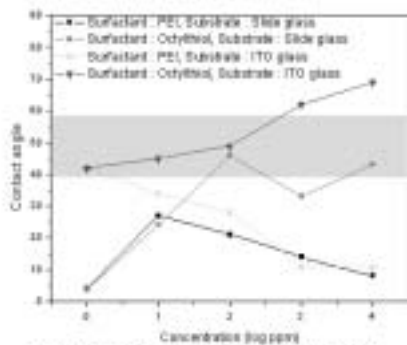
2.4. 세라믹 3차원 집적을 위한 무소성 전도성 배선 제작의 예

잉크젯 프린팅을 통한 미세 패턴 제작 후, 우수한 전도도가 발현되기 위해서는 열처리를 통한 미세 패턴내에

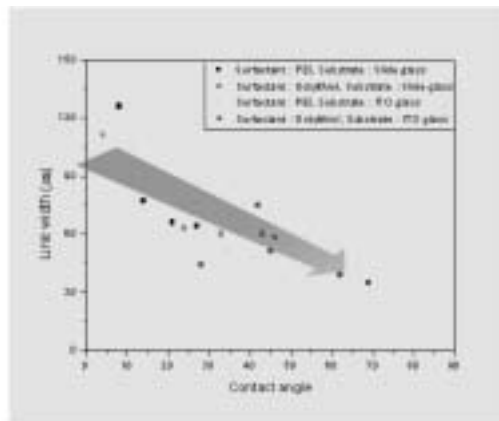
충진된 입자들간의 연결성이 확보되어야 한다. 이와 같은 소결 특성은 일반적으로 녹는점 근처에서의 열처리에 의해서 이루어진다. 하지만, 나노 입자 기반의 충전체의 경우, 입자의 크기에 따라 녹는점 및 소결 온도가 떨어지는 특성을 지니고 있으며, 실제로 200-300 $^{\circ}\text{C}$ 온도 범위에서의 열처리에 의해 입자간의 충분한 연결이 이루어지고 우수한 전도도 특성이 발현된다. (Fig. 12) 또한, 멀티프린팅의 경우, 프린팅 패턴내의 충전도를 향상 시킬 수 있기 때문에, 프린팅 횟수에 따라 전도도 특성이 제어된다.

2.5. 세라믹 3차원 집적을 위한 고유전 세라믹 소재 기반 무소성 캐패시터 제작의 예

세라믹 소재의 경우, 잉크젯 프린팅 공정을 통해 나노 입자 기반의 충전체를 제작할지라도, 300 $^{\circ}\text{C}$ 내외의 열처리 온도에서, 입자들간의 연결이 이루어지지 않는다. 이는 세라믹 소재의 높은 녹는점에 기인하는 문제이다. 따라서, 저온에서 입자간의 연결도를 증진시킬 수 있는 이종의 첨가제를 잉크 조제 시 첨가하는 것이 필수적이다. 또한, 이러한 첨가제는 세라믹 층과 기관과의 접착력을 증진시킨다. Fig. 13은 잉크젯 프린팅을 통해 제작된 미세 패턴 캐패시터의 열처리 온도에 따른 유전 상수 변화의 한 예이다. 열처리 온도에 따라서, 유전 상수가 감소하는



유리 및 ITO기판을 화학처리하여 기관의 접촉각을 변화시킴



접촉각에 따른 선폭 해상도: 약 30µm까지 달성

Fig. 11. 기관계면처리 예 및 이에 따른 배선 선폭 크기변화.

것이 확인되며, 이것은 무소성 세라믹 충전체 내부의 pore를 채우고 있는 첨가제의 열분해에 기인하는 결과이다. 첨가제는 공기 보다 높은 유전 상수를 가지며, 열처리 온도가 높아질수록, 공기의 부피 분율이 증가하면서 전체적인 충전체의 유전율이 감소한다. 또한, 첨가제가 열분해될수록, 입자간의 연결도 및 기관과의 접착력이 떨어지게 된다. 따라서, 세라믹 소재 기반의 무소성 내장

소자를 제작하기 위해서는, 첨가제의 열분해 거동 및 열처리에 따른 잉크젯 프린팅 패턴 충전체의 구조적 전이 거동에 대한 심도있는 고찰이 병행되어야 한다.

3. 결론

산업적 응용분야가 다양하고 파급효과가 매우 클 것으

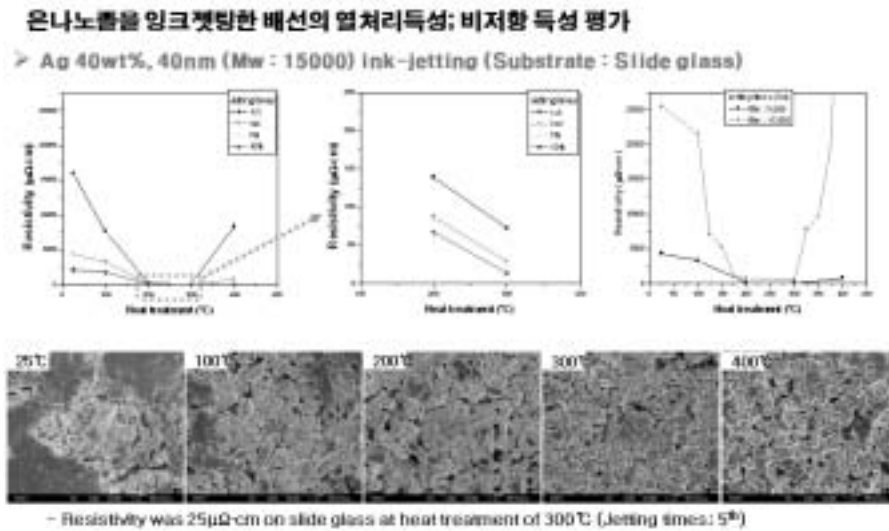


Fig. 12. Ag 배선의 비저항 및 미세구조.

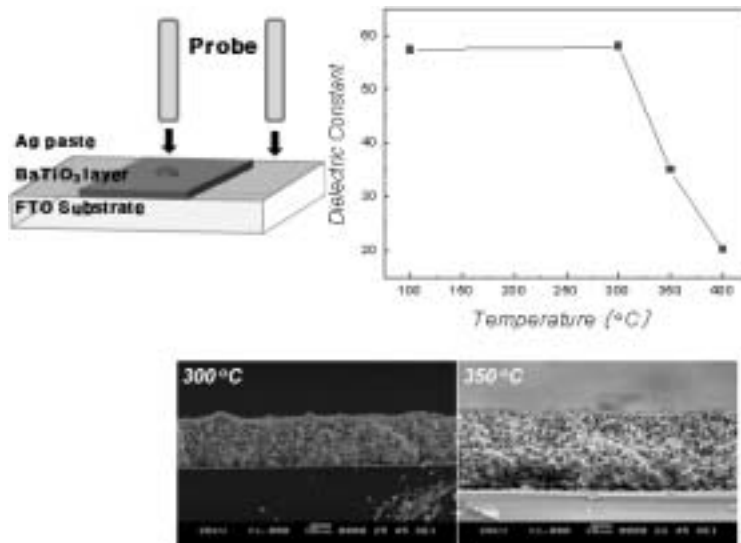


Fig. 13. BaTiO₃ 잉크로 제조된 유전체의 막과 유전상수.

로 기대되는 인쇄 전자부품 분야의 원천기술을 개발하고 기술을 선점하기 위해서는 소재/공정/장비 분야가 서로 협력하여 장기적인 계획 아래 지속적인 연구와 투자가 이루어져야 할 것이다. 이 분야는 다학제간 협력 연구가 필요한 분야로써, 초고농도 나노분산 잉크와 잉크젯 프린팅기술이 선행되어야 하며, 이를 위하여 소재 설계 및 합성, 잉크 제조, 잉크젯 패터닝 공정 등에 있어서 토털 솔루션(total solution)을 제공하는 연구그룹이 되기 위하여 지금도 끊임없는 노력을 계속하고 있다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업으로 진행중이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 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, K. Betsui, "Inkjet-Printed Bus and Address Electrodes for Plasma Display", p753-55, Tech. Digest of SID '02, 2002.
2. T. Shimoda, K. Mori, S. Seki, and H. Kikuchi, "Inkjet Printing of LED Polymer Displays", *MRS Bull.*, 821-27 (2003).
3. B. Derby and N. Reis, "Inkjet Printing of Highly Loaded Particulate Suspensions" *MRS Bull.*, 815-18 (2003).
4. 송해천, 남산, 이병석, 최영민, 류병환, "초고농도 Ag

- 나노졸의 입자크기 제어가 잉크 점성거동에 미치는 영향", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **46** [1] 41-46 (2009).
5. 류병환, "전자소자용 잉크젯 프린팅 기술과 나노분산 잉크, 기계와 재료", **20** 66~73(2008).
6. 류병환 최영민, "재료부품특집 디스플레이산업에서 잉크젯 기술의 응용과 현황, - 입자분산형 잉크를 사용하는 잉크젯기술", *Information Display*, **6** [3] 17-25 (2005).
7. B.-H. Ryu, Y. Choi, H.-S. Park, J.-H. Byun, K. Kong, J.-O Lee, and H. Chang", "Synthesis of Highly Concentrated Silver Nano Sol and its Application to Ink jet Printing", *Colloid and Surfaces A; Engineering Aspects*, **270-271** 345-51 (2005).
8. B. H. Ryu, J. D. Lee, O. S. Lee, Y. C. Kang, and H.S. Park, "Synthesis of Highly Concentrated Silver Nanoparticles Assisted Polymeric Dispersant", *Key Eng. Materials*, **264-268** 141-42 (2004).
9. 박한성, 서동수, 최영민, 장현주, 이정오, 공기정, 류병환, "잉크젯용 고농도 은 나노 졸 합성", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [9] 670-76 (2004).
10. 변종훈, 서동수, 최영민, 장현주, 이정오, 공기정, 류병환, "잉크젯 방식을 이용한 Silver 미세라인 형성", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [10] 788-91 (2004).
11. B.-H. Ryu and Y. Choi, "Invited talk; Application of Inkjet Technology in Flat Panel Display" pp. 913-18 IMID '05 DIGEST, 2005.
12. B.-Hwan Ryu, Youngmin Choi, K. Kong, J.-O Lee, and H. Chang, "Inkjet Patterning of Aqueous Silver Nano Sol on Interface-controlled ITO Glass", pp 1552-55, IMID '05 DIGEST, 2005.
13. Jennifer A. Lewis, "Colloidal Processing of Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [10] 2341-59 (2000).

●● 정선호



- 연세대학교 재료공학부 학사, 석사, 박사
- Northwestern University 박사후 과정
- 2009.5-현재 한국화학연구원 소재재료연구센터, 선임연구원
- 관심 연구분야 인쇄전자소자용 나노잉크 소재 및 잉크젯 기술, 박막 트랜지스터, 태양 전지

●● 최영민



- 한국과학기술원 재료공학과 박사
- 현재 한국화학연구원 소재재료연구센터, 책임연구원
- 관심 연구분야 인쇄전자소자용 나노잉크 소재 및 잉크젯 기술, 카본나노구조체 합성 및 응용, QD-LED 기술, 소재전산모사 등

●● 정하균



- 성균관대학교 화학과 학사, 이학석사, 이학박사
- Northwestern Univ. Post Doc.
- 1986-현재 한국화학연구원 소자재료연구센터, 책임연구원
- 관심 연구분야 인쇄전자소자용 나노 소재 합성 기술, 형광물질 제조 및 응용, 나노입자 합성 및 표면처리 기술 등

●● 이영국



- 서울대학교 공과대학 무기재료공학과 학사, 석사, 공학박사
- 한국화학연구원 소자재료연구센터, 책임연구원
- 관심 연구분야 단결정, 수열합성, 나노입자, 결정학, 인쇄전자소자용 나노잉크 소재

●● 정택모



- 서울대학교 화학과 박사
- MIT 화학과 post-doct.
- 한솔케미칼 연구소 연구팀장
- 현재 한국화학연구원 소자재료연구센터, 책임연구원
- 관심 연구 분야 반도체, 태양전지, 투명전자소자 전구체 개발, 인쇄전자소자용 나노잉크 소재 개발

●● 류병환



- 나고야공업대학 무기재료공학과 박사
- 한국화학연구원 소자재료연구센터 책임연구원
- 1999.6-2000.12; 삼성코닝(주) 자문활동
- 관심 연구분야 인쇄전자소자용 나노잉크 소재 및 잉크젯 기술

●● 김창균



- Univ. of Michigan at Ann Arbor 이학박사
- 한국화학연구원 소자재료연구센터, 책임연구원
- 관심 연구분야 반도체 precursor 개발, 금속 나노물질 개발, 인쇄전자소자용 나노잉크 소재, 나노촉매 등