

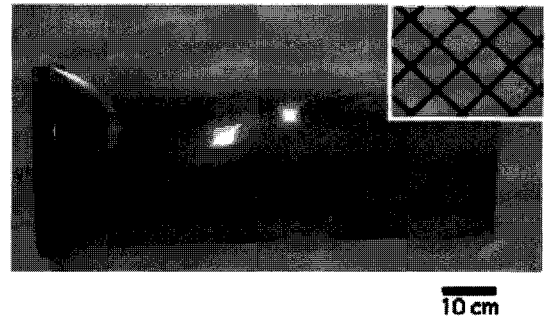
인쇄전자용 전도성 잉크소재

김상호 교수 (공주대 화학과)

1. 서론

전기적으로 기능성을 가지는 물질들을 이용하여, 다양한 분야에 걸쳐 값싸게 전자기기를 구현하기 위해 이른바 인쇄전자 (Printed Electronic) 기술이 개발되고 있다. 기존의 포토리소그래피 (Photolithography)에 의한 패턴형성 공정에 대비하여, 인쇄전자 기술은 액체 상태에서 인쇄 가능한 소재들을 사용한다. 특히 이런 소재는 나노 기술의 발전과 접목되어 다양한 나노 입자 등을 함유한 기능성 잉크 소재로 개발이 진행되고 있다. 인쇄전자 기술에 사용되는 기능성 소재는 크게 금속 배선을 대체하고자 하는 목적의 전도성 잉크 소재, 트랜지스터의 반도체 부분을 대체하고자 하는 반도체 잉크 소재, 그리고 절연체 등이 대표적이다. 이 중에서 전도성 잉크 소재는 이미 오랜 기간에 걸쳐 개발이 진행되어 왔고 현재 일부 제품에서 상용화가 이루어진 상태이다. 예를 들어 RFID의 안테나 제작 공정이나 PDP TV의 EMI Filter 등에서는 롤 프린팅 공정과 은 페이스트를 기반으로 하여 상용화가 이루어진 상태이다. 향후에는 LCD용 TFT 전극, Flexible Display용 전극, 유기 태양전지 등 다양한 분야에서 상용화가 진행될 전망이다.

기존의 마이크론 크기의 Ag 파우더입자를 사용한 전통적인 잉크는 크게 고온 소성 형태의 Sintering-type 잉크와 저온 소성형태의 Polymer-type 잉크로 나누어진다. Sintering-type 잉크의 경우



(a)



(b)

그림 1. 인쇄방식에 의해 제조된 EMI Mesh Filter ((a) LG화학, [1])와 RFID 태그 안테나 ((b) 잉크젯).



일반적으로 500 °C 이상의 고온에서 소성이 일어나며, 소성 공정 중에 Binder 등의 유기 물질은 모두 타서 없어지고 순수한 은 입자들끼리 표면 Melting 현상에 의해 전기적인 네트워크를 형성한다. 일반적으로 이들 Sintering-type 잉크들은 낮은 전기저항 ($<10^5 \Omega \text{ cm}$)을 나타낸다. 저온 소성형인 Polymer-type 잉크의 경우에는 150 °C 근처에서 열처리를 진행하며, 용매의 증발에 따라 고분자 Matrix 내에서 금속 파우더들이 접촉을 통해 전기전도성을 구현한다. 이들의 경우 일반적으로 높은 전기저항 ($>10^4 \Omega \text{ cm}$)을 나타낸다. 이들 전극용 잉크들은 Screen Printing과 같은 저해상도의 공정을 이용하여 선풍이 큰 전극을 형성하는 경우, 예를 들어 PDP용 BUS 및 Address 전극, 혹은 결정질 태양전지용 전, 후면 전극에 사용된다 [2].

기존의 전통적인 Ag 잉크에 대비하여 인쇄전자에 사용하는 전도성잉크는 고분자 Film과 같은 유연기판에 적용되어야 하기 때문에 기판이 안정한 온도인 150 °C 근처에서 소성되어야 하며 전기전도 특성 또한 Bulk 은의 비저항 값 ($1.6 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$)에 근접한 수준을 가져야 한다 (그림 1). 또한 기존의 스크린 인쇄공정에 대비하여 해상도가 높은 잉크젯프린팅, 롤프린팅공정 등에 적용되어야 하기 때문에 여러 가지 공정에 적용될 수 있는 공정적합성을 확보하는 것도 중요한 이슈이다. 이러한 전기전도 특성과 공정 적

합성을 가지는 인쇄전자용 전도성 잉크의 개발은 Ag 나노입자를 사용하는 방식과 [3] 유기는 전구체를 이용하는 방식 [1] 그리고 이들을 혼합하여 사용하는 방식 등으로 나누어진다. 또한 CNT, 전도성 고분자, 혹은 다른 물질을 이용하여 인쇄전극을 구현하는 방법에 대해서도 활발한 연구가 진행 중이다.

본 원고에서는 인쇄전자용 전도성 잉크소재의 동향을 알아보고, 이들 잉크가 가져야 할 여러 가지 특성에 관하여 간략하게 기술하고자 한다.

2. 인쇄전자용 Ag 잉크 개발동향

나노 입자를 사용한 Ag 잉크는 Xerox 연구소의 Ong 그룹에서 1990년대 말에 처음 제안되었다 [3]. 간단히 설명하면 ~10 nm 크기의 Alkanethiol로 표면 처리된 Ag 나노 입자를 제조한 후 Cyclohexane 용액에 분산시켜, 이를 Spin Coating 후 140~160 °C 에서 열처리하여 $2\sim4 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ 의 전기전도도를 보여주었다. 이는 Bulk Ag의 전기전도도 ($6.21 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$)에 비하여 다소 높은 수치이나, 증착된 Ag 필름의 일반적인 전기전도도 ($2\sim4 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$)에 비하여 필적할 만한 수치였다. 이후 Cabot社에서는 2004년도에 Inkjet Printing용 Ag 나노 입자 잉크 개발을 발표하였다. Cabot 잉크의 경우 Polyol Process라 불리는 Ag 나노 입자 제조방법을 사용하여 ~20 nm 크기의 Ag 나노 입자를 제조하였고, 이를 Alcohol계 용매에 분산시켜 잉크젯용 잉크를 제조하였다. Cabot社의 잉크는 잉크젯 프린팅 성능이 우수하여 다양한 응용 분야에 적용 테스트와 시연을 실시하였다 (그림 3). 한편, 일본에서는 Ulvac社와 Harima社에서 공동으로 4 nm 크기의 Ag 나노 입자를 포함하는 잉크를 개발하였고 이를 PDP용 BUS 전극에 적용하였다 (그림 4). 이상에서 언급된 초기 Ag 나노 입자 잉크는 잉크젯 프린팅공정에 적용되기 위하여 주로 개발되었고, 잉크의 분산성과 공정적합성 면에서 완전한 제품을 이루지는 못하였다. 이후 다양한 업체에서 잉크젯 공정과 롤 프린팅 공정 등에 적용하기 위하여 Ag 나노 입자 잉크를 개발하였다. 해외에서는 CIMA Nanotech가 대표적이고, 국내에

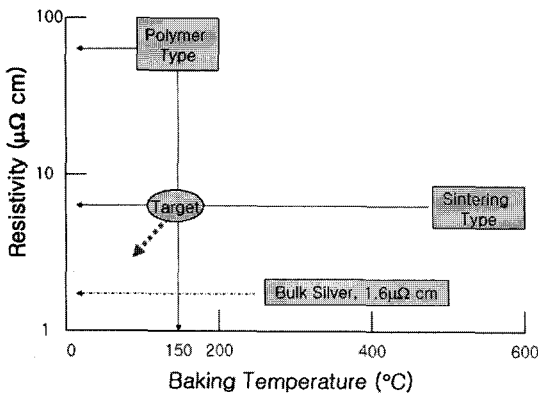
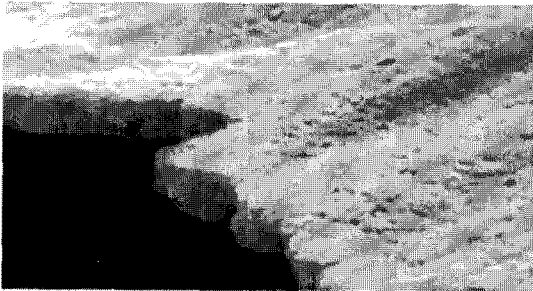
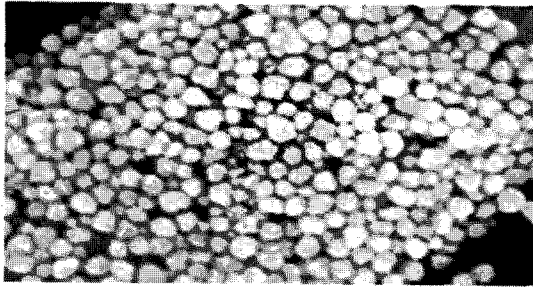
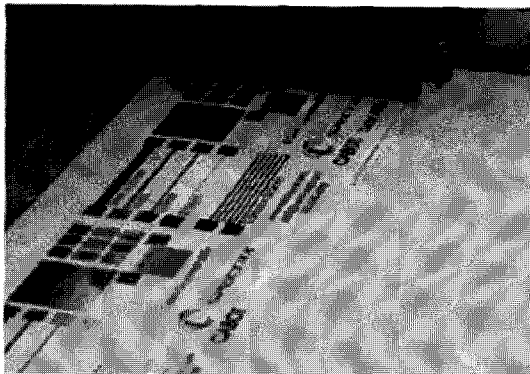


그림 2. 기존의 전통적인 Ag 잉크의 소성과 전기전도도 관계 및 인쇄전자용 잉크의 개발방향 [2].



(a) SEM Images of a Layer of Printed Ink Before and After a 10 Minute Cure at 180 °C



(b)

그림 3. Cabot社 Ag 잉크의 전자현미경 사진(a)과 잉크젯 프린팅 모습(b).

서는 LG화학, 삼성전기, NPK 등이 있다. 특히 CIMA Nanotech의 경우는 독특한 표면 Wetting 특성을 이용하여 PDP용 EMI Filter 개발에 적용되었고, 일본의 Matsushita社에서 이를 이용한 상용화가 진행 중이다(그림 5).

나노 입자를 사용한 Ag잉크와 함께 유기 금속전구체를 사용한 Ag잉크도 개발되었다. 대표적으로는 일본의 Fujikura社와 미국의 Parelec社, 그리고 국내의 잉크테크社가 있다. 유기은 잉크는 Silver Carboxylate 물질을 기반으로 하여 제조된다. Ag-carboxylate는 온도가 올라가면서 Ag-COO결합이 깨지고 여기서부터 Ag는 Bulk화가 진행되며, 유기

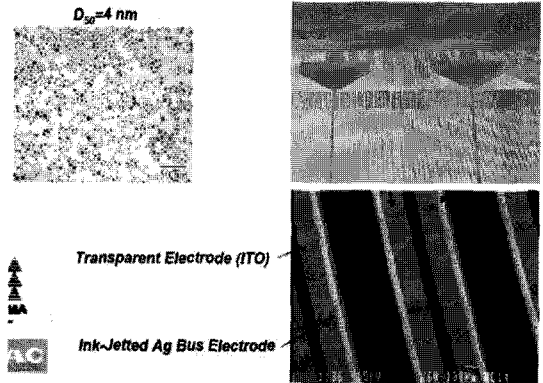


그림 4. Ulvac Harima社의 Ag 나노 잉크와 이를 이용한 PDP Bus 전극.

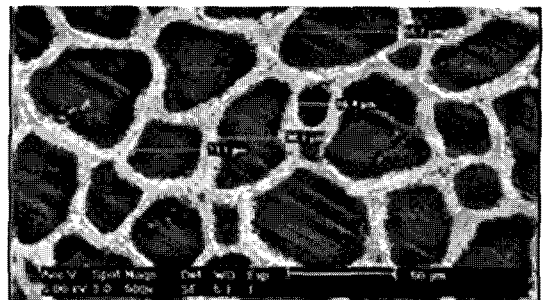


그림 5. Cima Nanotech의 Random Self-assembly 코팅 방식을 이용한 EMI Shielding Film의 전자현미경 사진.



물들은 휘발성 물질과 CO₂로 제거된다. 이때, COO-Ag결합은 약 150 °C 근방에서 깨어지게 되는데 특히 Parelec社와 Fujikura社의 경우에는 Silver Neodecanate를 사용하여 이 분해온도를 낮추는 방법을 사용하였다. 이런 유기온을 사용한 잉크의 경우 Ag입자들과 혼합하여 사용하는 경우가 많은데 Parelec의 경우는 마이크론 크기의 Ag입자를, Fujikura의 경우는 Ag₂O입자를 사용한다. 잉크테크의 경우, 2005년 유기온 물질의 원천기술을 바탕으로 나노 실버잉크를 개발하였고, 이를 잉크젯프린팅, 그라비아 오프셋프린팅 등의 공정에 적용하여 RFID 안테나를 제작 발표하였다.

3. 전극용 잉크 소재들의 조건

이상에서 국내 · 외 여러 회사들의 Ag 잉크 개발 현황을 살펴보았다. 이 단락에서는 이와 같이 개발된 Ag 잉크의 주요 구성요소와 성능의 관계를 알아보고 향후의 개발방향을 살펴보려 한다.

Ag 잉크의 주요성분으로는 Ag 물질과 Solvent 그리고 각종 첨가제를 들 수 있다. 잉크젯용 잉크의 경우와 같이 점도가 매우 낮아야 할 때에는 (10~20 cps) 유기 Binder는 사용하지 않는다. 그라비아 오프셋 인쇄용 잉크와 같이 점도가 높은 경우에는 Binder 고분자를 첨가하여 잉크를 제조한다. 그리고 이들 구성요소에서 매우 중요한 성분 중 하나가 입자 표면에 부착되어 입자의 분산성을 결정하는 계면활성제이다. 전극용 잉크의 가장 중요한 성질인 전기전도도는 입자의 크기, 형상 그리고 유기물에 의하여 결정된다. 일반적으로 150 °C 미만의 온도를 요구하는 고분자 필름을 기판으로 사용할 경우에는 우수한 전기전도도를 나타내기 위해서 입자의 크기는 20 nm 이하이어야 한다. 유기온을 사용하는 경우에는 유기온들이 수 나노미터 이하의 작은 입자들을 형성한다고 생각하면 되므로 일반적으로 저온 소성 후에 매우 우수한 전기전도 특성을 나타낸다. 입자의 형상은 구형이 많이 사용되는데, 전기전도 특성을 높이기 위해 Rod형태의 입자를 사용하는 연구도 진행 중이다. 유기물의 경우에는 모든 유기물들이 150 °C

이하에서 휘발되어 없어지도록 설계되어야 한다.

전기전도도와 함께 매우 중요한 성능이 인쇄 특성이 되겠다. 인쇄 특성의 경우 각 인쇄 공정마다 요구하는 조건들이 다르기 때문에 이를 통합하여 이야기하기는 어렵다. 잉크젯 인쇄의 경우, 젯팅 특성이 우수하여야 하고, 노즐 표면의 Wetting 문제도 없어야 한다. 그리고 인쇄 후 잉크의 퍼짐을 줄이기 위해서 기판과의 Wetting 특성을 조절하여야 한다. 결국 이런 성능들은 입자와 계면활성제, 용매의 조합을 어떻게 가지고 가는가에 의해 결정되는데 이런 성능을 개선하기 위해 다양한 첨가제 들을 사용한다. 오프셋인쇄의 경우 PDMS 등과 같은 고분자 Blanket을 사용하게 된다. 따라서 이 경우 가장 중요한 성능은 PMDS Blanket에 대한 잉크 Swelling 특성이다. Off 공정에서는 용매가 Blanket으로 스며들어 잉크의 점도가 높아지고 Blankt 표면에 미세 패턴을 형성하게 된다. Set공정 시에는 다시 용매가 Blanket에서 잉크 쪽으로 나오면서 점착력의 차이로 인해 기판에 전사된다. 그러므로 오프셋 프린팅의 경우는 용매의 선택이 매우 중요하게 된다. 일반적으로 단일 용매를 쓰기보다는 각각 특성이 다른 용매를 2종 이상 혼합하여 사용한다. 그리고 결정질 태양전지에 사용되는 스크린 인쇄공정의 경우에는 잉크의 유변학적 특성, 예를 들어 점도와 Thixotropy가 인쇄 성능을 좌우하는 중요한 특성이 되겠다.

이상에서 언급된 두 가지 성능 이외에도 잉크가 지녀야 할 성질로는 장기보관안정성과 인쇄 후 기판과의 부착성 등이 있다. 특히 접착성은 저온 소성 시에 매우 중요한 요소이다. 전통적인 Ag잉크의 경우는 Glass Frit이라는 물질이 사용되어 기판과의 부착성을 확보하게 된다. Glass Frit은 유리의 녹는 성질(주로 500 °C 이상)을 이용하여 공정온도에서 기판과의 강한 부착력을 확보하게 하는 기능을 한다. 하지만 저온공정의 경우 이와 같은 물질을 사용할 수 없기 때문에 기판과의 접착력을 확보하기 위한 새로운 기술이 개발되어야 할 것이다.

향후 인쇄전자용 전극잉크의 개발에 있어 중요한 과제 중 한 가지가 은을 대체할 수 있는 물질의 개발이다. 은은 귀금속 가운데는 비교적 가격이 저렴한 편이나 여전히 고가의 물질이다. 하지만 우수한 전

기전도도와 산화에 대한 안정성 등으로 가장 보편적으로 사용되는 전극 물질이다. 하지만 비슷한 전기전도도를 나타내는 구리와 비교해 보면 그 가격은 약 50배에 이른다. 따라서 구리를 이용한 소재의 개발이 절실하게 필요한 상태이다. 일부 연구그룹에서는 구리를 이용한 인쇄전자용 잉크개발을 진행하고 있는데 크게는 구리입자에 산화방지 물질을 첨가하는 방법, 구리 표면을 은으로 Coating한 Core-shell 형태의 입자를 제조하는 방법 그리고 공정상에서 환원분위기에서 소성하는 방법 등으로 요약될 수 있다.

4. 결론

인쇄전자기술은 미래에 엄청난 변화를 가져올 기술이라고 생각되고 있다. 특히 RFID, 종이 디스플레이, 태양전지와 스마트패키지 등의 다양한 적용 분야는 미래 정보전자시장에서 주역으로 부상될 전망이다. 이런 예측에 따라 인쇄전자 분야에는 많은 자원이 투입되어 개발이 본격화 되고 있으며, 기술은 급속도로 발전하고 있다. 특히 공정 및 장비개발과 이 기술을 응용한 소자 분야의 개발속도는 매우 놀라운 상황이다. 하지만 소재의 개발에 대한 관심은 상대적으로 미약하다고 생각된다. 기존의 반도체나 디스플레이 분야를 보아도 국내에서는 소자산업이 우선적으로 발전하고 부품소재산업이 뒤를 따라가는 형태로 진행되고 있다. 이런 과정에서 후방산업인 부품소재 산업의 부재로 인해 많은 어려움을 겪은 것도 사실이다. 이러한 경험으로 볼 때, 인쇄전자 분야에 있어서도 소재의 중요성은 간과할 수 없을 것이며, 향후 공정장비 및 응용소자의 개발과 함께 인쇄전자용 소재에 대한 많은 연구노력이 기울여질 기대한다.

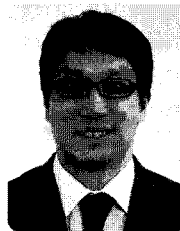
참고 문헌

[1] S. Chun et. al., "Roll-to-Roll Printing of Silver Oxide Pastes and Low Temperature Conversion to

Silver Patterns", Chem. Mater., Vol. 21, No. 2, 343, 2009.

- [2] A. Ono et. al., "Highly Conductive Membrane Wiring Board", Fujikura Technical Review, 53, 2005.
- [3] T. Wu, Y. Li and B. S. Ong, "A simple and Efficient Approach to Printable Silver Conductor for Printed Electronics", J. Am. Chem. Soc., Vol. 129, 1862, 2009

저자약력



성명 : 김상호

◆ 학력

- 1991년 서울대 화학과 이학사
- 1994년 서울대 대학원 화학과 이학석사
- 1999년 Univ. of California, Los Angeles 이학박사

◆ 경력

- 1999년 - 2001년 Hewlett-Packard 연구소 박사후 과정
- 2001년 - 2009년 LG화학 기술연구원 부장
- 2009년 - 현재 국립 공주대 화학과 부교수

