

유리와 PET 기판에 잉크젯 인쇄된 실버 도선의 레이저 소결

김명기* · 강희석* · 강경태* · 이상호* · 황준영** · 문승재**

* 한국생산기술연구원 융복합기술연구본부, ** 한양대학교 기계공학부

Laser Sintering of Inkjet-Printed Silver Lines on Glass and PET Substrates

Myong-Ki Kim*, Heuseok Kang*, Kyungtae Kang*, Sang-Ho Lee*, Jun Young Hwang*†
and Seung-Jae Moon**

* Fusion technology R&D division, Korea institute of industrial technology.

** School of Mechanical Engineering, Hanyang Univ.

(Received March 24, 2010 ; Revised September 15, 2010 ; Accepted September 15, 2010)

Key Words : Laser sintering(레이저 소결), Inkjet printing(잉크젯 프린팅), Silver nanoparticle ink(은 나노 잉크), Substrate property(기판 물성)

초록: 잉크젯으로 인쇄된 실버 도선의 레이저 소결에 관한 연구를 수행하였다. 요구적출(DOD) 방식의 잉크젯 프린터를 이용하여 서로 다른 두께의 유리와 PET 기판에 실버 나노 잉크를 이용한 미세 도선을 인쇄하였으며, 인쇄된 실버 도선에 집광된 레이저 빔을 조사하여 소결하였다. 레이저 강도와 조사 시간을 달리하여 소결된 실버 도선의 비저항을 측정하였으며, 오븐을 이용한 소결 처리 결과와 비교하였다. 단순화된 이론식으로부터 레이저 강도, 조사 시간, 표면 반사율 및 기판의 물성에 따른 온도 증가를 추산하였으며, 추산된 온도 증가와 레이저 소결에 의한 전기전도도 향상의 관계에 대하여 논의하였다.

Abstract: In this study, the laser sintering of inkjet-printed silver lines was evaluated. Silver-nanoparticle ink and a drop-on-demand (DOD) inkjet printer were used for printing on glass and polyethylene terephthalate (PET) substrates with various thicknesses. To sinter the printed silver nanoparticles, the silver layer printed on the transparent substrates was irradiated by focused CW laser beams that were incident normal to the substrates; the irradiation was carried out for various beam intensities and for various irradiation times. The electrical conductivity of the laser-sintered silver patterns was measured and compared with the conductivity of silver patterns sintered by using an oven. The increase in the temperature caused by laser irradiation was also calculated on the basis of the laser beam intensity, irradiation time, surface reflectivity, and thermophysical property of the substrate in order to estimate the increase in the electrical conductivity caused by laser sintering.

1. 서론

산업용 잉크젯 인쇄공정은 미세패턴 제작에 주로 사용되는 기존의 리소그래피 공정과 달리 마스크 없이 비 접촉식으로 패턴을 직접 형성할 수 있는 기술로서, 공정의 간소화와 독성 폐기물의 최소화, 설계/제조 시간의 단축, 저 비용 등의 이점이 있다. 다양한 기능성 물질을 사용한 잉크 개발이 이루어짐에 따라 재료 사용의 효율성이 높은 잉크젯 인쇄 기법을 전극 인쇄와 유기 발광 디스

플레이, LCD 컬러필터, 전자소자 제작 등의 분야에 적용하기 위한 시도와 연구가 활발히 진행되고 있다.

대부분의 기능성 잉크는 패턴 형성 후 기능의 발현 또는 향상을 위하여 열처리 과정을 필요로 한다. 특히 금속 나노 입자 잉크를 이용하여 도선이나 회로를 형성하는 경우에는 전기 전도도의 향상을 위하여 금속 입자의 소결 공정이 반드시 필요하다. 가장 널리 사용되는 소결 방법은 오븐이나 핫 플레이트를 이용하여 기판 전체를 가열하는 방법으로서, 기판을 소결에 필요한 온도로 가열하여 잔류 솔벤트를 제거하고 입자들을 서로 응착시킨다.^(1~3) 그러나, 이러한 전체 가열 방식의 소결

† Corresponding Author, jyhwan@kitech.re.kr
© 2010 The Korean Society of Mechanical Engineers

방법은 몇 가지 단점이 있다. 첫째, 사용된 기관이나 미리 형성되어있는 다른 층이 온도에 민감한 종류라면 가열로 인하여 손상을 받을 수 있다. 또한 디스플레이나 태양전지 등 대면적 기관을 사용하게 되면, 전면 가열 장치의 크기가 지나치게 거대해질 뿐만 아니라 균일한 온도 제어가 어렵고 에너지의 낭비가 증가하게 되는 단점이 있다. 특히, 회로나 도선이 기관 면적의 극히 일부만 차지하는 것이 일반적임을 고려할 때, 기관 전체를 오븐에서 반복적으로 가열하면서 발생하는 에너지 이용의 비효율성은 향후 중요한 문제점으로 대두될 수 있다.

이처럼 구성 물질의 기능이 고도화 및 정밀화되고 기관의 크기가 대형화 될수록 필요한 부위만 선택적으로 신속히 가열하고 기관이나 다른 부위의 열 손상을 최소화할 수 있는 소결 기술의 중요성이 부각되고 있다. Perelaer 등⁽⁴⁾과 Kim 등⁽⁵⁾은 극초단파(Microwave)를 이용하여 금속 또는 세라믹 나노입자 층을 선택적으로 소결하는 연구를 수행하여 발표하였다. 극초단파를 이용할 경우 상대적으로 대면적의 대상을 신속히 소결할 수 있다는 장점이 있는 반면, 선택성이 다소 떨어지므로 극초단파 자체에 의하여 다른 기능 층이나 기관이 손상되거나 기능에 영향을 받을 수 있다는 제약이 따른다. 최근, Allen 등⁽⁶⁾은 인쇄된 도선에 전류를 흘려 발생하는 줄열(Joule's heat)을 이용하여 도선을 선택적으로 소결하는 방법을 연구하여 소개하였으나 도선 형상이 단순하지 않은 경우 공정 제어가 어렵다는 단점이 있다.

2 차원 패턴의 선택적인 소결을 위하여 국부적으로 열을 가할 수 있는 가장 대표적인 방법으로서 레이저 조사법을 들 수 있다.⁽⁷⁻⁹⁾ 집광된 레이저를 국부적으로 주사(scan)하거나 추적(track)함으로써 패턴의 형상에 관계 없이 원하는 만큼의 에너지를 패턴에만 집중하여 전달할 수 있는 것이다. 레이저를 이용한 소결은 선택성이 높고 제어가 용이하며 소결 시간이 짧기 때문에, 비단 국부 가열이 요구되는 경우에 적용하는 것은 물론이고, 다양한 인쇄전자 분야에서 일반적인 가열로 소결에 비하여 적용에 유리한 점이 있다.

레이저 소결 기술을 적용함에 있어서 가장 중요한 공정 인자 두 가지는 레이저 빔의 강도와 조사 시간 일 것이다. 따라서 기존의 연구는 주로 레이저의 강도와 조사 시간이 소결 현상에 미치는 결과에 대한 내용을 중점적으로 다루었다. Chung 등⁽¹⁰⁾은 잉크젯 인쇄된 액상 상태의 패턴을 레이저 소결할

때 발생하는 열모세관(Thermo-capillary) 현상에 대한 연구를 수행하였고 레이저 강도와 이송속도에 따른 비저항의 관계를 확인하였다. Bieri 등^(11,12)은 레이저 강도와 기관 이송 속도가 소결된 패턴의 선 폭 변화에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다.

단시간의 고강도 레이저 조사에 의한 소결 부위의 온도 증가는 과도적(transient)이며 비 균일한(non-uniform) 현상으로 해석할 수 있다.⁽¹³⁾ 이러한 경우, 소결 부위의 온도는 레이저의 강도와 조사 시간뿐만 아니라 기관의 물성, 기관과 레이저 빔의 기하학적 형상 등에도 영향을 받는다. 따라서, 레이저 소결 시 기관의 재질과 두께에 따라 변화하는 열적 응답특성에 대한 연구를 수행할 필요가 있다.

본 연구에서는 인쇄된 실버 도선의 레이저 소결 과정에서 기관의 재질과 두께의 변화가 소결 후 전도성에 미치는 영향에 대해 알아 보았다. 요구적출(DOD) 방식의 잉크젯 프린터를 이용하여 서로 다른 두께의 유리 와 PET 기관에 실버 나노 잉크를 이용한 미세 도선을 인쇄한 후, 인쇄된 실버 도선에 집광된 레이저 빔을 조사하여 소결하였다. 이렇게 소결된 실버 도선의 전기 전도도를 측정함으로써 소결의 진행을 정량적으로 평가하였으며, 이로부터 기관 변화에 따른 차이를 분석하고 오븐을 이용한 소결 처리 결과와도 비교하였다. 단순화된 이론식으로부터 레이저 강도, 조사 시간, 표면 반사율 및 기관의 물성에 따른 온도 증가를 추산하였으며, 추산된 온도 증가와 레이저 소결에 의한 전기 전도도 향상의 관계에 대하여 논의하였다.

2. 실험장치 및 실험 방법

실험에 사용된 실버 잉크는 ANP 사의 DGP-40LT-15C 로서 Triethylene Glycol Monoethyl Ether (TGME)에 분산되어 있다. 나노 실버 입자는 평균 50 nm 정도의 구형이며 함유량은 약 34 wt% 이다. 실험에 사용된 잉크의 권장 소결 온도와 시간은 150 °C에서 30 ~ 60 분이다. 30 분 이상의 가열 시 소결 시간의 영향이 크지 않다고 알려져 있으며,⁽²⁾ 본 연구에서는 오븐 소결 시간을 30 분으로 한정하였다.

잉크젯 프린팅 장치는 Dimatix 사의 DMP-2831 모델을 사용하였다. 잉크는 2 축 스테이지의 이송과 이에 따른 트리거 신호에 의해 DOD 방식으로 분사되어 기관에 패턴을 형성하게 된다. 카트리지형 분사헤드는 DMP-11610 모델을 사용하였으며 단일

액적 분사시의 액적 부피는 약 10 pl 정도이다. 기판 위에서 잉크 액적들은 연속적으로 나열되어 패턴을 형성하게 된다. 액적은 50 °C 로 가열된 기판에 30 μm 간격으로 분사되었으며 분사 시 액적의 속도는 약 5 m/s 이다.⁽¹⁴⁾ Fig. 1 은 유리기판에 인쇄된 실버 도선 패턴을 보여준다. 도선의 길이와 폭은 각각 3 mm 와 130 μm 이며 약 0.4 μm 의 두께를 갖는다. 저항 측정 시 프로브 접촉을 위해 0.5 x 0.5 mm² 크기의 패드를 추가로 인쇄하였다.

기판 재질과 두께가 실버 패턴의 소결에 미치는 영향을 알아보기 위해 두께 0.16 mm 와 1.1 mm 의 유리 기판과 두께 1.0 mm 의 PET 기판을 사용하였으며, Table 1 에 실험에 사용된 기판의 열물성을 정리하였다. 동일한 형상의 유리와 PET 기판의 열 용량은 약 20% 의 차이가 있으나, 열전도도의 차이는 매우 커서 유리 기판이 약 7.5 배 높음을 확인할 수 있다.

Fig. 2 는 레이저를 이용한 소결 실험 장치의 개략도이다. 광원은 파장 532 nm, 최대 출력 5 W 인 DPSS 레이저(Coherent, Verdi-V5)를 사용하였다. 직경 2.2 mm 의 원형 가우시안 강도 분포를 갖는 레이저 빔을 원통형 렌즈와 조리개를 통해 최대 평균 강도가 216 W/cm² 인 7.0 mm x 0.2 mm 형태의 빔으로 집광하여 조사하였다. 이때, 인쇄 패턴에 조사되는 빔의 2 차원 강도 분포를 정량적으로 측정하기 위하여 광 출력 측정기(FieldMax II + PowerMAX PM10, Coherent)와 광 강도 분포 측정기(LaserCam-HR, Coherent)를 사용하였으며, 집광된 빔의 강도 변화가 패턴 전면에 대하여 $\pm 6.3\%$ 이하임을 확인하였다. 레이저 조사 시간은 기계식 셔터(Thorlabs, SH05)를 사용하여 0.001 초부터 100 초까지 조절하였다. 레이저 소결 시 주변 온도는 20 °C 를 유지하였다.

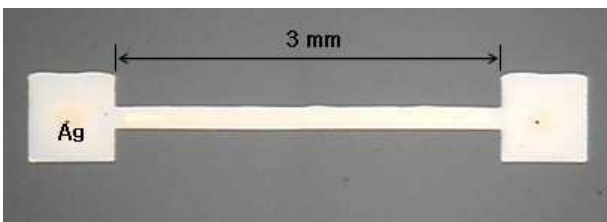


Fig. 1 Inkjet printed silver pattern

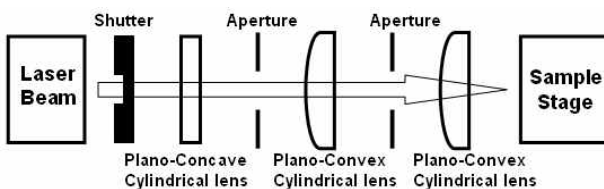


Fig. 2 Schematic diagram of laser sintering system

소결 후 실버 도선의 저항은 프로브 스테이션 (Signatone, 1160 series)과 밀리움 미터(Agilent, 4338B)를 통해 측정하였다. 소결 후의 도선 단면적은 Alpha-Step(KLA tensor, ASIQ)으로 측정된 단면 형상으로부터 계산되었다. 이때 각 패턴의 서로 다른 위치에 대하여 3~5 회 단면을 측정하여 평균단면적을 구하였으며, 측정된 각 단면적 간의 오차는 약 7% 이내이다. 측정된 저항과 단면적으로부터 도선의 비저항 또는 전기전도도를 계산하였으며, 본 논문에 제시된 결과에 대하여 동일 조건에서의 비저항 편차는 약 8% 이내이다.

3. 실험 결과

사용된 실버 잉크의 일반적인 열소결 특성을 알아보기 위하여 Fig. 3 에 오븐에서 30 분간 가열하였을 때의 두께 1.1 mm 의 유리기판에 인쇄된 실버 패턴의 비저항 변화를 나타내었다. Fig. 3 으로부터 열처리 온도가 증가함에 따라 실버 패턴의 비저항 값이 전반적으로 감소하는 결과를 확인할 수 있다. 이는 금속 나노 입자의 소결 진행 속도와 온도의 밀접한 관계에 대한 기존의 연구 결과와 일치한다.^(1,2,16)

실험 결과로부터, 오븐 소결 온도가 잉크 제조사에서 제시한 권장 소결 온도인 150 °C 보다 작은 구간에서는 비저항이 지수적으로 감소하는 반면, 150 °C 이상에서는 온도에 따른 비저항 감소율이 완만해지고, 나아가서 250 °C 이상에서는 실질적인 비저항 감소가 발생하지 않음을 알 수 있다. 인쇄 직후의 비저항은 약 $1.3 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ 로서 은의 고유 비저항인 $1.6 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ 에 비하여 약 81 배에 달하였으나, 오븐 온도 150 °C 에서 비저항은 $2.3 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ 로서 초기치의 약 1/6 로 감소하였다. 또한, 오븐 온도가 250 °C 로 증가하면 비저항이 약 $9.4 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ 로서 초기치의 약 1/14 배 또는 은의 고유비저항의 약 6 배 정도까지 감소하였다. 오

Table 1 Thermophysical properties of substrate for tested cases⁽¹⁵⁾

| Substrate | Case 1 | Case 2 | Case 3 |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|
| Material | glass | ★ | PET |
| Thickness, τ [mm] | 1.1 | 0.16 | 1.0 |
| Density, ρ [kg/m ³] | 2600 | ★ | 1365 |
| Specific heat, c_p [J/kg/K] | 840 | ★ | 1300 |
| Thermal conductivity, k [W/m/K] | 1.05 | ★ | 0.14 |

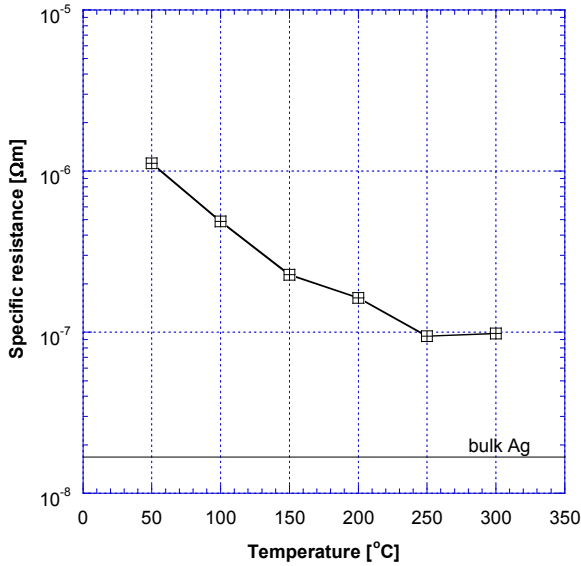


Fig. 3 Specific resistance of oven-sintered silver pattern on a glass substrate as a function of heated temperature for 30 min

본 온도를 350 °C 이상으로 더욱 증가시키면 실버 패턴의 물리, 화학적 변형이 발생하여 신뢰성 있는 실험결과를 얻을 수 없었다.

레이저 강도와 조사시간에 따른 실버 패턴의 소결 특성을 알아보기 위하여, Fig. 4에 두께 1.1 mm의 유리기판에 인쇄된 실버 패턴에 레이저 강도를 변화시키며 각각 0.1, 1, 10 초간 조사하였을 때 비저항 측정 결과를 도시하였다. 이때 조사된 레이저 에너지량은 레이저 강도와 조사 시간의 곱에 해당할 것이다.

각 조사 시간에 대하여 레이저 강도가 증가함에 따라 비저항이 지수적으로 감소하다 감소율이 점차 완만해지는 전반적인 경향은 Fig. 3의 오븐 소결과 동일하다. 뿐만 아니라, 비저항이 일정한 감소율로 감소하는 구간이 대략 10⁻⁶ ~ 10⁻⁷ Ωm의 범위에 있다는 점도 유사하다. 반면에, Fig. 4에서 주목할 만한 몇가지 새로운 결과도 확인할 수 있다.

첫째, 434 W/cm² 강도의 레이저로 1 초와 10 초간 조사하여 소결된 비저항은 각각 6.0 x 10⁻⁸ Ωm 와 5.2 x 10⁻⁸ Ωm로서 오븐 소결로 도달된 최소 저항보다 각각 36%와 45% 낮았다. 이때, 실험 최대 강도인 434 W/cm² 까지 패턴의 변형이나 신뢰성 문제는 발생하지 않았으며, 실험 장비의 한계로 인하여 레이저 강도를 더 증가시키지 못하였다. 본 연구에서는 오븐 소결 시간을 30 분으로 한정하였으며, 소결 시간을 더욱 증가시키면 비저항이 감소할 수 있으므로 단순히 Fig. 3 과 4 의 최소

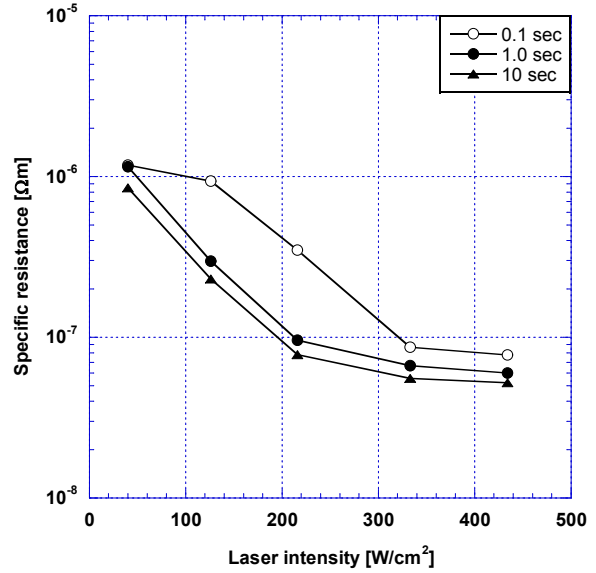


Fig. 4 Specific resistance of laser-sintered silver pattern printed on the glass substrate of 1.1 mm thickness as a function of laser beam intensity and irradiation time

비저항을 비교하는 것은 큰 의미가 없을 것이다. 그러나 레이저를 이용한 급속한 소결이 나노 입자층의 잔존 유기물의 제거에 더 효율적이라는 해석 결과⁽¹⁷⁾를 고려할 때, 소결 방식에 따른 최소 비저항의 차이는 주목할 만 하다.

둘째, 조사된 레이저의 강도와 시간이 매우 작은 경우 실질적인 비저항 감소가 발생하지 않았다. 특히 조사 시간이 0.1 초인 경우, 레이저 강도가 126 W/cm² 에 이를 때까지 비저항 감소가 크지 않았다. 조사된 레이저 에너지가 충분하지 않으면 레이저로 인하여 증가된 도선의 온도가 인쇄공정 온도인 50 °C 에도 미치지 못하고, 따라서, 추가적인 소결 현상이 진행하지 않았을 것으로 예상된다.

셋째, 레이저 강도에 따라서 비저항이 지수적으로 감소하는 구간에서는 비저항 감소율이 조사시간과 레이저 강도에 관계없이 거의 일정하게 나타나는 것을 볼 수 있다. Fig. 3의 오븐 소결 결과와 비교하면, 레이저 강도가 도선의 온도 증가와 비례적인 관계임을 암시하는 결과라 할 수 있다.

또 한가지 주목할 점은 126 W/cm² 과 216 W/cm² 의 레이저 강도에 대하여 조사 시간 1 초와 10 초의 비저항 차이가 대략 20% 정도에 불과한 반면, 0.1 초와 1 초의 비저항 차이는 70%에 이른다는 점이다. 이처럼 비저항 변화에 미치는 레이저 강도와 조사시간의 상호 독립적인 거동은 레이저 소결이 단순한 에너지량 만으로는 설명하기 어렵고 과도적 특성을 반드시 고려하여야 함을 보여주고 있다.^(12,15,18)

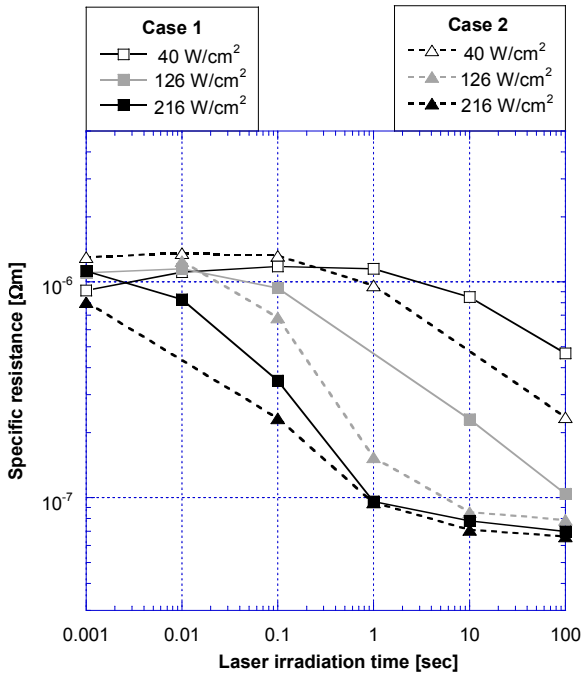


Fig. 5 Specific resistance of laser-sintered silver pattern printed on the glass substrates having thickness of 1.1 mm (Case 1) and 0.16 mm (Case 2) as a function of laser irradiation time with various beam intensities

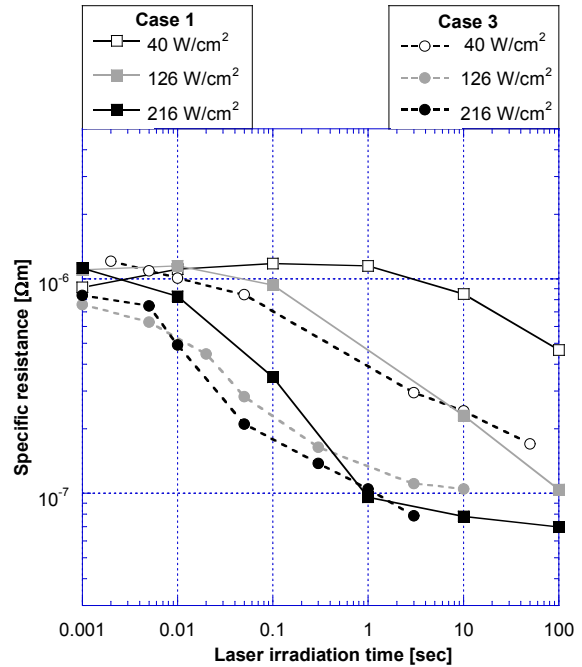


Fig. 6 Specific resistance of laser-sintered silver pattern printed on the 1.1 mm glass substrate (Case 1) and the 1.0 mm PET substrate (Case 3) as a function of laser irradiation time with various beam intensities

레이저 소결 과정을 과도 열전달 현상으로 해석하기 위해서는 기판의 두께 등과 같은 기하학적 형상과 기판의 열용량 및 열전도도와 같은 열물성의 효과를 고려하여야 한다. 먼저, 기판의 두께가 레이저 소결 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 두께가 서로 다른 유리 기판에 인쇄된 도선에 대한 레이저 소결 실험을 수행하였다. Fig. 5 에는 두께 1.1 mm (Case 1)와 0.16 mm (Case 2)의 유리 기판에 인쇄된 실버 도선에 레이저 강도를 변화시키며 조사하였을 때의 도선 비저항 변화를 조사 시간의 함수로서 log-log 스케일로 나타내었다.

레이저 조사시간이 증가함에 따른 일반적인 비저항 변화를 살펴보면 레이저 강도와 마찬가지로 조사 시간에 대해서도 비저항이 감소하지 않는 한계치(threshold value)가 존재함을 알 수 있다. 이러한 한계조사시간(threshold irradiation time)은 그림에서 볼 수 있듯이 레이저 강도가 증가할수록 감소하며, 두께 1.1 mm의 기판에 대하여 (Case 1), 레이저 강도가 40 W/cm²인 경우 약 1 초의 값을 갖는 반면, 216 W/cm²의 강도에서는 약 0.01 초의 값을 갖는다.

레이저 조사 시간이 한계조사시간보다 커지면 소결에 의한 비저항 감소가 진행된다. 조사 시간이 증가함에 따라 비저항이 지수적으로 감소하기

시작하며, 이후 정상소결시간(normal sintering time)에 이르면 감소율이 급격히 완만해지며, 최종적으로 최소 비저항에 도달하는 완전소결시간(fully sintered time) 이후에는 비저항이 더 이상 감소하지 않고 거의 일정한 값으로 유지되는 특성을 볼 수 있다. Fig. 5로부터, 이러한 정상소결시간 및 완전소결시간 역시 레이저 강도에 따라 크게 변화하며, 216 W/cm²의 강도에서는 정상소결시간과 완전소결시간이 각각 약 1 초와 약 100 초였음을 알 수 있다. 특히, 완전소결에 도달한 경우, 비저항 값이 약 6.6 x 10⁻⁸ Ωm로서 고유 비저항의 약 4 배 수준까지 감소함을 볼 수 있으며, 정상소결시간인 1 초에서 변화된 실버 도선의 비저항은 완전소결시간인 100 초까지 변화된 비저항의 1.4 배에 불과함을 알 수 있다.

레이저 기판의 두께가 감소하면 기판의 열용량이 감소하여 보다 작은 에너지로도 목적하는 가열 온도에 도달할 수 있을 것이다. Case 2의 경우, Case 1에 비하여 두께가 약 1/7로 작으며, 이러한 기판 두께의 감소는 한계조사시간을 감소시키고 나아가서 정상소결구간에서의 비저항 차이를 유발함을 확인할 수 있다. 그러나 이러한 기판 두께의 영향은 레이저 강도가 클수록 제한적으로 작용하였으며, 216 W/cm² 조사의 경우는 기판 두께에 따

른 비저항 감소 특성 차이가 거의 나타나지 않았다. 이는, Case 1 과 Case 2 의 기관 두께가 각각 1.1 mm 와 0.16 mm 로 서로 크게 차이가 있었으나, 도선의 폭 0.13 mm 에 비해서는 모두 두꺼웠기 때문에 보다 극적인 효과는 기대하기 어려웠기 때문일 수도 있다. 그러나 보다 더 큰 이유는 레이저 가열이 기관의 온도가 조사된 레이저 에너지와 기관 측면을 통한 열에너지의 균형에 의하여 결정되는 과도 열전달 현상에 해당하므로, 단순히 열용량에 의하여 결정되는 집중질량(lumped mass) 모델로 해석할 수 없기 때문일 것이다.

기관의 열물성과 레이저 소결 특성의 관계를 알아보기 위하여 유사한 두께를 갖는 서로 다른 재질의 기관에 대하여 레이저 소결 실험을 수행하였다. Fig. 6 에 두께는 1.0 mm 의 PET 기관(Case 3)에 인쇄된 실버 패턴을 다양한 레이저 강도와 조사 시간으로 소결하였을 때의 비저항 변화를 두께 1.1 mm 의 유리기관(Case 1)과 비교하여 나타내었다. 실험에 사용된 PET 기관과 유리 기관의 열물성은 표 1 에 정리된 바와 같다. 밀도와 비열의 곱으로 표현되는 체적열용량(volumetric heat capacity)은 크게 차이가 나지 않는 데 비하여 열전도도는 7.5 배의 커다란 차이가 나는 것을 알 수 있다.

Fig. 6 에서 볼 수 있듯이, 동일한 레이저 강도와 조사 시간에 대한 두 기관의 소결 특성은 확연한 차이가 있으며, 유리 기관에 비하여 PET 기관에 인쇄된 실버 도선의 경우 더 낮은 강도와 작은 조사 시간으로도 소결에 의한 비저항 감소가 발생하였다. 구체적으로, PET 기관에 40 W/cm² 의 강도로 조사하였을 때는 유리 기관에 126 W/cm² 로 조사하였을 때와 비슷한 한계조사시간과 감소율을 나타내었다. 또한 PET 기관에 126 W/cm² 의 강도로 조사하였을 때는 유리 기관에 216 W/cm² 로 조사하였을 때보다도 정상소결 구간에서 더 낮은 비저항을 나타내었다. 이는 PET 기관의 낮은 열전도도에 의하여 상대적으로 낮은 강도의 레이저 조사를 통해서도 높은 소결 온도에 도달하였기 때문으로 예상된다.

특이한 점은 PET 기관에 대하여 레이저 강도를 216 W/cm² 로 더욱 증가시켰을 때에는 추가적인 한계소결시간의 감소나 비저항 감소율 증가가 발생하지 않는다는 점이다. 이는 유리 기관에서 레이저 강도의 증가에 따라 실버 도선의 한계소결시간이 지속적으로 감소하는 특성과는 차이가 있다. PET 기관과 같이 낮은 열확산 특성을 갖는 기관에 인쇄된 도선에 강한 레이저 빔이 조사된 경우,

도선의 온도가 급격히 증가하여 매우 높은 온도에 이르게 된다. 이때 고온의 실버 도선은 열복사를 통하여 열을 방출하게 되며, 이 경우, 소결 온도는 기관으로의 열전도 손실보다는 복사 손실과의 균형에 의하여 결정되며, 온도의 증가에 따라 급격히 증가하는 열복사의 특성으로 인하여 레이저 강도가 증가하더라도 최고 온도가 제한되는 현상이 발생할 수 있다.

이상의 결과로부터 레이저 소결 현상은 레이저의 강도와 레이저 조사 시간과 아울러 기관의 물성이 중대한 영향을 미치는 과도 열전달 현상임을 알 수 있었다. 한편, Zeng 등⁽³⁾은 분자동역학(molecular dynamics) 해석을 통하여 나노 입자의 용착 현상은 고온에서 수십 피코초(pico seconds) 내에 대부분 완료되며, 그 용착 정도는 온도에 의하여 결정됨을 보고한 바 있다. 이에 의하면, 소결된 실버 도선의 비저항은 가열 온도만의 함수로 나타낼 수 있을 것이다.

레이저 강도에 비하여 열복사나 대류 등 표면 열 손실이 무시할 수 있는 경우, 레이저가 조사된 표면 온도 T_{LH} 는 과도 열전도 해석으로부터 구할 수 있을 것이다. 이때, 열 침투 깊이가 기관 두께에 비하여 작다면 일정한 레이저 가열에 의한 표면 온도 T_{LH} 는 1 차원 반무한 과도 열전도 해석으로부터 다음과 같이 근사할 수 있다.⁽¹⁹⁾

$$T_{LH} = T_0 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}(1-R_L) \frac{I_L \tau_L}{k} \quad (1)$$

여기서 T_0 는 기관의 초기 온도, I_L 은 레이저 강도, R_L 은 실버 도선 표면에서의 평균 레이저 광 반사율, k 는 기관의 열전도도, τ_L 은 열 침투 깊이를 나타낸다. 기관의 물성은 표 1 에 구체적인 수치가 나타나있으며, 광 반사율 R_L 은 단순한 해석을 위하여 소결 과정 동안 0.4 로 일정하다고 가정하였다.⁽²⁰⁾

앞서 언급하였듯이, 레이저 조사에 따른 기관의 온도 증가를 예측함에 있어서, 열 침투 깊이, τ_L 와 기관의 두께, τ 의 비를 의미하는 Fo 가 충분히 작을 때 식 (1)이 유효할 것이다.

$$Fo \equiv \left(\frac{\tau_L}{\tau} \right)^2 < 1 \quad (2)$$

이때, 식 (1)과 (2)에서, 열 침투 깊이, τ_L 는 레이저 조사 시간, t_L 및 기관의 열확산도(thermal diffusivity), α 로부터 다음과 같이 정의된다.

$$\tau_L = \sqrt{\alpha t_L} \quad (3)$$

식 (2)와 (3)으로부터 식 (1)이 유효하기 위한 한계 조사시간이 기판 두께의 제곱에 비례함을 알 수 있다.

Case 1 과 3 의 소결 실험 중 Fo 가 0.1 보다 작은 조건에 대하여 식 (1)로부터 추산한 레이저 소결 온도와 비저항의 관계를 Fig. 7 에 나타내었으며, 동시에 Fig. 3 에서 나타내었던 오븐 소결 온도와 비저항의 관계와 비교하였다. 이때, 식 (2)의 조건을 만족하는 1 차원 한계 조사 시간은 Case 1 과 3 에 대해서 각각 2.5 초와 12.7 초의 값을 갖는다. 반면, 두께가 얇은 Case 2 에 대해서는 1 차원 한계 조사 시간이 0.053 초로서 의미 있는 소결에 필요한 시간보다 매우 작은 값을 갖으므로 그림에 도시하지 않았다.

비록 단순한 이론식에 근거하였으나, Fig. 7 에 도시된 결과부터, 기판의 종류와 공정 조건에 상관없이 가열 온도에 대하여 비저항이 지수적으로 감소하는 모습을 확인할 수 있을 뿐만 아니라, 오븐 가열의 결과와도 잘 일치된 경향을 나타내고 있다. 이는 Fo 가 작을 때 식 (1)이 가열 온도를 잘 예측하고 있으며, 소결 온도가 도선의 비저항 감소에 지배적인 영향을 미치고 있음을 보여준다.

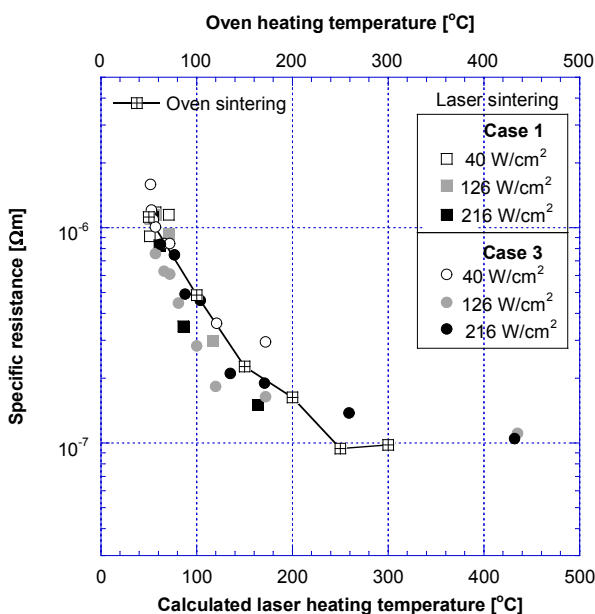


Fig. 7 Specific resistance of sintered silver pattern printed on the various substrates as a function of oven-heating temperature and calculated laser-heating temperature

4. 결론

본 연구에서는 잉크젯 기법으로 인쇄된 실버 나노 입자 도선을 레이저로 가열하였을 때 레이저 빔의 강도와 조사 시간 및 기판의 종류가 도선의 소결에 따른 비저항 변화에 미치는 영향을 분석하기 위한 일련의 실험을 수행하였으며, 이로부터 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

첫째, 레이저 소결의 기본적인 특성을 파악하기 위하여, 레이저 강도와 조사 시간을 달리하여 소결된 실버 도선의 비저항을 측정하여 오븐을 이용한 소결 결과와 비교하였다. 이를 통하여 도선의 온도 증가와 레이저 강도 및 조사 시간의 관계가 비선형적으로 형성되어 있음을 확인하였고 레이저 소결이 단순히 조사된 에너지량 만으로는 설명하기 어려운 과도적 특성이 있음을 확인하였다. 특히, 일정한 레이저 강도에 대하여 레이저 조사 시간이 한계조사시간보다 커지면 소결에 의한 비저항 감소가 진행되고, 이후 정상소결시간에 이를 때까지 비저항이 지수적으로 감소하며, 정상소결 시간 이후에는 감소율이 급격히 완만해지는 특성이 있음을 알 수 있었다.

둘째, 서로 다른 두께와 재질의 기판에 대한 소결 실험을 수행함으로써 기판의 열물성이 레이저 소결에 미치는 영향의 중요성을 확인하였다. 열전도도가 낮은 PET 기판에 인쇄된 도선은 유리 기판에 비하여 상대적으로 낮은 강도의 레이저를 조사하여도 더 높은 전기전도도에 도달하는 결과를 얻을 수 있다. 구체적으로, 유리 기판에 인쇄된 실버 도선에 216 W/cm^2 강도의 레이저를 조사하였을 때, 소결 시간은 약 1 초에 불과하였으며, 이때의 비저항은 $9.5 \times 10^{-8} \text{ } \Omega\text{m}$ 로서, $250 \text{ } ^\circ\text{C}$ 에서 30 분간 오븐 소결한 결과와 비슷한 수치를 나타내었다. 뿐만 아니라 상대적으로 열전도도가 더 낮은 PET 기판을 사용하면 레이저 강도를 126 W/cm^2 로 조사하여도 동일한 소결 시간에서 동일한 수준의 비저항에 도달하는 결과를 얻었다.

셋째, 단순화된 이론식으로부터, Fo 수가 작은 값을 갖는 과도 가열 조건에 대하여 레이저 가열에 의한 소결 온도를 추산하였으며, 이로부터 추산된 소결 온도와 비저항의 밀접한 관계를 확인하였다. 비록 식을 적용함에 있어서 기판의 두께가 상대적으로 두껍고 조사시간이 상대적으로 짧은 조건으로 제한되고 있으나, 제안된 해석 방법이 공정 조건을 결정함에 있어서 기초적인 지침이 될 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구는 기관의 물성에 따른 실버 나노 잉크의 레이저 소결 현상에 대한 기본적인 이해에 초점을 맞추었으며, 과도 가열 현상으로 해석한 온도의 중요성을 강조하였다. 향후, 소결 과정에서 온도를 정밀하게 측정할 수 있는 기술이나, 광 반사율의 변화, 얇은 기관에서의 다차원 과도 해석, 잉크의 종류 및 패턴의 형상에 대한 영향, 고온에서의 복사 열손실 등을 고려함으로써 소결 온도를 보다 정밀하게 해석하기 위한 연구가 요구된다. 나아가서, 나노 입자 및 인쇄된 패턴의 크기와 형상이 급속 가열 시 입자 층 내 이물질 확산과 입자 간 소결에 미치는 영향에 대하여 이해하기 위한 연구가 필요하다. 본 실험 결과와 해석이 향후의 정밀 연구를 위한 기초 자료로서 활용될 수 있기를 바란다.

후 기

본 연구는 지식경제부와 산업기술연구회에서 지원한 "LCD backplane 제조용 배선 인쇄공정 기술 개발" 과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Dearden, A. L., Smith, P. J., Shin, D. Y., Reis, N., Derby, B. and Brien, P., 2005, "A Low Curing Temperature Silver Ink for Use in Ink-Jet Printing and Subsequent Production of Conductive Tracks," *Micromol. Rapid Commun.* Vol. 26, pp. 315~318.
- (2) Scandurra, A., Indelli, G. F., Sparta, N. G., Galliano, F., Ravesi, S. and Pignataro, S., 2010, "Low-Temperature Sintered Conductive Silver Patterns Obtained by Inkjet Printing for Plastic Electronics," *Surf. Interface Anal.*, Vol. 42, pp. 1163~1167.
- (3) Zeng, P., Zajac, S., Clapp, P. C. and Rifkin, J. A., 1998, "Nanoparticle Sintering Simulations," *Materials Science and Eng.* Vol. A252, pp. 301~306.
- (4) Perelaer, J., de Gans, B. J. and Schubert, S., 2006, "Ink-Jet Printing and Microwave Sintering of Conductive Silver Tracks," *Adv. Matter.* Vol. 18, pp. 2101~2104.
- (5) Kim, Y. S., Lee, T. J., Yoo, W. H., Chang, B. G., Park, S. Y. and Oh, Y. S., 2007, "A Study of Post Electrode Formation by Microwave Sintering in LTCC Substrate," *J. of the Microelectronics & Packaging Society*, Vol. 14, pp. 43~48.
- (6) Allen, M. L., Aronniemi, M., Mattila, T., Alastalo, A., Ojanpera, K., Suhonen, M. and Seppa, H., 2008, "Electrical Sintering of Nanoparticle Structures," *Nanotechnology*, Vol. 19, pp. 175201-1-175201-4.
- (7) Jun, B. C., Kim, B. C. and Kim, J. D., 1996, "A Study on the Selective Sintering by CO₂ Laser." *Trans. of the KSME(A)*, Vol. 2, pp. 1100~1105.
- (8) Agarwala, M., Bourell, D., Beaman, J., Marcus, H. and Barlow, J., 1995, "Direct Selective Laser Sintering of Metals," *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 1, pp. 26~36.
- (9) Kruth, J. P., Wang, X., Laoui, T. and Froyen, L., 2003, "Lasers and Materials in Selective Laser Sintering," *Assembly Automation*, Vol. 23, pp. 357~371.
- (10) Chung, J. W., Ko, S. H., Bieri, N. R., Grigopoulos, C. P. and Poulikakos, D., 2004, "Conductor Microstructures by Laser Curing of Printed Gold Nanoparticle Ink," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 84, No. 5, pp. 801~803.
- (11) Bieri, N. R., Chung, J., Haferl, S. E., Poulikakos, D., and Grigopoulos, C. P., 2003, "Microstructuring by Printing and Laser Curing of Nanoparticle Solutions," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 82, No. 20, pp. 3529~3531.
- (12) Bieri, N. R., Chung, J., Poulikakos, D. and Grigopoulos, C. P., 2004, "Manufacturing of Nanoscale Thickness Gold Lines by Laser Curing of a Discretely Deposited Nanoparticle Suspension," *Superlattices and Microstructures*, Vol. 35, pp. 437~444.
- (13) Marinov, V. R., 2004, "Electrical Resistance of Laser Sintered Direct-Write Deposited Materials for Microelectronic Applications," *J. Microelectronics Electronic Packaging*, Vol. 1, pp. 261~268.
- (14) Wee, S. K., Oh, S. Y., Lee, J. Y., Lee, Y. S. and Chung, J. W., 2006, "A Study on Droplet Formation from Piezo Inkjet Print Head," *Trans. of the KSME(B)*, Vol. 30, pp. 1003~1011.
- (15) Janssen, L. P. B. M. and Warmoeskerken, M. M. C. G., 2006, *Transport Phenomena data Companion*, 3rd ed., Delft, ISBN: 90-407-1302-2
- (16) Yin, W., Lee, D. H., Choi, J. S., Park, C. H. and Cho, S. M., 2008, "Screen Printing of Silver Nanoparticle Suspension for Metal Interconnects," *Korean J. Chem. Eng.* Vol. 25, pp. 1358~1361.
- (17) Yoon, Y. H., Yi, S.-M., Yim, J.-R., Lee, J.-H., Rozgonyi, G. and Joo, Y.-C., 2010, "Microstructure and Electrical Properties of High Power Laser Thermal Annealing on Inkjet-Printed Ag Films," *Microelectronic Eng.*, Vol. 87, pp. 2230~2233.
- (18) Khan, A., Rasmussen, N., Marinov, V. and Swenson, O. F., 2008, "Laser Sintering of Direct Write Silver Nano-Ink Conductors for Microelectronic Applications" *Proc. SPIE*, Vol. 6879, pp. 687910~687911.
- (19) Incropera, F. P. and De Witt, D. P., 2002, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 5th ed., Ch. 5, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken
- (20) Kim, T. Y., Hwang, J. Y. and Moon, S. J., 2010, "Laser Curing of the Silver/Copper Nanoparticle Ink via Optical Property Measurement and Calculation," *Japanese J. Appl. Phys.*, Vol. 49, pp. 05EA09-1-05EA09-6.