

◆ 특집 ◆ 인쇄전자 생산용 롤 프린팅 기술

열형-롤 각인으로 형성한 Ag 격자 패턴과 전도성 고분자 코팅을 이용한 투명전극 필름 제작에 관한 연구

Study and Fabrication of Transparent Electrode Film by using Thermal-Roll Imprinted Ag Mesh Pattern and Coated Conductive Polymer

유종수^{1,2}, 조정대^{1,✉}, 윤성만¹, 김도진²
Jong-Su Yu^{1,2}, Jeongdai Jo^{1,✉}, Seong-Man Yoon¹ and Do-Jin Kim²

1 한국기계연구원 나노융합생산시스템 연구본부 (Department of -Mechanical Systems Research Division, KIMM)

2 충남대학교 재료공학과 (Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National Univ.)

✉ Corresponding author: micro@kimm.re.kr, Tel: 042-868-7162

Manuscript received: 2010.7.16 / Accepted: 2010.8.12

In this study, to fabricate a low-resistance and high optical transparency electrode film, the following steps were performed: the design and manufacture of electroforming stamp, the fabrication of a thermal roll-imprinted polycarbonate (PC) patterned films, the filled low-resistance Ag paste using doctor blade process on patterned PC films and spin coating by conductive polymers. As a result of PC films imprinted line width of $26.69 \pm 2 \mu\text{m}$, channel length of $245.57 \pm 2 \mu\text{m}$, and pattern depth of $7.54 \pm 0.2 \mu\text{m}$. Ag paste to fill part of the patterned film with conductive polymer coating and then the following parameters were obtained: a sheet resistance of $11.1 \Omega/\text{sq}$, optical transparency values at a wavelength of 550 nm was 80.31% .

Key Words: Thermal Roll Imprinting (열형 롤 각인), Ag Conductive Ink (전도성 은 잉크), Conductive Polymer (전도성 고분자), Transparent Electrode (투명 전극)

1. 서론

투명전극(transparent electrodes)은, 가시광영역의 빛을 투과하면서도 전기전도성을 가지는 기능성 박막전극으로서 LCD, PDP, OLED, FED 등의 평판 디스플레이 이외에도 터치판넬, 투명 전자파차폐막, 투명 정전기방지막, 투명발열체, 도전성 유리, 가스센서, 통신기기용 평면안테나, 열반사코팅막, 태양전지 등 광범위한 분야에 응용되고 있다.¹

투명전극은 비저항이 $1 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$ 이하, 면저항이 $10^3 \Omega/\text{sq}$ 이하로 전기전도성이 우수하고 380에서 780 nm 의 가시광선 영역에서의 투과율이

80%이상이라는 두 가지 성질을 만족시키는 박막으로서 투명전극에 사용될 수 있는 도전성 재료로서 금속, 금속산화물, 전도성고분자 및 탄소재료 등을 들 수 있다.² 은과 구리 등의 금속재료는 전도도는 우수하지만 박막으로 제조하여도 낮은 투과도 때문에 투명전극 재료로는 적합하지가 않다. 금속산화물 도전성재료의 대표적인 예는 산화인듐 주석(ITO, indium tin oxide)으로 투과도가 우수하고 저항값이 낮기 때문에 투명전극 재료로 가장 널리 쓰이고 있다.^{3,4} 하지만 이러한 ITO 의 주원료인 인듐의 가격이 급등 하고 ITO 박막의 제조를 위해 진공 증착 장비 등 고가의 장비가 필요하기 때문

에 단가가 높은 단점을 가지고 있다.⁵ 또한 플라스틱 기판에 코팅된 ITO 전극의 경우 작은 외부 충격이나 응력에도 부서지기 쉽고, 필름을 휘거나 접을 때 기계적인 안정성이 취약하며, 기판과의 열팽창계수 차에 의한 열변형으로 인해 전기적 특성이 변하는 문제점을 나타내고 있다.⁶

본 논문에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존의 ITO 를 대체할 수 있는 투명전극을 전도도가 우수한 은 페이스트(Ag paste)형태의 금속재료와 전도성 고분자를 이용하여 저저항 고투과도의 투명전극을 형성하였으며, 투명전극형성에 있어서 플라스틱 필름에 열형-롤 각인 장비를 이용하여 격자패턴을 각인한 후 은 페이스트를 닥터 블레이드(doctor blade)법으로 채우고 전도성 고분자를 스핀 코팅하여 제작 함으로서 별도의 진공이나 증착 장비 없이 상온에서 저저항 고투과도의 투명전극 필름을 형성할 수 있었다.

2. 투명전극 필름 제작

2.1 실험 재료

실험에 사용된 기판은 유연성 플라스틱 필름인 PC(Polycarbonate) (DE1-1, BAYER)를 사용하였으며 필름의 두께는 200 μm 이다. 필름별 각인 특성을 파악하기 위해 PC 필름 외에 PEN (Polyethylenemaphthalate) (TEONEXQ65FA, Dupont) PET(Polyethyleneterephthalate) (SH82, SKC)의 유연성 플라스틱 필름을 사용하였으며 각 필름의 특성은 Table 1 과 같다.

Table 1 Characteristics of plastic substrates

Substrate	Tg (°C)	Transparency (%)	CTE (ppm/C)
PC	120	> 90	20~50
PEN	150	> 85	10~20
PET	140	> 85	20~30

저저항 및 고전도도를 위해 실험에 사용한 은 페이스트는 고형분(silver contents)이 70%이며, 점도(viscosity)는 10,000cps, 비저항(specific resistivity)은 $1 \times 10^{-5} \Omega/cm$ 인 DGP-SP-11 (ANP) 은 페이스트를 사용하였다.

박막코팅에 사용된 전도성 고분자는 고형분이 1.3%이며, 점도는 50 mPa.s, PEDOT:PSS 비율(ratio)은 1:2.5(by weight)인 Clevios PH1000 (Baytron)을 사

용하였고 전도도 향상을 위해 DMSO (Dimethyl sulfoxide)를 5wt% 섞어 주었다.

열형 롤-임프린팅 공정에 사용된 패턴 스탬프는 음감광액(negative photoregister, THB)를 스핀코팅하여 건조, 노광 및 식각 등의 공정을 거쳐 패턴을 형성하였고, 이 후 전주도금을 통해 형성한 니켈 스탬프로서 열형-롤에 장착이 가능한 두께 200 μm 의 유연성 스탬프이며, 패턴 크기는 40 X 40 mm 에 패턴 선 폭(line width) 25 μm, 선 간격(channel length) 250 μm 와 패턴 높이(height) 10μm 를 갖는 격자 형태(grid mesh)의 실험용 스탬프를 설계 및 제작하였다.

2.2 실험 장비

투명전극용 은 격자 패턴을 제작하기 위한 열형-롤 임프린팅은 패턴 스탬프를 부착한 임프린팅 롤에 열을 가하고 일정 압력으로 기판을 눌러 직접적으로 채널을 형성하는 방법이다.

고온 및 고압 실험이 가능한 열형-롤 임프린팅 장비(KIMM)의 구성도는 Fig. 1 과 같으며 열형 임프린팅 롤은 유연성 스탬프를 장착할 수 있는 클릭기어(click gear) 타입으로 두 개의 서로 다른 스탬프를 장착할 수 있고, 롤 내부에 장착되어 있는 6 개의 열선에 의해 상온 ~ 200 °C까지 온도 조절이 가능하며 인쇄 속도는 1 ~ 10 mm/s 까지 설정이 가능하다. 또한 롤에 장착된 두 개의 실린더는 서보 모터(servo motor)를 사용하여 좌우 압력을 1 ~ 550kgf 까지 조절 가능하게 설계되어 있으며 하부에는 가압 롤(impression roll)로 구성된다.

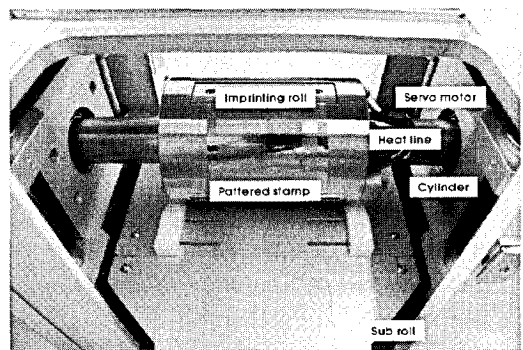


Fig. 1 Apparatus of thermal-roll imprinter

PC 필름을 열형-롤 각인장비로 각인 후 닥터블레이드를 이용하여 은 페이스트를 주입 시켰으며 필름의 스크래치(scratch)를 최소화 하기 위해 Fig.

2 와 같이 고정밀 다기능코터(multi-coater, KIMM) 장비를 사용하여 55 °의 기울기를 가지고 있는 세라믹 블레이드를 사용하였다.

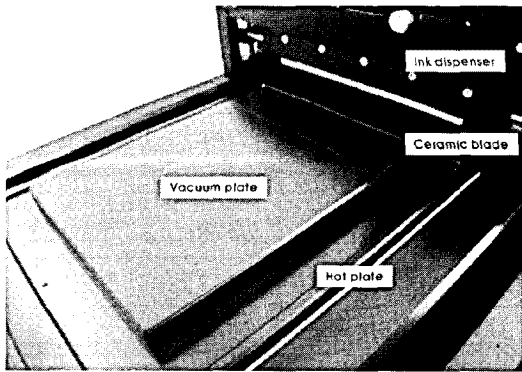


Fig. 2 Apparatus of multi-coater

행하였으며, 형성된 은 격자 패턴은 120°C에서 20min 건조시켜 주었다. 닥터 블레이드와 전도성은 페이스트를 이용해 형성된 PC 기판 위에 전도성 고분자를 스핀 코팅하여 박막을 형성하는 단계(c)를 통하여 투명전극 필름을 제작하였다. 스핀 코팅을 통해 형성된 전도성 고분자 박막을 100 °C에서 10min 동안 건조 시켜주어 투명전극을 완성하였다.

이와 같은 구조는 전도성 금속 재료를 각인된 필름 안에 형성하고 그 위에 전도성 고분자 박막을 덮어 표면 평탄도(flatness) 및 조도(roughness)를 유지시켜 평평한 평면을 제작할 수 있으므로 기존의 프린팅 공정 및 코팅방법으로 제작하던 투명전극의 문제점인 패턴 단차와 서로 다른 평탄도에 의한 다층 소자(multi-layer device) 제작에 문제점을 해결하였다.

2.3 투명전극 필름 제작 공정

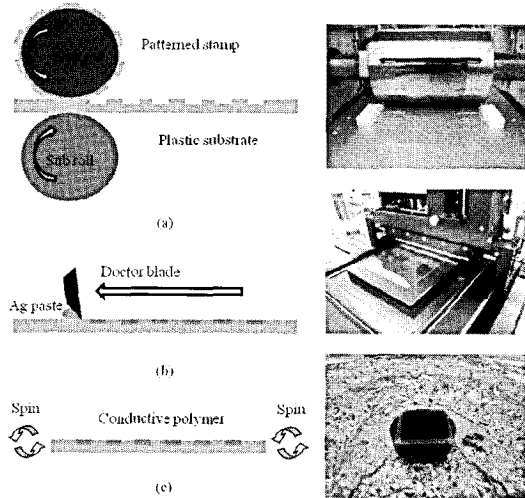


Fig. 3 Fabrication of transparent electrode: (a) imprinted mesh pattern on plastic film using thermal-roll imprinting, (b) inking conductive Ag paste on imprinted mesh pattern using doctor blade, and (c) coated conductive polymer onto preformed mesh patterned layer using spin coating

투명 전극제작 공정은 Fig. 3 과 같이 플라스틱 기판에 열형-롤 각인 장비를 이용하여 격자패턴을 각인하는 단계(a), 닥터블레이드를 이용해 은 페이스트를 각인된 격자 패턴에 충전하는 공정(b)을 수

3. 실험 결과

3.1 열형-롤 각인 특성

열형-롤 각인 공정 조건은 각인 온도(imprinting temperature)는 90 °C, 각인 속도(imprinting speed)는 1rpm 이며 실험을 통한 각 필름의 각인 깊이를 Table 2 와 같이 비교하였다.

Table 2 Result of thermal roll-imprinting test for plastic films

Substrate	Result of pattern depth (μm)		
	1 st	2 nd	3 rd
PC	7.55 ± 0.2	7.34 ± 0.2	7.41 ± 0.2
PEN	1.55 ± 0.1	1.49 ± 0.1	1.65 ± 0.1
PET	4.08 ± 0.1	4.02 ± 0.1	4.16 ± 0.1

패턴 높이가 10μm 인 유연성 스템프에서 PEN 필름은 1.55 ± 0.1 μm, PET 필름은 4.08 ± 0.1 μm 로 각각 각인되었으며, 상대적으로 열팽창계수 (coefficient of thermal expansion)가 큰 PC 필름이 7.55 ± 0.2 μm 로 각인되어 가장 좋은 각인 특성을 보였고 열팽창계수가 작은 PEN 필름이 가장 적은 변화를 보였다. 위 실험을 통하여 고무과도이며 각인율이 가장 좋은 PC 필름을 기반으로 7.55 ± 0.2 μm 의 깊이로 각인된 격자 패턴 필름을 Fig. 4 와 같이 제작하였다.

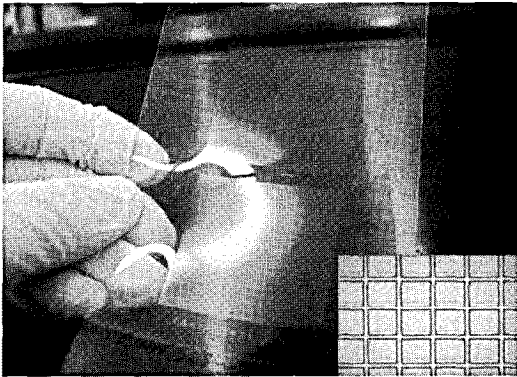


Fig. 4 Result of thermal-roll imprinted mesh pattern film

3.2 전도성 은 페이스트 충전 결과

고정밀 다기능 코터를 이용해 전도성 은 페이스트를 닥터 블레이드를 이용하여 각인된 패턴 안에 채웠으며 이는 인쇄 전자에 있어 롤-투-롤(roll-to-roll)이나 롤투플레이트(roll-to-plate)공정에서 패턴이 형성된 롤 혹은 제판에 잉크 또는 페이스트를 패턴 부분에만 채우고 나머지 부분을 제거하는 원리와 같다. 블레이드 속도는 3mm/sec, 압력은 3kgf 로 Fig. 5 와 같이 각인된 패턴안에 전도성 은 페이스트를 성공적으로 충전하였다.

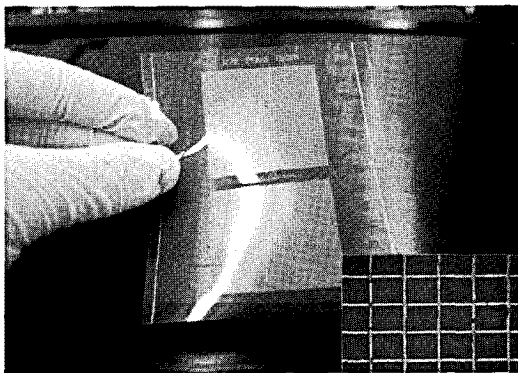


Fig. 5 Result of inked conductive Ag paste on preformed imprinted mesh pattern using doctor blade

3.3 전도성 고분자 코팅 결과

PC 필름 위에 전도성 고분자인 Clevios PH1000 를 스펀코팅 공정을 이용하여 박막을 형성함에 있어 공정 조건에 대한 면저항, 박막 두께 및 투과도를 Table 3 과 같이 비교하였다.

Table 3 Variation characteristics of thin film thickness, sheet resistance, and transparency for spin coating speeds

Condition (rpm/sec)	Sheet resistance (Ω /sq)	Transparency (%)	Thickness (nm)
500/30	41.91 \pm 3	83.70 \pm 0.3	430 \pm 2
1000/30	82.68 \pm 3	87.08 \pm 0.3	356 \pm 2
1500/30	119.07 \pm 3	92.93 \pm 0.2	118 \pm 2
2000/30	151.54 \pm 4	94.68 \pm 0.2	97 \pm 2
2500/30	175.21 \pm 4	95.22 \pm 0.2	74 \pm 2
3000/30	198.90 \pm 4	95.89 \pm 0.2	58 \pm 2
3500/30	226.51 \pm 4	96.28 \pm 0.2	34 \pm 2
4000/30	268.16 \pm 4	97.73 \pm 0.2	24 \pm 2

실험 결과 전도성 고분자의 박막 두께가 두꺼워 질수록 투과도는 감소하였지만 면저항이 낮아지는 것을 확인할 수 있으며 Fig. 6 의 결과와 같이 1500rpm 으로 30sec 공정을 진행하여 118.07 \pm 2 nm 의 박막을 형성했을 때 가장 우수한 면저항과 투과도를 얻을 수 있다.

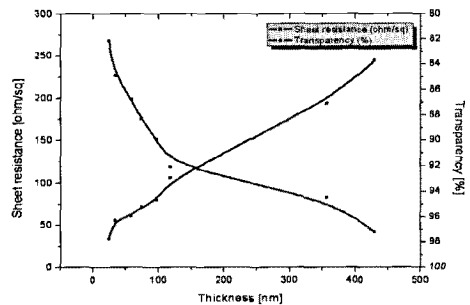


Fig. 6 Variation characteristics of sheet resistance versus transparency for thin film thickness

3.4 투명전극 필름 제작 결과

열형-롤 각인 공정과 전도성 은 페이스트를 블레이딩하여 제작된 PC 필름 위에 전도성 고분자인 Clevios PH1000 를 스펀코팅 하여 박막을 형성하여 Fig. 7 과 같이 투명전극 필름을 제작하였다.

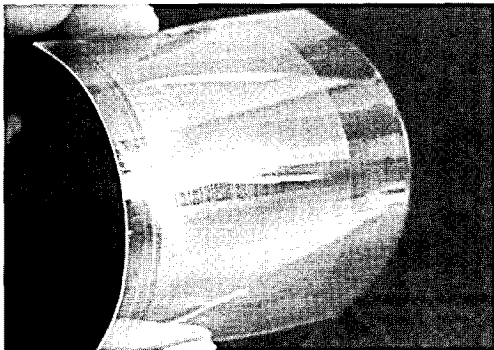


Fig. 7 Fabrication of transparent electrode film using thermal-roll imprinted Ag paste mesh pattern and coated conductive polymer

제작된 투명전극 필름의 특성을 확인하기 위하여 각 공정 단계에 대한 면저항 및 투과도를 측정하였으며 그 값의 변화를 Table 4 에 나타내었다.

Table 4 Variation characteristics of sheet resistance versus transparency for process layer

layer	Sheet resistance (Ω/sq)	Transparency (%)
PC	-	100
PC/Ag	-	87.24 ± 0.3
PC/PH1000	119.07 ± 4	92.93 ± 0.2
PC/Ag/PH1000	11.1 ± 3	80.31 ± 0.2

Table 4 에서 보듯이 프린팅 공정으로 형성된 선폭 26.69 μm 와 선간격 245.57 μm 를 갖는 은 페이스트 격자패턴과 그 위에 박막코팅된 전도성 고분자를 결합 함으로서 면저항을 119.07 Ω/sq 에서 11.1 Ω/sq 로 크게 낮아 졌다. 은 페이스트의 저저항 및 고전도도의 특성이 결합 되므로서 동일한 코팅 두께(118 nm)에서도 보다 좋은 면저항 특성을 갖게 되었다.

또한 순수한 PC 필름을 100%의 투과도로 했을 때 은 페이스트 격자 패턴을 형성한 PC 필름과 PH1000 을 형성한 PC 필름은 각각 13.75 ± 0.2%, 7.07 ± 0.2%로 투과도를 감소 시켰으며, 은 페이스트 격자 패턴과 PH1000 을 결합한 투명전극 필름의 투과도는 80.31 ± 0.2%로 나타났다.

4. 결론

ITO 를 대체할 수 있는 차세대 투명전극을 저저항 및 고전도도를 갖는 은 페이스트와, 전도성 고분자를 통해 형성 하였으며, 기존의 전도성 재료를 사용한 투명전극의 투과도 문제와 패턴 높이 편차로 인한 표면 거칠기에 대한 문제를 해결하기 위해 금속 격자 패턴을 열형-롤 각인장비와 닥터 블레이드를 통해 필름 안에 형성하였다.

또한 전도성 고분자를 사용하여 박막을 형성 함으로서 표면 저항 불균형을 해결하였으며, 면저항 11.1Ω/sq, 투과도 80.31%의 투명전극을 제작할 수 있었고, 이는 금속 재료나 산화물을 이용해 투명전극을 형성 하였던 기존의 공정보다 공정수가 줄어 들었으며, 진공 및 증착을 사용하지 않고 상온에서 손쉽게 제작이 가능하리라 판단된다.

보다 우수한 면저항 및 투과도를 갖는 투명전극 필름을 제작하기 위해서는 패턴깊이, 선폭, 선간격, 은 페이스트의 종류 및 격자구조에 대한 연구가 필요하다.

후 기

본 연구는 산업기술연구회 협동연구사업 (B551179-08-03-00)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Satas, D. and Tracton, A. A., "Coatings Technology Handbook," Marcel Dekker, 2005.
- Lee, K.-Y., Connor, S. T., Cui, Y. and Peumans, P., "Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes," Nano Lett., Vol. 8, No. 2, pp. 689-692, 2008.
- Na, S. I., Kim, S. S., Jo, J. and Kim, D. Y., "Efficient and Flexible ITO-Free Organic Solar Cells Using Highly Conductive Polymer Anodes," Adv. Mater., Vol. 20, No. 21, pp. 4061-4067, 2008.
- Nagamura, T., "Novel Materials and Devices for Molecular Electronics and Photonics," CMC, pp. 68-71, 2003.
- Forrest, S. R., "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic," Nature, Vol. 428, No. 6986, pp. 911-918, 2004.
- Topnanosys, <http://www.topnanosys.com>