♦ 특집 ♦ 인쇄전자 생산용 롤 프린팅 기술

미세표면구조가 전자인쇄에 미치는 영향

Effect of Micro Surface Structure on Printed Electronics

김승환[1], 강현욱[1], 이경헌[1], 성형진[1,✉]
Seung-hwan Kim[1], Hyun Wook Kang[1], Kyung Heon Lee[1] and Hyung Jin Sung[1,✉]

1 KAIST 기계공학과 (Department of Mechanical Engineering, KAIST)
✉ Corresponding author: hjsung@kaist.ac.kr, Tel: 042-350-3027

Manuscript received: 2010.7.16 / Accepted: 2010.8.12

The effect of micro surface structure on printing for printed electronics has been studied experimentally. The photolithography MEMS fabricationwass used to make a SU-8 molder which has micro structures on the surface, and the PDMS micro structure was fabricated by the PDMS molding method. In the aspect of printed electronics, we used silver paste conductive ink. We measured the surface energy variation on pillar microstructure. The microstructure was used to real printing experiment by a screen printing. We printed 1cm micro lines which have 30~250μm width, and checked the conductivity to sort out opened line pattern. Printability was defined by success probability of printed patterns and we found that the present microstructures improve the printability significantly.

Key Words: Printed Electronics (인쇄 전자), Micro Structure (미세 구조), Screen Print (스크린 인쇄)

기호설명

θ = Surface contact angle
Φ = Printability

1. 서론

인쇄 기술은 기존 미디어 산업에서 신문, 잡지, 서적 등의 출판물이나 글씨나 그림이 들어간 각종 인쇄물들을 빠르고 저렴하게 제작할 수 있도록 고도로 발달되어 왔다. 또한 잉크젯 프린터나 레이저 프린터 등의 대중화로인해 사무실뿐만 아니라 가정집에서도 손쉽게 desktop 으로 문서나 그림, 사진을 인쇄할 수 있게 되었다.

오늘날에는 새로운 생산 기술로서, 기존에 미디어 잉크 대신 전자잉크를 사용하여 전자제품을 인쇄하는 인쇄전자(Printed Electronics) 기술이 각광받고 있다. 기존에 반도체나 회로를 제작하던 기술인 photolithography 를 이용한 MEMS 공정은 수십 nm 의 정밀함을 가진다는 장점이 있지만, etching 공정이 들어가 재료의 낭비가 많아 공정비용이 비싸고, 인체와 환경에 해로운 화학 물질이 많이 쓰인다는 단점과 공정 과정이 길고 복잡하여 생산성을 높이는데 한계를 가지고 있다. 인쇄전자 기술은 MEMS 공정에 비해 정밀도는 떨어지지만, lithography 공정에서 발생하는 비싼 물질들의 낭비를 줄임으로써 가격경쟁력을 가질 수 있게 하고, 간단한 공정 과정을 통해서 생산 속도를 향상 시킬 수 있다는 장점으로 인해 큰 관심을 받고 있다. 현재 이 인쇄전자 기술은 여러 가지 방면으로 응용될 가능성을 가지고 있다. 먼저 친환경 차세대 에너지원으로 부각 받고 있는 태양전지 중 유기태

양전지(Organic photovoltaic : OPV)는 구조가 간단하여 인쇄 방식으로 생산하는 것이 가능하며, OLED 나 flexible display, RFID, printed batter 등 많은 응용분야가 나타나고 있다.

현재 다양한 인쇄 방법이 인쇄전자에 적용되어 연구되고 있다. 기존 미디어 인쇄에 쓰이던 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 그라비아 인쇄, 그라비아 오프셋, 에어로졸 인쇄, 플렉소 인쇄, 패드 인쇄 등등 여러 인쇄 공정이 인쇄전자에 적용되어 연구되고 있다. 그러나 전자 잉크는 기존 미디어 잉크와 달리 잉크 내에 silver paste 나 nano particle, binder, 유기 물질, 계면활성제 등이 들어있어, 잉크 특성이 다양하고 불규칙하여 전자인쇄 연구에 걸림돌이 되고 있다. 또한 미디어 인쇄에서는 가독성이 가장 중요하였던 것과 달리, 인쇄전자에서는 인쇄된 패턴의 결함이 눈에 보이지 않더라도 그 기능을 수행하지 못하면 의미가 없기 때문에 더 정확하고 완벽한 인쇄 성능이 요구된다.

여러 가지 인쇄 과정이 있지만, 모든 인쇄 과정은 잉크가 고체 표면과 접촉하고, 원하는 형태로 놓여지는 과정이라 할 수 있다. 따라서 잉크와 고체가 접촉할 때, 잉크와 고체 표면의 상호작용을 조절하는 것이 가장 핵심 기술이며, 이 상호작용은 잉크와 고체 표면의 표면에너지에 의해서 표현된다. 이 표면 에너지를 조절 위하여 사용되는 방법은 고체 표면에 화학물질 코팅, 플라즈마 표면처리, 계면활성제 첨가, electrowetting-on-dielectric (EWOD) 기술 등이 있다. 본 연구에서는 이 외에 자연에서 찾을 수 있는 표면에너지 조절 방법 중 하나인 미세 표면 구조를 이용해 보고자 한다. 자연의 연꽃 잎은 그 표면에 수많은 돌기가 있어 초소수성 표면을 가지게 되었고, 게코 도마뱀의 발가락에는 1 제곱 센티당 14000 개 이상의 섬모들이 매우 높은 표면 에너지를 가지게 하여, 어떠한 벽에도 달라 붙을 수 있는 발을 가지고 있다.

1936 년 Wenzel[1] 은 표면구조가 있는 표면에서의 표면에너지는 roughness 에 비례하여 변화한다고 주장하였다. 또한 1944 년 Cassie and Baxter[2] 는 공기가 갇힌 표면과 유체가 접촉할 때 표면에너지에 대한 식을 정립하였다. Nosonovsky and Bhushan[3] 는 미세표면구조를 이용하여 roughness 를 조절하고 이를 통해 표면에너지를 조절하였으며, Bhushan and Jung[4] 은 초소수성 잎사귀와 초친수성 잎사귀의 표면을 모사한 미세표면구조를 만드는 연구를 진행하였다. Extrand et al.[5] 은 미세표면구조가 있는 표면에서 기존 Wenzel 과 Cassie and Bexter 모델과 다른 hemi-wicking 에 의한 super wetting 현상에 관하여 연구하였다. 이밖에도 미세표면구조를 이용한 표면에너지 조절에 관한 연구는 활발히 진행되고 있으나, 대부분 순수한 물에 대한 연구여서 실제 복잡한 특성을 가진 전자잉크에 적용하긴 힘든 상황이다.

본 연구에서는 미세표면 구조로 인한 표면에너지의 변화를 실제 전자인쇄에 사용되는 전자잉크를 사용하여 알아보고, 미세표면구조를 가진 substrate 에 인쇄하였을 때, flat 한 평면에 인쇄한 것과 어떤 차이점을 보이는지에 대하여 알아볼 것이다. photolithography MEMS 공정과 PDMS molding 방법을 사용하여 PDMS 위에 미세표면구조를 제작하였다. 실버페이스트(silver paste) 잉크를 사용하여 표면 접촉각 측정 실험으로 표면 에너지 변화를 관찰하고, 스크린 인쇄 기법을 사용하여 실제 미세라인 전극을 인쇄하여 미세표면구조가 인쇄성에 어떠한 영향을 미치는지 알아볼 것이다. 그리고 전자현미경을 이용하여 인쇄된 양상을 관찰해 보겠다.

2. 실험 설계

2.1 미세표면구조 제작

인쇄되는 표면 (substrate)에 미세표면구조가 있을 시 나타나는 현상을 알아보기 위하여, 본 연구에서는 Figure 1 과 같이 photolithography 공정과 PDMS molding 기법을 이용하였다.

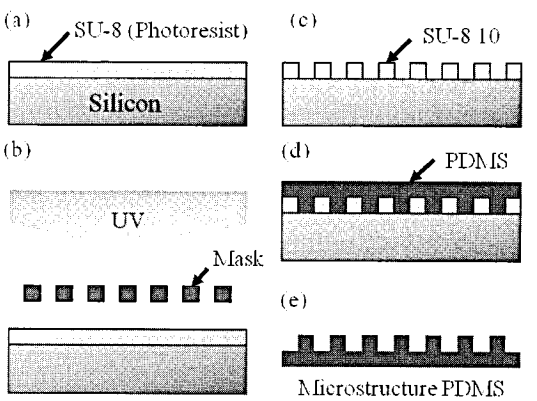

Fig. 1 Process of photolithography and PDMS molding; (a) Su-8 coating; (b) UV exposure; (c) developing PR; (d) PDMS coating;(e) : PDMS molding

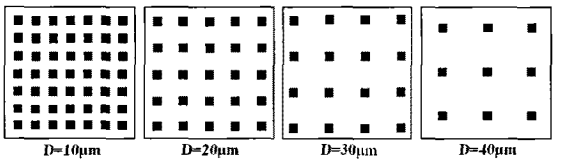

Fig. 2 Microstructure pattern mask

먼저 Silicon wafer 위에 3000rpm 으로 Microchem 사의 Su-8 10 을 3000rpm 으로 spin coating 하여 10μm 두께를 쌓는다. Soft baking 후, Fig. 2 의 pattern mask 로 masking 후 UV 노광 한다. 이후 post baking 후 develop 하여, 10μm 깊이의 미세한 정사각형 홈들이 있는 Su-8 mold 를 제작하였다. 여기에 dow corning 사의 PDMS 184-A 와 B 를 10:1 의 무게 비로 혼합한 용액을 붓고, 65℃의 오븐에서 3 시간 동안 curing 한 후 이형하여, 10μm 높이의 미세한 정사각형 기둥이 배열된 미세표면 구조를 가진 PDMS 를 제작하였다. Figure 2 는 10μm 크기의 정사각형이 10, 20, 30, 40μm 간격으로 무수히 배열된 4 가지의 pattern mask 의 모양을 보여주고 있다.

2.2 표면 접촉각 측정

인쇄 과정에서, 잉크는 여러 가지 인쇄 방법을 통해 Substrate 에 잉크가 놓여지게 된다. 인쇄 시 잉크의 거동은 표면 에너지에 의해서 정해진다고 알려져 있다. 그리고 이 표면에너지는 열역학적 평형에 의하여 (Thermodynamic equilibrium) 에 의하여 분석되며, 유체, 고체, 기체의 세가지 상의 접촉점에서 평형을 이루게 된다. 각각의 계면에서의 에너지는 다음과 같이 표현하였으며, γ_S (surface tension of the solid), γ_L (surface tension of the liquid), γ_{SL} (interfacial tension between the solid and the liquid), 평형 관계식은 다음과 같이 표현된다.

$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (1)$$

Huang et al.[6] 은 표면 접촉각의 변화에 따른 잉크 전이율의 변화에 대하여 수치해석적으로 분석하였으며, non-newtonian 유체의 잉크전이에 대하여 수치해석적 연구도 진행 중에 있다. Kang et al.[7] 은 잉크전이 과정 가시화를 통해 표면접촉각 변화에 따른 잉크전이 메커니즘에 대한 실험적 분석을 하였다.

본 연구에서는 미세표면구조에 따른 표면에너지의 변화에 대해 알아보기 위하여, 미세표면 구조를 가진 PDMS 위에서 전도성 잉크의 표면 접촉각을 측정 하기 위하여 Fig. 3 과 같이 실험 장치를 구성하였다. 실험은 표면가까이에 주사 바늘을 설치하고 tube 로 연결된 syringe pump 를 이용해서 1μL 의 잉크를 injection 해주면, 표면에서 ink 방울이 자라나게 된다. 잉크가 거동을 멈춰 평형 상태가 되면 CMOS camera 로 이를 촬영하여 표면 접촉각을 분석하였다.

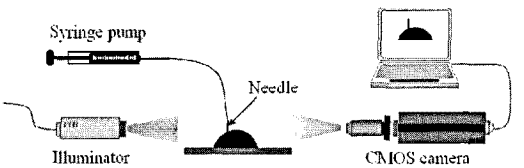

Fig. 3 Surface contact angle measurement setup

전도성 silver paste 잉크인 Paru 사의 PS-012 를 사용하였고, 100% 상태의 잉크의 점도는 18951cp 이다. Table 1 는 잉크의 사양을 보여주고 있다. 본 실험에서는 잉크의 점도를 변화시키기 Paru 사에서 제공한 ECA 희석제를 사용하여 90%wt, 80%wt 의 잉크에 대해서도 접촉각 변화를 측정하였다.

Table 1 PS-012 specification

Co.	Pigment	Solvent	Density	Pigment size
Paru	Silver flake	Ethyle Carbitol	2.65g/cc	2~17μm

2.3 스크린 인쇄 실험 및 결과 분석

미세표면구조가 인쇄에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, 인쇄전자 연구에서 주로 사용되는 스크린 인쇄 방법을 사용하였다. Figure 4 는 스크린 인쇄 과정을 보여주고 있다. 스크린 인쇄에서는 flexible 한 mesh mask 가 사용된다. 먼저 (b) 도포 과정(spreading)에서 스크래퍼를 이용하여 잉크가 mask 위에 고르게 도포한다. 다음으로 (c) 인쇄과정에서는 도포된 잉크 위로 폴리머 소재로 만들어진 squeezer 가 지나가면서 잉크를 mesh 사이로 밀어내면서 잉크가 substrate 로 전이 된다.

인쇄 전자의 인쇄물은 기존 미디어 인쇄와 달리 전도성과 같은 기능성을 가져야 한다. 따라서 본 연구에서는 미세라인을 인쇄 후 통전 테스트를 통하여, 인쇄가 성공적으로 되었는지 여부를 판단

하였고, 반복 인쇄 실험을 통해 미세라인의 선폭별 인쇄 성공 확률을 분석함으로써 인쇄성(printability)을 평가하였다. 잉크는 Paru 사의 PS-012 를 사용하고 Fig. 5 모양의 스크린 mesh 를 사용하여 1cm 의 길이를 가지고 미세 선폭(30~250μm)을 가진 전도성 라인을 인쇄하였다. 인쇄 후 100℃에서 15 분 동안 소결하여 실험을 진행하였다.

3. 실험 결과

3.1 표면 접촉각 변화

앞서 준비한 실험장치를 사용하여 미세표면구조를 가진 PDMS 위에서 잉크의 표면 접촉각을 측정하였다. 표면으로는 평평한 한 PDMS 표면과 앞서 제작한 4 가지 미세구조를 가진 PDMS 표면을

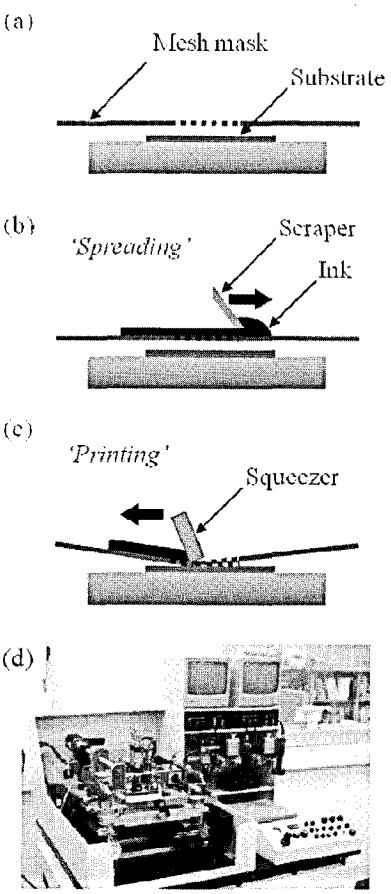

Fig. 4 (a),(b),(c) Schematic of screen printing; (d) screen printer

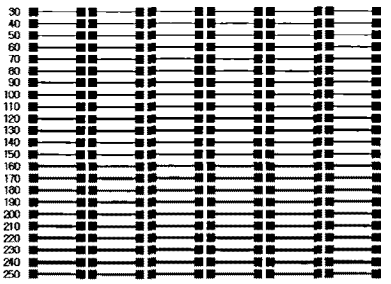

Fig. 5 Mesh mask pattern for screen print

사용되었다. 미세구조에 의한 표면 접촉각 변화와 더불어, 잉크의 특성을 변화시켜가며 실험하기 위하여, 100wt% PS-012 잉크와 ECA 첨가제를 첨가한 95wt%, 90wt%의 잉크에 대해서도 접촉각을 측정하였다. Figure 6 은 5 가지 표면에서 잉크 방울의 사진이다. 평형상태에서 잉크 방울은 모양은 구의 일부이다. 따라서 잉크의 가장자리 위의 3 점을 선택하고 그에 외접하는 원을 계산하여 표면 접촉각을 구하였다.

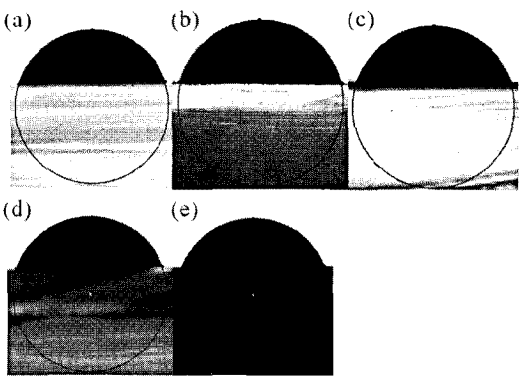

Fig. 6 Contact angle measurement of 90wt% ink; (a) on flat (71.6°); (b) on D=10μm (75.1°); (c) on D=20 μm (72.4°); (d) on D=30 μm (69.1°); (e) D=40 μm (67.9°)

Figure 7 는 미세표면구조에서 10μm 정사각기둥의 간격 즉, D 의 변화에 따른 표면에너지의 변화를 나타낸 그래프이다. 표면에너지를 나타내기 위하여 cosine 값을 나타내었다.

3 가지 잉크에서 간격이 10μm 에서 40μm 까지 증가함에 따라 표면에너지도 같이 증가하는 모습을 보였다. 또한 D=10μm 일 때는 flat 한 표면보다 오히려 표면에너지가 적게 나왔고, D=20μm 이상부터는 점차 미세표면구조 위에서의 표면에너지가

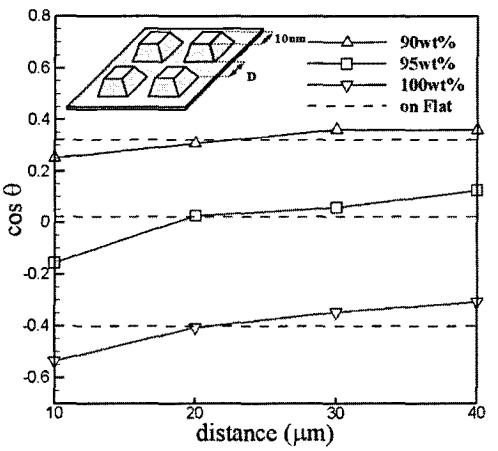

Fig. 7 cosθ vs distance

커지는 모습을 보였다. 이를 통해 미세표면구조가 표면 접촉각에 미치는 영향을 크게 두 가지로 추정하였다. 먼저 첫 번째는 미세 기둥 사이로 hemi-wicking 이 발생하여 미세표면 구조에 의해서 표면에너지가 증가하였으며, 두 번째는 잉크가 표면에서 퍼져질 때 미세 기둥의 가장자리에서 잉크가 고정되는 pinning 이 일어나기 때문에 잉크가 퍼지지는 것을 방해하게 되는데, 기둥의 간격이 좁을수록 이 영향이 강하기 때문에 D 가 작을 때는 표면에너지가 낮아지게 되었다고 판단된다. 따라서, 미세표면 구조를 통한 표면에너지 제어를 위해서는 적절한 최적조건을 찾는 것이 중요하다.

3.2 인쇄성 평가

스크린 프린터를 이용하여 미세전극패턴을 인쇄하고 그 전도성을 측정하여 미세표면구조가 있는 PDMS 위에서 인쇄성을 평가하여 보았다. 인쇄시에는 인쇄물에 부분적으로 끊어짐, 번짐현상 등이 발생할 수 있으며, 끊어짐 현상 같은 경우 회로의 끊어짐을, 번짐 현상은 회로의 합선을 유발시킬 수 있다. 따라서 이런 failure 를 최대한 줄이는 것이 중요하다. 본 실험에서는 반복적으로 1cm 길이의 라인패턴을 인쇄하고 통전테스트를 하여, 인쇄물의 인쇄 성공 여부를 판단하였다. 이로부터 인쇄 성공 확률을 전체 인쇄 횟수로부터 계산하여 인쇄성을 평가하였다. Printability Φ 는 (2)와 같이 정의 된다.

$$\Phi = \text{성공한 인쇄 횟수} / \text{총 인쇄 횟수} \quad (2)$$

미세 선폭(30~250μm)을 가진 스크린 인쇄 실험을 한 결과 110μm 이상의 패턴은 평평한 PDMS 와 미세표면구조 모두에 인쇄가 완벽히 되었지만 100μm 부터는 실패한 패턴들이 나타나기 시작하였다. 평평한 PDMS 위와 4 가지 미세표면구조 위에 선폭 별 라인패턴의 인쇄 결과를 Fig. 8 에서 보여주고 있다. 먼저 평평한 PDMS 위에서는 100μm 선폭 패턴까지는 인쇄가 잘 되는 모습을 보였으나, 90μm 부터는 급격히 Φ 값이 줄어들었고, 더 가는 패턴에서는 저조한 인쇄성을 보였다. 반면 미세표면구조가 있는 PDMS 의 경우 4 가지 모두다 80μm 선폭의 패턴까지는 높은 인쇄성을 유지하였고, 최소 50μm 까지 인쇄가 성공한 케이스가 나타나기도 하여, 미세표면구조가 인쇄성 향상에 도움을 준다고 판단된다. 미세표면구조끼리 비교해 보았을 때는 D=10μm 간격과 40μm 간격의 미세표면구조에서는 60μm 선폭 이하 패턴에서는 50% 이하의 결과를 나타내었으며, 50μm 선폭의 패턴은 인쇄되지 않았다. 가장 잘된 경우는 D=30μm 인 미세표면구조이다. 이 경우 60μm 선폭 까지는 70%이상의 성공률을 보이고, 50μm 선폭의 경우도 30%이상 인쇄가 성공하였다.

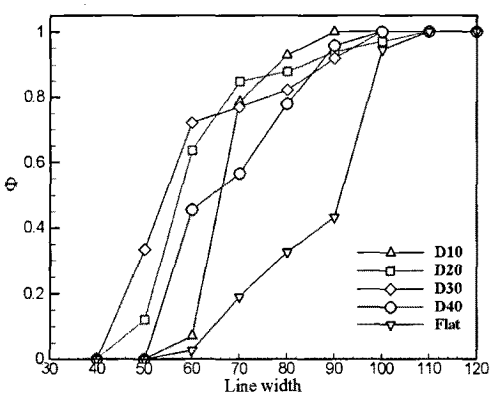

Fig. 8 printability vs line width

인쇄된 패턴들의 인쇄 양상을 관찰해보기 위하여 전자현미경으로 관찰해보았다. Figure 9 는 미세표면구조 위와 평평한 PDMS 위에서의 인쇄모습의 사진이다. 미세표면구조가 있는 경우에는 라인 패턴에 끊김이 없지만 평평한 면에 인쇄한 경우 사진과 같이 매우 불규칙하게 인쇄 된 것을 볼 수 있다. 미세구조 위에서는 미세구조가 잉크와 접촉하면서 더 많은 접촉면적을 가지게 되는 것을 볼

수 있다. 이로 인해 선이 길이 방향으로 진행함에 있어 끊김이 생길 염려가 줄어들게 되어 높은 인쇄성이 나타나게 된 것으로 판단된다. 또한 미세구조의 간격이 멀게 되면 이러한 효과가 줄어들게 되어서 끊김이 종종 발견되는 것을 확인할 수 있었다. 이로 인해 D=40μm 인 경우보다 D=20,30μm 에서 더 좋은 인쇄성이 나타난 것으로 판단할 수 있다. 그리고 D=10μm 에서는 미세패턴의 간격이 너무 좁아 잉크가 스며드는데 영향을 미쳐 안 좋은 결과가 나온 것으로 추정되며, 인쇄성을 높이는데 적합한 미세표면구조는 최적의 크기와 간격이 존재하며, 이를 조절함으로써 더 나은 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

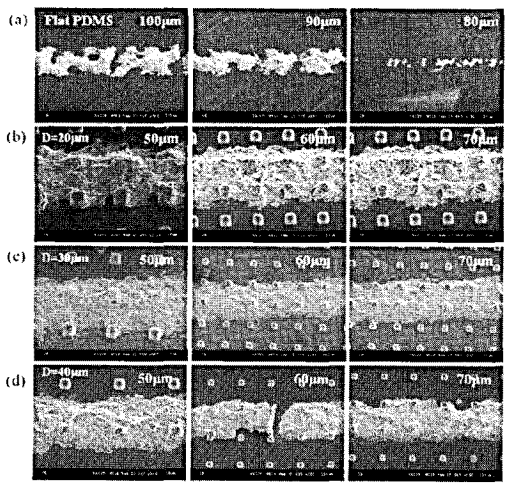

Fig. 9 SEM pictures of printed line pattern; (a) on flat PDMS; (b),(c),(d) on microstructure

4. 결론

본 연구에서는 미세표면구조가 있는 표면에 인쇄하였을 때 어떠한 영향을 끼치는지 알아보기 위한 실험과정과 결과를 기술하였다. 전자인쇄에서 실제로 사용되는 전도성 실버 잉크를 사용해서 실험하였다. 미세표면구조 위에서 전도성 실버 잉크의 표면 접촉각을 측정 및 분석하였다. 미세표면구조에 의하여 평평한 표면에 비해 표면에너지가 증가 혹은 감소함을 관찰하였고 그 원인에 대하여 고찰하였다. 스크린 인쇄 기법을 사용해 미세 선폭을 가진 라인패턴 인쇄를 통해 미세표면구조가 있는 표면 위에서 인쇄성이 향상되는 것을 확인하였으며, 전자현미경 사진으로 인쇄된 양상을 관찰하였다. 그러나 현재 사용한 PDMS 와 MEMS 공정을 사용한 미세표면구조의 제작은 실제 인쇄전자의 공정에 적용하기에는 어려운 점이 있으므로, 실제 이용되는 PET 등의 필름에 미세표면구조를 손쉽게 제작하고 응용하는 연구가 더 필요한 상황이다.

후 기

본 연구는 지식경제부 부품소재기술개발사업 (10μm 급 미세 Multi-Roll to Roll 연속 패터닝 기술), 산업기술개발사업 (R2R 인쇄 전자용 Jet-printing, 메탈젯 시스템 개발)의 지원으로 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Wenzel, R. N., "Resistance of solid surfaces to wetting by water," Ind. Eng. Chem., Vol. 28, No. 8, pp. 988-994, 1936.
2. Cassie, A. and Baxter, S., "Wettability of Porous Surfaces," Trans. Faraday Soc., Vol. 40, pp. 546 -551, 1944.
3. Nosonovsky, M. and Bhushan, B., "Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces," J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 20, No. 22, Paper No. 225009, 2008.
4. Bhushan, B. and Jung, Y. C., "Wetting, adhesion and friction of superhydrophobic and hydrophilic leaves and fabricated micro/nanopatterned surfaces," J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 20, No. 22, Paper No. 225010, 2008.
5. Extrand, C. W., Moon, S. I., Hall, P. and Schmidt, D., "Superwetting of Structured Surfaces," Langmuir, Vol. 23, No. 17, pp. 8882-8890, 2007.
6. Huang, W.-X., Lee, S.-H., Sung, H. J., Lee, T.-M. and Kim, D.-S., "Simulation of Liquid Transfer between Separating Walls for Modeling Micro-gravure-offset Printing," International Journal of Heat and Fluid Flow, Vol. 29, No. 5, pp. 1436-1446, 2008.
7. Kang, H. W., Sung, H. J., Lee, T.-M., Kim, D.-S. and Kim, C. J., "Liquid Transfer between Two Separating Plates for Micro-Gravure-Offset Printing," Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 19, No. 1, Paper No. 015025, 2009.