

전도성 잉크의 레이저 열경화 공정 시 온도에 따른 비저항 연구§

이대건* · 박용한* · 박지용* · 김동근* · 문윤재* · 문승재*† · 황준영** · 강희석**

* 한양대학교 기계공학과, ** 한국생산기술연구원

Study of Specific Resistance of Conductive Ink According to Temperature During Laser Sintering Process

Dae-Geon Lee*, Ji-Young Park*, Yong-Han Park*, Dong-Keun Kim*, Yoon-Jae Moon*,
Seung-Jae Moon*†, Jun-Young Hwang** and Heui-Seok Kang**

* Graduate School of Mechanical Engineering, Hanyang Univ.

** Korea Institute of Industrial Technology

(Received May 31, 2012; Revised November 2, 2012; Accepted November 3, 2012)

Key Words: Inkjet Printing(잉크젯 프린팅), Conductive Ink(전도성 잉크), Laser Sintering(레이저 열경화), Temperature Calculation(온도 계산)

초록: 본 연구에서는 전도성 잉크의 레이저 열경화 공정시 은 나노입자 잉크의 레이저 열경화 공정 온도를 수치해석하였다. 유리기판 위에 잉크젯 프린팅을 이용하여 인쇄한 은 나노 입자 잉크를 532 nm 파장의 CW 레이저를 각기 다른 세기로 60초 동안 조사하여 가열하였다. 온도계산을 위해서, 열생성항에 들어가는 반사율을 구하였고, 레이저 조사 중 실시간 은 나노입자 잉크의 비저항을 측정하였다. 온도 계산은 2차원 열전도 방정식에 Wiedemann-Franz law 를 적용하였다. 그 결과, 레이저 조사로 인해 인쇄된 잉크의 온도가 상승할수록 비저항이 떨어지는 결과를 확인하였다.

Abstract: In this study, the two-dimensional transient temperature of printed Ag nanoparticle ink during continuous wave laser sintering was calculated. Ag nanoparticle ink was printed on a glass substrate by inkjet printing. Then, a 532-nm continuous wave laser with different laser intensities was irradiated on the printed Ag nanoparticle ink for 60 s. During laser irradiation, the *in-situ* specific resistance of the sintered ink was measured. To obtain the transient temperature of the sintered ink during the laser sintering process, a two-dimensional transient heat conduction equation was derived by applying the Wiedemann-Franz law. It was found that the specific resistance of the sintered ink decreased with an increase in the sintering temperature of the printed ink.

- 기호설명 -

ρ_{glass} : 유리 밀도
 $C_{p,glass}$: 유리 비열
 T_{glass} : 유리 온도
 k_{glass} : 유리 열전도도
 ρ_{ink} : 은 나노입자 잉크 밀도
 $C_{p,ink}$: 은 나노입자 잉크 비열

T_{ink} : 은 나노입자 잉크 온도
 k_{ink} : 은 나노입자 잉크 열전도도
 Φ : 은 나노입자 잉크 비저항
 γ : 광투과 깊이
 σ : 전기전도도
 I : 레이저 세기
 R_s : s-편광 반사율
 R_p : p-편광 반사율
 $R(T)$: 반사율
 ψ_{ink} : 샘플의 저항
 L_{ink} : 샘플의 길이
 A_{ink} : 샘플의 단면적
 n : 굴절률
 k : 소광계수

§이 논문은 2012년도 대한기계학회 마이크로/나노공학부문 춘계학술대회(2012. 5. 17.-18., KIMM) 발표논문임.

† Corresponding Author, smoon@hanyang.ac.kr

© 2013 The Korean Society of Mechanical Engineers

1. 서론

인쇄전자기술은 기존의 여러 단계를 요하는 복잡한 포토 리소그래피 공정을 대신하기 위해 개발되었으며, 기판 위에 금속을 함유한 전도성 잉크를 직접 노즐로 분사하여 패터닝하는 기술이다. 기판 위에 인쇄된 전도성 잉크의 금속입자들은 프린터의 노즐에서 원활한 분사를 위하여 계면활성제에 의하여 분리되어 있기 때문에 높은 저항을 가진다. 따라서, 전기도선으로서의 기능 발현이나 향상을 위하여는 열경화 공정이 필요하다.⁽¹⁾

현재 가장 많이 사용되는 가열로 열경화 공정은 시간이 오래 걸리며, 온도에 민감한 기판을 손상시키는 등 여러 단점이 있다.^(2,3) 가열로 열경화 공정의 단점을 보완하기 위해 여러 대안들이 연구되고 있으며, 최근에는 레이저를 이용한 공정에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 레이저 열경화 공정은 인쇄된 잉크부분만을 가열하고, 공정 시간이 짧기 때문에 기판의 손상을 최소화 할 수 있다.

전도성잉크의 가열로 열경화 공정 시 온도에 따라 전기전도도가 향상된다는 것은 Lee⁽⁴⁾에 의해 입증되었다. 전도성잉크의 레이저 열경화 공정 또한, 잉크의 전기전도도 변화는 온도가 주요한 원인이다. 하지만, 레이저 열공정시 직접적으로 온도를 제시하는 연구는 아직 미비한 상황이다. Biery⁽⁵⁾는 기판에 금 나노입자 잉크를 잉크젯 프린팅하는 동시에 레이저 소결을 같이하는 실험을 수행하였다. Chiolerio⁽⁶⁾는 기판에 은 나노입자 잉크를 프린팅 한 후 레이저와 전열기를 사용하여 열경화시, 레이저 열경화법이 더 효율이 좋다는 결론을 내었다. 이와 같이, 기존의 인쇄된 금속 나노입자 잉크의 레이저 열경화 관련 연구에서는 온도예측에 관한 내용이 부족한 상황이다.

본 연구에서는 잉크젯 프린터로 인쇄된 은 나노입자를 함유한 전도성 잉크의 레이저 열경화시 잉크의 온도를 2 차원 열전도 방정식을 사용하여 계산하였다. 또한 온도에 따른 잉크의 최종 비저항 변화를 알아보았다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 전도성 잉크는 ANP 사의 DGP-40LT-15C 로서 34 wt% 의 은 나노입자를 함유하고, 나노입자의 평균 지름은 약 50 nm 이다. 기판은 Samsung-Corning 사의 Eagle-XG 유리 기판을 사용하였다. 기판의 표면오염방지와 기판 위에 인

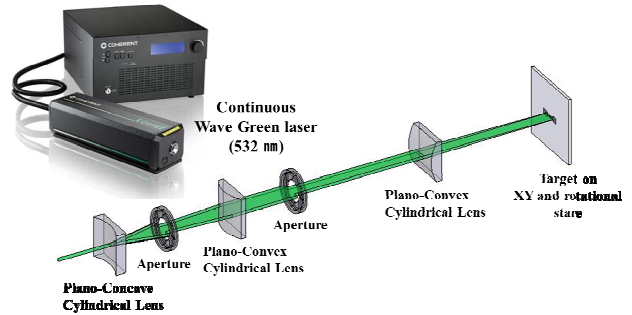


Fig. 1 Schematic diagram of laser sintering system

쇄한 잉크의 형상을 균일하게 하기 위해 아세톤 용액과 IPA(Iso Propyl Alcohol) 용액에 기판을 넣고, 각각 1200 초 동안 초음파세척을 하였다. 그리고 가열로 안에서 423K 의 온도조건하에 900초 동안 건조하였다.

온도에 따른 은 나노입자 잉크의 반사율을 알기 위해서, E-flex 사의 SC-80P 스핀코터를 사용하여 유리기판 위에 전도성 잉크를 스핀코팅하였다. 샘플의 두께는 10 μm 로 컨트롤 되었고, 323, 373, 423, 473, 523K 의 온도조건하에 1800초 동안 가열로 안에서 열경화 하였다. 그리고, 샘플의 소광계수와 굴절률은 엘립소미터를 이용하여 측정하였다.

레이저 열경화시 비저항을 측정할 샘플을 만들기 위해서, 유리기판 위에 Dimatix 사의 DMP-2831 을 이용하여 프린팅하였다. 실험모형의 크기는 3000 \times 130 \times 0.36 μm (길이 \times 폭 \times 높이)이고, 패드는 1000 \times 1000 μm 로 인쇄하였다. 패드 부분은 저항측정 시 큰 오차를 발생시킬 수 있으므로, 패드부분을 먼저 인쇄 후 가열로에서 523K 의 온도조건하에서 1800초 동안 열경화 하였다. 그 후 인쇄한 샘플들을 가열로에서 323K 의 온도조건하에서 1800초 동안 건조하였다.

Figure 1은 나노입자 잉크의 레이저 열경화를 위한 실험 구성도이다. Coherent 사의 Verdi-V5 532 nm CW 레이저로 은 나노입자 잉크를 열경화하였다. 레이저 빔은 실험 샘플의 크기에 맞추어 타원 형태로 집광하여 조사하였으며 이를 위해 평면 볼록렌즈, 평면원통 볼록렌즈 등을 사용하였다. 레이저 조사시간과 레이저 빔의 위치를 조절하기 위해 셔터와 자동이송장치가 사용되었고, 레이저 열경화동안 실시간으로 은 나노입자 잉크의 저항을 측정하기 위해 Agilent 사의 L4411A 멀티미터를 마이크로 포지셔너와 프로브 팁을 결합하여 사용하였다. 멀티미터와 셔터의 시간 조절은 Stanford Research System 사의 DG535 신호발생기를 사용하였다. 레이저 빔의 파워는 Coherent 사의 파워 미

터 FieldMax-II를 사용하여 측정하였다.

유리기판 위에 인쇄된 은 나노입자 잉크는 상온에서 레이저 열경화 하였다. 레이저세기는 121, 222, 348, 467 W/cm²이고, 60초 동안 조사하였다. 레이저 열경화 후 비저항을 얻기 위해, 은 나노입자 잉크의 단면적을 Kla tencor 사의 Alpha step IQ 를 사용하여 측정하였다.

2.1 반사율 계산

532 nm 파장에서 은 나노입자 잉크의 광학물성치인 소광계수와 굴절률을 엘립소미터를 이용하여 측정하였다. 전도성 잉크의 최대 광투과 깊이는 23 nm 이고 파장 430 nm 에서 나타났다. 전도성잉크의 두께는 300 nm 이기 때문에 무한체 모델로 가정할 수 있다. 반사율 $R(T)$ 은 s-편광과 p-편광 반사율의 평균으로 나타낸다. 만약 입사각이 0° 라면 R_s 와 R_p 는 똑같다. 이는 실제 레이저 열경화 실험에서와 같은 경우라 할 수 있다. 반사율을 구하는 식은 다음과 같다.⁽⁷⁾

$$R(T) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (1)$$

Table 2 Parameter values used in numerical calculation.

Parameter	Value	Unit
h	10	W/m ² K
σ	5.67×10^{-8}	W/m ² K ⁴
ρ_{ink}	5400	kg/m ³
$C_{p,ink}$	245	J/kgK
ϵ_{ink}	0.01~0.02	-
k_{glass}	1.05	W/mK
ρ_{glass}	2600	kg/m ³
$C_{p,glass}$	840	J/kgK
ϵ_{glass}	0.92	-
I	121~467	W/cm ²
d_{ink}	130	μm
t_{ink}	350~460	nm
d_{glass}	2.4	cm
t_{glass}	0.63	mm

2.2 레이저 열경화시 온도 계산

은 나노입자 잉크의 레이저 열경화시 온도계산을 수행하기 위해서, 실시간으로 측정된 저항을 전기전도도로 변환해야 한다. 전기전도도를 구하는 관계식은 다음과 같다.

$$\sigma = \frac{1}{\Phi} = \frac{1}{\psi_{ink}} \left(\frac{L_{ink}}{A_{ink}} \right) \quad (2)$$

전기전도도 데이터는 Wiedemann-Franz law 에 적용된다. Wiedemann-Franz law 는 온도가 아주 낮지 않을 때 금속에서 열전도도와 전기전도도의 비가 온도에 비례하며, 그 비례상수는 특정한 금속에 관계 없이 일정함을 말하고 있다. Wiedemann-Franz law 는 다음과 같다.⁽⁸⁾

$$k_{ink} = L_{silver} \cdot \sigma \cdot T_{ink} \quad (3)$$

로렌츠 수 (Lorentz number) L_{silver} 은 2.37×10^{-8} WΩ/K²의 값을 가진다.⁽⁸⁾ 온도계산을 위해서, 은 나노입자 잉크의 2차원 열전도 방정식을 사용하였다.

$$\rho_{ink} C_{p,ink} \frac{\partial T_{ink}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_{ink} \frac{\partial T_{ink}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_{ink} \frac{\partial T_{ink}}{\partial y} \right) + S \quad (4)$$

열생성항 S 는 다음과 같다.

$$S = I \cdot (1 - R(T)) \cdot \gamma \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{w_{ax}^2}\right) \cdot \exp(-\gamma \cdot y) \quad (5)$$

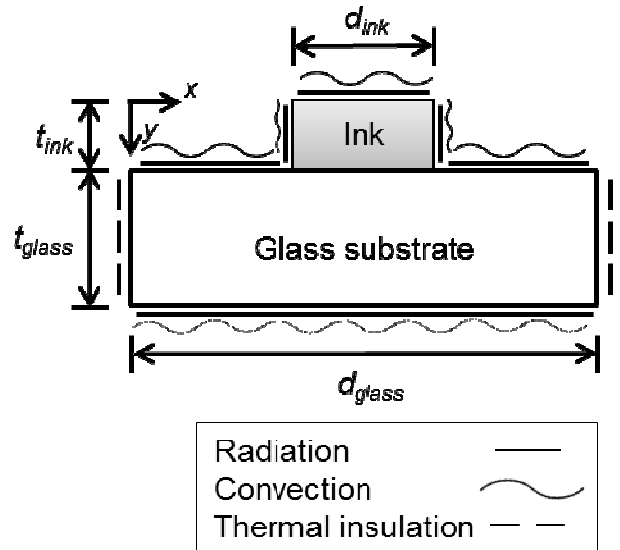


Fig. 2 Schematic diagram for temperature calculation

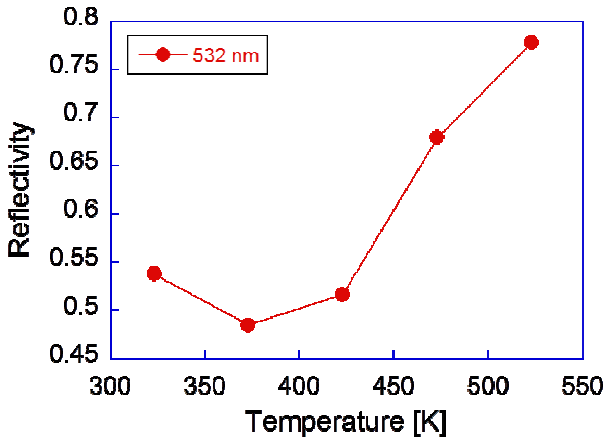


Fig. 3 Reflectivity of the sintered ink at wave length of 532 nm with various temperatures

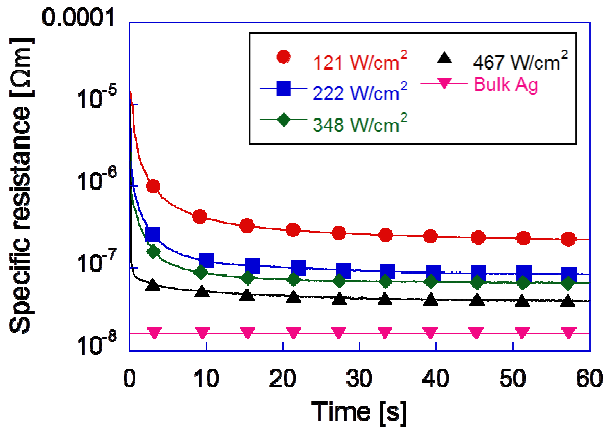


Fig. 4 Specific resistance of the sintered ink for 60 s with variation of laser intensities

유리기판의 2 차원 열전도 방정식은 다음과 같다.

$$\rho_{glass} C_{p,glass} \frac{\partial T_{glass}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_{glass} \frac{\partial T_{glass}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_{glass} \frac{\partial T_{glass}}{\partial y} \right) \quad (6)$$

은 나노입자 잉크의 상변화 방정식은 고려하지 않았다. 실험에 사용한 은 나노입자의 지름이 50 nm 이상이므로, 은의 녹는점 1233K에 가깝기 때문이다.⁽⁹⁻¹¹⁾ 온도 계산 모델은 Figure 2에 나타내었다. 복사과 대류 열전달 경계조건을 은 나노 입자 잉크와 유리기판 표면에 적용하였고, 유리기판의 옆면은 단열조건을 적용하였다. 온도계산시 사용된 프로그램은 콤솔 멀티피직스 4.2를 사용하였으며, 온도 계산에 사용한 물성치 값은 Table 2에 표시하였다. 은 나노입자 잉크와 유리기판의 메쉬의 수는 온도계산에 영향을 주지 않도록 충분히 고려하여, 잉크는 7472, 유리기판은 14418을 각각 적용하였다. 초기 온도 값은 300K 을 사용하였다.

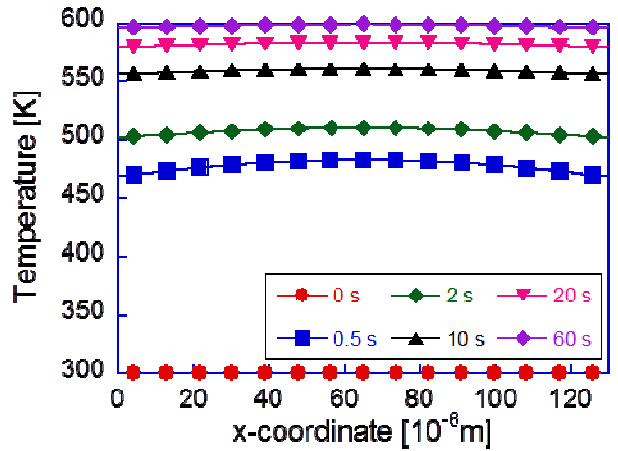


Fig. 5 Transient temperature distribution along the top surface of ink for 60 s at laser intensity of 467 W/cm²

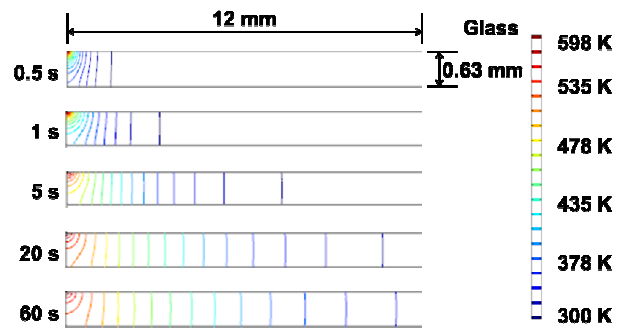


Fig. 6 Cross-sectional temperature distribution of the glass substrate for 60 s at laser intensity of 467 W/cm²

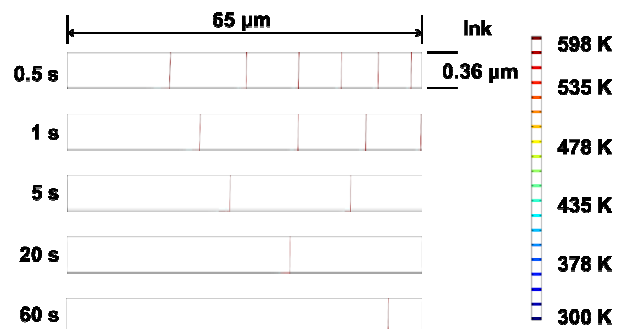


Fig. 7 Cross-sectional temperature distribution of the ink for 60 s at laser intensity of 467 W/cm²

3. 실험 결과

Figure 3은 온도에 따른 532 nm 파장에서의 은 나노입자 잉크의 반사율을 보여준다. 온도가 올라갈수록 반사율은 점점 올라가는 것을 확인할 수 있다. 이는 온도가 상승하면서 은 나노입자 잉크 잉크가 은의 형태로 가까워지므로 반사율이 증가하

Table 3 Specific resistance of the sintered ink at room temperature with variation of laser intensities

Laser intensity [W/cm^2]	Specific resistance [$\mu\Omega\text{cm}$]
121	18.5
222	8.2
348	4.8
467	3.6

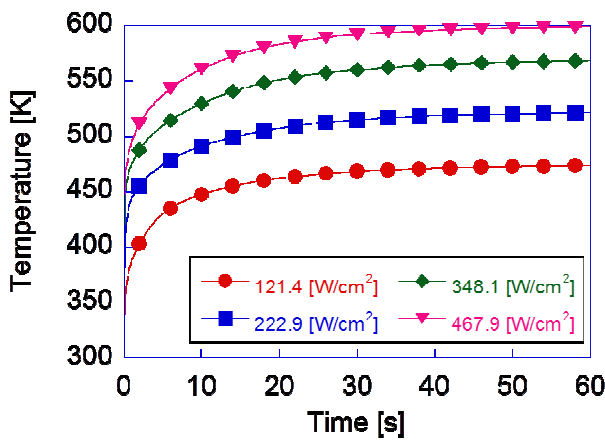


Fig. 8 Transient temperature of the sintered ink at top center point of ink for 60 s with variation of laser intensities

는 것으로 보인다.

Figure 4는 레이저 열경화시 실시간으로 측정된 잉크의 비저항 그래프이다. 레이저 세기가 상승할수록 잉크의 비저항이 은의 비저항 값으로 가까워지는 것을 확인 할 수 있다. 레이저 조사가 끝난 후, 상온에서 측정된 잉크의 최종 비저항 값은 Table 3에 표시하였다. 레이저세기 467 W/cm^2 일 때 3.6 $\mu\Omega\text{-cm}$ 를 얻었고, 이 값은 은의 비저항 1.62 $\mu\Omega\text{-cm}$ 의 2.2 배이다.

Figure 5는 레이저 세기 467 W/cm^2 일 때 잉크의 표면 위에서의 시간에 따라 변하는 온도 분포를 보여준다. 온도 분포의 형태가 곡선인 이유는, 잉크의 양 옆이 공기 중에 노출돼서 냉각되기 때문이다. 온도는 시간이 지날수록 일정온도로 수렴하는 것을 확인할 수 있다. Figure 6은 레이저 세기 467 W/cm^2 일 때 유리기판의 시간에 따른 온도 분포를 보여준다. 공정시간이 지날수록, 열은 전도에 의해 유리기판의 바닥과 옆면으로 빠져나가는 것을 확인할 수 있다. Figure 7은 레이저 세기 467 W/cm^2 일 때 은 나노입자 잉크의 시간에 따른 온도 분포를 보여준다. 잉크의 두께가 0.36 μm 로 매우 얇기

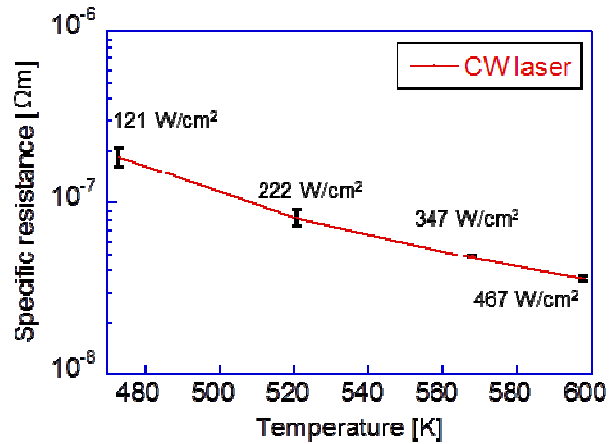


Fig. 9 Specific resistance of the sintered ink measured at the room temperature

때문에 온도 차이가 거의 없는 것을 확인 할 수 있다. Figure 8은 잉크의 표면 위 중앙 위치에서의 시간에 따른 온도변화를 보여준다. 이 위치에서 잉크의 최고 온도변화를 확인하였다. 레이저 세기가 121 W/cm^2 에서 467 W/cm^2 로 증가할수록, 잉크의 최종온도는 473K에서 598K으로 상승하였다. 최소 온도는 121 W/cm^2 일 때 464K이고, 최대 온도는 467 W/cm^2 일 때 598K으로 확인하였다. 은의 녹는점 1233K보다 낮은 온도에서 열경화 된 것을 확인함으로써, 은 나노입자 잉크의 상변화식을 적용할 필요가 없다는 것을 알 수 있다. 이는 레이저 열경화시, 은 나노입자를 둘러싸고 있는 계면 활성제가 제거되면서, 불안정한 나노입자들이 표면확산에 의해서 이송과 융합이 일어나는 것으로 예상된다.^(12,13)

계산한 온도 데이터로부터 레이저 열경화 온도에 따른 최종 비저항 그래프인 Figure 9를 유추하였다. 비저항 데이터는 레이저 열경화가 끝난 후, 상온에서 측정된 최종 비저항 값이다. 온도에 따른 비저항의 상관계수 R은 0.945의 값을 얻었다. 각각의 표준오차 값은 2.28⁻⁸, 8.82⁻⁹, 6.36⁻¹⁰, 1.15⁻⁹이다. 온도가 474K일 때 은 나노입자 잉크의 비저항이 18.5 $\mu\Omega\text{-cm}$ 였지만 온도가 상승하면서 비저항이 3.6 $\mu\Omega\text{-cm}$ 까지 감소하는 것을 확인할 수 있다. 온도가 상승할수록 은의 비저항에 가까워지는 것을 확인할 수 있다. 이는 격자확산에 의하여 나노입자간 치밀함이 증가하므로 비저항이 낮아지는 걸로 예상된다.^(14,15)

4. 결론

본 연구에서는 은 나노입자 잉크의 레이저 열경

화 공정 시, 2차원 열전도 방정식에 Wiedemann-Franz law 를 적용하여 온도를 계산하였다. 레이저 세기가 121 W/cm^2 에서 585 W/cm^2 까지 증가할수록, 온도는 464K 에서 598K 까지 상승하였다. 121 W/cm^2 일 때 최소 온도 464K 을 확인하였고, 467 W/cm^2 일 때 최고 온도 598K 을 확인하였다. 잉크의 비저항은 온도 598K 일 때(레이저 세기 467 W/cm^2), 가장 낮은 값인 $3.6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 를 얻었다.

후 기

본 연구는 지식경제부 후원을 통해 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) 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," *J.J.A.P.*, Vol. 49, pp. 05EA09.
- (2) Lee, H. H., Chou, K. S. and Huang, K. C., 2005, "Inkjet Printing of Nanosized Silver Colloids," *Nanotechnology*, Vol. 16, pp. 2436~2441.
- (3) van Osch, T. H. J., Perelaer, J., De Laat, A. W. M. and Schubert, U. S., 2008, "Inkjet Printing of Narrow Conductive Tracks on Untreated Polymeric Substrates," *Adv. Mater.*, Vol. 20, pp. 343~345.
- (4) Lee, H. H., Chou, K. S. and Huang, K. C., 2005, "Inkjet Printing of Nanosized Silver Colloids," *Nanotechnology*, Vol. 16, pp. 2436~2441.
- (5) Bieri, N. R., Chung, J., Haferl, S. E., Poulidakos, D. and Grigoropoulos, C.P., 2003, "Microstructuring by Pring and Laser Curing of Nanoparticle Solutions," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, pp. 3529~3531.
- (6) Chiolerio, A., Maccioni, G., Martino, P., Cotto, M., Pandolfi, P., Rivolo, P., Ferrero, S. and Scaltrito, L., 2011, "Inkjet Printing and Low Power Laser Annealing of Silver Nanoparticle Traces for the Realization of Low Resistivity Lines for Flexible Electronics," *Microelectronic Eng.*, Vol. 88, pp. 2481~2483.
- (7) Modest, M. F., 1993, "Radiative Heat Transfer," McGraw Hill, 1, pp. 61.
- (8) Kittle, C., 2007, "Introduction to Solid State Physics," *John wiley & Sons, Inc.*, **8**, pp. 156.
- (9) Luo, W., Hu, W. and Xiao, S., 2008, "Size Effect on the Thermodynamic Properties of Silver Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, pp. 2359~2369.
- (10) Yang, C. C. and Li, S., 2007, "Investigation of Cohesive Energy Effects on Size Dependent Physical and Chemical Properties of Nanocrystals," *Phys. Rev. B*, Vol. 75, p. 165413.
- (11) Buffat, P. and Borel, J. P., 1976, "Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles," *Phys. Rev. A*, Vol. 13, p. 2287
- (12) Jak, M. J. J., Konstapel, C., Kreuningen, A. C., Verhoeven, J. and Frenken, J. W. M., 2000, "Scanning Tunneling Microscopy Study of the Growth of Small Palladium Particles on $\text{TiO}_2(110)$," *Surf. Sci.*, Vol. 457, pp. 295~310.
- (13) Datye, A. K., Xu, Q., Kharas, K. C. and Mccarty, J. M., 2006, "Particle Size Distributions in Heterogeneous Catalysts: What do They Tell us About the Sintering Mechanism?," Vol. 111, pp. 59~67.
- (14) Zeng, P., Zajac, S., Clapp, P. C. and Rifkin, J. A., 1998, "Nanoparticle Sintering Simulations," *Materials Science and Eng.*, Vol. A252, pp. 301~306.
- (15) Perelaer, J., Smith, P. J., Mager, D., Soltman, D., Volkman, S. K., Subramanian, V., Korvink, J. G. and Schubert, U. S., 2010, "Printed Electronics: the Challenge Involved in Printing Devices, Interconnects, and Contacts Based on Inorganic Materials," *J. Mater. Chem.*, Vol. 20, pp. 8446~8453.