



배선 함몰 전극의 배선 소결공정 최적화에 따른 전기적 특성 향상

안원민, 정성훈, 김도근*

재료연구소 표면기술연구본부 플라즈마공정연구실

Improving Conductivity of Metal Grids by Controlling Sintering Process

Wonmin Ahn, Sunghoon Jung, Do-Geun Kim*

Plasma Processing Technology Department, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwondaero, Changwon, Gyoungnam 51508, Korea

(Received August 4, 2015 ; revised August 24, 2015 ; accepted August 26, 2015)

Abstract

To substitute indium tin oxide (ITO), many substituents have been studied such as metal nanowires, carbon based materials, 2D materials, and conducting polymers. These materials are not good enough to apply to an electrode because these exhibit relatively high resistance. So metal grids are required as an additional electrode to improve the conductivities of substituents. The metal grids were printed by electrohydrodynamic printing system using Ag nanoparticle based ink. The Ag grids showed high uniformity and the line width was about 10 μm . The Ag nanoparticles are surrounded by dispersants such as unimolecular and polymer to prevent aggregation between Ag nanoparticles. The dispersants lead to low conductivity of Ag grids. Thus, the sintering process of Ag nanoparticles is strongly recommended to remove dispersants and connect each nanoparticles. For sintering process, the interface and microstructure of the Ag grid were controlled in 1.0 torr Ar atmosphere at around 400°C of temperature. From the sintering process, the uniformity of the Ag grid was improved and the defects on the Ag grids were reduced. As a result, the resistivity of Ag grid was greatly reduced up to $5.03(\pm 0.10) \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. The metal grids embedded substrates containing low pressure Ar sintered Ag grids showed 90.4% of transmittance in visible range with 0.43 Ω/\square of sheet resistance.

Keywords : Metal embedded substrate, Sintering, Ag grid, Conductivity, Transfer

1. 서 론

나노기술, 정보기술 및 디스플레이기술의 급격한 발전으로 인해 언제 어디서나 정보를 쉽게 접할 수 있는 정보화 시대에 접어들고 있으며, 정보화 시대를 이끄는 정보화 기기로써 변형이 자유로우며, 유연하고 웨어러블한 정보전자 기기의 필요성이 날로 커지고 있다¹⁾. 이러한 유연하고 웨어러블한 전자기기를 위해서는 유연한 디스플레이나 조명 등이 필수적이고 유연한 배터리 또는 자가발전이 가능한

태양전지, 나노제너레이터 등의 개발이 필수적이다. 유연 전자기기의 다양한 구성품 중 디스플레이, 조명, 태양전지 등의 광입출력 소자에 있어서 투명전극은 핵심 소재 중의 하나이다. 특히 유연 전자소자에 적용하기 위해서는 유연한 모습을 보이면서도 기존의 투명전극보다 낮은 저항을 가지는 새로운 투명전극의 개발이 요구되고 있다. 기존에 투명전극으로 가장 많이 사용되고 있는 ITO는 90% 이상의 높은 가시광 영역 투과도와 10 Ω/\square 이하의 낮은 면저항을 가진다는 장점이 있지만, 기계적인 특성이 좋지 못하여 유연 정보전자 기기에 적용하기 어려운 문제가 있다. 이를 해결하기 위해 유연성을 가지는 투명전극, 그래핀, 탄소나노튜브, 은 나노와이어와 같은 대체 투명전극을 개발 중에 있다. 이

*Corresponding Author : Do-Geun Kim

Plasma Processing Technology Department, Korea Institute of Materials Science
E-mail : dogeunkim@kims.re.kr

투명전극은 높은 유연성을 보이지만 실질적인 면저항과 투과도가 ITO에 미치지 못하는 문제가 존재한다¹⁴⁾. 또한 대형화되는 디스플레이, 조명이나 태양전지에 적용하기 위해서는 기존 ITO를 뛰어넘은 면저항, 투과도를 가지는 유연 투명전극의 개발이 필요한 실정이다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 전도도가 높은 금속배선을 얇게 형성하여 보조전극으로 도입함으로써 기존 투명전극의 전기적 특성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다^{4,6)}. 이러한 금속배선을 인쇄 공정으로 형성하게 되면, 값비싼 진공장비를 도입할 필요가 없고, 포토 리소그래피를 이용한 패터닝 공정이 필요없어짐에 따라, 공정원가를 절감할 수 있다.

금속 보조배선의 인쇄에 사용되는 전도성 페이스트는 전도성 필러, 바인더, 용매 등으로 구성되어 있으며, 오늘날에는 나노 크기의 전도성 필러를 이용한 나노페이스트에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 나노 크기의 입자는 분산 안전성을 위하여 분산제로 둘러싸여 있지만, 나노 입자 사이의 접촉저항을 증가시켜 전도성을 저하시키는 원인이 된다. 하지만 분산제를 완벽하게 제거하기 위해서는 200°C 이상의 높은 소결 온도가 필요하게 되고 이는 유연 기판을 손상시킬 수 있는 높은 온도이다. 그렇기 때문에 분산제를 제거하여 나노 입자간의 접촉저항 문제를 해결하면서 기판 사용에 제한이 없는 효과적인 소결 공정이 요구된다. 현재 열적인 소결^{7,8)}에서부터 광 소결⁹⁻¹¹⁾ 및 마이크로파 소결^{12, 13)}, 전기적 소결¹⁴⁾과 상온 소결¹⁵⁻¹⁸⁾ 등 다양한 소결 방법을 통하여 전도성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 Electrohydrodynamic (EHD) 인쇄 방법을 적용하여 균일한 선 폭, 선 높이를 가지는 배선을 형성하였다. 우선 배선을 고온 열처리가 가능한 평평한 기판 위에 형성하고 열처리를 진행하여 배선을 소결한다. 소결된 배선 상 열 또는 자외선 등에 경화 가능한 고분자 물질을 일정한 두께로 코팅하여 경화를 진행한다. 마지막으로 이를 배선이 형성된 기판으로부터 이형하게 되면 경화된 고분자와 배선이 함께 이형이 되고, 표면 거칠기는 기판의 거칠기를 따르게 된다. 본 방법을 통해 인쇄 배선의 고온 열처리를 수행할 수 있었고, 배선으로 인한 표면 거칠기의 문제를 해결할 수 있었다¹⁹⁾. 금속 나노입자 배선의 열처리시의 온도, 분위기를 조절하여, 배선이 잘 이형될 수 있게 하였고, 이와 동시에 $3.26 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ 의 낮은 비저항의 배선을 얻을 수 있었다. 이 배선을 배선 함몰형 유연기판의 제작에 적용하여, 95%의 투과도에서 $2.01 \Omega/\square$,

90%의 투과도에서 $0.43 \Omega/\square$ 의 매우 낮은 저항의 투명전극을 제작할 수 있었다.

2. 실험방법

본 실험에 적용한 표면처리 방법은 본 연구자들의 사전 연구 결과에 상세히 기술되어 있다¹⁹⁾. 배선 함몰 유연기판 제작 공정으로는 그림 1(a)와 같다. 사전 표면처리 된 실리콘 웨이퍼 기판 상에 EHD 시스템을 이용하여 1.5 kV의 노즐-기판 사이 전압, 1 mm의 노즐-기판 사이 거리, 0.5 $\mu\text{l}/\text{min}$ 유량, 3000 mm/s 속도로 배선 인쇄를 수행하였다. 실리콘 웨이퍼 상 인쇄된 배선은 Rapid Thermal Annealing (RTA)을 통해 30분 동안 열처리를 진행하였다. 이 때 소결은 대기압 상태와 약 1.0 torr의 저압 Ar 분위기에서 각각 수행하였다. 열처리 공정 진행 후 소결된 배선 위에 폴리이미드 (PI-080-051,

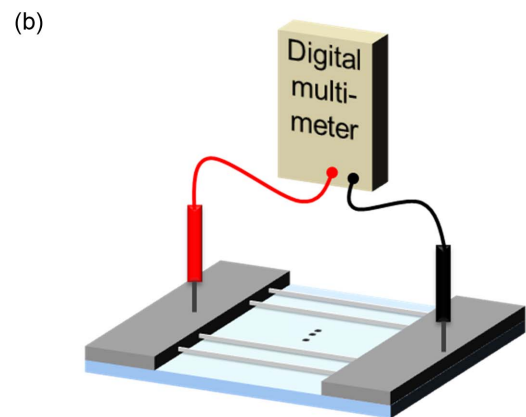
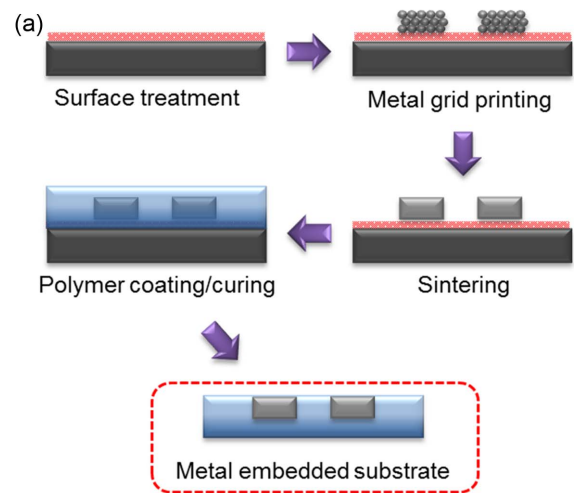


Fig. 1. (a) Schematic diagram of fabrication method of metal embedded substrate. (b) Resistance measurement by digital multi-meter.

VTEC)를 닥터 블레이딩 공정을 통해 400 μm 균일한 높이로 코팅을 수행하였고, 200°C의 온도로 60분 경화하였다. 실리콘 웨이퍼 기판상 경화된 폴리이미드를 기판으로부터 물리적인 힘을 가해 기판과 분리를 하여 배선 합몰형 기판을 완성시켰고, 이 때 기판의 두께는 약 40 μm 이다. 은 배선의 높이와 굵기는 알파 스텝(P-11, Tencor)을 이용해 측정했다. 비저항은 한 방향으로 형성된 일정한 길이의 은 배선 양 끝에 접촉패드를 형성하고, 디지털 멀티미터를 이용하여 선저항을 측정 후, 계산을 통해 값을 구했다(그림 1(b)). 4 Point Probe (RSP-2400, DasolENG) 방법을 통해 배선의 면저항을 측정하였다. 배선의 투과도는 UV-vis-NIR Spectrophotometer (Cary 5000, Varian)을 이용해 가시광선 영역대에서 측정을 수행하였다. TGA 분석을 통해서 대기중과 Ar 분위기에서의 은 나노잉크의 무게 변화를 측정하여 유기물의 제거 정도를 살펴보았다. Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, JSM-7001F)와 Focused Ion Beam (FIB, NE02)를 통해 배선의 표면 상태와 단면을 확인하였다. Ar 이온빔을 이용해 배선을 깊이 방향으로 식각하면서 Auger Electron Spectroscopy (AES)를 측정하여 원소 조성 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 인쇄한 배선의 높이를 측정한 결과이다. 배선의 높이는 $1.27(\pm 0.32)$ μm 정도를 보이고 폭은 $9.8(\pm 0.1)$ μm 이고, 배선의 단면적은 8.04 μm^2 이다. 그림 2(b)는 소결 온도에 따른 대기과 1.0 torr의 저압 Ar 분위기에서의 은 나노 잉크의 비저항 측정 결과이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 비저항이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 400°C의 대기 중에서 열처리한 은 나노 잉크의 비저항이 $7.12(\pm 0.37) \times 10^{-6}$ $\Omega\cdot\text{cm}$ 이며, 400°C, Ar 분위기에서 열처리한 은 나노 잉크의 비저항이 $5.03(\pm 0.10) \times 10^{-6}$ $\Omega\cdot\text{cm}$ 로 Ar 분위기에서의 열처리한 은 나노 잉크의 비저항이 더 낮은 것을 보였다. 그림 2(c), (d)의 SEM 사진을 보면 대기 중에서 소결한 배선은 균열이 존재하지만 1.0 torr의 Ar 분위기에서 소결한 배선은 그러한 것이 보이지 않고, 이 것이 비저항의 차이를 보이는 원인이다. 그림 3은 사용한 은 나노 잉크의 대기과 1.0 torr의 저압 아르곤 분위기에서 각각 측정한 TGA 결과를 무게 감소율을 피팅한 결과이다. 120°C 정도에서의 급격한 무게 감소는 은 나노 잉크 내의 용매가 증발하여 보이는 것이고 이는 두 시편 모두 공통으로 나타난다. 대

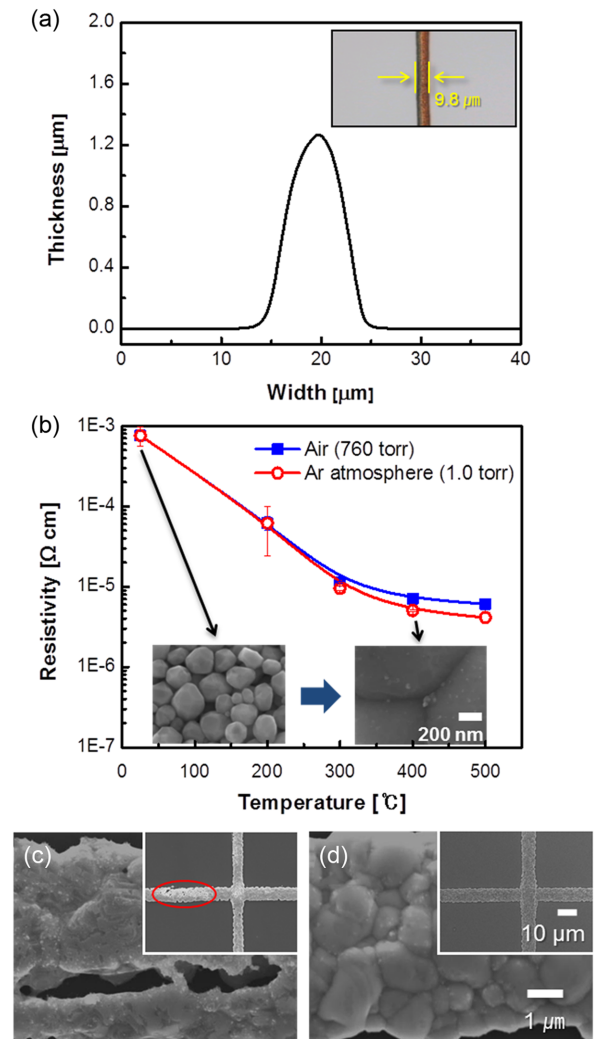


Fig. 2. (a) Thickness and width of Ag grids by surface profiler before sintering process. Inset is an optical microscope image. (b) Resistivity of Ag grids according to sintering temperature. All sintering processes were performed for 30 minutes. (c) SEM images of Ag grids sintered at 400°C in air and (d) sintered at 400°C in 1 torr of Ar atmosphere.

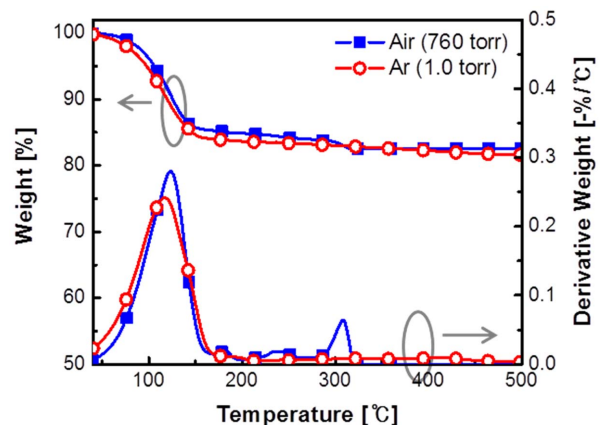


Fig. 3. Weight loss and weight loss derivative of Ag nano ink depending on temperature

기 중에서 측정된 시편의 경우 300°C에서 급격한 무게 감소가 관찰되는 반면, 저압 Ar 분위기에서는 특별한 변화가 관찰되지 않았다. 대기 중에서 300°C가 넘어가면 은 나노 잉크 내의 유기물이 급격히 대기 중의 산소와 반응하여 기체 상태가 되어 날아가는 현상으로써, 이로 인해 배선에 균열을 발생을 시키게 된다. 반면 저압 Ar 분위기에서는 유기물의 산화가 급격히 일어나지 않아 큰 기공이 존재하지 않고 은 나노 입자가 응집이 잘 되었음을 확인할 수 있다. 따라서 저압 Ar 분위기에서 소결을 진행하게 되면 더 밀집도가 높은 배선을 형성할 수 있고, 이로 인해 대기 중에서 소결을 수행한 배선보다 더 낮은 비저항을 보이게 된다.

소결한 배선을 FIB를 이용해 단면을 관찰해 보면 대기 중 소결된 배선은 바닥과의 밀착이 아주 잘 되어 있음을 알 수 있다(그림 4(a)). 반면 저압 Ar 소결된 배선은 바닥과 배선 사이에 하나의 층이 존

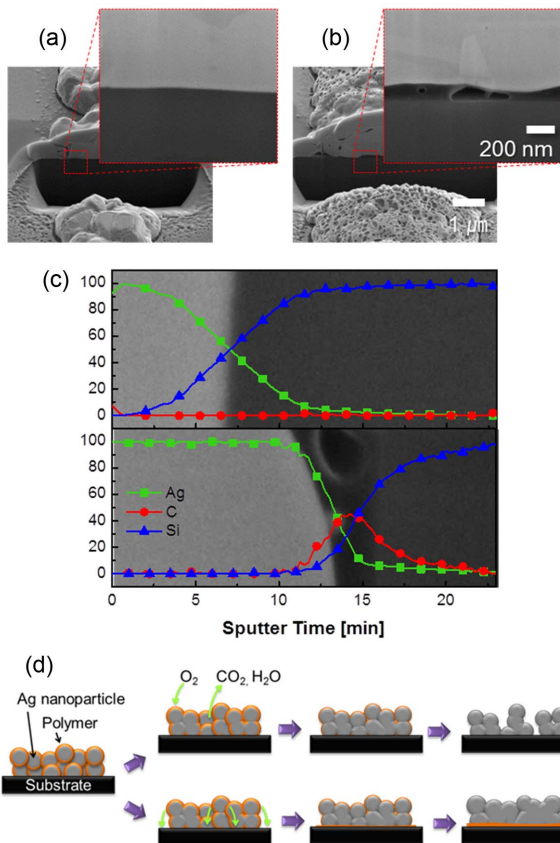


Fig. 4. (a) Cross sectional SEM image of Ag grids sintered at 400°C in air condition and (b) sintered at 400°C in 1 torr of Ar atmosphere. (c) AES depth profiles of Ag grids sintered at 400°C in air (top) and in 1 torr of Ar atmosphere (bottom). (d) Schematic diagram of polymer behaviors when they are sintered in air and Ar atmosphere.

재함을 확인할 수 있다(그림 4(b)). 이 층을 확인하기 위해 배선을 깊이 방향으로 식각을 하면서 AES를 통해 원소 조성 분석을 한 결과가 그림 4(c)에 나타나 있다. 대기 중 소결된 배선은 Ag와 바닥 기판인 Si만 검출되었다. 이는 은 나노 잉크 내의 유기물이 열처리 중에 대기 내의 산소에 의해 날아갔음을 확인할 수 있다. 반면 저압 Ar 소결된 배선은 Ag와 Si 사이에 유기물 층이 존재함을 알 수 있다. 이것은 열처리 과정 수행 중 은 나노 잉크 내의 유기물이 모두 제거되지 않고 아래쪽으로 흘러내려 갔음을 추측할 수 있다(그림 4(d)). 이러한 소결 분위기에 따른 유기물 층의 존재 여부는 배선 합몰형 기판을 제작할 때 배선의 이형성과 큰 연관을 가지게 된다.

대기 중에서 소결된 배선과 저압 Ar 분위기에서 소결된 배선을 사용해 각각 배선 합몰형 기판을 제작했다. 배선이 소결된 실리콘 웨이퍼 기판 상 폴리이미드를 코팅하고 경화시킨 후 이형을 수행했다. 그림 5(a)에는 대기 중 소결된 배선의 이형 후 사진이다. 대기 중 소결된 배선은 실리콘 웨이퍼 상에 그대로 존재하여 이형이 되지 않음을 알 수 있다. 반면 저압 Ar 소결된 배선의 이형 후 사진을 보면 실리콘 웨이퍼에서 이형이 잘 되어 배선 합몰형 기판이 잘 형성됨을 확인할 수 있다(그림 5(b)). 이는 배선과 실리콘 웨이퍼 사이의 남아있는 유기물 층이 이형층으로 작용 하였음을 의미한다. 따라서 400°C 정도의 고온 소결시, 저압 Ar 소결을 도입함으로써 대기 중에서 소결한 배선에 비해 29% 낮은 비저항을 가지는 배선을 얻을 수 있었고, 동시에 바닥 기판과의 이형성 또한 확보할 수 있었다.

이러한 저저항, 이형 가능한 배선을 이용하여 배선 합몰형 기판을 제작하였다. 사각 격자 패턴으로 배선 간격 200 μm, 500 μm, 1000 μm, 2000 μm의 배선 합몰 기판을 각각 제작하였다. 그림 6은 제작한 배선 합몰형 기판의 투과도, 면저항 그래프이고, 표 1에 자세히 나타나 있다. 이 때 투과도는 기판을 제외한 배선 전극만의 투과도이다. 1000 μm 간격의 배선은 97.7%, 2.40 Ω/□의 투과도와 면저

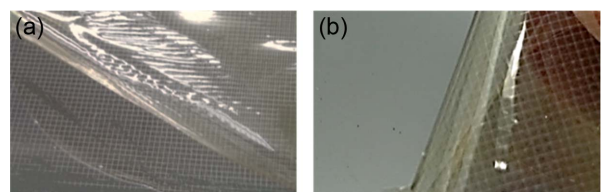


Fig. 5. Detachment images of polyimide from Si wafer with Ag grids sintered in (a) air and (b) 1.0 torr of Ar atmosphere

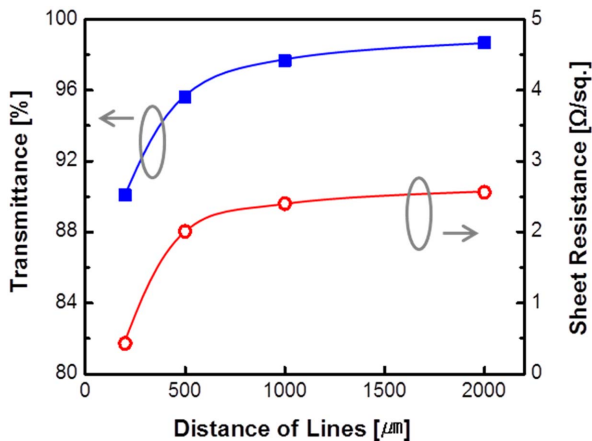


Fig. 6. Transmittance and sheet resistance of metal grids embedded substrate

Table 1. Transmittance and sheet resistance of metal embedded substrate.

Line distance	200 μm	500 μm	1000 μm	2000 μm
Transmittance (%) (at 550 nm)	90.38	95.62	97.66	98.67
Sheet resistance ($\Omega/\text{sq}/$) (Ar 400°C)	0.43 (± 0.03)	2.01 (± 0.69)	2.40 (± 1.64)	2.56 (± 1.80)

항을 보이고, 이는 배선 간격이 좁아짐에 따라 감소하여 200 μm 간격의 배선은 90.4%의 투과도와 0.43 Ω/\square 의 면저항을 보임을 확인하였다. 이는 현재 가장 많이 사용되는 투명전극인 ITO의 90%, 10 Ω/\square 의 투과도, 면저항 값을 확연히 뛰어넘은 값이다.

4. 결 론

본 연구에서는 금속배선을 고온에서 소결하여 낮은 비저항을 가지고, 이형이 가능한 배선 함몰형 기판을 제작하였다. 400°C 이상의 고온에서 소결을 함에 따라 200°C에서 소결한 배선에 비해 비저항을 확연히 향상시킬 수 있었고, 소결 분위기를 조절하여 바닥 기판으로부터 이형성을 가지는 배선을 제작할 수 있었다. Ar 저압 분위기에서 소결을 수행함으로써, 소결 도중 균열 발생을 억제하여 5.03 (± 0.10) $\times 10^{-6}$ $\Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항을 보이는 금속 배선을 제작하였고, 은 나노잉크 내에 있는 유기물이 기판과 배선 사이로 흘러내려 이형층의 역할을 함으로써 실리콘 웨이퍼로부터 이형성 또한 확보할 수 있었다. 이렇게 소결된 배선을 배선 함몰형 기판 제작에 활용한 결과 투과도 97.7%, 면저항 2.40 Ω/\square , 투과도 90.4%에서 면저항 0.43 Ω/\square 의 전도성과 투과도가 매우 우수한 투명전극을 제작할 수 있었다.

References

- Han-Ki Kim, News & Information for Chemical Engineers, 28 (2010) 1.
- S. I. Na, S. S. Kim, J. J. Kim, D. Y. Kim, Adv. Mater., 20 (2008) 4061.
- Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. M. Meskamp, K. Leo, Adv. Funct. Mater., 21 (2011) 1076.
- J. S. Yu, I. Kim, J. S. Kim, J. Jo, T. T. L. Olsen, R. R. Sondergaard, M. Hosel, D. Angmo, M. Dorgensen, F. C. Krebs, Nanoscale, 4 (2012) 6032.
- Y. Galagan, E. W.C. Coenen, S. Sabik, H. H. Gorter, M. Barink, S. C. Veensta, J. M. Kroon, R. Andriessen, P. W.M. Blom, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 104 (2012) 32.
- Y. Galagan, J.M. Rubingh, R. Andriessen, C. C. Fan, P. W. M. Blom, S. C. Veensta, J. M. Kroon, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 95 (2011) 1339.
- J. R. Greer, R. A. Street, Acta Mater., 55 (2007) 6345.
- K. Park, D. Seo, J. Lee, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 313 (2008) 351.
- H. S. Kim, Sanjay R. Dhage, D. E. Shin, H. Thomas Hahn, Appy. Phys. A, 97 (2009) 791.
- S. Hong, J. Yeo, G. Kim, H. Lee, J. Kwon, H. Lee, P. Lee, S. H. Ko, ACS Nano, 7 (2013) 5024.
- J. Yeo, G. Kim, S. Hong, M. S. Kim, D. Kim, J. Lee, H. B. Lee, J. Kwon, Y. D. Suh, H. W. Kang, H. J. Sung, J. H. Choi, W. H. Hong, J. M. Ko, S. H. Lee, S. H. Choa, S. H. Ko, J. Power Sources, 246 (2014) 562.
- J. Perelaer, B. J. Gans, U. S. Schubert, Adv. Mater., 18 (2006) 2101.
- J. Perelaer, M. Klokkenburg, C. E. Hendriks, U. S. Schubert, Adv. Mater., 21 (2009) 4830.
- M. L. Allen, M. Aronniemi, T. Mattila, A. Alastalo, K. Ojanpera, M. Suhonen, H. Seppa, Nanotechnology, 19 (2008) 175201.
- D. Wakuda, M. Hatamura, K. Suganuma, Chem. Phys. Lett., 441(2007) 305.
- D. Wakuda, K. S. Kim and K. Suganuma, Scripta Mater., 59 (2008) 649.
- S. Magdassi, M. Grouchko, O. Berezin, A. Kamyshny, ACS Nano, 4(4) (2010) 1943.
- M. Grouchko, A. Kamyshny, C. F. Mihailescu, D. F. Anghel, S. Magdassi, ACS Nano, 5(4) (2011) 3354.
- S. Jung, S. Lee, M. Song, D. G. Kim, D. S. You, J. K. Kim, C. S. Kim, T. M. Kim, K. H. Kim, J. J. Kim, J. W. Kang, Adv. Eerg. Mater., 4 (2014) 1300474