1 3차원 프린팅용 기능성 나노 소재 연구 동향

글_정 선 호 책임연구원 | 한국화학연구원 그린화학소재연구본부

1. 서론

3차원 프린팅 기술은 다양한 응용분야로의 적용가능성으로 인해 넓은 범주의 연구분야에서 많은 관심을 이끌고 있다 [1, 2]. 몰드 또는 마스크 등을 활용하는 정형화되어 있는 기존 공정 기술과는 다른 3차원 프린팅 기술은 복잡 형상을 손쉽게 제작할 수 있다는 특징적인 장점을 가지고 있다 [3-5]. 현재 다양한 3차원 프린팅 공정 기술이 제안되어져 오고 있으며, 각기 다른 장점과 한계점을 가지고 있다.

가장 보편적으로 많이 알려진 3차원 프린팅 기술은 fused deposition modeling (FDM) 공정 기술이다 (그림 1). FDM은 가장 보편화되어 있는 기술인 동시에 가장 저렴하게 접근할 수 있는 3차원 프린팅 공정 기술이다. 일반적으로 고분자 필라멘트가 주재료로 사용되며, 프린터 헤드내부에서 가열된 상태로 사출되어 자유 형상 구조물의 제작을 가능케 한다. 40 um 내외의 해상도까지 구현이 가능하다고 알려져 있다.

고분자소재의 3차원 구조화를 가능케 하는 다른 프린팅 기술은 micro-stereolithgraphy (MSL) 공정이다 (그림 2). 광경화성 고분자 레진이 주재료로 사용이 되며 자외선이 조사되면서 한 층에서의 구조화가 이루어진다. 이와 동시에 구조물이 부착되는 스테이지가 수직으로 움직이면서 광경화 공정이 진행되고, 이로

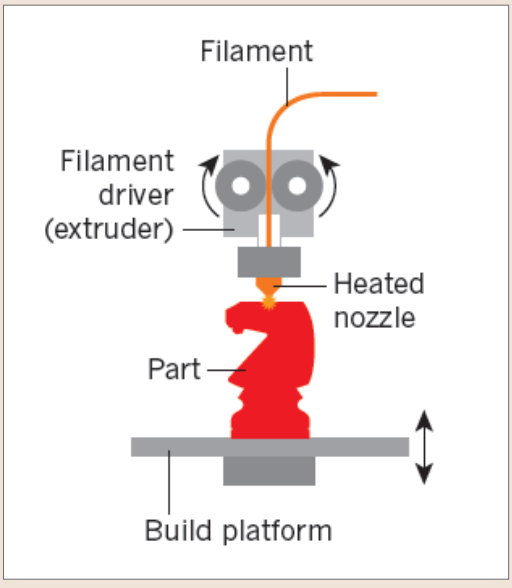

그림 1 ▸ Fused deposition modeling (FDM) 공정 기술 [1].

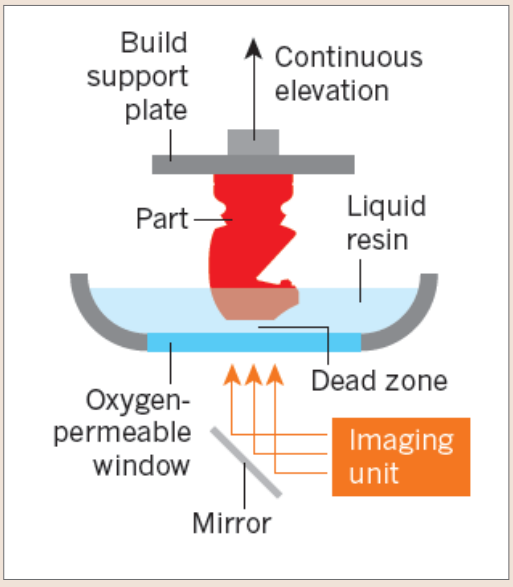

그림 2 ▸ Micro-stereolithography (MSL) 공정 기술 [1].

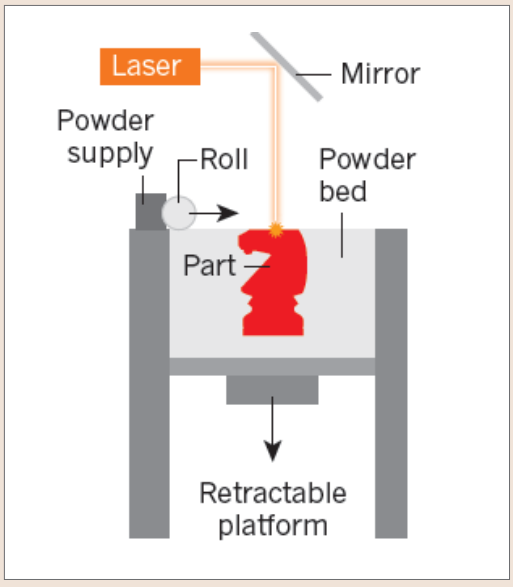

그림 3 ▸ Selective laser sintering (SLS) 공정 기술 [1].

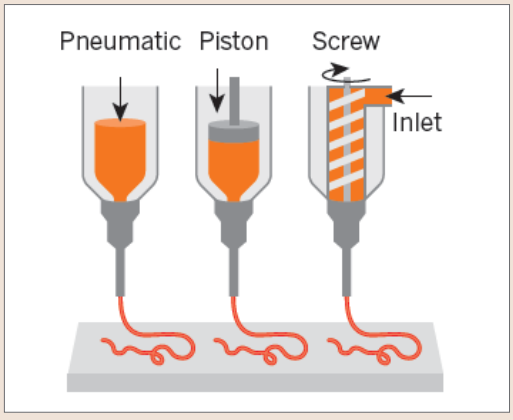

그림 4 ▸ Direct-ink write (DIW) 공정 기술 [1].

인해 3차원 구조가 형성된다. 고분자 소재의 3차원 구조화가 가능한 3차원 프린팅 공정 기술은 다양한 필러소재가 함유됨에 따라 다양한 기능성 3차원 구조물을 형성할 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만, 3차원 구조화가 형성되는 기본적인 원리기 때문에, 함유될 수 있는 필러 소재의 함량이 제한적이고 이로 인해 기능성 소재의 물성 발현 역시 제한적이다.

금속 소재의 3차원 구조화를 위해 가장 보편적으로 사용되는 공정 기술은 selective laser sintering (SLS)이다 (그림 3). 평탄화 과정과 함께 공급되는 금속 입자층에 레이저를 선택적으로 조사하고, 금속입자간의 소결거동을 유도하여 한 층에서의 패턴을 형성한다. 입자 bed가 한 층 내려오는 동시에 새로운 금속 입자층이 형성되고 선택적 레이저 소결이 진행되는 일련의 과정이 반복적으로 이루어짐으로 인해 3차원 구조물이 형성된다. 금속 입자의 소결을 위해서는 상당히 높은 온도에서의 소성을 가능케하는 고에너지 레이저 조사가 필요하며, 이로 인해 고가의 장비가 요구되는 동시에 다른 고분자소재와의 하이브리드화가 힘들다는 특징을 가지고 있다.

소재에 대한 제약 없이 3차원 구조화를 진행할 수 있는 프린팅 공정 기술은 direct-ink write (DIW)이다 (그림 4). DIW 공정 기술은 2차원 프린팅 공정에서 흔히 사용되는 잉크를 기반으로 하는 3차원 프린팅 공정이다. 나노 입자,

고분자, 탄소 소재를 포함하는 다양한 소재를 기반으로 고점도 잉크를 제조하고, 잉크의 유변 특성을 조절을 통해 3차원 구조화를 용이하게 제어할 수 있다. 압력이 인가되는 노즐에서는 shear thinning 거동을 제어하여 노즐에서 원활한 토출을 유도하고, 고점도 잉크 소재의 높은 yield strength 특성을 이용해 형성된 구조물의 형상이 유지되도록 하는 것이 기본적인 원리이다. 소재의 제약이 없는 동시에 간단한 공정을 통해 3차원 구조물을 형성할 수 있다는 장점을 가진다. 고점도 잉크의 유변학적 특성 제어가 가장 중요한 공정변수라는 점이 특징이다.

본고에서는 다양한 소재를 기반으로 하는 DIW 3차원 프린팅 공정 기술에 대해서 보다 심도있게 살펴보고자 한다.

2. 탄소 소재 3차원 프린팅 연구 동향

DIW 공정을 통해 연구되고 있는 탄소 소재는 주로 탄소 나노 튜브 또는 그래핀/그래핀 산화물이다. 이러한 탄소 소재들은 높은 전도성 및 특유의 구조로 인해 다양한 응용 분야로의 적용이 시도되고 있다. 대표적으로 고전도성 특성을 이용한 전극 소재로의 활용이 많이 시도되고 있다. 노즐 계면에서의 용매 증발로 인한 3차원 구조화가 가능한 3차원 노즐 프린팅 공정 기술을 이용하여 탄소 나노 튜브 및 그래핀 소재의 3차원 전극 형성 기술이 보고되었다 [6, 7]. 하지만, 단일 탄소 소재의 전기 전도성이 우수할지라도 구조화된 벌크 내부에서의 전기 전도성은 탄소 소재간의 연결도에 의해서 좌우된다. 3차원 프린팅을 통해 형성된 전극 구조물 내에서 탄소 소재는 점접촉 또는 면접촉을 통해서 연결되고, 높은 접촉 저항으로 인해 전체 구조체의 전기적 저항이 높은 한계점을 지니고 있다. 고품위 그래핀 잉크 소재를 기반으로 2차원 잉크젯 프린팅 공정을 이용해 패턴을 형성한 뒤 급속 광소성 공정을 통해 얻어진 카본전극의 경우 256 S/cm의 높은 전기전도도를 가질 수 있음이 보고되었다 [8]. 하지만, 급속 광소성 공정은 사용 가능한 유연 플라스틱 기판이 제한적이며, 고전도성 3차원 프린팅 급속광소성 카본전극에 대한 보고는 극히 제한적이다.

최근에 고전도성 회로전극이 아닌 슈퍼캐패시터용 전극으로의 3차원 프린팅 카본 전극이 보고되고 있다 [9]. 전기이중층 형성이 기본 기구인 슈퍼캐패시터에서 요구되는 전극의 요구물성은 전해질과의 계면에서 축적된 전하가 원활이 이동할 수 있는 전기 전도성과 전해질과의 많은 계면을 형성하기 위한 기공구조이다. 그래핀 산화물은 슈퍼캐패시터 전극으로 활용이 가능한 기공구조를 가지고 있다고 알려져 있다. 그림 5에서 확인되듯이, 그래핀 산화물과 높은 전도성을 가지는 그래핀 nanoplatelet를 카본소재로 이용하고, 유변특성을 제어하기 위해 실리카 필러를 증점제로 첨가하여 잉크를 제조하였다. DIW 3차원 프린팅 공정을 이용하여 3차원 카본 전극을 제작하였다. 분리막의 양단에 3차원 카본전극을 형성함

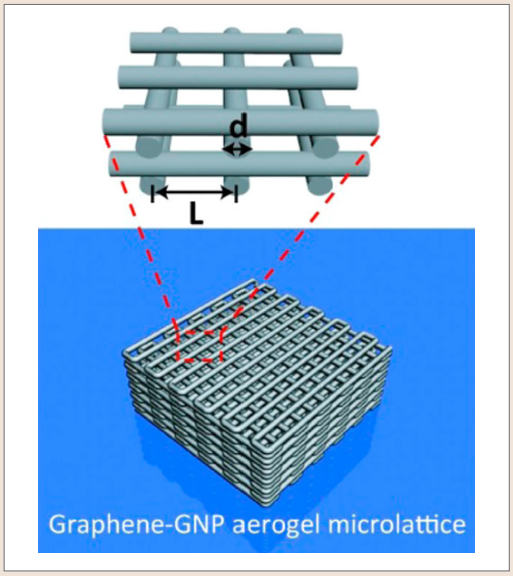

그림 5 ▸ 슈퍼캐패시터 3차원 카본전극의 모식도 [9].

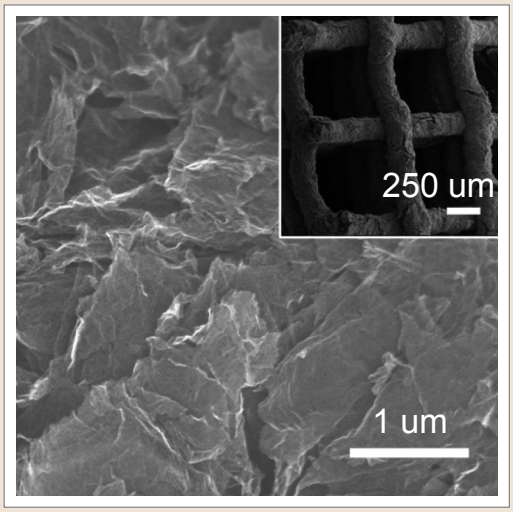

그림 6 ▸ 슈퍼캐패시터 3차원 카본전극의 미세 구조 [9].

으로서 만든 슈퍼캐패시터는 낮은 전류밀도에서 70 F/g이상의 용량을 보이고, 높은 전류밀도에서도 용량변화가 크게 없이 잘 작동하는 것으로 보고되었다 (그림 6).

카본소재가 가지는 특징적인 장점인 고온안정성을 기반으로 최근에 3차원 카본전극 히터가 보고되었다 [10]. 그래핀 산화물을 80 mg/ml의 높은 농도로 분산시켜 고점도 잉크소재를

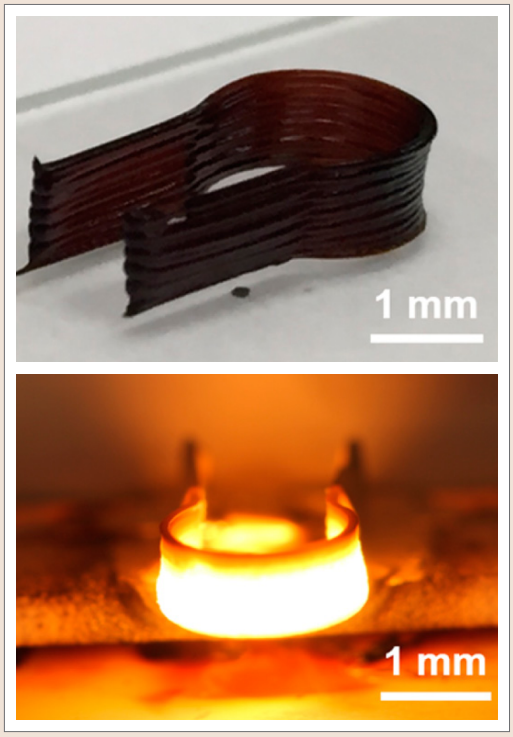

그림 7 ▸ 3차원 프린팅으로 제작된 히터의 이미지 [10].

제조하고, DIW 3차원 프린팅 공정을 통해 카본전극을 형성하였다 (그림 7). 형성된 3차원 카본전극에 전압을 인가함에 따라 joule heating이 발생하고, 균일하게 2,000 K의 높은 고온까지 히터가 잘 작동하는 것을 보고하였다.

3. 금속 소재 3차원 프린팅 연구 동향

2차원 프린팅 공정에서 가장 활발히 연구된 소재는 금속 나노 입자로 구성된 전도성 잉크이다. 기본적 구성요소로는 전도성이 우수한 금속(Au, Ag, Cu) 나노입자, 나노입자의 균질 분산을 위한 분산제, 용매이다. 프린팅 공정을

통해 제작된 패턴을 200도 이하의 온도에서 열처리하여 금속 나노 입자간의 물리적 연결을 형성함으로서 고전도성 전극을 제조하는 방법이 주로 사용되고 있다. DIW 3차원 프린팅 공정에 적합한 유변특성을 가지는 금속 나노 입자 잉크를 제조하기 위해서는 금속 나노 입자의 함량이 80 wt%이상이 되어야하며, 입자간의 인력 거동을 제어할 수 있는 바인더 고분자가 추가적으로 포함되어야 한다. 하지만, 금속 나노 입자가 높은 고용량을 함유될 경우 잉크 소재의 분산 안정성이 크게 떨어지는 문제점이 있다. 또한, 바인더 고분자가 후속 열처리 과정을 통해 충분히 열분해되지 않는 경우, 최종적으로 제작된 전극의 저항이 크게 높아지는 문제점이 있다. 따라서, 금속 나노 입자를 기반으로 DIW 3차원 프린팅용 잉크를 제조하기 위해서는 높은 고용량의 잉크에서 분산 안정성을 확보하는 동시에 저온열처리에 의해서 열분해가 원활히 일어나는 바인더 고분자를 선정하는 것이 무엇보다 중요하다. 또한, 바인더 고분자는 건조 공정 및 열처리 공정후에 발생하는 크랙 형성을 제어하는 역할을 한다.

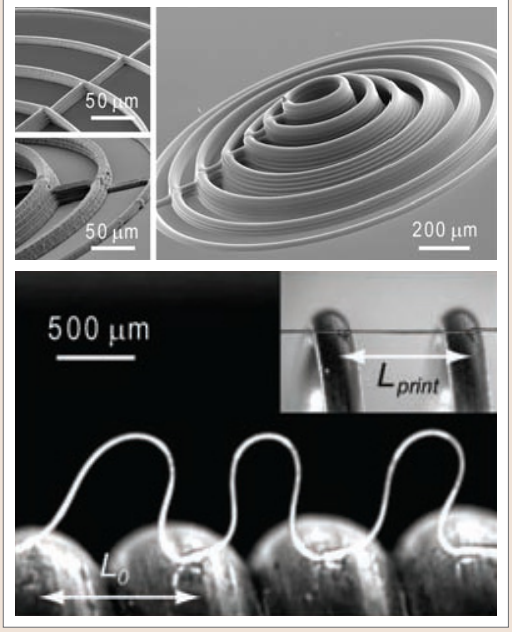

그림 8 ▸ Ag 나노입자 전극으로부터 제작된 3차원 전극의 이미지 [11].

2009년에 Ag 나노입자를 이용하여 고점도 잉크를 제조하고, 이를 기반으로 다양한 3차원 구조물을 형성하는 연구가 보고되었다 (그림 8) [11]. 10 μm 이하의 미세선폭을 가지는 복잡형상 3차원 구조물 및 지지체 없이 떠있는 구조물의 제작이 가능하다고 보고하였다. 하지만, 높은 전도성을 발현하기 위해서는 500도 이상의 고온열처리가 필요하고, 이로 인해 사용가능한 기판의 선택이 제한적이라는 한계점을 가지고 있다. 금속 나노 입자의 소결거동 제어를 위해 요구되는 고온열처리 특성을 개선하기 위해, 최근에 백색광 및 레이저를 이용한 다양한 열처리 기술이 보고되고 있다. 최근에 Ag 나노입자를 기반으로 하는 DIW 잉크소재를 3차원 프린팅하는 동시에 레이저를 이용하여 소결함으로서 후속 열처리 없이 높은 전도도를 가지는 3차원 구조물의 형성이 가능하다고 보고되었다 (그림 9) [12].

후속 열처리 공정을 개선하기 위한 다른 접근방법으로 금속 나노 입자간의 소결거동 없이 전기 전도성이 확보될 수 있는 percolation

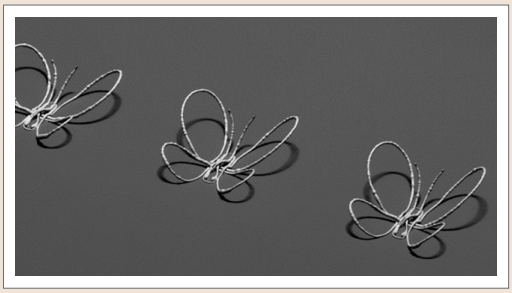

그림 9 ▸ In-situ 레이저 공정으로 제작된 Ag 나노입자 전극의 이미지 [12].

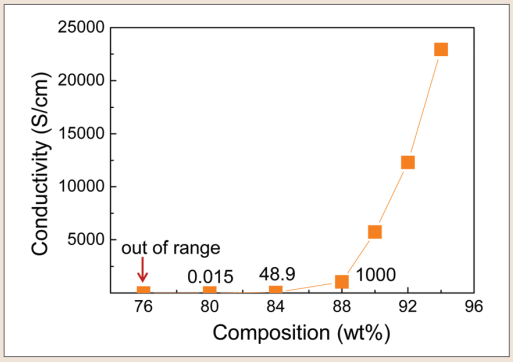

그림 10 ▸ Percolation 전도기구 기반 전극의 전도성 소재 함량에 따른 전도도 변화 [13].

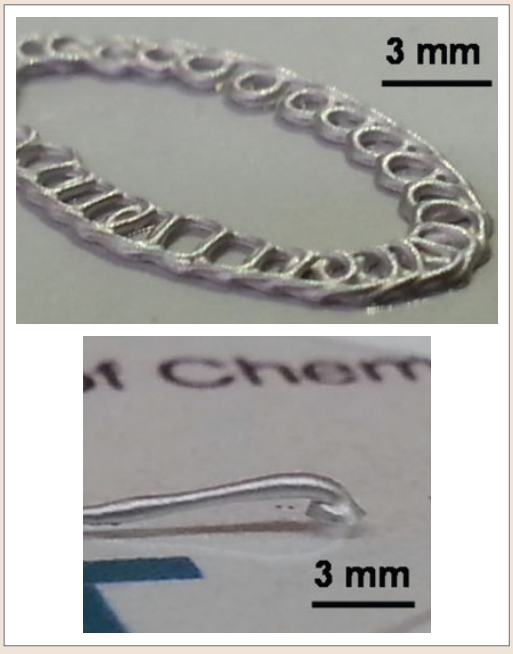

그림 11 ▸ Percolation 전도기구 기반 소재의 3차원 프린팅 이미지 [13].

기반의 소재가 연구되고 있다. 고분자등의 절연체 소재 내부에서 금속 입자가 높은 충진 밀도를 가지면서 분포하는 경우, 금속입자간 거리가 전자가 tunneling 전도하기에 충분히 가까워지면서 후속 열처리없이 높은 전기 전도성을 가지는 것이 특징이다. 일반적으로, 금속 나노 입자간의 물리적 연결을 통해 전기 전도성이 확보되는 소결거동에 비해 높은 저항 특성이 발현되지만, 회로전극으로 사용되기에 충분한 전도성의 발현이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 최근, 은 플레이크, 은나노입자로 코팅된 탄소 나노 튜브, 공중합체 탄성체 및 용매로 구성된 percolation 기구 기반의 DIW 3차원 프린팅용 잉크소재가 보고되었다 [13]. 3차원 프린팅후 건조된 전극에서 전도성 소재의 함량이 증가함에 따라 전도도가 증가하는 전형적인 percolation 기반 전도기구가 나타나며, 후속열처리 없이 건조공정 후에 25,000 S/cm 내외의 높은 전도도가 발현된다 (그림 10, 11).

4. 기능성 탄성체 3차원 프린팅 연구 동향

탄성체는 형태변형이 가능한 동시에 복원력이 우수한 소재를 포함한다. 최근 웨어러블 전자소자에 대한 관심이 증대됨에 따라 형태변형이 자유로운 탄성체를 기반으로 기능성 소자를 제작하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 인체 또는 로봇의 움직임을 인지하기 위해 가장 필수적으로 요구되는 응용소자는 strain 센서이다. 기본적으로 많이 연구되고 있는 strain 센서는 탄성체와 전도성 소재의 혼합물을 기본으로 한다. 탄성체 내부에 전도성 소재들이 분포하고 센서가 연신되었을 때 전도성 소재간의 네트워크가 가역적으로 변하면서 센서의 저항이 변하는 것이 기본 원리이다. 2014년에 경화되지 않은 탄성체 내부로 전도성 카본소재가 포함된 잉크소재를 3차원 프린팅 함으로서

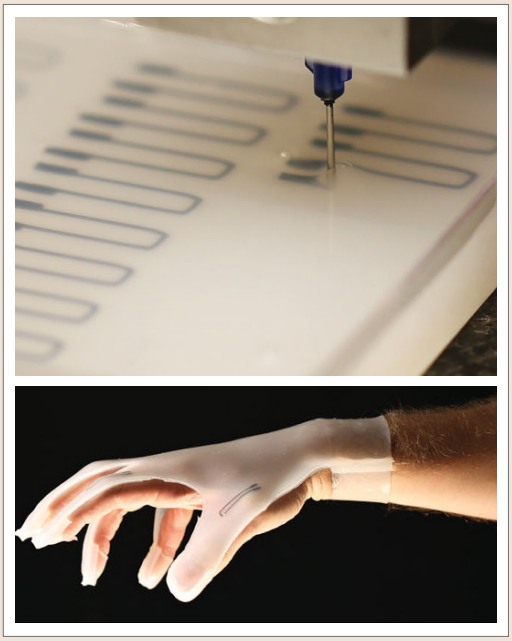

그림 12 ▸ 기재 일체형 3차원 프린팅 센서 이미지 [14].

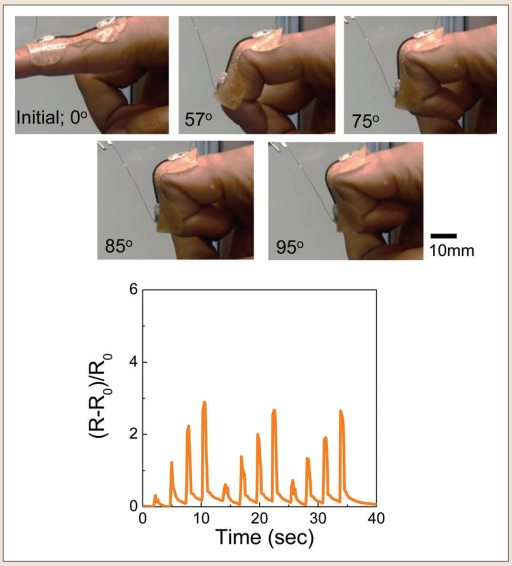

그림 13 ▸ 3차원 프린팅 strain 센서의 작동 이미지 [15].

기재와 일체화된 스트레인 센서가 보고되었다 (그림 12) [14].

하지만, 기재와 일체화된 센서 소자의 경우 다양한 기판으로의 적용성이 제한된다. 따라서, 탄성체와 전도성 소재가 같이 혼합된 잉크를 기반으로 다양한 기판상에 3차원 구조화된 센서 소자를 제작성하는 것이 필수적으로 요구된다. 이를 해결하기 위해, 정전기적 인력거동 제어를 통해 형성된 아민처리된 탄소 나노튜브-그래핀 산화물 복합체, 공중합체 고분자, 용매를 포함한 DIW용 고점도 잉크가 최근 보고되었다 [15]. 탄소 나노 튜브와 그래핀 산화물간의 조성비에 따라 센서 소자의 물성이 제어될 수 있으며, 3차원 구조물의 형성 및 종이 기판을 포함한 다양한 기판으로의 적용이 가능하다는 것을 발표하였다.

5. 맺음말

지금까지 DIW 3차원 프린팅 공정 기반으로 개발되고 있는 나소소재에 대한 연구 동향을 간단히 기술하였다. 서론에서 기술했듯이, 현재 다양한 3차원 프린팅 공정 기술이 연구되고 있으며, 각자 특징적인 장단점을 가지고 있다. DIW 3차원 프린팅 공정 기술의 경우 간단한 장비를 이용하여 다양한 소재를 적용할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 하지만, DIW 3차원 프린팅 공정은 고품위 기능성 소재의 합성 및 3차원 프린팅 공정 적용이 가능한 유변 특성이 제어된 잉크의 제조가 필수적으로 선결되어야 하는 어려움이 있다. 이를 해결하기 위한 다양한 물리/화학적 접근 방법이 제시되고 있으며, 이러한 연구 결과들을 토대로 향후 3차원 프린팅 기반의 전자 소자, 에너지 소자, 환경 소자

등의 다양한 범주로의 확장이 가능할 것으로 예상된다. 또한, 다양한 응용 분야로의 적용 가능성으로 인해 향후 시장에서 기존기술의 한계점을 극복할 수 있는 근본적인 대안 기술로 자리매김할 전망이다.

참 / 고 / 문 / 헌

[1] R. L. Truby, and J. A. Lewis, *Nature*, 540, 371-378 (2016).

[2] L. Hirt, A. Resier, R. Spolenak, and T. Zambelli, *Adv. Mater*, 29, 1604211 (2017).

[3] D. Qi, Y. Liu, Z. Liu, L. Zhang, and X. Chen, *Adv. Mater*, 29, 1602802 (2017).

[4] R. D. Farahani, M. Dube, and D. Therriault, *Adv. Mater*, 28, 5794-5821 (2016).

[5] K. Fu, Y. Yao, J. Dai, and L. Hu, *Adv. Mater*, 29, 1603486 (2017).

[6] J. H. Kim, W. S. Chang, D. Kim, J. R. Yang, J. T. Han, G. W. Lee, J. T. Kim, and S. K. Seol, *Adv. Mater*, 27, 157-161 (2015).

[7] J. H. Kim, S. Lee, M. Wajahat, H. Jeong, W. S. Chang, H. J. Jeong, J. R. Tang, J. T. Kim, and S. K. Seol, *ACS Nano*, 10, 8879-8887 (2016).

[8] E. B. Secor, B. Y. Ahn, T. Z. Gao, J. A. Lewis, and M. C. Hersam, *Adv. Mater*, 27, 6683-6688 (2015).

[9] H. Xiao, Z. S. Wu, L. Chen, F. ZHou, S. Zheng, W. Ren, H.M. Cheng, and X. Bao, *ACS Nano*. [DOI: 10.1021/acsnano.7b03288/]

[10] Y. Yao, K. K. Fu, C. Yan, J. Dai, Y. Chen, Y. Wang, B. Zhang, E. Hitz, and L. Hu, *ACS Nano*, 10, 5272-5279 (2016).

[11] B. Y. Ahn, E. B. Duoss, M. J. Motala, X. Guo, S. I. Park, Y. Xiong, J. Yoon, R. G. Nuzzo, J. A. Rogers, and J. A. Lewis, *Science*, 323, 1590-1593 (2009)

[12] M. A. Skylar-Scott, S. Gunasekaran, and J. A. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 113, 6137-6142 (2016).

[13] Y. Jo, J. Y. Kim, S. Y. Kim, Y. H. Seo, K. S. Jang, S. Y. Lee, S. Jung, B. H. Ryu, H. S. Kim, J. U. Park, Y. Choi, and S. Jeong, *Nanoscale*, 9, 5072-5084 (2017).

[14] J. T. Muth, D. M. Vogt, R. L. Truby, Y. Menguc, D. B. Kolesky, R. J. Wood, and J. A. Lewis, *Adv. Mater*, 26, 6307-6312 (2014).

[15] J. Y. Kim, S. Ji, S. Jung, B. H. Ryu, H. S. Kim, S. S. Lee, Y. Choi, and S. Jeong, *Nanoscale*. [DOI: 10.1039/c7nr01865g]

저 / 자 / 약 / 력

성명 정선호

학력
2002년 연세대학교 신소재공학부 공학사
2007년 연세대학교 신소재공학부 공학박사

경력
2008년 Northwestern University 박사후과정
2009년-2014년 한국화학연구원 선임연구원
2014년-현재 한국화학연구원 책임연구원