

1 프린터블 전극용 금속나노소재 연구 동향

글 정선호 책임연구원 | 한국화학연구원 화학소재연구본부

1. 서론

최근 다양한 프린팅 공정 및 프린터블 기능성 나노소재들에 대한 관심이 증대되고 있다. 특히, 전자/에너지 소자의 핵심 구성요소중 하나인 전극을 프린팅 공정을 이용하여 제작하는 접근방법은 많은 관심을 이끌고 있다 [1]. Ink-jet printing, aerosol-jet printing 및 electrohydrodynamic-jet printing을 포함하는 노즐 프린팅 공정과 gravure printing, flexo printing, gravure off-set printing 및 reverse off-set printing을 포함하는 롤투롤 프린팅 공정이 대표적인 프린팅 공정이다.

기존 스크린 프린팅 공정을 포함하는 다양한 프린팅 공정을 통해 전극을 제작하기 위해 적합한 유변 특성을 가지는 잉크 및 페이스트가 필요하다. 유변 특성은 금속입자 함량, 분산재 종류 및 함량, 바인더 종류 및 함량 등의 다양한 인자들에 의해서 제어가 가능하다. 전극

물성을 제어하기 위한 가장 중요한 인자는 금속나노입자의 물리화학적 물성과 후열처리 공정이다. 열처리 공정을 통해 금속 나노입자층을 고전도성 전극층으로 제조할 때, 금속나노입자의 물리/화학적 물성과 후열처리 공정성은 밀접한 관련성을 가지고 있다. 본고에서는 금속소재에 대한 최근 연구동향을 살펴보고자 한다.

2. 고전도성 고분자, 카본, 금속소재

전도성 잉크 및 페이스트 제조를 위한 전도성 물질로서 요구되는 특성은 고전도성 및 공정 용이성이다. 전도성 고분자의 경우, 특정용매에서의 분산성/용해성 제어를 통해 상대적으로 손쉽게 프린팅이 가능한 전도성 유체를

제작할 수 있다. 최근 다양한 화학적 접근방법을 통해 전기 전도도가 비약적으로 상승하여, 10^3 S/cm에 근접하는 높은 전도도가 보고되고 있다 [2]. 하지만, 금속소재의 전기전도도에 비해서는 낮은 특성을 보이고 있으며, 안정성 측면에서 제약점을 가지고 있다. 카본나노튜브 및 그래핀으로 대표되는 카본소재의 경우, 높은 전도성, 우수한 안정성 및 공정 용이성 등의 많은 장점을 가지고 있다. 카본소재의 분산을 위한 다양한 계면활성제 및 분산재들이 제시되고 있으며, 저점도 잉크 및 고점도 페이스트 제조를 위한 화학적 기법 역시 많은 연구가 이루어지고 있다. 하지만, 프린팅 전극의 전도도가 카본소재 자체의 전기적 물성이 아닌 카본소재 간의 전기적 연결성에 의해 좌우된다. 이로 인해 전극의 전도도가 제한적이라는 한계점을 지니고 있다. 그래핀 산화물이 아닌 고전도성 그래핀을 이용하여 페이스트를 제조하고 금속 광소성을 통해 전극을 형성하는 경우, 10^3 S/cm에 근접하는 전도도가 보고되었다 [3].

금속나노소재의 경우 기본적으로 우수한 전도성을 가지는 전극 제조를 가능케 한다. 후열처리 공정을 통해 형성된 치밀 구조 금속전극의 경우, 10^5 S/cm의 전기전도도는 일반적으로 구현될 수 있다. 하지만, 유리천이온도가 낮은 다양한 기판으로의 적용을 위해 후열처리 공정온도가 낮아야 하는 필수적인 요구특성이 있다. 이를 위해, 100 nm 이하의 금속나노입자 합성은 필수적이며, 금속나노입자의 경우 높은 비표면적 특성으로 인해 특정용매에서의 분산성을 제어하기가 용이하지 않다. 이를 해

결하기 위해, 표면 전위를 이용한 electrostatic dispersion, 고분자 소재의 흡착을 통한 steric dispersion 및 고분자 전해질의 흡착을 통한 electrosteric dispersion 등의 다양한 분산기구가 제안되고 있다.

다른 제한인자로는 금속나노소재의 종류이다. 초기에 제안된 금속나노소재는 금 나노입자이다 [4]. 금나노입자의 경우, 용액환원법 합성시 금 이온의 원활한 환원성으로 인해 비교적 낮은 온도에서 합성이 가능하다. 또한, 입자 크기 및 형상을 제어하기 위한 화학적 기법 역시 많은 연구가 보고되었다. 우수한 물리/화학적 안정성 특성으로 인해 후열처리 공정시 큰 제약이 없는 장점을 가지고 있다. 하지만, 공정단가 측면에서의 문제점으로 인해, 은나노입자에 대한 많은 연구가 진행되어왔고, 현재에도 가장 일반적으로 사용되는 금속나노소재는 은나노입자이다 [5,6]. 하지만, 금나노입자의 경우와 마찬가지로 공정단가 측면에서 한계점을 가지고 있다. 은나노소재에 대한 대안으로 구리나노소재에 대한 많은 연구가 최근 진행되고 있다.

3. 프린터블 전극용 구리나노소재

구리나노소재의 경우, 금 및 은나노소재에 비해 용액환원법 합성시 환원이 비교적 어렵고, 상온/상압에서 구리산화막이 열역학적으로

로 안정하다는 한계점이 있다. 특히, 표면산화막의 경우, 높은 녹는점 특성으로 인해 후열처리시 치밀화 거동을 제한할 뿐만 아니라, 형성된 전극의 비저항을 증가시키는 원인으로 작용한다. 후열처리시 수소환원분위기 열처리를 통해 표면산화막을 제거하는 동시에 치밀화 거동을 유도함으로써 고전도성 구리전극의 제조가 가능하다. 또한, formic acid 및 oxalic acid 분위기하에서의 열처리를 통해 화학적으

로 표면산화막을 제거하는 동시에 치밀구조 전극을 제조하는 연구사례도 보고되고 있다 [7]. 하지만, 수소분위기 및 forming gas 분위기 후열처리 공정의 경우, 공정 안전성 및 부식성으로 인해 실질적인 적용은 극히 제한적일 것으로 판단된다.

이에 대한 대안으로 표면 산화막 형성거동을 억제하기 위한 다양한 합성기법이 제시되고 있다. 표면 캡핑분자의 흡착거동 제어를 통해 구리나노입자 산화 활성도를 제한할 수 있다는 보고가 발표되었다(그림 1) [8]. 하지만, 캡핑분자는 구리나노입자의 분산성에 영향을 주고 후열처리시 잔류하게 되면 전극의 비저항에 영향을 미친다. 따라서, 캡핑 분자를 선택함에 있어서, 표면 산화막 형성 제어, 분산성 및 열분해성을 모두 고려해야 한다.

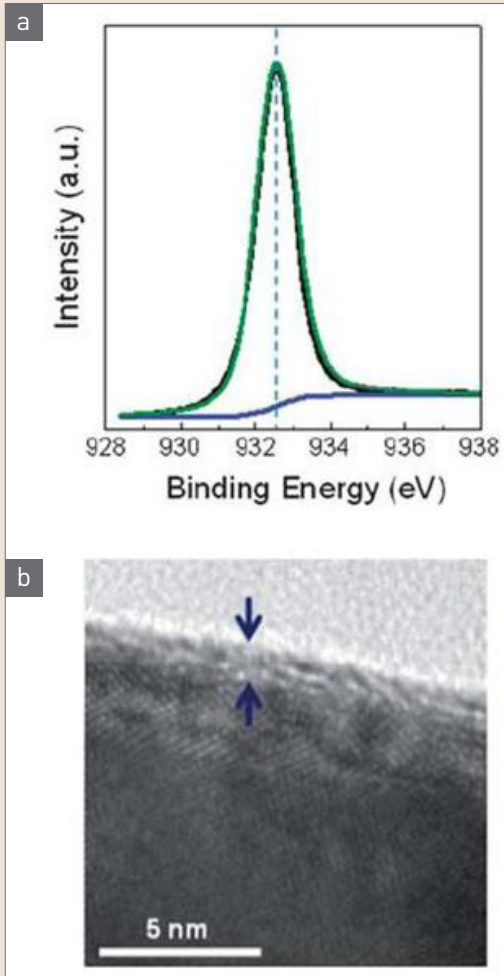


그림 1 ▶ (a) 표면산화막 형성이 억제된 구리나노입자 XPS Cu $2p_{3/2}$ 스펙트럼 및 (b) 캡핑분자층 포함 구리나노입자 TEM 이미지 [8].

4. 구리나노입자 전극 한계점 및 극복 방안

구리나노입자를 기반으로 프린터블 전극을 형성함에 있어서, 표면 산화막 형성과 더불어 또 다른 제한요소는 비활성 분위기 후열처리 필요성이다. 후열처리 공정을 통해 구리나노입자층을 전극으로 변환시키는 과정에서 소결 거동을 유도하기 위해 구리나노입자 표면 보호층은 제거되어야 한다. 일반적으로 유기 캡핑분자들은 열분해 과정을 거치면서 제거된다. 하지만, 이로 인해 구리나노입자 표면이 대

기중 산소에 노출되고, 치밀화거동을 유도하기 위한 고온 환경에서 필수불가결적으로 두꺼운 산화막이 형성된다. 이를 제어하기 위해, 일반적으로 비활성 분위기 후열처리공정이 진행된다. 하지만, 비활성 분위기 유지로 인해 오히려 공정단가가 상승하게 되고, 이로 인해 구리나노소재의 특징적인 장점이 없어지는 한계점을 가지고 있다. 따라서, 일반대기 열처리 공정을 통한 전극 제조기술은 필수적으로 개발되어야 한다.

연구개발 초기에는 화학적으로 안정한 은나노소재로 구리나노소재 표면을 보호하는 구리/은 core/shell 나노입자 합성기법이 제안되었다 [9]. 은나노입자의 경우, 우수한 산화안정성 특성으로 인해 일반대기 후열처리 공정이 가능하다. 따라서, 입자 표면에서 진행되는 소결거동은 은 원자에 의해서 결정되고, 전도성은 구리에 의해서 결정되는 접근방법이다. 하지만, 소결거동 유도를 위한 고온열처리시 표면 은 shell층이 구리 core를 보호하는 구조로 치밀화 거동이 진행되는 것이 아니라, 은 shell층이 벗겨지면서 소결거동이 진행되고 구리 core층이 일반대기에 노출되는 한계점이 있다(그림 2).

최근에는 급속 후열처리 공정기술이 많은 관심을 이끌고 있다. 소결온도를 낮추기 위해 구리나노입자의 합성은 필수적이다. 이로 인해, 후열처리 공정시 캡핑분자가 제거된 구리나노입자는 높은 비표면적으로 인해 산화반응에 취약하다. 하지만, 캡핑분자가 제거된 구리나노입자 표면이 산화되기 전에 치밀화 거동이 진행되면, 극히 제한된 산화막이 형성된 벌크

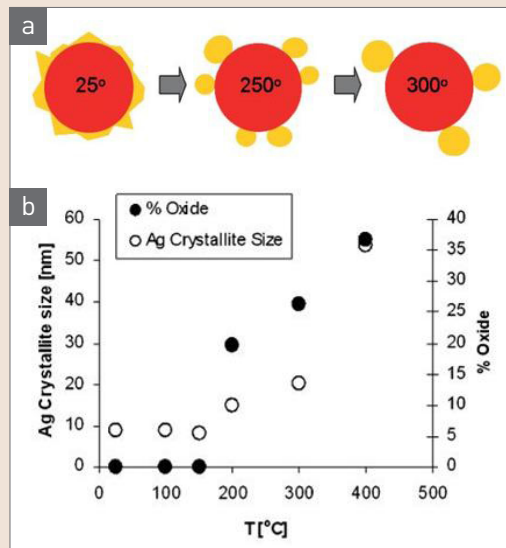


그림 2 ▶ (a) 일반대기 열처리에 따른 구리/은 core-shell 나노입자 변화모식도 및 (b) 은 결정상 크기 및 산화물 양 변화 [9].

구리전극을 제조할 수 있다. 따라서, 소결반응을 짧은 시간에 진행할 수 있는 급속 광소성 공정기술이 제안되고 있다. 레이저 급속 광소성의 경우, 금나노입자 및 은나노입자 전극에 대해서 많은 연구가 이루어졌다 [10]. 짧은 공정 시간에 주입되는 photon을 최대한 금속나노입자층이 흡수하기 위해, plasmon resonance 거동 유도가 가능한 파장의 레이저를 조사하는 것이 특징이다. 레이저 급속광소성시 주요 제어인자는 레이저 파워 및 스캔 속도이다. 따라서, 단위시간/면적당 주입되는 photon의 양을 제어함으로써 치밀화거동을 원활히 제어할 수 있는 공정 용이성이 있다. 하지만, 구리나노입자의 경우, 금, 은나노입자와 달리 산화반응이 포함된다. 높은 파워의 레이저를 낮은 스캔속도로 주사하는 경우, 치밀화 거동과 더불어 산화막이 형성된다 [11]. 이는 구리나노입자 박막의 레이저 급속 광소성시 공정가능 레이저 파워 및 스캔속도 조건이 제한적임을 의미한다.

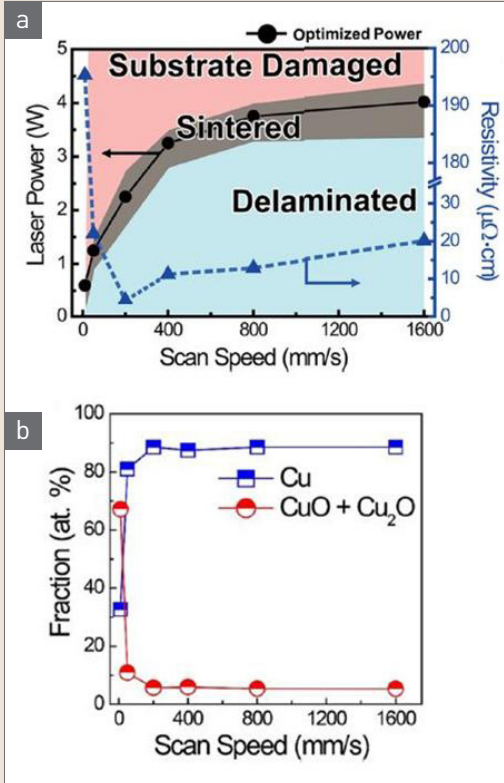


그림 3 ▶ (a) 레이저 급속광소성에 따른 비저항 변화 및 (b) 스캔 속도에 따른 구리전극의 XPS 분석 결과 [11].

따라서, 기존 금, 은나노입자 기반 전극 제조의 경우와 달리, 산화거동에 대한 화학적 분석기법과 더불어 공정조건 최적화에 대한 심도있는 고찰이 필수적이다.

레이저 급속 광소성은 점광원을 이용하고 이차원 평면상에서의 반복적인 주사를 통해 전극을 제조한다. 따라서, 공정 생산성이 제한된다는 특징이 있다. 이를 해결하기 위해, 1,000 mm/sec 이상의 높은 주사속도 및 면광원을 이용한 레이저 급속 광소성이 제시되고 있다. 다른 대안으로 급속 백색광소성이 제안되고 있다. 단일 파장 광원이 사용되는 레이저와 달리 백색광소성은 300~800 nm 파장에 해당하

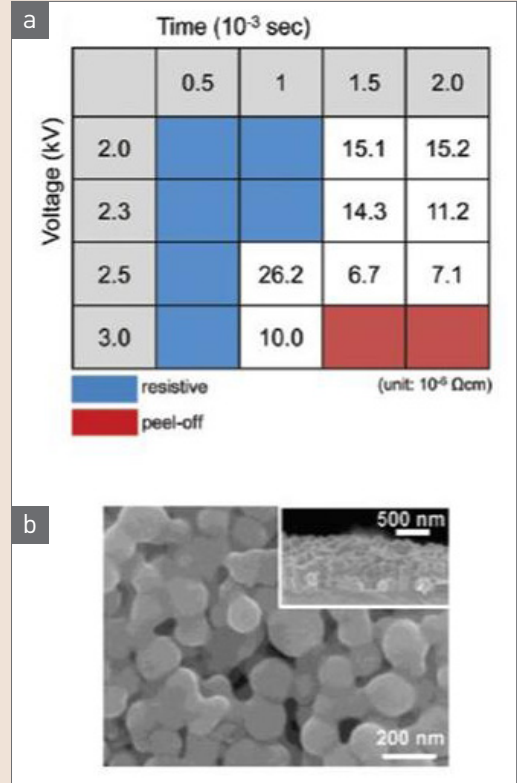


그림 4 ▶ (a) 백색광소성후 구리전극의 소성조건에 따른 비저항 변화 및 (b) 미세구조 SEM 이미지 [12].

는 광이 조사된다. 따라서, plasmon resonance 현상을 제어하는 측면에서는 한계점을 가지지만, 면광원이라는 특징으로 인해 높은 공정생산성을 가능케 한다. 특히, msec 시간 범위에서 백색광소성이 진행되는 동시에 기판이 연속적으로 이동되는 경우, 롤투롤(roll-to-roll) 연속공정이 가능하다는 장점이 있다. 구리나노소재에 대한 백색광소성 공정이 보고되었으며, 레이저 소성 전극에 비견하는 5-10 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항이 보고되었다(그림 4) [12].

하지만, 백색광소성의 경우, msec 시간 범위에서 높은 광에너지가 주입되므로 구리나노입자 박막의 소결거동과 더불어 플라스틱 기판

의 손상이 발생한다. 유리전이온도가 높은 폴리이미드 기판의 경우, 구리나노입자 기반 전극을 형성함에 있어서 큰 제약이 없다. 하지만, 유리전이온도가 상대적으로 낮은 polyethylene naphthalate (PEN) 기판의 경우, 연속 백색광 소성시 부분적으로 기판이 손상되고 이로 인해 구리전극층이 절연되는 현상이 발생한다.

투명저가기판인 PEN 기판에서의 공정성을 확보하기 위해서는 구리나노입자의 소결 활성화 에너지를 낮춰야 한다. 소결 개시온도는 일반적으로 재료의 녹는점에 비례하므로, 녹는점이 낮은 구리소재를 이용하여 나노입자를 합성해야 한다. 따라서, 구리의 전기적 물성은 유지하면서 녹는점을 낮출 수 있는 신규조성물의 개발이 필요하다. 소결거동은 나노입자 표면에서의 원자이동에 의해 결정되므로, 녹는점이 낮은 구리-주석 합금층을 구리나노입자 표면에 형성함으로써 낮은 에너지 조건에서 치밀화 반응이 개시될 수 있는 구리나노입자를 합성할 수 있다. 특히, 구리-주석 합금은 주석의 함량이 증가할수록 녹는점이 감소하는 경향이 있다. 하지만, 이에 따라서 비저항이 증가하므로, 표면 구리-주석 합금층의 두께를 최소화하는 것이 중요하다. 최근, 구리/구리-주석 core-shell 나노입자가 보고되었다 [13]. 연속 백색광소성 공정을 이용하여 전극을 형성하였을 때, PEN 기판상에서 전도성이 우수한 전극이 제작가능함이 보고되었다(그림 5).

더 낮은 유리전이온도를 가지는 polyethylene terephthalate (PET) 기판상에서의 공정성을 확보하기 위해, 기판 광/열 손상을 제어하

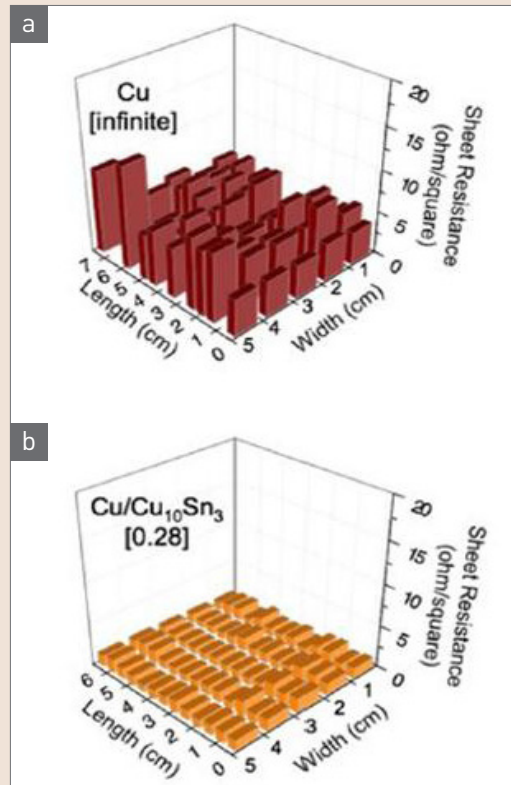


그림 5 ▶ (a) PEN 기판상 연속 광소성후 구리 및 (b) 구리/구리-주석 core/shell 나노입자 전극의 저항분포 [13].

기 위한 접근방법이 최근 제시되었다. 구리나노입자 전극층의 경우와 달리 은나노입자 전극층의 경우 PET 기판에서 공정이 가능하다. 은나노입자는 백색광소성시 조사되는 넓은 파장대 photon과의 plasmon resonance를 통해 높은 광흡수를 가능케한다. 따라서, 급속한 치밀화 거동이 가능하고, 이로 인해 광소성시 발생하는 열은 하부 기판보다는 열전도성이 좋은 금속층을 통해 외부로 방출된다. 이로 인해, 하부기판의 열손상은 최소화된다. PET 기판상에 금속나노입자층 없이 백색광소성을 진행하는 경우 기판 손상은 없으므로, 광소성시 발생하는 열로 인해 기판 손상이 발생한다고

판단된다. 하지만, 구리나노입자의 경우 낮은 plasmon resonance 거동을 보이고, 광소성을 통한 치밀화 반응시 하부기판으로의 열손상이 극대화된다. 은나노입자 전극의 경우, 높은 광흡수거동으로 인해 500 nm 이하의 얇은 두께만이 공정이 가능하다. 반면에, 구리나노입자 전극의 경우, 낮은 광흡수거동으로 인해 하부입자층까지의 광전달이 가능하고 이로 인해 5 μm 내의 두께의 전극까지 소성이 가능하다. 이러한 특징들을 이용하여 이중층 구조가 제안되었다 [14]. 하부층으로서 30 nm 두께의 얇은 은나노입자층을 형성하고, 상부층으로서 650 nm 두께의 구리나노입자층을 형성할 경우, 백색광 소성시 하부기판 열손상이 최소화되면서 고전도성 구리전극층이 제작될 수 있다. 이러한, 이중층 구조를 통해 PET 기판상에서 연속 광 소성을 진행하였을 때, $22.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항 특성 발현이 가능함이 보고되었다 (그림 6).

구리나노입자 기반 전극의 다른 한계점은 고온다습환경 안정성이다. 은나노입자 기반 전극의 경우, 고온다습환경 안정성이 우수하다. 반면에, 구리전극의 경우, 고온다습환경에서 장시간 보관시 산화거동으로 인해 저항이 크게 증가하는 경향이 있다. 프린터블 구리전극의 실용화를 위해서, 작동환경에서의 안정성을 확보하는 것이 무엇보다 중요하다. 이를 해결하기 위해, 산화안정성이 우수한 동시에 고전도성을 가지는 카본 및 니켈을 이용하여 구리나노소재의 표면을 보호하는 core-shell 나노소재에 대한 연구보고가 많이 제안

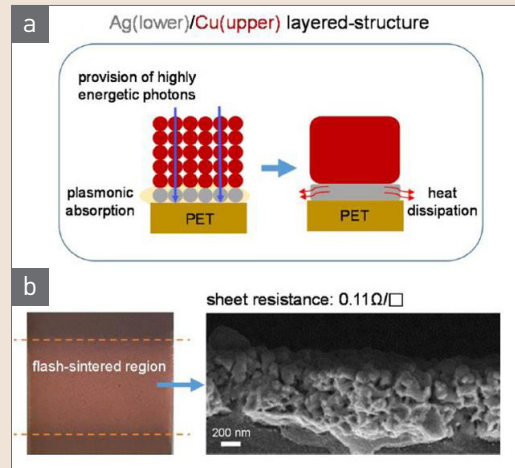


그림 6 ▶ (a) 이중층 전극의 모식도 및 (b) 미세구조 SEM 이미지 [14].

되었다 [15]. 하지만, shell층에 분포하는 카본 및 니켈 소재는 구리보다는 전도성이 낮기 때문에, shell층의 두께를 최소화해야 한다. 하지만, 동시에 장기 산화안정성을 해결해야 하는 난제가 존재한다. 따라서, 화학적 조성분포의 정교한 제어가 가능한 core-shell 나노소재 합성기법의 개발은 필수적이다. 또한, shell층의 특성에 따라 소결거동이 제한될 수 있다. 최근, 구리나노입자와 니켈나노입자를 단순히 혼합한 잉크로부터 프린팅 공정을 통해 구리-니켈 혼합 나노입자층을 형성하고, 백색광소성을 통해 니켈로 표면 보호된 구리전극을 형성하는 연구결과가 발표되었다 [16]. 기존 core-shell 나노소재의 경우 정교한 합성기법이 필요한 반면, 단순한 나노입자 혼합잉크로부터 니켈로 보호된 구리전극을 형성할 수 있다는 것이 특징적인 장점이다. 열역학적 상태에서 확인되었듯이, 구리와 니켈은 모든 조성 범위 내에서 완벽한 고용상을 만든다. 광소성시 발생하는 순간적 고온 환경에서, 더 작

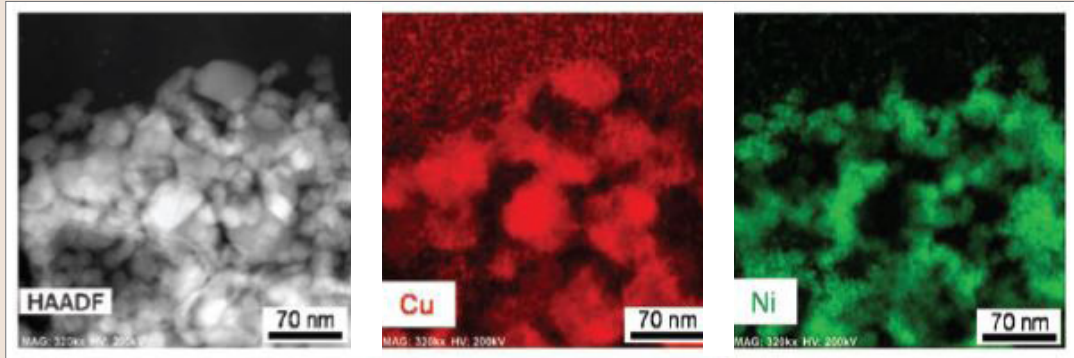


그림 7 ▶ 니켈-구리 전극 미세구조 TEM 이미지 [16].

으면서 적은 함량으로 포함된 니켈이 구리표면으로 고용된다. 동시에, msec 시간 스케일의 공정시간으로 인해 구리나노입자 표면에서 Ni-rich 합금상이 제한적으로 형성된다. 따라서, 구리나노입자 소결거동과 함께 치밀체 표면에서의 Ni-rich 합금상이 형성되고, 이로 인해 장기산화안정성이 우수한 동시에 전도도가 우수한 구리전극을 손쉽게 제작할 수 있다 (그림 7). $49 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 초기 비저항을 가지면서, $85^\circ\text{C}/85\%$ 고온다습환경 28일 보관 후 저항변화율이 거의 없는 전극이 보고되었다.

5. 맺음말

지금까지 프린터블 전극제조용 금속나노소재에 대한 연구동향을 간단히 기술하였다. 특히, 많은 기술적 난제가 있는 구리나노입자 전극개발과 관련한 소재 및 공정 이슈들을 정리하였다. 금속나노입자 전도성 잉크를 이용한 전극제조기술은 최근 10년 동안 활발히 연구

가 진행된 연구 분야이다. 하지만, 아직도 상용화를 위한 연구개발이 진행되고 있다. 이는 상용화를 위해 요구되는 기술적 요구사항들이 해결되지 못하고 있다는 반증이다. 은나노입자 잉크의 경우, 산업에서 요구하는 다양한 요구물성을 만족시키고 있는 것으로 알려져 있다. 하지만, 고가 소재 활용으로 인한 가격경쟁력 한계점으로 산업으로의 적용이 제한적이다. 구리나노소재의 경우, 우수한 가격경쟁력을 가지고 있지만, 산화 안정성 및 광소성 공정성 등의 다양한 이슈들이 해결되어야 하는 당면과제가 있다. 최근, 활발한 연구개발성파들로 인해 구리나노소재 프린터블 전극에 대한 다양한 한계점들이 해결되고 있는 상황이다. 나노소재에 대한 지속적인 연구개발과 더불어 프린팅 공정/광소성 공정에 대한 포괄적인 연구를 통해 기술 실용화가 조만간 이루어지길 기대한다. 🌐

참 / 고 / 문 / 헌

- [1] A. Kamyshny and S. Magdassi, *Small*, 10, 3515 (2014).
- [2] Y. Wang, C. Zhu, R. Pfattner, H. Yan, L. Jin, S. Chen, F. Molina-Lopez, F. Lissel, J. Liu, N. I. Rabi-ah, Z. Chen, J. W. Chung, C. Linder, M. F. Toney, B. Murmann, and Z. Bao, *Sci. Adv.*, 3, e1602076 (2017).
- [3] E. B. Secor, B. Y. Ahn, T. Z. Gao, J. A. Lewis, and M. C. Hersam, *Adv. Mater.*, 27, 6683 (2015).
- [4] J. Benson, C. M. Fung, J. S. Lloyd, D. Deganello, N. A. Smith, and K. S. Teng, *Nanoscale Res. Lett.*, 10, 127 (2015).
- [5] M. Vaseem, K. M. Lee, A. R. Hong, and Y. B. Hahn, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 3300 (2012).
- [6] Y. Jo, S. J. Oh, S. S. Lee, Y. H. Seo, B. H. Ryu, J. Moon, Y. Choi, and S. Jeong, *J. Mater. Chem. C*, 2, 9746 (2014).
- [7] K. Woo, Y. Kim, B. Lee, J. Kim, and J. Moon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 2377 (2011).
- [8] S. Jeong, S. H. Lee, Y. Jo, S. S. Lee, Y. H. Seo, B. W. Ahn, G. Kim, G. E. Jang, J. U. Park, B. H. Ryu, and Y. Choi, *J. Mater. Chem. C*, 1, 2704 (2013).
- [9] M. Grouchko, A. Kamyshny, and S. Magdassi, *J. Mater. Chem.*, 19, 3057 (2009).
- [10] S. H. Ko, H. Pan, C. P. Grigoropoulos, C. K. Luscombe, J. M. Frechet, and D. Poulidakos, *Nanotechnology*, 18, 345202 (2007).
- [11] J. H. Park, S. Jeong, E. J. Lee, S. S. Lee, J. Y. Seok, M. Yang, Y. Choi, and B. Kang, *Chem. Mater.*, 28, 4151 (2016).
- [12] S. J. Oh, Y. Jo, E. J. Lee, S. S. Lee, Y. H. Kang, H. J. Jeon, S. Y. Cho, J. S. Park, Y. H. Seo, B. H. Ryu, Y. Choi, and S. Jeong, *Nanoscale*, 7, 3997 (2015).
- [13] S. J. Oh, T. G. Kim, S. Y. Kim, Y. Jo, S. S. Lee, K. Kim, B. H. Ryu, J. U. Park, Y. Choi, and S. Jeong, *Chem. Mater.*, 28, 4714 (2016).
- [14] H. J. Park, M. K. Cho, Y. W. Jeong, D. Kim, S. Y. Lee, Y. Choi, and S. Jeong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 43814 (2017).
- [15] A. R. Rathmell, M. Nguyen, M. Chi, and B. J. Wiley, *Nano Lett.*, 12, 3193 (2012).
- [16] H. J. Park, Y. Jo, M. K. Cho, J. W. Jeong, D. Kim, S. Y. Lee, Y. Choi, and S. Jeong, *Nanoscale*, 10, 5047 (2018).

저 / 자 / 약 / 력



성명 정 선호

학력 2002년
2007년

경력 2008년
2009년-2014년
2014년-현재

연세대학교 신소재공학부 공학사
연세대학교 신소재공학부 공학박사

Northwestern University 박사후과정
한국화학연구원 선임연구원
한국화학연구원 책임연구원