

# 금속 나노입자 잉크젯 프린팅과 레이저 패터닝

\*한세운<sup>1</sup>, 임태웅<sup>1</sup>, 정재원<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> 고려대학교 기계공학과

## Metal Conductor Patterning of Nanoparticle Inkjet Printing and Hybrid Laser Process for Flexible Electronics

\*Sewoon Han<sup>1</sup>, Taewoong Lim<sup>1</sup> and Jeawon Chung<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Dept. of Mech. Eng., Korea Univ.

Key words : Inkjet printing, Laser ablation, Nanoparticle

### 1. 서론

잉크젯 프린팅 기법은 분사 방식에 따라 연속분사(continuous jet) 방식과 DOD(drop-on-demand) 방식으로 나뉜다. 연속분사방식은 고압으로 수십  $\mu\text{m}$  크기의 노즐을 통해 잉크를 분사하고, 형성된 잉크 액적을 고전압을 걸어 대전시킨 후, 편향판 전극의 전압 제어를 통하여 잉크 액적을 편향하거나 잉크 회수통으로 재순환시킨다. 연속분사 방식은 고속인쇄의 장점이 있으나, 액적 궤적 제어장치와 잉크 회수 시스템의 복잡성으로 주로 바코드 제조 같은 산업용 인쇄용으로 사용이 제한되어 있다. 반면 DOD(drop-on-demand) 방식은 전기적 신호를 통하여 필요 시에만 잉크를 분사시키는 방식으로 시스템이 매우 단순하다.

잉크젯 인쇄 기술은 목표포 하는 위치에 잉크를 비점촉 방식으로 분사하기 때문에 종이를 비롯한 직물, 폴리머 등의 다양한 기판(필름)에 자유롭게 인쇄할 수 있으며, 다양한 매체를 잉크의 형태로 선택적으로 신속하게 적당한 해상도(수십  $\mu\text{m}$ )로 패턴 할 수 있다. 이러한 장점으로 최근에는 잉크젯 프린팅을 사무용, 광고용, 텍스타일(textile) 인쇄 뿐 아니라 생명공학, 화학, 전기전자 등의 분야에서 다양한 용도로 연구/개발하고 있다[1].

특히 획기적인 제작비용의 절감이 필요한 플렉서블 일렉트로닉스(디스플레이, 전자페이퍼(e-paper), RFID(Radio Frequency Identification) 등) 분야에서는 기존의 반도체 공정의 대체 공정으로 잉크젯 인쇄 공정이 각광 받고 있다. 노광/식각(photolithography), 고온/진공 증착(high temperature vacuum deposition) 등 여러 고가 공정을 사용하는 일반적인 반도체공정에 비해, DOD(drop on demand) 잉크젯 인쇄 방식은 공정 최소화, 독성 폐기물 최소화, 설계/제조 요구시간 단축, 대형화 가능 등의 장점이 있어, 잉크젯 인쇄 기술을 이용한 직접쓰기 방식에 관한 연구/개발이 학계 및 최근 잉크젯 인쇄 방식의 직접쓰기 방식을 이용한 박막 패터닝에 관한 연구가 활발히 진행 중이다.

한편, 금의 녹는점이  $1063^{\circ}\text{C}$  인데 비해, 1~2nm 크기의 금 나노입자는 열역학적 사이즈 효과에 의해 녹는점이  $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 이다[2]. 이러한 나노입자의 성질을 이용하여, 플렉서블 일렉트로닉스에 적용 가능한 온도로 전기 전도성이 우수한 도선을 제작할 수 있는데, 표면단분자막을 코팅함으로써 용매에 균일하게 분산시켜, 다양한 기판에 수십 마이크로미터의 노즐을 통한 잉크젯 분사를 가능하게 한다.

그러나, 고성능 플렉서블 일렉트로닉스 분야에 잉크젯 기술을 적용시키기 위해서는 기존의 잉크젯 기술이 가지는 해상도 보다 높은 해상도가 요구된다. 잉크젯 자체의 성능 개선을 통한 개선은 이미 한계에 이르렀기 때문에 하이브리드 잉크젯 인쇄방식의 개발이 활발히 이루어지고 있다[3].

본 연구에서는 Hexanethiol 표면단분자막으로 코팅한 고체상태의 나노입자를 Toluene 또는 Terpineol 에 분산시킨 잉크젯 인쇄가 가능한 나노 잉크를 제조하여 폴리머 기판에 DOD 잉크젯 프린팅하여 기판온도에 따른 응착현상을 관찰 하였으며, Poyol 공법[4]으로 제조된 은 나노입자 분산

용액을 실리콘 기판에 잉크젯 인쇄하고, 단펄스 레이저를 조사하여 응착된 나노입자 박막을 국소적으로 제거(ablation)함으로써 고해상도를 구현하였다.

### 2. 금속 나노입자 잉크젯 프린팅

금 나노입자를 Toluene 또는 Terpineol 에 분산하여 제조한 나노 잉크를 자체 제작한 시스템(Fig. 1)을 이용하였다. 압전 방식의 잉크젯 헤드를 구동하여 액적을 분사하였으며, 압전소자를 구동하는 신호와 동기화하여 CCD 를 동작시켜 액적의 크기, 속도를 측정하였고, 기판을 가열하기 위해 열전대, 히터를 설치하였다. 기판의 온도가 증가할수록 충돌된 액적이 퍼지기 전에 용매가 증발하여 응착된 지름이 작아진다. 또한 기판의 온도가 낮을수록 커피얼룩현상이 지배적이어서 대부분의 나노입자가 스팟의 바깥 경계에 침전하게 된다. 본 연구에서는 기판에 온도를 상승시켜 나노입자가 균일하게 응착할 수 있음을 확인하였다(Fig. 2).

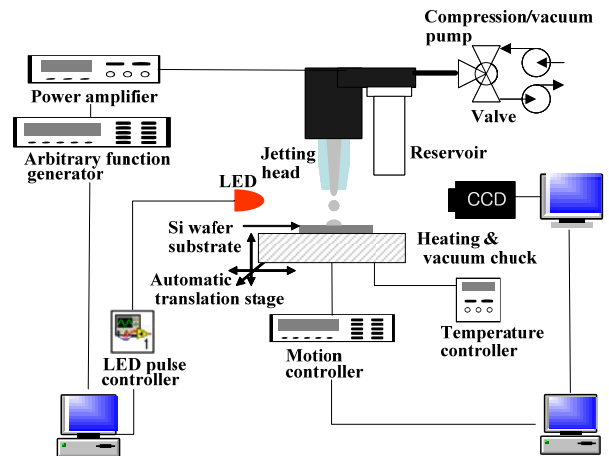


Fig.1 Schematic of nanoink printing and curing system.

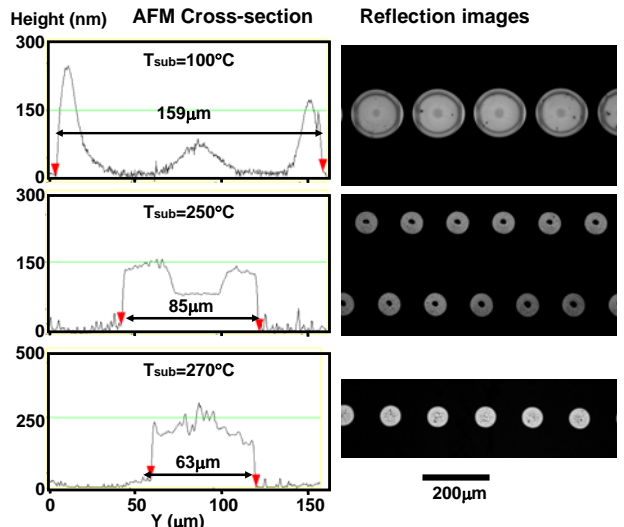


Fig.2 Nanoparticle deposition at different substrate temperature.

### 3. 레이저 패터닝

본 연구에서 사용된 은 나노입자는 Polyol 화학공법에 의해 제조되었다. 은 나노입자의 전구체인 질산은 (Silver nitrate, 99.9%, Aldrich)을 에틸렌 글리콜 (ethylene glycol, 99.9%, Aldrich)용액에 용해시키고 polyvinylpyrrolidone (PVP)을 첨가하여 합성된 은 나노입자가 서로 응집하지 않도록 하였다. 위 용액을 환류용축기가 장착된 반응기에서 120℃의 온도로 30분 동안 교반하여 반응시킨 뒤, 원심분리기에서 은 나노입자를 분리하고, 분리된 은 나노입자를 에탄올로 세척/수집하는 과정을 반복하였다. 합성된 수십 nm 직경의 은 나노입자를 에틸렌 글리콜에 PVP를 첨가하여 분산시켰으며, 이 용액을 DOD (drop-on-demand) 잉크젯 인쇄장치(노즐직경: 30μm)를 이용하여 실리콘 기판 (silicon wafer)에 인쇄하였다.

DOD (drop-on-demand)잉크젯으로 인쇄된 은 나노입자 도선의 해상도를 향상시키기 위하여 단펄스 레이저를 국소적으로 조사하여 나노입자 박막을 패터닝 하였다. Fig. 3은 DOD (drop-on-demand) 잉크젯 인쇄된 은 나노입자 박막의 나노초 레이저 어블레이션에 위한 실험장치 개략도이다. 실험에서 사용된 레이저는 frequency doubled Nd:YAG (532nm, 6mm diameter, 10ns, 10Hz)이며, 레이저 기기 내부의 Q-스위치 지연과 ND (neutral density) 필터를 함께 사용하여 빔의 에너지를 조절하였으며, 수직방향으로 편광 된 레이저를 half waveplate와 polarizing beam splitter를 이용하여 미세하게 레이저의 에너지를 조절하였다. 펄스당 박막에 조사된 에너지는 Fixed ratio cube splitter (3:7) 이후의 에너지 미터에서 측정된 값과 Infinitive corrected 대물렌즈 이후의 비를 이용하여 계산하였다. 대물렌즈의 개구수 및 파장의 길이로부터 계산된 1/e<sup>2</sup> 빔 반지름은 약 2.4μm이다. 두 개의 plano-convex 렌즈를 사용하여 Infinitive corrected 대물렌즈 (20X) 입사 눈동자 (entrance pupil)의 1.2 배로 레이저 빔을 확대하였다. 또한 Infinitive corrected 대물렌즈, 이색성 거울 (dichroic mirror)과 경통 (7x), 망원렌즈 (2x) 그리고 CCD를 이용하여 어블레이션 형상을 실시간으로 관찰하였다. 여기에서 이색성 거울은 시편에서 반사된 레이저 빔에 의해 CCD 이미지가 포화 (saturation)되는 것을 방지하기 위해 사용하였다. 시편과 조사 레이저 직각정렬, 시편의 초점 거리 위치를 위해 6축의 x-y-z 자동이송장치 및 tilting stage를 사용하였다.

은 나노입자 박막은 합성된 은 나노입자 분산용액을 DOD 잉크젯 인쇄 장치를 이용하여 실리콘 기판 위에 가로 세로 방향으로 0.5cm 씩 인쇄하였으며 용매의 증발을 위해 80℃에서 30분 동안 가열하였다. 용매 증발 후 나노입자 박막의 두께는 350-450nm 였다. 나노초 레이저 조사 후 어블레이션 형상은 infinitive corrected 현미경으로 실시간으로 관찰하였으며, 정밀한 형상은 원자력현미경 (AFM, atomic force microscope)을 이용하여 측정하였다.

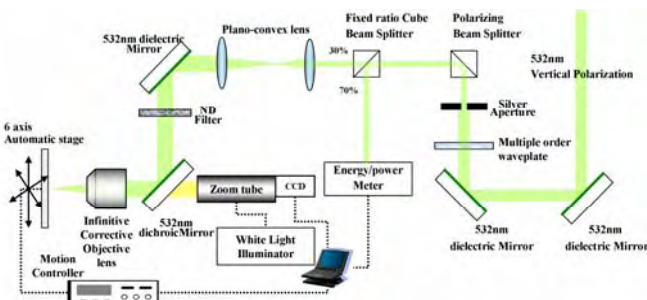


Fig. 3 Schematic of Nd:YAG nanosecond laser ablation system.

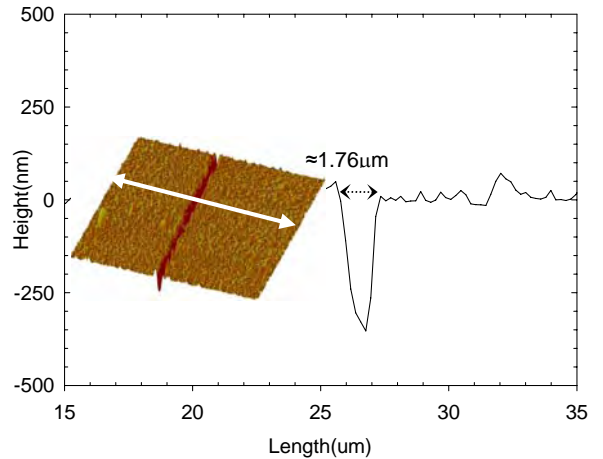


Fig. 4 AFM (atomic force microscopy) cross-sectional profile of non-sintered ablated channel pattern.

Fig. 4는 소결 전 은 나노입자 박막을 1μm/s의 속도로 이송시키면서 펄스 주파수 (10Hz)로 레이저 빔 (peak intensity: 0.1J/cm<sup>2</sup>)을 조사/어블레이션하여 가장 작은 선폭을 얻은 것이다. 생성된 선폭은 약 1.76μm이다. 임계 값 보다 약간 큰 에너지를 조사함으로써 1μm 폭 이하의 패터닝도 가능하지만, 레이저 펄스 에너지 변동, 나노입자 박막의 불균일성 및 어블레이션 임계 에너지 근방에서는 레이저 조사 에너지 밀도 변화에 따른 어블레이션 반경의 급격한 변화로 1μm 폭 이하의 균일한 패턴은 얻을 수 없었다.

### 4. 결론

레이저 하이브리드 잉크젯 공정의 적용으로 해상도를 향상함으로써, 플렉서블 일렉트로닉스에서의 반도체 공정을 대체할 수 있을 것이며, 쓰기속도 향상, 레이저 공정의 최적화 및 해상도 향상, 신뢰성 확보 등의 연구를 진행 중이다.

### 후기

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 (R01-2005-000-11036-0)지원으로 수행되었음.

### 참고문헌

1. Sirringhaus, H., and Shimoda, T., 2003, "Inkjet printing of functional materials," MRS Bulletin, 28(11), pp. 802- 803.
2. Buffat, P. A., and Borel, J. P., 1976, "Size effect on the melting temperature of gold particles," Phys. Rev. A., 13(6), pp. 2287-2298.
3. J. Chung, S. Ko, C. P. Grigoropoulos, N. R. Bieri, C. Dockendorf, D. Poulikakos, 2005, "Damage-free Low Temperature Pulsed Laser Printing of Gold Nanoinks On Polymers," ASME Journal of Heat Transfer, Vol. 127, No. 7, pp. 724-732.
4. Dongjo Kim, Jooho Moon, "Highly Conductive Ink Jet Printed Films of Nanosilver Particles for Printable Electronics," Electrochemical and Solid State Letters, 8(11), J30-J33.