

금속입자가 전도성 잉크의 전도도에 미치는 영향

권두효*, 정태의⁺, 김남수⁺, 한국남⁺
(논문접수일 2007. 6. 21, 심사완료일 2007. 11. 21)

Effect of Metal Powders on the Conductivity of Conductive Inks

Doo-Hyo Kwon*, Tae-Eui Jeong⁺, Nam-soo Kim⁺, Kenneth N. Han⁺

Abstract

In this investigation, conductivity of conductive inks was measured. A particular attention has been given to the effect of metal powders with various conductivity on the overall conductivity of the bulk ink. The conductivity of various solutions simulating conductive inks consisting of copper and silver was measured and the results have been discussed in relation to various applications of conductive inks in practice. A conductivity model simulating systems consisting of various materials has been introduced and the results were discussed. Materials of good conductivity are adversely affected by mixing with materials of poor conductivity simply through serial connection. However, parallel connection has rather little effect on the overall conductivity. The practical implication of various mixtures of materials on conductive inks has been discussed

Key Words : Conductive ink(전도성 잉크), Powder(분말), Direct write(직접인쇄), Conductive Metal(전도성 금속), Conductive Alloy(전도성 합금)

1. 서론

직접인쇄법(direct write process)을 이용함에 있어서, 전기전도성 잉크는 핵심요소이며 이러한 전도성 잉크제조는 여러가지 방법으로 접근할 수 있으나 본 저자들은 금속입자를 습식법에 의해 제조한 후⁽¹⁾ 이것을 잉크로 사용하는 방법을 채택하였다. 이 외에도 금속 미립자 및 나노 크기의 입자를 다른 방법으로 준비하여 용액에 분산시켜 잉크를 제조

할 수 있으나 건조한 금속 입자를 수용액에 투입하는 것은 사실상 쉽지 않다. 그 이유로는 금속입자는 우선 금속 결합력에 기인한 표면의 소수성(hydrophobic) 문제로 수용액에 잘 분산되지 않는 성질이 있어 수용액을 용매로 사용할 경우, 입자들의 용매투입에 어려움을 느끼게 된다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 유기 용매를 사용하게 되는데 그 단점은 입자를 분산시키기 위한 금속 입자 농도 증가에 어려움이 있다.

* 서경대학교 환경나노기술센터 (Ken@skuniv.ac.kr)
주소: 136-704 서울시 성북구 정릉동 16-1
+ 서경대학교 환경나노기술센터

전기전도성 잉크의 습식 방법으로 준비하는 데는 많은 요소가 작용된다. 여러가지 중요한 요소를 간략하여 보면 다음과 같다.

- 금속입자의 크기
- 금속입자의 농도
- 여러 가지 금속입자들의 전도성이 미치는 영향
- 용매가 직접인쇄에 미치는 영향
- 점성도, 유동성(fluidity) 등

이러한 요소 중에서 금속입자의 크기 및 농도가 잉크 전체의 전도성에 미치는 영향에 대해서 본 논문에서 설명하였다. 직접인쇄방법으로 잉크를 사용하기 위하여서는 이러한 요소들이 전체 전기전도도에 미치는 영향들에 대한 이해가 필요하며, 본 연구에서는 금속입자의 농도 및 접촉방식이 전기전도도에 미치는 영향을 분석하는 것을 연구의 주된 목적으로 하고 있다.

2. 잉크의 전도도 측정방법

Fig. 1은 금속입자가 들어 있는 용액의 전기전도도를 측정하는 장치를 보여주고 있다. 이 측정은 근본적으로 Ohm의 법칙에 의해 양 극간의 저항을 측정하는 것으로 용액속의 금속이온, 수용성 매개체(medium) 그리고 본 실험에서 사용되는 금속입자의 혼합된 복합저항을 측정하고 그것을 전기전도도로 환산하게 된다. 이들 용매에 존재하는 개개의 물

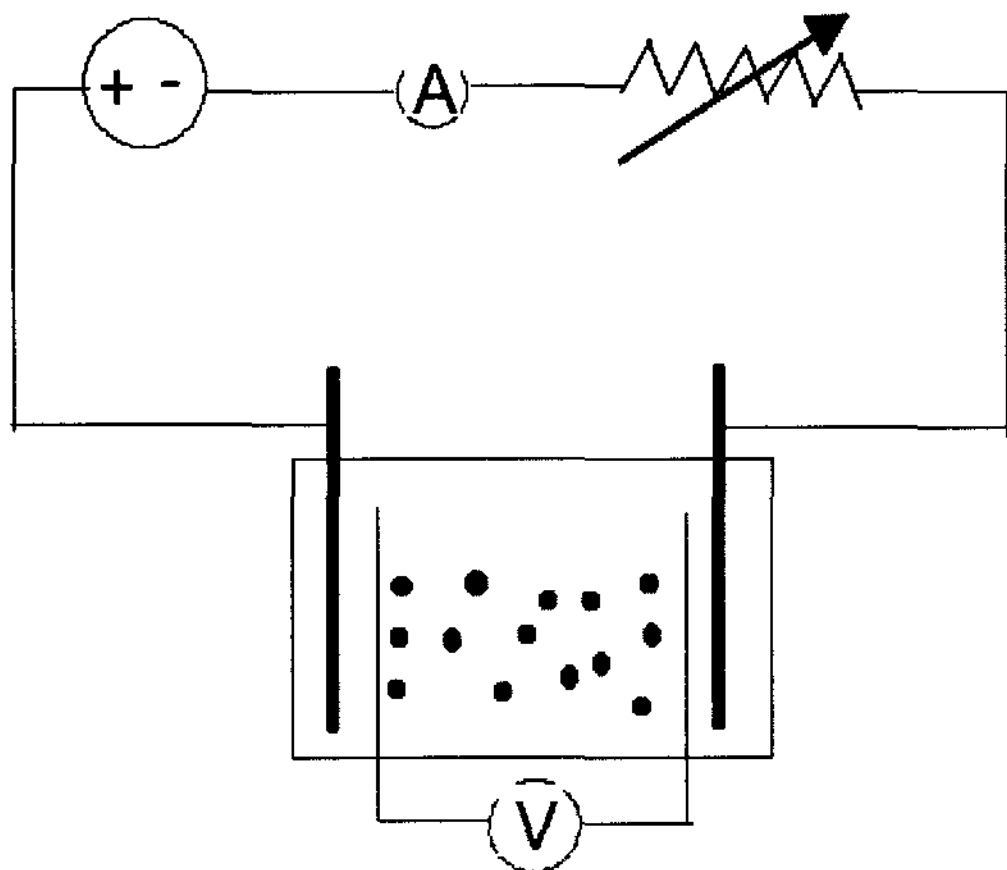


Fig. 1 Schematic showing how the conductivity of suspension is measured

질이 모두 용액 전체 저항에 기여하는데 이번 실험의 목적은 금속입자가 용액 안에서의 전기전도도에 미치는 영향을 측정·관찰하여 전기전도성 잉크에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

여기서의 복합 물질의 전체 저항은 근본적으로 직렬 및 병렬로 연결되어 있는 것이어서 용액의 총 저항을 이론상으로 계산할 수 있으며 이때 입자와 매질간의 접촉 저항은 무시하였다.

예를 들어 이온의 종류 및 농도의 변화가 없는 용매와 금속 입자만이 존재하는 용액을 고려하면 총 저항은 이 두 물질에 의하여만 결정된다고 본다. 이 두 개의 복합물질들이 층간 배열구조인 병렬로만 연결되어 있을 경우 그 복합 저항은 다음과 같이 계산이 가능하다. 계산상 편의를 위하여 용액을 금속입자의 크기로 분리하여 총 10개의 용매 및 금속 입자로 구성된 10개의 입자를 고려해 보자.

여기에서 10개의 용매 및 금속입자가 같은 부피를 가지고 우선 병렬로 연결이 되어 있고 이 10개 병렬의 입자단체가 다시 10개 단체로 직렬 연결되어 있는 총 100개의 입자 전기전도도를 계산하면 아래와 같다. 이 10개의 용액의 총 저항은 병렬로 연결되어 있을 경우 다음과 같이 계산된다.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} + \dots + \frac{1}{R_{10}} \quad (1)$$

여기서 R은 복합저항이며, R1, R2, ..., R10 등은 각 물질의 개개의 저항을 표시한다. 저항과 전도성은 식 (2)와 같이 계산이 된다.

$$C = \frac{l}{RA}; C_1 = \frac{l}{R_1 A_1} \text{ and } A = 10A_1 \quad (2)$$

식 (2)에서 l은 두 전극의 거리를 말하며, A는 그 단면적을 말한다. A1, A2, ..., A10은 구성 물질의 단면적을 표시한다. 따라서 전체의 전기전도성은 식 (3)에 의하여 계산이 될 수 있다.

$$\frac{CA}{l} = \frac{C_1 A_1}{l} + \frac{C_2 A_1}{l} + \dots + \frac{C_{10} A_1}{l} \quad (3)$$

반면에, 만약 이 10개의 용액 입자가 직렬로 연결되어 있으면, 그 전체의 전기전도도의 계산은 다음과 같이 된다.

$$R = R_1 + R_2 + R_3 + \dots + R_{10} \quad (4)$$

그 복합 전기전도도는 식 (5)에 의하여 계산이 된다.

$$\frac{l}{CA} = \frac{l}{C_1A_1} + \frac{l}{C_2A_1} + \dots + \frac{l}{C_nA_1} \quad (5)$$

상기의 식 중에서 C는 총 용액의 전도도로 C₁과 C₂는 각각 용매 및 금속 입자의 전기전도도이다.

용액의 전기전도도는 이온의 종류와 농도를 알면 계산할 수 있다⁽²⁾. 식 (6)에서 보는 바와 같이 각각의 하전된 이온에 의한 전기전도도를 계산하면 모든 이온 전도도를 총괄한 용액의 전도도를 예측할 수 있다. 또한 실험적으로 용액의 전기 전도도는 전도도 측정장비(conductivity meter)로 직접 측정할 수 있다.

$$C_1 = \frac{\lambda C_{eq}}{1000} \quad (6)$$

여기서 λ(ohm⁻¹cm²eq⁻¹), 이온등가전도도(ionic equivalent conductivity)는 참고 문헌에서 그 값을 찾아 볼 수 있다⁽³⁾. 따라서 $\frac{C_{eq}}{1000} = eq/cm^3$ 가 된다.

C₂의 계산은 좀 더 복잡하지만 문헌에 의하면⁽⁴⁻⁶⁾, C₂의 값은 금속 입자가 전기전도성을 가지지 못할 때는 $\frac{2C_s}{d}$ 가되며 전도성을 갖고 있는 물질은 $C_b + \frac{2C_s}{d}$ 이다. 여기서 C₀ 및 C_s는 각각 금속 벌크 전도도(bulk conductivity) 및 표면전

도도(surface conductivity)이며 d는 금속입자의 직경이다. 몇 가지 중요한 금속의 C₀값이 Table 1에 주어졌다.

C_s의 값은 그 예측이 거의 불가능하다. 이 값은 표면 하전에 의존하는 것으로 경우에 따라 다양한 값을 가지며, 일반적으로 pH와 이온흡착능(adsorption property)에 의해 값이 정해지며 보통 입자 크기에 따라 다른 값을 갖는다. 입자의 크기가 작을수록 값이 커짐을 볼 수 있어 입자가 나노 크기 일 경우 그 값은 아주 크게 된다. 여기서 몇 가지 주의해야 할 점들은 우선 금속입자의 총 분량이 변하지 않는 한 용액의 전기전도도에 미치는 C₀는 상수임을 식 (1)-(5)에서 확인할 수 있다. 그러나 금속입자가 나노 크기가 되면 그 전기 전도도의 값이 달라진다는⁽⁷⁾ 문헌의 발표가 있다. 또한 주목할 점은 보통 전기전도도가 낮은 고체입자가 용액에 섞여 있으면 용액의 Turbidity로 인하여 전기전도도는 작아지는 것이 상식이다. 그러나 고체가 금속입자와 같이 전기전도도가 크다면 이런 가정은 의미 없어지게 된다. 또한 용액 중에 있는 금속이 산화가 된다면 C_s값은 증가할 수 있으나 겉보기(apparent) C₀값은 작게 나오게 된다.

3. 전기전도도 이론계산 및 실험치

3.1 복합물질의 전기전도도 이론계산

서로 다른 2개 이상의 복합물질이 접촉하는 다양한 형상을 아래 Fig. 2에 나타내었다. 이론적으로 Fig. 2-a는 100% 직렬결합, Fig. 2-b는 100% 병렬로 이종의 물질이 접촉하는 형상을 보여주고 있다. 대부분 직접분사방식으로 잉크를 인쇄하였을 경우에는 직렬과 병렬 접촉이 혼합된 Fig. 2-c와

Table 1 Conductivity of some selected metals⁽⁸⁾

Metal	Conductivity(*10 ⁶ ohm ⁻¹ cm ¹)
Au	0.452
Pt	0.096
Ag	0.630
Cu	0.596
Sb	0.028
H2	0.108
Pb	0.048
Sn	0.091
Ni	0.143
In	0.116
Co	0.172
Cd	0.138
Fe	0.093
Ga	0.067
Al	0.377

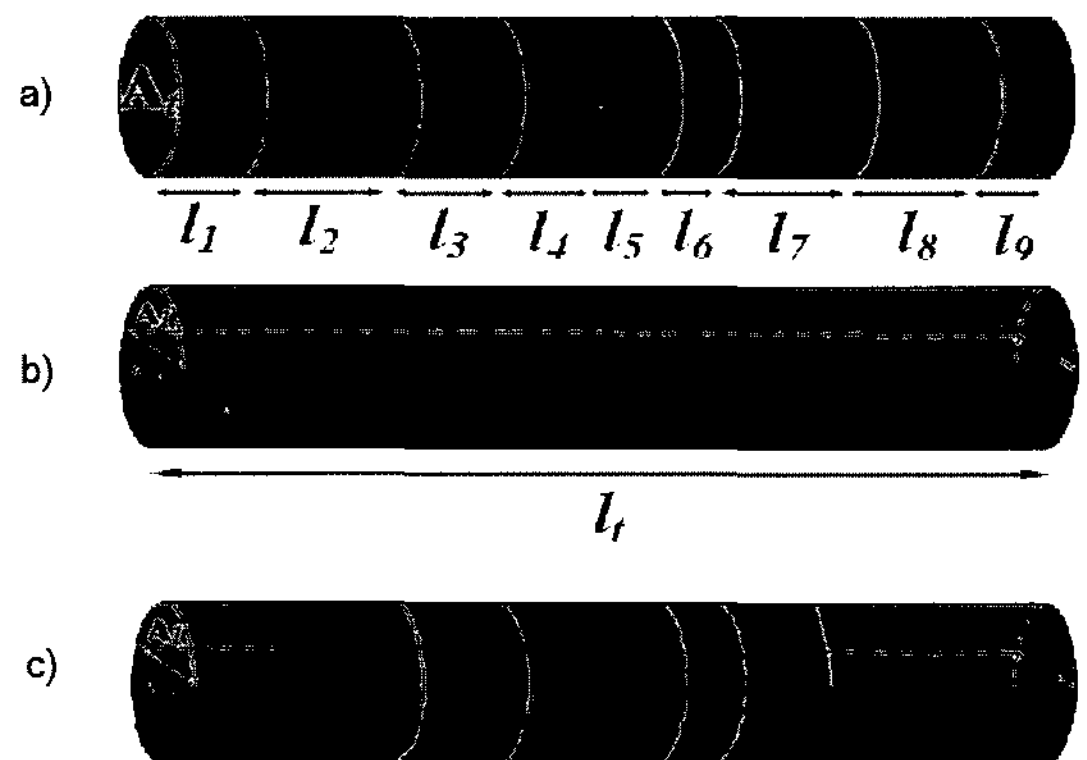


Fig. 2 Various materials are electrically connected (a) in series; (b) parallel and (c) combined

같은 형상을 가질 것으로 예측된다.

Fig. 2에서와 같이 접촉방식에 따른 전도도를 계산하기 위하여, 모든 입자는 빈공간이 없이 결합하였고 서로 다른 입자는 같은 부피를 지녔으며 입자간의 접촉저항은 무시하여 전체 전기전도도를 계산하였다. 예를 들어 동(Cu)입자 ($0.596 \times 10^6 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)와 서로 다른 고체 또는 슬러리 상태의 물질(M1= $0.116 \times 10^6 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$, M2= $0.06 \times 10^6 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 및 M3= $0.006 \times 10^6 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)과 섞었다고 가정하고, Fig. 2에 따른 접촉방식에 따른 전체 전기전도도를 동의 벌크상태 전기전도도와 비교하여 %전기전도도를 Fig. 3, 4 및 5에 나타내었다.

Fig. 3은 동과 전기전도도가 동의 20%정도 되는 금속을 섞었을 때, 접촉방식에 따른 전체 전기전도도 변화를 보여주고 있다. 계산결과 이와 같은 입자를 섞을 때에는 접촉형상에 따라 차이가 있음을 알 수 있었고⁽⁹⁾, 전기전도도는 모든 입자를 병렬로 접촉시킬 때 최대치를 기대할 수 있으며, 가장 낮은 전기전도도는 모든 입자가 직렬로 접촉할 때임을 확인할 수 있었다. 특히 입자의 섞임 효과가 가장 높을 것으로 예상되는 동과 다른 입자의 부피 비 1:1에 근접한 동 함량 69%에서 섞임 효과는 직렬과 병렬에 따라 가장 큰 차이를 보여주었다. 이와 같은 모델을 이용하면 비슷한 물질의 합금 전기전도도가 예측 가능하여 유용하게 직접인쇄방식을 설계할 수 있다. 또한 측정된 데이터와 이론을 비교함으로써 입자접촉 메커니즘을 분석할 수 있고, 최종 전기전도도의 범위를 최저값과 최대값 사이에서 안전율을 적용하여, 직접인쇄방식을 공정에 적용할 수 있다.

Fig. 4는 같은 모델을 전기전도도가 동과 1order 정도 차

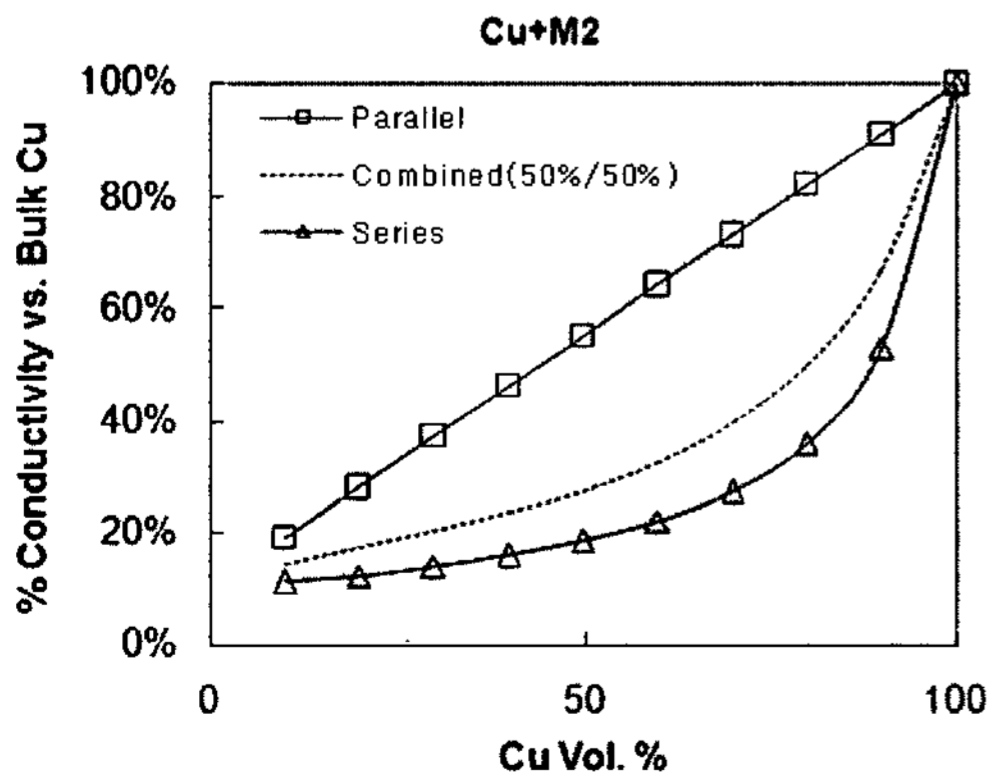


Fig. 3 Percent conductivity based on the bulk copper value versus volume% of copper

이하는 물질(M2)과 섞었을 때의 결과를 보여준다. 실제로는 전도성 금속과 전도성 고분자와 같이 현장에서 이와 같은 서로 다른 물질의 배합은 자주 사용된다. Fig. 3에서와 같이 각각의 접촉방법에 따라 최저값과 최대값의 예측이 가능하였고, 입자의 접촉방식에 따른 전기전도도의 차이가 Fig. 3과 비교하여 훨씬 커짐을 확인할 수 있었다. 두 접촉 방법은 동의 함량이 76%일 때 가장 차이가 큰 것으로 분석되었다.

Fig. 5는 전기전도도가 동과 2order 정도 차이나는 페이스트 또는 일반 폴리머를 동과 교반하였을 때의 예측 계산 결과이다. 이 결과 접촉방법에 따라 매우 큰 전기전도도의 차

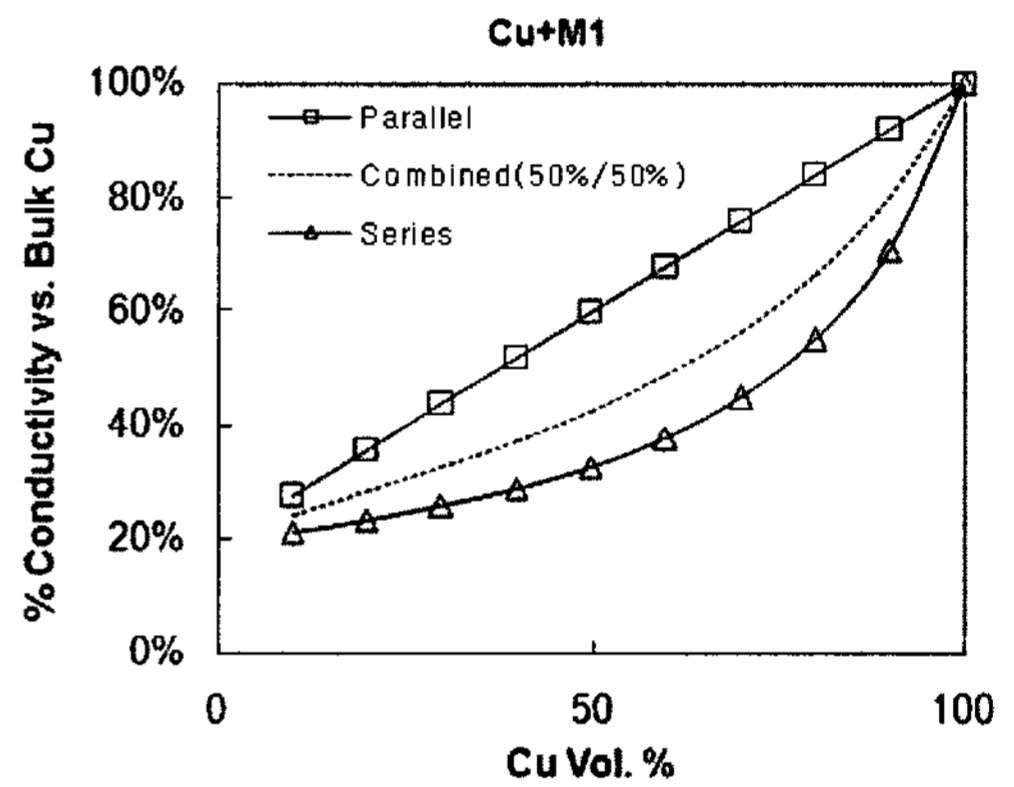


Fig. 4 Percent conductivity based on copper bulk value for copper($0.596 \times 10^6 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) and M2($0.06 \times 10^6 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) are connected in series, parallel and combined(50% series/50% parallel)

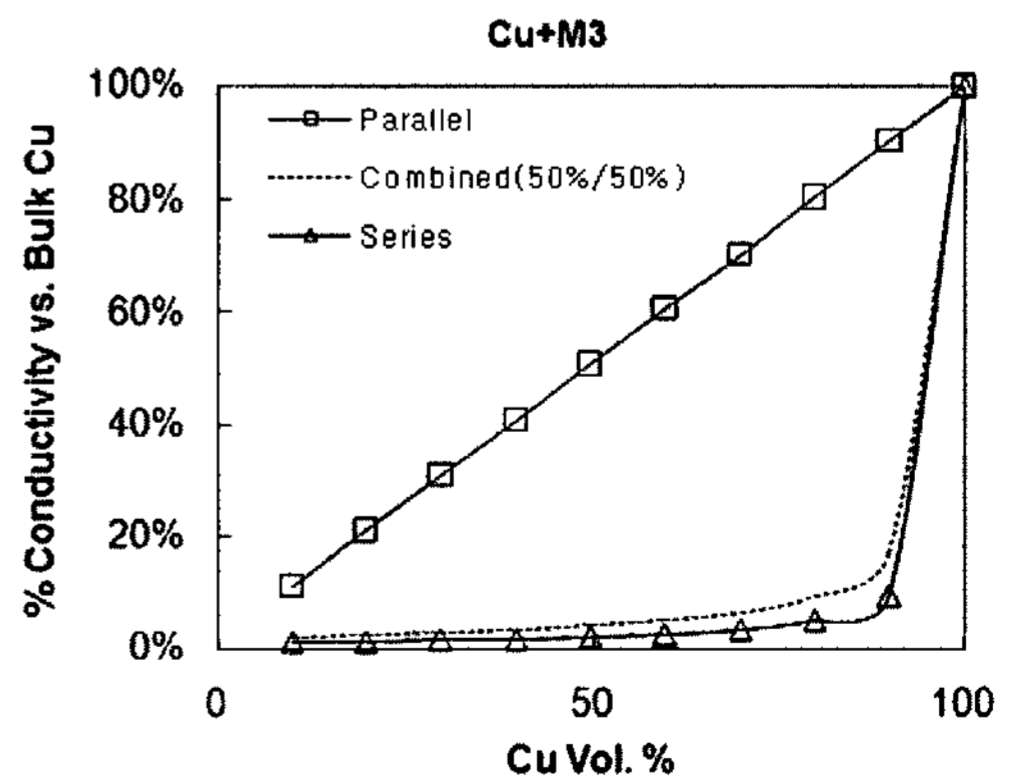


Fig. 5 Percent conductivity based on copper bulk value for copper($0.596 \times 10^6 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) and M3 ($0.006 \times 10^6 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) are connected in series, parallel and combined(50% series/50% parallel)

이가 계산되었고, 특히 높은 전도도를 유지하기 위해서는 바인더(M3)의 양을 10% 이내로 제한하고, 접촉방식을 병렬로 유지하기 위한 공정변수 조절이 필수적인 것을 알 수 있다. 일례로 현재 솔라셀 패널의 접촉력을 증가하기 위하여 비전도물질인 유리바인더를 사용할 경우 전체 부피의 3% 이하의 양으로 기판과 솔라셀을 연결하기 위한 시간, 불순물 함량, 인쇄방식, 입자크기 등 공정변수에 많은 시간을 투자하는 이유는 직접인쇄공정 또는 기존의 프린트스크린 공정에서 매우 중요한 요소이기 때문이다⁽¹⁰⁾.

3.2 잉크의 전기전도도 측정실험

본 실험은 금속입자가 전체 용액에 미치는 전기 전도도의 영향을 보기 위하여 325Mesh(약 44마이크론)의 동 입자와 100/200Mesh(약 75-150마이크론)의 은 입자를 사용하여 용액의 전기전도도를 측정하였다. 이 실험에서 이들 소수성 금속은 물에 대한 젖는 정도(wetting)가 좋지 않아 알코올을 용매로 사용하였다. 에틸알코올의 전기전도도는 2-3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이며 비교적 전도도가 높은 금속의 영향을 받아 용액 전체의 전도도가 증가할 것으로 예상하여 본 실험을 실시하였다.

Fig. 6과 7은 각각 동과 은이 에틸알코올에 들어 있는 용액에서 측정한 전기전도도이며 Fig. 7은 금속에 의한 전기전도도 변화량(금속이 들어있을 때의 전기전도도 값-알코올만의 값)을 보여 주고 있다.

여기서 동 입자 1-30gram을 50ml 에틸알코올에 넣었다. 용액 전체에 대한 금속입자의 전기전도도 기여 효과는 금속

입자의 부피를 기준으로 계산해야 되므로 그 부피 분율(fraction)을 계산하여 Table 2에 나타내었다.

금속의 밀도가(동: 8.96g/cm³; 은: 10.5g/cm³) 알코올의 밀도(0.791g/cm³)에 비해 상대적으로 높아 25그램의 금속을 넣었을 때에도 동 및 은이 전체부피에서 차지하는 분율은 5% 및 4.3%에 지나지 않아 전체 전기전도도의 값은 크게 변화하지 않을 것으로 예상된다. 그 이외에도 이들 금속 입자가 모두 용매에서 균일하게 분산되지 못하기 때문이다.

용액은 마그네틱바로 계속 저어 주었으나 입자들이 비교적 크기 때문에 균일한 섞임을 기대하기는 어려웠다. 그러나 금속입자의 무게를 증가시킬수록 비례적으로 높은 전기전도도가 측정되었고, 금속에 따른 전기전도도 증가 경향은 비교할 수 있었다. 특히 마그네틱바로 저어주는 속도에 의한 분산도는 전기전도도에 큰 영향을 미쳤다. 예를 들어 저어주면

Table 2 Volume fraction of copper and silver as a function of mass

Weight(g)	Volume fraction	
	Copper	Silver
1	0.00223	0.00190
5	0.01104	0.00943
10	0.02183	0.01869
15	0.03240	0.02778
20	0.04274	0.03670
25	0.05285	0.04546
30	0.06276	0.05405
50	0.10040	0.08696
75	0.14340	0.125
100	0.18248	0.160

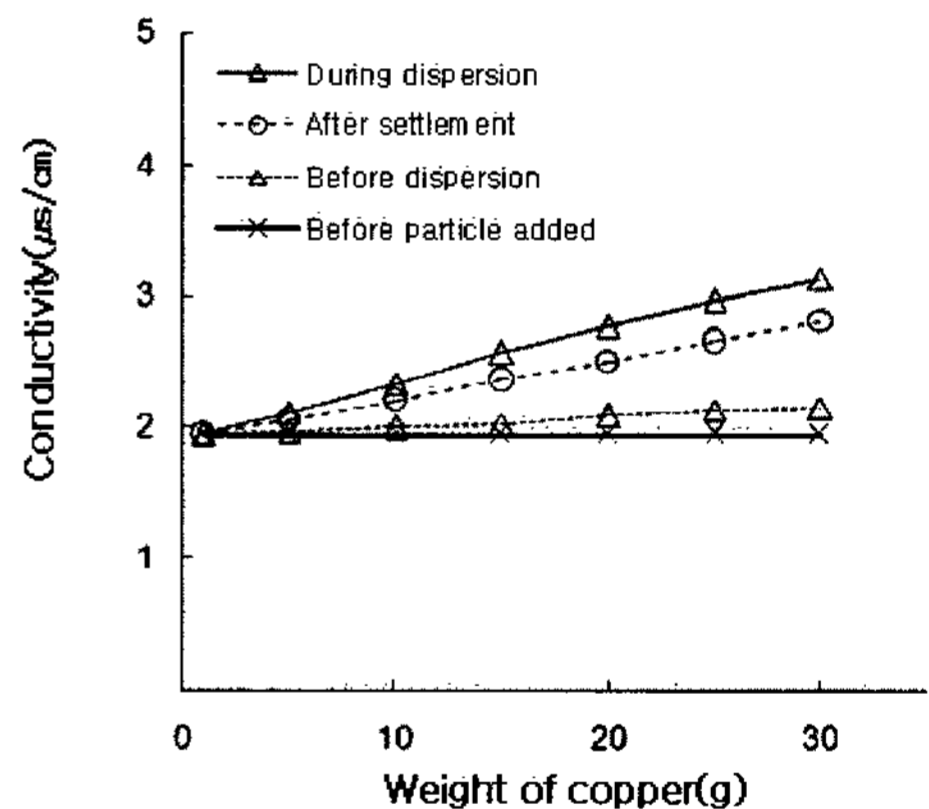


Fig. 6 Conductivity of ethyl alcohol with copper powders

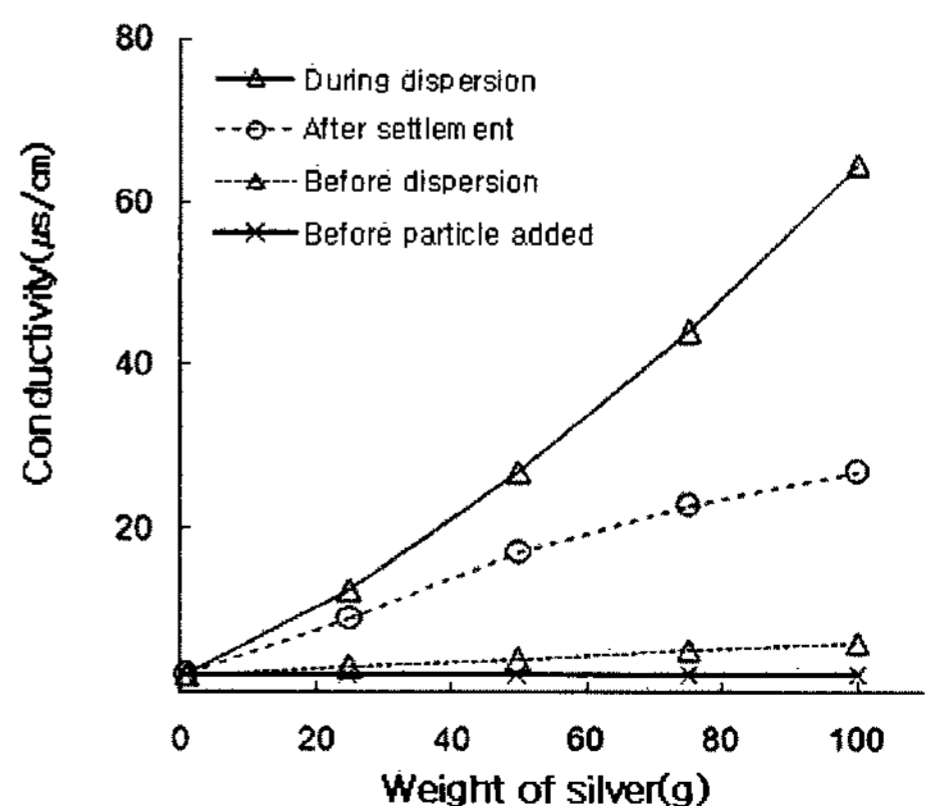


Fig. 7 Conductivity of ethyl alcohol with silver powders

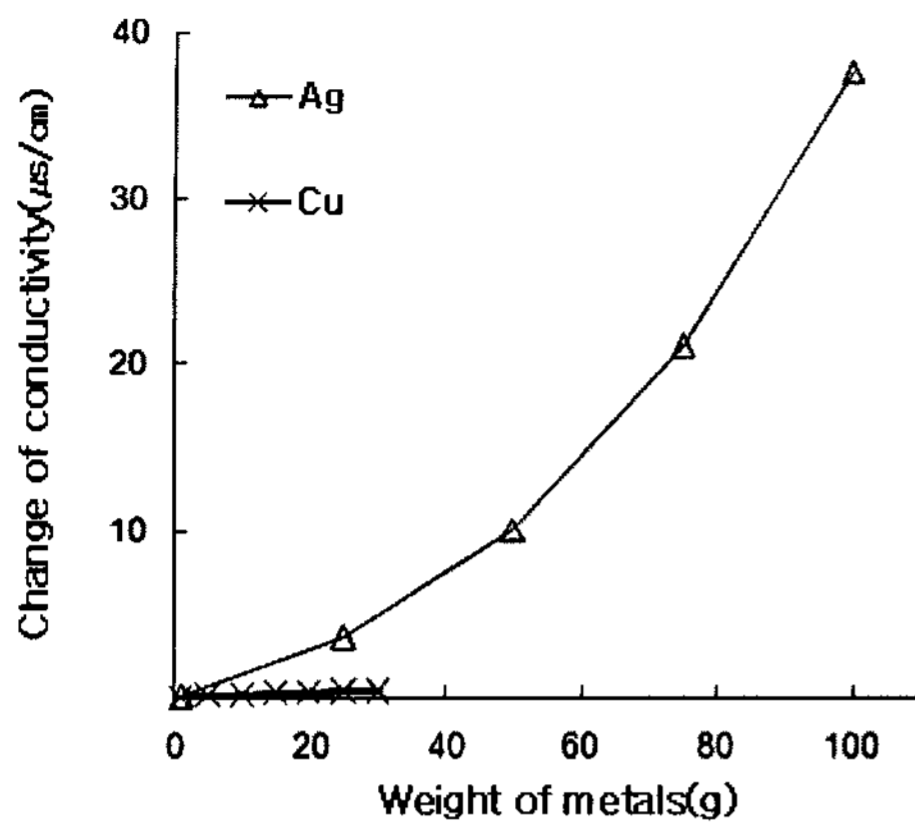


Fig. 8 Change of conductivity as the weight of metals increase

서(입자분산 중), 저음을 정지하여 입자가 가라앉은 후(입자 침전 후), 입자를 투여한 직후(입자분산 전)의 전기 전도도를 비교하면 Fig. 6 과 7에서처럼 그 값에 큰 차이가 있음을 볼 수 있었다.

Fig. 8은 금속입자 무게변화에 의한 용액의 전기전도도변화를 보여주고 있다. 예상한 바와 같이 용액 전체의 전기전도도는 금속의 영향을 받아 금속 함량의 증가에 따라 증가하는 경향을 보여 주고 있다. 여기서 주목할 점은 동의 전기전도도가($0.596 \times 10^6 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 은의 전기전도도($0.63 \times 10^6 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)와 비슷함에도 불구하고, 실험결과에서는 약 5분의 1 정도의 변화폭만을 보여주었다. 그 이유로는 동은 용액 속에서 비교적 쉽게 산화되어 이 결과로 전기전도도가 작게 나타나는 것으로 예상된다. 동을 첨가한 용액을 공기와 접촉하는 상태에서 장시간 방치하여, 표면을 산화시킨 후 그 전도도를 측정하면 금속입자의 증가에도 불구하고, 전기전도도 변화폭은 크지 않음을 확인하였다.

입자 크기가 용액전체의 전기전도도에 미치는 영향은 본 연구실에서 계속 진행되고 있다. 예를 들어 80마이크론 및 35마이크론 5그램의 은 입자가 전체 전도도에 미치는 영향은 거의 차이가 없었다. 금속 입자와 용매의 부피의 비례가 일정한 한 금속 입자 크기가 용액 전체의 전기전도도에 주는 영향은 극히 작다.

4. 결론

서로 다른 물질을 섞을 때 입자들이 갖는 고유 전기전도도

뿐만 아니라 이들의 접촉방식에 따른 전체 전기전도도를 예측하는 모델을 제시하고, 이에 따른 계산결과를 설명하였다. 전기전도도는 모든 입자를 병렬로 접촉시킬 때 최대치를, 직렬로 접촉할 때 가장 낮은 전기전도도를 예측할 수 있었다.

이와 같은 모델을 이용하면 서로 다른 물질의 복합 전기전도도가 예측 가능하여 유용하게 직접인쇄방식을 설계할 수 있다. 또한 측정된 데이터와 이론을 비교함으로써 입자접촉 메커니즘을 분석할 수 있고, 최종 전기전도도의 범위를 최저값과 최대값 사이에서 안전율을 적용하여 실공정에 적용할 수 있는 가이드라인을 제시하였다.

보통 비전도 고체 입자가 용액에 들어가면 전체 용액의 전기 전도도가 감소된다. 그러나 이 고체 입자가 전기전도도가 큰 금속 입자라면 용액 전체의 전기전도도가 증가하는 결과를 확인하였다. 이 사실을 이용하여 전기전도성 잉크의 전기전도도를 미리 측정할 수 있는 지침을 마련하였다. 금속 입자가 산화하여, 입자가 비전도 세라믹 입자역할을 하게 될 경우 잉크의 전도도는 감소하는 것으로 측정되었다.

이론적 복합 물질 결합모델과 저 농도 금속입자의 나노잉크를 이용한 실험적인 결과로 직접인쇄 방식에 대한 실용가능성에 대해 설명하였다.

후 기

본 논문은 서울특별시가 지원하는 전략산업 혁신클러스터 육성 지원사업(3D Microsystem Packaging을 위한 접합 공정 및 장비개발)으로 지원되어 수행하였습니다.

참 고 문 헌

- (1) Jiang, H., Zhu, L., Moon, K. S., and Wong, C. P., 2007, "Low temperature carbon nanotube film transfer via conductive polymer composites," *Nanotechnology*, 18(12): Art. No. 125203.
- (2) Jiang, H., Moon, K. S., Zhu, L., Lu, J., and Wong, C. P., 2005, "Conductivity Enhancement of Nano Ag Filled Conductive Adhesives by Particle Surface Functionalization," *Journal of Electronic Materials*, Vol. 34, No. 11, pp. 1432~1439.
- (3) Jiang, H., Moon, K. S., Li, Y., and Wong, C. P., 2006, "Surface Functionalized Silver Nanoparticles for Ultrahigh Conductive Polymer Composites,"

- Journal of Electronic Material, Vol. 110, No. 25, pp. 12289~12292.
- (4) Moon, K. S., Dong, H., Maric, R., Pothukuchi, S., Li, Y., and Wong, C.P., 2005, "Thermal Behavior of Silver Nano Particles for Low Temperature Interconnect Applications," Journal of Electronic Materials, Vol. 34, No. 2, pp. 168~175.
- (5) West, R. C. ed., 1985, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, U.S.A.
- (6) Kruyt H. R. ed., 1952, Colloid Science: Vol. I, Elsevier Pub Comp, U.S.A.
- (7) Han, K .N., Kim, N. S., and Lee, H. J., 2005, Manufacturing of Nano-Metal Powder in Aqueous Media, Korea Patent: 10-2005-0088675.
- (8) Lu, D., Tong, Q. K., and Wong, C. P., 1999, "Conductivity Mechanisms of Isotropic, Conductive Adhesives (ICA)," IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRONICS PACKAGING MANUFACTURING, Vol. 22, No. 3, p. 223.
- (9) Han, K. N., 2002, Fundamentals of Aqueous Metallurgy, SME Press, U.S.A.
- (10) Shrestha, S., Yeung, C. M., Nunnerley, C., and Tsang, S. C., 2007, "Comparison of Morphology and Electrical Conductivity of Various Thin Films Containing Nano-Crystalline Praseodymium Oxide," Sensors and Actuators A, Vol. 136, No. 1, pp. 191~198.