

열분해법을 이용한 금속 나노 페이스트의 합성 기술

김상헌 · 홍태환 · 홍성제 · 김용성

Synthesis Technology of Metal Nano Paste Using Pyrolysis

Sang-Hern Kim, Tae-Whan Hong, Sung-Jei Hong and Young-Sung Kim

1. 서 론

수 나노에서 수십 나노 크기의 금속 나노 입자를 주 성분으로 하는 금속 나노 입자 페이스트의 특징은 bulk 금속보다 훨씬 낮은 300°C 이하의 소성온도에서 폴리이미드 (PI: polyimide)와 같은 플라스틱 기재에 전자회로를 형성하는 것이 가능 하며, 종래 screen 인쇄를 적용할 때 도전페이스트의 한계로 여겨지는 선폭 50 μm 보다도 미세한 20 ~ 30 μm 정도의 선폭의 분해능을 갖는 패턴형성이 가능하다는 것이다. 또한 금속 나노 입자 페이스트는 ink jet 법과 융합하여 보다 미세한 회로 형성이 가능하게 하므로 신소재로서 기대된다.

본 총설에서는 금속착체의 열분해법 및 amine 기 자체의 환원이 동시에 일어나는 열분해에 의해 금속 나노 입자를 대량제조 가능한 공정^{1,2)}을 개발하여 Au, Pt, Ag, Pd 같은 각종 귀금속 나노 입자³⁾와 Au-Ag, Ag-Pd 등의 합금 나노 입자의 paste화^{4,5)}를 수행한 것에 대하여 기술한다.

2. 금속 나노 입자 페이스트의 합성

2.1 금속착체의 열분해법에 의한 금속 나노 입자의 합성

Nano 입자의 대량 합성법의 예로서 Au 나노 입자의 합성을 제시할 수 있다. Au(I) 착체(complex)인 $[(RCH_3)_3N][Au(SC_{12}H_{25})_2]$ 를 열분해 하면 5~50 nm의 크기로 분포한 분포도를 얻을 수 있고 평균 26 nm 크기를 가진 구형의 Au 나노 입자를 얻을 수 있다¹⁾. 여기에서 R은 알킬기로서 $C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$ 혹은 $C_{18}H_{37}$ 을 나타낸다. Fig. 1에 Au(I) 착체를 열분해하여 얻어지는 Au 나노 입자의 생성 mechanism을 표시하였다²⁾. Fig. 1의 a)에 나타난 바와 같이 두 개의 thiolate 음이온이 전자쌍을 다 가지고 이탈하지 않고 $Au^{2+}(I)$ 에게 전자를 한 개씩 공여하여 (+2)의 산화

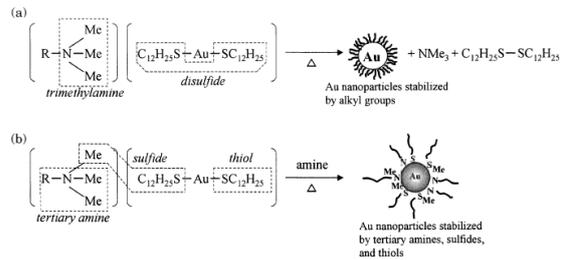


Fig. 1 Au(I) 금속 착체의 열분해를 이용한 Au nano 입자

상태인 금이 (0) 산화 상태로 환원되도록 환원성 이탈을 하여 thiolate 음이온 자신들은 음이온인 상태(-)에서 중성원자(0)인 disulfide 화합물을 생성하여 결과적으로 산화가 된다. Au는 (0)상태에서 새로운 리간드인 알킬기를 trimethylamine에서 뺏어와 알킬기에 의해 보호 분산된 상태가 되어 더 이상의 나노 입자간의 응집을 막을 수 있다. $(CH_3)_3N$ 부분은 기체로 탈리된다. 이러한 입자를 열분해하여 얻은 나노 입자의 크기는 평균 26 nm이다. 이러한 방법으로 합성된 금 나노 입자는 입자 크기 분포 폭이 너무 크다.

환원제 및 보호제로서의 기능을 하는 amine기를 공존시키는 반응을 시도하면 Fig. 1의 b)에 나타난 반응 기구(mechanism)에 따른다. 전구체의 리간드에서 thiolate, sulfide, 다른 종류의 amine $[RN(Me)_2]$ 에 이르기 까지 모든 화학종이 Au core에 보호제로 작용을 하여 입자크기가 7.5 nm로 제어된 단분산 Au 나노 입자를 얻을 수 있다²⁾(Fig. 1).

그 외에 Au 착체 $[Au(C_{13}H_{27}CO_2)(PPh_3)]$ 를 열분해하여도 카복실레이트와 포스핀 기로 보호된 평균입경이 23 nm 단분산 나노 입자를 거의 정량적으로 얻는 것이 가능하다⁶⁾. 이와 같이 전구체의 금속착체에 있는 리간드가 중심 금속의 환원제와 보호제의 역할을 한다. 반응계에 환원제와 보호제의 역할을 할 수 있는 리간드를 포함하는 적당한 시약을 공존시키면 금속 나노

입자를 합리적으로 합성하는 것이 가능하다.

Ag 나노 입자의 경우에는 지방산음이온-Ag의 열분해를 200 °C에서 5시간 동안 행하면 평균입경이 5 nm의 단분산의 Ag 입자가 용이하게 합성된다⁷⁾. 지방산음이온-Ag의 착체를 트리에틸렌아민으로 환원하여도 system 중에 열적으로 불안정한 amine 부가체 (amine 이 리간드로 된 금속 착체)가 80 °C에서 2시간 동안 반응시키는 특이한 온도 조건하에서 평균입경이 4.4 ± 0.2 nm의 단분산 Ag 나노 입자를 얻는다 (Fig. 3)⁸⁾.

지용성의 유기 보호층 대신 수용성 보호기를 도입함으로써 수용성의 은 나노입자를 직접 합성하는 한 방법을 개발했다. 금속착체의 열분해법과 amine기를 환원제로 병용하는 열분해 방법은 합금 나노 입자의 대량 합성에 적용하는 것을 가능하게 하였다. 적용사례로서 지방산음이온-Ag과 Au착체 [Au (C₁₃H₂₇CO₂) (PPh₃)]를 임의의 비율로 혼합시켜 amine 중에서 열분해에 의해 임의의 합금 조성을 가지고 카르복실레이트 음이온으로 보호된 Au-Ag 합금 나노입자를 합성한다⁹⁾. 동일한 양식으로 최근 Ag-Pd 합금 나노 입자 합성 공정도 개발되었다⁵⁾.

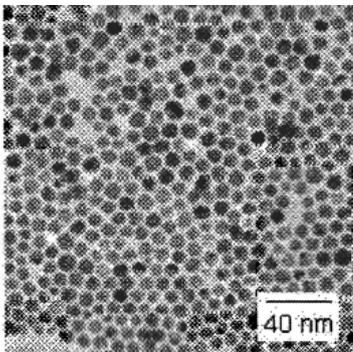


Fig. 2 Au(I) 금속 착체의 열분해를 이용한 Au nano 입자의 TEM 사진

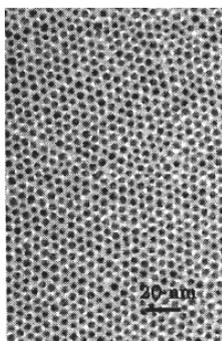


Fig. 3 지방산음이온-Ag를 amine-Ag로 바꾸어서(환원제 치환) 얻어지는 단분산 Ag 나노 입자의 TEM 사진

3. 토의 및 결과

3.1 금속 Nano 입자 Paste

전도막을 형성하기 위해 금속 나노 입자는 소성 공정 시 유기 보호층이 탈리되어 입자가 융합·응축되어 박막화 된다. 플라스틱 기판에서 회로 형성을 할 때는 보다 저온에서 소결현상을 일으켜, bulk 금속 Ag에 필적하는 비저항을 가지는 도전막을 성형시키는 것이 필요하다. 그러나 저온 소결을 중요시하여 설계를 하면 실온에서 불안정한 paste의 보존 안정성이 저하되기 때문에 안정성에 상응하는 금속 나노 입자 paste의 설계를 고려해야한다.

3.2 Au 나노 입자 Paste

Au 나노 입자 (평균입경 7.84 ± 1.89 nm)를 이용해 Au 함유율 80.2%의 고농도의 Au Paste를 만들 수 있다. 이러한 Au 나노 paste를 이용하여 전도막 형성을 위한 소성조건을 검토하여야 한다. 알루미늄기판 위에 선폭 1 mm x 50 cm로 스크린 프린트하여 300, 400, 500 °C에서 30분 소성하여 전도막을 성형하였다. 후막은 3~4 μm 로서 400 °C이상에서 소성하면 bulk Au의 4배 정도의 비저항($9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)을 나타내었다. 한편 PI 필름에 적용 가능한 소성 조건인 300 °C에서 30분 동안 소성을 거치면 비저항이 $30.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이었다. 실제적으로 PI 필름 위에 막 성형을 시도하면 알루미늄 기판과 동등 수준의 비저항과 비교적 양호한 밀착성을 나타내기 때문에 향후 개선이 기대된다⁵⁾.

3.3 Ag 나노 입자 Paste

Ag 나노 입자는 합성법과 유기 보호층의 종류에 따라 평균입경이 4 nm~30 nm까지 선택적으로 제조가 가능하다. 예를 들어 평균입자 8.8 nm의 Ag 나노 입자는 Ag 함유율을 통상 90%이상 높이려면 유기 보호기에 따라 유기용매에 대해 양호한 분산성을 나타내어야 한다. 따라서 유기용매에 대한 분산성을 조절할 수 있기 때문에 금속함유율 50~90 %의 paste를 자유로이 조합하여 만들 수 있다⁴⁾. 점도는 수지의 배합에 따라 변하나, screen인쇄의 경우 점도 200~600 Pa·s를 가진 paste의 조합이 가능하다. 기판재료로 glass, ceramics 외 PI, glass epoxy수지, PET (polyethylene terephthalate) 등에 적용될 수 있다. 플라스틱 기판재료 위에 도전막 형성의 경우, 기판재료의 종류에 대해 소성온도를 150~300 °C의 범위에서, 소

성 유지 시간 30~60분에 설정하는 것이 가능하다. 219 Pa·s의 점도와 64%의 Ag 함유율 (표 1, NAG-01)을 보이는 Ag 나노 입자 paste로 전자회로 패턴을 알루미늄 기판 상에 screen print 하여, 300 °C에서 30 분간 소성유지 시간을 주는 소성 공정에 따라 형성된 도전막의 막 두께는 4.8 μm 이고 그 비저항은 3.28 μΩ·cm로 bulk Ag가 나타내는 비저항 1.6 μΩ·cm 의 2 배 정도였다.

Fig. 4에 소성막의 표면 및 단면의 SEM 사진을 나타내었다. 표면 및 단면에 pore의 발생이 거의 없고 치밀한 막을 형성하고 있음을 알 수 있다.

표 1에 Ag 나노 입자 paste (NAG-01~NAG-05)에 대한 도전막 (300 °C, 60 분 소성, alumina 기판)의 평가를 나타내었다.

표 1에 제시된 Ag 나노 페이스트들은 Ag 함유율은 62~72 wt%의 범위를 가지고 있고, Ag 나노 paste로 회로 패턴을 200 mesh의 스크린 인쇄하면 소성막의 비저항은 5.8~23 μΩ·cm이었다. NAG-02 및 NAG-04 Ag 나노 페이스트의 도전막은 6 μm 두께에서 비저항은 bulk Ag의 3.5배였다. NAG-04 paste를 400 mesh의 screen 인쇄 시 동일조건으로 소성해도 도전막 두께는 3.8 μm이며 비저항은 3.4 μΩ·cm 으로서 bulk Ag 이 나타내는 비저항의 2 배였다. 이와 같이 유기 보호층의 종류를 달리하여 Ag 나노 입자 paste 화하여 유기 보호층의 열분해 특성에 따라 Ag 입자를 용착하는 온도를 제어하는 것이 가능하고, 소성 온도와 소성 유지 시간을 제어하면 비저항의 개선이 가

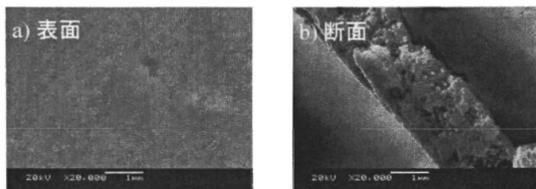


Fig. 4 Ag 나노 입자 paste를 이용하여 알루미늄 기판에 성형된 박막의 a)표면과 b)단면의 SEM 사진

Table 1 Ag 나노 입자 paste(NAG-01~NAG-05)에 대한 도전막 (300 °C, 60분 소성, alumina 기판)의 평가

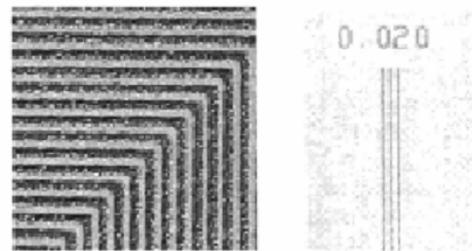
Ag Paste	Ag, wt%	두께 μm	비저항 μΩcm
NAG-01	70.1	8.4	23.0
NAG-02	70.8	6.2	5.8
NAG-03	62.0	6.3	11.0
NAG-04	72.0	5.6	5.5
NAG-05	71.4	8.9	13.0
NAG-30	89.5	6.0	2.8*
NAG-31	83.1	4.0	2.4*
NAG-32	86.1	4.0	6.8*

능하다. 이로부터 새로 개발한 Ag 나노 입자 paste인 NAG-30~NAG-32 (Ag 함유율 약 80 wt%, 표 1)를 이용하여도 300 °C에서 30분의 열처리 후 NAG-30 paste로는 2.8 μΩ·cm, NAG-31 paste로는 2.36 μΩ·cm 로 보다 우수한 비저항을 나타내었다. 도전막의 표면 및 단면의 전자현미경사진에서 치밀한 막을 형성할 수 있음을 알았다. 종래의 후막용 paste에 의해 얻어지는 회로의 line/space는 50 μm이 한계였다. 그러나 Ag 나노 입자 paste를 이용하면 50 μm보다 미세한 회로의 형성이 가능해졌다. Fig. 5에 스크린 인쇄에 의한 미세 회로 패턴의 형성을 나타내었다.

Fig 5의 (a)에는 NAG-01을 사용한 얻은 미세회로의 line/space가 30 μm/ 30 μm이며 이를 확대하여 나타내었다. 최근 20 μm의 line 폭을 보이는 시작품도 성공하였다 (Fig. 5의 (b)). 미래에는 반도체 주변회로에 요구되는 10 μm의 미세전자회로 형성이 기대된다.

3.4 Ag-Pd 합금 나노 입자 paste

신소재로서 Ag 나노 입자 paste는 주목을 받고 있으며, Au-Ag 합금 나노 입자의 합성법은 사용자들이 요구하는 migration 내성이 우수한 재료로서 Ag-Pd 합금 나노 입자 paste의 개발을 가능하게 했다⁵⁾. Ag 착체와 Pd 착체의 혼합비를 고려한 Ag-Pd 합금 나노 입자 paste를 합금 조성별로 용이하게 얻는 것이 가능하게 되었다. 대표적인 예로서 Ag-Pd의 조성비가 85:15 (중량비)로서 합금 나노 입자인 paste NAGNPD8515 (금속함유율 58.8 wt%)에 의해 얻어진 소성막의 특성을 표 2에 나타내었다.



(a) L/S=30 μm/30 μm의 확대 (b) 선폭 20 μm의 선
Fig. 5 스크린 인쇄에 의한 미세회로패턴의 형성

Table 2 Ag-Pd 나노 합금 입자 paste NAGNPD8515를 이용한 전도막의 평가 (기재: 알루미늄)

소성조건	두께 μm	비저항 μΩcm
300°C / 30분	1.5	12.1
400°C / 30분	1.4	10.4
500°C / 30분	1.1	8.41

합금 나노 paste의 소성조건은 Ag 나노 입자 paste의 소성조건 보다 약간 고온화 했다. Alumina기판에서 회로 패턴을 screen 인쇄 후에 300, 400, 500 °C에서 30분간 소성시키면, 300 및 400 °C에서 소성한 것은 $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항을 보이며, 500 °C에서 소성한 것은 $8.41 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 양호한 비저항 값을 보인다. Ag-Pd 합금 나노 paste로 소성된 막의 Migration 내성을 Wet-Drop법으로 평가하였다. 이때 종래의 Ag 나노 입자 paste인 NAG-10과 Ag-Pd 계인 NAGNPD8515를 사용하였다. 0.75 mm 간격으로 2개의 전극을 만들고(소성조건 300 °C, 30분), 적하된 증류수로 2개의 전극 간을 덮고 있는 상태에서 3V의 전압을 가한다. 음극에서 양극으로 향하는 Ag의 이동을 현미경으로 관찰하여 상대 전극으로 이동하는 시간을 측정했다. 이 방법은 제작하는 전극 두께, 증류수의 적하량 및 전극에 대해 피복된 양과 같은 측정하는 조건에 의해 다르므로 상대적으로 비교한다. Ag 나노 입자 paste의 소성막에서 Ag의 도달시간은 2분 37초이었으며, 이에 비해 Ag-Pd 합금 나노 입자 paste의 소성막에서 Ag의 도달시간은 9분 15초로 migration 내성이 우수하였다.

4. 결 론

금속 nano 입자 paste로 현재 선풍 20 μm 을 screen 인쇄법으로 미세전자회로 패턴을 직접 묘화하는 것이 가능하다. Ag nano 입자 paste를 중심으로 Au, Ag-Pd 등의 새로운 저온소성용 금속 나노 입자 paste 개발이 진행되고 있다. 금속 nano 입자의 고분산성이라는 특징과 ink jet 인쇄기술과의 융합으로 screen 인쇄에서는 실현 곤란한 초미세회로의 직접묘화 가능성이 확대되고 있다. Print head에서 토출되는 최소 액량을 2 pL (pico liter)의 Ink가 장진되면 직경 15~16 μm 정도의 점으로써 미세배선을 직접 묘화하는 것이 가능하다. 그러나 ink jet에서의 paste의 점도는 screen 인쇄용 paste의 점도와 다르며, 수십 mPa·s 점도 정도로 낮추어, nozzle이 막히지 않는 높은 분산성을 가지는 잉크의 조합이 요구되어진다. 유기 용제계 금속 nano 입자에서 수용성 금속 nano 입자까지 새로운 금속 나노 입자의 개발과 이러한 입자를 이용한 전도성 paste의 응용이 진행되고 있다.

참 고 문 헌

1. M. Nakamoto, M. Yamamoto, M. Fukusumi, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (2001), 1622
2. M. Nakamoto, Y. Kashiwagi, M. Yamamoto, Inorg. Chem. Acta., **358** (2005), 4229
3. 中許昌美, 科學と工業. 79 (2005), 27
4. 中許昌美, Material Stage. **3-11** (2004), 35
5. 中許昌美 et al, MES2005 마이크로전자공학심포지움 논문집, (2003), 241
6. M. Yamamoto, M. Nakamoto, Chem. Lett., **32** (2003), 452
7. 中許昌美, 長澤浩, 特願 H8-355318, 特許登録第3205793号
8. M. Yamamoto, M. Nakamoto, J. Mater. Chem., **13** (2003), 2064
9. M. Yamamoto, M. Nakamoto, Chem. Lett., **33** (2004), 1340



- 김상헌(金相憲)
- 1958년생
- 한밭대학교 응용화학과
- 나노 소재 연구
- e-mail : shkim@hanbat.ac.kr



- 홍태환(洪泰煥)
- 1963년생
- 국립충주대학교 신소재공학과
- 나노입자, 수소저장 및 분리, 에코소재
- e-mail : twhong@cjnu.ac.kr



- 홍성제(洪性齊)
- 1968년생
- 전자부품연구원 디스플레이연구센터 수석연구원
- 디지털 프린팅용 나노 입자 및 잉크 소재(Ag, Cu, Ni, ITO, SnO₂, ZnO, 형광체 등), 청정 제조 공정, 디스플레이 소재(ACF ball 등)
- e-mail : hongsj@keti.re.kr



- 김용성(金龍成)
- 1962년생
- 성균관대학교 지역혁신센터 연구교수
- 정보통신용 신소재 및 공정연구
- e-mail : youngsk@skku.edu