

◆ 특집 ◆ 인쇄전자 공정장비기술

전도성 잉크 박막의 건조특성

Drying Characteristics of Conductive Thin Films

윤성만¹, 조정대¹, 김광영^{1,✉}
Seong Man Yoon¹, Jeongdai Jo¹, and Kwang Young Kim^{1,✉}

¹ 한국기계연구원 첨단생산장비연구본부 (Advanced Manufacturing Systems Research Division, KIMM)
✉ Corresponding author: kykim@kimm.re.kr, Tel: +82-42-868-7311

Manuscript received: 2014.4.21 / Revised: 2014.5.27 / Accepted: 2014.5.27

In this paper, silver pastes were printed on polyethylene terephthalate (PET) film using screen printing and evaluated the drying characteristics by using dry oven and NIR drying system. The printed Ag films were dried at 140 °C and the drying time was changed from 10 to 90 seconds. To evaluate the electrical properties of printed Ag film, sheet resistance was compared. The sheet resistance of the dried thin silver film by using NIR drying system more rapidly decreased. To clarify this phenomena, the morphology and component of the dried surfaces were measured by using the scanning electron microscope (SEM) and the energy dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), respectively. In the EDX measurement results, the oxidation of the surface was observed in the dried thin film by using the dry oven. The NIR drying system is more applicable than conventional hot air drying to apply continuous printing system.

Key Words: Screen Printing (스크린 인쇄), Dry Oven (열풍 건조), NIR (근적외선), Thin Film (박막), Sheet Resistance (면저항)

1. 서론

인쇄전자 소자기술은 전자잉크를 다양한 패턴으로 인쇄하여 전자소자를 제조하는 기술로써 산업에 대한 관심이 점점 증가하고 있다. 소자 제작에 있어 기존의 공정 시간과 비용이 많이 소모되는 반도체 공정을 대체하여 시간과 비용을 절감하려는 노력들이 이루어지고 있다. 인쇄 공정은 용액 기반의 대면적, 저가의 대량 생산이 가능한 공정이다. 인쇄 공정을 이용하여 제작할 수 있는 전자소자로는 유기박막 트랜지스터 (organic thin film transistors, OTFTs),¹ 유기 태양전지 (organic photovoltaics, OPVs)² 등이 있으며 유기 발광 다이오드 (organic light emitting diode, OLED)³의 경우는

발광 물질이 공기 중의 산소와 수분에 취약하여 현재까지는 제작 공정 중 일부를 인쇄 공정으로 대체하여 제작하고 있다. 그리고 인쇄 공정으로 제작할 수 있는 에너지 저장소자로는 배터리 (battery),⁴ 전기화학 커패시터 (electrochemical capacitor)⁵ 등이 있다.

이러한 전자소자 제작에 있어 반드시 필요한 부분이 전압 인가 및 전하 수집에 필요한 전극이다. 인쇄 전자소자 제작에 있어 가장 많이 사용되고 있는 전극 물질은 은 (silver) 잉크 및 페이스트이다. 전자 소자에 응용하기 위해서는 은 잉크 및 페이스트의 전기적인 물성이 상당히 중요한 영향을 미치는데 전극으로 활용하기 위하여 인쇄된 은 잉크 및 페이스트 박막의 전기적인 물성에 가장

큰 영향을 미치는 공정이 건조공정이라 할 수 있다. 반도체 공정에서 인쇄 공정으로 대체하였을 때의 장점인 공정 시간 감소와 저가의 대량 생산 및 연속 생산을 위해서는 전자소자 제작에 필요한 전극의 전기적인 물성을 가지면서 전극 물질의 고속 건조가 이루어져야 한다. 또한 연속 공정으로 유연한 소자를 제작하기 위하여 polyethylene terephthalate (PET), polyethylene naphthalate (PEN), 그리고 polyimide (PI)와 같은 고분자 필름을 기판으로 사용하게 되는데 고분자 기판의 변형으로 인한 결함을 줄이기 위해서는 저온에서 건조가 이루어져야 한다. 그러나 저온에서 건조할 수 있도록 제조된 대부분의 잉크 및 페이스트는 적합한 온도 조건 하에서 수 분 ~ 수십 분의 건조가 이루어져야 전극으로 활용할 수 있는 전기적인 특성을 가지게 된다.

연속 공정에 가장 많이 사용되는 건조 방식은 열풍을 이용한 건조인데 열풍 건조는 온도의 제어가 어렵고 건조 시간이 오래 걸린다는 단점을 가지고 있다. 그리고 자외선을 이용하여 건조할 수 있는 잉크 및 페이스트의 경우는 건조 시간이 빠르긴 하지만 잉크 및 페이스트 내에 자외선에 반응할 수 있는 광개시제를 포함시켜야 되고 저장에 제한이 있다는 단점이 있다.

근적외선 건조는 적외선이나 일반적인 대류 오븐을 이용한 건조보다 빠른 건조 방법이다.⁶ 근적외선을 이용한 건조에 관한 연구⁷⁻⁹가 많이 진행되었으나 잉크 및 페이스트에 포함되어 있는 고형분의 함량, 용매나 첨가제, 그리고 사용되는 기체에 따라 적용하는데 어려움이 있다.

따라서 본 논문에서는 상용의 은 페이스트와 스크린 인쇄를 이용하여 박막의 은 필름을 형성하고 근적외선을 이용한 건조 실험을 실시하였다. 건조 상태의 비교 방법으로 면저항, 연필경도, 크로스 커팅을 이용한 접착력과 같은 특성들이 있으나 본 논문에서는 면저항과 표면 형상 및 성분 분석을 통해 근적외선 건조와 드라이 오븐 (dry oven)에서의 건조 결과와 비교 평가하였다.

2. 재료 및 장비

2.1 전도성 페이스트

실험에 사용된 전도성 은 페이스트의 사양은 Table 1에 나타내었다.^{10,11} Table 1의 사양은 페이스트 제조사에서 제공한 물성이며 측정 방법에 따라

Table 1 Specification of the two pastes

Item	Solid contents (wt%)	Viscosity (mPa s)	Specific resistance (Ω -cm)	Curing temp. ($^{\circ}$ C)/time (min.)
ANP	70 ~ 80	100,000 \pm 50,000	0.7 ~ 2.5 \times 10 ⁻⁴	150 / 30~60
NPK	86.7	5000 ~ 10000	2.0 \times 10 ⁻⁵	145 $^{\circ}$ / 2

차이가 발생한다. 입도 분포, 고형분, 점도, 건조 조건 등 모든 물성에 있어 차이가 있는 페이스트를 사용하였다. 사용된 페이스트는 ANP와 NPK의 페이스트인데 입자 사이즈는 각각 40 ~ 90 nm와 40 ~ 100 nm로 유사하나 건조 조건 및 비저항에서는 차이가 발생하는 것을 확인할 수 있다. 비저항은 물질이 가지고 있는 고유 저항으로 은의 경우 1.6 \times 10⁻⁶ Ω -cm의 비저항을 갖는다. 같은 물질이라도 합성 방법에 따라 물질의 고유 저항이 달라져 비저항에 차이가 발생한 것으로 판단된다. 나노 입자로 페이스트를 제조할 때 분산 및 인쇄성 향상을 위해 첨가제를 많이 포함시키는데 용매 및 첨가제의 물성에 따라 건조 조건이 달라진다. 건조 공정에서는 페이스트에 포함되어 있는 용매가 제거되어야 은 입자가 가지고 있는 고유의 저항치를 가지게 되는데 일반적으로 페이스트에 첨가되는 바인더나 용매의 경우 끓는점이 높다. 페이스트에 포함되어 있는 물질의 끓는점 및 정확한 고형분의 함량을 파악하기 위해 열분석 장비인 Thermogravimetric Analyzer (TGA 4000, PerkinElmer)를 이용하여 분석하였다. 온도를 50 $^{\circ}$ C에서 650 $^{\circ}$ C까지 변화시키면서 초기 질량 대비 온도에 따른 질량 감소율을 측정하여 페이스트 내에 포함되어 있는 첨가제의 끓는점의 범위 및 페이스트의 고형분을 파악하였다. TGA 4000을 이용한 측정 결과는 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 TGA 분석 결과를 확인하면 NPK 페이스트는 100 ~ 150 $^{\circ}$ C 구간에서 질량의 급격한 감소가 일어나는 것을 확인할 수 있다.

이 구간에서 페이스트 내에 은 입자를 제외하고 가장 많은 비율을 차지하고 있는 용매가 증발한 것으로 판단된다.

ANP 페이스트의 경우 Fig. 1의 TGA 분석 결과를 살펴보면 NPK 페이스트보다는 상대적으로 높은 온도, 즉 150 ~ 200 $^{\circ}$ C 구간에서 급격한 질량의 감소를 나타내는 것으로 보아 NPK 페이스트보다는 높은 비점의 용매를 사용하는 것으로 확인이 되었다. 용매의 증발구간 외에 400 ~ 500 $^{\circ}$ C 구간에

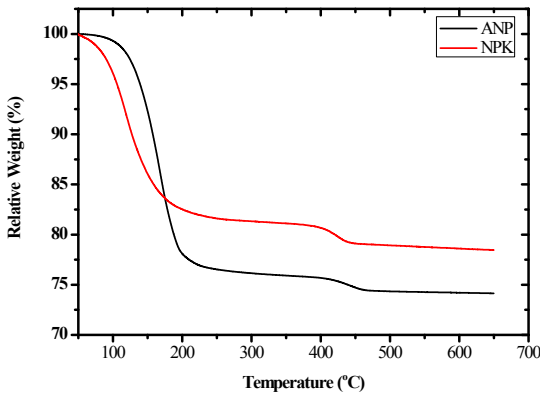


Fig. 1 Thermogravimetric measurement results of the two pastes

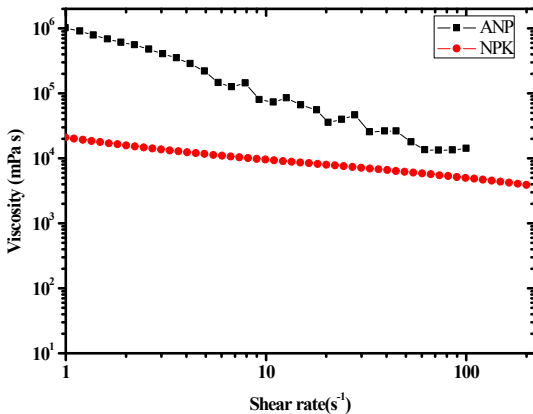


Fig. 2 Rheological measurement results of the two pastes

서 다시 한번 상대 질량의 감소가 발생하는데 이 구간에서의 질량 감소는 합성 시에 사용하는 계면활성제가 열 분해 되기 때문에 질량이 감소한 것으로 판단된다. 따라서 TGA 측정 결과를 통해 ANP 페이스트의 고형분은 74 %, 그리고 NPK 페이스트의 고형분은 78 %로 Table 1의 페이스트 제조사에서 제공한 물성치와 차이가 발생한다는 것을 확인하였다.

그리고 점도의 경우 전단 속도에 따른 점도 변화 또는 특정 분당 회전수 (rpm) 에서의 점도를 나타내는 것이 일반적이는데 페이스트 제조사에서는 점도 측정에 대한 내용을 명확하게 포함하고 있지 않아 페이스트의 유변 물성을 규명하기 위하여 전단 속도에 따른 점도를 측정하였다. 전단 속도에 따른 점도의 변화는 Fig. 2에 나타내었다. 측정 장비는 회전형 점도계 (HAAKE MARS)를 사용하였



Fig. 3 Image of the screen printer



(a) dry oven (b) NIR drying system

Fig. 4 Image of the drying equipment

으며 측정 형상 (geometry)는 35 mm의 평행판 (parallel plate)을 이용하였다. 두 가지 페이스트 모두 전단 속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 전단 담화 (shear thinning)의 특성을 가진다는 것을 확인하였고 측정 결과 Table 1에 나타난 페이스트의 유변 물성은 특정 rpm에서의 점도를 나타낸다는 것을 확인하였다. 정확한 측정 rpm을 파악하기는 어려우나 ANP 페이스트의 경우 대략 1~6 rpm, 그리고 NPK 페이스트의 경우 4~40 rpm 범위에서 측정된 점도인 것으로 판단된다.

2.2 인쇄 및 건조 장비

인쇄에 사용한 장비는 반자동 스크린 인쇄기로써 장비 사진은 Fig. 3에 나타내었다. 스크린 마스크의 재질은 steel use stainless (SUS) 재질을 이용하여 제작되었고 메쉬 수는 500, 견장각도는 22.5°, 유체막 두께는 5 μm이다. 건조는 드라이 오븐 (Dry oven), 그리고 제작된 근적외선 건조기를 사용하였다.

각각의 건조기는 Fig. 4에 나타내었다. 근적외선 건조기는 출력1000 W, 그리고 1000 nm 파장의 램프가 9 cm 간격으로 배치되어 있으며 챔버 (chamber)의 총 길이는 38 cm 이다.

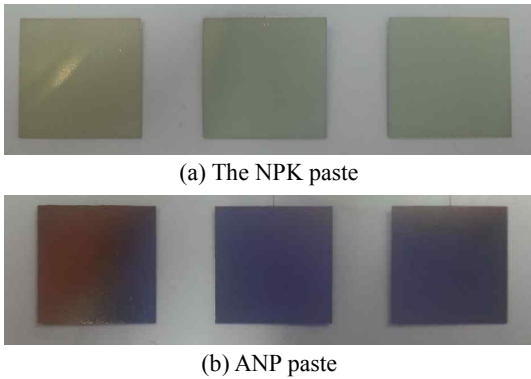


Fig. 5 Printed thin silver films

3. 실험 결과

3.1 인쇄 및 건조 실험

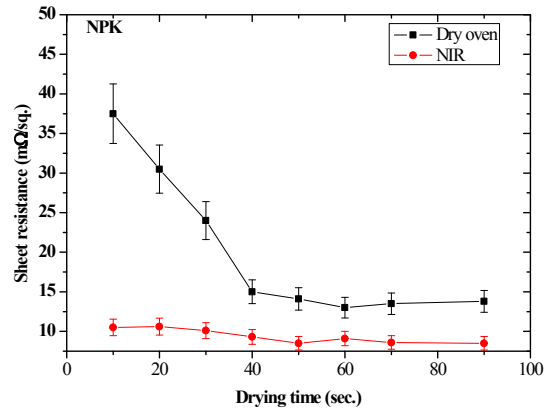
인쇄 패턴은 2 cm × 2 cm 크기의 사각형 형상의 패턴이며 스크린 인쇄기를 이용하여 Polyethylene terephthalate (PET) 필름 위에 박막의 은 필름을 형성하였다. 사용된 PET 필름 (Mitsubishi)은 188 μm 두께의 필름이며 최대 공정 허용온도가 150 °C이다. 스크린 인쇄를 이용하여 인쇄된 패턴은 Fig. 5에 나타내었다. 사용된 PET 필름의 최대 공정 허용 온도는 150 °C로서 이는 150 °C 이상에서는 필름이 변형이 될 수 있기 때문에 필름의 변형으로 인한 결함을 줄이기 위해 건조는 150 °C보다 낮은 140 °C에서 진행하였다.

두 가지 페이스트를 동일한 공정조건, 즉 인쇄 속도 50 mm/s, 인쇄압력 4 ~ 5 kgf로 PET 필름 위에 인쇄하고 140 °C 드라이 오븐과 140 °C NIR 건조기에서 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 90초 동안 건조한 후 각각의 면저항을 비교하였다.

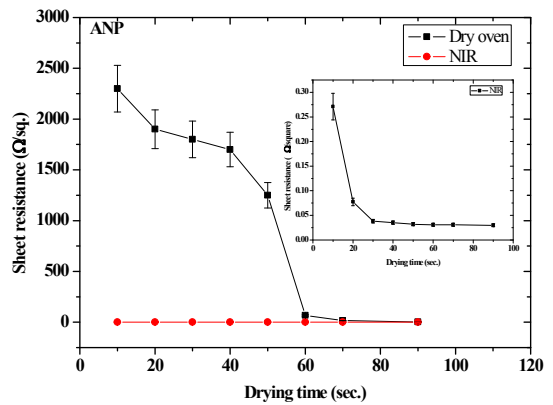
3.2 실험 결과

인쇄된 은 박막의 건조 실험 결과 건조 시간에 따른 면저항의 변화는 Fig. 6, 그리고 Table 2, 3에 나타내었다 Fig. 6(a), Table 2를 살펴보면 NPK 페이스트는 두 가지 건조 방식 모두 건조 시간 증가에 따라 면저항이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

NPK 페이스트의 경우는 근적외선이 상대적으로 짧은 시간 내에 낮은 저항의 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 드라이 오븐에서는 40초 건조까지 급격하게 감소하지만 40초 이후에는 완만한 감소를 보이며 근적외선 건조에서는 완만하게 저항이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 근적외선 건조



(a) NPK paste



(b) ANP paste

Fig. 6 Change of the sheet resistance of the printed thin silver films with drying time

는 10초 건조에 약 10.5 mΩ/□의 면저항을 나타내었고 드라이 오븐의 경우 10초 건조에 37.5 mΩ/□의 저항을 나타내었지만 두 가지 건조 모두 인쇄 전자 소자의 전극으로 충분히 활용될 수 있을 만한 수준의 면저항을 나타내었다.²

Fig. 6(b), Table 3를 살펴보면 근적외선 건조의 경우 10초 건조 후 면저항은 약 217.7 mΩ/□의 저항을 나타내었고 드라이 오븐의 경우 약 2.3 kΩ/□의 저항을 나타내었다. 90초 건조 후 면저항은 근적외선 건조와 드라이오븐 건조에 있어 각각 29.8 mΩ/□, 1.7 Ω/□의 저항을 나타내었고 드라이 오븐 건조한 은 박막의 면저항이 근적외선을 이용하여 건조한 은 박막 면저항의 약 50배 이상 큰 것을 확인하였다. 일반적으로 인쇄된 박막의 두께가 두꺼울수록 면저항의 크기는 감소한다. NPK 페이스트의 인쇄 두께에 의한 면저항 차이를 확인하여

Table 2 Sheet resistances of the dried thin films of the NPK paste

Drying time (sec.)	Sheet resistance (mΩ/sq.)	
	Dry oven 140 °C	NIR 140 °C
10	37.5	10.5
20	30.5	10.6
30	24	10.1
40	15	9.3
50	14.1	8.5
60	13	9.1
70	13.5	8.6
90	13.8	8.5

Table 3 Sheet resistances of the dried thin films of the ANP paste

Drying time (sec.)	Sheet resistance (Ω/sq.)	
	Dry oven 140 °C	NIR 140 °C
10	2300	0.272
20	1900	0.0774
30	1800	0.0381
40	1700	0.0352
50	1250	0.0318
60	66.5	0.0308
70	14.9	0.0307
90	1.7	0.0298

보면 인쇄된 은 박막의 두께가 4~7 μm 범위 내에 박막이 형성되었고 면저항 측정 결과 두께에 의한 큰 면저항의 차이는 발생하지 않았다.

그러나 ANP 페이스트의 경우 90초 건조한 샘플의 경우 드라이 오븐 건조를 위한 은 박막의 두께는 약 3.1 μm이고 적외선 건조를 위한 은 박막의 두께는 2.12 μm로 드라이 오븐에서 건조한 은 박막의 두께보다 적외선 건조된 은 박막의 두께보다 두꺼움에도 불구하고 높은 저항이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 동일한 공정조건 내에서 유사한 박막 두께가 형성되었으나 건조 공정 중 인쇄된 은 박막 내의 용매와 첨가제들의 증발로 인해 두께차이가 발생하였고 그로 인해 두께가 많이 감소하였지만 페이스트 내의 전도 저해를 일으키는 첨가제들이 많이 증발하여 낮은 면저항이 나타난 것으로 판단된다.

또한 Fig. 7을 확인하여 보면 드라이 오븐과 근적외선을 이용하여 건조한 은 박막의 표면 색의 차이가 발생하는 것을 확인할 수 있는데 이러한 색 차이의 원인을 분석하기 위하여 주사전자현미경과 (scanning electron microscope, SEM)과 에너지 분산 분광법 (energy dispersive X-ray Spectroscopy,

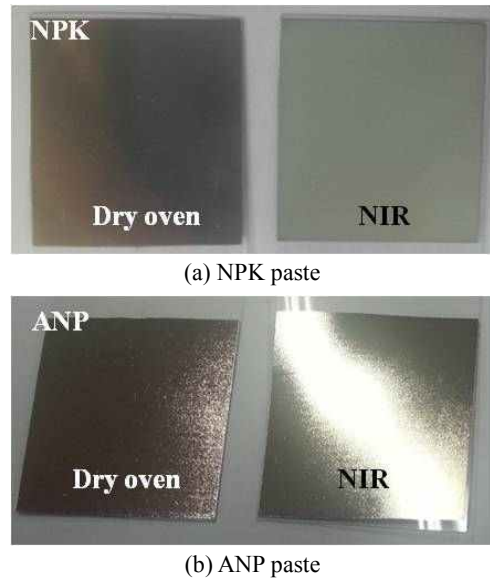
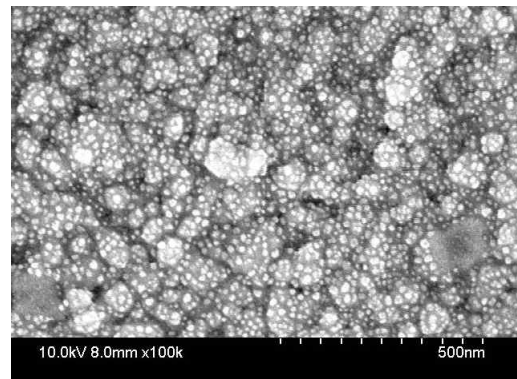
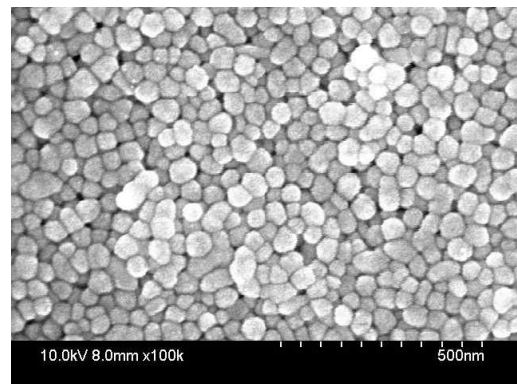


Fig. 7 Image of the dried surface of the thin silver films



(a) NIR drying system



(b) Dry oven

Fig. 8 SEM image of the dried surface of the thin silver films (ANP paste)

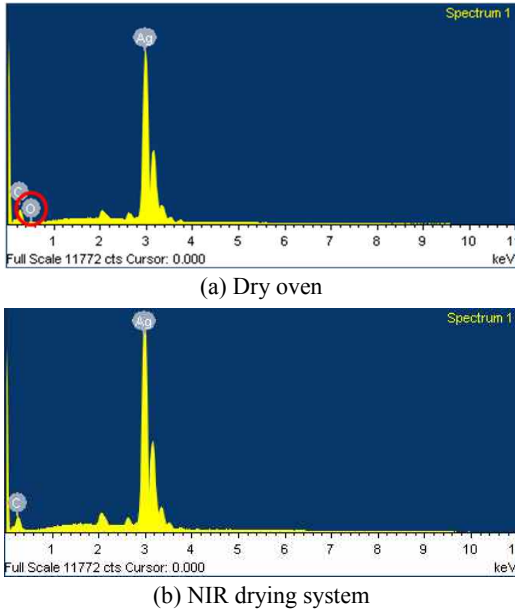


Fig. 9 EDX analysis results of the dried surface (ANP paste)

EDX)를 이용하여 표면 형상과 성분분석을 수행하였다. 두 가지 페이스트 모두 건조된 표면에서 색의 차이가 발생하였는데 NPK 페이스트의 경우 건조 방법에 따라 면저항의 차이가 크게 발생하지 않았다. 즉, 표면 색의 차이가 저항 변화에 큰 영향을 미치지 않는다고 판단하였다.

따라서 면저항의 차이가 크게 발생한 ANP 페이스트를 이용한 건조 시료에 대해서만 SEM과 EDX 측정을 수행하였다.

SEM을 이용한 표면 형상 측정과 EDX 를 이용한 성분분석 결과는 각각 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 8을 살펴보면 건조 방식에 따라 표면 형상이 다른 것을 확인할 수 있고, Fig. 9의 EDX 분석 결과를 확인하면 드라이 오븐 건조에서는 표면에서 산소 성분이 검출되는 것을 확인할 수 있다. 표면의 산소 성분은 건조 과정 중 드라이 오븐 내에서의 건조 과정 동안 표면 산화가 일어난 것으로 볼 수 있고 이러한 산화로 인해 표면 위에서 전도 저해가 발생하여 높은 면저항이 형성된 것으로 판단된다.

4. 결론

스크린 인쇄를 이용하여 은 박막을 형성한 후

드라이 오븐과 근적외선 건조기를 이용하여 건조 실험을 실시한 결과 근적외선 건조가 드라이오븐 건조보다 빠른 시간 내에 저항이 감소하는 것을 확인하였다. 그리고 ANP 페이스트의 경우 근적외선 건조기에서 90초 건조하였을 때 드라이 오븐에 건조하였을 때보다 약 1/50의 면저항이 나타나는 것을 확인하였다.

면저항 차이의 원인은 근적외선 건조를 이용할 경우 빛의 투과로 인해 박막의 단면 전체에 걸쳐 고르게 건조가 되어 페이스트 내의 첨가물이 많이 증발된다는 것과 드라이 오븐 건조를 이용할 경우 표면 산화에 의해 전도 저해가 발생하여 차이가 나타난 것으로 판단된다. 건조 실험 결과 근적외선을 이용한 건조가 연속 생산 공정에 충분히 적용 가능하다는 것을 확인하였다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원의 “감성터치플랫폼개발 및 신산업화지원사업” 및 산업기술연구회의 주요사업의 지원을 받아 수행된 연구결과임.

REFERENCES

1. Jo, J., Yu, J. S., Lee, T. M., and Kim, D. S., “Fabrication of Printed Organic Thin-film Transistors using Roll Printing,” Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 48, No. 4S, Paper No. 04C181, 2009.
2. Yu, J. S., Kim, I., Kim, J. S., Jo, J., Larsen-Olsen, T. T., and et al., “Silver Front Electrode Grids for ITO-free All Printed Polymer Solar Cells with Embedded and Raised Topographies, Prepared by Thermal Imprint, Flexographic and Inkjet Roll-to-roll Processes,” Nanoscale, Vol. 4, No. 19, pp. 6032-6040, 2012.
3. Kopola, P., Tuomikoski, M., Suhonen, R., and Maaninen, A., “Gravure Printed Organic Light Emitting Diodes for Lighting Applications,” Thin Solid Films, Vol. 517, No. 19, pp. 5757-5762, 2009.
4. Kil, E. H., Choi, K. H., Ha, H. J., Xu, S., Rogers, J. A., and et al., “Imprintable, Bendable, and Shape-conformable Polymer Electrolytes for Versatile-shaped Lithium-ion Batteries,” Advanced Materials, Vol. 25, No. 10, pp. 1395-1400, 2013.

5. Yoon, S. M., Go, J. S., Yu, J. S., Kim, D. W., Jang, Y., and et al., "Fabrication and Characterization of Flexible Thin Film Super-capacitor with Silver Nano Paste Current Collector," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 13, No. 12, pp. 7844-7849, 2013.
6. Cherrington, M., Claypole, T. C., Deganello, D., Mabbett, I., Watson, T., and et al., "Ultrafast Near-infrared Sintering of a Slot-die COated Nano-silver Conducting Ink," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, No. 21, pp. 7562-7564, 2011.
7. Knischka, R., Lehmann, U., Stadler, U., Mamak, M., and Benkhoff, J., "Novel Approaches in NIR Curing Technology," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 64, No. 2, pp. 171-174, 2009.
8. Bryant, D., Mabbett, I., Greenwood, P., Watson, T., Wijdekop, M., and et al., "Ultrafast Near-infrared Curing of PEDOT: PSS," *Organic Electronics*, Vol. 15, No. 6, pp. 1126-1130, 2014.
9. Park, J. and Rhee, S., "A Study of Hybrid Drying Process to Improve Drying Speed and Electrical Conductivity for Roll-to-roll Printing," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 49, No. 5S1, Paper No. 05EC10, 2010.
10. NPK, "Nano-Coln," <http://www.npk.co.kr/nano/01.asp> (Accessed 27 May 2014)
11. Adcanced Nano Products, "Materials for Printed Electronics," http://www.anapro.com/kor/product/06_printed.html?PHPSESSID=dbd1389d5db4b83f9006a87618f120b0 (Accessed 27 May 2014)