

# 탄소나노튜브를 이용한 전도성 페이스트

오영석<sup>†</sup>·서대우\*·김영진\*·최재봉\*\*·백승현\*

## Carbon Nanotube Incorporated Conductive Pastes

Youngseok Oh, Daewoo Suh, Youngjin Kim, Jaeboong Choi, and Seunghyun Baik

**Key Words:** Silver paste, Carbon nanotubes, Acid treatment, Electrical resistivity

### Abstract

Conductive polymers, prepared by mixing electrically conductive fillers with a suitable polymeric formulation, are widely used in applications such as interconnecting materials for high density electronic packaging. However, resins of conductive pastes used as binders and vehicles are generally nonconductive, so that they may prevent the electrical contact between conductive fillers and reduce electron transmission. In this study, we improved conductivity of silver paste by the incorporation of carbon nanotubes. It is important to achieve homogeneous dispersion of CNTs to act as reinforcements efficiently in matrix. We carried out acid treatment on nanotubes for their homogeneous dispersion in silver/conducting polymer matrix. The dispersion states of nanotubes were characterized by raman spectra and field emission scanning electron microscope. The electrical resistivity of CNTs incorporated silver paste was also measured by 4-point probe method.

### 1. 서 론

단일벽 탄소나노튜브(Single Walled Carbon Nanotubes)는 지름 약 0.6 ~ 1.3 nm, 길이는 약 1  $\mu$ m의 1D 구조를 갖고 있다. 단일벽 탄소나노튜브는 접촉 면적이 넓고 종횡비(Aspect ratio)가 매우 크며 철보다 100배까지의 뛰어난 인장 강도, 약 1 TPa의 Young's Modulus 및 1 GPa의 Shear Modulus를 갖고 있기 때문에 이상적인 나노 강화 재료로 받아들여지고 있다.<sup>(1)</sup>

한편, 탄소나노튜브는 직경과 Chirality에 따라 금속성 또는 반도체성 특성을 나타낸다.<sup>(2)</sup>

반도체성 탄소나노튜브의 경우, Field Effect Transistor(FET)로 적용한 Device로의 활용이 활발히 이루어지고 있다. 금속성 탄소나노튜브는 탄소간 강한 결합력으로 인해 전류밀도가  $\sim 10^9$  A/cm<sup>2</sup>에 이를 뿐 아니라 전기 전도도 또한 구리보다 약 8 배정도 높다.<sup>(3)</sup> 따라서 이러한 뛰어난 물리적 특성을 지닌 탄소나노튜브를 폴리머, 금속 그리고 세라믹과 같은 기지와 혼합함으로써 전기적으로, 기계적으로 특성이 뛰어난 재료를 제작하려는 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 폴리머 기지 복합재료의 경우, 탄소나노튜브를 이용하여 투명 전극 및 전도성 Polymer 복합체를 제작하고 이를 다양한 산업 분야에 적용하려는 연구가 보고 되어지고 있다.<sup>(4)</sup>

한편, 최근 들어 전자부품의 발달로 인해 인쇄 회로기판의 고밀도화를 위한 회로패턴의 층간 전기적 도통 및 미세회로 배선이 적용된 HDI(High Density interconnection)기판의 성능이 크게 요구되고 있다.<sup>(5)</sup> 종래 기술에 따른 다층 인쇄회로기판

---

† 성균관대학교 성균나노과학기술원(SAINT)

E-mail : zeroshot@skku.edu

TEL : (031)299-4197 FAX : (031)290-7671

\* 성균관대학교 성균나노과학기술원(SAINT), 기계공학부

\*\* 성균관대학교 기계공학부

---

의 제조공정은 레이저 드릴링 후 전기 동도금으로 도금 층을 형성하고 회로 층을 형성한 후, 적층 공정을 통하여 원하는 수만층의 회로 패턴 층을 형성하고 있다. 하지만 이러한 방법은 적용 제품의 가격 하락에 따른 저비용에 대한 요청 및 양산성을 높이기 위한 리드 타임(lead-time) 단축에 대한 요청 등을 만족시키지 못하는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 전도성 페이스트를 이용하여 다층 인쇄회로기판의 층간 연결을 하는 B2it(Buried Bump Interconnection Technology) 및 ALIVH (Any Via Intersitial Via Hole) 공법이 상용화 되어 적용되어지고 있다. 하지만 이러한 공정에 필요한 전도성 페이스트는 페이스트 내 존재하는 폴리머 성분 때문에 전기전도성 및 열전도성이 기존 구리 도금으로 제작된 Interconnect에 비해 좋지 않아 이에 대한 문제 해결이 크게 요구되어지고 있다.

본 연구에서는 전도성 실버 페이스트에 대해 전기적으로 특성이 우수한 단일벽 탄소나노튜브를 강화 물질로 사용하여 전도도를 향상시키고자 하였다. 단일벽 탄소나노튜브는 강한 반데르 발스힘(500ev/ $\mu\text{m}$ )에 의하여 서로 뭉치려는 성질이 매우 강하다. 따라서 단일벽 탄소나노튜브를 복합체에 적용하기 위해서는 기지 내에서의 균일한 분산이 크게 요구된다. 탄소나노튜브를 분산시키기 위한 방법으로는 주로 계면활성제 및 초음파를 사용하는 물리적인 방법과<sup>(6)</sup> 탄소나노튜브에 황산 및 질산액을 이용하여 탄소나노튜브 표면에 극성기를 도입하는 화학적 개질 방법이 있다.<sup>(7)</sup> 이 중 계면활성제를 이용하여 탄소나노튜브의 분산을 유도하는 방법은 페이스트 내의 폴리머 및 경화제 성분등과 반응하여 페이스트의 특성을 악화시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 탄소나노튜브에 적절한 산처리를 통해 탄소나노튜브 표면에 카르복실기를 기능화 시킴으로써 폴리머 기반의 실버 페이스트 내에서 균일한 분산을 유도하고자 하였다. 그리고 이를 통해 실버페이스트 내 실버 분말들 사이에서 Electrical Network를 형성함으로써 전자가 흐를 수 있는 Current Path를 증가시켜 실버 페이스트의 전도성을 향상 시키고자 하였다.

## 2. 실험장치 및 실험방법

### 2.1 탄소나노튜브 산처리

본 연구에서는 HiPco 방법으로 제조된 단일벽 탄소나노튜브(Single-walled carbon nanotubes, Carbon Nanotechnology Inc)를 사용하였다. 7 M HNO<sub>3</sub> 용액에 단일벽 탄소나노튜브를 혼합하고 약 1분간 500 W로 초음파 처리를 우선 수행 후 추가적으로 120분간 초음파 Bath(42 KHz, 135 W)에서 분산을 수행했다. 그리고 약 85~95 °C에서 2시간 동안 환류를 시켜 탄소나노튜브 분산 및 표면에 대한 카르복실기 기능화를 촉진시켰다. 그 후 HNO<sub>3</sub>-나노튜브 혼합물에 대하여 0.2  $\mu\text{m}$  PTFE Filter(Millipore)로 Filtering함과 동시에 D.I. Water로 약 PH 7.0까지 Washing을 수행한다.,

### 2.2 탄소나노튜브-실버 페이스트 제조

실험에 사용된 실버 페이스트는 삼성전기로부터 공급받았다. 실버 페이스트는 80wt%의 실버 분말과 20%의 열 경화 타입의 Resin으로 구성된다. 초기 실버 페이스트의 점도는 약 300 KcPs이며, 에탄올을 혼합하여 페이스트의 점도를 700 cPs까지 낮춘다. 그 후 산처리를 수행한 단일벽 탄소나노튜브를 혼합한 후 Probe tip sonicator를 이용하여 540 W로 10분 간 분산 및 균일 혼합을 수행한다. 그 후 5시간동안 약 2000 rpm으로 Stirring을 수행하여 에탄올을 제거한다. 그리고 최종 혼합물에 대해 Butyl Carbitol Acetate(BCA) solution을 이용하여 점도를 조절한다. 탄소나노튜브는 각각 0.5~ 1.5 wt%까지 다양한 비율로 실버페이스트에 혼합한 후 비저항을 측정하여 Threshold level을 결정하였고 이를 바탕으로 실험을 수행하였다.

### 2.3 실버 페이스트 특성 분석 방법

실버 페이스트는 Slide glass 위에 5 mm × 20 mm × 0.001 mm (Width×Length×Thickness)로 Screen Print 한다. 그 후 120~130 °C에서 30분간 경화시킨다. 비저항은 4-point probe 방법으로 측정되었으며 시편의 비저항( $\rho$ )은 다음 식을 이용하여 계산되었다.

$$\rho = G \frac{V}{I}, G = 3.575 \times t \quad (1)$$

여기서 V는 측정된 Voltage, I는 공급 전류값, G는 시편의 형상계수 그리고 t는 시편의 두께이

다.<sup>(8)</sup> 측정은 각 샘플 당 총 500회 수행되었다.

본 연구에서는 탄소나노튜브의 분산 평가를 위해 785nm excitation Raman Spectroscopy를 사용했다. 실험에서 사용된 레이저의 Power 및 spot의 직경은 각각 20 mW, 1~20  $\mu$ m이다.

산처리에 따른 탄소나노튜브 표면 특성 분석에 사용된 Fourier Transform Infrared (FT-IR) 광학 분석은 Bruker IFS-66/S analyzer가 이용되었으며, 샘플의 형상 관찰을 위해 Field emission scanning electron microscopy(GEOL)를 사용했다.

### 3. 결과

본 실험에서는 산처리를 통해 단일벽 탄소나노튜브 표면에 카르복실기(COOH)를 형성시켜 극성기를 통한 반발력을 형성시켜 탄소나노튜브 간 분산을 유도했다.

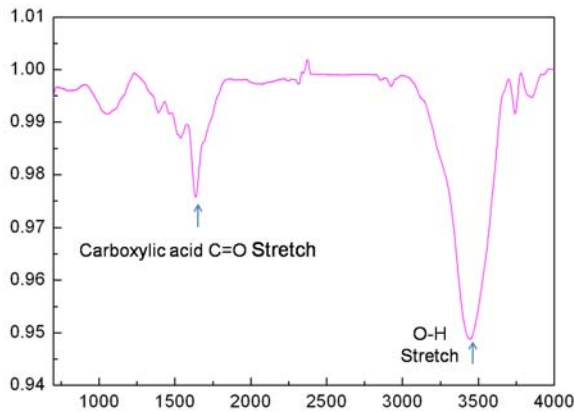


Fig 1. FT-IR Spectrum of SWNTs after nitric acid treatments

Figure 1은 산처리를 수행한 단일벽 탄소나노튜브에 대해 FT-IR 측정을 수행한 결과이다. 결과에서와 같이 카르복실기의 C=O Stretch와 O-H Stretch가 뚜렷이 나타났으며, 이를 통해 카르복실기가 탄소나노튜브 표면에 기능화 되었음을 관찰할 수 있다.

Figure 2는 산처리를 수행한 탄소나노튜브를 실버페이스트에 혼합 전후를 SEM으로 관찰한 이미지이다. Figure 2(a)는 탄소나노튜브를 혼합하기 전 실버 페이스트이며 실버 파우더 사이에 부도체인 Resin이 존재함에 따라 실버 파우더 간 전기 접촉 면적이 매우 적은 반면, Figure 2b의 경

우, 탄소나노튜브가 혼합됨에 따라 실버 파우더 간 Electrical network 및 Bridge가 잘 형성되어 있음을 알 수 있다.

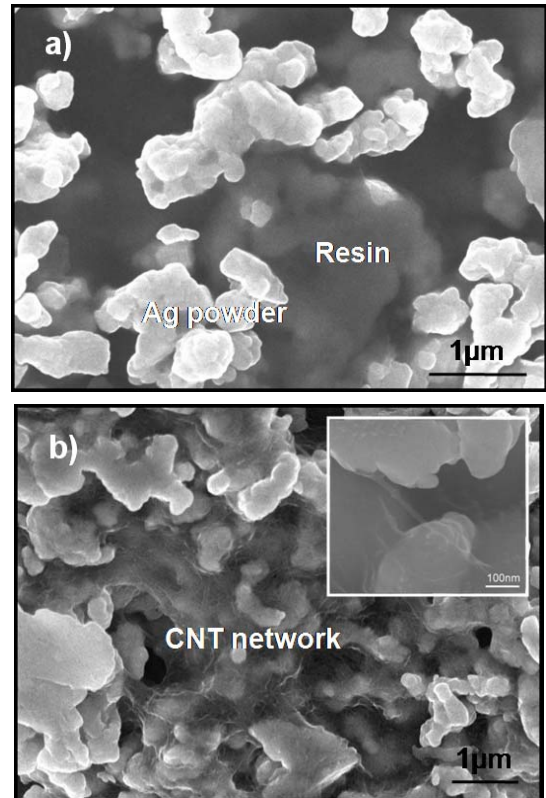


Figure 2. SEM images of (a)Ag paste (b) Acid-treated SWNT-Ag Paste

Figure 3는 실버 페이스트에 나노튜브 혼합 시, 산처리에 따른 탄소나노튜브의 분산정도를 정성적으로 평가하기 위해 785nm excitation Raman Spectroscopy를 측정한 결과이다. Wave length  $267\text{ cm}^{-1}$  근처에 발생하는 (10, 2) 나노튜브 peak의 Intensity는 단일벽 탄소나노튜브의 분산정도를 알려준다.<sup>(9)</sup> 산처리를 수행한 탄소나노튜브를 혼합한 실버페이스트의 (10, 2) peak가 산처리를 수행하지 않은 탄소나노튜브를 혼합한 실버 페이스트의 peak에 비해 매우 낮게 관찰되었고 이를 통해 산처리를 수행한 나노튜브가 실버페이스트 내 Resin과 균일하게 혼합 및 분산이 되었음을 알 수 있다.

Figure 4는 산처리에 따른 실버페이스트의 비저항을 측정한 결과이다. 산처리를 수행하지 않은 나노튜브를 혼합한 실버페이스트의 경우,

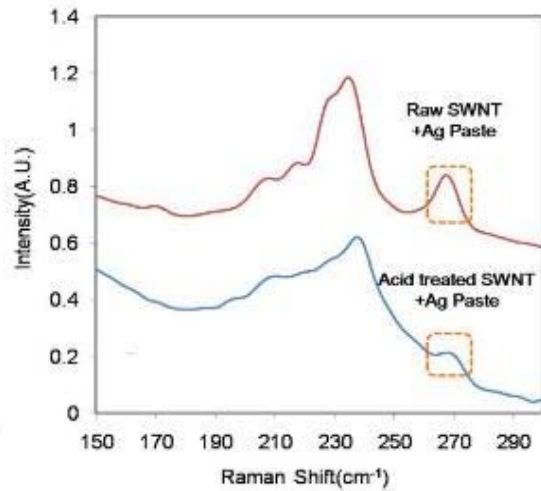


Figure 3. Radial breathing mode of Raman spectra for the raw SWNT-Ag paste and the acid treated SWNT-Ag paste

원래 실버 페이스트에 비해 오히려 비저항이 증가했다. 하지만 산처리를 수행한 탄소나노튜브를 혼합한 실버 페이스트의 경우 기존 실버 페이스트에 비해 비저항 값이 약 73% 가량 감소하였다.

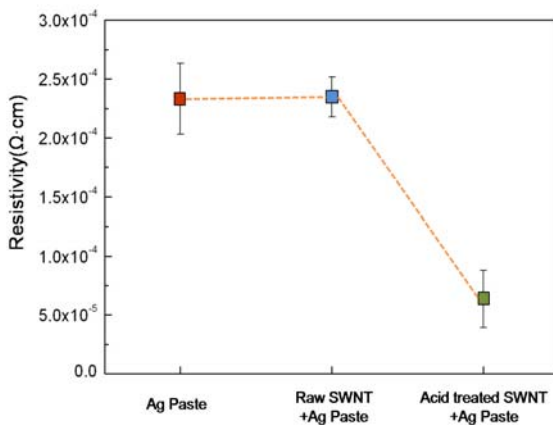


Figure 4. Electrical resistivity and standard deviation of specimens. The nanotube concentration is provided in parenthesis. Mean values are the Ag Paste:  $2.33 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , raw SWNT-Ag Paste(1 wt%):  $2.35 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , acid-treated SWNT-Ag paste(1 wt%):  $6.36 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$

이는 단일벽 탄소나노튜브가 산처리 수행을 통해 실버 페이스트 내에서 균일하게 분산되어 효과적인 Electrical Network를 형성 시켜 전자의 흐름을 원활히 하였기 때문이다. 한편 단일벽 탄소

나노튜브는 제작 시 반도체성 나노튜브와 금속성 나노튜브가 함께 형성되며, 따라서 반도체성 나노튜브의 경우 금속성 나노튜브에 비해 전도성이 낮다. 하지만 본 연구에서는 단일벽 탄소나노튜브에 산처리를 수행함으로써 반도체성 나노튜브의 P-doping에 따른 Band gap 감소를 유도하여 반도체성 단일벽 탄소나노튜브의 전도도를 개선 시킴에 따라 실버 페이스트의 전도도를 더욱 향상 시킬 수 있었던 것으로 생각된다.<sup>(10)</sup>

#### 4. 결론

본 연구에서는 탄소나노튜브에 대해 산처리를 수행함으로써 실버페이트 Resin 내에서의 균일한 분산을 유도할 수 있었다. 또한 단일벽 탄소나노튜브에 대한 산처리는 반도체성 탄소나노튜브의 전도성 향상을 유도할 수 있으며 이를 통해 기존 실버 페이스트의 비저항을 약 73%까지 감소 시킬 수 있었다.

#### 후기

본 연구는 삼성전기(주), 단일벽 탄소나노튜브를 이용한 Silver paste 복합체 및 미세 배선기술 개발 과제의 일환으로 수행 되었습니다.

#### 참고문헌

- (1) Zhan, G. D., Kuntz, J.D. and Mukherjee, A. K., 2003, "Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites," *Nature Materials*, Vol. 2, pp.38~42
- (2) Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., and Avouris, P., 1992, "Carbon fibers based on C<sub>60</sub> and their symmetry," *Phys. Rev. B*, Vol. 45, pp. 6234-6242
- (3) Yao, Z., Kane, C. L., and Dekker, C., 2000, "High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 84, pp. 2941~2944
- (4) Wu, Z., Chen, Z., Du, X., Logan, J. M., Sippel, J., Nikolou, M., Kamaras, K., Reynolds, J. R., Tanner, D. B., Hebard, A. F. and Rinzler, A.

- G., 2004 "Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films," *Science*, Vol. 305, pp.1273~1276
- (5) Lau, J. H. and Chang, C., 2000, "An overview of microvia technology," *Circuit World*, Vol. 26, pp. 22~32
- (6) O'connell, M. J., Bachilo S. M. ,Huffman C. B., Moore V. C., Strano, M. S., Eric H. ,Rialon K. I. , Boul, P. J., Noon, W. H. ,Kittrell C., Ma J., Hauge R. H., Weisman R. B. ,Smalley R. E., 2002, "Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science*, Vol.297, pp.593~596
- (7) Liu, J., Rizler, A. G., Dai, H., Hafner, J.H., Bradley, R. K. and Boul, P.J., 1998, "Fullerene Pipes," *Science*, Vol. 280, pp.1253~1256
- (8) Smits., F. M., 1958, "Measurement of sheet resistivities with the four-point probe," *Bell System Tech. J.* Vol. 37, pp. 711~718
- (9) Heller, D. A., Barone, P. W., Swanson J. P., Mayrhofer, R. M. and Strano, M. S., 2004, "Using Raman Spectroscopy to Elucidate the Aggregation State of Single-Walled Carbon Nanotubes ," *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, pp.6905~6909
- (10) Zhang, D., Ryu, K., Liu, X., Polikarpov, E., Ly, J., Tompson, M. E., and Zhou, C. 2006, "Transparent, Conductive, and Flexible Carbon Nanotube Films and Their Application in Organic Light-Emitting Diodes," *Nano Lett.* Vol. 6, pp.1880~1886