

열처리 조건이 잉크젯 인쇄된 실버 패턴의 형상에 미치는 영향

신권용, 강경태, 조영준, 이상호  
한국생산기술연구원

Effect of Thermal Treatment Conditions on Shapes of Inkjet Printed Silver Patterns

Kwon-Yong Shin, Kyungtae Kang, young June cho, Sang-Ho Lee  
Korean Institute of Industrial Technology

**Abstract** - Inkjet technology have many merits in plenty of industrial applications. However, deposited droplet has a very critical issue that is coffee ring effect, for the application to an industrial manufacturing process. To remove the coffee ring effect, the effect of thermal treatment conditions on shapes of inkjet printed silver patterns were investigated in various surface condition. The surface changes were characterized by the contact angle measurement. Droplets from a 50 μm nozzle were printed on the substrate after optimizing the ejection of individual droplets. Ink with a high boiling point of main solvent results in coffee ring effect. This result implies that the dominant factor that determines the shape of droplet is the drying conditions of main solvent of silver nanoparticle colloidal ink. As a results, selecting a proper thermal treatment conditions is very crucial for better shapes of inkjet printed silver nanoparticle colloidal patterns.

1. 서 론

최근 전자산업에 있어서 친환경적인 요인과 부합되어 잉크젯 프린팅 기술이 대두되고 있다. 잉크젯 기술은 기존 방식에 비해 공정의 단순화, 비용의 절감 그리고 오염원의 감소와 같은 많은 장점들을 가지고 있기 때문에 기존 및 신산업에의 적용 가능성이 많은 기술이다. 특히, OLED, O-TFT, RF-ID, PCB 분야 등 다양한 전자산업분야의 제조기술으로써 응용하고자, 전도성고분자나 실버(silver) 나노 분말 잉크를 이용한 전도성 라인 패턴링(line patterning)에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1-3]. 현재 잉크젯 프린팅 기술에 있어서 논의되는 주요 논점 중 하나는 인쇄된 패턴의 형상 조절을 통한 신뢰성 향상에 초점이 맞추어져 있다. 잉크젯 기술을 기반으로 한 액적 프린팅 기술에 있어서 커피링 현상으로 대표되는 신뢰성 저해 요인을 제거하기 위해서 현재 기판 종류에 따른 프린팅 형상의 조절 방법, 기판의 표면 특성 변화를 통한 패턴 형상 조절 방법, 서로 다른 종류의 솔벤트를 일정 비율과 방법으로 혼합하는 방식에 의한 조절 방법, 레이저를 이용한 부분 소결 방법 등 다양한 방법들이 시도되고 있다[4-6]. 그러나 위에서 연구된 방법들은 잉크 부피의 대부분을 차지하는 잉크 솔벤트와 실버 입자간의 상관관계에 대한 연구가 부족한 측면이 있다.

이에 본 논문에서는 잉크 솔벤트와 솔벤트 내에 분산되어 있는 실버 입자간의 상관관계에 초점을 맞추어, 인쇄된 액적 패턴의 형상 변화를 관찰하기 위해서 기판을 동일한 상태로 준비한 후 기판의 표면 에너지 변화를 포함하여 패턴의 열처리 조건에 따른 형상학적인 변화를 분석하고 그 결과에 대한 고찰에 초점을 맞추었다.

2. 본 론

2.1 실험 장치 및 재료

본 실험을 위하여 기판은 분석 데이터의 신뢰성을 위해 평평도가 우수한 실리콘(Silicon) 웨이퍼를 사용 하였으며, 분사를 위한 실버잉크는 triethylene glycol monomethyl ether (TGME) 용액에 직경이 20nm인 실버 파우더가 33.7wt%로 함유되어 있으며, 점도와 표면장력이 각각 12.8 cp, 35.9 mN/m 이고 솔벤트의 증발온도가 255.0 °C인 전도성 잉크 (Advanced Nano Products Co., Korea)를 사용하였다. 분사 장비는 MicroFab(Plano, TX, USA)사의 50μm 직경의 싱글노즐 시스템을 사용하였으며, 스테이지는 PTC 온도조절 장치를 일체화하여 분사 시 기판 온도를 제어할 수 있도록 하였으며, 노즐로부터 분사된 잉크 액적을 관찰하기 위해서

<표 1> 서로 다른 특성의 기판에 대한 접촉각과 표면에너지 변화

| t <sub>UV/O3</sub> (min) | 접촉각 (°)  |                                |                    | 표면에너지 (mN/m) |
|--------------------------|----------|--------------------------------|--------------------|--------------|
|                          | DI water | CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> | HCONH <sub>2</sub> |              |
| 처리 전                     | 118.3    | 101.1                          | 92.2               | 16.4         |
| 3                        | 87.0     | 29.6                           | 83.9               | 26.0         |
| 6                        | 58.6     | 12.1                           | 79.1               | 46.0         |

\*t<sub>UV/O3</sub> : UV/O<sub>3</sub> 처리 시간

잉크젯 구동용 신호와 동기화된 고휘도 LED 광원 및 CCD 카메라를 이용하여 전기적인 구동신호에 따른 액적의 크기, 속도, 궤적 등의 분사 특성을 관찰하였다[3].

2.2 실험 방법

분사 실험 전 실리콘 기판을 세척 및 동일한 상태로 준비하기 위해 이소프로필알콜과 아세톤에 각각 5분 동안 초음파 세척 후 다시 DI water로 세척한 후 물기 제거를 위해서 100 °C 오븐에서 10분 동안 건조 시켜준다. 기판을 서로 다르게 표면에너지를 제어하기 위해 우선 fluorocarbon (FC) 용액을 스핀코팅 장치를 이용하여 코팅함으로써 기판을 소수성화 하였다[4]. 그 후 소수성화한 기판의 표면 에너지를 조절하기 위해 FC 소수성 코팅한 기판을 각각 0분, 3분 6분 동안 UV/O<sub>3</sub> 처리하였으며, UV-오존 처리를 마친 기판은 커피링 현상의 변화를 관찰하기 위해서 액적을 500 μm 간격으로 10 × 10 액적 배열을 인쇄한 후 단일 액적의 형상을 관찰하였다. <표 1>은 서로 다른 특성의 기판에 대해서 표면에너지 계산을 위한 세 가지 테스트 용액(DI water, Diiodomethane (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>), Formamide (HCONH<sub>2</sub>))의 접촉각과 Lewis acid/base model에 의해서 계산된 표면 에너지를 나타낸다. 잉크 솔벤트와 솔벤트 내에 분산되어 있는 실버 입자간의 상관관계에 초점을 맞추어, 인쇄된 액적 패턴의 형상 변화를 관찰하기 위해서 분사된 액적 패턴을 열처리 하는 방식은 각각 인쇄 후 바로 소결 온도 조건인 150 °C에서 30분 동안 진행되는 직접건조 방식과 인쇄 후 상온에서 30분 동안 건조 후 소결 온도 조건인 150 °C에서 30분 동안 진행되는 간접건조 방식과 마지막으로 50 °C에서 10분, 100 °C에서 10분 마지막으로 150 °C에서 30분 동안 소결 온도에 단계를 두어 진행되는 스텝건조 방식으로 다양화해서 진행하였다.

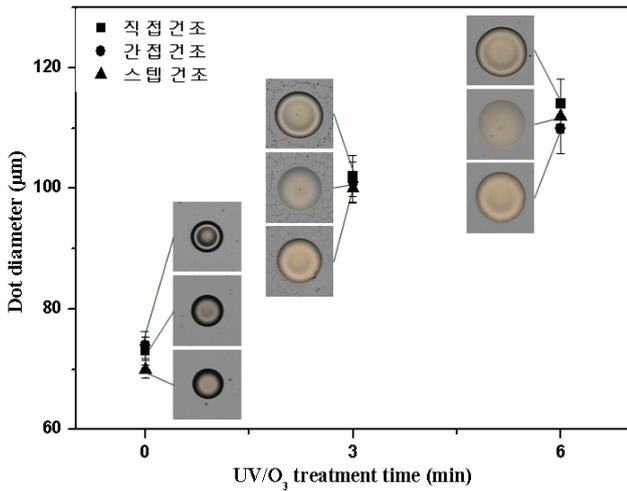
3. 결과 및 토의

3.1 분사 액적의 크기

<그림 1>은 TGME 기반 잉크에 있어서 기판의 표면에너지 변화 및 기판의 열처리 조건에 따른 액적의 크기 변화를 나타낸다. UV/O<sub>3</sub> 처리 시간의 증가는 기판의 표면에너지 증가를 초래하여 액적의 크기를 점차적으로 증가시키게 된다. 또한 서로 다른 표면 에너지를 갖는 기판과 열처리 방식에 따라서 동일한 조건으로 분사된 액적들은 서로 다른 형상을 나타낸다.

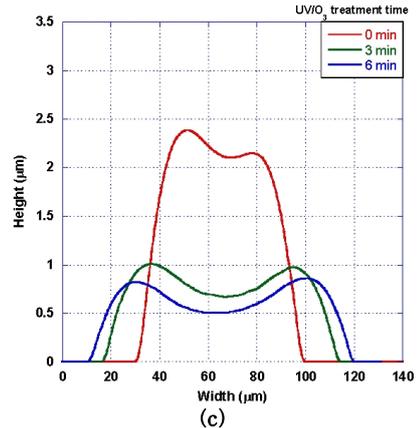
3.2 커피링 현상

<그림 2>는 서로 다른 열처리 조건에 대해서 기판의 표면에너지 변화에 따른 분사 액적의 단면 형상의 변화를 나타낸다. 첫째로 높은 증발 온도를 특징으로 하는 솔벤트를 사용한 잉크는 액적의 안쪽과 바깥쪽에 서의 큰 증발률의 차이에 의해 커피링 현상의 발생을 야기하며, 둘째로



〈그림 1〉 TGME 기반 잉크에 있어서 표면에너지 변화 및 기판의 열처리 조건에 따른 액적의 크기 변화

같은 표면에너지를 갖는 기판에 있어서는 액적 패턴을 조절하는 온도가 급격하게 상승하지 않을 때 커피링 현상의 발생 정도가 낮아지며, 커피링 현상은 소결 온도가 상온에서부터 점진적으로 서서히 진행 될 때 확연하게 감소된다. 이는 실버 입자 잉크가 소결되는 과정에서 잉크를 구성하는 주요 성분인 솔벤트가 증발하게 되는데 낮은 증발율(높은 증발 온도)을 갖는 솔벤트의 경우 증발 시 액적 내부에서 위치에 따른 증발률의 차이에 의한 실버 입자의 유동이 발생하게 되고 소결 온도의 급격한 상승은 급격한 증발률 차이를 발생시켜서 액적 내부에서 외부로의 입자의 빠른 유동을 유도하여 외부에 입자가 집중적으로 분포하는 ‘링’의 형상을 나타내게 된다. 반면에, 소결 온도의 점진적인 증가는 상대적으로 액적의 위치에 따른 증발률의 차이를 감소시켜 내부에서 외부로의 실버 입자의 유동을 억제하여 입자가 액적의 모든 위치에서 고르게 분포될 수 있도록 한다. 또한 〈그림 2〉에서 나타나는 바와 같이 액적의 형상을 결정하는 주요 인자는 온도의 함수이며, 상대적으로 기판의 표면 에너지에 대한 영향은 적은 것을 알 수 있다.



〈그림 2〉 서로 다른 열처리 조건에 따른 액적의 단면 형상의 변화 (a)직접건조; (b)간접건조; (c)스텝건조

#### 4. 결 론

본 논문은 서로 다른 열처리 조건에 대해서 기판의 상태 변화에 따른 분사 액적의 단면 형상의 변화에 미치는 영향에 대한 분석을 통해 잉크젯 프린팅 기술의 일반적인 사용 가능성을 연구하였다. 인쇄된 실버 잉크의 열처리 조건에 따라 동일한 조건으로 분사된 액적들은 그 형상에 있어 확연한 차이를 보였으며, 특히 액적의 형상을 결정하는 주요 인자는 온도의 함수이며, 상대적으로 기판의 표면 에너지에 대한 영향은 적은 것을 알 수 있었다. 인쇄된 패턴의 잉크 내부에서 주 솔벤트의 증발율에 따라 커피링 현상의 발생이 좌우되는 것으로 확인 되었으며, 따라서 잉크젯 프린팅 패턴에 있어서 커피링 현상의 억제를 위해서는 주 솔벤트의 증발 시 패턴 내부의 유동을 발생시키지 않기 위해서 완전히 소결되기까지 점진적으로 온도를 증가시키는 과정이 수반되어야 할 것으로 판단된다.

#### 5. 후 기

본 연구는 한국생산기술연구원 “Directing Writing 기법을 이용한 미소 부품 제조기술 개발” 사업의 지원으로 수행되었음.

#### [참 고 문 헌]

[1] Ahn, D. H., Kwon, H. T., “Situation and Development of inkjet printing technology”, *Journal of Korean information display Society*, Vol. 5, No. 3, 2004

[2] Kim, M. K., Kang, H. S., Kang, K. T., Cho, Y. J., Park, M. S., Kim, Y. J., “The fluid property dependency on ink jetting characteristics”, *International Conference on Mechatronics*, pp. 256-260, 2005

[3] Tang, K. C., Liao, E., Ong, W. L., Wong, J. D. S., Agarwal, A., Nagarajan, R., Yobas, L., “Evaluation of bonding between oxygen plasma treated polydimethyl siloxane and passivated silicon”, *Journal of Physics*, vol. 34, PP. 155-161, 2006

[4] Thijs H. J. van Osch, Jolke Perelaer, Antonius W. M. de L., and Ulrich S. S., “Inkjet Printing of Narrow Conductive Tracks on Untreated Polymeric Substrates”, *Advanced Materials* 20 343-345, 2008

[5] Angela L. Dearden, Patrick J. Smith, Dong-Youn Shin, Nuno Reis, Brian Derby, Paul O'Brien, “A Low Curing Temperature Silver Ink for Use in Ink-Jet Printing and Substrate Production of Conductive Tracts”, *Macromolecular Rapid Communications* 26 315-318, 2005

[6] Berend-Jan de Gans and Ulrich S. S., “Inkjet Printing of well-Defined Polymer Dots and Arrays”, *Langmuir* 20 7789-7793, 2004

