기 술 특 집

디스플레이산업에서 잉크젯 기술의 응용과 현황
-입자 분산형 잉크를 사용하는 잉크젯 기술

류병환, 최영민(한국화학연구원 화학소재부 bhryu@krict.re.kr)

Ⅰ. 서 론

디스플레이는 정보화 시대 및 멀티미디어 시대에 필수적이다. 본 리뷰에서는 평판 디스플레이산업의 기술적 특징 및 제조공정의 경향에 대하여 검토하고, 이 분야에서 잉크젯 방식의 응용과 한계에 대하여 논의하고자 한다. 최근 평판 디스플레이산업의 시장규모는 LCD, PDP 등의 비약적인 발전에 힘입어 반도체산업의 시장규모를 추월하는 성장을 보이고 있으며, OLED, FED 등도 차세대 디스플레이로서 기대를 모으고 있다. 현재 평판 디스플레이는 최종 목표인 벽걸이 HDTV를 실현하기 위해 LCD, PDP, OLED 등의 패널 방식이 서로 경합을 벌이고 있다. 그 중에서도 LCD는 완성도가 높은 평판 패널로서 PC용을 위주로 하여 시장을 급격히 확대시켜 왔다. PDP 역시 40인치 이상의 대화면 구현이 용이하여 향후 대화면 벽걸이 TV로서 기대를 받고 있으며 각 업체별로 본격적인 양산화 단계에 접어들었다. 한편, OLED는 응답속도, 휘도, 시야각, 경량박형, 소비전력, 무게 등을 고려하면, 향후 평판디스플레이 시장에서 LCD 및 PDP를 능가할 수 있는 디스플레이로서 관심의 대상이 되고 있다. 최근에는 상품화에 문제가 되었던 재료 수명과 컬러 재현성 등에 대한 해결 기술들이 조금씩 발표되면서 점차 상용화가 진행되는 단계에까지 도달하고 있다. 최근 삼성은 40인치 대형 OLED를 개발하고 사업화를 추진하고 있어 급속한 발전을 예고하고 있으며, 현재 OLED는 잉크젯 방식을 가장 많이 이용할 것으로 예상되는 디스플레이 중의 하나이다.

디스플레이 분야는 반도체 분야와는 달리 수십 마이크론 크기의 비교적 큰 패턴을 형성하는 경우가 많이 있어 다른 어느 분야보다도 잉크젯 인쇄 공정을 사용할 가능성이 높다. 잉크젯 기술은 미세노즐을 통해 용액이나 현탁액을 수~수십 pl(pico liter)의 방울로 분사하는 매우 유용한 비접촉식 패터닝 기술이다. 최근 잉크젯 기술은 디스플레이 분야에서 전극형성을 비롯하여 기타의 소재부품 제조 공정에 이용하려는 움직임이 활발히 진행되고 있다. 잉크젯 기술은 포토리소그라피 방법과 스크린 프린팅 방법에 비교하여 다음과 같은 이점이 있다.[1-4]

(1) 미세라인 형성을 위한 마스크가 필요 없다.
(2) 인쇄할 기판의 크기에 영향을 받지 않는다.
(3) 인쇄 시간이 짧으며 공정이 간단하다.
(4) 폐기물 발생이 거의 없는 친환경적 공정이며 재료의 소모가 적다.

잉크젯 기술의 현 위치는 수십~수백 μm 선 폭의 라인을 형성하는 기술로 이용되었던 스크린 프린팅 방법과, 수 μm 이하의 선 폭을 가능하게 하는 포토리소그라피 방법과 비교하면, 제조 단가와 해상도 측면에서 이들의 사이에 들며 나노와 마이크로 분야의 교량 역할을 할 것으로 크게 기대됨과 동시에 부분적으로 이들 기술을 대체할 수 있을 것으로 예상된다. 디스플레이 산업에서 잉크젯 기술이 최근 주목을 받고 있는 이유는 기존의 복잡한 포토리소그라피 공정을 거치지 않고, 저렴하고, 신속한 방식으로 원하는 패턴을 만들 수 있는 점이다.

최근 디스플레이 산업은 대형화 및 공정단순화에 의한 저가격화를 추구하고 있는 시점에서 이를 실현하기 위하여 새로운 방식의 소재부품 제조공정이 도입되기를 기대하고 있다. LCD 업계에서는 기존의 포토리소그라피 방식에 의한 칼라필터의 제조공정을 잉크젯 방식으로 제조하는 것을 발표하기에 이르렀으며, 이는 디스플레이 산업에서 잉크젯 기술을 이용한 제조공정의 저가격화 및 대형화의 출발점을 알리는 계기를 마련하였다고 판단된다. 이러한 시점에서 본 리뷰는 잉크젯 기술의 적용 가능성, 적용한계 및 극복방안 등에 대하여 기술하고, 현재까지 이루어진 입자 분산형 잉크의 제조와 미세라인 패턴 형성 예에 대하여 기술하고자 한다.

Ⅱ. 잉크젯 기술의 응용

디스플레이 산업에서 잉크젯 기술은 OLED 분야의 전하/정공 및 수송층의 도포공정에 적용하기 시작하였다. 고분자 유기EL은 비교적 단순한 구조로 좋은 디스플레이 특성을 나타내고 있다. 최근 삼성 등에서 40″의 유기 EL 디스플레

이를 소개하고 있으며 실용화를 눈 앞에 두고 있다. 저분자의 유기 EL은 진공증착 기술이 사용되지만 고분자 유기 EL은 인쇄나 도포와 같은 습식 공정이 사용될 수 있으므로 제조공정이 단순해지는 장점이 있다. 이들 고분자 유기 EL의 효율을 증진시키기 위하여 투명층과 발광층 사이에 정공 주입층, 또는 정공 수송층 등으로 PEDOT, PANI 등을 형성해주는 것이 일반적이고, 이때 저가격화 및 대형화 형태로 이들 막을 형성하는 방법으로는 잉크젯 방식이 가장 안정적이고 적합한 공정기술로서 자리를 잡아가고 있다.[5]

최근 디스플레이산업에서 고분자 용액을 잉크로 이용한 잉크젯 공정을 벗어나 현탁액 타입의 잉크, 즉 입자 분산형의 잉크를 사용한 잉크젯의 응용분야가 점차 영역을 확장해 가는 경향을 나타내고 있다. 그러나 현재까지 입자 분산형 잉크를 이용한 소재부품의 제조 예는 그다지 보고되어 있지 않은 실정이다. 본 리뷰에서는 잉크젯 기술의 응용이 기대되는 소재부품의 예를 [표 1]에 디스플레이와 잉크의 유형으로 구분하여 예시하였다. 현재까지 잉크젯 기술의 사용 예는 주로 고분자 용액의 잉크를 사용한 소재부품 제조공정과 입자 분산형의 잉크를 사용한 제조공정이 적용 대상이다.

전극의 경우 대부분의 디스플레이에 적용이 가능할 것으로 예상이 되고, 이는 큰 규모의 시장을 형성할 것으로 기대하면서 경쟁적으로 전극제조 공정의 확립을 위한 치열한 연구개발이 전개되고 있다. 그러나 현 상황을 보면, 고해상도 PDP의 경우 버스전극의 선 폭이 30 μm 이하를 요구하고 있어, 잉크젯 방식으로는 아직 요구를 충족시키지 못하고, 포토리소그라피 방법을 적용하고 있는 실정이다. 그러나 초대형으로 전개될 경우에는 잉크젯 방식으로 50 μm 선 폭을 만족할 수 있을 것으로 예상하여, 이 경우에는 잉크젯 방식에 의한 전극제조 공정의 적용이 활발하게 전개될 전망이다. 또한 입자 분산형 잉크 이외에 유기금속의 전구체를 사용하여 전극을 형성하는 연구도 활발히 진행될 전망이다.

그리고 LCD의 경우, 잉크젯 기술에 의한 칼라필터 제조공정이 발표되어 금 후 다양한 분야로 잉크젯 기술의 응용이 시도될 것으로 기대된다. 또한, OLED의 상용화 여부에 따라 기존의 고분자 용액형 잉크를 사용한 RGB층 제조공정뿐만 아니라, 입자 분산형 잉크를 사용한 LCD의 칼라필터 부품을 도입하여, OLED의 제조단가를 더욱 낮추고 대중화를 앞당기는 데 기여할 것으로 예상된다.

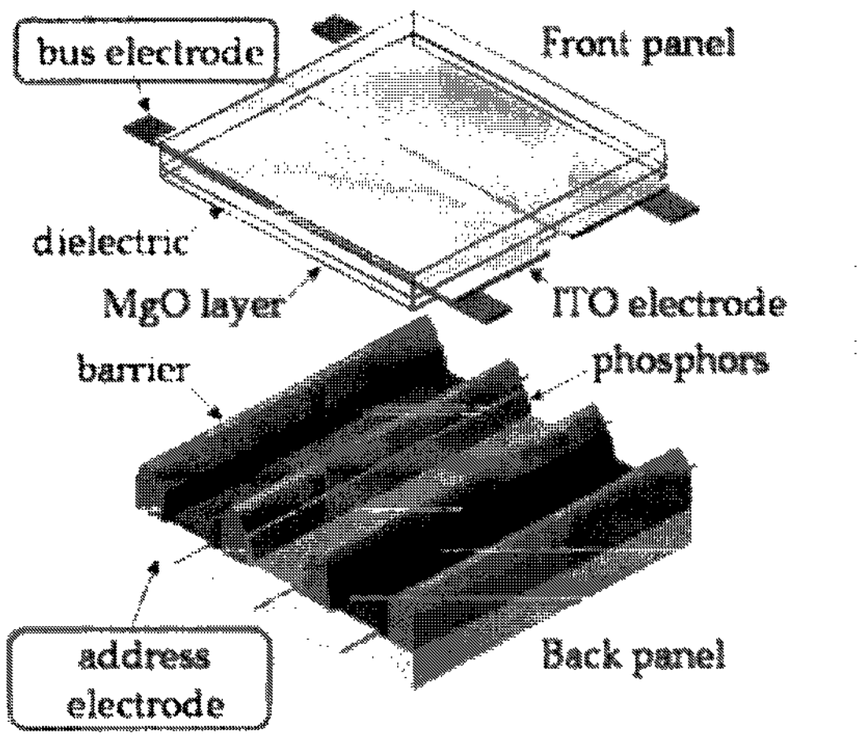
[표 1] 잉크젯 기술이 적용 가능한 디스플레이 소재 부품의 예.

디스플레이 종류 / 잉크 유형	PDP	LCD	OLED	FED
고분자 용액형		액정배향	RGB 층 전하/정공 수송층	
입자 분산형	전극	칼라필터 (C/F) 전극	전극 칼라필터 (C/F)	전극 (Emitter)

1. 전극형성

전극은 디스플레이산업에서 공통적으로 필요로 하는 제조공정 중의 하나이다. [그림 1]과 같이, 현재 양산화되고 있는 PDP 판넬의 구조를 보면 PDP의 내부 상판에 버스전극이 있다. 버스전극은 PDP 내부의 형광체에서 생성된 가시광선을 효과적으로 투과시키기 위한 투명전극에 신호를 전달하는 저저항의 전극이다. 현재 실용화된 버스전극 성형방법에는 스크린 인쇄법, 포토리소그라피 패터닝법, 혹은 Cr/Cu/Cr 전극의 포토에칭법 등이 있다. 감광성 페이스트를 이용한 포토리소그라피 방법은 전극선폭의 해상도는 우수하나 인쇄, 노광, 건조 및 현상공정으로 인하여 공정시간이 긴 단점을 가지고 있다. 따라서 최근 포토리소그라피 방법에 비하여 제작공정 및 비용 등의 측면을 고려하여 새로운 기술의 미세 패턴 기술이 요구되면서 잉크젯 기술이 주목 받게 되었다. 즉, PDP 분야에서는 PDP의 성능 및 수율 향상을 위해 각 재료 업체들과 공동으로 각종 재료의 성능 향상, 신뢰성 확보 및 신공정 기술개발, 그 중에서도 잉크젯 기술에 의한 미세전극 형성과 도전성 잉크개발에 많은 노력을 기울이고 있다.[4]

한 예로서, 최근 일본의 피에조 잉크젯 인쇄기를 생산하는 OA회사를 중심으로 은 나노입자를 유기 용제에 분산시켜 잉크젯 공정에 의해 PDP 버스전극을 형성시키는 시도를 시도하였다. 3~6 nm를 갖는 은 나노입자를 레이저 증발법에 의하여 제조하고, 이를 유기용제 및 계면활성제를 배합하여 전극용 도전성 잉크를 개발하였다. 잉크의 점도는 20 cps 이하 표면장력은 20~50 mN/m 정도를 나타내며, 잉크젯 헤드의 노즐막힘을 방지하기 위하여 저증기압을 갖는 유기용제를 사용하였다. 결과적으로 전극 폭 30 μm, 두께 0.5 μm의 은 배선을 직경 30 μm 잉크방울을 도포한 후 300℃, 30분 가열 후 저항이 2 $\mu\Omega$cm 이하로 PDP 버스전극에 응용이 가능한 것으로 보고하고 있다. 또한 잉크와 기판과의 젖



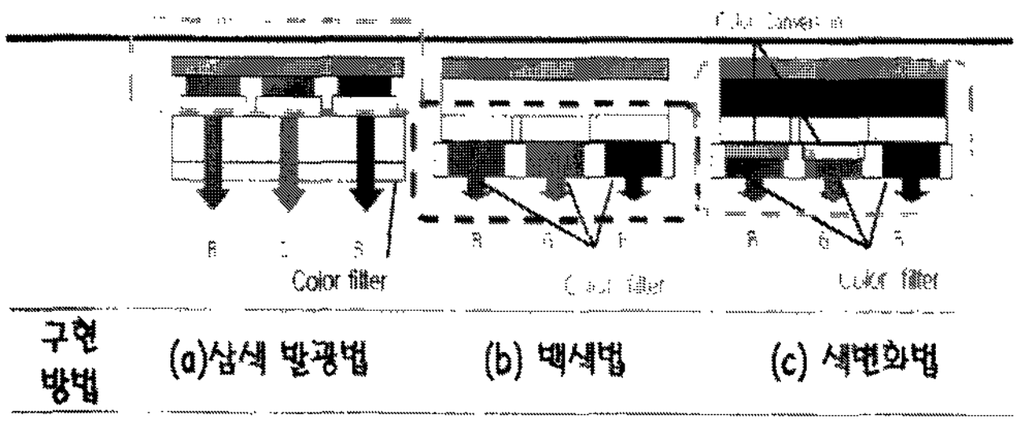
[그림 1] The structure of PDP including electrodes.

음성 개선을 위하여 노력 중에 있으며, PDP 패널의 형광체, 유전체 도포 등 새로운 공정으로의 시도가 활발히 진행 중이다.[4]

2. 칼라필터 제조

칼라필터의 제조 방식에는 [그림 2]와 같이 3 색발광법, 백색법, 색변화법 등 3가지가 있다. 3 색발광법의 경우 OLED에서 사용하고 있으며 RGB가 자체 발광하여 발광효율은 높지만 생산단가가 높다. 백색법의 경우 백색 면광원을 칼라필터를 통하여 RGB를 구현하는 방식으로 백색법에 의한 RGB를 구현하는 방식은 LCD에서 가장 많이 채용하는 방식이고, 경우에 따라서는 OLED 분야에서도 백색법을 채용할 가능성이 높다. 한편, 백색법의 다른 대안으로 청색광원을 사용하여 칼라필터에 의한 RGB 색상을 구현하는 색변화법도 예상할 수 있지만, 이 경우는 색변화를 시켜줄 칼라필터의 물질개발이 선행되어야 한다.

현재 칼라필터는 LCD에서 포토리소그라피 방법에 의하여 제조하여 사용하고 있지만, 업계에서는 디스플레이의 단가를 낮추기 위하여 잉크젯 기술의 적용대상으로 강력하게 추진 중이다. 잉크젯방법으로 칼라필터를 제조하기 위해서는 먼저 잉크의 조성물 중 착색제, 결합제 수지, 그리고 정압에서 비점이 약 245℃ 이상인 고비점 용매를 사용한다. 수지 조성물로부터 칼라필터는 수지 조성물을 잉크젯 헤드로부터 뱅크가 그 위에 형성된 투명한 기판 표면 위의 투광영역으로 배출시켜 뱅크에 의해 한정되는 투광영역에 수지 조성물을 저장하고, 투광 영역에 저장된 수지 조성물을 건조시켜 화소 패턴을 형성한다.[6]



[그림 2] The type of color filter.

III. 잉크젯 기술의 한계와 극복방안

잉크젯 기술의 한계를 극복하기 위해서는 잉크의 분사성, 잉크젯 장비의 한계성, 잉크와 기판과의 계면특성 등에 대하여 검토하여야 한다. 잉크젯 기술은 수 마이크로 미터의 미세한 패턴을 형성하기에는 적합하지 않다. 현재 OA용 프린터로서는 20 μm 이하의 크기로 프린팅이 가능하지만, 양산을 위한 산업용 패터닝 공정용으로서는 50 μm 이하의 패턴을 형성하기에는 몇 가지 어려운 문제들이 있다.

첫째, 잉크젯에 의해 원활히 분사가 될 수 있는 잉크의 분사성을 확보하는 것이 무엇보다 중요하다. 잉크젯 패턴형성의 어려움은 대부분 잉크물질의 한계에 기인한다. 즉 도포물질의 입자크기, 용제, 분산제 등의 참가물 및 잉크의 점도, 표면장력 등 제반 물리화학적 물성에 따라 기판 위의 패턴형성의 양상이 크게 변하기 때문이다.

실례로 잉크의 분사성 확보를 위한 레올로지 제어가 선행되어야 한다. 그리고, 용매증발에 의한 노즐 막힘, 분사성의 불균일에 의한 탄도변화 등은 상당한 패턴닝 오차를 유발할 수 있다. 이때 생성되는 액적의 크기도 패터닝 특성에 매우 깊은 관계를 가지고 있고, 이는 잉크의 분산매, 헤드의 직경과 분사속도(frequency)이다. 예를 들면, 잉크액적의 크기가 10 μm 이하이면 표면에너지가 커져, 잉크 액적이 비산되어 적절한 탄착군을 형성하기 어려우며, 반대로 100 μm 이상이면 운동에너지가 커져 기판상에 충돌하면 비산성이 커져 크기분포가 크고 위치제어가 되지 않은 액적이 생기므로, 패턴닝 특성은 매우 나빠진다고 보고하고 있다.[7]

더욱, 잉크의 분사특성과 잉크의 유변특성과의 관계를 검토하고자 한다. 잉크의 분사특성에 영향을 주는 큰 인자는 유변특성 중 동점도(dynamic viscosity)이다. 잉크의 유변특성은 잉크의 분산안정성이 크게 좌우하며, 잉크의 고형분농도, 잉크의 구성 성분인 바인더의 분자량은 분사 후 생기는 꼬리와 같은 ligament의 길이, 혹은 drop speed(frequency)에 깊이 관여한다. 예를 들면, 잉크의 점도가 같은 경우, 사용되는 바인더의 분자량이 큰 경우에는 ligament가 감소하고, 이로 인하여 satellite의 양이 줄어들어 깨끗한 이미지를 얻을 수 있으나, 잉크의 분사속도는 감소한다. 이는 분자량이 큰 고분자의 경우 entangle, 또는 recoil 현상이 강해져, 원래 방울로 돌아오려는 점탄성의 성질이 강해지기 때문이다. 따라서, 잉크의 분사특성은 잉크의 유변학적 특성과 잉크의 조성에 매우 밀접한 관계를 가지고 있음을 알 수 있다. 잉크의 유변학적 특성은 입자 분산안정성에 영향을 주는 잉크의 조성 즉, 잉크의 농도와 바인더의 분자량, 잉크 고형분의 크기 및 농도 등에 영향을 받는다. 또한, 고형분의 농도는 인쇄 이미지 및 분사된 입자의 패킹에 영향을 주므로 매우 중요한 인자이다.[8]

둘째, 잉크젯 패터닝 기술의 한계는 패턴의 위치정밀도를 결정짓는 장비 관련 사항이다. 이는 잉크 액적의 도포안정성과 더불어 스테이지 정밀도 등에 의해 변하게 된다. 실용수준에서 잉크젯 장비의 스테이지 이동 오차는 약 10 μm, 탄도가 변하는 오차는 약 5 μm 전후, 기타 얼라인 공차, blank 형성 오차, 노즐크기 오차 요인 등을 감안하면 통상 10~15 μm의 패턴닝 오차를 가지고 있다고 볼 수 있다. 따라서, 20 μm 이하의 패터닝은 실용적으로 어려우며, 30~60 μm 패턴닝도 상당히 고도의 잉크젯 공정, 잉크 재료, 장비 관리 등을 요구한다.[5, 7]

셋째, 인쇄하고자 하는 기판과의 잉크의 계면특성의 변화에 의해 인쇄패턴의 양상이나 균일성이 크게 바뀌게 된다. 예를 들어, 수계 잉크를 이용할 경우 잉크의 젖음성 특성을 보면 소수성 표면에는 라인을 형성할 수 없고 dot 형상만을 형성할 수 있다. 이 때 라인을 형성하고자 하면 잉크와 기판 표면의 젖음성을 개선해 주어야 한다.

이상의 잉크젯 기술의 한계점을 검토한 결과, 이를 극복하기 위해서는 잉크의 레올로지 제어 및 기판의 젖음성 제어와 함께 잉크젯 헤드관련 장비와 함께 연구개발이 병행되면, 잉크젯 기술의 한계를 극복하는데 시너지적 효과를 거둘 수 있을 것이다.

Ⅳ. 은 나노 잉크 제조와 전극 형성

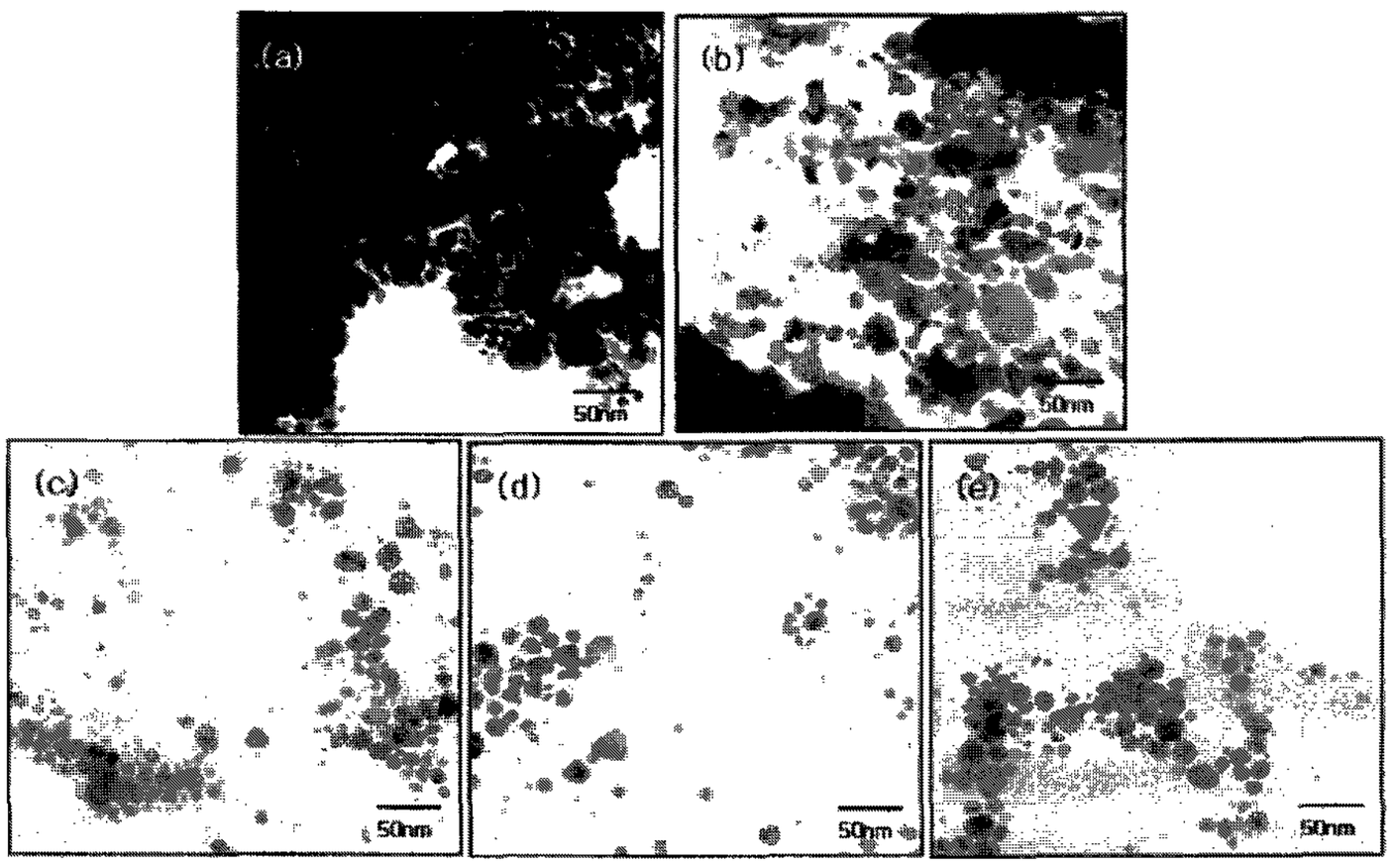
본 섹션에서는 잉크젯 기술에 적용하기 위하여 고농도 은 나노 졸을 합성하고 잉크젯용 잉크로 사용한 버스전극 형성 결과를 소개하고자 한다.[9-12] 잉크젯 기술을 구현하기 위해서는 잉크젯용 잉크 소재의 다양화와 인쇄할 기판의 젖음성 제어가 매우 중요하다. 예를 들어, 잉크젯 기술을 이용하여 PDP용 전극을 개발하기 위하여 잉크젯용 은 나노 졸 및 미세라인 형성을 위한 전극의 패터닝 공정기술이 필요하다. 본 리뷰에서는 고분자전해질과 은 이온과의 착체형성 효과가 은 입자의 크기 및 입도분포, 은 나노 졸의 분산안정성, 그리고 은 나노 졸의 고농도화에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 또한, 음이온성 고분자전해질을 사용하여 합성한 은 나노졸을 잉크젯 방식에 의해 미세라인을 형성하는데 있어 ITO 기판을 다양한 계면활성제로 표면처리하고 수십 μm 단위의 라인 형성이 가능하여 이에 대하여 보고자 한다.

1. 은 나노 잉크 제조[9-11]

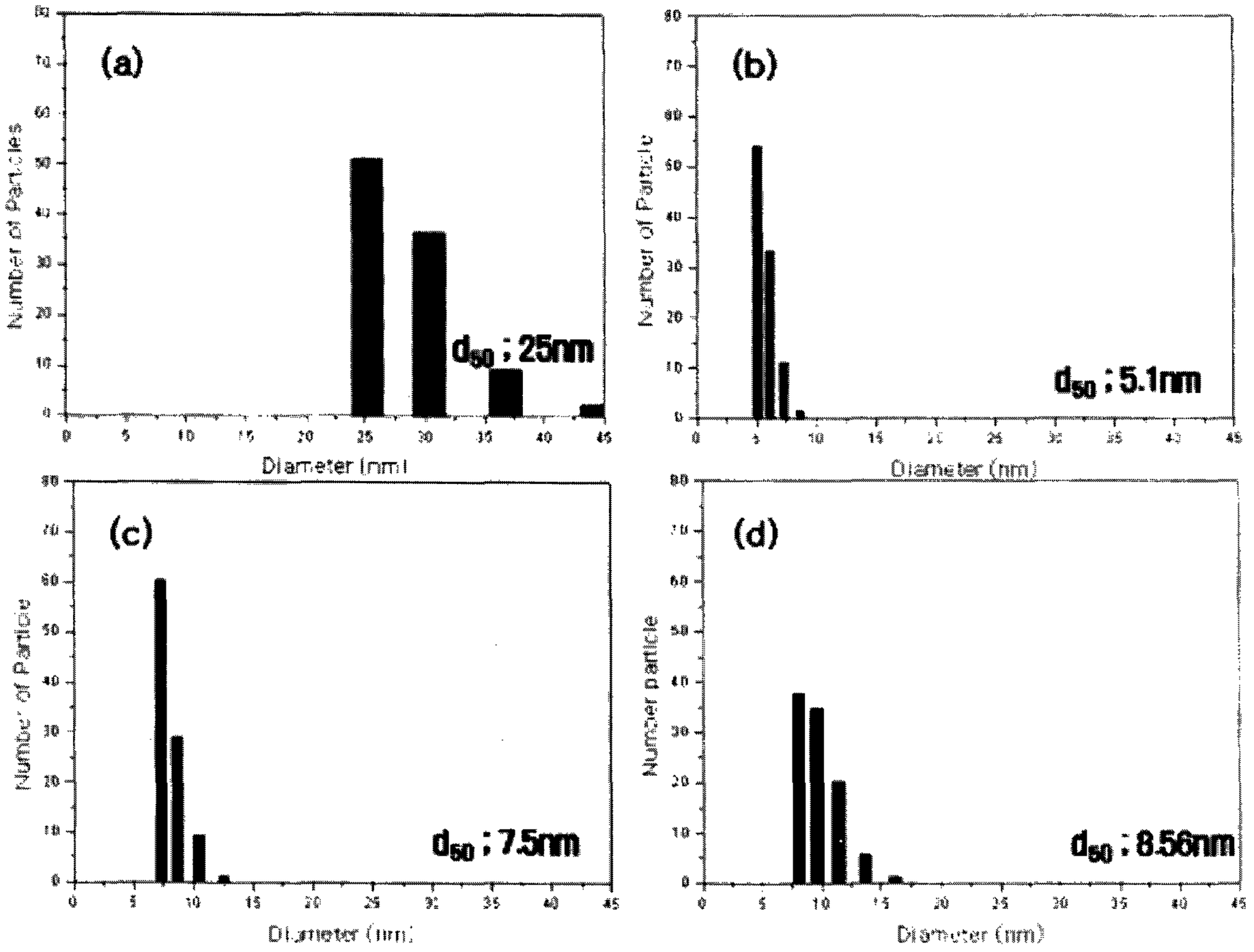
은 나노 졸의 요구특성은 안정적인 잉크젯 분사를 위하여 분산안정성과 균일한 입자의 크기가 요구될 뿐만 아니라, 미세 라인의 형성 및 소결 후 전극의 연결성과 높은 전도도를 위하여 고농도의 은 나노 졸이 필요하다. 이 연구에서는 환경친화적인 수계의 용액화학적 방법과 간단한 합성장비를 이용하여 효율적으로 고농도 은 나노 졸을 제조하였다. 은 나노입자의 제조에서 입자의 성장을 억제하고 응집을 방지할 목적으로 응집방지제 혹은 분산제를 첨가하여 환원하고 있다.[13, 14] 고분자전해질은 은 입자를 합성할 때에는 착체로서 작용을 하고, 입자가 합성된 후에는 입자의 표면에 흡착되어 음이온(COO^-)에 의하여 입자의 표면하전을 증가시켜 분산안전성에 기여하게 된다. 따라서 고분자전해질에 존재하는 음이온(COO^-)과 은이온(Ag^+)의 몰 비율(R=COO^- 몰수/Ag^+ 몰수)이 생성된 나노 입자의 입자크기 및 입도분포 제어에 미치는 요인과 은 나노 졸의 분산안정성에 미치는 영향은 매우 중요하다.

이 연구에서는 금속염 수용액에 고분자전해질을 첨가하여 고분자전해질-금속염의 착체를 형성한 후에 환원제를 첨가하여 고농도의 은 나노 졸을 제조하였다. 이때, 고분자전해질의 양은 고분자전해질에 존재하는 음이온(COO^-)과 은이온(Ag^+)의 몰 비율(R=COO^- 몰수/Ag^+ 몰수)을 0, 0.05, 0.1, 0.5, 1 당량으로 변화하면서 10wt%의 은 나노 졸을 합성하고 생성된 입자형상을 TEM으로 관찰한 결과와 입도분석결과를 [그림 3]과 [그림 4]에 나타내었다.

은을 비롯한 금, 백금 등의 귀금속은 환원력이 매우 높아 이온의 상태보다는 금속입자의 상태가 더 안정하다. 따라서 액상법에 의한 환원반응에서는 은의 이온상태가 매우 불안정하여 입자의 형상과 크기가 불규칙한 입자를 만들기 쉬우므로, 입자의 형상과 크기가 제어된 은 나노입자를 제어하기 위해서는 오히려 환원속도를 제어해 주어야 할 필요가 있다.[15-17] 은 나노입자를 합성하는 과정 중 고분자전해질의 역할은 매우 중요하다. 고분자전해질의 각 segment에 있는 카르복실기(COO^-)는 용매 중에 해리하여 Ag^+ 이온과 착물(complex)을 형성하고, 여기에 환원제를 투입하여 입자의 생성과정을 조절하고자 하였다. 이때, 형성된 은 이온과 카르복실기의 착체는 용액 내에 존재하는 은 이온의 확



[그림 3] TEM image of 10wt% silver nano sol assisted by various concentration of polyelectrolytes ; (a) R=0 (b) R=0.05 (c) R=0.1 (d) R=0.5, and (e) R=1.



[그림 4] Particle size distribution of 10wt% silver nano sol assisted by various concentration of polyelectrolytes ; (a) R=0.05 (b) R=0.1 (c) R=0.5, and (d) R=1.

산속도를 지연시키고, 환원하여 생성되는 입자의 성장을 억제하는 효과를 기대할 수 있다. 결국, 은 이온과 카르복실기의 비율은 착체형성 정도에 관계하고, 이는 환원하여 생성되는 은 입자의 크기 및 입도분포에 영향을 미칠 것으로 사료된다. 또한, 이 연구에서 사용한 고분자전해질은 착체형성제의 역할 이외에도 환원반응 종료 후에는 생성된 은 나노입자의 표면에 흡착되어 은 나노 졸의 분산안정성에 기여하게 된다.

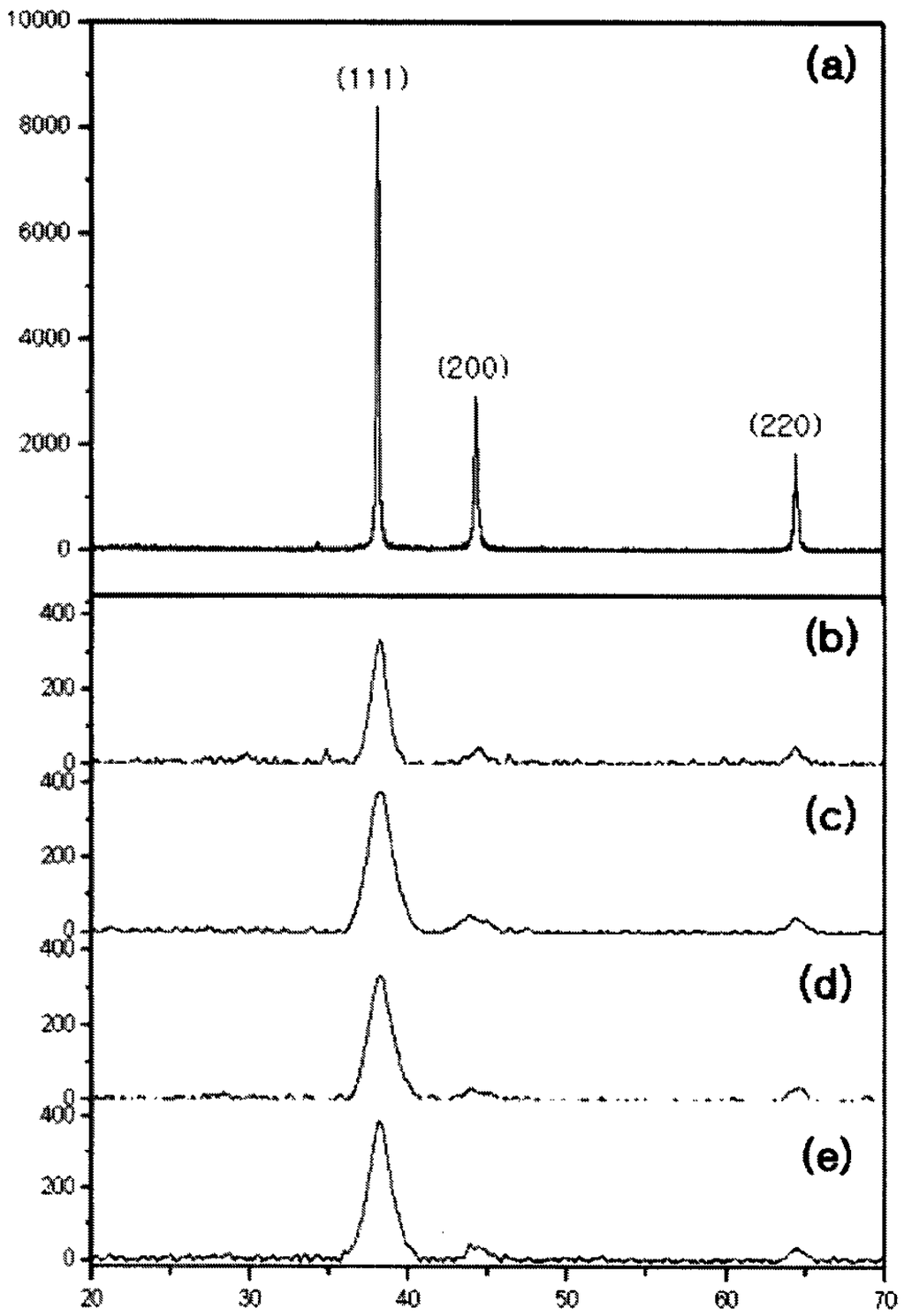
나노 입자의 크기 및 입도분포 제어를 위하여 입자의 생성단계에서 나노 입자의 핵생성 및 성장은 매우 중요하다. 또한, 은의 입자크기 및 입도분포는 환원제의 종류 및 양 그리고, 첨가속도에 영향을 받으므로, 이들은 입자의 핵생성 및 성장의 제어에 매우 중요한 변수이다. 한편, 알칼리 수용액에서 기대되는 은 입자 생성의 환원반응은 다음과 같다.

$$2Ag^{+}+1/2N_2H_4+2OH^{-}\rightarrow 2Ag^{0}\downarrow+1/2N_2+2H_2O \quad (1)$$

예비실험에서 균일한 은 나노입자의 생성을 위하여 하이드라진의 양은 은의 이온농도에 대하여 1~2 당량비의 범위로 하였으며, 주입속도는 0.5~1.0 mL/min의 범위에서 10 nm 이내의 균일한 입자를 얻을 수 있었다. 필요에 따라 NaOH나 Na_2CO_3의 1M 수용액을 이용하여 용액을 pH=9 정도로 유지하였다.

[그림 3]의 결과 중 고분자전해질이 첨가되지 않은 (a)를 보면, 입자의 크기가 매우 큰 것을 확인할 수 있었다. 또한 [그림 1]의 (b), (c)와 [그림 2]의 (a), (b)를 보면, 고분자전해질이 은 이온에 대하여 0.05 당량(R=0.05) 이하일 경우 입자의 크기가 균일하지 않고 20~50 nm 정도 크기의 큰 입자가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 고분자전해질의 양이 0.1 당량비 이상에서는 10 nm 이하의 균일한 입자크기를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이는 고분자전해질의 양이 0.05 당량 이하에서는 고분자전해질과 은 이온의 착체형성 효과가 낮아 입자의 크기제어가 효율적이지 못하였으나, 고분자전해질의 양이 0.1당량 이상의 범위에서는 착체형성 효과가 매우 높게 나타나 모두 입자의 크기가 작고 균일한 10 nm 이하의 은 나노 입자가 생성된 것이라고 생각된다.

고분자전해질이 입자합성 후에 은 나노 졸의 분산안정성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 은 입자의 표면하전 측정결과를 보면, 고분자전해질이 첨가되지 않은 은 입자는 표면하전의 절대값이 매우 낮은 것으로 보아 분산안정성이 거의 없는 것을 알 수 있다. 고분자전해질의 양이 R=0.05일 때 생성된 나노 입자의 표면하전이 약 -25 mV에 다소 미치지 못하는 것을 고려하면 분산성이 다소 불안정한 것을 알 수 있었다. 그러나 고분자전해질의 양이 R=0.1~1.0 범위에서 입자의 표면하전은 -39 mV~-45 mV로 절대값 기준으



[그림 5] Small angle scattering XRD patterns of silver nano sol assisted by various concentration of polyelectrolytes; (a) R=0 (b) R=0.05 (c) R=0.1 (d) R=0.5, and (e) R=1.

로 분산안정성을 위한 -25 mV를 훨씬 넘어 입자의 분산안정성은 충분히 유지되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 결국, R=0.1~1.0 범위의 고분자전해질은 은 나노입자를 합성할 때는 은 이온과 착체를 이루어 입자의 크기제어의 역할을 하고, 합성이 종료된 후에는 나노 졸의 분산안정성에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

또한 [그림 5]의 저각산란 XRD(small angle scattering XRD) 분석 결과, 고분자전해질의 첨가량에 관계없이 10wt%의 은 졸은 확실한 은 단일상임이 관찰되었다. Scherrer 식에 의해 (111)면간 거리에 의한 결정자 크기(crystallite size)를 구한 결과 고분자 착체효과가 없는 R=0인 경우는 입자의 크기가 매우 커서 XRD의 회절 피이크의 강도가 높고 결정자의 크기가 크게 나타난 반면, 고분자전해질을 첨가하여 합성한 (b)~(d)의 은 나노입자의 결정자크기는 5~8 nm로 나타났으며, 이는 전자현미경 사진과 입도분포에서 10 nm 이하의 크기를 나타내는 데이터와 매우 잘 일치하는 것을 알 수 있었다.

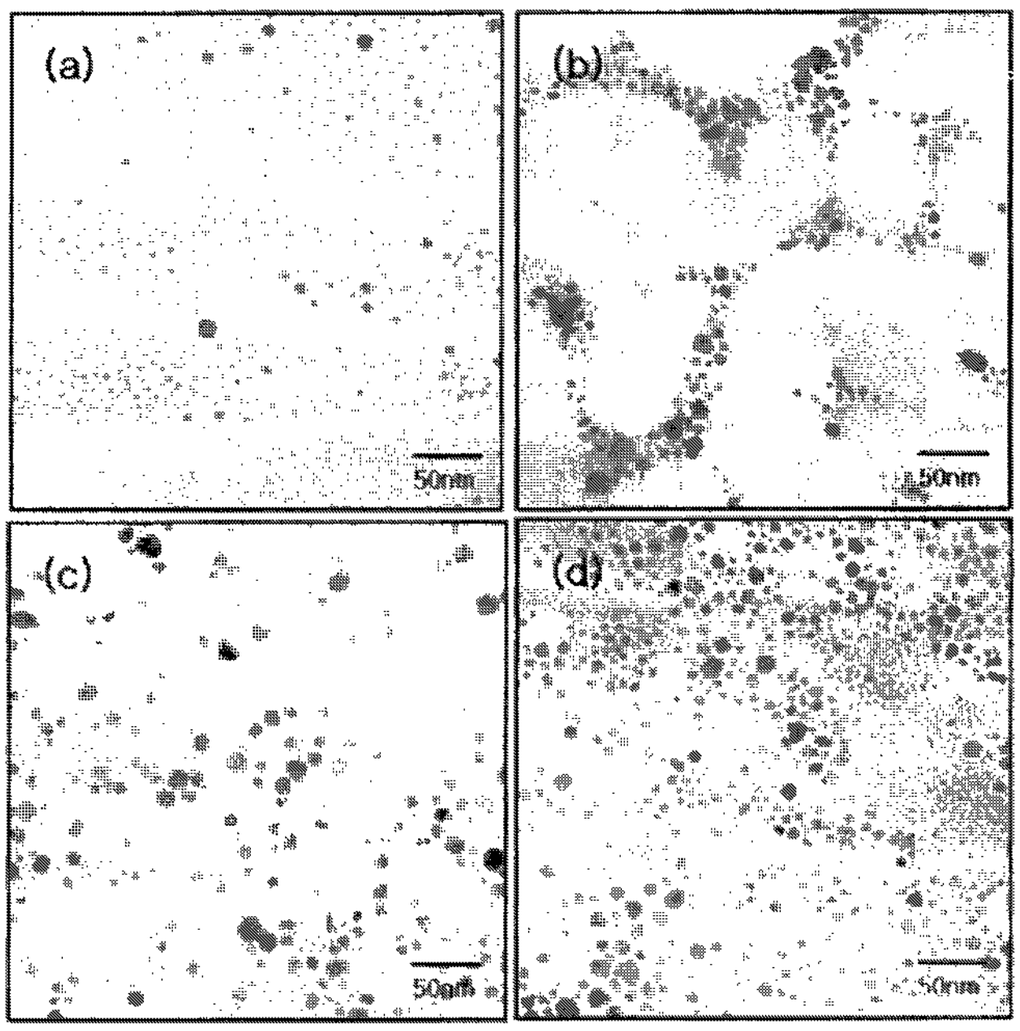
고농도의 은 나노 졸을 합성하기 위해 입자크기가 균일하고 나노 졸의 분산안정성이 좋은 범위에서 합성을 진행하였다. 고분자전해질의 양은 음이온(COO^-)을 기준으로 은 이온에 대하여 0.5 당량(R=0.5), 또한 환원제는 은 이온에 대하여 1.5 당량으로 고정하고, 10wt%부터 40wt%까지 고농도의 은 나노 졸을 합성한 시료에 대한 입자형상과 입도분석 결과를 [그림 6]에 나타내었다. 10~40wt%까지 입도분포 측정결과 은의 농도가 높아질수록 입자의 크기가 다소 증가하는 경향을 나타냈으나, 모두 10 nm 이하의 은 나노 입자가 합성되었음을 알 수 있었다.

결국, 고분자전해질의 양에 따른 착체형성 효과와 분산안정성은 고분자전해질을 은 이온에 대하여 0.1~1.0 당량 범위에서 10 nm 이내의 균일한 입자를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 은 나노 입자의 표면하전이 매우 높아 분산안정성이 우수한 나노 졸을 합성할 수 있었으며, 고농도 은 나노 졸을 40wt%까지 합성할 수 있었다.

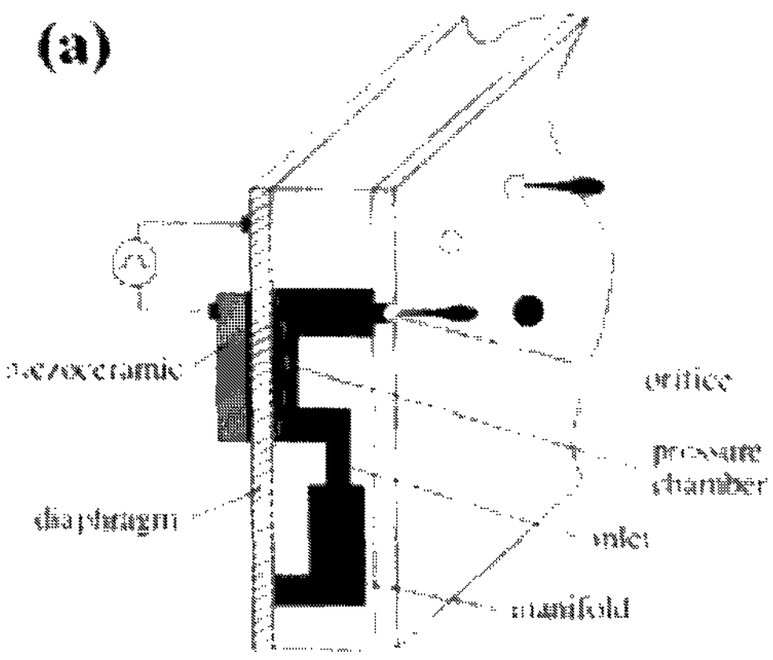
2. 잉크젯 방식을 이용한 은 미세라인 형성[9, 12]

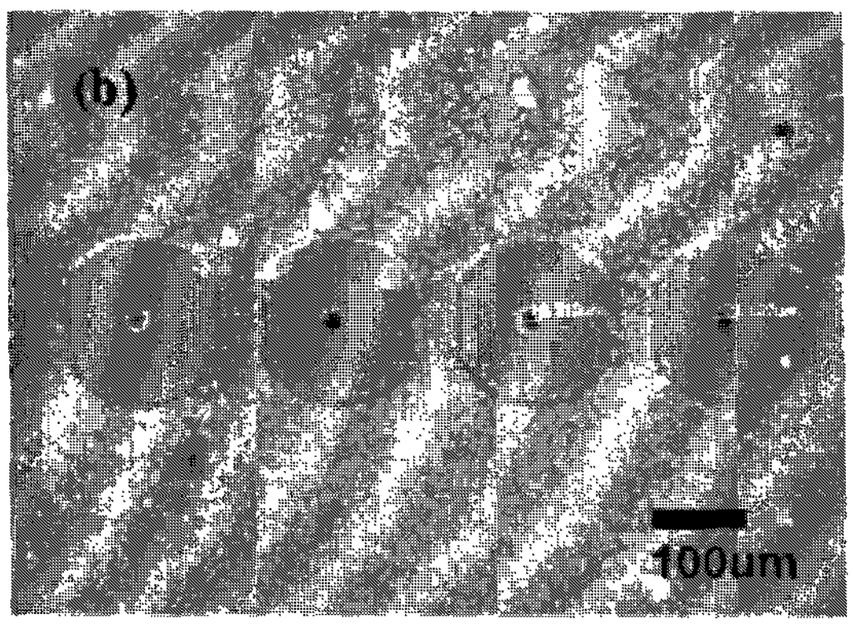
은 미세라인 형성에는 은 나노입자의 크기는 [그림 6](a)에서와 같이 10 μm 이하인 10wt% 농도의 나노 졸을 사용하였다. 은 나노 졸 내에는 고분자전해질을 은 이온농도에 대해 1당량으로 포함하고 있으며, 은 나노 졸 입자의 표면하전을 음으로 수식하고 있다.

인쇄에 이용된 기판은 순수 ITO 막과 양이온 고분자전해질로 코팅된 ITO 막, 그리고 슬라이드 유리를 각각 이용하여 은 나노졸을 잉크젯 기술을 이용하여 인쇄하였다. 인쇄 후에 잉크와 기판과의 젖음성 특성을 관찰하기 위해서 각각 기판에 대한 은 나노 졸과 증류수의 접촉각을 각각 측정하였다. 합성된 잉크 내에는 음이온성 계면활성제를 포함하고

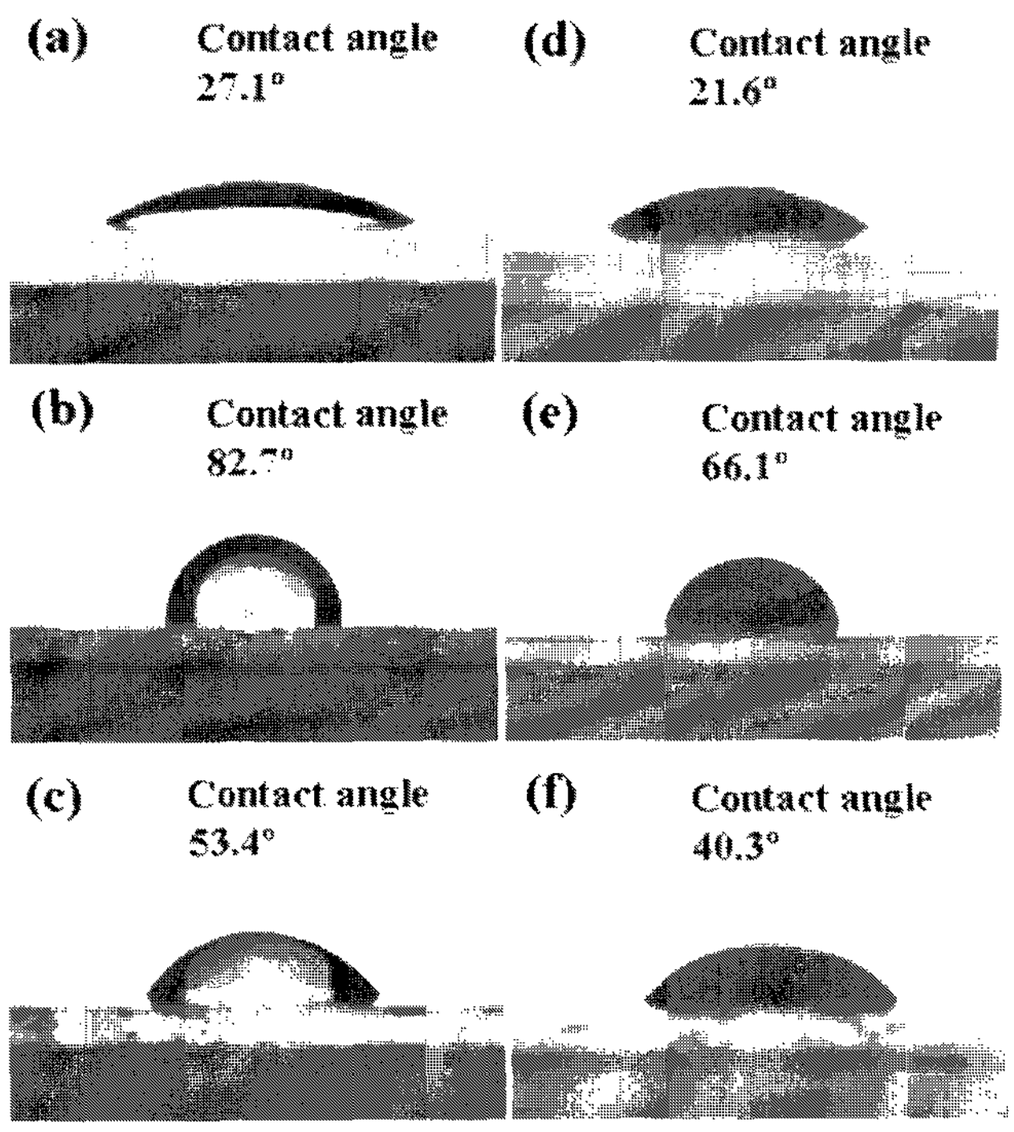


[그림 6] TEM image of various concentrated-silver nano sol; (a) 10wt% (b) 20wt% (c) 30wt%, and (d) 40 wt%.





[그림 7] (a) A schematic structure of ink-jet printer head (b) A real image of used printer head

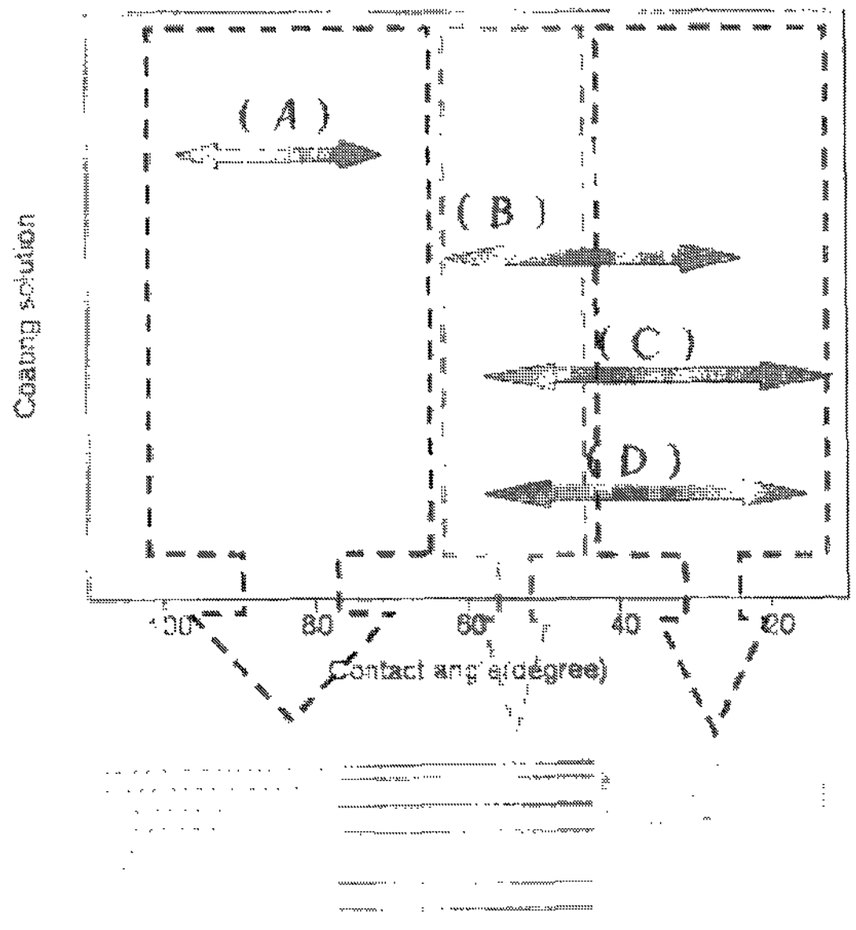


[그림 8] Image of drop on different substrate. D. I water : (a) slide glass (b) bare ITO (c) ITO coated with 100 ppm PEI, silver nano sol : (d) slide glass (e) bare ITO (f) ITO coated with 100 ppm PEI

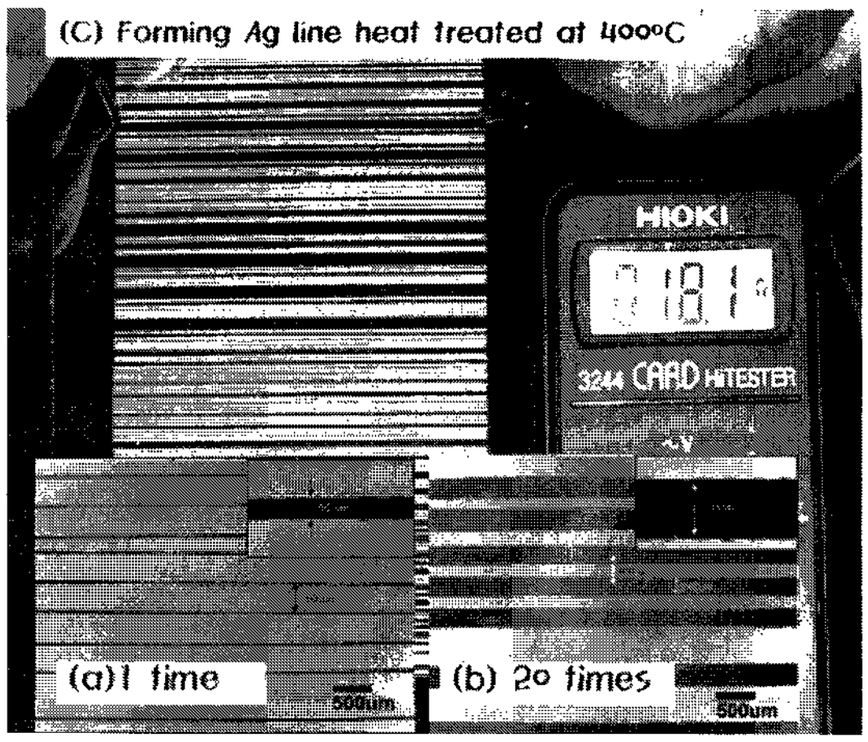
있기 때문에 ITO 막이 코팅된 유리기판은 양이온성 고분자전해질을 코팅하였다. 이때 사용된 양이온 고분자전해질은 Polyethylenimine(PEI)과 다수의 계면활성제를 사용하였다. 미세라인 형성은 잉크젯 프린터를 이용하였고 사용한 헤드의 구조 및 실제사진을 [그림 7]에 나타내었다. 인쇄된 미세라인은 광학현미경(iCS-305A, Sometech, Korea)을 이용하여 40배와 300배율로 관찰하였다.

접촉각(contact angle)은 고체표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도로서, 대부분 고착된 물방울(sessile drop)에 의해 측정한다. 낮은 접촉각은 높은 젖음성을 나타내고 높은 접촉각은 낮은 젖음성을 나타낸다. 물과 합성된 잉크와 인쇄기판과의 접촉각 측정결과를 [그림 8]에 나타내었다. 물에 대해서 측정한 접촉각은 slide glass에서 20°~30° 범위로 낮게 나오는 반면, 순수한 ITO 막에서는 70°~80° 범위로 접촉각이 가장 크게 나타났다. 이는 순수한 ITO 표면이 물에 대한 젖음성은 슬라이드 유리표면 특성과는 매우 다름을 시사하고 있다. 물과 수계 은 나노 졸은 순수한 ITO 표면에서는 접촉각이 70°~80° 범위로 높아 젖음성이 낮아 미세라인을 형성하지 못할 것으로 판단된다. 한편 100 ppm의 양이온성 고분자전해질(PEI)로 표면 처리한 ITO 막에 대한 물과 은 나노졸의 접촉각은 약 50°로 크게 낮아졌다. ITO 표면은 수계 은 나노 졸이 인쇄 가능하도록 계면활성제를 사용하면 표면개질이 가능함을 알 수 있었다.

우선 미세라인 인쇄를 ITO 기판의 표면상태에 따라 잉크젯 방식에 의해 생성된 미세라인의 패턴을 [그림 9]에서 나타내었다. 사용한 잉크와 ITO 기판과의 접촉각이 약 70° 보



[그림 9] Optical microscope images of lines(×300) on the substrate modified with : (a) Hexadecanethiol, (b) Polyethylenimine, (c) NP-10, and (d) AOT.



[그림 10] Micro lines(×300) on the modified ITO substrate.

다 크면, 젖음성이 떨어지고, 결국 dot 형태로 인쇄됨을 확인할 수 있었다. 반면 접촉각이 약 50도 이하에서는 기판과 잉크의 좋은 젖음성 때문에 잉크의 퍼짐성이 큰 라인이 형성됨을 확인할 수 있었다. 그러나 접촉각이 대략 50~70도의 범위에서는 미세라인이 깨끗하게 형성됨을 확인할 수 있었으며 선폭은 대략 50 μm였다. 결국, 잉크소재와 기판의 계면특성이 미세라인의 형성에 깊이 관계하고 있음을 알 수 있다. 이는 비수계의 잉크소재를 사용하여 친수성 표면에 인쇄를 시도할 경우에도 접근하는 방식이 유사할 것으로 판단된다.

잉크젯 방식에 의해 생성한 미세라인의 예를 [그림 10]에 나타내었다. [그림 10](a)는 1번 잉크젯 인쇄한 경우로 형성된 라인의 선 폭은 약 50 μm의 균일한 라인을 형성한 것을 볼 수 있었다. [그림 10](b)의 경우는 약 20회 중복 인쇄한 경우로 약 200 μm의 라인이 형성되었고, [그림 10](c)의 경우는 이를 약 400℃에서 30분 열처리한 경우로 약 200 μm폭의 은의 미세라인이 생성됨을 볼 수 있었다. 이는 잉크젯 인쇄시 장비 부분의 오차에 의해 넓은 폭의 전극이 형성된 것이다.

참고사항으로, PDP 버스라인의 전도도 목표치는 6.5m Ω/@7.5 μm이고, 이를 비저항으로 환산하여 보면, $\rho = R \cdot A/L = 4.9\times10^{-6}\,\Omega\cdot$cm으로 나타나고, 이는 은의 벌크상의 저항치(Silver bulk의 $\rho = 1.6\times10^{-6}\,\Omega\cdot$cm)의 약 3배 정도의 값을 나타내고 있다. 열처리하여 형성된 은 필름은 LCR 측정기(HP4245)와 2단자 저항측정기를 이용하여 전기저항을 측정하였다. 그 결과, 합성한 은 졸 입자 용액을 이용하여 약 2 μm로 코팅한 후 400~600℃에서, 30분 열처리하면, 3×10^{-6}~$6\times10^{-6}\,\Omega\cdot$cm 범위의 비저항값을 나타내고 있어, 500℃, 30분 이상 열처리하면 PDP 버스 전극으로 사용 가능함을 확인하였다.

결론적으로, 10 nm 입자 크기를 갖는 10wt% 은 나노 졸을 잉크젯 방식을 이용하여 미세라인을 형성한 결과, 잉크와 ITO 기판의 계면특성에 의하여 미세라인의 형성여부가 결정됨을 알 수 있었고, 접촉각이 50°~70° 범위에서 미세라인의 선 폭이 약 50 μm인 미세라인이 균일하게 형성 가능하였다.

V. 결 론

잉크젯 기술은 OA용 잉크젯 인쇄기술을 발판으로 평판디스플레이 등의 여러 산업계에 응용범위를 넓혀갈 것으로 기대하고 있다. 많은 잉크젯 관계자들은 잉크젯 기술을 이용한 디스플레이 부품 제조기술의 대형화 및 저가격화를 위한 기술의 완숙을 꿈꾸고 있지만, 아직 이루어진 일보다는 이루어야 할 일이 더 많이 산재해 있다고 생각한다.

잉크젯 기술의 조기 실용화를 위해서는 잉크소재 합성 및 설계기술, 헤드설계기술, 공정적용기술 개발이 동시에 협력하여 진행되어야 할 것으로 생각되며, 이를 위해서는 디스플레이 제조업체와 장비 업체, 그리고 소재 관련 산학연간에 긴밀한 협력체계가 형성되어야 할 것이다.

감사의 글

이 연구 논문은 산업자원부 21세기 프론티어기술개발사업인 차세대 정보디스플레이 기술개발 사업단의 기술개발비지원으로 수행되었습니다.

또한, 박 한성씨, 변 종훈씨, 이 영호씨를 비롯하여 본 연구에 헌신적으로 도움을 주셨던 모든 분들께 깊이 감사 드립니다.

참 고 문 헌

[1] M. Grove, D. Hayes, R. Cox, D. Wallace, J. Caruso, M. Hampden-Smith, T. Kodas, K. Kunze, A. Ludviksson, S. Pennino and D. Skamser, "Color Flat Panel Manufacturing Using Ink Jet Technology", Proceedings, Display Works '99, (1999).

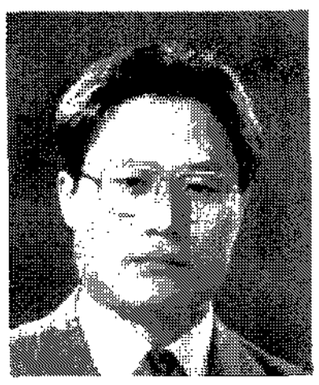
[2] T. Shimoda, S. Kanbe, H. Kobayashi, S. Seki, H. Kiguti, I. Yudasaka, M, Kimura S. Miyashita, R. H. Friend, J.H. Burroughes and C.R. Towns, "Multicolor pixel patterning of light-emitting polymers by ink-jet printing", Tech. Digest of SID '99, pp.376-81 (1999).

[3] S. Miyashita, Y. Imamura, H. Takeshita, M. Atobe, O. Yokoyama, Y. Matsueda, T. Miyazawa and M. Nishimaki, "Invited Full Color Displays Fabricated by Ink-Jet Printing", Proc. of Asia Display/IDW'01, pp.1399-1402 (2001).

[4] M. Furusawa, T. Hashimoto, M. Ishida, T. Shimoda, H. Hasei, T. Hirai, H. Kiguchi, H. Aruga, M. Oda, N. Saito, H. Iwashige, N. Abe, S. Fukura, K. Betsui, "Inket-Prtinted Bus and Address Electrodes for Plasma Display", Tech.

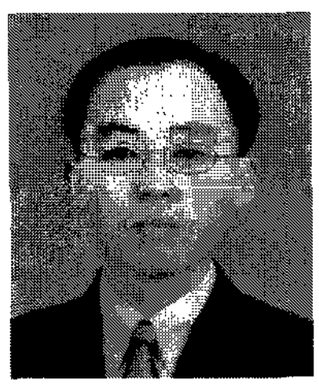
Digest of SID '02, pp. 753-755 (2002).
[5] Tatsuya Shimoda, Katauyuki Mori, Shunichi Seki, and Hiroshi Kikuchi, "Inkjet Printing of LED polymer Displays", MRS Bull. pp. 821-827 (2003).
[6] 기쿠치히로시, 미야시타타로부, 나카무라토시오, 와타나베쯔요시, (세이코엡슨, JSR) "잉크젯 칼라필터 수지조성물, 칼라필터 및 칼라필터의 제조방법", KR 2000-0071813, 2000.
[7] 안동훈, 권효택, "잉크젯 프린팅기술의 현황과 전개", 한국정보디스플레이학회지 제5권. 제3호, pp. 3-11 (2004).
[8] 해외첨단기술정보조사 최종보고서 "대형 FPD 개발에 있어서 유변공정의 응용" 고려대학교 유변공정연구센터 보고서(2005. 1).
[9] Beyong-Hwan Ryu, Youngmin Choi, Han-Sung Park, Jong-Hoon Byun, Kijeong Kong, Jeong-O Lee, and Hyunju Chang, "Synthesis of Highly Concentrated Silver Nano Sol and its Application to Ink jet Printing", Colloid and Surfaces A; Engineering Aspects, Accepted (2005).
[10] B. H. Ryu, J. D. Lee, O. S. Lee, Y. C. Kang and H. S. Park, "Synthesis of Highly Concentrated Silver Nanoparticles Assisted Polymeric Dispersant", Key Eng. Materials, vol. 264-268, pp. 141-142 (2004).
[11] 박한성, 서동수, 최영민, 장현주, 이정오, 공기정, 류병환, "잉크젯용 고농도 은 나노 졸 합성", J. Korean Ceramic Soc., vol. 41, (9) pp. 670~676 (2004).
[12] 변종훈, 서동수, 최영민, 장현주, 이정오, 공기정, 류병환, "잉크젯 방식을 이용한 Silver 미세라인 형성", J. Korean Ceramic Soc., Vol. 41, (10) pp. 788~791 (2004).
[13] K. Torigoe, Y. Nakajima and K. Esumi, "Preparation and Characterization of Colloidal Silver-platium Alloys", J. Phys. Chem. 97, pp. 8304-8309 (1993).
[14] Thearith Ung, Michael Giersig, David Dunstan and Mulvaney, "Spectroelectrochemistry of Colloidal Silver", Langmuir, 13[6], pp. 1773-1782 (1997).
[15] Kan-Sen Chou and Chiang-Yun Ren, "Synthesis of Nanosized Silver Particles by Chemical Reduction Method", Materials Chemistry Physis, 64, pp. 241-246 (2000).
[16] L. M. Bronstein, O. A. Platonova, A. N. Yakunin, I. M. Yanovskaya and P. M. Valetsky, "Complexes of Polyelectrolyte Gels with Oppositely Charged Surfactants: Interaction with Metal Ions and Metal Nanoparticle Formation", Langmuir, 14[2], pp. 252-259 (1998).
[17] Mathias Brust, Christopher J. Kiely, "Some recent advances in nanostructure preparation form gold and silver particles: a short topical review", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 202, pp. 175-186 (2002).

저 자 소 개



류 병 환

1983년 인하대학교 요업공학과 학사, 1985년 인하대학교 요업공학과 석사, 1993년 나고야공업대학 재료공학과 박사, 1985~현재 : 한국화학연구원 화학소재연구부 책임연구원



최 영 민

1989년 연세대학교 요업공학과 학사, 1991년 연세대학교 요업공학과 석사, 2003년 KAIST 재료공학과 박사, 1991~현재 : 한국화학연구원 화학소재연구부 선임연구원