

## Printed Electronics 용 금속 나노입자 개발 및 응용: 잉크젯용 금속잉크에의 적용

이근재 · 좌용호  
한양대학교 정밀화학공학과

### Development and Application of Metal Nanoparticles for Printed Electronics : Application to Metal Ink in Ink-Jet Technology

Kun-Jae Lee and Yong-Ho Choa  
Department of Fine Chemical Engineering, Hanyang University

**요 약:** 최근 프린팅기술은 전자부품소재 산업의 대형화 및 저가격화의 해법으로 기대되고 있다. 특히 전자부품소재 프린팅 기술 중 잉크젯공정은 최신 디스플레이용 전극소재, PCB, FPCB 및 기타 소재공정에 이용하려는 움직임이 활발히 진행되고 있다. 그러나 잉크젯 기술은 재료의존도 비중이 높은 기술로서 소재(금속잉크)의 개발이 최우선시 되어야한다. 전자부품소재용 금속잉크에 사용되는 금속 나노입자는 우수한 전기전도성과 산업적응용이 가능해야 한다. 따라서 최근 연구되고 있는 금속 나노입자의 연구결과 중 전자잉크에 적용 가능한 연구결과와 응용분야에 대하여 서술하였다.

**주요어:** 금속나노입자, 잉크젯, 금속잉크, 전자부품소재

#### 1. 머리말

근래에 IT 산업의 빠른 발전과 함께 전자부품소재의 특성향상은 필연적으로 여겨진다. 최근 프린팅기술은 전자부품소재 산업의 특성향상 및 저가격화의 해법으로 기대되고 있다. 특히 전자부품소재 프린팅기술 중 잉크젯공정은 최신 디스플레이 분야의 전극소재 및 기타 소재공정뿐만 아니라 광범위한 소재분야에서 응용을 시도하려는 움직임이 활발하다. 그러나 잉크젯 기술은 재료의존도 비중이 높은 기술로서 소재의 개발이 최우선시 되어야한다. 그 중 핵심소재인 금속잉크는 주로 용매에 금속 나노입자를 분산시킨 형태이다. 본 고에서는 이러한 고부가가치형 금속잉크용 소재 중 가장 핵심이 되는 금속 나노입자의 대표적 제조방법과 잉크젯 기술의 응용에 대해 소개하겠다.

#### 2. Printed electronics 용 금속 나노입자

금속 나노입자의 제조방법은 기상합성법, 액상합성

법, 기계적합성법으로 나눌 수 있다[1]. 기상합성법은 고순도의 분산된 미세분말을 제조할 수 있다는 장점이 있으나, 대량생산의 어려움과 고가의 장비가 필요한 단점이 있다. 또한 기계적합성법은 대량생산이 용이하나 입도의 불균일성 및 응집성과 불순물의 혼입과 같은 문제점을 가지고 있다. 액상합성법은 다른 합성법들과 비교해 볼 때 대량생산, 분산성, 균일성 등에서 다른 합성법의 단점들을 극복할 수 있는 분말 제조법이다. 또한 용액중에서 나노입자를 합성하면서 분산제 및 항산화제의 첨가 등의 처리를 동시에 행할 수 있어 나노입자의 후처리가 용이하다는 장점을 가지고 있다.

전자부품소재용 금속잉크에 사용되는 금속 나노입자는 우수한 전기전도성과 산업적응용이 가능해야 한다. 이러한 금속 나노입자로는 Ag, Cu 등이 있다. 다음은 최근 연구되고 있는 금속 나노입자의 연구결과 중 전자잉크에 적용 가능한 연구결과에 대하여 서술하였다.

##### 2.1. Ag 금속나노입자

용액법을 이용한 나노입자의 합성은 주로 용매내

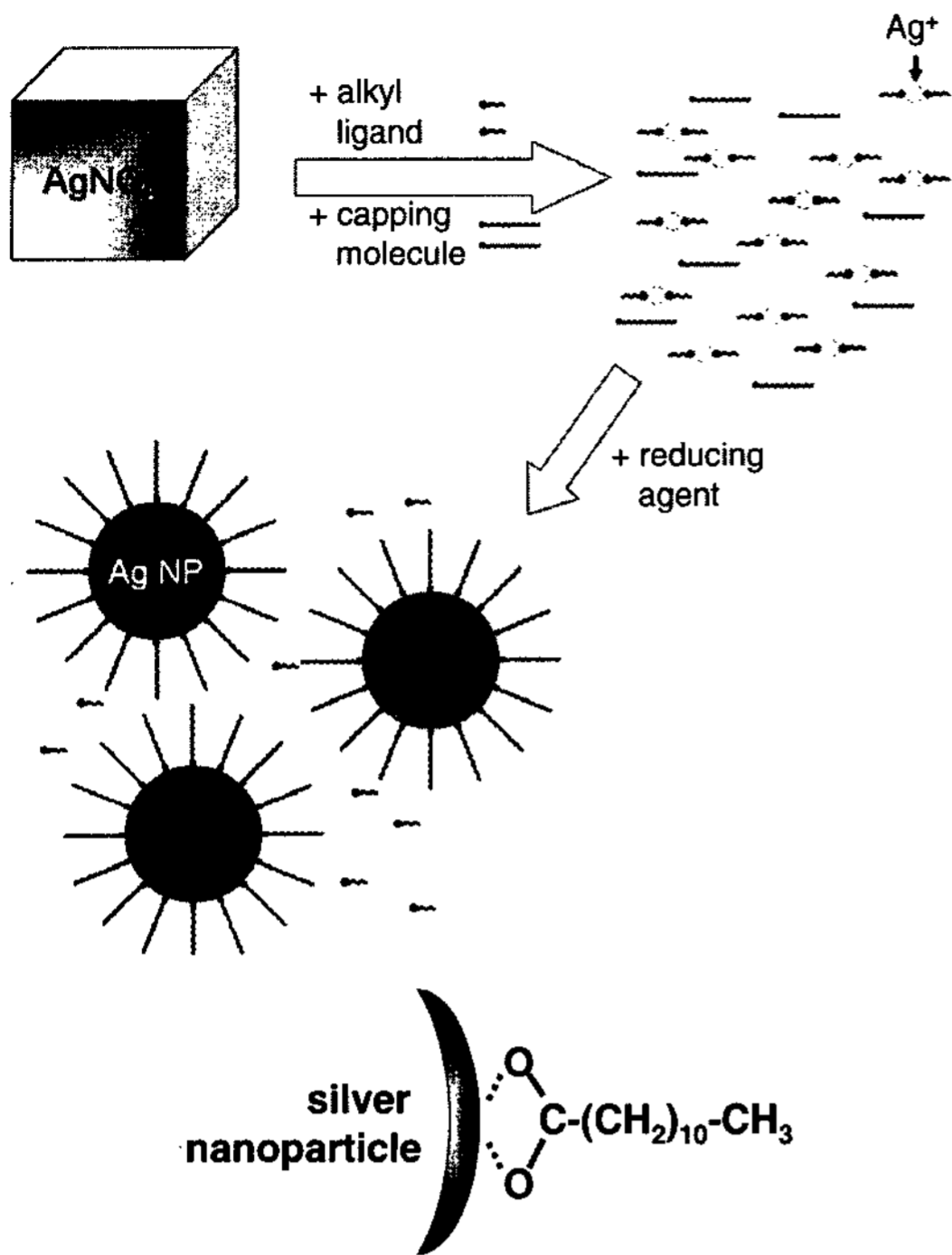


Fig. 1. 용액 중 Ag 나노입자 합성 및 Ag-complex를 이용한 분산[2].

에 은염을 용해시킨 후 은이온을 환원시켜 나노입자를 제조하는 방식이 주를 이룬다[2-15]. 환원제로는 환원 특성이 강한  $\text{NaBH}_4$ 나 Hydrazine 등을 사용하나 [2, 6, 9], 한편으로는 환원력이 비교적 약한 PVP (poly(vinylpyrrolidone)), sodium citrate 등을 사용하여 핵생성 속도를 늦추어 입자의 미세화를 시도하려는 연구도 있다[5, 12-15]. 또한 용액법은 용액내에 나노입자를 합성하여 주로 유기물 분산제를 이용하여 나노입자를 코팅(또는 capping)시키는 방식을 취한다(그림 1. 참조). 앞서 설명한 바와 같이 이 방법은 분산처리를 위한 후공정이 필요없다는 것은 산업

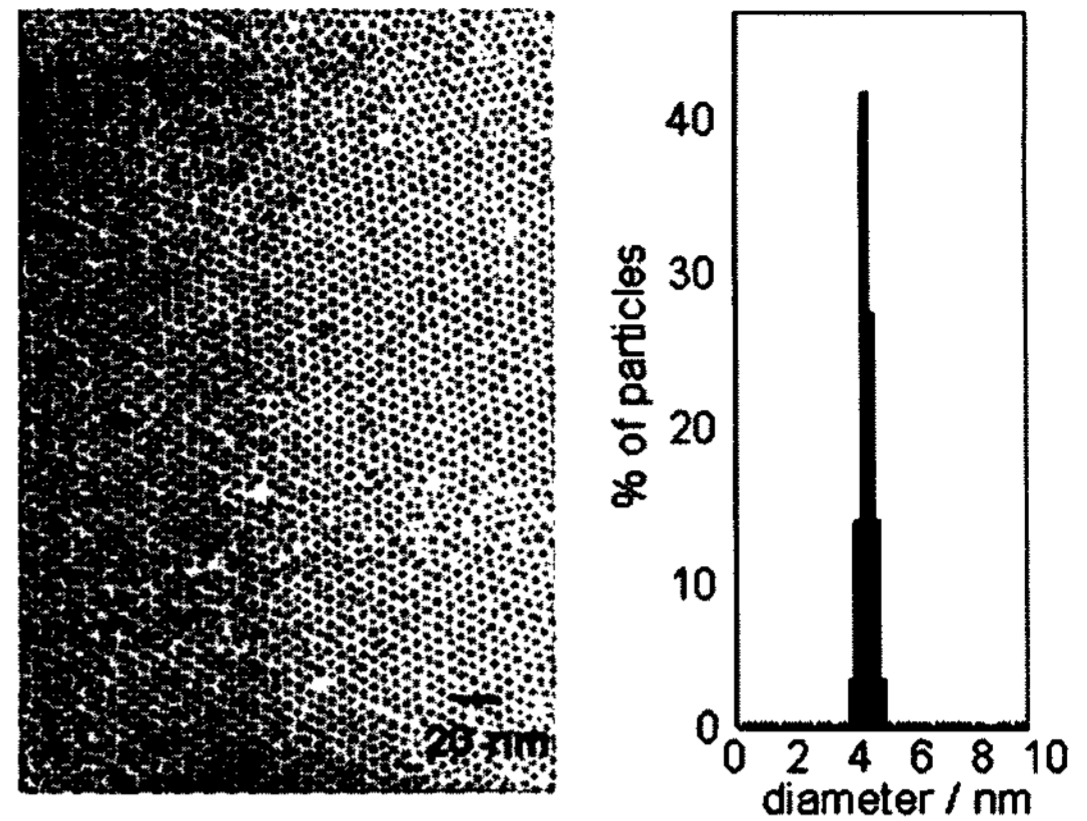


Fig. 2. 제조된 myristate protected Ag 나노입자[8].

적측면에서 하나의 장점이 될 수 있다.

금속잉크 적용을 위해서는 나노입자의 분산성이 우수해야 한다. 따라서 첨가되는 분산제의 종류 및 조성 등에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 연구되고 있는 분산제의 종류 및 조성은 상당히 다양하며 주로 금속 나노입자 표면에서 metal-complex로 합성되어 분산효과를 나타내는 유기물을 선택한다. 따라서 사용되는 용매, 환원제, 기타 첨가제와의 반응을 살펴 분산제를 결정한다. 최근에는 분산성과 환원성을 동시에 나타내는 재료를 선택하기도 한다[15]. 한편 M. Nakamoto 등은 일반적인 합성법과는 다르게 용매에 불용성인 Ag myristate를 합성한 후 불용성 입자표면에서의 반응을 통하여 myristate protected Ag 나노입자를 합성하였다[8]. 제조된 나노분말은 균일성과 분산성이 매우 우수하여 금속잉크에 적용이 용이할 것으로 판단된다.

나노입자가 금속잉크에 사용되어 프린팅 공정에 적용되기 위해서는 분산제 등의 유기물 첨가제의 분해 특성에 관해서도 염두에 두어야 한다. 프린팅 후 소

Table 1. 다양한 stabilizer-Ag 나노입자와 특성[11]

| Solvent             | Stabilizer                              | Conversion Temp. (°C) | Conductivity ( $\text{MSm}^{-1}$ ) |
|---------------------|---|-----------------------|------------------------------------|
| Methanol            | Nitrocellulose                          | 190                   | $4.9 \pm 0.7$                      |
| Toluen              | $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ | 160                   | 2~4                                |
| Water               | PVAc                                    | 190                   | 0.0002                             |
| Water               | PVP                                     | 250~300               | 4.2                                |
| Toluen              | Nanoparticles fluid suspension          | 300                   | 2.9                                |
| $\alpha$ -Terpineol | $\alpha$ -Terpineol                     | 300                   | 30                                 |

결공정 시 기판 종류에 따라 온도가 제한적이므로 주어진 열처리 조건에서 금속입자외의 다른 첨가제는 분해되어야 한다. 만약 첨가제가 존재할 경우 일반적으로 전도도 등에 악영향을 미치게 되므로 입자합성 시 프린팅 및 후공정에 대해서도 생각해 두어야 한다. 많은 연구결과에서 금속잉크로 사용하기 위하여 원심분리를 이용하여 세척 및 나노입자 함량증가를 시도하고 있으나[3, 7], 원심분리 중 일어날 수 있는 입자의 응집현상과 침전이 되지 않는 나노입자에 대한 손실 등의 문제점은 풀어야할 숙제로 남아있다.

### 2.2. Cu 금속나노입자

Cu 나노입자를 금속잉크에 적용할 경우 응용분야에 부합되는 전도도 특성을 가짐과 동시에 제조단가를 낮출 수 있다는 장점이 있다. 따라서 최근 Cu 나노입자 합성 및 금속잉크에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[16-23]. 그러나 산화안정성이 매우 취약하다는 단점과 분산안정성의 향상이 필요한 실정이다.

한양대 연구팀은 금속염을 사용하지 않고 전기화학적 에너지를 이용하여 금속잉크용 Cu 및 Ag 나노분말을 제조하였다[24]. 제조된 Cu 분말은 산화안정성이 뛰어나며 공정조건의 변화로 입도조절이 가능하였다. 또한 제조된 나노분말은 분산제의 첨가로 분산성이 향상되었다. 특히 수용액내에 제조된 Cu 나노분말은 용매를 치환하지 않고 잉크젯용 수계잉크로 사용이 가능하다. 이 합성법은 공정이 간단하고 수율이 높아 산업적용이 우수할 것으로 기대된다.

또한 독일의 R. A. Fischer 등은 Cu(II) 전구체 (Cu(OCH(Me)CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)를 환원제, 분산제 등의 다른 첨가제 없이 열분해 반응을 통하여 분산성이 우수한 평균 7.5 nm의 균일한 입자를 제조하였다[25]. 그러나 원심분리를 통한 선택적 침전법을 통하여 입자를 분별하여 제조 수율은 떨어질 것으로 사료된다.

연세대와 삼성전자 연구팀은 polyol 합성법을 이용하여 Cu 나노분말을 제조하였다[16-17]. Cu염을 Diethyleneglycol 용매에서 환원제와 분산제를 첨가하여 나노입자를 합성하였다. 입도는 50 nm 정도이며, 제조된 분말을 세척하고 원심분리를 이용하여 분말을 취득하였다. 제조된 분말을 잉크용매에 분산시켜 잉크젯 패터닝을 시도하였다.

이외의 다른 합성법들도 활발히 연구되고 있으나, 입자의 균일성, 산화안정성, 분산성 향상이 필요한 실

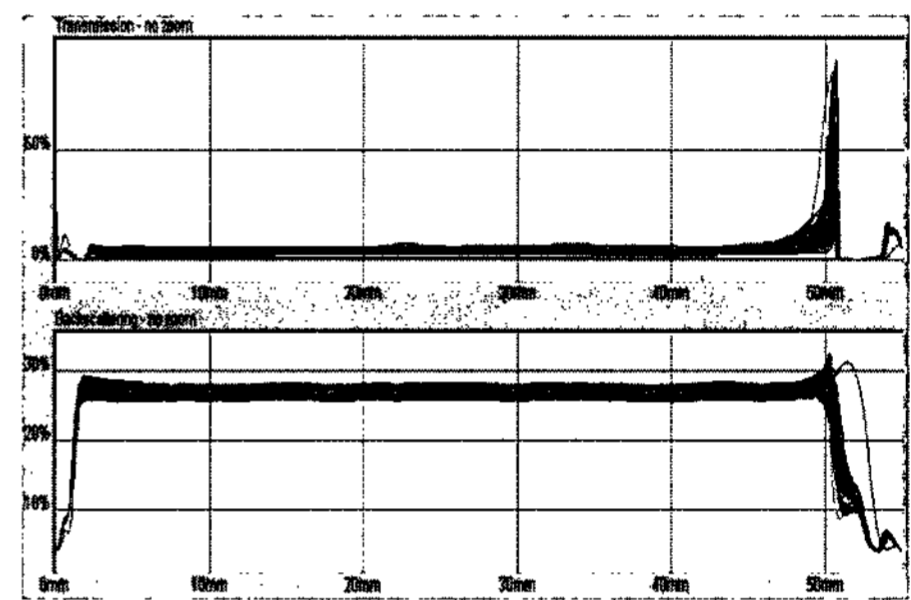
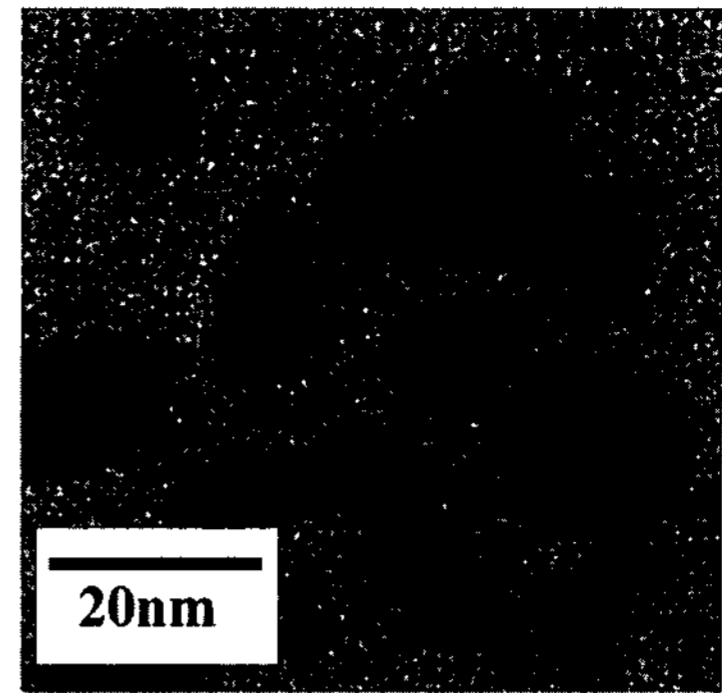


Fig. 3. 전기 화학적 에너지를 이용하여 제조한 Cu 나노분말과 분산특성[24].

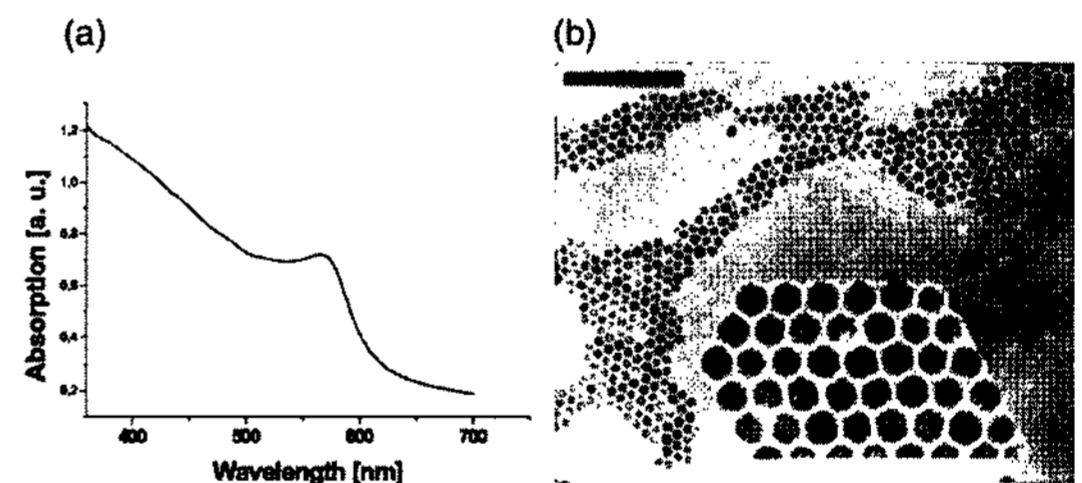


Fig. 4. 열분해 반응을 이용하여 제조된 Cu 나노입자[25].

정이다[18-21, 23]. 그러나 최근 연구동향이나 산업적 필요성을 감안할 때, 앞으로의 Cu 나노입자 합성 및 금속잉크의 특성향상은 매우 빠를 것으로 판단된다.

## 3. Printed electronics용 금속잉크

금속잉크는 응용분야에 따라 요구되는 특성이 다를 수 있으나, 금속 나노입자의 산화 및 분산 안정성, 수명, 점성, 표면장력 등이 중요하다[26]. 또한 전도도, 고해상도 및 잉크 내 금속입자의 함량도 높아야 한다. 이러한 요구특성을 만족하기 위하여 잉크 내 금속 나노입자 뿐만 아니라 분산제, 항산화제 등의

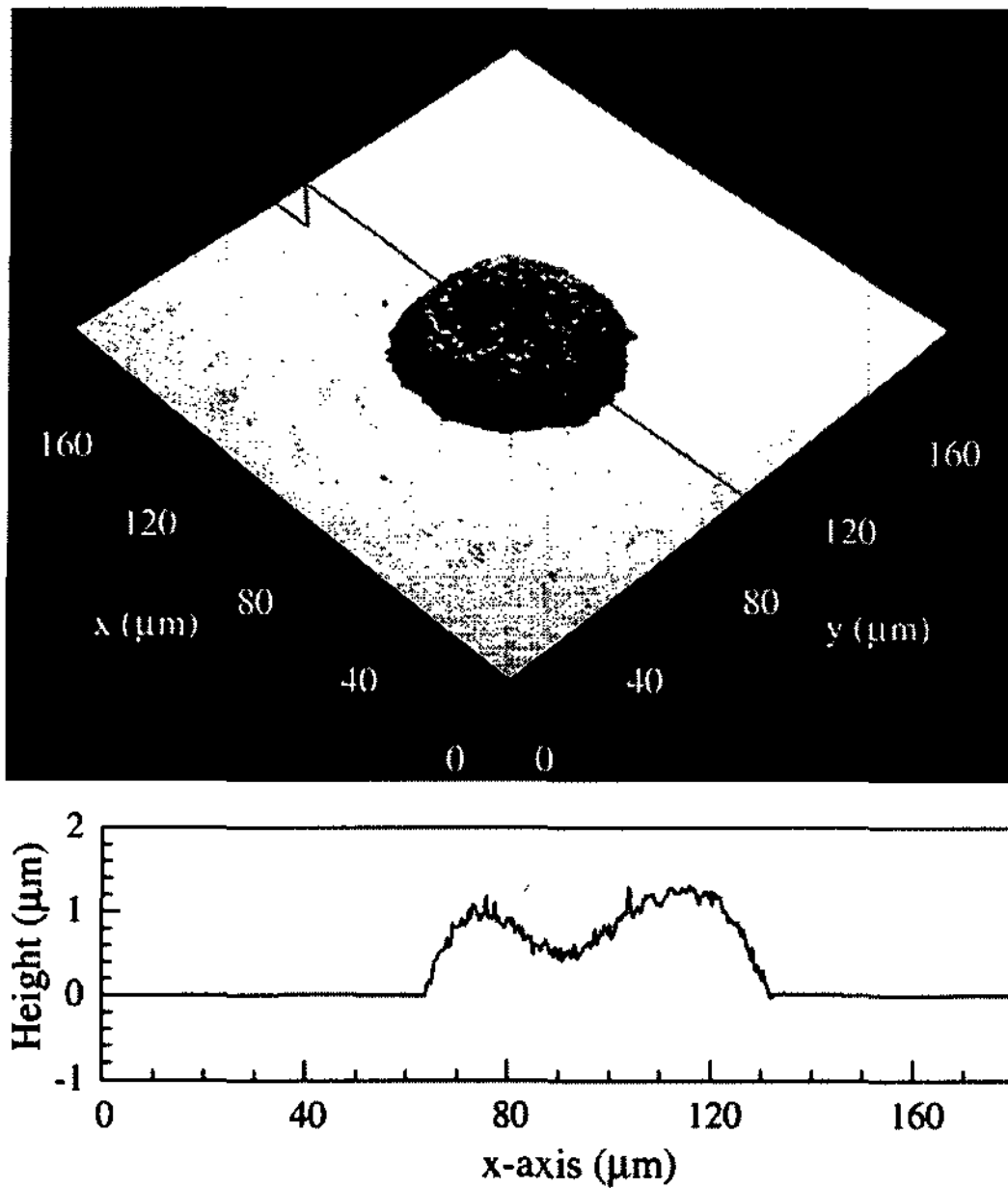


Fig. 5. Polyol 공정으로 제조된 Cu 나노입자의 dot 패턴[16].

Nano-particles enable low temperature ink sintering  
standard melting point of Ag is 900c

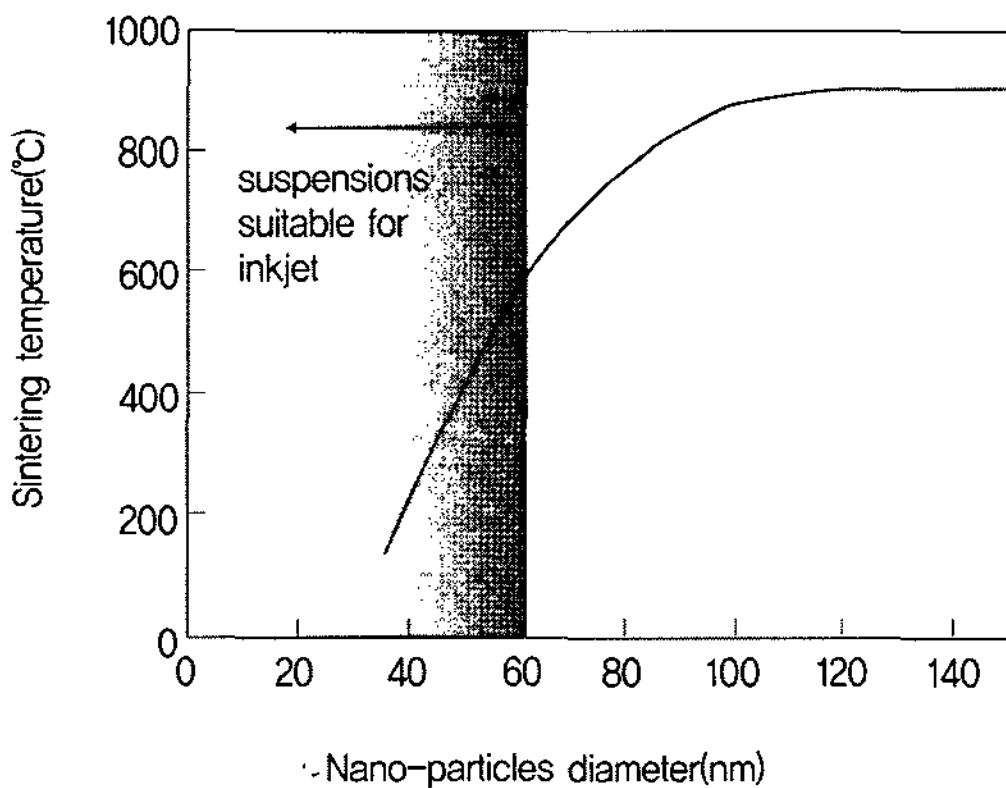


Fig. 6. Ag 나노입자에 따른 용융온도[26].

첨가제를 물 또는 유기용매에 분산하여 금속잉크를 제조한다. 잉크젯용 금속잉크는 금속 나노입자를 사용하기 때문에 저온 열처리로 전도성의 확보가 용이하고 다양한 종류의 기판에 대응할 수 있다는 장점이 있다. 특히 Flexible PCB(FPCB) 등에 사용되는 기판재료들이 고온에서 취약한 성질을 보이므로, 저온에서 열처리가 가능한 나노 금속입자를 사용하는 잉크젯공정이 부각될 것은 자명한 것으로 판단된다.

## 4. 금속잉크를 이용한 응용분야

### 4.1. 디스플레이 패널용 전극재

IT 산업의 급격한 발전으로 정보를 표시하는 디스플레이 또한 고화질 및 대면적화에 대한 요구가 증대되고 있다. 이러한 디스플레이 분야의 고특성화를 위해서는 전극선평의 감소가 만족되어야 한다. 기존의 패터닝 방법인 스크린 프린팅법과 페이스트를 이용한 전극형성은 정밀도와 전극선평의 제어가 어렵고, 전면인쇄 및 현상공정으로 제조하는 방법은 재료의 낭비가 심하다는 단점이 있다. 따라서 이와 같은 문제점들을 극복하기 위하여 잉크젯 프린팅법을 이용하여 미세패턴을 형성시키려는 연구가 진행되고 있다[27].

Seiko-Epson, Ulvac, Fujitsu는 Ag 나노입자를 유기용매에 분산시켜 금속잉크를 제조한 후 디스플레이 전극을 형성시키려는 연구를 진행하였다. 또한 잉크와 기판간의 젖음성과 접착성을 향상시키기 위하여 SAM(self assembly monolayer) 처리 등의 연구도 진행되고 있다.

### 4.2. PCB 미세패턴

잉크젯 프린팅 기술을 PCB 제조기술에 적용하면 친환경 생산공정으로 부품 실장밀도를 증가시킬 수 있다. PCB에서의 전형적인 프린팅 방법은 스크린 프린팅이나 photoimaging이다. 그러나 이들 프린팅 기술은 생산비가 높고, 긴 공정시간과 단계를 가지고 있다[27]. 이를 잉크젯 공정으로 대체할 경우 재료를 원하는 위치에만 프린팅하여 원재료의 소비를 최소화, 공정 단계 감소, 배출 폐수 최소화가 기대된다. 특히 폐수 배출 감소에 따른 환경 개선효과 뿐만 아니라 공정설비 투자비와 공정비를 10% 정도로 줄일 수 있어 경제적 개선효과가 막대할 것이다. PCB 제

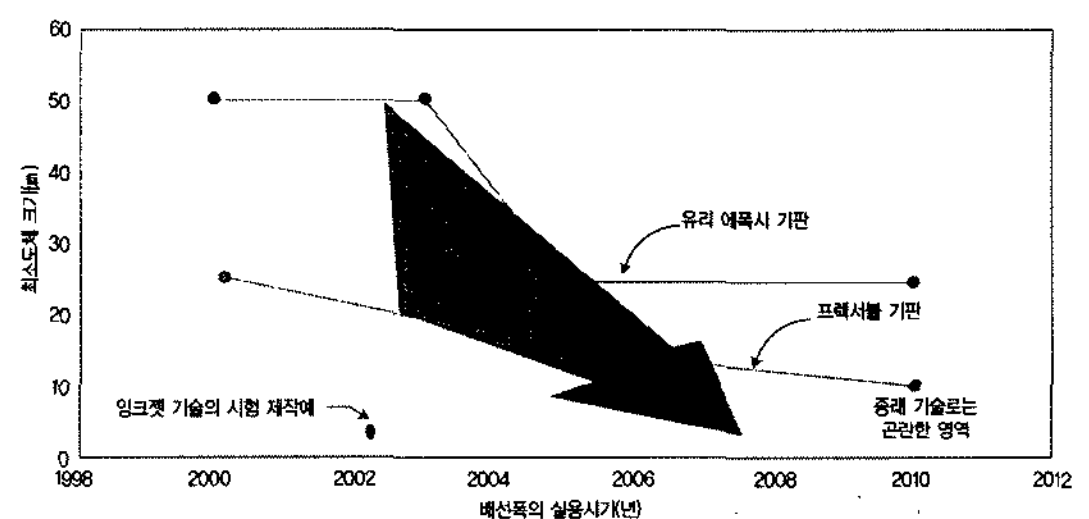


Fig. 7. 배선 미세화의 로드맵[26].

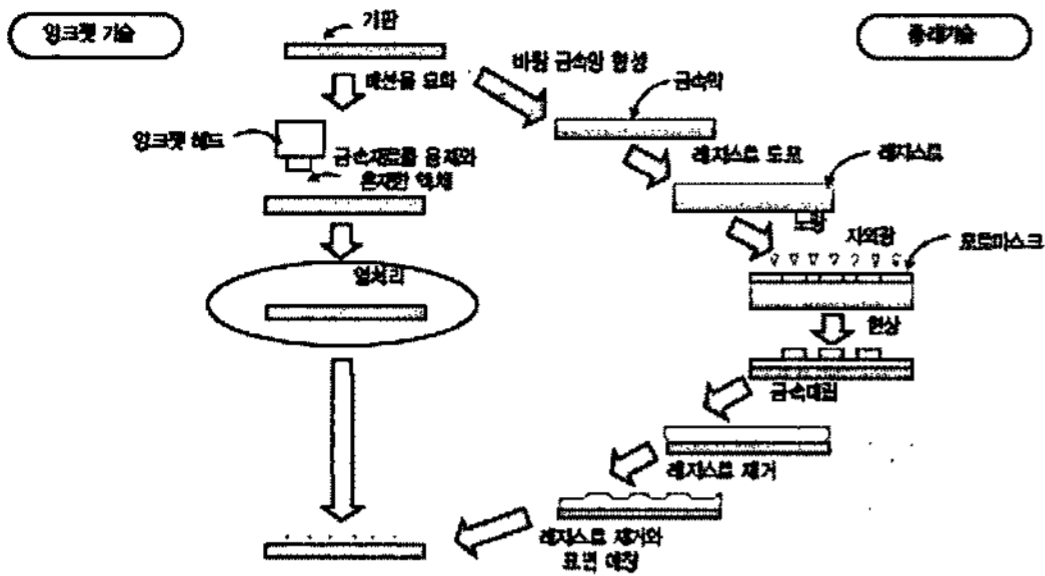


Fig. 8. 기존 기술과 잉크젯 기술의 공정 비교[26].

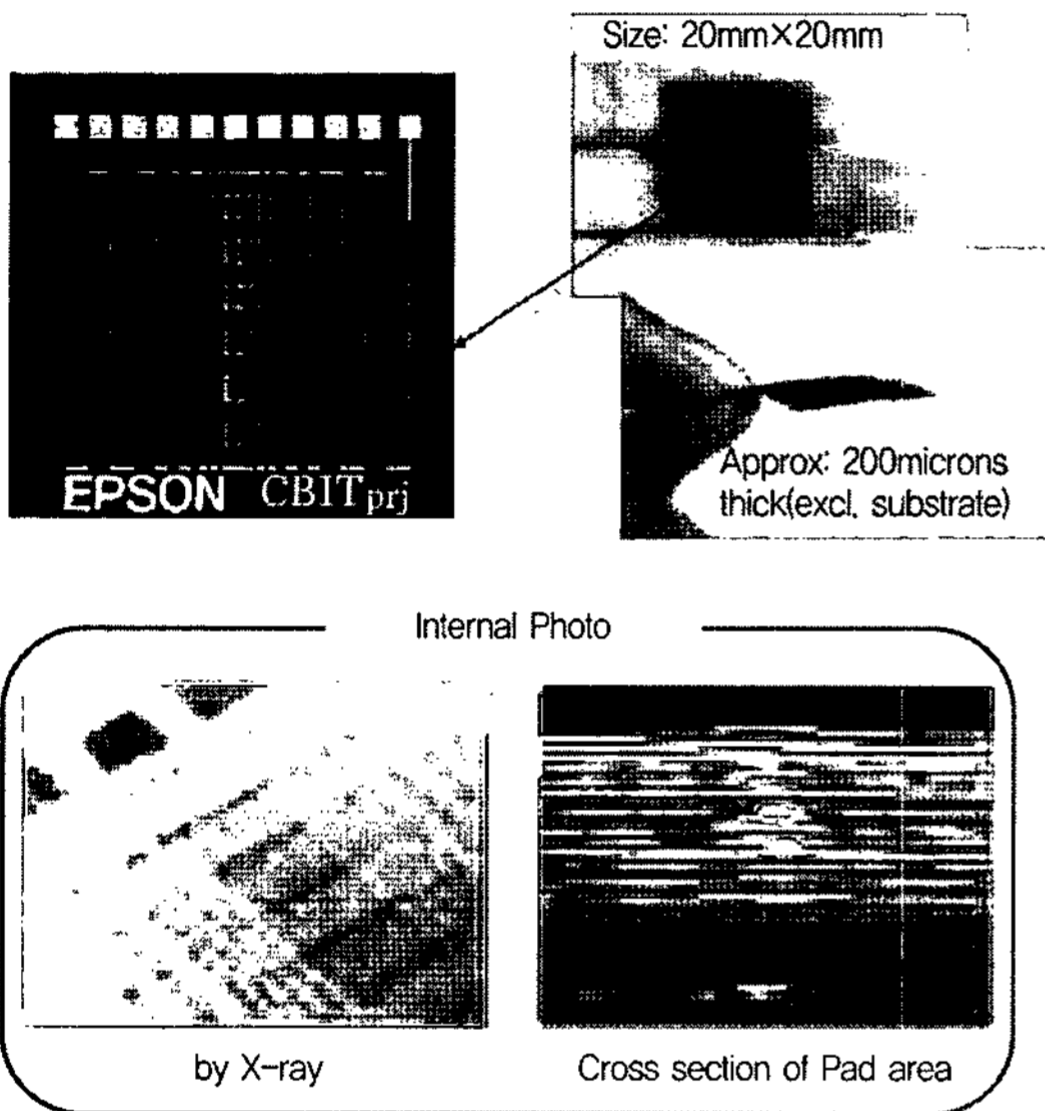


Fig. 9. Seiko-Epson의 FPCB[26].

조에서 잉크젯 프린팅 기술은 금속잉크를 사용하여 배선을 제작하고, 저항, 캐패시터 등의 수동소자 제작을 목표로 하고 있다. 이를 위해서는 우수한 전기 전도성 잉크와 같은 금속잉크의 개발이 필수적이다[26].

전기전도성 잉크를 이용한 프린팅법은 Carbot, Cima, Seiko-Epson, 삼성전기, 일본 Harima화성, 일본 AIST, 한국생산기술연구원, 한국화학연구원, 한양대학교, 연세대학교 등에 의하여 연구 개발되고 있다. Seiko-Epson에서 잉크젯 프린팅으로 배선폭 50 μm의 20층 FPCB(Flexible-PCB)를 제작한 사례가 있다.

### 4.3. RFID 응용

RFID 실용화의 최대 장애 요인은 가격으로서 1센트 이하로 제작하여야 한다. 따라서 실리콘 기판위의 회로와 안테나 제작비용의 절감이 필수적이다. 잉크

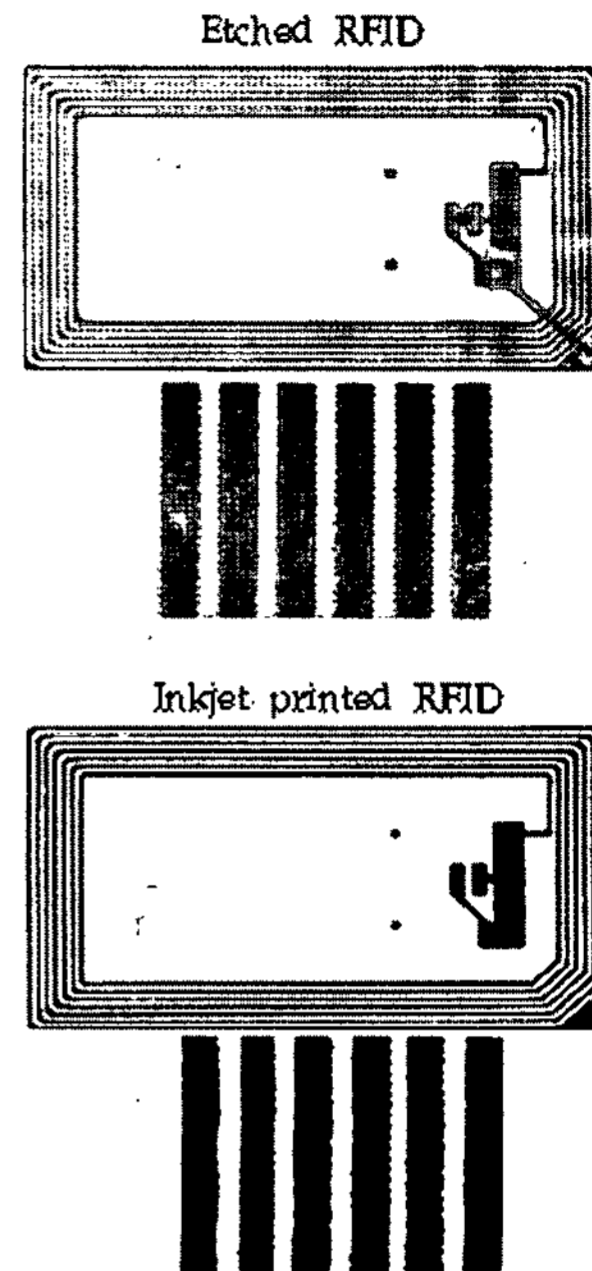


Fig. 10. 에칭과 잉크젯을 이용하여 제조된 RFID[27].

젯 프린팅 기술을 이용할 경우 실리콘 상에 제작하던 회로를 플라스틱과 같은 저가의 기판위에 유기소자를 제작하여 대체할 수 있다[27].

### 4.4. 기타응용

잉크젯 프린팅 기술은 앞서 소개한 몇 가지의 전자부품소재분야 이외에도 센서, DNA chip, 태양전지와 같은 다양한 분야에서 정교하고 미세한 패턴공정이 필요한 분야에 적용될 수 있다. 그밖에 micro lens array나 waveguide와 같은 광소자나 의학적 분

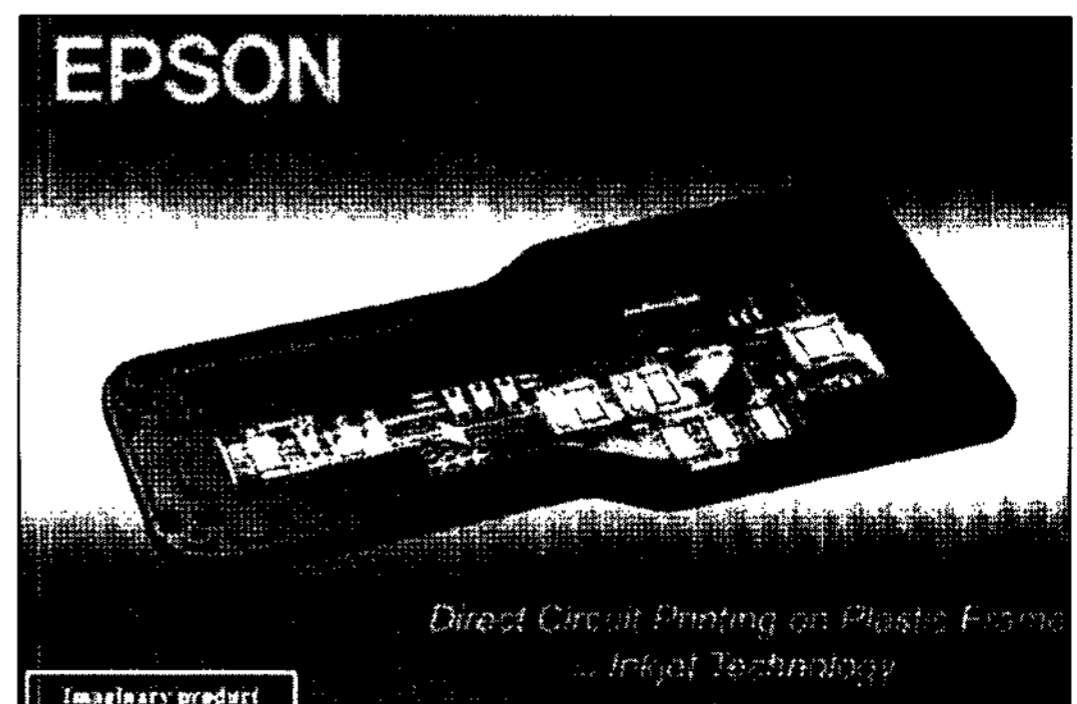


Fig. 11. 플라스틱 케이스에 잉크젯으로 PCB를 제작한 Epson의 상상도[26].

야에의 이용도 가능할 것으로 예상된다[27]. 잉크젯 프린팅 기술은 기존의 패터닝공정과 비교해 볼 때 기판의 종류, 면적의 제한 등에 제약을 받지 않기 때문에 그 응용처는 매우 다양할 것으로 기대된다[28].

## 5. 맺음말

전자부품소재는 매우 빠른 발전을 하고 있고, 이에 따라 Printed electronics용 금속 나노입자의 중요성은 더욱 부각되어질 것이다. 현재 금속잉크용 나노입자의 제조 및 적용기술을 선점하기 위하여 선진국을 필두로 치열한 기술 개발 경쟁을 하고 있다. 아직까지는 일본 등의 선진국들이 앞서가고 있으나 그 차이는 많지 않을 거라 믿는다. 개발 역사가 짧은 잉크젯 프린팅용 소재개발을 통해 선진기술을 추월하고 핵심 원천기술을 확보해야 할 것이다.

## 참고문헌

- [1] C. J. Choi, B. K. Kim: Machine and Materials, **14** (2002) 16 (Korean).
- [2] K. J. Lee, B. H. Jun, T. H. Kim and J. Joung: Nanotechnology, **17** (2006) 2424.
- [3] K. J. Lee, B. H. Jun, J. Choi, Y. I. Lee, J. Joung and Y. S. Oh: Nanotechnology, **18** (2007) 335-601.
- [4] Z. Liu, Y. Su and K. Varahramyan: Thin Solid Films, **478** (2005) 275.
- [5] S. Magdassi, A. Bassa, Y. Vinetsky and A. Kamyshny: Chem. Mater., **15** (2003) 2208.
- [6] B.-H. Ryu, Y. Choi, H.-S. Park, J.-H. Byun, K. Kong, J.-O. Lee and H. Chang: Colloids and Surfaces A, **270-271** (2005) 345.
- [7] D. Kim, S. Jeong, S. Lee, B. K. Park and J. Moon: Thin Solid Films, **515** (2007) 7692.
- [8] M. Yamamoto and M. Nakamoto: J. Mater. Chem., **13** (2003) 2064.
- [9] B. A. Korgel and D. Fitzmaurice: Adv. Mater., **10** (1998) 661.
- [10] H.-H. Lee, K.-S. Chou and K.-C. Huang: Nanotechnology, **16** (2005) 2436.
- [11] B. T. Nguyen, J. E. Gautrot, M. T. Nguyen and X. X. Zhu: J. Mater. Chem., **17** (2007) 1725.
- [12] R. Jin, Y. C. Cao, E. Hao, G. S. Metraux, G. C. Schatz and C. A. Mirkin: Nature, **425** (2003) 487.
- [13] Y. Yang, S. Matsubara, L. Xiong, T. Hayakawa and M. Nogami: J. Phys. Chem., **111** (2007) 9095.
- [14] I. Pastoriza-Santos and L. M. Liz-Marzan: Langmuir, **18** (2002) 2888.
- [15] I. Washio, Y. Xiong, Y. Yin and Y. Xia: Adv. Mater., **18** (2006) 1745.
- [16] B. K. Park, D. Kim, S. Jeong, J. Moon and J.S. Kim: Thin Solid Films, **515** (2007) 7706.
- [17] B. K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim and J. S. Kim: J. Colloid Interface Sci., **311** (2007) 417.
- [18] N. A. Dhas, C. P. Raj and A. Gedanken: Chem. Mater., **10** (1998) 1446.
- [19] H. H. Huang, F. Q. Yan, Y. M. Kek, C. H. Chew, G. Q. Xu, W. Ji, P. S. Oh and S. H. Tang: Langmuir, **13** (1997) 172.
- [20] L. Qi, J. Ma and J. Shen: J. Colloid Interface Sci., **186** (1997) 498.
- [21] M.-S. Yeh, Y.-S. Yang, Y.-P. Lee, H.-F. Lee, Y.-H. Yeh and C.-S. Yeh: J. Phys. Chem. B, **103** (1999) 6851.
- [22] S.-H. Wu and D.-H. Chen: J. Colloid Interface Sci., **273** (2004) 165.
- [23] S. Qiu, J. Dong and G. Chen: J. Colloid Interface Sci., **216** (1999) 230.
- [24] K.-J. Lee, B. Lim, Y.-H. Jeong, S.-J. Hong, K. B. Lee, K.-D. Kim, J. Kim, H. T. Kim and Y.-H. Choa: J. Nanosci. Nanotechnol., in press.
- [25] J. Hambrock, R. Becker, A. Birkner, J. Wei and R. A. Fischer: Chem. Commun., (2002) 68.
- [26] K. T. Kang: SMT PCB Korea, **26** (2006) 100 (Korean).
- [27] S. Lee and G-M. Cho: KITECH Report, **13** (2005) 209 (Korean).
- [28] J. Rickerby and J. H. G. Steinke: Chem. Rev., **102** (2002) 1525.