

잉크젯 프린팅 공정에 의한 유전체 후막의 제조 및 특성

Structure and Properties of Polymer Infiltrated Alumina Thick Film via Inkjet Printing Process

장헌우^{1,2}, 구은희^{1,a}, 김지훈¹, 김효태¹, 윤영준¹, 황해진², 김종희¹
(Hun Woo Jang^{1,2}, Eunhae Koo^{1,a}, Jihoon Kim¹, Hyo Tae Kim¹, Young Joon Yoon¹,
Hae Jin Hwang², and Jong-hee Kim¹)

Abstract

We have successfully fabricated the alumina thick films using inkjet printing processes without a high temperature sintering process. Alumina suspension as dielectric ink was formulated by combining nano-sized alumina powders with an anionic polymer dispersant in formamide/water as co-solvent. The thickness of the printed alumina thick film was measured at around 5 um by field emission scanning electron microscope. The calculated packing density of 68.5 % from the printed alumina thick film was much higher than the same films fabricated by conventional casting or dip coating processes. Q factor of the dielectrics thick film infiltrated with cyanate ester resin was evaluated by impedance analyzer.

Key Words : Inkjet printing, Dielectric thick film, Alumina suspension, Packing density

1. 서 론

유비쿼터스 환경하에서 요구되는 전자제품들은 무선 통신에 의해 언제, 어디서나 많은 양의 정보를 빠른 속도로 교환 가능하여야 한다. 하지만 이러한 초고속 통신 환경의 전자제품에 많이 사용되고 있는 PCB (Printed Circuit Board) 의 경우 주요 소재로서 에폭시 기반의 고분자가 주로 사용되고 있으며, 이로 인해 고주파 환경에서 높은 유전손실에 의한 신호 잡음 발생에 따른 문제점이 지적되고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 세라믹 기반 또는 하이브리드 기반의 소재에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다. 그 예로 필터나 레조네이터 (resonator) 와 같은 고주파용 RF 모듈 제조를 위해 세라믹 기반의 저손실 소재인 LTCC

(Low Temperature Co-fired Ceramic) 가 사용되어 왔다. LTCC의 장점은 저 유전율을 갖는 세라믹 소재를 사용함으로써 고주파 환경하에서 RF 소자 구동을 안정적으로 구현 할 수 있다. 하지만 단점으로는 LTCC제조상의 공정온도인 약 900 ℃에서 소결 후 재료의 수축에 의해 회로의 집적 시 문제가 되고 또한 이러한 공정온도에서 다양한 이종 재료들을 적층 시 재료간의 열 팽창계수 차이에 의해 소결 후 회로시스템의 변형이 나타난다. 이러한 문제점 때문에 현재 공정온도를 낮추는 연구와 이종 재료의 접합에 관한 다양한 연구가 진행되고 있다. 그러한 연구의 한가지 방법으로 direct 프린팅 공정이 제안되고 있는데 direct 프린팅 공정이란 전자소자의 제조 시 필요한 부분만 선택적으로 프린팅하는 기술로서 그 중 잉크젯 프린팅 공정이 광범위한 분야에서 연구 진행되고 있다. 그 장점으로는 첫째, 진공이 필요하지 않고 높은 온도의 열처리가 동반될 필요가 없어 투자비를 대폭적으로 줄일 수 있고, 둘째, 리소그래피 공정에서의 여러 단계의 공정을 제거 함으로 공정의 단순화를 할 수 있으며, 셋째, 대면적에서 필요한

1. 요업기술원 미래융복합세라믹본부
(서울 금천구 가산동 233-5)
2. 인하대학교 세라믹공학과
a. Corresponding Author : ehkoo@kicet.re.kr
접수일자 : 2009. 3. 13
1차 심사 : 2009. 3. 20
심사완료 : 2009. 3. 24

부분만 프린팅하기 때문에 대폭적인 재료비, 폐기물의 절감으로 경제적, 친환경적 공정이라 할 수 있다. 잉크젯 프린팅 공정은 그 핵심 기술로 장비와 관련된 프린팅 시스템 및 헤드 기술, 소재와 관련된 잉크 제조기술, 그리고 프린팅 패턴 공정 기술로 나눌 수 있다. 본 연구에서는 잉크젯 프린팅 공정을 이용한 알루미늄 기반의 유전체막 제조 시 알루미늄의 다양한 크기 및 형태에 따른 알루미늄 잉크 제조, 잉크 프린팅 후 알루미늄 유전체막의 충전률 및 알루미늄 유전체막 내부의 레진 함침(infiltration)에 대한 연구를 진행하였다. 또한 잉크젯 프린팅으로 형성된 알루미늄 유전체막의 유전특성을 측정하여 잉크젯 프린팅 공정으로 유전체막 형성 가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

잉크젯 프린팅 공정을 이용해 실리콘 기판 위에 알루미늄 유전체막을 프린팅 하기 위해 알루미늄 잉크를 제조하였다. 잉크제조를 위한 원료 분말과 다음과 같은 두 가지의 알루미늄 파우더를 사용하였다. - (1) Sumitomo사의 $0.3 \mu\text{m}$ 의 평균입도를 가지는 무정형의 알루미늄 파우더 (AKP-30), (2) Denka사의 $0.2 \mu\text{m}$ 의 평균입도를 가지는 구형의 알루미늄 파우더 (ASFP-20). 이들 알루미늄 파우더의 모 용매로는 75 wt%의 H_2O 와 건조제어제로 25 wt%의 Formamide (FA)가 사용되었다. 건조제어제로 사용된 FA는 모 용매인 H_2O 보다 높은 끓는점과 낮은 표면장력을 갖는다. 두 용매의 끓는점의 차이로 인해 잉크 액적의 표면 끝단부와 표면 중앙부 사이의 조성차에 의한 표면장력 구배가 발생하게 되고, 잉크 액적내에 Marangoni flow가 형성되어 균일하게 적층된 알루미늄 유전체막을 형성시키게 된다[1]. 또한 용매 안에서 알루미늄의 분산을 위해 고 음이온의 폴리머인 DISPERBYK-111 (BYK-111, BYK chemical)을 분산제로 사용하였다. 각각의 알루미늄 파우더를 혼합용매인 $\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$ 에 혼합하여 10 vol%의 솔루션으로 만들고, 12시간 불 밀링 처리후 BYK-111을 알루미늄 대비 10 vol% 첨가하여 2000 rpm으로 12분간 교반해주었다. 이렇게 제조된 잉크의 유변 특성을 측정하기 위해 점도 측정은 Brookfield Engineering사의 Plate Viscometer (DV-II Pro), 표면장력 측정은 Fisher Scientific사의 Surface Tensionmeter (Surface Tensiomet 21)를 사용하였다. 알루미늄

잉크는 피라나 솔루션과 아세톤, 초순수로 세척된 p-실리콘 웨이퍼 [100] 위에 유니젯 사의 잉크젯 프린팅 장비 (UJ-200)으로 프린팅 하였고 압전체가 내장된 직경이 $50 \mu\text{m}$ 인 Microfab사의 노즐을 통해 잉크의 액적이 형성, 토출 되었다. 프린터 헤드는 3축의 정밀도 $\pm 5 \mu\text{m}$ 인 컴퓨터 시스템에 의해 제어되고 CCD 카메라에 의해 잉크 액적의 형태와 부피를 관찰하였다. 노즐에서 토출된 잉크 액적의 부피는 140-150 pL로 2.5-3.5 m/s의 속도로 실리콘 웨이퍼 위에 프린팅 되었다. 프린팅 공정으로 제작된 알루미늄 유전체막의 내부 공극에 폴리머 레진을 잉크젯 프린팅 공정으로 함침 시켰다. 함침에 사용된 레진으로는 에폭시와 cynate ester (HF-1)가 사용되었다. 이들 레진을 N,N Dimethyleformamide (DMF)에 잉크 제조 시 사용된 알루미늄 대비 30 vol%로 희석시킨 후 증착된 유전체막 위에 프린팅하여 280 °C에서 5시간 열처리하였다. 함침 전 후의 알루미늄 유전체막 미세구조는 JEOL사의 FE-SEM (JSM-6700F)으로 관찰하였고 Agilent Technology사의 Impedance Analyzer (HP4294A)를 사용하여 40 Hz ~ 15 MHz 영역에서 유전손실률을 측정하였다. 이때 유전특성 평가를 위하여 상온에서 은(Ag) 페이스트를 이용하여 원형($\phi 1.5 \text{ mm}$) 전극을 형성하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 잉크젯 프린팅 공정에 사용되는 잉크는 다음과 같은 유변학적 특성들을 충족시켜야 한다[2,3]. (1) 프린팅 공정 시 잉크 내 침전에 의한 노즐 막힘을 방지하기 위해 점도는 5-20 mPa.s으로 유지 되어야 하고 (3) 표면장력은 20-45 mN/m, 그리고 (4) 오네소지수 (Ohnesorge number)는 1~10의 범위 안에 있어야 한다. 여기서 오네소지수는 $Z^{-1} = (\gamma\rho a)^{1/2} / \eta$ 로 나타내어지며, 이 식에서 γ 는 표면장력, ρ 는 밀도, η 는 점도, 그리고 a는 입자의 모양을 정의하는 길이를 나타낸다. 오네소지수가 1 이하이면 높은 점도에 의해 노즐의 orifice에서 잉크 액적 형성 시 큰 압력이 필요하게 되고, 오네소지가 10 이상의 큰 값을 가지면 잉크용액이 노즐 계면에 길쭉하게 늘어진 형상을 나타내고 이로 인해 단일 액적과 함께 satellite drop을 형성하게 된다[2]. 이러한 satellite drop의 형성은 프린팅 후 기판 위에서 프린팅 정밀도의 저하를 초래하게 된다. 그림 1 과 표 1 은 평균입도 $0.3 \mu\text{m}$ 와 $0.2 \mu\text{m}$ 를 가지는 알루미늄 10 vol%

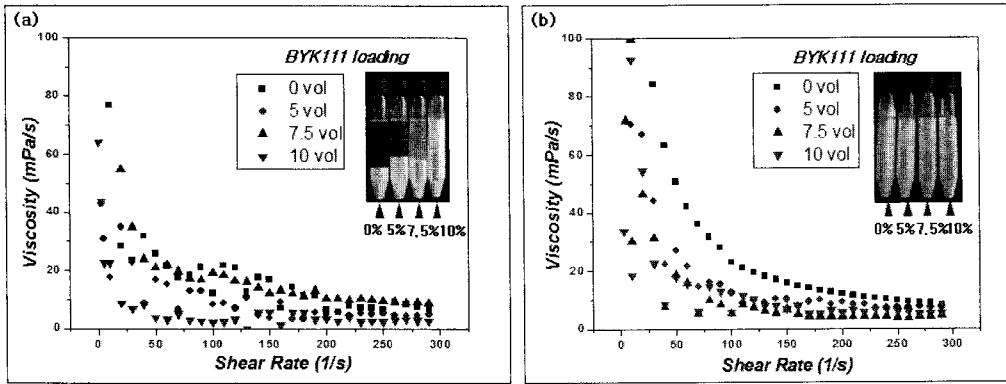


그림 1. 잉크내의 알루미나 파우더의 입자크기와 분산제 BYK111의 vol%에 의한 (a) 0.3 μm 평균입도의 알루미나 잉크 (b) 0.2 μm 평균입도의 알루미나 잉크의 점도 및 안정성.

Fig. 1. The viscosity and stability of (a) 0.3 μm alumina ink and (b) 0.2 μm alumina ink as a factor of the size of alumina powders and the vol% of the dispersant BYK111 in the ink.

표 1. 알루미나 잉크의 물리적 유변적 특성.

Table 1. The physical and rheological properties of alumina ink.

10 vol% alumina suspension, 0.3μm							
BYK111 %	ρ (Kg m ⁻³)	η (m pas)	γ (mN/m)	N_{lv}	N_{lv}	Z^2	k
	1218	6.9	43.2	26.08	9.40	8.49	1.36
10	1200	4.6	46.1	33.90	8.93	11.32	1.24
10 vol% alumina suspension, 0.2μm							
BYK111 %	ρ (Kg m ⁻³)	η (m pas)	γ (mN/m)	N_{lv}	N_{lv}	Z^2	k
	1386	16.1	43.2	12.91	10.89	3.91	1.74
10	1375	10	46.1	17.88	10.12	5.62	1.54

잉크에 분산제로 첨가된 BYK-111의 양 (vol%) 에 따른 잉크의 유변 특성을 나타내었다. 분산제를 사용하는 목적은 용매내의 알루미나 잉크의 안정성 저하로 알루미나의 침전이 일어나는데 고 음이온의 분산제 첨가로 인해 전하밀도를 상승시켜 전기 이중층의 형성으로 인한 정전기적 반발력을 증가시키고 또한 고분자 분산제의 긴사슬에 의한 입자간의 입체장애 (steric hinderance) 를 유도하여 분산 및 안정성을 향상시키기 위함이다. 표 1 에서의 결과와 같이 오네소지수 계산에 의하면 알루미나 평균입도 0.2 μm에 분산제 5~10 vol%를 첨가한 잉크와 알루미나 평균입도 0.3 μm에 분산제 5 vol%를 첨가한 잉크가 안정성 및 유변학적 특성을 고려할때 잉크젯 프린팅 공정에서 적합하다는 것을

알 수 있다. 이러한 방법에 의해 프린팅 공정에 적합한 잉크를 제조하고 실리콘 웨이퍼 위에 0.3 μm의 평균입도를 갖는 잉크와 0.2 μm의 평균입도를 갖는 잉크를 프린팅하여 알루미나 유전체막을 형성시켰다. 프린팅된 유전체막 미세구조에 대한 FE-SEM (JSM-6700F/JEOL) 비교분석을 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)는 평균입도 0.3 μm를 가지는 알루미나 유전체막이고 (b)는 평균입도 0.2 μm를 가지는 알루미나 유전체막이다. 유전체막 각각의 표면과 파단면을 분석한 결과 ~5 μm의 두께를 가지는 평탄하고 고밀도로 충전된 유전체막을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 얻기 위해서는 잉크 액적이 기판 위에 프린팅된 후 용매의 증발 거동이 Marangoni flow에 의해 잘 제어되어야 한다. 일반적으로 단일 용매일 경우 액적 중앙 부분과 액적 끝단 부분의 온도 차에 의해서 잉크 액적내의 표면장력의 부분적 구배가 일어나게 되고, 이로 인해 액적 내부에 대류현상이 생겨나게 된다. 이러한 대류현상에 의해 용질인 알루미나 입자가 잉크 액적의 가장자리에서부터 적층되면서 균일한 막질을 자가형성 하게 된다[4]. 본 연구에서는 더욱더 효과적인 Marangoni flow를 형성시키기 위하여 H₂O(boiling point: 100 °C, g= 72.8 Nm/m at 20 °C) 와 건조제어제 Formamide (boiling point: 210 °C, g= 58.2 Nm/m at 20 °C) 를 함께 사용하는 혼합용매를 이용하였다. 잉크의 액적 끝단의 온도가 액적 중앙보다 더 높기 때문에 혼합용매에서는 낮은 비점을 갖는 H₂O가 액적 끝단에서 우선적으로

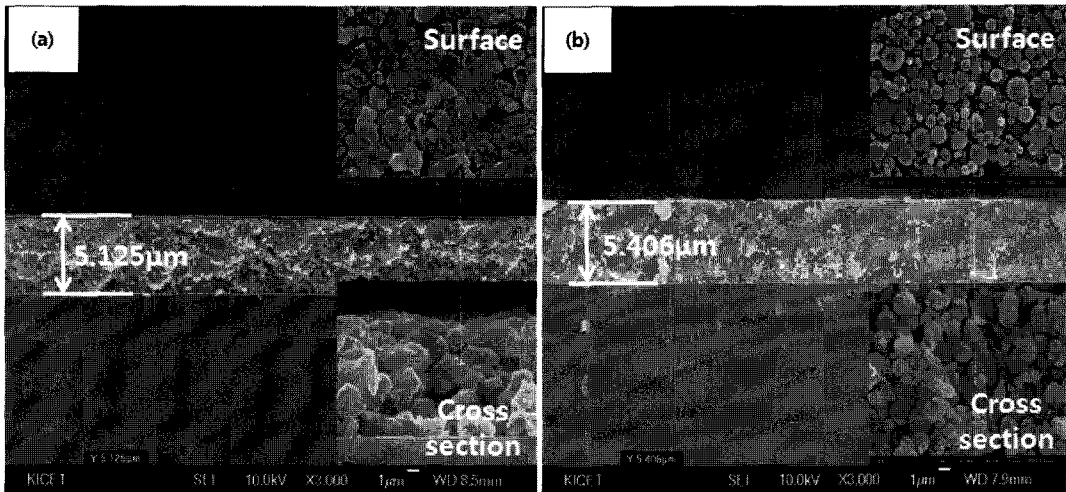


그림 2. (a) 0.3 μm 평균입도 알루미나의 유전체 막 (b) 0.2 μm 평균입도 알루미나의 유전체막의 표면과 단면의 미세구조.

Fig. 2. Microstructure of (a) 0.3 μm alumina layer and (b) 0.2 μm alumina layer with surface and cross section image.

표 2. 잉크젯 프린팅 공정에 의한 알루미나 유전체막의 충전율.

Table 2. Packing density of dielectric alumina layer via Inkjet printing process.

	Height	Weight	Area	Volume	Packing density
0.3 μm alumina	5.12 μm	0.014g	149.82mm ² ×8	6.122mm ³	57.6%
0.2 μm alumina	5.23 μm	0.078g	138.53mm ² ×4	2.898mm ³	68.5%

증발을 하게 된다. 이로 인해 액적 끝단에서 낮은 표면장력을 갖는 FA의 농도가 상대적으로 커지게 되고, 이러한 조성차에 의한 액적내부의 표면장력 구배로 더욱더 효과적인 Marangoni flow를 유도할 수 있게 된다. 이러한 방식으로 프린팅된 유전체막의 충전율을 계산한 결과, 평균입도가 상대적으로 작은 (0.2 μm) 구형 형태의 파우더를 사용하여 프린팅된 알루미나 유전체막은 68.5 %의 높은 충전율을 보였다. 상대적으로 slip, tape casting에 의해 제조된 알루미나 유전체막은 약 50 %의 낮은 충전율을 나타내었다[5]. 표 2에서 볼 수 있듯이 입도가 작은 구형 입자의 경우가 입도가 상대적으로 큰 무정형의 입자보다 더 높은 고밀도 충전율(packing density)을 갖는데 용이하다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 잉크분사 방법에 의해 제조된

무소성 고밀도 유전체막은 상대적으로 부서지기 쉬운 특성을 가지게 되는데 이를 개선하기 위해 낮은 유전손실과 낮은 유전률을 가지는 폴리머 레진을 프린팅 공정을 통해 유전체막에 함침(infiltration)시켰다. 함침 전의 알루미나 유전체막의 경우 내부에 약 30 vol%의 공극이 결합으로 존재하게 되어

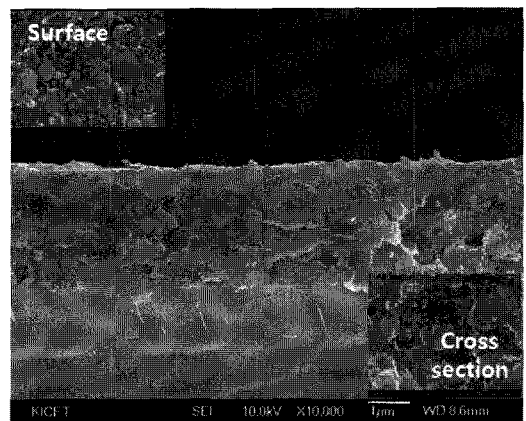


그림 3. Cyanate ester가 함침된 0.2 μm 평균입도의 알루미나 유전체막의 미세구조.

Fig. 3. Microstructure of cyanate ester infiltrated 0.2 μm alumina layer.

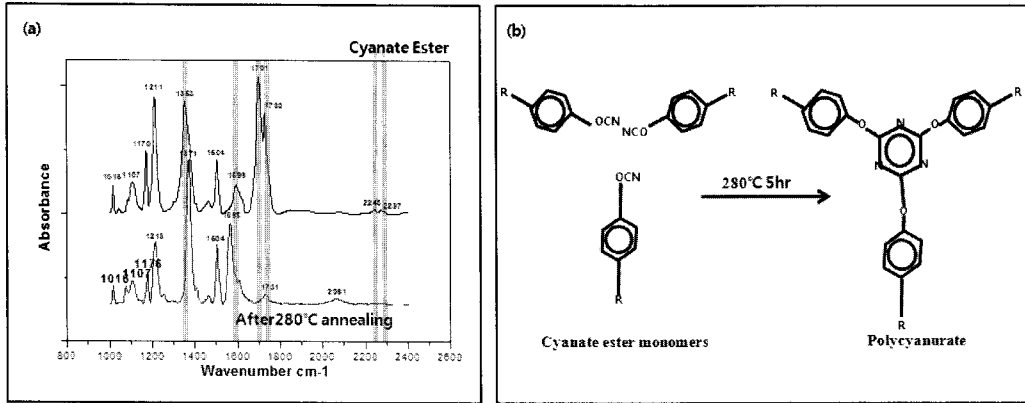


그림 4. Cyanate ester의 가교에 대한 결과 ; (a) 가교반응 후의 FT-IR 특성 peak변화, (b) cyanate ester 단량체의 가교반응.

Fig. 4. Result of curing for cyanate ester ; (a) Transition of FT- IR peak after curing, (b) Crosslinked cyanate ester monomers.

이로 인해 높은 유전 손실이 나타나게 된다. 이러한 유전손실을 줄이기 위해 유전체막 내부 공극에 폴리머인 에폭시 단량체와 cyanate ester 단량체를 각각 DMF에 희석시켜 잉크를 제조 후 프린팅 공정을 이용하여 함침시켰다. 레진이 함침된 유전체막을 레진의 유리전이온도 (T_g , glass transition temperature) 이상에서 열처리를 하였다. 열처리 시 사용매인 DMF가 증발하고 폴리머 레진의 유동성이 높아지면서 점도가 현저히 낮아져 프린팅된 알루미늄 유전체막 내부 공극에 의한 모세관 현상으로 레진이 공극을 채우게 된다. 그림 3은 프린팅된 알루미늄 유전체막 내부의 공극을 cyanate ester 레진으로 함침시킨 단면 이미지이다. 그림 4(a)는 열처리에 의한 cyanate ester 단량체의 가교반응에 대한 FT-IR 스펙트럼 변화로 나타낸 것이고 (b)는 cyanate ester 단량체들이 가교되어 polycyanurate로 가교된 형상을 나타낸 모식도이다. 열처리 전 cyanate ester가 함침된 유전체막 내부에 미반응 상태의 작용기인 $-O-C\equiv N$ 의 존재로 인하여 유전 손실값은 증가하게 된다. 이를 제어하기 위해서 높은 열에 의한 가교반응을 유도하였다. cyanate ester 단량체들은 T_g 이상의 온도에서 가교반응에 의해 polycyanurate로 가교되는데 cyanate ester의 작용기인 $-O-C\equiv N$ 에서 $C\equiv N$ 이 열에 의해 $C^+=N^-$ 인 2중 결합으로 변화되고 $C^+=N^-$ 의 극성인 N^- 와 가까운 단량체의 작용기의 $C^+=N^-$ 의 극성인 C^+ 이 결합하게 되어 안정한 cyanurate 구조 변화하게 된다. 그 이유는 높은 온도에 의해 활성화된 작용기

에서 C원자보다 N원자의 전기 음성도가 상대적으로 크기 때문에 C원자의 전자가 N원자로 이동하여 두 원자간 서로 다른 극성을 띄게 되기 때문이다. FT-IR의 특성peak 변화를 보면 열처리 전 wavenumber $2240\sim 2290\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 cyanate ester 작용기 peak이 열처리 후에는 사라지는 것을 확인할 수 있었다. 즉 작용기들은 열에 의한 가교반응에 의해 안정화되어 peak이 사라진 것이다. 그림 5는 프린팅된 알루미늄 유전체막 내부 공극에 에폭시와 cyanate ester 레진을 함침 후 열처리에

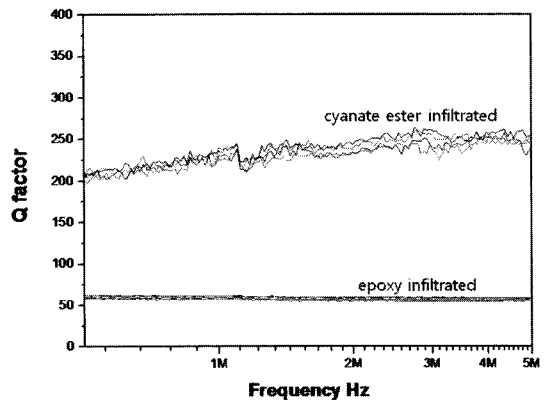


그림 5. 알루미늄 유전체막의 cyanate ester, 에폭시에 의한 함침 후 품질계수.

Fig. 5. Q factor of dielectric alumina layer after infiltration with cyanate ester or epoxy.

의한 가교반응에 따른 Q factor (품질계수) 를 측정 한 결과이다. 에폭시가 함침된 알루미늄 유전체막의 Q factor가 1 MHz영역에서 약 60, 그리고 cyanate ester가 함침된 알루미늄 유전체막의 Q factor는 약 200으로 측정되었다. Q factor는 상대적으로 적은 유전손실 값을 갖는 cyanate ester가 함침된 알루미늄 유전체막에서 더 높게 측정되었다.

4. 결 론

본 논문에서는 잉크젯 프린팅 공정으로 알루미늄 유전체막을 제작하는데 있어서 잉크젯 프린팅에 알맞은 잉크의 물리적특성, 유변특성 등이 노출막힘 없이 평탄하고 고밀도의 균일한 막 형성에 중요한 요소임을 확인하였다. 오네소지수 (Z^{-1})은 1~10 범위 내에서 그 값이 충족되어야 노출에서 액적 형성 시 안정한 형태의 잉크 액적이 형성될 수 있었고, 프린팅된 후 기판 위에서 알맞은 형태의 패턴이 형성되는 것을 알 수 있었다. 프린팅 공정에서 고밀도 충전막을 형성하기 위해서는 잉크 액적 내 이상적인 Marangoni flow를 형성해야 한다. 이를 위해 평균입도가 작은 구형 입자를 H_2O 와 건조제어제인 FA (Formamide)를 혼합한 용매에 첨가하여 사용하였으며 잉크 액적내의 조성 차이에 의한 Marangoni 효과를 극대화 하여 알루미늄 용질의 고밀도 자가충진 효과를 유도하였다. 본 실험에서는 충전률 68.5 %를 가지는 알루미늄 유전체막을 프린팅 공정을 통해 형성하였다. 또한 프린팅된 알루미늄 유전체막 내부의 공극을 저 유전손실 값을 갖는 cyanate ester 레진으로 함침시키고 280 °C에서 열처리를 통해 cyanate ester의 가교반응을 유도하여 Q factor 을 높일 수 있었고 1 MHz 영역에서 약 200의 Q 값을 얻을 수 있었다. 위의 연구 결과를 종합해본 결과 잉크젯 프린팅 공정으로 제작된 알루미늄 유전체막은 낮은 온도

에서 추가적인 소결 과정 없이 고주파용 기판 소재 제작에 그 응용 범위가 매우 넓을 것이라 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업(M-2007-01-0011)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

본 논문을 위해 지도 편달해 주신 구은희 박사님, 김지훈 박사님 감사 드립니다. 또한 연구를 위한 모든 지원을 아끼지 않아주신 김종희 본부장님 감사합니다.

참고 문헌

- [1] S. Jung, D. Kim, and J. Moon, "Ink-jet-printed organic-inorganic hybrid dielectrics for organic thin-film transistors", J. Phys. Chem. C, Vol. 112, p. 5245, 2008.
- [2] B. Derby and N. Reis, "Inkjet printing of highly loaded particulate suspensions", MRS Bulletin, Vol. 28, p. 815, 2003.
- [3] J. Moon, J.-E. Grau, V. Knezevic, M.-J. Cima, and E.-M. Sachs, "Ink-jet printing of binders for ceramic components", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 85, p. 755, 2002.
- [4] F. Girard, M. Antoni, S. Faure, and A. Steinchen, "Evaporation and marangoni driven convection in small heated water droplets", Langmuir, Vol. 22, p. 11085, 2006.
- [5] J. Gorauskis, C. Baudin, and A. J. Sanchez-Herencia, "Tape casting of Y-TZP with low binder content", Ceramics International, Vol. 33, p. 1099, 2007.