

은 나노입자-나노플레이트 혼합 분말로 형성된 은 전도성 배선의 미세조직 및 전기적 특성 연구

구용성^a · 좌용호^a · 황보영^b · 이영인^{b,*}

^a한양대학교 융합화학공학과, ^b서울과학기술대학교 신소재공학과

Investigation on Microstructure and Electrical Properties of Silver Conductive Features Using a Powder Composed of Silver nanoparticles and Nanoplatelets

Yong-Sung Goo^a, Yong-Ho Choa^a, Young Hwangbo^b, and Young-In Lee^{b,*}

^aDepartment of Fusion Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 15588, Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea

(Received August 17, 2016; Revised September 27, 2016; Accepted September 29, 2016)

Abstract Noncontact direct-printed conductive silver patterns with an enhanced electrical resistivity are fabricated using a silver ink with a mixture of silver nanoparticles and nanoplates. The microstructure and electrical resistivity of the silver pattern are systematically investigated as a function of the mixing ratio of the nanoparticles and nanoplates. The pattern, which is fabricated using a mixture with a mixing ratio of 3(nanoparticles):7(nanoplates) and sintered at 200°C shows a highly dense and well-sintered microstructure and has a resistivity of 7.60 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. This originates a mutual synergistic effect through a combination of the sinterability of the nanoparticles and the packing ability of the nanoplates. This is a conductive material that can be used to fabricate noncontact direct-printed conductive patterns with excellent electrical conductivity for various flexible electronics applications, including solar cells, displays, RFIDs, and sensors.

Keywords: silver, nanoparticle, nanoplatelet, conductive feature, direct printing

1. 서 론

전도성 배선(conductive pattern)은 다양한 전자 소자와 광전자 소자에서 전하 운반체(charge carrier)의 이동 경로와 부품 상호 간의 전기적 연결을 담당하는 중요 구성 요소 중 하나이다. 일반적으로 포토리소그래피(photolithography)와 증착(deposition) 또는 에칭(etching)공정이 다양한 기판에 전도성 배선을 형성하기 위해 사용되고 있다. 최근 소자의 유연성(flexibility) 확보, 일회용(disposable) 소자의 필요성 등이 대두되고 있고, 이를 위해서는 유연하고 저 가격의 폴리머 기판을 사용하는 것이 반드시 필요하다. 하지만 포토리소그래피 기반 공정은 강한 산성과 염기성의 용액을

사용해야하며, 진공 공정을 요구하기 때문에, 폴리머 기판에 적용이 어려우며, 기판 면적에 대한 제약과 높은 공정 비용이 소요되는 단점이 있다. 최근 이를 해결하기 위한 대체 공정으로써, 전도성 소재를 잉크(ink) 또는 페이스트(paste) 형태로 제조하고 이를 특정 위치에만 인쇄하는 디스펜싱(dispensing), 잉크젯(ink-jet), 오프셋(offset), 그라비아(gravure) 등의 직접 인쇄 공정(direct printing)이 활발히 연구되고 있다[1-6].

직접 인쇄 공정으로 형성된 배선의 전기전도도는 기본적으로 배선을 구성하는 입자 간의 화학적 결합의 정도와 기공의 분율에 의해 결정된다. 우선 입자 간 화학적 결합은 비표면적(specific surface area)에 기인한 소결성에 의

*Corresponding Author: Young-In Lee, TEL: +82-2-970-6646, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: youngin@seoultech.ac.kr

존하며, 입자의 크기가 작을수록 비표면적이 증가해 소결성이 향상되는 것이 일반적이다. 이러한 개념을 바탕으로 은(Ag)과 구리(Cu)와 같이 전기전도도가 우수한 재료를 나노화하여 직접 인쇄에 적용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 낮은 유리전이온도(glass transition temperature)를 갖는 폴리머 기판을 사용할 경우, 저온에서의 소결이 필연적으로 요구되기 때문에 소재의 나노화는 매우 중요한 요소로 간주되고 있다[7-10].

직접인쇄 공정에서 기공의 분율은 인쇄 시 입자의 충전성에 크게 의존한다. 일반적인 분말 소재 공정에서는 높은 압력에 의한 성형 공정을 이용하여 소결 전 입자의 충전율(packing density)를 증가시킬 수 있지만, 대부분의 직접인쇄 공정은 단지 중력만이 잉크 내 입자의 충전을 위한 외력으로 작용하며, 이로 인해 인쇄된 입자를 높은 수준으로 충전하는 것이 용이하지 않다. 특히, 나노입자는 큰 비표면적으로 인해 마찰력이 증가하여 낮은 유동성을 나타내기 때문에 충전율이 더욱 저하되는 단점을 가지고 있다. 또한 유연기판을 사용하는 경우에는 저온에서 소결이 진행되기 때문에 결정립 성장에 제약이 발생하고, 그 결과, 기공이 완벽히 제거된 치밀한 미세조직을 구현하기가 더욱 어렵다. 최근 마이크로 또는 나노미터 크기의 판상형(plate) 입자를 이용해 충전성을 향상시켜 전기전도도를 개선한 연구가 보고된 바 있다[11-13]. 하지만 판상형을 이루기 위해 넓게 성장한 안정한 면이 상대적으로 낮은 소결성을 갖기 때문에 저온 소결성이 충분하지 못하다는 단점을 가지고 있다.

본 연구에서는 미세한 구형 나노입자와 나노 크기의 판상형 입자를 혼합하여 최적의 소결성 및 충전성을 동시에 갖는 전도성 잉크를 제조하고, 이를 직접 인쇄하여 우수한 전기전도도를 발현하는 미세배선을 구현하고자 하였다. 혼합 분말을 함유한 잉크는 약 70 nm의 평균 직경을 가진 상용 나노입자와 용매열 합성법으로 제조한 나노 플레이트를 에탄올에 분산시켜 제조하였으며, 혼합 비율을 제어하여 각각의 입자가 직접 인쇄된 미세배선의 미세조직에 미치는 영향을 체계적으로 고찰하였다.

2. 실험방법

판상형 은 나노플레이트는 용매열(solvothermal) 공정을 이용하여 합성하였다. 은 나노플레이트의 합성을 위한 용매는 N,N-dimethylformamide(DMF, >99.8%, Sigma-Aldrich)를 이용하였고, 질산은(silver nitrate, AgNO₃, >99.0%, Junsei)과 polyvinylpyrrolidone(PVP, average M_w ~ 29,000, Sigma-Aldrich)를 각각 전구체와 환원제로 사용하였다. 출발용액은 750 mM의 PVP와 50 mM의 질산은을 DMF에 완전히

Table 1. The mixing ratio of silver nanoparticles and nanoplates.

	Spherical Ag nanoparticles	Ag nanoplates
NT 0	100	0
NT 30	70	30
NT 50	50	50
NT 70	30	70
NT 100	0	100

용해하여 제조하였고, 이를 오토클레이브 반응기(Model 4843, Parr Instrument Company)에 장입하여 준비하였다. 반응은 160°C에서 4시간동안 진행하였고, 반응을 통해 형성된 입자로부터 PVP를 완전히 제거하기 위해 에탄올과 물을 이용하여 각각 5회 세척을 실시하였고, 최종적으로 다음 실험을 위해 에탄올에 보관하였다.

제조된 판상형 나노플레이트와 상용 구형 나노입자(평균 크기: 60~80 nm, Sigma-Aldrich)를 이용하여 전도성 배선을 제조하기 위해, 총 20 wt%의 은 분말을 표 1과 같은 혼합 비율로 에탄올에 투입한 후, 초음파 분산기(VCX-500, Sonics & Materials Inc.)를 이용하여 균일하게 분산시켜 잉크(ink)로 제조하였다. 준비된 잉크와 시린지(syringe)와 니들(needle) 및 플런저(plunger)로 구성된 디스펜서 프린팅 시스템(SMP-III, RichStone Ltd.)을 이용하여 폴리이미드(Kolon LV 200, 50 μm thickness) 필름에 전도성 배선을 형성하였다. 5 ml의 잉크를 시린지에 주입하고, 0.2 mm 직경의 capillary tip을 갖는 노즐과 연결하여 0.5 μl의 일정 부피를 액적(droplet)의 형태로 방출하였고, 이 때 tip과 폴리이미드 사이의 거리는 5 mm로 고정하였다. 형성된 배선의 소결은 대기 중에서 200°C와 300°C의 온도로 1시간동안 실시하였다.

구형 및 판상형 나노분말의 결정구조는 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, D/MAX-2500/PC, Rigaku)와 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM, JEM-2100F, JEOL)를 이용하여 분석하였다. 분말 및 이를 이용해 형성된 배선의 형상 및 미세구조는 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, S-4800, Hitachi) 및 FE-SEM이 연결된 집속이온빔(Focused ion beam, FIB, LYRA, TESCAN) 장치로 관찰하였다. 구형과 판상형 은 나노입자가 각기 다른 비율로 구성된 전도성 배선의 전기적 특성은 면 저항 측정기(four-point probe, CMT-SR2000N, ATI)을 이용하여 면 저항을 측정하고, FIB 분석을 통해 확인된 두께를 반영하여 비저항을 계산하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

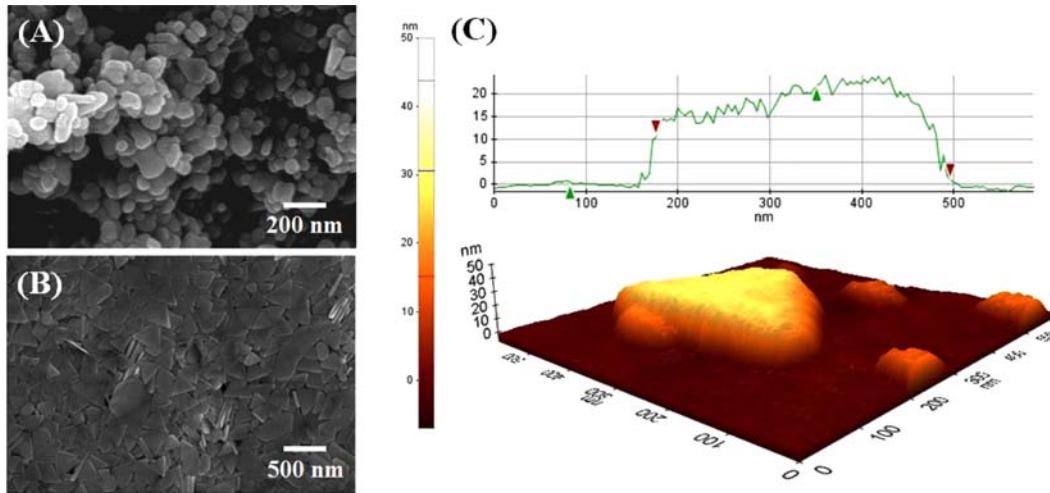


Fig. 1. (A, B) FE-SEM and (C) AFM images of (A) commercial silver nanoparticles and (B, C) silver nanoplates synthesized by a solvothermal method.

그림 1(A, B)는 상용 은 나노입자와 용매열 합성법을 통해 합성한 은 나노입자의 FE-SEM 사진을 보여준다. 그림 1(A)에서 보여주듯이, 상용 나노입자는 약 70 nm의 평균 입자크기를 갖는 것으로 확인되었고, 형상은 구형이었다. 용매열 합성법을 이용하여 합성한 나노입자는 FE-SEM 사진과 그림 1(C)의 AFM 분석결과로부터 한 변의 길이는 약 450 nm, 두께는 약 30 nm를 갖는 삼각형의 판상으로 확인되었다. 상용 및 제조된 나노분말의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절 분석을 실시하고 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 모든 나노분말에서 모두 은 고유의 회절 패턴(JCPDS #01-087-0597)이 확인되었지만, 용매열 합성법으로 합성된 분말의 경우, 약 38.06° 에서 (111) 면의 회절 피크의 강도가 상용 분말에 비해 강하게 관찰되었다.

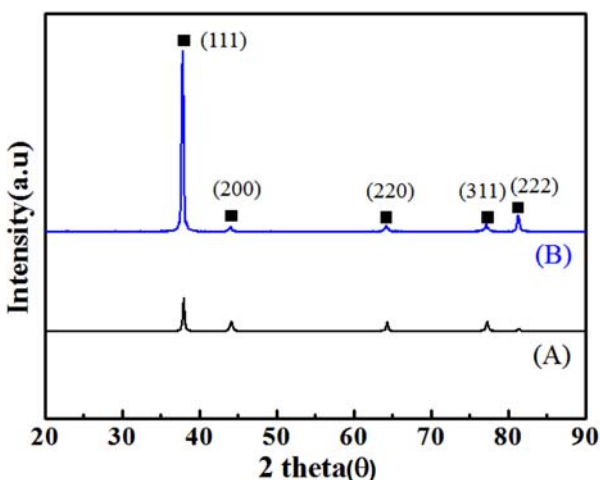


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (A) commercial silver nanoparticles and (B) silver nanoplates synthesized by a solvothermal method.

이러한 결과로부터 용매열 공정을 통해 합성된 나노입자가 (111) 면의 이방성 성장에 의해 삼각형 및 판상으로 형성되었다는 것을 알 수 있다. 이는 용매열 합성과정에서 사용된 PVP가 상대적으로 에너지가 높은 (100) 및 (110) 면에 우선적으로 흡착되고, 실제 Ag의 결정성장은 PVP가 흡착되지 않은 (111)면에서 발생되기 때문이다[14-16].

상기와 같이 준비된 은 나노분말을 표 1과 같이 다양한 무게 함량비로 에탄올에 분산하여 폴리이미드 기판에 디스펜싱 공정을 통해 배선으로 인쇄하고, 200°C 와 300°C 로 1시간동안 열처리를 실시하였다. 그림 3은 인쇄 및 열처리 후의 미세조직을 FE-SEM으로 관찰한 결과이며, 구형과 판상형 나노분말의 분율에 따라 명확한 미세조직의 차이를 관찰할 수 있다. 구형의 나노입자만으로 형성된 배선의 경우 [그림 3 (A, E)], 입자 간의 소결에 의한 목 성장(necking)을 명확하게 관찰할 수 있어 우수한 소결성을 갖는 것을 알 수 있다. 또한 초기 나노입자의 크기와 비교하여 개개의 결정립의 크기가 조대해 진 것이 관찰되어 결정립 성장이 발생되었다고 판단된다. 이를 통해 입자 간 소결은 원만하게 진행되었다는 것을 알 수 있으나, 구형 나노입자의 낮은 유동성과 충전성에 의해 다량의 기공이 존재하는 문제가 있었고, 이는 형성된 배선의 전기적 물성에 영향을 미칠 것으로 사료된다. 온도를 300°C 로 증가시켜 열처리한 경우에는 더욱 활발한 결정립 성장에 의해 더욱 조대한 결정립이 관찰되었고, 소결 시 발생하는 수축은 기판에 의해 제한되어 기공의 크기도 동시에 증가된 것을 알 수 있다. 그림 3의 (D, H)는 판상형 나노입자를 이용해 형성된 배선의 미세조직을 보여주며, 판상형 분말의 순차적 적층에 의해 기공이 거의 존재하지 않는 건전한 미세조직을 나타내었다. 하지만 그림 3 (D)와 같이,

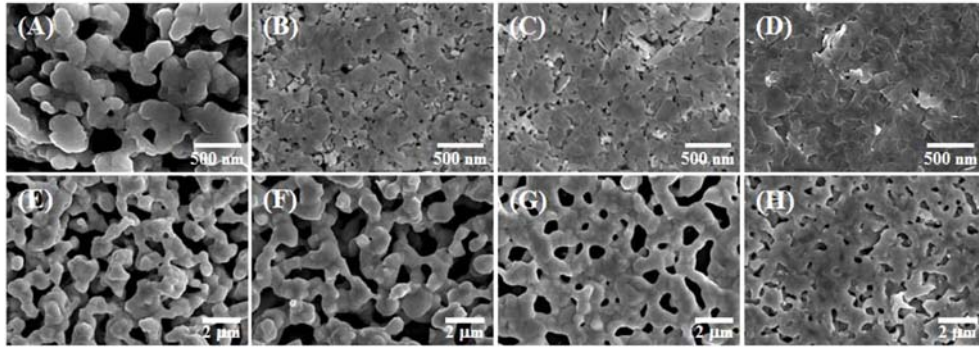


Fig. 3. FE-SEM images of directly printed Ag patterns with (A, E) only spherical silver nanoparticles, (B, F) 50 wt% nanoparticles and 50 wt% nanoplates, (C, G) 30 wt% nanoparticles and 70 wt% nanoplates, and (D, H) only silver nanoplates thermally treated at (A-D) 200°C and (E-F) 300°C.

200°C에서 열처리된 배선은 구형 입자로 형성된 배선과 달리, 활발한 입자 간 목 성장을 관찰하기 어려웠다. 이는 구형 입자보다 조대한 크기에 의한 작은 비표면적(구형 나노입자: 6.96 m²/g, 판상형 나노입자: 3.83 m²/g)과 안정한 (111)면에 의한 낮은 소결성에 기인한 것으로 사료된다. 그림 3 (H)에서 보여주듯이, 온도를 증가시켜 300°C에서 열처리한 배선은 판상형 나노입자의 소결이 충분히 일어난 것을 확인할 수 있다. 그림 3의 (B, F)와 (C, G)는 각각 Ag 구형 나노입자와 판상형 나노입자를 5:5(표 1의 NP50)와 3:7(표 1의 NP70)의 비율로 혼합하여 준비한 잉

크를 이용해 배선을 인쇄하고 열처리하여 분석한 FE-SEM 사진이다. 200°C에서 소결된 미세조직의 경우, 구형 입자만으로 구성된 배선과 비교하여, 충진이 잘 이루어진 치밀한 미세조직을 나타내었고, 판상형 입자만으로 구성된 배선보다는 입자 간 소결이 잘 이루어진 견전한 미세조직이 관찰되었다. 300°C에서 소결한 경우에는 구형과 판상형을 3:7의 비율로 혼합해 인쇄된 배선이 5:5로 혼합해 인쇄된 배선보다 기공의 분율이 적은 것을 알 수 있으며, 이는 판상형 분말의 분율 증가에 따른 최소 인쇄된 배선의 충진률이 증가했기 때문이라고 해석할 수 있다. 이와

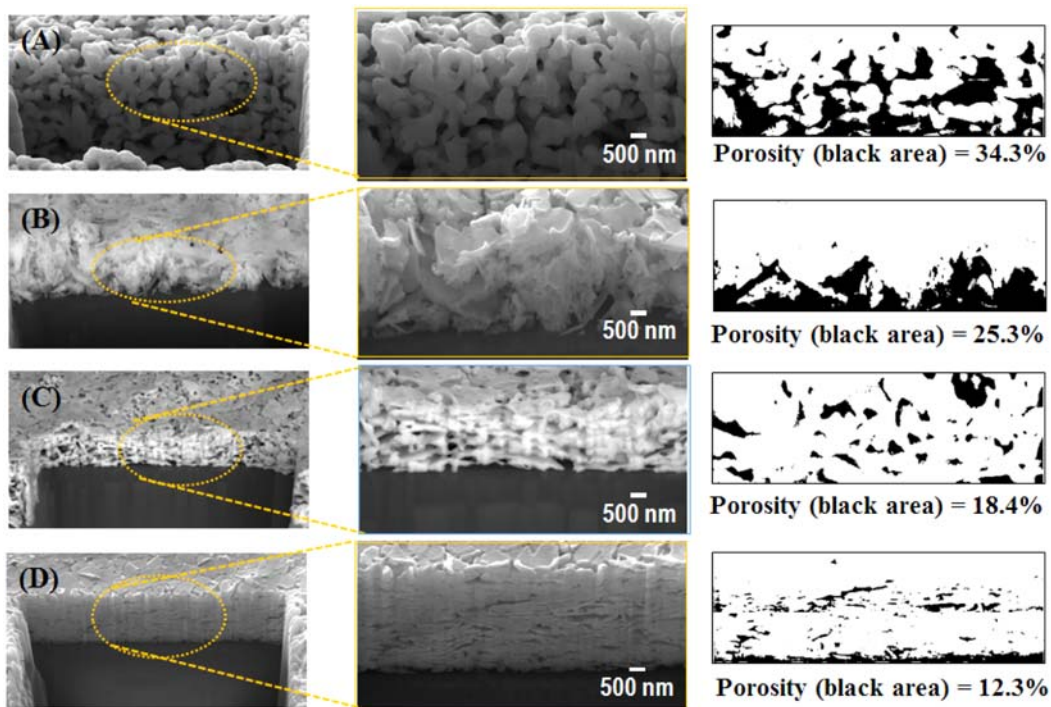


Fig. 4. FE-SEM images showing the cross-section microstructures and image analysis results which show the pore (black) and dense (white) area of directly printed conductive patterns thermally treated at 200°C using (A) commercial silver nanoparticles, (B) 70 wt% nanoparticles and 30 wt% nanoplates, (C) 30 wt% nanoparticles and 70 wt% nanoplates, and (D) only silver nanoplates thermally treated at 200°C.

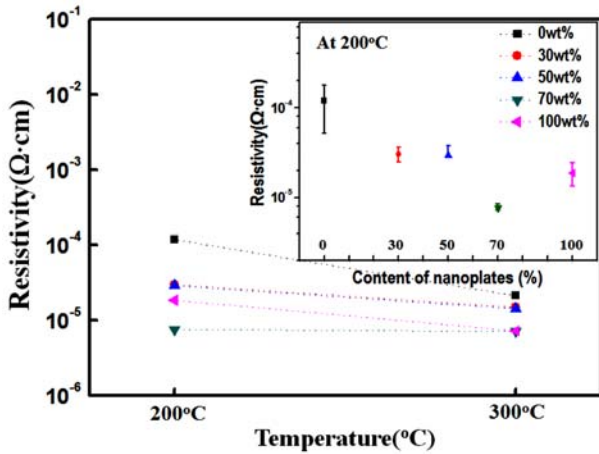


Fig. 5. A graph showing the resistivities of the Ag patterns fabricated by the powders consisted of silver nanoparticles and (or) nanoplates with a different mixing content.

같은 충전률의 증가는 그림 4의 배선의 단면 사진과 이로부터 얻은 기공률 분석 결과로 확인할 수 있으며, 판상형 분말의 증가에 따라 기공률이 감소하는 것이 명확하게 확인된다.

구형과 판상형 분말의 분율에 따라 형성된 미세조직의 면 저항과 두께를 확인하여 비저항을 확인하였으며, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 구형의 분말로만 형성된 배선은 우수한 소결성에도 불구하고, 매우 높은 기공의 분율로 인해 상대적으로 높은 비저항을 보여주었다. 배선의 비저항은 판상형 나노입자의 분율이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 구형의 나노입자를 통해 판상형 분말간의 소결이 활발해지고, 판상형 분말에 의해 충전률이 개선되어 소결을 위해 필요한 원자의 확산 거리가 감소되기 때문이라고 사료된다. 하지만 구형과 판상형의 분말을 7:3 또는 5:5로 혼합한 경우에는 구형 분말의 응집과 낮은 유동성 및 충전성으로 인해 판상형 분말로만 이루어진 배선의 비저항보다 높은 비저항을 나타내었다. 하지만 구형과 판상형의 분말을 3:7의 분율로 혼합하여 제조된 배선은 판상형 분말만으로 형성된 배선보다 낮은 비저항을

보여주었으며, 판상형 분말의 상대적으로 낮은 소결성을 적절한 분율의 구형분말로 극복해 충전성과 소결성을 적절하게 확보하였기 때문이라고 판단된다. 300°C로 증가하여 소결한 경우, 모든 배선에서 비저항의 감소를 확인할 수 있고, 특히 판상형 분말로 이루어진 배선은 상대적으로 낮은 소결성을 극복하여 3:7의 분율로 혼합된 배선과 유사한 비저항을 나타내었다. 200°C에서 소결한 3:7 분율로 혼합된 배선의 비저항은 약 $7.60 \mu\Omega \text{ cm}$ 이며, 이는 표 2에 서와 같이 기존에 보고된 분산제를 이용해 제조한 Ag 나노잉크로 구현한 배선과 비교하여 우수한 특성임을 알 수 있다[17-20].

4. 결 론

본 연구에서는 직접 인쇄된 전도성 배선의 미세조직 및 전기적 특성이 그 배선을 구성하는 전도성 분말의 크기 및 형상에 따른 소결성과 충전성에 큰 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 구형은 분말의 경우, 큰 비표면적에 기인하는 우수한 소결성에도 불구하고, 응집 및 낮은 유동성에 의해 조대한 기공이 형성되었다. 반면에 판상형은 분말은 우수한 충전성에 의해 매우 치밀한 미세조직이 구현되었지만, 상대적으로 작은 비표면적과 안정한 결정면으로 구성되어 있기 때문에 낮은 소결성을 나타내었다. 구형 분말의 낮은 충전성은 구형 분말에 판상형 분말을 혼합함으로써 개선이 가능하였으며, 판상형 분말의 분율이 증가함에 따라 더욱 낮은 비저항을 확보할 수 있었다. 특히 구형과 판상형을 3:7의 분율로 혼합해 형성된 배선은 구형의 소결성과 판상형의 충전성이 최적화되어 가장 낮은 비저항을 나타내었다. 본 연구결과는 직접 인쇄 기술 및 저온 소결을 필요로 하는 유연 소자와 일회용 소자의 전도성 배선 형성에 응용이 가능하며, 나노입자의 크기 감소 및 최적 분율의 세밀화를 통해 더욱 개선된 비저항을 갖는 배선을 구현할 수 있다고 사료된다.

감사의 글

Table 2. Comparison of the electrical resistivity of direct printed silver patterns.

Conductive materials	Average particle size (nm)	Curing temperature (°C)	Lowest resistivity ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	Reference
Ag NPs	2.1	200	6.8	Y.-L. Tai et al [17]
Ag NPs	50	260	16	H.-H. Lee et al [18]
Ag NPs	40	180	5	J. R. Greer et al [19]
Ag NPs	20	160	8.8	Z. Zhang et al [20]
Ag NPs	100	200	119±3.65	This work
Ag NPs + NTs (30 : 70)	Nts : 518 (thickness: 30) NPs: 100	200	7.60±0.65	This work

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] C. C. Ho, J. W. Evans and P. K. Wright: *J. Micromech. Microeng.*, **20** (2010) 104009.
- [2] J. Puetz and M. A. Aegeter: *Thin Solid Films*, **516** (2008) 4495.
- [3] C. F. Huebner, J. B. Carroll, D. D. Evanoff, Y. Ying, B. J. Stevenson, J. R. Lawrence, J. M. Houchins, A. L. Foguth, J. Sperryb and S. H. Foulge: *J. Mater. Chem.*, **18** (2008) 4942.
- [4] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat and G. E. Jabbour: *Adv. Mater.*, **22** (2010) 673.
- [5] H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumail and T. Hasegawa: *Nature*, **475** (2011) 364.
- [6] M. Vaseem, K. M. Lee, A.-R. Hong and Y.-B. Hahn: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4** (2012) 3300.
- [7] Y. Lee, J. Choi, K. J. Lee, N. E. Stott and D. Kim: *Nanotechnology*, **19** (2008) 415604.
- [8] M. Grouchko, A. Kamyshny and S. Magdassi: *J. Mater. Chem.*, **19** (2009) 3057.
- [9] B. Y. Ahn, E. B. Duoss, M. J. Motala, X. Guo, S.-I. Park, Y. Xiong, J. Yoon, R. G. Nuzzo, J. A. Rogers and J. A. Lewis: *Science*, **323** (2009) 1590.
- [10] J. R. Greer and R. A. Street: *Acta Mater.*, **55** (2007) 6345.
- [11] Y.-I. Lee, S. Kim, S.-B. Jung, N. V. Myung and Y.-H. Choa: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5** (2013) 5908.
- [12] C. Yang, C. P. Wong and M. M. F. Yuen: *J. Phys. Chem. C*, **1** (2013) 4052.
- [13] C.-L. Lee, K.-C. Chang and C.-M. Syu: *Colloids Surf., A*, **381** (2011) 85.
- [14] Y. Sun and Y. Xia: *Adv. Mater.*, **15** (2003) 695.
- [15] J. Goebel, Q. Zhang, L. He and Y. Yin: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** (2012) 552.
- [16] R.-Z. Li, A. Hu, D. Bridges, T. Zhang, K. D. Oakes, R. Peng, U. Tumuluri, Z. Wu and Z. Feng: *Nanoscale*, **7** (2015) 7368.
- [17] Y.-L. Tai and Z.-G. Yang: *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 5938.
- [18] H.-H. Lee, K.-S. Chou, K.-C. Huang: *Nanotechnology*, **16** (2005) 2436.
- [19] J. R. Greer and R. A. Street: *Acta Mater.*, **55** (2007) 6345.
- [20] Z. Zhang, X. Zhang, Z. Xin, M. Deng, Y. Wen and Y. Song: *Nanotechnology*, **22** (2011) 425601.