Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 30, No. 5 (2020) 174-182
https://doi.org/10.6111/JKCGCT.2020.30.5.174

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

Rheological behavior and IPL sintering properties of conductive nano copper ink using ink-jet printing

Jae-Young Lee[*,**], Do Kyeong Lee[*], Sahn Nahm[**], Jung-Hoon Choi[*], Kwang-Taek Hwang[*] and Jin-Ho Kim[*,†]

*Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 17303, Korea
**Department of Material Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received September 4, 2020)
(Revised September 9, 2020)
(Accepted September 15, 2020)

Abstract The printed electronics field using ink-jet printing technology is in the spotlight as a next-generation technology, especially ink-jet 3D printing, which can simultaneously discharge and precisely control various ink materials, has been actively researched in recent years. In this study, complex structure of an insulating layer and a conductive layer was fabricated with photo-curable silica ink and PVP-added Cu nano ink using ink-jet 3D printing technology. A precise photo-cured silica insulating layer was designed by optimizing the printing conditions and the rheological properties of the ink, and the resistance of the insulating layer was 2.43×10^{13} Ω·cm. On the photo-cured silica insulating layer, a Cu conductive layer was printed by controlling droplet distance. The sintering of the PVP-added nano Cu ink was performed using an IPL flash sintering process, and electrical and mechanical properties were confirmed according to the annealing temperature and applied voltage. Finally, it was confirmed that the resistance of the PVP-added Cu conductive layer was very low as 29 μΩ·cm under 100°C annealing temperature and 700 V of IPL applied voltage, and the adhesion to the photo-cured silica insulating layer was very good.

Key words Ink-jet 3D printing, IPL flashing sintering, Rheological properties, Photo-curable silica ink, PVP-added nano Cu ink

전도성 나노 구리잉크의 잉크젯 프린팅 유변학적 거동 및 광소결 특성 평가

이제영[*,**], 이도경[*], 남산[**], 최정훈[*], 황광택[*], 김진호[*,†]

*한국세라믹기술원 도자기술융합센터, 이천, 17303
**고려대학교 신소재공학부, 서울, 02841

(2020년 9월 4일 접수)
(2020년 9월 9일 심사완료)
(2020년 9월 15일 게재확정)

요 약 최근 잉크젯 프린팅 기술을 이용한 인쇄전자 분야가 차세대 기술로서 각광받고 있으며, 복수의 프린트 헤드(head)로부터 다양한 잉크 형태의 소재를 정밀하게 출력하여 적층할 수 있는 3D 프린팅 기술에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 본 연구에서는 잉크젯 3D 프린팅 기술을 이용하여 광경화성 실리카 잉크와 PVP가 첨가된 나노 구리 잉크로 절연층과 전도층의 복합구조체를 제작하였다. 프린팅 구동 조건과 잉크의 유변학적 거동을 최적화하여 정밀한 광경화 실리카 절연층을 적층 제조하였으며, 절연층의 저항은 2.43×10^{13} Ω·cm의 값을 나타내었다. 광경화 실리카 절연층 위에는 액적 간격 제어를 통하여 나노 구리 전도층을 프린팅하였다. PVP 첨가 나노 구리 잉크의 소결은 IPL 광소결 공정을 이용하였으며, 어닐링 온도와 인가 전압 변화에 따른 전기적, 기계적 특성을 확인하였다. 100°C 어닐링 온도와 700 V IPL 광소결 조건에서 PVP가 첨가된 나노 구리 전도층의 저항은 29 μΩ·cm으로 매우 낮으며, 광경화 실리카 절연층과의 접착력은 매우 우수한 것으로 확인하였다.

[†]Corresponding author
E-mail: jino.kim@kicet.re.kr

1. 서 론

최근 잉크젯 프린팅 기술을 이용한 인쇄 전자산업 분야가 차세대 기술로서 각광받고 있으며, 이는 기존의 패터닝 기술에서 필요한 노광, 현상, 에칭 등의 공정이 불필요하며 화학적 영향으로 인한 기판과 소재 특성의 변성이 일어나지 않기 때문이다. 또한 잉크젯 프린팅 기술은 요구적하방식(drop on demand)을 이용하여 선택된 영역에 잉크를 분사되기 때문에 버려지는 원료가 없으며, 친환경적이고 설비 및 생산 단가가 낮으며 생산 속도가 빠르다는 장점이 있다. 최근 잉크젯 프린팅 기술은 복수의 프린트 헤드(head)로부터 다양한 잉크 형태의 소재를 정밀하게 출력하게 적층하는 3D 프린팅 기술에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1,2]. 잉크젯 프린팅은 프린터 헤드에 수백에서 수천의 노즐을 가지고 있으며, 각각의 노즐은 정밀하고 개별적인 토출 제어가 가능하다. 따라서 잉크젯 프린팅 기술은 상이한 물리, 화학적 특성을 갖는 다종 소재 잉크를 동시에 출력하여 다기능 복합구조체를 프린팅하는데 매우 용이한 기술이라고 할 수 있다.

잉크젯 프린팅 기술을 이용하여 정밀한 구조체를 제작하기 위해서는 잉크의 조성 최적화를 통한 잉크의 점도, 표면장력, 밀도 등의 변화로 유변학적 특성을 제어하는 것이 중요하다. 잉크젯 헤드에서 토출된 미세 잉크 액적이 기판에 탄착되어 망점을 형성하는 과정을 거쳐 원하는 패턴을 형성하기 때문에 사용되는 잉크의 조성, 토출된 액적 형성 거동, 기판과의 상호작용 등이 최종 프린팅된 결과물에 큰 영향을 준다. 따라서 새로운 잉크 소재를 효과적으로 적용하기 위해서는 프린터 헤드에서 토출된 후 이상적인 잉크 액적을 형성하고 기판에 퍼짐 현상 없이 탄착되어 원하는 프린팅 패턴을 얻을 수 있도록 잉크의 물성과 프린터 구동조건을 최적화하는 과정이 필수적이다[3,4]. 이를 통하여 잉크젯 3D 프린팅 기술은 다양한 소재의 잉크를 적용할 수 있으며, 기존의 3D 프린팅 기술 중에서 가장 우수한 해상도를 갖기 때문에 절연층과 전도층의 복합구조를 갖는 정밀센서 및 인쇄회로기판 등의 제작에 적합한 방식이다[5,6]. 잉크젯 프린팅을 이용한 전도층 형성에서 미세회로 선폭 구현을 위한 전도성 잉크는 전기 전도성, 열적 안정성, 기계적 및 전기적 신뢰성 및 소결 효율 등의 물성 제어가 요구된다.

전도성 잉크의 나노 금속 소재로는 금, 은, 백금과 같은 귀금속들이 주로 이용되었으나, 이들은 비용적인 측면에서 경제적이지 못하다는 단점이 있다. 이를 대체할 수 있는 소재는 구리가 대표적이지만 구리는 공기 중에서 산화가 되기 쉽고 열 소결하였을 때 재 산화가 일어나는 등 전극 형성에 어려움이 있다는 단점이 있다[7]. 또한 연성인쇄회로기판에 제조에 있어 PI, PET와 같은 플라스틱 유연 기판은 열변형 때문에 고온 소결에는 적용할 수 없으며 저온 소결 조건에서는 소결 시간이 길어지고 전기전도도가 높지 않은 문제가 있다. 따라서 플라스틱 유연 기판의 변형이나 소재의 변형 없이 전도성 패턴을 선택적인 영역에서 빠르게 소결하면서 전기적 기계적 특성을 확보하는 기술이 필요하다. 최근 제논램프를 이용한 IPL(Intense pulsed light) 광소결 방법이 활용되고 있으며, 이는 순간적인 광펄스를 가하여 광열효과로서 입자들을 치밀화함으로서 금속 나노 입자를 대기 상온에서 수 밀리초(millisecond) 내에 환원 소결하여 전기적 특성이 우수한 전극을 제조할 수 있다[8,9]. 본 논문에서는 잉크젯 3D 프린팅 기술을 이용하여 나노 실리카 입자와 광경화성 모노머를 기반으로 절연층을 제조하고 그 위에 광소결 나노 구리잉크를 이용하여 전도성 미세회로 선폭을 구현하였다. 잉크의 유변학적인 물성과 프린팅 공정 구동조건을 최적화하여 프린터 헤드에서의 토출 거동을 제어하였다. 또한 잉크젯 3D 프린팅으로 제조한 절연층 및 그 위에 나노 구리잉크 미세회로에 어닐링(annealing)과 IPL 광소결 등의 공정을 적용하여 프린팅 구조체 특성 및 나노 구리 전도성 미세회로의 전기적, 기계적 특성에 미치는 영향에 대하여 분석하였다.

2. 실험 방법

광경화 나노 실리카 잉크의 제조를 위해 90 nm 평균 입도를 가지는 구형의 실리카(Silica sol, Ranco)를 이용하였다. 실리카 나노입자의 표면 개질은 silane coupling agent인 (3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane(MPTMS, Sigma Aldrich)을 첨가한 후 50°C에서 24시간 동안 가수분해 및 축합 반응을 진행하였다. 나노 실리카 잉크에 광경화 특성을 부여하기 위하여 표면처리가 완료된 실리카 입자를 광경화성 아크릴계 모노머인 hexanedioldiacrylate (HDDA, Miwon chemical)와 증류수를 첨가해준 후 서로 다른 극성을 가진 두 물질을 교반하기 위하여 음이온성 계면활성제인 alkyldiphenyloxide disulfonate(PROCHEM)를 첨가하여 3시간 동안 상온교반하였다. 이후 광중합 반응을 위해 385 nm의 UV 파장 범위에서 반응하는 pheylbs (2, 4, 6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide(Sigma Aldrich)를 광개시제로 첨가하여 sonicator으로 10분 동안 분산하였다. 프린팅된 광경화 나노 실리카 잉크의 절연 저항은 meger tester(SM7110, HIOKI)로 측정하였다.

잉크젯 프린팅 토출 및 IPL 광소결을 위한 전도성 나노 구리잉크 제조는 100 nm의 입도를 가지는 상용 구리잉크 (DYCOTEC, DM-CUI-5002)를 이용하였다. Polyvinylpyrrolydone(PVP, Mw = 40,000 g/mol, Sigma Aldrich)을 표면안정제 및 환원제 역할로 첨가한 후 에탄올(Ethanol

95 %, DaeJung, Korea) 및 diethylene glycol(DEG, 99 %; Samchun Chemical)를 첨가하여 24시간 상온에서 교반하였다[10,11]. 전도성 나노 구리잉크는 광경화 실리카 절연층 위에 프린팅 후 100~300°C 온도에서 3시간 동안 어닐링 처리하고, 다음으로 IPL 광소결을 400 V에서 800 V 전압 범위에서 적용하였다. 본 연구에서 사용되는 제논램프는 185~1000 nm의 파장대역을 가지고 있다. IPL 광소결은 10 mm × 10 mm의 면적에서 99.84 %의 에너지 효율을 보였으며, z축 5 mm의 거리에서 에너지의 밀도(J/cm^2)는 energy meter(Ophir Photonics, Nova II)로 측정하였다. IPL 광소결 나노 구리 잉크 배선의 저항은 4 probe point(CMT-SR series, Changmin Tech)를 이용하여 측정하였다.

제조된 나노 잉크 물성과 유변학적 특성은 rotational rheometer(HAAKE MARS III, Thermo Fisher Scientific Inc.)를 사용하여 25°C에서 점도를 측정하였으며, 표면장력은 surface tension analyzer(DST-60, Surface electro optics co.)로 측정하였다. 프린팅 잉크의 접촉각은 perfluorooctyl-trichlorosilane(PFTS, Sigma Aldrich)을 1 wt% 농도로 표면을 소수화(hydrophobic) 처리한 유리기판을 이용하여 act angle analyzer(PHX300, Surface electro optics)로 측정하였다. 나노 잉크의 잉크젯 프린팅 토출 특성은 drop watcher(CeraDW, STI)를 이용하여 분석하였으며, D2D(distance to distance), 구동전압, 상승구간과 하강구간, 유지시간, 휴지구간 등을 조절하여 초고속 카메라로 잉크의 토출 거동을 측정하였다. 잉크젯 프린팅된 잉크 액적 및 구조체 형상은 레이저 현미경(OLS4500, Olympus)을 이용하여 분석하였다. IPL 광소결한 구리잉크의 결정구조 및 미세구조 분석은 각각 X-ray diffractometer (XRD, Rigaku, MAX2500VL)와, 광학 현미경(Axioscope, Zeiss), Scanning electron microscope (SEM, JEOL, JSM-6390)를 이용하여 분석하였다. IPL 광소결된 나노 구리잉크의 접착력 테스트를 위하여 ASTM D3359 기준으로 접착력 테스트를 진행하였다. 필름 두께가 50 µm 미만이므로 1 mm 간격으로 가로세로 각각 11 × 11의 절단면을 만들었으며, 3M 테이프 부착 후 90초 내 180°의 각도로 1초 동안 균일하게 뜯어내어 측정하였다. 제거된 영역이 100-65 %일 경우 0B, 65-35 % 1B, 35-15 % 2B, 5-15 % 3B, 5 % 미만일 경우에는 4B의 값을 나타낼 때 0 % 박리되지 않은 경우 5B의 값을 가진다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 잉크젯 3D 프린팅 공정에서 광경화 나노 실리카 잉크의 토출 거동(a)과 접촉각 제어를 통한 광경화성 실리카 잉크의 단일 액적(b), 적층구조(c-d)를 보여주고 있다. 잉크젯 프린트 후 탄착된 잉크의 접촉각이 낮으면 잉크의 퍼짐 현상이 발생하여 그로 인해 인쇄물의 해상도가 저하되는 문제가 발생할 수 있다[12]. 따라서 잉크의 퍼짐 현상을 억제하고 원활한 프린팅을 위해 나노 실리카 잉크에 수계 용매를 첨가하고 PFTS를 1 wt% 농도로 표면처리 한 쿼츠글라스 기판에서 토출하여 소수성 효과를 극대화하였다[13]. Figure 1(a)은 프린팅 구동조건이 최적화된 광경화성 나노 실리카 잉크의 토출 거동을 보여주고 있다. 광경화성 나노 실리카 잉크의 구동조건은 구동전압 65 V, 상승구간과 하강구간을 각각 2.4 µm, 유지시간을 7.6 µm으로 최적화였다. 토출된 잉크는 100 µm 부분에서 위성드랍(satellite drop)이나 스플래쉬드랍(splash drop)이 없는 구형의 형태로 토출되는 것을 확인할 수 있다. 토출 후 광경화를 위해 첨가된 모노머와 광개시제는 UV 파장의 광원을 흡수하여 자유라디칼을 생성시켜 광중합 반응을 생성한다. 이때 광중합 반응의 전환율은 다음의 식(1)으로 계산하였다[14].

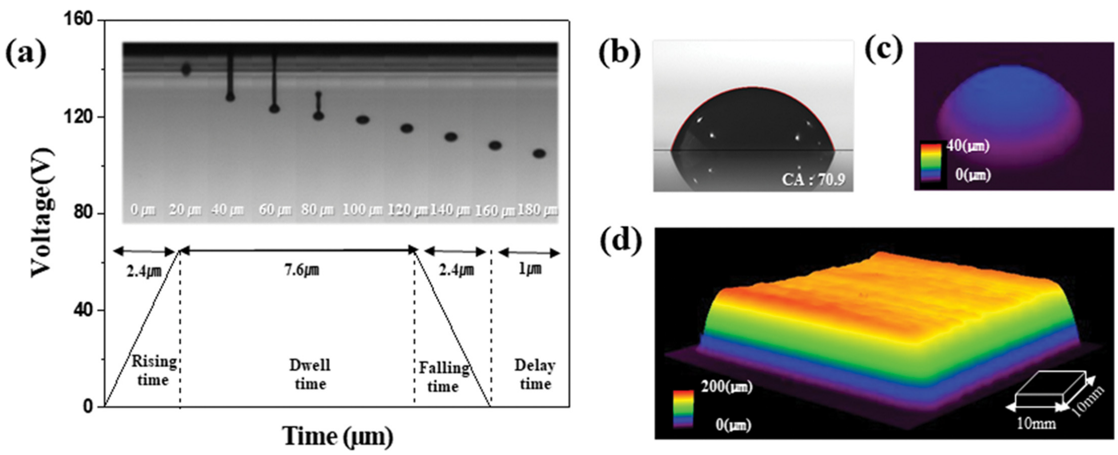

Fig. 1. Ink-jet 3D printed insulating structure using photo-curable nano silica ink: (a) jetting behavior, (b)~(c) contact angle and 3D image of silica ink single drop, (d) 3D image of insulating layer using ink-jet printed silica ink.

Table 1
Rheological properties of photo-curable nano silica ink and nano Cu ink

	Viscosity (mPas)	Density (g/ml)	Surface tension (mN/m)	PVP (weight fraction %)	Reynolds number (Re)	Weber number (We)	Inverse of ohnesorge number (Z)
Silica Np ink	4.83	0.98	27.91	0	29.23	15.17	7.50
Cu Np ink	9.21	1.23	30.22	10	21.22	19.58	4.84

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H_{sample(t)}}{\Delta H_p \times m} \times 100 \tag{1}$$

$\alpha(t)$는 전환율, $\Delta H_{sample(t)}$는 photo DSC에서 측정된 시험편의 acrylate 이중 결합에 대한 중합반응(polymeri-merization) 엔탈피, ΔH_p는 acrylate 이중 결합에 대한 중합반응 엔탈피($\Delta H_p = 684$ kJ/kg), m은 모노머의 질량이다. 385 nm의 파장을 가진 UV를 조사한 후 0.1 s 후부터 반응이 일어나기 시작하였으며, 초기에는 빠르게 광중합 반응속도가 상승하였으나 gel point 이상에서는 점점 저하되는 경향을 나타내었다. 광경화 나노 실리카 잉크에 첨가되는 광개시제 농도는 1 wt% 이며, 65.3 %의 전환율이 나타나는 것을 확인하였다. Figure 1(b)에서 토출된 광경화성 나노 실리카 잉크는 표면처리된 쿼츠(quartz) 기판 위에서 70.9^{o}의 접촉각 특성을 보인다. Figure 1(c)에서 잉크젯 프린팅 후 UV 경화된 나노 실리카 단일 액적의 높이는 1회 토출에서 약 10 μm의 높이를 가졌다. Figure 1(d)에서 앞서 최적화된 토출 조건을 이용하여 가로와 세로가 각각 10 mm × 10 mm를 가지는 프린팅 도면을 설계하였다. 프린팅된 단일 액적의 x축은 37.52 μm y축은 37.58 μm z축은 10.06 μm의 값을 나타내었으며, 최종적으로 30회 프린팅하였을 때 절연층의 x축은 10.34 mm, y축은 10.42 mm 높이는 174.3 μm로 3.8 %의 프린팅 오차율을 가진 절연층을 프린팅하였다. 이는 가로와 세로 10 mm로 설계된 도면에서 잉크의 퍼짐 현상으로 인해 오차가 생긴 것으로 파악된다. 잉크젯 3D 프린팅 공정을 제조한 광경화된 나노 실리카 절연층의 저항은 2.43×10^{13} Ω·cm의 값을 나타내었다.

Table 1은 절연층 제조에 쓰인 광경화성 나노 실리카 잉크와 전도 미세회로 제조를 위한 나노 구리 잉크의 물성값을 보여주고 있다. 잉크젯 프린터로 잉크를 토출할 때 가장 영향을 크게 미치는 물성은 잉크의 표면장력과 점도이며 이를 통하여 계산된 식(2)의 Ohnesorge number(Oh)를 이용하여 토출 가능성을 확인할 수 있다. 일반적인 잉크젯 프린팅에서는 식(3)과 같이 Ohnesorge number의 역수(Z)가 1에서 10 사이의 값을 나타낼 때 토출이 가능하다[15-17].

$$Oh = \frac{\eta}{(\gamma\rho\alpha)^{1/2}} \tag{2}$$

$$Z = \frac{1}{Oh} = \frac{(\gamma\rho\alpha)^{1/2}}{\eta} = \frac{Re}{\sqrt{We}} \tag{3}$$

η은 잉크의 점도, ρ는 밀도, α는 노즐의 직경, γ는 표면장력을 의미한다. Figure 2는 전도성 나노 구리 잉크에 대한 프린팅 토출 조건을 각각 싱글 펄스(single

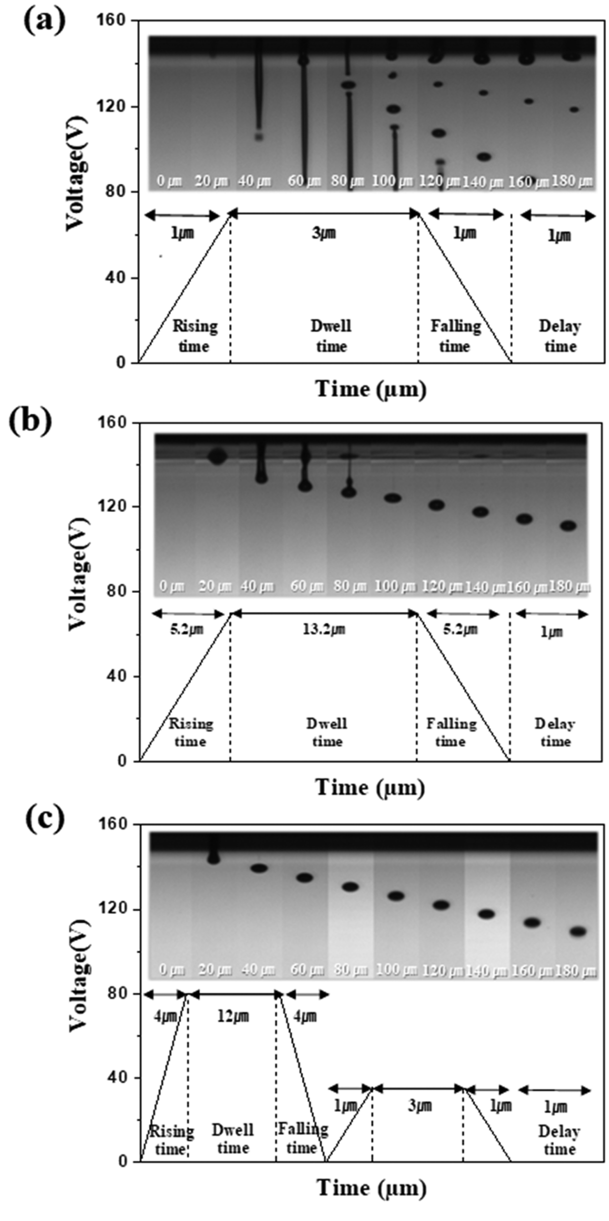

Fig. 2. Jetting behavior of nano Cu ink with PVP (a) before optimization, (b) after single-pulse optimization, (c) after multi-pulse optimization.

pulse)와 멀티 펄스(multi pulse)로 최적화한 결과를 보여주고 있다. Figure 2(a)는 프린팅 구동 조건 최적화 이전의 전도성 나노 구리잉크의 액적 거동을 보여주고 있으며, 구동 전압(voltage)은 78 V, 상승구간(rising time)과 하강구간(fall time)은 1 μs, 그리고 유지구간(dwell time)은 3 μs 휴지 기간(delay time)은 1 μs의 조건으로 토출하였다. 이 조건에서 나노 구리 잉크는 불안정하게 토출되는 모습이 관찰되며, 잉크의 늘어짐과 위성드랍 현상이 발생하였다. 이러한 현상은 프린팅 해상도를 저해하는 주요 원인이며 최종적으로 전도층의 물성 저하게 큰 영향을 미치게 된다. Figure 2(b)는 싱글 펄스 구동조건에서 최적화한 전도성 나노 구리 잉크의 액적 형성 거동을 나타내고 있다. 구동전압은 78 V, 상승구간과 하강구간은 5.2 μs, 그리고 유지구간 13.2 μs, 휴지기간은 1 μs의 조건으로 토출하였다. 토출 시간 0~80 μs 구간에서 나노 구리 잉크의 늘어짐 현상이 일어나는 불안정한 모습을 보였으나 100 μs 이후에는 구형의 액적이 안정적으로 토출되는 것을 확인할 수 있다. Figure 2(c)는 멀티

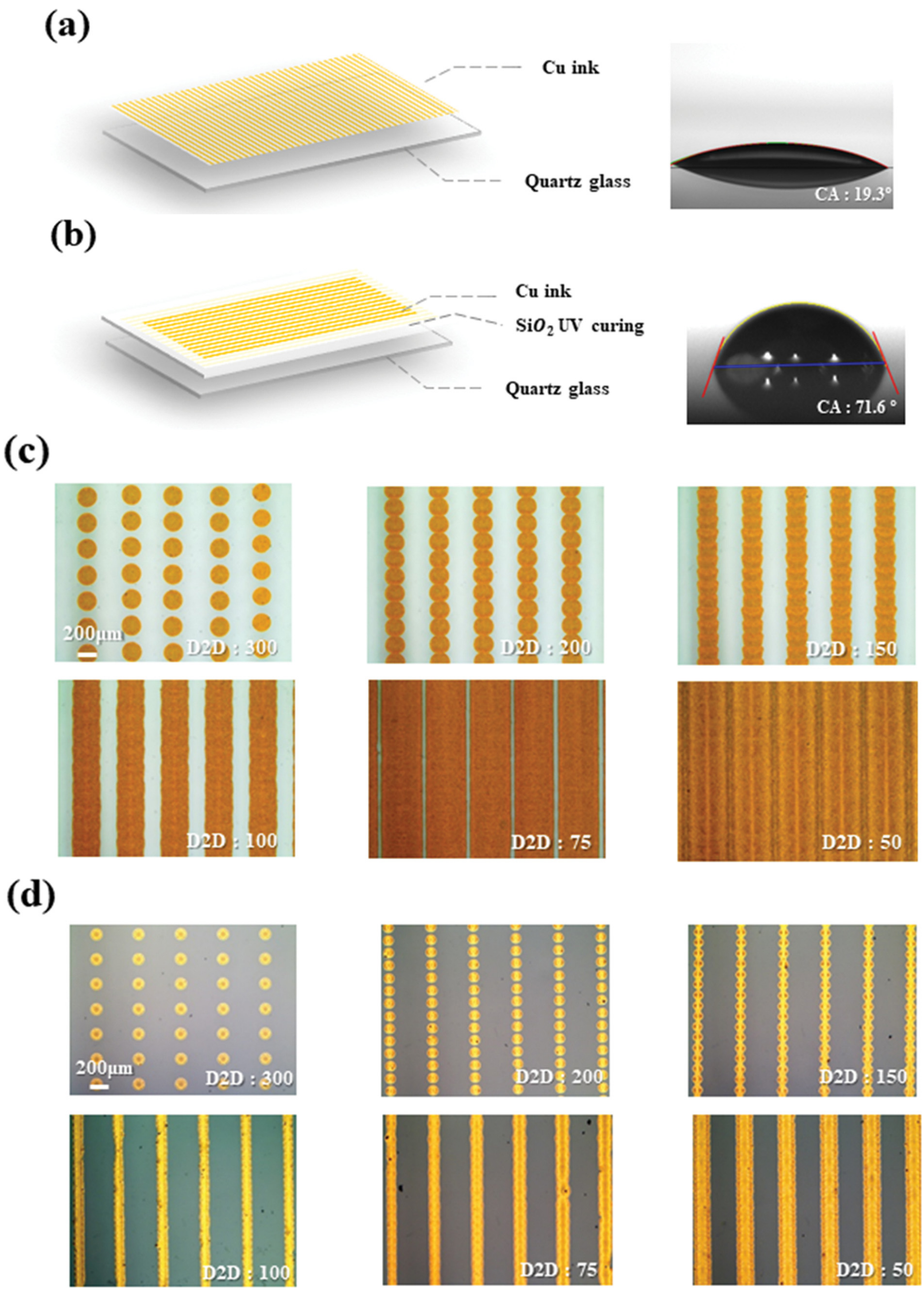

Fig. 3. Micro-pattern images and contact angle of ink-jet printed PVP-added nano Cu ink on (a) quartz glass substrate and (b) photo-cured silica insulating layer, dot images of ink-jet printed PVP-added nano Cu ink on (c) quartz glass substrate and (d) photo-cured silica insulating layer.

펄스 구동조건에서 최적화한 나노 구리 잉크의 액적 형성 거동이다. 첫 번째 펄스의 구동전압은 80 V, 상승구간과 하강구간은 4 μs, 유지구간은 12 μs 그리고 두 번째 펄스의 구동전압은 37 V, 상승구간과 하강구간은 1 μs, 유지구간은 3 μs, 휴지구간은 1 μs의 조건으로 토출하였다. 결과에서 구리 나노 잉크는 멀티 펄스 최적화 조건에서 토출 직후부터 안정적인 구형의 액적 형태를 가지는 것을 확인하였다. 프린터 헤드에서 토출된 잉크가 구형을 띄는데 걸리는 시간이 짧을수록 프린팅 시 기판과 헤드의 z축 거리 간격을 좁힐 수 있어 토출 중 액적이 외부의 변수에 안정적으로 토출할 수 있다.

Figure 3(a), (b)는 쿼츠 기판과 잉크젯 3D 프린팅으로 제조한 광경화 나노 실리카 절연층 위에 나노 구리 잉크를 이용한 전도 미세회로 패턴 모식도와 접촉각 특성을 보여주고 있다. 쿼츠 기판 위에서 전도성 나노 구리 잉크의 접촉각 특성은 19.3°의 특성을 보였지만, 광경화된 나노 실리카 절연층 위에서의 나노 구리 잉크의 접촉각 특성은 71.6°의 특성을 가졌다. Figure 3(c), (d)는 최적화된 멀티 펄스 구동조건에서 전도성 나노 구리잉크의 D2D 간격을 50 μm에서 300 μm까지 제어하며 프린팅한 전도성 나노 구리 잉크의 미세회로 선폭을 보여주고 있다. Figure 3(c)에서 쿼츠 기판 위에 프린팅된 전도성 나노 구리 잉크는 단일 액적 너비가 192.4 μm이며, D2D 100 μm 조건에서 선(line)이 형성되었으나 면의 외각이 고르지 않고 75 μm의 조건에서 428.14 μm의 최적화된 선폭을 가진 라인이 형성되었다. Figure 3(d)은 3차원 적층된 광경화 나노 실리카 절연층 위에서의 전도성 나노 구리잉크의 D2D 간격을 제어한 결과이다. 단일 액적의 크기는 86.48 μm이며, 100 μm 조건에서 109.01 μm의 선폭을 가진 라인이 형성되었다. 잉크젯 프린팅 토출에서의 나노 구리잉크의 면적 대비 고형분 비율은 같아 프린팅된 미세회로 선폭이 얇을수록 구리의 입자가 상대적으로 많아 우수한 전도 특성을 가질 수 있다.

Figure 4(a)와 Fig. 5는 PVP를 첨가하지 않은 잉크와 10 wt% 첨가한 전도성 구리 나노 잉크를 100°C, 200°C, 300°C 조건에서 각각 어닐링 처리한 후 XRD와 SEM을 분석한 결과를 나타내었다. 구리 나노 잉크에서 구리 입자의 크기는 매우 작고 비표면적이 넓어 산화에 취약하기 때문에 PVP를 표면안정제, 분산제 그리고 환원제로 사용하였다. 어닐링 공정은 프린팅한 후 전도층의 남아있는 용매를 제거하고 구리의 내부 응력을 완화 시켜 크랙이나 박리 현상을 제어하기 위한 목적으로 진행하였다 [18]. Figure 4(a)의 XRD 분석결과 나타난 순수한 구리의 피크는 43.8°, 50.6°, 73.6°에서 나타나며, 산화구리(I) Cu_2O 피크는 36.4°, 61.7°에서 나타났고, 산화구리(II) CuO 피크는 35.2°, 37.8°에서 나타났다, Fig. 5(a)에서 PVP가 첨가되지 않은 나노 구리 입자의 표면이 거친 것을 확인할 수 있으며, 이는 IPL 광소결 공정시 용매가 모두 건조되지 않아 크랙이나 박리 현상이 발생하는 것을 확인하였다. PVP가 10 wt% 첨가된 전도성 나노 구

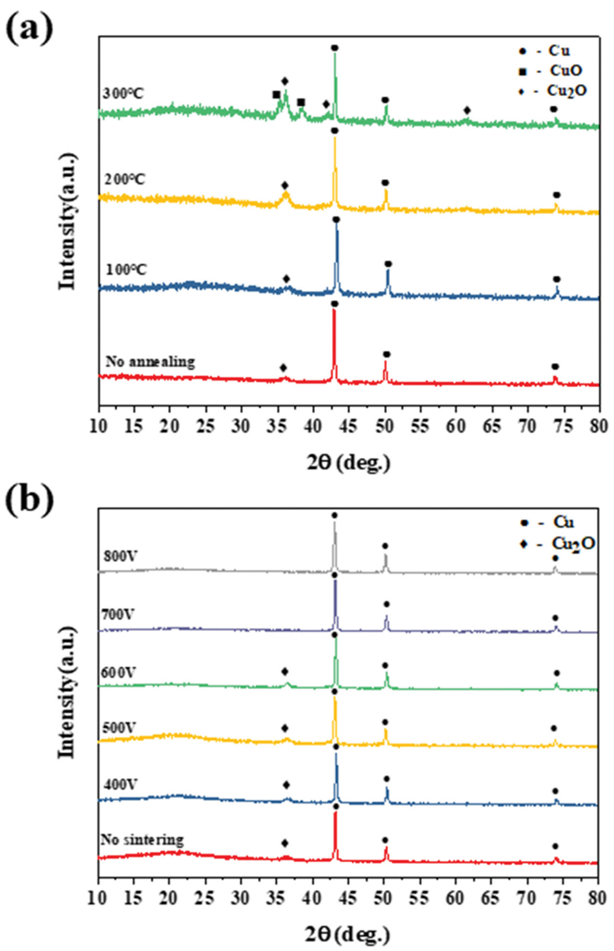

Fig. 4. XRD patterns of ink-jet printed conductive layer using PVP-added nano Cu ink (a) after annealing process (100°C, 200°C and 300°C) and (b) after IPL flash sintering (irradiation voltage: 400 V to 800 V, on time: 10 ms, single-pulse).

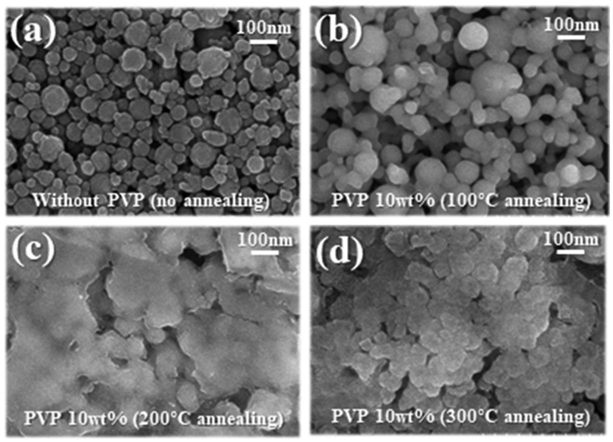

Fig. 5. SEM images of Cu NP ink after annealing at (a) no annealing, (b~d) with PVP after annealing at 100°C, 200°C and 300°C.

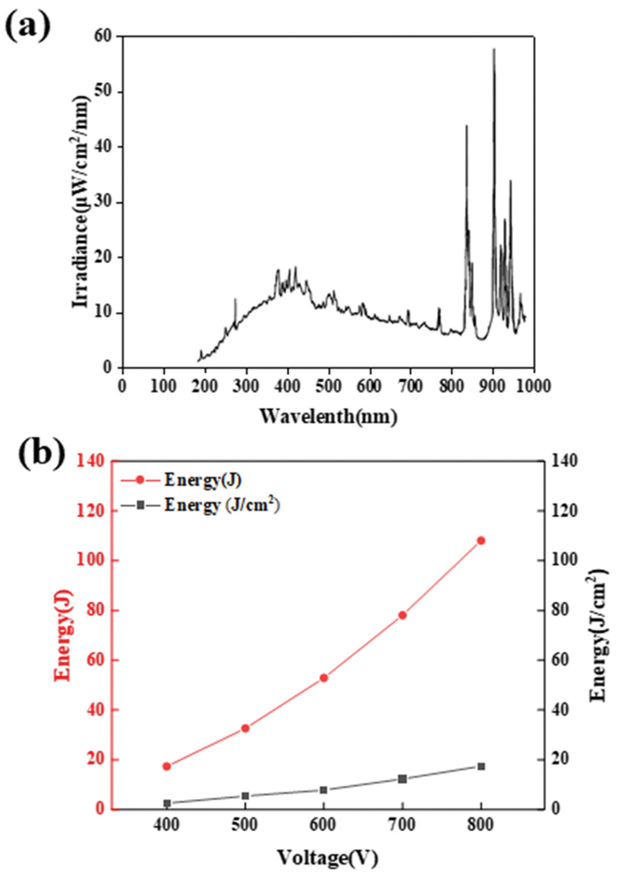

Fig. 6. Typical instantaneous spectral distribution of (a) irradiance and (b) single-pulse energy generated by IPL xenon lamp.

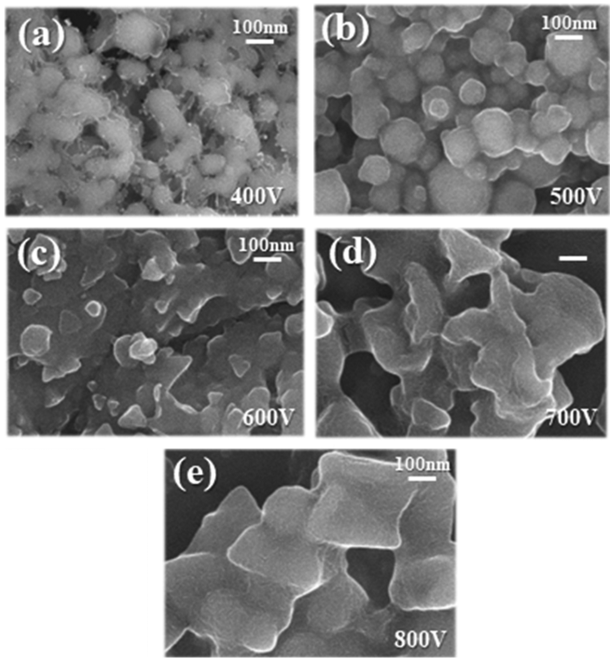

Fig. 7. SEM images of ink-jet printed conductive layer using PVP-added nano Cu ink after IPL flashing sintering: (a) 400 V, (b) 500 V, (c) 600 V, (d) 700 V and (d) 800 V.

리잉크를 100°C에서 어닐링 하였을 경우 열에 의한 재산화는 발생하지 않으며, 이는 Fig. 5(b)에서 PVP가 나노 구리의 산화막 위에 캡핑되어 표면안정제 및 환원제 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있다[19,20]. 200°C에서 어닐링 한 후 Cu_2O의 피크는 36.4°에서 증가하였으며, 이는 Fig. 5(c)에 SEM 분석을 통하여 150°C의 녹는점을 가지는 PVP가 어닐링 공정에서 녹으며 열에 의한 산화가 진행되는 것을 확인할 수 있다. 300°C 어닐링 조건에서 Cu_2O XRD 회절 피크 강도는 더욱 증가하였으며, CuO의 35.2°, 37.8° 피크와 Cu_2O의 61.7°의 새로운 피크가 나타났다. 이는 Fig. 5(d)의 결과에서 218°의 끓는점을 가지는 PVP가 증발하여 열에 의한 산화가 진행되는 것을 알 수 있다. 따라서 100°C 어닐링 조건에서 이후 IPL 광소결 공정을 진행할 때 가장 최적화된 조건임을 확인하였다.

Figure 6은 전도성 나노 구리 잉크의 광소결 공정에 이용되는 제논램프의 단위면적당 조사되는 방사조도(irradance)와 광에너지를 보여주고 있다. Figure 6(a)에서 방사 조도는 0 nm에서 1000 nm까지의 파장대를 측정하였으며 800 nm에서 1000 nm까지의 자외선 영역의 특성이 우수한 것을 확인하였다. Figure 6(b)은 에너지측정기를 이용하여 z축의 값을 5 mm로 고정한 후 조사시간을 10 ms 단일펄스로 1회 조사하여 400 V에서 800 V까지의 전압을 인가하였을 때의 에너지를 계산하였다. 각각의 조사에너지는 19.7 J에서 112.4 J까지의 값을 나타냈으며 J/cm²로 계산하였을 때 2.5 J/cm²에서 17.4 J/cm²의 에너지를 가지는 것을 확인하였다.

Figure 7은 IPL 광소결의 인가 전압을 400 V에서 800 V로 변화시켰을 때 광경화된 실리카 절연층 위에 프린팅된 전도성 나노 구리 전도층의 SEM 분석결과이다. 앞서 Fig. 4(b)의 결과에서 XRD의 Cu_2O(36.4°) 회절 피크는 400 V 조건에서 구리 산화막이 PVP에 의하여 환원되어 회절강도가 감소하고 있으며, IPL 인가전압 700 V 조건에서 Cu_2O(36.4°)가 Cu 완전하게 환원되어 회절피크가 사라진 것을 확인하였다. Figure 7 결과에서 (a) 400 V, (b) 500 V, (c) 600 V로 인가전압이 증가하면서 IPL 광소결에 의한 나노 구리 입자간 네킹(necking) 현상이 발생하는 것이 관찰되었으나, 에너지가 충분하지 않아 IPL 광소결에 의한 구리 입자의 환원이 완전하게 진행되지 않은 것을 알 수 있다. 반면에 700 V, 800 V 인가전압으로 IPL 광소결 진행 시 충분한 에너지가 잉크젯 프린팅 나노 구리 배선에 공급되면서 나노 구리의 입자간 네킹이 더욱 활성화되어 구리 입자 대부분이 소결된 것을 알 수 있다.

Figure 8은 IPL 광소결의 인가전압 변화에 따른 잉크젯 프린팅 전도성 나노 구리 미세회로의 저항값 측정 결과를 보여주고 있다. 결과에서 인가전압 400 V, 500 V,

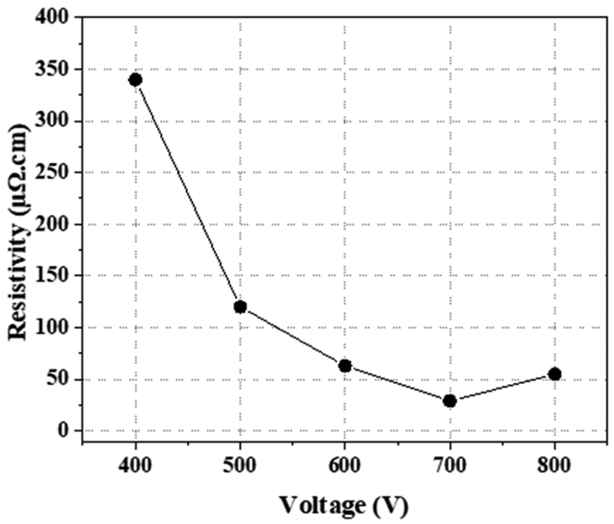

Fig. 8. Resistivity of ink-jet printed conductive layer using PVP-added nano Cu ink after IPL flashing sintering (irradiation voltage: 400 V to 800 V).

600 V로 광소결한 후 저항값은 각각 340 μΩ·cm, 120 μΩ·cm, 63 μΩ·cm로 측정되었다. 인가전압이 증가하여 공급되는 에너지가 커짐에 따라 구리표면 산화막이 환원되어 저항이 낮아지는 경향이 나타나고 있다. 그러나 600 V까지 인가전압 조건에서는 광소결이 효과적으로 이루어지지 않아 구리 입자간 네킹이 일어나지 않아서 상대적으로 저항값이 높은 경향을 보였다. 반면에 700 V 이상으로 인가전압이 증가하면서 잉크젯 프린팅 구리 배선의 저항값은 29 μΩ·cm, 55 μΩ·cm로 급격하게 낮아지는것이 확인되었는데, 이는 구리표면 산화막의 완전한 환원과 구리 입자 간의 네킹이 효과적으로 발생하면서 낮은 저항값을 보이는 것을 확인하였다. 또한 800 V의 인가전압에서 IPL 광소결 진행 시 과도한 에너지로 인해 국부적으로 구리 배선의 박리 현상이 발생하여 저항이 소폭 증가하는 경향이 관찰되었으며, 기존의 G.H. Oh에 연구결과와 비교했을 때 유사한 전도체 저항값을 얻을 수 있었다[21]. Table 2는 IPL 광소결의 인가전압 변화에 따른 광경화 나노 실리카 절연층에 프린팅된 전도층의 접착력 측정 결과를 보여주고 있다. 시편 당 접착력 측정은 3회 반복하여 접착 내구성을 평가하였으며, 결과에서 나타낸 바와 같이 나노 구리 배선의 접착력은 인가전압 변화 및 접착력 측정횟수에 영향을 받는 것을 확인하였다. 인가전압이 700 V까지 증가함에 따라 광경화된 실리카 절연층에 대한 나노 구리 전도층의 접착력이 점차적으로 증가하는 것을 확인하였다. 반면에 800 V의 조건에서는 접착력이 현저히 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 원인은 과도한 광조사 에너지로 인하여 구리 입자 간 소결이 효과적으로 진행되지만 광경화된 실리카 절연층과 구리 전도층간의 접착력은 감소하여 박리 현상이 나타나기 때문이다. 따라서 700 V 인가전압에서 IPL 광소결을 진행되었을 경우 잉크젯 프린팅 나노 구리 전도층의 우수한 저항 특성과 더불어 광경화 실리카 절연층과의 우수한 접착력을 갖는 것을 확인하였다.

4. 결　론

본 연구에서는 광경화성 나노 실리카 잉크와 전도성 나노 구리잉크를 합성하고 잉크젯 헤드의 구동조건을 최적화하여 3차원 복합구조체를 제조한 후 절연층과 전도층의 전기적, 기계적 특성에 대해 분석하였다. 잉크젯 3D 프린팅으로 3차원 적층 제조된 절연층은 표면 개질된 나노 실리카 잉크에 접촉각과 적층성 향상을 위해 음이온성 계면활성제를 이용하여 수계 용매와 광경화 모노머를 복합화한 후 소수성으로 표면개질된 기판에서 70.9^o 접촉각 특성을 나타냈다. 프린팅된 나노 실리카 잉크는 385 nm의 UV 파장대에서 광경화하였으며, 65.3 %의 전환율을 가졌다. 적층된 절연층은 가로와 세로 10 × 10 mm, 높이 174.3 μm이며, 2.43 × 10^{13} Ω·cm의 저항값을 나타내었다. 절연층 위에 프린팅된 나노 구리잉크 전도층의 토출 특성, 기계적, 물리적 특성을 위하여 DEG와 에탄올을 첨가하여 유변학적 거동과 구동조건을 멀티펄스를 통하여 최적화하였으며, IPL 광소결을 위해 나노 구리잉크에 PVP를 10 wt% 농도를 첨가하여 제조되었다. 제조된 잉크는 잉크젯 헤드에서 토출되는 액적 간격을 50 μm에서 300 μm로 제어하였으며, 프린팅된 미세회로는 100^{o}C로 어닐링한 후 700 V로 IPL 광소결하였다. 환원이 완료된 구리 잉크는 29 μΩ·cm의 저항값과 5B의 우수한 접착력 특성을 확인하였다. 결과적으로 잉크의 유변학적 거동과 구동조건을 최적화한 후 잉크젯 3D 프린팅한 결과 위성드랍이 없는 구형의 액적과 잉크의 퍼짐 현상이 억제된 결과를 얻을 수 있었고, 경화 및 소결 공정시 기계적, 전기적 특성이 우수한 결과를 가지는 절연층과 전도층의 복합구조체를 제조하였다.

Table 2
Adhesion strength results of ink-jet printed conducting layer with PVP-added nano Cu ink after IPL flashing sintering (ASTM D3359)

	400 V			500 V			600 V			700 V			800 V		
Cycle	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Adhesion	4B	3B	1B	4B	4B	3B	5B	5B	4B	5B	5B	5B	3B	1B	0B

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부와 중소기업벤처부에서 지원하는 월드클래스 300 프로젝트 기술개발지원사업(S2641323)으로 수행된 연구 결과입니다.

References

[1] J. Brünahl and A.M. Grishin, "Piezoelectric shear mode drop-on-demand inkjet actuator", Sensors and Actuators A: Physical 101 (2002) 371.

[2] A.U. Chen and O.A. Basaran, "A new method for significantly reducing drop radius without reducing nozzle radius in drop-on-demand drop production", Physics of Fluids 14 (2002) L1.

[3] C. Check, R. Chartoff and S. Chang, "Inkjet printing of 3D nano-composites formed by photopolymerization of an acrylate monomer", React. Funct. Polym. 97 (2015) 116.

[4] J.B. Szczech and C.M. Megaridis, "Fine-line conductor manufacturing using drop-on demand PZT printing technology", IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing 25 (2002) 26.

[5] H.S. Kim, J.S. Kang, J.S. Park, H.T. Hahn and H.C. Jung, "Inkjet printed electronics for multifunctional composite structure", Composites Science and Technology 69 (2009) 1256.

[6] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou and D. Hui, "3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective", Composites Part B: Engineering 110 (2017) 442.

[7] S.J. Leigh, R.J. Bradley, C.P. Purssell and D.R. Billson, "A simple, low-cost conductive composite material for 3D printing of electronic sensors", PloS One 7 (2012) e49365.

[8] A. Martınez-Arias, M. Fernández-Garcıa and O. Gálvez, "Comparative study on redox properties and catalytic behavior for CO oxidation of CuO/CeO_2 and $CuO/ZrCeO_4$ catalysts", J. Catalysis 195 (2000) 207.

[9] J. Ryu, H.S. Kim and H.T. Hahn, "Reactive sintering of copper nano particles using intense pulsed light for printed electronics", J. Electron. Mater 40 (2011) 42.

[10] W.S. Han, J.M. Hong, H.S. Kim and Y.W. Song, "Multi-pulsed white light sintering of printed Cu nano inks", Nanotechnology 22 (2011) 395.

[11] S.K. Song, J.H. Hwang and K.R. Ha, "Spectroscopic analysis of silica nanoparticles modified with silane coupling agent", Korean Chem. Eng. Res. 49 (2011) 181.

[12] J.W. Lee, S. Nahm, K.T. Hwang, J.H. Kim and K.S. Han, "The effect of silica composite properties on DLP-stereolithography based 3D printing", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 29 (2019) 54.

[13] J.Y. Lee, J.H. Lee, J.H. Park and S. Nahm, "Formulation and ink-jet 3D printability of photo curable nano silica ink", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 29 (2019) 345.

[14] J.H. Oh and S.Y. Lim, "Precise size control of inkjet-printed droplets on a flexible polymer substrate using plasma surface treatment", J. Micromech. Microeng. 20 (2009) 015030.

[15] K.C. Wu and J.W. Halloran, "Photopolymerization monitoring of ceramic stereolithography resins by FTIR methods", J. Mater. Sci. 40 (2005) 71.

[16] Y. Guo, H.S. Patanwala and B. Bognet, "Inkjet and inkjet-based 3D printing: connecting fluid properties and printing performance", Rapid Prototyp. J. 23 (2017) 562.

[17] E. Saleh, P. Woolliams, B. Clarke and A. Gregory, "3D inkjet-printed UV-curable inks for multi-functional electromagnetic applications", 3D Print Addit Manuf 13 (2017) 143.

[18] B. Derby, "Inkjet printing of functional and structural materials: fluid property requirements, feature stability, and resolution", Annu. Rev. Mater. Res. 40 (2010) 395.

[19] Y. Jianfeng, Z. Guisheng and H. Anming, "Preparation of PVP coated Cu NPs and the application for low-temperature bonding", J. Mater. Chemistry 21 (2011) 15981.

[20] K.M. Koczkur, S. Mourdikoudis and L. Polavarapu, "Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis", Dalton Transactions 44 (2015) 17883.

[21] G.H. Oh, H.J. Hwang and H.S. Kim, "Effect of copper oxide shell thickness on flash light sintering of copper nanoparticle ink", Rsc Advances 7 (2017) 17724.