건식법으로 1-Octanethiol 코팅한 Cu 나노 분말 잉크의 잉크젯 인쇄 기술 적용

허재학 · 박신영 · MD. Mominul Haque · 이선영*
한양대학교 금속재료공학과

Inkjet Printing Using Cu Nano Powder Ink Coated with 1-Octanethiol in Dry Method

Jaehak Her, Shinyoung Park, MD. Mominul Haque, and Caroline Sunyong Lee*
Division of Metallurgy and Material Engineering, Hanyang Univ. 55 Hanyangdaehak-ro,
Sangnok-gu, Ansan-si, kyeonggi-do 426-791, Korea

(Received May 20, 2011; Revised June 3, 2011; Accepted June 15, 2011)

Abstract Inkjet printing was successfully done using Cu nano powder ink after these Cu nano powders were dry-coated with 1-octanethiol for oxidation prevention. 1-octanethiol, which is Self-Assembled Multi-layers (SAMs), was coated approximately 10-nm thick on the surface of Cu nano powders. 1-Octanol, which has the same chain length as that for 1-octanethiol, was used as a solvent to make the ink for inkjet printing. As a result, the fabricated ink was dispersed for about 4 weeks, and after printing and heat treatment at 350°C for 4 hours, the resistivity for the printed pattern was measured to be $1.15 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$.

Keywords : Inkjet, Cu Powder, 1-Octanethiol Coating, 1-Octanol

1. 서 론

Inkjet printing 기술은 현재 사용되고 있는 Photolithography 공정을 경제적, 기술적으로 대체할 수 있는 기술로 각광받고 있다[1]. Photolithography 공정은 현재 많은 연구가 진행되어 왔고 대량생산 면에서 장점이 있으나, 공정이 복잡하며 유해한 화학 약품을 많이 사용하고 장비 비용 또한 매우 높다. 하지만 Inkjet printing 기술은 이러한 공정을 간소화 할 수 있고 유해한 화학 약품의 사용도 줄일 수 있을 뿐만 아니라 RFID, PCB, 디스플레이, 태양전지나 바이오 분야 등 다양한 분야에 응용이 가능하다[2-5]. 구리는 뛰어난 열 전도성과 전기 전도도로 그 중요성이 커지고 있는 물질임에도 불구하고 구리 분말은 대기 중에 노출 시 CuO , Cu_2O 등으로 쉽게 산화되는 결정적인 단점을 갖고 있어 여러 분야에서 사용

이 어렵다[6-7].

이러한 문제를 해결하기 위하여 본 연구에서는 Alkanethiol($\text{CH}_2(\text{CH}_3)_n\text{SH}$)족의 하나인 1-octanethiol ($\text{CH}_2(\text{CH}_3)_7\text{SH}$)을 이용하여 건식 코팅 방법인 VSAMs (Vaporized Self-Assembled Multi-layers)을 이용하여 Cu 나노분말 표면에 코팅하여 산화 방지막을 형성하였다. 현재 사용하고 있는 분말의 코팅 방법은 주로 습식법을 이용하고 있으나 공정시간이 길며 유해한 용매의 사용으로 환경에 좋지 않다. 따라서 본 연구에서는 습식법에 비하여 폐기물이 적게 발생하며 공정 시간이 비교적 짧고 분말을 건식방법으로 제조시에 In-situ 공정에 적합한 건식법을 이용한 코팅을 실시하였다[6, 7]. 그리고 Ink의 분산 안정성을 확보하기 위하여 1-octanethiol과 성질이 비슷한 1-옥탄올을 용매로 이용하였다.

1-octanethiol은 구리 나노분말 표면에 자기조립박

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-400-5221; E-mail : sunyonglee@hanyang.ac.kr]

막을 형성하여 약 35일까지 산화를 방지하는 것으로 알려져 있다. 이 자기조립박막은 Cu-S 결합을 통해 형성되며 박막의 두께는 4~10 nm로 코팅 조건에 따라 조절이 가능하다. 그리고 1-octanethiol의 인화점은 68°C, 끓는점은 197°C로 200°C이하 이기 때문에 구리 나노 분말로부터 저온에서 제거가 용이하다[6, 7].

한편 1-옥탄올은 그 분자 구조와 특성이 1-octanethiol과 매우 유사하고, 인화점은 80°C, 끓는점은 196°C로 1-octanethiol과 마찬가지로 가열공정 중의 저온에서 제거가 용이하다. 또한 1-octanethiol과 1-옥탄올 같은 aliphatic 체인계열의 화합물은 CH_3 체인의 길이가 길어지면 무극성의 성질을 갖는 특성이 있으며, 위 두 화합물은 상온에서 액상으로 존재한다. 이에 1-octanethiol 코팅된 구리 나노분말과 1-옥탄올이 무극성의 액상 혼합과 같은 상태로 분산에 유리하게 작용 할 것으로 생각하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말 코팅방법

실험은 100 nm급 polyol 법으로 제조한 구리 나노분말을 사용하였다. Polyol법은 CuSO_4 와 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 diethylene glycol 내에서 반응 시켜 구리 나노분말을 제작하는 방법이다. 먼저 diethylene glycol 223.7 g에 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 0.36 g과 1.6 g의 PVP를 넣고 160°C까지 가열하고, 1 g의 CuSO_4 를 27.4 ml De-Ionized water에 녹인 용액을 일정한 속도로 주입한다. 이후 반응 온도를 130°C로 하여 1시간 동안 반응시킨다. 이렇게 만들어진 구리 나노분말 용액을 메탄올과 톨루엔을 이용하여 여러 번 세척하고, 고순도 Ar 분위기의 글로브 박스 내에서 건조하여 얻은 분말을 실험에 사용하였다. 코팅은 그림 1의 장비를 이용하여 진행하였다. 지정된 진공도(2.0×10^{-2} torr)에 도달하면 소스 밸브가 열리면서 분말 용기 안으로 1-octanethiol이 기화하여 들어오게 된다. 이때 산화되지 않은 구리 나노분말 표면 위에 1-octanethiol 자기조립박막을 형성하게 된다[6-7, 9-10].

2.2. 잉크 제조 방법

코팅이 끝난 구리 분말을 준비한 후 0.457 g의 Cu 나노분말과 4.113 g의 1-옥탄올을 혼합하여 10 wt% 잉크를, 0.587 g의 Cu 나노분말과 2.348 g의 1-옥탄올

Fig. 1. Schematic of coating equipment.

을 혼합하여 20 wt% 잉크를 제조하였다. 분량에 맞게 혼합한 잉크를 약 1분간 흔들어 준 다음 약 30 분간 초음파를 이용하여 분산을 실시하였다.

2.3. 인쇄 방법

인쇄에 사용한 프린터는 압전 방식의 DOD(Demand On Drop) 프린터로 Dimatix Materials Printer DMP-2800(Dimatix Inc, CA, USA)를 사용하였고 노즐의 크기는 21.5 μm 이다. 인쇄 간격은 1270 dpi로 하여 상온에서 진행하였으며 20.0×1.5 mm 크기의 배선을 인쇄하였다. 전압은 24~28V, 기관은 유리기관을 사용하였다.

2.4. 열처리 방법

열처리는 고순도 수소 분위기(0.5 liter/min)에서 진행하였다. 승온 속도는 분당 5°C를 유지하였다. 구리 나노분말 표면에 코팅한 유기물 및 용매를 제거하기 위해서 200°C에서 1시간 유지하였다. 이는 1-옥탄올의 끓는점인 196°C를 기반으로 적용하였다. 최종 열처리는 350°C에서 4시간 동안 유지하였다. 냉각속도는 분당 2°C를 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅 결과

TEM을 통해서 코팅막의 두께를 측정하였다. 그림 2를 보면 코팅막은 약 10 nm 두께이며 회절 패턴을 통하여 산화되지 않은 구리 위에 형성 되었음을 확인할 수 있다.

또한 XPS 분석을 통해 1-octanethiol의 코팅 여부

Fig. 2. TEM image for 100 nm-sized Cu powders after coating.

Fig. 3. XPS analysis of Cu powders after coating.

를 확인하였다. 그림 3을 보면 Cu-S 결합을 의미하는 162 eV 근방의 피크가 확인할 수 있는 것으로 보아 구리 분말에 1-octanethiol 코팅막이 성공적으로 형성 되었음을 확인할 수 있다[6, 7].

3.2. 잉크의 특성

잉크는 구리 나노분말의 함유비 10 wt%와 20 wt%

두 종류를 제작하였다. 10 wt%의 경우 점도가 8.35 cP, 접촉각이 약 20°로 분산 안정기간은 약 4주 정도였다. 반면 20 wt%의 경우 점도가 7.89 cP, 접촉각이 12°, 분산 안정기간이 약 3주 정도였다. Turbiscan(Formulation Model Turbiscan Lab.)을 이용하여 10 wt% 잉크의 분산 안정기간을 확인 한 결과 약 28일 정도 경과 하였을 때 잉크 상층부의 투과율에 변화가 일어났다. 이는 잉크 상층부에 분산 되어있던 분말의 양이 감소하였음을 의미하며, 분산 안정도가 낮아졌음을 의미한다. 이 기간에 잉크의 구리 나노분말이 확연히 가라앉는 모습을 보이지는 않지만 분산 안정도가 감소하였으므로 10 wt% 잉크의 분산 안정기간을 약 4주로 확인하였다. 다른 용매로 실험한 결과 에탄올, 메탄올, 부탄올의 경우 분산 안정기간은 약 1~2일 정도였다.

이들 결과를 비교 해보면 -CH₃ 체인의 길이가 상대적으로 긴 1-옥탄올의 분산 안정기간이 긴 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여 CH₃ 체인의 길이가 분산 안정기간에 영향을 미치는 것으로 생각 할 수 있다.

잉크 내의 구리의 함량에 따라 점도와 접촉각이 감소하는 경향이 보이거나 크게 차이가 없는 것으로 보아 10 wt%와 20 wt%에서는 구리의 함량이 점도와 접촉각에 미치는 영향이 작다고 볼 수 있다.

용매가 구리의 소결 전에 제거 되는 것을 확인하기 위하여 TG/DTA 분석을 실시하였다. 그림 4를 보면 약 80°C에서 질량이 빠르게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 1-옥탄올의 인화점인 80°C에서 1-옥탄올이 빠르게 기화하여 제거되는 것으로 보인다. 또한 질량의 감소는 150°C 이전에 대부분 이루어지는 것

Fig. 4. TG/DTA analysis for 10 wt% Cu Ink with 1-Octanol Solvent.

으로 보아 이 구간에서 대부분의 1-옥탄올과 1-octanethiol이 제거되는 것으로 예측할 수 있다. 이는 구리의 예상 소결온도인 350°C 이전의 온도로, 소결 전에 유기물을 모두 제거할 수 있음을 의미한다.

3.3. 열처리 후 배선의 특성

열처리 후 1-octanethiol 코팅이 제거된 것을 확인하기 위해 XPS 분석을 실시하였다. 그림 5를 보면 162 eV 부근에 Cu-S 결합을 나타내는 피크가 없는 것을 확인 하였고 이를 통하여 1-octanethiol이 배선 형성 과정에서 성공적으로 제거되었음을 알 수 있다[6, 7].

Fig. 5. XPS analysis after heat treatment.

또, 소결 거동의 상태와 전기적 특성을 확인하기 위하여 SEM을 이용하였고 4-point-probe와 alpha-step을 이용하여 저항과 두께를 측정하였다.

그림 6을 보면 입자성장과 목 성장이 일어난 것을 확인할 수 있다. 또한 10 wt% 패턴의 소결 거동 상태가 20 wt%에 비하여 조금 더 좋은 것을 확인 할 수 있다. 그러므로 350°C 수소 분위기에서 100 nm 급 구리를 어느 정도 소결 거동을 보이는 것으로 생각할 수 있다.

Alpha-step을 이용하여 두께를 측정한 결과 10 wt% 패턴의 평균 두께는 1.3 μm , 20 wt%는 1.4 μm 로 크게 차이가 나지 않았다.

4-point-probe를 이용하여 측정한 sheet resistance는 10 wt% 패턴이 $8.85 \times 10^{-2} \Omega/\square$, 20 wt%는 $1.44 \times 10^{-1} \Omega/\square$ 로, 10 wt% 패턴이 조금 더 낮게 나왔다. 이는 SEM을 통하여 관찰한 소결 상태를 보았을 때 10 wt% 패턴이 목 성장이 잘 되어 있고 입자 성장도 더 커진 것을 원인으로 볼 수 있다. 인쇄 시에 높은 질량 비라 할 지라도 잉크 내에 있는 분말의 분산 상태에 따라서 인쇄한 패턴의 분말 밀도가 달라질 수 있다. 20 wt%의 경우 인쇄 시 잉크의 분산 상태가 10 wt%에 비해 민감하게 변하기 때문에 인쇄한 패턴의 분말 밀도가 10 wt%에 비해 낮아서 입자성장 및 목성장이 잘 이루어지지 않아 sheet resistance가 20 wt%에서 10 wt% 용액보다 높은 것으로 예상 된다.

Fig. 6. SEM images after heat treatment, printed pattern for 10 wt% ink, (a), (b) and (c), for 20 wt% ink, (e), (f) and (g).

4. 결 론

본 연구에서는 100 nm급 구리 나노분말 표면에 10 nm급 자기조립박막을 건식법으로 코팅하였다. 분말을 1-octanol 용매와 혼합하여 10 wt%와 20 wt%의 잉크를 제작하였고, 제작한 잉크의 분산 안정기간이 각각 약 3주 이상, 약 4주 이상임을 확인하였다. 이러한 잉크의 점도가 약 8 cP 정도로 인쇄에 적합함을 확인하였다.

잉크의 분산 안정기간을 실험한 결과, 알코올에서 CH₃ 체인의 길이와 분산 안정기간이 연관되어 있음을 확인하였다. 비교적 CH₃ 체인의 길이가 긴 1-옥탄올이 CH₃ 체인의 길이가 짧은 메탄올, 에탄올, 부탄올에 비하여 매우 긴 분산 안정기간을 보였다.

350°C 수소 분위기에서 열처리 후 입자 성장과 목 성장을 확인하였으며, 비저항이 $1.15 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ 로 벌크 구리의 $1.67 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ [8] 보다 약 7배 정도 높은 것을 확인하였다. 이것은 잉크와 열처리 조건의 최적화로 그 차이를 줄일 수 있을 것으로 본다.

이 결과를 바탕으로 1-Octanethiol 건식 코팅 방법과 1-옥탄올 용매 잉크를 잉크젯 인쇄 기술에 적용할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 지식경제부의 재원으로 산업원천기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다

(과제번호 10030038).

충북대학교 이기라 박사님, KETI 김영석 박사님, 나노기술의 이동진 연구소장님, 박중학 과장님, 한양대학교 조용우 교수님, 이병국 연구원님, 윤연희 연구원님의 지원에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] J. Bharathan and Y. Yang: Appl. Phys. Lett., **72** (1998) 2660.
- [2] T. Kawase, S. Moriya, C. J. Newsome and T. Shimoda: Japan. J. Appl. Phys., **44** (2005) 3649.
- [3] T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu and J. C. Sturm: Appl. Phys. Lett., **72** (1998) 519.
- [4] E. Tekin, P. J. Smith, S. Hoeppener, A. M. J. van den Berg, A. S. Sussha, A. L. Rogach, J. Feldmann and U. S. Schubert: Adv. Funct. Mater., **17** (2007) 23.
- [5] R. A. Street, W. S. Wong, S. E. Ready, M. L. Chabinyc, A. C. Arias, S. Limb, A. Salleo and R. Lujan: Mater. Today, **9** (2006) 32.
- [6] M. R. Seong, J. Kwon, G. Y. Lee, D. K. Kim, Y. S. Kim and C. S. Lee: Applied Surface Science, **256** (2010) 2332.
- [7] J. H. Kwon, S. Y. Park, T. H. Lee, J.-M. Yang and C. S. Lee: Applied Surface Science, **257** (2011) 5115.
- [8] R. E. Hummel: in Electronic Properties of Materials, Springer, New York, NY (2000).
- [9] R. Desikan, S. Armel, H. M. Meyer III and T. Thundat: Nanotech., **18** (2007) 424028.
- [10] D. A. Hutt and C. Liu: Appl. Surf. Sci., **252** (2005) 400.