초발수 현상을 이용한 나노 잉크 미세배선 제조

손수정 · 조영상^a · 나종주 · 최철진*

한국기계연구원 부설 재료연구소, ^a한국산업기술대학교 생명화학공학과

Fabrication of Micro Pattern on Flexible Substrate by Nano Ink using Superhydrophobic Effect

Soo-Jung Son, Young-Sang Cho^a, Jong Joo Rha, and Chul-Jin Choi*

Korea Institute of Materials Science, Changwon, 641-010, Korea

^aKorea Polytechnic University, Siheung-si, 429-793, Korea

(Received March 8, 2013; Accepted April 18, 2013)

Abstract This study is carried out to develop the new process for the fabrication of ultra-fine electrodes on the flexible substrates using superhydrophobic effect. A facile method was developed to form the ultra-fine trenches on the flexible substrates treated by plasma etching and to print the fine metal electrodes using conductive nano-ink. Various plasma etching conditions were investigated for the hydrophobic surface treatment of flexible polyimide (PI) films. The micro-trench on the hydrophobic PI film fabricated under optimized conditions was obtained by mechanical scratching, which gave the hydrophilic property only to the trench area. Finally, the patterning by selective deposition of ink materials was performed using the conductive silver nano-ink. The interface between the conductive nanoparticles and the flexible substrates were characterized by scanning electron microscope. The increase of the sintering temperature and metal concentration of ink caused the reduction of electrical resistance. The sintering temperature lower than 200°C resulted in good interfacial bonding between Ag electrode and PI film substrate.

Keywords: Superhydrophobic surfaces, Conductive nano-inks, Electrode patterning, Flexible substrate

1. 서 론

최근 전자산업 분야에서는 다기능, 고성능이면서 고신뢰성을 갖는 제품에 대한 요구와 그러한 제품군의 소형화 및 경량화에 대한 요구가 커지면서 신공정 기술 개발과 신소재에 대한 연구에의 관심이 집중되고 있다. 이것은 유연기판을 이용한 soft electronics에 대한 수요가 급증하고, 이를 이용한 소자 제조를 위한 인쇄기술과 전자기술이 합쳐진 인쇄전자 기술이 새로운 산업기술 영역으로 각광받고 있기 때문이다. 또한 이를 실현시킬 수 있는 주요 기술 중 하나인 미세 패터닝 형성 공정에 대한 많은 연구가 진행되고 있고 주목받고 있기 때문이기도 하다[1-4].

기존의 반도체 산업 등에서의 미세 배선 형성은 복잡한 과정의 photo-lithography 공정을 기반으로 하고 있다. 즉,

금속증착, PR (photo resist) 도포 및 노광과 현상 단계를 거치고 식각 공정 등을 사용하여 이루어진다. 때문에 고가의 정밀한 노광 설비와 고진공 시스템 등이 반드시 요구될 뿐만 아니라, 금속배선을 식각하는 공정의 기술적 한계로 인한 미세 배선의 선평도 제한적이다[5]. 또한 식각 공정 중에 발생하는 재료 손실 및 환경에 유해한 폐기물이 발생한다는 단점도 있다. 반면, 본 연구에서의 금속배선은 식각 방법이 아닌 초발수층에 패터닝하는 방식에 의해 회로 패터를 구성하는 금속배선의 형상이 결정되므로 금속배선을 식각하는 공정의 기술적 한계를 해결할 수 있고, 10 μm 이하의 배선폭을 갖는 미세배선을 형성하는 것이 가능하다. 또한 초발수 특성의 유연기판에 형성시킨 패터닝에 전도성 잉크를 충전하고, 건조·소결하는 것으로 미세배선이 형성되는 방법이므로 간결하며 청정한 공정이라

*Corresponding Author : Chul-Jin Choi, TEL: +82-55-280-3532, FAX: +82-55-280-3289, E-mail: cjchoi@kims.re.kr

할 수 있다[6, 7].

이와 같이 본 연구에서는 유연기판을 이용한 소자 제작에 활용될 수 있는 금속 배선 형성기술로써, 초발수 특성을 부여한 polyimide(PI) 기판에 트렌치를 형성하고, 트렌치 부위에만 전도성 잉크가 선택적으로 충전되는 미세 배선화 기술에 관한 새로운 공정을 개발하고자 하였다. 여기에 구현되어진 배선의 잉크로는 Ag 나노 입자 잉크를 사용함으로써 비교적 낮은 온도에서 우수한 전기적 물성을 얻을 수 있고, 소성 조건에 따른 배선과 기판 간 접합 계면의 관찰을 통하여 접합면 건전성이 확보되는 신뢰성 높은 패턴을 구현하고 그 특성을 고찰하고자 하였다[8-11].

2. 실험방법

유연 기판 재료로는 고분자 기판 중에서 상대적으로 높은 내열성을 가진 polyimide 필름(UBE, Japan)을 이용하였고, 배선형성을 위한 전도성 나노 잉크는 수분산된 silver 잉크(평균입도 200 nm, (주)파루)를 이용하였다. 그림 1은 본 연구에서 제안한 초발수 유연기판을 이용한 미세 배선 형성 공정이다. 플라즈마 표면 처리 장치에서 O_2 및 CHF_3 등의 두 가지 가스를 이용하여 유연 기판의 표면 식각과 표면 불소기 코팅을 통해 두께 50 μm 의 PI 필름 표면에 초발수성을 부여하였다. 반응 가스 O_2 를 300 sccm으로 흘려주면서 기판에 57V의 전압을 인가하는 조건의 표면 에칭과정을 10분 동안 실시하였고, 순차적으로 실시한 소수화 과정은 CHF_3 가스를 200 sccm 공급하면서 72V의 전압을 인가하는 조건으로 20분간 실시하였다. 초발수 표면처리가 완료된 기판의 초발수 특성을 확인하기 위하여 접촉각 측정 장치(Dynamic Contact Angle; SEO)를 이용하여 접촉각 측정을 수행하였다. 그리고 초발수 PI 기판에

Fig. 1. Schematic diagrams for patterning of electrode on substrate by controlled deposition of aqueous conductive ink.

트렌치를 형성하여 트렌치 영역에만 소수성을 제거함으로써, 수계의 평균입도 200 nm 인 나노 Ag 잉크가 트렌치에만 선택적으로 충전 되도록 하는 방법으로 미세배선을 형성시켰다. PI 기판 상의 트렌치는 스크래치 테스터 (Scratch tester; T&L Tech.)의 200 μm 직경의 다이아몬드 팁을 이용하여 5 N의 압력으로 형성한 10 mm(l) $\times$ 200 μm (w) 패턴이며, 이때 표면의 물리적 변형이 가해진 영역인 트렌치 부분만 초발수성을 잃고 친수화 된다. PI 기판에 형성시킨 전도성 나노 금속 배선의 소성온도에 따른 전기적 특성 및 미세구조의 변화를 살펴보기 위하여, 온도 150~400°C, 대기 중에서 1시간 동안 소성하는 조건으로 특성 분석 샘플을 준비하였다. 전기 저항(Ω)을 측정하여 온도 증가에 따른 전기적 특성 변화를 살펴보고, 주사전자현미경(FE-SEM; Jeol)을 이용한 소성 전·후의 금속 배선 표면 관찰을 통해 미세 구조의 특성 분석을 수행하였다. 단면연마기(Cross Section Polisher; IB 09020CP, Jeol)를 이용한 마이크로 단면 가공 후 주사전자현미경 관찰을 통하여 소성 조건별 배선과 PI 필름 간 경계면의 접합상태를 확인하는 것으로 계면 건전성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

초발수 표면을 구현하기 위한 기술은 나노 돌기와 소수성 물질을 표면에 형성시킴으로써 소수성을 가지는 표면이 형성되도록 하는 기술로써, 접촉각이 150° 이상의 초소수성을 가지는 표면에서는 물방울이 묻지 않고 구르게 된다. 본 연구에서는 플라즈마 표면처리 장치를 이용하여, 마스크 없이 에칭 공정만으로 나노돌기를 형성했으며, 반응가스를 교체해 소수성인 불소기 코팅을 완료했다. 가스 유량, 플라즈마 세기, 노출시간 등의 최적화를 통해 PI 필름 상에서 평균 접촉각이 157° 인 초발수 표면을 구현해

Fig. 2. Contact angles in polyimide film before (a, c) and after (b, d) plasma treatment.

내었다. 그림 2는 플라즈마 표면처리 전·후의 PI 필름에서의 접촉각 측정 결과이며, 물방울의 접촉각은 표면처리 여부에 따른 반응 차이를 확연히 보여주고 있다. 표면처리 전 PI 필름에서의 접촉각은 평균 60° 를 나타내었고, O_2 가스에서의 식각공정을 거쳐 CHF_3 가스에 의한 표면불소기 코팅 후 측정한 접촉각은 평균 157° 정도로 초발수 특성을 나타내었다. 그림 2(b)에서와 같은 상태에서 샘플을 기울였을 때, PI 필름 위의 물방울은 흔적을 남기지 않고 그대로 굴러 내렸다.

플라즈마 표면 처리에 의한 초발수성의 polyimide 유연 기판에 형성된 트렌치에만 선택적으로 Ag 나노잉크가 충전되는, 전도성 금속 배선의 형성 공정은 그림 3과 같이 구현되었다. PI 필름 상에 트렌치는 스크래치 테스터를 이용한 간단한 공정으로 형성시켰다. 스크래치 테스터의 직경 $200\ \mu m$ 다이아몬드 압자에, $5\ N$ 의 압입 힘과 $0.5\ mm/s$ 의 압자 이송속도로 형성한 트렌치는 길이 $10\ mm$, 폭 $200\ \mu m$ 패턴으로 제작되었고, 이후 공정에서 PI 필름과 금속 잉크와의 밀착력을 높이기 위해 그림 3(c)에서와 같이 표면 거칠기 특성을 부여하였다. 이렇게 일정한 압력으로 스크래치가 가해진 트렌치 영역은 초발수성을 잃고 친수화되고, 물리적/기계적 접촉이 없는 그 이외의 영역은 초발수성을 그대로 유지하게 된다. 이렇게 준비된 PI 필름 상의 패턴 부위에 수분산된 Ag 나노잉크 용액을 스포이드 등을 이용해서 드로잉(drawing) 하는 것으로 그림 3(b)에서와 같은 배선이 형성된다. 배선재료로 이용된 Ag 잉크는 평균입경 $200\ nm$, 고체함량 $50\ wt\%$ 의 수계 잉크를 사용하였다. 전기적 특성 등을 고려한 금속 배선의 신뢰성을 위해서는 금속입자의 함량이 높을수록 유리하겠지만, 평균입경 $200\ nm$ 의 Ag 잉크의 경우, 고체 함량이 $60\ wt\%$ 이상이 되면 점도가 높아 초발수면에 요구되는 수계 특성의 발현이 어려워지므로 본 연구에서의 배선 형성 개념에

Fig. 3. Images for Ag ink pattern on the flexible substrate by the selective deposition: (a) hydrophobic or hydrophilic area in polyimide film, (b) fine electrode by Ag ink, and (c) trench pattern on PI film.

Fig. 4. Photographs of electrode patterns fabricated using Ag nanoparticles with concentration of (a) $50\ wt\%$ and (b) $80\ wt\%$.

는 적합하지 않은 고농도 잉크 상태가 된다.

본 연구에서는 분산성이 비교적 안정한 상태를 유지하면서 패터닝이 가능한 Ag 입자의 함량을 검토한 결과, $50\ wt\%$ 농도에서는 그림 4(a)와 같이 초발수 상태의 PI 필름 부분은 오염이 없고 배선 가장자리 부분도 번짐 없이 배선형성이 가능한 것을 확인할 수 있었다. 그림 4(b)는 $80\ wt\%$ 함량의 상용 수분산 Ag 페이스트를 그대로 적용해 본 결과이다. 본 연구에서 제안한 배선형성 방법은 친수성이 있는 트렌치 영역에만 Ag 잉크가 묻고, 그 외의 영역은 PI 필름의 초발수성과 잉크의 수계 특성으로 인해 잉크가 전혀 묻지 않는 상태가 됨으로써, 후속 공정 없이도 기판 상에 잉크의 오염이 전혀 없이 미세배선의 형성이 가능한 청정 공정이라 할 수 있다. 또한 이와 같은 공정은 트렌치를 이용하여 미세 선폭을 갖는 전극을 직접배선(directing ink writing) 방식으로 구현할 수 있는 신공정이다.

그림 5는 PI 기판 상에 형성된 다양한 농도의 Ag 전극에서의 소성 전후 전기저항 값 및 미세 구조 변화를 살펴본 것이다. 소성 전($25^\circ C$)의 Ag 잉크의 농도에 따른 전기저항은 그림 5(a)에서와 같이 잉크의 고체함량이 높을수록 급격히 감소하는 경향을 보인다. 소성 전의 금속배선에서는 전도성 입자의 커넥션(connection) 정도가 전기저항 값을 결정하는데 절대적이다[12,13]. 또한 고체함량이 높은 잉크를 이용한 배선일수록 소성 후 전기저항 수치에 있어서 낮은 저항 특성을 얻는데 유리하다(그림 5(b)). 평균입도 $200\ nm$ 의 Ag 나노 잉크의 경우, 본 실험에서 최대 적용 가능한 것으로 검토되어진 농도는 $50\ wt\%$ 이었고, $150\sim 400^\circ C$ 범위의 소성온도 변화에 따른 전기저항 값의 변화를 살펴본 결과, 소성온도가 증가할수록 전기저항은 연속적으로 감소하는 경향을 보였다. 이는 소성온도가 높아짐에 따라 넥킹(necking) 즉, 입자간 상호 연결되는 현상을 거쳐 입자 소결이 이루어짐에 기인한다[14, 15]. 전도성 나노입자의 경우 point-to-point 접촉을 통하여 전류가 흐를 수 있는 통로를 형성하기 때문에, 소결온도의 증가는 인접하고 있는 전도성 입자들의 결합을 통한 전기저항 값의

Fig. 5. Change of electrical resistance and microstructure of electrode pattern on polyimide film as a function of sintering temperature.

감소로 이어진다. 200°C에서 1시간 동안 소성한 샘플의 미세 구조는 입자 크기나 형상 등에서 열처리된 거치지 않은 시편과 특별한 차이를 보이지 않았다. 그러나 250°C에서 소성한 경우, inter-particle necking에 의해 입자간 상호간에 연결된 형상을 확인할 수 있고, 300°C에서는 입자모양이 구형에서 벌크화되고 그 크기도 조대화됨을 확인할 수 있었다(그림 5(c-f)). 본 연구에서는, 이와 같이 소성 조건을 제어함에 따라 유연기판 상에 형성한 금속배선의 전기적 특성 값과 미세구조를 제어할 수 있었다.

트렌치 공정에 의해 형성된 전도성 배선의 신뢰도를 높이기 위해서 소성 온도에 따른 접합 단면의 건전성을 함께 확인할 필요가 있다. 그림 6은 소성온도에 따른 폴리이미드 필름과 Ag 배선의 단면을 주사전자현미경을 통해 관찰한 결과이다. 소성 온도가 다소 높은 400°C에서 소결한 샘플에서는 필름과 배선 간에 박리가 일어났고(그림 6(d)), 소성 온도 300°C 샘플의 경우는 육안 상으로는 필름 상에 배선이 잘 접합하고 있는 것으로 보였으나, CP 가공에 의한 단면을 관찰했을 때 그림 6(c)와 같이 경계면에서의 접착상태가 건전하지 않음을 확인할 수 있었다. 이보다 소성온도가 낮은 200°C 샘플의 폴리이미드 필름과 배선의

Fig. 6. Interface properties between electrode and polyimide film under different sintering temperature: (a) 200°C, (b) 200°C, (c) 300°C, and (d) 400°C.

경계면은, 앞서 상대적으로 높은 소성 온도에서의 경계면 특성과는 달리 그 건전성을 잘 유지하고 있는 것으로 관찰되었다(그림 6(a, b)). 이러한 결과들은 금속 배선 및 폴리이미드 기판의 온도 증가에 따른 열팽창계수의 차와 폴

리이미드의 열탄성 변형에 기인한 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 초발수 표면특성의 polyimide 필름에 친수성 트렌치를 형성하고 수분산된 Ag 나노 잉크를 간단한 방법으로 적용하는 것만으로 미세 패턴을 구현할 수 있는 새로운 방법을 제안하였다. 이는 FPCB(Flexible Printed Circuits Board) 등의 제작을 위해 기존에 널리 쓰이는 photo-lithography 공정보다 간결화된 직접인쇄 기술로써, 보다 경제적이고 환경친화적인 공정이며, 금속배선의 미세화를 통해 회로의 미세화 또는 고집적화가 가능하므로 기존의 전자소자 패터닝 공정을 대체할 수도 있는 고부가가치 공정으로의 적용이 가능할 것으로 기대된다. 배선의 잉크 물질로 Ag 나노 입자 잉크를 사용함으로써 비교적 낮은 온도에서 우수한 전기적 물성을 얻을 수 있고, 소성 조건에 따른 배선과 기판 간 접합 계면의 관찰을 통하여 접합면 건전성이 확보되는 신뢰성 높은 패턴을 구현하는 것이 가능함을 증명하였다. 향후 응용 분야를 다양화하고 실제 소자에 적용하기 위해서는 전도성 나노 잉크 또는 나노 페이스트의 개발과 형성된 배선의 전기적, 기계적 특성 평가에 대한 종합적인 연구가 더욱 필수적이라 하겠다.

감사의 글

This work was supported by a grant (Code No. 2012-

054466) from the Center for Advanced Soft Electronics under the Global Frontier Research Program of the Ministry of Education, Science and Technology, Korea.

참고문헌

- [1] K. Alexander, B. M. Matti, A. Shai and M. Shlomo: Macromol. Rapid Commun., **26** (2005) 281.
- [2] J. D. Lee, M. J. Kim and S. H. Lee: J. KSES, **30** (2010) 334.
- [3] J. H. Kim, C. Y. Lee and J. R. Kim: J. Eng. and Tech., **17** (2008) 77.
- [4] Y. I. Lee: J. Kor. Powd. Met. Inst., **19** (2012) 343.
- [5] T. H. P. Chang, M. G. R. Thompson, M. L. Yu, E. Kratchmer, H. S. Kim, K. Y. Lee, S. A. Rishton and S. Zolghar-main: Microelectro. Eng., **32** (1996) 113.
- [6] W. A. MacDonald: J. Mater. Che., **14** (2004) 4.
- [7] J. Lewis: Materials today, **9** (2006) 38.
- [8] O. Preining: J. Aerosol Sci., **29** (1998) 481.
- [9] P. Calvert: Chem. Mater., **13** (2001) 3299.
- [10] H. H. Lee, K. S. Chou and K. C. Huang: Nanotechnology **16** (2005) 2436.
- [11] L. H. Bac, W. H. Gu, J.C. Kim, B. K. Kim and J. S. Kim: J. Kor. Powd. Met. Inst., **19** (2012) 55 (Korean).
- [12] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: Wiley-Interscience, New York, (1976) 449.
- [13] M. N. Rahaman: Dekker, New York (2003) 389.
- [14] I. Y. Kim, Y. A. Song, H. C. Jung, J. W. Joung, S. S. Ryu and J. R. Kim: J. electronic Mater., **37** (2008).
- [15] J. S. Kang, J. Ryu, H. S. Kim and H. T. Hahn: J. electronic Mater., **40** (2011) 2268.