

은 나노입자-광경화성 수지 잉크의 선택적 레이저 소결을 이용한 전도성 패턴 제작

Fabrication of Conductive Patterns by Selective Laser Sintering of Silver Nanoparticles-Photopolymer Ink

이길용^{1,2,#}, 이거성²
Gil-Yong Lee^{1,2,#} and Geo-Sung Lee²

¹ 금오공과대학교 기계공학과 (Department of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology)
² 금오공과대학교 대학원 항공기계전자융합전공 (Department of Aeronautics, Mechanical and Electronic Convergence Engineering, Graduate School, Kumoh National Institute of Technology)
Corresponding Author / E-mail: gylee@kumoh.ac.kr, TEL: +82-54-478-7293
ORCID: 0000-0002-9507-746X

KEYWORDS: Additive manufacturing (적층 제조), Silver nanoparticles (은 나노입자), Photopolymer (광경화성 수지), Laser sintering (레이저 소결), Conductive pattern (전도성 패턴), Electrical resistance (전기저항)

Recent developments in additive manufacturing (AM) process have led us to fabricate many mechanical and electrical components or devices into complex geometries. Within existing AM processes, laser is widely used as an energy source to selectively sinter particles with a powder bed fusion (PBF) process or cure photopolymers with a vat photopolymerization (VPP) process. This study investigated the applicability of the SLS process for silver nanoparticles (Ag NPs)-photopolymer inks to fabricate micro-scale conductive patterns. With Ag NPs-photopolymer inks prepared with different mixture ratios and pasted on a polyethylene terephthalate (PET) substrate, a pulse width modulation (PWM) signal-controlled 405 nm laser was applied to these inks to selectively sinter and cure the Ag NPs and the photopolymer simultaneously. The final conductive patterns were obtained after a rinse in ethanol to remove un-sintered and un-cured regions of the inks. Microstructures, thickness profiles, pattern width, electrical resistance, and resistivity of the fabricated patterns were investigated by varying the PWM duty and the laser exposure time. Effects of different numbers of scan lines in the pattern and nanoparticle mixture ratios were also investigated. The proposed method is cost effective and easy with fast patterning capabilities. It will leverage practical advances in AM industries.

Manuscript received: March 16, 2021 / Revised: April 14, 2021 / Accepted: April 30, 2021

1. 서론

최근 적층 제조(Additive Manufacturing, AM) 공정은 다양한 과학기술산업 및 관련 응용 분야에서 제품의 생산과 제조에 널리 활용되고 있으며, 그 중요성이 날로 높아지고 있다.¹⁻³ FDM (Fused Deposition Modeling)으로 잘 알려진 플라스틱 소재의 적층 제조에 널리 사용되고 있는 재료 압출(Material Extrusion, ME)⁴ 공정을 비롯해, SLA (Stereolithography Apparatus) 기술로 대표되는 광경화성 수지(Photopolymer)의 선택적 경화를 통해

3차원 형상을 제작하는 액조 광경화(Vat Photopolymerization, VPP)⁴ 공정 등과 더불어 최근에는 선택적 레이저 소결(Selective Laser Sintering, SLS) 공정과 직접식 금속 레이저 소결(Direct Metal Laser Sintering, DMLS) 공정으로 대표되는 플라스틱/금속 분말을 고밀도 에너지를 이용해 소결 또는 용융시켜 3차원 형상을 제작하는 분말 베드 용해(Powder Bed Fusion, PBF) 공정⁴ 등에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 관련 기술 개발에 대한 중요성이 강조되고 있다.⁵⁻⁹

한편 적층 제조 공정은 3차원 형상의 제작뿐만 아니라 다양한

기능성 재료를 기판에 직접 적층하여 전기 및 전자 소자로 활용하는 기술에도 최근 많이 응용되고 있으며, FDM,¹⁰ 에어로졸젯(Aerosol Jet),¹¹ 정전기력(Electro-Hydro-Dynamics, EHD) 패턴닝,¹² 공기역학적 나노입자 집속 프린팅(Aerodynamically Focused Nanoparticle Printing)¹³ 기술 등을 이용해 회로 소자, 전극 및 센서 등의 제작에 활용한 예들이 대표적이다.

이와 같은 전극, 센서 등의 제작을 위해 활용되는 적층 제조 공정에는 탄소나노튜브,¹⁴ 전도성 나노입자¹³ 혹은 나노와이어¹⁵ 등 다양한 소재들이 활용되고 있으며, 특히 나노입자는 다양한 적층 제조 공정에 적용이 용이하며, 유연전극, 고감도 센서 및 착용형 소자 등 그 응용 범위가 매우 다양하다는 장점이 있다.^{3,13-15}

대표적으로 많이 활용되고 있는 은(Silver, Ag) 나노입자는 325-405 nm 파장대의 광원에 대한 흡수율이 높다고 알려져 있으며, 이를 이용한 나노입자의 소결과 패턴 적층이 가능하다.¹⁶⁻¹⁸ Cheng^{16,17} 등은 콜로이드(Colloid) 상태의 은 나노입자에 405 nm 레이저를 조사하여 $2.01 \times 10^{-7} \Omega\cdot\text{m}$ 의 비저항(Electrical Resistivity)을 갖는 전도성 패턴을 제작하였으며, 구리(Copper, Cu) 도금을 추가하여 $2.46 \times 10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ 의 비저항을 갖는 패턴을 제작하였다. Lopes¹⁸ 등은 325와 355 nm 파장의 레이저를 이용한 전도성 잉크 경화를 통해 $1.05 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$ 의 비저항을 갖는 도선 제작에 관한 연구를 수행하였고, Noh¹⁹ 등은 펄스초 및 나노초 레이저를 이용하여 상용 은 나노입자 기반 잉크 소결을 통해 $7.07 \times 10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ 의 비저항을 갖는 전도성 필름을 제작하였다. 또한 Zhou²⁰ 등은 AgNO₃ 기반 잉크와 405 nm 레이저를 이용하여 비저항 $4.18 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$ 을 갖는 전도성 패턴을 제작하고 이를 투명 유연 전극에 적용하였다.

대부분의 기존 연구에서 패턴 제작을 위해 상용 전도성 잉크를 활용하거나 연구실에서 직접 합성한 잉크를 사용하는 경우가 많다. 한편, 일반적으로 액조 광경화 공정에서 수지의 경화를 위해 많이 활용되는 레이저의 파장대가 355-405 nm 파장대임을 감안할 때, 은 나노입자와 광경화성 수지를 이용한 전도성 잉크를 레이저 기반 공정에 활용할 경우, 바인더 역할을 하는 광경화성 수지의 경화와 은 나노입자의 소결이 동시에 가능하다는 장점이 있다. 오늘날 적층 제조 공정의 발전이 보다 값싸고 빠르게 시제품 생산이 가능하고, 설계 변경에 보다 유연하게 적응할 수 있는 방향으로 이루어지고 있음을 감안할 때, 본 연구를 통해 전도성 패턴을 위한 잉크 제작이 용이하고, 저가의 레이저를 활용하여 단순하고, 설계 변경이 용이한 시스템 구성과 다양한 패턴에 쉽게 적용할 수 있는 경로 생성 및 제어 기법 등이 고려된 시스템을 구축하여 전도성 패턴을 제작하고 패턴 결과와 성능을 분석하고자 한다.

이를 위해 본 논문에서는 405 nm 레이저 모듈과 XY 스테이지를 이용하여 공정을 위한 시스템을 구축하였다. 또한 광경화성 수지와 은 나노입자를 혼합하여 패턴 제작을 위한 전도성 잉크를 제작하고, 이를 투명 플라스틱(Polyethylene Terephthalate, PET) 기판에 도포한 후, 선택적 레이저 소결을 통해 전도성 패턴을 제작하였으며, 주요한 공정 변수에 따라 패턴의 미세 구조와

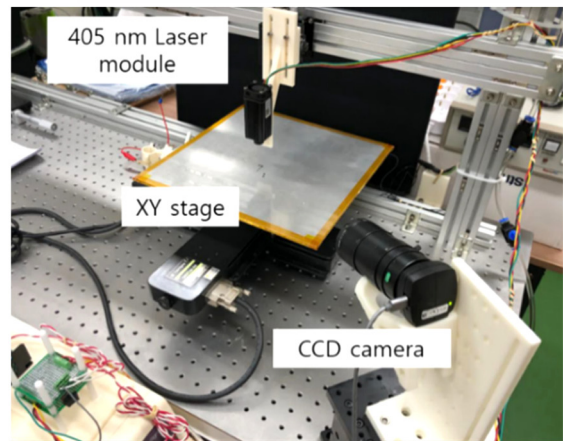
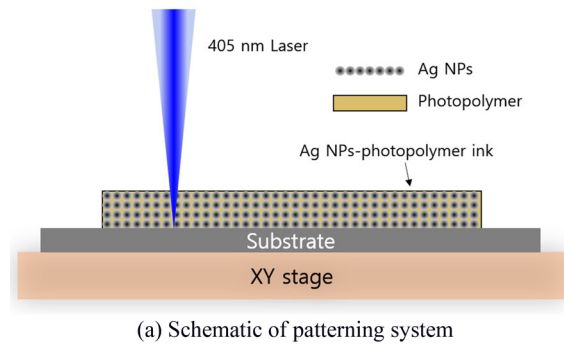


Fig. 1 Schematic and setup of the patterning system

패턴 형상 및 전기저항(Two-Probe Method)을 측정하여 비교하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험 장치

Fig. 1(a)에 본 논문에서 다루고자 하는 공정의 개략도를 보이고 있으며, 실험을 위해 스테핑 모터로 구동되는 XY 스테이지와 펄스 폭 변조(Pulse Width Modulation, PWM) 신호로 제어 가능한 405 nm 레이저 모듈을 기반으로 Fig. 1(b)와 같이 시스템을 구축하였다.

또한 실시간 공정 모니터링을 위한 CCD 카메라와 PWM 제어를 위한 제어 보드, 그리고 공정 경로 생성 및 제어를 위한 PC 등으로 전체 시스템을 구성하였다. 실험을 위해 구축한 시스템 각 부의 사양을 Table 1에 보였다.

2.2 실험 방법 및 실험 조건

광경화성 수지(MDART UV Resin-Acryl, (주)무등)에 은 나노입자(< 100 nm Particle Size, Sigma Aldrich)를 혼합하여 제작한 잉크를 투명 PET 기판(Thickness 50 μm)에 도포한 후 레이저를 조사하여 선택적 소결 및 경화를 통해 전도성 패턴을 제작하였다.

Table 1 Specification of components in the patterning system

Component	Specification
XY stage	OSMS26-200, SIGMAKOKI Resolution 2 μ m Travel 200 mm
Laser module	NEJE 3,500 mW Laser module Optical output 500 mW Wavelength 405 nm Focal length 10-50 mm PWM 3.3 V _{pp} at 20 kHz
CCD camera	UI-3860LE-C-HQ, IDS Imaging Development systems GmbH 1,936 \times 1,096 pixel
DAQ board	USB-6211, National instruments 16 AI (16-Bit, 250 kS/s), 2 AO (250 kS/s), 4 DI, 4 DO

Table 2 Mixture ratio of Ag NPs-photopolymer inks used for the experiments

Ink type	Mixture ratio		Nanoparticle loading ratio (γ) [%]
	Photopolymer [g]	Ag NPs [g]	
Ink 1	3	4.5	150
Ink 2	2	4.5	225
Ink 3	1	4.5	450



Fig. 2 Ag NPs-photopolymer inks prepared for the experiments

이때 광경화 수지와 은 나노입자의 혼합 비율을 Table 2와 같이 달리하여 세 가지 타입의 잉크를 제작하여 실험에 사용하였으며, Fig. 2에 실제 실험에 사용을 위해 제작한 세 가지 타입의 잉크를 보였다.

Table 2에 보인 바와 같이 각각의 잉크는 광경화성 수지에 대한 은 나노입자의 상대적인 질량비(Nanoparticle Loading Ratio, γ)를 150, 225, 450%로 하여 각각 제작되었으며, 동일한 질량의 잉크에 혼합한 은 나노입자의 상대 질량비에 따른 전도성 패턴 결과와 전기저항을 비교하는 실험에 사용되었다.

본 연구에서 실험을 위한 전도성 패턴의 제작 과정을 Fig. 3에 보였다. 기판에 도포하는 잉크의 두께를 일정하게 하기 위해 20 μ m 두께의 Kapton Tape을 PET 기판 둘레에 부착하고 잉크를 도포한 후 Kapton Tape을 제거한다. 이후 XY 스테이지상에서 레이저 조사를 통해 패턴 제작을 위한 소결 및 경화 과정을 완료하고, 에탄올을 세척을 통해 소결되지 않은 잔류 잉크를 제거하여 전도성 패턴을 얻는다.

한편, 본 연구에서 레이저 조사 방식은 Fig. 4에 보인 바와 같이

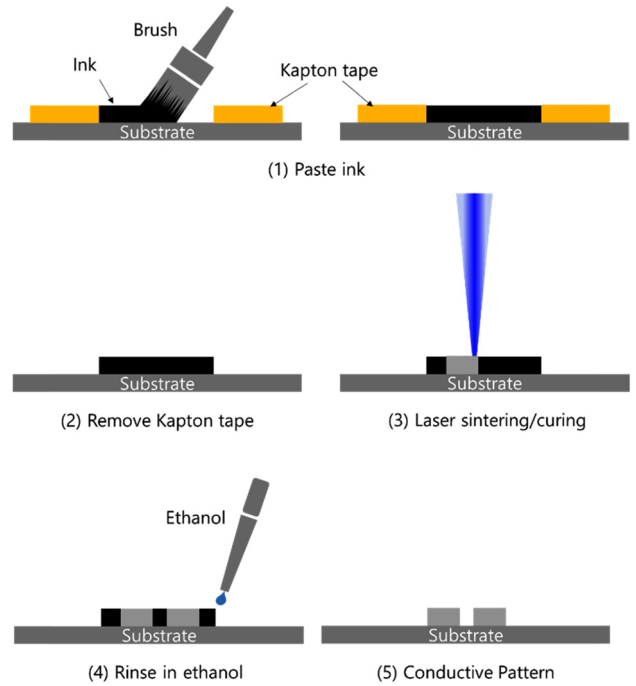


Fig. 3 Schematic of conductive pattern preparation

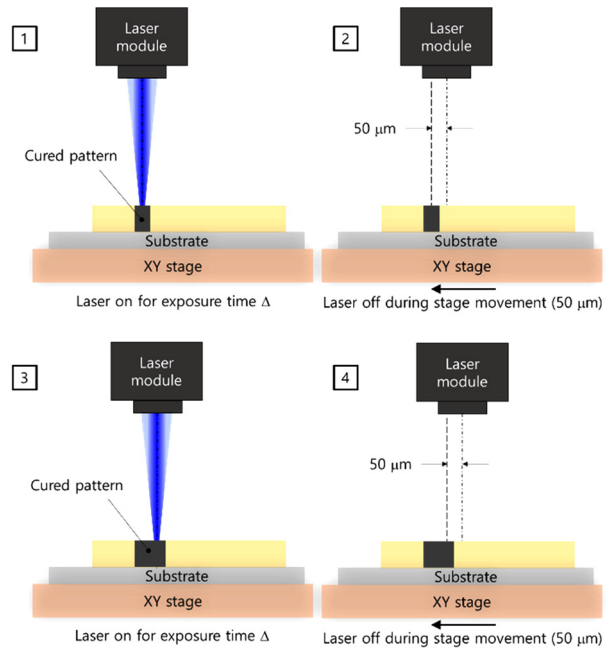


Fig. 4 Schematic of the patterning sequence

XY 스테이지를 이용하여 소결 위치에 기판이 이송된 후 정지 상태에서 미리 설정한 노출 시간(Exposure Time, Δ) 동안 레이저를 조사하고 다음 위치로 이동하는 방식을 사용하였다. 레이저 조사 위치 간의 거리는 50 μ m로 설정하였으며, 레이저 모듈과 기판 사이의 거리는 50 mm로 유지하였다. 소결 영역의 레이저 노출 시간을 10-80 ms로 변화시켜 실험을 수행하였으며, 레이저 노출 시간에 따른 전도성 패턴의 미세 구조와 패턴 형상 및 전

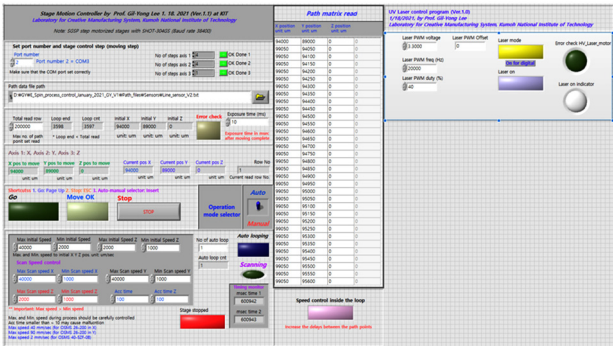


Fig. 5 Process control software (LabView)

기저항을 측정하여 비교하였다.

이와 같은 레이저 조사 방식은 XY 스테이지를 직접 조사 위치로 이동하는 방식으로 패턴의 제작 시간이 스테이지의 이동 속도에 크게 영향을 받으며, 갈바노미터(Galvanometer)를 사용하는 방식에 비해 단순하고 저비용으로 구현이 가능할 수 있으나, 패턴의 제작 시간이 상대적으로 길어질 수 있다. 본 연구에서는 XY 스테이지 이동 속도를 40 mm/s로 설정하여 실험을 수행하였다.

공정의 제어를 위해 Fig. 5에 보인 바와 같이 랩뷰(LabView)를 이용하여 공정 제어 소프트웨어를 프로그래밍하였으며, 크게 XY 스테이지의 이동 경로 제어부와 레이저 모듈의 PWM 신호 제어부로 이루어져 있다. PWM 신호는 20 kHz, 3.3 V 피크 전압을 갖는 사각파를 이용하여 제어하였으며, 주기점유율(PWM Duty, P)을 조절하여 조사되는 레이저의 세기를 제어하였다. 인가되는 PWM 신호의 주기점유율을 20-80%로 변화시켜 전도성 패턴을 제작하였으며, 패턴의 미세 구조와 패턴 형상 및 전기저항을 측정하여 비교하였다.

실험을 위한 패턴 형상은 Fig. 6에 보인 바와 같이 길이 8 mm의 선 패턴으로 제작하였으며, 전기저항 측정을 위해 2 × 2 mm 크기의 접촉 패드를 함께 제작하였다. 또한 선 패턴 폭에 따른 전도성 패턴의 전기저항을 비교하기 위해 선 패턴을 구성하는 스캔 라인의 개수(Number of Scan Lines in the Pattern, N)를 변화시켜 4종류의 패턴을 제작하였다.

Fig. 6에 보인 바와 같이 4종류의 패턴은 선 폭을 구성하는 50 μm 간격의 스캔 라인을 1, 2, 4, 8개로 달리하여 제작하였다 (Pattern A, B, C, D). Fig. 6에 보인 패턴을 제작하기 위해 스테이지의 이동 경로 생성을 위한 점들의 좌표를 MATLAB Image Processing Toolbox를 이용하여 생성하였으며, 이들은 레이저 조사 위치간 거리 50 μm를 기반으로 1 mm당 20개의 점으로 이루어져 있다. 패턴 제작을 위한 스캔 방법은 래스터 스캔(Raster Scan)을 이용하였으며, 스캔 라인을 Y축 방향으로 설정하여 스캔 라인을 따라 한 번의 스캔이 끝난 후 X축 방향으로 50 μm 이동 후 Y축 방향으로 스캔을 반복하는 방법이다. 앞서 기술하였듯, 스캔 라인을 따라 스테이지가 50 μm 간격의 점간을 이동하는 동안에는 레이저가 조사되지 않도록 하였으며, 조사 위치에

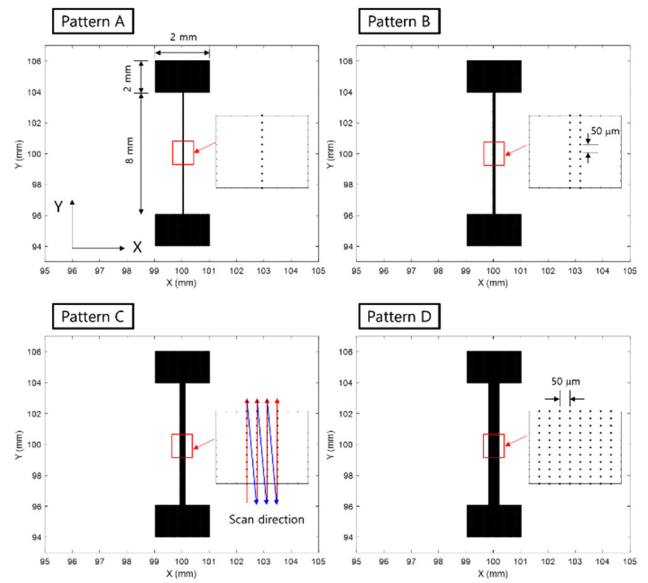


Fig. 6 Pattern geometries and generated scan paths for the experiments

Table 3 Variations of process parameters for experiments

Process parameter	Value
PWM duty, P [%]	20, 40, 60, 80
Exposure time, Δ [ms]	10, 20, 40, 80
Number of scan lines in the pattern (50 μm spacing), N	1, 2, 4, 8
Nanoparticle loading ratio, γ [%]	150, 225, 450

머무는 노출 시간 동안만 레이저가 조사되고 다음 위치로 이동한다.

3. 결과 및 고찰

앞서 기술한 실험 장치와 실험 방법 및 실험 조건에 따라 전도성 패턴의 제작 결과를 보이며, 광학현미경(I-Camscope, Sometech Vision) 이미지와 전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 이미지로부터 패턴의 미세 구조와 레이저 조사에 따른 은 나노입자의 소결 여부 및 공정 조건에 따른 소결 정도에 대한 비교, 분석 결과를 보인다. 또한 패턴의 두께 방향 특성 파악을 위해 박막 두께 측정기(Stylus Surface Profilometer, Alpha-Step D-500)를 이용한 측정 결과를 함께 보이며, 패턴의 선 폭과 전기적 특성 평가를 위한 전기저항 측정 및 비교 결과를 보인다. 패턴의 선 폭은 광학현미경 이미지와 이미징 소프트웨어를 이용하였으며, 패턴의 전기저항 측정에는 직접 제작한 브릿지 회로와 DAQ 보드(USB-6211, National Instruments)를 이용하였다. 공정 조건별로 각각 4개의 시편에 대하여 전기저항을 측정 및 비교하였다. Table 3에는 실험을 위해 달린 공정 변수를 요약하여 보였다.

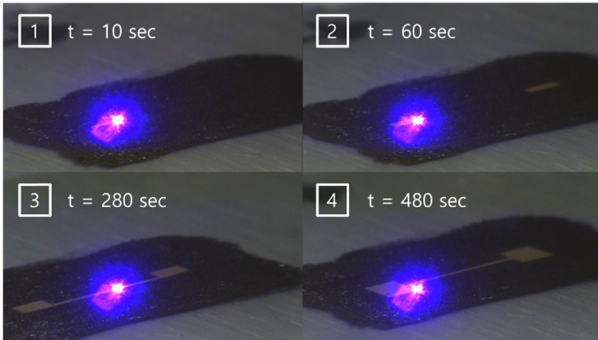
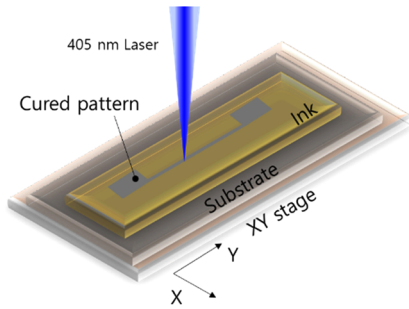


Fig. 7 Schematic of conductive patterning and in-situ monitoring of the patterning process

3.1 전도성 패턴 제작 결과

Fig. 7에 보인 바와 같이 기판 위에 도포한 잉크에 레이저를 선택적으로 조사하여 전도성 패턴을 제작할 수 있으며, CCD 카메라를 이용하여 실시간으로 촬영한 패턴 제작 과정을 함께 보이고 있다.

레이저에 조사되지 않은 기판 위에 도포된 잉크의 나머지 부분은 앞서 기술한 바와 같이 레이저 조사가 완료된 후 에탄올을 이용한 세척을 통해 제거하였으며, Fig. 8에 레이저 조사가 완료된 시편과 에탄올을 이용해 세척한 후의 시편을 함께 보였다.

이어지는 절에서 레이저 조사에 의한 은 나노입자의 소결 여부를 검증하고, Table 3에 제시한 공정 변수에 따라 제작된 전도성 패턴의 미세 구조의 변화와 전기저항의 측정 결과를 보이고 결과에 대하여 토의한다.

3.2 레이저 조사에 의한 은 나노입자의 소결

레이저 조사에 따른 패턴 표면의 미세 구조 변화를 관찰하기 위한 전자현미경 측정 결과를 Fig. 9에 보였다. 소결 여부를 검증 위해, 실험에 사용한 아무런 처리도 하지 않은 은 나노입자의 전자현미경 이미지를 함께 보였으며, 이를 통해 레이저 조사에 의해 은 나노입자의 소결이 이루어짐을 확인할 수 있다. 또한 레이저 모듈에 인가하는 PWM 신호의 주기점유율을 40에서 80%로 증가함에 따라 전도성 패턴 내 은 나노입자의 소결 양상을 더욱 명확히 확인할 수 있다.

한편, 표면으로부터 조사되는 레이저로 인한 패턴 내부 두께 방향으로의 나노입자의 소결 및 광경화성 수지의 경화 여부를 관찰하기 위하여 Fig. 10에 보인 바와 같이 기판 위에 도포한

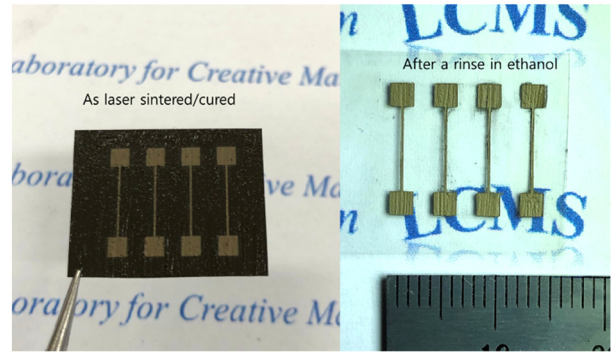


Fig. 8 Fabricated conductive patterns (As laser sintered/cured and after a rinse in ethanol)

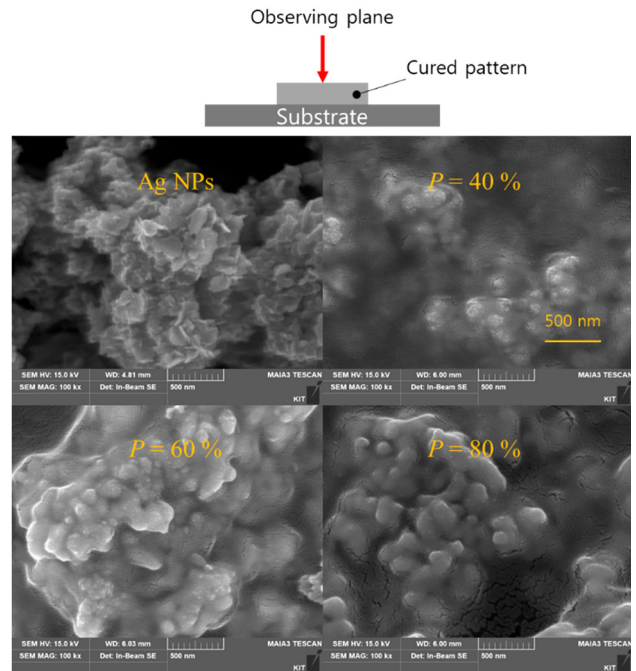


Fig. 9 Microstructures of silver nanoparticles (Ag NPs) and the conductive patterns with varying P ($\Delta = 10$ ms, $\gamma = 225\%$)

잉크의 경계면 외곽으로부터 내부로 스테이지를 이동하며 레이저를 조사하여 시편을 제작하고 단면 방향으로 미세 구조를 관찰하는 실험을 수행하였다.

이때 레이저 모듈에 인가하는 PWM 신호의 주기점유율은 40%로 설정하여 시편을 제작하였으며, Fig. 10에 보인 바와 같이 패턴 내부에 두께 방향으로도 나노입자의 소결과 광경화성 수지의 경화가 충분히 이루어지는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 PWM Duty 변화에 따른 미세 구조와 패턴 형상 및 전기저항 측정

레이저의 조사 세기에 따른 전도성 패턴의 미세 구조와 전기저항 변화를 비교하기 위해 레이저 모듈에 인가하는 PWM 신호의 주기점유율을 변화시켜 패턴을 제작하고, 광학현미경과 전자

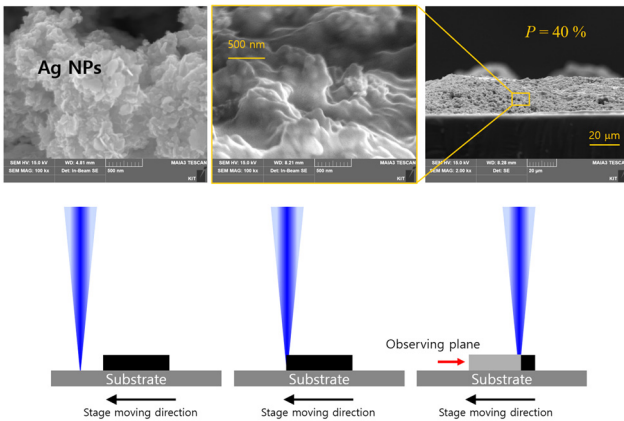


Fig. 10 Microstructures of cross section of the conductive patterns ($P = 40\%$, $\Delta = 10$ ms, $\gamma = 225\%$)

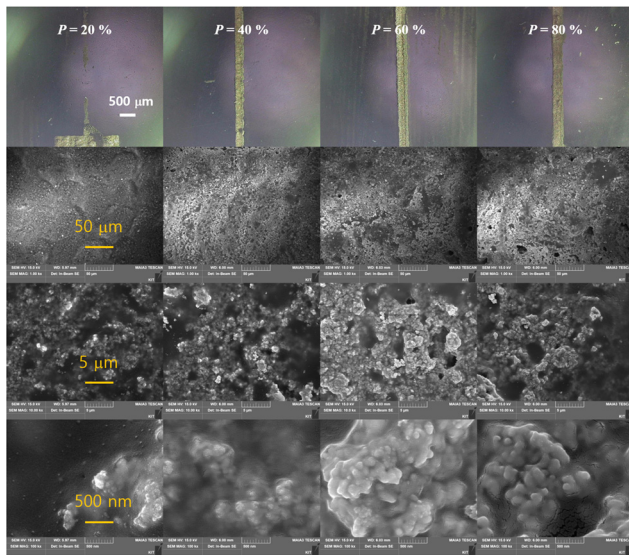


Fig. 11 Optical microscope and scanning electron microscope images of the conductive patterns with varying P ($N = 2$, $\Delta = 10$ ms, $\gamma = 225\%$)

현미경을 통해 측정된 결과를 Fig. 11에 보였다. 이때 Table 3에 제시한 다른 공정 변수는 $N = 2$, $\Delta = 10$ ms, $\gamma = 225\%$ 로 유지하였다.

Fig. 11에 보인 바와 같이 P 의 증가에 따라 전도성 패턴 내 나노입자의 소결 정도가 증가하고, 치밀해지는 것을 확인할 수 있다. 한편, $P = 20\%$ 로 설정하여 전도성 패턴을 제작하였을 때, 에탄올을 이용한 세척 과정에서 패턴이 기관으로부터 박리되는 현상이 빈번하게 관찰되었으며, 레이저의 조사 세기가 충분하지 않아 생기는 현상으로 이해할 수 있다. 이에 대해 좀 더 논의하기 위해 Fig. 12에 $P = 20\%$ 로 설정하였을 때 제작한 패턴의 전자현미경 이미지 예시를 보였다. Fig. 12에 보인 바와 같이 $P = 20\%$ 인 경우 패턴 표면은 레이저 조사에 의해 어느 정도 경화 및 소결이 이루어졌으나, 조사된 레이저가 두께 방향으로 충분히 침투하지 못해 두께 방향으로 충분히 경화 및 소결이 이루

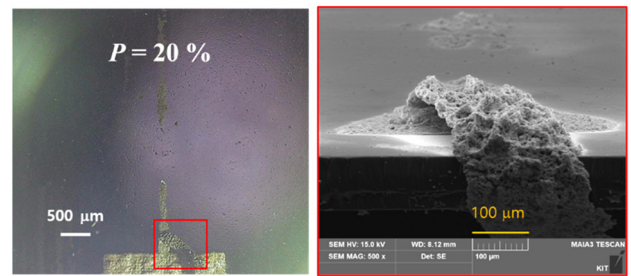


Fig. 12 Scanning electron microscope image of the conductive pattern at $P = 20\%$ ($N = 2$, $\Delta = 10$ ms, $\gamma = 225\%$)

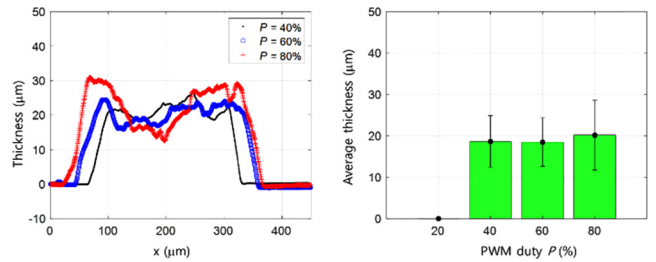


Fig. 13 Stylus surface profilometer measurements of the conductive patterns with varying P ($N = 2$, $\Delta = 10$ ms, $\gamma = 225\%$)

어지지 않고, 이에 따라 에탄올 세척 이후 패턴이 기관으로부터 박리되는 현상을 보인다.

$P = 40\%$ 이상으로 설정하였을 때 전도성 패턴을 반복적으로 유사한 품질로 얻을 수 있었으며, 박막 두께 측정기를 이용해 측정된 패턴의 두께 방향 프로파일을 Fig. 13에 보였다. 패턴의 두께는 전체적으로 도포한 잉크의 두께인 20 μm 수준에서 어느 정도 편차를 보이고 있으며, 레이저의 조사 세기가 증가할수록 패턴의 폭이 증가하고, 패턴 중앙부의 두께가 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 패턴 중앙부의 두께 감소는 레이저 세기가 증가하면서 레이저 빔 집속이 일어나는 중앙부에서 두께 방향으로 레이저가 영향을 주는 깊이가 늘어나고, 이에 따라 나노입자의 소결 및 광경화성 수지의 경화 정도가 증가하여 소재의 응집력이 커지고, 또한 기관과의 접착력이 증가하기 때문으로 예상된다.

Fig. 11에 보인 패턴의 미세 구조로부터 레이저 조사 세기가 증가함에 따라 나노입자의 소결 정도가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 패턴의 전기저항 측정을 통해서 동일한 양상을 검증할 수 있다. Fig. 14에 레이저 조사 세기에 따른 전도성 패턴의 전기저항 측정 결과를 보였으며, P 가 40에서 80%로 증가함에 따라 패턴의 전기저항은 5 Ω ($4.7 \pm 1.9 \Omega$) 수준에서 약 1.5 Ω ($1.5 \pm 0.4 \Omega$) 수준으로 감소하였다.

광학현미경과 이미징 소프트웨어를 이용한 패턴의 선 폭 측정 결과를 Fig. 14에 함께 보였으며, 패턴의 전기저항, 선 폭 및 두께 측정치를 이용해 전기저항과 관련된 식 $R = \rho L/A = \rho L/wt$ (R : 전기저항, L : 길이, A : 단면적, w : 선 폭, t : 두께)로부터 전도성 패턴의 비저항 ρ 를 계산할 수 있으며, 전기저항, 선 폭 및 패턴 두께의 평균치를 이용해 얻은 결과를 Table 4에 보였다.

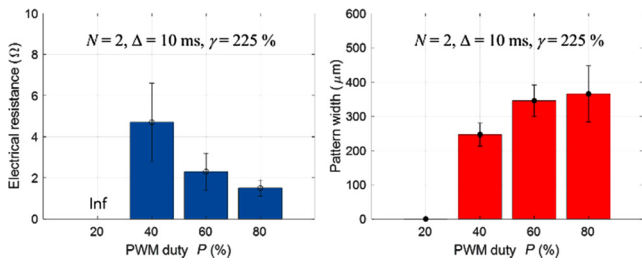


Fig. 14 Electrical resistance and pattern width of the conductive patterns with varying P (N=2, Δ=10 ms, γ=225%)

Table 4 Electrical resistivity of the conductive patterns with varying P

PWM duty, P [%]	Electrical resistivity, ρ [Ω·m]
40	2.70×10^{-6}
60	1.83×10^{-6}
80	1.49×10^{-6}

Table 4로부터 본 논문에서 제안한 공정을 통해 제작된 전도성 패턴은 은의 비저항($1.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$)과 비교하여 약 100배 정도 큰 비저항을 가진다.

3.4 노출 시간 변화에 따른 미세 구조와 패턴 형상 및 전기저항 측정

소결 영역의 레이저 노출 시간에 따른 전도성 패턴의 미세 구조 변화를 비교하기 위해 노출 시간 Δ를 달리하여 패턴을 제작하고, 전자현미경을 통해 측정한 결과를 Fig. 15에 보였다. 이때 다른 공정 변수는 N=2, P=40%, γ=225%로 유지하였다.

Fig. 15에 보인 패턴의 미세 구조로부터 레이저 노출 시간을 10에서 80 ms로 증가시키기에 따라 나노입자의 소결 정도가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 특히 Δ=80 ms일 때 나노입자의 소결 구조를 보다 명확하게 관찰할 수 있다. 박막 두께 측정기를 이용해 측정한 패턴의 두께 방향 프로파일을 Fig. 16에 보였으며, Δ=80 ms일 때를 제외하고, 패턴의 평균 두께는 도포한 잉크의 두께인 20 μm 수준으로 측정되었다.

노출 시간이 증가할수록 패턴의 폭이 증가하고, 패턴 중앙부의 두께가 감소하는 것을 알 수 있으며, 이러한 패턴 중앙부 두께의 감소는 앞 절에 논의된 바와 유사하게 이해할 수 있다. 즉, 노출 시간이 증가하면서 레이저 빔 집속이 일어나는 중앙부에서 두께 방향으로 레이저가 영향을 주는 깊이가 늘어나고, 이에 따라 나노입자의 소결 및 광경화성 수지의 경화 정도가 증가하여 소재의 응집력이 커지고, 또한 기판과의 접착력이 증가하기 때문이다. 특히, Δ=80 ms일 때의 측정 결과로부터 패턴 중앙부가 과도한 레이저 조사에 의해 훼손이 일어났음을 알 수 있다.

Fig. 17에 전도성 패턴의 전기저항과 선 폭 측정 결과를 보였다. 노출 시간이 증가할수록 전기저항은 Δ=40 ms까지 감소하는 경향을 보이지만(4.7±1.9 Ω - 2.2±1.1 Ω), 노출 시간이 80 ms일 때 오히려 패턴의 전기저항 측정 평균치와 편차가 증가하는 경향을 보인다(47.2±25.0 Ω). Fig. 15에 보인 패턴의 미세 구조로부터 노출 시간이 80 ms일 때 나노입자의 소결이 더욱 잘 일어나는

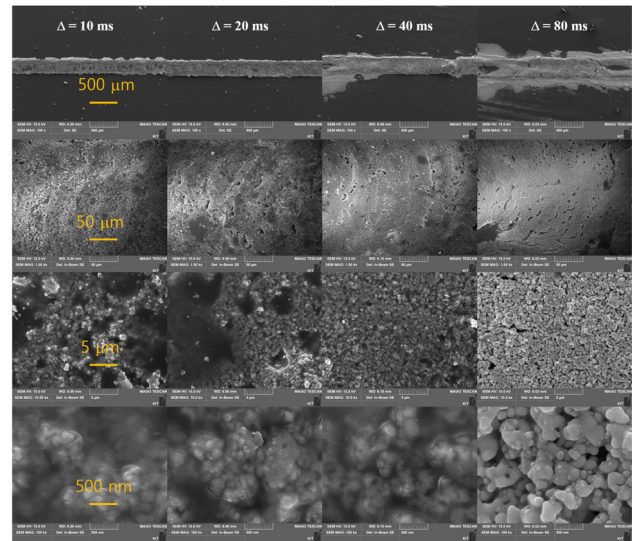


Fig. 15 Scanning electron microscope images of the conductive patterns with varying Δ (N=2, P=40%, γ=225%)

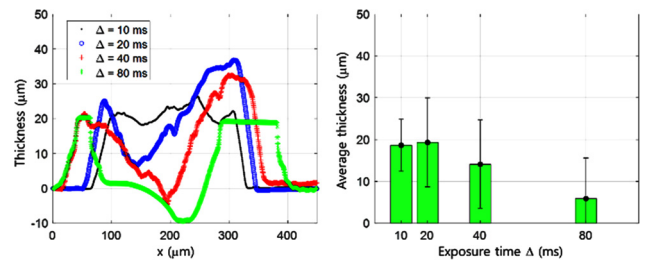


Fig. 16 Stylus surface profilometer measurements of the conductive patterns with varying Δ (N=2, P=40%, γ=225%)

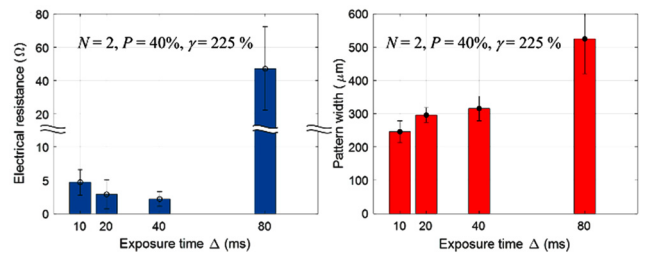


Fig. 17 Electrical resistance and pattern width of the conductive patterns with varying Δ (N=2, P=40%, γ=225%)

반면, 장시간 레이저 노출에 의해 잉크와 기판이 훼손되어 전도성 패턴의 전기저항이 오히려 커지는 것으로 예상할 수 있다.

노출 시간의 증가에 따라 선 폭의 평균치와 편차는 증가하는 경향을 보이며(246±33 μm - 525±105 μm), 전기저항, 선 폭 및 패턴 두께의 평균치를 이용해 얻은 전도성 패턴의 비저항을 Table 5에 보였다. Δ=10-40 ms 범위에서 노출 시간이 증가할수록 비저항 변화는 P에 대한 비저항 변화와 유사한 값과 경향을 보이지만, Δ=80 ms일 때 비저항이 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

Table 5 Electrical resistivity of the conductive pattern with varying Δ

Exposure time, Δ [ms]	Electrical resistivity, ρ [$\Omega\cdot\text{m}$]
10	2.70×10^{-6}
20	2.07×10^{-6}
40	1.23×10^{-6}
80	1.48×10^{-5}

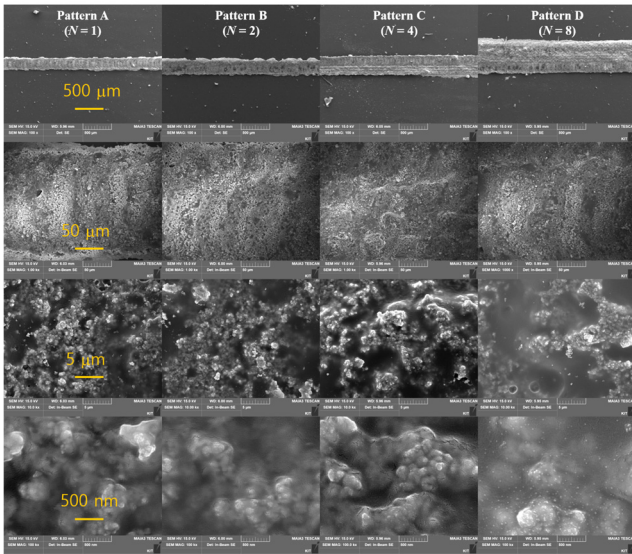


Fig. 18 Scanning electron microscope images of the conductive patterns with varying N ($P = 40\%$, $\Delta = 10$ ms, $\gamma = 225\%$)

이어지는 절에서 전도성 패턴 제작에 있어 추가적으로 고려할 수 있는 공정 변수인 패턴 폭을 구성하는 스캔 라인의 개수와 광경화성 수지에 대한 은 나노입자의 혼합비에 따른 패턴 미세 구조와 패턴의 전기저항에 대한 실험 결과에 대해 간략히 논의하고, 제안한 공정을 이용해 제작한 다양한 형상의 전도성 패턴 제작 결과를 보인다.

3.5 패턴을 구성하는 스캔 라인 개수 변화에 따른 변화에 따른 미세 구조와 전기저항 측정

전도성 패턴의 제작에 있어 레이저의 조사 조건 이외에 패턴의 폭을 구성하는 스캔 라인의 개수를 달리하여 패턴 제작이 가능하며, N 을 달리하여 제작한 4종류의 패턴에 대한 미세 구조와 선 폭 및 전기저항 측정 결과를 Figs. 18과 19에 보였다. 이때 Table 3에 제시한 다른 공정 변수는 $P = 40\%$, $\Delta = 10$ ms, $\gamma = 225\%$ 로 설정하였다.

Figs. 18과 19로부터 본 연구에서 제시한 공정을 이용하여 길이 방향으로 단일 레이저 조사점들로 구성된 선 패턴을 제작하였을 때($N = 1$), 레이저의 선택적 소결에 의한 선 패턴의 폭은 약 $200 \mu\text{m}$ ($195 \pm 32 \mu\text{m}$) 수준으로 제작이 가능하였다. 이때 단일 레이저 조사점에 대한 노출 시간을 10 ms로 설정하여 실험을 수행하였으며, 보다 미세한 선 패턴 제작을 위해 노출 시간을 줄이거나 레이저의 조사 세기 등을 조절할 수 있을 것이다. 하

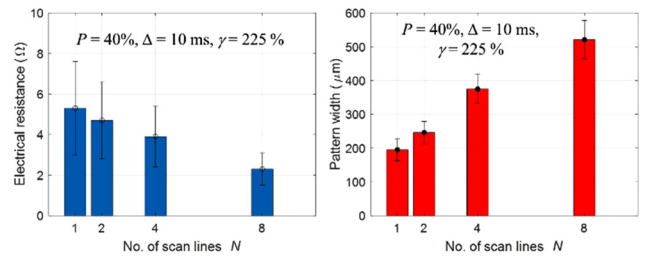


Fig. 19 Electrical resistance and pattern width of the conductive patterns with varying N ($P = 40\%$, $\Delta = 10$ ms, $\gamma = 225\%$)

지만, 노출 시간이 너무 짧거나 레이저 세기가 약할 경우 앞서 논의하였듯이 두께 방향으로 잉크의 소결 및 경화가 충분히 이루어지지 못해 기판으로부터 패턴이 박리되는 현상이 생길 수 있다. 이에 대한 보다 심도 있는 연구를 후속 연구에서 다루도록 할 예정이다.

선 패턴을 구성하는 스캔 라인의 개수를 증가시킴에 따라 패턴 폭은 약 $500 \mu\text{m}$ ($521 \pm 57 \mu\text{m}$) 수준까지 증가하며, 이러한 패턴 폭은 스캔을 위한 이송 스테이지의 경로 생성을 통한 스캔 라인 혹은 점의 개수 조절을 통해 쉽게 조절 가능하다.

전도성 패턴의 선 폭 증가에 따른 패턴의 전기저항 측정 결과를 Fig. 19에 함께 보였으며, 패턴의 전기저항은 수 Ω 대의 편차를 보이고, 패턴 폭이 증가할수록 전기저항 측정치의 평균이 약 5Ω ($5.3 \pm 2.3 \Omega$) 수준에서 2Ω ($2.3 \pm 0.8 \Omega$)대로 감소하며, 편차 또한 감소한다.

3.6 은 나노입자의 질량비 변화에 따른 미세 구조와 전기저항 측정

광경화성 수지에 대한 은 나노입자의 혼합비(γ)에 따른 패턴 결과를 비교하기 위해 Fig. 20에 보인 바와 같이 $\gamma = 150, 225, 450\%$ 로 제작한 잉크를 이용하여 각각 패턴을 제작하고, 광학현미경과 전자현미경을 이용해 미세 구조를 측정하고 비교하였다. 이때 다른 공정 변수는 $N = 2$, $P = 40\%$, $\Delta = 10$ ms로 유지하였다.

은 나노입자의 질량비가 증가할수록 패턴 미세 구조 내에서 나노입자를 더 뚜렷하게 관찰할 수 있으며, 수지의 비율이 적게 관찰된다.

Fig. 21에는 패턴의 전기저항 및 선 폭 측정 결과를 보였으며, 잉크를 구성하는 광경화성 수지에 대한 은 나노입자의 질량비에 따라 패턴의 폭은 크게 변화하지 않는 양상을 보이며, 전기저항의 평균치의 경우 나노입자 질량비를 150에서 225%로 증가시킴에 따라 감소하는 양상을 보이고, 상대적으로 측정치의 편차 또한 다소 줄어든다($6.7 \pm 2.5 \Omega - 4.7 \pm 1.9 \Omega$).

반면 은 나노입자의 함량을 450%로 매우 크게 한 경우 전기저항 측정치의 평균값이 다소 증가하였으며 상대적으로 측정치의 편차 또한 큼을 알 수 있다. 나노입자의 질량비가 너무 큰 경우 잉크 제작 과정에서 육안으로 확인할 때 균일하게 혼합이 잘 이루어지지 않는 현상이 관찰되었고, 또한 기판에 도포하는 과정에서 상대적으로 균일한 도포가 어려웠으며, 이러한 점들이 원인으로 작용했을 것으로 예상된다.

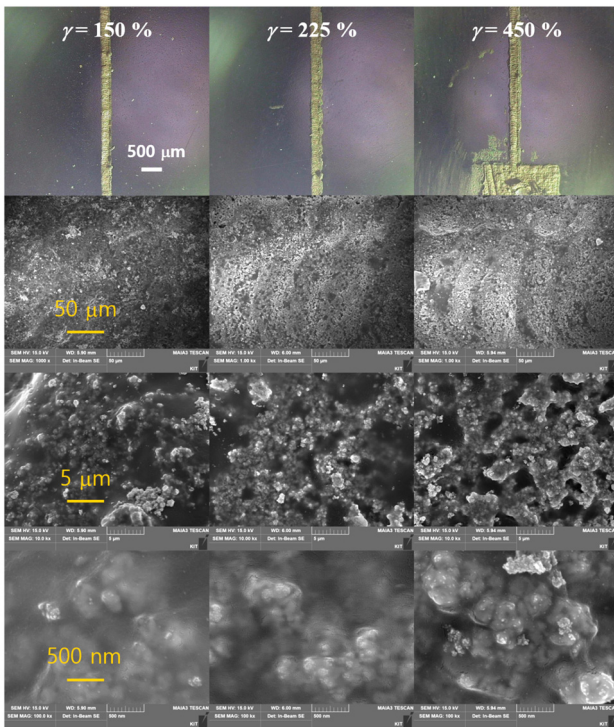


Fig. 20 Optical microscope and scanning electron microscope images of the conductive patterns with varying γ ($N = 2, P = 40\%, \Delta = 10$ ms)

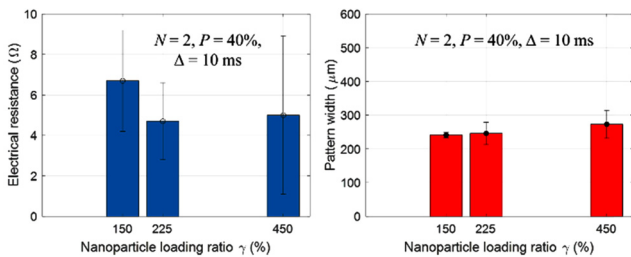


Fig. 21 Electrical resistance and pattern width of the conductive patterns with varying γ ($N = 2, P = 40\%, \Delta = 10$ ms)

한편 Fig. 20의 광학현미경 이미지에서 볼 수 있듯이 나노입자의 함량이 과다한 경우 레이저 조사가 끝난 후 에탄올로 세척하는 과정에서 제거되지 못하고, 기판에 잔류하는 잉크의 양이 상대적으로 많은 것으로 관찰되었으며, 이 또한 측정치의 편차를 증가시킨 원인으로 예상된다. 관련된 기존 연구에서 잉크를 구성하는 재료의 혼합비와 기계적 물성(점도 등)의 최적화에 관한 연구가 많이 이루어져 왔으며, 이와 관련한 보다 깊이 있는 연구 결과를 후속 연구에 포함시킬 예정이다.

3.7 다양한 형상의 전도성 패턴 제작

끝으로 본 논문에서 제시한 전도성 패턴 제작 시스템을 이용하여 Fig. 22에 보인 바와 같이 여러 가지 도형 및 문자로 이루어진 패턴을 제작할 수 있었다. 이와 같은 패턴 제작 결과는 향후 투명/유연 기판상에 전극의 직접 패턴 기술 등으로 활용할

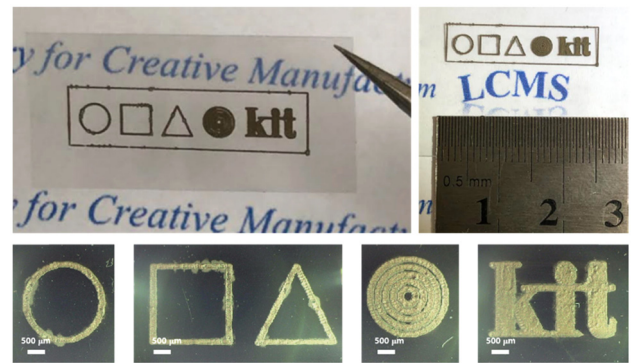


Fig. 22 Various conductive patterns fabricated using the proposed technique

Table 6 Comparison of electrical resistivity¹⁶⁻²⁰ (Adapted from Refs. 16-20 on the basis of OA)

Reference	Electrical resistivity, ρ [$\Omega\cdot\text{m}$]
Cheng, et. al. ¹⁶	2.01×10^{-7}
Cheng, et. al. ¹⁷	2.46×10^{-8}
Lopes, et. al. ¹⁸	1.05×10^{-6}
Noh, et. al. ¹⁹	7.07×10^{-8}
Zhou, et. al. ²⁰	4.18×10^{-6}
This work	1.23×10^{-6}

예정이며, 패턴 분해능 향상과 패턴과 기판 간의 결합력, 패턴의 두께 방향 특성에 대한 추가적인 분석 등이 후속 연구로 진행될 예정이다. 또한 이와 같은 전도성 패턴을 전극뿐 아니라 변형률 센서 등으로 활용하기 위해 변형률 및 온도에 대한 전기적 특성의 변화 또한 심도 있게 분석할 예정이며, 잉크 소재의 최적화와 함께 후속 연구에 포함할 예정이다.

4. 결론

본 연구에서는 광경화성 수지와 은 나노입자 기반 잉크를 제작하고, 이를 투명 PET 기판상에 도포하여 선택적 레이저 조사 및 소결을 통해 전도성 패턴을 제작할 수 있는 기술에 관한 기초적인 연구를 수행하였다. 패턴 제작을 위한 시스템을 구축하여 다양한 패턴을 제작하고, 주요한 공정 변수에 대한 미세 구조와 패턴 형상 및 전기적 특성을 평가하였다. 제작된 패턴의 비저항은 $1.23 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$ 수준까지 얻을 수 있었으며, Table 6에 보인 바와 같이 기존 연구에서 보고된 유사 공정과 비교하여 경쟁력 있는 수준으로 평가할 수 있지만, 최고 수준에 비교하였을 때 재료, 공정 및 시스템 최적화 등을 통해 보다 성능을 향상시킬 필요가 있다.

본 논문에서 보인 시스템은 쉽고 빠른 전도성 패턴 제작이 가능하고, 잉크 제작의 용이성, 단순하고 설계 변경이 용이한 시스템 구성, 다양한 패턴에 쉽게 적용할 수 있는 경로 생성 및 제어, 저가의 레이저를 활용한 시스템 등을 장점으로 강조할 수

있다. 하지만 본문에서도 지적하였듯이 시스템의 최적화와 패턴 정밀도의 향상, 잉크 특성의 최적화, 전도성 패턴의 기계적 특성 및 수명 등에 관한 연구들이 후속 연구로서 꾸준히 이루어질 필요가 있다. 또한 본 연구에서는 2차원 전도성 패턴의 제작과 이에 대한 특성 평가에 주안점을 두었으나, 보다 복잡한 3차원 형상의 전도성 패턴 제작에 응용하고 더 나아가 제시된 공정을 분말 베드 용해 공정과 통합을 위해서는 정량의 잉크를 균일하게 소결 및 경화 영역으로 공급하는 방법에 대한 연구가 필수이며, 본 논문의 연구 결과를 활용하여 관련 연구를 후속 연구로서 수행할 예정이다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 연구는 2018년도 금오공과대학교 교내학술연구비 지원사업의 지원에 의한 연구 결과입니다(No. 2018104003).

REFERENCES

- Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K. T., and Hui, D., "Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 143, pp. 172-196, 2018.
- Wu, S. Y., Yang, C., Hsu, W., and Lin, L., "3D-Printed Microelectronics for Integrated Circuitry and Passive Wireless Sensors," *Microsystems & Nanoengineering*, Vol. 1, Paper No. 15013, 2015.
- Lu, B., Lan, H., and Liu, H., "Additive Manufacturing Frontier: 3D Printing Electronics," *Opto-Electronic Advances*, Vol. 1, No. 1, Paper No. 170004, 2018.
- Lee, I. H., Kim, H. C., and Ahn, D. G., "Korean Terminologies for Additive Manufacturing according to the ISO/ASTM 52900 Standard," *Journal of the Korean Society for Precision Engineering*, Vol. 37, No. 12, pp. 929-936, 2020.
- Olakanmi, E. O., Cochrane, R. F., and Dalgarno, K. W., "A Review on Selective Laser Sintering/Melting (SLS/SLM) of Aluminium Alloy Powders: Processing, Microstructure, and Properties," *Progress in Materials Science*, Vol. 74, pp. 401-477, 2015.
- Warnakula, A. and Singamneni, S., "Selective Laser Sintering of Nano Al₂O₃ Infused Polyamide," *Materials*, Vol. 10, No. 8, p. 864, 2017.
- Zacharatos, F., Theodorakos, I., Karvounis, P., Tuohy, S., Braz, N., et al., "Selective Laser Sintering of Laser Printed Ag Nanoparticle Micropatterns at High Repetition Rates," *Materials*, Vol. 11, No. 11, p. 2142, 2018.
- Balliu, E., Andersson, H., Engholm, M., Öhlund, T., Nilsson, H. E., et al., "Selective Laser Sintering of Inkjet-Printed Silver Nanoparticle Inks on Paper Substrates to Achieve Highly Conductive Patterns," *Scientific Reports*, Vol. 8, Paper No. 10408, 2018.
- Roy, N. K., Behera, D., Dibua, O. G., Foong, C. S., and Cullinan, M. A., "A Novel Microscale Selective Laser Sintering (μ -SLS) Process for the Fabrication of Microelectronic Parts," *Microsystems & Nanoengineering*, Vol. 5, Paper No. 64, 2019.
- Flowers, P. F., Reyes, C., Ye, S., Kim, M. J., and Wiley, B. J., "3D Printing Electronic Components and Circuits with Conductive Thermoplastic Filament," *Additive Manufacturing*, Vol. 18, pp. 156-163, 2017.
- Mahajan, A., Frisbie, C. D., and Francis, L. F., "Optimization of Aerosol Jet Printing for High-Resolution, High-Aspect Ratio Silver Lines," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 5, No. 11, pp. 4856-4864, 2013.
- Ko, J. B., Kim, H. C., Dang, H. W., Yang, Y. J., Choi, K. H., et al., "Implementation of High Performance Micro Electrode Pattern Using High Viscosity Conductive Ink Patterning Technique," *Journal of the Korean Society for Precision Engineering*, Vol. 31, No. 1, pp. 83-90, 2014.
- Lee, G. Y., Kim, M. S., Min, S. H., Kim, H. S., Kim, H. J., et al., "Highly Sensitive Solvent-Free Silver Nanoparticle Strain Sensors with Tunable Sensitivity Created Using an Aerodynamically Focused Nanoparticle Printer," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 11, No. 29, pp. 26421-26432, 2019.
- Ghoshal, S., "Polymer/Carbon Nanotubes (CNT) Nanocomposites Processing Using Additive Manufacturing (Three-Dimensional Printing) Technique: An Overview," *Fibers*, Vol. 5, No. 4, p. 40, 2017.
- Cai, L., Zhang, S., Zhang, Y., Li, J., Miao, J., et al., "Direct Printing for Additive Patterning of Silver Nanowires for Stretchable Sensor and Display Applications," *Advanced Materials Technologies*, Vol. 3, No. 2, Paper No. 1700232, 2018.
- Cheng, Y. T., Uang, R. H., and Chiou, K. C., "Effect of PVP-Coated Silver Nanoparticles Using Laser Direct Patterning Process by Photothermal Effect," *Microelectronic Engineering*, Vol. 88, No. 6, pp. 929-934, 2011.
- Cheng, Y. T., Uang, R. H., and Chiou, K. C., "A Fine Line/Space Fabrication Process on Flexible Polyimide Film Using Laser Direct Writing Method by Photothermal Effect of Silver Nanoparticles," *Proc. of the 5th International Microsystems Packaging Assembly and Circuits Technology Conference*, pp. 1-4, 2010.
- Lopes, A. J., Lee, I. H., MacDonald, E., Quintana, R., and Wicker, R., "Laser Curing of Silver-Based Conductive Inks for in Situ 3D Structural Electronics Fabrication in Stereolithography," *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 214, No. 9, pp. 1935-1945, 2014.
- Noh, J., Ha, J., and Kim, D., "Femtosecond and Nanosecond

Laser Sintering of Silver Nanoparticles on a Flexible Substrate,”
Applied Surface Science, Vol. 511, Paper No. 145574, 2020.

20. Zhou, W., Bai, S., Ma, Y., Ma, D., Hou, T., et al., “Laser-Direct Writing of Silver Metal Electrodes on Transparent Flexible Substrates with High-Bonding Strength,” ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 8, No. 37, pp. 24887-24892, 2016.



Gil-Yong Lee

Assistant Professor in the Department of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology. His research interests are sensors/actuators, composites, and additive manufacturing.

E-mail: gylee@kumoh.ac.kr



Geo-Sung Lee

M. S. candidate in the Department of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology. His research interest is additive manufacturing.

E-mail: rjtd493@kumoh.ac.kr