



RESEARCH

## 구리 나노입자/플레이크 잉크 및 레이저 공정을 이용한 고전도성 전극 제조

조예진, 정선호\*

경희대학교 정보전자신소재공학과

## Development of Highly Conductive Cu Conductors Using Cu Nanoparticle/Flake Inks and Instantaneous Laser Sintering Process

Yejin Jo, Sunho Jeong\*

Department of Advanced Materials Engineering for Information and Electronics,  
 Kyung Hee University, Yongin, Korea

### ABSTRACT

Printing techniques that enable the formation of arbitrarily designed architectures have been implemented in various research fields owing to their characteristic advantages in processing over other techniques. In particular, low-cost, printable conductors are of paramount importance in the production of highly functioning printed electronics. Among various candidates, copper (Cu) particle-based printable fluid has been regarded as the most promising constituent material in conjunction with the use of the laser sintering (LS) process in air. In this study, we incorporated surface-oxidation suppressed Cu nanoparticles and flakes to regulate the optical absorption characteristics in LS-processed, Cu-based printed conductors. Our results revealed that highly conductive, uniform Cu conductors can be generated with a conductivity of over 33,000 S/cm by printing and LS processes in air.

Key Words: Copper, Nanoparticle, Flake, Print, Conductivity

\*Correspondence: [sjeong@khu.ac.kr](mailto:sjeong@khu.ac.kr)

### 1. 서론

정형화된 마스크 사용 없이 임의형상 패턴을 형성할 수 있는 프린팅 공정 기술은 다양한 응용 분야에서 많은 관심을 이끌고 있다[1,2]. 다양한 능동/수동 부품이 실장되는 고집적 인쇄전자 회로를 구성하기 위한 고전

도성 소재의 프린팅 공정 기술은 매우 중요하다. 고전도성을 확보할 수 있는 잉크 소재에 대한 다양한 연구들이 보고되고 있다[3,4]. 전도성 잉크의 관점에서 가장 중요한 물성은 전도성과 가격 경쟁력이다. 고가 은 전도성 잉크의 한계점을 극복할 수 있는 저가 구리 전도성 잉크에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[5-7].



구리 나노입자 기반 전도성 잉크의 경우, 표면 산화막이 형성되는 문제점이 대두되고 있다. 구리 나노입자를 합성하는 단계에서 산화막이 형성되는 문제점이 있지만, 표면 캡핑 분자를 도입함으로써 산화막 형성을 억제할 수 있다. 산화막 형성이 억제된 구리 나노입자를 이용하여 프린팅 패턴을 형성한 후, 열처리에 의한 소결 반응을 통해 고전도성을 확보할 수 있다. 하지만, 일반 대기 분위기에서 열처리를 진행하는 경우, 추가적인 산화막이 형성되는 문제가 발생한다.

최근 다양한 광소성 기법을 통해 추가적인 산화막 형성을 억제함으로써 일반 대기에서도 높은 전도성을 가지는 구리 전극을 형성하는 연구들이 보고되고 있다 [8-10]. 구리 나노입자의 플라즈몬 거동을 통해 광소성 공정 시 주입되는 광자를 흡수할 수 있으며, 흡수된 광 에너지에 의해 열처리 효과를 기대할 수 있다. 이는 필연적으로 광소성 공정이 가능한 두께를 제한하는 한계점을 수반한다. 광소성 공정의 효율을 높이기 위해서 구리 나노입자의 광흡수율을 향상시키기 위한 소재 설계가 필요하지만, 이로 인해 주입되는 광자가 프린팅 패턴의 하단부까지 침투하지 못하는 한계점이 발생한다. 또한, 광소성 공정에 의한 열처리 효과는 순간적으로 진행되므로 소결 수축으로 인한 크랙 형성을 억제할 수 없는 한계점이 동시에 발생한다.

본 연구에서는 이러한 한계점을 극복하기 위해 광흡수율이 높으면서 표면 산화막 형성이 억제된 구리 나노입자를 도입하고, 광투과율을 높이기 위해 플라즈몬 거동이 없는 구리 플레이크를 추가하여 전도성 잉크를 제조하였다. 프린팅 공정을 통해 구리 패턴을 형성하였으며 532 nm 파장의 레이저를 주사함으로써 광소성 반응을 유도하여 고전도성 구리 전극을 제조하였다.

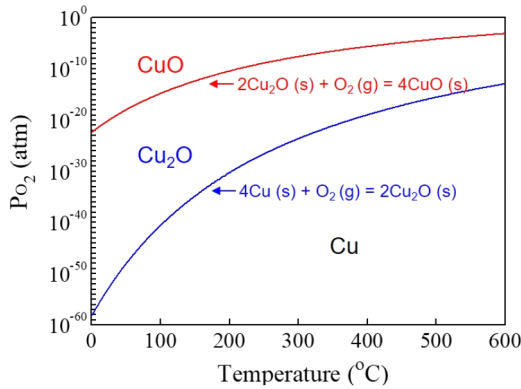
## 2. 연구방법

구리 나노입자 합성을 위해 diethyleneglycol(DEG)과 polyvinylpyrrolidone(PVP)를 혼합하고, 90°C에서

30분간 교반한다. DEG는 용매로 첨가하였으며, PVP는 캡핑 고분자 역할을 위해 첨가하였다. 구리 전구체로서 CuSO<sub>4</sub>를 추가로 첨가하였으며, 환원 반응을 개시하기 위한 환원제로서 sodium phosphinate monohydrate를 추가로 첨가하였다. 균질 용액이 제조될 수 있도록 교반하였으며, 합성 반응 완료를 위해 1시간 동안 130°C의 온도를 유지하였다. 반응 종료 후 원심 분리를 통해 입자를 세척하고 추출하였다. 구리 전도성 잉크를 제조하기 위해 합성된 구리 나노입자를 에탄올에 분산시키고 구리 플레이크를 첨가하였으며, 바인더로서 PVP를 추가로 첨가하였다. 구리 플레이크는 디스크 형태로 1~4 μm의 크기를 가지는 상용 입자를 사용하였다. 제조된 구리 잉크는 혼합기를 이용하여 균질 분산되었으며, 디스펜서를 이용하여 프린팅 패턴을 형성하였다. 노즐에 로딩된 잉크를 공압을 인가하여 토출함으로써 폴리이미드 기판 위에 패턴을 형성하였다. 광소성 반응을 유도하기 위해 10 W 출력의 광원으로 532 nm 파장의 광자를 주입하였으며, 소스미터를 이용하여 전도성을 측정하였다. 프린팅 패턴의 형상은 광학 현미경을 이용하여 분석하였으며, 미세구조는 scanning electron microscopy(SEM)을 이용하여 분석을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

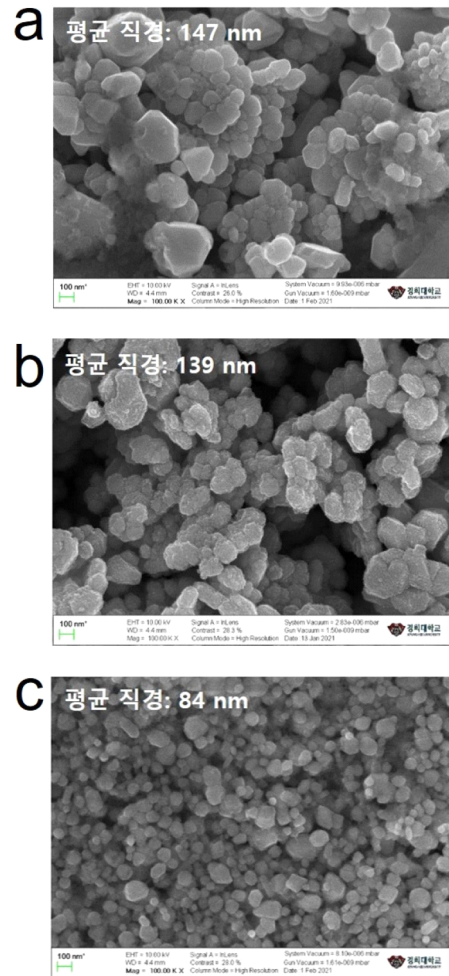
Fig. 1에서 확인되듯이, 구리 소재는 일반 대기 조건에서 열역학적으로 산화물이 안정한 상으로 존재한다. 구리 나노입자는 높은 비표면적 특성을 가지기 때문에 표면 산화 반응이 획기적으로 증가한다. 따라서, 일반 대기 조건에서 구리 나노입자를 합성하기 위해 표면 산화 반응을 억제할 수 있는 캡핑 고분자의 설계가 중요하다. 또한, 핵생성 반응을 유도하기 위해 환원된 금속의 과포화를 유지하는 것이 중요하다. 환원제를 첨가함으로써 구리 이온을 금속 구리로 환원시키고, 이



**Fig. 1.** Thermodynamic phase diagram of copper depending on temperature and oxygen partial pressure.

를 통해 핵생성 및 성장 반응을 제어할 수 있다. 많은 핵생성 반응을 유도하는 동시에 제한적인 성장 반응을 유도함으로써 나노입자를 합성할 수 있다. 캡핑 고분자를 표면에 흡착시켜 나노입자의 성장을 억제할 수 있으며, 캡핑 고분자의 용매 내 거동을 제어함으로써 입자의 응집 거동을 억제할 수 있다. Fig. 2에서 확인되듯이 캡핑 고분자의 분자량에 따라 입자의 응집 거동 및 입도가 제어될 수 있다.

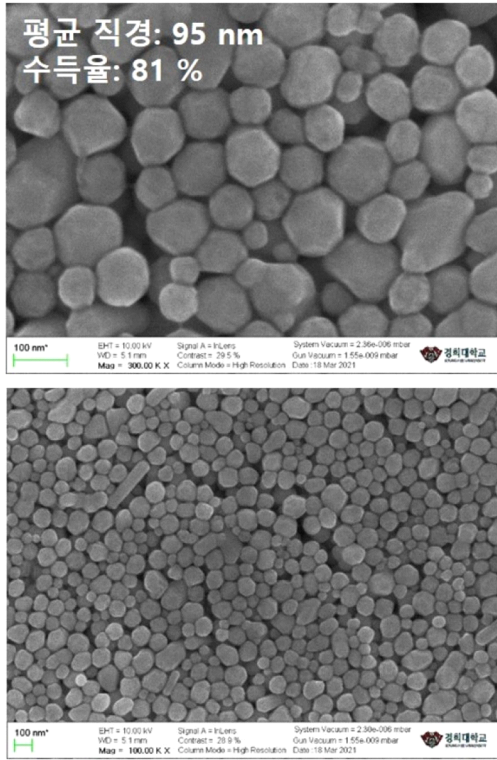
구리 나노입자의 대량 생산 가능성을 확인하기 위해 500 mL 플라스크를 이용하여 나노입자 합성을 진행하였다. 대용량 합성을 통해 최적 합성조건에서 95 nm의 평균 직경 및 18 nm의 편차를 가지는 구리 나노입자를 81%의 수율로 합성할 수 있음을 확인하였다(Fig. 3). 세척 과정에서의 입자 손실을 감안하면 금속 이온 대부분이 환원되어 입자로 성장했다고 판단된다. 대용량 합성의 경우에도 입자의 응집이 억제되고 있음을 확인할 수 있다. 입자의 응집 거동 제어는 안정적인 프린팅 공정을 위한 중요 인자이며, 특히 프린팅 패턴의 균질 광소성을 위해서는 핵심적으로 제어가 필요하다. 구리 나노입자의 응집 거동을 확인하기 위해 저배율 SEM 이미지를 관찰하였다(Fig. 4). 입자가 응집되는 경우, 저배율 SEM 이미지에서 입자의 뭉침 거동이 확



**Fig. 2.** SEM images of Cu nanoparticles synthesized using PVP with a molecular weight of (a) 10,000, (b) 40,000, and (c) 58,000 g/mol.

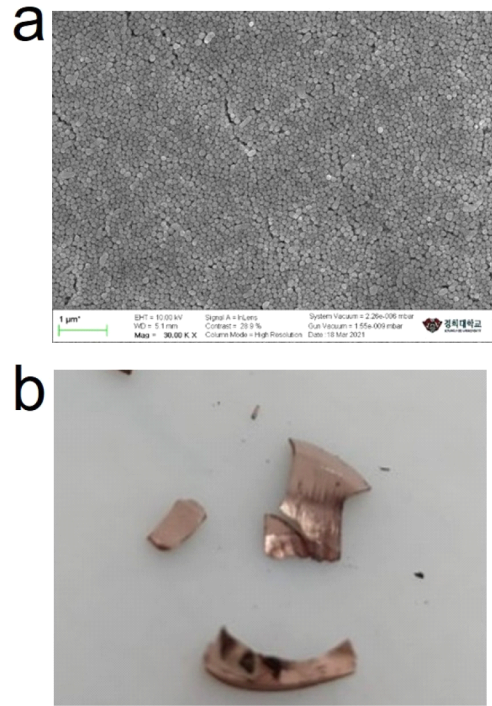
인될 수 있다. 입자 응집체가 전혀 형성되지 않았음을 확인할 수 있다. 표면 산화막 형성이 효율적으로 억제된 결과는 건조 후 입자의 밝은 색상에서 확인할 수 있다. 표면 산화 반응이 억제되지 못한 경우, 검은색의 산화물 입자가 관찰될 수 있다.

합성된 구리 나노입자와 상용 구리 플레이크를 이용하여 고분산성 잉크를 제조하였다(Fig. 5). 캡핑 고분자의 분산제 역할로 인해 추가적인 분산제의 첨가 없

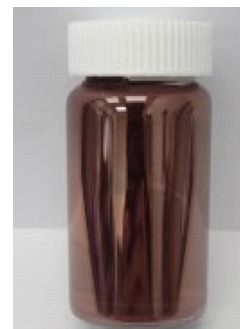


**Fig. 3.** SEM images of Cu nanoparticles synthesized under the optimal synthetic condition.

이 고분산성 잉크 제조가 가능하다. 입자의 분산성은 입자 표면에 형성된 전하에 의한 반발력에 의해 확보될 수 있다. 또한, 입자 표면에 흡착된 고분자와 용매와의 상호 거동에 의해 분산성이 확보될 수 있다. 본 연구에서 합성된 구리 나노입자는 표면이 PVP로 캡핑되어 있는 구조를 가지고 있으며, 이로 인해 표면 전하에 의한 분산 거동이 아닌 고분자와 용매 간의 상호 거동에 의한 분산 거동이 주로 작용한다. 노즐 프린팅 공정을 이용하여 구리 나노입자 잉크의 프린팅 공정성을 확인하였다. Fig. 6에서 확인되듯이, 균일한 형상을 가지는 패턴층이 형성되었다. 100  $\mu\text{m}$  내径의 노즐을 사용한 경우, 노즐의 내径과 비슷한 선폭의 패턴 구현이 가능함을 확인했으며, 이는 프린팅 공정을 이용한 미세 패턴화가 가능함을 의미하는 결과이다(Fig. 7).  
 프린팅 공정을 통해 형성된 구리 나노입자 패턴층은



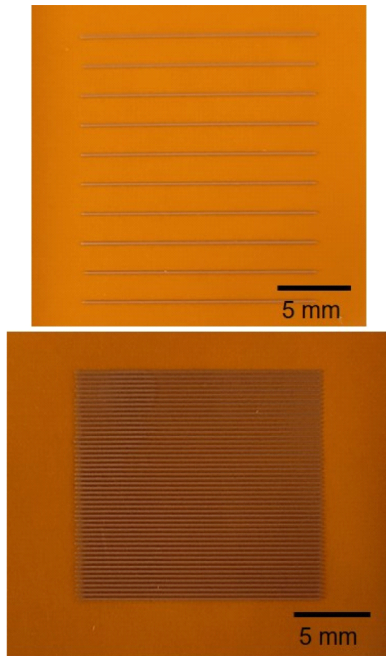
**Fig. 4.** (a) Low magnification SEM images of Cu nanoparticles synthesized under the optimal synthetic condition and (b) photograph of dried Cu nanoparticles.



**Fig. 5.** Photograph of Cu ink formulated in this study.

전단응력이 인가되는 공정에 의해 패턴층이 형성되었음에도 구리 나노입자 및 플레이크가 균질하게 분포하고 있다. 급속 레이저 광소성을 통해 균열 없는 집전체를 제조하기 위해 금속 나노입자 및 플레이크의 균질



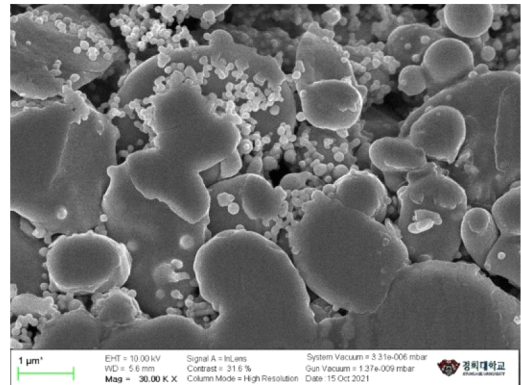


**Fig. 6.** Photograph of Cu patterns printed the ink formulated in this study.



**Fig. 7.** Optical microscopy image of Cu patterns printed the ink formulated in this study.

분포는 미세구조적으로 매우 중요하다. 레이저 공정을 통해 광자를 주입하는 경우, 균일하게 분포하고 있는 구리 나노입자는 광에너지를 흡수하고 이를 통해 발생된 열에너지는 구리 플레이크의 소결 반응, 산화막의



**Fig. 8.** SEM image of laser-annealed Cu layer.

환원 반응 및 고분자의 열분해 반응을 유도한다. 이러한 구리 나노입자에 의한 복합 광열반응을 유도함으로써 구리 패턴층이 고전도성 벌크체로 변환될 수 있다 (Fig. 8). 중첩 레이저 공정에 의해 표면 균질도가 저하되지 않았으며, 일반 대기에서의 급속 레이저 광소성 후 33,000 S/cm의 높은 전기 전도성이 측정되었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 전기 전도성이 우수한 구리 전극을 제조하기 위해 구리 나노입자와 구리 플레이크가 혼합된 잉크를 제조하였다. 급속 레이저 광소성 공정을 통한 소결 반응을 개시하기 위해 응집 거동이 없는 구리 나노입자를 합성하였다. 고분산성 확보가 가능한 구리 전도성 잉크를 제조하였고, 프린팅 공정을 통해 균일한 패턴층의 제조가 가능함을 확인하였다. 또한, 레이저 광소성 공정에 의해 구리 플레이크의 소결 반응이 완료됨을 확인하였다. 이를 통해 33,000 S/cm 이상의 전기 전도성을 가지는 구리 전극의 제조가 가능함을 확인하였다.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

##### Author Contributions

Y. Jo was involved in experiments and analysis, Y.



Jo and S. Jeong drafted the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

### Declarations of Competing Interests

The authors declare that they have no competing interests.

## REFERENCES

- [1] Kamyshny, A.; Magdassi, S. Conductive Nanomaterials for 2D and 3D Printed Flexible Electronics. *Chem. Soc. Rev.* 2019, 48, 1712-1740.
- [2] Kamyshny, A.; Magdassi, S. Conductive Nanomaterials for Printed Electronics. *Small* 2014, 10, 3515-3535.
- [3] Saleh, M. S.; Hu, C.; Panat, R. Three-Dimensional Microarchitected Materials and Devices Using Nanoparticle Assembly by Pointwise Spatial Printing. *Sci. Adv.* 2017, 3, e1601986.
- [4] Jo, Y.; Oh, S. J.; Lee, S. S.; Seo, Y. H.; Ryu, B. H.; Yoon, D. H.; Choi, Y.; Jeong, S. Crystalline Structure-Tunable, Surface Oxidation-Suppressed Ni Nanoparticles: Printable Magnetic Colloidal Fluids for Flexible Electronics. *J. Mater. Chem. C* 2015, 3, 4842-4847.
- [5] Jeong, S.; Lee, S. H.; Jo, Y.; Lee, S. S.; Seo, Y. H.; Ahn, B. W.; Kim, G.; Jang, G. E.; Park, J. U.; Ryu, B. H.; Choi, Y. Air-Stable, Surface-Oxide Free Cu Nanoparticles for Highly Conductive Cu Ink and Their Application to Printed Graphene Transistors. *J. Mater. Chem. C* 2013, 1, 2704-2710.
- [6] Zhao, S.; Han, F.; Li, J.; Meng, X.; Huang, W.; Cao, D.; Zhang, G.; Sun, R.; Wong, C. P. Advancements in Copper Nanowires: Synthesis, Purification, Assemblies, Surface Modification, and Applications. *Small* 2018, 14, 1800047.
- [7] Kwon, J.; Cho, H.; Eom, H.; Lee, H.; Suh, Y. D.; Moon, H.; Shin, J.; Hong, S.; Ko, S. H. Low-Temperature Oxidation-Free Selective Laser Sintering of Cu Nanoparticle Paste on a Polymer Substrate for the Flexible Touch Panel Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 11575-11582.
- [8] Park, H. J.; Jo, Y.; Cho, M. K.; Woo, J. Y.; Kim, D.; Lee, S. Y.; Choi, Y.; Jeong, S. Highly Durable Cu-Based Electrodes from a Printable Nanoparticle Mixture Ink: Flash-Light-Sintered, Kinetically-Controlled Microstructure. *Nanoscale* 2018, 10, 5047-5053.
- [9] Hwang, H. J.; Joo, S. J.; Kim, H. S. Copper Nanoparticle/Multiwalled Carbon Nanotube Composite Films with High Electrical Conductivity and Fatigue Resistance Fabricated via Flash Light Sintering. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 25413-25423.
- [10] Hwang, Y. T.; Chung, W. H.; Jang, Y. R.; Kim, H. S. Intensive Plasmonic Flash Light Sintering of Copper Nanoinks Using a Band-Pass Light Filter for Highly Electrically Conductive Electrodes in Printed Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 8591-8599.