

잉크젯 프린팅을 이용한 그래핀 기반 전도성 패턴 제작 Fabrication of Graphene Oxide based Conductive pattern using Inkjet Printing

*조용민¹, #박성준¹, 김성룡², 인인식²

*Y. M. Jo¹, #S. J. Park(park@cjnu.ac.kr)¹, S. Y. Kim², I. S. In²

¹충주대학교 기계공학과, ²충주대학교 나노고분자학과

Key words : Inkjet Printing, Graphene Oxide, Conductive pattern

1. 서론

지난 몇 년간 신소재 화합물을 활용한 비용 절감과 효율이 높은 에너지를 연구했다. 특히 유기 광전지, 두께가 얇은 회로나 디스플레이, 태양광 필름, 자기 전력 전자 신문 등의 연구가 진행되고 있다. 유기물과 분자 재료들은 낮은 온도에서 혼합해서 제조할 수 있다 [1].

그래핀(Graphene)은 흑연(Graphite)의 여러 겹의 판상구조 중 한 겹을 말하는 것이며 탄소원자들이 철망처럼 서로 얽혀 있는 얇은 막 형태로 되어있다. 그래핀은 전자 소재와 기계 및 열반응, 화학적으로 뛰어난 특성을 보인다 [2]. 또한 두께가 약 0.2nm 이며 상온에서는 구리보다 단위면적당 100 배 많은 전류나 실리콘보다 100 배 빨리 전달할 수 있고 기계적 강도는 강철보다 200 배 정도 강하다. 탄소 나노 튜브(CNT) 또한 신축성이 좋기 때문에 늘리거나 접어도 전기 전도성을 잃지 않지만 형상이 원형이기 때문에 그래핀의 판형보다 신축성이나 전도성이 떨어진다.

현재 기존 투명전극으로 사용되고 있는 ITO 와 가격대비 성능과 공정의 단순화에 있어서 경쟁력이 있는 것으로 평가되고 있으며 투명전극의 패턴화를 할 필요가 있을 때, 두 가지 제작 단계를 필요로 한다. 첫 번째는 기판 전면에 패터를 코팅하는 것과 두 번째는 패터를 만든 후 식각등의 방법으로 제거하는 것이다. 하지만 잉크젯 프린팅의 특징은 기존의 방법에 비해서 제작공정의 단축, 그래핀 잉크의 절약, 높은 반복성 등의 다양한 장점을 가지고 있다 [3]. 또한 기판의 특성에 상관없이 어느 면이든 프린팅을 할 수 있는 특징이 있으며 피코 리터 단위의 정확한 양을 토출시킬 수 있기 때문에 패터의 길이나 선폭 등을 조절할 수 있는 장점이 있다. 매우 높은 균일성을 확보할 수 있기 때문에 유연 디스플레이를 위한 투명전극을 기대하고 있다.

본 연구에서는 필요한 물질을 기판상의 필요한 부분에만 선택적으로 도포하여 패터를 만드는 다이렉트 패턴링(Direct Patterning)을 활용하여 그래핀 산화(Graphene Oxide) 잉크로 유리기판에 원하는 패터를 프린팅하여 제작하였다. 또한 유리기판에 반복 인쇄를 통한 프린팅의 횟수를 늘려가면서 패터 안의 그래핀 입자의 비교 하였으며 프린팅을 한 산화 잉크를 환원시켜 전기 전도성을 띄게 만드는 것에 목적이 있다.

2. 그래핀 잉크

그래핀 입자는 비 수용성을 띄며 전도성을 가지고 있지만 실험에서 사용된 그래핀 산화 잉크는 Fig. 1(a)에서 볼 수 있듯이 산화된 그래핀 입자 1mg 에 탈 이온 수 10ml 에 희석한 것으로 수용성을 띄며 비전도성을 가지고 있는 특징이 있다. 잉크젯 프린팅을 한 후 비전도성을 가지고 있는 잉크를 하이드라진(hydrazine)의 화학적 반응을 이용하여 환원처리를 함으로써 전도성을 띄는 특성을 가진다.

Fig. 1(b)는 그래핀 입자 모양을 SEM 으로 촬영한 이미지이다. 탄소 나노튜브(CNT)는 원통형의 모양을 띄지만 그래핀 입자의 모양은 판의 형상을 띄고 있다. Fig. 2 는 그래핀 입자크기를 초음파 분해(Sonication)한 그래프이다. 그래프에서 볼 수 있듯이 초음파 분해하기 전의 그래핀 입자

크기가 약 2.5um 가 되는 것을 알 수 있다.

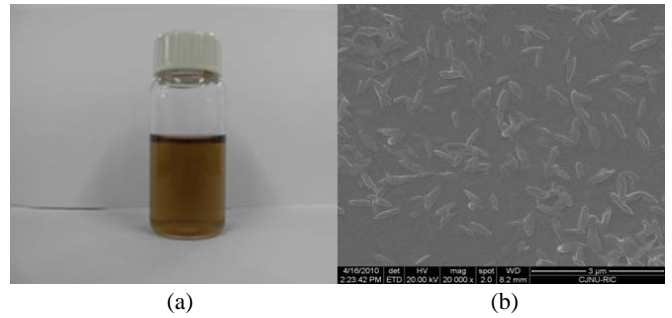


Fig. 1 Aqueous Graphene Oxide ink and Graphene Oxide particle

그래핀 입자의 크기가 크게 되면 잉크젯 헤드부분의 노즐 막힘 현상과 헤드부분이 막히게 되어 균일한 패턴을 얻을 수 없게 되는 것과 밀접한 관계가 있기 때문에 잉크젯 프린터 헤드부분과 그래핀 산화 잉크의 특성을 고려하여 큰 입자를 작게 하였다. 입자 크기 분해는 120 시간 동안 진행했으며 30 시간에서 120 시간 동안 그래핀 입자 크기의 변화가 거의 없었다. 120 시간이 된 후 약 300nm 의 입자 크기가 되는 것을 Fig. 2 에서 확인 할 수 있다.

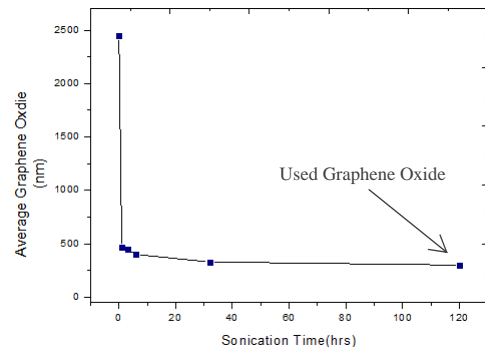


Fig. 2 Diagram of Graphene particles with sonication

3. 패턴 제작

잉크젯 프린팅 공정에서 주의 해야 할 점은 잉크젯 헤드부분의 노즐이 큰 입자 크기에 의한 막힘 현상과 잉크점도, 표면장력, 젯팅 속도, 기판의 표면 상태 등을 고려해야 한다. 이런 적절한 조건을 만족하지 못할 경우 잘못된 젯팅과 위성 액적, 커피 링(Coffee Ring)효과 등의 문제가 생기게 된다 [3].

수용성을 띄는 잉크이기 때문에 점도부분에서 잉크젯 프린팅의 최적 점도를 맞추지 못했지만 잉크젯 프린터의 전압과 헤드의 온도, 메니스커스(Meniscus)등을 활용하여 실험을 진행했다.

실험에서 사용된 잉크젯 프린터는 Dimatix 사의 DMP-2831 이다. 요구 적출형(Drop-on-demand : DOD) 프린터이며 압전소자방식의 카트리지형 헤드가 사용되었고 잉크 최대 용량은 2ml 이며, 노즐의 갯수는 16 개이다.

유리 기판 온도를 50℃로 가열함으로써 표면의 잉크가

빠르게 증발될 수 있도록 유도했다. 이로 인해 토출 액적이 기관에 빠르게 증발이 되면서 균일한 패턴을 얻을 수 있었다. 토출 액적의 전압은 40V, 수용성 잉크의 점도를 낮추기 위해 카트리지 형 헤드부분을 가열했다. 잉크젯 프린터에 있는 CCD 를 동작시켜 토출 액적의 속도를 2~3m/s로 유지했으며 액적의 크기와 균일성, 불량 액적을 판단하였다. 초음파분해를 했지만 그래핀의 큰 입자로 인한 헤드부분의 막힘 현상을 최소화 하기 위하여 0.45um 의 주사기 필터를 사용했다. 파형(Waveform)의 휴지시간을 조절하여 헤드부분의 압력을 조절했다. 패턴인쇄는 반복인쇄를 통해 진행했으며 1, 10, 20 회 인쇄했다 [4]. Fig. 3 에서 보는 바와 같이 라인 패턴인쇄를 SEM 으로 촬영을 한 이미지이며 프린팅 횟수에 따른 그래핀 입자의 모습을 볼 수 있다. 반복 인쇄를 통해서 입자가 겹치는 모습을 볼 수 있다. Fig. 3 (a)에서는 패턴 프린팅을 한 후 SEM 으로 촬영한 이미지이며 (b)는 1 회 프린팅 한 결과를 보여준다. (c), (d)는 10, 20 회 프린팅 한 후의 이미지이다.

Fig. 3 (a)의 1 회 프린팅의 이미지에는 그래핀 입자가 겹쳐있는 모습을 보기 힘들었으며 프린팅 횟수를 10, 20 회로 늘리면서 전체 면적에 균일하게 프린팅이 된 것을 확인할 수 있었으며 육안으로 비교가 가능할 정도로 빈 공간이 줄어들어 가는 것을 볼 수 있었다.

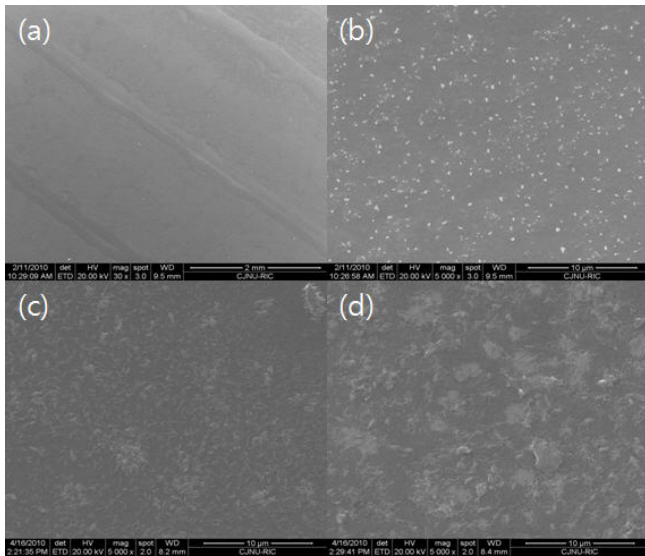


Fig. 3 SEM images showing the Graphene Oxide particle; (a) line patterns printing, (b) printing one time, Graphene Oxide particle, (c) printing ten times, (d) printing twenty times. (b), (c), (d) magnification of patterns printing.

4. 전도도 측정

그래핀 산화 잉크로 1, 10, 20 회 프린팅을 한 패턴이 전도도를 갖는지 측정하기 위해 환원처리를 했다. 유리표면의 그래핀 산화 잉크 층이 하이드라진의 화학적 성질과 반응하여 환원처리가 되었으며 80℃의 온도로 24 시간 동안 진행되었다. 그래핀의 전도성을 알기 위해 고유저항인 비저항(Specific Resistance)을 측정했다. 길이는 10mm 이며 패턴의 선포는 프린팅 횟수에 따라 다른 결과 값이 나왔다. 1 회 프린팅 선포 두께는 300um 이며 10 회, 20 회 프린팅 선포 두께는 393um, 518um 이다. Table 1 은 프린팅 횟수에 의한 비저항과 전도도의 결과 값이다. 1 회, 10 회와 20 회 프린팅의 비저항과 전도도의 결과 값을 비교했을 때 20 회 프린팅 횟수의 전도도 결과 값이 더 높게 나옴을 알 수 있었다. 프린팅 횟수를 비교해서 봤을 때 비저항과 전도도의 값이 불규칙하게 변하는 것을 알 수 있다. 또한 전도도

의 값이 높을수록 전기가 더 잘 통한다는 것을 확인할 수 있었다.

Table 1 Result of specific resistance and conductive by printing times.

Printing times	Specific Resistance	Conductivity
One	0.15Ω um	6.67S/um
Ten	0.128Ω mm	7.803S/mm
Twenty	3.148Ω mm	317.62S/mm

5. 결론

본 연구에서는 잉크젯 프린팅을 활용한 그래핀 산화 프린팅의 여러가지 조건들에 대해서 고찰을 했으며, 그래핀 입자의 효율적인 프린팅에 대해서 분석을 했다. 패턴을 구상하여 반복인쇄를 프린팅 했을 때 그래핀 입자들이 유리 기관의 전 면적에서 균일하게 퍼짐을 확인할 수 있었다. 또한 그래핀 입자의 겹침을 이용하여 그래핀의 비저항과 전도성을 확인할 수 있었다. 그래핀의 전도성을 활용하여 유연한 기관이나 실리콘 웨이퍼에 프린팅하여 사용되었을 때 기존의 다른 금속들의 전도성에 비해 더 효율적인 소재임을 보여주는 증거가 될 수 있다.

후기

본 연구는 지식경제부가 지원하는 충주대학교 지역 혁신센터(RIC)의 지원에 의해서 수행되었습니다.

참고문헌

1. Claudia N. Hoth, Pavel Schilinsky, Stelios A. Choulis, and Christoph J. Brabec. "Printing Highly Efficient Organic Solar Cells," NANO LETTERS, 2806-2813, 2008.
2. Vineet Dua, Sumedh P. Surwade, Srikanth Ammu, Srikanth Rao Agnihotra, Sujit Jain, Kyle E. Roberts, Sungjin Park, Rodney S. Ruoff, and Sanjeev K. Manohar, "All-Organic Vapor Sensor Using Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide," Angewandte Chemie, 2200-2203, 2010.
3. Chang-Soo Han, Jin-Won Song, Joon-dong Kim, Yu-Whan Yoon, Eung-Sug Lee. "Inkjet printing of single wall carbon nanotube and fabrication of field emission device." The Korean Society of Mechanical Engineers, The Korean Society of Mechanical Engineers spring autumn symposium, 10, 29-32, 2007
4. Krisztin Kordas, Tero Mustonen, Geza Tth, Heli Jantunen, Marja Lajunen, Caterina Soldano, Saikat Talapatra, Swastik Kar, Robert Vajtai, and Pulickel M. AjayanTusty, "Inkjet Printing of Electrically Conductive Patterns of Carbon Nanotubes " SMALL, 1021-1025, 2006.