

플래시 기반 유기금속화합물 열처리를 통한 고성능 유연 전극 제조

우유미¹, 이동규², 황윤식², 허재찬², 정성민², 조용준², 박귀일³ , 박정환¹ 

¹ 금오공과대학교 기계공학과(항공기계전자융합전공)

² 금오공과대학교 기계설계공학과

³ 경북대학교 신소재공학부 금속신소재공학전공

초록: 금속 나노 입자의 플래시 램프 어닐링 공정은 빠른 가공 속도(밀리초 단위), 저온 공정, 롤투롤 공정과의 호환성 등 이유로 유연한 기판 위에 고성능 전극을 제조하기 위한 강력한 솔루션으로 제공되어 왔다. 그러나 금속 나노 입자[예를 들면, 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu) 등]는 저온 공정을 위한 미세 금속 나노 입자(직경 10 nm 미만)의 제조가 어렵고, 고가이며, 잉크 보관 및 플래시 램프 어닐링 과정에서 산화가 발생하는 등의 한계가 존재했다. 이러한 이유로 유기금속화합물 잉크는 금속 나노 입자를 대체할 수 있는 재료로서 저렴한 가격(기존 금속 나노 잉크 대비 1/100의 가격)과 저온 공정성, 높은 재료 안정성으로 인해 제안되었다. 하지만 이러한 장점에도 불구하고, 유기금속화합물의 플래시 램프 어닐링 처리를 통한 유연한 전극의 제조는 광범위하게 연구되지 않고 있다. 본 논문에서는 사전 경험 없이 은 유기금속화합물을 플래시 램프 어닐링하는 과정에서 발생할 수 있는 어려움을 최소화하기 위해 재료 매개변수와 플래시광 처리 매개변수(에너지 밀도, 펄스 지속시간 등)를 고려하여 유연 기판에 전극을 제조하기 위한 최적의 조건을 결정하는 방법을 실험적으로 가이드하고자 한다.

키워드: 플래시 램프 열처리, 유기금속화합물, 웨어러블 전자소자, 유연 전극, 플라즈모닉 가열

Flash Lamp Annealing of Ag Organometallic Ink for High-Performance Flexible Electrode

Yu Mi Woo¹, Dong Gyu Lee², Yun Sik Hwang², Jae Chan Heo², SeongMin Jeong², Yong Jun Cho²,
Kwi-II Park³, and Jung Hwan Park¹

¹ Department of Mechanical Engineering (Department of Aeronautics, Mechanical and Electronic Convergence Engineering),
Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea

² Department of Mechanical Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea

³ Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, School of Materials Science and Engineering,
Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

(Received June 28, 2023; Revised July 11, 2023; Accepted July 12, 2023)

Abstract: Flash lamp annealing (FLA) of metal nanoparticle (NP) ink has provided powerful strategies to fabricate high-performance electrodes on a flexible substrate because of its rapid processing capability (in milliseconds), low-temperature process, and compatibility with roll-to-roll process. However, metal NPs [e.g., gold (Au), silver (Ag), copper (Cu), etc.] have limitations such as difficulty in synthesizing fine metal NPs (diameter less than 10 nm), high price, and degradation during ink storage and FLA processing. In this regard, organometallic ink has been proposed as a material that can replace metal NPs due to their low-cost (usually 1/100 times cheaper than metal nano inks), low-temperature processability, and high material stability. Despite these advantages, the fabrication of flexible electrodes through FLA treatment of organometallic compounds has not been extensively researched. In this paper, we experimentally guide how to determine the optimal conditions for forming electrodes on flexible substrates by considering material parameters, and flashlight processing parameters (energy density, pulse duration, etc) to minimize the difficulties that may arise during the FLA of organometallic ink.

Keywords: Flash lamp annealing, Organometallic compound, Wearable electronics, Flexible electrode, Plasmonic heating

✉ Jung Hwan Park; parkjh1151@kumoh.ac.kr

Kwi-II Park; kipark@knu.ac.kr

Yu Mi Woo and Dong Gyu Lee equally contributed to this work

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

- 최근 유연 전자 장치가 개인 컴퓨팅에서 스마트 헬스케어, 신축성 센서 등의 형태로 피트니스, 헬스케어 및 의료 분야에 적용될 수 있는 잠재력 때문에 상당한 관심을 받고 있다 [1,2]. 따라서 유연한 전자 장치의 중요한 구성요소인 유연 전극을 개발하기 위해 플라스틱, 폴리머와 같은 유연 기판 위에 전극을 형성하는 공정이 광범위하게 연구되었다 [3].
- 기존의 포토리소그래피 및 진공 증착 기반의 미세 전극 제조 공정은 처리 과정이 복잡하고, 독성 화학 약품을 사용하며, 높은 열처리 온도로 인한 유연 기판 손상을 일으키는 문제점이 존재했다 [4]. 따라서 미세 전극 제조 공정의 대안으로 금속 나노 입자 잉크의 포토닉 소결 공정(photonic-sintering process)이 차세대 공정으로 주목받았다.
- 그러나 금속 나노 입자 잉크[예: 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu) 등]는 저온 공정을 위한 미세 금속 나노 입자(직경 10 nm 이하)의 제조가 어렵고, 가격이 비싸며, 잉크 보관 및 전극 제조 과정에서 표면 산화가 자주 발생하는 등의 한계가 존재했다 [5]. 이러한 이유로 유기금속화합물 잉크(organometallic ink)가 금속 나노 입자를 대체할 수 있는 소재로 제안되었다. 유기금속화합물 잉크는 금속 이온이 대기 상태에서 유기물과 결합한 형태로 존재하는 용액으로서 산화 안정성이 높고, 낮은 온도에도 금속 나노 입자의 자가 생성 및 소결 공정을 유도하는 것이 가능하며, 가격이 매우 저렴(기존 금속 나노 잉크 대비 1/100배)하다는 장점이 있다 [6].
- 지난 몇 년간 유기금속화합물 잉크의 레이저 열처리 공정을 바탕으로 한 전극 제조 공정이 연구되었다. 하지만 레이저 공정은 국부적인 영역에 집광된 빛의 활용으로 전극 폭과 스캔 스피드가 비례하기 때문에 얇고 우수한 전극을 제조하기 위해선 광열 상호작용을 통한 완전한 환원 및 소결이 일어나는 데 오랜 시간이 필요하며, 이를 해결하고자 레이저 스캔 스피드를 높일 경우, 불안정한 레이저 출력으로 인해 저항이 높고 불균일한 전극이 형성된다. 또한 넓은 면적이나 복잡한 패턴의 전극을 형성할 경우보다 더 오랜 공정 시간이 걸리고, 고가의 복잡한 레이저 장비 시스템을 요구하기 때문에 가격대비 낮은 생산성을 보여준다 [7,8].
- 반면, 플래시 공정은 높은 광 출력 효율, 밀리초 단위의 빠른 가공 속도(레이저 공정보다 1/1,000배 이상 고속 생산 가능)를 통해 순간적인 광열상호작용으로 유연기판에 손상 없이 우수하고 균일한 전극 제조가 가능하며,

패턴화된 금속 마스크를 이용하기 때문에 복잡한 형상도 빠르게 제조 가능하다(구현 가능 전극 선포: ~10 μm). 또한 롤투롤 공정과의 높은 호환성을 기반으로 대면적인 고성능의 전극을 형성할 수 있다 [9-11].

- 하지만 이러한 장점에도 불구하고 유기금속화합물 잉크의 플래시광 열처리를 통한 유연 전극 제조는 많이 연구되지 않았다.
- 따라서 본 논문에서는 사전의 경험 없이 플래시 공정과 유기금속화합물 잉크를 활용하여 유연 기판 위에 전극을 제조할 경우 발생할 수 있는 어려움을 최소화하고자, 플래시 공정 매개변수(플래시의 에너지 밀도, 플래시 펄스 지속 시간) 및 재료 매개변수를 고려하여 유연 기판 위에 전극이 형성되는 최적의 조건을 파악하고, 최종적으로 웨이딩 마스크를 활용한 선택적 플래시광 조사를 통해 전극 패터닝을 최적화 방법을 실험적으로 가이드하고자 한다.

2. 본론

2.1 유기금속화합물 잉크의 플래시 열처리 공정을 통해 유연 기판 위에 전극을 제조할 경우 고려되어야 할 매개변수

- 다음은 유기금속화합물 잉크에 플래시광을 조사하여 유연기판 위에 전극을 제조하는 과정에서 고려해야 할 공정/재료 매개변수이다.
- (i) 플래시 에너지 밀도는 전자 재료의 소결, 결정화 및 광화학 합성 등과 같이 온도에 의존하는 광화학적/물리적 상호작용을 발생시키기 때문에 가장 먼저 고려해야 하는 매개변수이다 [12]. (ii) 플래시 펄스 지속 시간은 재료의 열 확산 특성을 통해 샘플에 열이 전달될 수 있는 특성 길이를 조절한다. 따라서 적절한 펄스 폭을 가진 플래시광을 조사하면 유연 기판을 손상시키지 않고 표면층의 국부적인 광열 상호작용을 발생시킨다. 또한 광화학적/물리적 반응이 일어나기 위해 필요한 최대 에너지를 낮출 수 있기 때문에 효율적인 전극 제조를 가능하게 한다 [13]. (iii) 플래시를 이용한 재료 가공은 재료의 광학 특성, 재료의 소결 특성, 환경 조건 등과 같은 다양한 재료적인 요인에 의해 크게 영향을 받는다. 따라서 재료의 특성을 고려해야 플래시 공정 조건을 최적화할 수 있다 [14].

2.2 유기은화합물 잉크의 플래시 열처리 공정을 통한 유연 은 전극 제조

- 본 논문에서는 유연 기판 위에 전극을 제조하는 실제 예로서, 플래시 공정과 은 유기금속화합물을 활용하여 폴리이미드 기판 위에 은 전극을 형성하는 전반적인 제조

과정에 대해 설명하고자 한다.

- 그림 1(a)는 플래시를 은 유기금속화합물에 조사하여 폴리이미드 기판 위에 은 전극을 제조하는 전반적인 개략도이다. 은 전극을 형성할 유연 기판으로는 우수한 내열성과 기계적 안정성, 높은 내화화성을 가진 폴리이미드 필름이 사용되었다 [15]. 은 유기금속화합물 잉크를

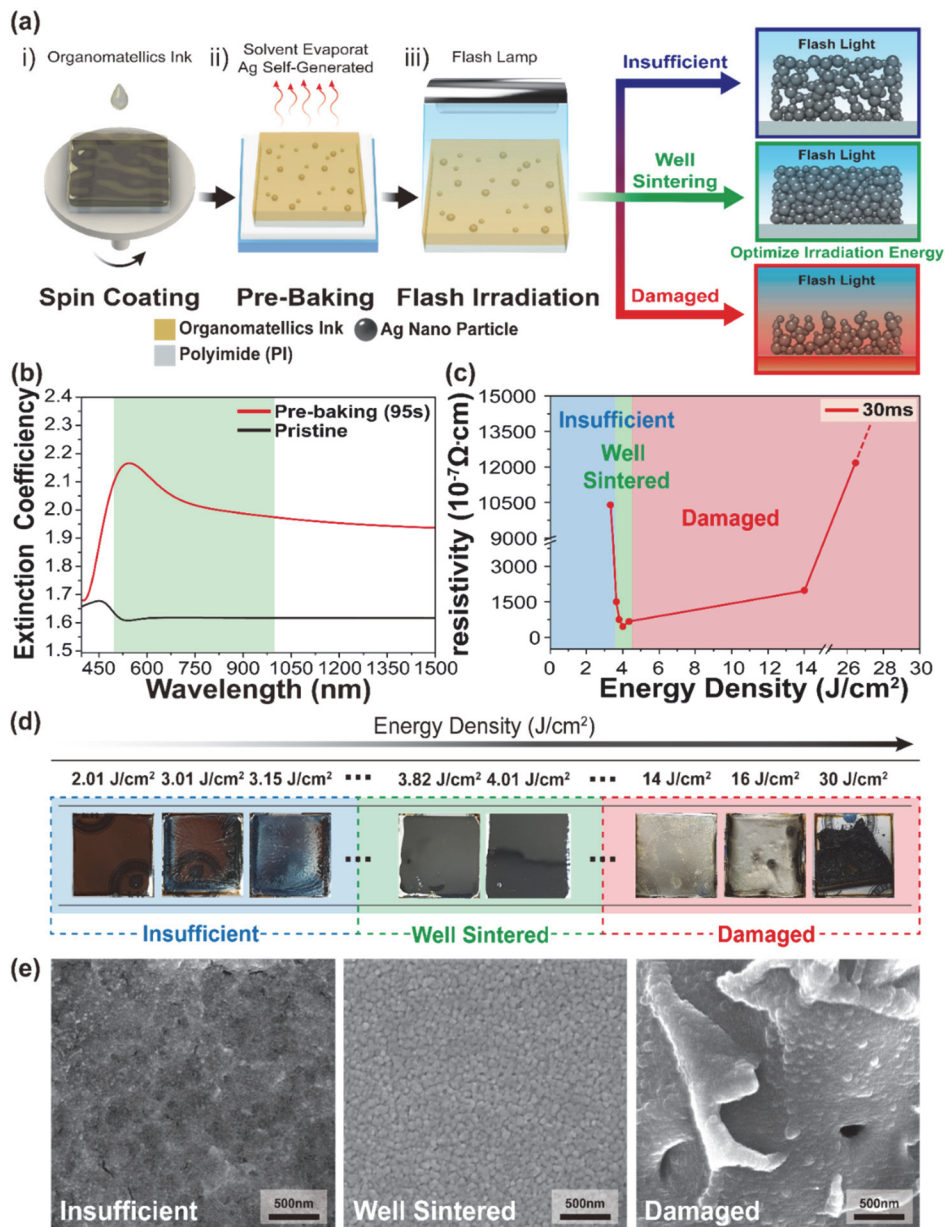


Fig. 1. (a) Schematic showing the FLA of Ag organometallic ink to fabricate Ag electrodes on a flexible substrate, (b) the extinction coefficient of Ag organometallic ink as a function of wavelengths before and after pre-baking, (c) the resistivity of Ag electrodes for different flashlight energy densities from 0 to 30 J/cm^2 (pulse width 30 ms), (d) the photographic images of the Ag organometallic samples processed by different energy densities (from 0 to 30 J/cm^2) of flashlight, and (e) SEM images of Ag electrodes under various flashlight energy irradiation conditions (flash energy density: 3.01 J/cm^2 , 4.01 J/cm^2 , 30 J/cm^2 , pulse width: 30 ms).

폴리이미드 필름 위에 도포하기 위해서는 유연 기판의 평탄화 및 고정 작업이 선행되어야 한다. 따라서 소다 라임 유리(soda-lime glass) 위에 폴리디메틸실록산 (polydimethylsiloxane, PDMS)을 3,000 rpm, 30sec 조건으로 스핀 코팅하여 오븐에서 80°C로 20분간 건조시킨 뒤, 초순수 증류수(deionized water)에 세척한 폴리이미드 필름을 부착하였다. 소다 라임 유리에 고정된 폴리이미드 기판 위에 은 유기금속화합물 잉크를 1,500 rpm, 15sec 조건으로 스핀 코팅 진행했다. 이 과정에서 은 유기금속화합물층에 기포가 발생하는 것을 방지하고 용액의 균일한 도포를 위해 실린지 필터를 사용하였다. 은 유기금속화합물은 플래시를 조사했을 때 광에너지를 흡수할 고상 상태의 금속 나노 입자가 존재하지 않기 때문에 킬베이트 결합을 끊어 미세 은 나노 입자를 석출하고 용액 내에 존재하는 유기 용매(IPA, 2-Propanol, 기타)를 제거하기 위해서 핫 플레이트(hot plate)에서 90°C에서 95sec 동안 예비 가열(pre-baking)을 진행하였다 [16,17]. 이후에 플래시를 조사하면 미세 은 나노 입자가 광에너지를 흡수함으로써 열을 발생시켜 주변에 더 많은 은 나노 입자가 자가 생성(self-generated)되고, 소결(sintering)되면서 폴리이미드 필름 위에 은 전극을 형성한다 [18]. 플래시 조사 과정에서 발생하는 광화학적/물리적 상호작용은 밀리초 단위의 아주 짧은 시간 동안 연속적으로 발생하며 플래시의 에너지 밀도 조건에 따라서 세 가지 유형의 결과가 발생한다.

- 첫째, 플래시 에너지 밀도가 낮은 경우, 광열 상호작용에 의한 은 나노 입자 자가 생성 및 소결 과정이 일어나는 충분한 에너지를 제공하지 못하기 때문에 저항이 높은 전극이 제조된다. 둘째, 플래시 에너지 밀도가 적절한 경우, 밀리초 단위의 순간적인 광에너지 조사를 통해 폴리이미드 기판의 손상 없이 효과적인 광화학적/물리적 상호작용으로 우수한 성능의 전극 제조가 가능하다. 셋째, 플래시 에너지 밀도가 높은 경우, 은 전극 층과 폴리이미드 기판에 심각한 손상과 소성 변형을 야기한다. 따라서 플래시 공정을 통해 전극을 제조할 경우 플래시 에너지 밀도를 최적화해야 한다.
- 플래시 공정 기반의 재료 가공은 전자 재료의 광학적 특성에 영향을 받기 때문에 공정 조건을 최적화하기 전에 재료의 매개변수를 고려해야 한다. 은 유기금속화합물 잉크는 대기 상태에서 안정적이고 투명한 상태로 존재하며, 산화 은(Ag₂O)과 암모늄 카바메이트(H₂NCO₂NH₄)가 킬레이트 결합(chelate bond)한 구조로 이루어져 있다. 킬레이트 결합은 결합력이 불안정해 특정 온도나

환원제에 의해 쉽게 열분해되어 은 나노 입자를 자가 생성한다 [19]. 따라서 예비가열 하지 않은 상태에서 플래시를 조사할 경우, 광에너지를 흡수할 고상의 금속 나노 입자가 없기 때문에 은 나노 입자의 자가 생성 및 후속 소결과 같은 광열 상호작용이 일어나기 어렵다. 그에 반해 은 유기금속화합물 잉크를 예비가열(90°C에서 95s)을 했을 경우, 은 유기금속화합물이 열분해 되어 킬베이트 결합이 끊어지면서 2~3 nm의 미세 은 나노 입자가 균일하게 생성된다. 이렇게 생성된 은 나노 입자를 통해 약 ~480 nm 파장 영역에서 최대 광흡수가 일어나며, 표면 플라즈몬 공진 현상(surface plasmon resonance)을 통해 약 500~650 nm 파장 영역에서 가장 효과적인 광열 상호작용이 발생하여 낮은 저항의 우수한 은 전극 제조가 가능해진다.

- 플래시광은 일반적으로 가시광선 영역에서 근적외선까지의 다양한 스펙트럼 범위(300~1,000 nm)를 가지기 때문에 은 유기금속화합물 잉크를 활용한 은 전극 제조에 적합하다 [그림 1(b)] [20].
- 플래시 공정의 매개변수 중 하나인 플래시 에너지 밀도를 최적화하기 위해 그림 1(c)에서 볼 수 있듯이 플래시 에너지 밀도별 폴리이미드 기판 위에 형성된 은 전극의 비저항을 살펴보았다. 은 유기금속화합물층에 충분한 플래시 에너지(플래시 에너지 밀도: 4.01 J/cm², 플래시 펄스 폭: 30 ms)를 조사하면 순간적인 광열 반응으로 환원과 유기물의 증발이 일어나고, 동시에 광화학적/물리적 반응(은 나노 입자 자가생성 및 소결)이 발생하여 전극의 비저항이 ∞에서 2.3·10⁻⁷ Ω·cm로 현저히 감소하였다.
- 폴리이미드 기판 위에 전극이 형성되는 최적의 에너지 밀도 조건은 플래시 에너지 밀도별 실제 은 전극 샘플 사진과 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM) 이미지 분석을 통해서도 파악할 수 있었다 [각각 그림 1(d) 및 (e)].
- 에너지 밀도가 3.15 J/cm² 이하인 플래시 광으로 샘플을 조사하면 광화학 상호작용이 이루어지는 데 필요한 에너지가 부족하여 은 유기금속화합물의 은 이온이 은 나노 입자로 자가 생성되지 못하고 갈색의 유기화합물인 아민의 형태로 남게 된다. 0 J/cm²에서 3.15 J/cm²까지 플래시 광에너지 밀도가 증가함에 따라 은 유기금속화합물층의 일부가 은 나노 입자로 자가 생성되기도 하는데, 이는 완전한 소결이 이루어진 상태가 아니기 때문에 높은 비저항의 불균일한 은전극이 형성된다.
- 플래시 광에너지 밀도가 4.01 J/cm²로 적절히 조사된다면 다른 사물이 반사되어 보일 정도로 매우 균일하고

낮은 저항의 은 전극을 얻을 수 있다. 적절한 플래시 광 에너지 조사는 효과적인 광열 상호작용을 발생시켜 은 나노 입자 생성 및 후속 소결, 유기 용매 증발이 잘 일어나게 한다.

- 플래시 광에너지 밀도가 4.01 J/cm^2 이상인 상태에서 샘플에 조사하면 플래시 광열 에너지가 너무 높아 급격한 온도 구배와 열응력으로 인해 은 전극층과 폴리이미드 기판에 심각한 손상과 소성 변형이 발생한다. 위 데이터를 바탕으로 플래시 공정과 은 유기금속화합물을 활용해 폴리이미드 기판에 은 전극을 형성하기 위해서 최적화된 플래시 광에너지 밀도는 4.01 J/cm^2 이라고 판단했다.
- 플래시 유도 광열 상호작용으로 제작된 은 전극이 잘 형성되었는지 확인하기 위해서 특성 평가를 진행했다.
- 그림 2(a)는 은 유기금속화합물층에 플래시 에너지 밀도가 4.01 J/cm^2 인 조건(펄스 폭: 30 ms)으로 광열 처리하기 전/후를 x-선 회절(x-ray diffraction, XRD)로 분석한 결과를 나타낸다. 플래시가 조사되기 전에는 XRD 회절 결정 피크에 큰 변화가 없는 데 반해, 4.01 J/cm^2 의 적절한 에너지 밀도로 플래시를 조사하면 광열 상호작용(환원 및 후속 광소결)이 발생하여 (111), (200), (220), (311)에서 은 결정구조 피크가 발생하게 된다 [21]. 이를 통해 은 전극이 잘 형성되었음을 확인 가능하다.
- 그림 2(b)에서는 플래시 공정을 통해 제작된 은 전극의 에너지 분산형 x-선 분광법(energy-dispersive x-ray spectroscopy, EDS) 스펙트럼 결과를 보여주고 있다(삽입된 사진은 은 유기금속화합물층에 대한 플래시 조사 전/후 EDS 매핑 이미지). 플래시 광열 반응을

통해 은 유기금속화합물층 전체에 존재하는 다량의 산소 및 탄소(유기) 원소가 환원 및 제거되었으며, 은 나노 입자의 자가 생성 및 후속 소결로 은 전극이 잘 형성 되었음을 확인했다.

- 유연 전자 장치에 활용되기 위해서는 전극의 표면 조도 또한 매우 중요한 항목으로 작용한다. 따라서 제작된 은 전극의 표면이 균일하고 매끄러운지 분석하기 위해 원자 힘 현미경(atomic force microscope, AFM) 측정을 진행했다 [그림 2(c)]. 플래시 공정을 통해 제조된 은 전극의 평균 조도(root-mean-square, RMS)는 1.536 nm 로, 기존의 금속 나노 잉크를 통해 형성된 전극보다 더 매끄럽게 제조되었다 [22]. 이는 플래시광이 은 유기금속화합물층 전체에 대면적으로 조사되면서 유기물이 안정적으로 증발하고, 자가 생성된 미세 은 나노 입자들이 균일하게 소결되었기 때문이다.
- 플래시 공정 조건을 최적화하기 위해서는 플래시 광에너지 밀도뿐만 아니라 플래시 펄스 폭(펄스 지속 시간) 또한 공정 매개변수로 고려해야 한다.
- 그림 3(a)는 다양한 플래시 펄스 폭별, 은 전극의 비저항을 나타낸다. 적절한 플래시 펄스 조사는 은 유기금속화합물의 환원 및 후속 소결이 발생하는 데 충분한 시간을 제공한다. 따라서 플래시 펄스 폭이 30 ms (에너지 밀도: 4.01 J/cm^2) 인 조건에서 비저항 값이 ∞ 에서 $2.3 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 현저히 감소하는 것을 볼 수 있다.
- 그림 3(b)는 플래시 펄스 폭에 대한 유기금속화합물층의 XRD 측정 결과를 나타낸다. 플래시 펄스 폭이 0에서 30 ms로 증가함에 따라 광열 처리에 의한 환원으로 산화 은(AgO)이 킬베이트 결함을 끊고 은(Ag)으로 잘 석출된 것을 볼 수 있다. 이때, 잘 석출된 은 나노 입자

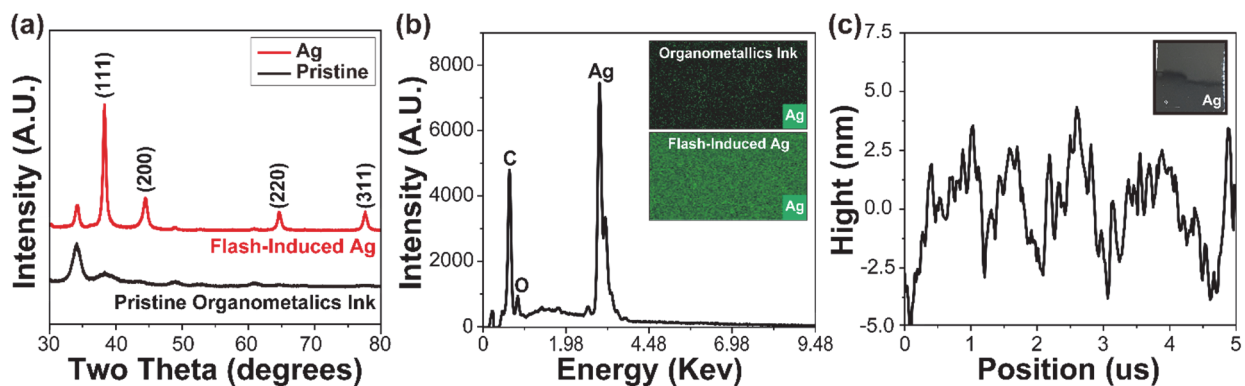


Fig. 2. (a) XRD analysis results of the Ag electrodes fabricated by flashlight energy density of 4.01 J/cm^2 (pulse width: 30 ms), (b) EDS spectrum of the flash-induced Ag electrodes. Inset illustrates EDS mapping images before (top) and after (bottom) flash irradiation, respectively (Ag: silver, O: oxygen, C: carbon), and (c) AFM line profile of the Ag electrode surface (Inset image is a photograph of the actual Ag thin film used in the AFM).

들은 플래시 펄스가 증가함에 따라 환원만 되는 것이 아니라 그림 3(a)에 삽입된 광학현미경 사진과 용융 및 응고되어 유기물이 완전히 제거되고, 후속 소결되어 깨끗하게 은 전극이 형성되는 것을 확인할 수 있다.

- 그림 3(c)는 플래시 펄스 폭에 대한 은 전극 형성 메커니즘을 나타내는 개략도이다. 펄스 폭이 짧을 경우, 플래시 조사를 통한 유기물 제거, 환원 및 후속 소결과 같은 다양한 광열 상호작용이 연속적으로 발생하기 위한 충분한 시간을 주지 못하게 된다. 이에 따라, 은 나노입자들이 불완전하게 소결되며, 은 유기금속화합물층의 잔여 유기물이 전극 내에 남게 되면서 비저항이 높은 전극이 형성된다. 또한, 에너지 조사 시간이 짧아질수록 플래시 광열 에너지가 침투되는 깊이(샘플의 두께 방향)가 알아지면서 은 유기금속화합물의 표면층만 소결이 발생하게 되어 전극 세척 시 소결되지 않은 아래층(폴리이미드 기판과 닿아 있는 부분)에 박리가 일어나 전극층 전체가 제거된다. 펄스 폭이 길 경우, 플래시를 조사했을 때, 은 유기금속화합물층 전체에서 광열 상호작용

용(환원 및 후속 소결)이 발생하기 충분한 에너지와 시간이 주어지게 된다. 따라서 폴리이미드 기판에 손상 없이 은 유기금속화합물층에서만 국부적인 환원 및 소결이 발생하며, 잔여 유기물이 안정적으로 제거되어 폴리이미드 기판 위에 낮은 비저항의 균일한 전극이 형성된다. 하지만 너무 펄스 폭이 길 경우 기판에까지 열에너지가 깊게 침투하여 기판의 열변형이 일어날 수 있기 때문에 주의하여야 한다. 이를 바탕으로 폴리이미드 기판 위에 은 전극을 제작하기 위한 플래시 공정 조건을 최적화(플래시 에너지 밀도: 4.01 J/cm^2 , 플래시 펄스 폭: 30 ms)할 수 있었다.

- 추가적으로, 제작된 은 전극의 접착력 특성 평가를 위해 그림 3(d)와 같이 테이프를 활용한 테스트를 진행했으며, 그림 3(d)의 삽입된 사진과 같이 투명 테이프를 사용하였다. 플래시 공정을 통해 제조된 은 전극은 100회의 접착력 테스트에도 불구하고 폴리이미드 기판과 박리되지 않으며 면 저항 또한 거의 변화가 없음을 확인했다.

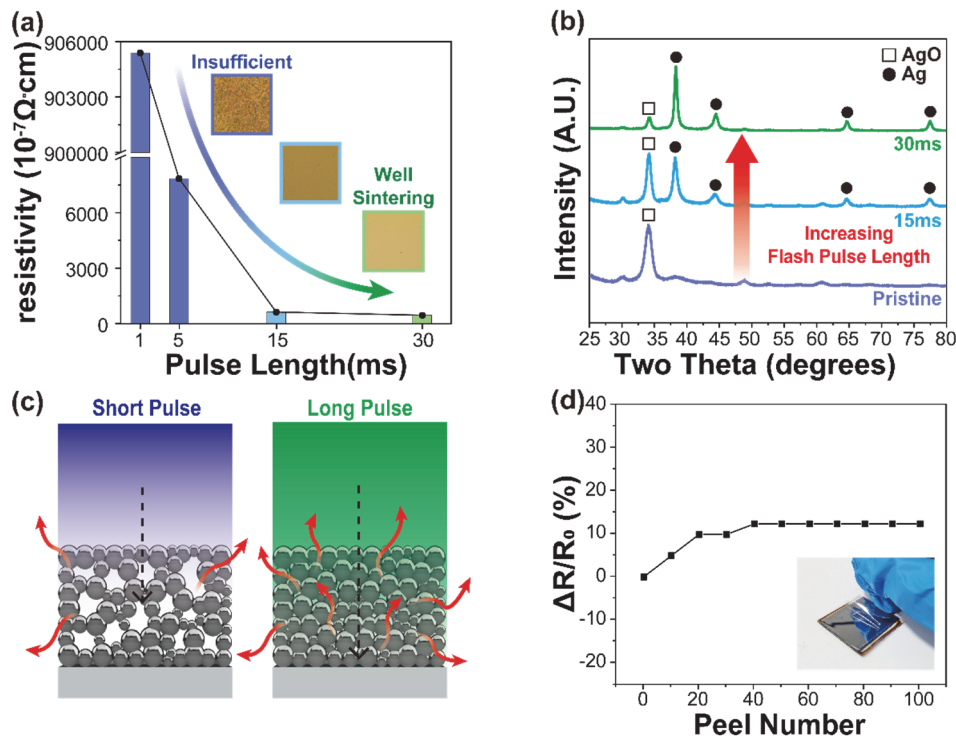


Fig. 3. (a) Resistivities of the Ag electrodes formed by flashlight with different widths from 1 to 30 ms (at energy density of 4.01 J/cm^2). The inserted images show the optical microscopic images of the samples processed by corresponding flashlight irradiation conditions, (b) XRD analysis results of the Ag electrodes irradiated by different FLA conditions with pulse widths of 1, 5, 15, and 30 ms at constant energy density of 4.01 J/cm^2 , (c) schematic of the photothermal mechanisms resulting from the different pulse width of flashlight, and (d) sheet resistance variation ($\Delta R/R_0=(R-R_0)/R_0$) measured after Ag electrode adhesion test (The inserted figure is the actual photo for the adhesion test of the Ag thin film).

2.3 유기은화합물 잉크의 선택적 플래시 열처리 공정을 기반으로 한 은 전극 패터닝 공정

■ 플래시 공정 기반 은 전극 패터닝을 위한 제조 방법을 살펴보면, 그림 1(a)에서 예비가열까지는 동일하나 예비가열 후, 은 유기금속화합물층 위에 전극 모양으로 식각된 금속 마스크를 올린 후 플래시를 조사하는 점만 다르다. 이때 선택적 플래시광 조사로 패터닝된 은 전극을 제외한 플래시가 조사되지 않은 은 유기금속화합물층을 제거하기 위해 플래시 조사 후, 노말헥산(n-

hexane) 용액으로 세척한다. 그림 1~3의 다양한 데이터를 바탕으로 플래시 공정과 은 유기금속화합물을 활용해 폴리이미드 기판 위에 은 전극을 제조하기 위해서는 에너지 밀도가 4.01 J/cm²이고, 펄스 폭이 30 ms인 조건일 때 우수한 전극을 얻을 수 있다는 걸 확인했었다. 하지만 흥미롭게도 금속 마스크를 통해 플래시 패터닝을 진행할 경우 위의 광공정 조건에서 우수한 성능의 전극을 제조할 수 없었다.

■ 그림 4(a)와 같이, 기존의 최적화 조건보다 더 높은 에너지 밀도(에너지 밀도: 6 J/cm², 동일한 펄스 폭: 30

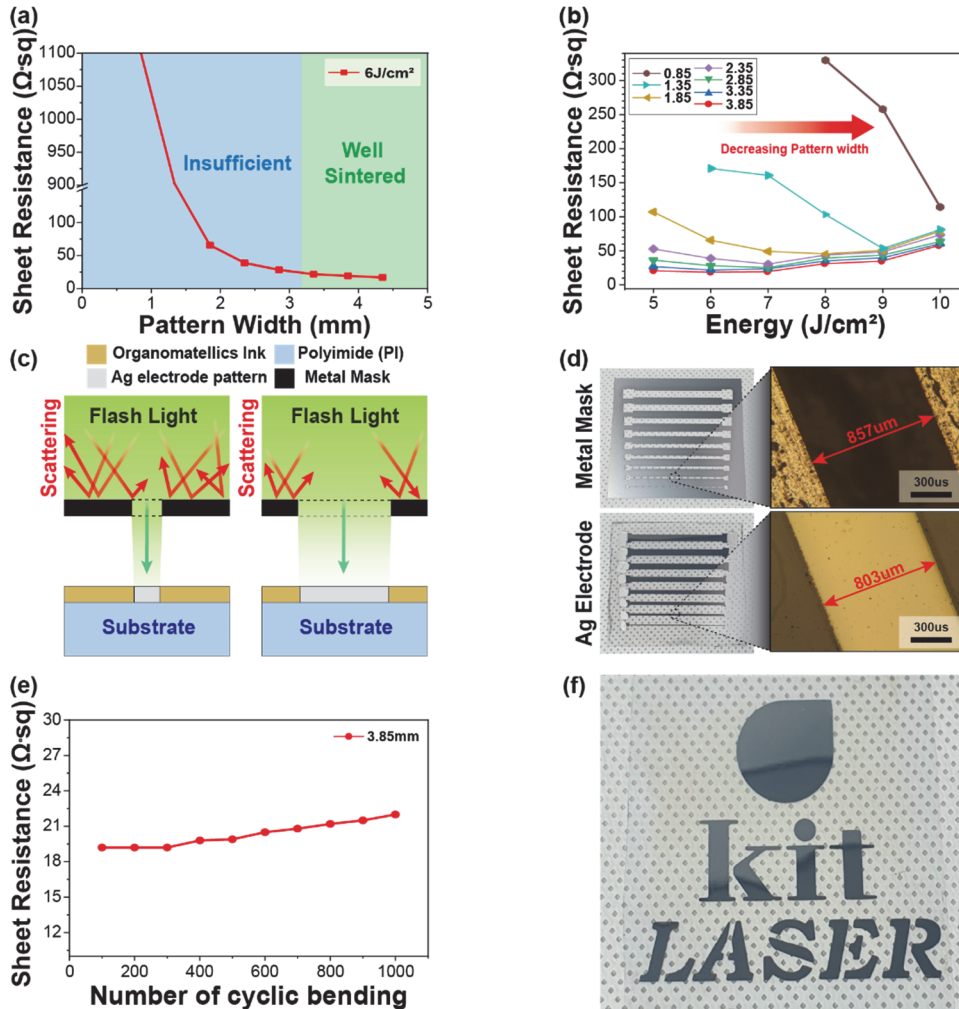


Fig. 4. (a) Sheet resistance of the Ag electrode as a function of pattern widths ranging from 0.35 to 4.35 mm (FLA condition: energy density of 6 J/cm², pulse width of 30 ms), (b) sheet resistance of the Ag electrodes with various pattern widths (0.35~4.35 mm) as a function of FLA energy densities, (c) schematic figure of Ag electrode formation mechanism during flash-induced selective patterning based on metal shading mask, (d) photographic Images showing the metal masks and microscopic images of the Ag electrodes patterned by selective FLA, (e) sheet resistance values of the patterned Ag electrodes during 1,000 cycles of bending, and (f) photograph of the patterned silver electrode on a flexible polyimide substrate.

ms)에도 불구하고 마스크 패턴 폭이 감소됨에 따라 면 저항이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 따라서 웨이딩 마스크 기반 플래시광 패터닝 최적 조건을 파악하기 위해서는 마스크 패턴 폭에 따라 플래시 에너지 밀도를 매개변수로 고려하여 추가적인 공정 조건을 파악해야 함을 알 수 있었다.

- 그림 4(b)와 같이 펄스 폭은 30 ms로 고정한 후, 다양한 패턴 폭에 대한 에너지별 면 저항을 파악했다. 다양한 패턴 폭에 대한 최적화 조건은 패턴 폭이 3.85 mm에서 0.85 mm로 감소함에 따라 이와 대응되게 에너지 밀도가 큰 영역에서 확인되었다.
- 기존의 은 전극 제조 공정 조건과 은 전극 패터닝 공정 조건이 다른 이유는 플래시 기반 은 전극 패터닝 과정에서 발생하는 공정 메커니즘의 전반적인 개략도를 통해 파악할 수 있다 [그림 4(c)]. 플래시를 기반으로 은 전극을 패터닝하기 위해서는 은 유기금속화합물층에 금속 마스크를 얹어 플래시를 조사하게 되는데, 이때 사용한 금속 마스크의 식각 처리된 전극 패턴 형상 끝부분에서 플래시광의 산란이 집중적으로 발생하게 된다. 이는 기존에 투입되어야 하는 광에너지보다 더 적은 광에너지가 은 유기금속화합물층에 침투됨을 의미한다.
- 따라서 그림 4(d)와 같이 금속 마스크에 식각된 패턴 폭(857 μm)보다 제조된 은 전극의 폭(803 μm)이 얇게 나오게 된다. 패터닝된 은 전극의 유연성을 확인하기 위해 패턴 폭 3.85 mm로 제작된 은 전극(에너지 밀도: 6 J/cm^2 , 펄스 폭: 30 ms)의 굽힘 테스트를 진행했다 (1 초에 1번, 굽힘 반경: 5 mm). 그림 4(e)와 같이 1,000 번의 반복적인 굽힘 응력에도 불구하고 다양한 패턴 폭에 대한 면 저항이 거의 변화가 없었다.
- 마지막으로, 그림 4(f)의 사진 이미지에서 볼 수 있듯이, 플래시 기반 전극 패터닝 공정을 통해 복잡한 형상의 전극을 대면적으로 손쉽게 제조할 수 있음을 입증했다.

3. 결론

- 본 연구에서는 유연 기판 위에 전극을 제조하는 실제 예로서, 플래시 공정과 은 유기금속화합물을 활용하여 폴리이미드 기판 위에 낮은 저항의 우수한 은 전극을 제조하였다. 이때, 공정 매개변수(플래시의 에너지 밀도, 플래시 펄스 지속 시간)와 재료 매개변수를 고려하여 은 전극이 형성되는 최적 조건을 파악하고, 최종적으로 플래시 기반 은 전극의 패터닝 공정 조건을 최적화하였다.

플래시광 흡수를 위해 은 유기금속화합물 잉크를 예비 가열하여 미세 은 나노 입자를 석출하고, 에너지 밀도 4.01 J/cm^2 와 플래시 펄스 폭이 30 ms인 조건으로 플래시를 조사했을 때, 플래시 광열 상호작용(환원 및 후속 소결)에 의해 우수한 성능의 균일한 은 전극이 제조 가능함을 확인했다. 이를 바탕으로 플래시 기반 은 전극 패터닝 조건을 최적화하여, 6 J/cm^2 의 에너지 밀도와 30 ms의 플래시 펄스 폭 조건에서 패턴 폭이 3.85 mm (면 저항: 19.2 $\Omega \cdot \text{sq}$)인 은 전극을 제조했다. 이렇게 제작된 패터닝 전극은 1,000주기의 굽힘 테스트에도 높은 물리적 내구성을 보여주었다. 본 논문에서 제안한 플래시 유도 전극 제조 및 패터닝 공정은 복잡한 패턴 전극 제조를 값싸고 손쉽게 구현 가능하게 할 수 있다는 점에서 스마트 헬스케어, 신축성 센서 등의 다양한 유연 전자 소자에 활용될 수 있는 기술이며, 이에 대한 가이드를 통해 많은 독자들이 유용하게 활용할 수 있기를 기대한다.

ORCID

Jung Hwan Park
Kwi-Il Park

<https://orcid.org/0000-0002-9653-2161>
<https://orcid.org/0000-0002-9140-6641>

감사의 글

연구는 금오공과대학교 대학 학술연구비로 지원되었음 (2021년도, 202103770001).

REFERENCES

- [1] D. Corzo, G. Tostado-Blázquez, and D. Baran, *Front. Electron.*, **1**, 594003 (2020).
doi: <https://doi.org/10.3389/felec.2020.594003>
- [2] C. Pang, C. Lee, and K. Y. Suh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 1429 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1002/app.39461>
- [3] Q. Li, J. Zhang, Q. Li, G. Li, X. Tian, Z. Luo, F. Qiao, X. Wu, and J. Zhang, *Front. Mater.*, **5**, 77 (2019).
doi: <https://doi.org/10.3389/fmats.2018.00077>
- [4] J. H. Park, H. E. Lee, C. K. Jeong, D. H. Kim, S. K. Hong, K. I. Park, and K. J. Lee, *Nano Energy*, **56**, 531 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.077>
- [5] P. G. Jamkhande, N. W. Ghule, A. H. Bamer, and M. G. Kalaskar, *J. Drug Delivery Sci. Technol.*, **53**, 101174 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>

- [6] J. P. Ramy, M. T. Cotte, J. Le Rouzic, and N. Pedrono, *8th IEEE/CHMT International Conference on Electronic Manufacturing Technology Symposium* (IEEE, Baveno, Italy, 1990), p. 419.
doi: <https://doi.org/10.1109/IEMT8.1990.171064>
- [7] I. Yadroitsev, A. Gusarov, I. Yadroitsava, and I. Smurov, *J. Mater. Process. Technol.*, **210**, 1624 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.05.010>
- [8] I. Yadroitsev, P. Bertrand, and I. Smurov, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 8064 (2007).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.088>
- [9] J. H. Park, J. Seo, C. Kim, D. J. Joe, H. E. Lee, T. H. Im, J. Y. Seok, C. K. Jeong, B. S. Ma, H. K. Park, T. S. Kim, and K. J. Lee, *Adv. Sci.*, **5**, 1801146 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1002/advs.201801146>
- [10] Z. Zhong, K. Woo, I. Kim, H. Kim, P. Ko, D. Kang, S. Kwon, H. Kim, H. Youn, and J. Moon, *Small*, **14**, 1800676 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1002/sml.201800676>
- [11] H. J. Hwang, D. J. Kim, Y. R. Jang, Y. T. Hwang, I. H. Jung, and H. S. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **462**, 378 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.098>
- [12] J. W. Lee, J. H. Kwak, J. Kim, S. Jeong, J. H. Park, S. Y. Jeong, S. H. Seo, J. T. Han, G. W. Lee, K. J. Baeg, I.H.S. Yang, and H. J. Jeong, *Adv. Mater. Interfaces*, **8**, 2100769 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1002/admi.202100769>
- [13] T. H. Im, J. H. Lee, H. S. Wang, S. H. Sung, Y. B. Kim, Y. Rho, C. P. Grigoropoulos, J. H. Park, and K. J. Lee, *Mater. Today*, **51**, 525 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.07.027>
- [14] J. West, M. Carter, S. Smith, and J. Sears, *Sintering - Methods and Products, Photonic Sintering of Silver Nanoparticles: Comparison of Experiment and Theory* (Sintering - Methods and Products, InTech, 2012) p. 173.
doi: <https://doi.org/10.5772/33519>
- [15] D. J. Liaw, K. L. Wang, Y. C. Huang, K. R. Lee, J. Y. Lai, and C. S. Ha, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 907 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.02.005>
- [16] Z. Cai, X. Zeng, and J. Liu, *J. Electron. Mater.*, **40**, 301 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1007/s11664-010-1418-7>
- [17] K. Maekawa, K. Yamasaki, T. Niizeki, M. Mita, Y. Matsuba, N. Terada, and H. Saito, *2009 59th Electronic Components and Technology Conference* (IEEE, San Diego, USA, 2009), p. 1579.
doi: <https://doi.org/10.1109/ECTC.2009.5074224>
- [18] K. C. Chung, H. N. Cho, M. S. Gong, D. H. Nam, and Y. K. Seo, 10-2005-0018364, 10-0727434 (Korea Patent, 2005)
doi: <https://patents.google.com/patent/KR100727434B1/ko>
- [19] D. Yogevev, D. Rostkier-Edelstein, and S. Efrima, *J. Colloid Interface Sci.*, **147**, 78 (1991).
doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90136-V](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90136-V)
- [20] B. Kang, S. Ko, J. Kim, and M. Yang, *Opt. Express*, **19**, 2573 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1364/oe.19.002573>
- [21] S. Latha, M. Shilpa, N. Parushuram, and Y. Sangappa, *AIP Conf. Proc.*, **2220**, 020192 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1063/5.0001143>
- [22] Y. Son, J. Yeo, H. Moon, T. W. Lim, S. Hong, K. H. Nam, S. Yoo, C. P. Grigoropoulos, D. Y. Yang, and S. H. Ko, *Adv. Mater.*, **23**, 3176 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201100717>