



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士學位論文

그라비아 오프셋용 저온건조형
전극 Ag Paste의 제조 및 특성 연구



釜慶大學校大學院

印刷工學科

朴璟鎭

工學碩士學位論文

그라비아 오프셋용 저온건조형
전극 Ag Paste의 제조 및 특성 연구



2010年 2月

釜慶大學校大學院

印刷工學科

朴璟鎭

朴璟鎭의 工學碩士 學位論文을
認准함.

2010年 2月 25日



主	審	工學博士	安	秉	鉉	(印)
委	員	農學博士	李	永	世	(印)
委	員	工學博士	南	壽	龍	(印)

목 차

목차	i
List of figures	ii
List of tables	iii
Abstract	iv
I. 서 론	1
II. 이 론	3
1. 전도성 패턴 형성법	3
2. Roll-to-roll 인쇄	4
가. 그래비아 오프셋	4
나. 그래비아 잉크의 전이성	6
3. 전도성 페이스트	8
가. 전도성 필러	10
나. 바인더	11
다. Percolation point 와 percolation curve	12
라. 전도성 페이스트 분산기술	13
4. 레올로지	14
가. 동적 점탄성	17
III. 실 험	20

1. 시료	20
가. Ag 분말	20
나. 바인더	21
2. 실험방법	22
가. Ag paste의 구성	22
나. 페이스트 제조방법	23
다. 그라비아어 오프셋 인쇄	24
3. 측정 및 분석	26
가. Ag 페이스트의 분산 특성 측정	26
나. Ag 페이스트의 점도 측정	26
다. 전도성패턴의 접착성 측정	27
라. 전도성패턴의 전기전도성 측정	27
마. 그라비아어오프셋 인쇄기를 이용한 연속인쇄 측정	27
IV. 결과 및 고찰	28
1. Ag paste의 분산성	28
2. Ag paste의 Rheology 특성	30
3. Ag paste의 그라비아어 오프셋 인쇄적성	36
4. 레진의 종류 및 고형분에 따른 접착성	39
5. 용제의 종류에 따른 블랭킷의 흡배출 특성	41
6. 바인더의 종류 및 함량에 따른 Ag paste의 전기전도성	45
V. 결 론	48
참고문헌	50

List of Figures

Fig. 1. Comparative manufacture methodes of conductive pattern.	3
Fig. 2. Schematic of a typical Gravure–offset printing process.	6
Fig. 3. Mechanism of Gravure off–set printing.	7
Fig. 4. Percolation point and percolation curve.	12
Fig. 5. Three step of dispersion process.	14
Fig. 6. Material typical S–S curved line.	16
Fig. 7. The pseudoplastic flow morphology of material.	16
Fig. 8. Dynamic viscoelasticity measure.	19
Fig. 9. SEM pictures of Ag powder	21
Fig. 10. Manufacture process of Ag paste.	24
Fig. 11. Image of Gravure off–set printing machine.	25
Fig. 12. Image of Gravure roll patterns.	25
Fig. 13. Image of Blanket sheet Emissions & Absorption Test	28
Fig. 14. Shear rate dependent of Ag pastes viscosity	31
Fig. 15. Shear rate dependent of Ag pastes viscosity	32
Fig. 16. Shear rate dependent of Ag pastes viscosity	33
Fig. 17. Shear stress dependent of G' & G'' for Ag pastes	34
Fig. 18. Shear stress dependent of G' & G''	35
Fig. 19. Shear stress dependent of G' & G'' for Ag pastes	36
Fig. 20. Time dependent of Emissions & Absorptions for Ag pastes ..	42
Fig. 21. Variation rate of Pattern width	44
Fig. 22. Variation rate of Pattern thickness	45
Fig. 23. Conductivity of Ag pastes by resin N.V.	47

List of Tables

Table 1. The Type of Conductive Paste	9
Table 2. The Properties of Conductive Ag Powder	21
Table 3. Composition and properties of binder resins	21
Table 4. The Formulation of Ag Paste	23
Table 5. Specification of Blanket sheet	26
Table 6. The Dispersibility Results of Ag Pastes	29
Table 7. Patterns Surface Image of Ag Pastes after Gravure off-set	36
Table 8. Patterns Cross Section Image of Ag Pastes after Gravure off-set Printing	
38	
Table 9. Adhesive Result of Gravure off-set Patterns	40
Table 10. Change of Gravure off-set Patterns	42
Table 11. Conductivity of Patterns	46

A Study on Properties of Low Temperature Curing Silver paste for Gravure off-set printing

Kyoung - jin Park

*Dept. of Graphic Arts Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

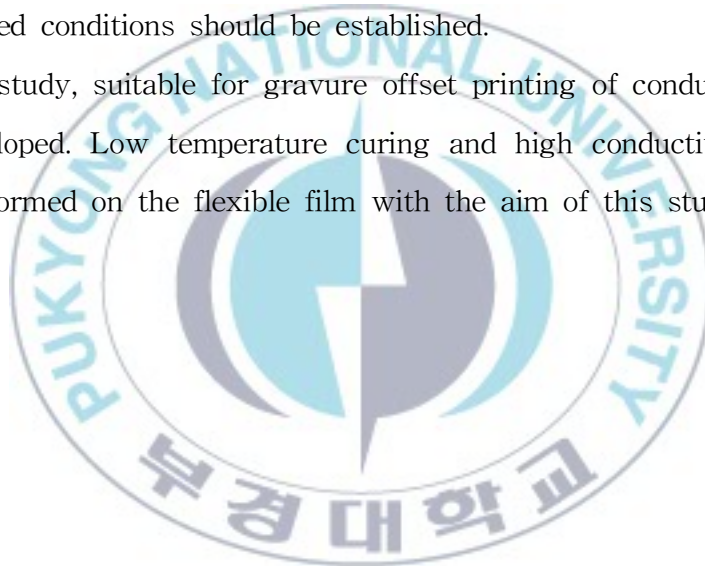
Abstract

Current print electronic circuits or electronic components such as a simple, these are expensive materials and manufacturing process is very complex, expensive equipment needed to replace the conventional lithography process technology is emerging as a complex process and the desired material directly into the desired position without patterning technology that can be said as a big attraction. Production of print and electronic technology can be applied to the clean production and increase productivity through process and the lithography process to reduce waste by reducing material costs through a cost reduction can improve the competitiveness of the product.

Due to this ubiquitous problem of screen printing to form the foundation so, take a print of RFID tags and wireless senseodeung Roll-to-roll technology used to produce these views based on research

and development in advanced countries have already made significant investments. Printing of electronic devices produced by Roll-to-roll precision processing technology and control technology is applied to the printing is very cost-effective micro-geometries can be implemented as the equipment is being evaluated. In order to function as electronic devices, especially the dozens of existing non-dot printing, the printing of micro-level is required. This should not be cut off at the line so that the ink in accordance with specifications to suit the required conditions should be established.

In this study, suitable for gravure offset printing of conductive paste was developed. Low temperature curing and high conductivity of the patterns formed on the flexible film with the aim of this study was to.



I. 서 론

인쇄 기술은 최근 전자산업 분야에서 혁신적인 기술개발을 통한 경쟁력 제고를 위한 노력들이 진행되는 공정에서 이에 적합한 기술로 받아들여졌고 인쇄전자(Printed Electronics)라는 새로운 개념이 생성되었으며 이 기술을 전자 부품 및 회로의 생성에 적용하고자 하는 노력이 증대되고 있다.

인쇄전자는 현재 단순한 회로나 전자부품 등의 제조에 있어 이러한 고가의 재료와 매우 복잡한 공정, 고가의 장비가 필요한 전통적인 노광공정을 대체 할 수 있는 기술로 대두되고 있으며 복잡한 공정 없이 원하는 위치에 직접 원하는 물질을 패터닝 할 수 있는 기술로서 커다란 매력을 보이고 있다. 인쇄전자 기술을 제품생산에 적용할 경우 청정생산이 가능하고, 공정의 절감을 통한 생산성 증가와 노광공정에서 낭비되는 재료비용의 절감을 통한 원가절감으로 제품의 경쟁력을 높일 수 있다. 또 저온공정이 가능케 할 수 있고 이를 통하여 플라스틱 기판 등에 쉽게 박막을 형성할 수 있으며 대면적 공정이 가능하게 된다. 현재 특정한 응용 분야(RFID, Display용 C/F등)에 상용화가 진행되고 있으며 다양한 인쇄방식을 통해 이를 실현하고 있다.^[1] 전도성 패턴의 형성방법으로 기존에는 주로 스크린 인쇄법을 사용하였으나, 스크린 인쇄법은 마스크의 한계에 의해 고정세 패턴 형성이 어렵고, roll-to-roll printing이 힘들어 고속인쇄 및 대량생산이 어려운 문제점이 있다.

이러한 스크린 인쇄법의 문제점으로 인해 유비쿼터스 기반을 형성하는데 막대하게 소요될 RFID 태그와 무선 센서등 롤투롤 인쇄방식이 이들을 생산하는 기술로 사용될 전망에 따라 선진국에서는 연구개발에 이미 상당한 투자를 하고 있다. 롤투롤 인쇄방식에 의한 전자소자 생산은 전통적으로

사용되던 인쇄기법에 최근의 정밀 제어 기술과 가공 기술이 적용되어 매우 경제적으로 미세 선폭 프린팅을 구현 할 수 있는 장비로 평가되고 있다. 특히 전자소자로써의 기능을 하기 위해서는 기존 도트 인쇄가 아닌 수십 마이크로 수준의 미세 선 인쇄가 요구되며, 선의 단절이 전혀 없어야 되므로 이에 맞게 요구되는 사양에 따른 잉크 전이 조건이 정립되어야 한다.

본 연구에서는 roll-to-roll printing 중 그라비아 오프셋 인쇄에 적합한 전도성 페이스트를 개발하여, 저온에서 경화 되면서 우수한 전도성을 띌 수 있는 전도성 패턴을 플렉시블한 필름 위에 형성하는 것을 본 연구의 목표로 하였다.



Ⅱ. 이 론

1. 전도성 패턴 형성법

PDP용 전극 패턴, 각종 LTCC(Low Temperature Co-fired Ceramic)용 전도성 패턴, RFID 안테나용 전도성 패턴 등 다양한 디스플레이 및 일렉트로닉스 분야에 전도성 패턴이 널리 사용되어지고 있다. 일반적으로 전도성 패턴을 형성하는 데는 다양한 방법은 있는데, 아래 Fig. 1에 나타내었다.

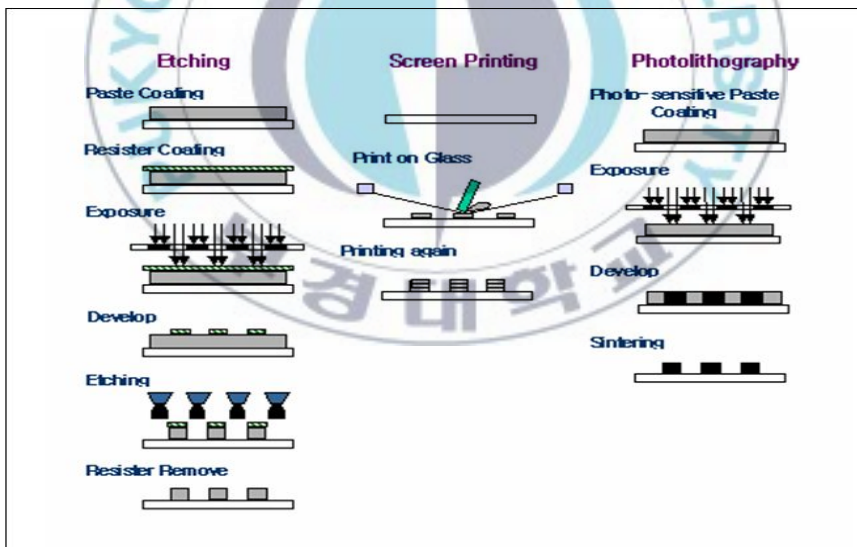


Fig. 1. Comparative manufacture methodes of conductive pattern.

에칭법(etching)으로 전도성 패턴을 형성할 경우, 정밀한 패턴의 성형이 가능한 장점이 있지만, 공정이 복잡하여 생산성이 낮으며 많은 장비를 필

요로 하게 된다. 또한 필요 면적 이외 부분에도 금속이 필요하기 때문에 많은 비용이 들며, 에칭 공정에서 유해 물질이 다량 발생하므로 환경처리 비용이 발생하게 되는 문제점이 있다.

스크린 인쇄법은 전도성 패턴 형성 방법 중 가장 널리 사용되고 있는 방식이다. 이 방식은 필요한 부분에만 인쇄하기 때문에 전도성 페이스트의 손실이 적으며, 공정이 간단하고, 제판비가 저렴하다는 것이 특징이다. 그러나 스크린 마스크의 한계에 의해 고정세 패턴 형성이 어렵고, 생산성이 낮은 것이 단점이다.

포토리소그래피(photolithography)은 에칭방법에 비해 공정이 적으나, 스크린 인쇄법에 비해서는 복잡한 과정이 필요하며, 전도성 페이스트의 손실이 크다. 그러나 정밀한 패턴이 재현할 수 있는 것이 장점이다.

2. Roll-to-roll 인쇄

Roll-to-roll 인쇄란 기재를 자르지 않은 상태 그대로 회전 롤에 감아 인쇄하는 방식으로, 원감절감이 가능해진 최근 부품 생산라인에 도입이 확산되고 있는 차세대 공법이다. Roll-to-roll 인쇄에는 플렉소 인쇄, 그라비아 인쇄, 그라비아 오프셋 인쇄, 오프셋 인쇄 등이 있다.^[2~6]

가. 그라비아 오프셋

반도체 디바이스에 미세하고 또한 고정밀도의 전극 패턴을 형성하는 오프셋 오프셋 인쇄의 한 방법이다. 전자 회로 기판이나 표시 디바이스 등의 반도체 디바이스에 있어서의 전극 등의 형성에는 종래부터 포토리소그래피법이 이용되어 왔는데, 이 포토리소그래피법은 제조 공정이 복잡하고, 또 재료 손실이 많고, 패턴 형성에 필요한 노광 장치 등의 제조 설비에

막대한 비용이 들어 제조 비용이 매우 높아진다는 문제가 있었다. 또한, 패턴 형성시의 현상 처리 등에서 생기는 폐액을 처리하는 비용도 비싸고, 더욱이 이 폐액에 대해서는 환경 보호의 관점에서도 문제가 있었다.

그래서, 저비용으로 또한 유해한 폐액 등을 발생시키지 않은 패턴 형성 방법에 관한 연구가 다양하게 이루어지고 있다. 그 중에서도 그라비아 오프셋 인쇄법은 미세패턴을 높은 정밀도로 형성하는 것이 가능한 점에서, 포토리소그래피법의 대체법으로서 주목받고 있다. 그라비아 오프셋 인쇄법에서는 인쇄용 블랭킷으로부터 유리기관등의 피전사체에 인쇄용 잉크를 100%전사시키므로, 인쇄용 블랭킷 표면에는 실리콘 고무 시트를 사용하고, 인쇄용 잉크에는 블랭킷 표면의 실리콘 고무에 용해되기 쉬운 용제를 첨가하고, 이 용제를 실리콘 고무에 용해시키고, 인쇄용 잉크와 실리콘 고무 계면의 계면 장력을 저하시킴으로써 실리콘 고무로의 인쇄용 잉크를 박리되기 쉽게하여 인쇄용 잉크를 블랭킷으로부터 피전사체 상에 전사시키고 있다. 그러나, 장시간의 연속 인쇄를 실시하면, 블랭킷 표면의 실리콘 고무 시트에 인쇄용 잉크에 함유되는 용제가 서서히 침투하여 실리콘 고무 시트가 팽윤되므로, 인쇄 패턴의 형상이 변동되어 인쇄의 재현성이 저하되는 문제점이 발생 할 수 있다.^[7]

그라비아 오프셋 인쇄공정에서의 잉크 전이과정은 Cylinder의 패턴내에 유입된 잉크가 Blanket cylinder로 전이 되는 과정과 Blanket cylinder에 전이된 잉크가 다시 substrste로 전이되는 두 번의 전이과정을 갖는다.

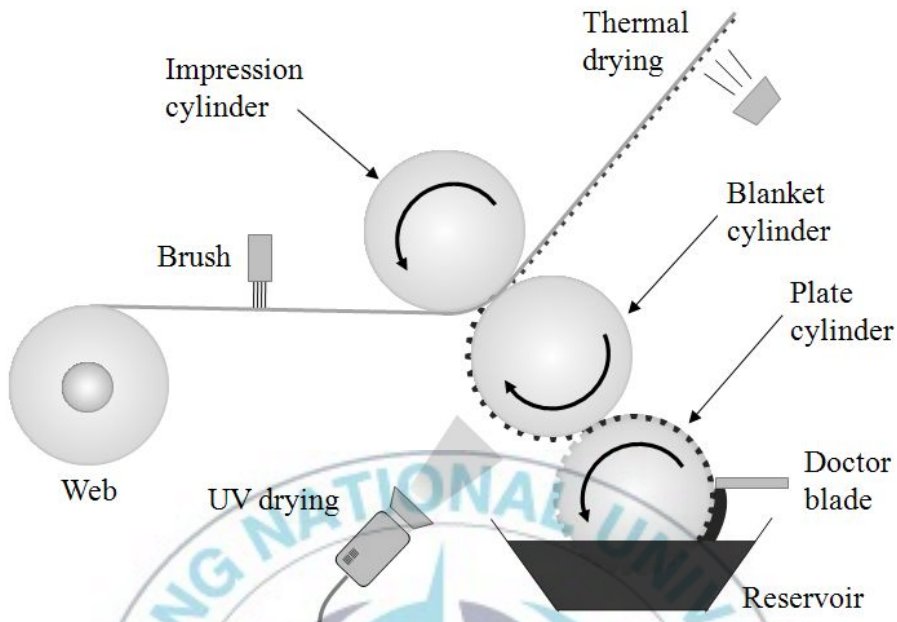


Fig. 2. Schematic of a typical Gravure-offset printing process.

나. 그라비어 잉크의 전이성

그라비어 오프셋 잉크의 전이율은 피인쇄체, off 압력, Set 압력, 흡의 깊이 등에 의해 크게 달라진다. 피인쇄체에 따른 잉크의 전이는 피인쇄체가 유연한 것, 평활한 것, 흡유성이 좋은 것이 인쇄가 잘 되며, 연질 염화비닐, 그라비어 용지, 각종 플라스틱 필름 등이 이에 해당된다. 반면에 그래프티지, 부직포 등 표면 평활성이 나쁜 것과 알루미늄 판과 같이 표면이 딱딱한 것은 잉크가 잘 전이되지 않는다. 인쇄 시에 인압이 높은 쪽이 전이율 향상에 효과가 있다. off 압력이 강할수록 off 되는 도막의 양이 많으며, 이는 블랭킷으로 흡수되는 용제의 양과 잉크 바인더의 점착성과 관계가 있다. 또한 off된 도막은 set 공정에서의 압력에 전이율이 달라진다.

점착성이 강한 바인더라면 100% 전이가 되지만, 그렇지 않을 경우 높은 압력에서 전이가 이루어진다. 하지만 강한 압력은 도막의 퍼짐을 유발할 수 있기 때문에 정확한 off-set 인쇄조건을 맞추는 것이 유리하다. 그라비아 오프셋 인쇄시 발생하는 잉크의 메카니즘을 fig. 3에 나타내었다.

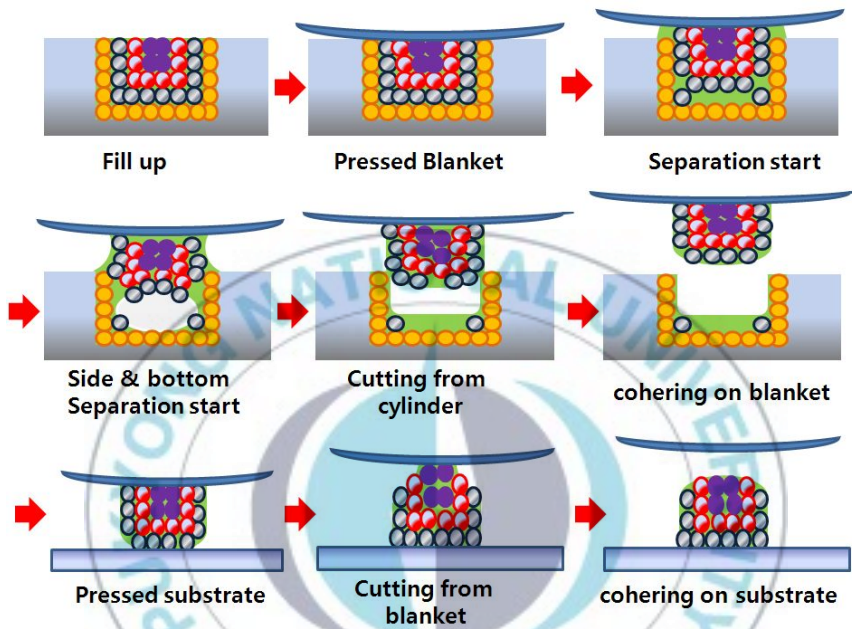


Fig. 3. Mechanism of Gravure off-set printing.

Cylinder 홈에 잉크가 독터링에 의해 채워지게 되고, 블랭킷 실린더의 압력을 받게 된다. 이 압력이 off 압력이며, 블랭킷으로 용제의 흡수 및 바인더의 점착성에 의해 cylinder 홈에서 도막이 빠져나온다. 이 과정을 off 공정이라 한다. off 공정에서의 도막의 두께와 sharpness가 최종 도막에 영향을 미친다. 이렇게 off된 도막의 바인더의 저장탄성률(G')에 의해 블랭킷상에 응집이 일어나며, 균일한 도막을 형성하게 되고, 이 도막은 substrate에 전이된다. 이 공정을 set 공정이라 한다. set 공정에서의 압력은 패턴의 두께와 폭에 영향을 미치게 되며, set 속도는 패턴의

sharpness에 영향을 미친다. set속도가 지나치게 빠르면 패턴의 가장자리에 인쇄방향으로 수염을 발생시키기 때문에 적절한 속도가 중요하다.

3. 전도성 페이스트

전자 디바이스의 회로를 구성하는 전도 경로(Conductive path)를 만드는 방법은 증착법, 에칭법 등이 있지만 고비용, 낮은 생산성, 공정의 복잡함 공정상에서 발생하는 잔여물로 인한 폐기처리에 문제가 있다. 이를 해결하기 위하여 직접 인쇄방식을 이용하여 한 번의 공정으로 전도 경로를 형성하는 방법이 이용되고 있다.

전도성 페이스트 또는 전도성 잉크라고 말하는 것은 전기가 흐르는 전도성 필러를 인쇄할 수 있도록 유동성이 있는 바인더에 혼합한 것을 말한다. 전도성 페이스트는 크게 고분자 바인더(polymer binder)와 전도성 충전제(conductive filler)로 구성되어 있으며 아래와 같이 2종류로 구분할 수 있다.

첫 번째는 고온소성형 페이스트이다. 이 페이스트는 보통 전도성 필러와 글라스프릿(glass flit)을 고분자 바인더에 혼합하여 만들어진다. 이렇게 만들어진 페이스트를 인쇄공정을 거쳐 도막을 형성하고 건조한 후 고온으로 처리하면 폴리머가 그 과정에서 휘발하면서 금속 필러간에 용착이 일어나고 최종 도막에는 전도성 필러와 글라스프릿만 남게 된다. 글라스성분은 필러가 용착할 때 기재 쪽으로 압축되어 기재 계면으로 편재, 밀착성을 유지하는 역할을 한다. 전도성 필러는 입자들끼리 용착하여 하나의 큰 금속 덩어리로 일체화 된 상태이다. 따라서 도전성 면에서는 상당히 고성능이 발휘될 수 있는 장점이 있지만 고온에서 건디는 기재를 사용해야 하는 단점이 있다.

Table 1. The Type of Conductive Paste

	Polymer type	High temperature firing type
Curing temperature	room temperature~200℃	500~1200℃
Conductive filler	Ag, Cu, graphite, carbon black	Ag, Pd, Au, Pt, Cu, W, Ni, RuO ₂
Binder	Synthetic polymer thermoplastic : Acrylic, Polyester thermosetting : Urethane, Phenol, Epoxy	primary binder : Acrylic, Cellulose Binder : Glass flit
Extra component	Organic solvent, dispering agent etc.	Organic solvent, Oxidized metal
Substrate	Organic matter, Metal, Aluminium, Silicon	Alumina, Ceramic, Glass

두 번째로 고분자형 페이스트이다. 도전성 필러로는 금속, 금속산화물, 카본블랙(carbon black), 그래파이트(graphite)등이 사용된다. 바인더에 도전성 필러를 분산하여 페이스트를 제조하는데 내부에 분산된 필러는 바인더의 경화(또는 건조)와 함께 3차원적으로 연속구조를 띄고 이를 통해 전류가 흐르게 된다. 바인더는 기재와 밀착함과 동시에 필러를 고정시키는 역할을 한다. 최종도막에는 유기물이 남게 되고 경화온도는 상온에서 200℃ 정도로 낮은 온도에서 성막이 가능하기 때문에 기재를 선정할 수 있는 범위가 넓어지는 것이 장점이라고 할 수 있다.^[8]

전도성 필러는 페이스트의 구성 중에서 전체 페이스트의 체적의 70~80% 정도로 배합되기 때문에 전도성 도막이 형성될 때에 입자 간에

접촉이 일어나 도체와 같이 전기가 흐르는 것이 가능하다. 하지만 필러 입자간에 전기저항이 존재하기 때문에 실현할 수 있는 전도성에는 한계가 있다.

이와 같이 도전성 잉크에서는 경화 온도와 도전성이 서로 상충관계에 있기 때문에 이를 해결하기 위하여 금속의 나노 입자를 활용해서 저온에서도 금속이 용착된 도막을 형성하는 것, 유기 금속화합물의 분야에서 발생하는 활성금속을 이용하여 도막을 만드는 것, 산화은을 이용하는 것, 저융점의 합금을 이용하는 것 등이 개발 되고 있다.^[9,10]

가. 전도성 필러(Conductive Filler)

전도성 필러는 전도성 페이스트를 구성하는 가장 중요한 구성 재료로써 전도성 잉크의 도막특성은 전도성 필러가 차지하는 부분이 크다. 전기가 흐르는 것이 가능한 금속은 모두 전도성 필러로 될 수 있지만 금속 덩어리에서 미립자로 가공된 표면적이 증가하게 되면 금속은 산화되기 쉬워진다. 필러의 표면이 산화되면 입계의 접촉저항이 높아지기 때문에 전도성이 발현될 수 없게 된다. 이런 이유로 사용이 가능한 전도성 필러는 귀금속이 중심이 된다.

구리(copper)는 낮은 단가와 높은 전도도에도 불구하고 시간이 지남에 따라 산화되어 전도도가 매우 낮아지게 되므로 보통 높은 전도도를 요구하는 도전 통로를 형성할 때에는 Ag를 많이 사용한다. Ag는 금속 중에서 비저항(고유저항)이 가장 낮고 금(Au), 백금(Pt)에 비해 가격이 낮기 때문이다. 물론 금속 산화물도 전도성을 띄지만 금속만큼의 전도성을 가지기는 힘들다. 카본블랙이나 흑연은 일반적인 상온의 분위기에서는 안정하기 때문에 전도성 필러로 사용이 가능하다.^[11]

이런 전도성 필러로 전도성 페이스트를 제조하여 전도 통로를 형성하면 금속 자체의 저항 보다 높아지게 된다. 그 이유는 전류가 흐르기 위해서는 전자가 입자와 입자간의 계면을 통과해야 하는데 이 때 생기는 계면저항 때문이다. 따라서 전도성 잉크의 저항을 최소화하기 위해서는 금속입자들 간의 접촉면적을 늘려야 한다. Ag의 경우 은 이온을 함유한 용액을 적절한 방법으로 환원하고 건조하여 Ag powder를 제조하며 환원의 공정조건을 조정하는 것에 의해 입도 등 입도분포를 제어하는 것이 가능하다. 이렇게 제조된 Ag 입자는 그 형태가 구형에 가깝기 때문에 입자간의 접촉이 많아지게 되고 고분자형 페이스트로 사용할 경우 전도성에 어려움이 있다. 이점을 극복하기 위해 Flake형으로 가공하여 입자들 간에 접촉면적을 늘림으로서 전도성 도막의 저항치를 낮게 할 수 있다. 또 Flexible 회로나 디스플레이에서 요구되는 유연성 또한 갖출 수 있게 된다.^[12,13]

나. 바인더(Binder)

전도성 페이스트에 있어서 바인더의 역할은 전도성 필러를 고착시켜서 삼차원 연쇄구조를 만들면서 기재에 밀착하는 것이다. 전도성 페이스트 도막의 내구성, 내약품성, 접착력 등의 특성은 모두 바인더의 특성에 의해 좌우된다.

바인더의 특성은 전도성에도 영향을 미친다. 예를 들어 바인더가 Ag 입자와 친화력이 매우 클 경우에 바인더가 Ag 입자를 모두 감싸서 입자간의 접촉을 막기 때문에 저항이 커지게 된다. Ag 분말은 가공할 때 입자간의 응집을 막기 위하여 표면을 지방산으로 처리한다. 지방산은 탄소

와 산소로 구성되어 있는 소수성이기 때문에 소수성이 큰 바인더의 경우에는 Ag 입자와의 친화력이 커서 Ag 입자를 효과적으로 감싸게 되고 더 나은 도막특성을 가질 수 있지만 전도성의 면에서는 높은 저항을 띤다.

다. Percolation point와 Percolation curve

전도성 잉크를 제조하는 데 있어서 고려하여야 할 주요한 사항은 percolation point와 percolation 곡선이다. 고분자성 바인더 자체는 매우 낮은 전도도를 가진다. 여기에 전도성 충전제를 조금씩 넣으면 처음에는 전도도가 거의 변하지 않다가 보다 많은 양의 금속을 첨가해 금속 입자들이 서로 만나게 되면 전도도는 증가하기(또는 저항은 감소) 시작한다. 이때 이 지점을 percolation point라고 한다.

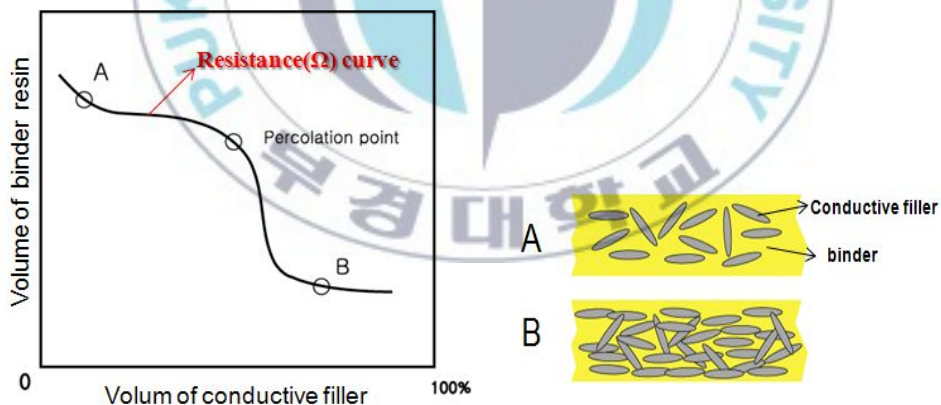


Fig. 4. Percolation point and percolation curve.

이후 금속 충전제를 더 넣어주게 되면 결국 저항 값이 일정해지게 첨가량을 증가시켜도 더 이상 저항은 감소하지 않는다. 실제로 고분자 바인더에 비해 금속의 양이 지나치게 과량일 경우 고분자성 잉크는 기질에의

접착성이 감소할 뿐 아니라, 충전제인 금속 입자들의 효율적인 배열을 방해하여 전도성 페이스트의 저항은 오히려 증가하게 된다. 따라서 바람직한 전도성 잉크의 배합은 최적의 아래 부분(낮은 저항)에 해당하는 함량을 갖도록 하는 것이다. 이와 같이 잉크에 첨가된 전도성 충전제에 대한 저항의 감소 변화 그림을 percolation curve라고 한다.^[14,15]

라. 전도성 페이스트 분산 기술

전도성 필러의 분산은 상술한 대로 전도성 페이스트의 물성을 결정짓는 매우 중요한 요소이다. 즉, 전도성 페이스트의 분산 특성이 좋지 못하면 페이스트의 유동성과 안정성뿐만 아니라 인쇄된 전극의 전기 전도성 및 패턴 형성에도 좋지 않는 결과를 초래한다. 그러나 전도성 필러는 일반적인 안료와는 달리 표면에 활성을 띄고 있어 입자 간의 상호작용이 강하고, 분산 특성을 향상시키기 위해 첨가되는 계면 활성제(분산제)가 전도성 필러 간의 도전 패스 형성에 오히려 장애가 되어 전도성을 감소시키는 요인이 된다. 또한 분산 공정에서 분쇄 시에 기계적 힘에 의해 전도성 필러 표면에 손상을 입게 되면 그 또한 전도성을 감소시키는 요인이 될 수 있어 우수한 분산 특성과 전기 전도성을 동시에 갖기 위해서는 전도성 필러 마다의 적절한 분산 기술이 요구된다.

Ag 파우더는 파우더 간의 상호작용에 의해 쉽게 응집하려 하고, 그로 인해 바인더 속에 필러들을 일차 입자 형태로 분산시키는 것은 상당히 어렵게 된다. 일반적으로 바인더 속의 필러들을 미세 입자 크기로 분산시키기 위해서는 바인더와 상용성이 좋은 그룹과 필러 표면과 친화력을 갖는 그룹을 모두 갖춘 분산제가 사용되어지지만, Ag 페이스트의 경우에는 첨가된 분산제 성분이 전극의 전도성을 감소시키는 마이너스 작용을 할 수

있어 분산제 사용이 쉽지 않게 된다. 따라서 고분자량의 분산제를 페이스트에 첨가하는 대신 Ag 파우더 표면과 흡착력이 우수한 head부와 유기 바인더와의 친화력이 높은 tail부를 갖는 저분자량의 계면활성제를 전도성 필러 표면에 소량 코팅시킴으로써 전도성의 감소 없이 유기 바인더 속에 필러들을 일차 입자 형태로 분산시키는 것이 가능하게 된다. Fig. 5에 일반적인 분산 공정을 나타내었다.



Fig. 5. Three step of dispersion process.

4. 레올로지

레올로지(Rheology)는 물질의 변형과 흐름의 학문이다. 물질의 변형이 한쪽 방향으로만 일어나는 경우를 흐름이라 하며, 이 흐름에 대한 저항을 점도라고 한다.

점도는 전단속도(shear rate)에 따른 전단 스트레스(shear stress)의 비로써, Fig. 6에 나타낸 S-S 곡선(stress-strain)에서 기울기에 해당되며, 모든 재료의 유동 물성을 파악하기 위한 가장 기본적인 요소이다. 기울기

의 특성에 따라서 크게 4가지 유동으로 분류할 수 있다

첫 번째로 뉴턴 유동(newtonian flow)은 전단속도에 따른 전단응력의 비가 일정한 유동으로 외력에 대해서 정비례하는 유동을 말한다. 물, 용제, 미네랄 오일(폴리머 첨가제 제외), 표준 오일 등과 같은 저분자량 액체가 대표적인 예이다. 뉴턴 유동을 하는 물질은 보통 작은 분자끼리 상호작용이 없으며(있더라도 거의 없거나, 아주 약함), 분자끼리 혹은 입자끼리 큰 상호작용력이 없다면 아주 저 농도의 폴리머 용액 또는 아주 저 농도 분산액 역시 뉴턴 유동을 하게 된다. 이와 반대로 뉴턴 유동에 대하여 곡선으로 나타나는 모든 유체는 비뉴턴성 유체(non-newtonian fluid)라고 하며, 의소성 유동이나 다일레턴트 유동을 하는 물질은 이에 포함된다.

두 번째, 의소성 유동(pseudoplastic flow)은 낮은 전단 속도에서 뉴턴 유동을 하고, 높은 전단 속도에서는 소성 유동과 비슷한 경향을 보이는 곡선이다.

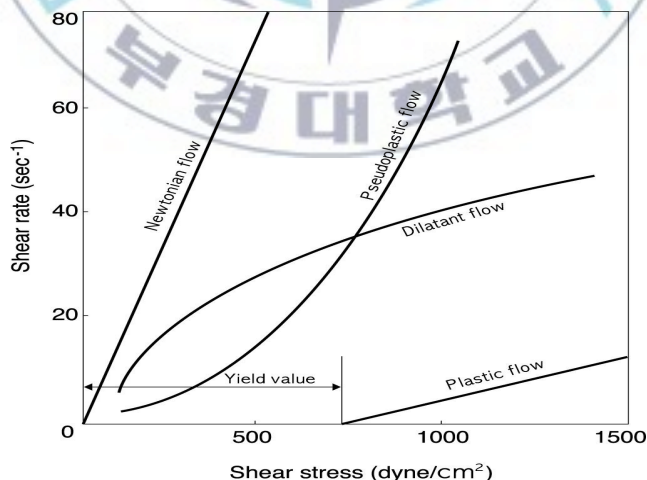


Fig. 6. Material typical S-S curved line.

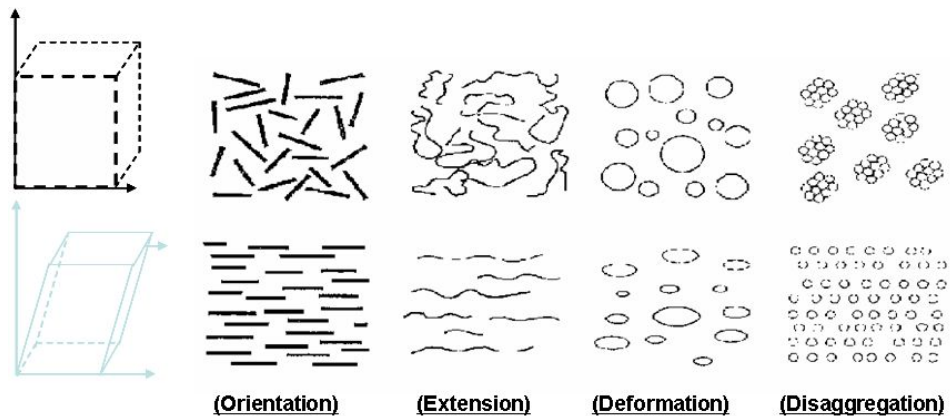


Fig. 7. The pseudoplastic flow morphology of material.

또한 의소성 유동을 shear-thinning 유동이라고 하는데, 요즈음에는 후자의 용어를 더 많이 사용한다. 플렉소잉크나 그라비아 잉크, 페인트 등이 대표적인 예이다.

잉크나 젤과 같은 입자나 분자들끼리 화학적 결합이나 상호 작용력이 있는 혼합계 물질은 shear-thinning 거동을 한다. 분산액에서 전단력은 입자들이 흐름 방향과 전단 구배 방향으로 배열되게 되며, 응집구조를 파괴시키거나 입자의 형태를 바꿀 수도 있다. 또한 전단이 가해지는 동안에 입자끼리의 상호 작용력이 감소하며, 흐름 저항을 낮출 수 있다.

세 번째, 다일레턴트 유동(dilatant flow)은 의소성 유동과 반대의 경향을 나타내는 유동을 나타내며, 전단 속도가 증가하면 액체의 점도가 낮아지는 의소성 유동과는 달리 전단 속도가 증가하면 액체의 점도가 증가한다. 또한 다일레턴트 유동은 shear-thickening 유동이라고 말하며, 이와 같은 유동은 플라스틱 줄, 세라믹 현탁액과 같은 고체나 폴리머 등의 고농도 분산액이 대표적이다.

마지막으로 소성 유동(plastic flow)은 항복응력을 가지며, 그 이상에서 전단 응력과 전단 속도 사이에 직선 관계가 성립하는 흐름을 말한다. 여

기서 항복응력은 흐름에 필요한 최소한의 전단 응력을 말한다. 소성 유동은 빙점 유동(Bingham flow)이라고 한다.^[16,17]

인쇄에서 레오로지는 매우 중요한 부분이며 레오로지의 특성을 잘 파악하여야 좋은 인쇄물을 얻을 수 있다. 레벨링을 예로 들면 인쇄 후 오렌지 필이나 매쉬자국, 분화구 현상 등 도막 표면에서 생기는 결함이 있다. 이들 발생의 원인은 건조과정 중 발생하는 용제증발, 고분자량화에 따른 점성의 변화, 표면장력의 변화가 원인이다. 그 중에서도 도료의 흐름성을 생각하면 도료는 점성이 낮은 뉴턴유체로 건조가 늦고 피도물에 습윤이 쉬운 도료일수록 레벨링이 좋다.^[18]

가. 동적 점탄성(dynamic viscoelasticity)

일정한 정하중(static weight)이 아니라 진동적 변형이나 진동적 외력에 대한 점탄성을 동적 점탄성이라고 한다. 응력 또는 변형이 주기적으로 변하는 가장 간단한 모델을 보면, 다음 식과 같다.

$$\text{Input} \Rightarrow \text{strain} : \gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

$$\text{Output} \Rightarrow \text{stress} : \tau = G\gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2.2)$$

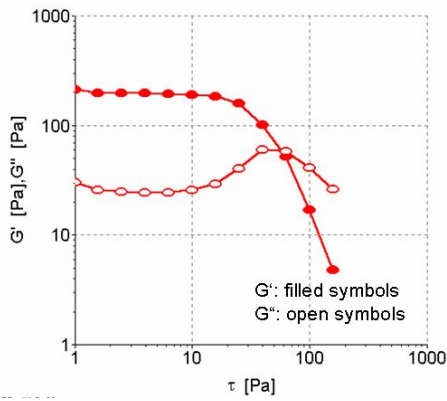
즉, 어떤 유체에 γ 만큼의 변형을 $\sin$ 형태로 주었을 때 느끼는 응력 τ 가 식 2.8과 같다. 여기서 G 는 강성률(rigidity)이고, G' 은 에너지를 잠시 저장했다가 방출하는 상태이므로 저장 탄성율(storage modulus)이라고 부르고, 일정한 위상에서 어긋나는 위상 비율 G'' 은 에너지를 즉시 방출하는 성질을 갖는다고 하여 손실 탄성율(loss modulus)이라고 부른다. δ 와 G' ,

G''의 관계를 식 2.3에 나타내었다.

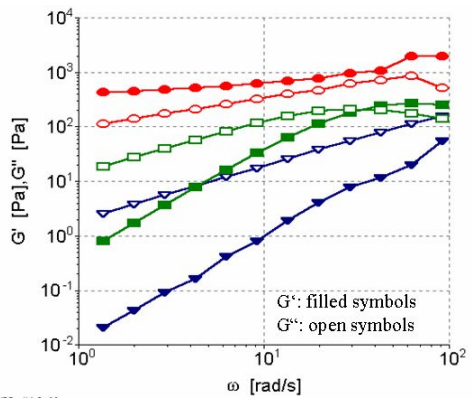
$$\tan\delta = G''/G' \quad (2.3)$$

실제로 G'는 에너지 보관의 탄성과 관련이 있고, G''는 에너지를 그때 그때 소모해 버리므로 점성과 관련이 있는 계수이다. 따라서 $\tan\delta$ 의 값은 그 물질이 얼마나 점성과 탄성에 관련 있는지를 나타낸다. $\tan\delta$ 값이 크면 물질이 점성을 많이 가지고 있어 저분자 물질 또는 뉴턴 유동에 가깝다고 볼 수 있고, $\tan\delta$ 값이 작으면 분자 간에 엉킴 현상이 심하고 분자들이 스프링처럼 꼬여 있어서 탄성을 많이 가지고 있는 고분자 물질 또는 분자량이 큰 물질이라고 판단할 수 있다.

또한 이 동적 점탄성 거동을 통해 페이스트 속의 안료와 분산제 그리고 수지 간의 상호작용을 간접적으로 분석할 수 있고, 스크린 인쇄 시의 스크린 인쇄 적성도 예측할 수 있다. 일반적으로 페이스트 속의 안료와 분산제 그리고 수지 간의 상호작용이 강할수록 탄성을 나타내는 G'이 점성을 나타내는 G''보다 크고, amplitude sweep에서는 낮은 응력 하에서 G'과 G''의 평탄역이 길며, 보다 높은 응력에 의해 G'과 G''이 감소하기 시작한다. 또한 frequency sweep에서는 더 높은 각주파수에서 G'과 G''이 교차하며, 상호작용이 매우 강할 때에는 각주파수 전 구간에서 G'이 G''보다 크게 나타난다.^[19]



(a)



(b)

Fig. 8. Dynamic viscoelasticity measure((a):amplitude sweep, (b):frequency sweep).



Ⅲ. 실험

1. 시료

가. Ag 분말

본 연구의 우수한 전도성을 나타내기 위하여 Ag 분말은 판상의 Ag(XF301, (주)후쿠다)를 사용하였다. Ag 파우더(XF301, (주)후쿠다)는 평균 입경 $2\sim 7\ \mu\text{m}$, 두께 $300\ \text{nm}$, 겉보기 밀도 $3.7\ \text{g}/\text{cm}^3$, 비표면적 $0.8\ \text{m}^2/\text{g}$ 인 플레이크 형상이고, 판상의 Ag는 접촉 면적이 넓고 두께가 얇기 때문에 우수한 적층 구조를 형성하며 패킹성이 뛰어나, 우수한 전도성을 나타낼 수 있다는 장점이 있다.

Ag powder의 특징을 Table 2에 나타내었고, 형상을 SEM 촬영하여 Fig. 9에 나타내었다.

Table 2. The Properties of Conductive Ag Powder

Shape	Apparent density (g/cm^3)	Particle size (μm)	Surface area (m^2/g)
Flake	3.7	$3(D_{\text{max}}/7)$	0.8

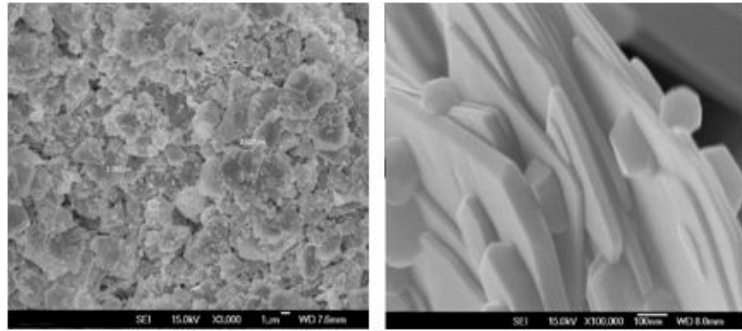
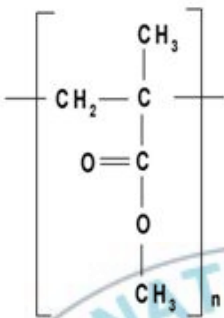
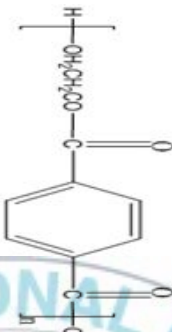
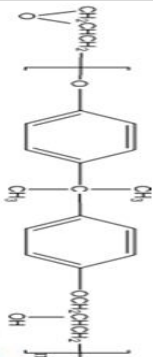


Fig. 9. SEM pictures of Ag powder.

나. 바인더(Binder)

Substrate에 대한 접착성과 분말 상태인 전도성 필러에 유동성 및 인쇄성을 부여해 줄 도막형성 재료로써 용액중합법에 의해 합성된 용액상의 아크릴계 수지(FPL-01, FP(주))와 폴리에스테르 수지(YPE-104, FP(주)) , 에폭시 수지 (YPE-109, FP(주))를 사용하였다. Table 3에 바인더 수지의 물성을 나타내었다.

Table 3. Composition and properties of binder resins for Ag pastes

Type	Acrylate	Polyester	Epoxy
Item	FPL-01	FPE-104	FPE-109
Composition			
Molecular weight	20,000~30,000	16,000	2500~3100 g/eq
Tg (°C)	-20	47	125-140(Ts)
Viscosity (cps)	50,000~60,000	40,000~50,000	50,000~55,000
Solid (%)	50	50	50
Base solvent	α -Terpineol	α -Terpineol	α -Terpineol

그라비아 읍셋 인쇄 적성을 향상 시키기 위해 base 용제로써 바인더 수지에 대해 용해력이 우수하며, 고비점 용제인 α -Terpineol(Samchun Chemical, b.p 219 °C)을 사용하였다.

2. 실험방법

가. Ag paste의 구성

Ag powder와 레진을 혼합하기 위해서는 전도성과 기재에 대한 접착력을 고려하여 Ag powder와 레진의 종류 및 함량을 적절히 조절하는 것이 중요하다. 즉, Ag powder가 바인더 레진의 함량에 비하여 지나치게 많을 경우 Ag powder 입자간에 응집력이 심해지고 이것을 페이스트화 할 경우에는 분산이 잘 되지 않아서 인쇄성이 문제가 될 수 있다. 반면 레진의 함량이 지나치게 많을 경우 Ag powder 입자간의 접촉을 방해하여 전도성을 저하시키게 된다.

따라서 본 연구에서는 그라비아 옵셋 인쇄공정시 용제의 종류에 따라 연속인쇄 매수에 영향을 미치므로 용제의 종류에 따른 구성으로 페이스트를 제조하였으며, 적절한 Ag powder와 레진의 함량을 찾기 위하여 Resin의 함량을 4%부터 7%까지 1%씩 증가시켜 총 8개의 페이스트를 제조하였다. Ag paste의 구성을 Table 4.에 나타내었다.

Table 4. The Formulation of Ag Paste

	Ag powder(%)	Resin N.V.(%)	solvent
Paste(1)	75	acryl Resin 5	glycol계
Paste(2)	75	polyester Resin 5	glycol계
Paste(3)	75	epoxy Resin 5	glycol계
Paste(4)	75	epoxy Resin 5	acetate계
Paste(5)	75	epoxy Resin 5	alcohol계
Paste(6)	75	epoxy Resin 4	glycol계
Paste(7)	75	epoxy Resin 6	glycol계
Paste(8)	75	epoxy Resin 7	glycol계

나. 페이스트 제조방법

페이스트의 제조는 각각의 레진과 용제를 핫플레이트 상에서 80 ℃의 온도에서 300 rpm의 속도로 2시간동안 열을 가하면서 바인더 수지를 제조하였다. 바인더 제조과정에서 발생한 기포를 제거하기 위해 교반탈포기(PDM-300, (주)대화테크)를 사용하여 교반 및 탈포 공정을 행하였는데 mixing 과정에서 공전 1350 rpm, 자전 1200 rpm으로 2분간 혼합한 후, antifoaming 과정에서 공전 1200 rpm, 자전 100 rpm으로 1분간 탈포하였다. 그 후, 탈포가 끝난 바인더 수지에 Ag 파우더를 첨가하고 premixing을 한 후, 3-roll mill(EXAKT 80S, Germany)로 170 rpm에서 5회 연속하여 페이스트를 완성하였다. Fig. 10.에 Ag 페이스트의 제조 과정을 도식화하여 나타내었다.

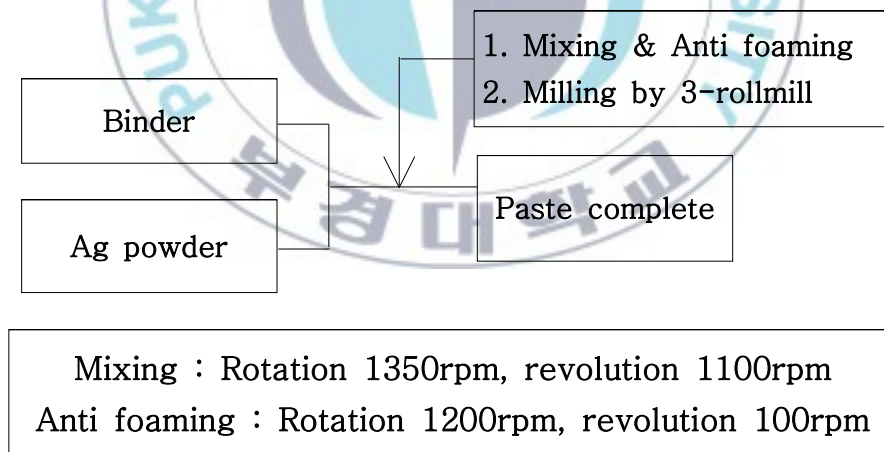


Fig. 10. Manufacture process of Ag paste.

다. 그라비아 옵셋 인쇄

본 연구에서 사용한 그라비아 옵셋 인쇄기와 그라비아 롤의 패턴 형상

을 Fig. 11, 12에 나타내었다. 그라비아 오프셋 인쇄기(, SFA(주))는 반자동 system으로 사용하였으며 그라비아 롤은 100 um, 선간 190 um, 홈 깊이 35um 을 사용하였으며, 블랑켓은 KMW社 3006 제품을 사용하였다. 블랑켓 사양을 Table 5에 나타내었다. 인쇄조건은 오프속도 100mm/s, 셋 속도 150mm/s, 독터링 압력 300 bar로 인쇄하였다. 인쇄된 패턴은 150℃, 30min의 조건으로 건조하였다.

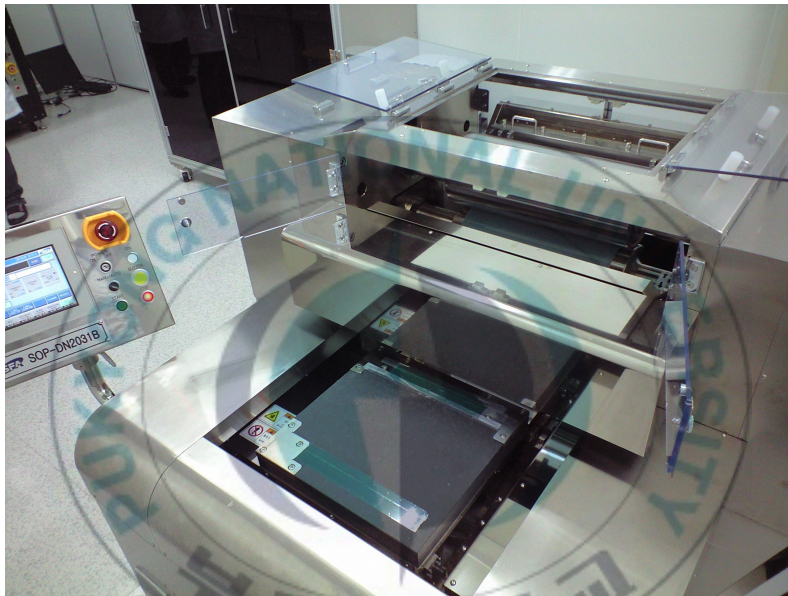


Fig. 11. Image of Gravure off-set printing machine.



Fig. 12. Image of Gravure roll patterns.

Table 5. Specification of Blanket sheet

LOT BK090916-01	PET thickness	silicone thickness	Ave. thjckness	Range	Swelling (%)	Recovering (%)
#3006	250 μm	650 μm	901 μm	20 μm	18.15	16.11

3. 측정 및 분석

가. Ag 페이스트의 분산 특성 측정

제조한 Ag 페이스트의 분산성은 KS M 5463 (도료의 연화도 시험방

법)에 의거하여, 흠의 깊이가 0~25 μm 까지 측정할 수 있는 입도계와 스크래퍼로 되어 있는 grindometer cat-NO.1510 (Germany)를 사용하여 측정하였다. 분산이 되지 않았을 때 스크래퍼에 의해 긁힘이 나타나는데, 이를 Videomicroscope (Alphasystec, Korea)를 이용하여 100배율로 측정하였다.

나. Ag 페이스트의 점도 측정

그라비아 읍셋 인쇄기를 사용하여 전도성 패턴을 형성시킬 때는 Ag 페이스트의 레올로지 특성을 고려해야 한다. 제조한 Ag 페이스트의 레올로지 측정에는 HAAKE사의 Rheoscope 1 (Germany)를 사용하였으며, 시료대는 직경이 35 mm의 평행판이고, 시료간격은 0.8 mm로 설정하였으며, 이 때 측정온도는 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다.

다. 전도성 패턴의 접착성 측정

제조한 Ag 페이스트로 형성한 전도성 패턴의 접착성 측정은 KS M ISO 2409(도료의 밀착성 시험방법)에 의거하여 전도성 패턴을 십자가 모양으로 cross-cutting하여 100개의 셀을 만든 후 셀로판 테이프로 부착한 뒤 전도성 패턴 셀이 떨어지는 개수로써 양호한지 아닌지를 판단하였다.

라. 전도성 패턴의 전기전도성 측정

제조한 Ag 페이스트로 형성한 전도성 패턴의 전기전도성 측정은 전도

성 도막의 표면을 저항 측정기 (,KEITHLEY)를 이용하여 2-point probe 방식에 의해 선저항을 측정하고, 전도성 패턴 막의 두께는 SEM 및 조도계(SJ-401, Mitutoyo)로 도막의 단면을 측정하여 확인하였다. 그리고 저항 측정기를 통해 얻어진 값에 두께를 적용하여 전도성 패턴 자체의 비저항을 환산하였다.

바. 그라비아 읍셋 인쇄기를 이용한 연속인쇄 측정

그라비아 읍셋 인쇄기의 특징은 블랑켓의 swelling 현상이다. 이 현상의 주 요인은 Paste내 존재하는 용제의 흡수 배출에 큰 영향을 받는다. 따라서 본 연구에서는 이러한 Swelling 현상을 연속 인쇄 매수와 블랑켓에 대한 용제의 흡배출 Test로 확인하였다.

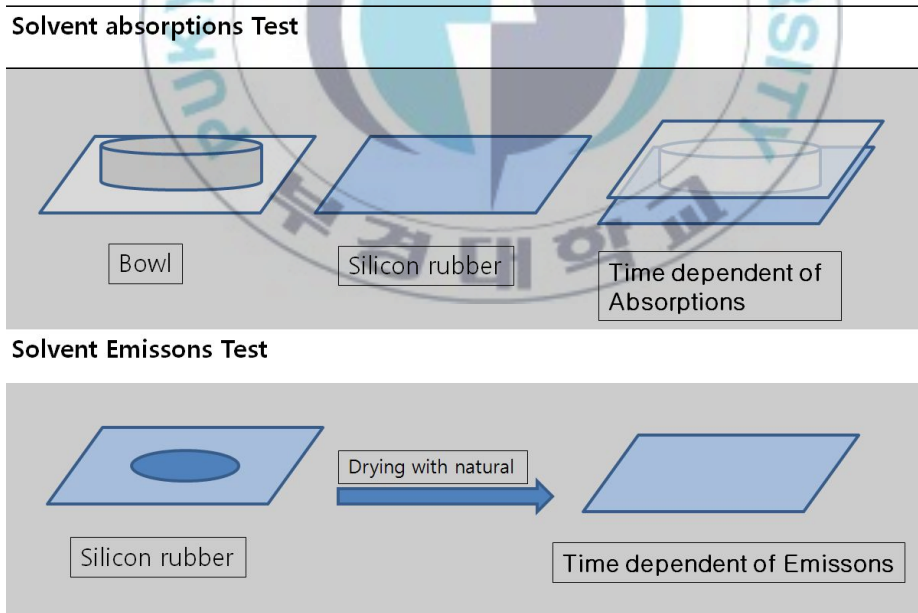


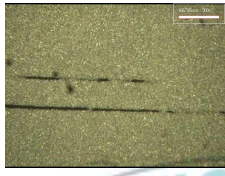
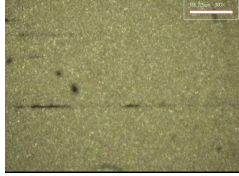
Fig. 13. Image of Blanket sheet Emissions & Absorption Test

IV. 결과 및 고찰

1. Ag paste의 분산성

Ag Paste에 사용되어진 Resin, 용제의 종류에 따라 분산성을 평가하였다. 페이스트의 굽힌 위치의 수치가 작을수록 분산이 잘된 페이스트라고 할 수 있다. Ag paste의 분산성을 측정한 결과 바인더의 함량이 증가함에 따라 Ag powder 입자간 인력이 작아지므로 응집이 생기지 않고 그에 따라 분산특성이 향상됨을 알 수 있었다. Table 6에 각각의 Ag paste가 굽히기 시작한 지점과 이미지를 나타내었다. 선행에서 Ag 페이스트의 분산성 및 전극으로서의 전도성을 만족시켜주는 Ag 파우더의 최적함량은 73~75 %이었으며, 본 연구에서는 Ag 파우더의 함량을 75 %로 고정하고, 바인더수지의 종류를 달리하여 Ag 페이스트를 제조하였다. Table 4-1에 각각의 Ag 페이스트가 굽히기 시작한 지점과 이미지를 나타내었다. 본 연구에서 제조된 Ag 페이스트의 경우 5~7 μm 범위에서 굽힘이 발생하였다. Ag 파우더의 평균입경이 2~7 μm 임을 감안하였을 때 Ag 페이스트의 분산성은 모두 우수함을 알 수 있다. 하지만 고형분 함량이 4%로 적은 Paste(6)의 경우 10 μm 에서 굽히기 시작하였다. 이는 고형분 함량이 적어 Ag를 충분히 바인딩하지 못한 결과라 판단된다.

Table 6. The Dispersibility Results of Ag Pastes

Paste(1)	 7 μ m	Paste(2)	 7 μ m
Paste(3)	 7 μ m	Paste(4)	 7 μ m
Paste(5)	 7 μ m	Paste(6)	 10 μ m
Paste(7)	 7 μ m	Paste(8)	 7 μ m

2. Ag paste의 Rheology 특성.

Table 2와 같이 Resin의 종류 및 함량, 용제의 종류를 달리하여 제조된 Ag paste의 분산 특성 및 응집 구조를 평가하기 위해 paste의 레올로지를 측정하였고, 그 결과를 Figure 4-1~4-6에 나타내었다. 제조된 Ag 페이스트의 shear rate에 따른 점도의 특성을 보면 낮은 shear rate에서 높은

shear rate로 갈수록 점도가 감소하는 shear thinning 거동을 함을 알 수 있다. 이것을 인쇄성과 관련하여 생각 했을 때 낮은 shear rate 영역은 인쇄가 끝난 후 오로지 중력의 힘에 의해서 퍼지게 되는 때에 해당한다고 하면 $0.01 \sim 0.1 \text{ s}^{-1}$ 에서 점도가 높을수록 레벨링 불량으로 인하여 표면 거칠기가 나빠질 것을 예상할 수 있다. 높은 shear rate영역에서는 페이스트가 블랭킷의 압력을 받아서 roll 홈에서 도막이 빠져나올 때에 해당하게 되며, 그에 해당하는 $10 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 영역에서는 점도가 낮아서 유동성이 좋은 페이스트가 토출성이 우수하게 된다. Paste의 저장탄성율(G')과 손실탄성율(G'')은 그라비어 오프셋으로 형성된 도막의 두께와 관련있다. 높은 stress 영역에서의 저장탄성율이 높으면, 홈에서 도막이 두껍게 off되며, 낮은 영역에서의 저장탄성율이 높으면, substrate에 set 될 때 100% 도막이 전이된다. 만약 낮은 stress영역에서 G' 이 낮으면 set공정에서 도막이 양분화되어 블랭킷에 잔류하게 된다. 본연구에서 제조한 Paste(1)~(8)의 Viscosity는 50 rpm에서 5000 cps로 고정 하였다.

Fig. 14에 페이스트(1)~(3)까지 Resin의 종류에 따른 Viscosity 거동을 나타내었다. acryl type의 resin Paste(1)의 T.I(Thixotropy Index)의 경우 $10/50=2.495$, poly ester type Paste(2) $10/50=1.147$, epoxy type Paste(3) $10/50=1.053$ 으로 acryl type의 Paste(1)이 Thixotropy특성이 강함을 알 수 있으며, 저장탄성률(G')이 높을 것으로 예상된다.

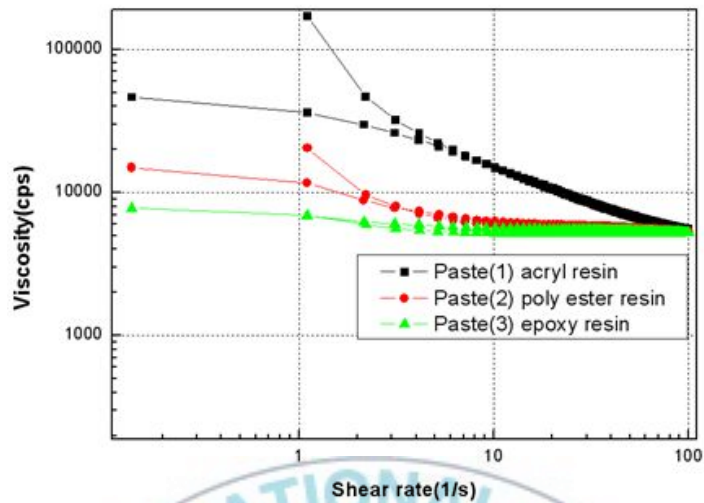


Fig. 14. Shear rate dependent of Ag pastes viscosity
for kind of Resin. (Rate range : 0.1~100 1/s).

Fig. 15에 페이스트(3)~(5)까지 용제의 종류에 따른 shear rate에 따른 Viscosity 거동을 나타내었다. Resin의 종류는 epoxy type으로 고정하고 용제의 종류에 따른 특성을 검토하였다. glycol solvent Paste(3)의 T.I(Thixotropy Index)의 경우 $10/50=1.053$, acetate solvent Paste(4) $10/50=1.036$, alcohol solvent Paste(5) $10/50=1.019$ 로 3종류의 용제 모두 shear rate의 증가에 따라 viscosity가 일정한 Newtonian flow에 가까운 거동을 보이며, 저장탄성률(G')의 차이는 미미할 것으로 예상된다.

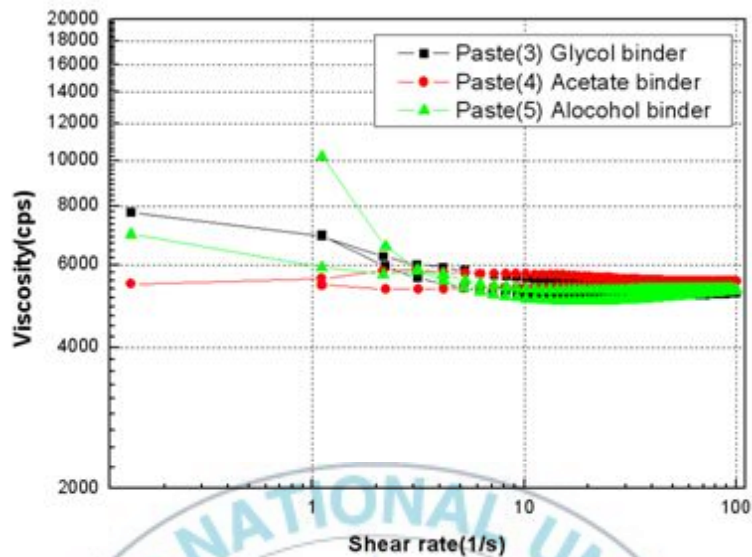


Fig. 15. Shear rate dependent of Ag pastes viscosity for kind of Solvent. (Rate range : 0.1~100 1/s).

Fig. 16에 페이스트(3),(6)~(8)까지 Resin의 고형분에 따른 shear rate에 따른 Viscosity 거동을 나타내었다. Resin의 종류는 epoxy type으로 고정하고 용제의 종류에 따른 특성을 검토하였다. Resin의 고형분이 증가함에 따라 Thixotropy 거동에서 Newtonian flow 거동으로 바뀔 수 있었다. Paste(6)은 Paste내의 바인더량이 부족하여 적은 shear rate에서 입자간의 interaction이 발생해 점도가 높은 것으로 예상되며, 초기저장탄성률(G')이 높을 것으로 예상된다.

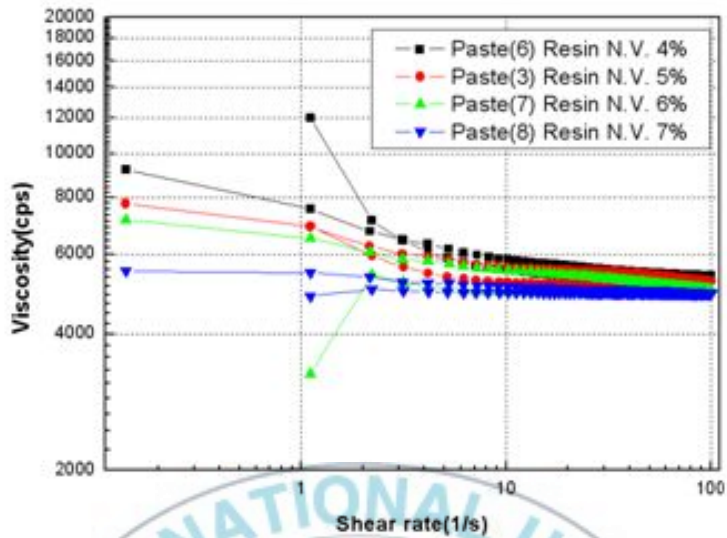


Fig. 16. Shear rate dependent of Ag pastes viscosity
(Rate range : 0.1~100 1/s).

초기 저장탄성률(G')은 그라비어 읍셋인쇄시 그라비어 홈에서 off될 때 도막의 두께에 영향을 끼친다. Fig. 17, 18, 19에 stress(0.1~1000)에 따른 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')의 거동을 나타내었다. Fig. 4-4에 페이스트(1)~(3)을 비교하였다. Thixotropy 거동을 보이는 Paste(1)의 경우 초기 저장탄성률(G')이 가장 높았으며, 이러한 탄성률에 의해 그라비어 읍셋 인쇄 공정의 off시 홈에서 빠져나오는 도막의 양이 가장 많을 것으로 예상된다.

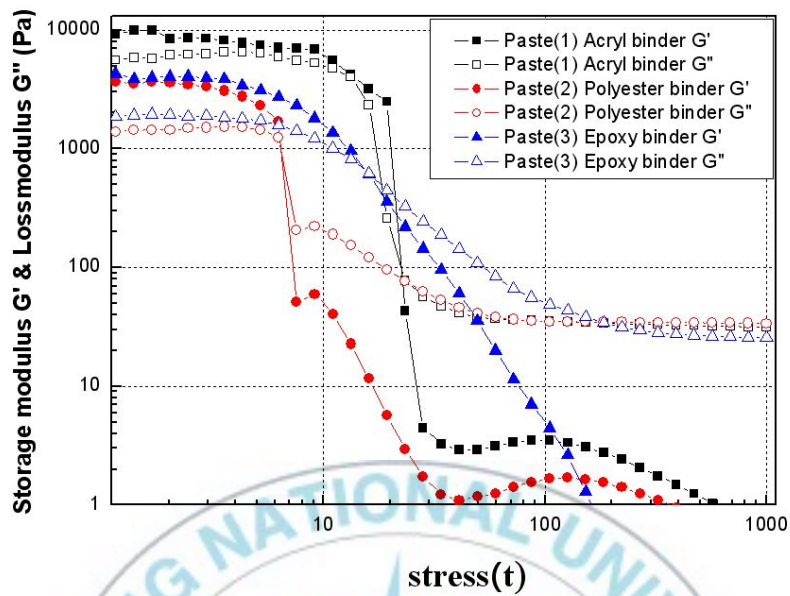


Fig. 17. Shear stress dependent of G' & G'' for Ag pastes for kind of Resin. (stress range: 0.1 ~ 1,000 Pa)

Fig. 18에 페이스트(3)~(5)를 비교하였다. Newtonian flow 거동을 보이는 Paste(3)~(5) 중 glycol계 paste가 타 용제에 비해 저장탄성률(G')이 높게 나타났다.

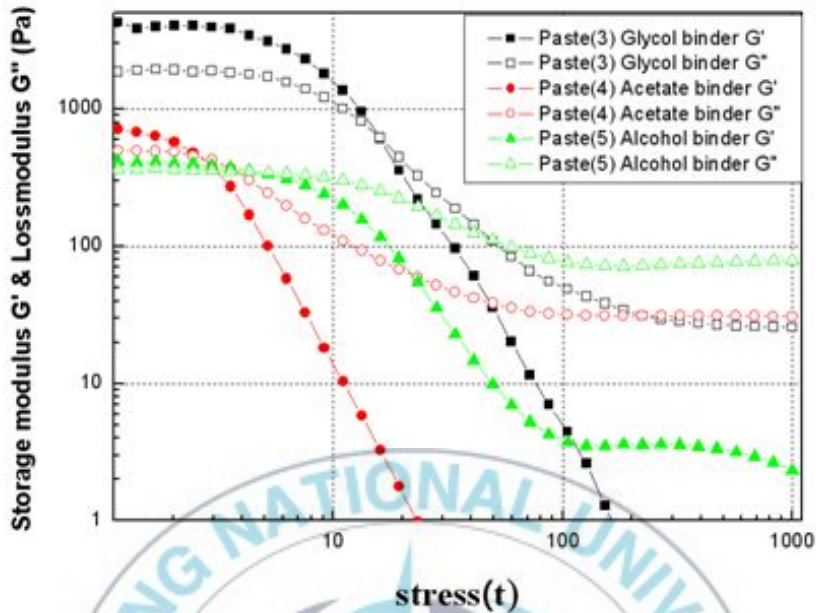


Fig. 18. Shear stress dependent of G' & G'' for Ag pastes for kind of Solvent. (stress range: 0.1 ~ 1,000 Pa)

Fig. 19에 resin의 고형분에 따른 특성을 확인하고자 페이스트(3),(6)~(8)을 비교하였다. 고형분이 가장 적은 Paste(6)의 경우 paste내부에 stress를 가하면 Ag입자를 감싸고 있는 바인더의 양이 부족하여 Ag입자간의 interaction으로 초기저장탄성률이 높음을 알 수 있다. 감싸고 있는 바인더의 양이 부족하면 저장탄성률(G')의 증가로 off량을 증가시킬 수 있으나, Ag 입자간의 interaction이 불규칙하게 되어 균일한 막이 형성되지 않을 것으로 예상된다.

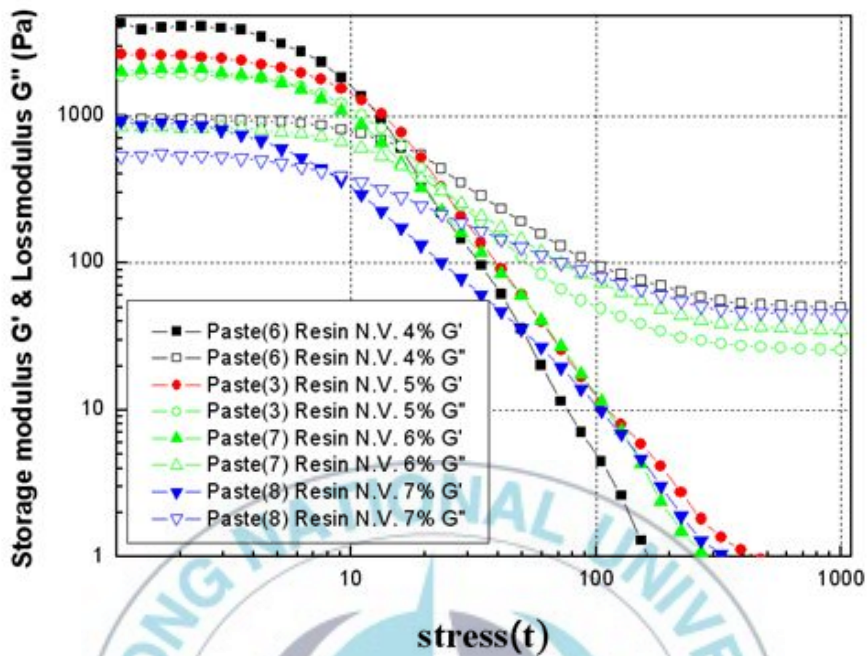
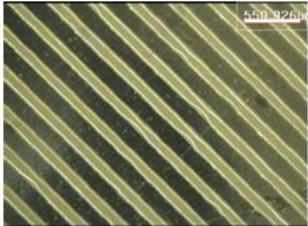
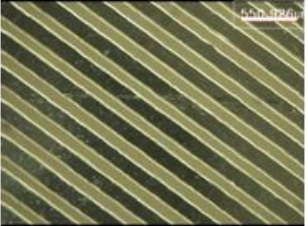
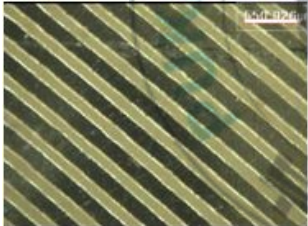
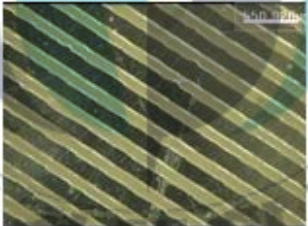


Fig. 19. Shear stress dependent of G' & G'' for Ag pastes (stress range: 0.1~1,000Pa)

3. Ag Paste의 그라비아 읍셋 인쇄적성

위에서 다룬 레올로지 결과를 바탕으로 그라비아 읍셋 인쇄적성을 살펴 보았다. 모두 10회 연속인쇄 후 마지막 패턴결과를 현미경 촬영하여 나타내었고 Table 7에 표면사진을 Table 7에 단면을 SEM 300배율로 촬영하여 나타내었다.

Table 7. Patterns Surface Image of Ag Pastes after Gravure off-set Printing

Paste(1) acryl resin	Paste(2) ester resin	Paste(3) epoxy resin
		
Paste(4) acetate sol.	Paste(5) alcohol sol.	Paste(6) N.V 4%
		
Paste(7) N.V 6%	Paste(8) N.V 7%	
		

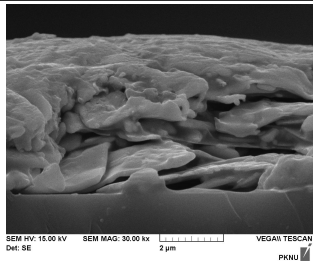
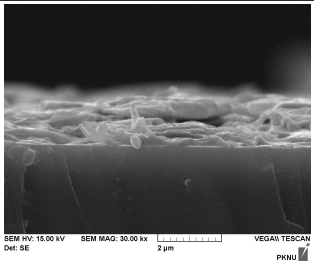
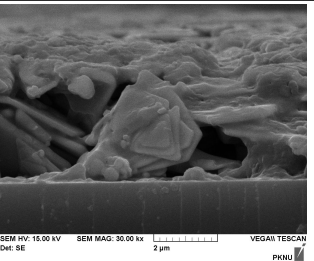
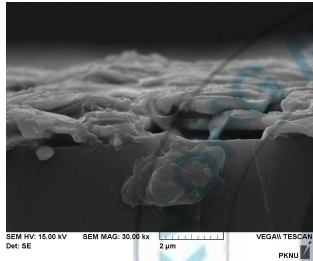
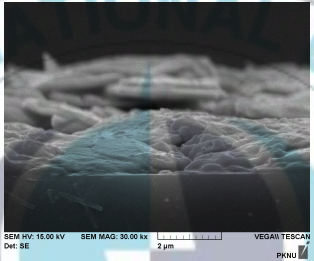
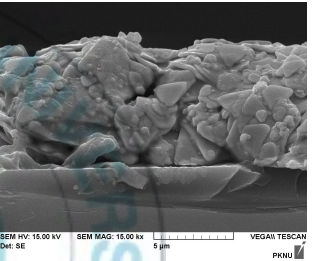
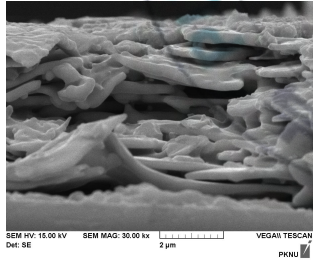
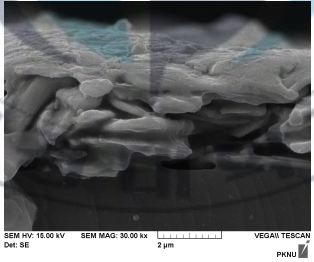
Paste(1)~(3)은 Resin의 종류에 따른 인쇄 적성을 비교하였다. Acryl Resin과 Epoxy Resin의 경우 Resin자체의 점착성으로 인해 off-set 적성이 뛰어나 패턴이 형성됨에 비해 Polyester Resin의 경우 점착성이 낮아 Set공정이 100% 일어나지 않아 패턴형성이 되지 않음을 확인 할 수 있다.

Paste(3)~(5)는 용제의 종류에 따른 인쇄 적성을 나타내었다. Glycol계 용제와 Alcohol계 용제의 경우 패턴이 100% 형성되었지만, Acetate계의 경우 패턴이 퍼지고 100% Set이 되지 않음을 알 수 있다. 이는 블랭킷의

특성과 관련해서 생각할 수 있다. 실리콘재질의 블랭킷을 발수성을 가진다. 따라서 OH기가 있는 Glycol계와 alcohol계 용제의 경우 블랭킷에 흡수하였다가 발수성인 실리콘재질의 블랭킷이 OH기를 배출하면서 WBL(Weak Boundary Layer)를 형성하면서 블랭킷과 도막사이에 용제층을 형성하게 되어 Set이 100% 일어남을 확인 할 수 있었다.

Paste(6)~(8)은 Paste내의 Resin 고형분의 양에 따른 인쇄적성을 확인하였다. 고형분 5%와 6%인 Paste(3)과 Paste(7)의 경우 패턴의 Sharpness가 가장 우수함을 알 수 있으며, 고형분 4%는 Paste내의 Ag powder를 바인딩할 수 있는 필요바인더의 양이 적어 off량이 적었으며, set이 100% 일어나지 않아 블랭킷에 소량의 패턴을 남겼으며, 또한 Sharpness도 불량하였다. 7%인 Paste(8)의 경우 도막의 퍼짐과 패턴의 직진성이 떨어짐을 확인할 수 있었다. 이는 도막내의 Resin의 양이 많아 손실탄성률(G'')이 높아져 off양이 일정하지 않게 되고, Set공정에서 일정하지 않은 도막의 양으로 인해 인쇄될 때 도막의 퍼짐현상을 초래하는 것으로 판단된다.

Table 8. Patterns Cross Section Image of Ag Pastes after Gravure off-set Printing

Paste(1) 7 μ m	Paste(2) 2 μ m	Paste(3) 6 μ m
		
Paste(4) 2 μ m	Paste(5) 1.8 μ m	Paste(6) 5 μ m
		
Paste(7) 8 μ m	Paste(8) 5 μ m	
		

형성된 패턴의 단면을 SEM을 이용하여 확인하였다. acryl resin을 사용한 Paste(1)의 경우 레올로지 결과와 동일하게 두께가 7 μ m로 두껍게 형성 되었으며, epoxy resin을 사용한 Paste(3)의 경우 6 μ m으로 비교적 두꺼웠다. 하지만 polyester의 경우 인쇄적성이 좋지 못하여 약 2 μ m의 두께를 형성하였다.

Resin의 함량에 따른 두께를 측정한 결과 고형분 4%인 Paste(6)의 경우 5 μ m을 형성하였으며 고형분 6%일 때 8 μ m으로 가장 두꺼웠으며, 7%에서는 두께가 감소하였다.

4. Resin의 종류 및 고형분에 따른 접착성

Ag paste를 스크린 인쇄를 거친 후 접착성을 검토하였다. 패턴도막을 100개의 셀로 나눈 뒤 셀로판 테이프로 떼어내어 셀이 하나도 떨어져 나가지 않으면 접착력이 우수한 것으로 판단하였다. 레진의 함량이 적을수록 기재와 상호작용할 수 있는 레진의 고형분이 감소하여 기재와의 접착력은 감소하게 된다. 실제 cross-cut test결과를 Table 9에 나타내었다. Resin의 종류에 따른 접착력 Test결과 polyester type의 resin이 가장 접착력이 우수하였다. 이는 150℃ 30min의 건조방식에서 Polyester resin의 경화성이 가장 우수함을 알 수있다. acryl resin은 열가소성의 특징 때문에 경화되지 않아 접착력이 가장 낮았다.

Table 9. Adhesive Result of Gravure off-set Patterns

Kind of Ag paste		Adhesive result (cross-cut cell count)
By resin type	Paste(1) acryl	85/100
	Paste(2) polyester	100/100
	Paste(3) epoxy	97/100
By resin N.V.	Paste(6) NV 4%	84/100
	Paste(3) NV 5%	97/100
	Paste(7) NV 6%	100/100
	Paste(8) NV 7%	100/100

Epoxy Resin의 고형분이 4% 이하일 때 접착력이 급격히 떨어지는 것을 알 수가 있다. 이는 레진의 함량이 적어 기재와 상호작용할 수 있는 레진의 고형분이 감소하여 기재와의 접착력이 감소하게 된 것으로 판단된다. epoxy resin의 경우 고형분 6%이상부터 접착력이 우수하게 나타났다.

5. 용제의 종류에 따른 블랭킷의 흡배출 특성

그라비아 오프셋 인쇄법에서는 인쇄용 블랭킷으로부터 유리 기관 등의 피전 사체에 인쇄용 잉크를 100% 전사시키므로, 인쇄용 블랭킷 표면에는 실리콘 고무 시트를 사용하고, 인쇄용 잉크에는 블랭킷 표면의 실리콘 고무에 용해되기 쉬운 용제를 첨가하고, 이 용제를 실리콘 고무에 용해시키고, 인

쇄용 잉크와 실리콘 고무 계면의 계면 장력을 저하시킴으로써 실리콘 고무로부터 인쇄용 잉크를 박리되기 쉽게 하여 인쇄용 잉크를 블랭킷으로부터 피전사체 상에 전사시킨다. 그러나, 장시간 연속 인쇄를 실시하면, 블랭킷 표면의 실리콘 고무 시트에 인쇄용 잉크에 함유되는 용제가 서서히 침투하여 실리콘 고무 시트가 팽윤되므로, 인쇄 패턴의 형상이 변동되어 인쇄의 재현성이 저하되는 문제점이 발생한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 연속인쇄에 적합한 용제 선정을 fig. 13.과 같은 방법으로 블랭킷 흡수배출 Test로 검토하였으며, 그 결과를 Fig. 20.에 나타내었다.

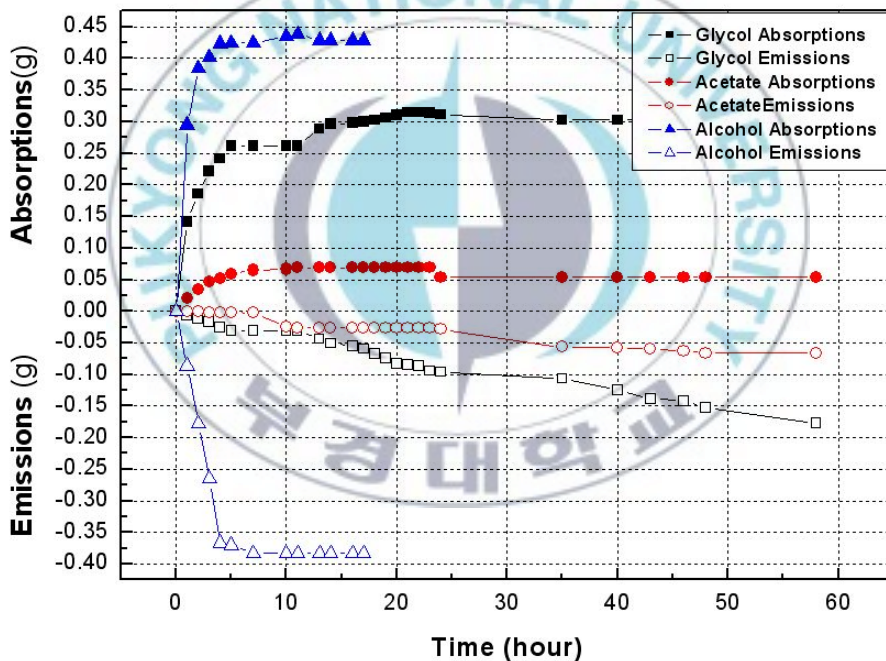
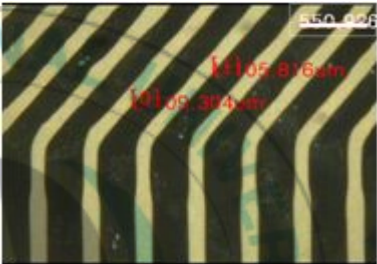
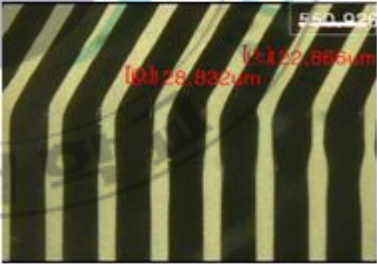
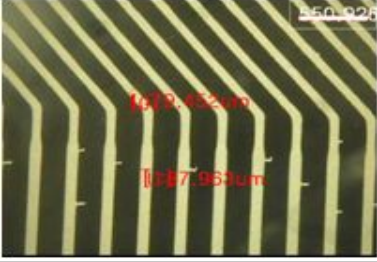


Fig. 20. Time dependent of Emissions & Absorptions for Ag pastes

용제의 종류에 따른 흡수 배출 Test결과 alcohol 계의 경우 10시간 내외로 흡수 배출이 완료됨을 알 수있으며, 흡수배출량이 가장 많음을 알수

있다. Acetate계 용제의 경우 흡수 배출량이 적고 10시간 내에 흡수배출이 완료됨을 알 수 있다. 하지만 Glycol계 용제의 경우 흡수배출량이 비교적 많으며, 흡수 시간이 20시간이 지나도 계속적인 흡수를 진행함을 알 수 있으며, Glycol계 용제가 연속인쇄에 적합할 것으로 예상되었다. 이 결과를 바탕으로 연속 인쇄를 실시 한 결과를 Table 10.에 나타내었다.

Table 10. Change of Gravure off-set Patterns

Glycol Solvent	
50sheet width 110 μ m thickness 9 μ m	100sheet width 110 μ m thickness 8.7 μ m
	
150sheet width 120 μ m thickness 8 μ m	200sheet width 130 μ m thickness 7 μ m
	
Acetate Solvent	
10sheet width 70 μ m thickness 7.5 μ m	50sheet width 80 μ m thickness 6.5 μ m
	

Alcohol Solvent	
50sheet width 100 μ m thickness 8 μ m	100sheet width 120 μ m thickness 7 μ m
	
150sheet width 140 μ m thickness 6.7 μ m	200sheet width 175 μ m thickness 5.5 μ m
	

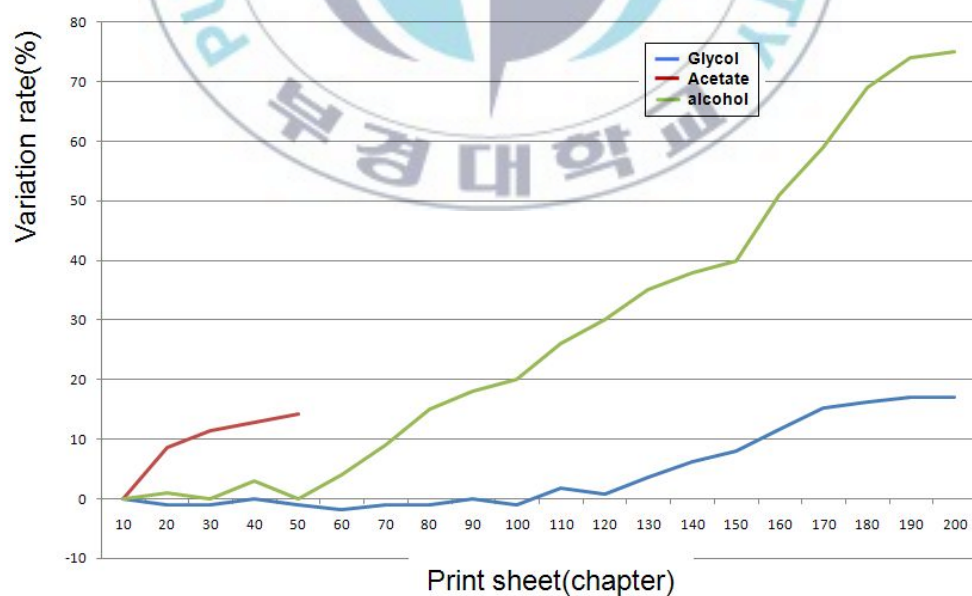


Fig. 21. Variation rate of Pattern width

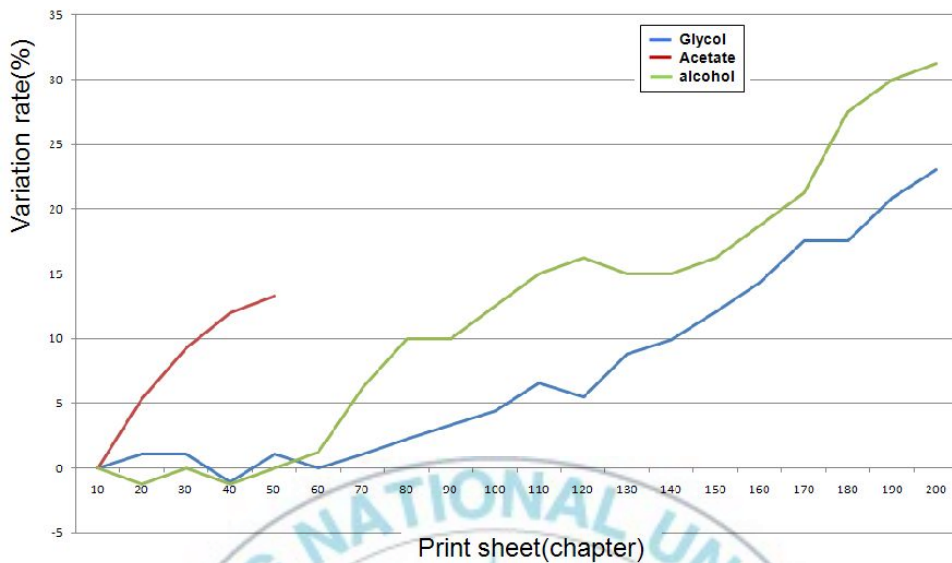


Fig. 22. Variation rate of Pattern thickness

Glycol계 용제의 경우 연속인쇄 200매까지 선폭 약 17% 및 두께 약 23%의 차이가 나타났다. 이에 비해 acetate계 용제의 경우 인쇄 초반부터 패턴의 가장자리에 수염현상이 나타났으며, 50매 이후 수염현상이 심해져 인쇄를 진행하지 않았다. Alcolgel계 용제의 경우 연속인쇄는 가능했으나 200매까지 선폭이 약 70% 증가하였으며, 두께의 경우 약 32%의 변화가 나타났다.

블랭킷의 흡수배출 결과와 마찬가지로 장시간의 연속적인 흡수가 연속인쇄에서도 우수한 인쇄적성의 결과가 나타남을 확인할 수 있었다.

6. 바인더의 종류 및 함량에 따른 Ag paste의 전기전도성

패턴의 전기 전도성을 비저항으로 나타내었다. 비저항 값은 표면저항 (4-point probe)을 두께로 환산한 값이므로 그 패턴의 고유저항 값이다. 페이스트 모두 10^{-5} 값을 나타내었다. 사용한 Resin의 종류에 따른 전도성을 비교

하면 acryl type인 Paste(1)이 $9.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 높은 저항을 가졌다. 이는 인쇄적성이 양호하지만, acryl resin 자체의 분자량이 높아 Ag 간의 contact을 방해함으로써 저항이 높음을 알 수 있다. polyester type인 paste(2)가 가장 낮은 저항을 나타내었다. polyester type의 경우 인쇄적성이 가장 불량하였으나 저항이 우수한 점은 접착력 Test결과와 같이 경화성이 우수하여 Ag 간의 contact을 높였을 것이라 판단된다. 그 결과를 Table 6-1에 나타내었고, Resin 함량에 따른 결과를 Fig. 23에 나타내었다.

Table 11. Conductivity of Patterns

Paste(1)	$9.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	Paste(5)	$2.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$
Paste(2)	$2.3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	Paste(6)	$3.7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$
Paste(3)	$2.4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	Paste(7)	$2.3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$
Paste(4)	$3.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	Paste(8)	$4.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$

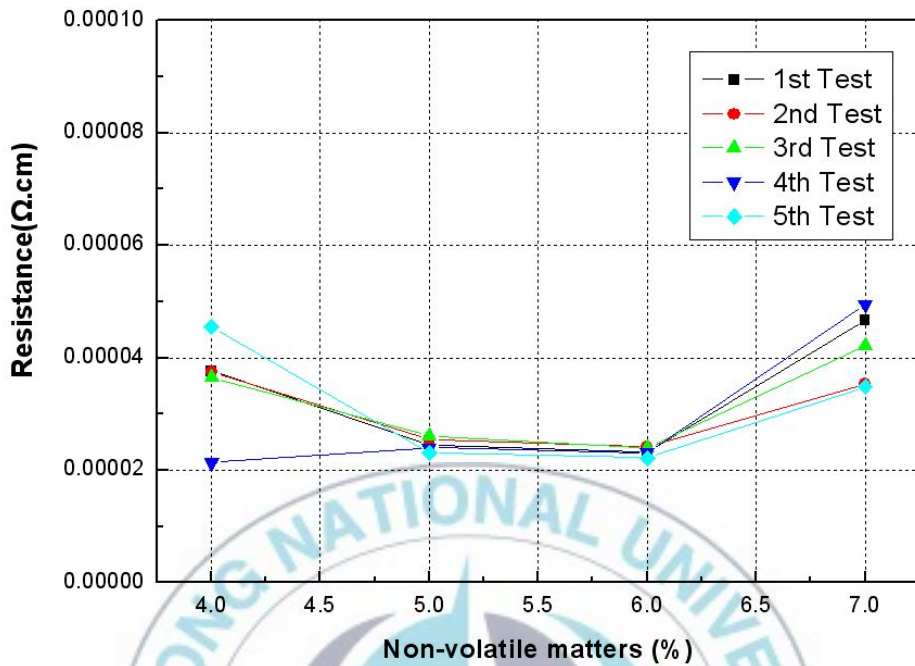


Fig. 23. Conductivity of Ag pastes by resin N.V.

고형분 4%인 Paste(6)의 경우 $3.7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었으며, 고형분 7%인 Paste(8)의 경우 $4.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 높았다. Paste(6)은 바인더의 함량이 Ag를 충분히 바인딩하지 못해 패턴이 불량하였으며, off량과 set이 일정하지 않아 저항이 높게 나타났다. Paste(8)은 resin의 양이 많아지면서 Ag 간의 contact을 줄여 전도성에 영향을 미쳤을 것이라 판단된다.

본 연구에서 저항이 더 이상 낮아지지 않는 Resin의 함량이 6%인 Paste(7)에서 가장 낮은 전도성 $2.3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었다.

V. 결 론

Gravure off-set 인쇄공정에 적합한 저온경화형 전도성 paste를 제조하였으며 그에 따른 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Rheology 특성에 따른 Ag paste의 인쇄 특성을 검토한 결과 저장탄성률(G')이 가장 높은 acryl type Paste(1)이 인쇄 후 두께가 가장 높았으며, 저장탄성률(G')이 낮을수록 인쇄 두께는 낮았다.

2. 수지종류에 따른 인쇄 적성을 검토한 결과 acryl type인 Paste(1)과 epoxy type인 Paste(3)이 패턴의 Sharpness가 우수하였다. 하지만 열가소성 type의 Paste(1)은 substrate와의 접착력이 epoxy type에 비해 좋지 않음을 확인 할 수 있었다.

3. 용제의 종류에 따른 인쇄 적성을 검토한 결과, 블랑켓에 오래동안 일정량을 흡수하는 Glycol type의 Paste(3)이 연속인쇄에서 가장 우수한 특성을 나타내었다. 200매 연속 인쇄 test결과 glycol type인 Paste(3)의 선평변화는 18%의 증가를 보이는 반면 Acetate의 경우 50매이상에서 인쇄가 되지 않았고, alcohol type인 Paste(5)의 경우의 200매에서 선평이 75%까지 증가함을 알 수 있었다. 이 결과 glycol type인 Paste(3)이 연속인쇄적성이 가장 우수하였다.

4. 고형분에 따른 인쇄적성을 검토한 결과 고형분 5~6%인 Paste(3),(7)이 sharpness가 가장 우수하였으며, 4%인 Paste(6)은 Ag를 바인딩할 수 있는 양

이 부족하여 set공정이후에 Blanket에 Ag가 남았다.

5. 제조한 Ag Paste의 전도성을 측정한 결과 인쇄적성이 가장 우수한 epoxy Resin과 glycol 용제를 사용한 Paste(3),(7)이 가장 우수함을 알 수 있었다.

위의 5가지 결론으로부터 paste(7)이 분산성, 인쇄성, 접착성, 전도성에서 가장 우수함을 알 수 있었다.



참 고 문 헌

1. 최주완, 신진국 (2008), 인쇄전자 기술개발 동향, 전기전자재료, Vol 21, No. 6, 11~19.
2. M. Lathi, S. Leppävuori, V. Lantto(1999), Gravure-offset-printing technique for the fabrication of solid films, applied surface science 142, p367~370.
3. Marko Pudas, Juha hagberg, Seppo Leppävuori, Member(2002), The absorption ink transfer mechanism of gravure offset printing for electronic circuitry, IEEE transactions on electronics packaging manufacturing, 25, 4, p335~342.
4. Juha hagberg, Marko Pudas, Seppo Leppävuori, Ken Elsey, Alison Logan(2001), Gravure offset printing development for fine line thick film circuits, Microelectronics international, 18, 3, p32~35.
5. M. Pudas, J. Hagberg and S. Leppävuori(2003), Roller-type gravure offset printing of conductive inks for high-resolution printing on ceramic substrates, International journal of electronics, 92, 5, p 251~269.
6. T. Kololuoma, M. Tuomikoski, T. Mäkelä, J. Heilmann, T. Haring, J. Kallioinen, J. Hagberg, I. Kettunen, H. Kopola(2004), Towards roll-to-roll fabrication of electronics, optics and optoelectronics for smart card and intelligent packaging, Proceedings of SPIE, 5364, p77~85.

7. 김충환, 인쇄전자를 위한 롤투를 그라비아 옅셋 인쇄 장비, 대한기계학회 춘추학술대회, pp. 1940~1945
8. Toshiyuki Honda, Application of the electrically conductive ink for electronics componets, 日本印刷學會志, Vol 40, No. 1, pp24~32, (2003)
9. 산업교육연구소 (2007), 2007 나노잉크와 인쇄전자기술시장 및 응용사례 세미나, 산업교육연구소, 전도성 은나노 잉크 part.
10. S.B Rane, T. Seth. G.J. Phatak, D.P. Amalnerkar, B. K. Das(2003), Influence of surfactants treatment on silver powder and its thick films, Materials letters, Vol 57, p3096~3100.
11. 김태현 (2008), RFID용 전도성 잉크, 고분자과학과 기술, 제19권, 1호, p36.
12. J. Widoniak, S. Eiden-Assmann, G.Maret(2005), Silver particles tailoring of shapes and sizes, Colloides and Surfaces A, 270~271, p340~344.
13. Jin-woo Park, Seong-gu Baek(2006), Thermal behavior of direct-printed lines of silver nanoparticles, Scripta Materialia, 55, p1139~1142.
14. R. Sangoi, C. G. Smith, M. D. Seymour, J. N. Venkataraman, D. M. Clark, M. L. Klemper and B. E. Kahn (2004), J. Disp. Sci. Tech, 25, p513.
15. F. Higashi, C. S. Cho, H. Kakonoki, and O. Sumita(1997), J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed 15, p2303.
16. Thomas G. Mezger(2002), The rheology handbook, Willian Andrew publishing, p13~22.

17. 김광웅, 황의정, 고분자 레올로지, 문운당, p16~19.
18. K. B. Gilleo(2006), Rheology and surface chemistry, Coating technology handbook, p1~11.
19. 村野俊次, "ディスプレイ・精密電子部品におけるスクリーン印刷の技術革新一大面積化・高精細化とトラブル対策一", 技術情報協會, pp 62-86, (2005)

