



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

감광성 실버페이스트의 공정조건에 따른
물성 연구



2016년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

인 쇄 공 학 과

김 윤 회

공 학 석 사 학 위 논 문

감광성 실버페이스트의 공정조건에 따른
물성 연구

지도교수 남 수 용

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2016년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

인 쇄 공 학 과

김 윤 회

김윤희의 공학석사 학위논문을 인준함.

2016년 2월 26일



주 심 공학박사 안 석 출 (인)

위 원 이학박사 김 영 배 (인)

위 원 공학박사 남 수 용 (인)

목 차

목차	i
List of Figures	iv
List of tables	v
Abstract	vi
 I. 서 론	 1
 II. 배경이론	 3
1. 감광성 페이스트	3
가. 감광성 페이스트의 정의	3
나. 감광성 페이스트의 구성	5
2. UV경화 시스템	10
가. 자외선	10
나. 자외선의 종류	10
다. 경화용 UV램프	11
라. UV경화 원리	14
3. 노광방법의 종류와 특징	16
가. 접촉식 노광	16
나. 근접식 노광	16
4. 레올로지	18
가. 점도	18
나. 틱소트로피(Thixotropy)	21
다. 동적점탄성	21

5. 분산공정	25
가. 첨가제에 의한 분산공정	25
나. 3Roll mill을 통한 분산공정	28
6. 스크린인쇄 원리	29
7. 4point probe로 비저항 측정	31
 III. 실 험	35
1. 실험방법	35
가. 시료	35
나. 페이스트 제조	39
다. 스크린 인쇄	41
라. 전열처리공정	42
마. UV노광 공정	42
바. 현상 - 수세 공정	44
사. 후열처리공정	45
2. 측정 및 분석	45
가. 페이스트의 레올로지 특성 측정	45
나. 인쇄패턴의 비저항 측정	46
다. 인쇄패턴의 연필경도 측정	46
라. 인쇄패턴의 접착성 측정	47
 IV. 결과 및 고찰	49
1. 감광성 실버페이스트의 점도와 점탄성 결과	49
2. 전열처리공정에 따른 비저항 및 현상성 결과	51
3. UV노광량에 따른 비저항 및 현상성 결과	55

4. 후열처리공정에 따른 비저항 및 접착성, 연필경도 결과	58
V. 결 론	62
참고문헌	64



List of Figures

- Figure 1. The effect of narrow bezel
- Figure 2. The photosensitive paste printing process
- Figure 3. The specific resistance of metal
- Figure 4. Percolation Curve
- Figure 5. Types of photo-initiator
- Figure 6. UV, visible and infrared wavelengths
- Figure 7. UV Lamps Model
- Figure 8. Mercury uv lamp wavelength distribution
- Figure 9. Metal halide UV lamp wavelength distribution
- Figure 10. Photoinitiator radical reactions
- Figure 11. Contact exposure
- Figure 12. Proximity exposure
- Figure 13. Shearing of the fluid between the two plates
- Figure 14. Relative shear stress caused by the speed difference
- Figure 15. The slope of Newtonian Fluid
- Figure 16. Elastic, Viscous and Polymer phase
- Figure 17. A trigonometric function of the G' and G''
- Figure 18. Mechanisms in the dispersion process
- Figure 19. Figure of 3 Roll mill
- Figure 20. Particles to be crushed by the shearing force
- Figure 21. Mechanism of the screen printing
- Figure 22. A schematic diagram of 2point probe and 4point probe
- Figure 23. Resistance error occurring in the 2 point probe
- Figure 24. SEM Image of Ag powder
- Figure 25. Manufacture process of Ag paste
- Figure 26. Image of drying oven
- Figure 27. UV exposure device and the wavelength range of the exposure system
- Figure 28. Pencil hardness measurement method
- Figure 29. Viscosity of the shear rate graph
- Figure 30. Amplitude sweep graph and Frequency sweep graph

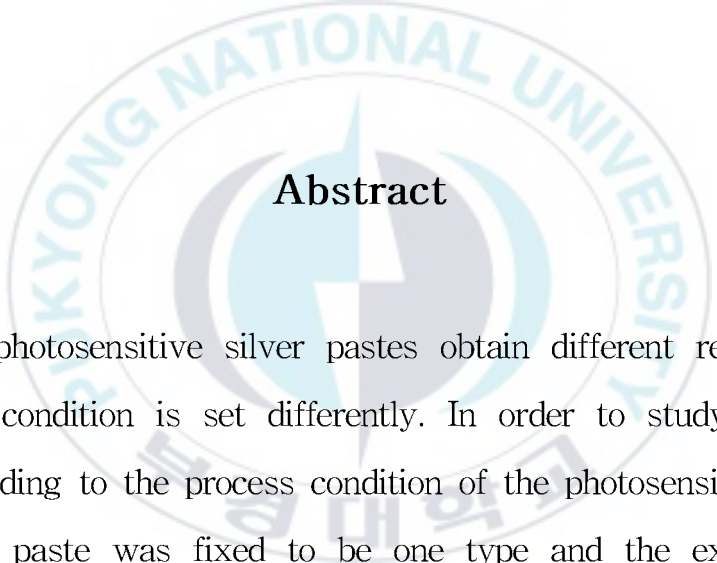
List of Tables

Table 1.	Acrylate oligomer Features
Table 2.	Features of the monomer
Table 3.	Types of UV
Table 4.	The properties of conductive Ag powder
Table 5.	The properties of Oligomer
Table 6.	Formulations for the experiment Oligomers properties
Table 7.	The properties of Monomer
Table 8.	Formulations for the experiment Monomer properties
Table 9.	The properties of Photoinitiator
Table 10.	Fomulation of Ag paste
Table 11.	Screen printing frame Information
Table 12.	Screen printing conditions
Table 13.	UV exposure device (MDA-400S-E) Information
Table 14.	ASTM D3359 evaluation reference
Table 15.	Viscosity of the shear rate and Thixotropy Index
Table 16.	Specific resistance results of the pre-heating
Table 17.	Developing performance the result of 25 μ m pattern according to the pre-heating step
Table 18.	Developing performance the result of 15 μ m pattern according to the pre-heating step
Table 19.	Specific resistance results of the UV light intensity
Table 20.	Developing performance the result of 25 μ m pattern according to the UV light intensity
Table 21.	Developing performance the result of 15 μ m pattern according to the UV light intensity
Table 22.	Specific resistance results of the post-heating
Table 23.	Pencil hardness test in 3B
Table 24.	Pictures of after the surface adhesion test

A characterization study according to process conditions of photosensitive silver paste

Yoon Hoe Kim

*Department of Graphic Arts Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*



Abstract

The same photosensitive silver pastes obtain different result values if each process condition is set differently. In order to study the material property according to the process condition of the photosensitive paste, the photosensitive paste was fixed to be one type and the experiment was performed. After printing the screen, the condition applied was changed in the order of pre-heat treatment process, UV exposure process and post-heat treatment and the following conclusion could be gained according to the result of it. The specific resistance and developing results according to the pre-heat treatment process came out different according to each process condition and thus it could be known that the pre-heat treatment process affects the specific resistance and developing. The specific resistance and the developing result had a certain

direction. As the temperature was high and the time is short, the specific resistance was low and the developing was good. In the UV exposure process also, the specific resistance result was different according to the pre-heat treatment process condition even in the same UV exposure amount, but in overall, the specific resistance result was lower as the UV exposure amount becomes higher. In the 200 mJ/cm², the pattern could not penetrate into deep places and inner hardening was not made and thus patterns were lost in the developing-washing process and in the 400 mJ/cm², the exposure was too extensive and affected the developing, due to which the pattern got spreaded. As a result of it, as the UV exposure amount was big, the specific resistance came out low. In the post heat treatment process, the specific resistance was high as the temperature was high and the time was long and was lower in the 400 mJ/cm² than in the 300 mJ/cm², which is because since the exposure scope is large, the spreading of the pattern is big. When measuring the pencil hardness, the solid patterns were all 6H but the lined patterns were 3B~4B. In the adhesive strength measurement, there was no patterns lost, but when they were cross-cut in the 150°C 400 mJ/cm² and seen through a optical microscope, it could be seen that no light could penetrate into the cut part and thus the cut part was dark. This seems to have happened when some patterns entered into the cracks of sheath when cross-cutting them. In comparison with the case of the 150°C 300 mJ/cm², in the 400 mJ/cm², the patterns seem to have been broken due to over cure. According to the above result, it could be known

that the specific resistance, developing, adhesive strength and hardness were most excellent in the condition of 5 minutes of pre-heat treatment at 70 °C, 300 mJ/cm² of UV exposure amount and 20 minutes of post heat treatment process of 150 °C.



I. 서 론

실버페이스트는 현재 터치스크린 산업의 치열한 경쟁 속에서도 유망 핵심소재로 주목 받고 있다. 터치스크린 기술은 네로우 베젤(Narrow bezel)이 적용되는 추세이다. 하지만 실버페이스트를 이용한 기존의 인쇄공법 중에서 스크린 인쇄는 30/30 μ m 패턴을 형성이 불가능하고, 그라비아 오프셋은 기재가 유리인 경우에만 미세패턴 형성이 가능하지만, 그마저도 인쇄매수가 증가할수록 패턴의 선예성이나 저항치 변화가 심하게 되어 양산성이 떨어지게 된다. 레이저 �칭 방식은 아직 30/30 μ m 패턴의 양산성은 검토되지 않았다. 따라서 실버 페이스트를 이용하면서, 20/20 μ m 패턴의 양산가능하고, 연속인쇄를 진행해도 패턴의 선예성이나 저항치의 불균일 문제가 전혀 발생되지 않는 인쇄공법이 요구되고 있다. 이러한 과제를 해결할 수 있는 대안으로서 감광성 실버 페이스트법이라는 것이 개발되었다. 각 인쇄공법에 사용되는 실버페이스트의 지난해 전세계 점유율을 비교했을 때, 레이저�칭용 페이스트가 중국의 다수업체가 적용하고 있어 과반수 이상차지하고 있다. 이외 GFF방식에 가장 많이 사용되는 스크린 인쇄용 페이스트가 30%를 점유하고, 감광성과 그라비아 오프셋이 각 10%를 차지하고 있다. 터치스크린에서 네로우 베젤(Narrow bezel)을 적용시키는 추세에 따라 감광성 실버 페이스트는 점차 증가하여 2018년도에는 70%에 도달할 것으로 전망되고 있다. 하지만 감광성 실버페이스트는 다른 인쇄공법 중에서 기술 난이도가 가장 높아, 국산화가 미흡한 실정이다. 거기다 감광성 실버페이스트의 대부분은 일본 업체가 과점화 하고 있어서 국내에서도 빠른 개발이 필요하다.

감광성 실버페이스트의 인쇄공정은 스크린인쇄-전열처리공정-UV노광공정-현상과 수세-후열처리공정 순으로 진행하는데 같은 페이스트라도

각 공정조건을 달리하면 다른 결과 값을 얻게 된다. 예를 들어 스크린인쇄는 비저항과 현상성에 영향을 준다. 너무 두꺼우면 UV노광시 패턴 밑부분까지 노광이 되지 않아 접착력에 불량이 난다. 또한 너무 얇으면 비저항이 높아지고, 현상-수세공정에서 패턴이 씻겨 사라진다. 전열처리공정의 온도와 시간은 페이스트에 열화를 주어 비저항과 현상성에 영향을 준다. UV노광공정에서는 노광량이 충분하지 않으면 패턴은 기재와의 접착불량으로 탈락하고, 과하면 빛의 회절현상에 의해 패턴이 퍼지게 된다. 현상-수세공정도 적절한 압력에서 하지 않으면 제대로 현상이 이루어지지 않고, 노광된 패턴마저도 탈락하게 된다. 후열처리공정은 비저항과 접착력, 경도에 영향을 준다.

이러한 각 공정의 영향 때문에 감광성 페이스트의 최적의 공정조건을 찾아 페이스트를 평가를 해야 한다. 본 연구에서는 감광성의 공정조건에 따른 물성연구를 진행하였다. 현재 연구 중인 감광성 페이스트 한 개를 선정하여 전열처리공정의 시간과 온도에 따른 평가, 노광량에 따른 평가, 후열처리공정의 시간과 온도에 따른 평가를 진행하였다. 평가방법으로는 비저항, 패턴의 현상성, 접착력 시험과 연필경도를 측정하여 최적의 공정조건을 찾는 것을 목적에 두었다.

II. 배경이론

1. 감광성 페이스트

가. 감광성 페이스트의 정의

대부분의 사람들은 스마트폰을 사용하는데 많은 시간을 가진다. 스마트폰이 등장하면서 많은 사람들은 넓은 화면을 선호하게 되었다. 하지만 스마트폰은 첫 번째로 휴대성이 좋아야하기 때문에 무턱대고 화면을 늘릴 수 없었다. 한정된 크기에서 화면크기는 넓어져야 했는데 가장 좋은 방법으로 화면 외 부분인 베젤의 폭을 줄여 넓은 화면을 확보하는 것이었다. 베젤에는 많은 선들이 존재하는데 Figure 1에서 볼 수 있듯이 선폭이 작아질수록 화면의 인치가 늘어나는 것을 볼 수 있다. 하지만 기존의 인쇄공법으로는 한계점에 도달하였고, 이러한 과제를 해결할 수 있는 대안으로서 감광성 페이스트법이 개발되었다. 감광성 페이스트는 광중합반응을 하는 올리고머와 모너머, 그리고 광중합반응을 개시하는 광개시제가 혼합된 UV경화수지에 금속필러(Metal Filler)를 넣어 만든 페이스트이다. 일반적인 전도성 페이스트가 열건조에 의해 경화를 한다면 감광성 페이스트는 UV를 통하여 경화가 이루어지는데, UV를 받은 광개시제는 라디칼을 생성하고 모너머와 반응한 후 올리고머와의 중합으로 경화하게 된다.

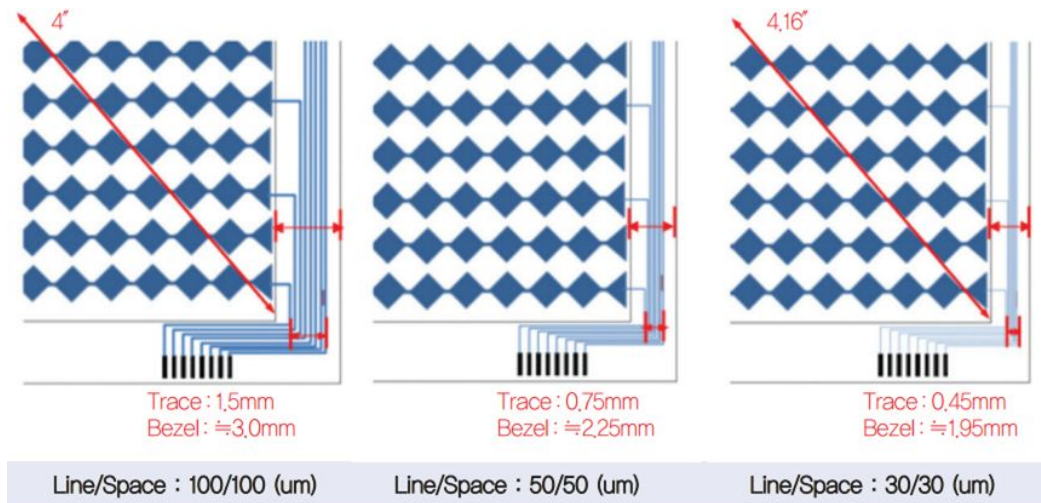


Figure 1. The effect of narrow bezel

Figure 2는 감광성 페이스트의 인쇄공정을 간략하게 나타낸다. 스크린 인쇄 후 용제를 증발시키기 위하여 전열처리(Pre-heating)공정을 하고, UV로 노광을 한다. 포토마스크를 통해 UV노광된 민무늬패턴에서 노광되지 않은 부분을 제거하기 위해 현상-수세공정을 거친다. 마지막으로 현상 후에 남아있는 현상액과 수세액을 증발시키는 후열 처리(Post-heating)공정을 한다.

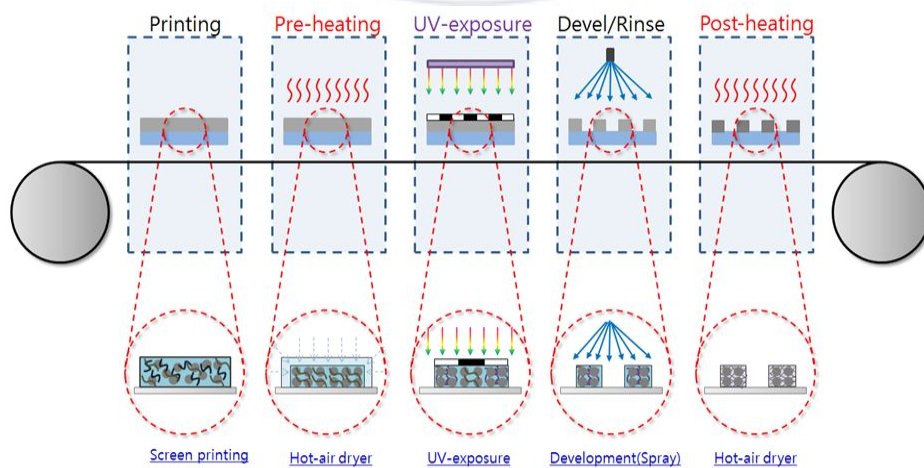


Figure 2. The photosensitive paste printing process

나. 감광성 페이스트의 구성

(1) 금속 필러

감광성 페이스트에 실버(Ag), 구리(Cu), 카본(C), 알루미늄(Al)들이 많이 사용되지만 실버는 비저항이 가장 낮은 금속이기에 가장 많이 사용된다. 미세선폭을 구현하기 위해서는 금속입자의 크기를 나노(nano) 수준으로 가공이 되어야 하는데 금속입자가 작아질수록 비표면적이 커지기 때문에 산소나 수분에 의해 산화가 일어나 전도성을 저하시킨다. 그러므로 산화가 적으면서 금보다 저렴한 은을 사용하는 것이 좋다. 감광성 페이스트에 사용되는 실버의 형태는 크게 구형과 판형이 있다.

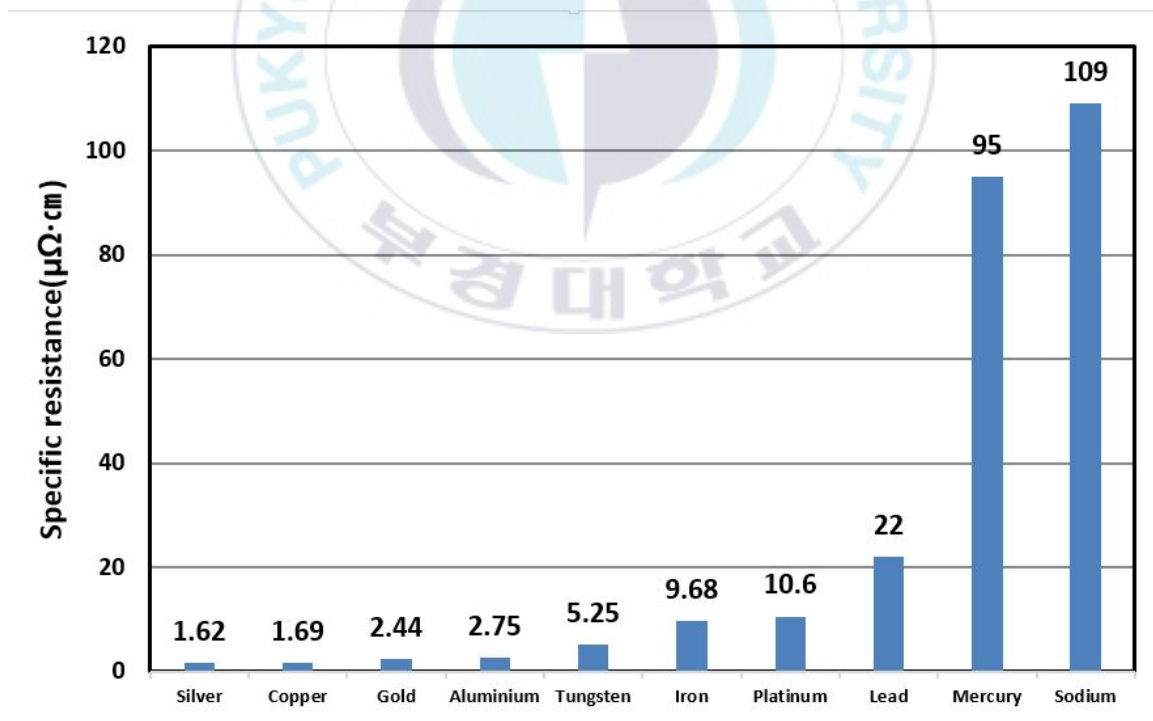


Figure 3. The specific resistance of metal

감광성 실버페이스트에 실버의 함량은 비저항을 결정짓는데 매우 중요한 역할을 한다. 감광성 실버페이스트는 UV경화수지에 실버가 분산되어 있는데 실버의 함량이 늘어날수록 저항이 감소하다가 매우 적은 실버함량의 차이로 급격히 저항이 감소하는 구간이 있다. 그 구간을 Percolation threshold라 부른다. 급격한 저항의 감소는 입자간의 전기전도도 경로의 부족으로 저항이 높다가 충분한 실버의 투입으로 지속가능한 도전 네트워크를 형성하였기 때문이다. 이 이상의 실버의 투입으로 약간의 전도성 증가만 있다. 실버의 함량이 많으면 전도성은 좋아지나 고분자 바인더의 함량이 상대적으로 적어지게 된다. 수지와 기타첨가제가 부족하면 인쇄성이 나빠지고 도막의 경도와 접착력이 저하되기 때문에 적정량으로 설계하는 것이 필요하다.

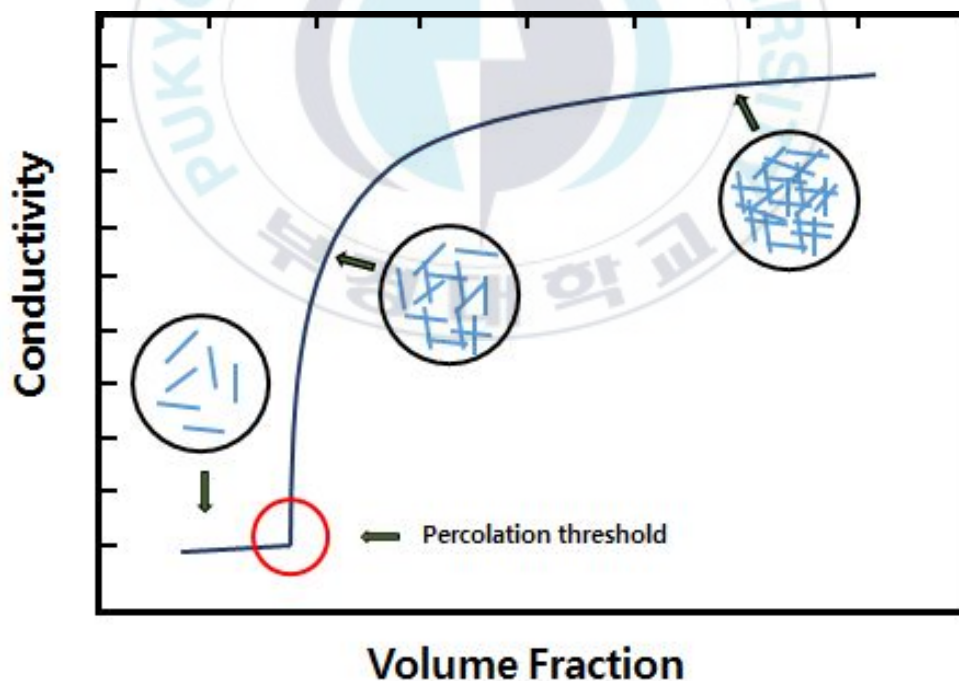


Figure 4. Percolation Curve

(2) 올리고머

올리고머는 모너머가 2~20개 정도로 중합되어 생성되는 중합체로서 감광성 페이스트의 주요성분으로서 기본물성을 담당한다. 액상으로 존재하다가 모너머와 광개시제의 중합반응을 통해 고분자 결합을 형성하여 경화피막을 이룬다. 올리고머는 적절한 점도를 유지하여야 하여야 하며 적은 광량에도 충분히 경화될 수 있어야 하고, 광량을 받지 못한 부분은 현상시 잘 씻겨야 한다. 또한 중합 후 도막경도, 접착성, 경화성이 우수하여야 한다. Table 1은 경화성, 재료의 풍부함, 원재료의 가격 등의 이유로 가장 많이 사용되는 아크릴레이트계(Acrylate) 올리고머에 대한 특징이다.

Type	Features
Urethane acrylate	- Excellent curability - The less affected of oxygen - Flexibility and elasticity - Toughness (abrasion resistance, chemical resistance) - Weakness(moisture resistance, water resistance)
Epoxy acrylate	- Hardness and flexible such as an epoxy resin - Excellent curability
Polyester acrylate	- Excellent reactivity - It can be a wide range of design - Low unit price - High transparency

Table 1. Acrylate oligomer Features

(3) 모너머

모너머는 올리고머의 가교제 역할을 하며, 반응성 희석제로서 올리고머의 점도를 조절하는 역할을 한다. 또한 모너머의 역할로서 현상액에 잘 씻겨 내려가는 작용기를 가지고 있어야 한다. 노광된 부분은 패턴이 남아야 하지만 노광되지 않은 부분은 현상과정에서 씻겨 없어져야 한다. 올리고머의 성질상 노광되지 않았더라도 어느 정도의 점도 때문에 기재에 잔류할 가능성이 높다. 하지만 모너머를 사용함으로써 서로의 가교를 통해 올리고머는 모너머의 작용기에 영향을 받게 된다. 결국 모너머의 적절한 사용은 올리고머의 경화성을 유지시키면서 현상성을 좋게 만들어줘 미세 패턴 형성에 도움을 주게 된다. 따라서 가교역할을 하면서 점도를 조절하는 모너머는 UV경화수지에서 필수성분중 하나이다.

모너머는 관능기의 수에 따라 단관능, 2관능, 다관능으로 분류할 수 있다. 관능기가 1개인 단관능 모너머는 점도가 관능기가 적어 경화속도가 느리고 경도도 약하지만 점도가 낮기 때문에 피인쇄체와의 밀착성이 좋고 접착력이 좋다. 그리고 피막은 유연성이 크다. 반대로 관능기가 많은 다관능 모너머는 점도가 높기 때문에 아무리 모너머가 반응성 희석제라도 다관능의 모너머를 다량으로 사용할 시에는 점도를 낮추는데 크게 효과를 볼 수 없다. 하지만 관능기가 많기 때문에 경화속도가 빠르고 경도도 단단한 피막을 얻을 수 있다. Table 2는 단관능, 2관능, 다관능 모너머의 간략한 특징에 대한 설명이다.

Type	Features				
	Viscosity	Curing speed	Hardness	Flexibility	Adhesion
Monofunctional monomer	Low	Slow	Weak	Big	High
Difunctional monomer	↓	↓	↓	↓	↓
Multifunctional monomer	High	Fast	Hard	Small	Low

Table 2. Features of the monomer

(4) 광개시제

광개시제는 자외선 램프에서 에너지를 흡수하여 라디칼 혹은 양이온을 생성시켜 중합반응을 시작하는 물질을 말한다. 여기서 중합을 일으키는 활성말단이 라디칼이면 라디칼 중합(Radical polymerization)이고, 양이온이면 양이온 중합(Cationic polymerization)이 된다. 모노머, 올리고머가 광중합하는데 필요한 에너지를 제공하여 광중합하는 것을 개시하는 역할을 한다. 일반적으로 UV램프들이 방출하는 특정 영역의 파장을 흡수하기 위해 2종류이상을 섞어서 사용하는 경우가 많다. 광개시제 종류는 우선 경화 메커니즘에 따라 라디칼 중합과 양이온 중합으로 나누어지고, 다시 라디칼중합에서 분자간 광분열형과 수소 분리형으로 나누어진다.

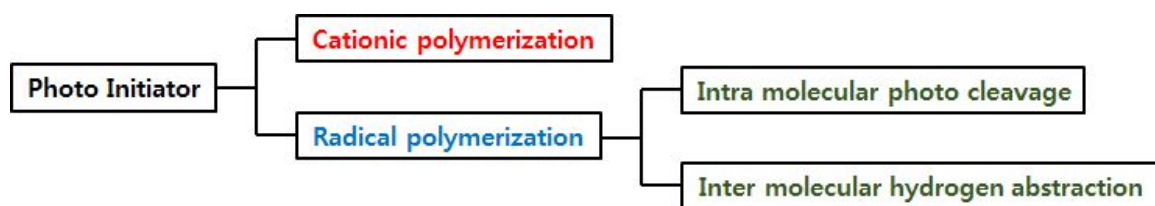


Figure 5. Types of photo-initiator

2. UV경화시스템

가. 자외선

자외선이란 전자기파 스펙트럼에서 가시광선의 보라색보다 더 짧은 파장을 가진 전자기파를 말한다. 10~400nm의 파장 영역을 가지고 있으며 사람의 눈에 보이지 않고 가시광선에 비해 높은 에너지를 가지고 있어 살균작용도 하지만 오랜 시간 노출 시 사람의 피부에 악영향을 준다. 가시광선을 기준으로 적외선 쪽으로 가면 파장은 길어지고 에너지는 약해지지만 자외선 쪽으로 가면 파장은 짧아지고 에너지는 강해진다.

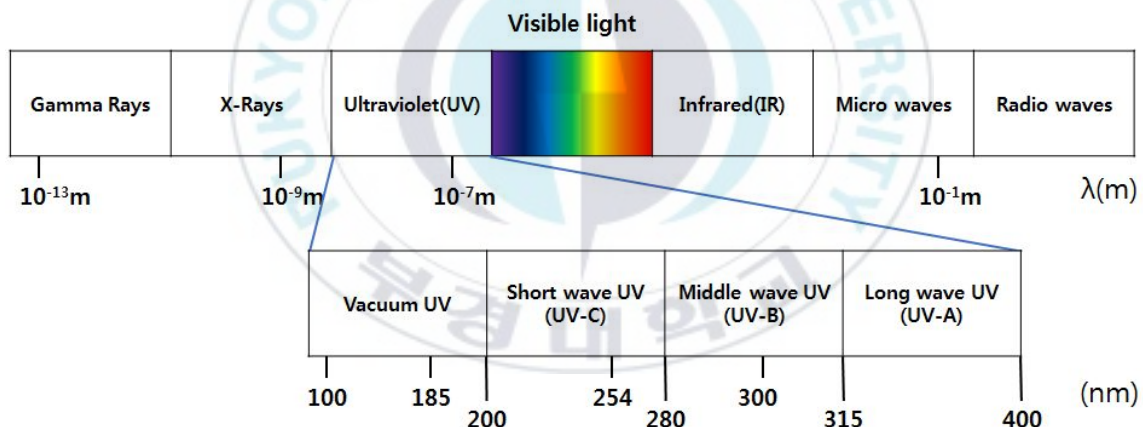


Figure 6. UV, visible and infrared wavelengths

나. 자외선의 종류

자외선은 가시광선과 파장거리에 따라 분류할 수 있다. 가시광선과 가까운 300~380nm 파장영역은 근자외선이라 부르고, 가시광선보다 상대적으로 먼 10~250nm 파장영역은 원자외선이라 부른다. 자외선의 파장영역

이 작아질수록 에너지는 강해지고 침투력은 약해진다. 자외선은 단위에너지가 높기때문에 세균을 죽이거나, 화학반응을 일으켜 전혀 다른 물질을 합성할 수 있다. 실생활에서는 살균용으로 사용하고, 산업용으로는 순간적인 표면경화, 표면코팅, 접착에 이용하는 광화학 중합으로 사용된다. 자외선 파장의 길이에 따라 자외선을 분류하면 Table 3과 같다.

Type	Wavelength(mm)	Main wavelength	Energy Level	Premeability
UV-A	355-420	365	Weak	Strong
UV-B	280-315	296.7. 302	Middle	Middle
UV-C	180-280	184.9. 253.7	Strong	Weak

Table 3. Types of UV

다. 경화용 UV램프

자외선을 산업에 적용키 위해 인공적으로 만든 것이 UV램프이다. 경화용 UV램프는 수은 UV램프, 메탈할라이드 UV램프 등이 대표적이다. 램프 내부에 있는 발광물질의 종류에 따라 발광되는 파장이 달라진다. 수은이 있으면 수은이 발광하고, 철이 있으면 철이 발광한다.

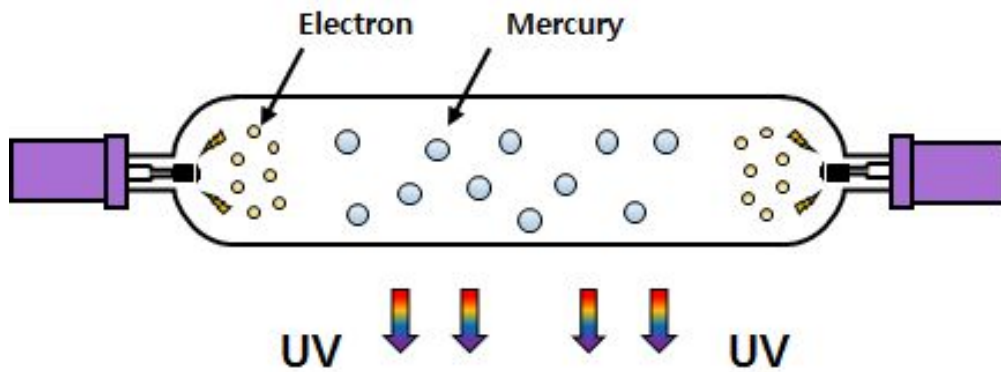


Figure 7. UV Lamps Model

(1) 수은 UV램프

램프 내부에 수은을 넣어 만든 램프를 수은 UV램프라고 한다. 전극에 고전압이 가해지면 전극에서 전자가 방출되고, 이 전자는 수은 원자 주위의 전자와 충돌한다. 충돌된 수은의 전자는 에너지를 받았기 때문에 정상 궤도에서 순간적으로 이탈했다가 다시 원위치로 되돌아오면서 방출하는 에너지를 전자기파라고 한다. 전자기파는 입자의 파장에 따라 200~2000nm까지 여러 가지가 있다. 전극에서 방출된 전자가 수은 원자 주위의 어떤 전자와 충돌하느냐에 따라 전자기파의 파장이 다르다. 경화용 수은 UV램프에서는 Figure 8과 같은 파장이 나온다.

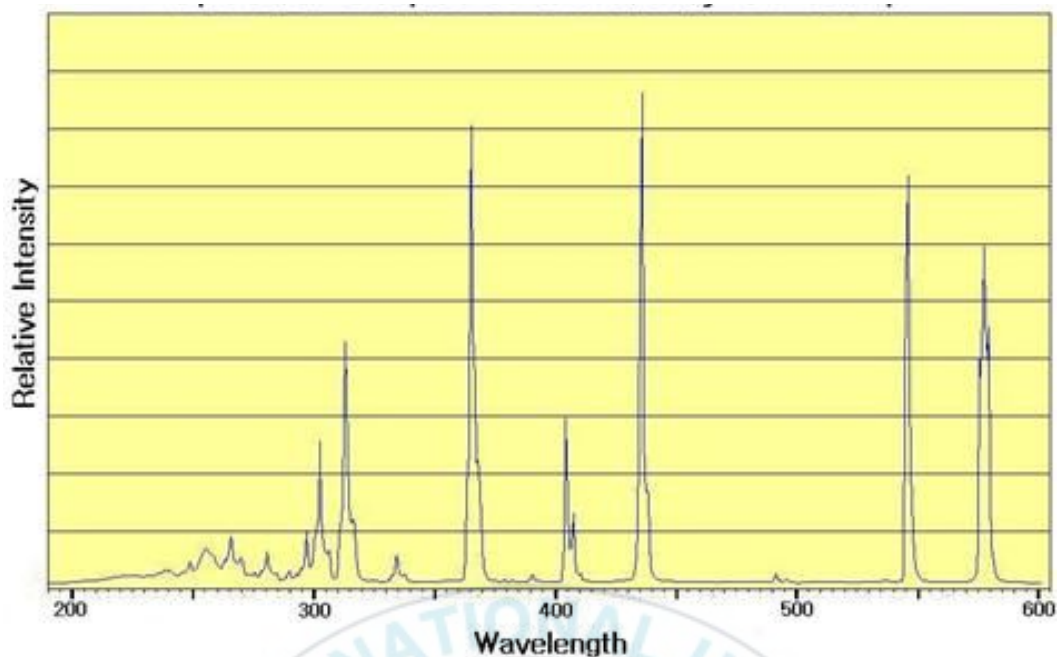


Figure 8. Mercury uv lamp wavelength distribution

(2) 메탈 할라이드 UV램프

대부분의 UV수지는 에너지가 높을수록 경화가 잘된다. 하지만 산업현장에서는 두께가 두껍거나 유색인 코팅을 하는 경우가 있다. 이런 경우 UV-A와 같은 장파장의 UV를 사용하면 비록 에너지는 낮지만 투과율이 좋아 UV-C와 같은 단파장 UV보다 유리하다. 그래서 중간 파장의 UV가 필요하게 되었다. 앞서 수은 UV램프는 365nm에서만 중간 파장의 UV가 있다는 것을 알 수 있다. 좀 더 중간 파장이 많은 물질인 철을 찾게 되었다. 철은 중간파장인 365nm에서 여러 파장 범위를 가진다. 철에다 주석과 같은 금속 첨가물을 넣은 램프를 메탈 할라이드 램프라 한다. Figure 9와 같이 메탈 할라이드 UV램프는 365nm 부근에서 여러 개의 파장을 가진다.

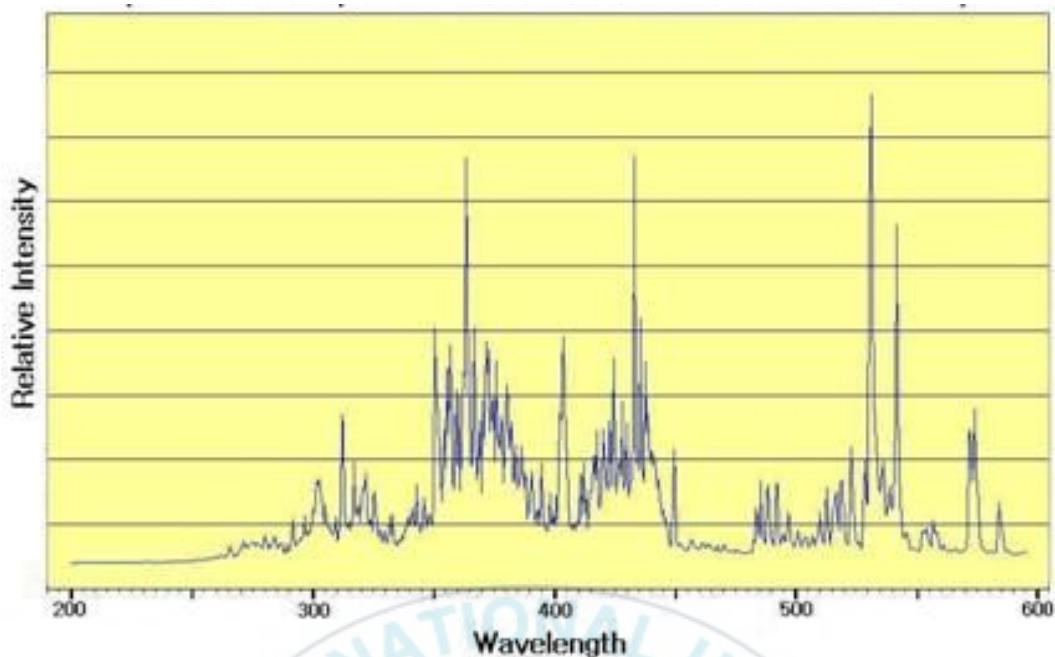


Figure 9. Metal halide UV lamp wavelength distribution

라. UV경화 원리

UV경화는 램프에서 나오는 UV의 강한 에너지가 광개시제에 화학 반응을 개시하는 에너지를 줌으로써 개시제가 분해되고, 자유라디칼을 발생시킨다. 이 자유라디칼은 모너머의 반응기에 작용하여 중합을 하고 다시 다른 모너머와 반응하는 개시반응을 시작한다. 이러한 중합반응은 연쇄적으로 일어나 사슬이 긴 폴리머를 성장시키는 성장반응을 하는데 개시 단계보다 요구에너지가 작아 빠르게 성장한다. 이렇게 성장한 폴리머는 두 라디칼이 결합반응 또는 불균등 반응으로 정지하게 된다. 이 경화반응을 통해 액체상태의 모너머와 올리고머는 폴리머가 되어 고체로 바뀌게 된다.

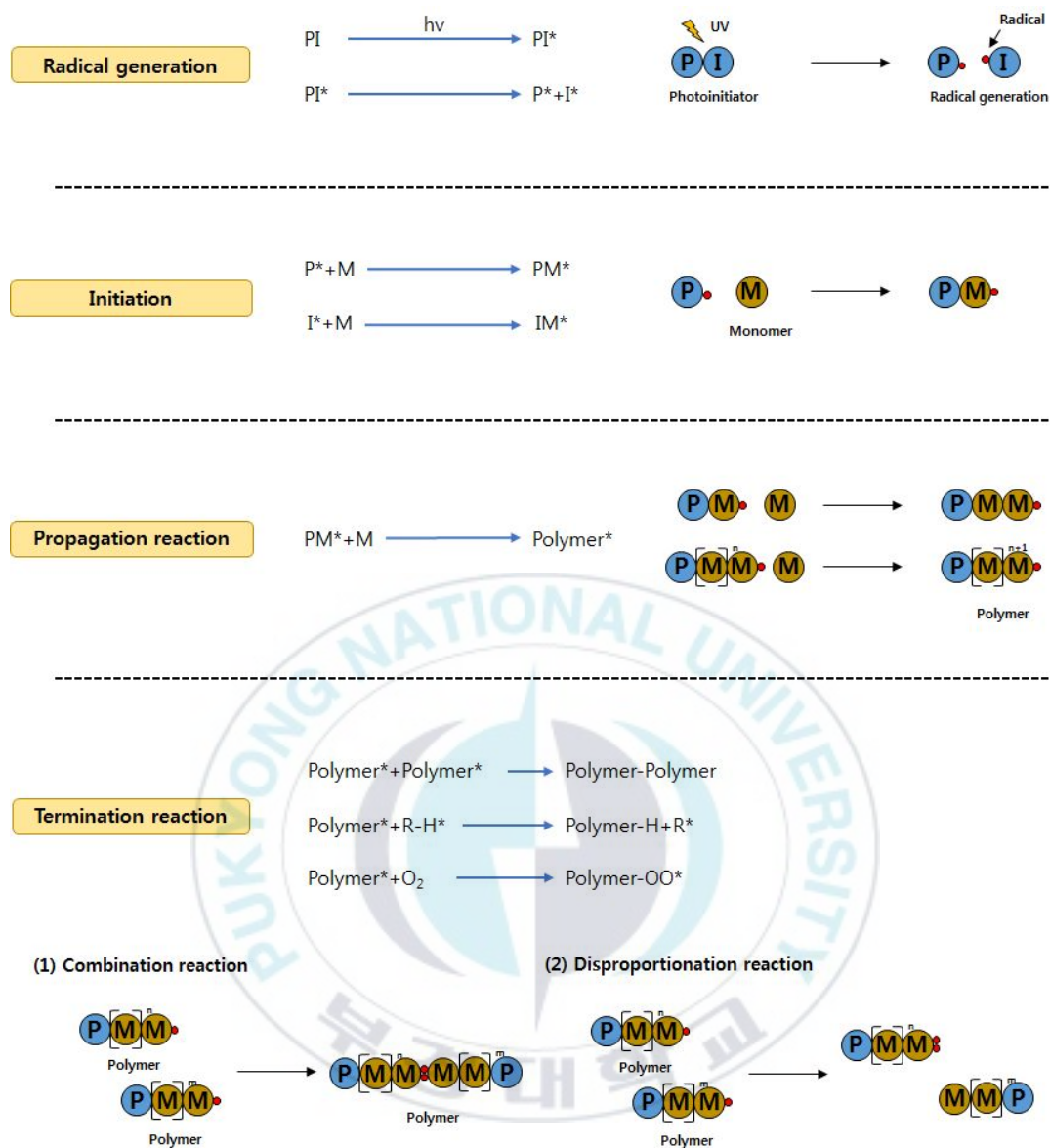


Figure 10. Photoinitiator radical reactions

3. 노광 방법의 종류와 특징

가. 접촉식 노광

마스크와 인쇄된 기재를 밀착하여 노광하는 방식이다. 인쇄가 된 기재를 노광기에 올려놓고 마스크를 기재위에 올린다음 진공으로 밀착을 시킨다. 마스크와 기재의 사이에 공간이 없기 때문에 노광된 UV는 회절을 줄이게 되고 마스크의 패턴을 좀 더 정확히 전달이 가능하게 된다. 하지만 마스크와 기재의 밀착으로 인해 마스크는 손상을 입을 수 있고, 감광재가 마스크에 묻을 수 있다. 사용하는 광원으로는 평행광과 산란광이 있다.

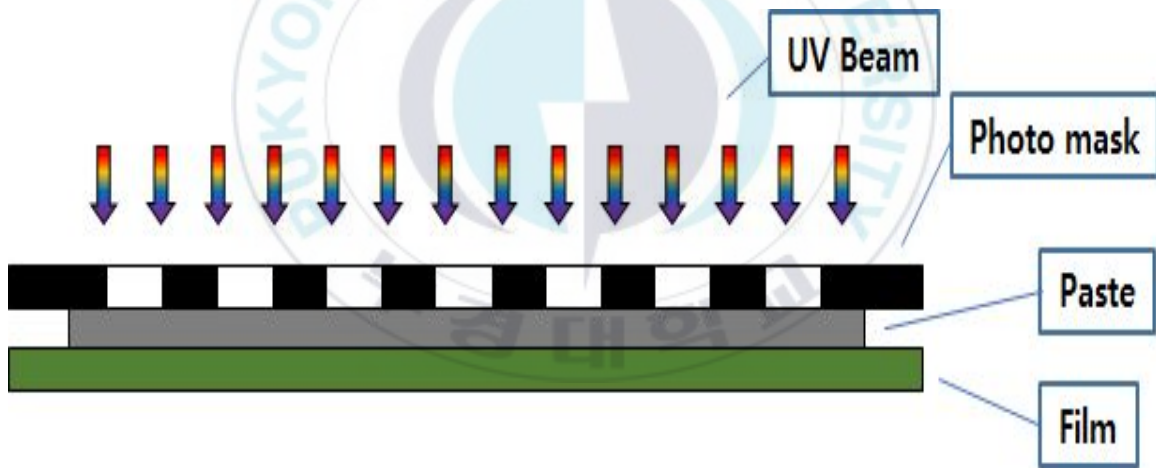


Figure 11. Contact exposure

나. 근접식 노광

마스크와 기재사이에 간격을 일정하게 유지하거나 가볍게 접촉하여 노광하는 방식이다. 마스크와 기재사이에 간격을 유지하기 때문에 마스크의 손상을 방지할 수 있다. 또한 평행광을 사용함으로써 해상력을 향상시킬

수 있다. 밀착시켜 진공을 사용하지 않기 때문에 생산성도 좋다. 하지만 마스크와 기재의 간격을 어느 정도가 좋은지를 알아야한다. 또한 마스크와 기재가 수평을 이루는 것 역시 어렵다. 마스크와 기재의 간격으로 인해 그림자가 생겨 해상력에 영향을 준다. 그리고 노광 중에 감광재에서 발생하는 가스로 인해 해상력이 감소할 수 있다.

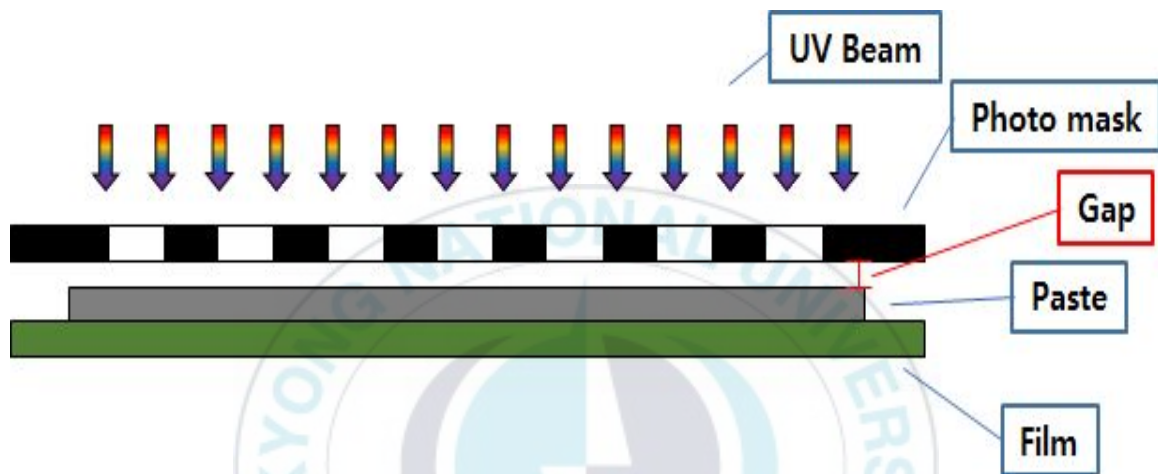


Figure 12. Proximity exposure

4. 레올로지

가. 점도

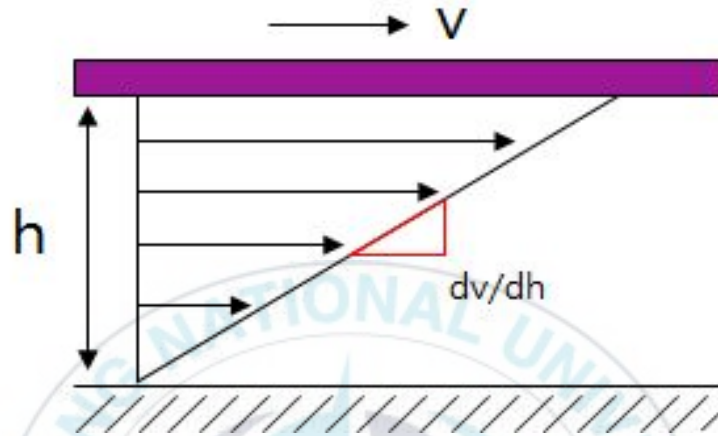


Figure 13. Shearing of the fluid between the two plates

예를 들어 유체가 간격이 h 인 평행한 두 판사이에 있는 상태에서 아래 판은 고정된 상태에서 위판만 v 라는 속도로 움직인다고 가정하자. 위판만 움직였을 때 액체의 최상층의 속도를 $v=10$ 이라고 하고 움직이지 못한 고정판의 액체의 바닥층 속도는 $v=0$ 이라고 하자. 이 사이의 속도들은 위에서부터 9, 8, 7, ...3, 2, 1일 것이다. 하지만 바닥층의 속도가 0이라고 10의 속도로 못 움직이는 것은 아니다. 액체의 최상층이나 바닥층은 속도의 변화량은 같을 것이고 그 변화량을 dv/dh 라 할 수 있다. 이 속도의 기울기를 $\dot{\gamma}$ 로 표시하고 전단 속도(shear rate)라 부른다.

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad (2.1)$$

속도 v 의 단위는 cm/sec 이고 간격 h 의 단위는 cm 이므로 전단 속도의 단위는 sec^{-1} 가 된다.

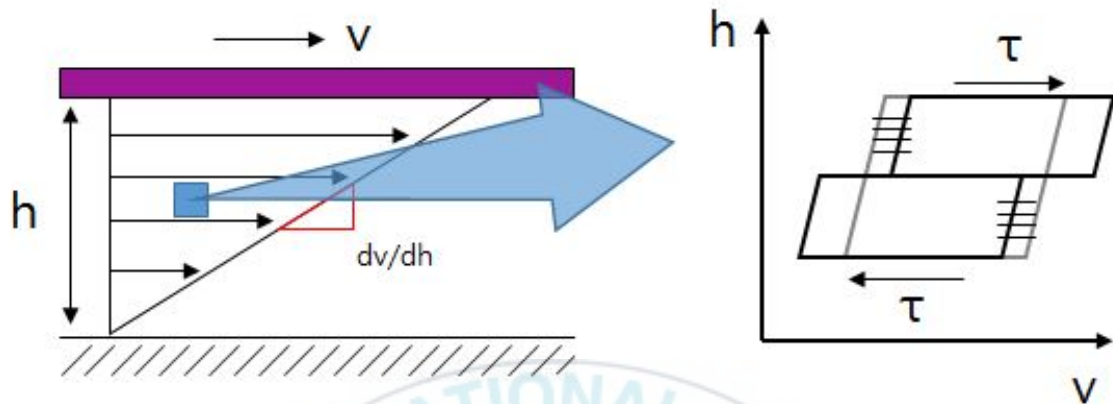


Figure 14. Relative shear stress caused by the speed difference

앞서 액체의 층간에 상대속도차이로 인해 서로 어긋나는 힘이 발생하게 된다. 이것을 전단 응력이라고 말하는데 일반적인 응력 또는 압력과 달리 면과 수직으로 작용하지 않고 면과 면을 따라 작용하기 때문에 전단, 즉 물체를 ‘끊는’ 응력이라고 부른다. 즉 위판과 액체의 최상층이 접하는 면적 부분이 A 라 하고 위판과 최상층의 액체에 작용하는 힘을 F 라 했을 때의 응력을 전단응력(shear stress)이라 부르고 τ 로 표시한다.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.2)$$

힘 F 는 질량 1g 의 물체에 작용하여 1cm/sec^2 의 가속도가 생기게 하는 힘이고 기호로는 dyn 이다. 면적 A 는 cm^2 이므로 전단응력의 단위는 dyn/cm^2 로 나타낼 수 있다.

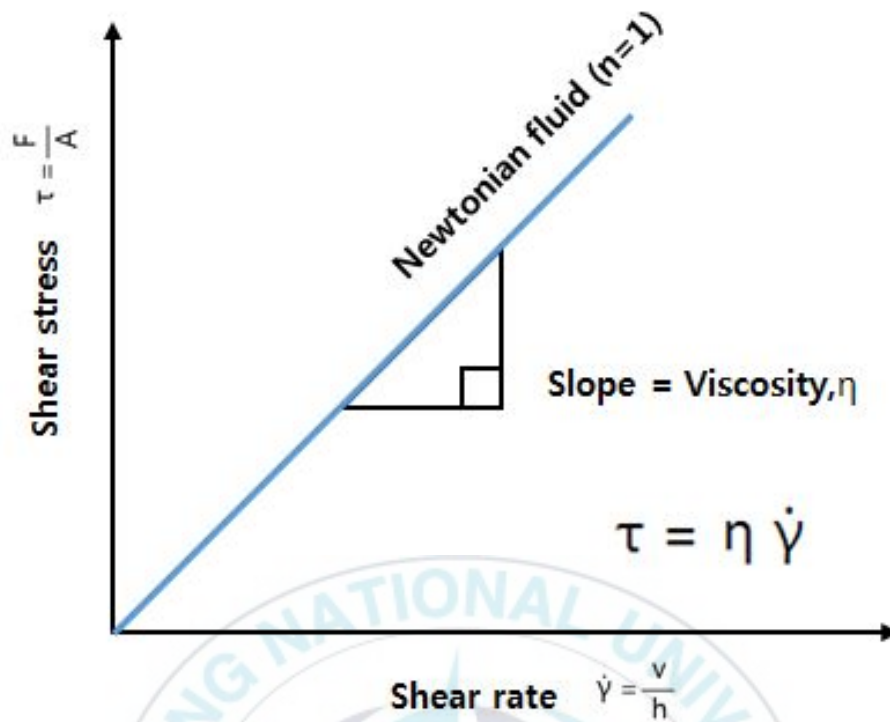


Figure 15. The slope of Newtonian Fluid

유체유동에 의해 발생하는 전단응력이 유체 속도의 변화율과 선형적인 관계를 나타내는 유체를 뉴턴 유체라고 부른다. 그렇지 않은 유체를 비뉴턴 유체라고 한다. 전단응력과 전단속도가 선형관계이고 이로 인해 생기는 기울기는 점도가 되겠다.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.3)$$

점도 η 는 1g의 유체가 1초 사이에 1cm 이동하는 상태를 1poise라 하고 기호로는 P, 푸아즈라고 읽는다. 단위로는 $\text{g/cm}\cdot\text{s}$ 이다.

$$1\text{P} = 1\text{dyn}\cdot\text{sec}/\text{cm}^2 = 1\text{g}/\text{cm}\cdot\text{sec} = 100\text{cP} \quad (2.4)$$

나. 텍소트로피(Thixotropy)

텍소트로피는 액체 물질에 전단력이 작용할 때 점성도가 감소하고, 전단력의 작용이 없을 때에는 점성도가 증가하는 의사성 유동(Pseudoplastic flow) 현상을 말한다. 점성도가 얼마정도 감소하는가는 전단력의 속도에 의존한다. 전단력이 없을 때는 3차원 망상구조를 가지고 있지만 전단력을 주었을 때 3차원 망상구조가 붕괴되어 점도가 낮아지는 것이다. 다시 전단력을 없애주면 3차원 망상구조를 이루어 점도가 회복되어 진다. 텍소트로피 인덱스(Thixotropy Index, 이하 TI)는 의사성 유동의 정도를 수치화한 것이다. TI가 높으면 낮은 전단 속도에서는 흐르지 않다가 높은 전단 속도에서 흐르게 된다. 특히 인쇄 잉크에서 TI는 매우 중요하다. 예를 들어 스크린인쇄에서 고점도 페이스트를 인쇄를 한다고 가정하자. 인쇄판 위에 고점도 페이스트가 올려지면 전단력이 가해지기 전까지 페이스트는 망사를 통과하지 못할 것이다. 스퀴지를 통한 전단력이 가해지면 고점도 페이스트는 점도가 낮아지게 되고 망사의 오프닝을 흘러서 통과하게 될 것이다. 이렇게 통과한 페이스트는 피인쇄체에 올라가게 되고 전단력이 사라지면 다시 원래점도를 회복하게 될 것이다. 만약 TI가 낮은 페이스트라면 회복속도가 느려 인쇄패턴이 퍼지게 될 것이다. 반대로 TI가 너무 높으면 인쇄막의 레벨링이 좋지 못할 것이다. 그러므로 인쇄적성에서 텍소트로피성은 매우 중요한 레올로지 특성이다.

다. 동적 점탄성

동적점탄성은 응력이나 변형을 주기적, 사인파적으로 변화시켰을 때 볼 수 있는 점탄성 거동을 말한다. 점탄성이란 물질이 점성적 성질과 탄성적

성질을 가지고 있다는 의미인데 예를 들어 외부에서 에너지가 가해졌을 때 점성에 의해서는 에너지가 열에너지로 바뀌며 손실되고, 탄성에 의해서는 일시적으로 저장되었다가 외력이 사라지면 복원되게 된다.

$$G^* = G' + G''i \quad (2.5)$$

점탄성은 탄성력과 점성력의 합으로 나타낼 수 있고, 실수부인 G' 는 진동하고 있는 시료 중에 축적되는 탄성에너지 크기를 나타내고, 허수부인 G'' 는 진동하고 있는 시료가 상실하는 탄성에너지 크기를 나타낸다. 식 (2.5)을 허수로 나타내는 이유는 $G' + G''i$ 에서 실제로 보이는 값은 G' 이지만, 보이지 않는 $G''i$ 라는 값이 어떤 요소에 의해서 G'' 의 일부가 G' 으로 변환될 수도 있음을 의미한다. G' 과 G'' 의 관계는 다음 식(2.6)과 같이 나타낼 수 있다

$$\tan \delta = G''/G' \quad (2.6)$$

$$\delta = \tan^{-1} G''/G' \quad (2.7)$$

G' 은 탄성과 관련이 있고, G'' 은 점성과 관련이 있는 계수이다. 따라서 $\tan \delta$ 가 얼마나 점성과 탄성에 관련 있는지를 나타낸다. δ 는 응력과 변형의 위상차이고 이상적인 탄성체는 Figure 16(a)와 같이 $\delta=0^\circ$ 이고, 이상적인 점성체는 Figure 16(b)와 같이 $\delta=90^\circ$ 이다. 고분자의 위상차는 Figure 16(c)와 같이 $0 < \delta < 90^\circ$ 이다. G' 와 G'' 를 삼각함수로 나타내면 Figure 17과 같고, 식으로 나타내면 식(2.8), 식(2.9)와 같다.

$$G' = G^* \cos \delta \quad (2.8)$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad (2.9)$$

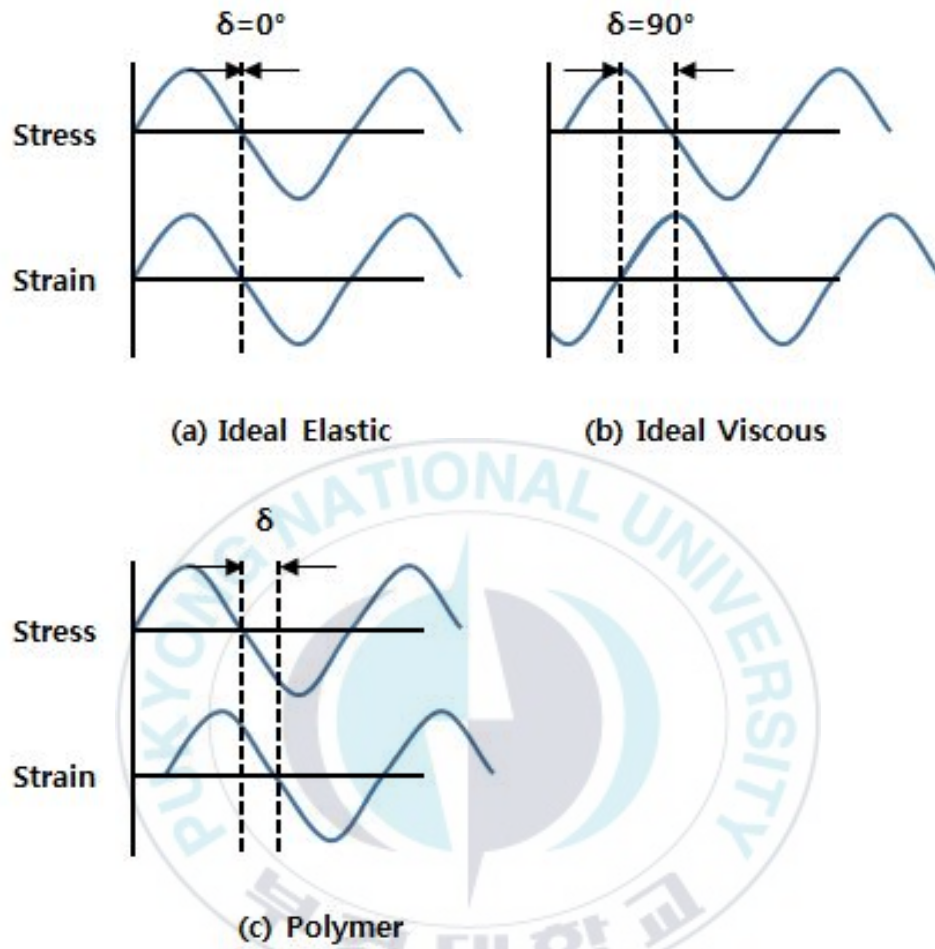


Figure 16. Elastic, Viscous and Polymer phase

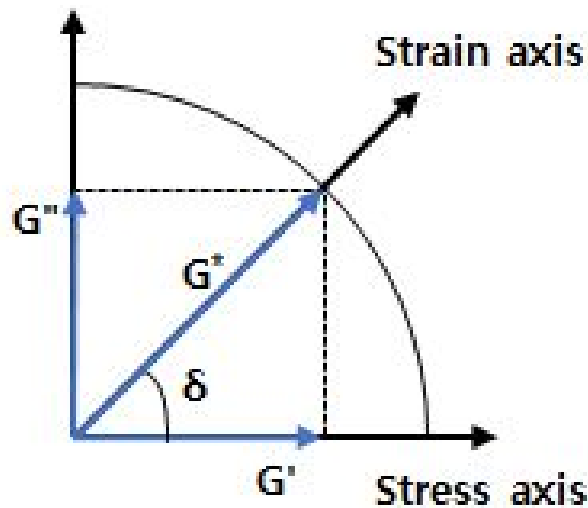


Figure 17. A trigonometric function of the G' and G''

동적점탄성을 측정하기 위해서는 일정한 주파수 내에서 전단응력의 변화를 주어 G' 과 G'' 를 측정하는 Amplitude sweep과정을 거쳐야 한다. 이 과정 동안 G' 과 G'' 가 평형을 이루는 선형점탄성 구간을 찾아내야 한다. 선형점탄성이란 변형과 응력의 관계가 선형인 점탄성, 즉, 변형과 응력의 관계가 비례한 점탄성을 선형점탄성이라고 한다. 선형점탄성 구간은 낮은 응력구간에서 나타난다. 선형점탄성 구간을 가지는 응력 값에 주파수의 변화를 주어 Frequency sweep을 통해 G' 과 G'' 를 측정한다.

이렇게 측정된 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')은 페이스트의 필러와 바인더 간의 상호작용을 간접적으로 분석할 수 있고, 스크린인쇄 시의 스크린 인쇄적성도 예측할 수 있다.

5. 분산공정

가. 첨가제에 의한 분산방법

페이스트의 구성성분인 금속 필러는 페이스트에 용해되어있는 것이 아니라 분산되어 있는 것이다. 고르게 분산되지 않은 금속 필러는 서로 응집하여 인쇄시에 패턴불량의 원인이 된다. 금속 필러를 분산하는 방법 중 하나가 첨가제에 의한 분산방법이 있다. 첨가제는 분산작용 말고도 여러 가지 작용을 하는 첨가제가 있다. 예를 들어 인쇄 후 패턴의 표면을 평탄하게 해주는 레벨링제(Leveling agents), 페이스트의 기포 발생을 억제해주는 소포제(Anti-foaming agent) 등 여러 종류가 있다. 이번장의 제목이 "첨가제에 의한 분산방법"이지만 이후 소개되는 첨가제는 분산제에 한해서 설명 한다. 페이스트의 수지에 분산되기 전의 금속 필러는 서로 응집해 있고, 그 표면에는 공기와 수분을 포함하고 있다. 이 금속필러를 분산하는 과정을 3단계로 나타낼 수 있다. 1단계는 금속 필러를 수지에 투입함으로써 표면의 공기와 수분이 수지로 대체되는 습윤 단계이다. 2단계는 기계적인 힘에 의해, 금속 필러는 분쇄되어 응집된 입자가 작아지는 분산 단계이다. 3단계는 작아진 입자들이 재응집되지 않도록 분산을 안정화시키는 안정화 단계이다. 1단계에서 습윤제는 금속 필러가 수지에 습윤되는 속도를 가속화 시키고, 3단계에서 분산제는 분산물의 안정성을 향상시킨다. 대부분이 사용되는 분산제는 습윤과 분산의 기능을 동시에 가지고 있어서 습윤 분산제라고도 한다.

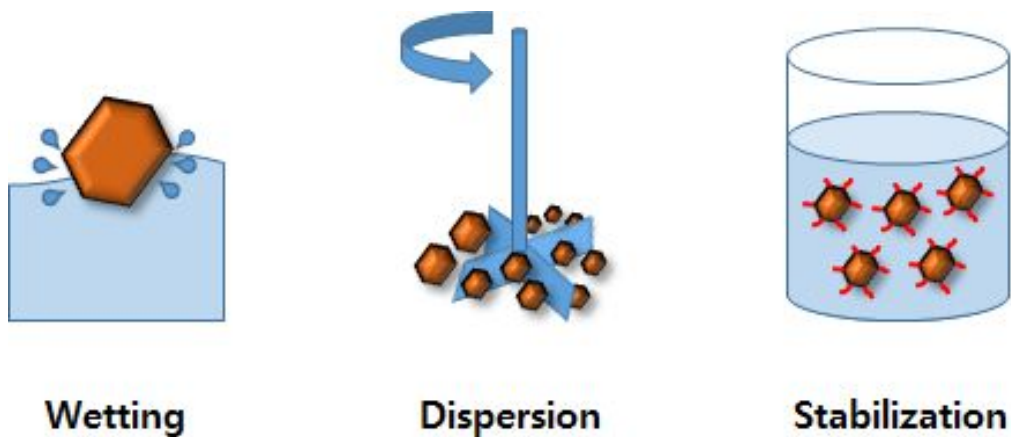


Figure 18. Mechanisms in the dispersion process

(1) 습윤제(Wetting additives)

수지가 금속 필러에 습윤되는데 가장 중요한 요소는 금속 필러의 표면과 수지의 계면장력이다. 습윤제는 이 계면장력을 감소시켜 표면에 수지가 습윤할 수 있도록 가속화 시켜준다. 습윤제의 가장 기본적인 구조는 한 분자에 극성인 친수기와 비극성인 소수기를 동시에 가지고 있다.

(2) 분산제(Dispersing additives)

분산제는 금속 필러표면에 흡착하여 정전기적 반발력이나 입체장애 효과로 필러와 필러사이의 간격을 일정하게 유지시켜 필러들이 재응집되는 것을 막아준다. 두 가지 안정화 방법은 다음과 같다.

(가) 정전기적 반발력(Electrostatic repulsion)

금속 필러입자는 표면에 전하를 갖고 있다. 첨가제는 표면전하를 강하

게 만들거나, 모든 필러입자가 같은 전하를 갖도록 만들 수 있다. 전하를 갖게된 입자의 주변으로 반대되는 이온이 둘러싸게 되고 전기적 2중층(electrical double layer)을 형성하게 된다. 이 2중층이 두꺼울수록 분산은 더욱 안정화 된다. 이 첨가제들은 가지 사슬에 다량의 전하를 갖는 고분자물질로서, 다전해물질(polyelectrolyte)이라 한다. 다전해물은 필러표면에 흡착하여 자신의 전하를 필러표면으로 이송시킨다. 동일 전하를 가진 필러간의 정전기적 반발력에 의해 응집은 크게 감소하고, 분산상태는 안정화된다.

(나) 입체장애효과(Steric hindrance)

입체장애효과를 가지고 있는 분산제는 2개의 특징적인 구조를 갖고 있다. 첫 번째로, 분산제는 필러와 친화력을 갖는 관능기를 갖고 있어 필러표면에 강하고 지속적으로 흡착한다. 두 번째는, 수지와 친화력을 갖는 사슬부분이 있어 필러표면에 흡착한 후, 필러 주위의 수지에 사슬을 길게 늘어뜨린다. 이렇게 필러표면에 흡착하여 사슬부분을 수지에 늘어뜨려 분산하는 방법을 입체장애효과 또는 균질안정화(Entropic stabilization)라고 한다. 분산제의 사슬부분과 수지의 고분자가 상호작용하여 필러 주위를 두껍게 해서 안정화를 더욱 강화한다. 이 분산제는 필러와의 흡착부위(극성)와 수지와와의 상용성 사슬(비극성)을 동시에 가지고 있는 계면활성물질이다.

나. 3Roll mill을 통한 분산방법

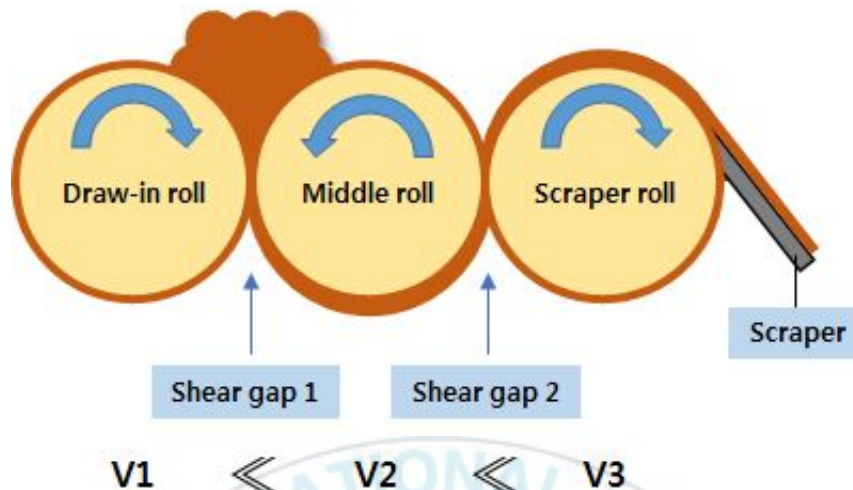


Figure 19. Figure of 3Roll mill

페이스트의 구성성분을 기계적으로 분산하는 방법으로 3Roll-mill이 있다. 3Roll-mill은 서로 반대방향으로 다른 속도로 회전하는 3개의 롤(Draw-in roll, Middle roll, Scraper roll)이 수평으로 나란히 배치되어 있다. 먼저 Draw-in roll을 Middle roll에 붙여 간격을 줄인다. 롤과 롤이 받는 압력이 커질수록 간격은 작아지고 덩어리진 입자들은 간격을 통과하면서 분쇄된다. 하지만 간격이 너무 작으면 통과를 못하거나 통과하더라도 입자가 손상을 입어 전도성에 영향을 준다.

고정된 Middle roll을 중심으로 Draw-in roll을 붙였으면 그 사이로 페이스트를 넣고, 페이스트를 Middle roll에 한 바퀴 도포시킨다. 페이스트 없이 Roll과 Roll만의 접촉은 3Roll의 수명을 단축시키므로 미리 도포를 하여 그 충격을 완화하는 것이다. Middle roll과 Scraper roll의 간격을 줄이고 본격적으로 3Roll을 회전한다. 3Roll을 모두 통과한 페이스트는 Scraper roll에 연결된 Scraper에 의해 모아지고 충분히 분산될 때까지 반

복적으로 작업을 해준다.

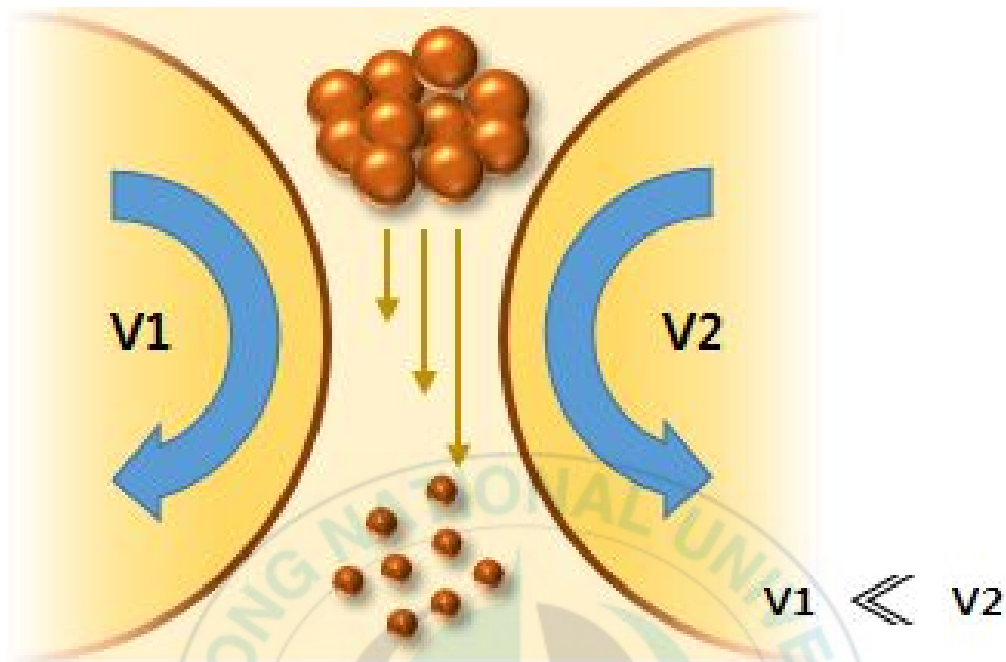


Figure 20. Particles to be crushed by the shearing force

3Roll은 서로 다른 방향, 다른 속도로 움직이는 Roll에 의해 페이스트는 전단력의 물리적인 힘을 받게 되면서 분쇄되고 혼합되면서 분산되게 된다. 롤과 롤의 간격을 줄이면 전단력은 강해진다. 하지만 롤 간격은 입자 최소 크기보다 작아서는 안된다. 간격이 너무 작으면 통과를 못한다. 3Roll의 회전 비율은 1:3:9 또는 1:4:12로 해야 분쇄효과가 좋다.

6. 스크린인쇄 원리

스크린인쇄는 스크린(망사) 판의 화선부(오프닝) 이외의 부분을 막고 잉크를 스퀴지로 밀어내어 피인쇄체에 잉크를 전이하는 방식을 말한다. 스크린 판의 오프닝만 통과하면 되기 때문에 다양한 잉크를 사용할 수 있

으며 그에 맞춰 다양한 피인쇄체에 인쇄가 가능하다. 스크린 판은 유연성 있는 망사로 옛날에는 견직물을 사용하여 인쇄 하여 실크 스크린이라 불렀지만 현재는 나일론, 폴리에스테르, 스테인레스 등의 스크린을 사용하여 좀 더 정밀한 패턴을 구현한다. 스퀴지는 고무재질로 되어있어 변형하기 쉽고 깨지기 쉬운 피인쇄체에도 인쇄가 가능하다. 스크린 인쇄의 원리는 크게 롤링, 토출, 판분리, 레벨링의 4단계로 구분된다.

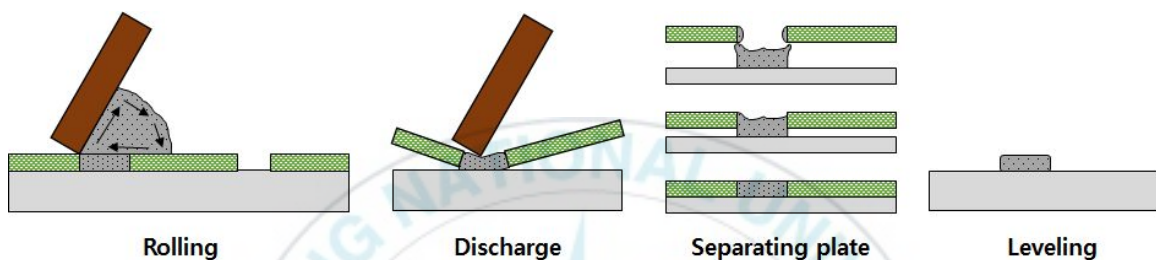


Figure 21. Mechanism of the screen printing

롤링이란, 스크린 위에서 스퀴지에 의해 페이스트가 스퀴지 방향으로 회전하면서 이동하는 것을 말한다. 이 과정에서 스크린 판의 오프닝으로 페이스트가 충전이 된다. 페이스트를 밀어내면서 토출이 되기 때문에 오프닝에 페이스트가 없이 인쇄되는 첫 인쇄물은 이후에 인쇄되는 인쇄물과 두께가 다르다. 토출은 스퀴지의 속도와 각도의 영향을 받는다. 스퀴지의 각도가 작으면 스퀴지가 페이스트에 압력을 주어 토출량이 많아진다. 스퀴지의 속도가 느리면 화선부에서의 지속시간이 길어지기 때문에 토출량이 많아진다. 여기서 토출량이 많다고 좋은 것은 아니다. 페이스트에 맞는 인쇄방법을 선택하는 것이 옳다. 예를 들어 점도가 높은 페이스트는 위의 방법처럼 한다면 페이스트는 토출이 쉽게 일어날거고 토출된 페이스트는 높은 두께를 쌓을 수 있지만, 점도가 낮은 페이스트는 토출량이 많으면 오히려 패턴의 버짐이 있을 것이다. 스크린 인쇄는 기판에 판을 밀착시키

는 것이 아니라 일정한 간격을 둔다. 스퀴지는 스크린판과 기판의 선접촉을 통해 페이스트를 전이하고 페이스트가 기판에 도달한 후 스크린이 기판에서 떨어지는 판분리 단계가 필요하다. 판분리가 선접촉이 아니라 면접촉이 일어난 상태에서 판분리 시 패턴의 탈락현상이 일어난다. 판분리를 효과적으로 관리하는 방법은 이격거리를 조절하는 방법이 있다. 스크린판과 기판의 간격을 조절함으로써 효율적인 판분리가 가능하다. 하지만 간격이 너무 멀면 스크린판의 패턴이 늘어나서 원하는 정밀한 패턴을 인쇄하기 어렵다.

보통 점도가 높은 페이스트에서 인쇄하는 동안 판분리가 제대로 일어나지 않는다. 이렇게 기판에 도달한 페이스트는 유동성을 지니고 있기 때문에 표면이 매끄러워지는 레벨링 단계를 가진다. 페이스트는 점탄성체이기 때문에 스크린판에 올려놓을 때는 탄성체이지만 스퀴지로 외력을 가하게 되면 점성체로 변하게 된다. 점성체 동안 스크린판의 오프닝에 충전되고 기판에 도달하게 된다. 기판에 도달하게 된 페이스트는 외력이 제거되었기 때문에 다시 탄성체로 되돌아가는데 점성체에서 탄성체로 넘어가는 동안 레벨링이 일어난다. 판분리 과정동안 스크린판의 메쉬자국, 기포 등으로 인해 패턴의 표면은 불균일하다. 하지만 레벨링 과정을 통해 표면이 매끄러워지게 된다. 만약 레벨링 과정이 짧은 페이스트가 인쇄되었다면 인쇄표면은 매우 거칠 것이다.

7. 4 point probe로 비저항 측정

일반적인 선저항은 2개의 probe로 임의의 거리에서 저항을 측정을 하지만 표면저항이나 아주 낮은 저항을 측정할 때는 4탐침방법을 사용한다. 아래그림에서 I는 전류를 내보내는 곳이고, V는 전압을 측정하는 곳이다.

표면저항을 측정할 때 전류원에서 전류가 흘러나오고 전류가 각 저항을 통과할 때마다 옴의 법칙(식)에 의해 전압이 작아지는 전압강하가 생긴다. 이 전압을 측정해 저항 값을 측정하는 기계가 4 point probe(이하 4point)이다.

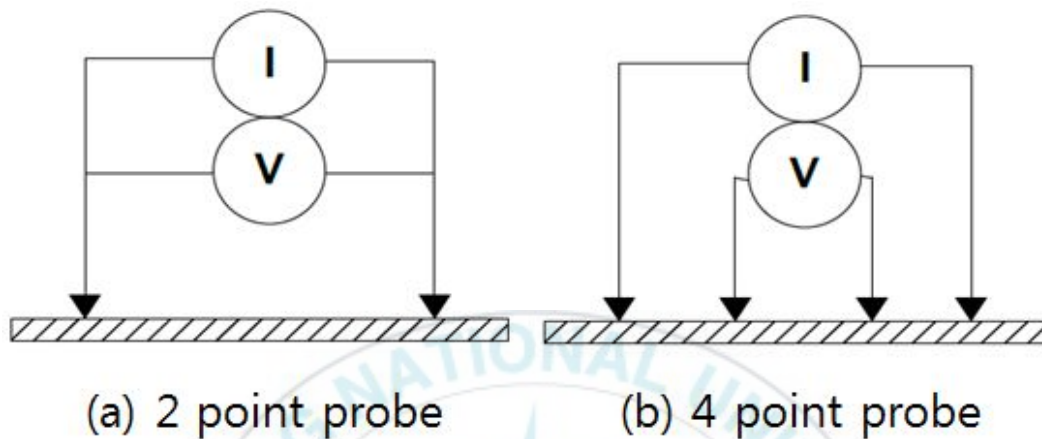


Figure 22. A schematic diagram of 2point probe and 4point probe

표면저항에 2 point probe를 사용하지 않고 4 point probe를 사용하는 이유는 아래그림과 같이 전류원과 전압측정단자가 같이 묶여있기 때문이다. 우리가 실제로 측정하고 싶은 저항은 R 이지만 같이 묶임으로서 $2R'$ 가 생기게 된 것이다. 이러한 오차가 발생하기 때문에 정확한 측정을 위해서는 4 point probe를 사용해야 한다.

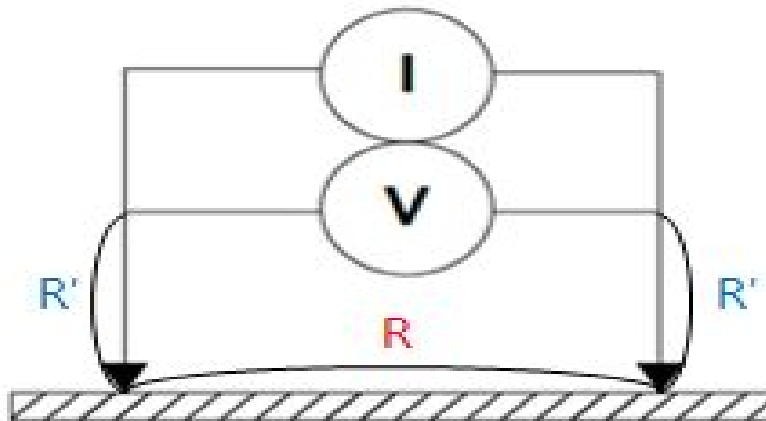


Figure 23. Resistance error occurring in the 2 point probe

이렇게 구해진 저항을 표면저항으로 계산하기 위해서는 보정계수를 적용해야한다. 보정계수는 샘플(Sample)의 크기와 박막의 두께 그리고 측정 시 온도까지 3가지 계수를 이용하여 산출된다. 샘플의 크기계수는 직경이 40mm이상의 샘플일 경우 4.532이고, 박막 두께계수는 두께가 약 400 μm 이하 일 때 1이며, 온도계수는 23 $^{\circ}\text{C}$ 일 때 1에 가깝다. 위 조건으로 보정계수를 계산하면 다음 식(2.10)과 같다.

$$R(\text{ohm}) = V / I$$

$$\text{C.F(Correction Factor)} = \text{cf1} \times \text{cf2} \times \text{cf3}$$

$$4.532 = 4.532 \times 1 \times 1$$

$$\text{면저항}(\text{ohm/sq}) = \text{ohm} * \text{C.F} \quad (2.10)$$

앞에서 측정된 저항의 의미는 얼마나 전류가 잘 흐르지 않느냐에 대한 척도이다. 예를 들어 은(Ag)은 철이나 구리보다 비저항이 낮은 물질이다.

하지만 비저항이 낮아도 가늘고 긴 은선은 굵고 짧은 구리선보다 저항 값이 높다. 즉 길이나 두께에 따라서 좋은 재료라도 저항 값이 달라진다. 비저항은 물질의 고유저항으로서 순수물질의 경우는 그 비저항값이 많이 알려져 있지만 혼합물의 경우에는 여러 가지 방법을 동원하여 측정을 해야 한다. 비저항은 아래의 식(2.11)과 같이 구할 수 있다.

$$\text{비저항}(\text{ohm}\cdot\text{cm}) = \text{면저항}(\text{ohm}/\text{sq}) * \text{Thickness}(\text{cm}) \quad (2.11)$$



Ⅲ. 실험

1. 실험방법

가. 시료

(1) Ag powder 선정

본 실험에 앞서 감광성 실버페이스트를 선정하는 선행실험을 하였다. 사용한 실버는 구형타입의 1.0 ~ 1.2 μm 크기의 실버 입자를 사용하였다. 일반적인 전도성 페이스트의 경우 판형의 실버입자가 면접촉을 하여 전도성이 좋지만, 감광성 페이스트에서는 판형이 면접촉을 이루고 있으면 UV 노광을 막아 깊숙이 침투를 하지 못하게 되고 그로인해 현상과 수세과정 중에 탈락해 버리는 접착불량이 일어난다. 그래서 감광성 페이스트에서는 구형의 실버입자를 사용하는 것이 유리하다. 또한 입자의 크기가 클수록 입자의 입자간의 접촉이 늘어나 전도성에는 유리하지만 미세패턴 구현에 문제가 되고, 반대로 입자가 너무 작으면 입자간의 수많은 점접촉으로 인해 접촉저항만 높아져서 전도성이 저하된다. Table 4는 실험에 사용한 실버의 특징을 나타내고, Figure 24는 실버의 SEM사진이다.

	Type	Paticle Size(μm)	Tap Density(g/mol)
Ag A	Spherical	1.0-1.2	1.9

Table 4. The properties of conductive Ag powder

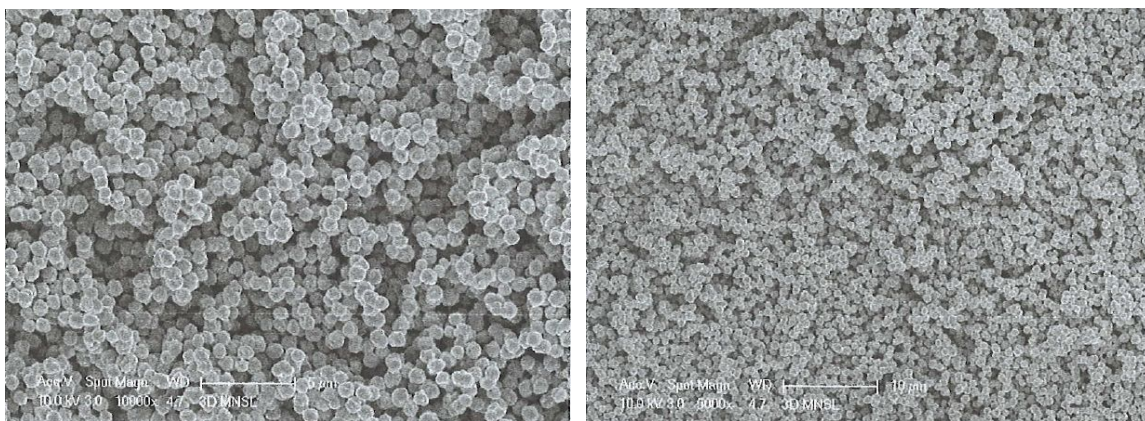


Figure 24. SEM Image of Ag powder

(2) 올리고머 선정

	Molecular weight	Number of functional groups Acrylate
Oligomer A	1,700	4
Oligomer B	35,000	–
Oligomer C	20,000	50

Table 5. The properties of Oligomer

Table 5에 나타낸 광중합성 올리고머를 사용하였고, 도막 경도와 전도성, 접착성, 내용제성을 위해 아크릴레이트계를 사용하였다. 본 실험에 사용할 페이스트를 제조하기 위해 물성실험을 하였고, 올리고머의 특성을 알아냈다.

(Unit : wt%)

	Ag powder	Oligomer A	Oligomer B	Oligomer C	Monomer	Additive	Solvent	Photo-initiator
Paste(1)	76.7	10.2	-	0.4	4.7	3.0	0.9	4.1
Paste(2)			1 phr					
Paste(3)	76.4	10.2	0.8	-	4.7	3.0	0.8	4.1
Paste(4)				0.5 phr				
Paste(5)	84.7	12 phr	0.9	0.5	5.2	3.3	0.9	4.5
Paste(6)		14 phr						
Paste(7)		16 phr						

Table 6. Formulations for the experiment Oligomers properties

Table 6에서 선행실험에 해당하는 올리고머를 제외한 나머지는 모두 같은 비율로 제조하였고, 추가되는 올리고머는, 전체비율의 1%추가 시 1phr(part per hundred resin)로 표시하였다. 올리고머A는 분자량이 작아 상대적으로 점도가 낮다. 현상성은 개선되지만 비저항이 높아지고 접착력이 저하된다. 여기서 올리고머A를 더 첨가하는 것보다 올리고머B와 올리고머C를 소량 첨가하면 저항을 감소시키면서 현상성도 개선시킬 수 있다. 올리고머B를 소량 첨가해주면 저항의 상승 없이, 경도가 개선된다. 하지만 올리고머B는 분자량이 높아 함량을 높일수록 점도를 상승시키고, 저항을 높게 한다. 올리고머C를 첨가하게 되면 저항의 상승 없이 현상성이 개선되었다.

(3) 모너머 선정

	Molecular weight	Number of functional groups Acrylate
Monomer A	900	60
Monomer B	1,100	100
Monomer C	210-240	-

Table 7. The properties of Monomer

Table 7에 나타난 모너머를 사용하였고, 광중합반응시 모너머는 올리고머와 가교반응을 하고 이때 관능기의 일부가 카르복실기(-COOH)로 치환된다. 치환된 카르복실기는 비경화된 부분에서 현상액과 화학반응에 의해 염으로 쉽게 제거되기 때문에 아크릴레이트 관능기가 많은 모너머를 사용하였다. 본 실험에 사용할 페이스트를 제조하기 위해 물성실험을 하였고, 모너머의 특성을 알아냈다.

(Unit : wt%)

	Ag powder	Oligomer	Monomer A	Monomer B	Monomer C	Additive	Solvent	Photo-initiator
Paste(1)			3 phr					
Paste(2)	78.7	11.8	4 phr	0.4	0.9	3.1	0.9	4.2
Paste(3)			6 phr					
Paste(4)	76.4	11.5	3.4	0.5 phr	0.8	3.0	0.8	4.1
Paste(5)				1.5 phr				
Paste(6)	76.7	11.5	3.4	0.4	1 phr	3.0	0.9	4.1
Paste(7)					2 phr			

Table 8. Formulations for the experiment Monomer properties

Table 8에서 선행실험에 해당하는 모너머를 제외한 나머지는 모두 같은 비율로 제조하였고, 추가되는 모너머는 전체비율의 1%추가 시 1phr로 표시하였다. 모너머A는 4phr 첨가까지는 비저항의 상승 없이 경도가 개선되었지만 그 이상의 첨가는 현상성을 저해하고 비저항을 높여준다. 모너머B를 소량 첨가시 현상성이 개선되지만, 과량첨가시 비저항을 높여준다. 모너머C는 소량첨가시 접착력은 개선되지만 비저항이 상승한다.

(4) 광개시제 선정

자외선으로부터 라디칼을 발생시키는 광개시제는 모노머와 올리고머가 광중합하는데 필요한 에너지를 제공한다. 파우더 형태의 광개시제를 용제에 녹여서 사용했다. 감광성에 사용되는 UV램프가 한정된 파장영역만을

발산하기 때문에 UV램프의 파장에 맞는 광개시제를 사용하던지, 아니면 2종류 이상의 광개시제를 혼합하여 넓은 파장영역을 흡수할 수 있는 것이 좋다. 보통 250nm-450nm의 자외영역의 흡수대를 가지고 있고, 본 실험에서 사용한 광개시제는 Table 9와 같다.

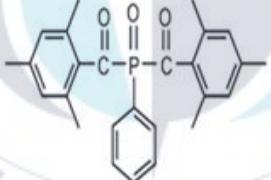
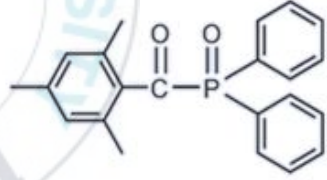
	Photo-initiator	
Material	I-819	TPO
Melting point(℃)	127~133	88~92
UV/VIS absorption peak(nm)	295, 370	295, 368, 380, 393
Apperance	Powder	Powder
Composition	IRGACURE 819 and IRGACURE 819 DW 	DAROCUR TPO 

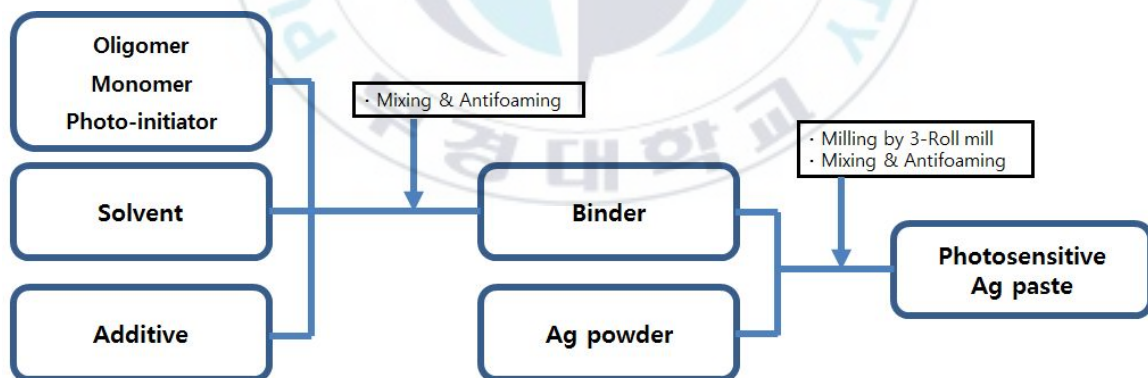
Table 9. The properties of Photo-initiator

나. 페이스트 제조

Paste	Ag	Oligomer			Monomer			Additive	Solvent	P.I
		A	B	C	A	B	C			
	73.3%	5.2%	0.4%	0.2%	2.0%	0.4%	0.4%	3.3%	13%	1.8%

Table 10. Fomulation of Ag paste

본 연구에서는 Table 10과 같은 조합비로 감광성 페이스트를 제조하였다. 제조 방법은 먼저 올리고머에 모너머와 용제, 첨가제 순으로 첨가하고, 교반탈포기(paste mixer, PDM-300, Daewha Tech Co., Ltd, Koera)를 이용해 교반공정(공전 1350rpm, 자전1200rpm) 3분과 탈포공정(공전 1200rpm, 자전100rpm)을 1분간 작동시켜 바인더를 제조한다. 이 바인더에 실버 파우더를 첨가한 후, 교반탈포 전에 핸드믹싱으로 바인더와 실버 파우더를 잘 혼합해준다. 교반공정 30초와 탈포공정 30초 후에 혼합물들의 분산을 위해 분산기인 3 Roll Mill(TRM-6.5, Kurong Yong Machinert Co., Ltd., Korea)을 사용하였다. 3 Roll Mill에서 온도 20℃를 유지하며 25mm/s의 속도로 5회 분산시킨다. 분산공정을 마친 페이스트는 다시 한번 교반공정 1분과 탈포공정 30초한 후 제조를 마무리하며, 페이스트의 안정화를 위해 하루 동안 Ball Mill을 돌려 방치한다. Figure 25는 위 과정을 모식화한 것이다.



- Mixing : Rotation 1350 rpm, Revoltion 1100 rpm (3min/1min)
- Antifoaming : Rotation 1200 rpm, Revoltion 100 rpm (1min/30sec)
- 3-Roll Mill : Temperature 20℃, 25mm/s (5times)

Figure 25. Manufacture process of Ag paste

다. 스크린 인쇄

본 연구에서 페이스트를 스크린 인쇄 하였고, 사용된 스크린판은 (주)한국무라가미社의 스테인레스 망사로 만들어진 500 mesh의 스크린판을 사용하였다. 인쇄패턴은 8×8 cm 민짜패턴이고, Table 11은 스크린인쇄판에 대한 정보이다. 사용한 스쿼지는 (주)한국무라가미社의 경도가 80인 스쿼지를 사용하였다.

Frame	Mesh	Tension		Mesh thickness	Emulsion thickness	Angle
550×550 cm	500	X	Y	24 μ m	8 μ m	22.5°
		1.08	1.07			

Table 11. Screen printing frame Information

일반 전도성 페이스트들은 인쇄막이 두꺼워지면 전도성이 좋아지지만, 감광성 페이스트 같은 경우는 너무 두꺼우면 UV광이 인쇄막의 아래 부분까지 투과를 못해 현상시 인쇄패턴의 탈락이 발생하게 된다. 너무 박막이면 현상-수세시 단선이 된다. 그래서 Table 12와 같은 조건으로 인쇄를 하였다.

Squeegee speed	Doctor speed	Squeegee pressure	Doctor pressure	Stop time	Clearance	Squeegee angle
70mm/s	30 mm/s	2.8 mm	0.02 mm	2.0 sec	2.5 mm	73°

Table 12. Screen printing conditions

라. 전열처리공정

전열처리공정의 목적은 인쇄된 페이스트의 용제증발에 있다. 전열공정은 UV노광전의 공정으로서 전기 전도도와 현상성에 큰 영향을 미친다. 전열처리공정의 온도를 너무 높이면 과열로 인해 페이스트의 조성물들이 열화를 입게 되고, 반대로 열이 부족하여 잔류 용제가 남으면 노광설비의 마스크를 오염시키고 UV경화에 방해를 준다. 전열처리공정은 완전한 건조가 아니라 겉부분만 건조될 수 있는 정도의 공정이 필요하다. 전열공정의 온도와 시간의 차이가 인쇄패턴에 어떠한 영향을 주는지 알아보는 것을 목적으로 한다. Figure 26은 전열처리공정시 사용한 기계이다.



Figure 26. Image of drying oven

마. UV노광공정

전열처리공정을 마친 인쇄물들은 UV노광공정으로 광중합반응을 일으켜 경화가 일어난다. 민짜인쇄된 인쇄물에 원하는 패턴을 경화시키기 위해서는 포토마스크가 필요하다. 일반적으로 사용되는 포토마스크 재질은

유리에 크롬으로 막이 형성되어있고, 네가티브 타입으로, 노광 시 빛을 받은 부분은 경화되고 노광을 받지 못한 부분은 현상시 제거된다. Table 13은 UV노광장치(MDA-400S-E)에 대한 설명이다.

Mask size	5 × 5 inch	
Substrate size	90~100 mm	
UV lamp	350W UV lamp (Maker : OSRAM or USHIO)	
Beam	Size	4.25 × 4.25 inch(over)
	Power	$\geq 25 \text{ mW/cm}^2$
	Uniformity	$\leq \pm 3\%$
Exposure method	Soft/Proximity	
Exposure time	0.1 ~ 6000 s (0.1 step)	
Wavelength	I-line (365nm) G-line (436nm) H-line (405nm)	

Table 13. UV exposure device (MDA-400S-E) Information

실험 시 광원의 세기는 일정하지만, 노광시간을 달리하여 노광량을 200~400 mJ/cm^2 로 조절하며 실험을 하였다.

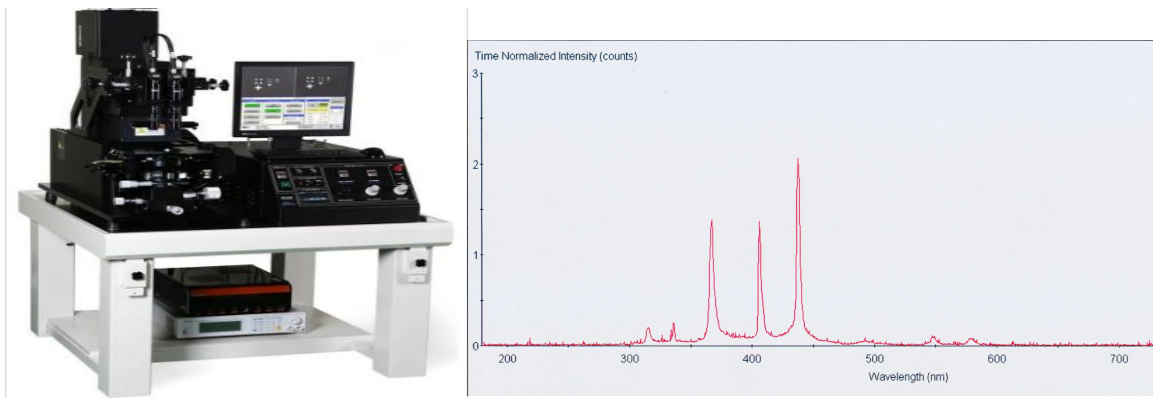


Figure 27. UV exposure device and the wavelength range of the exposure system

바. 현상-수세 공정

현상액은 노광되지 못한 페이스트의 패턴을 씻어 내리는데 목적이 있다. 현상액은 증류수에 Na_2CO_3 (탄산나트륨)를 0.25wt%를 60℃에서 용해하여 만든다. 페이스트의 모너머에는 카르복시기가 올리고머 보다 상대적으로 많이 존재한다. 페이스트 제조시 올리고머와 모너머는 골고루 분산되고 노광시 폴리머가 되지만 비노광시 모너머의 $-\text{COOH}$ 기에 의해 현상된다. 아래 식(3.1)은 현상시 일어나는 화학반응식이다.



현상액으로는 Na_2CO_3 외에 NaOH (수산화나트륨), KOH (수산화칼륨)등도 사용된다. 현상액의 pH농도는 10.5~11.5 사이의 알칼리 수용액이고, 현상온도는 25~30℃에서 스프레이로 현상을 실시하였다. 현상이 부족하면 비노광부의 패턴도 잔류하게 되고, 현상이 과하면 노광된 패턴이 현상되어 버린다. 현상을 마친 패턴들은 증류수로 수세공정을 가진다. 수세를 하

지 않으면 패턴에 잔류한 현상액이 패턴의 영향을 주게 된다. 수세공정을 통해 현상액을 씻어내는 공정이 필요하다.

사. 후열처리공정

후열처리공정은 본 건조라고도 말하며 혹시 남아있을 현상액과 증류수를 증발시키고 인쇄패턴을 완전히 경화하는데 목적이 있다. UV노광만 했을 때와 후열처리공정까지 했을 때의 차이는 접착력, 경도와 같은 막의 내구성이 다르다. 하지만 내구성에 좋다고 건조온도와 시간을 늘리면 안 된다. 가령 PET필름에 인쇄할시 PET필름은 150℃ 이상을 넘어가면 결정화 현상이 나타나 투명한 필름이 하얗게 변한다. 또한 건조가 과하면 오히려 기재와 패턴의 접착력이 나빠진다. 이처럼 막의 내구성을 위해 무조건 건조온도를 높이는 것은 옳지 않다. 그래서 후열처리공정의 온도와 시간의 차이가 인쇄패턴에 어떠한 영향을 주는지 알아보는 실험을 하였다.

2. 측정방법

가. 페이스트의 레올로지 측정

페이스트의 레올로지 특성은 레오미터(Rheometer, HAAKE Rheotress1, Thermo Fisher Scientific Inc., Germany)를 이용하여 측정하였다. 레오미터에 지름이 35mm인 티타늄 소재의 평행판 센서(P35 Ti L)를 장착하고, 항온조기를 이용하여 23℃의 온도를 유지시켜 온도에 따른 물성편차를 없애준다. 고정판과 센서판의 간격은 0.8mm로 설정한다. 점도 측정시 전단속도를 $0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 의 범위로 지정하여 60초동안 상승시키

며, 100s^{-1} 에 도달시 다시 $100\text{s}^{-1}\sim 0.1$ 의 범위로 60초 동안 하강시킨다. 각 전단속도에 대한 점도 값은 0.6초에 1개씩 측정되며 왕복 총합 200개의 점도 값이 측정된다.

동적점탄성인 G' (저장탄성률)와 G'' (손실탄성률)는 주파수(frequency)를 1.0 Hz 로 고정한 상태에서 전단 응력을 $0.1\sim 1000\text{ Pa}$ 를 가하여 총 50개의 G' 과 G'' 의 값중에서 Amplitude sweep으로 선형점탄성을 찾고, Frequency sweep으로 주파수 변화에 따른 G' 과 G'' 를 측정하였다.

나. 인쇄페턴의 비저항 측정

페이스트의 전기전도성 측정은 표면저항측정기(2002 Multimeter. KEITHLEY Instrument Inc., Japan)를 이용하여 4-point probe 방식으로 표면저항을 측정하였다. 같은 페이스트도 두께에 따라 표면저항이 다르다. 페이스트의 순수한 저항인 비저항을 구하기 위해 표면조도계(SJ-400. Mitutoyo. Japan)를 이용하여 측정하고, 비저항을 계산했다.

다. 인쇄페턴의 연필경도 측정

인쇄된 도막의 경도를 측정하기 위해 연필경도 평가를 진행하였다. 연필경도 측정법의 평가 기준은 ASTM D 3363이며, 사용되는 연필은 미쓰비시(Mitsubishi) 연필이다. 측정하기 전 연필심의 끝부분의 각이 90° 가 되도록 #400 사포로 문지르고 연필을 시료와 45° 가 되도록 기울인 다음 750g 의 하중을 가해준 상태에서 60mm/s 의 속도로 7초간 도막을 긁어 경도를 측정하였다. 경도가 약한 순으로 연필을 사용하고, 연필에 긁혔을 때, 측정을 중단한다. 긁히지 않는 연필중 경도가 가장 강한 연필이 시료

의 연필경도로 기록한다.

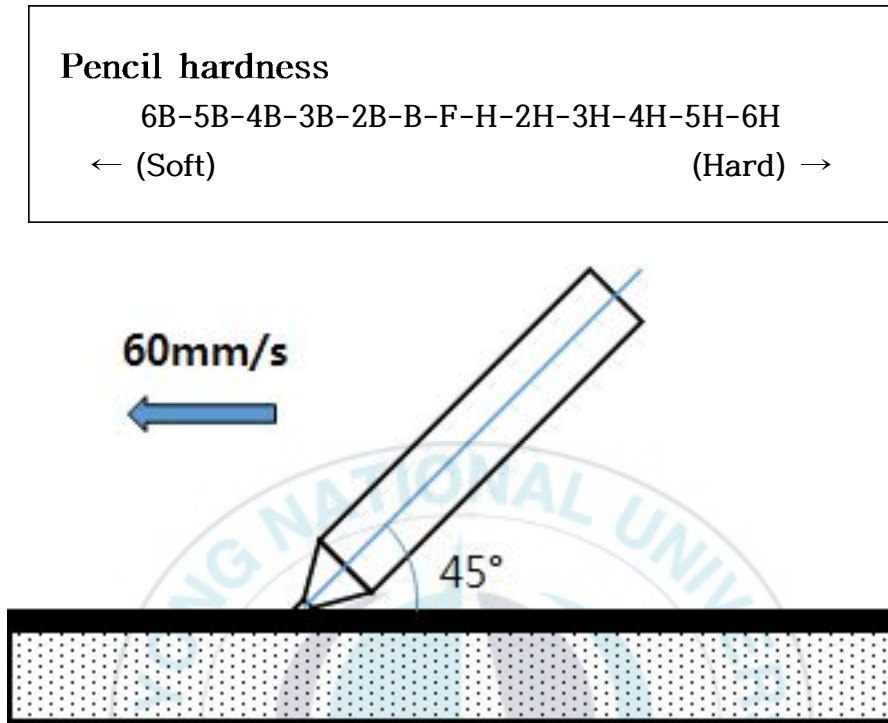


Figure 28. Pencil hardness measurement method

라. 인쇄페턴의 점착력 측정

감광성 실버 페이스트와 필름과의 부착성을 측정하기 위해 표면부착력 평가를 진행한다. 표면부착력 평가 기준은 ASTM D 3359이며, 시료 중앙에 직선으로 교차하는 평행선 11×11(가로×세로)를 긋고 그 위에 국제표준 테스트 테이프인 3M 610-1PK를 붙였다 문지른 후 때면서 시료면이 떨어지는 정도를 등급으로 나타내어 평가한다.

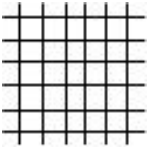
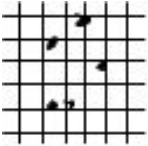
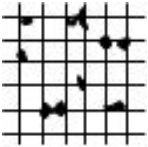
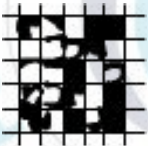
Coating peeling degree			ASTM class
1		0%	5B
2		5% under	4B
3		5~15%	3B
4		15~35%	2B
5		35~65%	1B
6		65% exceed	0B

Table 14. ASTM D 3359 evaluation reference

IV. 결과 및 고찰

1. 감광성 실버 페이스트의 점도와 점탄성 결과

감광성 실버 페이스트를 제조하여 레오미터를 이용하여 점도와 점탄성을 측정하여 얻어진 결과를 Figure 29에 나타냈다. Figure 29를 통해 전단속력(Shear rate)이 증가함에 따라서 점도가 감소함을 알 수 있다. 임의 전단속력에 따라 측정된 점도는 아래 Table 15에 나타내었다.

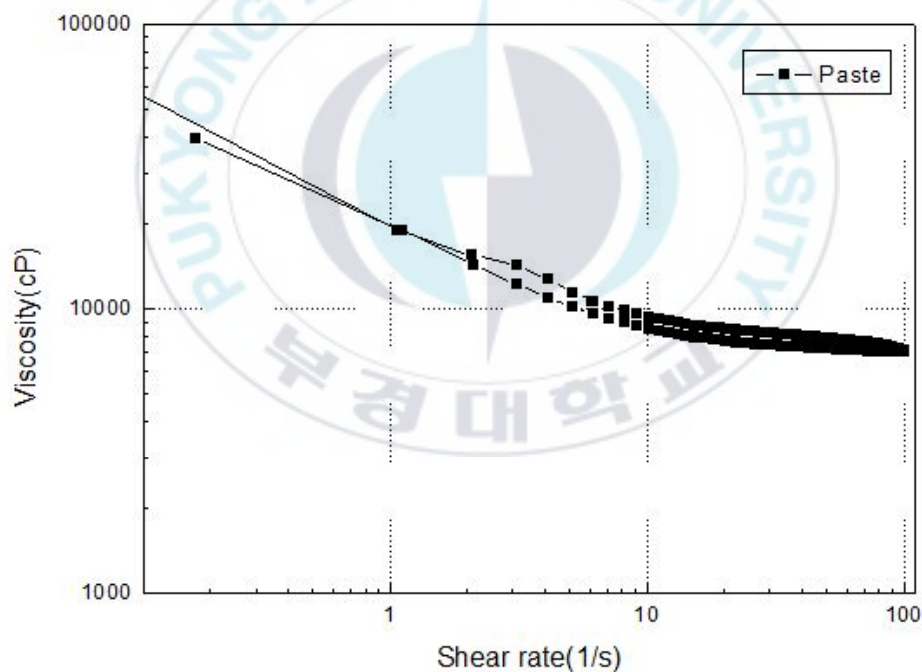


Figure 29. Viscosity of the shear rate graph

Shear rate(s^{-1})	1	5	10	50	100	T.I(5/50)
Viscosity(cP)	22245	11569	9369	7876	7117	1.46

Table 15. Viscosity of the shear rate and Thixotropy Index

전단속력이 $1 s^{-1}$ 일 때는 전단속력이 충분히 빠르지 못하기 때문에 같은 페이스트를 측정하더라도 다른 점도값을 갖는 경우가 많다. 그래서 전단속력이 $5 s^{-1}$ 일 때를 페이스트의 초기점도로 한다. 그리고 스크린인쇄로 예를들면 망사에 올려진 페이스트는 인쇄압을 받으면 망사의 오프닝을 통과한다. 그때의 전단속력은 $100 s^{-1}$ 이다. 그래서 망사를 통과하지 못하는 $5 s^{-1}$ 의 점도와 망사를 통과하는 $100 s^{-1}$ 의 중간인 $50 s^{-1}$ 의 점도를 페이스트의 점도로 하였다.

스크린인쇄용 페이스트의 점도가 20,000 cP임을 감안하면 점도가 7876 cP는 낮은 편에 속한다. 감광성용 페이스트는 후막이 필요하지 않고, 점도가 낮아야 인쇄시 인쇄표면이 평탄하기 때문에 낮은 점도의 페이스트를 사용한다. 텍소트로피 인덱스(T.I)는 페이스트의 회복률을 수치화한 값이다. 초기점도와 페이스트의 점도를 나누어 구한 값으로 수치가 높으면 회복률이 빨라 후막을 얻을 수 있지만 표면은 평탄하지 못하고, 수치가 낮으면 회복률은 느려 후막을 얻을 수 없지만 평탄한 표면을 얻을 수 있다. 일반적으로 페이스트의 T.I는 1이하로 나오지 않기 때문에 1.46은 낮은 편에 속한다.

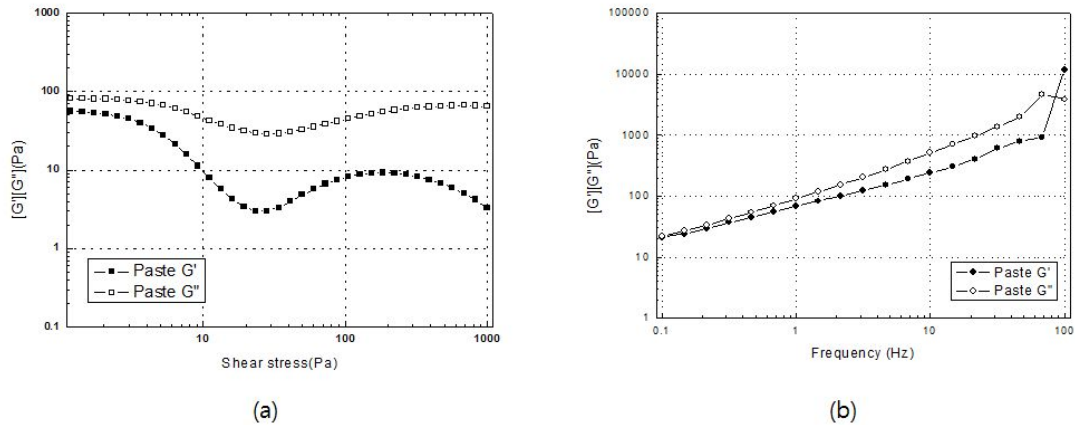


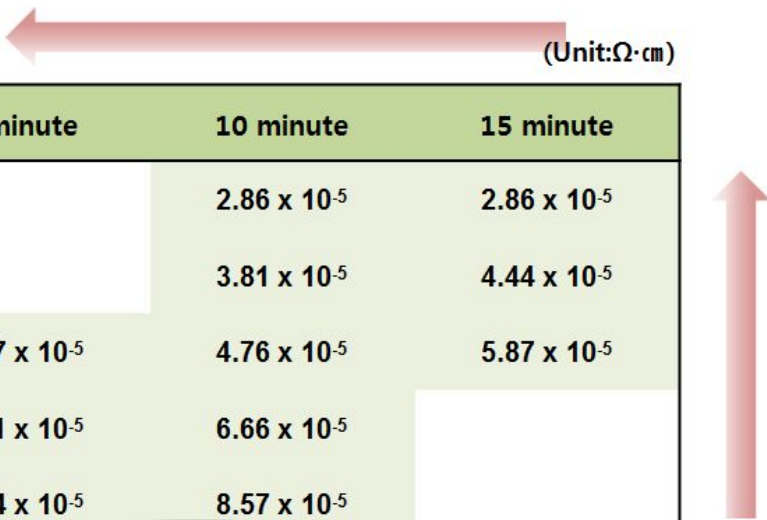
Figure 30. Amplitude sweep graph and Frequency sweep graph

Figure 30(a)는 페이스트의 선형점탄성 구간을 알아내기 위해 주파수를 고정하고 온도는 23℃에서 전단응력을 0.1~1000 Pa의 변화에 대한 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')를 측정한 그래프이다. 그 결과 전단응력이 1.162 Pa일 때 선형점탄성 값을 가졌다. 전단응력을 1.162 Pa로 고정하고 온도는 23℃에서 주파수를 0.1~100 Hz의 변화를 주었을 때 저장탄성률과 손실탄성률을 구한 그래프가 Figure 30(b)이다. 그래프에서 보이듯이 손실탄성률이 저장탄성률보다 높은 것을 알 수 있다. 페이스트는 흐름성이 크고, 인쇄시에 회복률이 느리다는 것을 간접적으로 알 수 있다.

2. 전열처리공정에 따른 전기 전도성 및 현상성 결과

기존 전열처리공정인 90℃ 10분을 기준으로 Tabel 14의 온도와 시간의 조건으로 전열처리공정을 실시하였다. 70℃ 5분과 80℃ 5분은 온도와 시간이 너무 짧아 용제증발이 안될 것 같아 실험에서 제외시키고 100℃ 15분과 110℃ 15분은 과열로 인한 열화가 우려되어 실험에서 제외하였다. 건조 후 노광량은 300 mJ/cm²으로, 후열공정은 140℃ 30분으로 고정하여

전도성과 현상성을 측정하였다.

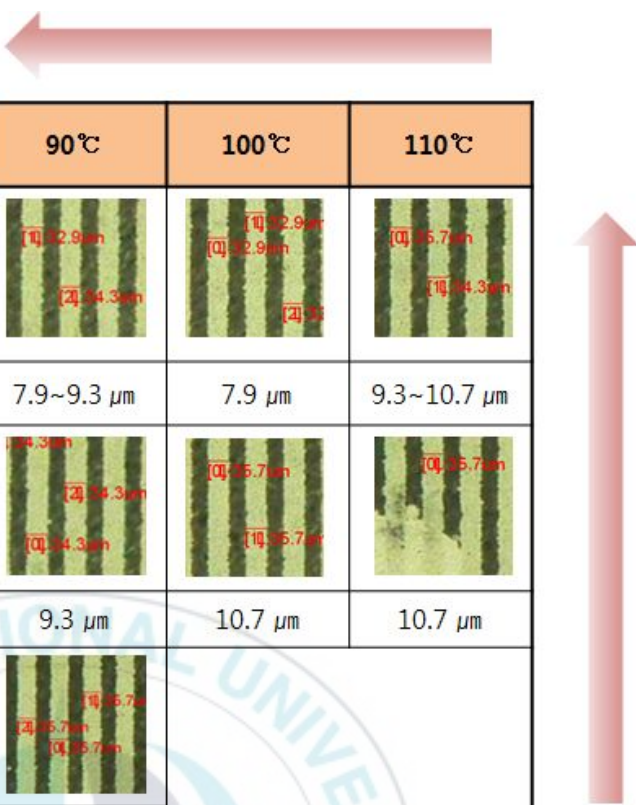


	5 minute	10 minute	15 minute
70°C		2.86×10^{-5}	2.86×10^{-5}
80°C		3.81×10^{-5}	4.44×10^{-5}
90°C	3.17×10^{-5}	4.76×10^{-5}	5.87×10^{-5}
100°C	3.81×10^{-5}	6.66×10^{-5}	
110°C	4.44×10^{-5}	8.57×10^{-5}	

(Unit: $\Omega \cdot \text{cm}$)

Table 16. Specific resistance results of the pre-heating

Table 16을 보면 전열처리공정에 따른 전기전도성 결과는 전열처리공정의 차이에 따라 전도성이 각각 다른 결과 값이 나온 것을 알 수 있다. 전도성 결과는 70°C 10분과 15분에서 $2.86 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 비저항이 가장 낮았고, 그 다음으로 90°C 5분이 $3.17 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 낮았다. 전도성 결과는 일정한 방향성을 나타냈는데 온도가 낮을수록, 시간이 짧을수록 저항이 낮았다.



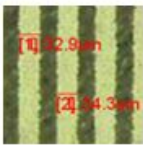
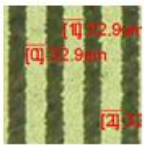
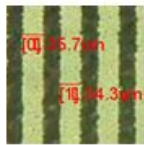
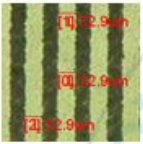
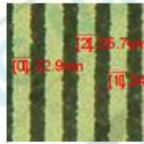
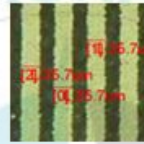
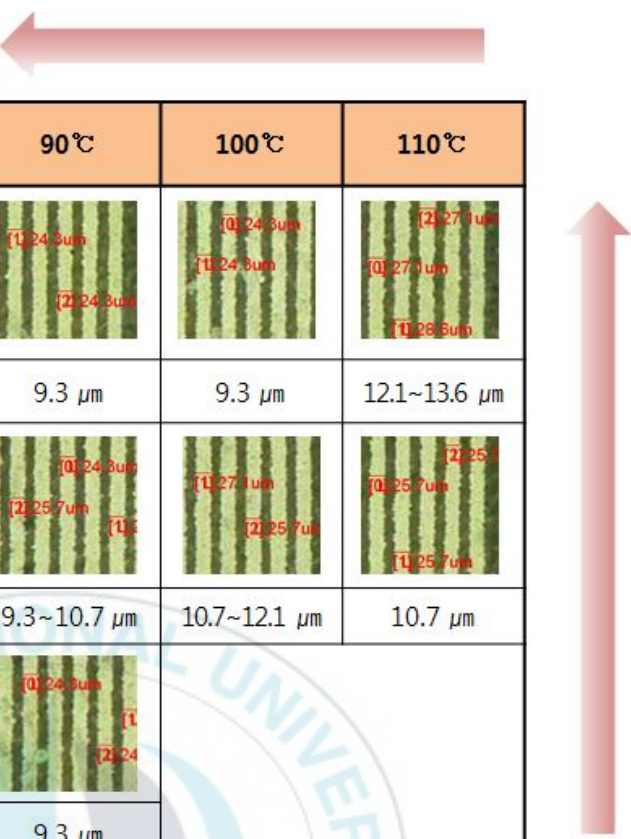
	70℃	80℃	90℃	100℃	110℃
5 min			 [10] 32.9μm [24] 34.3μm	 [10] 32.9μm [24] 35.7μm	 [10] 35.7μm [24] 34.3μm
			7.9~9.3 μm	7.9 μm	9.3~10.7 μm
10 min	 [10] 32.9μm [24] 34.3μm	 [10] 34.3μm [24] 34.3μm	 [10] 34.3μm [24] 34.3μm	 [10] 35.7μm [24] 35.7μm	 [10] 35.7μm
	7.9~9.3 μm	9.3 μm	9.3 μm	10.7 μm	10.7 μm
15 min	 [10] 32.9μm [24] 32.9μm	 [10] 35.7μm [24] 32.9μm	 [10] 35.7μm [24] 35.7μm		
	7.9 μm	7.9~10.7 μm	10.7 μm		

Table 17. Developing performance the result of 25μm pattern according to the pre-heating step

Table 17은 전열처리공정에 따른 25μm 패턴의 현상성을 나타낸다. 패턴 사진 밑의 수치는 25μm로 인쇄했을 때 패턴이 늘어난 정도를 나타낸다. 건조시간과 온도가 짧을수록 패턴의 퍼짐이 작은 것을 알 수 있고, 건조 시간과 온도가 길수록 패턴이 퍼짐이 크고 현상이 제대로 되지 못한 곳도 있었다. 본 실험은 미세패턴의 형성을 목적으로 한 것이 아니라 공정에 따른 특성변화를 확인하는 것이기에 패턴의 늘어난 정도가 다소 크다. 실버의 종류만 바뀌어도 선폭의 현상성은 2~3μm로 인쇄할 수 있지만 기술보안을 위해 다른 종류의 실버파우더를 사용하여 실험을 하였다.



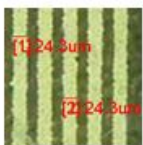
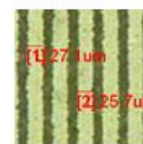
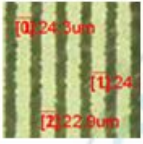
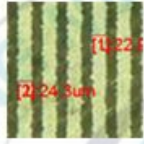
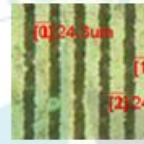
	70℃	80℃	90℃	100℃	110℃
5 min			 (1) 24.3μm (2) 24.3μm	 (0) 24.3μm (1) 24.3μm	 (2) 27.1μm (0) 27.1μm (1) 28.8μm
			9.3 μm	9.3 μm	12.1~13.6 μm
10 min	 (2) 24.3μm (0) 24.3μm (1) 24	 (2) 22.9μm (1) 22.9μm	 (0) 24.3μm (2) 25.7μm (1) 25	 (1) 27.1μm (2) 25.7μm	 (2) 25.7 (0) 25.7μm (1) 25.7μm
	9.3 μm	7.9 μm	9.3~10.7 μm	10.7~12.1 μm	10.7 μm
15 min	 (0) 24.3μm (1) 24 (2) 22.9μm	 (1) 22.9 (2) 24.3μm	 (0) 24.3μm (1) 24 (2) 24		
	7.9~9.3 μm	7.9~9.3 μm	9.3 μm		

Table 18. Developing performance the result of 15μm pattern according to the pre-heating step

Table 18은 전열처리공정에 따른 15μm 패턴의 현상성을 나타낸다. 25μm 패턴과 15μm을 비교했을 때 70℃ 10분과 15분, 80℃ 10분, 90℃ 5분이 패턴의 퍼짐이 적은 것을 알 수 있었고, 온도가 낮을수록, 시간이 짧을수록 현상성이 좋았다. 노광하기 전에 아무리 시간이 짧더라도 100℃, 110℃에서 건조하는 것은 열화로 인해 페이스트의 조성물의 영향을 주었다. 전도성과 현상성을 고려하여 70℃ 10분과 15분, 90℃ 5분의 전열처리공정으로 UV노광량 실험을 실시하였다.

3. UV노광량에 따른 전기전도성 및 현상성 결과

노광은 감광성 페이스트를 감광시키는 것을 말하며, 광원의 세기(조도)와 노광시간으로 결정된다. 일반적으로 아래의 식(4.1)으로 나타낸다.

$$\begin{aligned}\text{조도} &= \text{W/cm}^2 = \text{J/cm}^2 \cdot \text{sec} \\ \text{노광량} &= \text{J/cm}^2 \cdot \text{sec} \times \text{sec} = \text{J/cm}^2\end{aligned}\quad (4.1)$$

조도나 시간을 조절하면 노광량이 달라진다. 노광기의 조도는 18 mW/cm²이며, 시간을 조절하여 200, 300, 400 mJ/cm²의 노광량으로 실험을 하였다. 선행 실험에서 전도성과 현상성이 상대적으로 우수한 공정 3가지(70℃ 10분과 15분, 90℃ 5분)와 2가지(70℃ 5분과 80℃ 5분)를 추가하여 실험을 하였다. 2가지를 추가한 이유는 선행실험에서 90℃보다 낮은 전열처리공정에서 비저항이 낮았고 시간이 짧을수록 비저항과 현상성이 개선되었던 것을 고려하여 추가하게 되었다. 후열공정은 140℃ 30분으로 고정하였고, 비저항결과는 Table 19와 같다.

(Unit:Ω·cm)

		200 mJ/cm ²	300 mJ/cm ²	400 mJ/cm ²
70℃	5 min	2.70 x 10 ⁻⁵	2.54 x 10 ⁻⁵	2.22 x 10 ⁻⁵
	10 min	3.49 x 10 ⁻⁵		3.33 x 10 ⁻⁵
	15 min	3.81 x 10 ⁻⁵		2.86 x 10 ⁻⁵
80℃	5 min	3.49 x 10 ⁻⁵	3.65 x 10 ⁻⁵	3.17 x 10 ⁻⁵
90℃	5 min	4.28 x 10 ⁻⁵		3.17 x 10 ⁻⁵

Table 19. Specific resistance results of the UV light intensity

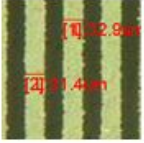
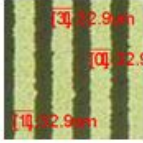
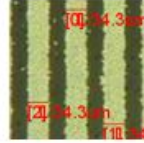
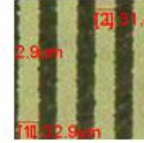
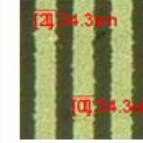
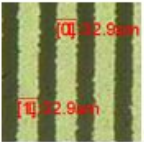
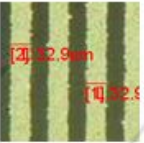
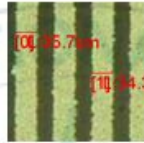
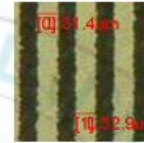
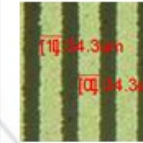
	70℃			80℃	90℃
	5 min	10 min	15 min	5 min	5 min
200 mJ/cm ²					
	6.4~7.9 μm	7.9 μm	9.3 μm	6.4~7.9 μm	9.3~10.7 μm
300 mJ/cm ²					
	7.9 μm				
400 mJ/cm ²					
	7.9 μm	9.3~10.7 μm	9.3~10.7 μm	6.4~7.9 μm	9.3 μm

Table 20. Developing performance the result of 25μm pattern according to the UV light intensity

Table 20은 노광량에 따른 25μm 패턴의 현상성을 나타낸다. 전체적으로 노광량이 많을수록 패턴이 퍼짐이 크다. 앞의 비저항 결과를 보면 노광량이 많을수록 낮았는데 패턴의 현상성을 보아 경화된 인쇄패턴이 현상-수세과정에서 더 두껍게 남았기 때문이다. Table 21은 노광량에 따른 15μm 패턴의 현상성을 나타낸다. 200 mJ/cm²에서는 패턴이 깊은 곳 까지 침투하지 못하여 내부 경화가 이루어지지 않아 현상-수세과정에서 패턴이 탈락하였고, 400 mJ/cm²에서는 과하게 노광되어 패턴이 퍼짐이 크게 되었다. UV광은 포토마스크의 미세패턴의 틈을 통과하면서 회절이 발생하게 되고, 주변부에 영향을 주게 된다. 거기다 노광시간이 길어지면서 원하는 부분보다 더 넓게 감광이 되었고 패턴은 퍼짐이 크게 된다.

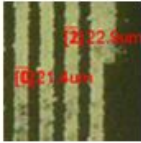
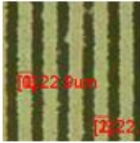
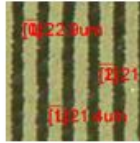
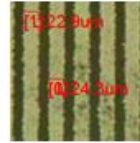
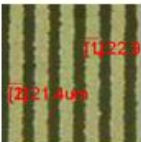
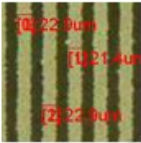
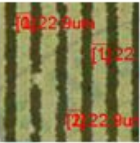
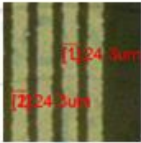
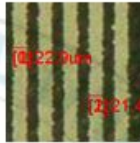
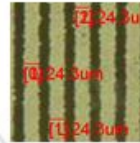
	70℃			80℃	90℃
	5 min	10 min	15 min	5 min	5 min
200 mJ/cm ²					
	6.4~7.9 μm	7.9 μm	7.9~9.3 μm	6.4~7.9 μm	7.9~9.3 μm
300 mJ/cm ²					
	6.4~7.9 μm				
400 mJ/cm ²					
	6.4~7.9 μm	7.9 μm	9.3 μm	6.4~7.9 μm	9.3 μm

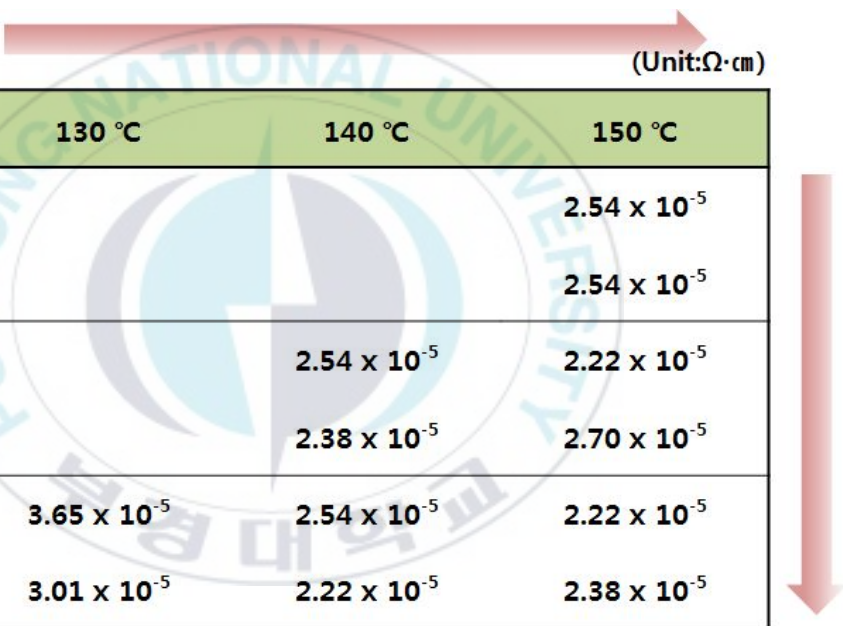


Table 21. Developing performance the result of 15μm pattern according to the UV light intensity

비저항 결과는 70℃ 5분 200, 300, 400 mJ/cm²에서 각각 2.70×10^{-5} Ω·cm, 2.54×10^{-5} Ω·cm, 2.22×10^{-5} Ω·cm로 가장 낮았다. 또한 노광량에서는 70℃ 5분 200 mJ/cm²에서 탈락이 발생한 것을 제외하면 300, 400 mJ/cm²에서 가장 현상성이 좋았다. 비저항과 현상성을 고려하여 70℃ 5분 전열처리공정으로 300, 400 mJ/cm²에서 UV노광을 하여 후열처리공정을 실시하였다.

4. 후열처리공정에 따른 전기 전도성 및 접착성, 연필경도 결과

선행 실험에서 전도성과 현상성이 상대적으로 우수했던 70℃ 5분 전열 건조하고 노광량이 300, 400 mJ/cm²인 패턴을 가지고, 후열공정의 온도와 시간의 차이가 인쇄패턴에 어떠한 영향을 주는지 알아보는 실험을 하였다. 이번 실험은 기존 후열처리공정인 140℃ 30분을 기준으로 온도는 130~150℃ 범위에서 건조시간은 15~30분으로 실험계획을 세웠다.



		130 °C	140 °C	150 °C
15분	300 mJ/cm ²			2.54×10^{-5}
	400 mJ/cm ²			2.54×10^{-5}
20분	300 mJ/cm ²		2.54×10^{-5}	2.22×10^{-5}
	400 mJ/cm ²		2.38×10^{-5}	2.70×10^{-5}
30분	300 mJ/cm ²	3.65×10^{-5}	2.54×10^{-5}	2.22×10^{-5}
	400 mJ/cm ²	3.01×10^{-5}	2.22×10^{-5}	2.38×10^{-5}

Table 22. Specific resistance results of the post-heating

비저항은 온도가 높을수록, 시간이 길수록 낮았으며, 150℃ 20분, 30분에서 각각 2.22×10^{-5} Ω·cm으로 가장 낮은 비저항을 얻었다. 300 mJ/cm²보다 400 mJ/cm²이 비저항이 낮게 나왔는데, 이는 노광된 부분이 넓어 패턴의 퍼짐이 크기 때문이다.

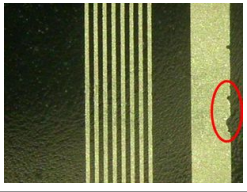
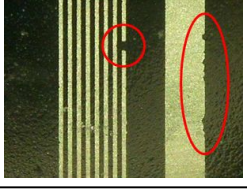
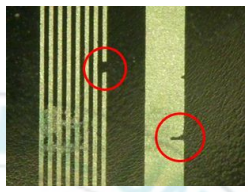
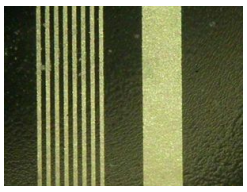
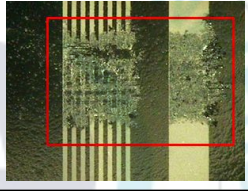
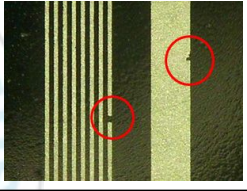
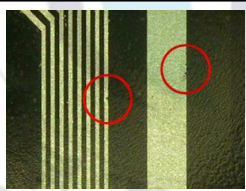
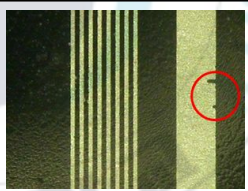
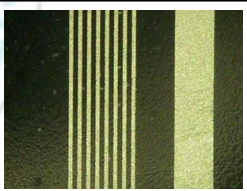
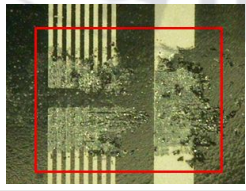
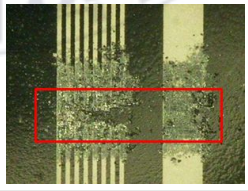
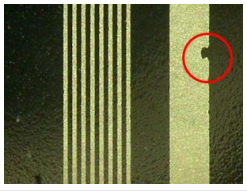
		130 ℃	140 ℃	150 ℃
15min	300 mJ/cm ²			
	400 mJ/cm ²			
20min	300 mJ/cm ²			
	400 mJ/cm ²			
30min	300 mJ/cm ²			
	400 mJ/cm ²			

Table 23. Pencil hardness test in 3B

연필경도를 측정할 때 민무늬패턴은 모두 6H가 나왔지만 선패턴은 3B~4B정도가 나왔다. Table 23은 연필강도 3B에서 선폭(Line/Space)이 35/45인 패턴을 굽었을 때 광학현미경으로 촬영한 결과 값이다. 150℃ 20분 300 mJ/cm²와 150℃ 30분 300 mJ/cm²이 3B가 나왔고 그 외는 다 굽혔다.

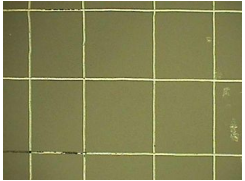
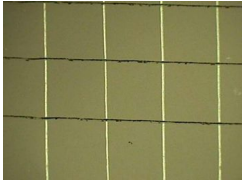
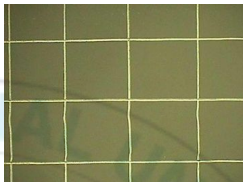
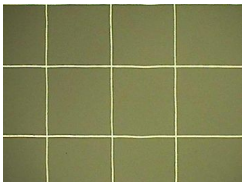
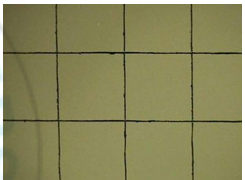
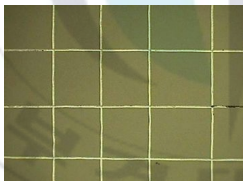
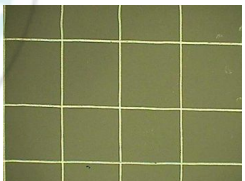
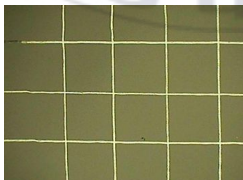
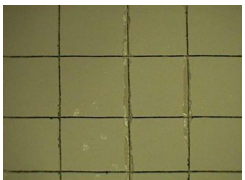
		130 ℃	140 ℃	150 ℃
15min	300 mJ/cm ²			
	400 mJ/cm ²			
20min	300 mJ/cm ²			
	400 mJ/cm ²			
30min	300 mJ/cm ²			
	400 mJ/cm ²			

Table 24. Pictures of after the surface adhesion test

접착력 측정에서는 모두 통과했고, 광학현미경으로 표면을 관찰하였다. Table 24에서 150℃ 300 mJ/cm²과 150℃ 400 mJ/cm²를 비교했을 때, 검은 선이 보이는데 이것은 크로스 커팅(Cross Cutting)시 칼집 홈에 깨진

패턴 부스러기가 들어가서 생긴 것으로 보인다. 전도성, 연필경도, 접착력을 고려했을 때 150℃ 20분 300 mJ/cm²과 150℃ 30분 300 mJ/cm²이 가장 우수했다. 하지만 양상성을 고려하면 150℃ 20분 300 mJ/cm²이 가장 좋은 조건이다.



V. 결 론

감광성 페이스트의 공정조건에 따른 물성특성을 연구하기 위해 감광성 페이스트를 한 가지로 고정한 후 실험을 하였다. 스크린 인쇄 후, 전열처리공정, UV노광공정, 후열처리공정 순으로 각각 조건을 변화시키며 그에 따른 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 전열처리공정에 따른 비저항 결과는 각 공정 조건에 따라 다르게 나온 것으로 전열처리공정이 비저항에 영향을 준다는 사실을 알게 되었다. 비저항 결과는 일정한 방향성을 가졌는데 온도가 낮을수록, 시간이 짧을수록 비저항이 낮았다. 본 실험에서는 70℃ 10분과 15분에서 $2.86 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 낮았고, 90℃ 5분에서 $3.17 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 가 나왔다. 현상성 결과 역시 온도가 낮을수록, 시간이 짧을수록 현상성이 좋았다. 현상성 결과는 25 μm 패턴과 15 μm 을 비교했을 때, 70℃ 10분과 15분, 80℃ 10분, 90℃ 5분이 패턴의 퍼짐이 적은 것을 알 수 있다.

2. UV노광량에 따른 비저항 결과는 70℃ 5분 200, 300, 400 mJ/cm^2 에서 각각 $2.70 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, $2.54 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, $2.22 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 낮았다. 같은 UV노광량이라도 전열처리공정조건에 따라 비저항결과는 다르지만 전체적으로 비저항 결과는 UV노광량이 커질수록 낮았다. 200 mJ/cm^2 에서는 패턴은 깊은 곳까지 침투하지 못하여 내부경화가 이루어지지 않아 현상-수세공정에서 패턴이 탈락하였고, 400 mJ/cm^2 에서는 과하게 노광되어 현상성에 영향을 주게 되고, 그로인해 패턴이 퍼지게 되었다. 그 결과 UV노광량이 많을수록 비저항이 낮게 나오게 되었다. UV노광량이 많을수록 패턴이 퍼지는 이유 중 하나는 빛이 포토마스크의 미세패턴을 통과하

면서 회절이 발생하게 되고, 주변부에 영향을 주었기 때문이다. 본 실험에서 UV노광량은 일정한 조도에서 노광시간을 조절하여 원하는 노광량을 얻는다. 그래서 노광량이 많아지면 노광시간이 길어지고 원하는 영역보다 더 넓게 감광이 되었기 때문에 패턴이 퍼지게 된다.

3. 후열처리공정에서 비저항은 온도가 높을수록, 시간이 길수록 높았으며, 150℃ 20분, 30분에서 각각 $2.22 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 가장 낮은 비저항을 얻었다. 300 mJ/cm²보다 400 mJ/cm²이 비저항이 낮게 나왔는데, 이는 노광된 영역이 넓어 패턴의 퍼짐이 크기 때문이다. 연필경도를 측정할 때 민무늬패턴은 모두 6H가 나왔지만, 선패턴은 3B~4B가 나왔다. 150℃ 20분 300 mJ/cm²와 150℃ 30분 300 mJ/cm²에서 연필경도 3B가 나왔고, 나머지는 4B가 나왔다. 접착력 측정에서는 탈락된 패턴은 없었지만, 150℃ 400 mJ/cm²에서 크로스 커팅하고 패턴을 광학현미경으로 보았을 때 커팅된 부분이 빛이 통과하지 못해 어두운 것을 볼 수 있다. 이것은 크로스 커팅할 때, 칼집 홈에 깨진 패턴 일부가 들어가서 생긴 것으로 보인다. 150℃ 300 mJ/cm²의 경우와 비교했을 때, 400 mJ/cm²에서는 과경화로 인해 패턴이 부서진 것으로 보인다. 전도성, 연필경도, 접착력을 고려했을 때 150℃ 20분 300 mJ/cm²과 150℃ 30분 300 mJ/cm²이 가장 우수했다. 하지만 양상성까지 고려한다면 150℃ 20분 300 mJ/cm²이 가장 좋은 후열처리공정 조건이다.

위의 3가지 결론으로부터 전열처리공정 70 ℃ 5분, UV노광량 300 mJ/cm², 후열처리공정 150 ℃ 20분의 조건이 비저항, 현상성, 접착성, 경도에서 가장 우수함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] 이재형, 태양전지 개발동향 및 향후 전망, 한국정밀공학회지, Vol 25, No. 10, pp 7-22, (2008).
- [2] 권지인, 원임순 (2008), “터치스크린 패널 시장 현황 및 국내업체에 대한 시사점”, 정보통신정책 Vol 20, No. 13.
- [3] 알앤디비즈(2005), “플렉시블 디스플레이 기술 및 업체동향”, 알앤디비즈, p5~7.
- [4] 남산. "LTCC 내장형 미세 라인 인덕터 구현을 위한 감광성 Ag Paste 조성에 관한 연구", 한국세라믹학회지, 44, 1 (2007): 157-161.
- [5] Dong-Jin Kim, Young-Shin Kim, Sung-Bin Mim, Su-Yong, Nam, "A Studies on the Characteristics of Reliability Test by Touch Screen Ag Pastes", J. of Korean Society for Imaging Science & Technology, 18(1), 1 (2012).
- [6] 박정훈, 남수용, "CNT종류와 함량에 따른 터치패널 Ag paste의 물성비교", 한국화상학회 학술논문집, 40, 50 (2013).
- [7] 송재형. "터치 패널용 Ag Paste의 물성연구", 한국화상학회지, 56-57 (2011).
- [8] 김동진. "전도성필러 함량에 따른 스크린인쇄용 전도성 Paste의 물성연구." 한국화상학회지 (2011): 58-50.
- [9] 장아람. "Ag powder 종류에 따른 UV 경화형 Ag paste의 물성연구." 한국화상학회지 (2011): 61-63.
- [10] A-Ram Lee, In-Young Kim, Kwang-Young, Su-Yong Nam, Young-Man Choi, Quantitative Measurement of Ink-Blanket Adhesion for Contact Transfer Printing Inks, International J. of Precision Engineering and manufacturing, 16(1), 151 (2015).
- [11] Lee, T. M., Han, H. S., Kim, B., Kwak, S. W., Noh, J. H., and Kim, I., Roll Offset Printing Process based on Interface Separation for Fine and Smooth Patterning, Thin Solid Films, 548, 566 (2013).

- [12] 고명중, 안석출, 남수용, Ag Powder특성에 따른 저온건조형 Gravure offset Ag Paste 물성연구, 한국화상학회 학술대회 논문집, 39, 20 (2013).
- [13] 남수용. "터치패널용 Ag Paste 제조기술 및 전극 패터닝 기술." 한국화상학회지(2013): 3.
- [14] 정병호. "TSP용 감광성 실버페이스트의 패턴 물성연구." 한국화상학회지 (2013): 35-38.
- [15] Suck-Chul Ahn, Su-Yong, Nam, Byung-Ho Jeong, A Study on the Pasttern Properties of the Photosensitive Silver Paste for TSP, 19(4), 47 (2013).
- [16] 정현욱, 김성빈, 남수용, 미세패턴 형성을 위한 Ag Powder특성에 따른 감광성 Ag paste의 물성연구, 한국화상학회 학술대회 논문집, 39, 14 (2013).

