



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

스트레처블 필름에 적용 가능한  
실버페이스트 연구



부 경 대 학 교 대 학 원

인 쇄 공 학 과

권 보 석

공 학 석 사 학 위 논 문

스트레처블 필름에 적용 가능한  
실버페이스트 연구

지도교수 남 수 용

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2019년 02월

부 경 대 학 교 대 학 원

인 쇄 공 학 과

권 보 석

권보석의 공학석사 학위논문을 인준함.

2019년 02월 22일



위 원 장 이학박사 김 창 우 (인)

위 원 공학박사 오 필 건 (인)

위 원 공학박사 남 수 용 (인)

# 목 차

목차 .....	i
List of Fig. ....	iv
List of Tables .....	vi
Abstract .....	vii
I. 서 론 .....	1
II. 배경 이론 .....	3
1. 인쇄전자 .....	3
2. 전도성 페이스트 .....	5
가. 전도성 페이스트의 구성성분 .....	7
(1) 금속 파우더 .....	7
(2) 바인더 .....	7
(3) 용제 .....	8
(4) 첨가제 .....	8
나. 전도성 페이스트 분산 기술 .....	9
다. Percolation point 및 Percolation curve .....	10
3. 스트레처블 기관 .....	11
가. 스트레처블 기관 재료의 요구 특성 .....	12
(1) 형태안정성 .....	12
(2) 열전도성 .....	14
(3) 표면특성 .....	15
(4) 투과성 .....	15
(5) 광특성 .....	16

(6) 가격 경쟁력 .....	16
나. 스트레처블 기판 기술 .....	17
(1) Wavy structure .....	18
(2) Porous mesh structure .....	18
(3) Stretchable substrate .....	20
4. 스트레처블 전극 기술 .....	21
가. 금속 나노와이어 전극 .....	21
나. 그래핀 전극 .....	22
다. PEDOT:PSS .....	22
라. 탄소나노튜브 전극 .....	23
III. 실험 .....	25
1. 실버페이스트용 시료 .....	25
가. Ag 파우더 .....	25
나. 바인더 .....	26
다. 용제 .....	27
2. 필름용 시료 .....	27
가. 연질 우레탄 .....	27
나. 코팅 바인더 .....	28
3. 페이스트 및 필름 제조 .....	29
가. 페이스트 제조 방법 및 구성 .....	29
나. 필름 제조 방법 및 구성 .....	30
4. 측정 및 분석 .....	32
가. 레오로지 특성 평가 .....	32
나. DSC 측정 .....	33
다. 인장특성 측정 .....	33

라. 스크린 인쇄조건 및 전도성 패턴의 인쇄성 평가 .....	34
마. 접착력 및 연필경도 측정 .....	36
바. 광학현미경 측정 .....	37
사. 신축에 따른 전도성 평가 .....	38
IV. 결과 및 고찰 .....	39
1. 실버페이스트의 점도와 점탄성 결과 .....	39
2. 실버페이스트 및 3종류의 바인더 DSC 결과 .....	41
3. 인장특성 측정 결과 .....	43
4. 전도성 패턴의 인쇄성 평가 결과 .....	44
5. 접착력 및 연필경도 측정 결과 .....	46
6. 광학현미경 측정 결과 .....	48
7. 신축에 따른 전도성 평가 결과 .....	49
V. 결    론 .....	52
참고문헌 .....	54

## List of Fig

- Fig 1. Comparison of photo lithography process and printing process
- Fig 2. Printed Electronics Outlook
- Fig 3. Three step of dispersion process
- Fig 4. Percolation point of percolation curve
- Fig 5. Rigid, flexible, and stretchable displays based on glass substrate, flexible substrate and stretchable substrates
- Fig 6. The flexural type of the flexible display
- Fig 7. The thermal conductivity values of the various substrate materials
- Fig 8. Process for manufacturing flexible electronic equipment using roll-to-roll process
- Fig 9. Fabrication of the porous electrode with steam etching
- Fig 10. Schematic diagram showing the initial electrical connections and disconnection
- Fig 11. SEM images of fracture of porous PU substrate and PPy/PU elastomer
- Fig 12. Schematic representation shows the fabrication steps of AgNWs/PU electrode
- Fig 13. Schematic diagram representing the morphology of a typical PEDOT:PSS film and stretchable PEDOT film
- Fig 14. CNT-TFTs fabricated using a roll-to-plate printing process for applications in E-skin
- Fig 15. The SEM image of Ag powders
- Fig 16. Fabrication of Ag paste
- Fig 17. Coating machine
- Fig 18. Transparent urethane film

- Fig 19. The SEM image of Substrate
- Fig 20. Rheology measuring equipment-Rheoscope 1
- Fig 21. Micro Material Testing Machine & Stress test sample
- Fig 22. Screen printing machine &Screen printing frame
- Fig 23. Stretching test samples
- Fig 24. Pencil hardness tester
- Fig 25. Optical Micro scope
- Fig 26. Stretching test machine
- Fig 27. Viscosity of the shear rate graph
- Fig 28. Amplitude sweep of paste
- Figure 29. DSC results of binder and Ag paste cured for 10min at 130°C
- Fig 30. Stress & Strain curves of the polyester masking layer/PU substrate film
- Fig 31. Screen printing frame
- Fig 32. Adhesion results of silver pastes
- Fig 33. Pencil hardness results of Ag paste
- Fig 34. Resistance changes due to the increased strain-1
- Fig 35. Resistance changes due to the increased strain-2

# List of Tables

Table 1. Printed Electronics Applicable Area and Printing Process

Table 2. Thermal expansion coefficient of various materials

Table 3. Physical properties of binder polymer

Table 4. Physical data of Transparent urethane film

Table 5. Physical data of polyester resins used to coat a masking layer

Table 6. The formulation of Ag paste

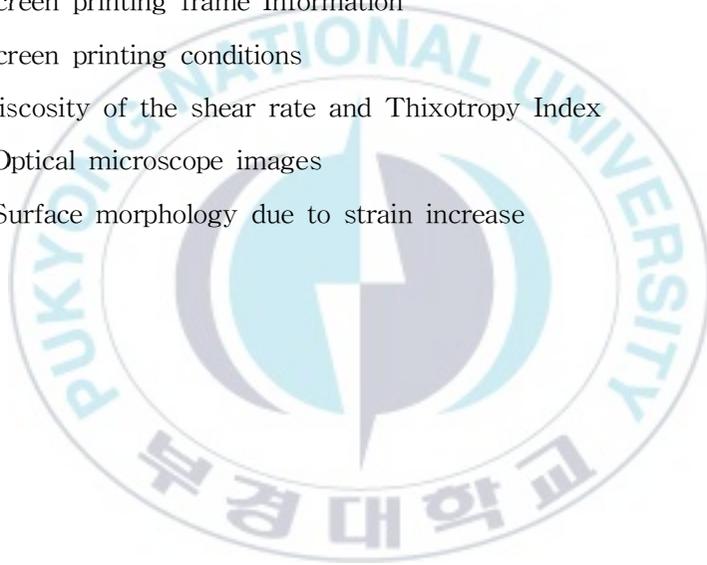
Table 7. Screen printing frame Information

Table 8. Screen printing conditions

Table 9. Viscosity of the shear rate and Thixotropy Index

Table 10. Optical microscope images

Table 11. Surface morphology due to strain increase



# Research of silver paste application to stretchable film

*Kwon bo seok*

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

## **Abstract**

Currently, new trends in domestic display development trends are the rise of scalable displays. Lightweight, low-power, thin, lightweight and flexible stretchable displays, such as paper, have attracted a great deal of attention both academically and industrially as displays that visualize various information according to the deepening and popularization of informationization and convey it to human beings.

In order to realize a scalable display, it is necessary to combine stressable substrates, organic materials for low temperature processes, inorganic materials, stressable electronics, encapsulation and packaging technologies. In this case, the stress- Reliability, and price, and it is widely considered to be applied due to ease of processing, suitability of continuous process, and the like.

In addition, due to the development of various materials and technologies, the strainable electronic device can be used for various application fields because it can operate even if the substrate is reduced or expanded by making the existing photoelectric device on

the substrate. Recently, (IOT), vehicle electronic devices, and intelligent (AI) robots.

In this study, a flexible silver paste was prepared using a resin with a low glass transition temperature ( $T_g$ ) and a high molecular weight. The  $T_g$  is the temperature at which the rubber becomes a state, and when the  $T_g$  is lower than the room temperature, flexibility and stretchability of the resin are different. In addition, a transparent urethane film having excellent stretching properties was produced, compared with a commonly used urethane film. In order to analyze the difference of elasticity according to the film, the development of stretchable silver paste suitable for stretchable electrode pattern and the production of stretchable film were aimed. In this study, screen printing method was used as electrode forming method. This printing method is suitable for mass production of devices, cost reduction, and high quality.

# I. 서 론

현재 국내 디스플레이 개발 동향에 새로운 트렌드는 스트레처블 디스플레이의 대두라 할 수 있다. 정보화의 심화 및 대중화에 따라서 다양한 정보를 시각화하여 인간에게 전달하는 디스플레이로서 초경량, 저전력의 얇고, 종이처럼 가볍고 유연한 스트레처블 디스플레이가 학문적, 산업적으로 많은 주목을 받고 있다.

스트레처블한 디스플레이를 구현하기 위해서는 스트레처블 기판, 저온 공정용 유기, 무기 소재, 스트레처블 일렉트로닉스, 봉지, 패키징 기술 등이 복합적으로 필요한데 이 중에서 스트레처블 기판은 스트레처블 디스플레이의 성능, 신뢰성, 가격을 결정하는 가장 중요한 부품으로 인식되고 있고, 가공의 용이성, 연속 공정의 적합성 등으로 인해서 광범위하게 적용이 검토되고 있다.

또한 다양한 소재와 기술개발로 인하여 스트레처블 전자소자는 기판상에 기존 광전소자를 제작하여 기판이 줄어들거나 늘어남에도 작동이 가능하기 때문에 다양한 응용분야의 창출이 가능하며, 최근 웨어러블 전자 소자나 전자피부, 사물인터넷(IOT), 차량용 전자소자, 지능형(AI) 로봇 구현을 위한 핵심 부품소재로 활발한 연구가 진행 중에 있다.

본 연구에서는  $T_g$ (Glass transition temperature)가 낮고, 분자량이 큰 수지를 사용해서 신축성 실버 페이스트를 제조했다.  $T_g$ 는 고무상태가 되는 온도로서 상온보다  $T_g$ 가 낮을 경우 수지의 유연함, 신축성 등이 차이가 난다. 또한 상용된 우레탄 필름보다 신축의 특성이 우수한 투명 우레탄 필름을 제작하였다. 이에 따라 필름에 따른 신축성의 차이를 분석하기

위해 스트레처블한 전극패턴에 적합한 신축성 실버 페이스트 개발 및 스트레처블 필름 제작을 본 연구의 목표로 하였다. 본 연구에서는 전극형성 방법으로 스크린 인쇄법을 사용하였다. 이 인쇄법은 소자의 대량 생산화, 단가절감, 고품질화를 구현하기에 적합하다.



## II. 이론

### 1. 인쇄전자

인쇄 전자란 전도성, 절연성, 반도체성 등을 지닌 기능성 잉크를 프린팅 공정 기법을 통하여서 플라스틱, 필름, 종이, 유리, 기판에 인쇄하여 원하는 기능의 전자소자를 제조하는 기술이다.

인쇄 전자는 전자산업 & 에너지, 보안, 유통, 헬스케어 산업등 여러 분야에서 다양한 소재에 프린팅하는 방식으로써 다양한 응용이 가능하므로 기존산업에 대한 높은 파급효과를 가지고 있다. 또한 기존 전자산업과 다른 제조공정을 통한 대량 생산이 가능하며 대면적화 및 공정의 단순화가 가능하므로 원가절감이 가능한 장점이 있다. 하지만 인쇄 전자 산업에서는 잉크 및 기판등의 재료기술과 인쇄 장비 등의 인쇄기술의 융합적인 기술로서 인쇄 전자 소자의 제작이 가능하기 때문에 이같이 동반성장이 필요하다는 점이 있다.

인쇄 전자의 공정의 특징으로는 Fig 1.와 같이 기존 반도체 제조공정에 비해 공정이 대폭 감소하는 장점이 있다. 또한 유연한 피인쇄체 위에서도 전자소자 구현이 가능한 저온공정의 특징이 있어 스트레처블 제품에도 적용이 가능하며 롤투롤(roll-to-roll) 연속 공정을 활용하여 고속 대량 공정이 구현이 가능하여 대형패널 생산, 대량생산 등이 가능하다. 그리고 실리콘 소자가 아닌 유·무기 전자재료에도 활용이 가능하여 단순공정으로써 제품의 저가화가 가능하며 유해물질의 저사용과 재료의 손실이 극히 줄어들기 때문에 친환경적인 공정이 가능하다.

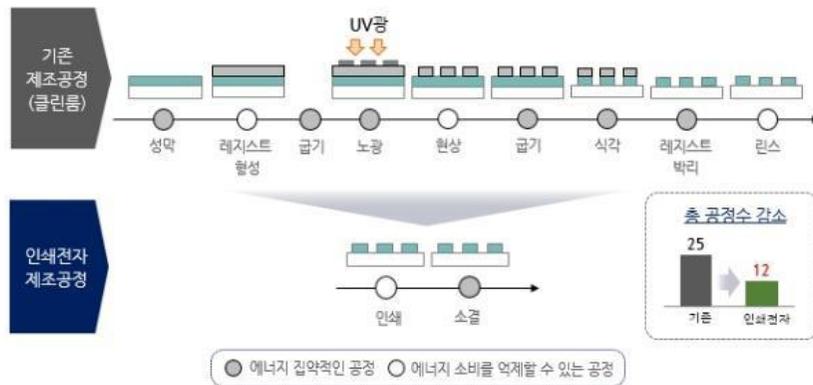


Fig 1. Comparison of photo lithography process and printing process.

인쇄전자는 여러 분야에서 응용되고 연구되고 있다. 가격이 낮고 친환경적이며 유연성 있는 소자 제작이 가능하고 대량생산에 유리한 장점이 있으므로 스마트 의류, 플렉시블 디스플레이, RFID, 태양광 패널 등에 광범위하게 응용이 가능하며 이와 같은 세부분야에 적용가능한 영역 및 인쇄공정을 Table 1.에 나타내었다. Fig 2.은 인쇄전자 기술 세계 시장 전망을 나타내었다.

Table 1. Printed Electronics Applicable Area and Printing Process.

분야	세부분야	적용가능 영역 및 인쇄공정
디스플레이	LCD	칼라필터, 배향막, 스페이서: 잉크젯, 플프린팅 TFT Backplane: 반도체층, Gate 전극, S/D 전극, 절연체층 프린팅
	PDP	배선: 잉크젯 프린팅 전자와 섀드: Ag 도금막 필러 스크린 프린팅
	OLED	유기발광층: 고분자 방식의 OLED 제조시 잉크젯, 노즐젯 투명전극층: 전도성 고분자의 잉크젯, 슬롯다이코팅
조명	전자종이	Frontplane: Wetting 등 격벽, 용액 주입에 잉크젯, 플프린팅 TFT Backplane: 반도체층, Gate 전극, S/D 전극, 절연체층 프린팅
	OLED	유기발광층: 고분자 방식의 OLED 제조시 잉크젯, 노즐젯
스마트 제품	RFID	안테나: 플프린팅 기타: 캐패시터 및 칩 등에 몰투몰
	Packaging	Sensor: 센서층을 잉크젯, 플, 스크린프린팅
에너지	태양전지	CIGS, CdTe, DSSC 흡수층: 스프레이, 스크린 OPV 활성층: 잉크젯, 슬롯다이, 롤방식 Si 전극층: 스크린 프린팅, 잉크젯, AD 방식
	Battery	전극층: 전극층에 슬롯다이
기타	Touch Panel	배선: 전극배선에 스크린 및 플프린팅 투명전극층: 패터닝 ITO 대체에 젯팅 및 플프린팅
	FPCB	배선: 고밀도배선 형성시 플프린팅



Fig 2. Printed Electronics Outlook.

## 2. 전도성 페이스트

페이스트는 외부로부터 힘을 받지 않는 상태에서는 고체와 같은 형태를 유지하고 있다가 물체가 가지는 고유 항복 응력(yield stress) 이상의 힘을 받게 되면 점성적인 성질이 증가하여 흐름성을 가지는 물질을 의미한다. 전도성 페이스트란 실버(Ag), 구리(Cu), 카본(C) 등과 같은 전도성 입자를 이용하여 유동성을 가지는 고분자 바인더에 분산 및 열처리 공정을 거쳐 제조한 물질을 말하고, 전류를 흘렸을 때 전기가 통하게 되는 것을 전도성 페이스트라고 총칭한다.

전도성 페이스트는 주로 전자 부품의 회로를 구현하는데 많이 쓰이며 그 밖에도 전도성 접착제, 방열 페이스트 등 다양한 용도로 쓰인다. 회로를 구현하는데 기존의 방법인 증착법 및 에칭법은 복잡한 공정, 고비용 과 공정상 발생되는 오염물 등 처리해야 할 부분이 많다. 그러나 전도성 페이스트를 이용한 공정은 기존의 방법들을 해결하면서 스크린 인쇄와 같은 인쇄방식을 접목시켜 한 번의 공정으로 회로를 제작하는 방법으로 이용되고 있다.

전도성 페이스트는 금속파우더, 바인더, 용제, 기타 첨가제 등으로 구성되고, 사용목적에 따라 크게 두가지로 나눌수 있는데 고온에서 소결되는 고온 소결형 페이스트, 저온에서 경화되는 저온 경화형 페이스트로 나눌수 있다. 고온 소결형 페이스트는 녹는점이 매우 높은 니켈(Ni), 텅스텐(W)등의 금속을 사용하여 고온에서 열처리 공정을 통해 회로를 제작하는데 적합한 페이스트이다. 고온 소결형 페이스트는 600℃ 이상의 고온에서 소결하는 방식이며 금속 파우더는 소결이 되고, 바인더는 고온에서 열분해 되어 기화되기 때문에 바인더 대신 글라스 플릿(glass flit)을 첨가하여 전도성 입자를 고정하여 준다. 고온에서 금속 파우더와 글라스 플릿이 융착하여 하나의 벌크 형태로 형성되기 때문에 계면 저항이 감소하여 전도성이 증가하는 장점이 있다. 하지만 600℃ 이상의 열처리 온도를 견딜수 있는 기재가 거의 없으므로 제품화에 한계가 있다.

저온 경화형 페이스트는 고분자 유기 바인더에 구형, 판형 등의 금속파우더들이 잘 분산된 형태이다. 200℃ 이하의 저온에서 열처리를 하여 용제의 증발 및 바인더의 경화로 인해 금속 파우더가 기판에 고착화하여 도막을 형성하는 방식이다. 고온 소결형과는 달리 바인더가 분해되지 않고, 금속파우더를 고정해주는 역할을 하여 네트워크 구조를 형성한다. 그리고 저온에서 경화가 되기 때문에 사용할 수 있는 기재가 상대적으로 다양한 장점이 있다.

이 외에도 올리고머, 모노머와 광개시제 등에 금속 파우더를 분산시켜 UV 조사 장치를 이용한 UV 경화형 페이스트가 있다. 페이스트의 응용 분야에 따라 전열처리나 후열처리 단계를 추가할수 있지만 일반적으로 건조 공정 없이 UV노광에 의해 광개시제가 자유 라디칼 반응으로 경화하여 도막을 형성한다. 무용제, 수계 형태로 설계가 가능하며 친환경적이고 경화시간이 매우 짧다는 장점이 있으며 건조 온도 때문에 발생하는 기판

의 한계가 없다.

## 가. 전도성 페이스트의 구성성분

### (1) 금속 파우더

페이스트의 구성성분 중 금속파우더는 가장 중요한 재료로써 페이스트의 60~90wt%의 비중을 차지한다. 금속파우더는 페이스트의 유동 특성에 큰 영향을 미치고, 인쇄 후 열처리를 거쳐 형성된 전극회로의 도막특성과 전도성에 큰 영향을 주는 성분이다. 전시 전도도를 가지는 금속을 페이스트의 재료로 사용하기 위해 가공시키면 표면적이 증가하게 되어 금속표면에 산화가 발생하게 된다. 이러한 산화가 발생하게 되면 접촉 저항을 높이는 주원인이 되므로 산소나 수분에 의한 부식이 적은 귀금속이 주로 사용된다.

### (2) 바인더

바인더는 고분자 수지를 용제에 일정한 비율로 녹인 물질을 말한다. 바인더의 역할은 크게 두 부류로 구분할 수 있는데 금속 파우더와 혼합하여 유동성을 부여하는 역할과 기재와의 접착력 및 내약품성, 전극회로의 경도를 부여하는 역할을 한다. 또한 바인더는 전기전도성에 영향을 미치는데 금속파우더는 일반적으로 가공할 때 응집을 방지하기 위해 지방산으로 표면 코팅처리를 한다. 지방산은 탄소, 산소로 이루어진 소수성을 띠는 유기물이기 때문에 소수성이 큰 형태의 바인더는 금속 파우더를 효과적으로 감싸게 되고, 인쇄된 도막의 우수한 기계적 물성으로 향상시키지만 전기

전도성이 저하된다. 반대로 친수성 형태의 바인더는 금속 파우더를 효율적으로 감싸지 못하여 인쇄된 도막의 기계적 물성은 저하되지만 높은 전기전도성을 가진다. 따라서 응용분야에 맞는 최적의 바인더를 선정할 필요가 있다.

### (3) 용제

용제는 페이스트의 구성 성분인 유기 바인더와 함께 페이스트를 유동성이 좋은 상태로 만드는 물질이다. 또한 첨가되는 함량에 따라 점도를 조절하는 역할을 한다.

용제와 고분자 수지의 함량에 따라 유기 바인더의 점도가 변화하게 되며 이후 금속 파우더를 혼합하여 페이스트를 제조하면 다른 점도로 변화하게 된다. 페이스트를 제조할 시 응용분야에 따라 용제의 비점, 바인더 및 기타 첨가제 등과의 상용성, 기관과의 젖음성등을 고려하여 용제를 선택하여야 한다. 특히 저온 경화형 페이스트의 용제 비점은 매우 중요하다. 저비점의 용제를 사용하게 되면 건조가 빠르게 되는 장점이 있지만 스크린 인쇄를 할 경우 인쇄 작업시 용제가 증발하여 판막힘 현상 등 공정상 문제가 될 수 있다. 이러한 이유로 스크린 인쇄를 할 경우 고비점 용제를 주로 사용하는데 작업성은 우수하지만 저온에서 건조를 할시 전기전도성이 낮아지는 문제점이 있다. 따라서 인쇄방법, 건조조건, 작업성 등을 고려하여 적합한 용제를 선정하는 것이 중요하다.

### (4) 첨가제

페이스트의 부족한 특성을 개선시키고, 특수 기능을 부여하는 물질이다.

인쇄 및 코팅 시에 작업성을 향상시키며 인쇄, 건조공정 후에 도막의 물성 등 다양한 물성을 개선하는 역할을 한다. 페이스트 조성에서 1~2% 정도의 소량첨가로도 큰 효과가 나타나는 반면에 전기전도성에는 방해가 되는 물질이므로 최적의 함량을 선정할수 있도록 신중히 결정해야 하며 첨가제의 반응 원리 및 기능을 숙지하고 있어야 한다. 대표적인 첨가제로는 분산제, 경화제, 커플링제, 증점제, 소포제 등이 있다.

## 나. 전도성 페이스트 분산 기술

전도성 페이스트의 금속 파우더는 균일하게 분산되어야 한다. 만약 고르게 분산이 되지 않으면 인쇄 불량, 즉 전도성 패턴의 불량이 발생하기 때문에 전도성이 균일하지 못하게 된다. 또한 페이스트의 분산은 페이스트의 레오로지 특성, 건조 공정 후 도막의 물성, 인쇄 적성 등에 영향을 주기 때문에 우수한 특성을 가지는 페이스트를 제조하기 위해서는 분산성이 뛰어나야 한다. 일반적인 파우더와는 달리 금속파우더는 표면 활성을 가지고 있으므로 페이스트의 유동성을 부여하는 고분자 유기 바인더와 혼합이 어렵다. 그러므로 바인더와의 상용성을 위해 금속 파우더의 표면을 지방산으로 코팅하여 분산성을 우수하게 할 수 있다. 그리고 기타 첨가제인 분산제를 사용하여 표면 에너지를 줄이는 방법도 있다. Fig 3.에 보편적으로 사용되는 분산 공정에 대해 나타내었다.

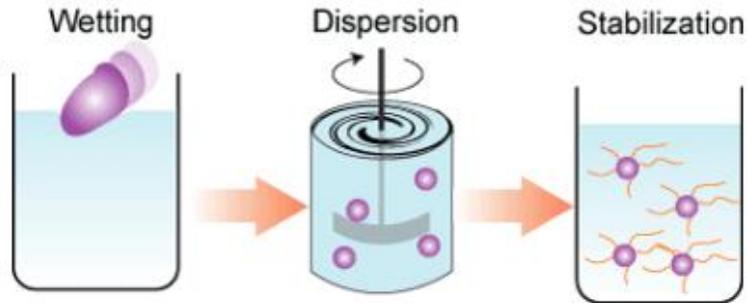


Fig 3. Three step of dispersion process.

#### 다. Percolation point 및 Percolation curve

금속 파우더의 함량은 전도성 페이스트를 제조할 때 전기전도성을 결정하는데 매우 중요하다. 고분자 유기 바인더는 거의 전기전도성을 가지지 않지만 금속 파우더를 혼합하게 되면 처음에는 전기전도성이 나타나지 않다가 일정 수준에 이르게 되면 전기전도성이 증가하게 된다. 이때 전기전도성이 증가하게 되는 지점을 percolation point 라고 한다. percolation point는 금속 파우더의 함량이 적정 수준을 가지며 입자간의 도전 패스가 형성되어 전극의 통로가 안정적으로 형성되었음을 나타낸다. 또한 과도한 양의 금속 파우더를 첨가하게 되면 오히려 전기전도성이 떨어짐을 알 수 있다. 그러므로 percolation point를 고려하여 적절한 금속파우더를 첨가하는 것이 경제적인 측면과 원하는 전기전도성을 가질 수 있다.

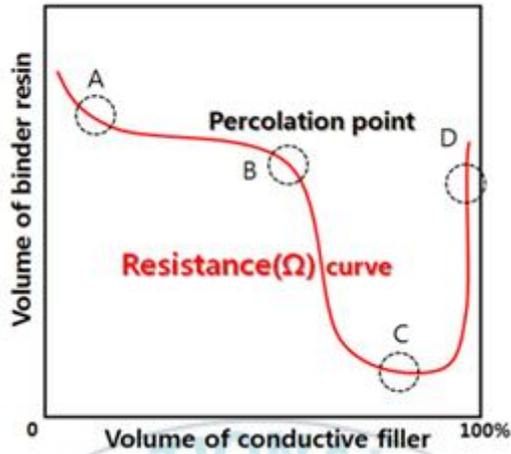


Fig 4. Percolation point of percolation curve.

### 3. 스트레처블 기판

현재 스트레처블 디스플레이는 학계와 산업계로부터 많은 관심을 받고 있는 차세대 디스플레이라고 할 수 있다. 플렉서블 디스플레이는 현재 가장 널리 사용되고 있는 평면 디스플레이에서 한 단계 진보한 차세대 디스플레이의 형태로서 기존 평면 디스플레이 개발에 적용된 기술 패러다임과는 다른 새로운 개념의 기술 패러다임이 요구되는 새로운 개발 분야라 할 수 있다. Fig 5.에 나타내듯이 유리기판을 근간으로 하는 기존 소자(Rigid electronics)는 PET, PI와 같은 유연 기판을 근간으로 하는 유연 전자소자(Flexible electronics)로 발전하였고, 이러한 유연 소자 기술은 늘어나는 기판에서도 작동하는 스트레처블 전자소자라는 새로운 분야를 창출하였다.



Fig 5. Rigid, flexible, and stretchable displays based on glass substrate, flexible substrate and stretchable substrates.

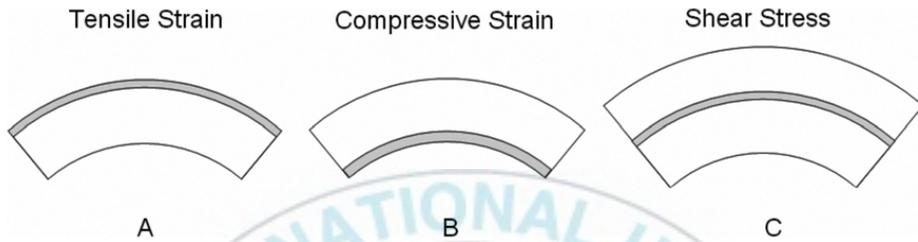
따라서 스트레처블 디스플레이는 (1) 차세대 기능성 소재 제조 기술의 개발, (2) 소재 융합 기술 개발, (3) 소재의 물성을 최적화 할 수 있는 공정 기술 개발 그리고 (4) 소재와 전자 부품과의 신뢰성을 향상시킬 수 있는 기술의 개발 등 다양한 종류의 기술들이 융합되어야만 성공적으로 개발할 수 있는 첨단 산업 분야중 하나이다. 특히 스트레처블 디스플레이를 구성하는 다양한 소재 중에서 기능성필름과 코팅재료는 스트레처블 디스플레이를 구성하는 고분자 기판의 재료로써 플렉시블 디스플레이의 성공적인 구현과 개발을 위해서 반드시 필요한 핵심 소재라고 할 수 있다.

## 가. 스트레처블 기판 재료의 요구 특성

### (1) 형태안정성

스트레처블 디스플레이용 기판에 요구되는 가장 중요한 특성은 Fig 6.와 같은 굴곡 형상에 따라 인장, 압축 그리고 전당 응력을 받는 유연성이라고 할 수 있다. 특히 이러한 기판은 스트레처블 디스플레이가 반복적으로

변형을 일으키는 벤딩, 폴딩, 스트레칭 등의 과정속에서도 손상이 일어나지 않아야 하며 초기의 물성을 잃지 않아야 한다. 제일 이상적인 특성으로는 장기적인 반복 변형에서도 유지되는 유연한 특성이 필요하며, 기판이 신장될 경우 손상이 발생하지 않는 특성 역시 필요하다.



**Fig 6. The flexural type of the flexible display**

외부의 물리적 응력 뿐만 아니라 열적 안정성과 같은 내부 응력도 중요하게 고려되어야 할 사항이라고 할 수 있다. 기판은 다양한 공정 과정을 거치게 되므로 공정 온도를 견딜 수 있는 내열 특성을 가져야 하기 때문에 기판재료의 용융 온도가 높아야 하며 기판 재료의 열적 특성인 열팽창 계수도 충분히 낮아야 한다. Table 2.에 다양한 재료들의 열 팽창계수를 나타내었다.

Table 2. Thermal expansion coefficient of various materials

Material	CTE, ppm/°C
ceramic	9.5–11.5
tantalum	6.5
glass, borosilicate	3.24–4.5
silicon	2.6–3.0
gold	14.1
FR-4 PCB	18
polyimide/glass PCB	12
polyimide/Kevlar PCB	7
copper lead frames	16–17
Kovar* lead frames	5.1–5.5
filled epoxy resins ( $T_g$ )	18–25
tin-lead solder alloy (60/40)	24.6
lead-free solder alloy (Sn3.5Ag)	21.5

또한 열적 안정성은 제조 공정상에서도 매우 중요하다. 낮은 공정 온도를 달성하는 것은 아직 산업계에서도 꾸준히 연구가 진행될 정도로 쉽지 않은 일이기 때문이다. 또한 다양한 외부 조건에서 사용될 수 있도록 넓은 온도 범위에서 스트레처블 디스플레이가 안정적으로 구동될 수 있는 열적 안정성을 확보해야 한다.

## (2) 열 전도성

스트레처블 디스플레이와 같은 고성능 전자 기기가 유연성을 가지게 되면 다양한 열적 특성을 고려해야 한다. 스트레처블 디스플레이는 두께가 얇고, 대면적화가 가능하기 때문에 외부의 방열판의 도움 없이도 기판 자체를 통한 방열특성을 가지는 것은 스트레처블 디스플레이의 가장 이상적인 열 추출 방법이다. 기판의 재료가 이러한 방열 특성을 가지기 위해서는 기판 재료 자체의 열 전도율을 높이는 것이 가장 바람직한 방법이라고

할 수 있다. Fig 7.은 다양한 스트레처블 기판 재료들의 열 전도성 값을 나타낸 모식도이다.

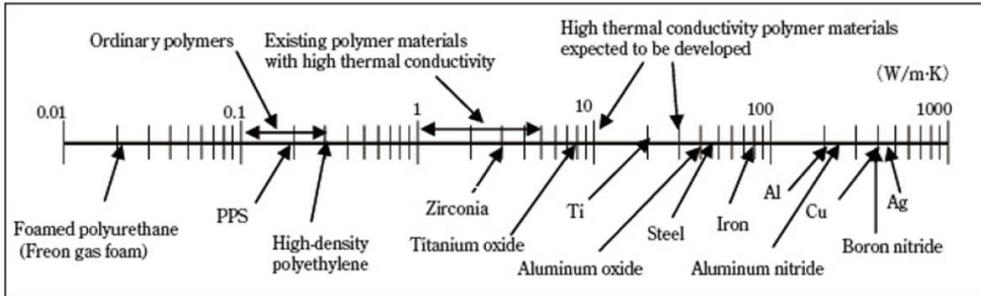


Fig 7. The thermal conductivity values of the various substrate materials

### (3)표면 특성

스트레처블 기판 재료의 표면특성 역시 중요하다. 박막 트랜지스터 (TFT)는 얇은 특성을 가지고 있기 때문에 스트레처블 디스플레이의 기판 재료의 표면은 반드시 평면을 유지해야 한다. 왜냐하면 기판 표면위에 발생한 돌출부위가 있으면 인접한 다른 얇은 층을 뚫고 핀홀을 형성시킬수 있기 때문이다. 이러한 문제점은 디스플레이의 고장, 공정 수율의 저하로 인한 단가 상승의 문제점으로 이어질 수 있다.

### (4)투과성

스트레처블 디스플레이 전자기기를 개발하는데 있어 낮은 수준의 투과성은 가장 중요한 개발 항목 중 하나이다. 투과성은 스트레처블 디스플레이의 이미지 특성과 소비 전력에 큰 영향을 미치고, 고투과도 및 공정상의 변화에 따른 소재의 결정화도, 표면 변화에 따른 산란, 반사도의 변화 등

이 일어나지 않아야 합니다. 투과성을 평가하는 방법으로는 전 가시광선 영역(400~700nm)의 혼합 광에 대한 투과성 혹은 특정 파장(550nm)에서의 투과성을 평가한다. 대부분의 기관은 550nm에서 고투과도(>85%)를 보이고, 베이스 필름이나 베리어 박막이 적층된 필름의 투과성을 비교해도 큰 유지차를 보이지 않는 것이 일반적이다.

#### (5)광특성

스트레처블 디스플레이는 발광 소자에 적용되기 위해서 광학적으로 투명한 특성이 요구된다. 이러한 특성은 발광 소자에서 나오는 빛을 기관을 통해 아래로 보내는 발광 방식의 디스플레이에 있어 가장 중요하다고 할 수 있다.

또한 스트레처블 디스플레이의 기관 재료는 투명성 이외에 복굴절성을 가지면 안된다. 굴절률은 빛의 편광에 영향을 받을 수 있기 때문에 눈에 보이는 사물의 이미지가 다중으로 보이는 현상이 나타날 수 있기 때문이다. 또한 다른 형태의 디스플레이는 빛의 편광에 큰 영향을 받지 않지만 액정 디스플레이는 빛의 편광에 큰 영향을 받기 때문에 이미지가 왜곡되어 보일 수 있다.

#### (6)가격 경쟁력

가격은 제품의 모든 특성을 달성한 이후에는 반드시 고려해야 하는 필수 항목이다. 스트레처블 디스플레이는 사용자들에게 다양한 옵션을 제공하고, 생산 비용 절감을 제공해야 한다. 현재 스트레처블 디스플레이 공정은 이전의 공정 기술을 그대로 사용하여 개발되어 왔기 때문에 과거와 똑같

거나 유사한 공정 기기를 사용해야만 한다. 스트레처블 디스플레이의 공정비용을 절감하기 위해서 Fig. 에 나타난 roll-to-roll 과 같은 방법을 사용하여야 한다. 이러한 공정 방법을 통해 공정속에서 중단 없이 연속적으로 디스플레이를 생산할 수 있다. 하지만 Roll-to-roll 공정은 롤 형태로 감긴 기판의 최대 생산 능력과 빠른 속도의 공정 도중에 발생할 수 있는 롤의 이탈을 재 정렬할 수 있는 연속적인 능력이 필수적이다.

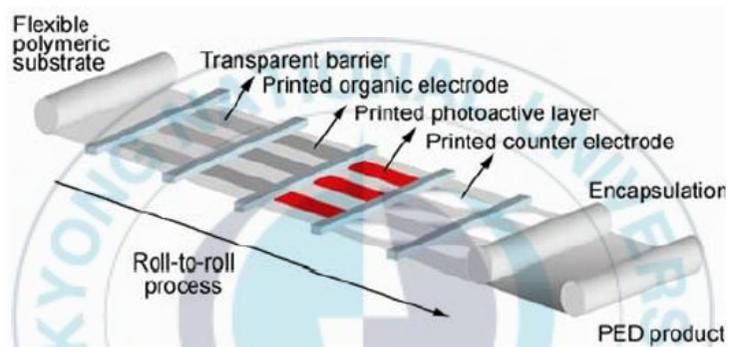


Fig 8. Process for manufacturing flexible electronic equipment using roll-to-roll process

## 나. 스트레처블 기판 기술

스트레처블 전극을 구현하기 위해서는 스트레처블 기판 기술의 선행이 이루어져야 한다. 유연 전자소자에 사용되는 PET 기판은 3% 이내의 stretchability를 가지고 있으므로 우수한 신축을 가지는 기판에 적용이 어렵기 때문에 Polydimethylsiloxane (PDMS)나 polyurethane (PU)와 같은 소재가 스트레처블 기판으로 주로 사용되고 있다. 이러한 스트레처블 기판을 다양한 표면 나노 구조로 제작하여 스트레처블 전극을 구현할 수 있

다.

### (1)Wavy structure

기존 무기물 소자를 이용하여 스트레처블 전자소자를 구현하기 위해선 PDMS 기판의 특별한 구조적 설계와 기계적 디자인이 필요하다. 하나의 방법으로는 기판의 신축 시 기판 신축에 따라 기판의 변형이 일어날 수 있는 웨이비(wavy) 구조의 기판을 구현하는 것이 있다. 웨이비 구조의 기판은 아코디언과 같이 신축 시 기판이 웨이비 구조가 늘어나면서 외부응력에 대응하기 때문에 기판 위에 제작된 무기물 소자에 영향을 주지 않을 수 있다. 또한 전극 역시 웨이비 패턴을 이용하여 제작하면 30%이상의 strain이 가능한 전극의 구현이 가능해 진다.

### (2)Porous mesh structure

신축 가능한 기판을 만들기 위해 사용하는 방법 중 하나는 다공성(porous) 탄성체 기판을 이용하는 것이다. 가압 증기를 이용하여서 PDMS를 다공성 구조를 갖는 기판으로 만드는 방법이다. 무기물 전극이 다공성 탄성체 기판에 패터닝되면서 전극은 80%의 strain에도 전기 전도성을 잃지 않고 늘어날 수 있다. Fig 9.에서 보이는 것과 같이 다공성 기판은 PDMS 고분자층에 증기를 이용하여 고분자 필름을 식각함으로써 형성되며 증기의 압력과 애칭 시간에 의해 구멍(pore)의 크기가 결정된다. 이러한 과정을 통하여서 형성된 다공성 기판은 구멍이 없는 PDMS보다 유연한 성질을 갖게 된다. 다공성 기판을 제작한 후에 Ti층과 Au층을 코팅하여 스트레처블 전극을 구현할 수 있다. Fig 10.처럼 전극에 신축을 가하게

되면 구멍위에 코팅된 금속들의 변형이 일어나고, 일부 구간에서는 전자의 흐름이 끊기게 된다. 하지만 금속 층을 전체적으로 보면 구멍들이 서로 접촉해 있기 때문에 부분적으로는 금속의 접촉이 끊겼어도 전기적 특성을 그대로 유지된다. 하지만 다공성 기관의 전극은 불규칙한 배열의 다공성 구조로 인해 일정 부분에 외력이 집중되면 전기적 연결이 단절될 수 있는 가능성이 있다.

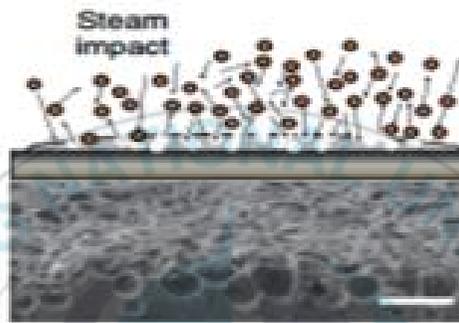


Fig 9. Fabrication of the porous electrode with steam etching.

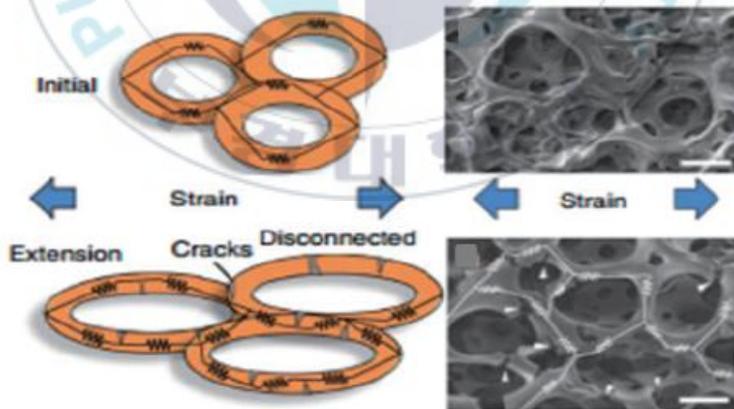


Fig 10. Schematic diagram showing the initial electrical connections and disconnection

### (3) Stretchable substrate

뛰어난 성능의 스트레처블 전극을 구현하기 위해서는 PDMS를 대신할 수 있는 새로운 기판의 개발도 필수적이다. PDMS는 연구용 신축기판으로는 적용이 가능할지라도 복잡한 제작공정과 소자 제작시 공정상에 문제를 초래할 수 있기 때문에 대면적화가 가능한 스트레처블 기판의 개발이 필요하다.

최근 연구에서는 새로운 신축이 가능한 전도성 polypyrrole / polyurethane(PPy/PU) 탄성체가 전도성 신축 기판으로 보고되었다. Fig 11.에 나타낸 것처럼 다공성 PU기판 위에 PPy를 중합함으로써 탄성체를 얻을 수 있다. PPy가 중합되면 PPy/Pu 탄성체의 표면은 평평하고 매끄러워진다. Fig에서 볼 수 있듯이 PU 기판은 매우 많은 구멍들을 갖고있다. PU기판 위에 약 40 $\mu\text{m}$ 의 PPy층이 형성되며 다공성 PU와 PPy이 계면에도 10 $\mu\text{m}$ 의 PPy층이 형성된다. 계면에서 PPy가 중합됨으로써 기판을 늘렸을 때 PPy/PU의 전기전도성을 유지시킬 수 있다. PPy/PU 탄성체를 뛰어난 민감성과 재현성을 가지는 사람의 심장에 부착할 수 있는 신축 센서로서 사용을 기대할 수 있다.

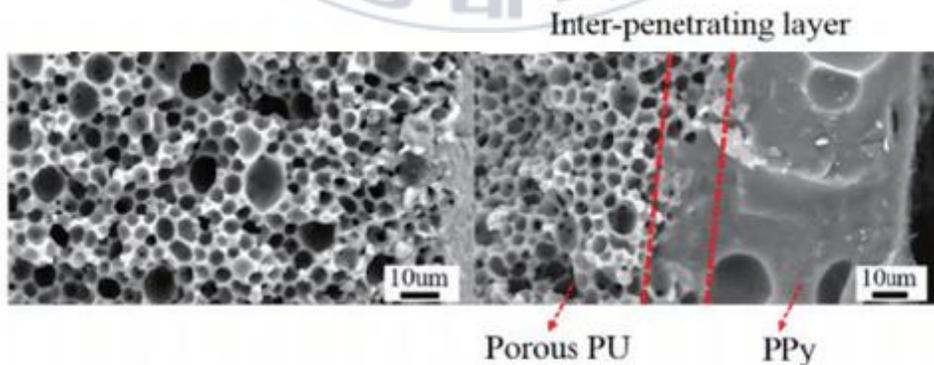


Fig 11. SEM images of fracture of porous PU substrate and PPy/PU elastomer.

## 4. 스트레처블 전극 기술

신축형 전극의 성능은 스트레처블 소자에 사용되는 금속 전극과 투명전극을 의미하며 소자의 응용에 따라서 다양한 전극 소재의 적용이 필요하다. 일반적인 금속박막이나 ITO와 같은 투명 전극 소재는 신축에 따른 strain failure가 낮아 이를 대체하기 위해서 다양한 스트레처블 전극 소재가 연구되고 있다. 특히 유연 전극의 경우 기존의 소재를 사용할 수 있지만 스트레처블 전극의 경우 재료의 이론적 strain failure보다 높은 변형을 일으키기 때문에 기존 무기재료를 기반으로 하는 전극 소재는 사용이 어렵다. 그렇기 때문에 금속 나노와이어, 금속 그리드, 그래핀, 탄소나노튜브, 전도성고분자 등 다양한 복합소재를 스트레처블 소자의 전극으로 사용할 수 있다.

### 가. 금속 나노와이어 전극

신축성이 있는 전극 중에서 고성능의 신축성을 보이는 금속 나노 와이어중에서 은나노와이어(Ag Nanowire)가 주로 사용된다. 은나노와이어 자체로는 유연 전극으로는 가능하지만 스트레처블 전극으로는 적용이 어렵다. 그렇기 때문에 Fig처럼 전도성 고분자 물질이나 고분자 물질을 혼합하여 복합체 전극으로써 사용할 수 있다.



Fig 12. Schematic representation shows the fabrication steps of AgNWs/PU electrode.

#### 나. 그래핀 전극

단일 탄소 원소로 구성된 그래핀은 탄소나노튜브처럼 늘어나는 투명 전극에 적용이 가능한 것으로 알려져 있다. 최근 연구에서는 nano-paper라는 물질을 통해서 늘어나는 전극의 가능성을 제시하였다. 삼차원 적으로 늘어나는 그래핀 nano-paper는 뒤틀린 그래핀과 나노 셀룰로오스로 구성되어 있다. 신축성이 뛰어난 그래핀 nano-paper는 strain sensor에도 활용이 되고 있으며 손가락 구부림에 즉각 반응을 보이면서 뛰어난 내구성을 가지고 있다.

#### 다. PEDOT:PSS 전극

최근 신축성이 뛰어난 전극으로 각광받는 또 다른 전극으로는 전도성 고분자인 PEDOT:PSS라는 물질이 있다. 하지만 기존의 PEDOT:PSS라는 물질을 신축이 가능한 전극으로 사용하기 위해서는 PEDOT 물질이 덜 첨가되어야만 한다. 그 이유는 PEDOT물질이 부분적으로 모여서 PSS

matrix안에 모여 딱딱한 전도성 네트워크를 형성해서 PEDOT:PSS 전극의 신축성을 떨어뜨리기 때문이다. PEDOT:PSS 전극의 신축성을 높이는 방법으로는 PEDOT:PSS 물질에 STEC enhancers를 부분 첨가해서 폴리머 체인을 부드럽게 만드는 방법이 있다. 동시에 PEDOT을 많이 첨가할 수 있게 하여서 전기 전도성을 높이고 신축이 가능한 전극을 만들 수 있다.

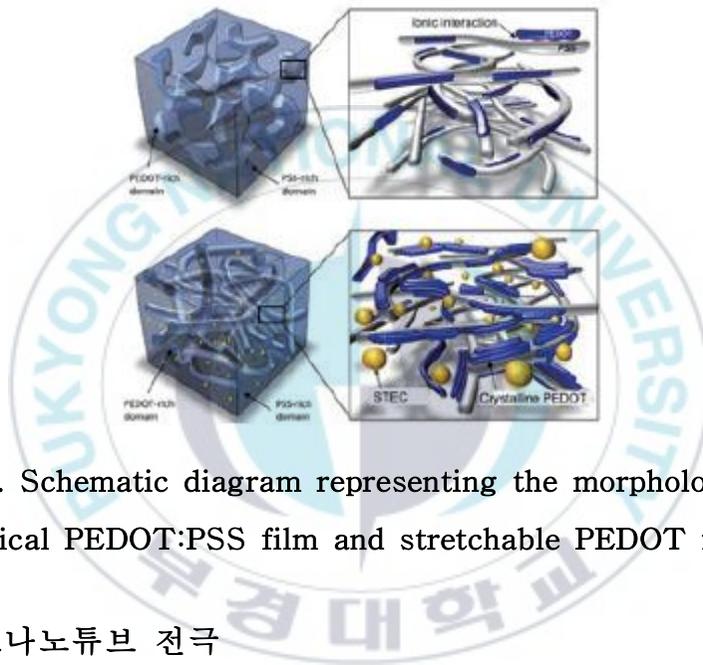


Fig 13. Schematic diagram representing the morphology of a typical PEDOT:PSS film and stretchable PEDOT film.

#### 라. 탄소나노튜브 전극

탄소나노튜브는 기계적 안정성과 유연성을 가지며 투명한 물질로 유연 투명 전극에 유망한 물질로 많은 연구를 진행중에 있다. 뿐만 아니라 탄소나노튜브는 전도성 탄소로 이루어져있어서 높은 전자 이동도를 갖는다. 특히 탄소나노튜브는 인쇄공정으로 제작이 가능하기 때문에 저가의 투명 전극으로 가능성이 높다. 그러나 지금까지는 저항이 전극으로 사용할 수준으로 낮지 않기 때문에 전극 수준의 저항을 가지는 탄소나노튜브 복합

구조의 개발이 필요하다. 최근 연구에서는 PDMS 기판을 기반으로 탄소 나노튜브의 스트레처블 전극 가능성을 보고하고 있다. 탄소나노튜브는 높은 전기전도도를 가지고 외부응력에도 안정성을 가지는 특성 때문에 인간의 피부나 웨어러블 소자용 전극으로도 가능성이 높다. 또한 탄소나노튜브의 높은 전기전도도 덕분에 프린팅공정을 통해 TFT에 적용이 가능하다.

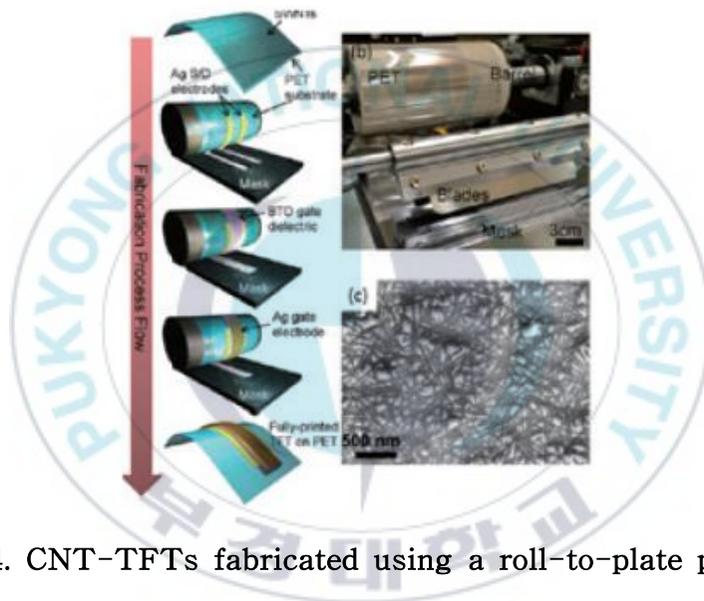


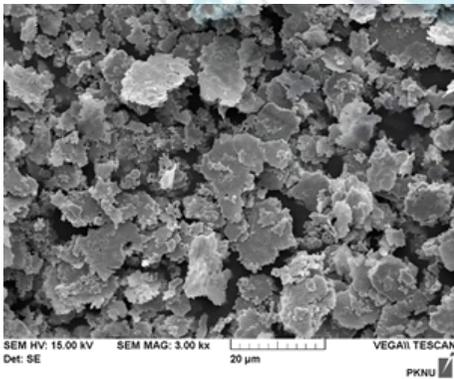
Fig 14. CNT-TFTs fabricated using a roll-to-plate printing process for applications in E-skin.

### Ⅲ. 실 험

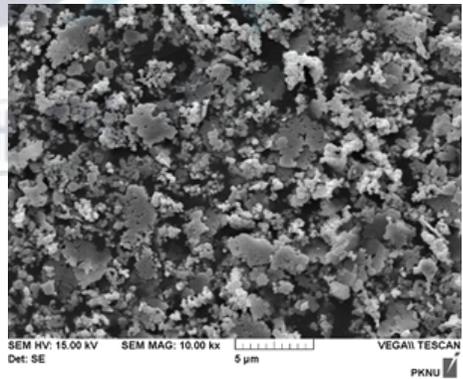
#### 1. 실버 페이스트용 시료

##### 가. Ag 파우더

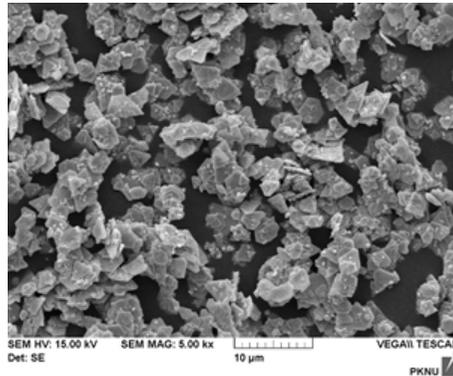
전도성 패턴을 신축했을 때 우수한 전도성을 유지하기 위해 입자들 간의 패킹(packaging)밀도 변화를 최소화 시킬 수 있도록 2종의 Flake type Ag powder 와 Flat type Ag powder 를 혼합하여 사용하였다. Flake type의 Ag powder의 장점으로는 접촉 면적이 넓고, 두께가 얇아 패킹밀도가 우수하여 뛰어난 전기전도도를 나타낼수 있다. Ag powder의 형상을 SEM(scanning electron microscope)으로 촬영한 것을 Figure 15. 에 나타내었다.



Ag powder-1



Ag powder-2



### Ag powder-3

Fig 15. The SEM image of Ag powders.

Flake type의 Ag 파우더는 입자간 접촉하는 면적이 넓고 두께가 얇기 때문에 적층 구조를 우수하게 형성할 수 있으며 패킹성 또한 뛰어나 높은 전기전도도를 나타낼 수 있는 장점이 있다. 또한 spherical type의 Ag 파우더와 비교했을 때 접촉 면적이 보다 넓기 때문에 Ag 입자간의 커넥션이 강하고 인장강도가 우수하다.

#### 나. 바인더

금속 파우더의 유동성을 부여하고, Substrate에 대해 접착력이 뛰어나며 신축성이 우수한 전도성 페턴을 형성하기 위해 Tg가 낮고 분자량이 큰 바인더를 사용하였다. Polyester와 uretane 합성 수지인 FF-215(SK CHEMICALS, Korea)를 사용하였고, 바인더의 물성을 Table 3. 에 나타내었다. 또한 실버페이스트용 바인더로 사용하기 위해 상용성이 우수하고, 보편적으로 많이 사용되는 고비점 용제인 ECA ((2-(2-Ethoxyethoxy)ethyl acetate), SAMCHUN chemical, Korea)에 용해시켜 사용하였다.

Table 3. Physical properties of binder polymer

	Binder
$T_g$ (°C)	-11
Molecular weight(Mn)	35,000
Softening Point(°C)	100
OH Value (KOHmg/g)	2~6
Shape	Sheet
Base solvent	ECA

#### 다. 용제

수지를 실버페이스 제조에 사용되는 바인더로 사용하기 위해 용제는 수지를 일정 비율로 용해시키는 역할을 한다. 본 연구에서 스크린 인쇄는 상온에서 인쇄를 하기 때문에 인쇄공정 중 판마름 현상과 같은 문제가 발생하기 때문에 고비점의 용제를 사용해야 한다. 또한 용제는 페이스트의 점도를 조절할 수 있는 희석제의 역할도 한다. 실버 페이스트 분산성을 개선하기 위해서 BYK-180, 실란카플링제를 사용하였고 전도성 패턴의 우수한 경도성을 부여하기 위해 isocyanate 타입의 경화제를 사용하였다.

## 2. 필름용 시료

### 가. 연질 우레탄

본 연구에서 씨와이상사 社의 200 $\mu$ m 두께의 불투명 우레탄(urethane) 필

름보다 신축이 뛰어난 투명 우레탄 필름을 제조하기 위해 SMOOTH-ON 社の 연질 우레탄을 사용하였다. 이때 사용된 주제(A)와 경화제(B)를 Table 4. 에 나타내었고, 주제와 경화제의 비율은 5대5로 믹싱(mixing)하고 교반, 탈포를 진행하여 사용하였다.

**Table 4. Physical data of Transparent urethane film**

	Transparent urethane
Mix Ratio	1A:1B by volume
Mixed Viscosity (cps)	750
Cure time	16 hrs.(73°F/23°C)
Pot Life	15 min(73°F/23°C)
Color	Clear
Shore A Hardness	30
Tensile Strength (psi)	725
Elongation @ Break (%)	675
Tear Strength(pli)	54

#### 나. 코팅 바인더

SMOOTH-ON社の 연질우레탄 주제와 경화제로 제작한 투명 우레탄 필름은 점착성이 높아 인쇄적성에 불리하기 때문에 필름 표면에 폴리에스터 바인더 3종류를 코팅하여 사용하였다. 이때 사용된 폴레에스터 바인더 3종류를 Table 5. 에 나타내었다.

Table 5. Physical data of polyester resins used to coat a masking layer

	Binder(1)	Binder(2)	Binder(3)
$T_g$ (°C)	16	-11	10
Molecular weight( $M_n$ )	40,000	35,000	26,000
Softening Point(°C)	120	100	90
OH Value (KOHmg/g)	2~6	2~6	2~6
Shape	Sheet	Sheet	Sheet
Base solvent	ECA	ECA	ECA

### 3. 페이스트 및 필름 제조

#### 가. 페이스트 제조방법 및 구성

본연구에서는 실버 페이스트를 Fig 16. 와 같은 방법으로 제조하였다.

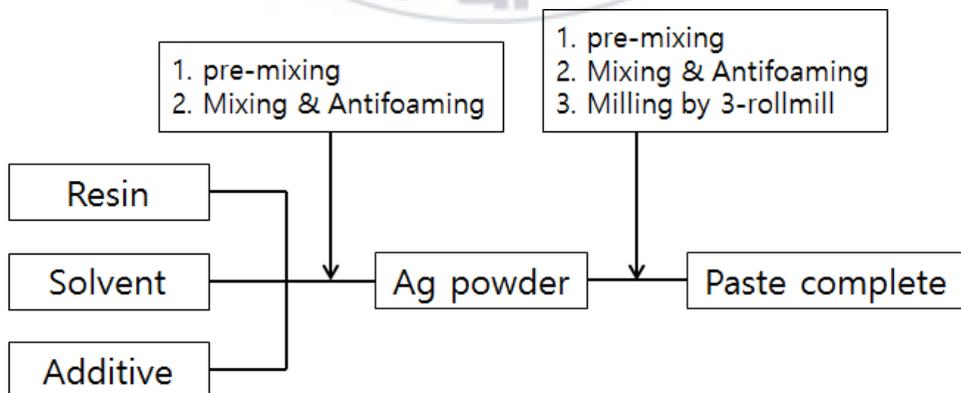


Fig 16. Fabrication of Ag paste

바인더, 용제, 분산제, 경화제를 점도가 낮은 순서대로 첨가하여 1차 프리 믹싱(Pre-mixing)한다. 그 후에 교반 탈포기(THINKY社, Japan)을 이용하여 1350rpm으로 1분동안 교반, 1200rpm으로 30초동안 탈포를 진행한다. 그리고 실버파우더를 소량씩 첨가하여 2차 프리 믹싱(Pre-mixing)과 교반, 탈포를 진행하고, 임펠라(impeller)를 이용하여 2시간 동안 믹싱을 진행한다. 믹싱이 완료된 실버 페이스트를 균일하게 분산시키기 위해 3-Roll mil(EXAKT 80S, Germany) 장비로 5회 분산시킨 후 교반, 탈포를 진행한다. 마지막으로 볼밀(ball mill)로 24시간 동안 안정화시켜서 실버 페이스트를 완성하였다. 이와 같은 방법으로 Table 6.은 그에 따른 최적의 formulation이다.

**Table 6. The formulation of Ag paste**

	Ag powder-1	Ag powder-2	Ag powder-3	Reins	Solvent	additive
				FF-215		
Paste	38.5%	15%	16.5%	9.24%	19.6%	1.8%

#### 나. 필름 제조방법 및 구성

Substrate는 오븐건조기로 100℃/10분 동안 열처리한 씨와이상사 社의 200 $\mu$ m 두께의 불투명 우레탄(urethane)필름과 SMOOTH-ON社의 연질우레탄을 이용하여 직접 제작한 200 $\mu$ m 두께의 투명 우레탄 필름을 사용하였다. 투명 우레탄 필름은 SMOOTH-ON社의 연질우레탄 주제와 경화제를 5대5의 비율로 프리 믹싱(Pre-mixing) 후 교반, 탈포를 진행하고, Fig 17.의 필름코팅기로 코팅을 진행한다. 이때 200 $\mu$ m의 두께를 형성시켜주는 코

팅막대를 사용하였고, 15mm/s의 속도로 진행하였다. 이와 같은 방법으로 제작된 투명 우레탄 필름을 Fig 18. 에 나타내었다.

Fig 19. 에 Substrate인 불투명 우레탄 필름과 투명 우레탄 필름의 표면 형상을 SEM으로 촬영하여 나타내었다.

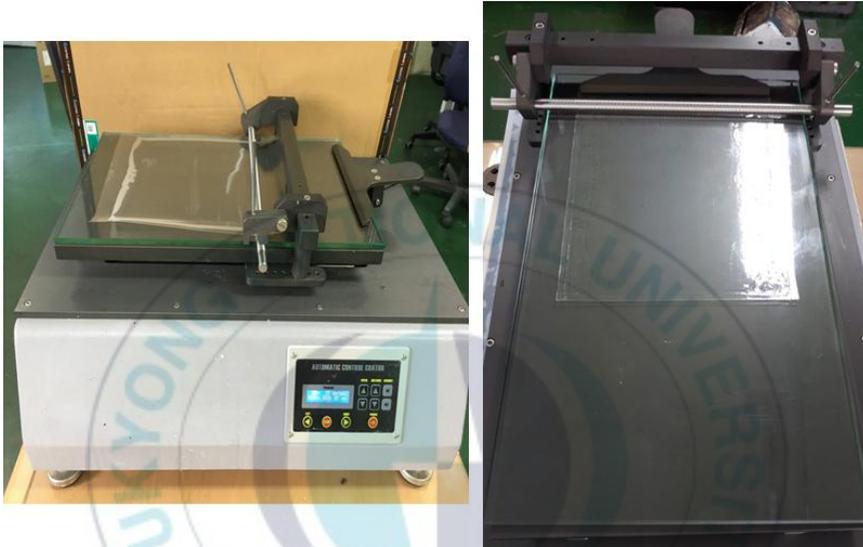
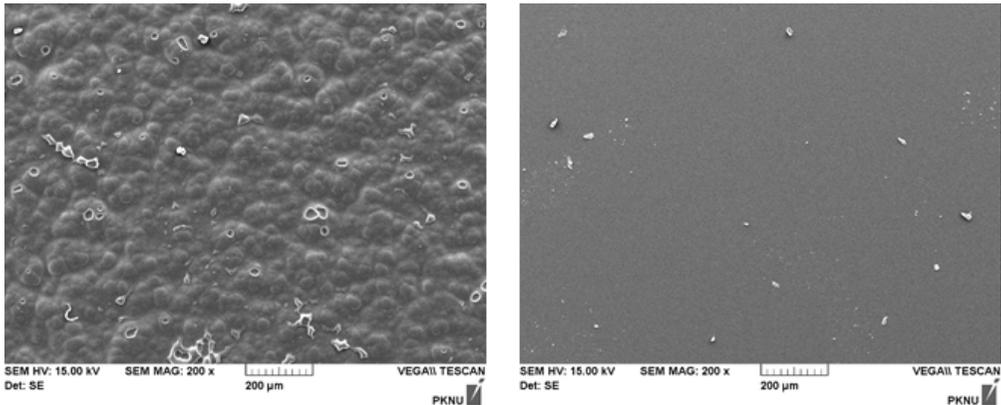


Fig 17. Coating machine.



Fig 18. Transparent urethane film.



Opaque urethane                      Transparent urethane

Fig 19. The SEM image of Substrate

#### 4. 측정 및 분석

##### 가. 레오로지 특성 평가

실버 페이스트의 레오로지 특성을 평가하기 위해 Fig 20. 의 Rheometer(Thermo HAAKE Rheowin Pro 2.92, Germany) 장비를 사용하여 23℃의 측정온도에서 평가하였다. 또한 35 mm의 평형 판의 측정센서와 평행판과 시료대의 간격을 0.8 mm로 설정하였다. Rheometer장비를 이용하여 점도(viscosity), 저장탄성율( $G'$ ), 손실탄성율( $G''$ )을 측정하였다. shear rate  $50 \text{ s}^{-1}$ 의 측정값을 통하여 점도를 알 수 있고,  $0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $100 \sim 0.1 \text{ s}^{-1}$  shear rate 그래프 사이의 너비를 통하여서 분산성을 알 수 있다. 그리고 shear stress를  $0.1 \sim 1000 \text{ Pa}$  일 때 저장탄성율( $G'$ ), 손실탄성율( $G''$ )을 측정할 수 있다.

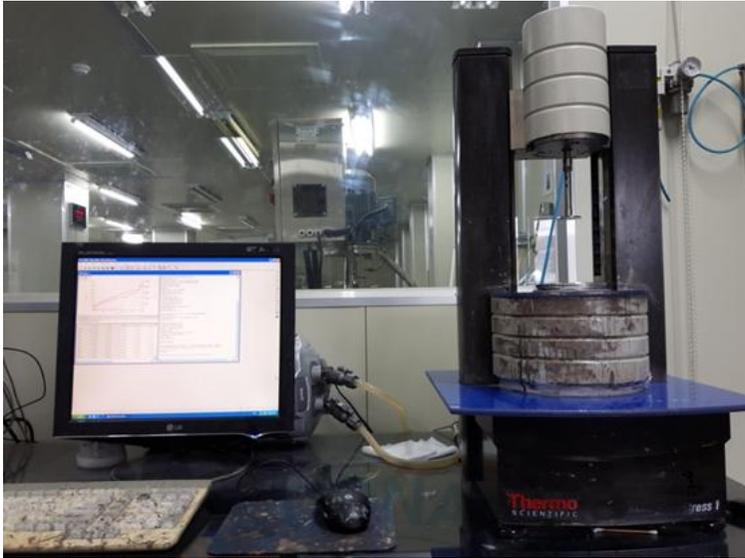


Fig 20. Rheology measuring equipment-Rheoscope 1

#### 나. DSC 측정

DSC를 측정하기 위해 3종류의 폴리에스터 수지를 ECA에 용해시킨 바인더를 스크린 인쇄방법으로 샘플을 제작하였다. 제작된 샘플을 130℃, 30분간 건조한뒤 3종류의 바인더를 스크래치(scratch)하여 DSC용 샘플을 제작하였다. 그리고 DSC의 측정 온도는 -50℃에서 +100℃까지 설정하여 측정하였다.

#### 다. 인장특성 측정

서울과학 기술대학교 공동실험실습관 소재 신뢰성 평가실험실의 마이크로재료시험기(micro fatigue tester)를 통하여 기관의 기계적 특성인 인장 특성을 측정하여 히스테리시스 곡선 그래프로 나타내었다. 이때 사용한 마이크로재료시험기를 Fig 21. 에 나타내었다. 측정한 기관으로는 씨와이

상사 社의  $200\mu\text{m}$  두께의 불투명 우레탄(urethane)필름, SMOOTH-ON社의 연질우레탄을 이용하여 직접 제작한  $200\mu\text{m}$  두께의 투명 우레탄 필름 그리고 3종류의 바인더로 코팅한 투명 우레탄 필름의 인장 특성을 측정하였다. 샘플 크기는 Fig 21. 에 나타낸 것처럼  $40\text{mm} \times 10\text{mm}$ 이고, 마이크로재료시험기의 인장 속도는  $10\text{mm/s}$ 로 설정하고, 인장 변형률은 40%까지 측정하였다.



Fig 21. Micro Material Testing Machine & Stress test sample

#### 라. 스크린 인쇄조건 및 전도성 패턴의 인쇄성 평가

Fig. A와 같이 제조한 실버 페이스트를 폴리에스터 망사로 제작된 100mesh의 스크린판을 이용하여 스크린 인쇄법으로 전도성 패턴을 제작하였다. 인쇄 장비는 Fig 22.와 같이 FC-SW-2525(MINO Group, Japan)를 사용하였다. 스크린판은 Fig 22.에 나타낸 (주)한국무라가미社의 스크린 인쇄판을 사용하였고, 스크린 인쇄판에 대한 정보를 Table 7.에 나타내었다. 그리고 인쇄된 실버페이스트의 두께는  $30\mu\text{m}$ 이며 사용된 스퀴지는 (주)

한국무라가미社의 스퀴지를 사용하였다. 인쇄 패턴은 Fig 23.와 같이 40mm x 3mm의 지그재그 형상의 패턴을 사용하였고, 인쇄 패턴의 신축에 따른 전도성을 측정하기 위해 구리 와이어(Cu wire)를 전도성 접착제를 사용해 부착하였다. 또한 선행 실험을 통하여 선정된 Table 8.와 같은 최적의 인쇄조건으로 스크린 인쇄를 진행했다.



Fig 22. Screen printing machine &Screen printing frame

Table 7. Screen printing frame Information

Frame	Mesh	Tension		Mesh & Emulsion thickness	Angle
550×550 cm	100 (poly)	X	Y	127 μm	22.5°
		0.09	1.00		

Table 8. Screen printing conditions

Squeegee speed	Doctor speed	Squeegee pressure	Doctor pressure	Stop time	Clearance	Squeegee angle
30mm/s	30 mm/s	2.8 mm	0.02 mm	1.0 sec	2.5 mm	73°

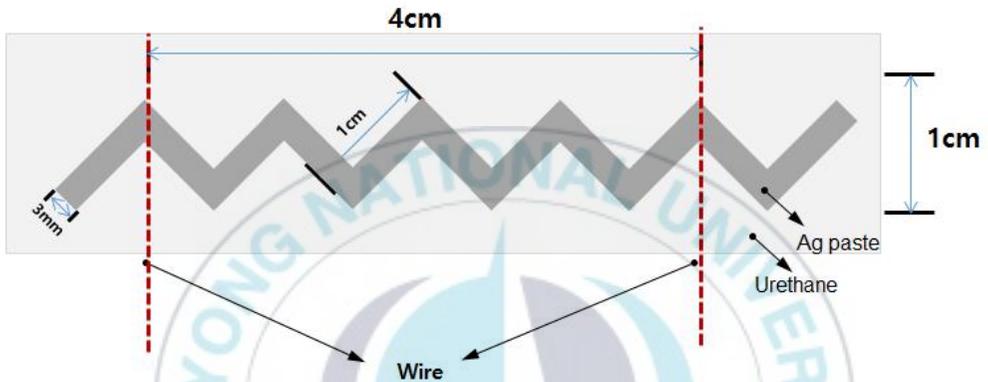


Fig 23. Stretching test samples

#### 마. 접착력 및 연필경도 측정

실버 페이스트로 제작된 전극 회로를 3M 테이프 610을 사용하여 미국재료시험협회의 ASTM D3359(cross-cut tape test)시험으로 접착력을 측정하였다. 그리고 연필경도계(pencil hardness tester, 부일인스텍)를 이용하여 연필경도를 측정하였다. 이때 사용한 연필경도계를 Fig 24.에 나타내었다.



Fig 24. Pencil hardness tester

#### 바. 광학현미경 측정

전극 회로의 신축에 따른 표면 형상을 측정하기 위해 광학현미경 (opticalmicro scope)을 통하여 300배율로 촬영 하였다. 이때 사용한 광학 현미경을 Fig 25.에 나타내었다.



Fig 25. Optical Micro scope

## 사. 신축에 따른 전도성 평가

제조한 실버 페이스트를  $200\mu\text{m}$  두께의 불투명 우레탄과 직접 제작한 투명 우레탄 필름에  $30\mu\text{m}$ 의 두께로 스크린 인쇄하여  $130^\circ\text{C}/30\text{분}$  건조하였다. 그 후 Fig 26.의 퍼티그 테스트(fatigue tester, Sandol FA) 장비를 사용하여 신축에 따른 전도성 평가를 측정하였다. 이때 전극 패턴의 크기는  $40\text{mm} \times 3\text{mm}$ , 인쇄된 실버페이스트의 두께는  $30\mu\text{m}$ 이며 Fig 23. 와 같은 형태로 제작하였다. 그리고 Hantek 社의 장비를 이용하여 전도성을 측정하였다. 또한 신축에 따른 전도성 평가로는 0-100% 까지 신축하는 stretching test, 0-50% fatigue test 후 0-100% 까지 신축하는 stretching test, 0-100%까지 반복하여 stretching test 하는 recovery test를 진행하였다. 이때 퍼티그 테스트 장비의 속도는  $0.3\text{mm/s}$ , 5% 간격으로 stretching test를 진행하였다.



Fig 26. Stretching test machine

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 실버페이스트의 점도와 점탄성 결과

제조한 실버페이스트의 인쇄적성을 평가하기 위해 Rheometer를 사용하여 전단속도(shear rate)에 따른 점도(viscosity)변화 측정값을 Figure 27.에 나타내었다.

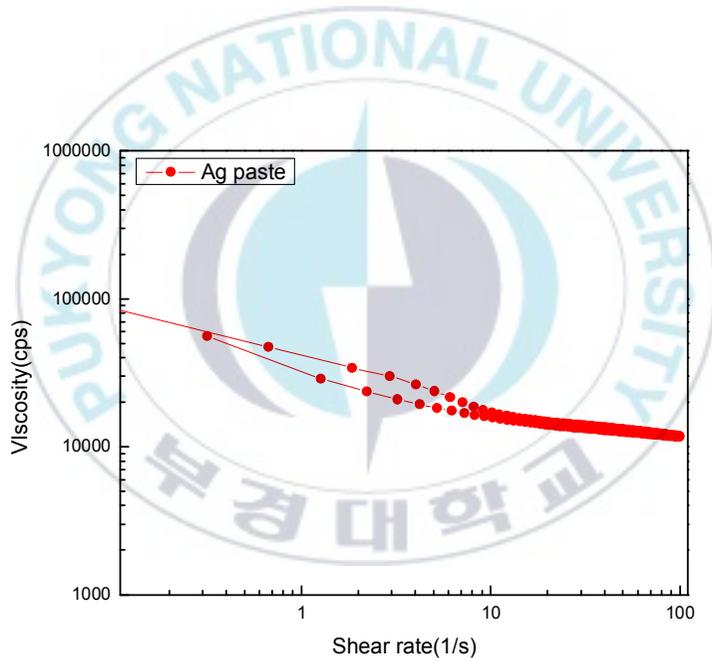


Fig 27. Viscosity of the shear rate graph

전단속도(shear rate)가 증가할 때 점도(viscosity)가 감소하며 쉽게 유동이 가능함을 알 수 있었다. 또한 스크린 인쇄의 스퀴지 전단속도에 따라 유동이 쉽게 됨을 알 수 있었다. 그러므로 스크린 인쇄적성에 적절한 점

도값을 가짐을 알 수 있다. 전단속도에 따른 실버 페이스트의 점도 및 TI(thixotropy index) 값을 Table 9. 에 나타내었다.

**Table 9. Viscosity of the shear rate and Thixotropy Index**

	Rheometer (CPS)
	Ag paste
5 1/s	44651
10 1/s	24046
30 1/s	17189
50 1/s	13125
100 1/s	11775
TI (5/50)	1.83

외력에 의한 유체의 동적 점탄성 측정의 변형과 응력을 나타낸 그래프를 Fig 28.에 나타내었다. 변형에 대한 응력인  $G'$ 은 에너지를 저장했다가 다시 방출하는 상태이므로 저장 탄성률(storage modulus)이라고 부르고,  $G''$ 은 에너지를 즉시 방출하기 때문에 손실 탄성률(loss modulus)이라고 부른다. 본 연구에서 사용하는 스크린 인쇄용 실버 페이스트의 경우에는 탄성과 점성의 성질을 모두 갖는 점탄성 유체이며  $G'$  값은 탄성적 성질,  $G''$  값은 점성적 성질을 나타낸다. 전단력 영역에서  $G''$ 이  $G'$ 보다 크기 때문에 토출 공정에서 실버 페이스트의 통과성이 우수하였으며 낮은 전단력 영역에서는  $G'$ 이  $G''$ 보다 크기 때문에 전극 패턴의 형상 유지성도 우수함을 알 수 있다. 또한 낮은 전단 영역에서  $G'$ 과  $G''$ 의 차이가 크지 않기 때문에 패턴 표면의 레벨링 특성에서도 문제점이 없음을 알 수 있고, 높은 전단 영역에서 탄성적인 성질을 나타내고 있어 신축성과 유연성의 특성을

가짐을 알 수 있다.

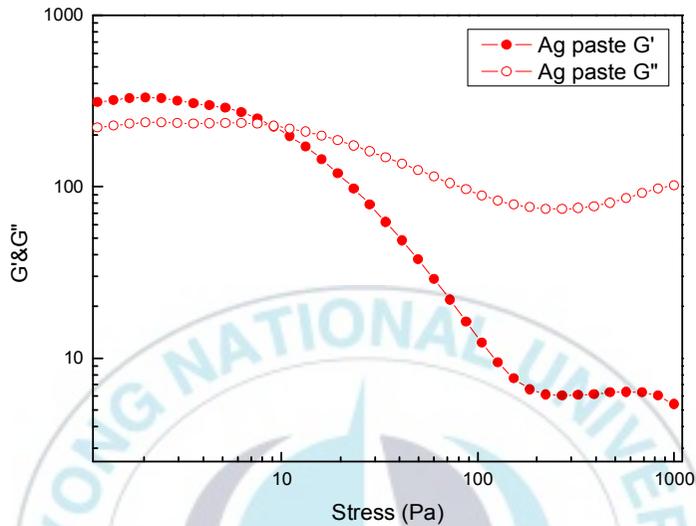


Fig 28. Amplitude sweep of paste

## 2. 실버 페이스트 및 3종류의 바인더 DSC 결과

제조한 실버 페이스트와 3종류의 바인더 DSC를 측정하여 얻은 결과를 Fig 29에 나타냈다. 먼저 3종류의 바인더 DSC 결과를 비교하면 Binder(2)가 가장 Tg가 낮으며 3종류의 바인더중 가장 유연한 성질을 가지고 있음을 알 수 있다.

또한 Tg의 변화를 알아보기 위해 실버 페이스트와 Binder(2)의 DSC 측정값을 비교하여 보면 실버페이스트를 130°C에 30분간 경화를 시켜 전도성 패턴을 제작하여도 Binder(2)의 유연한 성질이 그대로 유지됨을 알 수 있다.

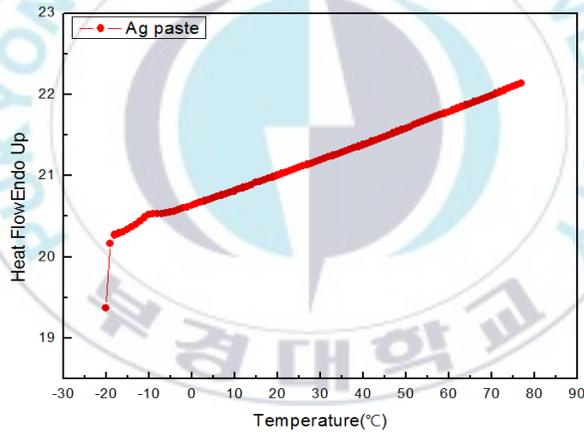
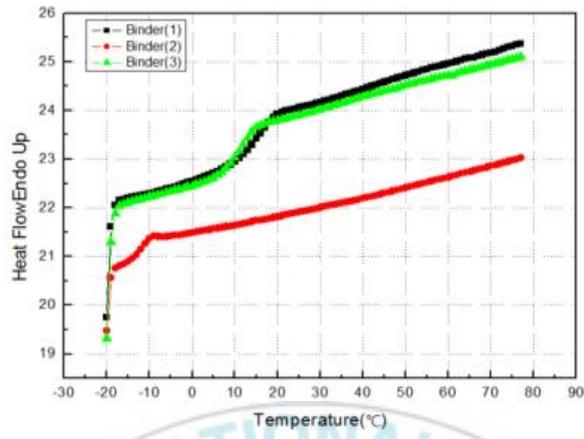


Figure 29. DSC results of binder and Ag paste cured for 10min at 130°C.

### 3. 인장특성 측정 결과

불투명 우레탄 필름과 3종류의 바인더로 코팅한 투명 우레탄 필름의 인장 특성을 측정하여 Fig 30.처럼 히스테리시스 곡선 그래프로 결과를 나타내었다. 이때 불투명 우레탄 필름을 40% 신축하기 위해서 약 4.5MPa의 힘이 필요하며 3종류의 바인더로 코팅한 투명 우레탄 필름은 40% 신축하기 위해서 약 3.5MPa의 힘이 필요한 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 불투명 우레탄 필름보다 투명 우레탄 필름이 더 유연한 특성을 가짐을 알 수 있다.

그리고 불투명 우레탄 필름은 약 5%의 연신율에서 소성 변화를 가지는 히스테리시스 곡선을 보임을 알 수 있다. 이때 소성 변화란 고체가 외력의 작용을 받으면 변형이 생기는데, 외력을 제거해도 물체가 원형으로 되돌아가지 않고 영구 변형이 생기는 것을 말한다. 실제 제품을 사용하기 위해서는 이러한 소성 변화의 문제점이 발생하면 안되기 때문에 불투명 우레탄 필름은 실제 제품으로 사용하기에 문제가 있음을 알 수 있다.

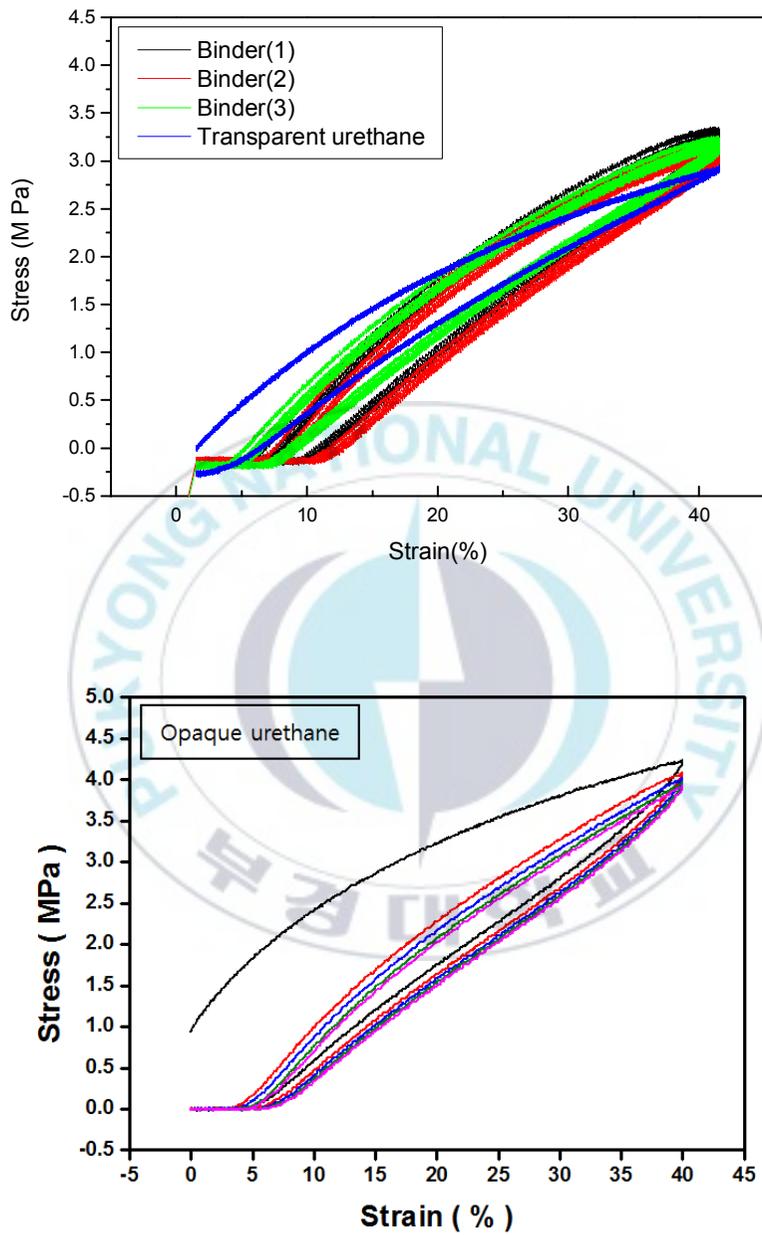


Fig 30. Stress & Strain curves of the polyester masking layer/PU substrate film.

#### 4. 전도성 패턴의 인쇄성 평가 결과

500 mesh의 서스 망사로 제작된 Fig 31. 와 같은 스크린 판으로 실버 페이스트를 SMOOTH-ON社의 연질 우레탄으로 제작한 투명 우레탄 필름과 3종류의 폴리에스터 바인더로 코팅한 투명 우레탄 필름에 스크린 인쇄하여 인쇄성을 평가하였다. 인쇄성 평가의 결과를 Table 9.에 나타내었다.

Table 10.로부터 폴리에스터 Binder(1)로 코팅한 필름의 인쇄성이 가장 양호함을 알 수 있었고, 코팅층이 없는 투명 우레탄 필름과 다른 폴리에스터 바인더로 코팅한 필름은 잉크 날림의 문제가 있다는 것을 알 수 있었다. 이때 잉크 날림의 이유는 스크린 인쇄할 때 필름의 높은 점착성으로 인해 스크린 판으로부터 스퀴지가 안정적으로 분리되지 않았기 때문이다. 또한 코팅층이 없는 투명 우레탄 필름의 전도성 패턴이 다른 전도성 패턴보다 잉크 날림이 현저히 많은 것을 알 수 있으며 점착성이 가장 높음을 알 수 있다. 따라서 신축성 있는 투명 우레탄 필름상에 실버 페이스트를 스크린 인쇄로 적용하기 위해서는 폴리에스터 층을 적층하는 것이 가장 중요한 공정임을 알 수 있다.

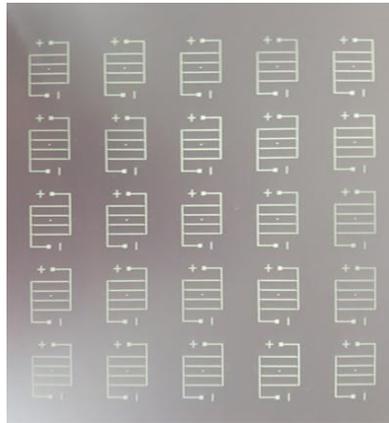
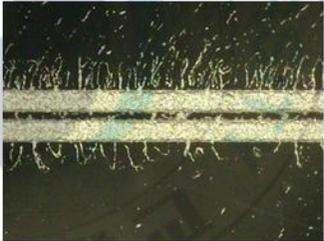
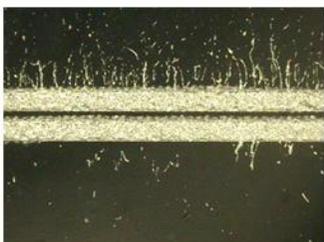
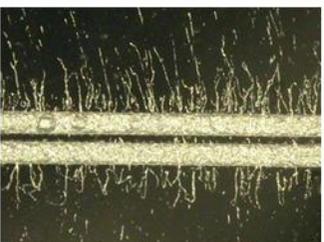


Fig 31. Screen printing frame.

Table 10. Optical microscope images.

Binder(1)	Binder(2)
	
Binder(3)	Uncoated urethane
	

## 5. 접착력 및 연필경도 측정 결과

투명 우레탄 필름에 실버 페이스트를 인쇄 후 130℃에서 30분간 열풍건조기에 건조하여 샘플을 제작하였다. 그 후 3M 테이프 610을 사용하여 접착력 테스트인 미국재료시험협회의 ASTM D3359(cross-cut tape test) 시험을 통하여 얻어진 결과를 Fig 32.에 나타내었다. 제작된 샘플의 전도성 패턴은 투명 우레탄 필름으로부터 박리되지 않음을 알 수 있었고, 실버 페이스트는 투명 우레탄 필름에 대해 접착력이 상당히 우수함을 알 수 있었다.



Fig 32. Adhesion results of silver pastes.

접착력을 측정하였던 샘플을 동일하게 제작하여 연필 경도를 측정한 결과를 Fig 33.에 나타내었다. 본 연구에서 제조된 실버 페이스트는 약 5B의 연필 경도 값을 가지며 유연성이 우수함을 알 수 있었다.

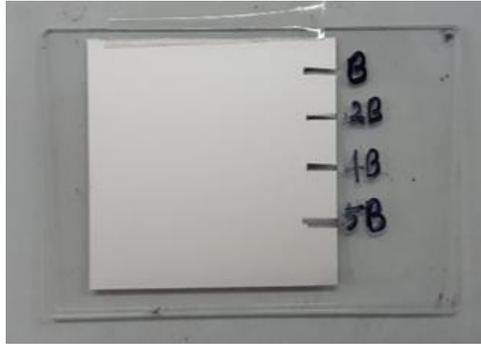
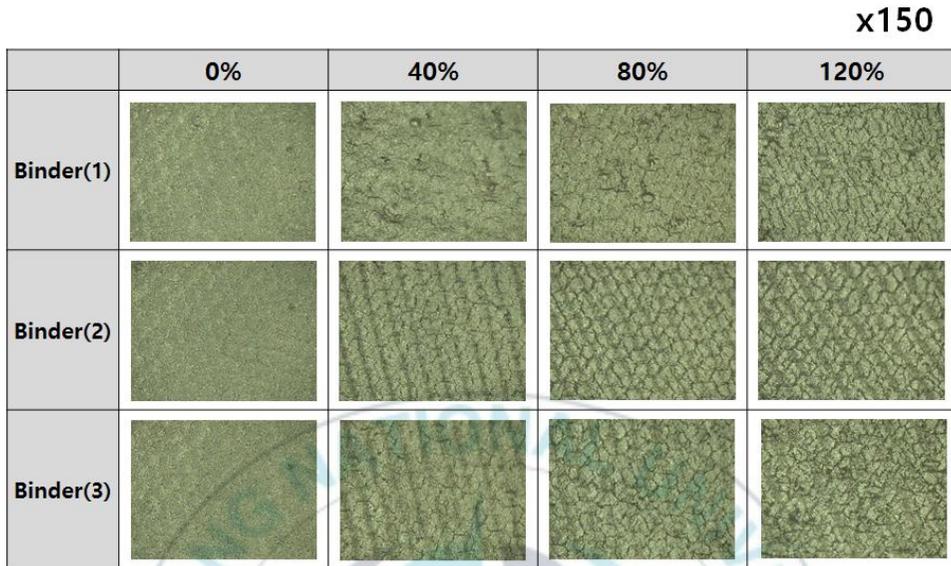


Fig 33. Pencil hardness results of Ag paste.

## 6. 광학현미경 측정 결과

3종류의 폴리 에스터 바인더로 코팅한 투명 우레탄 필름에 스크린 인쇄로 형성된 패턴을 40%, 80%, 120% 신축시켜 표면을 광학현미경으로 관찰하여 얻어진 결과를 Table 10.에 나타내었다. Table 11.의 결과로 알 수 있듯이 Binder(2), Binder(3) 으로 코팅한 필름을 40% 신축하였을 때 표면에 미세 크랙이 소량 발생하였고, 80% 신축한 상태에서는 미세 크랙이 다량 발생함을 알 수 있었다. 하지만 Binder(1) 으로 코팅한 필름은 120% 신축한 상태에서 미세 크랙이 발생함을 알 수 있다. 이러한 이유는 Table . 의 Binder(2)와 Binder(3) 을 40% 신축하였을 때 광학현미경 측정 결과를 보면 스크린판의 메쉬 자국이 전도성 패턴에 남아있음을 알 수 있다. 즉 Binder(2)와 Binder(3) 으로 코팅한 필름은 고 점착성을 가져 스크린 인쇄로 전도성 패턴을 제대로 형성시키지 못하기 때문에 이러한 결과를 가짐을 알 수 있다.

Table 11. Surface morphology due to strain increase.



## 7. 신축에 따른 전도성 평가 결과

신축에 따른 전도성 평가로 0-100% 까지 신축하는 stretching test, 0-50% fatigue test 후 0-100% 까지 신축하는 stretching test를 진행하였다.

먼저 씨와이상사 社의 200 $\mu$ m 두께의 불투명 우레탄 필름과 SMOOTH-ON社의 연질우레탄을 이용하여 직접 제작한 200 $\mu$ m 두께의 필름 표면에 3종류의 폴리에스터 바인더로 코팅한 투명 우레탄 필름에 스크린 인쇄를 통해서 전도성 패턴을 제작하였다. 이러한 전도성 패턴을 5% 씩 늘려 저항을 측정한 Stretching test의 결과를 Fig 34. 에 나타내었다. 먼저 불투명 우레탄 필름과 3종류의 바인더로 코팅한 투명 우레탄 필름 모두 연신율의 증가에 따라 저항이 증가함을 알 수 있었다. 이때 불투명 우레탄 필름과 투명 우레탄 필름의 저항 변화율을 비교하면 저항의 변화

율은 비슷한 경향을 보이지만 투명 우레탄 필름에 인쇄한 전도성 패턴이 전기전도성이 우수하고, 안정적인 저항 변화율을 보임을 알 수 있었다.

그리고 투명 우레탄 필름 표면에 코팅된 바인더의 종류에 따라 저항값의 차이가 있음을 알 수 있다. Binder(1)로 코팅한 필름의 전도성 패턴이 가장 낮은 저항값을 가지며 선형적인 저항변화를 나타내었다. 이러한 이유는 광학현미경으로 측정 결과와 같이 Binder(2), Binder(3)로 코팅한 필름은 전도성 패턴이 정상적으로 형성되지 않았기 때문에 Binder(1)로 코팅한 필름보다 높은 저항값을 가짐을 알 수 있다.

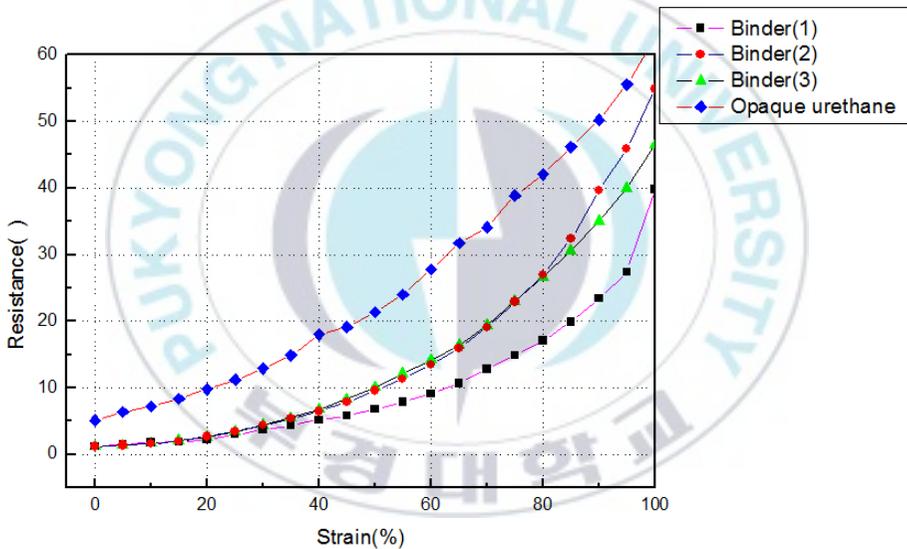


Fig 34. Resistance changes due to the increased strain-1.

3가지 바인더로 코팅한 투명 우레탄 필름에 스크린 인쇄로 형성시킨 전도성 패턴을 0-50%, 10회 신축하는 fatigue test를 24mm/s의 속도로 진행 후 5%씩 늘려 저항을 측정하는 stretching test의 결과를 Fig 35에 나타내었다. stretching test 전에 fatigue test를 진행하였기 때문에 상기의

stretching test 결과보다 높은 저항값을 가짐을 알 수 있었다. 또한 Fig 결과로부터 Binder(1)로 코팅한 투명 우레탄 필름이 다른 폴리에스터 바인더 보다 낮은 저항값을 가지며 선형적인 저항값 변화를 나타냄을 알 수 있었다. 이러한 이유로는 분자량이 가장 크고 Tg가 가장 높은 Binder(1)은 분자량이 크고 Tg가 낮은 Binder(2)보다 유연하지 못한 특성을 가지고 있지만 Binder(2)의 점착성 때문에 인쇄 도막이 정상적으로 형성되지 못하고 Binder(1)으로 코팅한 필름보다 높은 저항값을 가짐을 알 수 있다.

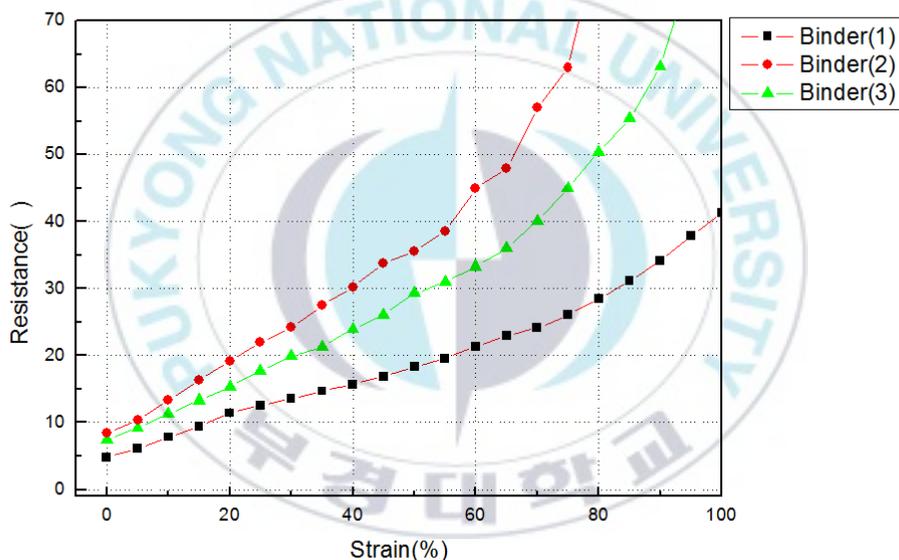


Fig 35. Resistance changes due to the increased strain-2.

이와 같은 전도성 평가 결과로부터 신축에 따른 최소 저항값을 가져야 하는 배선전극으로는 Binder(2)로 코팅한 투명 우레탄 필름이 가장 적합함을 알 수 있었다.

## V. 결 론

스트레처블한 필름에 전도성 패턴을 형성하기 위해  $200\mu\text{m}$  두께의 불투명 우레탄과 직접 제작한 투명 우레탄 필름에 제조한 실버페이스트를  $30\mu\text{m}$ 의 두께로 스크린 인쇄 하였다. 형성된 전도성 패턴의 신축에 따른 전도성 및 표면형상에 대해서 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 실버 페이스트를 제조하여 점도 및 점탄성을 측정 해본 결과 분산성과 점도 회복률이 우수함을 알 수 있었고, TI값이 1.83 의 값을 가지므로 스크린 인쇄적성에 양호함을 알 수 있었다.

2. 불투명 우레탄 필름과 3종류의 바인더로 코팅한 투명 우레탄 필름의 인장특성을 측정한 결과, 불투명 우레탄 필름보다 투명 우레탄 필름이 더 유연한 특성을 가짐을 알 수 있었다. 그리고 불투명 우레탄 필름은 약 5%의 연신율에서 소성 변화를 나타냄을 알 수 있었다.

3. 실버 페이스트를 3종류의 바인더로 코팅한 투명 우레탄 필름에 스크린 인쇄하여 전도성 패턴의 인쇄성을 평가한 결과, Binder(1)로 코팅한 필름의 인쇄성이 가장 양호함을 알 수 있었다. 또한 Binder(2), Binder(3)으로 코팅한 필름은 높은 점착성으로 인해 잉크 날림의 문제가 발생하여 인쇄성에 어려움이 있음을 알 수 있었다.

4. 제조된 실버 페이스트를 유리 기판위에 인쇄, 경화후에 연필 경도를 측정해본 결과, 5B의 연필경도 값을 가지며 유연성이 우수함을 알 수 있었다. 또한 크로스컷을 통하여 점착력을 측정한 결과, 별다른 문제가 발생

하지 않고, 우수한 접착력을 가짐을 알 수 있었다.

5. 제조된 실버 페이스트를 3종류의 바인더로 코팅한 투명우레탄 필름에 스크린 인쇄하여 신축에 따른 전도성 패턴의 형상 변화를 측정된 결과, Binder(2), Bonder(3)으로 코팅한 필름은 40% 이상 신축하였을 때 표면에 미세 크랙이 발생함을 알 수 있었고, Binder(1)로 코팅한 필름은 120% 신축하였을 때 미세 크랙이 발생함을 알 수 있었다.

6. 제조된 실버 페이스트를 3종류의 바인더로 코팅한 투명우레탄 필름에 스크린 인쇄하여 2가지의 조건으로 신축에 따른 전도성 평가를 한 결과 Binder(1)로 코팅한 투명우레탄 필름이 가장 저항 변화가 적었고, 안정적인 전기전도성을 가짐을 알 수 있었다.

따라서 스트레처블한 필름에 전도성 패턴을 형성하기 위해서 위와 같은 실버페이스트가 가장 바람직하였다. 또한 Binder(1)로 코팅한 투명 우레탄 필름이 신축에 따른 저항의 변화가 최소한으로 요구되는 배선전극용으로 적합함을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. 이상목, 임지은, 김한기, “차세대 스트레처블 전극의 기술 개발동향” , Vacuum Magazine, Vol.4, No. 2, pp15~23, 2017.
2. 홍성우, “Polymeric Substrate Materials for Flexible Displays” , Polymer Science and Technology, Vol. 28, No. 6, pp470~474, 2017.
3. 김기현, 서경수, Plastic Substrates for Flexible Display, 전자통신동향분석, Vol. 21, No. 5, pp129~140, 2006.
4. 김인선, 황희남, 이기호, 플렉서블 디스플레이 용 플라스틱 기판, 전자통신동향분석, pp2~8, 2005
5. 남수용, “기능성재료공학”, pp. 165~166, 2014
6. 남수용, “인쇄전자를 위한 스크린 인쇄” , pp. 1~6, 2014
7. N. Matsuhisa, M. Kaltenbrunner, T. Yokota, H. Jinno, K. Kuribara, T. Sekitani and T. Someya, 2015, “Printable elastic conductors with a high conductivity for electronic textile applications” , Nature Communications, Vol. 10, pp. 1038–1049.

8. C. K. Lim, Y. S. Lee, S. H. Choa, D. Y. Lee, L. S. Park and S. Y. Nam, 2017, “Effect of Polymer Binder on the Transparent Conducting Electrodes on Stretchable Film Fabricated by Screen Printing of Silver Paste” , International Journal of Polymer Science, Vol. 10, pp. 1155–1161.
9. 김광웅, 황의정. “고분자 레올로지.” 문운당(1994) : p16~19.
10. P Coussot, “Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials,” A John Wiley & Sons, inc., pp. 86~87, 2005.
11. J. Suikkola, T. Bjorninen, M. Mosallaei, T. Kankkunen, P. I. Ketola, L. Ukkonen, J. Vanhala and M. Mantysalo, 2016, “Screen-Printing Fabrication and Characterization of Stretchable Electronics” , Vol. 6, pp. 25784–25792.