



공 학 석 사 학 위 논 문

아크릴 및 폴리에스테르 바인더에 의한 신축성 실버 페이스트의 물성 연구

부경대학교대학원

인 쇄 공 학 과

정 석 원

공 학 석 사 학 위 논 문

아크릴 및 폴리에스테르 바인더에 의한 신축성 실버 페이스트의 물성 연구

지도교수 남 수 용

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2020년 02월

부경대학교대학원

인쇄공학과

정석원

목 차

목 차		٠i
List of	Figures	 iii
List of	Tables	 v
Abstrac	et	 vi

I. 서론	1
II. 이론	3
1. 인쇄전자	3
2. 전도성 페이스트	6
가. 전도성 페이스트의 구성 요소	7
나. 전도성 페이스트의 분산기술	10
다. 퍼코레이션 포인트]	13
3. 스크린 인쇄 기술	14
4. 레오로지	18
가. 점도	18
나. 틱소트로피	20
다. 점탄성	22
Ⅲ. 실험	24
1. 실버 페이스트의 시료	24
가. 실버 파우더	24
나. 바인더	25

2. 실버 페이스트 제조	27
가. 실버 페이스트 제조 방법	27
나. 실버 페이스트의 조성비	28
3. 측정 및 분석	29
가. 레올로지 특성 평가	29
나. DSC	30
다. 접착력 및 경도	30
라. 스트레인에 따른 스트레스	31
마. 벤딩에 따른 저항변화	33
Ⅳ. 결과 및 고찰 ··································	34
1. 페이스트의 레올로지 특성	34
2. 바인더 및 실버 페이스트의 TGA	36
3. 전도성 패턴의 접착력 및 경도	37
4. 실버 페이스트의 스트레인에 따른 전도성	38
V. 결론	41
References	43

List of Figures

Figure 1. Photo lithography process and electronic printing process.

Figure 2. Printed electronics prospect.

Figure 3. Mechanism in dispersion process.

Figure 4. Potential energy curve.

Figure 5. Improve dispersion stability.

Figure 6. Percolation point of percolation.

Figure 7. Screen printing process.

Figure 8. Resist movement using the rolling.

Figure 9. Process of plate separation.

Figure 10. Viscosity by share stress.

Figure 11. Thixotropy index calculation.

Figure 12. The SEM image of Ag powders.

Figure 13. Fabrication of Ag paste.

Figure 14. Photograph of rheometer.

Figure 15. Hardness tester of pencil.

Figure 16. Stretching test machine.

Figure 17. Resistance test machine.

Figure 18. Rheology of Acryl Ag paste.

Figure 19. Rheology of Polyester Ag paste.

Figure 20. DSC results of binder and Ag paste harden for 30min at 130℃.

- Figure 21. Adhesion test results of Ag paste.
- Figure 22. Pencil hardness test results of Ag paste.
- Figure 23. Stretching test of Ag paste.
- Figure 24. Strain and conductivity of Ag paste.
- Figure 25. SEM image of Ag paste.



List of Tables

- Table 1. Applicable Area and Printing Process
- Table 2. Properties of Resin
- Table 3. Formulation of Acryl Paste
- Table 4. Formulation of Polyester Paste



Study of Physical Properties of Stretchable Silver Paste by Acryl and Polyester Binder

Jeong Seok Won

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

Abstract

Recently, in the printed electronics devices, a wearable device such as a human body attachment type or a bracelet type has been in the spotlight beyond a good performance such as a long battery life or a solid state. In order to manufacture wearable devices, inorganic materials, stretchable electronics, and stretchable substrates are required, which stretchable substrates play an important part in performance and price. Wearable devices may be classified into devices that are displayed in the form of glasses or watches according to their functions, and devices that focus on input functions by sensors such as a human body attachment type and a bracelet type. Human body attachable, clothing type, bracelet type sensors and electronic circuit materials provide not only the functions of the existing materials but also new functions such as elasticity.

In this study, Acrylic and polyester were used as binders, respectively, and pastes were prepared based on the difference in physics such as molecular structure and glass transition temperature (Tg). Tg (Glass transition temperature) refers to the temperature at which rubber becomes. When Tg is high, the elasticity and flexibility of the resin are different.

A PET film coated with a release agent was attached to the lower part of the urethane film, which was previously sold, to prepare a new type of film and used as a substrate material. The developed stretch film was used as a substrate and silver paste was used as an electrode material to print by screen printing. Develop the sensor electrode and the stretchable PCB electrode by analyzing the characteristics of the printed result, and measure the elongation according to the adhesive's adhesive property, elasticity property, rheological property, SEM image of printed matter, hysteresis property of electrode film, and resistance The characteristics of the stretchable electrode were grasped by evaluating.



I. 서론

최근 인쇄 전자분야는 단순히 배터리가 오래가거나 견고하다는 등의 성능이 좋은 것을 넘어 인체 부착형이나 팔찌형 등 웨어러블 디바이스가 각광받고있다. 웨어러블 디바이스를 제조하기 위해서는 무기 소재, 스트 레처블 일렉트로닉스, 스트레처블 기판 등이 필요한데 이중에서 스트레 처블 기판이 성능, 가격 등 중요한 부품 역할을 한다. 웨어러블 디바이 스는 기능에 따라 안경이나 손목시계 등과 같은 형태로 표시 되어지는 디바이스와 인체 부착형, 팔찌형 등 센서에 의한 입력기능에 초점을 두 는 디바이스로 분류할 수 있다. 이 중에서 신체부착형 혹은 의류형은 건 강, 의료용도 및 스포츠 등에서 활용되어지고 있다.

인체 부착형이나 의류형이나 팔찌형 센서 및 전자회로 재료는 기존 재 료의 기능 뿐만 아니라 신축성이라는 새로운 기능을 제공하며 그에 따른 알맞은 디바이스의 개발과 재료 개발이 활발하게 진행되고 있다.

본 연구에서는 웨어러블 디바이스에 적용하기 위한 실버 페이스트 개 발을 연구 목적으로 하였다. 아크릴과 폴리에스테르를 각각 바인더로 사 용하여 분자구조와 유리전이온도(Tg)등 물성차이를 바탕으로 상호 비교 하여 페이스트를 제조하였다. Tg(Glass transition temperature)는 고 무상태과 되는 온도를 말하는데, Tg에 따라 수지의 신축성, 유연함 등이 차이가 난다. 기존 판매되고 있는 우레탄 필름의 하부에 이형제가 코팅 된 PET필름을 부착시켜 새로운 형태의 필름을 제조하여 기판 소재로 사용하였다. 개발된 신축성 필름을 기판으로 사용하고 실버 페이스트를 전극 재료로 사용하여 스크린 인쇄법으로 인쇄하였다. 인쇄된 결과물의 특성을 분석하여 센서용 전극 및 스트레처블 PCB전극을 개발하고, 페이 스트의 점착특성, 신축특성, 레올로지 특성, 인쇄물의 표면 SEM촬영, 저 항에 따른 연신율 측정 등을 평가하여 스트레처블 전극의 특성을 파악하 였다.



II. 이론

1. 인쇄 전자

인쇄 전자란 절연성, 전도성, 반도체성 등을 지닌 기능성 잉크를 프린 팅 공정 기법을 통해 플라스틱, 유리, 종이 등의 기판에 인쇄하여 원하 는 성능의 전자소자를 개발하는 기술이다.

인쇄 전자는 헬스 케어, 전자, 유통, 식품 산업 등 여러 분야에 적용되 며 다양한 소재에 인쇄하는 방식으로써 응용방법이 다양하므로 기존 산 업에 비해 파급효과를 가지고 있다. 또한 기존의 정통인쇄 방식과 달리 기계식 자동 공정으로 이루어진 단계를 거치기 때문에 공정을 단순화가 가능하며 대량 생산이 가능하고 원가 절감의 효과도 볼 수 있다. 이러한 인쇄전자 기술은 인쇄용 소재나 기판에 관련된 기술, 기능성 소재를 원 하는 위치에 두는 다양한 인쇄기술과 장비와 부품, 이를 적용할 수 있는 소재가 필요하다. 하지만 인쇄 전자 산업은 기판과 잉크 등 재료의 기술 과 인쇄 장비 및 측정 장비 등 인쇄기술의 융합기술로써 인쇄전자 소자 의 개발이 가능하기 때문에 재료와 기술이 함께 발전되어야 한다.

인쇄 전자 공정은 Figure 1.과 같이 기존 전자소자 제조공정에 비해 공정과정이 크게 줄어드는 장점이 있다. 또한 웨어러블한 피인쇄체에도 전자소자를 인쇄할 수 있기 때문에 저온공정의 특징을 스트레처블 제품 에 적용하며 고속 대량 공정을 통해 대량생산, 대형패널 생산 등이 가능 하다. 그리고 유·무기 전자재료뿐만 아니라 실리콘 소자에도 활용할 수 있으므로 제품의 단가를 낮출 수 있고 공정도 단순하게 할 수 있다. 또 한 유해물질의 사용량이 줄고 재료의 손실도 줄어들기 때문에 다른 공법 들에 비해 친환경적이다.



Figure 1. Photo lithography process and electronic printing process.

인쇄전자는 단가가 저렴하고 친환경적이며 대량생산에 유리하고 유연 성이 있는 소자를 제작하는데 장점을 가지고 있다. 따라서 RFID, 스마 트 의류, 태양광 패널, 플렉시블 디스플레이 등 다양한 분야에 광범위하 게 응용하여 사용할 수 있으며 적용 가능한 세부분야에 대한 인쇄공정 을 Table 1.에 나타내었다. 그리고 Figure 2.는 인쇄전자소자의 세계시 장 전망을 나타내었다.

분야	세부분야	적용가능 영역 및 인쇄공정
	LCD	칼라필터, 배향막, 스페이서: 잉크젯, 롤프린팅 TFT Backplane: 반도체층, Gate 전극, S/D 전극, 절연체층 프린팅
-1 J. H. rile)	PDP	배선: 잉크젯 프린팅 전자파 쉴드: Ag 도전막 필터 스크린 프린팅
니스클레이	OLED	유기발광층: 고분자 방식의 OLED 제조시 잉크젯, 노즐젯 투명전극층: 전도성 고분자의 잉크젯, 슬롯다이코팅
	전자종이	Frontplane: Wetting 등 격벽, 용액 주입에 잉크젯, 롬프린팅 TFT Backplane: 반도체층, Gate 전극, S/D 전극, 절연체층 프린팅
조명	OLED	유기발광충: 고분자 방식의 OLED 제조시 잉크젯, 노즐젯
스마트 제품	RFID	안테나: 롤프린팅 기타: 캐패시터 및 집 등에 볼투를
	Packaging	Sensor: 센서층을 잉크젯, 롤, 스크린프린팅
에너지	태양전지	CIGS, CdTe, DSSC 흡수층: 스프레이, 스크린 OPV 활성층: 잉크젯, 슬롯다이, 롤방식 Si 전극층: 스크린 프린팅, 잉크젯, AD 방식
	Battery	전극충: 전극층에 슬롯다이
기타	Touch Panel	배선: 전국배선에 스크린 및 롤프린팅 투명전극층: 패턴된 ITO 대체에 젯팅 및 롤프린팅
	FPCB	배선: 고밀도배선 형성시 롤프린팅

Table 1. Applicable Area and Printing Process



Figure 2. Printed electronics prospect.

2. 전도성 페이스트

페이스트란 고체와 같은 형태를 유지하다가 물체의 고유 항복 응력 이상의 외력을 받았을 때 점성적 성질이 증가하여 흐름성을 가지게 되 는 물질이다. 전도성 페이스트란 구리(Cu). 카본(C), 실버(Ag) 등과 같 은 전도성 입자 소재들을 유동성을 가지는 고분자 바인더에 열처리 및 분산 공정을 거쳐 제조하고 전류를 흘렸을 때 전기가 통하는 특성을 가 진다.

전도성 페이스트는 파우더, 바인더, 용제, 기타 첨가제 등으로 구성되 어있고, 목적에 따라 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 저온에서 경화되는 저온 경화형 페이스트, 고온에서 소결되는 고온 소결형 페이스트로 나눌 수 있다. 고온 소결형 페이스트는 용융점이 높은 Ag, W, Ni 등의 금속 을 사용하여 고온처리로 전극을 제작하는데 적합한 페이스트이다. 고온 소결형 페이스트는 700℃ 이상의 고온에서 소결하는 방식을 사용하고, 금속 파우더는 소결 되며, 바인더는 열분해 되어 기화된다. 따라서 바인 더 역할을 해줄 수 있는 글라스 프릿을 첨가하여 전도성 입자를 고정하 고 분산성을 높여 준다. 글라스 프릿이 바인더를 대신할 수 있는 이유는 글라스 프릿의 Tg가 금속 파우더보다 낮고 따라서 금속 파우더가 녹기 전에 글라스 프릿이 먼저 용융되어 금속 파우더들간의 간격을 더 좁혀 주게 되고 따라서 파우더의 분산성을 높여주게 된다. 고온에서 글라스 프릿과 금속 파우더가 융착되어 하나의 벌크 형태를 형성하기 때문에 계면 저항이 감소하게 되고 전도성이 증가하는 장점이 있다. 그러나 700℃ 이상의 고온 열처리 온도를 견딜 수 있는 기재의 한계가 있어서 제품화에는 어려움이 있다.

적온 경화형 페이스트는 유기 바인더에 판형, 구형 등의 금속 파우더 들이 잘 분산된 형태를 가진다. 200℃ 이하의 저온에서 열처리를 하여 바인더를 경화시키고 용제를 증발 증발시켜 금속 파우더가 기판에 고착 화되어 피막을 형성하는 방식이다. 바인더가 분해되지 않고, 금속파우더 를 잡아주는 역할을 하여 서로 연결되어 있는 네트워크 구조를 형성한 다. 그리고 200℃ 이하의 저온에서 경화가 되기 때문에 기재에 대한 제 한 없이 사용할 수 있다는 장점이 있다.

이 외에도 모노머, 올리고머와 첨가제 역할을 해주는 광개시제 등에 금속 파우더를 분산시켜 만드는 UV 경화형 페이스트도 있다. UV 경화 형 페이스트는 주로 점도가 낮은 페이스트를 사용하게 되는데 이를 스 핀 코팅기(Spin coater)를 사용하여 글라스(Glass)에 인쇄하고 인쇄된 결과물을 UV 조사 장치를 이용하여 UV 노광시켜 결과물을 얻을 수 있 다. 페이스트의 응용 분야에 따라 전열이나 후열처리 단계를 추가할 수 있다. 일반적으로는 건조 공정 없이 UV노광에 의해 UV를 조사받게 되 면 광개시제가 자유 라디칼 반응으로 경화되어 피막을 형성한다. 무용 제, 수계 형태로 설계가 가능하며 경화시간이 매우 짧고 친환경적이라는 장점이 있으며 건조 온도에 의해 제약받는 기판의 한계가 없다.

가. 전도성 페이스트의 구성 요소

(1) 실버 파우더

실버 파우더는 전도성 페이스트의 구성성분 중 가장 중요한 재료이며 구성의 70% 이상을 차지하는 중요한 재료이다. 다양한 인쇄전자 방법 을 통해 만들어지는 전극의 특성을 나타내는데 큰 비중을 차지한다. 금 속파우더는 페이스트의 유동 특성에도 영향을 미치며, 인쇄 후 열처리를 통해 형성되는 전극회로의 전도성과 도막특성에 큰 영향을 준다. 대부분 의 금속은 금속 파우더로 사용될 수 있으나 입자 크기가 마이크로나 보 다 작은 나노미터가 되면 표면적이 증가하여 산화가 발생한다. 표면 산 화가 일어나게 전도성이 감소하게 되는데 이는 표면저항이 높아지게 되 기 때문이다. 따라서, 전도성이 뛰어나거나, 산소 또는 수분에 의한 부식 이 적은 것들이 금속 파우더의 재료로써 사용되며, 특히 Ag는 1.62×10⁻⁶Ω·cm으로 비저항이 낮고 0.1 µm 크기의 미립자 파우더로 가공하더라도 입자의 표면 산화가 잘 일어나지 않으며 가격이 저렴하며 사용하기 용이하여 가장 일반적으로 사용되는 금속 파우더이다.

Ag 이온을 포함한 수용액을 환원하여 미세한 입자를 필터링함으로써 환원 Ag 파우더를 제조한다. 환원 공정 조건을 조절함에 따라 입도 분 포나 입도를 제어하는 것이 가능하고, 형상은 플레이크(Flake)상이나 구형(Sphere)이 있다. 구형의 경우에는 저온 경화형에 사용될 때 필러 간의 접촉이 점접촉이기 때문에 한계가 있다. 반면에 플레이크 Ag 파우 더는 필러들 간의 면 접촉이 가능하여 전도성이 높은 장점이 있다. 하지 만 입경이 커서 미세 패턴 형성에는 어려움이 있기 때문에 최근에는 나 노 사이즈의 Ag 파우더를 사용하여 나노 Ag 페이스트나 마이크로와 나 노 사이즈의 Ag 파우더를 혼합한 하이브리드(Hybrid) Ag 페이스트가 개발되어 고전도성과 미세 패턴 형성을 동시에 잡기위한 재료로 주목 받고 있다. 이와 유사하게 두 가지 이상의 형태 및 입경을 가지는 금속 파우더를 혼합하여 패킹성을 높이고 저항치를 낮추려는 실험도 진행되 고 있다.

(2) 바인더(binder)

유기 바인더는 고분자 수지를 용제와 일정한 비율로 녹인 물질이다. 바인더의 역할은 두 가지로 분류하는데 금속 파우더와 혼합하여 유동성 을 주는 역할과 금속 파우더와 혼합하여 고착시켜서 삼차원 연쇄구조를 만들어 금속 파우더와 기재가 접착하게 하고 전극회로의 경도와 접착력, 내약품성, 내구성 등 기계적 물성을 조절하는 역할을 한다. 바인더가 전 도성 파우더와 잘 혼합될 경우 금속 입자간 접촉을 방해하게 되고 따라 서 전도성이 낮아질 수 있다. 금속 파우더를 가공할 때 응집 방지를 위 해 표면을 지방산 처리 하는데 지방산은 소수성을 띄는 유기물이기 때 문에 소수성인 바인더는 금속 파우더와 더 잘 혼합되게 되고 전도성이 저하되는 문제점이 있다. 반면에 친수성 바인더는 금속 파우더를 잘 감 싸지 못해 인쇄 피막의 기계적 물성이 떨어진다. 따라서 필요 분야에 따 라 적합한 바인더를 잘 골라야 한다.

(3) 용제(solvent)

용제는 바인더와 함께 페이스트의 유동성을 좋게 조절할 수 있는 물질 이다. 또한, 함량을 조절함에 따라 점도가 많은 영향을 받는다. 기판의 젖음성, 첨가제 및 바인더와의 상용성, 비점 등을 고려해서 용제를 선택 해야 한다. 특히, 저온 경화형 페이스트의 경우 용제의 비점이 많은 영 향을 준다. 저 비점의 용제를 사용하면 빠르게 건조된다는 장점이 있지 만 스크린인쇄를 할 때에 용제가 증발하여 판막힘 현상이 일어나는 등 공정상 문제가 발생하게 된다. 고비점 용제를 사용하는 경우 작업성은 우수하지만 저온 건조 시 전기전도성이 매우 좋지 않은 문제점이 있다. 따라서 건조조건, 작업성, 용도 등을 고려하여 적절한 용제를 사용하여 야 한다.

(4) 첨가제(additive)

페이스트의 부족한 특성을 개선시킬 수 있는 물질로 인쇄 시 작업성 향상과 건조공정 후 전극회로의 물성을 개선하는 역할을 한다. 전체 조 성에서 1~2% 정도의 소량 첨가하는 것만으로도 큰 효과를 내지만 전 도성을 낮추는 요인이 될 수 있으므로 최적의 함량을 최소한으로 첨가 해야 하며, 첨가제의 반응 원리를 알고 적절한 첨가제를 첨가할 수 있어 야 한다. 첨가제의 종류로는 경화제, 커플링제, 증점제, 분산제, 소포제 등 다양하고 세분화되어 나뉘어져 있다.

나. 전도성 페이스트의 분산 기술

페이스트는 점도가 높은 유기 고분자 바인더에 금속 파우더가 뭉치지 않고 균일하게 분산되어야 좋은 성능을 발현해낼 수 있다. 고르게 분산 되어 있지 않으면 전도성 패턴의 불량이 생겨 전도성이 균일하지 못한 인쇄 불량 상태가 되기 때문이다. 또한, 페이스트의 분산성이 페이스트 의 레오로지 특성, 인쇄 적성, 건조 후 도막의 물성 등에 직접적인 영향 을 미치기 때문에 분산성이 뛰어나야 한다. 다른 파우더들과 달리 금속 파우더는 유기 바인더와 혼합하기 어렵다. 따라서 바인더와의 상용성을 높이기 위해서 금속 파우더의 표면을 지방산으로 코팅해 분산성을 우수 하게 한다. 그리고 기타 첨가제로 분산제를 첨가하여 표면에너지를 줄이 는 방법을 사용하기도 한다.



Figure 3. Mechanism in dispersion process.

Figure 3.는 보편적인 분산 공정으로써 순서대로 습윤, 분산, 안정화 3단계로 이루어진다. 습윤 공정은 수분 계면과 입자 표면의 공기를 용 제, 첨가제 및 유기 바인더의 계면으로 치환하는 공정이다. 분산 공정은 습윤된 파우더를 분산시켜서 페이스트의 유동성을 향상시키고 필러들의 분포를 균일하게 해주는 공정으로 3-roll-mill과 임펠러를 사용한다. 이 후 첨가제의 작용을 통한 구조 안정화로 분산성을 유지시키고 틱소 트로피성 및 의사플라스틱(Pseudoplastic)흐름이 부여되는 안정화 공정 을 거치게 된다.

분산 안정성은 DLVO이론에 따르면 전기 이중층(electrical double layer)과 입자간의 반데르발스(Van der Waals) 인력 중첩에 의한 척 력으로 결정된다. 즉 입자간 총 포텐셜 에너지(VT)는 전기 이중층 척력 포텐셜 에너지(VR)와 반데르발스 인력이 원인인 포텐셜 에너지(VA)와 의 합인 "VT = VA + VR"으로 표현할 수 있고, Fig 4.는 위와 같 은 입자간 거리와 포텐셜 에너지의 관계를 보여주는 그림이다.



Figure 4. Potential energy curve.

금속입자가 포텐셜 에너지 최대 장벽값인 (VMax)을 넘을 때 입자들 사이의 응집이 일어나며, 이 VMax 는 응집하려하는 물질의 고유 에너 지이다. 이 장벽의 높이보다 에너지원이 커져서 입자가 커지면 분산 불 안정한 상태가 되므로 Figure 5.와 같이 분자안정성을 얻는 방법으로는 입자들을 반데르발스 인력권 밖으로 떨어뜨리거나 포텐셜 에너지의 장벽 을 높이는 두 가지 방법이 있다.





전기 이중층의 접합으로 생긴 반발력에 의한 방법은 입자 표면의 음전 하를 강하게 하여 반대 이온들이 코팅하듯 주변을 둘러싸서 전기 이중 층을 형성하게 하는 방법이다.

다. 퍼코레이션 포인트

전도성 페이스트를 제조할 때 금속 파우더의 함량은 전기전도성을 결정 하는데 중요하다. 고분자 유기 바인더는 전기전도성을 가지지 않지만, 금속파우더를 소량만 혼합하면 초기에는 전기전도성을 가지지 않다가 일 정 수준에 이르면 전기전도성이 급격하게 증가하는 현상을 보인다. Figure 6.은 위 이론을 그림으로 나타낸 것이다.



Figure 6. Percolation point of percolation.

전기전도성이 증가하게 되는 이 지점을 percolation point라고 한다. percolation point는 금속 파우더의 입자 간 도전 패스가 형성되고 함량

이 적정 수준을 가지게 되어 전극의 통로가 안정적이게 되었음을 나타낸 다. 또한, 과량의 금속 파우더를 첨가하게 되면 반대로 전기 전도성이 떨어질 수도 있다. 실제로 고분자 바인더의 양 보다 전도성 필러의 양이 지나치게 많은 경우에 페이스트 접착성이 감소하게 되고 금속 입자들의 배열을 방해하므로 오히려 저항이 증가하게 되는 것을 확인 할 수 있다. 따라서 percolation point를 고려하여 적절한 양의 금속 파우더를 첨가 함으로써 원하는 값의 전기 전도성과 경제적 이익을 얻는 것이 중요하 다.

UNI

3. 스크린 인쇄 기술

다양한 인쇄기법 중 스크린 인쇄는 스크린판 상의 오프닝을 통해서 판상의 잉크를 스퀴지 압력을 주어 피인쇄체에 잉크를 전이시키는 방식 이다. 잉크가 스크린판 상의 오프닝을 통과하는 것이기 때문에 저점도와 고점도 페이스트까지 다양한 잉크들에 적용할 수 있다. 제판은 망사와 감광성 유제로 구성되어 있고 고무 스퀴지에 의해 이루어지는 공정이기 때문에 변형되기 쉬우며 잘 깨지는 피인쇄체에도 인쇄를 할 수 있는 범 용성이 넓은 인쇄방법이다. Figure 7.은 스크린 인쇄 공정의 모식도이 다.



현재 스크린 인쇄 공법은 전자, 전기 분야를 포함한 다양한 산업에서 활발하게 이 용되고 있다. 스크린 인쇄가 이용되는 가장 큰 이유는 레지스트 잉크나 전도성 페 이스트 등을 평면과 곡면 인쇄가 용이하며 간소한 공정으로 인쇄가 가능하기 때문 이다. 최근 2차전지나 태양전지 등 배터리 분야나 반도체, 터치패널 등 다양한 전 자 산업에서 연구개발을 진행중인 만큼 스크린 인쇄 기술은 계속 발전하고 있다.

스크린 인쇄의 메커니즘은 롤링과 토출, 레벨링, 판분리 4단계로 나눈다. Figure 8.은 롤링 시의 페이스트의 궤적이다. 스쿼지가 A의 위치에 있을 때의 3 지점의 페이스트는 스쿼지의 이동(B→E)과 함께 (4→6)으로 스크린 상에 서 완만한 커브로 움직인다.



Figure 8. Resist movement using the rolling.

스퀴지의 위치가 (E→B)로 이동함에 따라 스크린 상에 1 위치의 페이스트 는 같은 위치에 정지한다. 또한 x 표시 주위의 페이스트는 x 표시 부분 을 회전축으로 삼아서 y축 방향으로 움직이면서 스크린 위를 수평적으 로 이동하고 있는 모습이 확인된다. 이렇게 페이스트의 롤링이란 유동적 인 페이스트의 표면이 스퀴지와의 계면에서 전단력에 의해 항상 점도를 안정시키는 기능을 하는 것이다.

토출 단계에서는 페이스트가 스퀴지 계면에서 수직방향으로 힘을 받아 서 앞으로 전달되고 압력을 받은 페이스트는 망사의 오프닝을 빠져나가 기판에 도달하게 된다. 페이스트 토출량은 스퀴지 각도와 스퀴지 속도에 의한 영향도 받는다. 스퀴지가 느릴 때에는 상대적으로 힘을 오랜 시간 전달하기 때문에 토출되어지는 페이스트의 양도 많아진다. 스퀴지의 이 동에 따라 페이스트를 토출시킨 후, 스크린판은 스스로의 탄성회복력과 장력에 의해 피인쇄체로부터 분리된다. 스크린 마스크의 오프닝을 통과 하고 전이된 페이스트는 외부의 힘이 제거되고 난 후 시간이 흐를수록 점도가 상승하고, 마스크와 피인쇄체 사이에서 번짐을 일으켜 인쇄 불량 을 초래한다. 따라서 페이스트는 피인쇄체의 표면에 도달한 후 곧바로 판 분리가 되는 것이 이상적이다.

판 분리가 된 후 피인쇄체에 전이된 페이스트는 스스로 형상을 보존한 다. 레벨링 후 형성되는 패턴은 피인쇄체와 페이스트의 젖음성에 의해 결정된다. 예를 들어 페이스트가 저 점도라도 인쇄 후에 스크린 판상에 망사 자국이 보이게 되는 페이스트는 판 분리 이후의 점도가 상당히 빠 르게 상승한다고 볼 수 있다. 아래 Figure 9.에 나타낸 네 가지 조건을 고려하여 인쇄하면 스크린 인쇄 공정을 최적화 할 수 있다.



Figure 9. Process of plate separation.

첫 번째로 즉각적인 판 분리를 위해 판과 피인쇄체 사이에 적정한 간 격이 필요한데, 이 간격을 이격거리라고 한다. 이격거리가 큰 경우 스크 린 메쉬의 장력이 감소되어 판 분리가 심하게 일어나게 되므로 적절한 조절이 필요하다.

두 번째, 스퀴지 압력은 피인쇄체 전체에 압력을 가하고 스크린판 위 의 페이스트를 균일하게 유동시킬 수 있는 정도가 적절하다.

세 번째, 스퀴지 각도는 스크린판에서 페이스트의 토출량에 영향을 하 는 중요한 요소이기 때문에 토출량을 적절하게 고려하여 설정해야 한다. 스퀴지 각도가 높을수록 힘을 가하는 면적이 감소하여 페이스트 토출량 이 감소하게 된다.

네 번째, 스퀴지 속도도 페이스트의 토출량에 영향을 미치는 요소이므 로 페이스트의 토출이 불량할 경우에는 스퀴지 속도를 조절하여 스크린 판상의 페이스트가 힘을 받아 토출될 수 있도록 해야 한다.

4. 레오로지

가. 점도

유체의 점도는 크게 전단점도와 신장점도 두 가지로 나뉜다. 전단점도 란 유체가 전단력을 받고 흐를 때 그 흐름에 대한 저항을 의미한다. 예 를 들어서 평행한 두 판 사이에 유체가 존재할 때, 위쪽 평판이 일정한 속도로 움직인다고 가정하면 유체는 움직이게 될 것이다. 이 때, 평판에 작용하는 힘은 다음과 같다.

$$\tau = \frac{F}{A} \tag{1}$$

위 식 (1)에서 F는 위쪽 판을 당기는 힘, A는 평판의 면적. 전단응력 에 의해 형성된 유체의 속도는 위쪽 평판이 속도 V로 빠르고 유체의 하 단부로 내려갈수록 감소하다 아래쪽 평판에서는 마찰력에 의해 속도 V=0이 된다. 이 때, 속도의 기울기를 전단속도라 정의하고 수식으로 표 현할 수 있다. 그것은 아래 식 (2), (3)과 같다.

$$\gamma = \frac{dv}{dx_2}$$
(2)
$$r = \frac{V}{h}$$
(3)

여기서 h는 두 평행판 사이의 거리, V는 위쪽 평판의 속도이다. 이 때 에 위쪽 평판에 더 많은 힘을 가해주게 되면 속도가 증가한다. 즉, 더 큰 전단응력을 가하면 전단속도도 커진다. 이 때, 전단응력과 전단속도 가 비례한다면 비례상수를 사용하여 식으로 표현할 수 있다. 그것을 아 래 식 (4), (5), (6)으로 나타내었다.

$$\tau \propto \dot{\gamma}$$
 (4)

$$\tau = \eta \cdot \gamma \tag{5}$$

$$\tau = \eta \frac{V}{h} \tag{6}$$

점도는 전단응력을 속도의 기울기로 나눈 값을 뜻하며 이는 흐름에 대 한 저항을 나타낸다. 따라서 점도를 식 (7), (8)의 식으로 나타낼 수 있 다.



Figure 10. Viscosity by share stress.

나. 틱소트로피

요변성(thixotropy)은 그리스어로 닿으면 변하는 것을 의미한다. 외력

에 의해 유체의 점도가 감소하는 것을 말하며 인쇄에서는 페이스트를 구 성하는 분자 간의 구조가 외력에 의해 붕괴되는 것을 말한다. 입자간의 콜로이드화적 상호작용 등 응집되어 있는 상태에서 부가적인 외부응력에 의해 결합이 붕괴되고 일정 방향으로 정령 되어 분자나 입자의 유동이 쉬워져 점도가 감소한다. 이러한 변화를 Figure 11.에 나타내었고 이 때 의 틱소트로피 값은 전단속도 영역에서의 점도비로 식 (9)에 나타내었 다.



Figure 11. Thixotropy index calculation.

다. 점탄성

선형 점탄성 물질을 보면 다음과 같은 변형률에 대한 식을 유추해낼 수 있다.

$$\gamma(t') = \gamma_0 \exp(iwt') \tag{10}$$

여기서, γ_0 는 선형성, ω 는 주파수, $i = \sqrt{-1}$, 이라는 제한조건을 만족시키는 작은 변형률의 진폭이다. 이에 따른 변형률 속도는 식 (11)과 같다.

$$\gamma(t') = iw\gamma_0 \exp(iwt') \tag{11}$$

이 식을 일반 적분 방적식으로 정리하면 식 (12)와 같이 정리되고

$$\sigma(t) = iw\gamma_0 \exp(iwt) \int_0^\infty \phi(\xi) \exp(-iw\xi) d\xi$$
(12)

식 (12)를 탄성률 G'에 대해 정의하면 식 (13)과 같이 정리된다.

$$\sigma(t) = G'(w)\gamma(t) \tag{13}$$

따라서 위의 여러 가지 식을 종합해보면 식 (14)를 유추해낼 수 있다.

$$G'(w) = iw \int_0^\infty \phi(\xi) \exp(-iw\xi) d\xi \tag{14}$$

위 식을 얻게 된다. 복소 탄성률은 식 (15)와 같이 정리한다.

17 N

$$G'' = G' + iG \tag{15}$$

II

여기서 G'과 G''을 저장 탄성률과 손실 탄성률이라 부른다. G'은 잠시 에너지 를 저장했다 방출하는 형태이므로 저장 탄성률(Storage modulus)이라 부르고, G''은 즉시 에너지를 방출하는 특성을 가지므로 손실 탄성률(Loss modulus)이라 고 한다. G'은 에너지 보관의 탄성과 연관 있고, G''은 에너지를 소모하기 때문 에 점성과 관련이 있다. 따라서 tanδ의 값은 물질의 점성과 탄성을 나타낸다. 일 반적으로 페이스트는 낮은 Stress 영역에서 G'이 높은 값을 가지고 있다가 높은 Stress영역으로 가면 G''에 역전 되는데 이것으로 일정 Stress가 가해지면 페이 스트의 탄성적 성질이 점성적 성질로 바뀌는 것을 알 수 있다. 따라서, 선형 점탄 성을 δ(손실각)과 G', G''의 관계식으로 정리할 수 있다.

 $tan\delta =$

(16)

III. 실험

1. 실버 페이스트의 시료

가. 실버 파우더

실버 파우더는 신축성이 뛰어난 전극회로를 형성시키기 위한 전도성 파우더로써 2종의 Flake type의 전도성 파우더를 사용하였다. Tap density가 2.5~3.5 g/cc, 평균입경은 2.07 µm, 비표면적이 2.0~3.0 m²/g인 Sol 상태의 실버 파우더 A와 Tap density가 3.0~4.0 g/cc, 평 균입경은 0.34 µm, 비표면적이 3.0~4.0 m²/g인 Sol 상태의 실버 파우 더 B를 사용하여 실험을 진행하였다. 아래 Figure 12.는 실버 파우더의 입자 형상을 SEM(Scanning electron microscope)으로 촬영하여 나타 낸 것이다.



(a) Ag powder A



(b) Ag powder B Figure 12. The SEM image of Ag powders.

Flake type의 실버 파우더는 두께가 얇고 입자간 접촉하는 면적이 넓 어 쌓인 적층 구조를 잘 형성할 수 있으며 패킹성도 좋아 높은 전기전도 도를 가지는 장점이 있다. 또한 Sphare type의 실버 파우더보다 접촉 면적이 넓기 때문에 실버 입자간 패킹성도 좋고 인장강도 또한 우수하 다.

나. 바인더

피인쇄체에 대한 접착력과 파우더에 흐름성을 부여해주고 신축성이 있 는 전극을 형성하기 위해 수지는 Tg와 분자량이 서로 다른 두 종의 Acrylic과 Polyester을 (SK Chemicals, Korea) 각각 사용하였다. Table 2.에 이 수지들의 물성을 나타내었고 수지와의 상용성 및 점도조 절을 고려하여 고비점 용제인 ECA ((2-(2-Ethoxyethoxy)ethyl acetate), Korea)를 사용하였다.

	Acrylic	Polyester	
Molecuular weitht(Mw)	33,000	35,000	
Tg(°C)	-15	-11	
OH Value (KOHmg/g)	3~4	2~6	
Shape	Pellet	Sheet	
Base solvent	ECA	ECA	

Table 2. Properties of Resin

용제는 수지에 일정 비율로 용해시켜서 바인더를 녹여주는 역할을 한다. 그리고 전체적인 페이스트의 점도를 조절하는데 중요한 희석제 역할을 한다. 스크린 인쇄의 인쇄공정중 판 마름 현상이 발생하는 경우가 많은 데 이를 방지하기 위해서는 고비점 용제를 사용해야 한다. 따라서 ECA 와 BCA를 1:1 비율로 혼합하여 사용해주었다. 그리고 기타 첨가제는 전극회로의 경도를 결정하는 바인더가 순수 Polyester에 비해 강도가 약하여 isocyanate 타입의 경화제를 사용하였고, 페이스트의 분산성을 개선해주기 위해서 BYK-111과 AA6627을 사용하였다.

다. 용제 및 첨가제

2. 실버 페이스트 제조

가. 실버 페이스트 제조 방법

본 연구에서는 실버 페이스트의 분산성을 위하여 아래 Figure 13.과 같은 방법으로 제조하였다.



Figure 13. Fabrication of Ag paste.

우선 실버분말 및 기타 재료에 대한 항목별 검사를 한다. 다음으로 가 열 가능한 탱크에 용제를 넣어 교반하고 유기 고분자를 넣어 용해시켜서 바인더를 제조한다. 믹싱 공정에서는 무기물과 유기 결합체가 균일하게 혼합될 수 있도록 임펠러 형태의 교반기에 잘 교반시킨다. 그리고 밀링 공정은 혼합된 페이스트 내의 입자들을 분산시키는 공정으로써 롤의 압 력과 롤 간의 간격을 조절하여 입자를 1차 입자까지 분산시키는 핵심 공정이다. 페이스트의 점도 및 점성에 따라서 동일한 조건일 때에도 분 산성 차이가 발생하므로 여러 횟수에 걸친 사전 실험을 통해서 알맞은 밀링 조건을 설정해야 한다. 그 후에, 균일하게 분산된 페이스트를 필터 링을 통해 제조를 마친다.

나. 실버 페이스트의 조성비

본 연구에서는 Table 3, Table 4.와 같이 2가지의 실버 페이스트를 제조하였다.

ATIONAL

Table 3. Formulation of Acryl Paste.

Sample	Ag powder hybrid condition	Ag powder	Binder	Solvent	Additive
		70wt%	11wt%	18wt%	1wt%
Acryl paste	Ag A / Ag B	50/20wt%	Acryl	ECA:BCA (1:1)	BYK-111/ AA-6627/ SCA-1

Table 4. Formulation of Polyester Paste.

Sample	Ag powder hybrid condition	Ag powder	Binder	Solvent	Additive
		70wt%	11wt%	18wt%	1wt%
Polyester paste	Ag A / Ag B	50/20wt%	Polyester	ECA:BCA (1:1)	BYK-111/ AA-6627 SCA-1

전도성 페이스트 자체가 스트레처블 특성을 가질 수 있도록 분자량 (Mw)가 33,000이고, Tg -20℃, 연화점이 110℃인 아크릴 바인더와 분자량이 35,000이고, Tg가 -11℃, 연화점이 120℃인 포화폴리에스 테르 바인더를 사용하였다. 상온에서 고체 상태인 수지를 용제 ECA(2-(2-Ethoxyethoxy)ethyl Acetate)와 50:50wt% 혼합한 후 삼구 플라스크에 담아 핫플레이트에서 80℃에서 용해시키고, 동시에 임 펠러(impeller)로 24시간 동안 교반시켜준다. 교반이 완료되고 나면 350메시(mesh) 폴리에스터 망사로 필터링(filtering)하여 미용해 된 수 지 덩어리를 제거하여 바인더를 제조하였다.

3. 측정 및 분석

가. 레올로지 특성 평가

전도성 페이스트의 레올로지(rheology) 특성은 아래 Figure 14.의 Rheometer(Thermo HAAKE Rheowin Pro 2.92, Germany)로 측정하였 다. 아래 측정 기판의 온도는 23℃이다.

LUNIL



Figure 14. Photograph of rheometer.

위쪽의 35mm 평형 판의 측정 센서와 시료대 사이의 간격을 0.8mm 로 설정하였다. 레오메타를 이용하여 점도(viscosity)와 저장 탄성률 (G'), 손실 탄성률(G")을 측정하였다. shear rate 50 s⁻¹의 측정값 을 통하여 점도를 예상하고, 0.1~100 s⁻¹, 100~0.1 s⁻¹ shear rate 그래프 사이의 너비를 분석하여 페이스트의 분산성을 알 수 있었다. 그 리고 shear stress가 0.1~1000 Pa 일 때의 데이터를 통해 저장 탄성 률(G')과 손실 탄성률(G")을 측정하였다.

나. DSC

DSC를 측정하기 위해 Acrylic 수지와 Polyester 수지를 ECA에 용 해시켜 바인더를 만들어서 스크린인쇄 방법으로 샘플을 제조하였다. 제 조된 샘플을 130℃, 30분 건조한 뒤 바인더를 긁어내어 샘플을 제조하 였다. 그리고 DSC의 측정 온도는 -30℃에서 100℃까지 설정하여 측정 하였다.

다. 접착력 및 경도

실버 페이스트로 제조된 전극회로를 3M 테이프 610을 사용해 미국재 료시험협의회 ASTM D3359시험(Cross-cut tape test)으로 접착력을 측정하였다. 그리고 경도는 연필경도계(부일인스텍)를 사용하여 연필경 도를 측정하였다. 이 때 사용한 연필경도계는 아래 Fig 15.와 같다.



Figure 15. Hardness tester of pencil.

라. 스트레인에 따른 스트레스

제조한 실버 페이스트를 씨와이상사(CY商社)의 100µm 두께로 제조된 불투명 우레탄 필름을 이형제가 코팅된 PET필름에 롤러로 부착시키고 130℃에서 10분간 박스오븐건조기로 표면 열처리 후에 기재 (substrate)로 사용하였다. 이것을 기판으로 사용하여 두 종류의 페이스 트를 인쇄공정을 거쳐 박스오븐 건조기에서 130℃, 30분 건조시킨다. 그 후 Figure 16.의 퍼티그 테스터(Fatigue tester, Sandol FA)를 사 용하여 스트레인에 따른 스트레스 평가를 측정하였다.



Figure 16. Stretching test machine.

이 때, 패턴의 크기는 50mm x 5mm이고 인쇄된 페이스트의 두께는 40µm으로 설정하였다.

마. 밴딩에 따른 저항변화

Stretching test를 진행할 때 Figure 17.의 Hanteck 社 장비를 사용 하여 전도성을 함께 측정하였다. 0-50% fatigue test를 진행한 후 0-100%까지 연신을 주어보는 stretching test, 0-100%까지 신축을 주어 연신율을 측정하는 stretching test 등 다양한 방법의 신축성 test 를 진행하였다. 이 때, fatigue tester의 장비 속도는 0.5mm/s, 10% 간 격으로 stretching test를 진행하였다.



Figure 17. Resistance test machine.

IV. 결과 및 고찰

1. 페이스트의 레올로지 특성

아크릴 바인더로 제조한 실버 페이스트의 스크린인쇄 적성을 평가하 기 위하여 전단속도(shear rate)에 따른 점도(viscosity) 변화와 전단 응력(shear stress)에 대한 점탄성(viscoelasticity)변화를 측정한 결과 를 Figure 18.에 나타내었다.



Figure 18. Rheology of Acryl Ag paste.

점도 그래프를 보면 전단속도를 증가시킬 때 점도가 급격하게 감소되 므로 유동적인 상태이다. 따라서 스크린 인쇄용으로 사용하기에 적절한 점도 값을 가짐을 알 수 있다. 변형에 대한 응력인 G'은 변형을 받으면 에너지를 저장했다가 다시 방출하는 형태이므로 저장 탄성률 (G':storage modules)이라 하고, G"은 에너지를 즉시 방출하기 때문에 손실 탄성률(G":loss modules)이라고 한다. 높은 전단력 영역에서 G" 이 G'보다 크기 때문에 토출 공정에서 실버 페이스트의 통과성이 우수 하였고 낮은 전단력 영역에서는 G'이 G"보다 크기 때문에 전극 패턴의 형상을 유지하려는 힘이 더 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 유연성과 신축성의 특성을 모두 가지고 있다고 할 수 있다.



Figure 19. Rheology of Polyester Ag paste.

Figure 19.는 폴리에스테르 바인더로 제조한 실버 페이스트의 전단속 도에 따른 점도 변화와 전단응력에 대한 점탄성 변화의 측정 결과를 나 타내었다. 전단속도를 증가시킬 때 점도가 급격하게 감소하므로 TI(Thixotropic Index)가 상당히 큰 것을 알 수 있다. 전단응력의 증 가에 따른 저장 탄성률과 손실 탄성률을 보면, 아크릴 실버 페이스트에 비해 더 빠른 약 10Pa정도에서 저장 탄성률과 손실 탄성률이 역전 (G'<G")되는 현상이 확인된다. 상당히 유동적인 특성이 확인되기 때문 에 스크린 인쇄를 할 때 오프닝(opening)에 대한 토출성이 우수할 것이 다. 일반적으로 스크린 인쇄의 오프닝에서 토출성이 좋지 않은 때에는 100Pa 이상의 전단응력이 가해졌을 때에 저장 탄성률과 손실 탄성률이 역전되는 현상이 확인되었다.

2. 바인더 및 실버 페이스트의 DSC

수지를 ECA와 50:50wt%로 용해시켜서 제조한 바인더와 이것을 사용하여 제조한 실버 페이스트의 경화 전후 Tg변화를 평가하기 위해 DSC를 측정하여 얻어진 결과를 Figure 20.에 나타냈다.



Figure 20. DSC results of binder and Ag paste harden for 30min at 130°C

측정 결과로부터 알 수 있듯이 아크릴 바인더가 폴리에스테르 바인더 보다 Tg가 낮으며 유연한 성질을 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 실버 페이스트의 경화 전후의 Tg측정값을 보아도 바인더와 비슷한 그래 프 모양을 보인다. 단지 바인더만으로 측정한 결과는 실버 페이스트로 측정한 결과 값 보다 수지 함량이 더 많기 때문에 발열반응 피크가 분 명하다는 차이점이 있다. 따라서 실버 페이스트를 130℃에 30분간 경 화하여 전도성 패턴을 제작하여도 아크릴 바인더의 유연한 성질이 그대 로 유지된다는 것을 알 수 있다.

3. 전도성 패턴의 접착력 및 경도

실버 페이스트의 표면 접착력을 평가하기 위해 우레탄 필름에 각각의 실버 페이스트를 인쇄하여 130℃에서 30분간 열풍 건조하였다. 건조된 샘플들을 3M 테이프 610을 사용하여 미국재료시험협회의 ASTM D3359(cross-cut tape test)시험을 통해 얻어진 결과를 Figure 21. 에 나타냈다. 아크릴 실버 페이스트의 인쇄물 패턴은 우레탄 필름에서는 박리된 패턴이 존재하지 않는다는 것을 알 수 있었다. 하지만 폴리에스 테르 실버 페이스트의 인쇄물 패턴은 박리된 패턴이 존재하였다. 결과로 부터 아크릴 실버 페이스트가 폴리에스테르 실버 페이스트보다 우레탄 필름에 대한 접착력이 우수하다고 할 수 있다.



(a) Acryl

(b) Polyester

Figure 21. Adhesion test results of Ag paste.

접착력 테스트를 진행했던 샘플과 동일한 샘플을 사용하여 연필 경도 를 측정한 결과를 Figure 22.에 나타내었다. 아크릴 실버 페이스트는 약 5B, 폴리에스테르 실버 페이스트는 약 2B로 페이스트들의 유연성이 매우 우수함을 확인할 수 있었다.



(a) Acryl

(b) Polyester

Figure 22. Pencil hardness test results of Ag paste.

4. 실버 페이스트의 스트레인에 따른 전도성

스트레인에 따른 스트레스 및 저항 측정실험은 인쇄된 전극패턴을 20%씩 늘릴 때의 저항 상승률을 측정했다. 두 종류의 페이스트를 각각 2회씩 100% 연신율을 목표로 테스트하였으며, Figure 23.과 같이 퍼티 그 테스터에 인쇄한 샘플을 고정시킨 형태로 실험을 진행하였다. 샘플의 크기는 8 mm × 2 mm, 인쇄된 패턴의 막 두께는 3 µm 이다. 두 종류의 페이스트로 인쇄된 전극패턴의 스트레인에 대한 저항 변화를 측정하여 얻은 결과를 Fig 24.에 나타냈다. 아크릴 실버 페이스트로 인쇄한 샘플이 폴리에스테르 실버 페이스트의 샘플보다 초기 저항도 낮게 측정되었고, 100% 늘였을 때 저항값도 낮게 측정되었다. 또한, 20%씩 늘리는 과정에서도 저항 상승률도 일정하게 측정되었다.



Figure 23. Stretching test of Ag paste.



Figure 24. Strain and conductivity of Ag paste.

전극 도막을 SEM으로 촬영하여 얻어진 결과를 Figure 25.에 나타냈다. 낮은 Tg를 가지는 왼쪽 아크릴 실버 페이스트의 SEM 표면이 미세 크랙 발생 없이 균일하게 형성되었다. 반면 높은 Tg를 가지는 오른쪽 폴리에스 테르 실버 페이스트로 인쇄한 도막의 표면은 거친 우레탄 필름의 표면이 그대로 나타났음을 알 수 있다.



(b) Polyester

Figure 25. SEM image of Ag pastes.

V. 결론

본 연구에서는 웨어러블용 실버 전극회로를 형성하기 위해 아크릴과 폴리에스테르를 바인더로 사용한 실버 페이스트를 제조하였다. 스크린 인쇄를 통해 형성된 전극 회로를 레오로지 특성 평가, 경도 및 접착력 시험, 신축성에 따른 전기전도성 측정과 표면 형상 확인 등을 연구한 결 과 다음과 같은 결론을 얻었다.

 두 가지의 바인더를 사용하여 실버 페이스트를 제조하고 점도 및 점 탄성을 측정해본 결과 두 개의 실버 페이스트 다 분산성과 점도 회복율 이 우수함을 보였다. 하지만 TI값이 각각 1.82와 2.32으로 확인되어지 므로 아크릴 실버 페이스트가 스크린 인쇄적성에 더 양호함을 알 수 있 다.

 DSC 측정값을 보면 아크릴 바인더가 폴리에스테르 바인더보다 Tg가 낮으며 유연한 성질을 가지고 있다. 또한 실버 페이스트의 경화 전후의 Tg측정값을 보아도 바인더와 비슷한 그래프 모양을 보인다. 따라서 아크 릴 바인더로 제조한 아크릴 실버 페이스트를 130℃에 30분간 경화를 시 킨 후 전도성 패턴을 제작하여도 아크릴 바인더의 유연한 성질이 그대로 유지됨을 확인할 수 있었다.

3. 제조된 실버 페이스트들을 연필 경도계로 측정해본 결과, 아크릴 실버 페이스트는 5B, 폴리에스테르 실버 페이스트는 2B의 연필경도 값을 가 지며 유연하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 접착력을 측정한 결과 아크릴 실버 페이스트의 샘플만 박리되지 않는 현상을 통해 접착력이 더 우수하 다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 두 개의 실버 페이스트들을 반투명 우레탄 필름에 인쇄하여 형성된 전 극회로의 Stretching test를 진행한 결과 Tg가 낮은 아크릴 실버 페이스 트로 인쇄한 샘플이 폴리에스테르 실버 페이스트로 인쇄한 샘플보다 초 기 저항값도 낮고 연신에 따른 저항 상승률이 100%까지도 일정하고 안 정적으로 증가하였다.

5. 스크린 인쇄로 얻은 전극회로의 표면을 SEM 사진 촬영하여 비교해 보았을 때 Tg가 낮고 분자량이 높은 아크릴 바인더로 제조한 실버 페이 스트의 표면이 폴리에스테르 실버 페이스트의 표면보다 미세크랙의 발생 이 없이 더 균일하고 매끈하였다.

이상 웨어러블용 실버 전극회로를 형성하기 위한 페이스트는 TI값이 작고, 유연하며 접착력도 우수하고 연신에 따른 저항변화율도 안정적이며 Tg가 낮고 분자량이 높은 아크릴 바인더로 제조한 실버 페이스트가 더 적합함을 알 수 있었다.

References

- Morteza Amjadi, Yong Jin Yoon and In kyu Park (2015), "Ultrastretchable and skin-mountable strain sensors using carbon nanotubes-Ecoflex nanocomposites", *Nanotechnology*, v.26 no.37, https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/37/375501
- T. Q. Trung and N. E. Lee (2016), "Flexible and Stretchable Physical Sensor Integrated Platforms for Wearable Human– Activity Monitoring and Personal Healthcare", Advanced Materials, v.28, pp. 4338–4372.
- 3. 남수용, "기능성재료공학", pp. 10 25.
- 4. Thomas Loher, Manuel Seckel, Andreas Ostmann (2010), "Stretchable electronics manufacturing and application", *Electronic System-Integration Technology Conference (ESTC)*, 2010 3rd, pp. 1 - 6.
- Donghyun Park and Tae Sung Oh (2017), "Stretchable Deformation-Resistance Characteristics of Metal Thin Films for Stretchable Interconnect Applications II. Characteristics Comparison for Au, Pt, and Cu Thin Films", *Journal of the Microelectronics and Packaging Society*, v.24 no.3, pp. 19-26.
- 6. U. CATALDI, P. CERMINARA, L. DE SIO, R. CAPUTO, C. P.

UMETON (2012), "Fabrication and Characterization of Stretchable PDMS Structures Doped With Au Nanoparticles", *Molecular crystals and liquid crystals*, v.558 no.1, pp. 22 - 27.

- Darren J. Lipomi, Jennifer A. Lee, Michael Vosgueritchian, Benjamin C-K. Tee, John A. Bolander, Zhenan Bao (2012), "Electronic Properties of Transparent Conductive Films of PEDOT:PSS on Stretchable Substrates", *Chemistry of materials : a publication of the American Chemical Society*, v.24 no.2, pp.373 - 382.
- Michael D. Dickey (2017), "Stretchable and Soft Electronics using Liquid Metals" Advanced materials, v.29 no.27, p.1606425.
- Jin Yeong Park, Won Jae Lee, Hyun Jin Nam, and Sung-Hoon Choa (2018), "Technology of Stretchable Interconnector and Strain Sensors for Stretchable Electronics", *Journal of the Microelectronics and Packaging Society*, v.25 no.4, pp. 13–22.
- 10. 남수용, "인쇄학개론", pp. 38 62.
- 11. James Hayward (2017), "Stretchable electronics: out of the lab and into the market", https://thetechrevolutionist.com/2017/02/ stretchable-electronics-out-of-lab-and.html
- Qilin Hua, Junlu Sun, Haitao Liu, Rongrong Bao, Ruomeng Yu, Junyi Zhai, Caofeng Pan & Zhong Lin Wang (2018), "Skin-

inspired highly stretchable and conformable matrix networks for multi functional sensing", *Nature communications*, v.9:244, pp.1-11.

- Youngseok Oh, Daewoo Suh, Youngjin Kim, Jaeboong Choi, and Seunghyun Baik (2018), "Carbon Nanotube Incoporated Conductive Pastes", *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2008 Nov. 05, pp. 1908 – 1912.
- P Coussot, "Rheometry of pastes, suspension, and granular materials," A John Wiley & Sons, inc., pp. 62~75, 2005.

