

그라비어 인쇄용 Ag Paste의 레오로지 특성에 따른 전도성 패턴의 물성 연구

이동욱[†], 조미정, 이미영, 남수용, 이택민*

[†]부경대학교 공과대학 화상정보공학부, *한국기계연구원

(2008년 2월 1일 접수, 2008년 2월 20일 최종 수정본 접수)

A Study on Properties of Conductive Pattern by the Rheology Characteristics of Ag Pastes for Gravure Printing

*Dong-Wook Lee[†], Mi-Jeong Cho, Mi-Young Lee,
Su-Yong Nam, Taik-Min Lee**

[†]Division of Image & Information, College of Engineering, Pukyong National University,

*Korea Institute of Machinery & Materials

(Received 1 February 2008, in final from 20 February 2008)

Abstract

We have manufactured Ag pastes for gravure printing by adding different solvent contents. Then the gravure printability and properties of conductive patterns gravure-printed by the different rheology characteristics of pastes were investigated. The dispersity of pastes was increased and the viscosity and shear rate dependence of viscosity for pastes were decreased by increasing the solvent content. Also storage modulus G', loss modulus G'' and angular frequency value when G'' starts to be bigger than G' of pastes were increased by decreasing the solvent content. These mean a flow drop of paste. As a result of gravure printing using two plates which have different line counts(175line and 350line), conductive patterns printed using 175line were spreaded more but Ag packing, thickness and conductivity of the conductive patterns were better than those printed using 350line. And the spread values of conductive patterns were increased with solvent contents but the best

properties for Ag packing, surface roughness and conductivity of the conductive pattern were obtained by paste (3) which has 550cps of viscosity at 100s^{-1} and $\tan \delta > 1$ at 10rad/s . As a result of gravure printing using 350 line plate and paste (3), the conductive pattern has $1.2\mu\text{m}$ of film thickness and $1.9 \times 10^{-5}\Omega \cdot \text{cm}$ of conductivity

1. 서 론

전자 디스플레이 시장은 급속한 정보화 사회속에서 비약적인 발전을 거듭하고 있다. 지난 100여 년간 우수한 휘도와 응답속도, 저가격으로 브라운관 형태의 디스플레이인 CRT(Cathode Ray Tube)가 1세대 디스플레이로 디스플레이 시장을 장악하였으며,¹⁾ 현재는 1세대 디스플레이의 단점인 큰 부피와 높은 소비전력을 보완한 2세대 디스플레이인 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel), OLED(Organic Light Emitting Diode) 등의 평판 디스플레이(FPD : Flat Panel Display)가 주류를 이루고 있다. 그러나 평판 디스플레이는 유리 기판을 이용한다는 점에서 깨지기 쉽고, 변형이 불가능하며 휴대하기가 어려운 단점을 가지고 있다. 그래서 이를 보완한 3세대 디스플레이로써 플렉시블 디스플레이(flexible display)가 현재 많이 연구되어지고 있다.²⁾ 이러한 플렉시블 디스플레이의 제작 공법으로 낮은 제조 단가와 플렉시블성 때문에 roll to roll printing 법이 각광을 받고 있다.³⁾ Roll to roll printing 법은 피인쇄체를 roll에 감겨진 상태에서 공급하기 때문에 고속 인쇄가 가능하며 생산성이 높고 제조 단가가 낮은 장점을 가지고 있어, 스마트 카드의 회로 인쇄, RFID의 안테나 회로 인쇄 및 LCD, OTFT, 전자종이 등 디스플레이에 사용되는 플렉시블한 기판 위의 패턴 형성에 폭넓게 적용되고 있다.^{4~5)}

본 연구에서는 이러한 roll to roll printing 방식 중 그라비어 인쇄법을 선택하여 전도성 패턴을 형성하였다. 이를 위해 그라비어 인쇄용 Ag paste를 제조하였고, Ag paste의 레올로지 특성에 따른 그라비어 인쇄 적성 및 전도성 패턴의 물성을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

본 실험에서는 전도성 필러로써 Ag powder(Silver platelet, (주)토쿠센))를 사용했으며, flake type의 Ag 필러는 평균 입경이 $3\mu\text{m}$, 입도 분포가 $2\sim 7\mu\text{m}$, 겉보기 밀도 3.7g/cm^3 , 비표면적 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 의 물성을 갖고 있다. 본 실험에서 사용한 Ag powder의 형상을 Fig. 1에 나타내었다.

그리고 분말 상태인 Ag 필러에 유동성 및 PET 필름인 피인쇄체와 접착력을 부여하기

위하여 폴리에스테르 수지(HS-300N, (주)한석소재)를 바인더 수지로 사용하였다. 또한 인쇄적성을 맞추기 위한 희석제로 EEA(Ethoxyethyl acetate, (주)삼전화학)를 사용하였다.

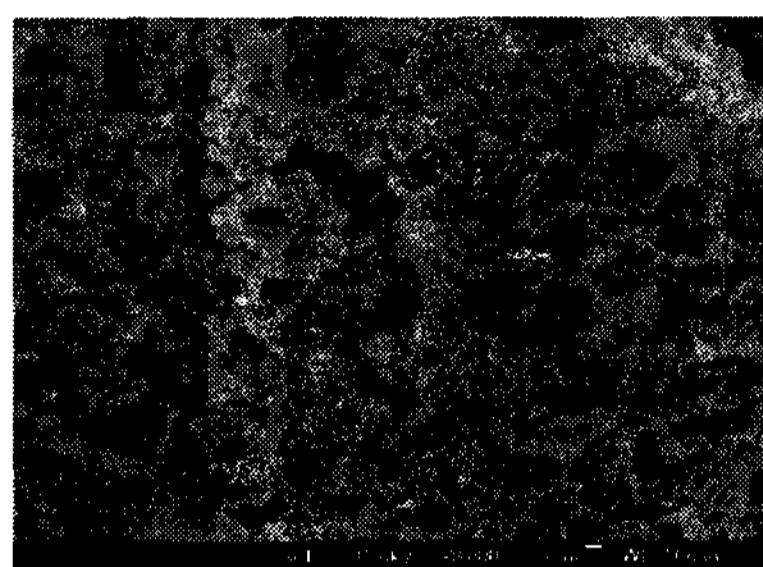


Fig. 1. The SEM image of conductive Ag powder.

2-2. Paste 제조

본 실험에서는 Table 1과 같은 조합비로 그라비어 인쇄용 Ag paste (1)~(4)를 제조하였다. Ag powder와 수지 고형분의 비율은 일정하게 하고, 용제의 함량을 달리함으로써 Ag paste의 레올로지 특성을 다르게 하였고, 그 제조 순서는 Fig. 2와 같다. 먼저 폴리에스테르 수지와 소량의 용제를 pre-mixing하고, 그 용액에 Ag 필러를 넣어 교반시킨 다음 3-roll-mill(EXAKT 80S)을 이용하여 Ag 필러를 분산시킨다. 분산된 액에 희석제인 용제를 넣어 혼합함으로써 Ag paste를 완성하였다.

Table 1. The Formulation of Ag Pastes

	Ag Powder	Polyester Resin	EEA
Paste(1)	82%	18%	51phr
Paste(2)	82%	18%	34phr
Paste(3)	82%	18%	30phr
Paste(4)	82%	18%	24phr

2-3. 그라비어 제판 & 인쇄조건

본 실험에서는 Ag paste를 이용하여 그라비어 인쇄를 하기 위해 전자 조각법에 의해 제판된 선수(line count)가 다른 2종류(175선과 350선)의 그라비어 인쇄판을 이용하였다. 이 때 사용한 인쇄기는 그라비어 인쇄 교정기 Gravo-proof(Nissio Gravure, Japan)이고, 인쇄 조건은 인쇄 압력 0.5MPa, 인쇄 속도 30m/min로 하였으며, 인쇄된 전도성 패턴은 120°C, 1분간 건조하였다.

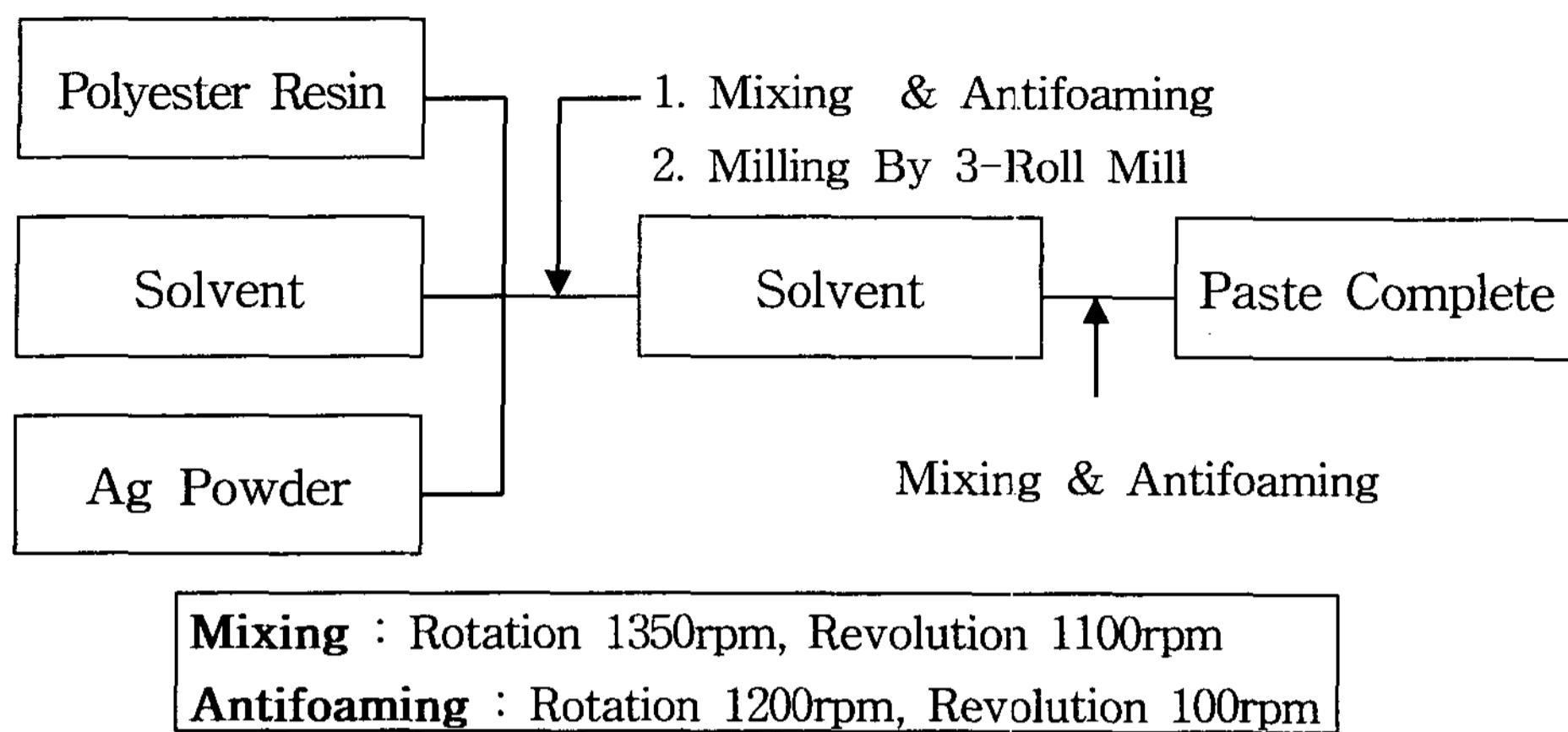


Fig. 2. The manufacture process of Ag paste.

2-4. 측정

2-4-1. Ag paste의 레올로지 특성

그라비어 인쇄용 Ag paste의 레올로지 특성은 HAAKE RheoScope 1(HAAKE, Germany)을 이용하여 측정하였다. 이때 측정 센서는 직경이 35mm의 평행판이고, 시료 간격은 0.8mm로 설정하였으며, 측정 온도는 23°C로 하였다. Paste의 점도 거동은 전단 속도를 $0.1\sim100\text{s}^{-1}$ 로 변화시킴으로써 측정하였고, 동적 점탄성은 1Pa의 전단 응력하에서 각주파수를 $0.1\sim100\text{rad/s}$ 로 변화시킴으로써 paste의 저장탄성율(G')과 손실탄성율(G'')을 측정하였다.

2-4-2. Ag paste의 분산 특성

그라비어 인쇄용 Ag paste의 분산 특성은 KS M 5463(도료의 연화도 시험방법)에 의거하여, 흄의 깊이가 $0\sim25\mu\text{m}$ 까지 측정할 수 있는 입도계와 스크래퍼로 되어있는 grindometer(BYK Gardner, Germany)를 사용하여 측정하였다. Paste가 잘 분산되지 않을 경우, 응집 입자에 의해 긁힘(scratch)이 나타나는데, 긁힘이 나타나는 위치를 비디오 마이크로스코프(Alphasystec, Korea)를 사용하여 촬영함으로써 분산 정도를 판단하였다.

2-4-3. 전도성 패턴의 물성

본 실험에서 제조한 Ag paste를 이용하여 그라비어 인쇄한 전도성 패턴을 저선수인 175선과 고선수인 350선의 그라비어 제판 선수에 따라 펴짐성, Ag 패킹성 및 표면 평활성, 전기전도성을 검토하였다. 전도성 패턴의 펴짐성은 비디오 마이크로스코프를 이용하여 10 배율로 반사 촬영하여 원본 크기에 대한 펴진 정도를 측정하여 계산하였으며, 전도성 패턴에서 Ag 필러의 패킹성은 50 배율의 투과 촬영을 통해 투과되는 빛의 정도로써

판단하였다. 또한 형성한 전도성 패턴의 표면 평활성 및 두께는 SEM(Hitachi S-2400, Japan)으로 패턴의 단면을 측정하였으며, 이 때 가속 전압은 10kV, 측정 배율을 3,000배로 하였다. 전도성 패턴의 전기 전도성은 표면저항 측정기(CMT-series, Korea)를 이용하여 4-point probe 방식에 의해 면저항을 측정하였고, 패턴의 도막 두께를 이용하여 비저항으로 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Ag paste의 분산 특성

본 실험에서 제조한 그라비어 인쇄용 Ag paste의 분산 특성을 검토한 결과, Ag paste의 용제 함량이 증가함에 따라 분산성이 우수해짐을 알 수 있었다. 이는 paste 속의 용제 함량이 증가함에 따라 Ag 필리를 감쌀 수 있는 바인더의 양이 증가하게 되고, 이것이 Ag 필리간의 상호작용을 저하시킴으로써 분산성 향상에 기여한 것으로 사료된다.

Paste No.	Grindometer Position			Scratch Position
	10 μm	7~8 μm	5 μm	
Paste(1)				5 μm
Paste(2)				7 μm
Paste(3)				8 μm
Paste(4)				10 μm

Fig. 3. The dispersity results of Ag pastes.

3-2. Ag paste의 레오로지 특성

본 실험에서 제조된 그라비어 인쇄용 Ag paste의 레오로지 특성을 Fig. 4와 5에 각각 나타내었다. Fig. 4는 전단속도에 따른 paste의 점도 변화를 나타낸 그래프로써, 용제의 함량이 증가함에 따라 paste의 점도가 감소하는 것과 동시에 전단 속도의 변화에 따른 점도 변화가 작아 shear thinning index가 줄어들고 있음을 알 수 있다. 이는 첨가된 용제에 의해 Ag 필러간 또는 바인더 수지간의 상호작용이 줄어들어 그들 간의 망목 구조 형성이 적어짐으로써 paste의 점도가 전단 속도의 변화에 의존하지 않는 것으로 사료된다. 이는 상기의 Fig. 3의 결과와도 일치하는 것으로 일반적으로 paste의 분산 특성이 향상될수록 shear thinning index가 작게 됨을 알 수 있었다. 본 실험에서 제조된 paste 들의 점도는 전단 속도 100s^{-1} 에서 paste (1)이 64cps, paste (2)가 296cps, paste (3)이 550cps, paste (4)가 900cps를 각각 나타내었다.

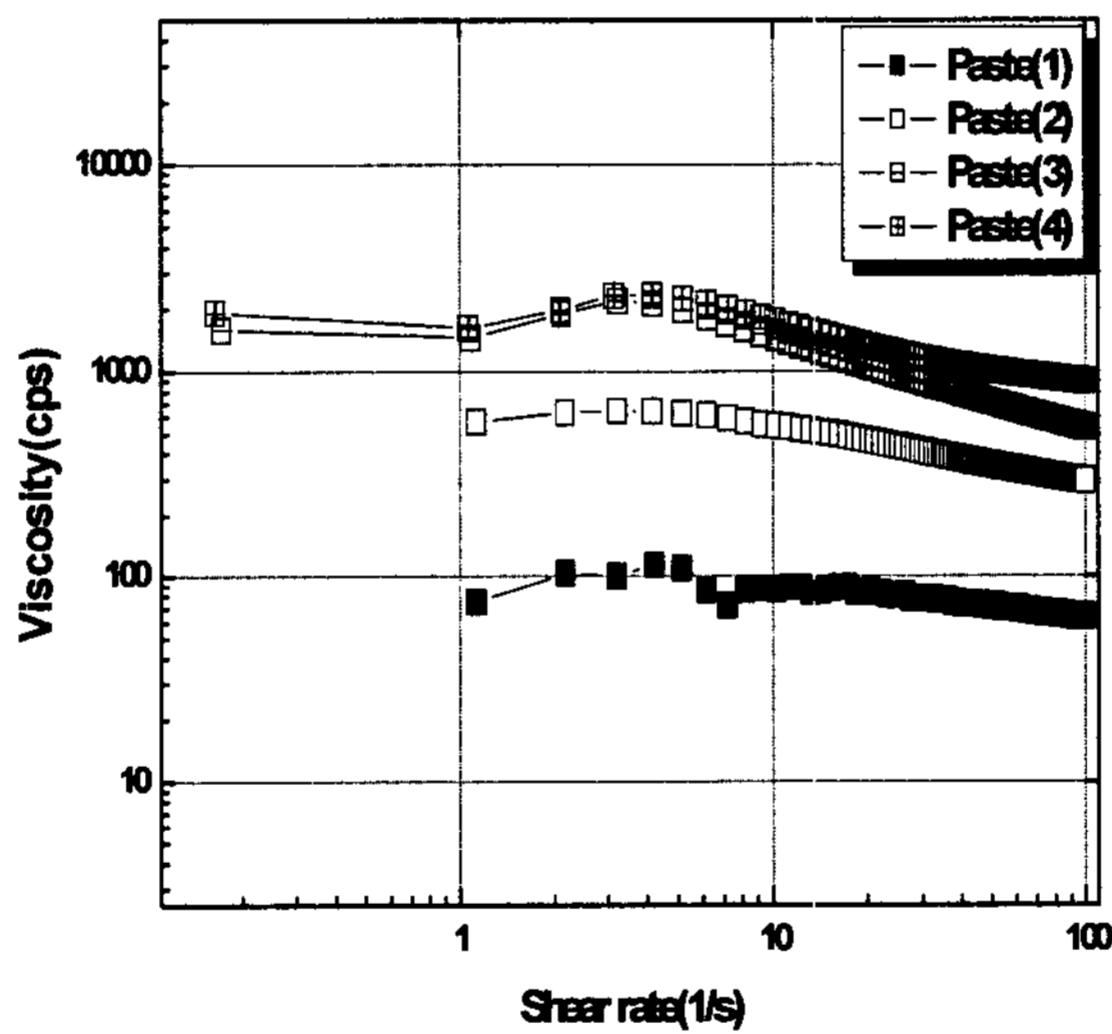


Fig. 4. The shear rate dependence of viscosity for Ag pastes.

Fig. 5는 1Pa의 전단 응력하에서 각주파수에 따른 paste의 저장탄성율(G') 및 손실탄성율(G'')을 나타낸 그래프로써, 용제의 함량이 증가함에 따라 G' 과 G'' 이 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 용제 함량이 51phr로 가장 많은 paste (1)의 경우, 점성을 나타내는 G'' 이 탄성을 나타내는 G' 에 비해 각주파수 전영역에 걸쳐 큰 값을 나타내고 있고($\tan \delta > 1$), paste (2)~(4)의 경우, 낮은 각주파수 영역에서 G' 가 G'' 보다 유사하거나 큰 값을 나타내다가 각주파수가 증가함에 따라 그 값이 역전되는 것을 볼 수 있었다. 이렇게 G''

이 G' 을 역전하기 시작하는 각주파수 값은 용제의 함량이 감소함에 따라 크게 되는 것을 알 수 있었다. 이것은 용제의 함량이 감소할수록 Ag 필러간 또는 Ag를 감싸고 있는 바인더 수지간의 상호작용이 커져 더 많은 망목 구조가 형성하게 되고, 이러한 구조 때문에 낮은 각주파수 영역에서는 G' 이 G'' 보다 큰 값을 나타내다가 각주파수가 증가함에 따라 그 구조가 파괴되어 G'' 이 G' 보다 큰 값을 나타낸 것으로 사료된다. 또한 그 구조의 크기가 클수록 더 큰 각주파수를 가해야지 G'' 이 G' 을 역전하는 것을 알 수 있었다.

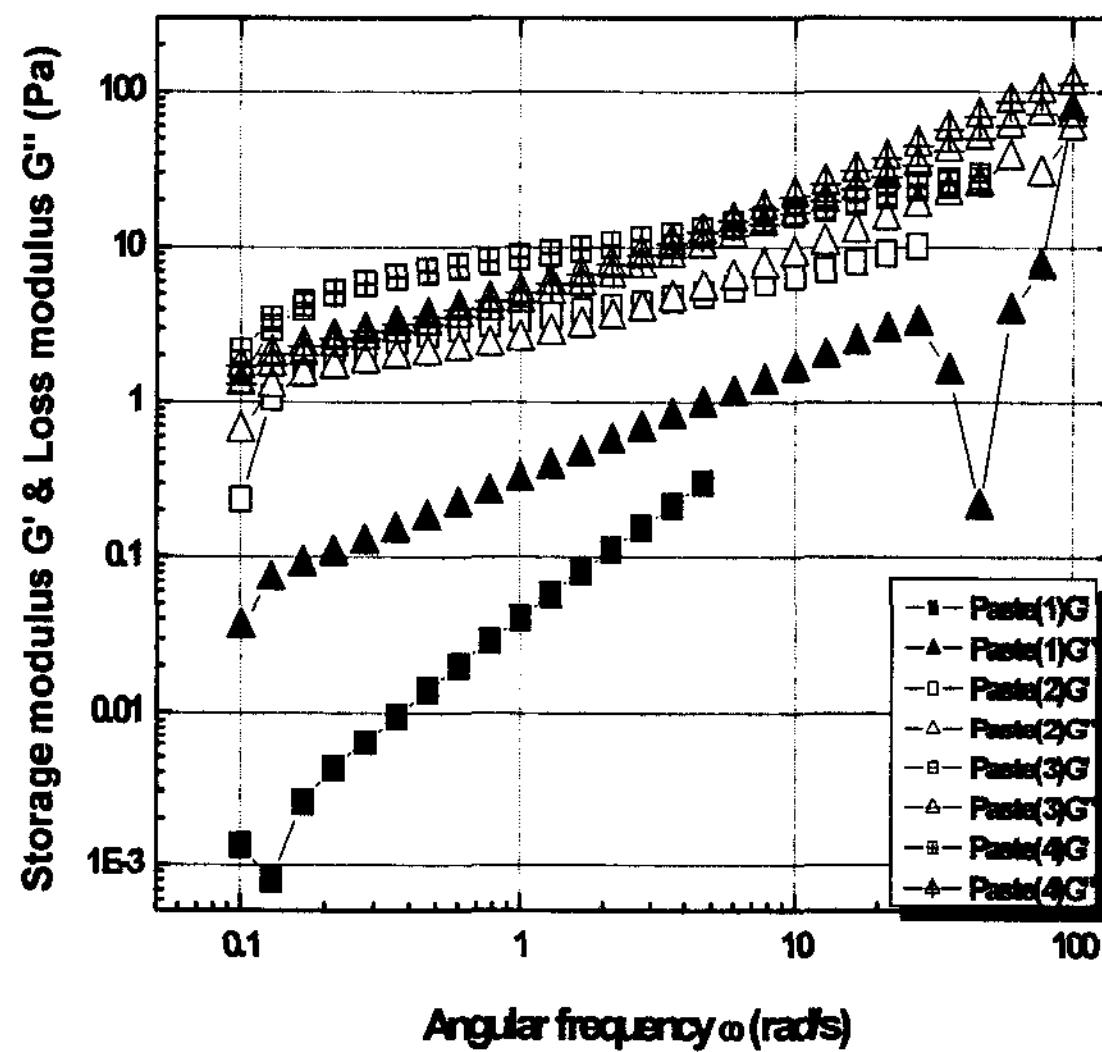


Fig. 5. The angular frequency dependence of storage & loss modulus at shear stress of 1Pa for Ag pastes.

3-3. 전도성 패턴의 물성

본 실험에서 제조된 그라비어 인쇄용 Ag paste를 이용하여 서로 다른 제판 선수를 갖는 2종류의 제판으로 그라비어 인쇄한 결과를 Fig. 6과 7에 나타내었다. 먼저 Fig. 6은 그라비어 인쇄된 전도성 패턴의 형상을 촬영한 현미경 사진으로, 원본에 비해 인쇄 패턴이 확대된 정도를 퍼짐율(spread value)로 나타내었다. 일반적으로 페이스트의 레오로지 특성 중 Fig. 5의 frequency sweep에서 탄성의 성질을 나타내는 G' 가 점성의 성질을 나타내는 G'' 보다 클 경우($\tan \delta < 1$)에는 paste의 흐름성은 좋지 못하고, G'' 가 G' 보다 클 경우($\tan \delta > 1$)에는 paste의 흐름성은 좋다고 판단하는 경우가 많다.⁶⁾ 본 실험의 결과에서 paste의 용제 함량이 51phr로 가장 많은 paste (1)의 경우, Fig. 5에서 각주파수 전 영역에 걸쳐 $\tan \delta > 1$ 이었고, 따라서 paste의 흐름성은 매우 우수하였다. 이러한 우수

한 흐름성에 의해 그라비어 셀에서 피인쇄체로 전이되는 paste의 양도 많게 되어 그라비어 인쇄된 패턴의 페짐율은 가장 크게 되었다. 또한 다른 paste의 경우에도, 용제의 함량이 증가함에 따라 paste의 흐름성도 증가하여 패턴의 페짐율도 함께 증가하였다. 따라서 용제의 함량이 24phr로 가장 작은 paste (4)의 경우, 350선의 제판에서 페짐율이 15%로 가장 우수함을 알 수 있었다. 제판 선수에 따른 패턴의 페짐율을 보면, 본 실험에서 사용한 전자 조각 제판법의 경우, 제판 선수가 작을수록 paste가 채워질 셀의 폭과 깊이는 크게 되고, 제판 선수가 클수록 그 반대가 된다. 따라서 저선수인 175선의 경우, 셀의 폭과 깊이가 고선수인 350선에 비해 크고 그것에 의해 셀에 채워진 paste의 양은 많게 되어 인쇄된 패턴의 페짐율도 증가하게 되었다. Fig. 7에 그라비어 인쇄된 패턴의 투과 현미경 사진과 패턴 단면의 SEM 사진을 나타내었다. 투과 현미경 사진을 통해 투과되는 빛이 많을수록 전도성 패턴의 Ag 패킹성이 좋지 못함을 알 수 있는데, 제판 선수별로는 paste의 전이량이 많은 175선이 350선에 비해 패킹성이 우수하였고, paste별로는 용제 함량이 30phr인 paste (3)이 가장 우수하였다. 용제 함량이 가장 많은 paste (1)의 경우, Fig. 6에서도 볼 수 있듯이 우수한 paste의 흐름성에 의해 제판 셀에서 피인쇄체로 전이되는 paste의 양은 가장 많으나, 다량의 용제가 건조 공정에서 증발됨에 따라 용제가 차지했던 공간에서 공극이 발생하게 되어 Ag 패킹성은 좋지 못하였다. 또한 350선수의 경우, 패턴의 단면 사진에서도 평활하지 못한 도막을 볼 수 있었다. 그리고 용제 함량이 24phr로 가장 작은 paste (4)의 경우, Fig. 5에서도 볼 수 있듯이 paste가 높은 G'과 G"을 갖는 것과 동시에 G"가 G'를 역전하기 시작하는 각주파수 값도 가장 커서 paste의 흐름성은 좋지 못함을 알 수 있었다. 그에 따라 전이된 paste의 양도 작게 되어 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 좋지 못한 Ag 패킹성과 표면 평활성을 보이고 있다. 따라서 인쇄 패턴의 페짐성에서는 용제 함량이 가장 작은 paste (4)가 우수하였지만, Ag 패킹성 및 표면 평활도까지 검토한 결과, 100s^{-1} 에서 550cps를 갖고 10rad/s 에서 G"가 G'를 역전하여 $\tan \delta > 1$ 이 되는 paste (3)의 그라비어 인쇄 적성이 가장 우수함을 알 수 있었다.

그라비어 인쇄된 전도성 패턴의 전기 전도성 결과를 Table 2에 나타내었다. 제판 선수별로는 paste의 전이량이 많아 전도성 패턴의 Ag 패킹성이 우수하고, 도막의 두께가 두꺼운 175선의 경우가 350선에 비해 전반적으로 높은 전도성을 나타내었으며, paste 별로는 Fig. 7에서 우수한 Ag 패킹성 및 막의 평활성을 나타낸 paste (3)이 $1.2 \times 10^{-5} \sim 1.9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항을 가져 가장 우수한 전도성을 나타내었다. 이러한 패턴의 전기 전도성은 Ag paste의 레올로지 특성에 따른 그라비어 인쇄적성과 관련된 것으로 인쇄 적성이 우수하여 paste의 전이 특성 및 Ag 패킹성이 우수한 paste일수록 전도성 패턴에서 Ag 필러간의 도전 패스가 잘 형성되어 우수한 전기 전도성을 나타낸 것으로 생각된다.

Paste No.	Spread Results of Conductive Patterns			
	175 line	Spread Value(%)	350 line	Spread Value(%)
Paste (1)		100%		90%
Paste (2)		90%		50%
Paste (3)		60%		20%
Paste (4)		40%		15%

▶ Spread value (%)
 $= \{ \text{printed pattern length} / \text{sample pattern length} \times 100 \} - 100$

▶ The less spread value is, the better printability results will be.

Fig. 6. The spread results of conductive patterns printed using Ag pastes.

The Packing Density Image of Conductive Pattern		Paste No.			
		Paste(1)	Paste(2)	Paste(3)	Paste(4)
175 line	Transmission Image				
	SEM Image Cross-section				
350 line	Transmission Image				
	SEM Image Cross-section				

Fig. 7. The packing density images of conductive patterns printed using Ag pastes.

Table 2. The Conductivities of Conductive Patterns

Paste No.	Conductivity of 175 line	Conductivity of 350 line
Paste(1)	$3.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	$5.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
Paste(2)	$2.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$6.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$
Paste(3)	$1.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$1.9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$
Paste(4)	$3.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	$1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$

4. 결 론

본 실험에서 용제 함량을 달리한 그라비어 인쇄용 Ag paste를 제조하여 그 특성을 검토한 결과, 용제 함량이 증가할수록 Ag 필러를 감싸주는 바인더 함량이 증가하여 Ag 간의 상호작용이 저하됨으로써 paste의 분산 특성은 향상되었다. 또한 paste의 레오로지 특성에서 용제 함량이 증가함에 따라 paste의 점도 및 전단 속도의 변화에 대한 점도 의존성이 감소하였다. 그리고 동적 점탄성 결과, 용제 함량이 감소할수록 paste의 G'과 G''은 증가하였고, G''가 G'를 역전하기 시작하는 각주파수 값도 증가하였다. 이러한 레오로지 거동은 용제의 증가에 따라 Ag 필러간 또는 Ag를 감싸는 바인더 수지간의 상호작용이 감소하여, 그들이 형성하는 망목 구조가 작게 됨으로써 paste의 흐름성이 향상된 것으로 사료된다. 이러한 레오로지 거동을 갖는 paste를 이용하여 제판 선수에 따른 그라비어 인쇄를 한 결과, 저선수인 175선이 고선수인 350선에 비해 제판상에서 paste가 채워지는 셀의 폭 및 깊이가 커져 더 많은 paste가 채워지고 피인쇄체로 전이되어짐에 따라 전도성 패턴의 퍼짐율이 증가하고, Ag의 패킹성 및 도막 두께가 높게 되는 것을 알 수 있었다. 또한 paste의 용제 함량이 증가할수록 paste의 레오로지 거동에서도 나타났듯이 흐름성이 증가하여 그라비어 인쇄된 패턴의 퍼짐율도 증가하였다. 그러나 용제 함량이 51phr로 가장 많은 paste (1)의 경우, paste의 전이량은 많으나 다량의 용제가 건조 공정에서 증발됨에 따라 용제가 차지했던 공간에서 공극이 발생하여 전도성 패턴의 Ag 패킹성 및 막의 평활성은 좋지 못하였다. 또한 용제 함량이 24phr로 전단 속도 100s^{-1} 에서 900cps의 높은 점도와 동적 점탄성에서 G''가 G'를 역전할 때의 높은 각주파수 값을 갖는 paste (4)의 경우, paste의 흐름성이 좋지 못하여 전도성 패턴의 퍼짐율은 가장 작게 나타났지만, Ag 패킹성 및 막의 평활성은 좋지 못하였다. 그라비어 인쇄된 전도성 패턴의 전기 전도성 결과, 제판 셀의 폭 및 깊이가 커서 paste의 전이량이 많은 저선수인 175선의 경우가 350선에 비해 전기 전도성이 우수하였다. 또한 paste별로는 100s^{-1} 에서 550cps의 점도를 갖고, 10rad/s 에서 G''가 G'를 역전하여 $\tan \delta > 1$ 이 되는 paste (3)의 전도성 패턴이 Ag 패킹성 및 표면 평활성에서 우수하여 Ag 필러간의 도전 패스를 잘 형성함으로써 $1.2 \times 10^{-5} \sim 1.9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항을 갖는 전기 전도성이 가장 우수한 도막을 형성하였다.

참 고 문 헌

- 1) 알엔디비즈, pp. 5~7 (2005).
- 2) Gregory P. Crawford, John Wiley & Sons Ltd, pp. 495~520 (2005).

- 3) S. B Rane, T. Seth. G. J. Phatak, D. P. Amalnerkar, B. K. Das, Materials letters, 57, pp. 3096~3100 (2003).
- 4) J. Widoniak, S. Eiden-Assmann, G.Maret, Colloides and Surfaces A, 270~271, pp. 340~344 (2005).
- 5) CNC publishing, CNC publishing, pp. 103~112 (1999).
- 6) 日口洋一, 日本印刷学会誌, 43, 7 (2006).