

Gravure Offset 인쇄에 의한 미세 전극용 Ag Paste 개발

이상윤,[†] 장아람, 남수용

부경대학교 공과대학 인쇄정보공학과

(2012년 11월 5일 접수, 2012년 11월 16일 최종 수정본 접수, 2012년 11월 19일 게재 확정)

Gravure Offset Printed on Fine Pattern by Developing Electrodes for the Ag Paste

Sang-Yoon Lee,[†] Ah-Ram Jang, Su-Yong Nam

Dept. of Graphic Arts Information Engineering, College of Engineering, Pukyong
National University

(Accepted on November 5, 2012, Requisitioned last revision on November 16, 2012,
Publication decision on November 19, 2012)

Abstract

Printing technology is accepted by appropriate technology that smart phones, tablet PC, display(LCD, OLED, etc.) precision recently in the electronics industry, the market grows, this process in the ongoing efforts to improve competitiveness through the development of innovative technologies. So printed electronics appeared by new concept. This technology development is applied on electronic components and circuits for the simplification of the production process and reduce processing costs. Low-temperature process making possible for widening, slimmer, lighter, and more flexible, plastic substrates, such as(flexible) easily by forming a thin film on a substrate has been studied. In the past, the formation of the electrode used a screen printing method. But the screen printing method is formation of fine patterns, high-speed printing, mass production is difficult. The roll-to-roll printing method as an alternative to screen printing to produce electronic devices by printing techniques

that were used traditionally in the latest technology and processing techniques applied to precision control are very economical to implement fine-line printing equipment has been evaluated as. In order to function as electronic devices, especially the dozens of existing micro-level of non-dot print fine line printing is required, the line should not break at all, because according to the specifications required to fit the ink transfer conditions should be established.

In this study of roll-to-roll printing conductive paste suitable for gravure offset printing by developing Ag paste for forming fine patterns to study the basic physical properties with the aim of this study were to.

Keyword: roll-to-roll printing method, gravure offset printing, developing Ag paste, fine pattern.

1. 서론

인쇄 기술은 최근 스마트폰, tablet PC, 디스플레이(LCD, OLED 등) 등 정밀 전자 산업 분야에서 시장이 크게 성장함에 따라 혁신적인 기술 개발을 통한 경쟁력 제고를 위한 노력들이 진행되는 공정에서 이에 적합한 기술로 받아들여졌고 인쇄 전자(printed electronics)라는 새로운 개념이 생성되었다.

그리고 이 기술을 전자 부품 및 회로의 생성에 적용하여 생산 공정의 단순화와 공정 비용을 줄이기 위한 연구가 진행되고 있으며 저온 공정을 가능하게 함으로써 플라스틱 기판 등과 같은 유연한(flexible) 기판에 쉽게 박막을 형성하여 대면적화, 슬림화, 경량화 등을 위한 연구가 진행되고 있다.

기존에는 전극의 형성 방법으로 스크린 인쇄법을 사용하였으나 스크린 인쇄법은 고정 세 패턴 형성이 어렵고 고속 인쇄 및 대량 생산이 어려운 문제점이 야기되었다. 이러한 스크린 인쇄법의 대안으로 롤투롤(roll-to-roll) 인쇄 방식에 의한 전자소자 생산은 전통적으로 사용되던 인쇄기법에 정밀 제어 기술과 가공기술이 적용되어 매우 경제적으로 미세 전극을 프린팅할 수 있는 방법으로 평가되었으며, 선의 단절이 전혀 없어야 되므로 이에 요구되는 paste의 전이 조건이 정립되어야한다.

본 연구에서는 롤투롤 인쇄 방식 중 미세 전극을 구현하기 그라비어 오프셋(gravure offset) 인쇄에 적합한 paste의 기본 물성 연구를 통하여 Ag paste를 개발하는 것을 목표로 하였다.

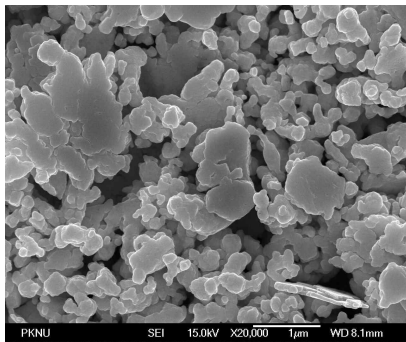
2. 실험

2-1. 시료

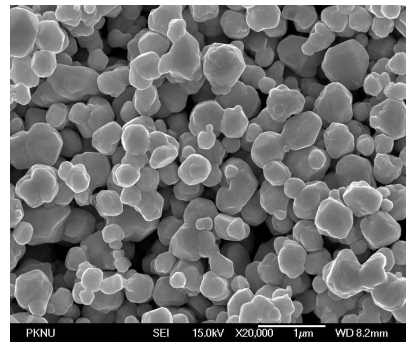
전도성 필러로서 크기와 형상이 다른 두 종류의 Ag powder를 사용하였으며 판형의 Flake A(HP0202END, (주)희성금속)와 구형의 Spherical B(INO-#500 (주)이노켄)를 사용하였다. Ag powder의 크기 및 형상은 Table 1과 Figure 1과 같다.

Table 1. The Specification of Ag Powders.

Type	Particle size (D50)	Particle size Distribution	Specific Surface Area	Tap Density
Flake A	1.9 μ m	3.0~4.0 μ m	0.8~1.3m ² /g	2.5~3.5g/cm ³
Spherical B	0.18 μ m	1.0~4.0 μ m	1.0~1.5m ² /g	2.5~3.5g/cm ³



(a) flake A



(b) spherical B

Figure 1. The SEM image of Ag powders.

Paste 물성 및 도막의 특성에 영향을 미치며 기재(Substrate)에 대한 접착성과 분말 상태인 전도성 필러에 유동성 및 인쇄 적성을 부여해줄 재료로써 용액 중합법에 의해 합성된 용액상의 두 종류의 에폭시 수지(FPE-307, FPE-109 (주)FP)를 사용하였으며, 수지의 분자 구조와 물성을 Figure 2와 Table 2에 나타내었다. 그라비어 오프셋 인쇄 적성을 향상시키기 위해 Base 용제로써 바인더 수지에 대해 용해력이 우수하며, 블랭킷에 흡배출이 적절한 고비점 용제인 BCA(2-(2-Butoxyethoxy)ethyl acetate, 삼전화학(주))를 사용하였다.

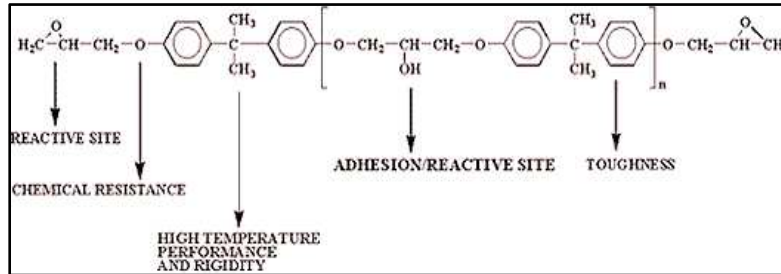


Figure 2. Composition of epoxy.

Table 2. Composition and Properties of Binder for Ag Paste.

Model Name	FPE-307	FPE-109
Molecular Weight	1563~2272	2273~3846
Tg (°C)	115~125	125~132
Solid (%)	50	50
Base Solvent	BCA	BCA

그라비아 오프셋 인쇄를 위한 Ag paste의 점도 및 레올로지(rheology) 특성과 블랭킷(blanket)의 흡배출 능력을 확인하기 위해 acetate type, glycol type, alcohol type의 3가지 용제를 사용하여 paste를 제조하였다.

2-2. Paste 제조

본 실험에서는 Table 3과 같은 조합비로 그라비아 오프셋 인쇄용 Ag paste를 여섯 종류를 제조하였다. Paste 1~3은 Ag powder와 solvent의 비율은 일정하게 하고, 분자량이 다른 resin의 함량을 조절하였으며 paste 4~5는 구형 Ag powder를 혼합하여 paste의 물성과 인쇄 적성, 분산성, 레올로지 특성, 접착력, 전기 전도성 등 도막 특성을 검토하였다. 그 제조 순서는 먼저 에폭시 레진과 용제를 pre-mixing하고, 바인더 제조 과정에서 발생한 기포를 제거하기 위해 교반 탈포기(PDM-300, (주)대화테크)를 사용하여 교반 및 탈포를 하고, Ag powder를 넣어 교반시킨 다음 3-roll-mill(TRM-6.5, 경용기계)을 이용하여 분산시켜 paste를 제조하였다.

2-3. 패턴 인쇄 및 인쇄 조건

Table 3의 조합비로 제조된 5종류의 전도성 Ag paste를 Figure 3의 그라비아 오프셋 인쇄기((주)SFA)을 사용하여 인쇄하였다. 블랭킷은 TI-7300((주)태인케미칼)을 사용하였

으며, 선간 40 μm , 홈 깊이 15 μm 의 제판을 사용하여 각각 Table 4와 같은 인쇄 조건에서 인쇄하였다. 그라비아 오프셋 인쇄 후, 인쇄된 전도성 패턴은 130 $^{\circ}\text{C}$, 15분에 건조하였다.

Table 3. The Formulation of Ag Pastes

Pastes	Ag Powder(%)		Resin N. V.(%)		Solvent(%)	Total
	Flake A	Spherical B	FPE-307	FPE-109		
Paste 1	72	-	8	-	20	100
Paste 2	72	-	4	4	20	100
Paste 3	72	-	-	8	20	100
Paste 4	62	10	4	4	20	100
Paste 5	52	20	4	4	20	100

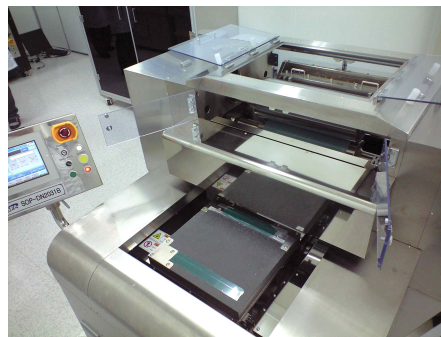


Figure 3. Image of gravure offset printing machine.

Table 4. The Specification of Printing Condition.

Items	Conditions
Off Speed(mm/s)	100
Set Speed(mm/s)	150
Blade Pressure(bar)	120

2-4. 측정

2-4-1. Ag paste의 레올로지 특성

터치 패널용 전도성 Ag paste의 레올로지 특성은 HAAKE RheoScope 1(HAAKE, Germany)을 이용하여 측정하였다. 측정 항목은 0.1~100s⁻¹ 범위의 전단 속도에 따른 점도 변화를 측정하는 viscosity profile과 0.1~1000Pa 범위의 전단 응력에 따른 저장 탄

성률(G')과 손실 탄성률(G'') 변화를 측정하는 amplitude sweep을 사용하였다. 시료 대는 직경이 35mm의 평행 판이고, 시료 간격은 0.8mm로 설정하였으며, 이 때 측정 온도는 23℃로 하였다.

2-4-2. Ag paste의 분산 특성

터치 패널용 전도성 Ag paste의 분산 특성은 KS M 5463(도료의 연화도 시험 방법)에 의거하여, 흠의 깊이가 0~25 μ m까지 측정할 수 있는 입도계와 스크래퍼로 되어있는 Grindometer(Cat. No. PD-1510, Germany)를 사용하여 측정하였다. 분산이 되지 않을 경우 스크래퍼에 의해 긁힘이 나타나는데, 이를 비디오 마이크로 스코프(Alphasystec, Korea)를 사용하여 촬영하였다.

2-4-3. 전도성 패턴의 접착력 측정

형성된 터치 패널 전극용 전도성 패턴의 접착성은 KS M ISO 2409 도료의 밀착성 시험 방법에 의거하여 형성된 전극 패턴을 십자가 모양으로 100개의 셀을 만든 후 cross-cutting한 후 셀로 테이프를 부착한 뒤 형성된 전극 패턴의 셀이 떨어지는 개수로써 양호한지 판단하였다.

2-4-4. 전도성 패턴의 전기 전도성 측정

제조한 Ag paste로 형성한 전도성 패턴의 전기 전도성 측정은 전도성 도막의 표면을 저항 측정기(Sanyo)를 이용하여 2-point probe 방식에 의해 선저항을 측정하고, 전도성 패턴의 두께는 표면 조도계(mitutoyo, Japan)로 측정하여 전도성 패턴의 비저항을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Ag paste의 레올로지 특성

본 연구에서 제조된 그라비아 오프셋 인쇄용 전도성 Ag paste의 레올로지 특성을 Figure 4, 5에 나타내었다. Figure 4는 전단 속도에 따른 paste의 점도 변화를 나타낸 그래프이다. 점도는 전단 속도(shear rate)에 따른 전단 스트레스(shear stress)의 비로써, S-S 곡선(stress-shear)에서 기울기에 해당되며, 모든 재료의 유동 물성을 파악하기 위한 가장 기본적인 요소이다. Table 3과 같이 resin과 Ag powder의 종류 및 함량을 달리 하여 제조된 Ag paste는 점도 데이터가 모두 상이하며, 그래프 형태에도 차이가 나는 것으로 보아 resin의 종류에 따른 분자량과 함량, Ag powder의 형태 및 입자 크기가 레

올로지 특성에 영향을 준 것으로 사료된다.

제조된 Ag paste의 shear rate에 따른 점도의 특성을 보면 낮은 shear rate에서 높은 shear rate로 갈수록 점도가 감소하는 shear thinning 거동을 함을 알 수 있다. 이것을 인쇄 적성과 관련하여 생각했을 때 낮은 shear rate 영역은 인쇄가 끝난 후 오로지 중력의 힘에 의해서 퍼지게 되는 때에 해당한다고 하면 $0.01 \sim 0.1 \text{ s}^{-1}$ 에서 점도가 높을수록 레벨링 불량으로 인하여 표면 거칠기가 나빠질 것을 예상할 수 있다. 높은 shear rate 영역에서의 수치는 off 공정 중 paste가 블랭킷에 의해 압력을 받아서 그라비아 홈에서 도막이 빠져나올 때에 해당되며, 그에 해당하는 $10 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 영역에서는 점도가 낮아질수록 유동성이 좋은 paste가 되어 토출성이 우수하게 된다. Paste의 저장 탄성률(G')과 손실 탄성률(G'')은 그라비아 오프셋으로 형성된 도막의 두께와 관련이 있다. 높은 stress 영역에서의 저장 탄성률(G')이 높으면, 그라비아 홈에서 토출 되는 도막이 두꺼워지며, 낮은 영역에서의 저장 탄성률(G')이 높으면, set 공정 시 도막이 블랭킷으로부터 기체에 100% 전이된다. 만약 낮은 stress 영역에서 G' 이 낮으면 set 공정에서 도막이 양분화되어 블랭킷에 잔류하게 된다.

Paste 1, 2, 3은 바인더 수지의 분자량 차이에 따른 비교를 나타낸 것인데 바인더의 분자량이 높을수록 점도가 높았으며 TI(Thixotropy Index)는 5/50의 범위에서 순서대로 4.90, 4.77, 4.18로 분자량이 높을수록 그 수치가 낮았다. 그리고 paste 2, 4, 5 구형 Ag powder의 함량 차이에 따른 viscosity 거동을 나타낸 것이다. Flake Ag 단독인 paste 2 보다 spherical Ag가 10% 혼합된 paste 5의 경우 5/50의 범위에서 4.27의 수치를 나타내었으며 spherical Ag가 20% 혼합된 paste 6의 경우 5/50의 범위에서 3.92의 수치를 나타내었다.

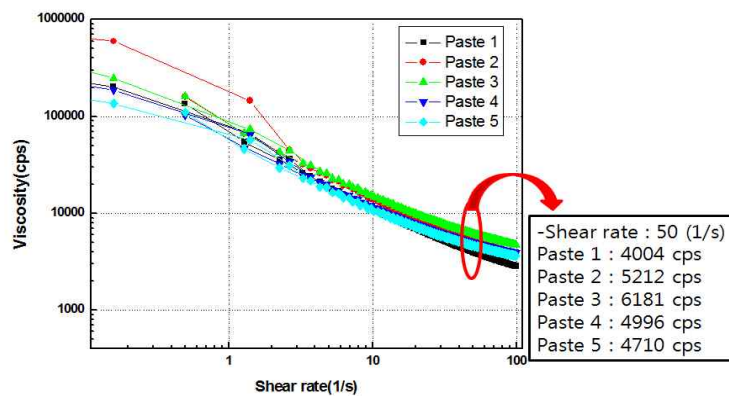


Figure 4. The shear rate dependence of viscosity for silver pastes.

그러므로 Flake Ag를 단독으로 사용한 paste 1~3의 thixotropy 특성이 강함을 알 수 있으며, 이들은 spherical Ag가 첨가된 paste 4, 5보다 저장 탄성률(G')이 높을 것으로 예상된다.

Figure 5. The shear stress dependent of G' & G'' for Ag pastes.

3-2. Ag paste의 Gravure Offset 인쇄 적성

앞에서 나온 레올로지 결과를 바탕으로 그라비아 오프셋 인쇄 적성을 살펴보았다. 그라비아 롤 패턴 중 선폭이 $70\mu\text{m}$ 에서 $40\mu\text{m}$ 으로 변경되는 구간을 50회 연속 인쇄 후, 패턴 결과를 현미경 촬영하여 Figure 6에 나타내었다. 이번 연구에서 제조한 paste는 고분자 바인더 수지의 분자량과 함량의 차이와 Ag powder의 형상의 차이에 따른 인쇄 적성을 비교한 것이다.

먼저 paste 1, 2, 3은 각각의 순서대로 바인더 수지의 분자량의 차이에 따른 비교를 나타낸 것이다. 바인더 수지의 분자량이 가장 높았던 paste 3의 G' 이 가장 높았고, 그에 반해 TI 수치는 낮아지는 것을 확인하였다. 이 paste의 패턴 형상을 관찰했을 때, 다른 패턴에 비해 초기 선폭이 얇고 인쇄 매수가 증가할수록 선폭이 점점 얇아지는 것을 확인할 수 있다. 하지만 인쇄 초기 에이징(패턴의 뜯김)이 오랫동안 일어나서 패턴이 Off 공정 시 블랭킷의 용제 흡수에 의해 Set 공정 시 패턴의 전이불량이 나타남을 알 수 있었다.

Paste 2, 4, 5는 구형의 Ag 함량에 따른 비교를 나타내었다. 구형의 Ag 함량이 많아질수록 TI는 낮아지지만 저장 탄성률(G')이 높아져서 초기 선폭은 얇으나 인쇄 매수가

증가할수록 선폭이 급격하게 증가했고, 판형 Ag를 단독으로 제조한 paste에 비해 아령 현상이 많이 발생함을 알 수 있었다.

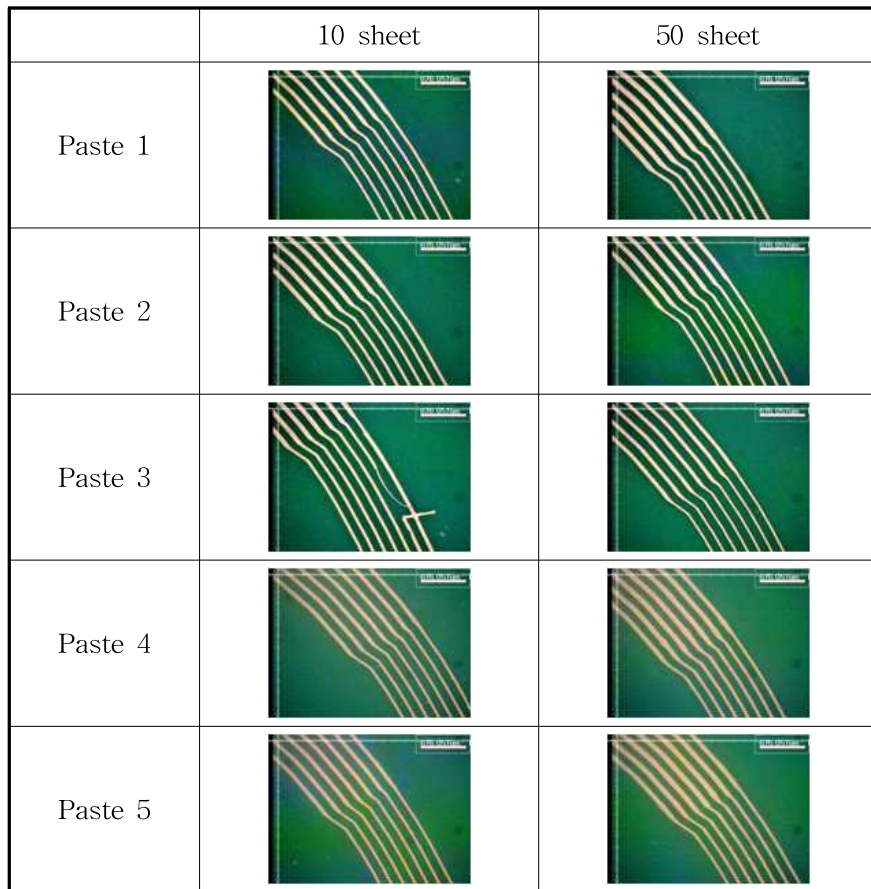


Figure 6. Patterns surface image of Ag paste after Gravure Offset printing.

3-3. Ag paste의 분산 특성

Ag paste에 사용되어진 Ag powder와 resin의 함량에 따라 분산성을 평가하였다. Paste의 굽힌 위치의 수치가 작을수록 분산이 잘된 paste라고 할 수 있다. Ag paste의 분산성을 측정한 결과 구형의 Ag를 사용하여 제조한 paste 4, 5가 분산성이 더 우수함을 알 수 있었다. 이는 구형 Ag가 탭 밀도 및 입자가 갖는 부피가 크고 표면적이 작아 바인딩에 필요한 Ag powder의 흡유량이 판형의 Ag에 비해 작아지기 때문이다. 흡유량이 작은 구형의 Ag는 paste 상에서 같은 양의 바인더를 넣을 때 판형의 Ag에 비해 바인더의 함량이 상대적으로 커지게 되며, 바인더의 함량이 커질수록 Ag powder를 감쌀

수 있는 바인더의 양이 늘어나 Ag powder 간의 상호 작용을 저하시킴으로써 구형의 Ag paste가 판형의 Ag paste보다 분산성이 더 우수하게 나타난 것으로 사료된다.

또한 같은 형상의 Ag powder라고 할지라도 최대 입경이 작을수록 분산성에 있어서는 더 유리함을 알 수 있었다. Figure 7에 각각의 Ag paste가 긁히기 시작한 지점과 이미지를 나타내었다. 본 연구에서 제조된 Ag paste의 경우 전체적인 경향상 바인더 resin의 평균 분자량이 클수록 분산성이 낮아지게 되고, 판형의 Ag를 단독으로 사용한 paste보다 구형의 Ag가 첨가되었을 때, 분산성이 더 좋아지는 것을 확인할 수 있다.

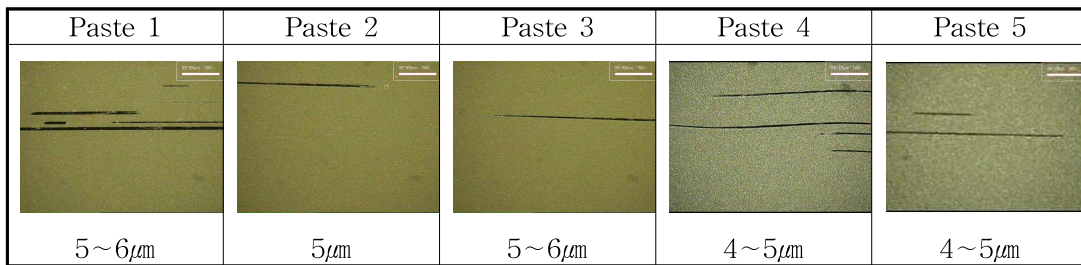


Figure 7. The dispersibility results of Ag pastes.

3-4. 전도성 패턴의 접착성

Ag paste를 인쇄하여 전극 패턴을 형성한 후, Cross-cutting을 한 결과를 Figure 8에 나타내었다. 판형의 Ag를 사용하여 제조한 paste 1, 2, 3은 우수한 결과를 보였지만 구형 타입의 Ag를 사용하여 제조한 paste 4, 5는 부분적으로 커팅된 부분이 떨어지는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 피인쇄체와 인쇄 도막의 접착력은 바인더 수지에 의해 크게 좌우되지만, Ag powder의 특성에 따라서도 영향이 나타남을 알 수 있었다. 표면적이 넓고 두께가 얇아 Ag powder끼리의 접촉 면적이 큰 판형의 Ag powder를 사용한 paste가 접착력이 더 우수함을 알 수 있었으며, 접촉면적이 작은 구형 Ag의 함량을 늘일수록 접착력이 떨어지는 것을 알 수 있다.

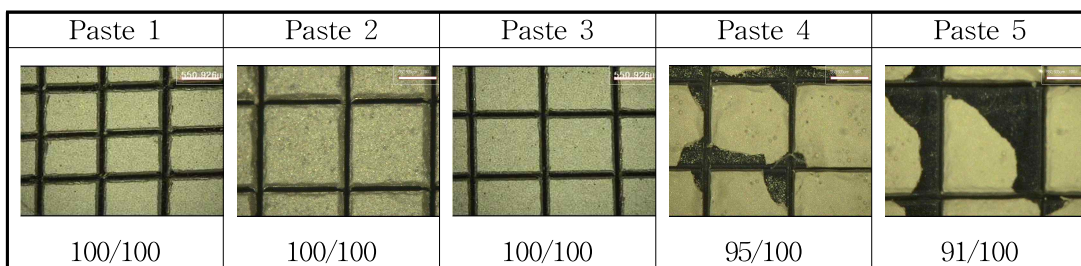


Figure 8. The adhesive result of Gravure Offset patterns.

3-5. 전도성 도막의 표면 조도 및 전도성 측정

전극 패턴을 형성한 후 전기 전도성 비저항으로 나타내었다. 비저항 값은 표면 저항 (4-point probe)을 두께로 환산한 값이므로 그 패턴의 고유저항 값이며 paste 모두 10^{-5} 값을 나타내었다. Resin의 종류와 함량에 따른 결과를 살펴보면 분자량이 높을수록 전도성이 우수함을 알 수 있었으며, Ag powder의 종류에 따른 전도성을 비교하면 판형을 단독으로 사용한 paste가 구형을 혼합한 paste에 비해 전도성이 좋은 것을 확인하였다. 이는 판형을 사용한 paste가 구형을 사용한 paste보다 형성된 전극 패턴에서 입자간의 접촉이 더 조밀하기 때문이다. 판형 입자들 간의 면 접촉이 구형 입자들 간의 선 접촉보다 접촉 면적이 커지기 때문에 Ag powder간의 도전 패스가 잘 형성되어 우수한 전기 전도성이 나타난 것으로 사료된다.

Table 5. Conductivity of Patterns.

	Paste 1	Paste 2	Paste 3	Paste 4	Paste 5
(Ω .cm)	4.4×10^{-5}	4.1×10^{-5}	3.7×10^{-5}	4.6×10^{-5}	4.8×10^{-5}

4. 결 론

Gravure Offset 인쇄 공정에 적합한 미세 전극용 Ag paste를 제조하였으며 그에 따른 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 전도성 Ag paste의 분산성을 검토한 결과, 본 연구에 사용된 바인더 resin의 평균 분자량이 클수록 분산성이 낮아지게 됨을 알 수 있었으며, Ag의 종류에 따른 분산은 판형의 Ag의 평균 입자 크기가 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ 임을 감안할 때 모든 paste가 1차 입자 크기로 고르게 분산되었음을 알 수 있었고, 판형의 Ag를 단독으로 사용한 paste보다 구형의 Ag를 혼합한 paste가 분산성이 우수함을 확인할 수 있다.
2. 전도성 Ag paste의 레올로지 특성에 따른 인쇄 특성을 검토한 결과, 강한 thixotropy 거동을 보이고 점도가 높으면서 G'이 낮은 판형의 Ag paste가 상대적으로 점도가 낮고 G'이 높은 구형의 paste에 비해 인쇄 초기에 미세 패턴을 구현하기 쉽고 연속 인쇄 시에도 구형의 Ag를 사용한 paste 보다 패턴 선포 증가량이 작음을 알 수 있다.
3. 전도성 Ag paste의 접착성을 검토한 결과, resin의 함량 비율에 따른 영향은 크지 않으며, 표면적이 넓은 판형의 Ag를 사용한 paste가 구형의 Ag가 혼합된 paste에

비해 접착력이 우수함을 알 수 있었다.

4. 전도성 Ag paste의 전기 전도성을 검토한 결과, 분자량이 큰 resin을 사용한 paste가 전기 전도성이 우수하였으며, Ag 입자간의 점접촉으로 이루어진 구형 Ag를 사용한 Ag paste보다는 면접촉을 하는 판형 Ag를 사용한 Ag paste가 전기 전도성이 우수하였다.

위의 결론으로 Flake type의 Ag powder를 단독으로 사용하며 FPE-307과 FPE-109의 resin을 1:1로 혼합하여 제조한 $TI(5/50)=4.77$ 에 $5212cps(50s^{-1})$ 인 paste 2가 가장 우수함을 알 수 있었다.

참고 문헌

- 1) 알앤디비즈(주), "플렉시블 디스플레이 기술 및 업체동향", 알앤디비즈, pp. 5~7(2005).
- 2) 한국전자정보통신산업진흥회, "터치 패널 시장 동향", 한국전자정보통신산업진흥회, pp. 3(2008).
- 3) 권지인, 원임순, "터치 스크린 패널 시장 현황 및 국내업체에 대한 시사점", 정보통신정책 Vol. 20, No. 13(2008).
- 4) 김광웅, 황의정, "고분자 레올로지", 문운당, pp. 16~19(1994).
- 5) 산업교육연구소, 2007 나노잉크와 인쇄 전자 기술 시장 및 응용 사례 세미나, 산업교육연구소, 전도성 은나노 잉크 part(2007).
- 6) 김충환, "인쇄 전자를 위한 물투물 그라비아 오프셋 인쇄 장비", 대한기계학회 춘추학술대회, pp. 1940~1945.