

◆ 특집 ◆ 인쇄전자 소자 제작을 위한 다양한 인쇄 공정 기술 개발

그라비아 방식을 이용한 전극 인쇄 시 전도성 잉크의 물성이 인쇄성에 미치는 영향

Effect of Properties of Conductive Ink on Printability of Electrode Patterning by Gravure Printing Method

남기상¹, 윤성만², 이승현², 김동수³, 김충환^{4,✉}
Ki Sang Nam¹, Seong Man Yoon², Seung-Hyun Lee², Dong Soo Kim³, and Chung Hwan Kim^{4,✉}

¹ 충남대학교 기계공학과 (Department of Mechanical Engineering, Chungnam National Univ.)

² 한국기계연구원 인쇄전자연구소 (Department of Printed Electronics, Korea Institute of Machinery and Materials)

³ 한밭대학교 글로벌융합학부 (College of Global Convergence, Hanbat National Univ.)

⁴ 충남대학교 기계금속공학교육과 (Department of Mechanical & Metallurgical Engineering Education, Chungnam National Univ.)

✉ Corresponding author: mech@cnu.ac.kr, Tel: +82-42-821-8584

Manuscript received: 2013.4.9 / Accepted: 2013.5.24

The one of the most important issue in roll-to-roll gravure printing is increase of ink transfer ratio or printability. As the result of high ink transfer ratio or printability, we can assess the quality of the printed patterns. The rheological properties are the important factors for the printability of electrodes patterning. In this study, the rheological properties of conductive ink are controlled by adding the solvent. The inks with different rheological properties are used for the patterning of the electrodes of 100 μ m by gravure printing equipment. The various printing speed, which also affect the rheological properties of conductive ink, is applied and the printed patterns are compared for their width and aspect ratio. Decreasing in the ink viscosity as well as increasing in the printing speed decreases the printability in gravure patterning, which shows that the rheological properties are important factors for the printability of gravure patterning.

Key Words: Printability (인쇄성), Conductive Ink (전도성 잉크), Rheological properties (유변학적 특성), Gravure Printing (그라비아 인쇄), electrode (전극)

기호설명

G': Storage Modulus

G": Loss Modulus

G*: Shear Modulus

tan δ : Loss tangent

1. 서론

인쇄전자(Printed Electronics) 기술은 기존의 노

광, 식각 공정 등의 반도체 공정을 대체할 수 있는 새로운 생산기술로서, 터치스크린, RFID Tag, 스마트 센서, 투명전극, 태양전지 등 다양한 유연 인쇄전자소자를 저가로 대량 생산하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 인쇄전자 소자를 대량으로 생산할 수 있는 방법으로 주목되고 있는 것이 롤투롤(Roll-to-Roll) 인쇄 방식을 이용하는 생산 시스템이다.¹

이러한 롤투롤 인쇄전자 시스템에서 유연전자

소자를 생산할 때 소자의 기능적 성질에 영향을 미치는 중요한 요소중의 하나는 인쇄성(Printability)이다. 수십-수백 마이크로 단위의 패턴이 형성된 제판 롤러(Plate roller), 클리셰(Cliché)와 같은 패턴 몰드에 닥터링(Doctoring) 공정으로 잉크를 주입한 후, 피 인쇄체에 전이 시키면 잉크의 물성에 따라 인쇄된 패턴의 품질, 형상이 달라 질 수 있다. 이렇게 인쇄 패턴의 품질과 형상이 달라지면 저항과 같은 전기적인 특성이 달라지기 때문에 전자 소자의 기능에 영향을 미칠 수 있다.² 기존의 연구 중에는 마이크로 수준의 입자를 갖는 전도성 은잉크로 인쇄된 패턴의 인쇄성을 잉크의 물성에 따른 퍼짐성 관점에서 본 연구가 있다.³ 하지만 인쇄속도에 따라 잉크의 유변학적 특성이 달라지므로 잉크의 물성만 가지고 인쇄성을 판단하기는 어렵다. 또한, 단순히 패턴의 선폭만을 비교하여 미세 선폭에 유리한 조건을 찾거나, 인쇄성을 판단할 경우 패턴의 높이에 대한 결과를 고려하지 않아 전이된 잉크의 양에 대한 정확한 평가가 어렵다.

본 논문에서는 나노 사이즈 입자를 가진 전도성 잉크의 물성을 다르게 제조하여 인쇄속도를 변화시켜 인쇄한 후 인쇄 결과를 패턴의 선폭과 종횡비(Aspect ratio) 관점에서 비교하여 전도성 잉크의 유변학적 특성과 그라비아 인쇄 속도변화가 패턴의 형성에 미치는 영향을 실험적 방법을 통하여 분석하였다.

2. 전극의 인쇄성과 잉크의 물성의 상관 관계

전도성 잉크의 인쇄 시 패턴의 형상에 영향을 미치는 대표적인 유변 물성은 진동전단 유동 시험에서 측정할 수 있는 저장탄성률 (G')과 손실탄성률 (G'')이 있다. 저장탄성률이 손실탄성률 보다 크면 상대적으로 점성보다는 탄성이 크다는 것을 의미하고, 반대로 손실탄성률이 저장탄성률보다 크면 탄성보다는 점성이 크다는 것을 의미한다.³ 일반적인 측정 결과를 살펴보면 두 그래프의 교차점 (cross-over point)을 기준으로 탄성이 큰 영역과 점성이 큰 영역으로 나누어 진다. 그라비아 인쇄에 미치는 영향을 파악하기 위해서는 인쇄 시 발생하는 전단 속도의 범위를 정확하게 측정할 수 있어야 하고 인쇄 시 발생하는 전단 속도 범위에서의 유변 물성을 고려하여야 한다.

2.1 그라비아 인쇄 시의 인쇄성

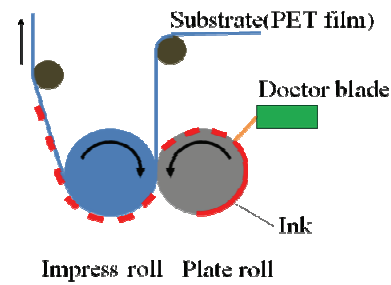


Fig. 1 Schematic picture of gravure printing

그라비아 인쇄란 Fig. 1에서 보듯이, 오목한 패턴이 새겨진 제판롤에 잉크를 주입한 후 닥터 블레이드를 통해 비인쇄 면의 잉크를 제거한 후 제판 롤러에 압력 롤로 압력을 주어 패턴에 남아 있는 잉크를 피인쇄체에 인쇄하는 방식이다. 그라비아 인쇄는 고속인쇄를 할 수 있다는 장점이 있으며, 그라비아 인쇄 시 인쇄성에 영향을 미치는 기계적 요소에는 기관의 장력, 제판롤의 가공 오차, 압력 실린더의 소재, 닥터 블레이드 날의 재료 및 모양 등이 있다. 공정 변수에는 유연 기관의 이송 속도, 압력 실린더의 압력, 블레이딩의 각도 및 압력 등이 있을 수 있다.

2.2 그라비아 인쇄 시 인쇄성에 영향을 주는 잉크의 물성

잉크의 특성 또한 그라비아 인쇄의 인쇄성에 영향을 주는 중요한 요소이며, 잉크의 유변학적 특성 중 점도, 저장탄성률, 손실탄성률의 변화가 그라비아 인쇄 시 인쇄성에 영향을 미치는 인자라 할 수 있다. 점도 η는 흐르는 액체 내의 단위면적당 전단응력과, 전단속도의 비율이다. 저장탄성률은 탄성에 의해 저장되는 에너지를 의미하고 손실탄성률은 점성에 의해 손실 되는 에너지를 의미한다. 전단 탄성률(Shear modulus) G*은 탄성체가 전단 변형할 때 전단응력과 변형을 사이의 비례상수이며 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$G^* = G'(\omega) + i G''(\omega) \tag{1}$$

손실특성 (tan δ)은 식(2)와 같이 나타낼 수 있고 손실각 (δ)는 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tan \delta = G'' / G' \tag{2}$$

$$\delta = \tan^{-1}(G'' / G') \tag{3}$$

손실특성은 저장탄성률과 손실탄성률을 측정할

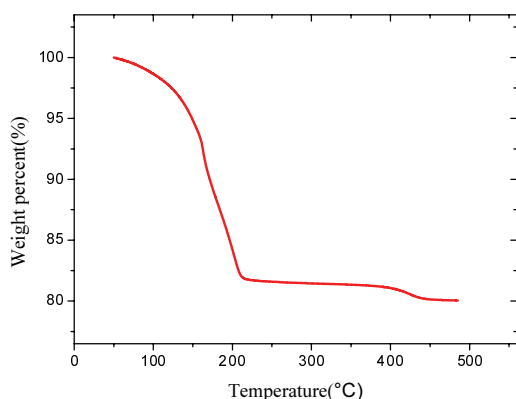


Fig. 2 Measured weight percent of conduct ink

결과를 이용하여 구할 수 있는데 측정 시 부과한 전단 응력에 따른 손실각 δ 의 변화로부터 잉크가 가지고 있는 특성을 파악할 수 있다. 일반적으로 손실각 δ 는 $0^\circ \sim 90^\circ$ 사이에 분포하게 되는데 손실각이 0° 에 가까울수록 잉크는 진득한(tacky) 성질을 가지게 되고 90° 에 가까울수록 쉽게 흐름을 발생시키는 특성을 가지고 있다.⁴

3. 잉크의 물성 변화에 따른 인쇄성 변화

3.1 실험계획 및 내용

나노 사이즈의 입자를 가진 전도성 잉크의 물성 변화를 주어 그라비아 전극을 인쇄하고 물성 변화에 따른 인쇄성을 비교하기 위한 실험을 진행하였다.

3.1.1 전도성 잉크의 성분 분석(TGA)

Fig. 2는 전도성 잉크의 열분석(TGA) 측정 결과이다. 열분석 측정기는 잉크에 열을 공급하여 온도 변화에 따른 질량 변화를 이용하여 성분을 분석하게 되는데 잉크에 포함되어 있는 첨가제들이 가지고 있는 끓는점 이상으로 온도가 증가할 경우 증발되는 양 만큼의 질량 변화가 발생하게 된다. 이 질량 변화를 측정하여 잉크 내에 포함되어 있는 첨가제들의 양을 대략적으로 분석할 수 있다. 전도성 잉크의 성분을 열분석 측정기로 측정한 결과 전도성 잉크의 혼합 비율은 Table 1과 같이 측정되었다.

전도성 잉크에 Table 2와 같이 용제의 비율을 다르게 하였다. 용제의 비율이 높아지면 점도가 낮아지게 된다. 잉크의 점도 변화에 따른 인쇄성

Table 1 Composition of conductive ink

Material	Weight (%)
Nano Ag Power	80
Solvent (Ethylene glycol)	18
binder	2

Table 2 Content of solvent in each ink in percent

Ink	A	B	C	D
Solvent	18%	19%	21%	23%

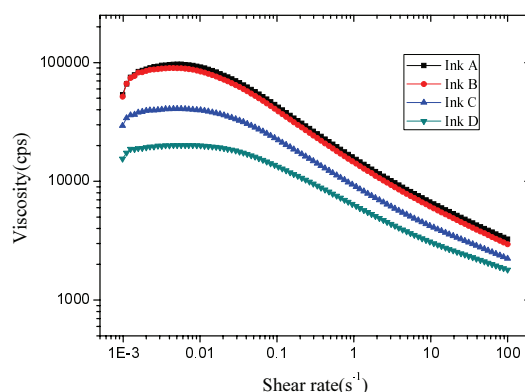


Fig. 3 Shear rate dependence on viscosity of conductive ink

을 비교하기 위하여 용제의 함량을 증가시켜 가면서 물성을 변화시켰다. Ink A는 초기 용제 비율인 18%, Ink B는 19%, Ink C는 21%, Ink B 는 23%로 용제를 증가하여 물성을 변화 시켰다.

3.1.2 전도성 잉크의 물성 측정

전도성 잉크의 유변 물성은 HAAKE MARS (Modular Advanced Rheometer system)를 이용하여 측정하였다. 측정 센서는 plate-plate(35mm)를 사용하였고 온도는 20°C 에서 측정 하였다. 전단속도 0.1s^{-1} 에서 100s^{-1} 까지 변화 시키면서 Ink A, Ink B, Ink C, Ink D에 대하여 점도를 측정하였다. 또한 진동 전단 변형에 따른 측정에서 전단응력을 변화시켜가면서 저장탄성률과 손실탄성률을 측정하였다. 전단응력 변화에 따른 측정 결과에서 선형 점탄성 특성을 보이는 응력 범위 내($\tau = 2\text{ Pa}$)에서 Ink A~D 까지 주파수 변화에 따른 저장탄성률과 손실탄성률을 측정하였다. 점도의 측정 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 잉크의 점도는 용제의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였고 네 종류의 잉크 모두

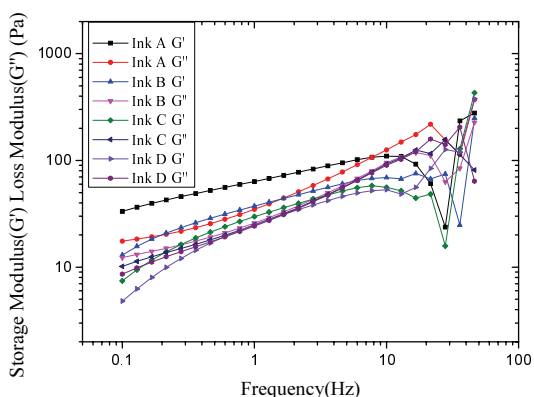


Fig. 4 Frequency sweep test of ink at $\tau = 2\text{Pa}$

전단 속도가 증가할수록 점도가 감소하는 전단 담화(shear thinning)의 특성을 보였다. 전단 속도 100s^{-1} 에서 Ink A는 3200cps, Ink B는 2800cps, Ink C는 2200cps, Ink D는 1700cps을 나타내었다. Fig. 4는 선형점탄성 영역 내에서의 주파수 변화에 따른 저장탄성률과 손실탄성률의 변화를 측정된 결과이다. 용제의 함량이 증가할수록 저장탄성률과 손실탄성률의 크기가 감소하였고 저장탄성률과 손실탄성률의 교차점에서의 전단응력의 크기가 용제가 증가할수록 감소하는 것을 확인하였다. 교차점의 전단응력이 감소한다는 것은 상대적으로 작은 전단응력이 가해졌을 때 잉크가 흐름을 발생시키기 쉽다는 것을 의미한다.

3.2 실험 결과

전도성 잉크를 교반하고 유변학적 특성을 분석한 다음 Fig. 5의 롤투롤 그라비아 인쇄장비를 이용하여 전극을 인쇄하였다. 인쇄속도는 0.6m/min, 1.8m/min, 3m/min, 6m/min으로 변화를 주었으며, 압력 10kgf, 건조온도 110°C 공정 조건으로 인쇄 실험을 진행하였다. 피인쇄체로는 SKK의 폭 300mm 두께 100 μm 인 코로나 전처리가 된 PET 필름을 사용하였다. 전극 패턴은 선폭100 μm , 높이는 10 μm 그라비아 셀(Cell) 타입이다.

공초점 현미경(Confocal micro scope)를 이용하여 인쇄된 전극의 패턴을 측정하였다. 각 잉크 물성에 따라 인쇄 실험을 한 인쇄된 패턴의 선폭 및 높이를 측정하여 비교하였다. Fig. 6은 인쇄된 패턴의 공초점 현미경 측정 결과를 보여준다. 전도성 잉크가 PET필름에 인쇄 된 후에 잉크의 물성에 따라 패턴 형성의 변화에 대해 비교하였다.

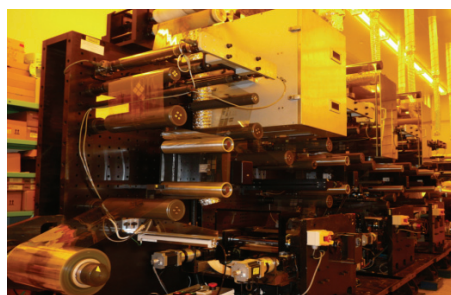


Fig. 5 Roll-to-roll gravure printing equipment used for experiments

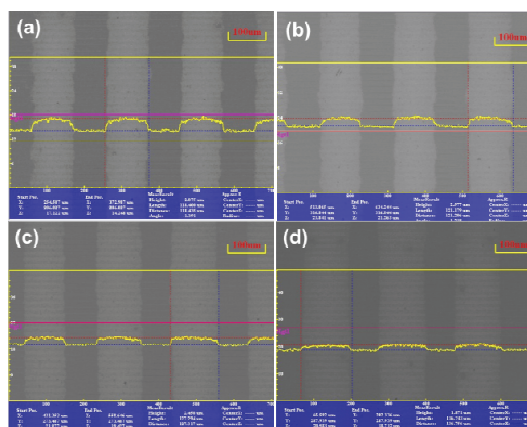


Fig. 6 3D images of the printed patterns: (a) ink A, (b) ink B, (c) ink C, and (d) ink D

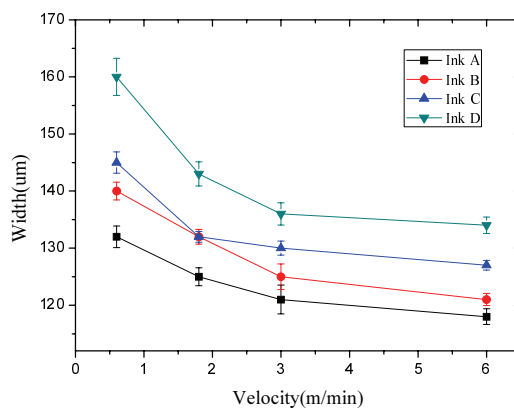


Fig. 7 Variation of pattern width depending on ink viscosity and printing speed

속도 별 전극 패턴의 선폭을 측정하여 Fig. 7과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 점도가 점점 낮아질수록 선폭은 증가하고, 인쇄속도가 빨라 질수록

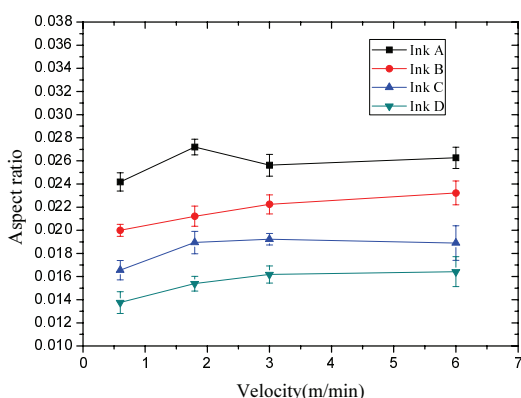


Fig. 8 Variation of pattern aspect ratio depending on ink viscosity and printing speed

선폭은 감소하는 것을 알 수 있다. 잉크 전이량을 분석하기 위하여 전극 패턴의 선폭과 높이를 측정 한 결과 Fig. 8에서 보여지듯이 점도가 낮아질수록 전극 패턴의 종횡비는 낮아지지만, 동일한 잉크의 경우 인쇄속도는 종횡비에 거의 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 종횡비는 높이와 선폭의 비율로 정의되는데, 종횡비가 일정한 것은 전이된 패턴의 단면 형상이 일정하다고 볼 수 있으며, Fig. 7에서 인쇄 속도에 따라 선폭이 감소함에도 불구하고 종횡비가 일정하다는 것은 높이도 같이 감소하는 것을 의미한다. 이는 전이된 잉크의 양이 감소하는 것, 즉, 인쇄성이 저하됨을 의미한다. 결과적으로 용제의 함량이 증가할수록 점도가 낮아지고 낮은 전단응력 범위에서 손실탄성률이 저장탄성률보다 높아지면 잉크의 흐름을 쉽게 발생시켜 인쇄 패턴의 폭에 영향을 주게 됨을 알 수 있다. 점도가 낮아질수록 전극 패턴에 채워지는 양은 많아지지만 잉크가 피인쇄체로 전이될 때 유동이 커져서 미세 패턴을 인쇄하기가 어렵다. 또한, 인쇄 속도가 증가함에 따라 잉크 전이율이 낮아지고, 결과적으로 인쇄성이 좋지 않아 선폭과 높이가 감소함을 알 수 있다. 특히, 선폭 관점에서만 보았을 때는 높은 인쇄속도에서 선폭이 작게 나타나 미세 패턴에 유리할 것으로 보여질 수 있으나, 종횡비는 변함이 없어 높이가 같이 감소하는, 즉, 전이성 또한 같이 감소하는 것을 알 수 있다. 잉크의 퍼짐을 줄여 원하는 선폭을 구현하고 높은 종횡비를 얻기 위해서는 잉크의 점도는 높게 가져가야 하며, 인쇄 속도로는 패턴의 종횡비를 제어하거나 잉크의 전이성, 즉, 인쇄성을 제어하기 어려움을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 용제 함량을 달리한 전도성 잉크의 유변학적 특성을 평가하고, 이를 그라비어 방식으로 인쇄한 전극 패턴을 인쇄성 관점에서 비교하였다. 특히, 인쇄성을 판단하기 위해서는 단순히 선폭 비교가 아닌, 높이를 같이 고려한 종횡비를 고려해야 전이된 잉크의 양, 즉 인쇄성을 올바르게 평가할 수 있다. 실험 결과 인쇄성을 향상시키기 위해서는 일반적인 그라비어 잉크의 점도 보다는 상대적으로 높은 점도의 잉크가 유리하고 인쇄속도 측면에서는 인쇄성에 크게 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.

후 기

이 연구는 2011년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

참고문헌

1. Kim, K., Kim, C. H., Kim, H.-Y., and Kim, D.-S., "Effects of blanket roller deformation on printing qualities in gravure-offset printing method," Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 49, No. 05, Paper No. 05EC04, 2010.
2. Sankaran, A. K. and Rothstein, J. P., "Effect of viscoelasticity on liquid transfer during gravure printing," Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol. 175-176, pp. 64-75, 2012.
3. Lee, D.-W., Cho, M.-J., Lee, M.-Y., Nam, S.-Y., and Lee, T.-M., "A study on properties of conductive pattern by the rheology characteristics of Ag pastes for gravure printing," Journal of Korean Printing Society, Vol. 26, No. 1, pp. 39-50, 2008.
4. Durairaj, R., Ramesh, S., Mallik, S., Seman, A., and Ekere, N., "Rheological characterisation and printing performance of Sn/Ag/Cu solder pastes," Materials and Design, Vol. 30, No. 9, pp. 3812-3818, 2009.