

신축 가능한 에폭시 베이스 전도성 접착제 개발

남현진 · 임지연 · 이창훈 · 박세훈[†]

전자부품연구원 ICT디바이스패키징연구센터

Development of Epoxy Based Stretchable Conductive Adhesive

Hyun Jin Nam, Ji Yeon Lim, Chang Hoon Lee, and Se-Hoon Park[†]

ICT device packaging Research Center, Korea Electronics Technology Institute (KETI),
25, Saenari-ro, Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do 13509, Korea

(Received July 21, 2020: Corrected September 17, 2020: Accepted September 18, 2020)

초 록: 신축/유연한 전극을 무언가에 접착하거나 전극에 무언가를 접착하기 위해서는 전극의 특성에 맞는 전도성 접착제가 필요하다. 전도성 접착제는 접착성과 전도성이 필수적으로 요구된다. 특히 접착성 부분은 내구성과 내열성이 요구되며 기존 접착제와 다르게 전도성까지 보유해야 한다. 그러기 위해서는 강도와 접착성이 좋은 에폭시를 접착제로 선정하였고 여기에 기존 주제를 경화제로 이루어진 2액형 소재가 아닌 가소제와 보강제까지 혼합하여 4액형 소재를 사용하여 신축/유연성을 고분자에 부여하였다. 전도성 필러는 비저항이 낮은 재료인 은으로 선정하였고 높은 전도성을 위해 3가지 모양의 Ag 입자를 사용해 패킹성을 높였다. 이렇게 개발된 전도성 접착제와 실제 판매되고 있는 에폭시 기반 전도성 접착제 2개와 전도성을 비교하였고 실제 판매되고 있는 제품보다 약 10배정도의 우수한 전도성 결과가 도출되었다. 그리고 가소제와 보강제 여부에 따른 전도성, 기계적 특성, 접착력, 강도를 평가하였다. 또한 120°C에서 5분 경화 후에 60%의 인장에도 문제가 없었으며 연필경도는 6H로 우수하게 측정되었다. 3M tape test를 통해 전극의 접착력을 확인한 결과 바인더의 배합 비율에 관계없이 모두 우수한 결과를 보였다. 전극 위에 Cu sheet를 전도성 접착제를 통해 부착시킨 후 접촉저항을 확인한 결과 0.3 Ω으로 우수한 성능을 보였다.

Abstract: To attach a stretchable/flexible electrode to something or something to on electrode, conductive adhesives must be stretchable/flexible to suit the properties of the electrode. In particular, conductive adhesive require durability and heat resistance, and unlike conventional adhesives, they should also have conductivity. To this end, Epoxy, which has good strength and adhesion, was selected as an adhesive, and a plasticizer and a reinforcement were mixed instead of a two-liquid material consisting of a conventional theme and a hardener, and a four-liquid material was used to give stretchability/flexibility to high molecules. The conductive filler was selected as silver, a material with low resistance, and for high conductivity, three shapes of Ag particles were used to increase packing density. Conductivity was compared with these developed conductive adhesives and two epoxy-based conductive adhesives being sold in practice, and about 10 times better conductivity results were obtained than products being actually sold. In addition, conductivity, mechanical properties, adhesion and strength were evaluated according to the presence of plasticizers and reinforcement agent. There was also no problem with 60% tensile after 5 minutes of curing at 120°C, and pencil hardness was excellently measured at 6H. As a result of checking the adhesion of electrodes through 3M tape test, all of them showed excellent results regardless of the mixing ratio of binders. After attaching the Cu sheet on top of the electrode through conductive adhesive, the contact resistance was checked and showed excellent performance with 0.3 Ω.

Keywords: Stretchable/flexible conductive adhesive, High hardness, Rapid thermal curing, High conductivity

1. 서 론

최근 개발되고 있는 신축/유연전극은 휴대용 전자 기기, 웨어러블 디바이스, 로봇, 비행기 및 자동차와 같은

다양한 산업 분야에 적용되고 있다.^{1,2)} 신축/유연 전극 제조에 사용되는 소재는 다양한 전도성 필러를 사용한다. 나노와이어,³⁾ 나노입자,⁴⁾ 은,⁵⁾ 구리,⁶⁾ 그래핀,⁷⁾ 전도성 고분자,⁸⁾ 카본나노튜브,⁹⁾ 액체 금속,¹⁰⁾ 등이 전도성 필러로

[†]Corresponding author
E-mail: psh104@keti.re.kr

© 2020, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

많이 사용되고 있다. 대부분의 전극은 신축/유연 가능한 플라스틱 기판에 인쇄 공정,^{11,12)} 구조 엔지니어링,¹³⁾ 코팅법,¹⁴⁾ 전사법¹⁵⁾ 등을 사용해 제작한다. 하지만 플라스틱 기판은 내열성이 약해 장시간동안 열에 노출되면 전극이 손상된다. 따라서 전극에 무언가를 접착시키거나 전극을 접착시키기 위해 높은 온도에 장시간 노출하면 플라스틱 기판에 열적 데미지를 누적시킨다. 따라서 빠르게 경화되고 높은 전도성과 접착강도를 보유한 전도성 접착제 개발이 필수적이다.

본 연구에서는 빠른 시간 안에 경화가능하고 높은 전도성과 접착강도를 보유한 전도성 접착제를 개발하였다. 대부분의 접착제는 전도성을 보유하고 있지 않기 때문에 전도성 필러를 첨가함으로써 이를 보완하고 고분자를 경화함으로써 접착제의 내구성과 접착 강도를 증가시켰다. 낮은 접착저항을 고려하여 전도성 필러는 비저항이 낮은 것으로 선정하였다. 고분자의 경우 높은 강도, 내열성과 접착특성을 고려하여 에폭시로 선정하였다. 그리고 전극이 인장될 때 접착된 부분에 신축/유연성이 없으면 접착 부분에 많은 응력이 가해져 손상될 수 있기 때문에 접착제 또한 신축/유연성이 필요하다. 따라서 기존 주제와 경화제로 구성된 2액형 혼합인 소재가 아닌 주제, 경화제 외에 가소제와 보강제로 구성된 4액형 혼합 바인더를 기반으로 제작하였다. 가소제와 보강제 첨가 여부에 따른 전도성, 기계적 특성, 접착성, 강도 등을 비교분석하였고 현재 시중에 판매되고 있는 에폭시 베이스 전도성 접착제 2개와 비교 분석하였다. 그 결과 인장 60%까지 문제가 없고 시중에 판매되고 있는 제품보다 전도성이 10배정도 우수한 제품을 개발하였다. 또한 120°C에서 5분간 경화했을 때 연필경도 측정 결과 6H로 우수한 경도와 3M tape test 결과 우수한 접착력까지 보유한 전도성 접착제를 개발하였다.

2. 전도성 접착제 제작 및 측정 방법

2.1 전도성 접착제 제작

가장 먼저 고분자 2가지의 수지(resin)와 가소제를 먼저 혼합하고 마지막에 경화제까지 첨가함으로써 전도성 접착제용 바인더 제작을 완료하였다. 수지와 가소제 여부에 따른 전도성 접착제의 성능 변화를 관찰하기 위해 4가지의 경우의 수를 통해 실험을 진행하였다. 첫 번째 접착제의 경우 2가지의 수지와 가소제, 경화제를 혼합하였고 두 번째 접착제의 경우 1가지의 수지와 가소제, 경화제를 혼합하였다. 세 번째 접착제의 경우 2가지의 수지와 가소제, 경화제를 혼합하였고 마지막 네 번째 접착제는 1가지의 수지와 경화제만 혼합하여 제작하였다. 바인더의 접착력을 담당해주는 첫 번째 수지는 A제(HJ-2300A, DaeJung chemical & metal Co., Ltd., Korea)를 사용하였고 전도성 접착제의 강도를 보완해주는 수지는 P제(HJ-2300P, DaeJung chemical & metal Co., Ltd., Korea)를 사용

하였다. 접착제의 신축 특성을 위해 가소제(HJ-2300F, DaeJung chemical & metal Co., Ltd., Korea)를 혼합하였고 마지막으로 경화제(HJ-2300B, DaeJung chemical & metal Co., Ltd., Korea)를 혼합하고 페이스트 고속 믹서를 통해 접착제의 바인더 제조를 완료하였다. 제조된 바인더에 전도성 필러가 고르게 분산될 수 있게 분산제(DISPERBYK-111, BYK Co., Ltd., Germany)를 첨가하였다. 전도성 접착제에서 중요한 요소인 우수한 전도성을 보유한 접착제 개발을 위해 3가지의 은 입자를 사용하였다. 전도성에 영향을 주는 요소인 전극 표면의 x축으로 우수한 입자 패킹 특성을 위해 flake(FAG-80A, Chang Sung Co., Ltd., Korea)형태를 사용하였고 y축 입자 밀도를 증가시키기 위해 sphere(HP-0712, LT metal Co., Ltd., Korea)형태를 사용하였다. 추가적으로 flake 형태와 sphere 형태 사이에 내구도 및 인장을 증가시키기 위해 나노 은 입자(FTL-100N, FP Co., Ltd., Korea)를 혼합하였다.¹⁶⁾ 마지막으로 접착제의 유동성과 용해성, 빠른 경화, 점도 조절에 용이한 IPA를 용제로 선정하였다. 혼합된 용액을 스프레이를 통해 1차 혼합 후 고속 페이스트 믹서를 통해 2차 혼합을 진행함으로써 전도성 접착제 제작을 완료하였다.

2.2 전도성 접착제 특성 평가

제작된 전도성 접착제용 Ag paste 4종을 300 µm 두께의 TPU필름(URS-191C, C. Y. International Co., Ltd., Korea) 위에 스크린 제판을 통해 핸드 프린팅으로 전극을 제조하였다. 1 mm×40 mm로 제조된 전극에 2가지(인장 시험과 굽힘 시험) 기계적 시험을 진행하여 전극의 신뢰성을 확보하였다.

전도성 접착제용 Ag paste를 사각 glass 기판에 인쇄하고 120°C에서 5분간 경화 후 연필경도 시험을 통해 전극의 내구성을 확인하였고 3M tape test를 통해 전극의 접착력까지 검증하였다. 또한 시중에 판매되고 있는 에폭시 레진을 기반으로 판매되고 있는 2액형 전도성 접착제와 전도성을 비교하였다. 그리고 판매되고 있는 신축성용 전도성 페이스트(FTL-301SP, FP Co., Ltd., Korea)를 통해 인쇄된 전극을 Cu sheet를 전도성 접착제로 접착하였고 전도성 접착제와 전극간의 접촉 저항을 측정함으로써 실용성을 검증하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기계적 시험 결과

신축 및 유연 특성이 부여됐는지 확인하기 위해 기계적 시험을 진행하였다. 먼저 1 mm×40 mm의 크기로 인쇄된 4종류의 전극을 인장 장비에 고정하고 0.1 mm/sec의 속력으로 인장을 진행하였다. 그 결과 가소제가 들어간 두 전극은 변형률 60%까지 끊어지지 않았고 가소제가 들어가지 않은 전극은 40% 미만의 변형률을 보였다. 특히 A제와 B제만 혼합된 S4의 경우 25%에서 전극이 끊어졌

Table 1. Ag paste formulation for four types of Conductive Adhesives.

	HJ-2300A	HJ-2300P	HJ-2300F	HJ-2300B	BYK-111	Flake	Sphere	100nm	IPA
S1	1.0	1.0	1.5	0.7	0.15	10.0	5.0	5.0	3.0
S2	1.4	-	2.1	0.7	0.15	10.0	5.0	5.0	3.0
S3	1.75	1.75	-	0.7	0.15	10.0	5.0	5.0	3.0
S4	3.5	-	-	0.7	0.15	10.0	5.0	5.0	3.0

다. P제가 혼합된 S3의 경우 S4보다 조금 우수한 40%에서 저항이 더 이상 측정되지 않았다. A제와 B제만 혼합된 S4보다 A제의 접착 내구성을 보완해주는 P제가 혼합된 S3의 경우 인장에 있어서 내구성이 증가하여 조금 더 인장이 가능한 것으로 확인한다. 반면 가소제만 들어간 S2는 변형률 60%에서 초기저항에 비해 약 12.8배 증가하였지만 끊어지지 않았고 모두 다 혼합된 S1은 변형률 60%에서 끊어지지 않고 초기저항에 비해 약 5.7배 증가로 가장 낮은 저항변화율을 보여줬다. 가소제가 혼합됨으로써 약간의 유연 및 신축성이 부여됨으로써 저항 변화량도 많이 감소하였고 인장에 더 유리한 특성이 나타났다. A, P, F제가 모두 혼합된 전극의 경우 인장에 대한 저항변화량도 낮고 안정적인 특성을 보여준다.

유연 특성을 검증하기 위해 2-point 굽힘 시험을 진행하였다. 인장 시험에 사용된 시편과 동일한 스펙의 시편으로 곡률반경 15 mm에서 1 mm까지 0.8 mm/sec의 속력으로 진행하였다. 그 결과 인장 시험 결과와 비슷한 경향으로 나타났다. 전체적으로 많은 변화량을 보여주진 않

는다. 그 이유는 기판의 특성이 신축성을 내재되어 있기 때문에 곡률반경에 대한 전극에 직접적인 힘을 많이 상쇄시켜준다. 그럼에도 F제와 P제가 혼합되지 않고 A제와 B제만 혼합된 전극의 경우 다른 전극들에 비해 가장 많은 저항 변화량을 보여준다. P제만 혼합된 S3은 S4에 비해 저항 변화량이 감소하였지만 F제가 혼합된 S1과 S2보다는 높은 저항 변화량을 보여준다.

3.2 전도성 평가 및 접착력, 연필 경도 평가

Glass 기판에 25 mm×25 mm로 인쇄하여 4-point-probe를 통해 시트 저항을 측정하였다. 전극의 두께를 곱하고 역수를 취해 전도성을 도출하였다. 현재 판매되고 있는 에폭시 베이스 전도성 접착제 2종류의 전도도 역시 같이 측정하였다. 그 결과 A, P, F가 모두 혼합된 전도성 접착제의 전도성이 매우 우수한 결과를 나타냈다. S1의 경우 4.64×10^4 (S/m)으로 판매되고 있는 제품은 각각 4.1×10^3 (S/m), 4.4×10^3 (S/m)보다 10배 정도 더 우수한 성능을 보

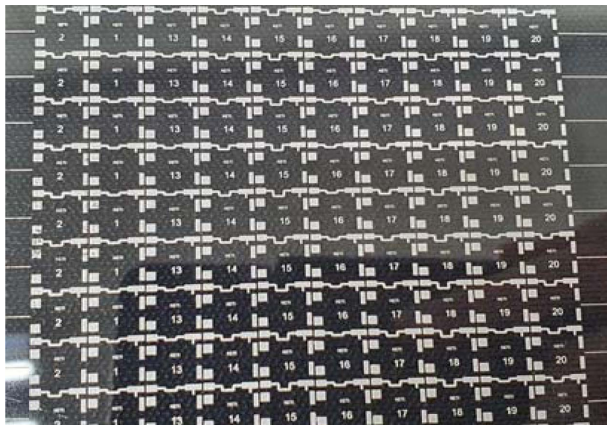


Fig. 1. Patterns for circuits printed with Ag paste dedicated to conductive adhesives.

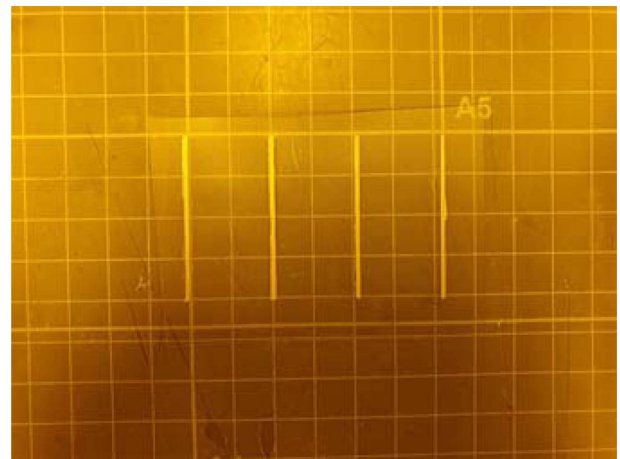


Fig. 2. Image of electrode pattern used for mechanical test measurements.

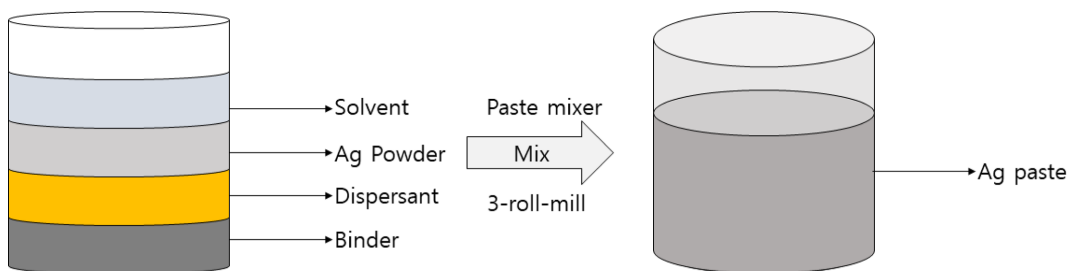


Fig. 3. Manufacturing process for Ag paste dedicated to conductive adhesives.

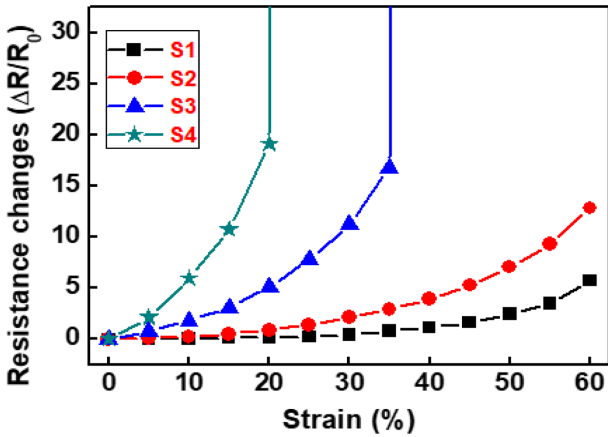


Fig. 4. Measurement of tensile test results of electrodes produced by different 4 types binder.

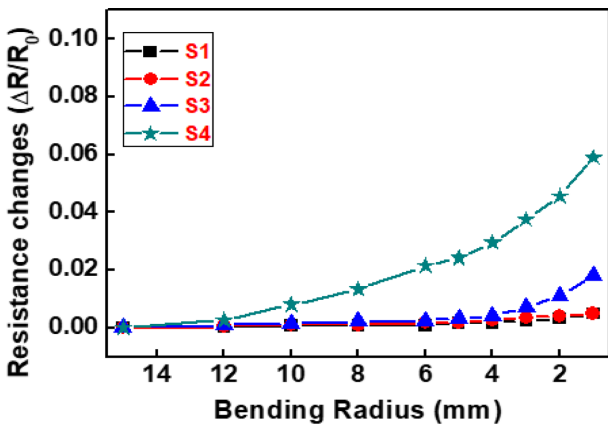


Fig. 5. Measurement of 2-point bending test results of electrodes produced by different 4 types binder.

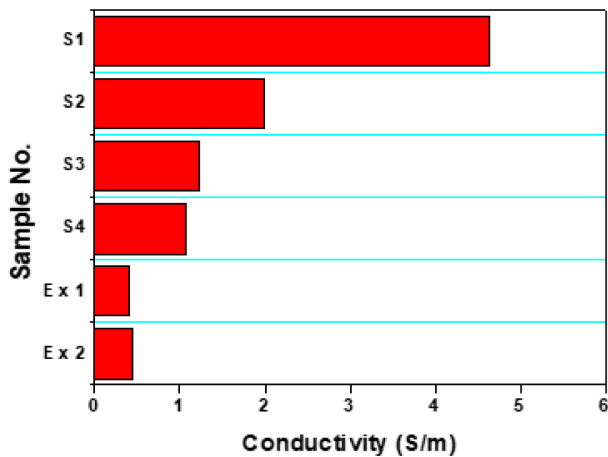


Fig. 6. Measurement of conductivity results of electrodes produced by different 4 types binder and 2 prototypes of epoxy binder.

여주고 있다. 그 이외에 S2는 1.98×10^4 (S/m), S3은 1.23×10^4 (S/m), S4는 1.06×10^4 (S/m)으로 실제 판매되고 있는 제품보다는 전도성이 우수하지만 S1보다는 약 2.3배에서 4 배 정도 낮은 전도성 결과를 보여준다. 위 결과를 기반으로 Cu sheet를 전극에 부착 후 120°C에서 5분간 경화한

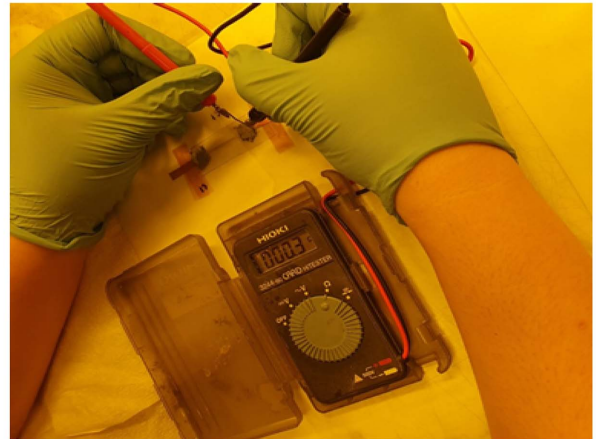
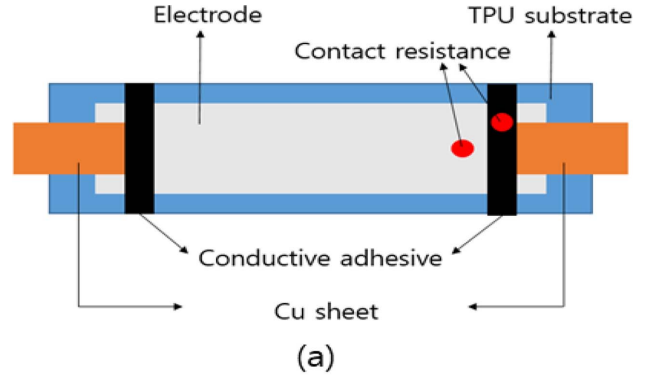


Fig. 7. Contact resistance measurement schematic (a) and image of real measurement results (b).

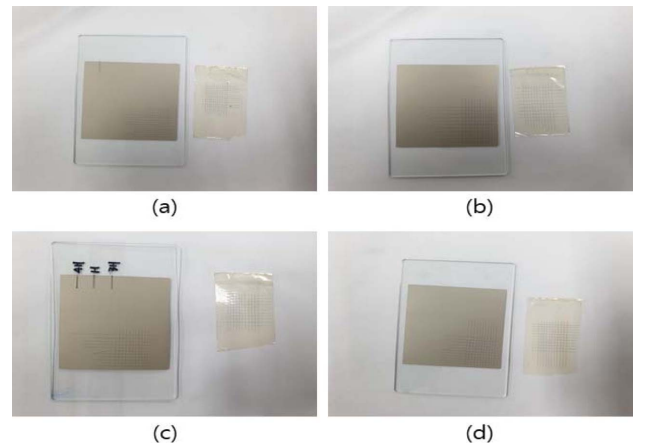


Fig. 8. Results of adhesion test of 4 types (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4.

뒤 접촉 저항 측정 결과 0.3 Ω으로 낮은 접촉 저항을 보여줬다.

$$\rho = R \times S/L^{17)}$$

크로스커터를 이용해 10×10 등분하고 3M tape으로 feel off test 진행결과 모두 우수한 접착력 특성을 나타냈다. A제와 B제만 혼합된 전극의 경우에도 우수한 접착 특성

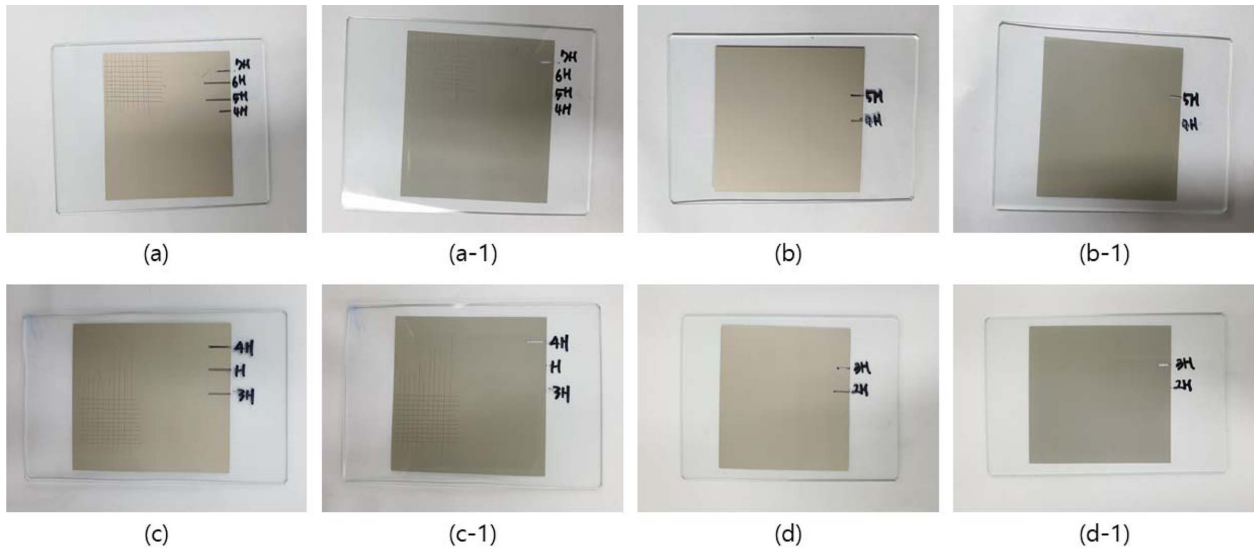


Fig. 9. Front (a, b, c, d) and behind (a-1, b-1, c-1, d-1) image of pencil hardness measurement results.

을 보였다. 반면 연필경도 시험에서 약간의 차이를 보였다. 연필경도 시험기에 하중을 1,000 g로 설정하고 시편을 올려놓고 진행하였다. 3H 경도의 연필을 기준으로 시험을 진행하였고 A제와 B제만 혼합된 S4의 경우 시편 중 가장 낮은 경도인 2H로 측정되었다. P제만 혼합된 S3과 F제만 혼합된 S2의 경우 모두 4H로 조금 더 높은 경도를 보였다. 반면 모두 혼합된 S1의 경우 6H로 우수한 경도로 측정되었다.

5. 결 론

본 연구에서는 신축 가능하고 경도까지 우수한 내구성을 보유한 높은 전도성의 에폭시 기반 전도성 접착제를 개발하였다. 에폭시 전극 자체만으로 기계적 시험에도 문제가 없었고 인장 시험의 경우 60%까지 인장되는데 문제가 없었으며 굽힘 시험은 곡률반경 1 mm까지 저항변화가 거의 없었다. 120°C에서 5분간 경화한 전극을 크로스커티어로 10×10 등분 후 3M tape test를 사용해 feel off하여 접착력을 확인한 결과 테이프에 전극이 묻어나오지 않았고 접착력이 우수하다는 것을 증명하였다. 그리고 연필 경도 시험을 통해 전극의 내구성을 측정된 결과 우수한 결과인 6H로 검증됐다. 현재 판매되고 있는 에폭시 기반 전도성 접착제는 4.1×10³ (S/m), 4.4×10³ (S/m) 정도의 전도성을 보유하고 있지만 개발된 에폭시 기반 전도성 접착제의 전도성은 4.64×10⁴ (S/m)으로 약 10배정도 우수한 전도성을 보유한 전도성 접착제를 개발하였다.

감사의 글

이 연구는 산업기술혁신사업의 일환인 “섬유 기반 웨어러블 디바이스용 유연 소재 및 플랫폼 기술 개발” 지원으로 수행되었습니다. (과제번호 10080735)

References

1. T. S. Han, D. K. Kim, O. Y. Kwon, and S. H. Choa, “Study of Standardization and Test Certification for Wearable Smart Devices”, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 23(4), 11 (2016).
2. H. A. Oh, D. Park, K. S. Han, and T. S. Oh, “Elastic Modulus of Locally Stiffness-variant Polydimethylsiloxane Substrates for Stretchable Electronic Packaging Applications”, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 22(4), 91 (2015).
3. S. Lee, S. Shin, S. Lee, J. Seo, J. Lee, S. Son, H. J. Cho, H. Algadi, S. Al?Sayari, D. E. Kim, and T. Lee, “Ag Nanowire Reinforced Highly Stretchable Conductive Fibers for Wearable Electronics. *Advanced Functional Materials*”, *Adv. Funct. Mater.*, 25(21), 3114 (2015).
4. A. Shankar, E. Salcedo, A. Berndt, D. Choi, and J. E. Ryu, “SPulsed light sintering of silver nanoparticles for large deformation of printed stretchable electronics”, *Adv. Compos. Hybrd. Mater.*, 1(1), 193 (2017).
5. N. Matsuhisa, M. Kaltenbrunner, T. Yokota, H. Jinno, K. Kuribara, T. Sekitani, and T. Someya, “Printable elastic conductors with a high conductivity for electronic textile applications”, *Nat. Commun.*, 6(1), 7461 (2015).
6. Y. Hanaoka, K. Hinode, K. Takeda, and D. Kodama, “Increase in Electrical Resistivity of Copper and Aluminum Fine Lines”, *Mater. Trans.*, 43(7), 1621 (2002).
7. Y. Lin, X. Dong, S. Liu, S. Chen, Y. Wei, and L. Liu, “Graphene-elastomer composites with segregated nanostructured network for liquid and strain sensing application Graphene-elastomer composites with segregated nanostructured network for liquid and strain sensing application”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 8(36), 24143 (2016).
8. L. V. Kayser and D. J. Lipomi, “Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT : PSS”, *Adv. Mater.*, 31(10), 1806133 (2019).
9. W. Kim and W. Kim, “3V omni-directionally stretchable one-body supercapacitors based on a single ion-gel matrix and carbon nanotubes”, *Nanotechnology*, 27(22), 225402 (2016).
10. J. Fu, C. Zhang, T. Liu, and J. Liu, “Room temperature liquid metal: its melting point, dominating mechanism and appli-

- cations”, *Front. Energy*, 14(1), (2019).
11. R. Nagata, “A glucose sensor fabricated by the screen printing technique”, *Biosensors and Bioelectronics*, 10(3-4), 261 (1995).
 12. L. Huang, Y. Huang, J. Liang, X. Wan, and Y. Chen, “Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors”, *Nano Res.*, 4(7), 675 (2011).
 13. M. Gonzalez, F. Axisa, M. V. Bulcke, D. Brosteaux, B. Vandeveldel, and J. Vanfleteren, “Design of metal interconnects for stretchable electronic circuits”, *Microelectron. Reliab.*, 48(6), 825 (2008).
 14. A. Hartono, M. Djamal, S. Satira, Herman, and Ramli, “Preparation of PVDF film using deep coating method for biosensor transducer applied”, *Proc. 3rd International Conference on Instrumentation, Communications, Information Technology, and Biomedical Engineering (ICICI-BME)*, Bandung, 408, IEEE (2013).
 15. F. Xu and Y. Zhu, “Highly Conductive and Stretchable Silver Nanowire Conductors”, *Adv. Mater.*, 24(37), 5117 (2012).
 16. I. Kim, K. Woo, Z. Zhong, P. Ko, Y. Jang, M. Jung, J. Jo, S. Kwon, S. H. Lee, S. Lee, H. Youn, and J. Moon, “A photonic sintering derived Ag flake/nanoparticle-based highly sensitive stretchable strain sensor for human motion monitoring”, *Nanoscale*, 10(17), 7890 (2018).
 17. S. N. Ibrahim, F. A. Rahman, and S. Rosli, “Characterization of Screen Printed Ag-PDMS Flexible Electrode for Electrical Muscle Stimulation (EMS)”, *Indones. J. Electr. Eng. Inform.*, 5(4), 295 (2017).