

# 고온 소결형 그라비아 오프셋용 Ag 페이스트의 물성 연구

박창원,<sup>†</sup> 황보혁, 조정우, 남수용

<sup>†</sup>(주)엘엔에프, 부경대학교 공과대학 인쇄정보공학과

(2011년 6월 10일 접수, 2011년 7월 24일 최종 수정본 접수, 2011년 8월 19일 게재 확정)

## A Study on Properties on High Temperature Sintering Gravure Off-set Ag Paste

*Chang-Won Park,<sup>†</sup> Hyuck Hwang-Bo, Jung-Woo Cho, Su-Yong Nam*

<sup>†</sup>L&F Co., Ltd.,

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

(Accepted on June 10, 2011, Requisitioned last revision on July 24, 2011,

Publication decision on August 19, 2011)

### Abstract

Electronic display markets has been developed. The cathode ray tube of brown form recently celebrated their 100th by first display. Also LCD of flat form recently celebrated their 25th by second display and it has advantage of small volume, lower consumption power. But FPD has problem that is property of brittle and non-carrying by glass substrate. Therefore the arrival of portable electronics devices has put an increasing premium on durable, lightweight and inexpensive display components. It is flexible display by third display. Also electronics field such as printed wiring board, RFID, membrane switch prefer flexible display. The conductive pattern can be used mostly in field of electronic displays and electronics.

This manufacture of conductive pattern in present used is screen printing. The screen printing has problem that is low productivity and use not flexible substrate because of high fire temperature. This study was developed novel method to form

the conductive pattern. It has advantages of flexibility, high conductivity, drying in low temperature, good conductivity.

Keyword: gravure off-set printing, Ag powder, Ag paste, sintering.

## 1. 서론

전자 디스플레이 시장은 급속한 정보화 사회 속에서 비약적인 발전을 거듭하고 있다. 지난 100여 년간 우수한 휘도와 응답 속도, 저가격으로 브라운관 형태의 디스플레이인 CRT(Cathode Ray Tube)가 1세대 디스플레이로 디스플레이 시장을 장악하였으며, 현재는 1세대 디스플레이의 단점인 큰 부피와 높은 소비 전력을 보완한 2세대 디스플레이인 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel), OLED(Organic Light Emitting Diodes) 등의 평판 디스플레이(FPD: Flat Panel Display)가 주류를 이루고 있다. 그러나 평판 디스플레이는 유리 기판을 이용한다는 점에서 깨지기 쉽고, 변형이 불가능하여 휴대하기 어려운 단점을 가지고 있다. 그래서 이를 보완한 3세대 디스플레이인 플렉시블 디스플레이 시대(flexible display)가 도래하였다.<sup>1)</sup>

또한 프린터 배선판, RFID(Radio Frequency Identification) 안테나, 전자파 차폐, 멤브레인 스위치(membrane switch), 압전 소자 등 전자트로닉스 분야에서도 플렉시블한 제품을 선호하고 있다.<sup>2)</sup> 이러한 전자 디스플레이 및 전자트로닉스 제품에 전도성 패턴은 폭넓게 적용되어지고 있다. 전도성 패턴(conductive pattern)은 어떠한 도포 방식에 의해 임의의 도막 패턴이 형성되어지고, 그 도막 패턴에 전기가 흐르는 것을 말한다.<sup>3)</sup>

전도성 패턴의 형성 방법으로 기존에는 주로 스크린 인쇄법을 사용하였으나, 스크린 인쇄법은 마스크의 한계에 의해 고정세 패턴 형성이 어렵고, 속도가 느려 대량 생산에 불리한 점이 있다.

그래서 이러한 문제를 해결하기 위해 이번 연구에서는 그라비아 오프셋 방식을 이용하여 고온에서 경화 되면서 고정세, 고전도성을 띠는 우수한 페이스트(paste)를 개발하는 것을 본 연구의 목표로 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료

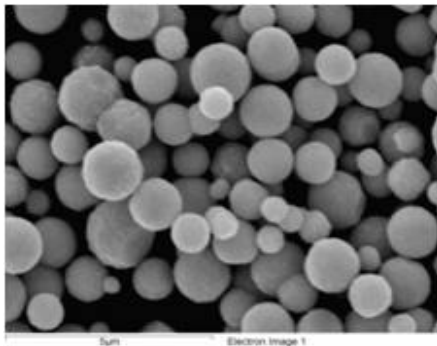
#### 2-1-1. Ag 파우더(Powder)

전도성을 나타내는 Ag 파우더 입자 크기가 다른 종류를 사용하였으며, 구형의 Ag 분말 08S(Mitsui 금속), 05S(Mitsui 금속), LNS-11001(LS-Nikko) 3종류의 필러를 사용하였다. 본 연구에 사용한 각 Ag 파우더의 특성을 Table 1에 나타내었고, Ag 파우더의

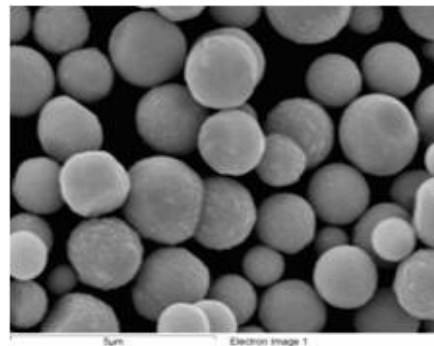
형상을 SEM으로 촬영하여 Figure 1에 나타냈다.

Table 1. The Properties of Conductive Ag Powder

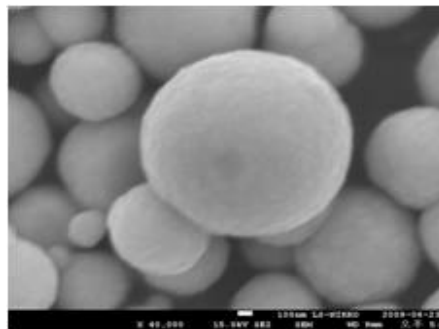
Ag Powder	Shape	Tap Density(g/cm <sup>3</sup> )	Particle Size	Surface Area(m <sup>2</sup> /g)
(a) 05S	Specific	>4.0	1.0~4.0 $\mu$ m	0.6~1.4
(b) 08S	Specific	4.7	1.0~3.0 $\mu$ m	0.5~0.8
(c) LNS-11001	Specific	3.59	0.7~5.0 $\mu$ m	1.0169



(a) Ag powder(05S)



(b) Ag powder(08S)



(c) Ag powder(LNS-11001)

Figure 1. The SEM image of Ag powders.

### 2-1-2. Glass frit

Ag 전극 패턴을 접착시켜주는 무기 바인더로서는 비스무스계의 glass frit을 사용하였고, 그것의 물성은 유리 전이 온도(Tg)가 421℃, 유리 연화점(Ts)이 468℃, 입자의 평균 사이즈(D<sub>50</sub>)가 1.14μm이다. Glass frit 파우더의 SEM 사진을 Figure 2에 나타냈다.

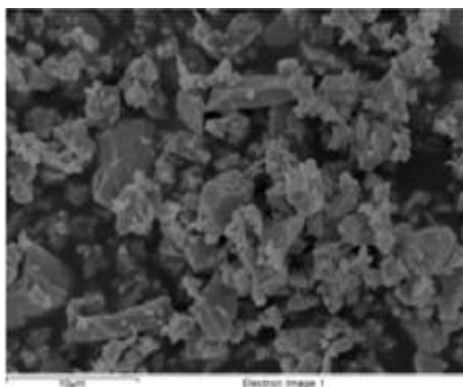


Figure 2. SEM pictures of glass frit.

### 2-1-3. 바인더(Binder)

본 연구에서 도막의 유연성 및 접착성의 피막 물성을 갖으며, 인쇄 적성을 좌우하는 주 레진으로 아크릴 수지인 HS-3rd(한석소재)를 사용하였다. HS-3rd는 중량 평균 분자량 20,000~30,000이고, TGA 그래프는 Figure 3에 나타냈다.

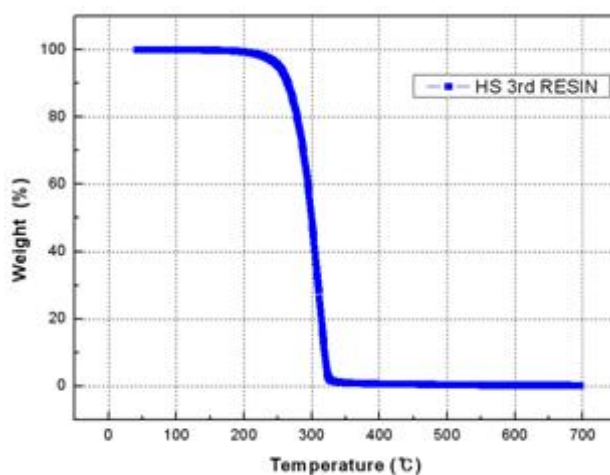


Figure 3. TGA result of HS-3rd resin.

#### 2-1-4. 용제(Solvent)

인쇄 적성을 맞추기 위한 희석제로써 Terpineol을 사용하였다. 일반 그라비어 잉크에서는 저비점 용제를 사용하지만, 본 연구에서 제조한 고온 그라비어용 오프셋 Ag 페이스트는 필러의 함량이 많고, 페이스트 제조 및 도막의 건조성을 고려하여 중비점 용제를 선택하였다. Terpineol의 화학 구조 및 물성은 Figure 4와 같다.

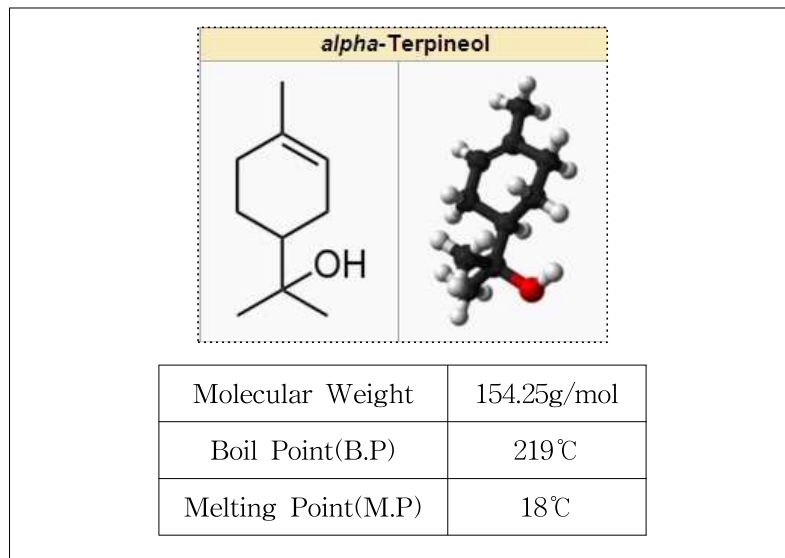


Figure 4. The molecular structure and property of solvent.

## 2-2. 실험 방법

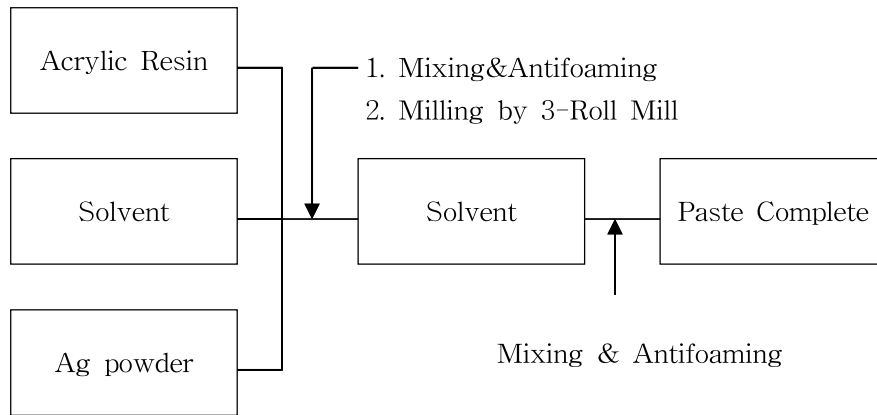
### 2-2-1. Ag 페이스트 제조 방법

Ag 페이스트를 제조하기 위해 Ag 파우더에 아크릴 수지와 용제를 혼합하였으며, 그 혼합비는 Table 2와 같다.

Ag 페이스트를 제조하기 위해 전도성 필러인 Ag 파우더 3종류와 아크릴 수지, 용제를 교반 탈포기(PDM-300, (주)대화테크)를 사용하여 혼합하였다. 그 혼합비는 Table 3과 같다. Mixing 과정에서 공전 1350rpm, 자전 1200rpm으로 2분간 혼합한 후, Antifoaming 과정에서 공전 1200rpm, 자전 100rpm으로 1분간 탈포하였다. 그 후, 교반한 용액을 3-roll mill(Kyung-Yong TRM-6.5, Korea)로 30rpm에서 5회 연육한 다음 다시 용제를 첨가하여 상기의 조건으로 교반 탈포하였다. Figure 5에 Ag 페이스트의 제조 과정을 도식화하여 나타내었다.

Table 2. The Formulation of Conductive Ag Paste

Paste	Ag Powder	Glass Frit	Acrylic Resin	Solvent
(1)	80% (Ag Powder (A))	2%	10%	8%
(2)	80% (Ag Powder (B))	2%	10%	8%
(3)	80% (Ag Powder (C))	2%	10%	8%



**Mixing:** Rotation 1350rpm, Revolution 1100rpm  
**Antifoaming:** Rotation 1200rpm, Revolution 100rpm

Figure 5. The manufacture process of Ag paste.

### 2-2-2. 그라비어 오프셋 인쇄

본 연구에서 사용한 그라비어 오프셋 인쇄기와 그라비어 롤의 패턴 형상을 Figure 6 ~7에 나타내었다. 그라비어 오프셋 인쇄기(SFA(주))는 반자동 system으로 사용하였으며 그라비어 롤은 100um, 선간 190um, 홈 깊이 35um을 사용하였으며, 블랑켓은 Taemin Chemical社의 TI-7300ES 제품을 사용하였다. 인쇄 조건은 오프 속도 100mm/s, 셋 속도 150mm/s, 독터링 압력 300bar로 인쇄하였다. 인쇄된 패턴은 150℃, 30min의 조건으로 건조하였다.

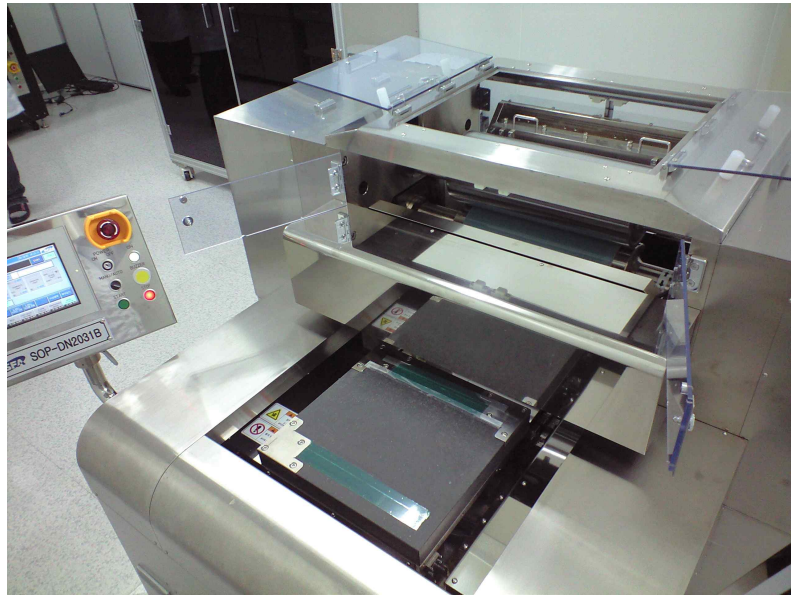


Figure 6. Image of Gravure off-set printing machine.



Figure 7. Image of Gravure roll patterns.

## 2-3. 측정

### 2-3-1. Ag 페이스트의 분산 특성 측정

제조한 Ag 페이스트의 분산성은 KS M 5463에 따라서 홈의 깊이가 0~25 $\mu$ m까지 측정할 수 있는 입도계와 스크래퍼로 되어 있는 grindometer cat-NO.1510(Germany)을 사용하여 측정하였다. 분산이 되지 않았을 때 스크래퍼에 의해 굽힘이 나타나는데, 이를 Videomicroscope(Alphasystec, Korea)를 이용하여 50 배율로 측정하였다.

### 2-3-2. Ag 페이스트의 레올로지 측정

그라비어인쇄를 사용하여 전도성 패턴을 형성시킬 때는 Ag 페이스트의 레올로지 특성을 고려해야 한다. 제조한 Ag 페이스트의 레올로지 측정에는 HAAKE사의 Rheoscope 1(Germany)을 사용하였으며, 시료대는 직경이 35mm의 평행판이고, 시료 간격은 0.8 mm로 설정하였으며, 이 때 측정 온도는 23 $^{\circ}$ C로 하였다.

### 2-3-3. 전도성 패턴의 퍼짐성, 패킹성 및 막의 균일성

제조한 Ag 페이스트로 형성한 전도성 패턴의 퍼짐성은 Videomicroscope(Alphasystec, Korea)를 이용하여 10 배율로 반사 촬영을 하였으며, 전도성 패턴의 패킹성은 50 배율로 투과 촬영을 하여 관찰하였다. 또한 형성한 전도성 패턴의 막의 균일성은 SEM으로 막의 단면을 측정하였다. 이때 사용한 장비는 Hitachi S-2400(Japan)이며, 가속 전압은 10 kV, 측정 배율을 3,000배로 하였다.

### 2-3-4. 전도성 패턴의 전기 전도성 측정

제조한 Ag 페이스트로 형성한 전도성 패턴의 전기 전도성 측정은 전도성 패턴의 표면을 표면 저항 측정기(CMT-series, Korea)를 이용하여 4-point probe 방식에 의해 면저항을 측정하고, 상기 라와 같은 방법으로 SEM 촬영을 하여 두께를 측정한 뒤, 이를 비저항으로 환산하였다.


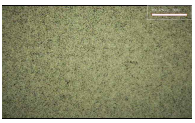
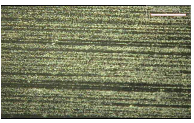

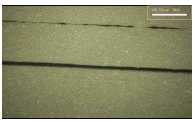
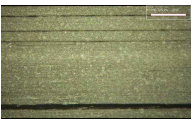
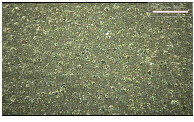
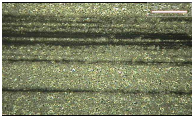
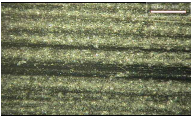
## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Ag 입자 크기에 따른 분산 특성

Ag 형상 및 크기에 따른 3종류의 Ag 페이스트 분산성 결과를 Table 4에 나타내었다. 10회 연화도를 측정하여 평균값을 낸 값이며, 페이스트의 굽힘 위치의 수치가 작을수록 분산이 잘된 페이스트라고 할 수 있다.



Table 3. The Dispersibility Results of Ag Pastes by Ag Shape

Paste No.	Grind Measurement Scratch Position			Dispersibility Results
	10 $\mu$ m	7~8 $\mu$ m	5 $\mu$ m	
Paste(1)				5 $\mu$ m
Paste(2)				7 $\mu$ m
Paste(3)				8 $\mu$ m

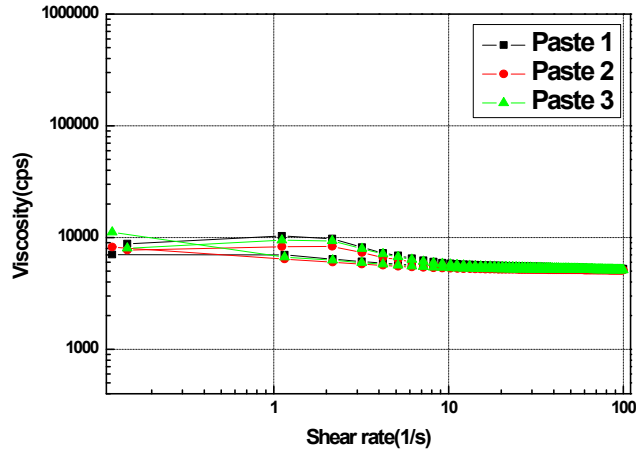
▶ The less grind measurement scratch position is, the better dispersibility results will be.

페이스트 (1)~(3)은 서로 크기가 다른 구형의 Ag 파우더를 사용하여 제조하였다. 전도성 페이스트 안에 입자 크기가 크고 입도 분포가 러프(rough)할수록, Ag 응집 입자의 비중에 의해 전도성 페이스트의 저장 안정성이 나빠지고, 그라비어인쇄 시, 응집에 의한 독터 마모와 독터링 불량, 제판 셀의 막힘, 잉크 전이 불량 등이 발생하며, 인쇄된 막 또한 균일하지 못한 막을 형성하여 요구되는 전기 전도성이 얻지 못하게 되는 문제가 발생하게 된다. Table 3에 분산성 결과를 보면, 페이스트 (2), (3)은 분산성 수치가 7~8 $\mu$ m으로 5 $\mu$ m인 페이스트 (1)의 분산특성이 더 우수함을 확인할 수 있다.

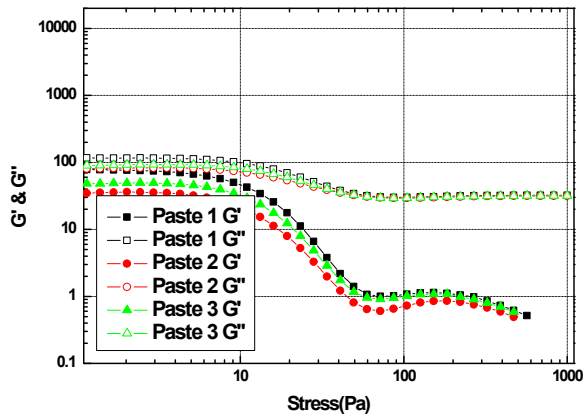
### 3-2. Ag 크기에 따른 페이스트의 점도 변화와 레올로지 특성

Ag의 표면적 및 크기에 따른 Ag 페이스트의 레올로지 특성을 Figure 8에 나타내었다. Figure 8에 (a)는 Ag 페이스트의 전단 속도에 따른 점도 그래프로써, 크기가 다른 Ag 파우더를 사용하였으며, 전단 속도가 100rpm일 때 모두 5000cps 정도로 비슷한 값으로 나타내었으나, 표면적의 차이에 의한 점도의 미세한 차이를 알 수 있다.

Figure 8(b)는 Ag 페이스트의 각주파수( $\omega$ )에 따른 저장 탄성율( $G'$ ) 및 손실 탄성율( $G''$ )을 나타낸 그래프이다. 이번의 실험에서  $G''$ 이 계속 유지되는데 반해  $G'$ 은 13rpm에서 급격히 떨어지는 것을 확인할 수 있다.



(a) viscosity



(b) frequency

Figure 8. The rheology characteristics of Ag pastes by Ag shape.

### 3-3. Ag 입자 크기에 따른 전도성 패턴의 인쇄 적성

페이스트 (1)~(3)을 인쇄한 후 패턴과 블랭킷의 잔류를 Figure 9에 나타내었다. 그라 비어 오프셋 인쇄의 특성상 오프(off) 공정과 셋(set) 공정 후, 블랭킷에 잔류가 없어야 하며, 패턴에 헤어나 가지 등의 불량이 없어야 한다.

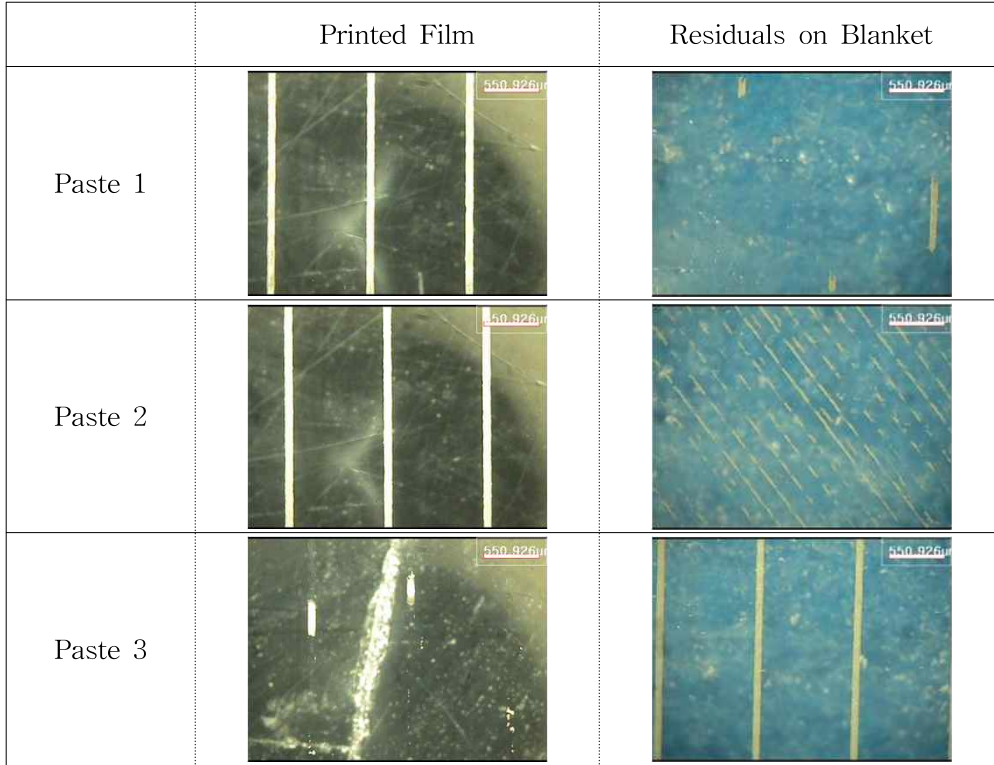


Figure 9. Patterns and symptoms of residual measurement on blanket

### 3-4. 그래비어 Ag 크기에 따른 전도성 패턴의 전기 전도성

Ag 크기에 따라 형성한 전도성 패턴의 전기 전도성 측정 결과를 Table 4에 나타내었는데 이는 4-point probe로 면저항을 측정하고, SEM의 단면 사진으로 두께를 측정하여 이를 비저항으로 환산한 값이다. Table 4의 결과에서 보면 Ag의 입자크기가 클수록 비저항이 높아지는 것을 확인 할 수 있다.

Table 4. The Conductivity of Conductive Pattern

580℃	4 Point(Ω)	Sheet Resistance	Thickness(cm)	Specific Resistance
05S	0.00068	0.003081	0.00095	$2.9269 \times 10^{-6}$
08S	0.00071	0.003217	0.00095	$3.0561 \times 10^{-6}$
LNS-11001	0.00078	0.003534	0.00097	$3.4279 \times 10^{-6}$

## 4. 결 론

본 연구에서 고온 그라비아 오프셋 방식의 인쇄법을 이용하여 전도성 패턴 물성에 대해 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Ag 페이스트의 분산성을 검토한 결과, Ag 크기가 작을수록 분산성이 우수함을 알 수 있었다.
- 2) 오프 공정에서 그라비아 홈에 채워진 페이스트가 독터에 의해 외력을 받게 되고 이때 페이스트의 탄성이 줄어들게 되면 유동성이 높은 상태가 되어 그라비아 홈에서 블랭킷으로의 잉크 전이가 잘 이루어지게 된다. 따라서 세 개의 페이스트의 amplitude 그래프를 확인한 결과 점성이 계속 유지되는데 비해서 탄성 그래프는 13rpm에서 급격히 하강하는 것을 확인 할 수 있으며, 특히 페이스트 1이 가장 빠르게 하강하는 G'을 보여주기 때문에 블랭킷에 잉크 전이가 잘 이루어지게 됨을 알 수 있었다.
- 3) Ag 입자 크기에 따른 인쇄 패턴의 형상을 검토한 결과, Ag 입자가 가장 작은 페이스트 1이 블랭킷에 잔류가 적고 더 샤프한 패턴으로 인쇄가 가능함을 알 수 있었다.
- 4) 입자가 작을수록 소성시에 패킹성이 우수하게 되므로 전도성이 우수한 도막을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

## 참고 문헌

1. 알앤디비즈(주), "플렉시블 디스플레이 기술 및 업체동향", pp. 5~7(2005).
2. Gregory P. Crawford, "Flexible Flat Panel Displays", John Wiley & Sons Ltd, pp. 495~520(2005).
3. 東レリサーチセンタ, "エレクトロニスを支える接着技術"(2005).