

분산제 특성에 따른 UV 경화형 Ag Paste의 물성 연구

손민정,[†] 남수용, 김성빈

부경대학교 공과대학 인쇄공학과

(2012년 8월 3일 접수, 2012년 8월 13일 최종 수정본 접수, 2012년 8월 24일 게재 확정)

A Study on Properties of UV-Curing Silver Paste by Dispersing Agent Characteristic

Min-Jeong Son,[†] Su-Yong Nam, Sung-bin Kim

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

(Accepted on August 3, 2012, Requisitioned last revision on August 13, 2012,

Publication decision on August 24, 2012)

Abstract

As one of the electronic device industries has been developed by using a recent printing method, the consumption of Ag paste has been on the rise as well. The printing method has simple processes in comparison with other methods. Also it enables to be large-scaled and to lower price ranges. If UV curing system would be applied to the printing method, energy consumption and dangerousness from curing system can be minimized in a short period of time so that its method can be more eco-friendly. This study conducted an experiment in order to make UV curing Ag paste which is feasible to implement micro patterns with different dispersing agents. The purpose of the study is to analysis the suitable printability for micro pattern and to test dispersibility, hardening properties, conductivity and adhesive strength by measuring viscosity, TI(thixotropy index), G' , G'' , $\tan\delta(G''/G')$ after making paste.

We have experimented with four dispersing agents. After We did an analysis of characteristic of rheology, conductivity and adhesive strength, etc, We confirmed that

the paste added FP 3060 has excellent dispersibility, conductivity and adhesive strength. If the paste has excellent dispersibility, we will expect that micro pattern is made by that.

Keywords: Ag paste, UV curing system, printability, dispersing agent, micro pattern.

1. 서 론

인쇄 전자 소자 산업은 생소하지만 이미 많은 연구가 진행되어 왔으며 지금도 끊임없이 발전되고 있는 성장 산업이다. 인쇄 공법은 다른 공법에 비해 단순하고 대량 생산, 저가격, 대면적에 적합할 뿐만 아니라 비교적 친환경적이다. 인쇄 공법으로 만들어진 전자 소자는 누구나 가지고 있는 스마트폰에서부터 디스플레이, NFC, OTFT, RFID 등 다양한 곳에 적용되고 있다.

전자 소자를 형성하는 기존의 전도성 paste는 패턴 인쇄 후, pre-heating과 소성 과정을 거친다. 하지만 작업 공정이 단순하지 않고, 고온에서 작업하는 위험이 따를 뿐만 아니라 경화 과정에서 발생하는 열에 의해 인쇄 도막이 수축되거나 기재의 특성이 변형되는 문제점이 있다. UV를 이용한 경화 방식은 200nm~450nm 파장 영역에서 짧은 시간고 에너지를 이용하는 방식이므로 기재 선택이 자유롭고 전체적인 인쇄 공정을 간소화할 수 있다.¹⁾

또 최근에는 디스플레이나 터치스크린이 점점 대면적화 되고 있지만 그와 반대로 미세 전극 패턴을 지향하는 추세이기 때문에 그에 맞는 전도성 paste를 연구 및 개발하고 있다.

본 연구에서는 분산제의 종류에 따라서 UV 경화형 Ag paste를 4가지로 제조하고 점도, TI, G', G'', tanδ(G''/G')을 측정하여 분산성, UV 경화시의 경화 특성, 전도성, 접착력 등을 테스트하여 인쇄 적성을 평가하였다. 또한 그 인쇄 적성 평가를 바탕으로 미세 패턴이 구현이 가능한지의 여부를 예측하는 것을 목표로 하였다.

2. 실 험

2-1. 재료

본 연구에서는 전도성 필러로써 Flake type의 Ag powder((주)희성금속)를 사용하였으며, 평균 입경은 5.5~9.5 μ m이었다. 또한 본 연구에서 사용한 Ag powder의 형상을 Figure 1에 나타내었다.

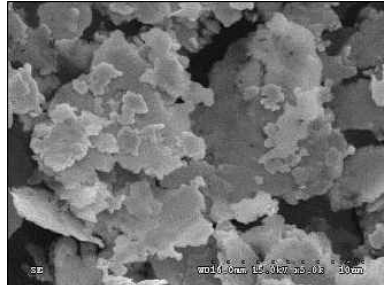


Figure 1. Particles of Ag powder.

바인더 수지는 UV 경화형 수지를 사용하였으며, 접착력 및 내약품성이 우수한 우레탄 아크릴레이트계를 사용하였다. 희석제로는 접착력이 우수하고 체적 수축률도 적은 1관능 THFA 모노머를 사용하였고, 소량의 ECA가 첨가되었다. 광중합 개시제로는 ITX, I-369, I-907을 사용하였으며, ECA에 용해시켜 사용하였다. 분산제는 BYK-180, BYK-2150, BYK-2050, FP-3060 등 총 4종류를 사용하였다.

2-2. Paste 제조

Paste는 아래의 Table 1과 같은 조합비로 만들어졌다. 분산제의 특성이 paste에 끼치는 영향을 알아보기 위해 Ag, 올리고머, 모노머, 용제, 광개시제의 비율을 고정하였다.

Table 1. The Formulation of Ag Pastes

	Pigment	Oligomer	Monomer	Solvent	Photo Initiator	Dispersing Agent
	Ag					
Paste 1	80%	12%	3%	3%	1%	BYK-180 1%
Paste 2						BYK-2150 1%
Paste 3						BYK-2050 1%
Paste 4						FP-3060 1%

이와 같이 모든 재료들을 넣고 pre-mixing하고 교반 탈포기((주)대화테크)에 넣어 1분 30초 교반, 30초 탈포한 후, 6.5inch 3-roll mill((주)경용기계)을 이용하여 필러 입자를 분산시켜 주었다.

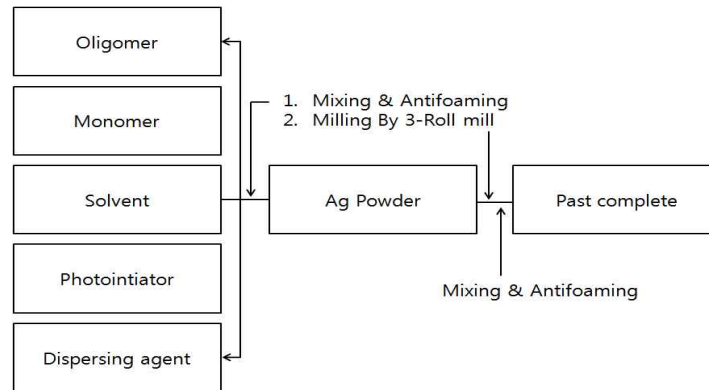


Figure 2. Manufacture process of Ag paste.

2-3. 스크린 인쇄기와 인쇄 조건

스크린 인쇄기로는 MINO Group사의 반자동 인쇄기를 사용하였다. Table 2와 Table 3에 인쇄판과 인쇄 조건을 나타내었다.

Table 2. The Specification of Screen Plate

Mesh	Angle ($^{\circ}$)	Tension(mm)		Mesh Thickness (μm)	Emulsion Thickness (μm)	Plate Thickness (μm)
		x	y			
ST500-18 CAL (W)	22.5	1.08	1.05	24	20	44

Table 3. The Specification of Printing Condition

Squeeze Speed (mm/s)	Air Pressure (kgf/cm^2)	Squeeze Angle ($^{\circ}$)	Contact Off Gap (mm)
30	2.8	80	2.5mm

스크린 인쇄 후, 건조 하지 않는 것과 건조하는 것으로 나눈 다음 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2분 건조 하였다.

2-4. 측정

2-4-1. Ag paste의 분산 특성 측정

스크린 인쇄가 가능한 UV 경화형 Ag paste의 분산 특성은 KS M 5463(도료의 연화도 시험 방법)에 의거하여, 홈의 깊이가 0~25 μm 까지 측정할 수 있는 입도계와 스크래퍼

로 되어 있는 grindometer(BYK Gardner, Germany)를 사용하여 측정하였다. Paste가 잘 분산되지 않을 경우, 응집 입자에 의해 긁힘(scratch)이 나타나는데, 긁힘이 나타나는 위치를 비디오 마이크로 스코프(Alphasystec, Korea)를 사용하여 촬영함으로써 분산 정도를 판단하였다.

2-4-2. Ag paste의 레올로지 특성 측정

Ag paste의 레올로지 특성은 HAAKE RheoScope 1(HAAKE, Germany)을 이용하여 측정하였다. 측정 센서는 직경이 35mm의 평행판이고, 평행판과 시료를 올리는 판과의 간격은 0.8mm로 설정하였으며, 측정 온도는 23℃로 하였다. Viscosity는 전단 속도를 0.1 ~ 100s⁻¹으로 변화시켜 측정하였고, Amplitude는 전단 응력을 0.1~1000Pa으로 변화시켜 paste의 저장 탄성율(G'), 손실 탄성율(G''), tanδ(G''/G')을 측정하였다.

2-4-3. Ag paste의 전도성 측정

민 인쇄된 부분을 4-point probe를 이용하여 면저항을 구한 다음 표면 조도계(SJ-400, Mitutoyo)로 도막 두께를 측정하여 비저항으로 환산하였다.

2-4-4. Ag paste의 UV 경화시 경화 특성 측정

벨트형 노광기((주)영암산업)를 사용하여 Ag paste의 UV 경화시 경화 특성을 측정하였다. 이때 130℃에서 2분 동안 pre-heating한 것과 하지 않은 것을 구분한 뒤, 광량을 300mJ, 500mJ, 700mJ으로 하여 인쇄된 부분의 양면 및 단면을 노광하였다.

2-4-5. Ag paste의 접착성 측정

형성된 전도성 패턴의 접착성은 KS M ISO 2409 도료의 밀착성 시험 방법에 의거하여 형성된 전극 패턴을 십자가 모양으로 cross-cutting한 후, 셀로판테이프로 부착한 뒤 형성된 전극 패턴의 셀이 떨어지는 개수로써 양호한지 판단하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Ag paste의 분산 특성

Grindometer로 스크린 인쇄용 UV 경화형 Ag paste의 분산 특성을 검토한 결과, paste 1: 12~14, paste 2: 12~14, paste 3: 11~13, paste 4: 11~13으로 분산제에 따른 분산성에 큰 차이가 없었다. 하지만 TI 그래프와 전도성 등을 비교해 보았을 때, TI 값이 작고 전도성이 높은 paste가 분산이 더 잘 됨을 알 수 있었다. 따라서 grindometer는

측정하는 사람에 따라, grindometer가 마모됨에 따라 굽힘 값이 달라지기 때문에 분산성을 정확하게 측정할 수 없음을 확인하였다. 또한 grindometer에만 의존하여 분산성을 판단하는 방법은 옳지 않다는 것을 알 수 있었다.

3-2. Ag paste의 레올로지 특성 측정

본 연구에서는 분산제의 종류에 따른 UV 경화형 paste를 제조하였다. Figure 3에 각각의 paste에 대한 레올로지 곡선을 나타내었다.

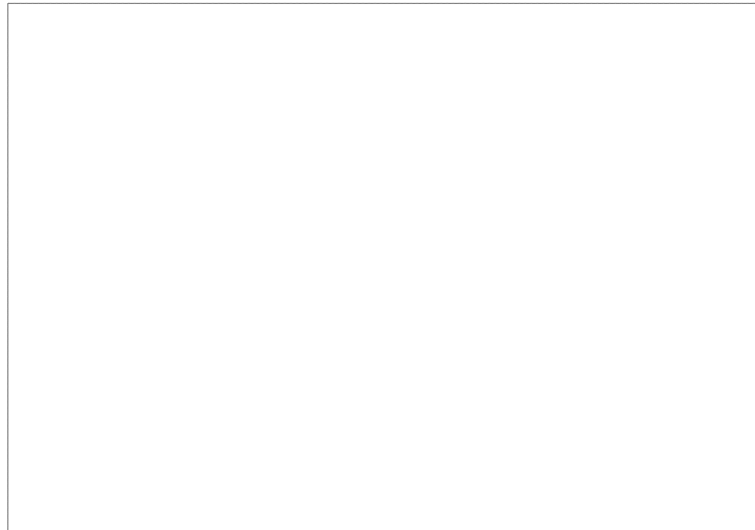


Figure 3. The shear rate dependence of viscosity for Ag pastes.

이 그래프는 전단 속도에 따른 paste의 점도 변화를 나타낸 그래프이며, 모두 shear-thinning 거동하였다. 각각의 그래프를 비교해 보았을 때 분산제에 따라서 점도, TI 값이 차이가 나는 것을 알 수 있었다(paste 1, paste 2, paste 3, paste 4의 점도는 50rpm에서 6,511cps, 10,730cps, 50,410cps, 4,775cps이다.). 또 viscosity-shear rate 곡선의 $0.01 \sim 0.1s^{-1}$ 에서 점도가 높을수록 레벨링 불량으로 인하여 표면 거칠기가 나빠질 수 있으므로 paste 3은 인쇄 후, 인쇄 도막에 레벨링 문제가 발생할 것이라고 예상할 수 있다. $10 \sim 100s^{-1}$ 영역은 paste가 스퀴지의 힘을 받아서 스크린 메시 오프닝을 통과하는 때에 해당하며 이 영역에서 점도가 낮은 paste는 유동성이 좋아 토출성이 우수하게 되었다. 하지만 토출성이 우수한 반면 점도 회복력이 낮다면 paste가 인쇄된 후에 퍼져서 패턴 재현성이 좋지 않는 단점이 있다. 따라서 paste 2, 3은 패턴 재현성이 좋지 않을 것이다.

Amplitude 거동은 일정한 가속도 하에서 0.1~1,000Pa로 연속적인 스트레스를 가하여 저장 탄성률(G')과 손실 탄성률(G'')을 측정한다. 보통 paste는 낮은 스트레스 영역에서 G' 이 G'' 보다 높게 형성되었다가 높은 스트레스 영역에서 G' 과 G'' 의 반전이 일어나게 된다. 반전이 일어날 경우 외력의 손실이 일어나며 즉 점도가 낮아지는 것을 의미한다. 점도 데이터와 같이 토출성 및 paste의 유동성을 간접적으로 나타낼 수 있었다. Figure 4에 각각의 paste에 대한 Amplitude 그래프를 나타내었다.

Figure 4. The shear stress dependence of G' & G'' for Ag pastes.

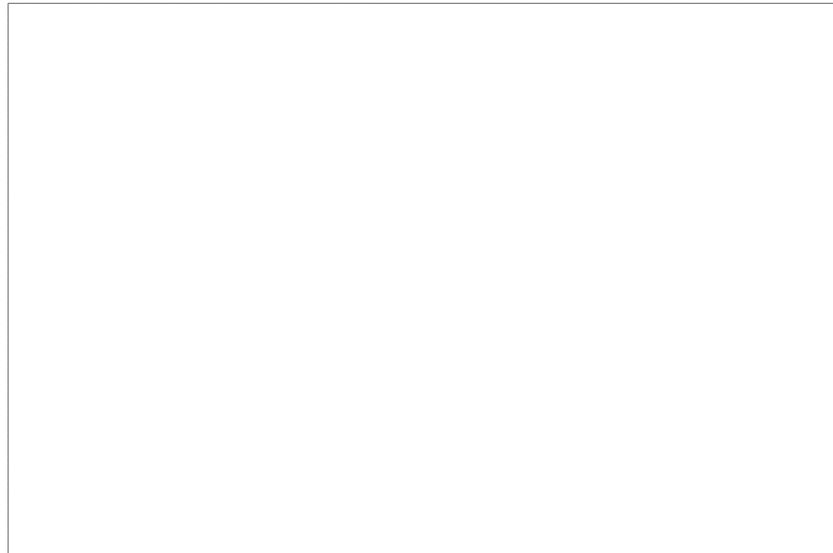


Figure 5. The shear stress dependence of G''/G' for Ag pastes.

Figure 4의 paste 1은 앞서 보았던 viscosity-shear rate 곡선(TI 그래프)에서 비교적 낮은 TI 값으로 우수한 회복력을 보였지만 G' , G'' 의 반전이 일어나지 않으므로 점성적 요소가 강해 판을 통과 하기는 쉬우나 퍼지기 쉬운 paste라고 예상할 수 있다.

또한 $\tan\delta(G''/G')$ 곡선으로 paste의 인쇄 적성을 좀 더 쉽게 파악할 수 있으며 Figure 5에 $\tan\delta$ 곡선을 나타내었다.

Figure 5와 같이 y축의 1을 기준으로 했을 때, 그보다 위에 곡선이 그려져 있는 paste 1은 앞서 말했듯이 판을 통과하기는 쉬우나 인쇄된 패턴이 퍼질 수 있다. 그리고 paste 2, 3과 paste 4를 비교해 보았을 때, paste 4는 탄성적 요소가 강하다는 것을 알 수 있었다. 즉, 판을 통과하기는 어려우나 인쇄된 패턴이 잘 퍼지지 않는다고 예상할 수 있었다.

3-3. Ag paste의 전도성 측정

민 인쇄된 부분을 4-point probe를 이용하여 면저항을 구한 다음 도막 두께를 측정하여 비저항으로 환산하여 나타내었다. 각각의 paste를 비교하였을 때, paste 4가 비교적 우수한 전도성을 나타내었고, paste 4의 비저항 값을 Table 4에 나타내었다.

Table 4. The Conductivities of Paste 4

Non Pre-heating 300mJ, Double Side	130°C Pre-heating 300mJ, Double Side	Non Pre-heating 300mJ, Single Side	130°C Pre-heating 300mJ, Single Side
$5.4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$9.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$9.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$
Non Pre-heating 500mJ, Double Side	130°C Pre-heating 500mJ, Double Side	Non Pre-heating 500mJ, Single Side	130°C Pre-heating 500mJ, Single Side
$4.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$4.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$8.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$7.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$
Non Pre-heating 700mJ, Double Side	130°C Pre-heating 700mJ, Double Side	Non Pre-heating 700mJ, Single Side	130°C Pre-heating 700mJ, Single Side
$4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$8.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$

3-4. Ag paste의 UV 경화시 경화 특성 측정

스크린 인쇄가 끝난 후, 건조하지 않는 것과 건조하는 것으로 나뉘었다. 130°C에서 2분 건조한 후, 300mJ 단면과 양면, 500mJ 단면과 양면, 700mJ 단면과 양면으로 각각 경화하였다. 그 결과 건조한 것과 건조하지 않은 것의 전도성에는 큰 차이가 없었지만 단면과 양면의 노광을 비교한 결과 양면 노광한 것이 전도성이 좋았다. 이것은 패턴 내부로

UV가 침투되지 않았다는 것을 의미한다. 하지만 양면 노광 시 높은 에너지로 인해 기재에 변형이 올 수 있으므로 올바른 경화 방법은 아니라고 사료된다.

3-5. Ag paste의 접착성 측정

인쇄된 패턴을 cross-cutting하여 그 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5의 결과와 같이 paste 4가 모든 인쇄 조건에서 우수한 접착성을 보였다.

Table 5. The Adhesive Strength of Printed Pattern

	Non Pre-heating 300mJ, Double Side	130℃ Pre-heating 300mJ, Double Side	Non Pre-heating 300mJ, Single Side	130℃ Pre-heating 300mJ, Single Side
Paste 1	×	×	×	×
Paste 2	×	×	×	×
Paste 3	△	○	△	○
Paste 4	○	○	○	○

	Non Pre-heating 500mJ, Double Side	130℃ Pre-heating 500mJ, Double Side	Non Pre-heating 500mJ, Single Side	130℃ Pre-heating 500mJ, Single Side
Paste 1	×	×	×	×
Paste 2	×	×	×	×
Paste 3	△	○	△	○
Paste 4	○	○	○	○

	Non Pre-heating 700mJ, Double Side	130℃ Pre-heating 700mJ, Double Side	Non Pre-heating 700mJ, Single Side	130℃ Pre-heating 700mJ, Single Side
Paste 1	×	×	×	×
Paste 2	×	×	×	×
Paste 3	△	○	△	○
Paste 4	○	○	○	○

excellent : ○ , normal : △ , bad : ×

4. 결 론

본 연구에서는 분산제를 다르게 하여 미세 패턴에 적합한 UV 경화형 Ag paste의 물성을 알아보았다. 분산성, 레올로지 특성, 전도성, 경화특성, 접착성에 대하여 실험한 뒤 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. Grindometer는 측정하는 사람에 따라, 이 장비의 마모됨에 따라 굵힘 값이 달라지기 때문에 분산성을 정확하게 측정할 수 없었고, Grindometer에만 의존하여 분산성을 판단하는 방법은 옳지 않다는 것을 알 수 있었다. 따라서 레올로지 특성과 전도성에 의하여 분산이 잘 되었는지 예측하는 것이 더욱더 올바른 방법이 될 것이다.
2. Paste 1, paste 4는 TI 값이 작고 전도성이 더 우수하였다. 하지만 paste 1은 점성적 요소가 강해 인쇄 후, 패턴의 퍼짐이 일어날 수 있어 미세 패턴용 paste로는 적합하지 않다고 예측할 수 있었다. Paste 4는 paste 1, 2, 3과 비교했을 때 탄성적 요소가 강하므로 미세 패턴에 유리할 수 있었다.
3. 건조한 것과 건조하지 않은 것의 전도성에는 큰 차이가 없었다. 이것은 pre-heating 공정을 생략하고 UV 단독으로 경화가 가능하다는 것을 의미한다. 양면 노광과 단면 노광을 비교했을 때에는 500mJ와 700mJ에서 양면 노광한 것이 전도성이 우수하였고, 모든 인쇄 조건에서 paste 4의 전도성이 우수하였다.
4. Paste 1, 2, 3과 비교했을 때, paste 4의 접착력이 눈에 띄게 양호하였다. 따라서 미세 패턴용 UV 경화형 Ag paste로는 분산제 FP-3060을 사용하여 만든 paste 4번이 적합하였다.

참고 문헌

- 1) 알앤디비즈, 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", pp. 270~271, pp. 340~344(2005).
- 5) CNC publishing, CNC publishing, pp. 103~112(1999).
- 6) 김지수, 오태현, 남수용, "A study on the pattern Characteristics of Photo-sensitive Electrode Paste by Monomer", pp. 2(2008).
- 7) 구용환, "A Study on Properties of UV Curing Silver Paste for Touch Screen Panel", pp. 19~24(2012).