

나노실버 투명전도소재 보호필름의 개발 및 공정 최적화와 실험 계획법을 이용한 검증

박광민^{1,2}, 이지훈^{1,a}

¹ 한국교통대학교 나노화학소재공학과

² 주식회사 세일하이텍

Commercialization & Process Optimization of Protective Film on Nano Silver Transparent Conductive Substrate by Means of Large Scale Roll-to-Roll Coating and Experimental Design

Kwang-Min Park^{1,2} and Ji-Hoon Lee^{1,a}

¹ Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Cheongju 27469, Korea

² Seil Hitec Co., Ltd., Cheongju 28128, Korea

(Received November 18, 2015; Revised November 19, 2015; Accepted November 23, 2015)

Abstract: We have studied commercialization and process optimization of protective film on transparent conductive coated substrate, nano silver on flexible PET (poly ethylene terephthalate), by means of roll-to-roll micro-gravure coater. Nanosilver on flexible PET substrate is potential materials to replace ITO (indium tin oxide). Protective film is most important to maintain unique silver pattern on top of transparent PET. PSA pressure sensitive adhesives) was developed solely for nano silver on PET and protective film was successfully laminated. We have optimized all process conditions such as coating thickness, line speed and aging time & temperature via experimental design. Transparent conductive film and its protective film developed in this research are commercially available at this moment.

Keywords: Nano silver, Transparent conductive film, Protective film, Experimental design, ANOVA

1. 서론

최근에 터치 스크린(touch screen), OLED (organic light emitting diode), 스마트 윈도우, 유기태양전지 등 유기전자 공정으로 전자제품을 구현하는 시도가 많

아짐에 따라 유기물질을 경제적이고 상업화가 용이한 새로운 공정을 이용하여, 대화면으로 코팅 또는 인쇄하는 것에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다 [1-8].

이의 최종 목표는 공정 단가가 높은 진공공정을 배제한 용액 공정(solution process)인 롤투롤 (roll-to-roll, R2R) 공정으로 유연한 플라스틱과 같은 기재에 직접 코팅하는 것이다 [9-11]. 그동안 사용하였던 ITO (indium tin oxide)는 고진공을 요하는 진공증착공정이 필요했으나 균일한 증착에 시간이 걸리고, 초기 투자비가 상당히 요구되어 대면적화에는 어려움이 있었

a. Corresponding author; jihoonli@ut.ac.kr

다. 특히 ITO의 결정구조로 인해 flexible한 소재에 증착하는 경우 벤딩 스트레스가 가해지면 전도성이 유지되지 않는다 [2]. 이에 나노 와이어, 메탈 메쉬(metal mesh), 그래핀, 카본 나노튜브 및 나노메탈 등이 ITO를 대체하기 위해 상업화 되었다. 특히 제조 공정상 고온 압착 등과 같은 공정이 필요한 터치 스크린과 같은 제품을 생산하기 위해 R2R 공정으로 코팅된 전도성 물질이 보호되어야 한다. 그러므로 ITO를 대체하는 소재의 개발뿐만 아니라 이의 보호를 위한 보호필름의 개발도 중요하다. 최종 제품 보호필름의 불량으로 제품의 손실이 불가피하고, 대전방지 보호필름과 같은 기능성 보호필름도 전자소재의 개발과 더불어 필요하며 이의 개발도 쉽지 않다.

나노메탈의 하나인 나노 실버가 코팅된 투명 전도성 필름은(상품명: AN-TCF) 소재의 보호가 특히 중요하다. AN-TCF의 경우 나노 실버가 전면에 코팅된 후, 건조가 되면서 투명해지는 메커니즘으로 [12,13], 나노 실버가 기재 면에서 돌출되어 있으므로 점착력의 최적화가 중요하다. 또한 나노 실버 코팅 필름은 외부 충격 및 스크래치 등에 취약하여 실버패턴이 손상될 수 있으며 가공, 운반, 보관 시 이물 흡착으로 투명성이 떨어질 위험이 있어 표면을 보호할 수 있는 점착 보호필름이 반드시 필요하다. 보호필름은 피착면에 부착이 용이해야 하며, 가공 및 운반 시 어떠한 환경 조건 하에서도 들뜸 및 변형이 없어야 한다. 또한 보호필름의 기능이 완료된 후 피착면에서 점착제의 전사/전이 없이 보호필름이 제거되어야 한다 [14,15]. 이러한 점을 고려할 때 보호필름은 점착력과 내구성이 중요한 물성이며, 물성에 영향을 줄 수 있는 점착제 중합, 공정 조건 설계, 평가 단계까지 주요 인자들을 조건별로 평가하고 실험 계획법으로 검증하여 최적의 보호필름을 개발하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 점착제 중합

보호필름 상업화에 대한 오랫동안의 경험을 바탕으로 AN-TCF의 보호필름에는 10~20 gf/25 mm의 점착력을 보유하는 점착제가 필요하다고 예상하였다. 점착제의 합성에 앞서 요구되어지는 물성은 다음과 같다.

- 1) 점착력의 범위: 10~20 gf/25 mm

- 2) 초기점착력 (J, Dows' rule) [16] : Ball No. 3
- 3) 전사 테스트 (On SUS 304 at 120°C for 2 hr): PSA 전사 없을 것
- 4) 유지력 및 내열성 측정

아크릴 모노머는 시약급 2-ethylhexylacrylate (2-EHA, JUNSEI), butyl acrylate (BA, JUNSEI), 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA, JUNSEI)를 정제 없이 사용하였다. 개시제는 2,2'-azobis (isobutyronitrile) (AIBN), 용매는 EA (ethyl acetate)를 사용하였고, 가교제로는 이소시아네이트 계열인 TDI (toluene diisocyanate)를 사용하였다. 실험 장치는 온도계, condenser, 질소 주입구, funnel이 장착될 수 있는 500 ml 4구 플라스크를 사용하였다. 항온조를 사용하여 반응온도를 균일하게 유지하였고, 중합에 영향을 주는 것을 막기 위해 질소 분위기를 유지하였다. 본 중합은 발열반응이고, 중합 시 중합물의 점도가 상승되므로 교반 속도와 온도는 수시로 확인하였다. 중합고형분 60%의 drop 방식으로 진행하였다. 먼저 전체 필요량의 절반인 아크릴 모노머 2-EHA 36.5 g, BA 10.0 g, 2-HEMA 3.5 g 및 개시제 AIBN 0.01 g과 용매 EA 66 g을 500 ml 4구 플라스크에 투입 후 승온하여 82°C 부근에서 발열이 시작될 때, 나머지 절반인 아크릴 모노머 2-EHA 36.5 g, BA 10.0 g, 2-HEMA 3.5 g과 개시제 AIBN 0.01 g을 혼합한 원료를 1시간에 걸쳐 적가하였고, 총 8시간 동안 78°C에서 반응시켰다. 반응 종결 후 희석 용매 EA 234 g을 추가 투입하여 최종 고형분 25%의 PSA를 얻었다. 물성 측정 결과 점도는 1,050 cps, 고형분은 24.8%를 측정되었다. 수득률은 99.2%로 경화제 (TDI) 2 part 사용 시 점착력은 17 gf/25 mm을, 초기 점착력 Ball No. 3을 나타내었으며, 120°C 전사 테스트 결과 시험판에 점착제의 전사가 없었다.

2.2 점착제 분석 및 전도성 측정 장비

2.2.1 점착제의 물성 분석

개발된 점착제의 고형분, 점도, 시편 제작 방법, 초기점착력, 점착력, 유지력의 측정은 선행 자료 및 KS 표준방법으로 측정하였으며 이에 대해서는 참고 문헌을 참고하기 바란다 [16-20].

2.2.2 표면저항 측정

투명전도성필름(AN-TCF)의 전도성을 측정하는 장비

로 표면저항 측정 장비가 주로 사용된다. Mitsubishi 사의 Loresta GP를 사용하였으며, 필름의 면저항 측정에 적합한 ESP 타입의 프로브를 사용하였다. 이 장비는 ohm, ohm/sq., ohm cm의 단위로 측정 및 계산이 가능하다.

2.3 보호필름 제조 공정

점착제 합성 실험을 통해 얻어진 아크릴 점착제를 기재에 코팅하여 투명전극필름에 적용이 가능한 보호필름을 제조, 공정 평가를 진행하였다. 보호필름 부착 후 절단 및 진공 라미네이션 등 나노실버 투명전도성 필름의 가공 작업을 고려하여 연신율과 강도가 높은 두께 40 μm의 CPP (casted polypropylene) 필름을 원단 (base film)으로 선정하였다.

보호필름 제조 공정은 크게 도포 (coating), 건조 (drying), 숙성 (aging) 그리고 평가 (test) 4단계로 이루어진다. 각 공정 단계에서 많은 인자들이 보호필름 물성에 영향을 주게 된다. 이번 실험에서는 제조 공정 단계별로 보호필름 물성에 영향을 주는 주요 인자들을 실질적으로 공정에서 조율하여 보호필름을 제조하고, 평가를 통해 투명전극 필름에 적용 가능한 최적의 보호필름 개발을 목표로 진행되었다.

투명전극 필름은 디스플레이 기기에 사용되는 광기능성 필름으로 투명도가 유지되어야 하며, 나노실버면이 이물질에 의해 손상될 위험성이 있어 코팅 설비는 1000 클래스급의 클린룸에서 진행되었다. 생산성과 작업성을 고려하여 R2R 방식으로 실험하였고, 코팅 방식은 gravure, micro gravure, comma, slot die 등 여러 가지 방식이 있으나 광학용 보호필름으로서 보다 정밀하게 코팅 두께 조절이 가능한 micro gravure 방식을 채택하였다. 점착제 배합 조건으로, micro gravure 코팅 시 최적의 점도 조건은 30~200 cps이며, 점착제의 점도 조절을 위해 EA를 사용하였다. 가교 반응을 위한 경화제 isocyanate 75% (TDI)는 투입 후 급격한 가교 반응을 방지하기 위해 EA에 먼저 10%로 희석하여 투입하였다. (아래 표 1 참조)

Table 1. The formulation of material for PSA coating.

PSA	Composition		Viscosity (cps)	Solid content (%)
	Solvent (EA)	Curing agent (TDI)		
100	100	2	70	13.1

점착제와 용제, 경화제의 혼합은 경화제 투입 완료 후 1,200 rpm에서 30분 간 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PSA의 합성

고형분 25%, 점도는 1,000 cps, 점착력 10~20 gf/25mm, 초기 점착력 Ball No. 3이며, 120°C Sus 304 테스트에서 묻어남이 없을 것을 목표로 하여 PSA의 합성을 시도하였다. 2-EHA에서 BA의 첨가량을 증가하여 polymer density를 상승시켰고, drop 방식의 반응 메커니즘을 통해 발열을 조절하였으며, 중합 고형분을 높여 수득률이 향상되었다. 2-HEMA 증량에 의해 가교밀도가 높게 형성되어 응집력과 보호필름 경시변화의 측정 기준인 65°C에서 168 hr 동안 내열성(heat-resistance)을 갖는 PSA binder를 얻을 수 있었다.

3.2 보호필름 제조공정 최적화

보호필름은 점착력과 내구성이 주요한 물성이며, 물성에 영향을 줄 수 있는 제조공정의 주요 인자들은 다음과 같다.

- 1) 코팅 두께 (adhesive thickness)
- 2) 건조/경화 조건 (drying condition)
- 3) 숙성 조건 (aging condition)

코팅 두께 차이에 의한 점착력 및 전도성의 영향을 알아보기 위한 테스트를 수행하였다. 코팅두께의 변화를 주며, line speed는 60 m/min, 6개 zone의 오븐 온도는 50/60/70/70/70/60°C로, 숙성 시간은 23°C에서 168시간으로 기타 조건은 동일하게 유지하였다.

그림 1은 이에 대한 실험 결과이다.

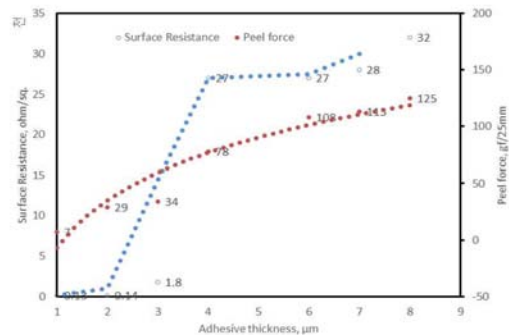


Fig. 1. Adhesive thickness vs. surface resistance & peel force.

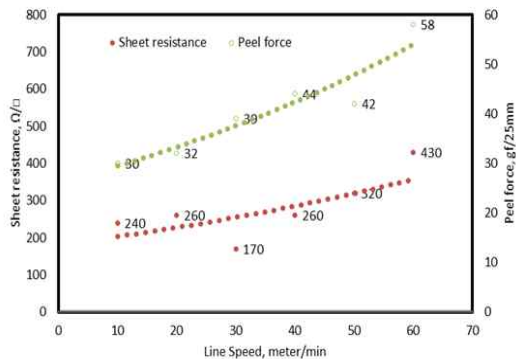


Fig. 2. Line speed vs. surface resistance & peel force.

실험 결과 코팅 두께에 상관없이 전체적으로 용매가 잔류하는 문제가 발생하였다. 점착제 건조를 위한 열량이 부족한 결과로 판단된다. 건조 상태 불량으로 보호 필름의 나노실버면에 대한 점착력이 높게 형성되었고, 그 결과 보호필름 박리 시 나노실버의 파괴로 인해 표면 저항치가 높게 측정되었다. 충분한 건조를 위해서는 적정 line speed와 건조 오븐의 온도 조절이 필요했으며, 먼저 line speed를 조절하여 건조 상태를 파악하고자 하였다.

Line speed는 최초 설정한 60 m/min부터 10 m/min 단위로 낮추어 진행하였다. 코팅 두께가 1 μm 이하에서는 점착력 부족으로 부분 들뜸이 있어 2 μm로 코팅하였고, 건조오븐 6개 zone의 오븐온도는 이전과 동일하게 50/60/70/70/70/60°C로, 숙성시간은 23°C에서 168 hr을 유지하였다. 위 평가 결과 line speed 30 m/min 이상에서는 공정 중 이상이 없었으나 20 m/min 이하에서는 원단이 받는 열량 과다로 열변형이 발생하는 문제가 있었다.

그림 2는 line speed에 따른 면저항과 peel force에 대한 실험 결과를 보여준다. 면저항 및 peel force가 규격보다 높았고, line speed가 상승함에 따라 점차적으로 높아졌다.

위 실험 결과 전체적으로 건조 조건이 충분치 않아 cohesion 파괴 문제가 발생되었다. 설정된 건조오븐의 조건에서는 잔류용매가 100 ppm 정도로, 건조가 충분되지 않은 것으로 판단되어, 건조오븐의 온도를 올려 평가를 진행하였다. Line speed는 30~50 m/min 조건이 유사한 결과를 보였고, 경제성을 고려하여 50 m/min로 코팅하는 것으로 결정하였다. 건조오븐의 온도 설정은 급격한 건조 열에 의해 코팅면 기포 혼입과

Table 2. Temperature conditions in drying ovens.

Case No	Line speed (m/min)	Dry chamber (°C)						Aging	
		1	2	3	4	5	6	Temp.(°C)	Time(hr)
DC-1	50	60	70	70	70	80	60	23	168
DC-2	50	60	70	70	80	80	60	23	168
DC-3	50	60	70	80	80	80	60	23	168
DC-4	50	60	70	80	90	80	60	23	168
DC-5	50	60	70	75	80	75	60	23	168
DC-6	50	60	70	70	80	75	60	23	168

Table 3. Coating results as function of oven temperature.

Case No	Coating Thickness (μm)	Cohesion	Residue	Surface Resistance (Ω/□)	Peel force (gf/25 mm)	Result
					Silver pattern	
DC-1	2	OK	OK	5.6×10	26	Transfer
DC-2	2	OK	OK	4.8×10	28	Transfer
DC-3	2	OK	OK	6.2×10	27	Transfer
DC-4	2	OK	OK	5.7×10	25	Transfer
DC-5	2	OK	OK	4.6×10	26	Transfer
DC-6	2	OK	OK	4.4×10	24	Transfer

필름 변형이 발생될 수 있어 1, 2 zone 온도는 10°C 씩만 상향하였고, 용매가 완전히 휘발되어지는 3, 4, 5 zone의 온도를 10~30°C씩 상향 조절하여 평가 진행하였다. (표 2 참조)

전체적으로 dry chamber 온도가 상향되면서 건조 후 용매가 10 ppm 이하로 측정되어, 개선된 것으로 판단하였다. 그러나 DC-1, DC-6 조건에서는 아주 미세한 미휘발 용매가 잔류하여 열량이 부족하다고 평가 되었고, DC-2, DC-3, DC-4의 경우는 원단에 받는 열량이 과다한 원인으로 부분 또는 전체적인 열변형이 발생되었다. 위 조건에서 열변형 및 건조 상태가 가장 양호한 조건은 DC-5인 것으로 평가되었다.

위 표 3에서 관찰할 수 있듯이, 평가 결과 건조조건 변경으로 건조 상태는 양호해졌으나 보호필름 박리 시 나노실버의 미세 뜯김이 여전히 발생되어 surface resistance 결과가 목표치 20 Ω/□ 보다 높게 측정되었다. 보호필름 점착력을 낮추기 위해 추가 개선이 필요하며, 숙성 조건을 변경하여 물성평가를 진행하였다.

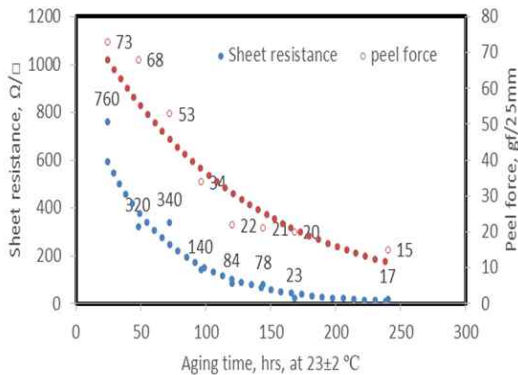


Fig. 3. Aging time vs. surface resistance & peel force.

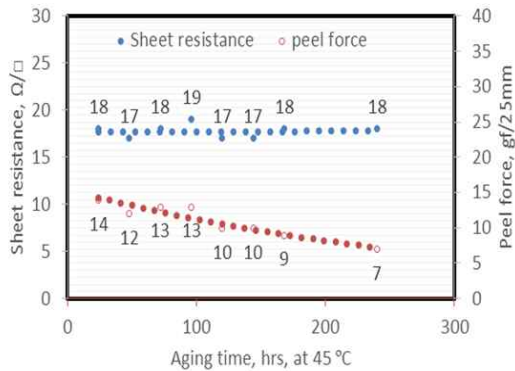


Fig. 4. Aging time vs. surface resistance & peel force at 45°C.

Base film의 물리적 변형과 안정적인 가교 반응을 위해 숙성 온도를 상온 (23±2°C) 조건 하에서 168 hr (7일)간 진행하였다. 숙성 조건은 온도와 시간이 주요 변수이며 숙성 조건별로 물성 변화를 그림 3과 같이 확인하였다.

위 테스트 결과 시간이 경과함에 따라 보호필름 점착력이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 168 hr까지는 silver pattern 뜯김 문제가 발생되었으나 240 hr 경과 후 pattern 뜯김 문제가 개선되어 silver pattern면의 surface resistance 값이 목표치 20 Ω/□ 이하에 만족하는 결과를 얻을 수 있었다. Pattern면의 점착력은 15 gf/25 mm으로 부착과 박리 공정에 문제가 없는 수준으로 평가되었다. 그러나 숙성 완료까지 많은 시간이 필요함에 따른 숙성 불균일 문제가 발생될 위험성이 있고 경제성이 떨어져 숙성 조건 개선이 필요하다고 평가되었다.

Table 4. Final coating conditions with commercial coater.

Coating Thickness	Line speed (m/min)	Dry chamber (°C)	Aging condition
2 μm	50	60/70/75/80/75/60	45°C, 24 hr

Table 5. Final results after adhesive coating.

Coating thickness (μm)	Cohesion	Residue	Peel force (gf/25 mm)	Surface Resistance (pattern side, Ω/□)
			Silver pattern	
2	OK	OK	10-20	17 ~ 18

그림 4의 테스트 결과 숙성 온도 상승으로 가교 반응이 가속화되어 45°C, 24 hr 경과 후 양호한 물성 결과를 얻을 수 있었다. 시간이 경과 후에도 물성 변화가 없어 45°C, 24 hr 조건이 숙성 완료된 시점으로 평가 되었다. 숙성 온도를 60°C 상향하여 진행 결과 원단에 열에 의한 변형으로 인해 원단의 주행방향 (machine direction, MD)으로 미세 주름이 발생되었다. 나노실버면의 점착력 및 기본 물성은 양호하였으나 원단의 열적 안정성을 고려할 때 고온 환경 60°C에서의 숙성은 진행이 어렵다고 평가되었다.

조건별 평가를 토대로 설정된 최종 공정 조건은 표 4와 같다.

그리고 보호필름의 최종 물성은 표 5와 같다.

3.3 공정 조건별 peel force값 분산 분석 결과

고가의 투명 전극 필름을 고려하여 많은 실험을 해야 하나 양산 설비에서 테스트하는 경우 원재료, 시간 등의 경제적 손실을 감안 위에서 도출된 보호 필름 공정 최적화의 데이터를 6시그마의 실험 계획법으로 분석하여 결정된 변수가 최적화임을 검증하고자 하였다. 즉, 중요한 인자라고 지정된 코팅 두께 (2 μm), 라인스피드 (50 m/min) 그리고 건조 온도의 온도 등의 조건들이 최적 인자를 검증하고자 하였다.

표 6의 조건으로 각각 5회씩 테스트 한 peel force 결과를 표 7에 정리하여 나타내었다.

Table 6. Definition of process parameters in experimental design.

Case no.	Coating thickness (μm)
A1	$\leq 1 \mu\text{m}$
A2	2 μm
A3	3 μm
Case no.	Line speed (m/min)
B1	50
B2	60
Case no.	Dry chamber ($^{\circ}\text{C}$)
C1	60/70/75/80/75/60
C2	60/70/75/80/80/60

Table 7. Peel force as a function of process parameters.

Case	Peel force (gf/25 mm)											
	A1			A2			A3					
B1	C1	n=1	4.8	C1	n=1	16.1	C1	n=1	25.7			
		n=2	5.3		n=2	16.7		n=2	26.4			
		n=3	3.5		n=3	15.8		n=3	23.6			
		n=4	5.6		n=4	16.2		n=4	28.1			
		n=5	3.9		n=5	16.5		n=5	27.7			
		Aver.	4.6		Aver.	16.3		Aver.	26.3			
	STDEV	0.90	STDEV	0.35	STDEV	1.79						
	C2	n=1	3.2	C2	n=1	14.3	C2	n=1	24.3			
		n=2	3.4		n=2	13.8		n=2	23.8			
		n=3	2.8		n=3	12.6		n=3	22.8			
		n=4	4.4		n=4	13.1		n=4	23.1			
		n=5	3.1		n=5	14.8		n=5	22.9			
		Aver.	3.4		Aver.	13.7		Aver.	23.4			
		STDEV	0.61		STDEV	0.89		STDEV	0.65			
		B2	C1		n=1	5.3		C1	n=1	17.3	C1	n=1
n=2					3.2	n=2			16.8	n=2		26.4
n=3	2.8			n=3	18.7	n=3	23.6					
n=4	6.3			n=4	16.7	n=4	28.1					
n=5	5.2			n=5	15.9	n=5	27.7					
Aver.	4.6			Aver.	17.1	Aver.	26.3					
STDEV	1.49		STDEV	1.04	STDEV	1.79						
C2	n=1		4.8	C2	n=1	15.9	C2	n=1	31.7			
	n=2		3.9		n=2	13.2		n=2	26.7			
	n=3		2.3		n=3	15.8		n=3	28.1			
	n=4		4.3		n=4	14.9		n=4	27.6			
	n=5		4.8		n=5	12.7		n=5	24.2			
	Aver.		4.0		Aver.	14.5		Aver.	27.7			
	STDEV		1.03		STDEV	1.48		STDEV	2.71			

Table 8. ANOVA table, x=peel force.

ANOVA: x vs. A, B, C

Factor	Type	Level	Value
A	Fixed	3	1, 2, 3
B	Fixed	2	1, 2
C	Fixed	2	1, 2

Table 9. Experimental analysis for peel force, x.

Factor	DF	SS	MS	F	P
A	2	4738.90	2369.45	1244.57	0.000
B	1	17.39	17.39	9.13	0.004
C	1	29.82	29.82	15.66	0.000
A*B	2	9.13	4.57	2.40	0.102
A*C	2	9.95	4.97	2.61	0.084
B*C	1	10.17	10.17	5.34	0.025
A*B*C	2	13.34	6.67	3.50	0.038
Bias	48	91.38	1.90		
Total	59	4920.09			

Table 10. Experimental analysis for peel force, x. 90% confidence interval.

A	B	C	Point	Min.	Max.
			Estimated Value		
1	1	1	4.6	3.6	5.7
1	1	2	3.4	2.3	4.4
1	2	1	4.6	3.5	5.6
1	2	2	4.0	3.0	5.1
2	1	1	16.3	15.2	17.3
2	1	2	13.7	12.7	14.8
2	2	1	17.1	16.0	18.1
2	2	2	14.5	13.5	15.5
3	1	1	26.3	25.3	27.3
3	1	2	23.4	22.3	24.4
3	2	1	26.3	25.3	27.3
3	2	2	27.7	26.6	28.7

표 8과 같이 반복 3원 배치법 (ABC)으로 미니탭을 활용하여 표 9와 같이 통계량 P값을 구하여 유의한가를 판단하였다.

위 표 9에 의하면, P값이 적을수록 인자영향이 아주 크고, 10% 이하이면 영향이 있을 뿐만 아니라 교호작용도 존재한다. 또한 F값이 클수록 인자 또는 수준 간의 변동이 크다고 할 수 있다. 분산 분석 결과 인자 A, B, C 모두 매우 유의하다는 것을 알 수 있다. 교호작용을 보면 B*C, A*B*C가 유의수준 5%에서 유의하고, A*C는 유의수준 10%에서 유의하며, A*B도 다소 유의하다는 것을 알 수 있다. 위 결과에 의하면 전체 요인

이 점착력에 영향을 미치는 인자인 것으로 판단된다. 전체 요인이 점착력에 영향을 주고 있다고 판단해서 각 수준별 모평균을 추정하였다.

각 인자 수준별 또는 공정조건별 peel force의 모평균을 추정하기 위해 다음 식을 활용하였다.

- 점추정값 (point estimated value) 및 90% 신뢰 구간 추정

$$\text{점추정값} : \bar{x}_{ijk} \quad (1)$$

$$\text{신뢰구간} : \bar{x}_{ijk} \pm t_{\alpha/2}(\phi_E) \sqrt{\frac{V_E}{r}} \quad (2)$$

ϕ_E = 변동오차
 V_E = 제곱의 평균오차
 r = 반복회수
 $t_{\alpha/2}$ = 신뢰구간

r은 반복 5회로 결과는 다음 표 10과 같다.

3.4 최적 조건 결정

점착력 범위가 15±5 gf/25 mm라 가정하고, 점착력의 목표값이 15라면 표 10에서 알 수 있듯이 최적 조건은 A2B1C1, A2B2C2가 된다. 추가 시험을 통해 위 두 조건에서 충분한 시료(30개 이상)를 시험하고, 두 결과를 비교/검토(평균, 산포, 경제성 등)하여 최종 공정조건을 결정할 수도 있다. 또한 인자 각 수준 조건별 산포(표준편차)에 대한 분산 분석을 수행하였다. 각 공정 조건별(ABC별) 어느 조건에서 산포가 가장 적은지 알아보기 위해 표 11 및 12와 같이 산포에 대한 분산 분석이 필요하다.

Table 11. Experimental analysis for peel force standard deviation.

Factor	A1	A2	A3
B1C1	0.90	0.35	1.79
B1C2	0.61	0.89	0.65
B2C1	1.49	1.04	1.79
B2C2	1.03	1.48	2.71

Table 12. ANOVA vs. A, B, C.

Factor	Type	Level	Value
A	Fixed	3	1, 2, 3
B	Fixed	2	1, 2
C	Fixed	2	1, 2

Table 13. Experimental design analysis for standard deviation.

Factor	DF	SS	MS	F	P
A	2	1.5545	0.7772	1.93	0.341
B	1	1.5769	1.5769	3.92	0.186
C	1	0.0000	0.0000	0.00	0.997
A*B	2	0.1486	0.0743	0.18	0.844
A*C	2	0.3928	0.1964	0.49	0.672
B*C	1	0.2670	0.2670	0.66	0.501
Bias	2	0.8036	0.4018		
Total	11	4.7434			

1원배치법으로 미니탭을 활용하여 표 13과 같이 통계량 P값을 구하였다. P값이 10%보다 작으면 유의차가 있고, 10% 이상이면 유의차가 없다.

표 13에 의하면 모든 요인이 유의하지 않다. 즉 산포에 차이가 없다는 것을 알 수 있다. Peel force X의 공정평균(μ)과 표준편차(σ) 추정값(분산분석 결과)이 각각 μ=x_{ijk}, σ=√V_e가 되며 따라서 대부분(99.73%)의 X값이 포함되는 범위는 μ±3 σ에서 μ, σ의 추정값을 대입하여

$$\bar{x}_{ijk} \pm 3\sqrt{V_e} \quad (3)$$

위의 결과에 따라 최적 조건에서 peel force 값의 예상 범위는 다음과 같다. 위 분석을 토대로 최적의 공정 조건은 A2B1C1과 A2B2C2의 조건이 수립되었다.

1) A2B1C1

$$16.3 \pm 4.135 \Rightarrow (12.165, 20.435)$$

2) A2B2C2

$$14.5 \pm 4.135 \Rightarrow (10.365, 18.635)$$

따라서 A2B1C1 조건에서 생산할 경우 대부분(99.73%)의 제품의 peel force X가 12.63에서 20.435사이에 들어오게 된다는 의미이며 A2B2C2도 같은 방식으로 해석된다. A2B1C1(2 μm 코팅 두께, 50 m/min. 라인스피드, 60/70/75/80/75/60°C의 건조오븐 조건)에 비해 A2B2C2(2 μm 코팅 두께, 60 m/min. 라인스피드, 60/70/75/80/80/60°C의 건조오븐 조건) 조건이 라인스피드를 고려하면 공정상 유리할 수 있으나 건조오븐의 온도가 높은 상태에서 코팅 속도가 너무 빠른 경우의 리스크가 존재하여 A2B1C1가 최적의 공정조건으로 결정하였다.

4. 결론

투명전도성필름의 주요 소재인 ITO를 대체하기 위해 최근 새로운 소재가 R2R공정으로 제조되고 있다. AN-TCF와 같이 고가의 투명전도성 필름의 경우 나노 실버가 기재에서 돌출되어 있어 단차가 존재하고, 나노 실버와 PET의 물성 차이가 존재하여 이를 동시에 만족하는 보호필름의 개발이 매우 중요하다. 이에 대한 보호필름의 개발을 위해 적합한 점착제를 개발 합성하였고, 양산 코터를 이용하여 최적화된 공정 조건으로 생산된 보호필름의 물성 평가를 진행하였다. AN-TCF의 신뢰성을 보증하기 위해서 보호필름의 점착력을 실험 계획법을 도입하여 평가하였다. 평가 결과 상업적 코터를 활용하여 최적화한 공정조건이 실험 계획법에 의한 검증을 통해 체계적으로 확립되었다. 고가의 투명전도성필름에 최적화한 기능성(점착력, 내열성, 면저항 유지) 보호필름이 성공적으로 개발되었고 현재 상업적 매출을 기록 중이다.

감사의 글

이 논문에 도움을 준 주식회사 세일하이텍 생산설비 공정관리자와 연구소 임직원에게 감사드립니다. 본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원의 기업연계형 연구개발 인력양성사업(G02N03620000901)의 지원을 받아 수행한 연구과제의 결과입니다.

REFERENCES

- [1] V. Subramanian, in *Inkjet-Based Micromanufacturing* (ed. J. P. Korvink, P. J. Smith, D. Y. Shin), (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2012) p. 313-329. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527647101.ch19>]
- [2] S. Park, M. Vosguerichiant, and Z. Bao, *Nanoscale*, **5**, 1727 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3nr33560g>]
- [3] G. Cummins and M.P.Y. Desmulliez, *Circuit World*, **38**, 193 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1108/03056121211280413>]
- [4] A. Sridhar, T. Blaudeck, and R. R. Baumann, *Mater. Matters*, **6**, 1 (2011).
- [5] M. M. Nir, D. Zamir, I. Haymov, L. Ben-Asher, O. Cohen, B. Faulkner, and F. De La Vega, in *Chemistry of Inkjet Inks* (ed. S. Magdassi), *World Scientific* (New Jersey, London, Singapore, 2010) p. 225-254.
- [6] A. Kamyshny, J. Steinke, and S. Magdassi, *Open Appl. Phys. J.*, **4**, 19 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.2174/1874183501104010019>]
- [7] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, and G. E. Jabbour, *Adv. Mater.*, **22**, 673 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200901141>]
- [8] J. Perelaer and U. S. Schubert, in *Inkjet-Based Micromanufacturing* (ed. J. P. Korvink, P. J. Smith, D. Y. Shin) (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2012) p. 347-364. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527647101.ch21>]
- [9] C. H. Kim, J. Jo, and S. H. Lee, *Rev. Sci. Instrum.*, **83**, 65001 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4726018>]
- [10] F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 394 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.004>]
- [11] R. R. Søndergaard, M. Hosel, D. Angmo, T. Larsen-Olsen, and F. C. Krebs, *Mater. Today*, **15**, 36 (2012). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70019-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70019-6)]
- [12] *Korea Patent 10-1300442*, Simanaotech Israel Ltd. (2013).
- [13] *Korea Patent 10-1234881*, Simanaotech Israel Ltd. (2013).
- [14] C. Creton and L. Leibler, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **34**, 545 (1996). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199602\)34:3<545::AID-POLB13>3.0.CO;2-I](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199602)34:3<545::AID-POLB13>3.0.CO;2-I)]
- [15] P. M. McGuiggana, A. Chicheb, J. J. Fillibenc, and D. J. Yarussod, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **28**, 185 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2007.05.004>]
- [16] Y. Kano and S. Akiyama, *Polymer*, **37**, 4497 (1996). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00298-4](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(96)00298-4)]
- [17] Y. Kano and S. Akiyama, and T. Kasemura, *Int. J. Adhesion Adhesives*, **17**, 207 (1997). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7496\(97\)00003-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7496(97)00003-1)]
- [18] Testing Methods of Pressure Sensitive Adhesive Tapes and Sheets, *KS T 1028* (2009).
- [19] Testing Methods of Pressure Sensitive Adhesive Tapes and Sheets, *KS B 2001* (2009).
- [20] Testing Methods of Pressure Sensitive Adhesive Tapes and Sheets, *KS D 3698* (2009).