



저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

신축성 필름용 전극형성을 위한
스크린인쇄용 Carbon Paste의 제조
및 물성 연구



2014년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

인 쇄 공 학 과

이 호 상

공 학 석 사 학 위 논 문

신축성 필름용 전극형성을 위한
스크린인쇄용 Carbon Paste의 제조
및 물성 연구

지도교수 남 수 용

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2014년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

인 쇄 공 학 과

이 호 상

이호상의 공학석사 학위논문을 인준함.

2014년 8월 22일



주 심 공학박사 안 석 출 (인)

위 원 이학박사 김 영 배 (인)

위 원 공학박사 남 수 용 (인)

목 차

목차	i
List of figures	iv
List of tables	vi
Abstract	vii
I. 서 론	1
II. 이 론	4
1. 전도성 카본블랙	4
2. 전도성 파우더의 전도성 발현 패스	7
3. 입자 분산 기술	8
가. 안료 입자의 분산 이론	8
나. 안료의 분산과 상호작용	11
다. 카본 파우더의 분산	12
4. 레올로지	13
가. 점도	13
나. 점탄성	15
다. 요변성 (Thixotropy)	17
5. 스크린 인쇄 기술	19
6. 전도성 페이스트	22
가. 전도성 필러(Conductive filler)	24

나. 바인더(Binder)	25
다. Percolation point와 percolation curve	25
III. 실험	27
1. 카본 페이스트	27
가. 재료	27
나. 실험방법	29
(1) 카본 페이스트의 구성	29
(2) 인쇄피막의 접착력 시험	32
(3) 카본 페이스트의 제조 방법	33
(3) 스크린 인쇄 조건 및 건조조건	34
다. 측정 및 분석	35
IV. 결과 및 고찰	36
1. 접착력 시험 (3M 610 tape)	36
가. 분산제의 종류에 따른 접착력시험 (XC-72)	36
나. Binder의 증가량에 따른 접착력시험 (XC-72)	37
다. Carbon의 종류에 따른 접착력시험 (XC-72, MAX)	37
라. 분산제양의 증가에 의한 접착력의 차이 (MAX)	38
2. 레오로지 특성 분석	39
가. 분산제의 종류에 따른 레오로지 특성 분석 (XC-72)	39
나. 바인더 증가량에 따른 레오로지 특성 분석 (XC-72)	41
다. Carbon의 종류에 따른 레오로지 특성 분석 (XC-72, MAX)	43
다. 분산제 양의 증가에 따른 레오로지 특성 분석 (MAX)	45
3. 전도성 특성 분석	47

V. 결 론	49
참고문헌	51



List of Figures

- Figure 1. Structure of conductive carbon-black
- Figure 2. Surface functional group of conductive carbon-black
- Figure 3. Potential energy curve by distance between particles.
- Figure. 4. Three step of dispersion process.
- Figure 5. Shear stress - shear rate curve
- Figure 6. Resist movement during the rolling.
- Figure 7. Mechanism of plate separation.
- Figure 8. Percolation point and percolation curve.
- Figure 9. SEM image of carbon particles : (a) micro size particles, (b)
nano size particles
- Figure 10. SEM image of graphite particles
- Figure 11. MAX carbon particles size.
- Figure 12. Pill off test. (3M 610 tape)
- Figure 13. Manufacture of carbon paste.
- Figure 14. Image of screen printing machine.
- Figure 15. Image of screen plate mesh.
- Figure 16. Adhesion test by dispersion agent. (3M tape side)
- Figure 17. Adhesion test by increase of binder. (3M tape side)
- Figure 18. Adhesion test by carbon powder type(3M tape side)
- Figure 19. Adhesion test by increase of dispersion agent. (3M tape

side)

Figure 20. Adhesion test by increase of dispersion agent.

(urethane film side)

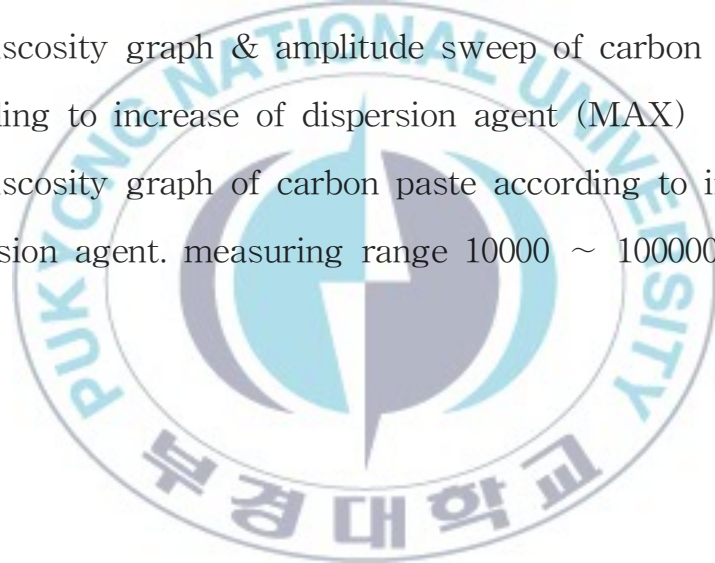
Figure 21. Viscosity graph & amplitude sweep of nano carbon paste according to dispersion agent type

Figure 22. Viscosity graph & amplitude sweep of nano carbon paste according to increase of binder

Figure 23. Viscosity graph & amplitude sweep of carbon paste according to powder type

Figure 24. Viscosity graph & amplitude sweep of carbon paste according to increase of dispersion agent (MAX)

Figure 25. Viscosity graph of carbon paste according to increase of dispersion agent. measuring range 10000 ~ 1000000



List of Tables

Table 1. The type of conductive paste

Table 2. Formulation by nano-size carbon (with dispersion agent)

Table 3. Formulation by Binder increase

Table 4. Formulation by carbon type

Table 5. Formulation by increase of dispersion agent

Table 6. Screen printing condition

Table 7. Thixotropy index of Paste 1~3 by dispersion agent

Table 8. Thixotropy index of Paste 1~3 by increase of binder

Table 9. Thixotropy index of Paste 1~3 by powder type

Table 10. Sheet resistance of carbon paste by experiment (Table 2~5)

A study of Carbon paste for elastomer film electrode on Screen Printing type Manufacture and Properties

Ho Sang Lee

*Dept. of Printing Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

For an alternative method technology of the etching method and the vapor deposition, the technology of the printed electronics is used in various fields such as a display, a semiconductor and RFID.

The printing method has many advantages which existing methods don't have like the possibility of patterns of a thin film, forming the micro patterns, increasing the productivity and decreasing the toxic substance by the continuous production of the product.

Therefore, the industry of the printed element is highly growing. The contact formation through a method of a screen printing forms the thick film compared to other printing methods and can do the printing process continuously. The conductive paste which is used in the printing method shows shear thinning and the characteristic of the

paste rheology can be the standard to evaluate the paste.

In this paper, the researched conductivity carbon paste is made for the screen printing and its purpose is to make the carbon paste which has the excellent conductivity and adhesion for the flexible film which is used for Haptic Actuator. Also, another goal is that the printing film is not taken off and to play a role as the electrode when the modification of the film occurs.

As the way to evaluate, the state of paste was evaluated when viscosity, G' (storage modulus) and G'' (loss modulus) were printed using Rheometer and according to the ratio of the dispersant, how the electrical conductivity and the adhesion change was also evaluated through testing the adhesion and the electrical conductivity using the dispersant. Also, when doing the screen printing in accordance with the size, the form and the characteristic of the particle of powder, the flow characteristic, and the weatherproof and the conductivity which can be gained after the dehydrating process were evaluated.

I. 서 론

최근 인쇄 전자 기술의 급격한 성장으로 인하여 인쇄 전자 기술의 다양한 응용분야까지 함께 성장하고 있다. 인쇄전자 기술은 RFID(radio frequency identification), 플렉서블 디스플레이 등 다양한 분야에 활용된다고 알려졌다. 기술적으로 보면 인쇄전자는 기존 반도체 공정인 에칭(etching) 대신할 수 있는 기술로 전자회로를 종이에 인쇄하듯이 제조하는 방식을 사용한다. 바로 이 기술이 태양전지, RFID, 디스플레이 등 다양한 소자를 생산하는데 적용되는 것이다.¹⁾

박막의 패턴과 roll-to-roll, 미세패턴의 구현 가능성, 친환경적인 공정 등 다양한 인쇄 기술의 장점으로 인하여 기존에 사용하던 포토리소그래피 공정에서 그라비아 오프셋, 스크린 인쇄, 리버스 오프셋 등 다양한 인쇄 공정의 방식으로 전환이 되고 있다.

기존의 포토리소그래피 공정은 고온의 공정이 필요하므로 피 인쇄체의 선정에서 한계를 가지고 있으나 인쇄 기술은 재료의 구성에 따라 저온의 공정이 가능하므로 유연한 소재에 적용이 가능하다는 장점이 있다.

그리고 차세대 디스플레이인 플렉시블, 웨어러블, 그리고 커브드 디스플레이는 유연하고 휘어짐이 가능한 플라스틱이나 필름을 기판으로 채택하고 있어 저온공정이 가능한 인쇄공정이 절실히 필요하며, 인쇄전자산업 분야에서 중국과 유럽의 급속한 성장으로 인해 원재료 절감 및 대량생산으로 가격경쟁에서 유리한 위치를 차지하기 위해 인쇄공정은 더욱 더 주목받고 있다.

인쇄 전자용 소재는 특수한 목적을 가진 파우더를 이용하여 다양한 인쇄 방식에 알맞게 사용할 수 있는 전반적인 재료를 의미한다.

페이스트는 목적에 따라 다양한 종류의 파우더를 사용하는데 그 파우더의 명칭에 따라 페이스트의 명칭이 결정되며 카본페이스트²⁾, 실버페이스트, 니켈페이스트, 솔더페이스트, 구리페이스트, 주석페이스트등 다양한 종류의 페이스트가 있으며 각각의 파우더는 입자의 크기와 모양, 비중, 흡유량 등 다양한 조건에 따라서 전체 페이스트에 들어가는 파우더의 양 및 레올로지적 특성이 달라진다. 이러한 재료를 이용하여 전도성 잉크 또는 페이스트 제조에는 다양한 평가방식이 도입된다.

현재까지는 스크린 인쇄⁵⁾와 관련하여 페이스트의 레올로지적 특성이 어떠한 시점에서 인쇄가 잘 이루어진다는 정량적인 기준이 존재하지 않고 오로지 작업자의 기준과 완성된 인쇄물의 상태로 평가가 이루어졌고 기본 재료의 종류에 따라 요구되는 인쇄의 조건들이 다양하게 변화하였으므로 이러한 문제점을 해결할 필요가 있다.

본 연구의 카본페이스트는 핸드폰에 진동을 발생시키는 Electro-Active Polymer Actuators (EAPA) 식의 Haptic⁴⁾ actuator를 제조하는 재료로써 사용된다. 촉감 (Haptic)은 단순히 입력에 대한 대응을 한다는 것뿐만 아니라 다양한 동작에 대한 반응을 제공할 수 있다는 점에서 그 기술 및 기능이 부각되고 있으며 사용자가 입력한 반응에 대한 즉각적인 반응을 일으킬 수 있는 빠른 반응속도의 진동발생을 요구하게 되었다. 따라서 기존에 사용하던 진동모터의 방식이 아닌 EAPA를 활용한 Haptic actuator의 필요성이 요구되고 있다. EAPA 방식의 actuator 는 신축성을 가진 유연성 필름위에 유연한 전극을 형성하고 양 단자에 전계를 걸면 elastomer 인 필름이 수축 팽창하면서 진동을 발생시킨다. 이 방식에 인쇄를 접목시키면서 인쇄방식에 적합한 전도성을 가진 카본페이스트가 필요로 하게 되었다. 인쇄방식을 사용할 때의 가장 큰 장점은 일반적인 도포방식에 비하여 친환경적이며 생산성이 매우 높고 재료의 낭비가 없으며 미세한 선

폭의 프린팅을 구현할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는 유연성 있는 우레탄 필름에 카본페이스트를 스크린 인쇄로 인쇄하였을 때에 인쇄성이 우수하고, 접착력이 우수하며 전도성이 우수한 카본페이스트를 개발하고자 하였다.



II. 이 론

1. 전도성 카본블랙

전도성 카본블랙은 현재 다양한 분야에서 응용되고 있다. 단가가 저렴하고 생산성이 우수하며 페타이어나 일상생활에 쓰이는 고무재질의 물질을 재활용하여 생산하기도 한다. 인쇄전자산업에 있어서 카본블랙은 본 논문의 목적인 EAPA 방식의 Haptic actuator 용 전극에 사용될 뿐만 아니라 면상발열체, 선박용 도료 등에 사용될 수 있으며 현재 전극용으로 많이 사용되고 있는 실버페이스트의 첨가제로써 유동성 조절, 반사율 조절, 패턴의 샤프니스 향상의 목적으로도 사용될 수 있다.

축합 벤젠환의 π 전자의 이동에 의해 전도성을 발현하는 물질로, 그 구조는 Figure 1 과 같이 상당히 복잡하다. 먼저 축합 벤젠환이 결정자로서 배열하여, 그 결정자가 집합하여 일차 입자를 형성하고, 일차 입자가 응축하는 것에 의해 응집된 구조를 취하고 있다. 대부분의 카본블랙은 기름이나 가스의 연소열로 원료 탄화수소를 열 분해시켜 생성하는 용광로 법에 의해 제조되고 있으며, 그 외 아세틸렌 가스를 1800 °C의 고온의 분해 소성로에 통과시켜 연속 반응에 의해 카본블랙을 제조하는 Acetylene 블랙과 중질 기름의 가스화 프로세스에 의해 제조되는 Ketjenblack 블랙등이 있다.

전도성 카본블랙의 물성을 좌우하는 3대 특성으로는 입자경, 구조, 입자 표면의 물리화학적 성질을 들 수 있는데 이러한 특성들을 조합함으로써 카본블랙의 보강성, 흑색도, 점도, 분산성, 전기 전도성 등 대부분의 성능

을 결정할 수 있다. 먼저 입자경은 대부분이 10~100 nm 범위에 있고, 제조 시 소성로 내의 전체 영역이 균일하게 설계되어 있지만, 원료유(기름)의 분무경이나 온도 분포, 반응시간 분포 등에 의해 입자경도 분포를 갖게 되고, 작은 입자경일수록 좁은 입도 분포를 형성한다. 일반적으로 일차 입자경이 작을수록 비표면적이 증가하므로 카본블랙의 전기 전도성은 우수하지만, 페이스트 제조 시 분산 특성이 떨어지고 점도가 증가되는 단점이 있다.

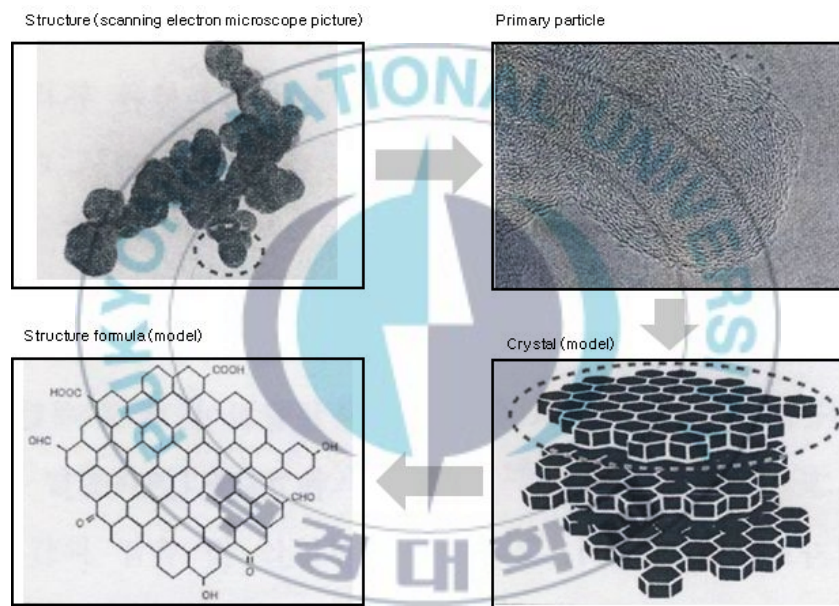


Figure 1. Structure of conductive carbon-black

구조는 연속적으로 융착한 1차 응집체와 Van der Waals력의 상호작용에 의한 2차 응집체로부터 이루어지며 분산 특성과, 점도, 전기 전도성 등에 큰 영향을 미치는 중요한 인자이다. 일반적으로 카본블랙의 구조가 발달할수록 파우더간의 가교 구조를 만들기 쉬워 전도성은 향상되지만, 고분자나 용제를 흡착, 보호 유지하기 위해 페이스트의 점도가 높게 된다면

는 단점이 있다.

카본블랙 입자의 표면 성질은 카본블랙이 주성분인 탄소 이외에 일반적으로 0.2~1%의 수소와 0.1~10%의 산소 그리고 0.03~0.8%의 유황을 함유하고 있어 그 성질이 매우 다양하다. 이 중 수소와 탄소는 Figure 2 와 같이 카본블랙의 입자 표면에 존재하여 카르복실기(-COOH)나 페놀성 수산기(-OH), 퀴논기(>C=O), 락톤기(-C(=O)-O) 등과 같은 산소 복합체로 존재하기 때문에 카본블랙 표면의 반응 활성을 높여주어 페이스트 제조시 유기 바인더의 습윤성은 좋아지지만, π 전자의 이동을 방해하는 불순물로 작용하여 전기 전도성은 떨어뜨린다.

이 외에도 카본블랙 입자는 질산이나 이산화질소, 오존 등으로 2차적 처리를 하여 표면에 산성 관능기를 적극 도입시키는 산화처리와 불활성 분위기 중에서 2,000~3,000 °C의 고온에서 처리하여 표면 관능기를 모두 제거하고 결정 성장을 재촉하는 흑연화 처리 그리고 1,000 °C 이상의 고온에서 수증기나 탄산가스와 접촉시켜 비표면적을 원래보다 10 배 이상 증가시키는 부활처리 등 다양한 표면 개질을 하여 그 특성을 변화시키고 있다. 일반적으로 카본블랙의 결정 구조가 발달하고, 표면의 불순물이 감소할수록 π 전자가 쉽게 이동할 수 있어 전도성에는 유리하지만, 유기 바인더에 대한 습윤성 및 분산 특성 그리고 분산 안정성에 대해선 좋지 않아 그 정도를 고려하여 선택할 필요가 있다.^{6~8)}

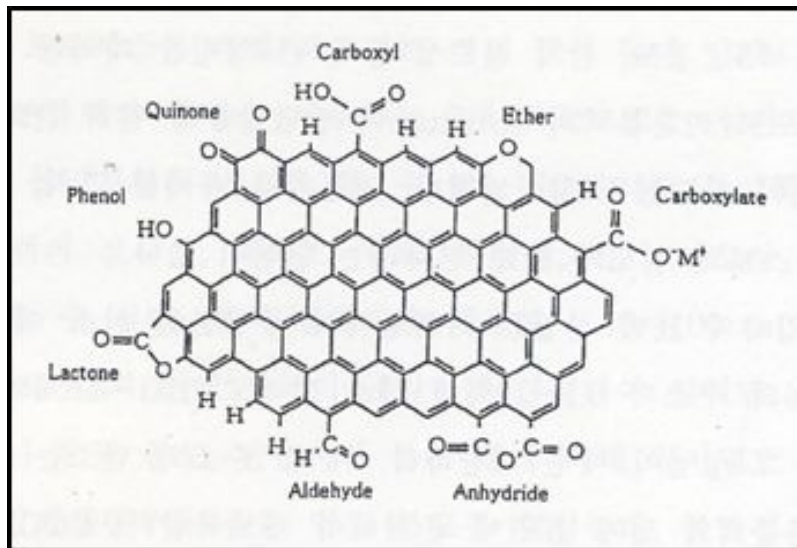


Figure 2. Surface functional group of conductive carbon-black

2. 전도성 파우더의 전도성 발현 패스

대부분의 전극용 메탈 페이스트는 현재 Ag 파우더가 주를 이루고 있으며 이러한 Ag 페이스트의 전도성 발현을 위한 도전패스 (conduction path) 형성은 Ag 파우더간의 접촉에 의하여 이루어진다. 이때 발생하는 전도성은 파우더간의 접촉에 의해서 발생하는 접촉 저항과 파우더 자체의 내부 저항에 의해 결정된다. 따라서 대부분 전도성의 향상을 위한 Ag 페이스트의 저항치는 접촉저항에 의하여 제품의 성능이 결정되며 접촉저항이 낮을수록 전기 전도도가 높아지는 결과를 가져온다. 파우더가 나노 크기로 작아질수록 페이스트의 건조 후 파우더간의 접촉하는 비표면적이 넓어지므로 전도성이 향상 되는 결과를 얻을 수 있고 하이브리드 페이스트도 파우더 간의 접촉되는 표면적을 확대시킴으로써 전도성 향상을 기대할 수 있다. 카본블랙의 도전 패스 형성은 매우 복잡하지만 일반적으로 도전 통로설과 터널효과(Tunnel Effect) 설이 있다. 도전 통로설은 구조설로도

불리우며 1930년 J. Frenkel에 의하여 제안되었다. 카본블랙은 π 전자를 풍부하게 가지고 있는 입자로부터 구성되어 있으며 그 입자들은 Figure 1에 나타난 대로 응집되어 응집체를 형성하고 있다. 이러한 구조가 폴리머 중에서 분산 매트릭스 내에 있어서 서로 연결되어 있다면 π 전자는 쉽게 이동할 수가 있어서 전도성이 발현된다는 주장이다. 또 다른 설인 터널효과설은 1957년 Polly 와 Boonstra 들에 의하여 제안되었으며 전자 점프(Jump)설이라고도 부른다. 비교적 구조가 발달한 카본블랙들과 그렇지 않은 카본블랙에 대한 배합량 조절을 통하여 입자간의 거리와 저항과의 관계를 연구함으로써 제안된 설로써 저항의 변화는 카본블랙 구조의 크기와는 상관없이 입자간 거리에 의하여 영향을 받는다고 주장하는 설이다. 즉 분산된 입자들 사이에서 π 전자가 점프하는 것에 의하여 발생하는 “터널효과”로 전기전도성이 발현된다고 말하고 있다.⁶⁾

3. 입자 분산 기술

가. 안료 입자의 분산 이론

안료입자의 분산은 페이스트의 여러 부분에서 매우 긴밀하게 작용한다. 특히 카본페이스트의 경우에는 Ag 와 Al 등의 금속 무기안료에 비하여 흡유량이 크고 입자의 크기가 작으며 다공성이기 때문에 입자간의 인력에 의하여 서로 응집이 강하게 일어난다. 이러한 응집현상은 페이스트를 제조할 때와 제조한 페이스트를 인쇄할 때에 다양한 장애를 일으킬 수가 있다. 안료의 분산기술은 입자들을 비히클 속에서 서로 뭉치지 않도록 하는 기술을 의미한다. DLVO(Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) 이론에 의하면 입자간에 작용하는 Van der Waals 인력과 전기 이중층의 중첩에

의한 척력의 균형에 의해 분산의 안정성이 결정된다는 것을 알려준다. 즉 입자간 상호작용의 총 포텐셜 에너지는 V_T 는 다음 식으로 표시된다.

$$V_T = V_A + V_R \quad (2.1)$$

V_A 는 Van der Walls 인력에 의한 포텐셜 에너지, V_R 은 전기적 척력 포텐셜 에너지 이다. 이들의 포텐셜 에너지는 입자간의 거리에 대하여 Figure 3과 같은 곡선이 된다. V_A 는 입자 간의 거리가 짧아짐에 따라 급격히 증가하며, V_R 은 입자 표면으로 멀어지면서 천천히 감소한다. 매우 가까운 거리에서는 척력이 급격히 증가하며 이것은 2개의 입자를 구성하는 원자 구름에 의한 척력이기 때문에 Born 척력이라 한다. 이들의 포텐셜 에너지를 합한 총 포텐셜 에너지 곡선이 최대값을 갖는 경우 입자가 근접하여 접합하기 위해서는 이 포텐셜 에너지 장벽을 넘어야만 한다. 즉 V_{max} 는 입자가 응집하기 위한 활성화 에너지이다. 따라서 포텐셜 에너지 곡선의 형태에서 분산의 안정화를 위해서는 2가지 방법이 요구된다. 첫째는 에너지 장벽 자체를 높이는 것이며 다른 하나는 입자들이 서로 Van der Walls 인력 내에 접근하지 못하게 막는 것이다. 에너지 장벽을 높이는 것은 전기 이중층에 의해 반발력을 크게 하는 것이고 후자는 입체 장애 효과에 의한 것이다.^{10~14)}

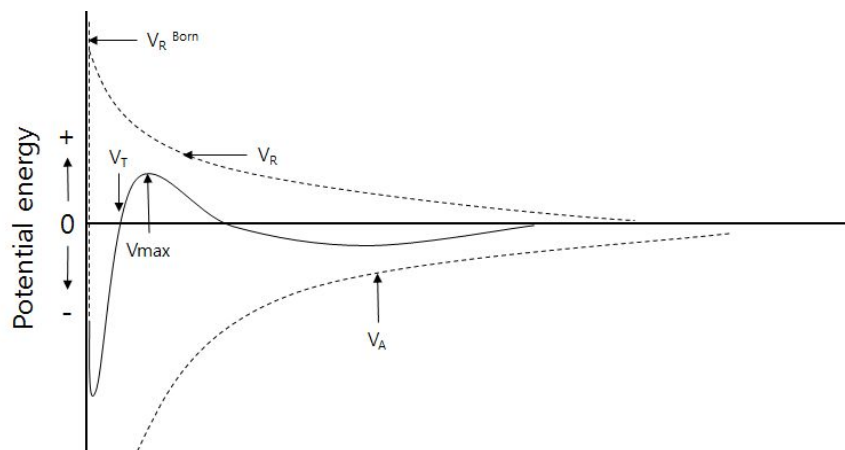


Figure 3. Potential energy curve by distance between particles.

전기 이중층에 따른 반발력을 이용한 분산방식은 계면활성제와 같은 첨가제를 이용하여 정전기적 반발력을 형성하여 입자끼리 응집을 하지 못하도록 하는 방식으로써 주로 에멀전 타입이나 수성 타입에 적용된다. 가지 사슬에 다량의 전하를 갖는 고분자 물질인 다전해물질(polyelectrolyte)가 안료 표면에 흡착되면 자신의 전하를 안료 표면으로 이동시켜서 정전기적 반발력을 일으켜 동일 전하를 가진 안료 간의 응집현상을 감소시켜 분산 상태를 안정화 시키는 방식이다.

입체장애 효과(steric hindrance)방식의 분산제는 안료와 친화력을 가지고 있는 관능기를 가지고 있어 그 특성에 따라 안료 표면에 지속적으로 흡착하게 된다. 그리고 수지와의 사용성이 좋은 사슬 부분은 길게 늘어뜨려지게 되는데 이를 입체장애 효과 또는 균질 안정화(entropic stabilization) 라고 한다. 분산제의 고분자 부분과 수지의 고분자가 상호 작용하여 안료 주변을 두텁게 보호함으로써 안정화를 더욱 강하게 하는 방식이며 이 방식은 유용성 타입과 용매를 일부 사용하는 수용성 타입에 사용된다.

나. 안료의 분산과 상호작용

안료의 응집을 막기 위한 분산 방식은 Figure 4 와 같다. 안료가 용제 및 바인더에 젖어드는 습윤(wetting) 공정과 물리적인 힘을 가하여 안료 입자들이 균일하게 페이스트 전체에 분산되도록 도와주는 분쇄(Grinding) 과정 그리고 분산된 입자들의 재 응집을 막아주는 안정화(Stabilization)의 과정으로 이루어진다. 안료의 습윤 공정은 파우더의 모양과 비중, 표면의 성질과 바인더에 혼합이 되었을 때에 파우더에 흡착된 공기량과 연관되어 있으며 습윤 공정이 잘 이루어졌을 때에 분쇄과정에서 적은 에너지로 좋은 분산성을 확보할 수 있다.



Figure. 4. Three step of dispersion process.

분쇄 공정에서는 다양한 방식의 분쇄 공정이 있으며 페이스트 제조 시에 인쇄하고자 하는 방식에 따라 요구하는 페이스트의 인쇄적성이 다양하게 요구되므로 각 인쇄방식에 알맞은 분쇄공정이 필요하다. 분쇄 공정에는

볼밀(ball-mill), 비즈밀(beads-mil), 3-롤밀(3-roll-mill), 초음파 분산 등이 있으며 분쇄공정을 통해 응집된 파우더가 깨어지면 분산제가 파우더의 표면에 붙어서 재 응집을 방해하게 된다. 이렇게 분산된 입자들은 바인더에 해리되어 있는 분산제에 의해서 안정화과정을 거치게 되는데 파우더 입자에 분산제가 붙어있다고 하더라도 파우더의 모양과 특성에 따라서 용제 또는 바인더가 침투하는 시간이 차이가 나기 때문에 실제로 페이스트를 제조한 직후 점도를 측정하였을 때에 비하여 하루정도의 시간이 지난 이후에 점도를 측정하였을 때에 대부분의 페이스트에서 점도가 올라가는 경향으로 이 사실을 알 수 있다.

다. 카본 파우더의 분산

전도성 카본블랙은 카본블랙의 구조가 더 이상 미세화 할 수 없는 최소 단위로써 카본블랙의 분산은 일차 입자의 집합체인 구조단위까지 분쇄하여 그 상태를 안정적으로 유지하는 공정이다. 고분자 재료 내에서 분산된 카본블랙은 응집체로 존재하는 경우, 분산이 진행하여 구조끼리 Van der Waals력에 의해 결합하여 구조체(agglomerate)로 존재하는 경우, Structure 까지 완전히 분산되어 있는 경우로 구별되며 이 분산 상태는 전도성이나 인쇄적성 등 페이스트의 물성에 많은 영향을 끼친다. 또한 응집체는 도전 회로 형성에 관여할 수 없기 때문에 분산의 정도에 따라서 전도성의 정도가 구별된다. 그러나 카본 블랙이 과도하게 분산되었을 경우에 도전회로를 형성할 수 있는 카본블랙의 망목 구조가 파괴되고 고분자 수지가 카본블랙을 완전히 에워싸게 됨에 따라 페이스트의 작업성은 좋으나 도전회로 형성은 어렵게 된다.^{6), 13), 14)}

4. 레올로지

가. 점도

유체에서의 점도에는 크게 전단점도와 신장점도가 있다. 전단점도란 유체가 전단에 의해 흐를 때 이 흐름에 대해 느끼는 저항을 의미한다. 예를 들어 고정된 평판 위에 유체가 있고 그 위에 또 다른 평판이 있다고 가정했을 때, 위쪽 평판이 정해진 속도로 움직일 때 유체는 흘러가게 될 것이다. 이때, 평판에 작용된 응력은 다음과 같다.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (F : \text{위판을 당기는 힘}, A : \text{평판의 면적}) \quad (4.1)$$

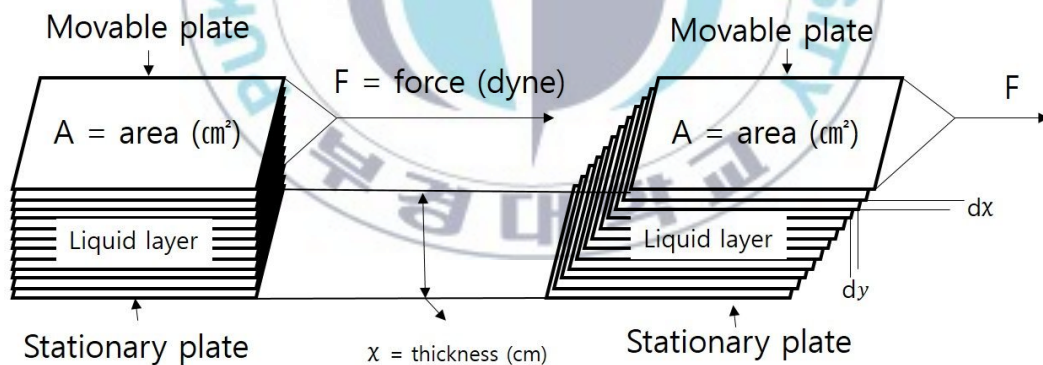


Figure 5. Shearing force mechanism

힘이 평판 바닥과 평행하게 작용되기 때문에 평판면의 방향과 힘의 방향이 수직이며 여기서 작용된 응력은 전단 응력이다. 이러한 전단응력에 의해 형성된 유체의 속도 장은 고정된 아래평판과 닿고 있는 유체의 속도가 0이고 속도 V 로 움직이는 위판과 닿고 있는 유체의 속도는 미끄럼이 없

는 경우에 V 이다. 즉 속도의 기울기가 존재하게 되는데 이를 수식으로 표현하면 다음과 같고, 이 속도 기울기를 전단속도라 정의한다.

$$\gamma = \frac{dv}{dx_2} \quad (4.2)$$

$$\gamma = \frac{V}{h} \quad (4.3)$$

여기서 h 는 두 평판 사이의 거리이고 V 는 평판의 속도이다. 만약 더 큰 힘으로 위 평판을 당기면 속도가 더 커지게 되며, 이것은 더 큰 전단응력을 가하면 전단속도가 더 커지는 것을 의미한다. 만약 전단응력과 전단속도 관계가 선형으로 비례한다면 비례상수를 도입하여 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\tau \propto \dot{\gamma} \quad (4.4)$$

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (4.5)$$

$$\tau = \eta \frac{V}{h} \quad (4.6)$$

위 식에서 알 수 있듯이 점도는 유체에 가해진 전단응력을 속도기울기로 나눈 값을 말하며 이것은 흐름에 대한 저항을 나타낸다. 점도는 아래의 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (4.7)$$

$$\eta = \frac{h}{V} \tau = \frac{h}{V} \left(\frac{F}{A} \right) \quad (4.8)$$

신장점도란 유체를 당길 때의 재료가 힘을 받아 신장되면서 흘러가는 것에 대한 저항이다. 신장점도는 고분자 성형공정 중 섬유방사 (fiber spinning)나 블로성형 (blow molding) 중에 중요하게 작용되는 물성 중 하나이다. 인쇄 공정 중에는 전단점도뿐만 아니라 신장점도도 고려되어야 할 인자이므로 매우 중요하다.

신장속도가 작은 영역에서는 신장점도가 일정하게 나타나는데 이 구간의 점도를 Trouton 점도라고 한다. Trouton 점도는 뉴턴점도와 비교했을 때 약 3배이다. 하지만 고체 질량 백분율이 높은 잉크나 페이스트에서는 맞지 않는다. 신장속도가 큰 영역에서는 신장 점도가 증가하는데 이 현상을 신장경화라고 한다. 이러한 현상은 분자배향에 의해 신장흐름의 저항이 증가해 나타나는데 이렇게 신장점도가 증가하는 정도는 재료에 따라 다르다.

유체가 신장될 때 나타나는 응력과 신장속도의 관계는 전단유동에서 살펴본 전단속도와 응력과의 관계와 같으며 아래의 식으로 나타낼 수 있다.¹⁶⁾

$$\tau \propto \dot{\epsilon} \quad (4.9)$$

$$\tau = \eta_e \dot{\epsilon} \quad (4.10)$$

나. 점탄성

소 진폭 진동 면찰에 대한 선형 점탄성 물질에 대해서 고찰해보면, 다음과 같은 변형률에 대한 식이 있다.

$$\gamma(t') = \gamma_0 \exp(i\omega t') \quad (4.11)$$

여기서, $i = \sqrt{-1}$, ω 는 주파수, γ_0 는 선형성이라는 제한요건을 만족시키는 충분히 작은 변형률의 진폭이다. 이에 상응하는 변형률 속도는 다음과 같다.

$$\gamma(t') = i\omega\gamma_0 \exp(i\omega t') \quad (4.12)$$

이 식을 일반적인 적분 방정식에 대입하면

$$\sigma(t) = i\omega\gamma_0 \exp(i\omega t) \int_0^\infty \phi(\xi) \exp(-i\omega\xi) d\xi \quad (4.13)$$

를 얻을 수 있다. 주기 면찰에서 복소 면찰 탄성률 G^* 를 정의하면 다음과 같이

$$\sigma(t) = G^*(\omega)\gamma(t) \quad (4.14)$$

가 되고 식 4.11, 4.12, 4.13, 4.14로부터

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^\infty \phi(\xi) \exp(-i\omega\xi) d\xi \quad (4.15)$$

을 얻을 수 있다. 복소 면찰 탄성률은 다음과 같이 정리하는 것이 일반적이다.

$$G^* = G' + iG'' \quad (4.16)$$

여기서 G' 과 G'' 를 각각 저장 탄성률과 손실 탄성률이라 부른다. G' 은 에너지를 잠시 저장했다가 방출하는 상태이므로 저장 탄성률 (storage modulus)이라고 부르고, G'' 는 에너지를 즉시 방출하는 성질을 갖는다고 하여 손실 탄성률 (loss modulus)이라고 부른다. 실제로 G' 는 에너지 보관의 탄성과 관련이 있고, G'' 는 에너지를 소모해 버리므로 점성과 관련이 있는 계수이다. 따라서 $\tan\delta$ 의 값은 그 물질이 얼마나 점성과 탄성에 관련 있는지를 나타낸다. 일반적인 페이스트는 초기 stress에서 G' 이 높다가 나중에는 G'' 와 역전이 되는데 이것으로 일정 stress 이상이 되면 페이스트의 성질이 바뀐다는 것을 알 수 있고 계산을 통해서 얼마 이상의 압력에서 페이스트가 점성적 성질이 강하게 되어 잘 유동하는지를 예측할 수 있다. 또한, 선형 점탄성을 특성화 하는 방법으로는 δ (손실각), G 의 관계를 나타내는 것이다. δ 와 G' , G'' 의 관계를 식 4.3에 나타내었다.^{15), 16)}

$$\tan\delta = G''/G' \quad (4.17)$$

다. 요변성 (Thixotropy)

요변성 (Thixotropy)은 그리스어에서 파생되었으며 닿으면 변하는 것을 의미한다. 유체의 거동에서 외력에 의해 점도가 감소하는 것을 말하며 인쇄, 코팅에서는 페이스트 또는 다른 재료들을 구성하는 분자들 간의 구조가 외력에 의해 느슨해지면서 붕괴되는 것을 말한다. Thixotropy 효과는 shear rate을 가하기 전이나 낮은 shear rate에서는 페이스트가 흐르지 않다가 높은 shear rate에서는 잘 흐르도록 하기 때문에 인쇄에서 매우 중요하다.¹⁷⁾ Thixotropy Index는 shear thinning 한 정도라 할 수 있다.

Shear thinning한 경향이 강할수록 앞서 설명한 shear rate을 가하기 전이나 낮은 shear rate에서는 페이스트가 흐르지 않다가 높은 shear rate에서는 잘 흐르도록 하는 특성이 강해진다. Figure 5에 newtonian flow, plastic flow, shear thinning, dilatancy 유체들에 대한 shear stress - shear rate 곡선을 나타내었다.

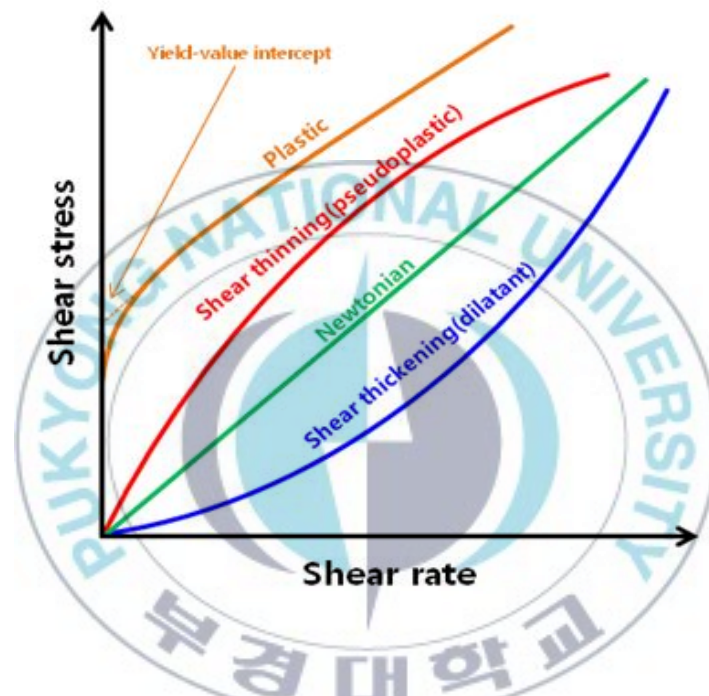


Figure 6. Shear stress - shear rate curve

대부분의 페이스트는 shear thinning한 거동을 한다. 이러한 페이스트의 shear thinning 한 유동특성을 이용하여 shear rate 가 낮을 때 높은 초기 점도를 가지고 높은 shear rate에서 낮은 점도를 가지는 실제 인쇄시에 유동성이 좋으며 인쇄된 후에는 빠르게 탄성이 있는 상태로 돌아갈 수 있어서 높은 피막 형성이 가능한 스크린 인쇄용 카본페이스트를 제조 하는 것을 목표로 하였다.

5. 스크린 인쇄 기술

스크린 인쇄는 스크린판의 오프닝을 통해서 관상의 잉크를 스퀴지로 밀어내어 피인쇄체에 잉크를 전이시키는 방식이다. 단지 스크린판의 오프닝을 통과하는 것이기 때문에 저점도 페이스트부터 고점도 페이스트 까지 다양한 잉크의 종류를 적용할 수 있다. 제판면에서는 기본적으로 유연성이 있는 망사와 감광성 유제로 구성되어있고 인쇄는 고무 스퀴지에 의해 행해지기 때문에 변형하기 쉽고 깨지기 쉬운 피인쇄체에도 인쇄가 가능한, 매우 융통성 있는 기법이라 말할 수 있다.

오늘날, 스크린 인쇄 기술이 전기, 전자 등의 타 산업에서 활발하게 이용되고 있는 최대의 이유는, 도전성 잉크나 레지스트 잉크 등의 기능성 잉크가 평면, 곡면은 물론이고, 비교적 간단하게 인쇄할 수 있는 방식이기 때문이다. 최근, 급속히 개발이 진행되고 있는 태양전지나 연료전지의 분야에서도 스크린 인쇄 기술의 이용이 주목되고, 전자 산업에서 스크린 인쇄 기술은 계속 발전하게 될 것이다.¹⁸⁾

스크린 인쇄의 메카니즘은 크게 롤링과 토출, 판분리, 레벨링의 4단계로 나누어진다. Figure 6 은 롤링 시의 페이스트의 궤적을 나타낸 것이다. 스퀴지가 A의 위치에 있을 때의 resist ③은 스퀴지의 이동 B-E와 함께 ④-⑥로 스크린 상에서는 완만한 커브로 움직인다.

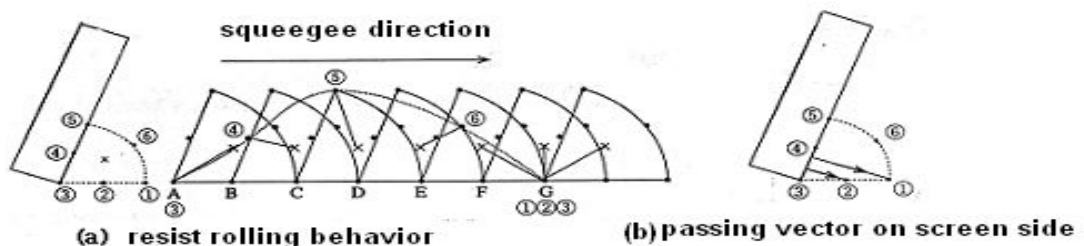


Figure 7. Resist movement during the rolling.

스크린 상에서 ① 위치의 resist는 스퀴지가 E에서 G로 이동하는 동안은 같은 위치에 정지하고 있다. 또, x 주위의 페이스트는 x를 회전축으로써 세로로 움직이면서 스크린 위를 수평으로 이동하고 있는 것을 알 수 있다.

이렇게 페이스트의 롤링이란, 롤링하는 페이스트의 표면 부분이 스퀴지와 계면에서의 전단력에 의해, 항상 일정한 점도로 안정시키는 기능을 하는 것이다.

토출의 단계에서는 페이스트가 스퀴지면에서 수직방향으로 힘을 받아 이 힘이 앞으로 전달되고 압력을 받은 페이스트는 스크린 망사의 오프닝을 통해 기판에 도달하게 된다. 페이스트 토출량은 스퀴지 각도와 함께 스퀴지 속도에 의해서도 영향을 받는다. 즉 느린 속도에서는 힘을 긴 시간 주기 때문에 토출되는 페이스트의 양도 많아진다고 생각할 수 있다.

스퀴지의 이동에 따라 페이스트를 토출한 후 스크린은 스스로의 장력에 의해서 기판으로부터 분리된다. 해상성과 연속 인쇄성의 면에서 스크린 인쇄에서 중요한 과정이다. 스크린 마스크의 개구부를 통과하여 기판 표면에 도달한 페이스트는 그 상태에서는 시간과 함께 점도가 상승하고, 또한 기판과 마스크와의 사이에서의 번짐을 일으키게 된다. 페이스트는 기판 표면에 도달한 후, 곧바로 스크린 마스크와 분리되는 것이 이상적이다.

판 분리 후 기판 위의 페이스트는 본래의 물성에 의해 레벨링 되거나 형상을 보존한다. 레벨링 후 패턴 형상은 페이스트의 레올로지와 기판과의 젖음성으로 결정된다. 예를 들어, 저 점도라도 인쇄 후에 메쉬 자국이 남는 페이스트는 판 분리 후의 점도 상승이 빠르다라고 생각할 수 있다.¹⁹⁾ 스크린인쇄 프로세스의 최적화를 위하여 다음의 4가지 조건을 고려하여야 한다.

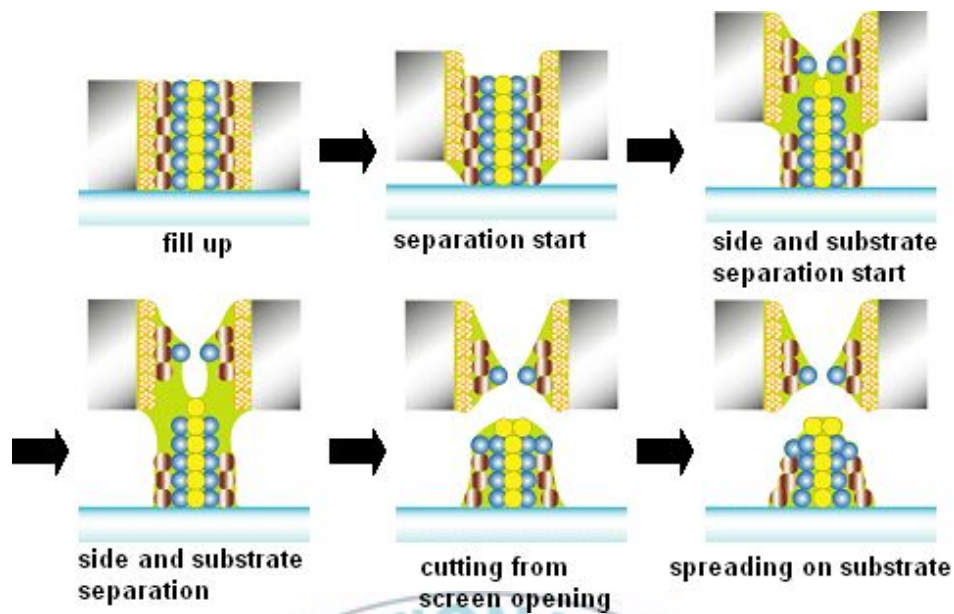


Figure 8. Mechanism of plate separation.

첫 번째로 판 분리를 위하여 판과 피인쇄체의 적절한 간격이 필요하다. 이것을 이격거리라고 한다. 이격거리가 매우 높을 경우 스크린 메쉬의 장력이 감소하여 적절한 판분리가 어렵기 때문에 적절한 조절이 필요하다.

두 번째, 스퀴지 압력은 기판 전체에 압력을 가하고 스크린 위의 페이스트를 균일하게 흐르게 하는 정도가 좋다.

세 번째, 스퀴지 각도는 페이스트의 토출량에 큰 영향을 주기 때문에 원하는 토출량을 고려하여 설정해야 한다. 스퀴지 각도가 낮을수록 힘이 가해지는 면적이 증가하여 페이스트 토출량이 많아지게 된다.

네 번째, 인쇄속도 또한 토출량에 영향을 주므로 페이스트의 토출이 불량할 경우 인쇄속도를 낮추어 페이스트가 충분한 힘을 받아 토출될 수 있도록 조절해야 한다.²⁰⁾

6. 전도성 페이스트

전자 디바이스의 회로를 구성하는 전도 통로(conductive path)를 만드는 방법은 증착법, 에칭법 등이 있지만 고비용, 낮은 생산성, 공정의 복잡함 공정상에서 발생하는 잔여물로 인한 폐기처리에 문제가 있다. 이를 해결하기 위하여 직접 인쇄방식을 이용하여 한 번의 공정으로 전도 통로를 형성하는 방법이 이용되고 있다.

전도성 페이스트 또는 전도성 잉크라고 말하는 것은 전기가 흐르는 전도성 필러를 인쇄할 수 있도록 유동성이 있는 바인더에 혼합한 것을 말한다. 전도성 페이스트는 고분자 바인더(polymer binder)와 전도성 충전제(conductive filler)로 구성되어 있고 아래와 같이 2종류로 구분할 수 있다.

첫 번째는 고온소성형 페이스트이다. 이 페이스트는 보통 전도성 필러와 글라스 플릿(glass flit)을 고분자 바인더에 혼합하여 만들어진다. 이렇게 만들어진 페이스트를 인쇄공정을 거쳐 도막을 형성하고 건조한 후 고온으로 처리하면 폴리머가 그 과정에서 휘발하면서 금속 필러간에 용착이 일어나고 최종 도막에는 전도성 필러와 글라스플릿만 남게 된다. 글라스성분은 필러가 용착할 때 기재 쪽으로 압축되어 기재 계면으로 편재, 밀착성을 유지하는 역할을 한다. 전도성 필러는 입자들 끼리 용착하여 하나의 큰 금속 덩어리로 일체화 된 상태이다. 따라서 도전성 면에서는 상당히 고성능이 발휘될 수 있는 장점이 있지만 고온에서 견디는 기재를 사용해야 하는 단점이 있다.

Table 1. The type of conductive paste

	Polymer type	High temperature firing type
Curing temperature	room temperature~200℃	500~1200℃
Conductive filler	Ag, Cu, graphite, carbon black	Ag, Pd, Au, Pt, Cu, W, Ni, RuO ₂
Binder	Synthetic polymer thermoplastic : Acrylic, Polyester thermosetting : Urethane, Phenol, Epoxy	primary binder : Acrylic, Cellulose Binder : Glass flit
Extra component	Organic solvent, dispersing agent etc.	Organic solvent, Oxidized metal
Substrate	Organic matter, Metal, Aluminium, Silicon	Alumina, Ceramic, Glass

두 번째로 고분자형 페이스트이다. 도전성 필러로는 금속, 금속산화물, 카본블랙(carbon black), 그라파이트(graphite)등이 사용된다. 바인더에 도전성 필러를 분산하여 페이스트를 제조하는데 내부에 분산된 필러는 바인더의 경화(또는 건조)와 함께 3차원적으로 연속구조를 띄고 이를 통해 전류가 흐르게 된다. 바인더는 기재와 밀착함과 동시에 필러를 고정시키는 역할을 한다. 최종도막에는 유기물이 남게 되고 경화온도는 상온에서 150 ℃ 정도로 낮은 온도에서 성막이 가능하기 때문에 기재를 선정할 수 있는 범위가 넓어지는 것이 장점이라고 할 수 있다.¹⁸⁾

전도성 필러는 페이스트의 구성 중에서 전체 페이스트의 체적의 70 ~ 80 % 정도로 배합되기 때문에 전도성 도막이 형성될 때에 입자 간에 접촉이 일어나 도체와 같이 전기가 흐르는 것이 가능하다. 하지만 필러 입자 간에 전기저항이 존재하기 때문에 실현할 수 있는 전도성에는 한계가 있다.

이와 같이 도전성 잉크에서는 경화 온도와 도전성이 서로 상충관계에 있기 때문에 이를 해결하기 위하여 금속의 나노 입자를 활용해서 저온에서도 금속이 용착된 도막을 형성하는 것, 유기 금속화합물의 분야에서 발생하는 활성금속을 이용하여 도막을 만드는 것, 산화은을 이용하는 것, 저 용점의 합금을 이용하는 것 등이 개발 되고 있다.^{19), 21)}

가. 전도성 필러(Conductive filler)

전도성 필러(conductive filler)는 전도성 페이스트를 구성하는 가장 중요한 구성 재료로써 전도성 잉크의 도막특성은 전도성 필러가 차지하는 부분이 크다. 전기가 흐르는 것이 가능한 금속은 모두 전도성 필러로 될 수 있지만 금속 덩어리에서 미립자로 가공된 표면적이 증가하게 되면 금속은 산화되기 쉬워진다. 필러의 표면이 산화되면 입계의 접촉저항이 높아지기 때문에 전도성이 발현될 수 없게 된다. 이런 이유로 사용이 가능한 전도성 필러는 귀금속이 중심이 된다.

Ag 파우더는 금속 중 비저항(specific resistance, ρ)이 $1.62 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 낮고, $0.1 \mu\text{m}$ 정도의 미세한 파우더로 가공하더라도 입자의 표면 산화가 일어나지 않으며 귀금속 중에서도 단가가 낮기 때문에 전도성 필러로 가장 일반적으로 사용되고 있다. 그 제조 방법은 Ag 이온을 포함한 수용액을 적절한 방법으로 환원하여 미세한 입자를 석출시킴으로써 환원 Ag 파우더를 제조하는 것이 일반적이다. 환원 공정 조건을 조절함에 따라 입도나 입도 분포를 제어하는 것이 가능하고, 제조된 형상에는 구형(sphere)과 구형을 가공한 플레이크(flake)상 있다. 구형의 경우에는 필러 간의 접촉이 점접촉인 것에 의해 고온 소결 형에는 문제가 없으나 저온 경화형에는 전도성에서 한계가 있다는 문제점이 있는 반면, 플레이크 상

의 Ag 파우더는 필러 간의 면 접촉이 가능하여 도막의 전기 전도성은 높여 주나, 미세 패턴 형성에는 전도성 필러의 입경이 커서 어렵다는 단점이 있다. 따라서 최근에는 나노 크기의 Ag 파우더를 사용한 나노 Ag 페이스트나 나노와 마이크론 크기의 Ag 파우더를 혼합하여 사용한 하이브리드(hybrid) Ag 페이스트가 연구 개발되어 미세 패턴 형성 및 고전도성이 동시에 가능한 재료로써 주목을 받고 있다.^{22~24)}

나. 바인더(Binder)

전도성 페이스트에 있어서 바인더(Binder)의 역할은 전도성 필러를 고착시켜서 삼차원 연쇄구조를 만들면서 기재에 밀착하는 것이다. 전도성 페이스트 도막의 내구성, 내약품성, 접착력 등의 특성은 모두 바인더의 특성에 의해 좌우된다.

바인더의 특성은 전도성에도 영향을 미친다. 예를 들어 바인더가 Ag 입자와 친화력이 매우 클 경우에 바인더가 Ag 입자를 모두 감싸서 입자간의 접촉을 막기 때문에 저항이 커지게 된다. Ag 분말은 가공할 때 입자간의 응집을 막기 위하여 표면을 지방산으로 처리한다. 지방산은 탄소와 산소로 구성되어 있는 소수성이기 때문에 소수성이 큰 바인더의 경우에는 Ag 입자와의 친화력이 커서 Ag 입자를 효과적으로 감싸게 되고 더 나은 도막특성을 가질 수 있지만 전도성의 면에서는 높은 저항을 띈다.

다. Percolation point와 percolation curve

전도성 잉크를 제조하는 데 있어서 고려하여야 할 주요한 사항은 percolation point와 percolation 곡선이다. 고분자성 바인더 자체는 매우

낮은 전도도를 가진다. 여기에 전도성 충전제를 조금씩 넣으면 처음에는 전도도가 거의 변하지 않다가 보다 많은 양의 금속을 첨가해 금속 입자들이 서로 만나게 되면 전도도는 증가하기(또는 저항은 감소) 시작한다. 이때 이 지점을 percolation point라고 한다.

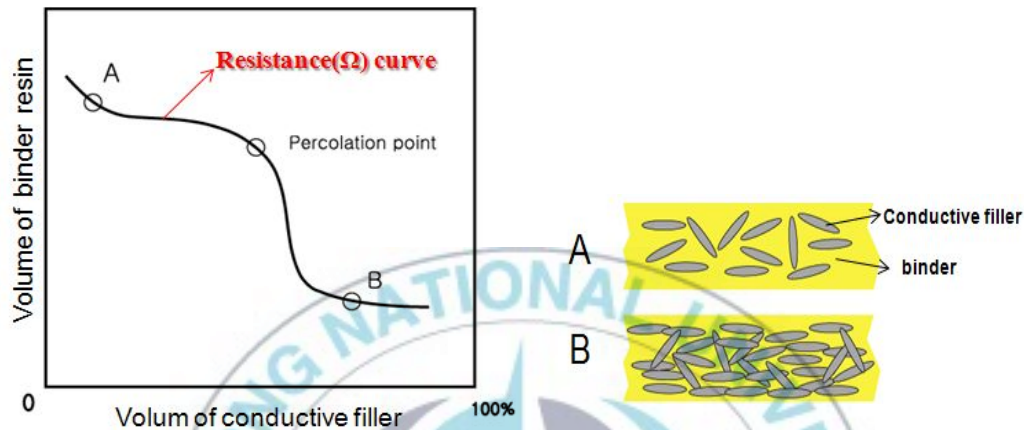


Figure 9. Percolation point and percolation curve.

이후 금속 충전제를 더 넣어주게 되면 결국 저항 값이 일정해지게 첨가량을 증가시켜도 더 이상 저항은 감소하지 않는다. 실제로 고분자 바인더에 비해 금속의 양이 지나치게 과량일 경우 고분자성 잉크는 기질에의 접착성이 감소할 뿐 아니라, 충전제인 금속 입자들의 효율적인 배열을 방해하여 전도성 페이스트의 저항은 오히려 증가하게 된다. 따라서 바람직한 전도성 잉크의 배합은 최적의 아래 부분(낮은 저항)에 해당하는 함량을 갖도록 하는 것이다. 이와 같이 잉크에 첨가된 전도성 충전제에 대한 저항의 감소 변화 그림을 percolation curve라고 한다.^{25), 26)}

Ⅲ. 실 험

1. 카본 페이스트

가. 재료

구형의 40 ~ 50 μm 크기의 카본 입자 (MAX, 울산테크노파크, 대한민국)와 40 ~ 50 nm 크기의 카본 입자 (XC-72, CABOT, USA), 그래파이트 (HC-915, 현대코아, 대한민국)를 사용하였다. Figure 10.에 SEM (scanning electron microscope)을 사용하여 카본 입자의 형상을 분석한 사진을 나타내었다.

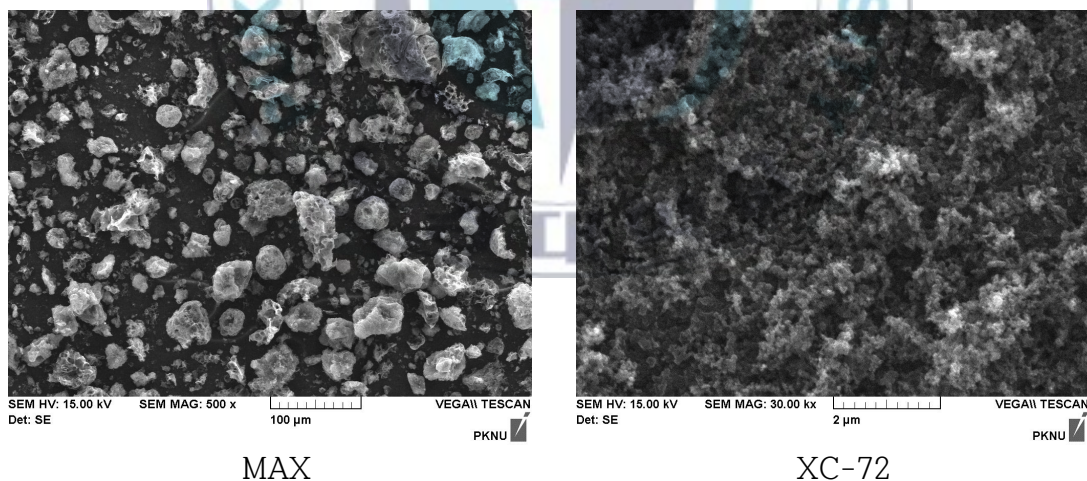


Figure 10. SEM image of carbon particles : (a) micro size particles, (b) nano size particles

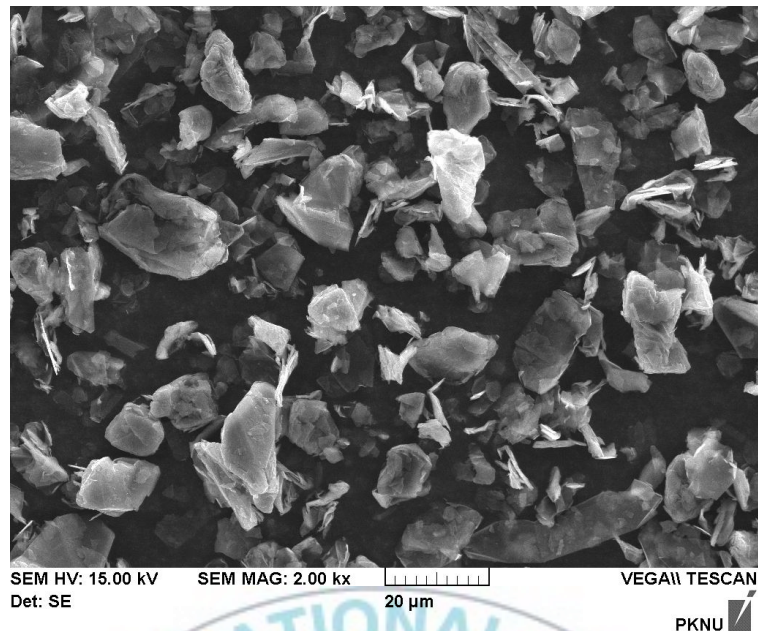


Figure 11. SEM image of graphite particles

바인더는 폴리에스테르계 수지 (FPE-308, FP, 대한민국)를 사용하였으며, 용매는 스크린 인쇄시 제판의 판마름을 방지하기 위해 비점 180℃ 이상의 고비점 용제를 사용하였다.

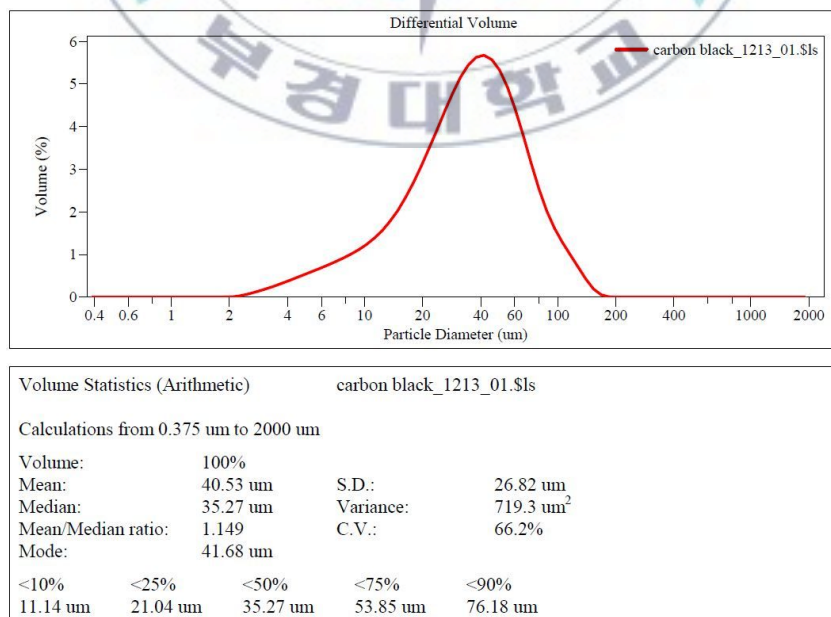


Figure 12. MAX carbon particles size.

나. 실험방법

(1) 카본 페이스트의 구성

카본 페이스트 제조시에 표면 레벨링이 우수하고 cross-cutting 테스트 시 접착력이 향상과 전도성 향상을 목표로 하였다. 스크린 인쇄 방식에 적합한 카본 페이스트를 제조하기 위해서는 초기에 높은 점도를 유지하고 독터링 및 스퀴징이 진행이 될 때에는 압력에 의하여 유동성이 발생하고 인쇄가 된 후 피인쇄체에 잉크막이 전이 되었을 때에는 빠르게 점도가 회복이 되어 높은 피막을 형성하는 물성이 필요하다. 점도가 빠르게 회복이 되었다고 하더라도 인쇄된 면의 표면은 스크린 판의 메시 자국이 남지 않을 정도의 레벨링이 이루어져서 표면이 거칠지 않을 때 높은 전도성을 나타낼 수 있으므로 레벨링 특성 역시 중요하다. 또한 카본 파우더는 흡유량이 많고 다공성의 입자이고 응집성이 강한 형태를 보이므로 적합한 분산제와 분산제의 양을 조절함으로써 입자간의 응집을 막아 전도성 향상을 시키기 위해 이러한 물성을 카본 입자의 크기와 분산제의 종류 및 분산제 함량에 따라 얻고자 하였고 각각의 카본 파우더를 그라파이트 입자와 혼합하여 제조한 후 그 유동특성 및 물성을 분석하였다.

**Table 2. Formulation by nano-size carbon
(with dispersion agent)**

	XC-72 (40 nm)	Graphite	Binder	Dispersion agent A	Solvent
Paste 1	7.32%	25.20%	24.39%	6.50%	36.59%
	XC-72 (40 nm)	Graphite	Binder	Dispersion agent B	Solvent
Paste 2	7.32%	25.20%	24.39%	6.50%	36.59%
	XC-72 (40 nm)	Graphite	Binder	Dispersion agent C	Solvent
Paste 3	7.32%	25.20%	24.39%	6.50%	36.59%

Table 2.의 실험을 바탕으로 페이스트의 물성이 가장 뛰어난 분산제 B를 사용하여 바인더의 증가량에 따른 페이스트의 물성 변화를 측정하였다. 그에 따른 카본페이스트의 구성을 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Formulation by binder increase

	XC-72 (40 nm)	Graphite	Binder	Dispersion agent B	Solvent
Paste 1	6.77%	23.31%	26.32%	6.02%	37.59%
	XC-72 (40 nm)	Graphite	Binder	Dispersion agent B	Solvent
Paste 2	6.52%	22.46%	28.99%	6.52%	36.23%
	XC-72 (40 nm)	Graphite	Binder	Dispersion agent B	Solvent
Paste 3	6.29%	21.68%	31.47%	5.59%	34.97%

Table 3.의 결과를 바탕으로 하여서 카본의 입자크기에 따른 페이스트의 물성 테스트를 진행하였다. 유연성 있는 우레탄 필름위에서의 접착력 및 전도성 향상을 위해서 두 가지 카본을 사용하였을 때에 가장 물성이 우

수한 카본을 선택하여 다음 실험을 진행하였다.

Table 4. Formulation by carbon type

	XC-72 (40 nm)	Graphite	Binder	Dispersion agent B	Solvent
Paste 1	6.43%	22.14%	28.57%	3.57%	39.29%
	MAX (40 μm)	Graphite	Binder	Solvent A	Solvent B
Paste 2	7.5%	10.0%	37.5%	31.5%	13.5%
	MAX (40 μm)	Graphite	Binder	Solvent A	Solvent B
Paste 3	7.5%	10.0%	37.5%	13.5%	31.5%

Table 5. Formulation by increase of dispersion agent

	MAX (40 μm)	Graphite	Binder	Dispersion agent B	Solvent A	Solvent B
Paste 1	7.92%	9.90%	37.62%	7.92%	9.90%	26.73%
Paste 2	7.84%	9.80%	37.25%	8.82%	9.80%	26.47%
Paste 3	7.77%	9.71%	36.89%	9.71%	9.71%	26.21%
Paste 4	7.62%	9.52%	36.19%	11.43%	9.52%	25.71%
Paste 5	7.48%	9.35%	35.51%	13.08%	9.35%	25.23%

Table 5는 Table 4 의 실험 결과를 바탕으로 최적의 분산제 함유량을 찾고 그에 따른 물성을 확인하기 위해 분산제 증가에 따른 페이스트의 물성 변화를 측정하였다.

(2) 인쇄피막의 접착력 시험

Haptic actuator 에 사용되는 카본 페이스트를 설계하기 위해서는 유연성 있는 우레탄 필름에 인쇄가 된 후에 피막이 벗겨지지 않고 필름이 휘었을 때도 도막이 박리되지 않는 특성이 매우 중요하다. 따라서 인쇄 피막이 유연해야 하며 피 인쇄체와 접착력이 우수하여야 한다. 접착력 테스트는 아래와 같은 방법으로 진행하였다.

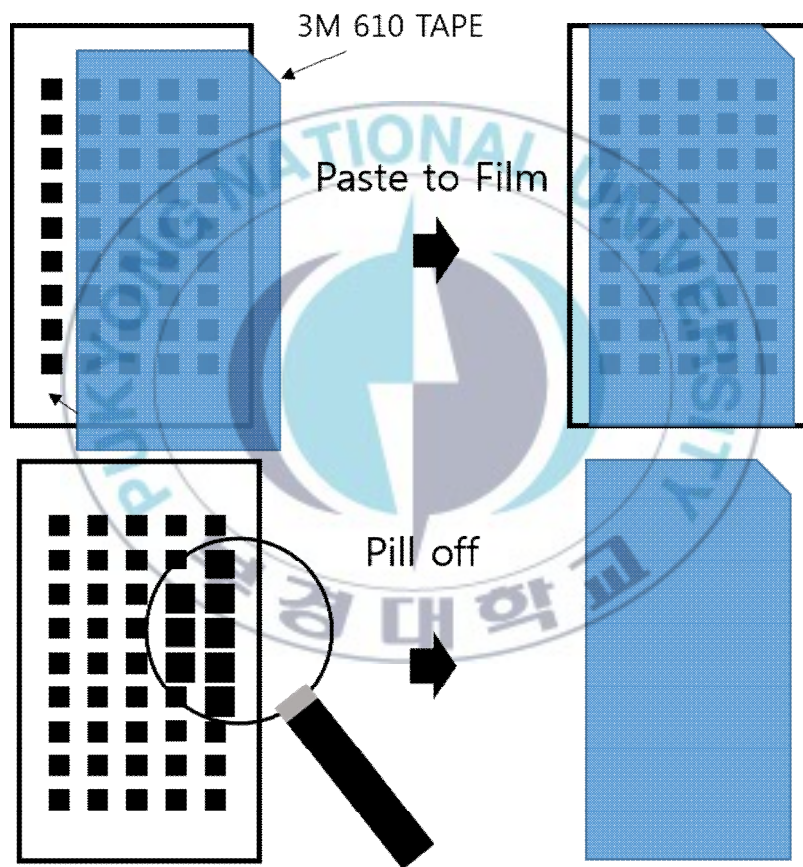


Figure 13. Pill off test. (3M 610 tape)

dot 인쇄로 우레탄 필름위에 인쇄를 한 후에 3M 610 tape를 붙여서 문지른 후 강한 힘으로 테이프를 떼어내었을 때 남아있는 dot 의 개수로써 접착력을 판단하였다.

(3) 카본 페이스트의 제조 방법

파우더를 제외한 유동성을 가진 재료들을 혼합하여 교반 및 탈포 공정을 진행한 이후 그라파이트를 넣고 교반 및 탈포 공정을 진행한 후 카본 파우더를 넣어서 교반 및 탈포 공정 이후 3-Roll Mill 로 5회 반복하여 분산 시켜준 후 다시 교반 탈포 공정을 거쳐서 페이스트 상에 남아있는 기포를 제거한다.

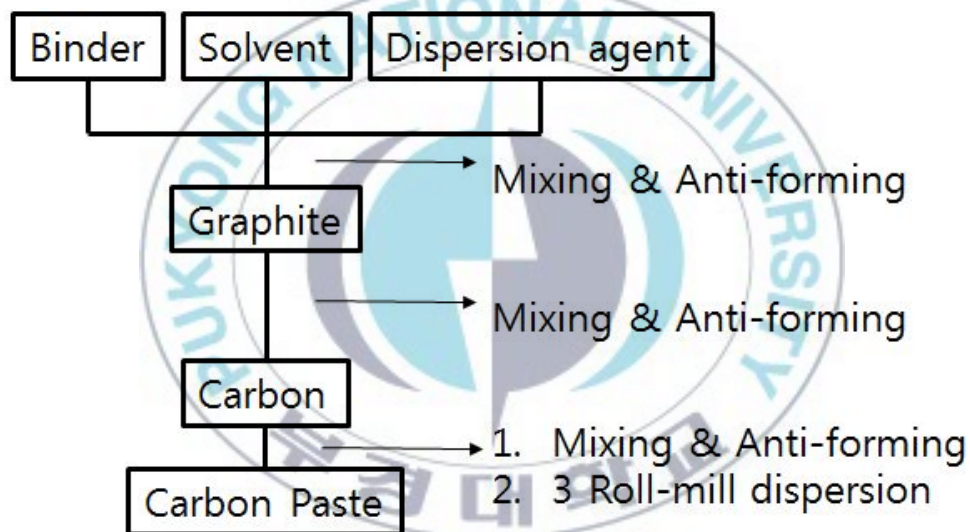


Figure 14. Manufacture of carbon paste.

(4) 스크린 인쇄 조건 및 건조조건

스크린 인쇄는 아래의 표와 같은 조건으로 인쇄를 진행하였다. 스크린

인쇄는 페이스트의 물성에 따라 다양하게 조건이 바뀐다. 따라서 페이스트의 물성에 알맞은 스크린 인쇄 조건이 필요하다.

Table 6. Screen printing condition

Contact off gap	2.5 mm
Squeegee angle	80°
Squeegee speed	100mm/sec
Squeegee hardness	75~80
Print pressure	6kgf/cm ²



Figure 15. Image of screen printing machine.

인쇄 후 패턴의 건조조건은 열풍건조기에서 130℃ 30분 건조를 기준으로 하였다.

다. 측정 및 분석

카본 페이스트의 유동성 측정은 rheometer (RheoScope 1, HAAKE MARS, Germany)을 이용하여 측정하였다. 측정 센서는 직경은 60 mm의 평행판 이고, 평행판과 시료를 올리는 판과의 간격은 0.8 mm로 설정하였으며, 측정온도는 23 °C로 하였다. 점도는 shear rate를 $0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 으로 변화시켜 측정하였고, G' , G'' 는 shear stress를 $0.1 \sim 1000 \text{ Pa}$ 으로 변화시켜 페이스트의 저장탄성율 (G'), 손실탄성율 (G'')을 측정하였다. 요변성 지수(Thixotropy Index)는 shear rate와 점도를 요변성 지수 공식에 대입하여 계산하였다.



IV. 결과 및 고찰

1. 접착력 시험 (3M 610 tape)

가. 분산제의 종류에 따른 접착력시험 (XC-72)

보유하고 있는 분산제 A, B, C를 Table 2 의 구성으로 배합하여 페이스트를 제조하고 Table 6 의 인쇄조건으로 스크린 인쇄를 한 후에 130℃ 30분 건조조건으로 건조한 후 Figure 12 의 Pill off test 로써 접착력을 확인하였다. Figure 16은 분산제의 종류에 따른 접착력의 차이를 나타내고 있다.



Figure 17. Adhesion test by dispersion agent at PET film.
(3M tape side)

Pill off 테스트 결과 테이프 면에 묻어있는 잉크 도막이 타 분산제를 사용한 페이스트에 비하여 Dispersion agent B를 사용한 페이스트가 적게 off 되어 나온 사실을 확인 할 수가 있다.

나. Binder 의 증가량에 따른 접착력시험 (XC-72)

Figure 16 의 결과를 바탕으로 분산제의 종류를 고정시키고 Binder 의 양을 증가시키며 접착력 테스트를 진행하였다.

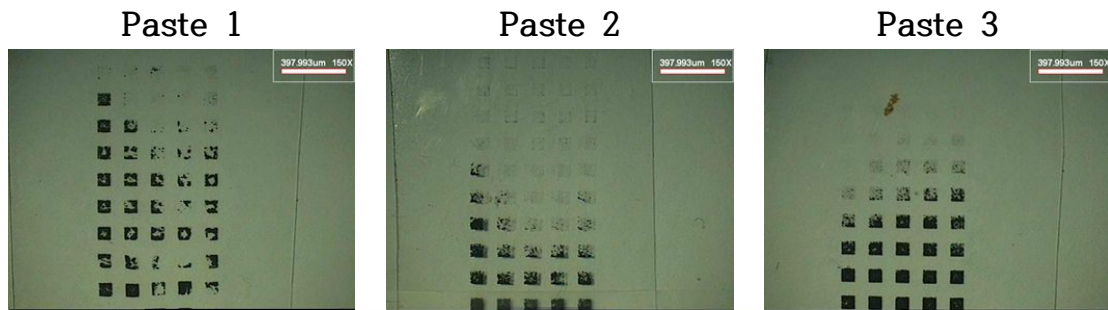


Figure 18. Adhesion test by increase of binder at PET film. (3M tape side)

Figure 17에서는 파우더와 피인쇄체간의 접착력을 향상 시켜주는 바인더의 양이 증가한다고 하더라도 인쇄피막의 접착력에는 큰 차이가 없음을 보여주었다.

다. Carbon의 종류에 따른 접착력시험 (XC-72, MAX)

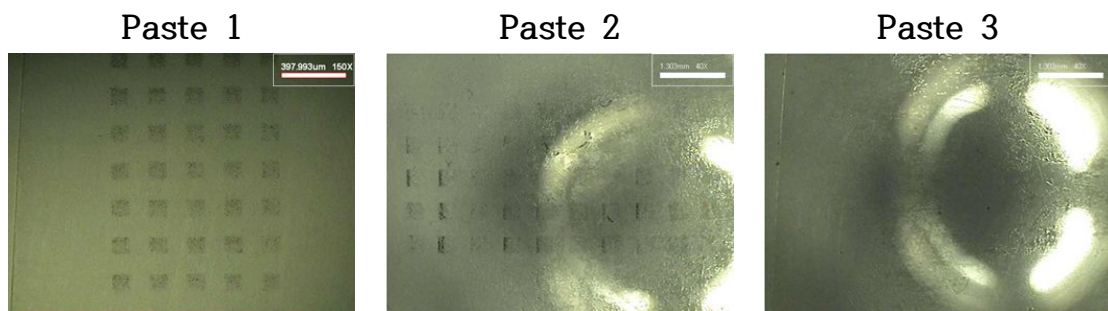


Figure 19. Adhesion test by carbon powder type at PET film. (3M tape side)

Pet Film 에 인쇄하여 접착력 테스트를 한 결과 XC-72 파우더를 사용한 Paste 1번의 경우에는 카본입자가 떨어져 나오는 것에 비하여 Paste 3번의 경우에는 입자가 거의 묻어나오지 않는 사실로써 파우더의 종류에 따라서 접착력의 차이가 남을 확인할 수 있었다.

라. 분산제양의 증가에 의한 접착력의 차이 (MAX)

MAX 카본을 사용하여 접착력 테스트를 할 때에는 실제로 사용되는 유연한 우레탄 필름을 사용하여 접착력 테스트를 하였다.

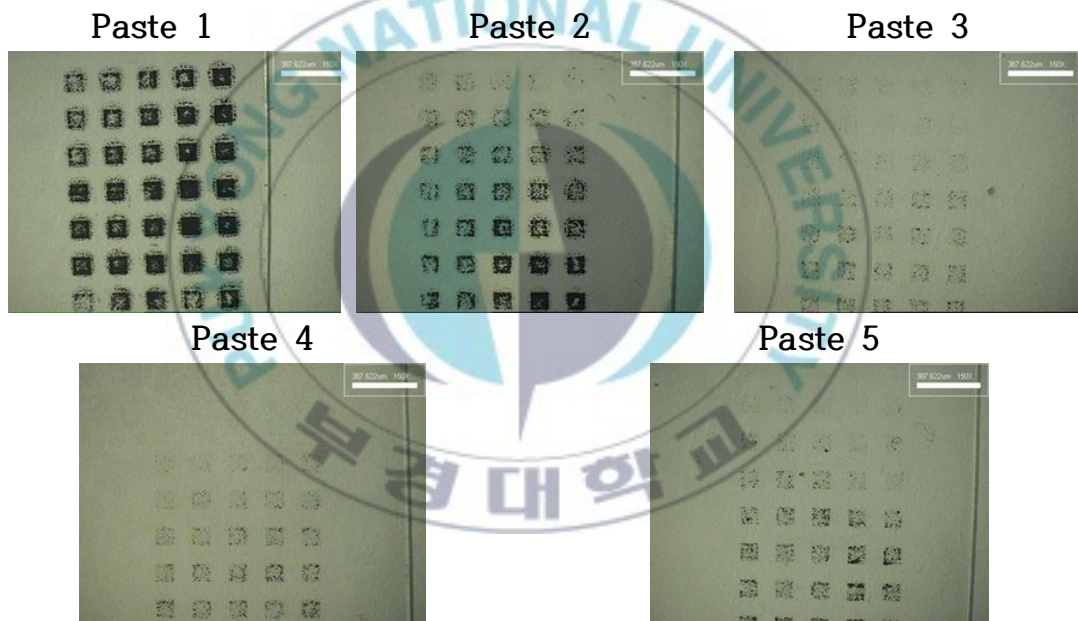


Figure 20. Adhesion test by increase of dispersion agent at urethane film. (3M tape side)

건조조건 130℃ 30분으로 건조를 하였을 때에 분산제의 양에 따라 접착력의 차이가 나타났다. Paste 3번까지 분산제량이 증가하면서 접착력의 향상이 확인되었으나 Paste 4,5 의 경우에는 Paste 3과 큰 차이가 나지 않음을 확인할 수 있었다.

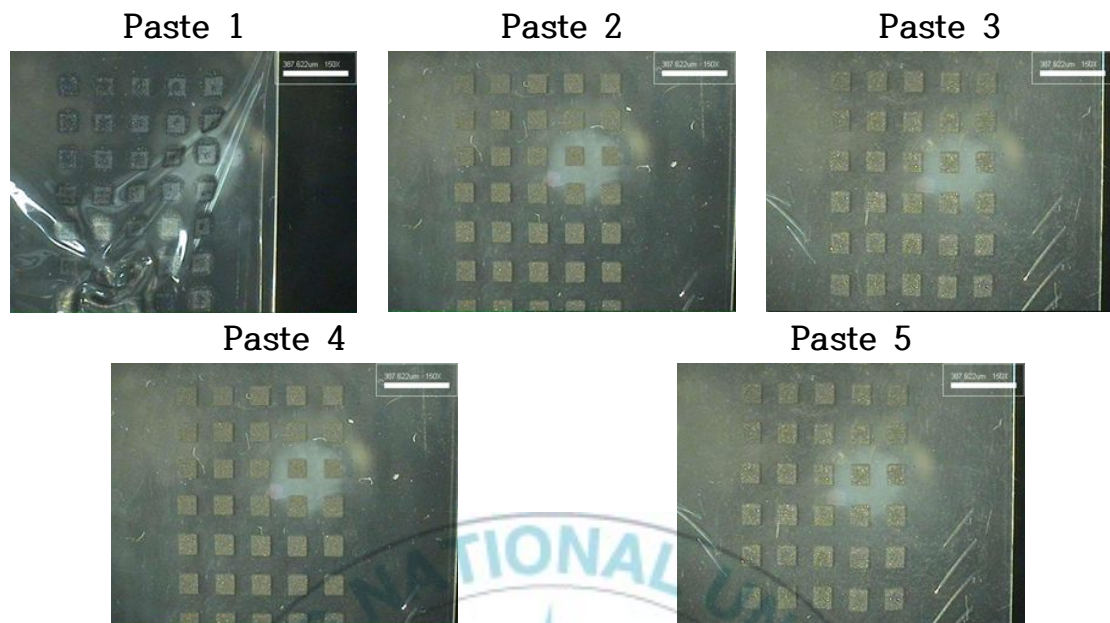


Figure 21. Adhesion test by increase of dispersion agent at urethane film. (urethane film side)

2. 레오로지 특성 분석

가. 분산제의 종류에 따른 레오로지 특성 분석 (XC-72)

각기 다른 분산제를 사용하여 페이스트를 제조하고 페이스트의 점탄성 및 점도를 측정하고 점도 측정값을 이용하여 요변성 지수를 계산하였다. Figure 21의 그래프를 보았을 때 paste 1번은 shear rate 100 1/s 에 가까울수록 점도가 선형적으로 나타나지 않고 불규칙하게 나타남을 확인할 수 있으며 paste 3번의 경우는 shear rate 가 증가할때의 그래프와 감소할 때의 그래프에서 점도의 차이가 paste 2번에 비하여 크다는 사실을 알 수 있다.

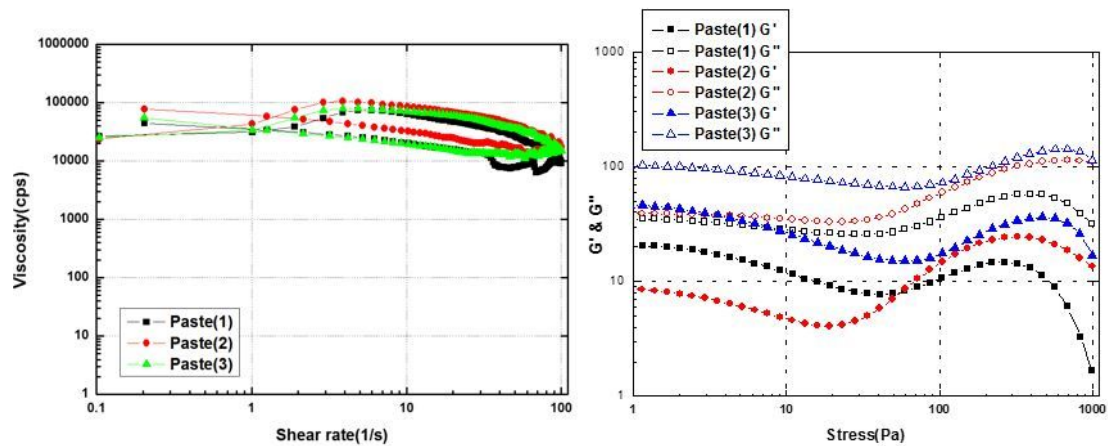


Figure 22. Viscosity graph & amplitude sweep of nano carbon paste according to dispersion agent type.

이 사실은 카본의 입자들이 분산이 제대로 이루어지지 않아 응집을 하게 되면서 점도를 측정하는 플레이트와 공기와의 계면 사이에서 페이스트가 플레이트의 회전력에 의하여 밀려나면서 응집이 발생하여 그 차이가 큰 것으로 판단되며 paste 2번이 그 간격이 다른 페이스트에 비하여 좁은 것으로 보아 paste 1, 3 에 비하여 분산이 더 잘 이루어졌다는 사실을 간접적으로 확인할 수 있다.

페이스트의 Thixotropy Index 는 2~3 사이의 낮은 수치를 보이고 있다. 이러한 페이스트는 외력을 가하기 전에는 탄성체와 같은 움직임을 보이다가 외력을 가했을 때에는 급격히 유동성이 발생되어야 함에도 불구하고 외력이 가해진 이후에도 외력을 가하기 전과 큰 차이가 나지 않는다. 이러한 특성은 인쇄 후 표면의 러프니스가 나빠져 전도성에 악영향을 끼치게 된다.

Table 7. Thixotropy Index of paste 1~3 by dispersion agent

Shear rate	Paste 1	Paste 2	Paste 3
1 1/s	26530 cps	43570 cps	25360 cps
5 1/s	73950 cps	102600 cps	79800 cps
10 1/s	64110 cps	85110 cps	70620 cps
50 1/s	26380 cps	41690 cps	35610 cps
100 1/s	9555 cps	17840 cps	15220 cps
Thixotropy Index of Paste (5/50)	2.80	2.46	2.24

나. 바인더 증가량에 따른 레오로지 특성 분석 (XC-72)

Table 3.의 구성을 바탕으로 하여 바인더의 증가량에 따른 접착력 및 파워더의 분산에 의한 유동특성 개선을 목표로 하여 페이스트를 제조 후 페이스트의 점탄성 및 점도를 측정하고 점도 측정값을 이용하여 Thixotropy Index를 계산하였다.

Figure 22.의 그래프를 보았을 때 세가지 페이스트 모두 비슷한 유동특성을 가지고 있으며 바인더의 양이 증가함에 따라서 점도가 조금씩 올라가는 경향을 보이고 있다.

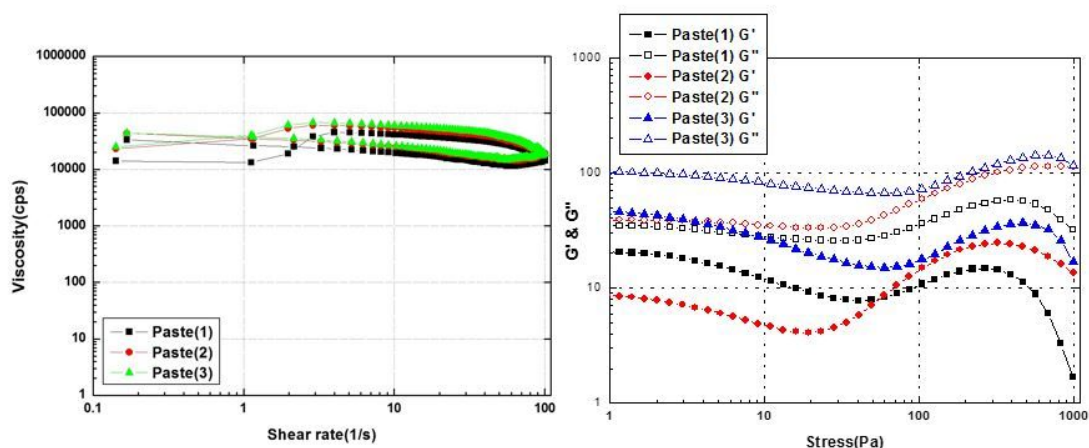


Figure 23. Viscosity graph & amplitude sweep of nano carbon paste according to increase of binder

Table 8.에 나타난 것처럼 shear rate 50 1/s을 기준으로 보았을 때 점도가 상승하는 것을 확인할 수 있고 Thixotropy index 는 큰 차이가 나타나지 않았다. 따라서 바인더의 증가 실험을 통해 페이스트의 Thixotropy index 수치는 바인더보다 파우더 간의 혼합 비율 및 파우더의 특성에 더 크게 영향을 받는 사실을 알 수 있다.

Table 8. Thixotropy index of paste 1~3 by increase of binder

Shear rate	Paste 1	Paste 2	Paste 3
1 1/s	13320 cps	35150 cps	40130 cps
5 1/s	44960 cps	58850 cps	65340 cps
10 1/s	41470 cps	53650 cps	59760 cps
50 1/s	28880 cps	35460 cps	38860 cps
100 1/s	14760 cps	19220 cps	19380 cps
Thixotropy Index of Paste (5/50)	1.55	1.66	1.68

다. Carbon의 종류에 따른 레오로지 특성 분석(XC-72, MAX).

Table 4.의 구성으로 카본의 입자크기의 차이에 따른 페이스트의 점탄성 및 점도를 측정하고 점도 측정값을 이용하여 요변성 지수를 계산하였다.

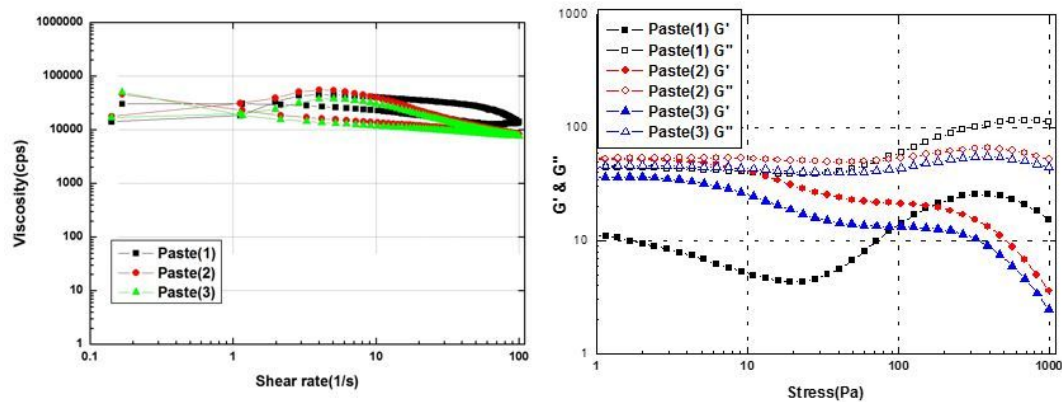


Figure 24. Viscosity graph & amplitude sweep of carbon paste according to powder type

Figure 24.의 그래프에서 보여주듯이 입자크기가 $40\mu\text{m}$ 정도의 다공성 전도성 카본블랙을 사용하였을 때에는 40nm 크기의 파우더를 사용한 것에 비하여 높은 요변성 지수 수치를 보여주고 있으며 shear rate 가 감소함에 따라서 회복되는 점도가 shear rate 가 증가할 때에 비하여 낮은 것으로 보았을 때에 분산은 제대로 이루어지지 않은 것으로 보인다. 고비점 용제의 함량만 조절한 paste 2번과 paste 3번의 경우에는 약간의 점도차이만 있을 뿐 흡사한 유동특성을 나타낸다. paste 1번에 비하여 paste 2, 3 은 스크린 인쇄에서 잉크가 제판의 망목부를 통과할 때에 더 쉽게 통과할 수 있으며 분산성만 조절이 된다면 인쇄 후 잉크 피막의 표면 평활성도 paste 1 번에 비하여 균일하고 높은 피막을 형성할 수 있을 것으로 보인다.

Table 9. Thixotropy index of paste 1~3 by powder type

Shear rate	Paste 1	Paste 2	Paste 3
1 1/s	14370 cps	30950 cps	19920 cps
5 1/s	40880 cps	53950 cps	37880 cps
10 1/s	38130 cps	39340 cps	30300 cps
50 1/s	26420 cps	11850 cps	10570 cps
100 1/s	14830 cps	8329cps	7602 cps
Tixotropy Index of Paste (5/50)	1.54	4.55	3.58

Table 9.에 나타난 것처럼 Thixotropy index를 보았을 때 paste 1 은 1.54 임에 비하여 paste 2, 3 은 각각 4.55, 3.58 로서 그 수치가 급격히 향상됨을 보여주고 있다.

라. 분산제 양의 증가에 따른 레오로지 특성 분석 (MAX)

상기 Table 4.의 실험을 바탕으로 하여 Table 5.의 실험은 분산제 양의 증가에 따른 페이스트의 레오로지적 특성을 평가하였다. 카본블랙은 다른 금속 파우더에 비하여 흡유량이 높고 다공성의 성질을 가지고 있기 때문에 파우더의 비표면적이 크다고 판단되어 상당히 많은 양의 분산제를 첨가해가며 실험을 진행하였다.

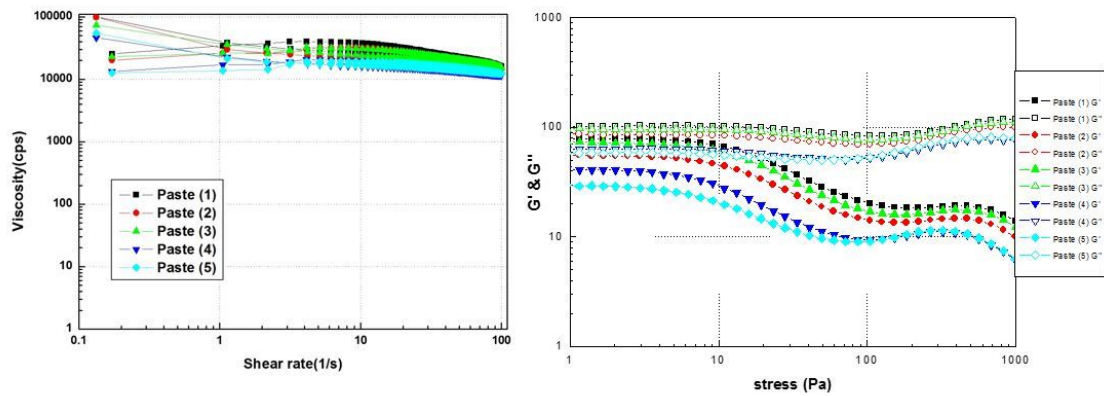


Figure 25. Viscosity graph & amplitude sweep of carbon paste according to increase of dispersion agent (MAX)

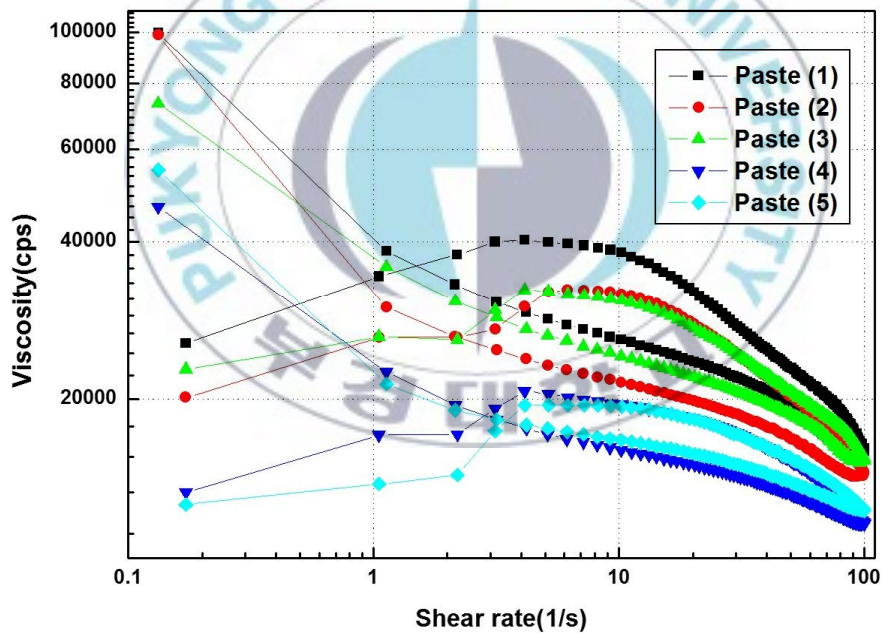


Figure 26. Viscosity graph of carbon paste according to increase of dispersion agent. measuring range 10000 ~ 100000

Figure 26.의 그래프를 보면 분산제의 양이 증가함에 따라서 shear rate 가 증가할 때 점도와 shear rate 가 감소할 때의 점도와의 차이가 줄어들고 있음을 확인할 수 있다. paste 1, 2 는 큰 차이가 없으나 paste 2, 3을 비교하였을 때에는 상당히 많은 폭의 점도 차 감소를 확인 할 수 있고 paste 3, 4, 5를 비교하였을 때에는 큰 차이가 없는 것으로 보았을 때 레오로지적 특성만으로 파악하였을 때에는 paste 3이 최적의 분산제의 양으로 구성되어 있다는 사실을 알 수 있다. 또한 분산제는 결국 전도성을 방해하는 요소로써 작용되기 때문에 과도한 분산제의 양은 페이스트에 악영향을 끼치게 되므로 paste 3이 최적의 페이스트라고 할 수 있다.



3. 전도성 특성 분석

각각의 실험에 대한 카본페이스트를 4.5×4.5(cm) 의 면 인쇄를 하여 130℃ 30분 건조 후 4 point probe를 사용하여 저항치를 측정한 후 각각의 저항의 평균값을 비저항 값으로 환산하여 Table 10.에 나타내었다.

Table 10. Sheet resistance of carbon paste by experiment
(Formulation by Table 2~5)

	Specific resistance ($\Omega \cdot \text{cm}$)				
Table 2	Paste 1	Paste 2	Paste 3		
Sheet resistance	3.01×10^{-2}	1.81×10^{-2}	3.75×10^{-2}		
Table 3	Paste 1	Paste 2	Paste 3		
Sheet resistance	1.43×10^{-2}	2.10×10^{-2}	3.12×10^{-2}		
Table 4	Paste 1	Paste 2	Paste 3		
Sheet resistance	1.03×10^{-2}	2.30×10^{-2}	2.47×10^{-2}		
Table 5	Paste 1	Paste 2	Paste 3	Paste 4	Paste 5
Sheet resistance	2.30×10^{-2}	1.61×10^{-2}	0.56×10^{-2}	0.66×10^{-2}	0.96×10^{-2}

Table 2.의 분산제의 종류별 테스트에서는 dispersion agent B를 사용한 paste 2번이 가장 낮은 저항을 나타내었다. 이는 다른 분산제에 비하여 입자들을 잘 분산시켜주어서 파우더의 응집을 방해하여서 과도하게 전자가 jump 하는 현상을 막아주어서 저항이 낮게 나온 것으로 판단된다.

Table 2.의 실험을 통하여 dispersion agent B 가 적합한 분산제임을 확인하였고 그 결과를 바탕으로 Table 3 의 실험을 진행한 결과 바인더의 양이 증가함에 따라 저항이 올라간 것을 확인할 수 있다. 이는 바인더가 이물질로써 전자의 이동을 방해하는 역할을 한다는 사실을 확인할 수 있다.

Table 4.의 실험은 마이크로크기의 카본과 나노크기의 카본 입자들을 페이스트화 시켜서 저항을 측정한 결과 이다. Table 4에서 마이크로 크기의 카본입자를 사용한 카본 페이스트는 분산제를 전혀 넣지 않았음에도 불구하고 분산제를 함유한 Table 2.실험의 paste 1번과 3번에 비하여 낮은 저항을 나타낸 것으로 확인되었다. 따라서 마이크로 크기의 카본 파우더를 사용한 페이스트는 분산제를 통하여 입자의 분산만 최적화 된다면 더욱 인쇄에 적합한 레오로지 물성을 가질 뿐만 아니라 전도성도 향상될 것이라고 판단하였다. 그에 따라 진행한 Table 5 의 실험은 분산제에 의한 카본페이스트 인쇄 피막의 면 저항이 급격히 감소함을 확인시켜주었다. Table 5.에서 paste 3번에 비하여 더욱 많은 비율의 분산제를 함유하고 있는 paste 4, 5 는 오히려 저항이 증가함을 확인할 수 있었다.

V. 결 론

스크린 인쇄 방식에 유연성 필름용 전도성 카본페이스트를 개발하기 위해 카본페이스트의 레올로지적 특성을 분석하였으며 스크린 인쇄를 사용하여 인쇄를 한 후 물성 테스트를 진행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 40~50 μm 크기의 파우더를 사용하였을 때 40~50nm 크기의 전도성 카본 블랙을 사용하였을 때에 비하여 페이스트가 더욱 Shear thinning 한 거동을 보였고 입자의 분산이 더 잘 되는 것으로 보였다.
2. 요변성지수를 통하여 페이스트의 Shear thinning한 정도를 확인 할 수 있었고 요변성지수 수치가 높을수록 외력에 의한 페이스트의 유동성이 급격히 변하여 스크린 인쇄 시 페이스트의 토출 및 인쇄 후 패턴이 퍼지지 않았다.
3. 카본 파우더가 다공성이고 입자의 표면적이 넓어 흡유량이 많아 전도성에 최적화된 페이스트를 제조하기 위해서 다량의 분산제가 필요하다는 사실을 알 수 있었고 분산제의 종류는 Dispersion agent B 가 적합하다는 사실을 알 수 있었다.
4. 카본 파우더를 페이스트화 시켰을 때에 입자의 분산성은 직접적으로 또는 간접적으로 전도성 및 접착력에 영향을 미친다는 사실을 확인할 수 있었고 분산제의 양이 과도하게 많을 경우에는 분산제 자체가 전도성을 저해하는 요소가 될 수 있기 때문에 적절한 양의 분산제가 필요하다.

5. 카본파우더와 그라파이트 파우더의 조합만으로도 4.5/4.5(cm) 의 면 인쇄에서 비저항이 $0.56 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 낮은 저항성을 나타낼 수 있었고 유연성 있는 우레탄 필름이 변형이 생긴다고 하더라도 인쇄된 피막은 박리가 되지 않기 때문에 내후성이 뛰어난 페이스트를 제조할 수 있었다.

본 연구에서 Haptic actuator 용 신축용 필름에 접착력 및 전도성이 우수한 카본 페이스트는 Table 5의 Paste 3번이 가장 우수하다는 사실을 알 수 있었고 강한 진동이 필요한 Haptic actuator 전극에 최적화된 페이스트라는 사실을 알 수 있었다. 이 연구에서 진행한 카본페이스트 연구는 그 흡유량 및 비중이 유사한 CNT를 이용한 페이스트의 제조기술에도 적용될 가능성이 있으며 현재 Metal paste 시장의 주류를 차지하고 있는 실버 페이스트에 비하여 단가가 저렴하고 구하기 쉽다는 장점이 있으며 매우 낮은 저항을 요구하지 않는 전극용으로 사용하기에 적합할 것이라 생각된다. 또한 페이스트 내의 불순물 첨가를 통하여 저항치를 높임으로써 면상발열체용 전극으로도 사용될 수 있으며 특유의 흡유량으로 인하여 실버페이스트에 혼합함으로써 스크린인쇄 및 그라비아 오프셋 인쇄용 실버페이스트의 유동성 조절제로 첨가함으로써 더욱 고정세 패터닝이 가능한 페이스트를 제조할 수 있는 가능성을 확인하였다. 다른 금속 파우더와의 혼합을 통하여 전기적 성능 및 유동특성을 개선할 수 있다면 값비싼 실버를 대체할 수 있는 좋은 소재로 판단되며 Haptic 분야 뿐만 아니라 다양한 분야에 적용될 수 있을 것이라고 사료된다.

참 고 문 헌

1. 김상호, “인쇄전자산업의 현황과 전망,” Printing Korea Vol. 11 No. 2, pp. 76-87, 2012.
2. I Svancara, K Vytras, J Barek, J Zima, “Carbon Paste Electrodes in Modern electroanalysis,” Critical Reviews in Analytical chemistry, Vol. 31, No. 4, pp. 311~345, 2001.
3. 나연목, 경기욱, 박선택, 윤성률, “터치기반 스마트 단말 UX 기술,” KEIT PD Issue Report Vol. 6 pp. 109-121, 2012.
4. 경기욱, 박준석, “햅틱스 기술개발 동향 및 연구전망,” 전자통신동향분석 Vol. 21 No. 5, pp 93-108, 2006.
5. 이미영, 배경은, 김성현, 임상철, 남수용, “분산제 함량에 따른 전도성 카본블랙의 분산 특성 및 스크린 인쇄된 OTFTs 용 소스-드레인 전극 물성, Polymer(Korea), Vol. 33 No.5, 397-406, 2009.
6. 久 英之, 日本印刷學會誌, 44, 133 (2007)
7. 池田 勇人, “分散技術大全集”, 情報機構, pp 195-197 (2005)
8. カーボンブラック協會編, “カーボンブラック便覧”, カーボンブラック協會, pp278-309 (1995)

9. 노윤찬, 이향우, 고분자과학과 기술, 9, 492 (1998)
10. D. Myers, "Surfaces, Interfaces, and Colloids", WILEY-VCH, pp58-62, 79-91, 244-246 (1999)
11. Temple C. Patton, "Paint flow and pigment dispersion", Wiley-Interscience, pp 262-272 (1979)
12. 北原文雄, 日本畫像學會誌, 38, 182 (1999)
13. 前野 聖二, "最新添加劑全集-機能性附與のための最適配合・評價", 技術情報協會, pp 523-538 (2006)
14. D-J Kim, K-H Seo, K-H Hong, and S-Y Kim, Polym. Eng. Sci., 39, 500 (1999)
15. 이승중, 이성재, "유변학," 두양사, pp. 58~59, 2005.
16. P Coussot, "Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials," A John Wiley & Sons, inc., pp. 86~87, 2005.
17. TC Patton, "Paint flow and pigment dispersion : A rheological approach to coating and ink technology," A John Wiley & Sons, inc., pp. 9~10, 1979.

18. Yoichi ITO, Present status and future of functional screen printing technology, 日本印刷學會誌, 第40卷 第1号, (2003).
19. 佐野 康 , スクリーン印刷技術-Electronic parts an materials, 電子材料, Vol 43, No. 1, pp 31-33, (2004).
20. 金山公夫,, 新太陽エネルギー利用ハンドブック, 日本太陽エネルギー學會, Vol 32, No. 2, pp 19~23, (2001).
21. Toshiyuki Honda, Application of the electrically conductive ink for electronics componets, 日本印刷學會誌, Vol 40, No. 1, pp24-32, (2003).
22. 本多俊之, 日本印刷學會誌, 40, 24 (2003)
23. 畑田賢造, 日本印刷學會誌, 42, 238 (2003)
24. 松葉頼重, 日本印刷學會誌, 43, 22 (2006)
25. R. Sangoi, C. G. Smith, M. D. Seymour, J. N. Venkataraman, D. M. Clark, M. L. Klemper and B. E. Kahn , J. Disp. Sci. Tech, 25, 513. (2004).
26. F. Higashi, C. S. Cho, H. Kakonoki, and O. Sumita, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed 15, pp 23-28, (1997).