creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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

dCollection

공 학 박 사 학 위 논 문

그라비어 인쇄방식을 이용한 종이기반 유동기구(PFD)의 3차원 도전성 잉크 패터닝 방법에 관한 연구

2018년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

인 쇄 공 학 과

정 지 은

공 학 박 사 학 위 논 문

그라비어 인쇄방식을 이용한 종이기반 유동기구(PFD)의 3차원 도전성 잉크 패터닝 방법에 관한 연구

지도교수 윤 종 태

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함.

2018년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

인 쇄 공 학 과

정 지 은

정지은의 공학박사 학위 논문을 인준함.

2018년 8월 24일

위 원 장 공학박사 구 철 회 (인)

위 원 공학박사 손 민 영 (인)

위 원 공학박사 최 송 아 (인)

위 원 공학박사 이 광 석 (인)

위 원 공학박사 윤 종 태 (인)

목 차

목차 ····· i
List of Figures ····· iv
List of Tables ····· vii
Abstract ····· viii

Ⅰ. 서론 ····· 1

Ⅱ. 이론적 배경 ····· 5

1. 전극의 인쇄적성 이론 ····· 5

2. 그라비어 인쇄적성 ····· 6

3. 잉크의 종이 침투 이론 ····· 9

4. 잉크 침투 깊이의 측정 ····· 13

5. 종이와 잉크 사이의 계면장력 ····· 15

6. 친수친유기평형 ····· 17

7. 비저항과 전기전도도 ····· 18

Ⅲ. 실험 ····· 19

1. 실험 재료 ····· 19
1-1. 도전성 수성 그라비어 잉크 ····· 19
1-2. PFD용 종이시료 ····· 21
1-3. 소수성 재료 ····· 23

2. 실험 장비 ····· 24
2-1. 그라비어 인쇄적성시험기 ····· 24
2-2. 접촉각 측정기 ····· 26
2-3. 디지털 멀티미터 ····· 28

3. 실험 방법 ····· 29
3-1. 도전성 수성 그라비어 잉크의 제조 ····· 29
3-2. 소수성 벽의 형성을 통한 3차원 패터닝 비교 실험 ····· 31
3-3. 3차원 잉크 패터닝 ····· 33
3-4. 그라비어 인쇄 적성실험 ····· 37
3-5. 인쇄물의 농도 측정 ····· 38

Ⅳ. 결과 및 고찰 ····· 40

1. 도전성 수성 그라비어 잉크의 특성변화 ····· 40

2. 왁스 및 실리콘 수지의 소수성 실험 결과 ····· 50

3. 왁스 및 실리콘 수지의 침투 및 확산 차단효과 결과 ····· 54
3-1. 침투속도 ····· 54
3-1-1. 실리콘 수지 ····· 54

3-1-2. 왁스 ····· 56
3-2. 차단효과 ····· 59
3-2-1. 실리콘 수지 ····· 59
3-2-2. 왁스 ····· 62

4. 3차원 잉크 패터닝 인쇄 결과 ····· 65
4-1. 왁스의 확산 결과 ····· 65
4-2. 왁스 두께에 따른 확산과 인쇄적성 ····· 67
4-3. 3차원 잉크 패터닝 방식 PFD 인쇄 ····· 69

5. 전기저항 및 전기전도도 측정 결과 ····· 73

6. 인쇄 조건에 따른 변화 ····· 75
6-1. 인쇄 속도 변화에 따른 인쇄 농도 ····· 75
6-2. 인쇄 압력 변화에 따른 인쇄 농도 ····· 76
6-3. 셀 깊이 변화에 따른 인쇄 농도 ····· 77

V. 결론 ····· 78

참고 문헌 ····· 80

List of Figures

Figure 1. Storage elastic modulus and loss modulus. ····· 5
Figure 2. Schematic diagram of gravure printing. ····· 6
Figure 3. The depth of penetration into the paper. ····· 14
Figure 4. Hydrophilic /lipophilic balance and functionality. ····· 17
Figure 5. The chemical structure of PEDOT:PSS. ····· 21
Figure 6. SEM image of paper. ····· 22
Figure 7. IGT printability tester G1-5 for gravure printing. ····· 25
Figure 8. Contact angle analyzer. ····· 26
Figure 9. The example of contact angle measurement results. ····· 28
Figure 10. Principle of four point probe. ····· 30
Figure 11. Principle of spectrophotometer. ····· 30
Figure 12. The schematic diagram of contact angle. ····· 31
Figure 13. Hydrophilic and hydrophobic properties of surface using contact angle. ····· 32
Figure 14. The cross sectional views of open channel of wax patterned substrates. ····· 34
Figure 15. Schematic diagram of paper based fluidic device fabricated by gravure printing method (a)~(f). ····· 35~36
Figure 16. Principle of measurement of reflection density. ····· 38
Figure 17. The conductivity of PEDOT:PSS with various kinds of solvent doping as a function of solvent concentration. ····· 41
Figure 18. The conductivity of various kinds of solvent post-treated PEDOT:PSS. ····· 42

Figure 19. The conductivity of various kinds of solvent post-treated PEDOT:PSS doped with EG before the post-treatment. ··· 43
Figure 20. AFM phase images. (a)PEDOT:PSS, (b)EG doped PEDOT:PSS, (c)EG post-treated PEDOT:PSS, and (d)post-treated PEDOT:PSS doped with EG. ····· 45~48
Figure 21. The absorbance spectra of (a)a pristine PEDOT:PSS film, (b)a post treated PEDOT:PSS, and (c)a post treated PEDOT:PSS doped with EG. ····· 49
Figure 22. The shape of dropped water on the surface of normal PFD. ····· 51
Figure 23. The shape of dropped water on the surface of PDMS PFD. ····· 51
Figure 24. The shape of dropped water on the surface of wax PFD. ····· 51
Figure 25. The result of contact angle measurement for Normal PFD. ····· 53
Figure 26. The result of contact angle measurement for PDMS PFD. ····· 53
Figure 27. The result of contact angle measurement for Wax PFD. ····· 53
Figure 28. The result of contact angle measurement according to the PFD condition. ····· 54
Figure 29. Penetration of PDMS in PFD. ····· 55
Figure 30. The penetration speed of PDMS into PFD at 120℃. ····· 56
Figure 31. Penetration of wax in PFD. ····· 57
Figure 32. The penetration speed of Wax into PFD at 120℃. ····· 58

Figure 33. The penetration area of PDMS into PFD. ····· 60
Figure 34. The penetration area distribution of PDMS into PFD. ····· 61
Figure 35. The penetration area of wax into PFD. ····· 62
Figure 36. The penetration area distribution of wax into PFD. ····· 65
Figure 37. Schematic diagrams of cross sectional views of wax patterned substrates. ····· 65
Figure 38. The relation of diffusion width between front and back of PFD. ····· 66
Figure 39. The cross sectional views of penetration depth depending on thickness of wax. ····· 68
Figure 40. SEM image of cross sectional views of paper based fluidic device(PFD). ····· 71
Figure 41. Cross sectional views of paper based fluidic device fabricated by gravure printing method(Step 1). ····· 71
Figure 42. Cross sectional views of paper based fluidic device fabricated by gravure printing method(Step 2). ····· 72
Figure 43. Cross sectional views of paper based fluidic device fabricated by gravure printing method(Step 3). ····· 72
Figure 44. 4 terminal contact method. ····· 73
Figure 45. Density change according to the printing speed at variable pressure. ····· 75
Figure 46. Density change according to printing pressure at variable speed. ····· 76
Figure 47. Density change according to cell depth at variable pressure. ····· 77

List of Tables

Table 1. Comparison of Characteristics According to Printing Technology ····· 8
Table 2. The Characterization of PEDOT:PSS ····· 20
Table 3. The Properties of Paper in Present Study ····· 23
Table 4. The Characterization of Wax ····· 23
Table 5. The Properties of PDMS ····· 24
Table 6. The Specification of IGT Printability Tester ····· 25
Table 7. The Specification of Doctor Blade of IGT ····· 26
Table 8. The Specification of Contact Angle Analyzer ····· 27
Table 9. Room Temperature Direct Current Conductivity of PEDOT: PSS ····· 74

On the Three Dimensional Conductive Ink Patterning onto the Paper Based Device(PFD) Using by Gravure Printing Method.

Jung Ji Eun

Department of Graphic Arts Engineering, Graduate school,
Pukyong National University

Abstract

The gravure printing method uses a roll-to-plate or roll-to-roll method and can be done as an online process. There have been consistent attempts to apply this method to the manufacture of printed electronics due to fast printing rate. This printing method uses the principle in which only the printed area is stained with ink because of repulsive force between the two areas. However, since this method delivers ink from the plate cylinder to the printed object through a blanket, film thickness of transferred ink is only several micrometers and dot gain phenomenon occurs. The traditional offset lithography printing method have not been utilized well because of the problem in which ink is transferred irregularly to the surface of paper when the printed object is a paper. Therefore, the screen printing method is primarily used to manufacture printed electronics

such as PCB(printed circuit boards), and the ink jet or gravure printing methods are applied to the manufacturing of some printed electronics. However, the most common screen printing method has problems like difficulty of roll-to-roll continuous work, slow printing speed, and damaging of substrate or pattern from irregular printing pressure. There are studies attempting to apply the ink jet printing method to the electronics production process despite many technical limitations, the ink jet printing technology is difficult to form high quality and high fidelity patterns and still faces limitations such as clogging of nozzles and lack of adhesive strength. Accordingly, this study aimed to apply the gravure printing method to the manufacturing of printed electronics in order to overcome problems of the screen and ink jet printing methods. The gravure printing method has somewhat inadequate resolution compared to other printing methods, and this study added a partition-making process that performs patterning on the paper using wax with extreme hydrophobicity. Unlike other printing methods introduced above, the wax patterning gravure printing (WPGP hereafter) method proposed in this study is a method of spreading hydrophobic paraffin on the surface of the non-printed area and increasing the amount of ink in the printed area to reinforce penetrating power and allowing conductive ink to sufficiently penetrate into the printed area. In addition, this method minimizes loss from pressure by using a blanket with high elasticity. In other words, the purpose of this study is to propose a new printing technology that accommodates for

characteristics of diversifying printed electronics, reviewing the potential of the WPGP method and finding the optimal condition based on significant experimental results.

In present study, a conductive ink was printed using the WPGP method, with wax partition to manufacture various printed electronics, trying to find the possibility and optimal condition of the process. The following conclusions were drawn.

Although this study had limitations in resolution and penetration depth because commercial papers were used, the WPGP method can maximize the penetration effect of porous papers by applying appropriate printing pressure. Conseqently, it was discovered that resolution and quality can be greatly improved by using papers with uniform composition.

The WPGP method that prints on papers can be used to manufacture flexible printed electronics. It can exhibit outstanding conductivity and stability through 3-dimensional penetration of the ink compared to the conventional printing method that simply prints on the surface.

Accordingly, the WPGP method proposed in this study can be used as one of methods for the manufacture of printed electronics in the era of flexible printed electronics and wearable devices. Also, we hope this WPP study can help the development of fast and stable printed electronics process technologies.

I. 서 론

전자소자를 제작하는데 있어서 신문이나 서적, 포스터 등을 제작하는데 사용해 온 인쇄전자기술은 지난 수 년 동안 여러 전자 제품 개발 분야에서 혁신적인 기술로서 많은 관심을 받아왔다. 이 기술을 이용하면 전자 제품의 생산비용과 제품의 무게를 획기적으로 줄일 수 있으며 기계적 유연성도 향상 시킬 수 있을 것으로 기대된다. 인쇄전자기술은 기존의 노광, 식각 공정 등의 반도체 공정을 대체할 수 있는 새로운 생산기술로서, 터치스크린, RFID(radio frequency identification) 태그, 스마트 센서, 투명전극, 태양전지 등 다양한 유연 인쇄전자소자를 저가로 대량 생산하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.[1)]

인쇄기술을 이용한 전자소자 제작에 있어서 생산성은 가장 중요한 요인 중 하나이다. 생산성을 높이기 위하여 롤투롤(roll to roll) 생산 및 인쇄기술의 사용이 불가피한 것으로 보인다. 이러한 롤투롤 인쇄전자 시스템에서 유연전자소자를 생산할 때 소자의 기능적 성질에 영향을 미치는 중요한 요소 중 하나는 인쇄적성(printability)이다. 수십~수백 마이크로 단위의 패턴이 형성된 제판 롤러(plate roller)와 같은 패턴 몰드에 독터링(doctoring) 공정으로 잉크를 주입한 후, 피인쇄체에 전이 시키는 그라비어 인쇄방식으로 전이를 시키면 잉크의 물성에 따라 인쇄된 패턴의 품질, 형상이 달라 질 수 있다. 이렇게 인쇄 패턴의 품질과 형상이 달라지면 저항과 같은 전기적인 특성이 달라지기 때문에 전자소자의 기능에 영향을 미칠 수 있다.[2)] 그라비어 인쇄에 영향을 주는 요인은 여러 가지가 있는데 예를 들면 잉크의 점도, 인쇄용지의 표면 거칠기 또는 인쇄 압력, 인쇄 속도 등의 운전 조건들의 영향에 대해서는 이미 많은 연구가 이루어져 왔고 여러 가지 잉크 전이에 관한 모델링까지 수행되어져 왔다. 하지만 이러한 연구는 대부분 기존의 그래픽용 잉크를 이용하여 이루어졌기 때문에 전자소자를 인쇄하는데

사용되는 전도성 잉크와는 구성성분의 물리적 특성에 있어 차이가 있다. 또한 잉크의 전이량 뿐 아니라 기존의 그래픽 인쇄에서 중요성이 인식되지 않았던 인쇄물의 표면 거칠기 등이 전자소자의 성능에 크게 영향을 미치는 요인들로 작용하여 기존의 연구를 그대로 적용하기에는 다소 무리가 있다. 가공된 패턴의 형상은 인쇄물의 표면 조도, 두께와 같은 인쇄물의 표면 형상에 직접적으로 영향을 미치는데 이러한 패턴들은 그 폭과 깊이가 수십 마이크로미터에 불과해 형상을 명확하게 측정하기가 쉽지 않아 그 동안 많은 연구가 진행되어 있지는 않다. 하지만 여러 가지 전자소자의 제작에 요구되어지는 인쇄물의 표면 형상을 만족시키기 위해서는 이러한 가공된 패턴의 영향에 대한 연구가 필수적이다.

도전성 잉크를 균일하게 종이의 내부로 침투시키기 위해서 필수적인 것은 모세관 현상과 함께 인쇄압력과 같은 강제적인 힘으로 잉크의 유동을 제어해야한다. 기존의 연구 중에는 마이크로 수준의 입자를 갖는 전도성 실버잉크로 잉크의 물성에 따른 인쇄된 패턴의 인쇄성을 연구하고 있다.[3] 하지만 인쇄 속도에 따라 잉크의 유변학적 특성이 달라지므로 잉크의 물성만 가지고 인쇄성을 판단하기는 어렵다. 또한, 단순히 패턴의 선폭만을 비교하여 미세 선폭에 유리한 조건을 찾거나, 인쇄성을 판단할 경우 패턴의 높이에 대한 결과를 고려하지 않아 전이된 잉크의 양에 대한 정확한 평가가 어렵다.[4]

최근에는 다공성 물질을 기반으로 인쇄방법과 모세관 현상을 이용하여 전자부품이나 진단용 시약 및 센서 등을 만드는 PAD(paper based analytical device) 기술이 많이 발전되고 있다. 특히 LFA(lateral flow assay)기술들은 크로마토그래피를 이용하는 화학 분석 방법과 의과학용 진단기구 등으로 이용되고 있다. 최근에는 니트로셀룰로오스 대신에 순수한 셀룰로오스로 되어있는 종이를 기반으로 하는 PFD(paper based fluidic devices) 기술과 왁스 패터닝 방법 등이 보고되었다.[5]

종이를 이용하는 방법은 니트로셀룰로오스가 폴리에스터 베이스를

지지체로 하는 것과 달리, 종이 자체를 지지체로 사용하기 때문에 간단하고 제작비가 저렴한 장점이 있다. 이와 같은 기술들은 포토레지스트나 왁스 등으로 일정한 소수성 패턴을 만들어 줌으로서 친수성인 도전성 잉크의 선들이 소수성 벽(hydrophobic wall)에 의해 차단 될 수 있도록 PFD를 이용하여 인쇄전자소자를 제작하려는 기술이다. 포토레지스트 방법 외에도 플라스마 에칭, 커팅, 왁스 패터닝 방법 등이 연구되었으며, 인쇄 방법으로는 잉크젯을 이용한 에칭 방법이 보고되었다.[6)]

왁스 패터닝 방법은 다른 에칭 방법과 달리 제작방법이 간단하고, 제작 속도가 대단히 빠르다는 장점과 함께 저렴하고, 공정에서 인체에 해로운 용제나 기타 화학약품에 노출되지 않는다는 이점도 있다. 또한 상업용 왁스프린터로 쉽게 종이의 표면에 왁스를 인쇄하여 가열기로 비교적 낮은 온도로 왁스를 녹여주면 종이에 왁스에 의한 3차원의 소수성 벽이 만들어진다. 이와 같은 결과로 만든 벽을 만든 것을 개방형 채널(open channel) 이라고 하는데 가장 많이 사용되어 온 방법이다. 그 외에도 종이의 한편만 열려있는 방법과 위와 아래를 완전히 왁스로 밀폐시키는 기술도 보고되어 있다.[7)] 지금까지 보고된 방법과 기술들은 대부분 두께 3mm의 크로마토그래피 용지로 제작된 것이며, 모세관 현상에 의해서 잉크의 유동이 일어나 잉크가 종이 속으로 채워지는 원리이다. 정밀한 크로마토그래피 용지를 사용하면 일정한 속도의 유동을 기대할 수 있는 등 많은 장점이 있지만, 단점은 종이로 만들었기 때문에 약하고 크로마토그래피 용지는 너무 두껍기 때문에 인쇄전자 부품 중에서 얇은 박막을 만들 수 없다는 제한성이 있다.

PFD용 종이시료는 보다 얇고 유연성과 강도를 지닌 종이로 만들 필요가 있다. 얇고 강한 종이는 균일한 지합과 셀룰로오스의 균일한 분포 및 불필요한 불순물의 함량 등이 제한되어야 하고 특히 종이는 제조공정에서 철분의 함량이 거의 없도록 만들어진 세계 표준 규격의 크로마토그래피 용지를 사용하였다.

본 연구에서는 그라비어 인쇄방식을 이용하여 종이기반의 유동기구(PFD)의 3차원 도전성 잉크 패터닝 방법에 관해 연구를 진행하였다.

먼저 PFD용 도전성 수성 그라비어 잉크를 제조하여 수용성 도전성 그라비어 잉크로 제작된 PEDOT:PSS의 전기전도도가 용제를 첨가함에 따라 증가함을 확인하였다. 즉, 최적화된 용제의 첨가와 후처리 공정은 전기 전도도를 크게 증가시키는 방법으로써 효과적으로 사용될 것으로 예상할 수 있었다.

두 번째, PDMS와 왁스를 활용하여 PFD 소수성 벽 형성을 통해 3차원 패터닝을 진행하였으며 PDMS와 왁스의 침투속도 및 차단효과를 비교해본 결과, 왁스가 PFD 제작 시 PDMS보다 적합함을 확인하였다.

세 번째, 전기전도도 측정을 통한 인쇄 전자 부품으로서의 가능성을 파악하여 미세패턴을 형성할 경우, 250㎛ 폭의 인쇄가 가능하고 유기용매를 통한 후처리를 통하여 상온에서 전기전도도가 0.8~80 S/cm까지 증가되는 것을 확인하였다. 또한 유기 용매의 첨가 유무와 유기 용매의 종류에 따라 상온에서 직류 전기 전도도의 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

마지막으로 인쇄 조건별 인쇄 농도를 파악하여 성능향상에 관하여 예측해 보았다. 크로마토그래피 방식보다 그라비어 인쇄방식을 이용하면 인쇄 압력을 조정 할 수 있어서 더 깊게 패턴을 형성 할 수 있었으며 인쇄 압력으로 낮은 기공도를 가진 종이에도 잉크가 충분히 침투되어 유연인쇄전자부품 제조 방법으로의 가능성을 확인할 수 있었다. 또한 인쇄 속도가 낮을수록, 인쇄 압력이 클수록 전이되는 잉크의 양이 많아 농도가 높게 나타나는 것을 그라비어 인쇄적성시험기를 통하여 확인하였다.

II. 이론적 배경

1. 전극의 인쇄적성 이론

전도성 잉크의 인쇄 시 패턴의 형상에 영향을 미치는 대표적인 유변 물성은 진동전단 유동 시험에서 측정할 수 있는 저장탄성률 (G′)과 손실탄성률 (G″)이 있다. 저장탄성률이 손실탄성률 보다 크면 상대적으로 점성보다는 탄성이 크다는 것을 의미하고, 반대로 손실탄성률이 저장탄성률보다 크면 탄성보다는 점성이 크다는 것을 의미한다. 일반적인 측정 결과를 살펴보면 Figure 1과 같이 두 그래프의 교차점(cross-over point)을 기준으로 탄성이 큰 영역과 점성이 큰 영역으로 나누어진다. 그라비어 인쇄에 미치는 영향을 파악하기 위해서는 인쇄 시 발생하는 전단 속도의 범위를 정확하게 측정할 수 있어야 하고 인쇄 시 발생하는 전단 속도 범위에서의 유변적인 물성을 고려하여야 한다.[8)]

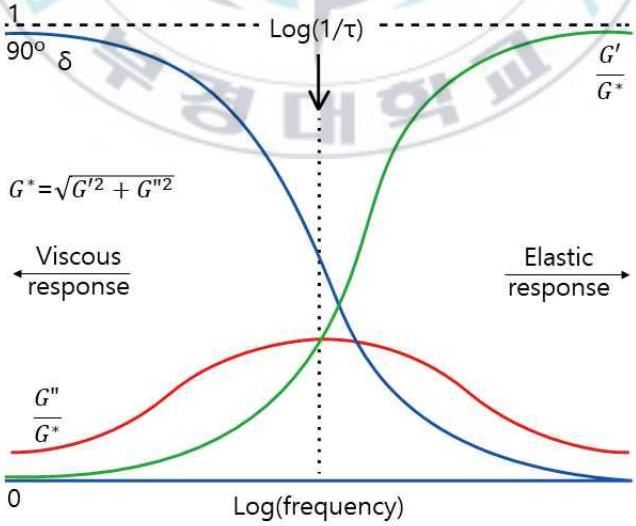


Figure 1. Storage elastic modulus and loss modulus.[9)]

2. 그라비어 인쇄적성

그라비어 인쇄란 Figure 2와 같이 오목한 패턴이 새겨진 금속 실린더(cylinder)에 잉크를 주입한 후 닥터 블레이드를 통해 비인쇄 면의 잉크를 제거하고 제판 롤러에 압력 롤로 압력을 주어 패턴에 남아 있는 잉크를 피인쇄체에 인쇄하는 방식이다.

그라이버 인쇄는 고속인쇄가 가능하고 대량 인쇄시 비용이 저렴하다는 장점이 있어 광학필름, 터치스크린, NFC 안테나, 자가 박막 메모리, 홀로그램 필름, 데코시트 등 다양한 분야에서 사용되고 있다.

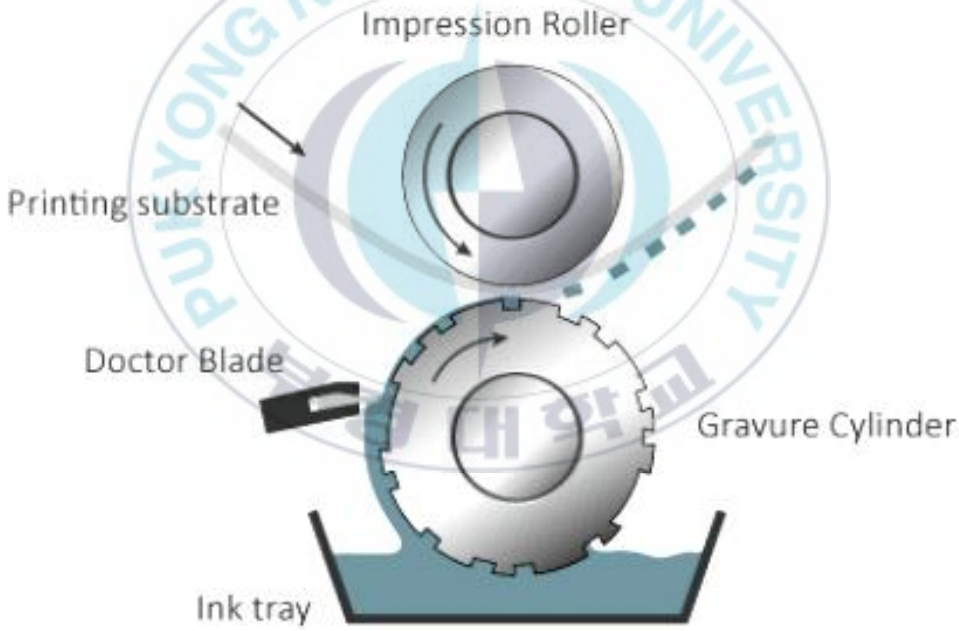


Figure 2. Schematic diagram of gravure printing.

그라비어 인쇄 시 인쇄성에 영향을 미치는 기계적 요소에는 기판의 장력, 제판롤의 가공 오차, 압력 실린더의 소재, 닥터 블레이드 날의

재료 및 모양 등이 있다. 공정 변수에는 유연 기판의 이동속도, 압력 실린더의 압력, 블레이딩의 각도 및 압력 등이 있을 수 있다.

그라비어 인쇄 시 인쇄적성에 영향을 주는 잉크의 물성은 여러 가지가 존재하는데 잉크의 특성 또한 그라비어 인쇄의 인쇄성에 영향을 주는 중요한 요소이며, 잉크의 유변학적 특성 중 점도, 저장탄성률, 손실탄성률의 변화가 그라비어 인쇄 시 인쇄성에 영향을 미치는 인자라 할 수 있다. 점도 η는 흐르는 액체 내의 단위면적당 전단응력과, 전단속도의 비율이다. 저장탄성률은 탄성에 의해 저장되는 에너지를 의미하고 손실탄성률은 점성에 의해 손실 되는 에너지를 의미한다. 전단 탄성률(Shear modulus) G^*은 탄성체가 전단 변형할 때 전단응력과 변형율 사이의 비례상수이며 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$G^* = G'(\omega) + i\ G''(\omega) \tag{1}$$

손실특성 (tan δ)은 식(2)와 같이 나타낼 수 있고
손실각 (δ)은 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tan\delta = G''/\ G' \tag{2}$$

$$\delta = \tan^{-1}(G''/\ G') \tag{3}$$

손실특성은 저장탄성률과 손실탄성률을 측정한 결과를 이용하여 구할 수 있는데 측정 시 부과한 전단 응력에 따른 손실각 δ의 변화로부터 잉크가 가지고 있는 특성을 파악할 수 있다. 일반적으로 손실각 δ는 0 ~ 90° 사이에 분포하게 되는데 손실각이 0에 가까울수록 잉크는

진득한(tacky) 성질을 가지게 되고 90°에 가까울수록 쉽게 흐름을 발생시키는 특성을 가지고 있다.[10]

종이를 기반으로 하는 도전성 유동기구 PFD의 3차원 잉크 패터닝을 하기 위해 그라비어 인쇄방식을 사용한 이유는 그라비어 인쇄가 해상도가 높고 두께가 다른 인쇄방식 대비 얇으며 대면적화가 가능하고 중첩 정밀도가 유리하며 잉크의 재료 다양성 또한 유리하기 때문이다. Table 1에 다양한 인쇄기술에 따른 각 기술의 특성을 비교하였다.

Table 1. Comparison of Characteristics According to Printing Technology[11]

	Inkjet	Screen	Gravure	Flexo	Offset
Resolution (㎛)	10~50	~50	20~75	75	5~50
Thickness (㎛)	약 0.1	5~30	0.5~5	3~8	< 2.5
Viscosity (poise)	< 20	500~50,000	50~200	50~500	20,000~100,000
Possibility of Polymer Ink	Possible	Possible	Possible	Possible	Conditional
Large-Area Application	Disadvantage	Possible	Possible	Possible	Possible
Superposition Accuracy	-	-	Advantage	-	Most advantage
Diversification of Ink Materials	Advantage	-	Advantage	-	-

3. 잉크의 종이 침투 이론

종이 중에 잉크가 침투해 들어가는 현상은 관(pipe)을 통과하는 유체의 흐름에서 점도를 구하는 식 (4)와 같은 Hagen-Poiseuille의 식을 이용할 수 있다. 즉, 작은 원형 관을 일정 시간 t 내에 통과하는 액체의 양 ν는, 관의 반경 r의 4승과 관의 양 끝에 걸리는 압력차 △p에 정비례하고, 관의 길이 L과 액체의 점도(viscosity) η에 반비례한다.

$$\frac{d\nu}{dt} = \frac{\pi r^4 \triangle p}{8\eta L} \tag{4}$$

이와 함께 종이는 다공질이므로 많은 모세관을 가지고 있어서 액체의 접촉각과 모세관 현상에 대한 일반식을 사용할 수 있다. 모세관 현상에 관한 식 (5)는 다음과 같다.

$$h = \frac{2\gamma\cos\theta}{r\rho g} \tag{5}$$

물이 가지는 접촉각 θ가 90°보다 작은 경우를 생각하면, 외측의 액면보다 높고 액체의 계면에서 접촉하는 점은 액체의 표면 장력 γ가 벽면과 θ 각을 이루는 방향으로 당기고 있다. 따라서 여기에 액체가 올라오게 되는 것이다.

즉, 전술한 Hagen-Poiseuille의 식은 압력차에 의해서 움직이는 액체의 유량에 관계되고, 모세관 현상의 식은 최대 압력차를 나타내며 동시에 압력차에 의해 올라간 높이를 말한다. 따라서 관의 양쪽 압력차는 표면 장력에 의해 위로 당겨지는 힘(관의 위쪽 압력)과 중력(관의 아래쪽 압력)의 차이가 된다. 이것이 관의 단면적에 반비례하므로 식

(6)과 같이 쓸 수 있다.

$$\triangle p = \frac{2\pi r\gamma\cos\theta - \pi r^2 \rho g h}{\pi r^2} \tag{6}$$

또 유량은 모세관 현상에 관한 식에서 단면적과 높이의 곱으로 표현될 수 있으므로 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$d\nu = \pi r^2 dh \tag{7}$$

따라서 식 (6)과 식 (7)을 식 (4)에 대입하여 다시 쓰면 식 (8)과 같다.

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2r\gamma\cos\theta - r^2\rho g h}{8\eta h} \tag{8}$$

즉, 식 (8)은 모세관 위로 올라가는 액체의 상승 속도를 표시하게 된다. 그러나 액체가 침투되는 깊이의 극한 h는 dh/dt는 0 이므로,

$$h_\infty = \frac{2\gamma\cos\theta}{r\rho g} \tag{9}$$

식 (9)를 식 (8)에 대입하여 식(10)과 같이 변형할 수 있다.

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r^2\rho g(h_\infty - h)}{8\eta h} \tag{10}$$

이것을 적분하여 정리하면 식 (11)과 (12)와 같다.

$$\int_{o}^{t} dt = \frac{8\eta}{r^2 \ \rho \ g} \int_{0}^{h} \frac{h}{h_\infty - h} dh \tag{11}$$

$$t = \frac{8\eta}{r^2 \ \rho \ g} [-h - h_\infty \ln(1 - \frac{h}{h_\infty})] \tag{12}$$

식 (12)의 t는 모세관의 최대 높이까지 올라가는데 걸리는 시간이다. 여기서 h / h_∞< 1이기 때문에 대수의 부분을 전개하면 식 (13)과 같다.

$$t = \frac{8\eta}{r^2 \ \rho \ g} (-h + h + \frac{h^2}{2h_\infty} + \frac{h^3}{3h_\infty} + \cdots\cdots) \tag{13}$$

또 h_∞를 원래대로 써 보면, 식 (14)로 나타낼 수 있다.

$$t = \frac{2\eta h^2}{r\gamma\cos\theta} + \frac{2\eta\rho g h^3}{3\gamma^2\cos\theta} \tag{14}$$

h << h_∞라고 생각하면, 위 식 (14)에서 제 2항 이하를 무시할 수 있으며, 이 관계식 (15)를 Lucas-Washburn의 식이라고 한다.

$$h = \sqrt{\frac{r\gamma\cos\theta t}{2\eta}} \tag{15}$$

즉, 액체의 모세관 속으로 침투되는 높이는 시간에 비례하고, 점도에 반비례한다. 식을 종이에 잉크가 침투하는 것으로 설명하면, 잉크와 종이 중 섬유의 접촉각은 θ=0(즉, cosθ=1)이고, r은 모세관의 평균 반경 $\bar{r}$로 표시한다면, 식 (16)과 같이 나타낼 수 있다.

$$h = \sqrt{\frac{\bar{r}\gamma t}{2\eta}} \tag{16}$$

Lucas-Washburn의 식 (15)는 순수한 모세관 현상에 의한 것인데 여기에 인쇄 압력과 같은 외부 압력이 추가된다. 우선 식 (15)를 약간 변형시켜 근호 내의 분자 분모에 2π를 곱해서 분자가 2πrγcosΘ가 되도록 하면 모세관 현상에 의한 힘이 된다. 여기에 외부에서 가한 압력 p(인쇄 압력)를 더하는데 p는 힘/면적이므로 힘만 더하려면 $F=\pi r^2 p$가 된다. 이를 대입하면 식 (17)과 같이 정리할 수 있고 분자 분모에 π를 제거하면 식 (18)과 같이 정리 할 수 있다.

$$h = \sqrt{\frac{(2\pi r\gamma\cos\theta + \pi r^2 p)t}{4\pi\eta}} \tag{17}$$

$$h = \sqrt{\frac{(2r\gamma\cos\theta + r^2 p)t}{4\eta}} \tag{18}$$

이 식을 실제 인쇄에 적용하는 경우 인쇄 압력 p는 모세관 압력인 2rγcosΘ 보다 매우 크기 때문에 인쇄하는 순간에 잉크가 종이에 침투하는 침투 깊이 h는 식 (19)와 같다.

$$h = \sqrt{\frac{r^2 pt}{4\eta}} \tag{19}$$

이는 잉크가 압력에 의해 침투되어 들어갈 때 모세관의 평균 반경 $\bar{r}$가 일정하다면 다음과 같이 표현할 수 있으며, 이 식을 Olsson-Phil

의 식이라고 한다.

즉, 잉크가 종이 표면에서 내부로 들어가는 깊이는 인쇄 압력, 인쇄 시간의 등에 정비례하고, 점도에는 반비례한다. 예를 들면 인쇄 압력 20kgf/cm(196N/cm), 인쇄 속도 1m/sec, 잉크의 점도 100poise, 인쇄의 접촉 폭 0.5cm이면 식 (19)에 대입하여 h는 반경의 15.7배가 된다. 즉, 가압하는 순간에 모세관 반경의 15배 이상 침투되어 들어간다는 것을 의미한다.[12)]

4. 잉크 침투 깊이의 측정

종이의 두께는 340㎛ 전후를 넘지 않으므로, 두께 방향으로 액체가 침투되는 깊이를 정확히 측정하는 것은 대단히 어려운 문제이다. 그래서 투과광의 강약을 가지고 측정하는 방법을 사용한다. Figure 3과 같이 균일한 두께 D인 기름의 피막을 두께 C의 종이 표면에 도포한 순간부터 시간 t가 지났을 때 x만큼 기름이 침투하였다고 본다. 그리고 종이의 표면에 기름의 피막 두께 D만큼 있다고 보면 광 흡수에 대해 잘 알려져 있는 Lambert의 법칙을 이용하여 기름의 침투깊이를 식 (20)과 같이 나타낼 수 있다.

$$I = I_o e^{-\mu_1(C-x)-\mu_2 x-\mu_3 D} \tag{20}$$

여기서 I_o는 입사 광량이고 I는 투과 광량이며 μ_1, μ_2, μ_3는 각각 종이, 종이 중 기름이 흡수된 부분, 그리고 기름의 흡수 계수이다. 종이의 모세관 평균 반경 $\bar{r}$를 생각하면, 기름의 침투 깊이 x는 $\bar{r}$에 의하여 결정된다고 볼 수 있다.

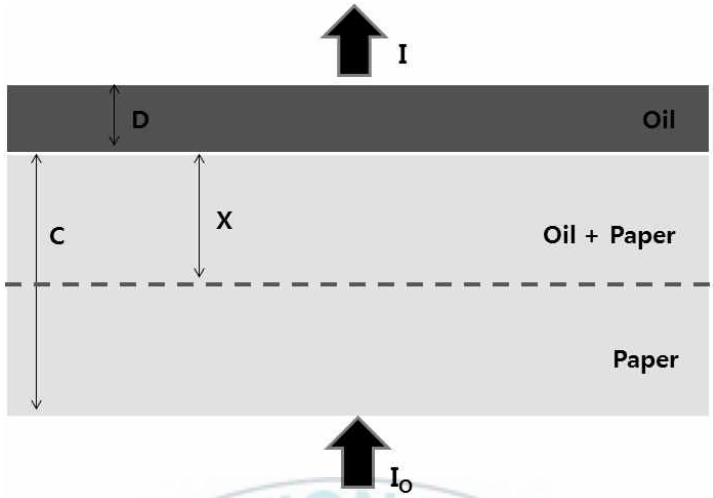


Figure 3. The depth of penetration into the paper.

앞의 Olsson-Phil의 식 (19)에서 식 (21)을 구할 수 있다.

$$h = \sqrt{\frac{r^2 pt}{4\eta}}\ \sqrt{t} \tag{21}$$

위 식에서 $K = \sqrt{\frac{r^2 pt}{4\eta}}$ 로 놓으면 식 (22)로 나타낼 수 있다.

$$h = K\ \sqrt{t} \tag{22}$$

이때, 공극률을 W라고 하면, 종이 표면에 있는 기름 피막의 두께 D는 식 (23)과 같이 나타낼 수 있다.

$$D = D_o - WK\sqrt{t} \tag{23}$$

식 (20) 및 (21)과 식 (22)를 식 (23)에 대입하고 K를 풀어내면 식

(24)와 같다.

$$K \cong C \frac{\left(\frac{d \ln I}{d\sqrt{t}}\right)}{(\ln I_{p'} - \ln I_{p})} \tag{24}$$

여기서 I_P는 종이에 투과 광량이고 Ip′는 기름이 흡수된 상태에서 종이의 흡수 광량이다. 또 식 (24)의 분자는 직선의 기울기이고, 방향 계수이므로 실험적으로 구해진다. 이와 같이 식 (24)에서 K를 구하고 식 (22)를 다시 쓰면,

$$K = \sqrt{\frac{\gamma\ \bar{r}}{2\eta}} \tag{25}$$

식 (25)가 얻어지므로, 여기서 모세관의 평균 반경 $\bar{r}$도 구할 수 있다.

또 한 가지의 방법은 인쇄물의 반사율을 측정하여 잉크의 침투를 측정하는 방법이다. 흑색 잉크로 종이에 인쇄하여 잉크가 침투해 들어갈 경우 이면(back side)의 반사율이 저하하기 때문에 반사율을 자동적으로 기록하면 인쇄 직후에 침투되어 들어가는 깊이를 추적할 수 있다.[13)]

5. 종이와 잉크 사이의 계면장력

한 분자가 동일한 분자의 액체 벌크(bulk) 상에 존재할 경우 분자에 작용하는 분자간의 힘은 분자를 둘러싼 모든 방향에서 동일하게 작용된다. 그러나 한 분자가 유체 표면에 존재할 경우 분자에 작용하는 분자간의 힘은 안과 밖이 다르며 이 때 액체분자의 응집력(cohesion)이 명백하게 나타나게 된다. 한 분자를 벌크에서 표면으로 움직일 때 발

생하는 이 상호 작용 에너지의 변화를 표면 장력(surface tension)이라 하며 표면적 변화에 따른 자유에너지 변화로 정의 된다.

액적의 표면장력을 구하기 위한 정적법은 Bashforth와 Adams에 의해 처음 제안되었다. 평면 위에 놓인 액적의 표면 형상은 Laplace 식 (26)으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{R_1/R_0}+\frac{\sin\phi}{x/R_0}=2+\frac{\rho_L g}{\sigma}R_0^2\left(\frac{z}{R_0}\right) \tag{26}$$

단, σ는 표면장력, R_0는 액적 정점에서의 곡률 반경, ρ_L는 액체의 밀도, ϕ는 반전각 g는 중력가속도, R_1은 액적 계면 임의의 점에서 곡률 반경, z는 수직 방향으로의 길이, x는 x축 방향으로의 길이를 나타낸다. 한편, 임의의 액적 표면에서의 미분 변위와 각도의 상관관계로부터 식 (27)을 얻을 수 있다.

$$\frac{d\phi}{ds}=\frac{2}{R_0}+\frac{\rho_L g}{\sigma}z-\frac{\sin\phi}{x} \tag{27}$$

단, s는 호의 길이를 나타낸다.

정적법의 표면장력 측정을 위한 컴퓨터 소프트웨어는 Rotenberget al.에 의해 개발되었으며, Jimbo and Cramb에 의하여 관찰 방향으로의 액적의 기울기를 보정하도록 개량되었다. 이 때, 식 (26) 및 (27)을 통하여 계산되는 액적의 표면 형상과 실제 측정된 액적의 표면 형상을 비교하여, 측정값과 계산값의 차이를 최소화 시키는 식 (28)의 표면장력을 얻게 된다. 여기서 $d(u_n,v)$는 u_n와 v사이의 거리를 나타낸다.[14)]

$$E = \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N}[d(u_n, v)]^2 \tag{28}$$

6. 친수친유기평형

HLB(hydrophile-lipophile balance)란 계면활성제의 친수성과 소수성의 균형을 나타내는 지표로 HLB가 크다는 것은 친수성의 비율이 크고, 작다는 것은 그 비율이 작다는 것을 가리킨다. 즉 계면활성제의 물과 기름에 대한 친화성 정도를 나타내는 값으로 계면활성제의 종류가 많아 사용 목적에 맞는 계면활성제를 찾고자 하는 요구에 맞추기 위하여 1949년 Griffin이 Figure 4와 같이 0~20까지의 HLB 눈금을 제안하였다. 이 눈금에 의하면 이 값이 8~18인 계면 활성제를 사용하면 수중 유형(o/w형) 에멀젼이 생기기 쉽고, 3~6에서는 유중 수형(w/o형)의 에멀젼이 생기기 쉽다.[15]

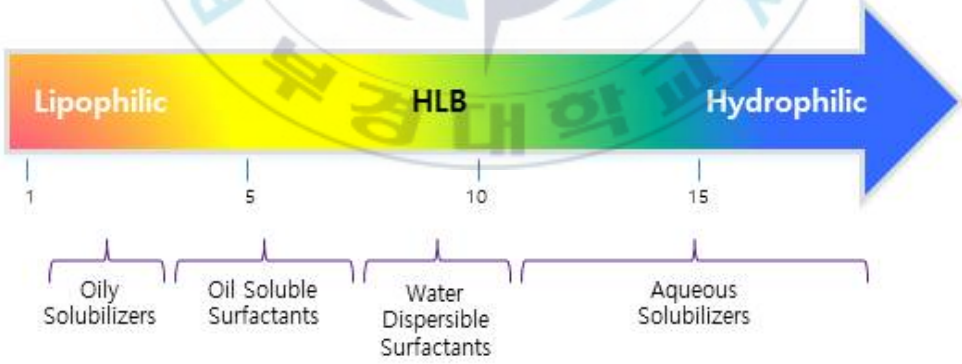


Figure 4. Hydrophilic/lipophilic balance and functionality.

7. 비저항과 전기전도도

전기전도도는 특정온도 하에서 단위길이나 단위면적을 갖는 물체의 전기전도도를 나타내는 단위이며 비저항의 역수이다. 전기전도도의 단위는 mho또는 siemens를 사용하며, 1mho = 1Siemen이다. 비저항의 단위는 옴(Ω)이므로 1μS의 전기전도도를 갖는 물은 1,000,000Ω 즉 1MΩ의 비저항을 갖는 물이라고 말할 수 있다. 전기전도도의 측정은 두 개의 특수 전극판을 사용하여 전류를 흘려보내 측정하며, 전기전도도는 물속에 함유된 용존 고형물질(TDS, Total Dissolved Solids)의 양과 밀접한 관계를 갖는다. 물속에 전하를 띤 이온이 많을수록 물의 전기전도도는 커진다. 즉 용액내에서 이온농도가 증가할수록 용액의 전기전도도는 증가하기 때문에 전기전도도는 물속에 존재하는 이온농도의 지시인자이다. 전기전도도는 물질이나 용액이 전류를 운반할 수 있는 정도를 말하며, 용액 중의 이온세기를 신속하게 평가할 수 있는 지표로서 전기저항의 역수(Ω^{-1})로 나타내나 현재는 국제적으로 S (siemens) 단위가 통용되고 있다. 용액에 담겨 있는 2개의 전극에 일정한 전압을 가해주면 가한 전압이 전류를 흐르게 하며, 이때 흐르는 전류의 크기는 용액의 전도도에 의존한다는 사실을 이용한다. 즉, 식(29)에서처럼 전기적인 전도도와 저항은 비교적 순도가 높은 물에 대한 패러미터로서 일반적으로 사용되고 있다. 전도도는 μS/cm로 표현되며, 저항은 전도도의 역수이며 MΩ·cm로 표현된다. 이온이 많을수록 전류가 많아지며, 따라서 전도도가 커지게 되고 반대로 저항은 작아지게 된다.[16)]

$$S[Siemens] = \frac{1}{\Omega[ohm]} = \frac{A}{V} = \frac{C^2 \cdot \sec}{kg \cdot m^2} = \frac{A^2 \cdot \sec^3}{kg \cdot m^2} \qquad (29)$$

III. 실 험

1. 실험 재료

1-1. 도전성 수성 그라비어 잉크

실험에 사용될 그라비어 잉크는 소수성 왁스벽으로 형성된 PFD 3차원 화선부가 수용성인 셀룰로오스로 구성되어 있어 인쇄에 사용되는 잉크는 수성을 띄며 도전성을 지녀야 한다. 여러 가지 고분자 중에서도 PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene))은 대기 중에서 안정하고 다른 고분자에 비해 상온에서 전기전도도가 높다. 하지만 PEDOT 자체는 불용성이기 때문에 치환기에 의한 수용성 고분자 바인더를 사용하여 PEDOT 베이스의 전도재료를 유기용매에 용해 또는 수용매에 분산시키는 것이 가능하다. PEDOT:PSS는 PSS(polystyrene sulfonate)의 전하균형을 맞춰주는 것을 기본으로 PEDOT을 산화 중합하는 방법으로 제조된다.

즉, PEDOT과 PSS로 이루어진 수분산 PEDOT:PSS는 높은 투명성과 전도성, 우수한 내열성과 안정성 등의 특성을 가진다. (+)전하를 띄는 PEDOT과 (-)를 띄는 PSS는 서로 전하를 보상하여 PSS 상 폴리머 사슬에 PEDOT 올리고머가 강하게 결합되어 있다. 이들 복합체가 서로 얽혀 겔 입자로 수용액 중에 분산되어 있다. Figure 5는 PEDOT:PSS의 구조를 나타낸다. PEDOT:PSS는 Bayer AG에서 상업적으로 판매하는 Baytron P를 사용하였으며 Baytron P는 고분자 PEDOT 0.5 wt%와 PSS 0.8 wt%, 그 외 나머지는 물로 이루어져 있는 전도성 고분자로 자세한 PEDOT:PSS 물성은 Table 2와 같다.

PEDOT:PSS는 첨가제 유무에 따라 그 박막 특성이 크게 달라진다.

일반적인 순수 PEDOT:PSS 자체의 전도도는 10^{-5}~10^{-1} S/cm 정도로 매우 낮은데, 5.0 eV 정도의 높은 일함수 때문에, 유기전자소자의 홀 주입/추출을 돕는 홀이동층으로 널리 사용되고 있으며, 첨가제에 따라 최고 3000S/cm 정도까지 전도율이 높아지는 보고가 있다.[17)18)]

PEDOT:PSS에 극성 용매인 ethylene glycol, glycerol, dimethyl sulfoxide를 첨가하면 PEDOT:PSS의 전기 전도도는 400~900S/cm 이상으로 크게 증가한다. 따라서 이러한 높은 전기 전도도를 가진 PEDOT:PSS는 유기전자소자의 투명전극으로서 사용되고 있고, 실제로 ITO 투명전극에 버금가는 소자의 특성이 보고되고 있다.[19)20)]

Table 2. The Characterization of PEDOT:PSS

Chemical Substances	Content
Resistivity	500-5000 Ω.cm
Solids	1.3 ~1.7% (Underwater)
Viscosity	5~12 mPa.s
PEDOT	0.5 wt%
PSS	0.8 wt%
Particle Size Distribution	D_{90}=100nm D_{50}=80nm
Areas of Use	Photocells, Interfacial Layers of OLEDs

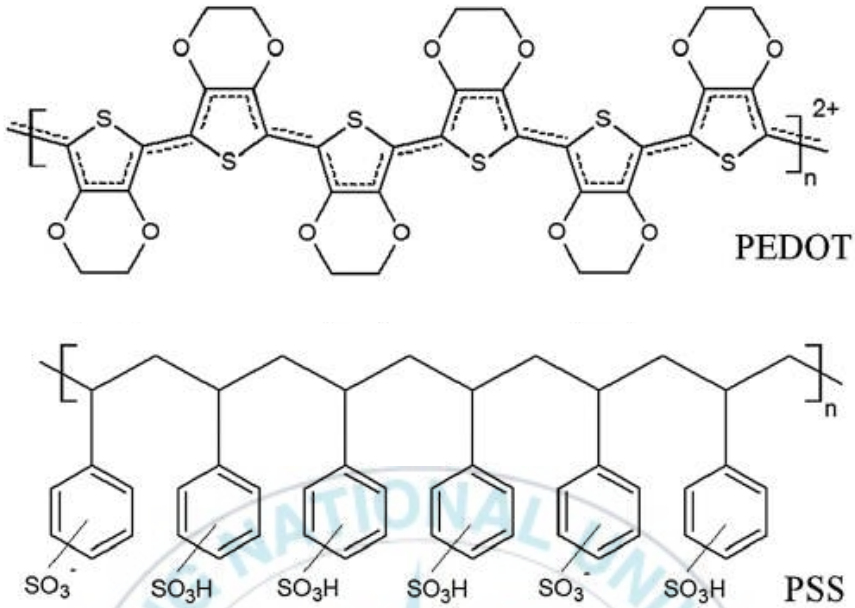


Figure 5. The chemical structure of PEDOT:PSS.[21)]

1-2. PFD용 종이시료

PFD는 소수성인 비화선부 벽과 친수성인 화선부로 구성되어 있다. 이 친수성 화선부는 종이의 종류에 따라 특성이 달라지기 때문에 종이의 선택이 매우 중요하다. 종이는 Figure 6과 같이 셀룰로오스의 묶음으로 구성되어 있어 수많은 공극을 가지고 있다. 이 공극 때문에 모세관현상이 발생해서 유체가 흐르게 되는 것이다. 공극이 많을수록 유체가 흐를 공간이 많아져 더 빠르게 흐르게 되며 종이의 두께가 얇아질수록 화선부의 부피가 줄어들기 때문에 인쇄가 쉽다. 하지만 공극이 많아지고 두께가 얇아지면 인장력에 취약해 쉽게 끊어진다. 따라서 롤투롤 인쇄를 하기 위해서는 적절한 두께와 공극을 가진 종이를 선정해야 한다.

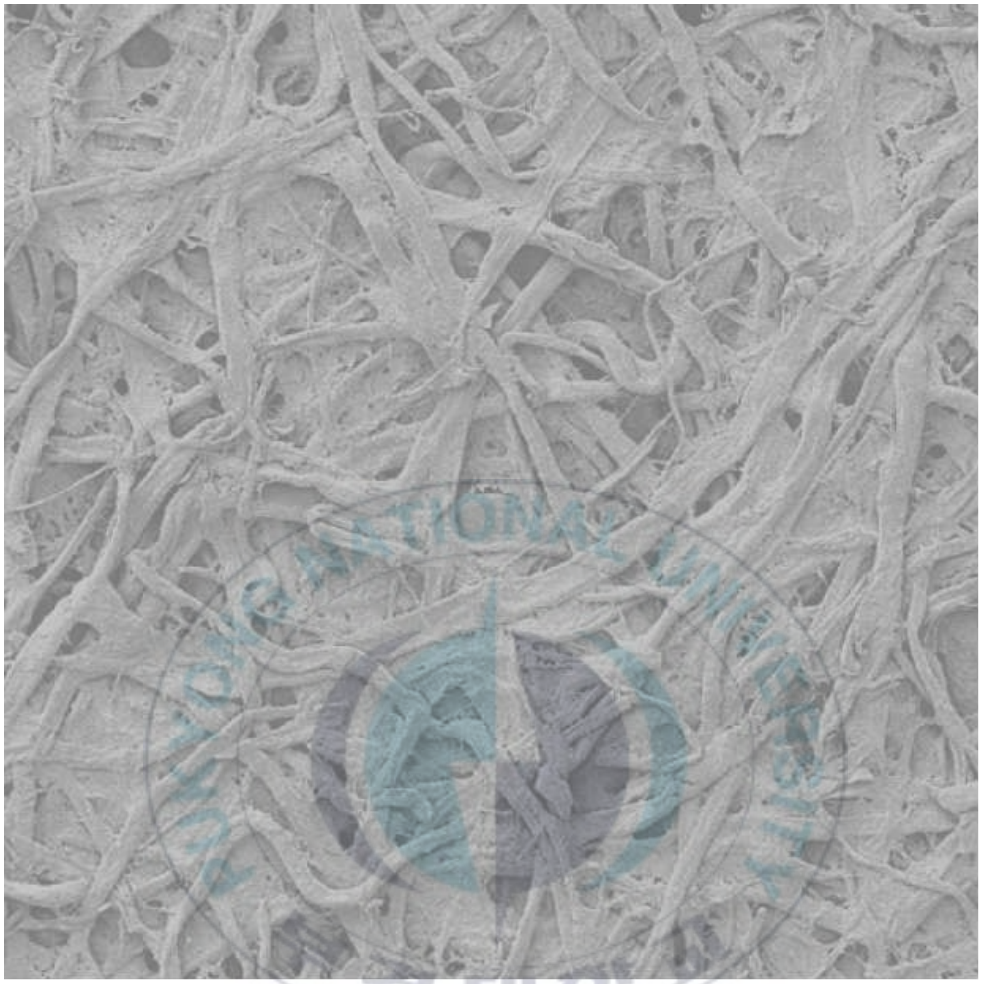


Figure 6. SEM image of paper.

기존 폴리에스터 베이스를 지지체로 하는 니트로셀룰로오스 종이를 사용하는 방법과 달리 순수한 셀룰로오스를 사용한 PFD 제작을 위하여 균일한 지합과 셀룰로오스의 균일한 분포 및 불필요한 불순물 함량 등이 제한된 세계 표준 규격인 WHATMAN社의 3030917 모델을 사용하였다. 이 종이는 공극이 정당히 크고 인장력에 쉽게 끊어지지 않을 정도의 두께를 가지고 있으며 물성은 Table 3과 같다.

Table 3. The Properties of Paper in Present Study

Chemical Substances	Content
Model	WHATMAN社 “3030917”
Grade	3 MM Chr
Thickness	0.34mm
Material	Pure Cellulose
Size	w460×d570mm
Flow Rate	130mm/30min
Usage	Extensively for General Chromatography and Electrophoresis

1-3. 소수성 재료

PFD의 비화선부에는 소수성 벽 형성을 위해 반응성이 약하고 내약품성이 우수한 왁스와 PDMS(polydimethylsilicone)을 사용하여 비교분석 하였다. 본 연구에서는 왁스와 PDMS를 사용하여 그라비어 방식을 이용한 왁스 패터닝 인쇄 방법의 코팅 과정에 사용하였다. 물성은 Table 4, Table 5와 같다.

Table 4. The Characterization of Wax

Chemical Substances	Content
Model	Zespa-Wax, Zebra K2300
Component	Mineral Oil, Prophyparaben, Paraffin 등
Type	Oytside Ink Coated
Head	Flat Head

Table 5. The Properties of PDMS

Chemical Substances	Content
Chemical Formula	$[-Si(CH_3)_2O-]n$
Mass	162.38
Melting Point	-40~50℃
Boiling Point	205 ℃
Density	0.76 g/㎖

2. 실험 장비

2-1. 그라비어 인쇄적성시험기

본 연구에서는 Figure 7의 IGT 그라비어 인쇄적성 시험기(모델 G1-5,네덜란드)를 사용하였다. 그라비어 인쇄 공정을 연구하는데 있어서 유용하여 현재 세계적으로 가장 널리 보급되어 있는 인쇄 적성 시험기 중 하나로서 Holland의 IGT에서 고안한 장치이다. 현대적 설계가 되어 있고 직접적인 잉크유동과 각 장치의 관계를 파악하는 유용한 장비이다. 인쇄 적성 시험기는 상부 롤러만 존재하며 피인쇄체가 평면적으로 인쇄되는 원압식 인쇄 방식의 형태로 셀의 형태는 컨벤셔널 제판이 되어있다. Table 6과 같이 인쇄 속도는 0.2~1.0m/sec로 5단계로 조절할 수 있다. 또한 힘은 100~1000N까지 10단계로 조절 가능하며, 기판두께는 최대 4mm, 인쇄 가능 폭은 50mm이다. 그라비어 셀의 가로와 세로의 길이는 같고 셀의 깊이에 따라 농담을 표현한다. IGT 그라비어

인쇄 적성 시험기의 닥터 블레이드는 Table 7과 같이 폭은 52mm이고, 각도는 60°로 고정되어 있다. 압력은 6~7N로 미세하게 조절가능하나 그 차이가 미미하여 구분하기 어렵다.

Figure 7. IGT printability tester G1-5 for gravure printing.

Table 6. The Specification of IGT Printability Tester

Printing Units	
Printing Speed	0.2 ~ 1.0 m/s, Adjustable in Five Steps
Printing Force	100 ~ 1,000 N
Maximum Substrate Thickness	4 mm
Printing Width	50 mm

Table 7. The Specification of Doctor Blade of IGT

Doctor Blade	
Width	52 ㎜
Doctor Blade Angle	60 °, Trailing
Doctor Blade Pressure	6 ~ 7 N
Doctor Blade Type	MDC60

2-2. 접촉각 측정기

Figure 8은 접촉각을 측정하는 장치로 접촉각 측정기(contact angle analyzer)라 하며 측정하는 방법이 쉽고 간단하기 때문에 고체 표면의 친수성과 소수성 경향을 한 번에 알 수 있으며, 박막에 영향을 주지 않기 때문에 보다 정확한 측정이 가능한 장점이 있다.

Figure 8. Contact angle analyzer.

실제 접촉각을 측정하는데 있어, 주변 환경(온도, 시간, 부피, 밀도, 중력, 액적의 크기, 표면의 거칠기, 실험실 환경 등)의 영향에 따른 오차가 발생하지만, 본 연구에서는 환경조건을 동일하게 유지시켜 측정하여 상대적인 접촉각의 크기와 실험의 경향성을 파악하였다. 접촉각 측정기의 사양은 Table 8과 같다. Figure 9는 접촉각 측정기를 통해 측정한 결과의 예시이다.

Table 8. The Specification of Contact Angle Analyzer

Chemical Substances	Content
Measuring Range	0～180°, 0.01～1000mN/m
Accuracy	±0.1°, ±0.01mN/m
Max Size	Unlimited×95mm×180mm
Light Source	LED Based Background Lighting
Camera	Gigabit Ethernet Digital Camera
Field of View	1～16ø, 9mm
Weight-Basic Frame	7.3kg
Power Supply	100～240(VAC)
Frequency	50～60Hz

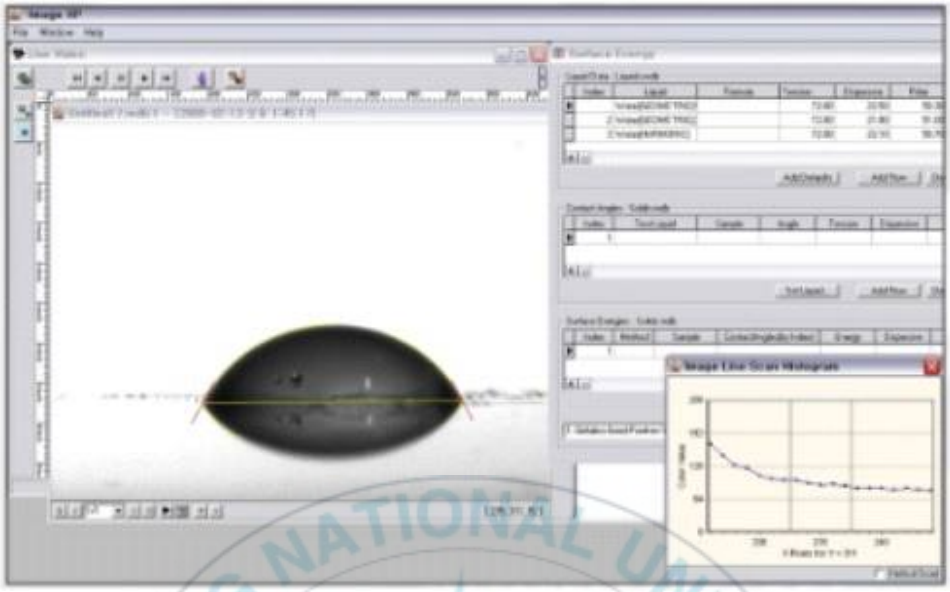


Figure 9. The example of contact angle measurement results.

2-3. 디지털 멀티미터

전압 측정이나 단선의 저항값을 측정하는 경우, 사용하는 히오키(Hioki)사의 디지털 테스터기인 디지털 멀티미터(3244-60)를 사용하여 저항값을 측정하여 전도성을 확인하였다.

디지털 멀티미터를 이용한 저항 측정법은 1단계로 DMM의 kΩ 측정버튼을 선택하여 적합한 저항 측정범위 선택한다. 미지의 저항값을 측정하는 경우에는 측정범위가 가장 큰 버튼을 선택하여 저항값을 측정한다. 그 후 적합한 측정범위 버튼을 다시 선택하고 측정용 리드선을 연결하여 kΩ 단자에 적색 리드선을 연결하고, COM 단자에 흑색 리드선을 연결 한 뒤 마지막으로 저항을 측정한다.

3. 실험 방법

3-1. 도전성 수성 그라비어 잉크의 제조

첫 번째로 다양한 계열의 용제(아미드 계열, Polyhydroxy 계열, Sulfoxide 계열 등)들을 PEDOT:PSS에 첨가하였을 때 전기전도도에 미치는 영향과 두 번째로 다양한 계열의 용제를 이용한 PEDOT:PSS의 후처리 공정이 PEDOT:PSS의 전기전도도 변화에 미치는 영향에 대하여 연구하기 위해 PEDOT:PSS에 용제를 혼합하여 다양한 도전성 수성 그라비어 잉크를 제조하였다.

PEDOT:PSS의 첨가 용제로는 아미드 계열의 Dimethyl formamide (DMF), Polyhydroxy 계열의 Ethylene glycol(EG), Sulfoxide 계열의 Dimethyl sulfoxide(DMSO)와 DMSO와 EG가 1:1 부피 비율로 혼합된 용제 4가지가 첨가 용제로 사용되었다. 순수한 PEDOT:PSS 포함 5가지의 도전성 수성 그라비어 잉크를 사용하여 산소 플라즈마(plasma)로 처리한 유리 기판 위에 2500~5000 rpm의 속도로 30초간 스핀코팅(spin coating) 하고 코팅된 샘플을 15분간 120℃의 온도로 열을 가하여 샘플을 제작 하였다.

후처리 공정은 대기 중에 120℃의 온도로 15분간 건조된 PEDOT:PSS 샘플을 첨가 용제에 5분간 담궜다 뺀 후에 120℃의 온도로 15분간 열처리 과정을 거쳤다.

PEDOT:PSS의 전기저항은 4 침법을 활용한 면저항 측정기로 측정하였으며, 광 투과도는 분광광도계를 통해 측정하였다. Figure 10과 Figure 11은 각각 면저항 측정기와 분광광도계의 원리를 나타낸 것이다.

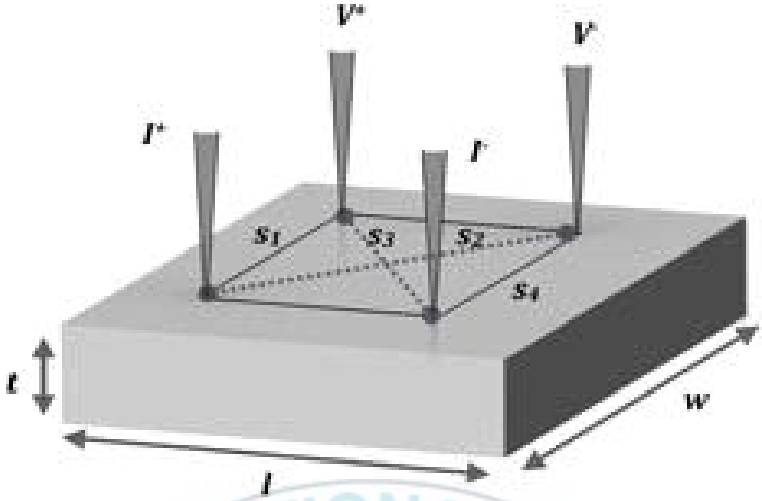


Figure 10. Principle of four point probe.

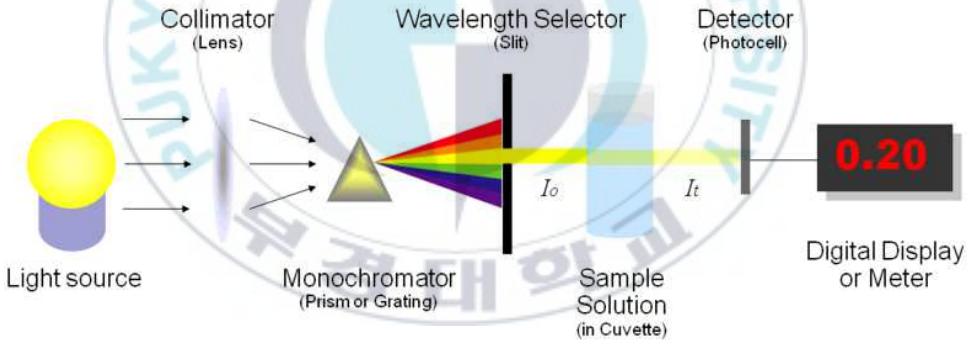


Figure 11. Principle of spectrophotometer.

박막의 두께는 표면분석기를 통해 측정하였으며, 박막의 표면형상 및 거칠기 정보는 원자력현미경(AFM)을 이용해 측정하였다.

PEDOT:PSS 전기전도도는 최소 5개 이상의 샘플을 측정한 결과의 평균값으로 나타내었다.

3-2. 소수성 벽의 형성을 통한 3차원 패터닝 비교 실험

본 연구에서는 수용성인 순수한 셀룰로오스로 구성된 PFD 용지속에 왁스와 PDMS를 침투시켜 소수성 벽을 형성하여 3차원 패터닝을 비교 실험하였다.

첫 번째 실험은 기존의 PFD와 왁스, PDMS의 HLB(hydrophile-lipophile balance)를 접촉각 측정기를 사용하여 접촉각을 확인하였다. 접촉각 이란 Figure 12에서와 같이 액체와 기체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때 이루는 각을 말한다. 접촉각(Θ)은 고체 표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도로서, 대부분 고착된 물방울에 의해 측정이 가능하다. 평평한 고체표면에 접촉한 액체의 접촉각은 액체 접합점에서 물방울 곡선의 끝점과 고체 표면의 접촉점에서 측정 가능하다. 정밀한 3차원 패터닝을 위해서는 소수성을 잘 띄며 낮은 표면에너지를 가지고 있을수록 유리하다.

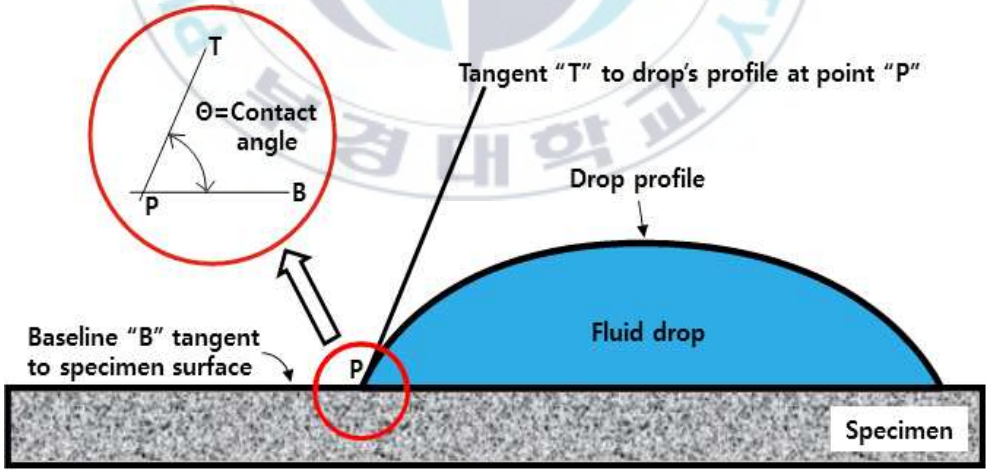


Figure 12. The schematic diagram of contact angle.

Figure 13과 같이 낮은 접촉각은 친수성(hydrophilic)과 높은 표면에너지를 나타내며 높은 접촉각은 소수성(hydrophobic)과 낮은 표면에너지를 나타낸다.

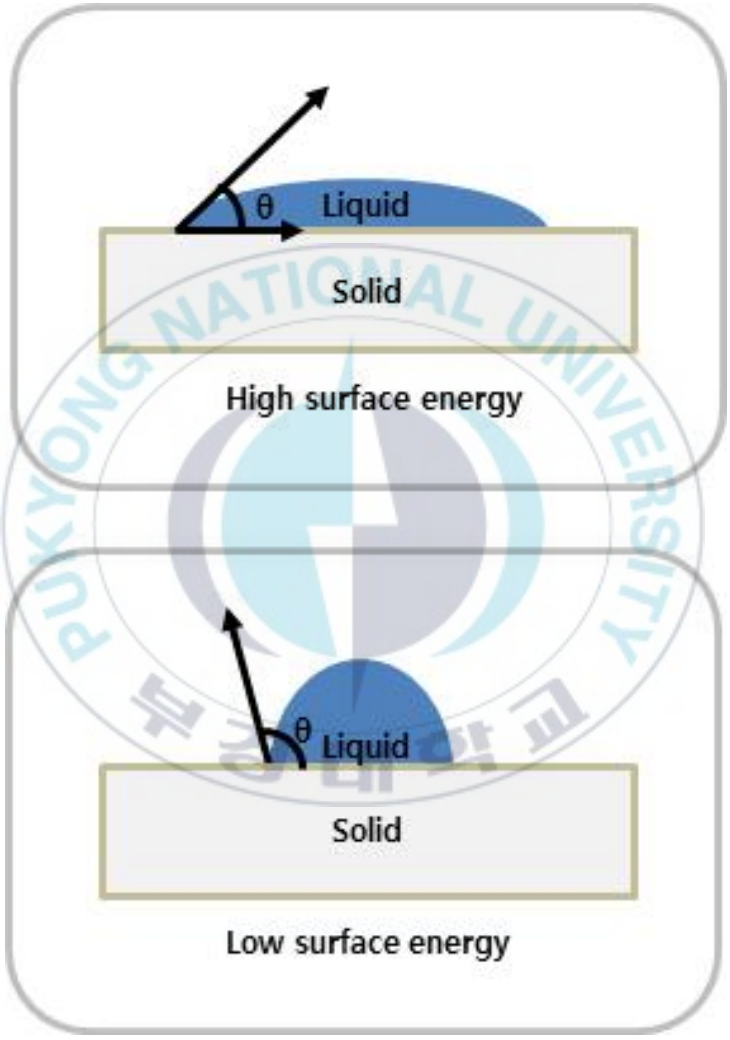


Figure 13. Hydrophilic and hydrophobic properties of surface using contact angle.

두 번째 실험은 PFD에 왁스와 PDMS를 인쇄한 후 120℃의 열을 5분간 가하여 시간에 따른 침투깊이와 확산성을 비교분석하였다. 미세하고 정밀한 3차원 패터닝을 위해서는 침투속도가 느리거나 PFD속 확산이 고르지 못하면 도전성 유동기구 제작에 사용 할 수 없다. 특히 고르지 못한 확산은 소수성 벽을 제대로 형성하지 못하여 도전성 회로 제작 시 회로 간 간섭 등을 일으켜 치명적인 오류를 일으킬 수 있다. 그렇기 때문에 미세패턴 형성을 위해서는 빠른 침투와 고른 확산이 필수조건이라 할 수 있다.

3-3. 3차원 잉크 패터닝

앞서 언급한 바와 같이 3차원 잉크 패터닝 방식은 다른 에칭 방법과 달리 제작방법이 간단하고 제작 속도가 대단히 빠르다는 장점과 함께 저렴하고, 공정에서 인체에 해로운 용제나 기타 화학약품에 노출되지 않는다는 이점을 가지고 있다. 왁스 패터닝 방법은 사업용 왁스프린터로 쉽게 종이의 표면에 왁스를 인쇄하여 가열기로 비교적 낮은 온도로 왁스를 녹여주면 종이에 왁스에 의한 3차원의 소수성 벽이 만들어 진다.

이와 같은 결과로 Figure 14와 같이 형성된 벽을 개방형 채널(open channel)이라고 하며 본 연구에서는 개방형 채널에 그라비어 인쇄를 함으로써 인쇄압력과 함께 모세관 현상으로 일정한 양의 도전성 잉크를 종이에 함침 시켜서 그라비어 인쇄방식을 이용한 종이기반의 도전성 유동기구인 PFD를 생산하고자 하였다.

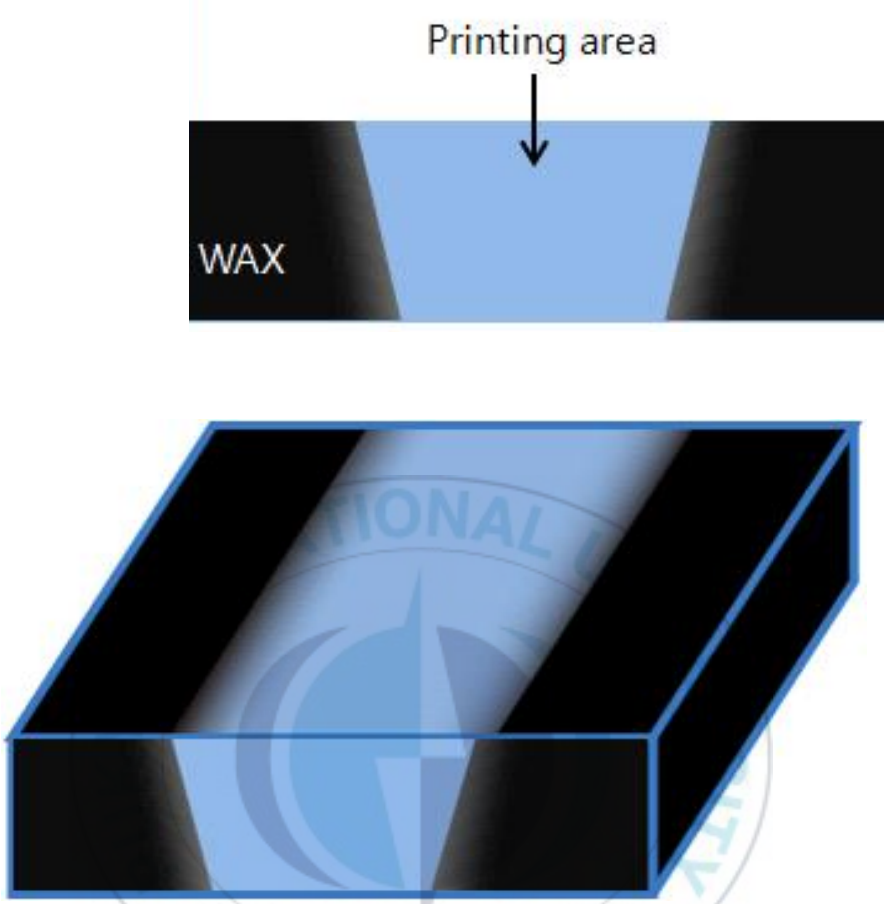
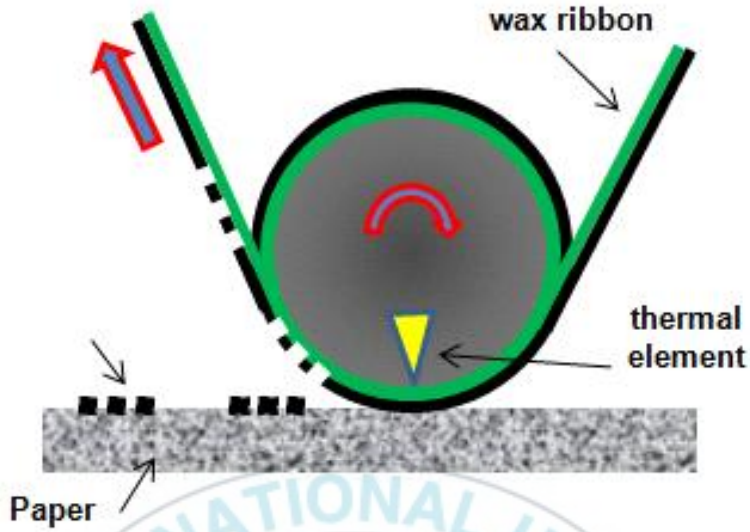
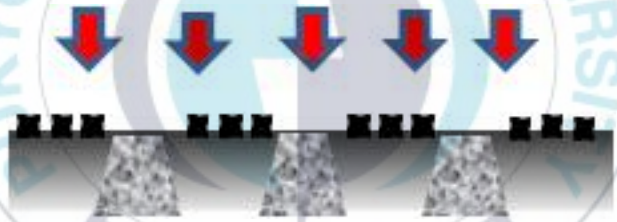


Figure 14. The cross sectional views of open channel of wax patterned substrates.

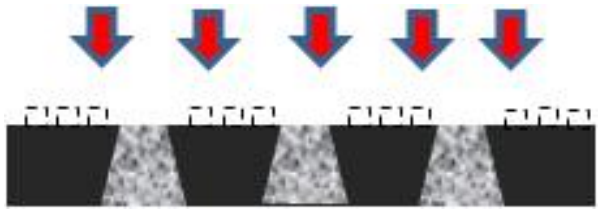
Figure 15는 왁스리본을 이용한 3차원 잉크 패터닝 방식의 메카니즘을 도식화 하였다. 왁스리본을 이용하여 비화선부에 왁스를 올리고 Figure 15 (a), 가열을 하여 Figure 15 (b), 비화선부에 왁스를 침투시키고 Figure 15 (c), 수용성 도전성 잉크를 인쇄압력을 주어 인쇄하고 Figure 15 (d), 잔여 잉크를 독터 블레이드(doctor blade)를 이용하여 제거하면 Figure 15 (e), 최종적으로 PFD가 생성된다 Figure 15 (f).



(a)

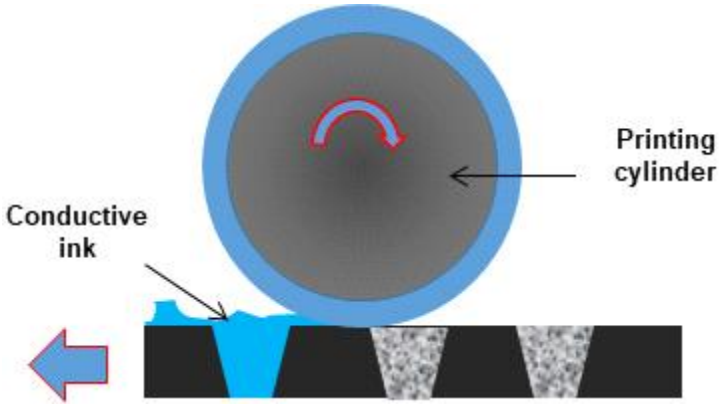


(b)

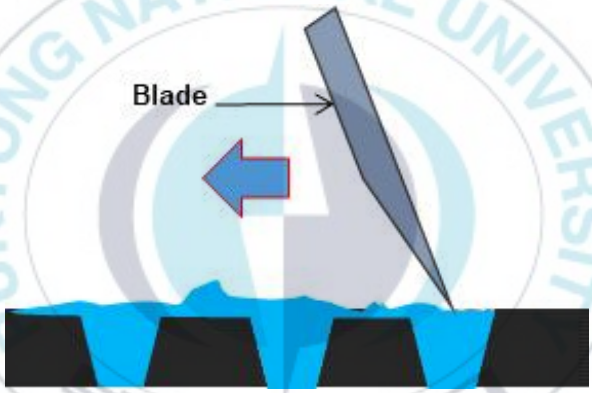


(c)

Figure 15. Schematic diagram of paper based fluidic device fabricated by gravure printing method (a)~(f).



(d)



(e)

(f)

Figure 15. Schematic diagram of paper based fluidic device fabricated by gravure printing method (a)~(f).

3-4. 그라비어 인쇄 적성 실험

그라비어 인쇄의 메커니즘에서 가장 기본은 셀 안의 잉크 유동이다. 이것을 과학적으로 규명하기 위해서는 각 셀의 깊이나 높이에 따른 유동의 차이점과 셀에 들어가는 양과 빠져나오는 양 사이의 관계를 규명해야 한다. 하지만 그라비어 셀이 매우 작고, 저점도이기 때문에 인쇄속도가 가해지면 빠른 시간 내에 전이가 될 뿐 아니라 셀의 깊이와 가로 세로의 비, 모양과 독터 블레이드, 잉크의 레오로지 물성 등 많은 변수들이 복합적으로 작용하므로 그 실험적인 연구 방법이 어려운 실정이다. 인쇄용지로 전이되는 잉크의 전이율과 상관관계가 있는 조건은 인쇄속도, 인쇄압력, 점도, 인쇄층, 잉크량 등이 있는데 본 연구에서는 인쇄속도와 인쇄압력의 변화에 따른 잉크 전이량을 중점으로 연구하였다.

IGT 인쇄적성시험기 G1-5의 독터 블레이드는 60°로 고정되어 있고 인쇄 속도와 압력은 Table 6과 같이 0.2㎧부터 1.0㎧까지 5단계로 실험하였으며 인쇄압력은 100 N부터 900 N까지 5단계를 변화시켰다.

인쇄 속도 S 1 조건에서 인쇄압력 5단계(P 1~P 5) 조건으로 각각 실험하고, 인쇄 속도 S 2~S 5 조건에서도 동일한 방법으로 실험하여 총 25개의 조건변화를 주었고, 각 조건 별의 오차를 줄이기 위해 세 번씩 인쇄한 sample 1, sample 2, sample 3의 평균값을 사용하였다. 인쇄실은 온도 27.5℃, 습도 45%로 환경을 유지하였다. 제작된 각각의 sample을 반사농도계(X-Rite 418, 미국)를 이용하여 인쇄물 농도를 측정하였다.

3-5. 인쇄물의 농도 측정

인쇄물의 농도를 측정하는 농도계는 크게 투과 농도계와 반사 농도계 두 가지 종류로 분류할 수 있다. 본 실험에서는 반사 농도계를 사용하여 농도를 측정하였다. 잉크의 반사 농도를 측정하기 위해서는 표준 광원을 사용하는데, 그 광이 반투명의 잉크에 닿으면 일부는 반사하고, 일부는 흡수하게 된다. 이 빛 중에 흡수되지 않은 많은 빛들은 실제로 용지의 불규칙한 면에 의해서 산란이 일어나고, 반사된 빛의 일부분은 다시 잉크를 통과·흡수시킨다. 결국 흡수되지 않고 남아 있는 빛이 농도계의 검지기(detector)에 닿게 되고, 이 검지기는 전기적인 성질로 변환시켜 반사 농도의 측정 결과가 농도의 단위로 얻어지도록 한다. 농도 측정법에서 렌즈 시스템에 의해 빛의 초점을 맞추도록 되어 있고, 잉크나 용지 표면의 광택(shining) 등에 의한 오차를 방지하기 위하여 편광 필터(polarization filter)들을 사용한다. 컬러 필터들은 측색법에도 많이 사용되고 있다. 이러한 원리의 예를 들면 Figure 16과 같다. 백색광이 인쇄물이나 시료에 조사되는데, 여기서 백색광이란 red, green, blue의 비율이 똑같이 분포되어 있는 빛을 말한다. 예를 들어, 어떤 잉크는 red 빛을 흡수하는 안료를 대부분 가지고 있다. 이 컬러 인쇄물은 g와 b를 반사하는데, 우리는 이를 cyan이라고 부르며 그 잉크를 cyan잉크라고 한다. 농도법은 각 색상의 흡수 범위 안에서 측정하는 것이다. 여기서 농도와 잉크 필름 두께가 상호 관계가 있다는 것을 나타낸다. 따라서 Figure 16에서 red filter라고 하는 것은 오직 red만 통과하도록 만들고, blue와 green은 봉쇄(blocked)한 필터이다. 즉 이 잉크가 얼마나 red를 흡수할 수 있는지를 측정할 수 있게 된다. 주어진 잉크의 농도는 주로 안료에 의존한다. 다시 말하면, 안료로 만든 잉크의 두께와 안료의 농도에 의존하는 것이다. 따라서 주어

진 잉크의 농도는 잉크의 두께에 의존하고, 잉크의 두께와 농도는 직접적인 관계가 있다.

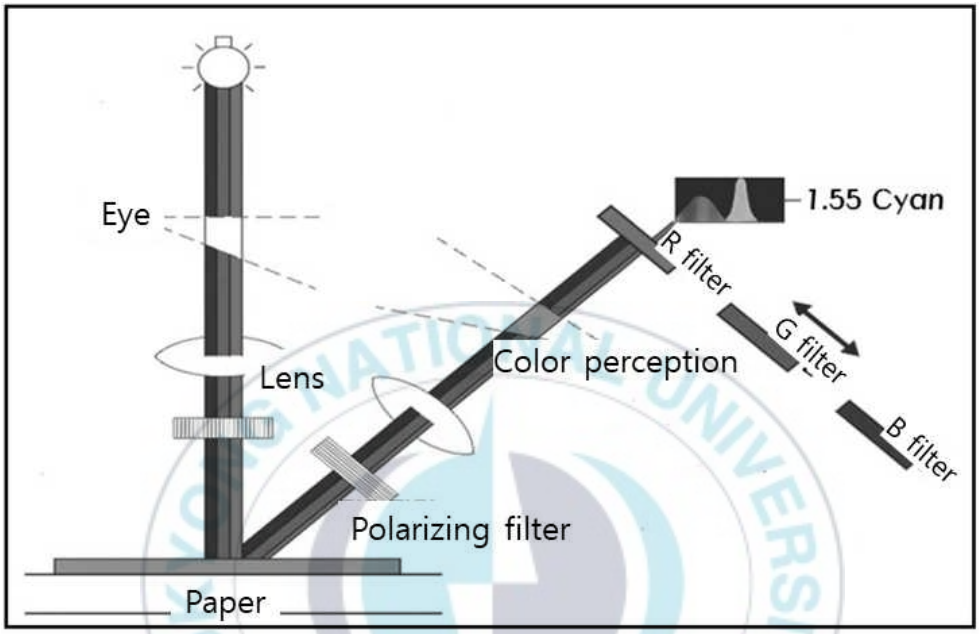


Figure 16. Principle of measurement of reflection density.

IV. 결과 및 고찰

1. 도전성 수성 그라비어 잉크의 특성변화

Figure 17은 첨가 용제의 종류와 농도변화에 따른 PEDOT:PSS의 전기 전도도를 측정한 결과이다. 아미드 계열의 DMF, Polyhydroxy 계열의 EG, Sulfoxide 계열의 DMSO와 DMSO와 EG가 1:1 부피 비율로 혼합된 DMSO+EG 용제들이 PEDOT:PSS의 첨가 용제로 사용되었다.

용제를 첨가하지 않은 PEDOT:PSS의 경우 전도성이 전혀 없는 PSS 물질이 전도성 물질인 PEDOT을 감싸고 있기 때문에, 10^{-5}~10^{-1} S/cm 정도의 매우 낮은 전기 전도도를 가지고 있다.

반면에 용제를 PEDOT:PSS에 첨가하고 열처리를 한 경우, 전기 전도도가 급격하게 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 전기 전도도가 급격하게 증가하는 이유는 PEDOT:PSS에 열처리 공정을 추가하는 과정에서 용제가 증발되면서 PEDOT:PSS 구조 변화에 의한 것으로 파악된다. 즉, PEDOT:PSS의 구조가 변형되면서 전도성을 띄는 PEDOT 입자끼리 접촉이 수월하게 이루어지므로 PEDOT 입자가 이동 통로 역할을 하여 전하가 잘 흐르게 되며 이에 따라 전기 전도도가 증가하게 된다. 실험결과, 아미드 계열의 용제인 DMF의 경우 다른 용제들에 비해 약 650 S/cm 정도의 낮은 전도도를 보였으며, PEDOT:PSS의 첨가 용제로 가장 많이 사용되고 있는 EG와 DMSO는 7.5 vol%의 농도에서 가장 높은 전도도를 보였으며 그때의 전기 전도도는 약 800~810 S/cm 정도로 비슷한 수치를 얻을 수 있었다. DMSO와 EG 혼합 용제의 경우 이보다 높은 전도도를 나타내었고, 7.5 vol%보다는 5.0 vol%에서 885 S/cm의 최고 전도도를 나타냈다.

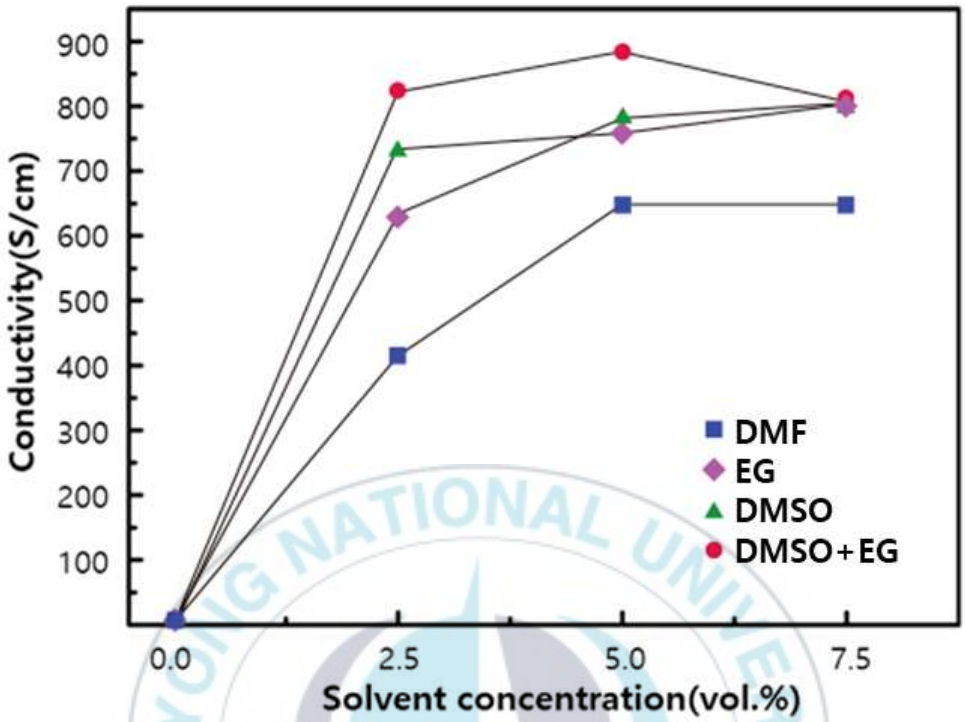


Figure 17. The conductivity of PEDOT:PSS with various kinds of solvent doping as a function of solvent concentration.

Figure 18은 용제의 후처리 공정을 통한 PEDOT:PSS의 전기 전도도 변화를 측정한 그래프이다. 전기 전도도가 약 10^{-5}~10^{-1} S/cm인 순수한 PEDOT:PSS에 다양한 용제를 이용하여 대기 중에 120℃의 온도로 15분간 건조된 PEDOT:PSS 샘플을 첨가 용제에 5분간 담궜다 뺀 뒤 120℃의 온도로 15분간 열처리를 하는 후처리 공정을 했을 때의 전기 전도도를 나타내고 있다. 실험을 통해 전기 전도도가 거의 없는 PEDOT:PSS도 후처리 공정을 거치게 되면 전도도의 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, PEDOT:PSS에 용제를 첨가했을 때보다 후처리 공정을 진행하고 난 후 더 높은 전도도가 측정되었다.

EG, DMSO, DMSO+EG 혼합 용제들을 이용하여 후처리 공정을 행한 PEDOT:PSS의 전기 전도도의 평균값은 각각 약 990, 1,000, 1,075 S/cm 정도로 측정되었으며 반면에, DMF 용제로 후처리 공정을 한 PEDOT:PSS의 경우 다른 용제들에 비해서 평균 전기 전도도가 약 625 S/cm 정도로 낮은 전도도를 보였다. 용제의 후처리 공정은 PEDOT:PSS 박막에서 비전도성 물질인 PSS를 분리시켜 전도성 물질인 PEDOT 입자의 접촉성 증가로 인해 PEDOT:PSS의 전기 전도도가 증가하게 되는 원리이다.

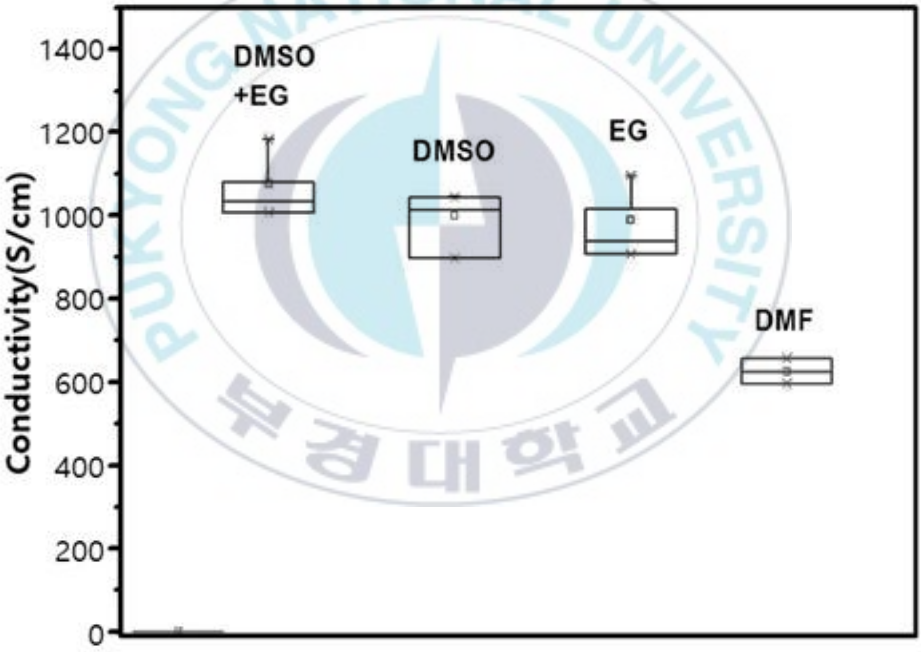


Figure 18. The conductivity of various kinds of solvent post-treated PEDOT:PSS.

Figure 19는 Figure 17에서 실험한 결과를 토대로 6 vol% EG 용제를 첨가 후 열처리 과정을 거쳐 약 750 S/cm 정도로 이미 높은 전기전도도를 가진 PEDOT:PSS 박막에 후처리 공정을 추가하여 전기전도도를 측정한 결과이다. 실험결과, Figure 18의 용제를 첨가 하지 않은 PEDOT:PSS의 후처리 공정 후 전기 전도도 측정값보다 약간 높게 측정되었지만 거의 유사한 결과 값을 관찰 할 수 있었다. 즉, 후처리 공정을 실시하기 전의 PEDOT:PSS의 전기 전도도가 후처리 공정의 결과에 많은 영향을 끼치지 않는다는 것을 의미한다. 가장 높은 전기 전도도는 EG 용제로 후처리 공정을 한 샘플에서 관찰되었으며, 1,131 S/cm의 값이 측정되었다.

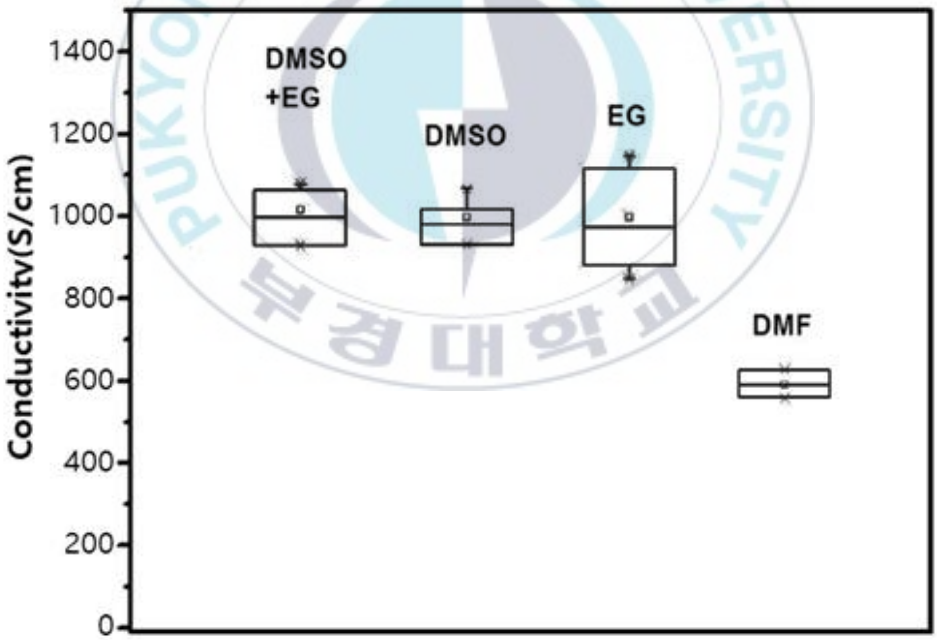


Figure 19. The conductivity of various kinds of solvent post-treated PEDOT:PSS doped with EG before the post-treatment.

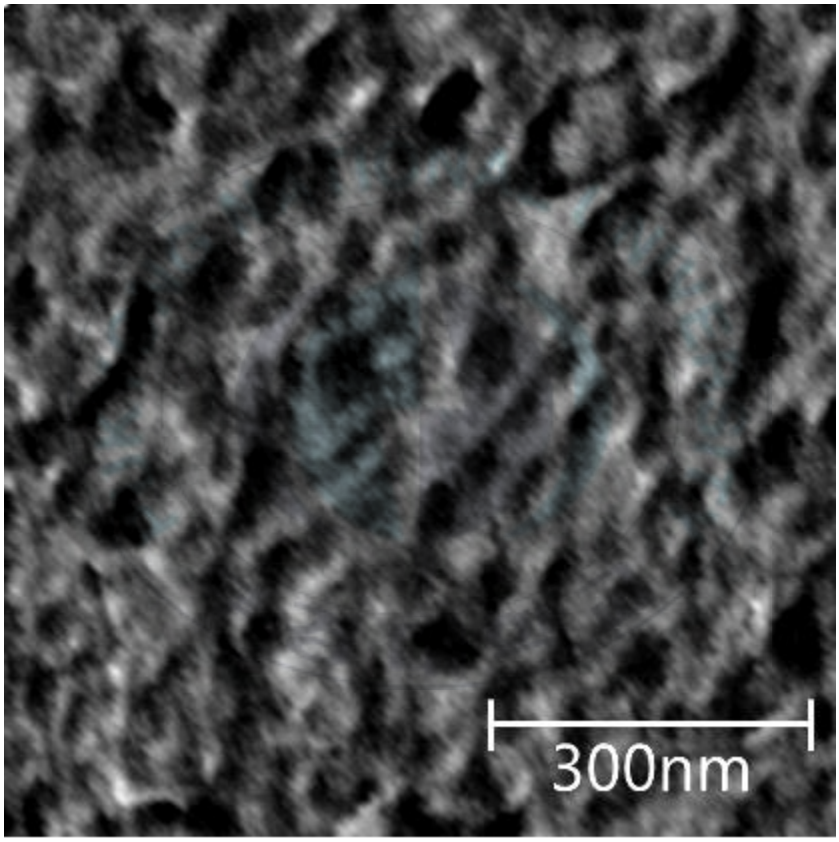
종합적으로, PEDOT:PSS의 전기전도도 증가에 후처리 공정을 통한 향상 방법이 용제를 첨가 후 열처리 과정을 거치는 방법보다 효과적인 것을 알 수가 있다.

Figure 20은 EG 첨가 후 열처리 과정, 후처리 공정을 거친 PEDOT:PSS를 AFM으로 촬영한 결과이다. 이미지에서 흰색의 부분은 전도성 물질인 PEDOT이 많은 부분을 나타내며, 어두운 부분은 비전도성 물질인 PSS가 많은 부분을 의미한다. 밝은 영역이 선명하고 길게 잘 연결이 되어있을수록 전하가 이동할 수 있는 회로가 잘 형성되어 전기전도도가 높다는 것을 의미한다.

용제 첨가, 열처리 및 후처리 공정을 모두 하지 않은 샘플(Figure 20 (a)), EG 용제 첨가와 열처리만 진행된 샘플(Figure 20 (b)), 후처리 공정만 진행된 샘플(Figure 20 (c)), EG 용제 첨가와 열처리, 후처리 공정까지 모두 진행된 샘플(Figure 20 (d))들은 그림에서 확실한 차이를 나타내고 있다.

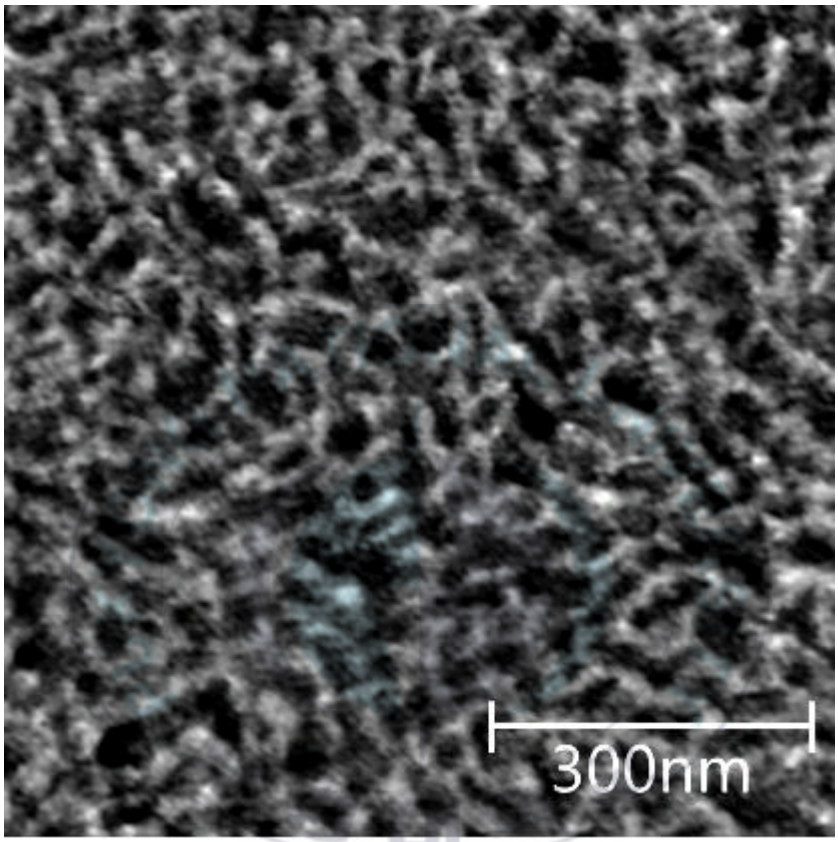
우선 용제 첨가, 열처리 및 후처리 공정을 하지 않은 PEDOT:PSS은 전도성 PEDOT 입자인 흰색 영역이 뚜렷하지 않고 뿌옇게 형성되어 PEDOT 입자끼리의 접촉이 좋지 않음을 알 수 있다(Figure 20 (a)). 반면에 EG 용제 첨가와 열처리가 행해진 경우, Figure 20 (a)의 경우보다 흰색 영역이 또렷하고 PEDOT 입자의 접촉이 잘 이뤄진 것을 확인 할 수가 있다(Figure 20 (b)). 이는 용제를 첨가하고 열처리 과정을 거치면서 용제의 증발로 PEDOT 입자의 구조적 변화를 통해 PEDOT의 접촉이 좋아짐에 따라 낮은 전기 전도도의 PEDOT:PSS의 전기 전도도가 크게 증가하는 결과를 뒷받침해준다. 한편 후처리 공정만 진행을 한 PEDOT:PSS의 경우, PEDOT 입자가 작고 휘어진 모양에서 (Figure 20 (b)), 길게 연결된 모양으로 변화된 것이 눈에 띄었다

(Figure 20 (c, d)). 이는 후처리 공정을 행함으로써, 부도체인 PSS 물질이 분리되어, PEDOT 입자가 연결이 잘 되는 결과를 불러온 것으로 사료된다. 따라서, 전도성 PEDOT 입자의 접촉 면적이 증가함에 따라 전하가 이동할 수 있는 통로가 잘 형성되어서 전기 전도도가 크게 증가하는 것을 알 수 있다.



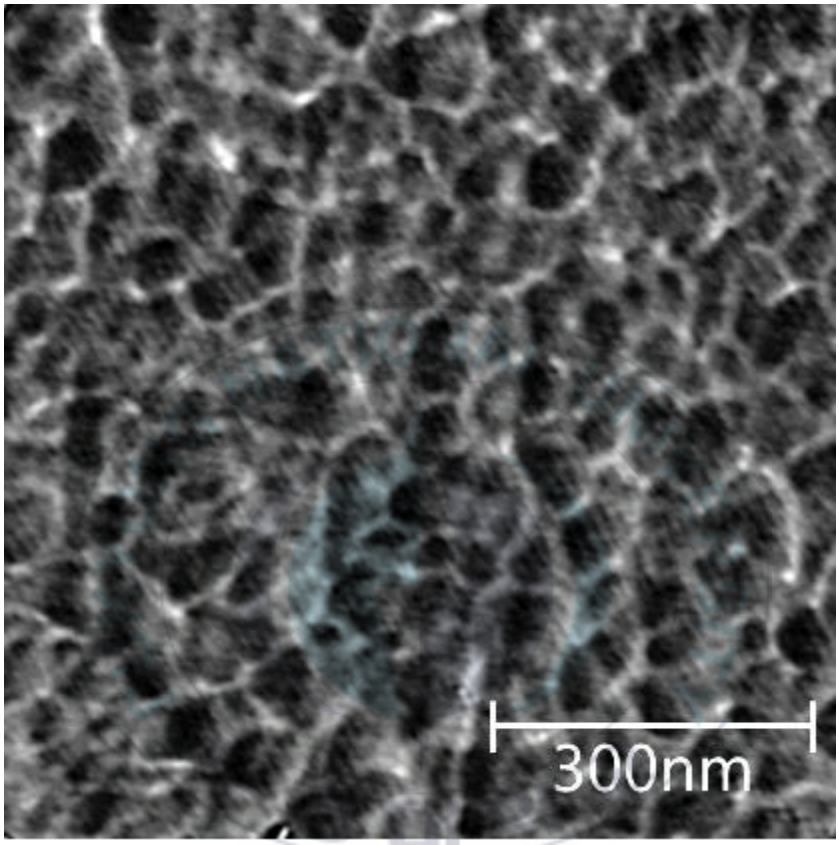
(a)

Figure 20. AFM phase images. (a) PEDOT:PSS, (b) EG doped PEDOT:PSS, (c) EG post-treated PEDOT:PSS, and (d) post-treated PEDOT:PSS doped with EG.



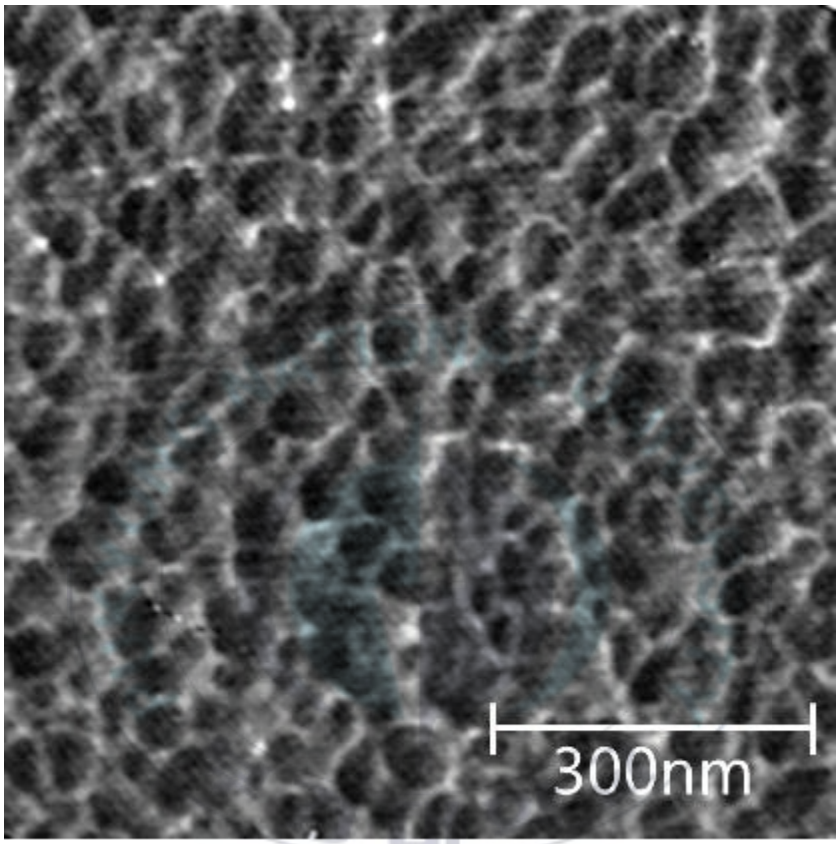
(b)

Figure 20. AFM phase images. (a) PEDOT:PSS, (b) EG doped PEDOT:PSS, (c) EG post-treated PEDOT:PSS, and (d) post-treated PEDOT:PSS doped with EG.



(c)

Figure 20. AFM phase images. (a) PEDOT:PSS, (b) EG doped PEDOT:PSS, (c) EG post-treated PEDOT:PSS, and (d) post-treated PEDOT:PSS doped with EG.



(d)

Figure 20. AFM phase images. (a) PEDOT:PSS, (b) EG doped PEDOT:PSS, (c) EG post-treated PEDOT:PSS, and (d) post-treated PEDOT:PSS doped with EG.

Figure 21은 PEDOT:PSS의 단파장 영역에서의 광 흡수도를 보여준다. PEDOT:PSS의 PSS는 페닐기를 가지고 있기 때문에, 225 nm의 파장에서 강한 광흡수를 가진다. PEDOT: PSS의 경우 225 nm 파장에서 가장 큰 광흡수도를 보여주고 있고, 후처리 공정을 행한 PEDOT:PSS 박막들은 순수 PEDOT:PSS에 비해서 낮은 광 흡수도를 가진다. 후처리 공정을 함에 따라서 PSS 물질의 분리가 이뤄졌다는 것을 확인해주는 결과이며, 후처리 공정은 PSS를 효과적으로 분리해서 PEDOT:PSS의 전기 전도도를 크게 향상하는 매우 효율적인 방법임을 알 수 있다.

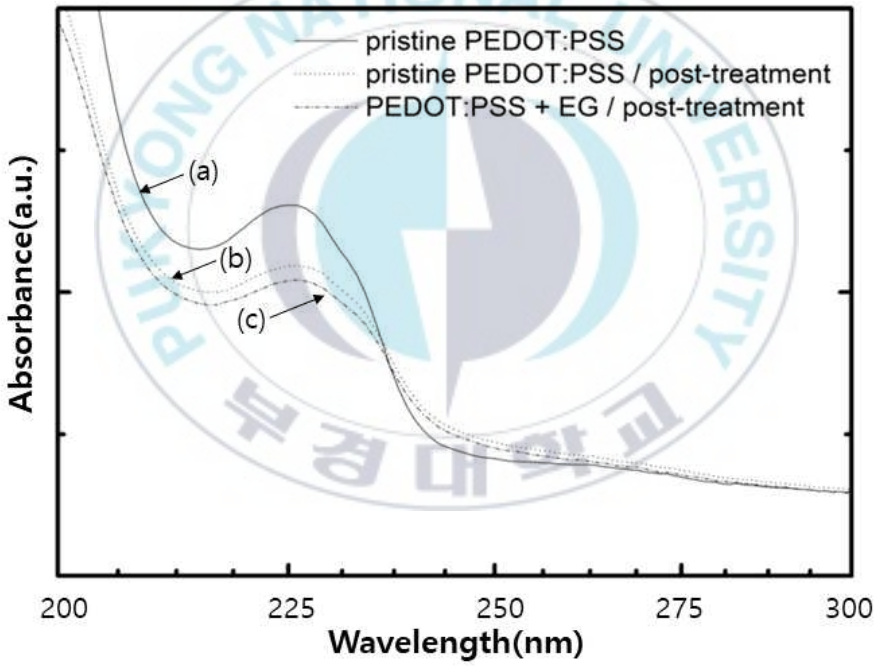


Figure 21. The absorbance spectra of (a) a pristine PEDOT:PSS film, (b) a post treated PEDOT:PSS, and (c) a post treated PEDOT:PSS doped with EG.

2. 왁스 및 실리콘 수지의 소수성 실험 결과

인쇄 과정에서, 잉크는 여러 가지 인쇄 방법을 통해서 기판에 잉크가 도포된다. 인쇄 시 잉크의 거동은 표면 에너지에 의해서 정해진다고 알려져 있다. 그리고 이 표면에너지는 열역학적 평형에 의하여 분석되며 유체, 고체, 기체의 세 가지 상의 접촉점에서 평형을 이루게 된다.

Figure 22는 PFD 위에 물을 떨어뜨려 생성된 액적을 현미경을 이용하여 촬영한 것이고, Figure 23은 PFD 표면에 PDMS로 소수성 벽을 형성하여 물을 떨어뜨려 생성된 액적의 형상이며, Figure 24는 왁스를 이용하여 PFD 표면에 코팅시킨 후 물을 떨어뜨려 생성된 액적의 형상이다.

Figure 22에서 확인할 수 있듯이 아무 처리도 하지 않은 PFD에 물을 떨어뜨렸을 경우 순수한 셀룰로오스로 구성된 PFD는 친수성을 갖기 때문에 수분이 PFD 속으로 빠르게 흡수되며 액적의 접촉각이 매우 작게 형성되는 것을 확인 할 수 있었다. 반면 PDMS를 침투시켜 코팅시킨 Figure 23의 경우 순수한 PFD와는 달리 수분이 용지 속으로 흡수되지 않았으며 액적의 표면과 접촉각도 상당히 증가한 것을 확인 할 수 있었다. 왁스를 침투시켜 코팅시킨 Figure 24의 경우 역시 PDMS 코팅과 동일하게 수분이 용지 속으로 전혀 흡수되지 않았으며 액적이 거의 퍼지지 않고 접촉각이 PFD와 PDMS 코팅된 PFD보다 더 큰 것을 육안으로 확인할 수 있었다. 정확한 수치를 확인하기 위해 접촉각 측정기를 이용하여 각 액적의 접촉각을 측정하였다. Figure 25에서 27은 접촉각 측정기로 촬영한 PFD, PDMS PFD, 왁스 PFD의 각각 왼쪽 각도와 오른쪽 각도, 평균 각도를 측정한 결과 값이다.

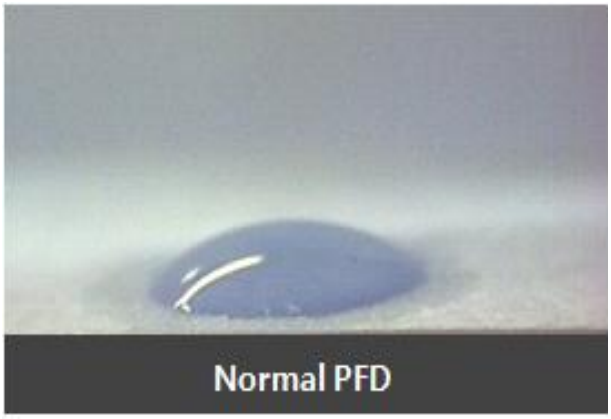


Figure 22. The shape of dropped water on the surface of normal PFD.

Figure 23. The shape of dropped water on the surface of PDMS PFD.

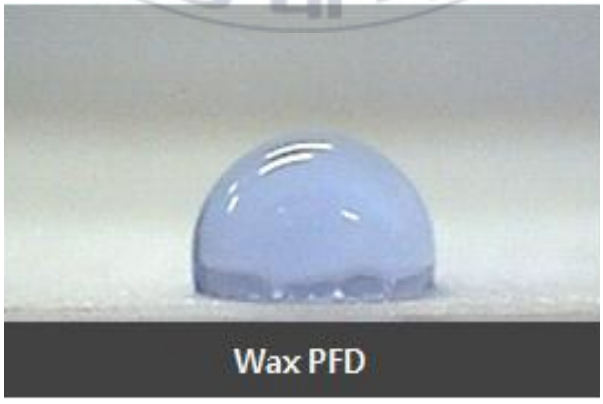


Figure 24. The shape of dropped water on the surface of wax PFD.

각 경우의 수마다 10번씩 측정하여 각각의 평균값을 최종데이터로 사용해 오차범위를 최소화 하였다.

Figure 25는 PFD 위에 물을 떨어뜨려 생성된 액적을 접촉각 측정기를 이용하여 측정한 평균값으로 왼쪽 각도는 44.103°, 오른쪽 각도는 44.736°로 측정되었으며 그로인해 평균 각도는 44.419°로 계산되었다.

Figure 26은 PFD 표면에 PDMS로 소수성 벽을 형성한 뒤 물을 떨어뜨려 생성된 액적을 접촉각 측정기로 측정한 결과이며 왼쪽 각도는 63.752°, 오른쪽 각도는 65.273°로 측정되었으며 평균 각도는 64.513°로 계산되었다.

Figure 27은 왁스를 이용하여 PFD 표면을 코팅시킨 후 물을 떨어뜨려 생성된 액적의 접촉각 측정결과로 왼쪽 각도는 100.183°, 오른쪽 각도는 99.598°로 측정되었으며 평균 각도는 99.891°로 계산되었다.

즉, Figure 25에서 27과 같이 현미경으로 촬영한 결과 접촉각의 크기는 PFD가 약 44°로 가장 작았고 PDMS PFD가 약 65° 정도로 일반적인 PFD보다 컸으며 왁스 PFD가 약 99°로 점점 커진다는 것을 확인할 수 있었다. Figure 28에 nomal PFD, PDMS PFD, 왁스 PFD의 평균 접촉각의 분포를 그래프로 나타내었다.

위의 두 실험결과를 토대로 PDMS와 왁스는 모두 소수성을 띄고 있으며 PFD에서 소수성 벽을 형성하기에 적합하다고 판단된다. 그러나 PFD에 소수성 벽을 형성하기 위해서는 PDMS보다 왁스가 HLB값이 더 크기 때문에 왁스를 사용하는 것이 수용성 도전성 잉크의 차단효과가 더 클 것으로 사료된다.

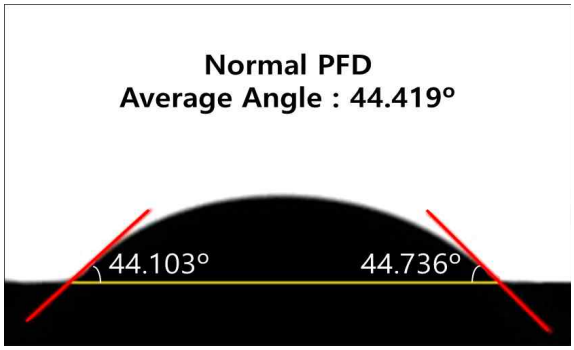


Figure. 25 The result of contact angle measurement for Normal PFD.

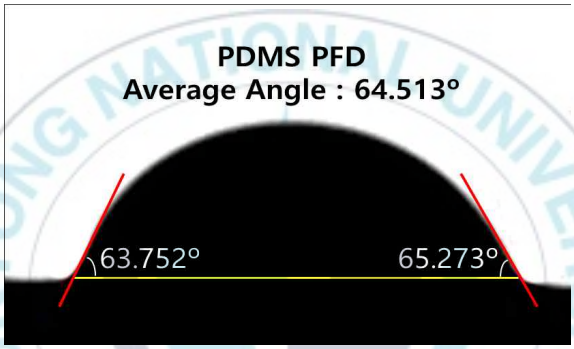


Figure. 26 The result of contact angle measurement for PDMS PFD

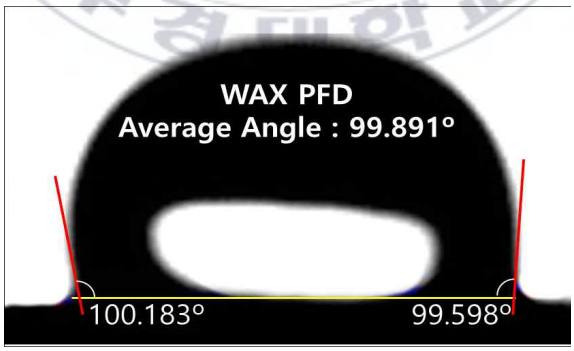


Figure. 27 The result of contact angle measurement for Wax PFD.

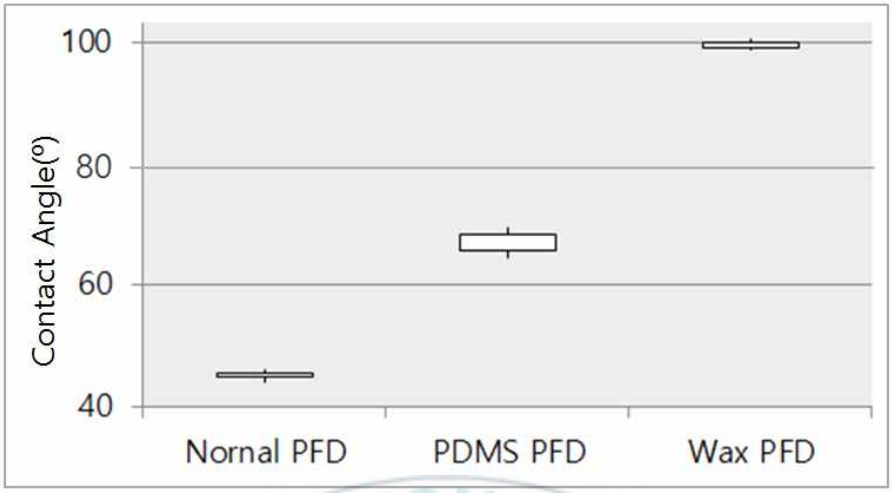


Figure 28. The result of contact angle measurement according to the PFD condition.

3. 왁스 및 실리콘 수지의 침투 및 확산 차단효과 결과

3-1. 침투속도

3-1-1. 실리콘 수지

Figure 29는 PDMS를 PFD에 인쇄한 후 비교적 저온의 열(120℃)을 가하여 PDMS를 PFD에 침투 시킨 후 소수성 벽을 형성한 것을 나타낸다. 그림의 흰색부분은 PFD를 의미하고 검은색 부분이 PDMS를 의미한다. 그림에서와 같이 비화선부에 인쇄된 PDMS가 PFD속에 침투되어 소수성 벽을 형성하여 화선부가 생성된 것을 육안으로도 확인할 수 있었다.

Figure 30의 그래프는 120℃의 가열온도에서 시간에 따른 PDMS의 PFD속 침투깊이를 나타낸 그래프로 기존의 Lucas-washburn 방정식의 이론값과 실험결과를 비교하였다. 실험결과는 기존의 방정식과 비

교가 쉽도록 결과 값에 추세선을 추가하였다.

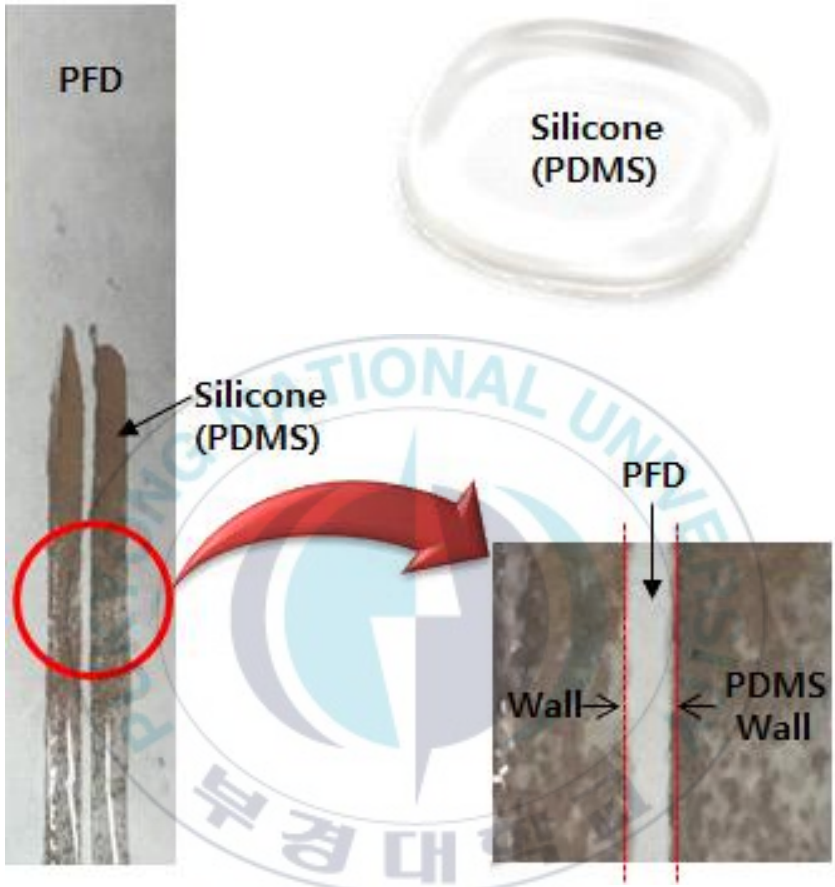


Figure 29. Penetration of PDMS in PFD.

실험결과 기존의 Lucas-washburn 방정식의 이론값과 실험결과 그래프가 거의 일치하였으나 실제 실험결과는 이론적인 부분보다 침투가 천천히 되는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 실험결과 340㎛ 두께의 PFD에 PDMS가 모두 침투하는데 약 6초의 시간이 소요 되었다. 초기에 빠르게 침투되어 1초가 경과하고 난 후 PFD의 약 88.2%인 300㎛까지

침투되는 것을 확인 할 수 있었으나 1초가 경과하고 난 후 급격하게 침투속도가 느려지다가 6초에 완전 침투가 되는 것을 볼 수 있었다.

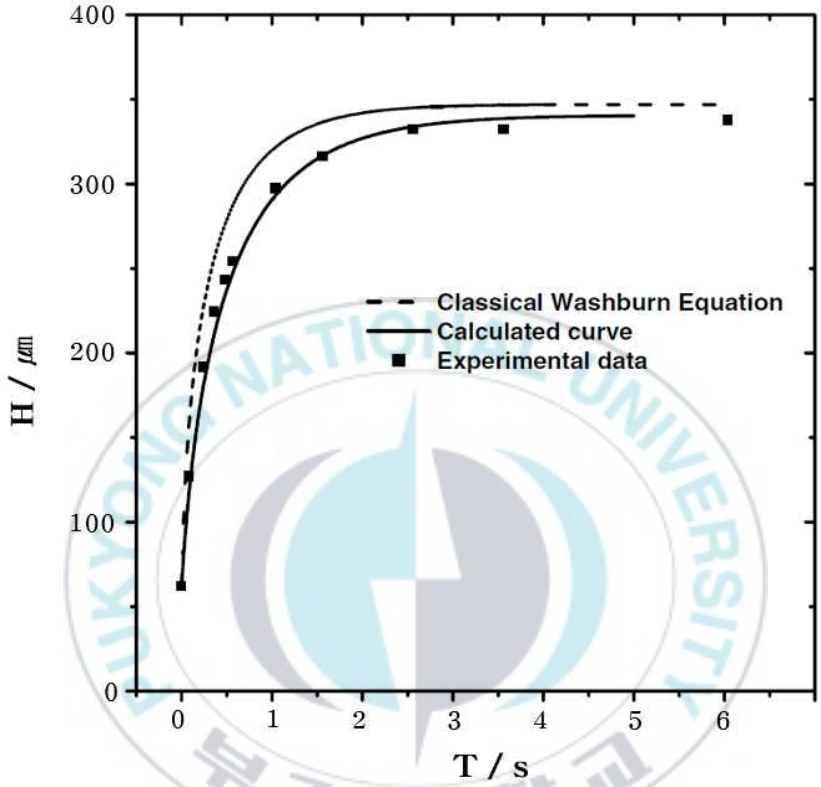


Figure 30. The penetration speed of PDMS into PFD at 120℃.

3-1-2. 왁스

Figure 31은 왁스를 PFD에 인쇄한 후 비교적 저온의 열(120℃)을 가하여 왁스를 PFD에 침투 시킨 후 소수성 벽을 형성한 것을 나타낸다. PDMS와 동일하게 그림에서와 같이 비화선부에 인쇄된 왁스가 PFD속에 침투되어 소수성 벽을 형성하여 화선부가 생성된 것을 육안으로도 확인할 수 있었다.

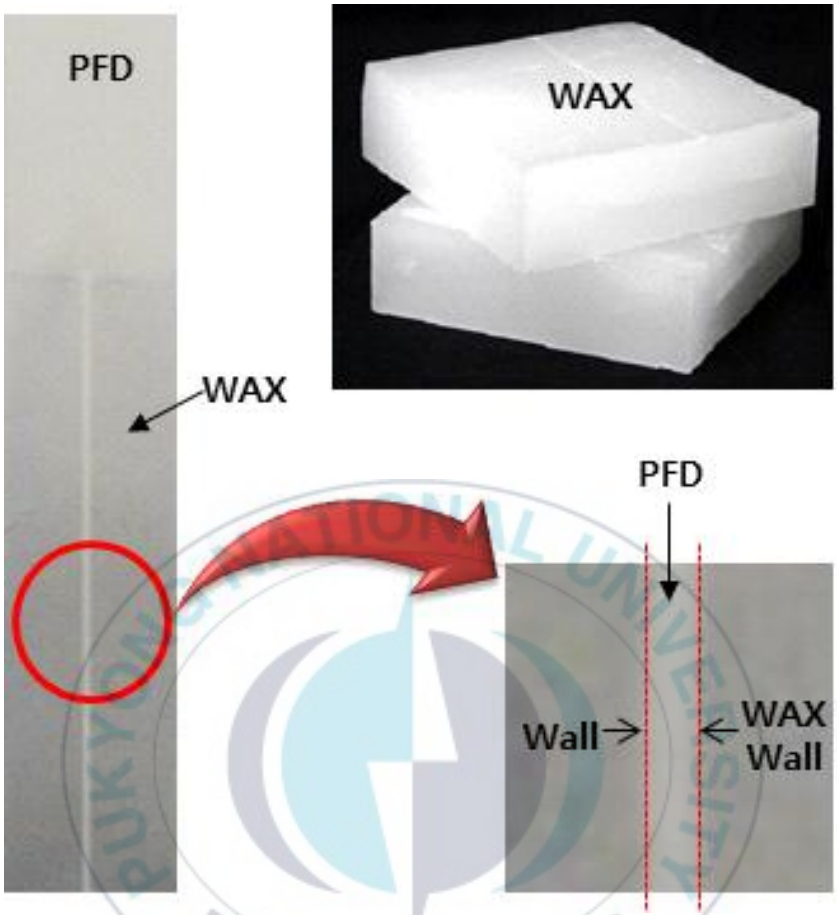


Figure 31. Penetration of wax in PFD.

Figure 32의 그래프는 120℃의 가열온도에서 시간에 따른 왁스의 PFD속 침투깊이를 나타낸 그래프로 기존의 Lucas-washburn 방정식의 이론값과 실험결과를 비교하였다. 실험결과는 기존의 방정식과 비교가 쉽도록 결과 값에 추세선을 추가하였다.

실험결과 기존의 Lucas-washburn 방정식의 이론값과 실험결과 그래프가 PDMS때와 같이 거의 일치하였다. 특히 왁스의 경우 3초 이

후 Lucas-washburn 방정식의 이론값 그래프와 거의 차이가 없이 일치하는 것을 관찰 할 수 있었다. 실험결과 340㎛ 두께의 PFD에 왁스가 모두 침투하는데 약 3초의 시간이 소요되어 PDMS보다 빠르게 PFD 속으로 침투된 것을 확인할 수 있었다. 왁스는 침투되어 1초가 경과하고 난 후 PFD의 약 80.9%인 275㎛까지 침투되는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 초기 침투속도는 PDMS보다 느리지만 1초가 경과 후 침투속도가 PDMS보다 빠르다는 것을 의미한다.

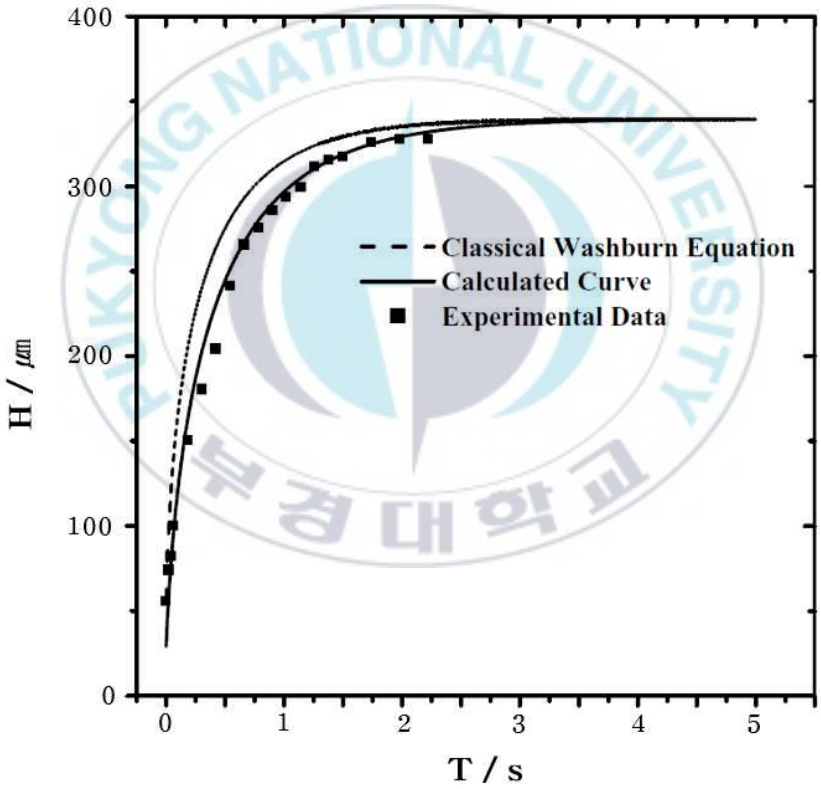


Figure 32. The penetration speed of Wax into PFD at 120℃.

3-2. 차단효과

PFD에 왁스와 PDMS를 도포한 후 120℃의 열을 가하여 시간경과에 따른 확산성 및 차단효과를 비교분석하였다. 앞서 언급한 바와 같이 미세하고 정밀한 3차원 패터닝을 위해서 PFD속 확산이 고르지 못하면 소수성 벽을 제대로 형성하지 못하여 도전성 회로 제작 시 회로 간 간섭 등을 일으켜 치명적인 오류가 발생할 수 있기 때문에 미세패턴 형성을 위해서는 PFD 제작 시 매우 중요한 인자라 할 수 있다.

3-2-1. 실리콘 수지

Figure 33은 PFD 속으로 PDMS가 침투되고 확산된 후 소수성 벽을 형성한 단위면적당 분포된 모습이다. 그림상의 흰색부분이 PFD이고 검은부분이 PDMS를 의미한다. 육안으로는 PFD 속으로 PDMS가 완벽히 침투되지 못하여 화선부와 비화선부를 정확하게 구분하지 못하였고 비화선부에 흰색 PFD 부분이 관찰되는 것을 확인 할 수 있었다.

Figure 34는 침투된 PDMS의 확산성을 수치화하기 위하여 Figure 33의 단위면적당 분포를 픽셀화하여 계산한 결과이다. 전체 63,504픽셀의 영역에 화선부는 약 13.77%인 8,742픽셀이고 PDMS가 침투되어야 할 비화선부는 54,762픽셀로 약 86.23%에 해당한다. PDMS는 비화선부에 고르게 확산되지 못하고 균일하지 못하게 침투된 것을 확인할 수 있었는데 픽셀화시켜 나온 수치를 보면 확산되지 못한 부분이 전체영역의 14.52%에 해당하는 9,220픽셀이고, 확산되어 침투된 부분은 전체영역의 85.48%에 해당하는 54,284픽셀로 계산된다.

즉, 확산 침투하여 소수성 벽을 형성해야하는 비화선부에 고르게 확산되지 못하여 화선부의 수용성 잉크를 완벽한 차단을 하지 못할 것이

라 판단된다. 이는 도전성 잉크를 사용하여 전자인쇄용 부품으로 사용할 경우 회로 간 간섭이나 끊김 등 치명적인 오류를 일으킬 수 있는 단점이라 할 수 있다.

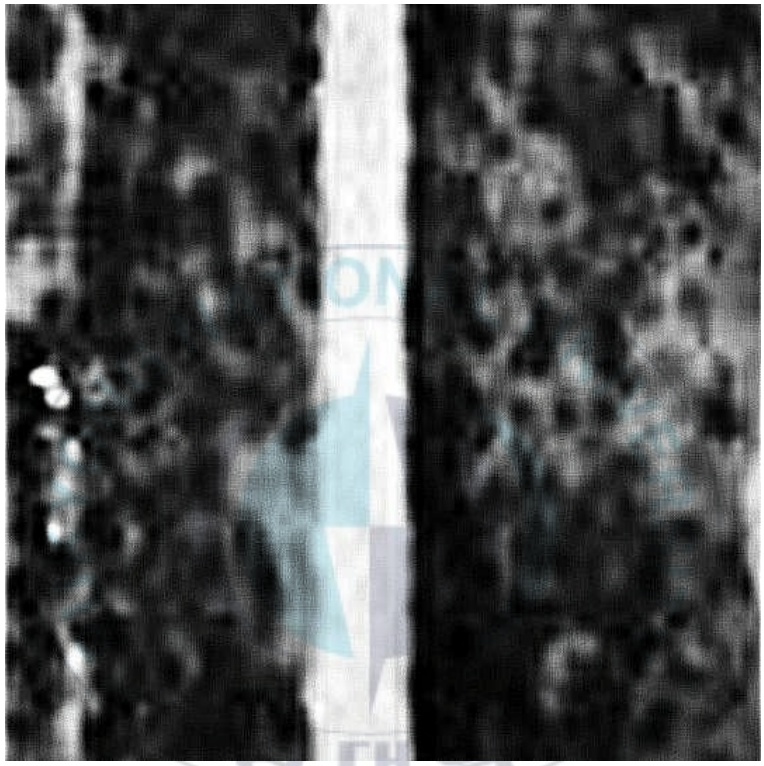


Figure 33. The penetration area of PDMS into PFD.

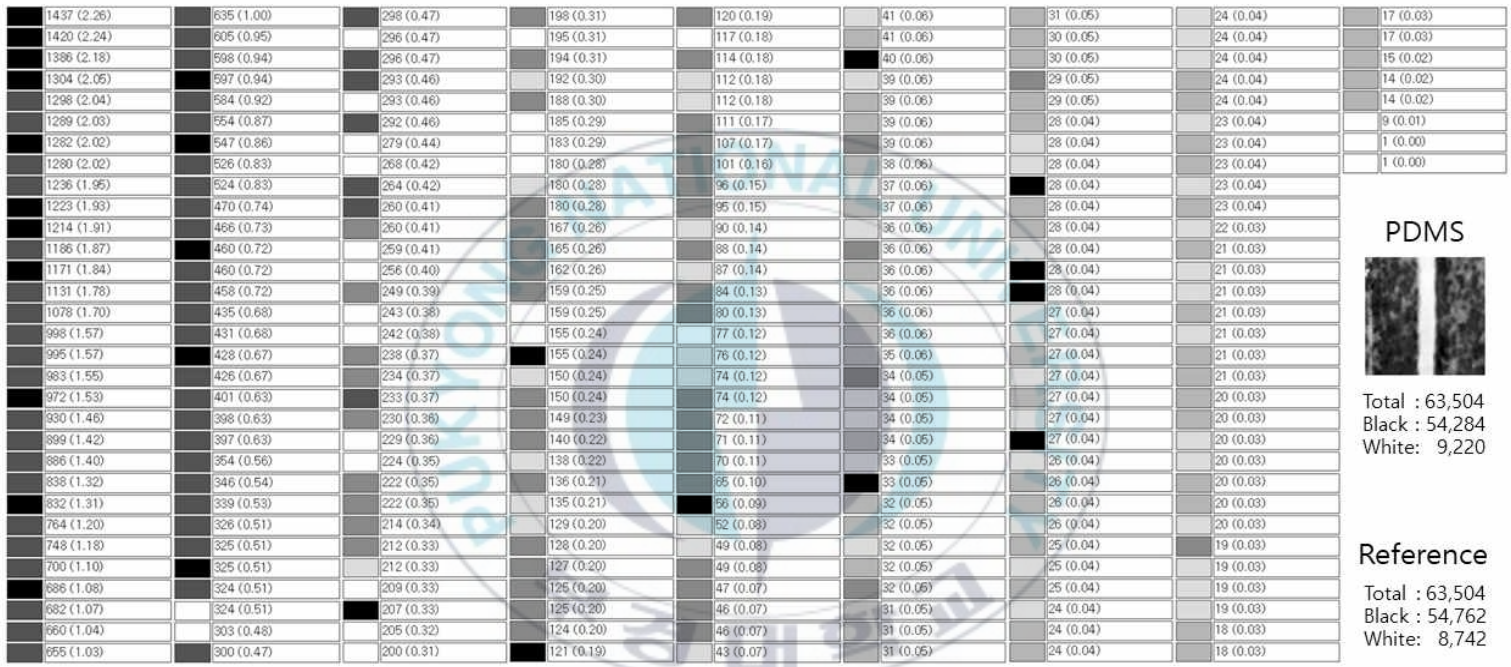


Figure 34. The penetration area distribution of PDMS into PFD.

3-2-2. 왁스

Figure 35는 PFD 속으로 왁스가 침투되고 확산된 후 소수성 벽을 형성한 단위면적당 분포된 모습이다. 그림상의 흰색부분이 PFD이고 회색부분이 왁스를 의미한다. PDMS와 비교하였을 때 육안으로는 왁스가 PFD속으로 고르게 침투되어 화선부와 비화선부를 구분 하였다. 또한 비화선부에 고른 침투확산으로 인하여 흰색 PFD 부분이 관찰되는 것을 확인 할 수 있었다.

Figure 35. The penetration area of wax into PFD.

Figure 36은 침투된 왁스의 확산성을 수치화시키기 위하여 단위면적당 분포를 픽셀화하여 나타낸 결과 값이다. 이 결과도 PDMS와 마찬가지로 전체 63,504픽셀의 영역에 화선부는 약 13.77%인 8,742픽셀이고 왁스가 침투되어야 할 비화선부는 54,762픽셀로 약 86.23%에 해당하는데 그림에서 육안 상으로는 PDMS보다 고르게 확산되어 비화선부의 얼룩짐은 확인되지 않았다. 수치를 살펴보면 확산되지 못한 부분이 전체영역의 13.80%에 해당하는 8,766픽셀이고, 확산되어 침투된 부분은 전체영역의 86.20%에 해당하는 54,738픽셀로 확인되었다. 이는 기본 값과 0.03%오차를 가지며 이는 오차 범위 내에 포함된다고 할 수 있다. 즉, 왁스는 PFD속 비화선부에 고르게 확산 침투하여 수용성 벽을 생성하고 화선부의 수용성 잉크를 차단하는데 PDMS보다 좋다는 것을 확인 할 수 있었다.

결론적으로 PDMS와 왁스의 침투속도 및 차단효과를 비교해본 결과 초기침투속도는 빠르지만 최종 침투속도가 느리고 침투 확산률이 낮은 PDMS보다 초기침투속도는 PDMS보다 느리지만 PFD속 최종 침투속도는 빠르고 침투 확산률이 높아 비화선부에 고르게 확산되어 비화선부에 완벽한 소수성 벽을 형성하는 왁스가 PFD 제작 시 PDMS보다 적합할 것이라 사료된다. 이는 앞선 접촉각 측정 실험결과와도 상충하는 결과이다. 이러한 내용을 바탕으로 본 연구에서는 왁스를 사용하여 PFD를 제작하여 사용하였다.

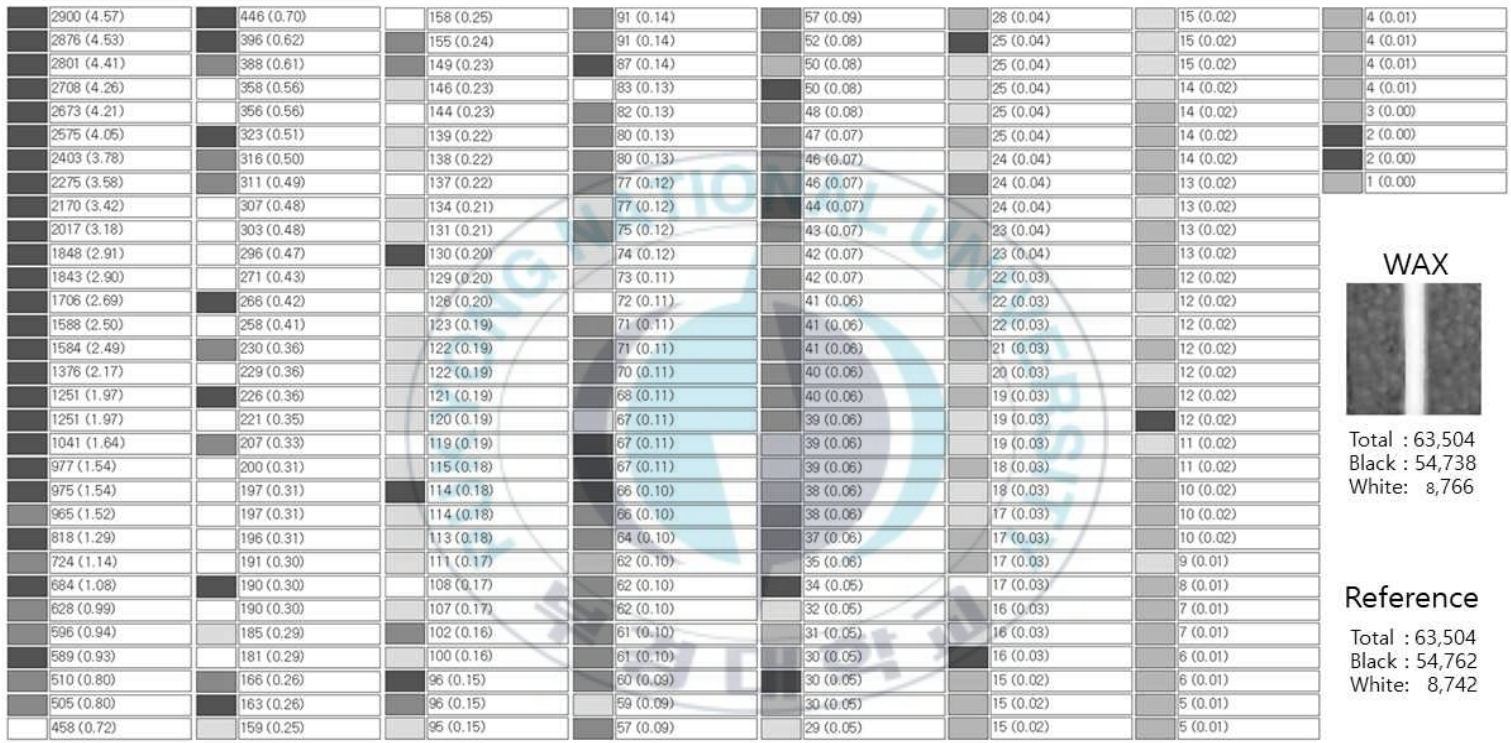


Figure 36. The penetration area distribution of wax into PFD.

4. 3차원 잉크 패터닝 인쇄 결과

4-1. 왁스의 확산 결과

왁스를 이용한 3차원 잉크 패터닝 방식에서 가장 중요한 요소는 용융 왁스의 확산성이다. Figure 37은 120℃에서 가열한 용지의 앞면 및 뒷면에서 측정된 용융 왁스의 확산이다. 앞면은 왁스가 인쇄된 면을 말한다. 오차는 측정의 표준 편차에 대응한다.

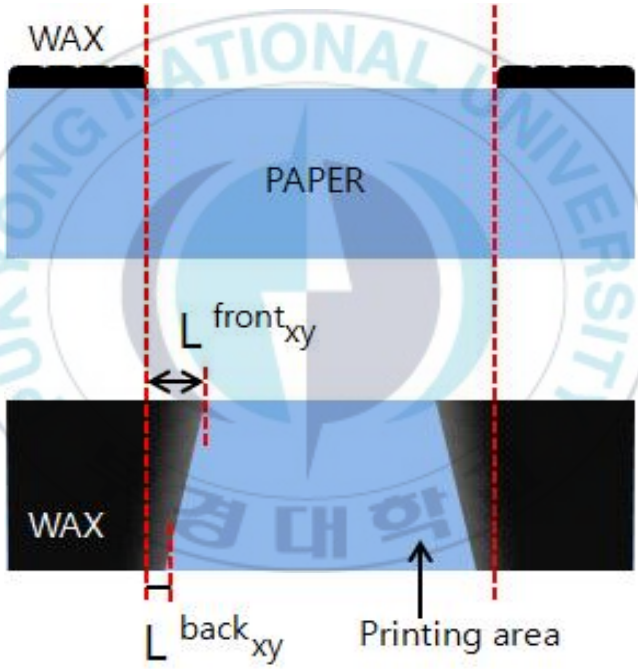


Figure 37. Schematic diagrams of cross sectional views of wax patterned substrates.

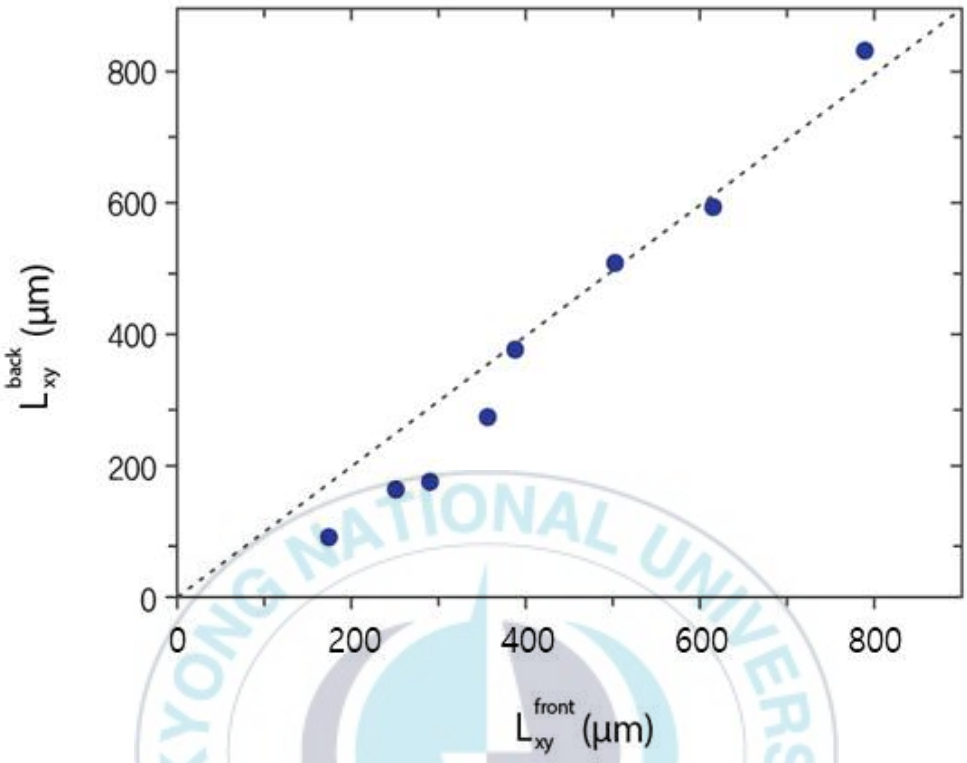


Figure 38. The relation of diffusion width between front and back of PFD.

Figure 38로 보아 인쇄된 왁스는 가열과정을 거치며 용융되어 확산되고 침투되는 과정에서 앞면과 뒷면의 확산되는 정도의 차이가 생기게 되는데 그 차이를 이용하여 개방형 채널을 생성한다. 실험결과 앞면과 뒷면의 확산정도가 거의 정비례하는 것을 확인할 수 있었으며 앞면이 뒷면보다 확산이 많이 되는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 왁스 도막의 두께를 두껍게 올려 앞면의 확산정도가 약 800㎛에 근접하게 되었을 경우 뒷면의 확산이 앞면의 확산보다 커지는 것을 확인할 수 있었다.

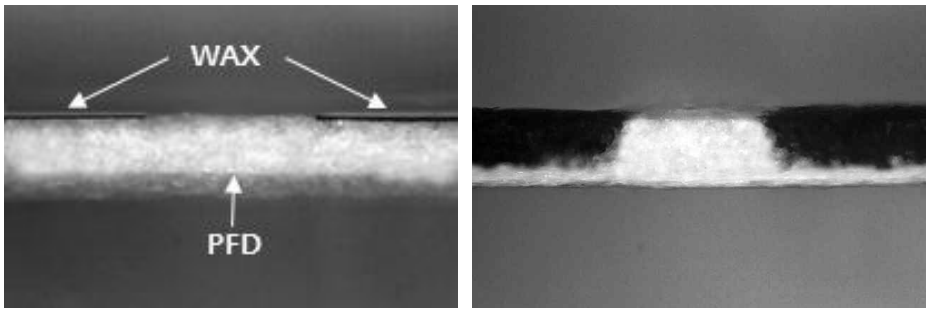
4-2. 왁스 두께에 따른 확산과 인쇄적성

왁스 도막의 두께는 왁스가 용융되어 확산될 때 많은 변화요인 중 왁스의 용량과 가장 밀접한 관계를 가지고 있다. 왁스의 용량은 용융된 왁스가 확산될 때 확산률에 가장 중요한 요소 중 하나이기 때문에 매우 중요한 요인이라 할 수 있다. 본 연구에서는 왁스를 이용하여 3차원 패터닝을 진행하는 것을 목표로 두고 있고 원하는 패턴을 패터닝하기 위해서는 용융 왁스의 확산정도를 파악하여 왁스가 용융 침투하였을 때 원하는 화선부를 형성할 수 있어야하기 때문에 왁스도막의 두께에 변화를 주어 용융 왁스의 확산정도를 실험하였다.

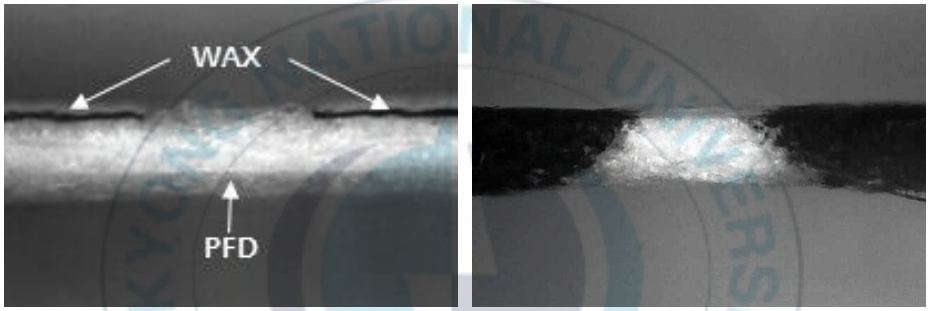
Figure 39의 (a)는 왁스 도막의 두께를 약 8~10㎛로 인쇄한 직후와 그때의 120℃의 열을 가한 후 왁스가 용융되어 확산 침투된 결과를 나타낸다. 왁스 도막의 두께를 약 8~10㎛로 인쇄한 경우 왁스의 양이 부족하여 왁스가 용융되어 확산 침투하였으나 PFD속에 끝까지 침투하지 못하여 소수성 벽을 완벽하게 생성하지 못하였으며 원하는 화선부만큼 앞면의 확산정도 또한 크지 못한 것을 확인 할 수 있었다.

Figure 39의 (b)는 왁스 도막의 두께를 약 18~20㎛로 인쇄한 직후와 그때의 120℃의 열을 가한 후 왁스가 용융되어 확산 침투된 결과를 보여준다. 우선 PFD의 끝까지 침투된 것을 확인할 수 있었으며 원하는 화선부의 폭이 확보된 것을 확인할 수 있었다.

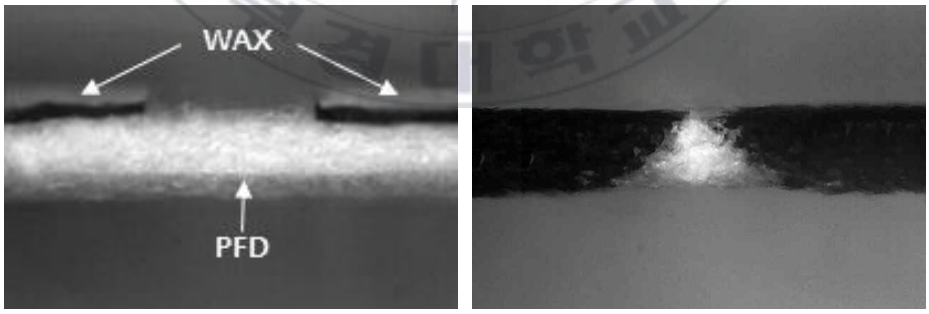
Figure 39의 (c)는 왁스 도막의 두께를 약 40~41㎛로 인쇄한 직후와 120℃의 열을 가한 후 왁스가 용융되어 확산 침투된 결과이다. 왁스 도막의 두께를 두껍게 인쇄 할 경우 원하는 화선부까지 용융된 왁스가 침투되어 화선부의 생성이 균일하지 못한 것을 확인 할 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

Figure 39. The cross sectional views of penetration depth depending on thickness of wax.

이러한 결과를 토대로 왁스를 이용한 3차원 잉크 패터닝 방식으로 PFD를 제조하여 도전성 잉크와 함께 전자부품용 미세패턴을 형성할 때 왁스를 너무 얇게 인쇄하여 용융 침투 시킬 경우 소수성 벽을 형성하지 못하게 된다. 또한 왁스를 너무 두껍게 인쇄하여 용융 침투 시킬 경우 화선부의 영역까지 왁스가 용융 확산 침투되어 미세패턴 형성이 힘들 것으로 판단된다. 즉, 왁스를 이용한 3차원 잉크 패터닝 방식을 PFD를 제조할 때 왁스는 약 18~20㎛로 적당한 두께로 인쇄하여 패터닝을 진행해야 정밀하고 미세한 패턴형성이 가능할 것으로 사료된다.

4-3. 3차원 잉크 패터닝 방식 PFD 인쇄

Figure 40에서 43은 왁스를 이용한 3차원 잉크 패터닝 방식의 인쇄 단계별 결과를 나타낸다. Figure 40은 PFD의 측면을 SEM 촬영한 결과이다. PFD로 사용할 용지는 기존 폴리에스터 베이스를 지지체로 하는 니트로셀룰로오스 종이가 아니라 순수한 셀룰로오스로 구성되어 있으며 균일한 지합과 셀룰로오스의 균일한 분포 및 불필요한 불순물 함량 등이 제한된 세계 표준 규격으로 측면의 두께는 340㎛이다.

Figure 41은 왁스를 이용한 3차원 잉크 패터닝 방식의 첫 번째 단계인 비화선부에 왁스를 인쇄 한 직후 측면을 촬영한 사진이다. 앞선 실험결과를 토대로 왁스가 비화선부에 두께 약 18㎛ 정도로 균일하게 도포된 것을 확인 할 수 있다. 또한 왁스를 비화선부에 인쇄하는 과정에서 열과 압력으로 인해 화선부의 PFD 표면에 뜯김 현상이 발생하여 표면이 균일하지 못하고 들뜸이 발생한 것도 확인 할 수 있었다.

Figure 42는 비화선부에 왁스가 도포된 PFD를 120℃로 가열을 하여 비화선부에 왁스를 침투시킨 후 측면을 촬영한 결과이다. 앞면의 용융 왁스의 확산이 많이 일어나고 뒷면은 용융 왁스가 확산 침투되는 과정

에서 확산이 그다지 많이 이루어지지 못하여 사다리꼴 모양의 소수성 왁스 벽이 생성되는데 그림의 점선부분인 개방형 채널이 생성된 것을 확인 할 수 있었다. 이렇게 생성된 개방형 채널을 뒤집으면 그라비어 셀 하나의 역할을 하게 된다.

Figure 43은 왁스를 이용한 3차원 잉크 패터닝 방식의 마지막 단계인 Figure 42에서 생성된 PFD를 뒤집어 그라비어 인쇄판 대신 사용하고 수용성 도전성 잉크를 인쇄압력을 주어 인쇄한 다음 잔여 잉크를 독터 블레이드를 이용하여 제거한 뒤 생성된 전도성 PFD의 측면을 촬영한 결과이다. 소수성 왁스를 사용하여 소수성 벽을 생성하였기 때문에 수용성 도전성 잉크가 비화선부에 침투되지 않았고 인쇄압력을 주어 인쇄를 진행하였기 때문에 화선부 PFD의 끝까지 고르게 잘 침투된 것을 확인 할 수 있었다. 실제 실험결과 왁스의 HLB값이 크고 수용성 도전성 잉크의 점도가 낮아 인쇄 후 독터 블레이드를 굳이 사용하지 않아도 비화선부 표면에 도전성 잉크가 거의 남아있지 않았지만. 전자부품에서 미세한 오류는 실제 기계에 대형오류를 야기할 수 있기 때문에 비화선부의 미세한 잔류 잉크는 독터 블레이드를 사용하여 깨끗하게 제거하였다.

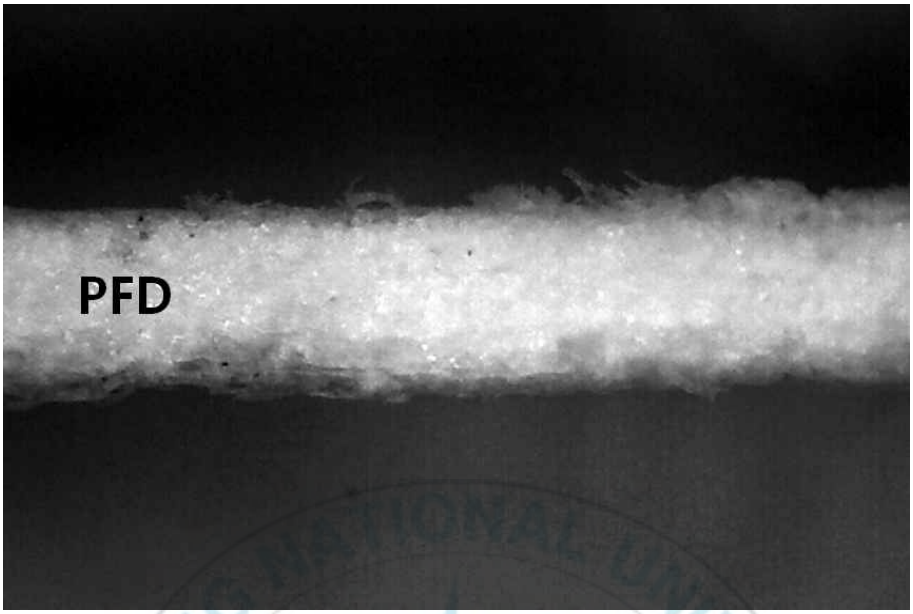


Figure 40. SEM image of cross sectional views of paper based fluidic device(PFD).

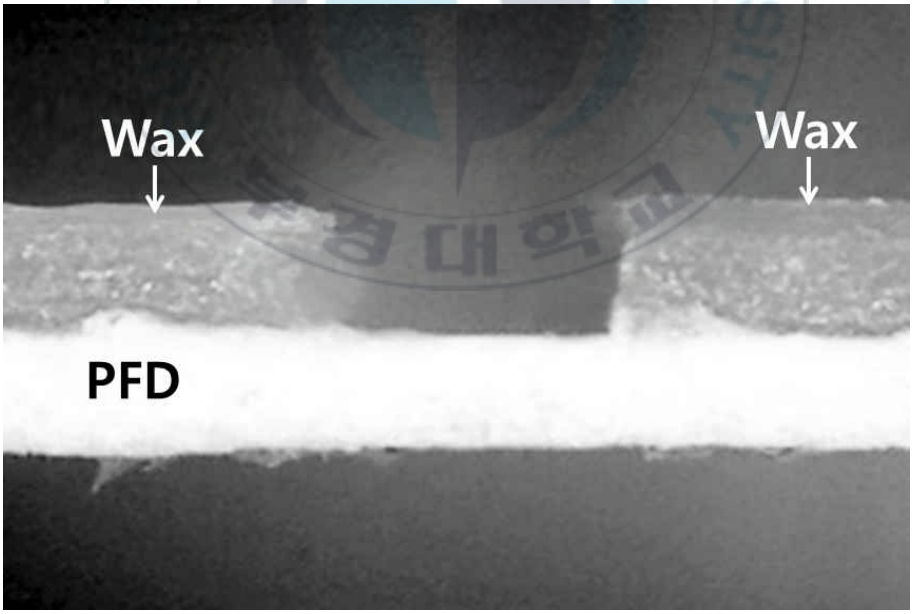


Figure 41. Cross sectional views of paper based fluidic device fabricated by gravure printing method(Step 1).

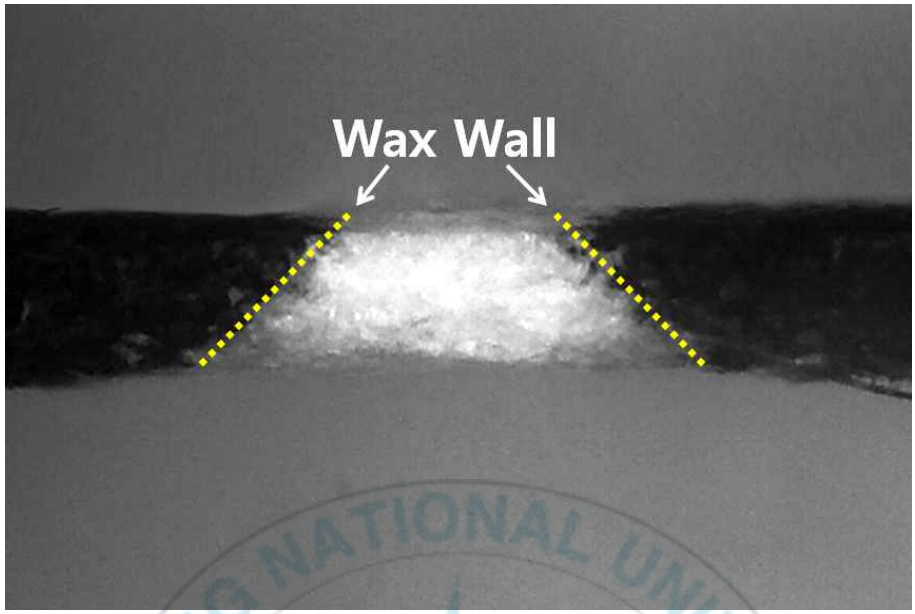


Figure 42. Cross sectional views of paper based fluidic device fabricated by gravure printing method(Step 2).

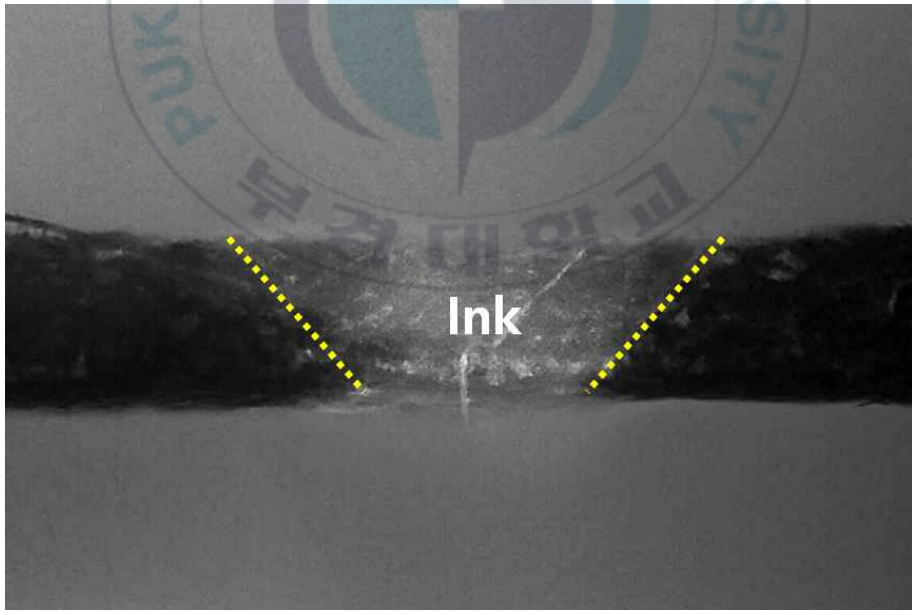


Figure 43. Cross sectional views of paper based fluidic device fabricated by gravure printing method(Step 3).

5. 전기저항 및 전기전도도 측정 결과

전기전도도 측정은 시료의 접촉저항과 시료의 동질성, 이방성 정도 등의 문제점을 주의 깊게 고려해야 한다. PEDOT:PSS와 같이 저항이 작은 시료인 경우, 전선이 시료와 접합될 때 생기는 접촉저항의 효과를 줄이기 위해 여러 가지 방법 중에서 Figure 44와 같은 4단자 접촉법을 사용한다.

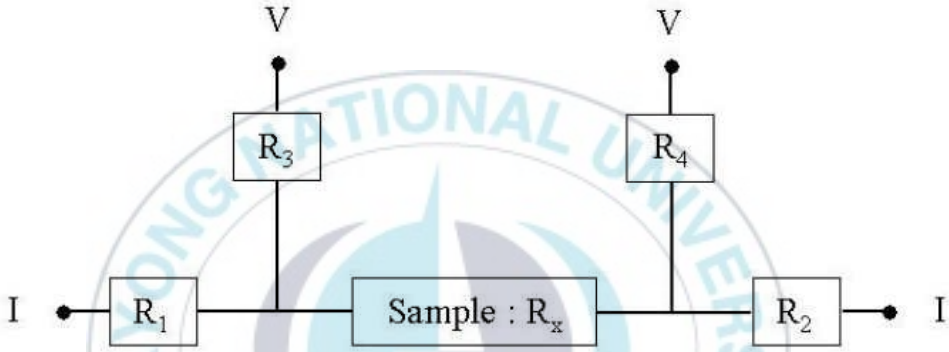


Figure 44. 4 terminal contact method.

시료에 전류 I가 흐르면 시료에는 전위차 R_xI가 생긴다. Figure 44에서와 같이, 전선과 시료의 접촉으로 생기는 접촉 저항은 R_1, R_2이다. 각각 왼쪽과 오른쪽에서의 전위차 R_1I, R_2I가 나타나게 되고 전류를 흐르게 하는 공급원은 $R_1I + RxI + R_2I$ 이다. 그러나 미소 전류 I′가 흐른다면 전압계는 $R_3I' + Rx(I+I') + R_4I'$을 느끼게 된다. I′가 I 보다 매우 작으므로 R_3, $R_{4가}$ Rx보다 크더라도 이더라도 전류 I를 크게 가해주면 접촉저항을 무시하여 시료의 저항을 측정할 수 있다. 이러한 방법은 단자사이의 거리에 비해 시료가 두꺼워지면 전류가 표면으로만 진행하기 때문에 측정결과가 부정확해진다. 시료의 저항은 시료의 치

수에 의존하기 때문에 직류 전기전도도의 온도 의존성을 실험하기 위해서는 먼저 시료의 모든 치수를 측정해야 한다. 따라서, 시료의 두께를 정확히 아는 것이 중요하고, 또한 시료의 성질이 시료 전체에 대해서 균일해야 한다. 시료의 미소 부분을 측정하므로, 균일한 저항값을 나타내는 것이 아주 중요하다. 실험을 통해 시료의 폭(ω)과 길이(ℓ), 저항(R)이 측정되면, 식 (27)을 사용하여 직류 전기전도도를 구할 수 있다.

$$\sigma_{dc} = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R}\frac{\ell}{t\omega} \tag{27}$$

최종적으로 PEDOT:PSS에 다양한 유기용매를 첨가하여 인쇄한 PFD의 상온 전기전도도를 측정한 결과는 Table 9와 같다. 유기 용매를 첨가하지 않은 PEDOT:PSS의 상온 전기전도도는 0.8 S/cm이었으나, 유기용매 DMF를 부피비 3:1로 혼합한 경우 상온 전기전도도는 30 S/cm으로 약 40배 가량 향상되었고 유기용매 DMSO를 부피비 3:1로 혼합한 경우 상온 전기전도도는 80 S/cm로 측정되어 측정치가 약 100배 가량 향상된 것을 확인 할 수 있었다.

Table 9. Room Temperature Direct Current Conductivity of PEDOT:PSS

PEDOT:PSS : Organic solvent 3 : 1(Volume ratio)	Room Temperature DC Conductivity σ(S/cm)
PEDOT:PSS(H_2O)	0.8 ± 0.1
PEDOT:PSS : DMF	30 ± 10
PEDOT:PSS : DMSO	80 ± 30

즉, 유기 용매의 첨가 유무와 종류에 따라 상온 직류 전기전도도가 차이 나는 것을 관찰하였다.

6. 인쇄 조건에 따른 변화

6-1. 인쇄 속도 변화에 따른 인쇄 농도

PFD를 사용하여 그라비어 인쇄를 진행한 인쇄 압력별 인쇄 속도에 따른 농도 값은 Figure 45에 나타내었다. 실험 결과 인쇄 속도가 빠를수록 잉크 농도가 낮음을 알 수 있었다. 또 인쇄 압력이 낮을수록 인쇄 농도가 낮음을 확인하였는데 그 중 빠른 속도에서는 압력에 따른 농도 차이가 느린 속도에서 보다 적게 나타남을 확인하였다. 이것은 그라비어 잉크가 매우 저점도이며 빠른 속도로 인쇄가 되기 때문에 잉크 실린더와 PFD가 접촉하는 시간이 느린 속도에 비해 짧기 때문으로 사료된다.

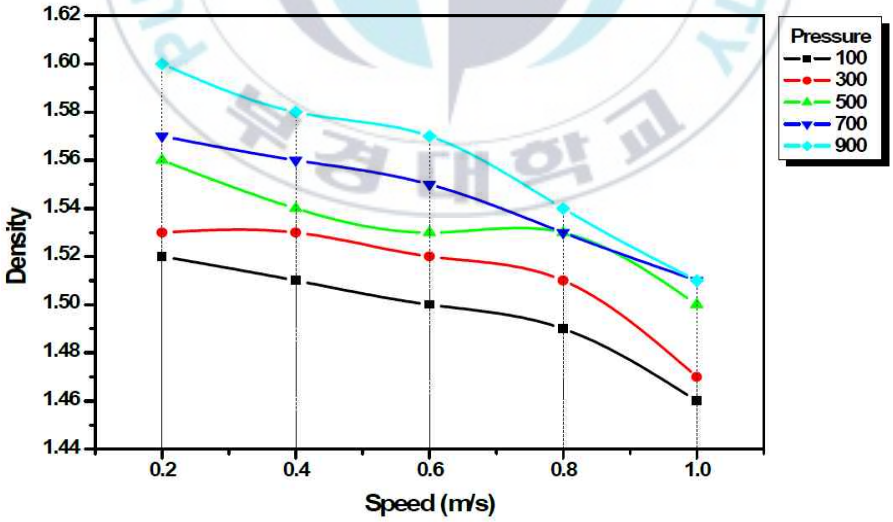


Figure 45. Density change according to the printing speed at variable pressure.

6-2. 인쇄 압력 변화에 따른 인쇄 농도

Figure 46은 PFD를 사용하여 그라비어 인쇄 결과 값을 인쇄 속도별 압력에 따른 농도 값을 나타낸 것이다. 실험 결과 압력이 높을수록 잉크 농도가 높음을 알 수 있었다. 이것은 속도와 압력에 의해 잉크 실린더와 PFD의 접촉 시간이 달라지고, 특히 압력이 클 경우에는 PFD와 잉크의 부착이 더 강하게 되므로 전이되는 잉크의 양에 큰 영향을 미친다고 사료된다.

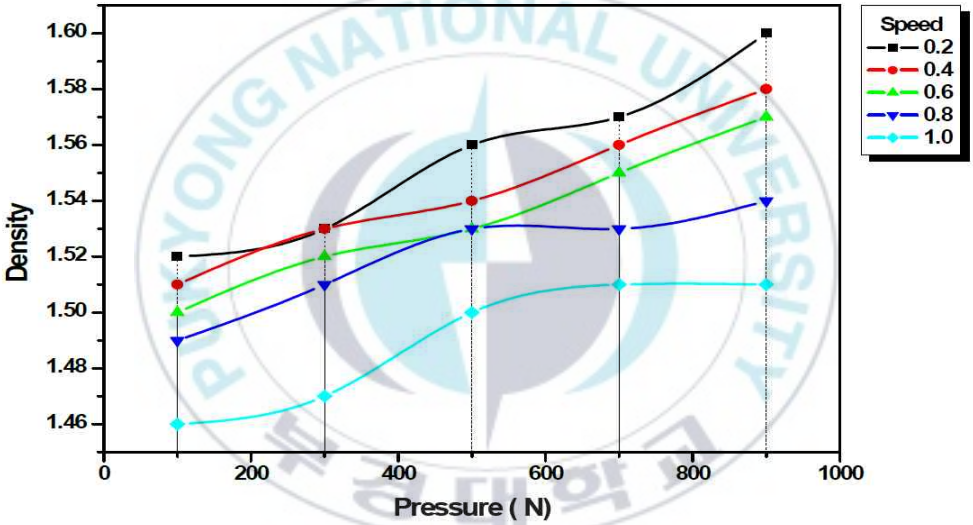


Figure 46 Density change according to printing pressure at variable speed.

6-3. 셀 깊이 변화에 따른 인쇄 농도

그라비어 인쇄적성시험기를 이용하여 얻은 sample 중에서 셀의 깊이가 11㎛, 17㎛, 24㎛, 29㎛, 33㎛의 농도를 각각 측정하고 평균값을 계산하여 Figure 47과 같이 그래프로 나타내었다. 그 결과 셀의 깊이가 깊을수록 농도 값이 높게 나타남을 알 수 있었고, 약 30㎛까지는 거의 정비례에 가까운 증가를 보임을 확인할 수 있었다. 셀의 깊이가 클수록 잉크의 전이량은 많고, 따라서 잉크 농도 값도 커짐을 추정할 수 있었고, 셀의 깊이가 30㎛ 이상일 경우에 잉크 전이량과 인쇄 농도 값의 변화가 작아짐을 확인할 수 있었다. 그리고 33㎛에서 잉크 잔여율이 약 30%로 잉크의 전이 효율이 급격하게 떨어짐을 볼 수 있었다. 따라서 그라비어 제판 시 섀도우부 셀의 깊이를 약 30㎛ 정도로 하는 것이 적당하다고 그 이상으로 셀의 깊이를 깊게 한다면 전이되지 않는 잉크 소비의 양이 많아지기 때문에 비효율적인 것으로 사료된다.

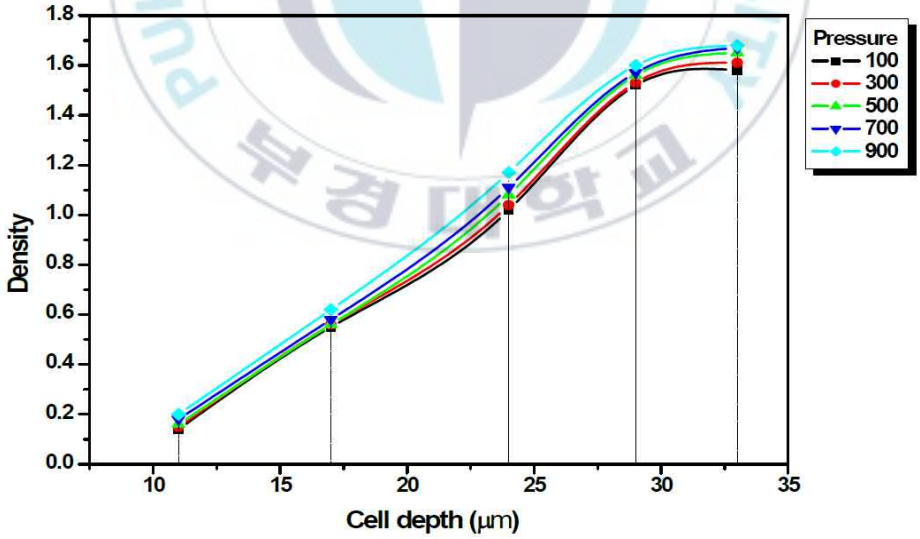


Figure 47. Density change according to cell depth at variable pressure.

V. 결 론

본 논문은 그라비어 인쇄방식을 이용한 종이기반 유동기구(PFD)의 3차원 도전성 잉크 패터닝 방법에 관해 연구를 한 것이다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소수성 왁스를 이용한 3차원 잉크 패터닝 방식으로 PFD를 제조하여 도전성 잉크로 전자부품용 미세패턴을 형성할 경우, 250㎛ 폭의 인쇄가 가능하고 유기 용매의 후처리를 통한 상온에서 전기전도도가 0.8~80 S/cm까지 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

2. 크로마토그래피 방식보다 그라비어 인쇄방식을 이용하면 인쇄압력을 조정 할 수 있어서 더 깊게 패턴을 형성 할 수 있었다.

3. 본 연구결과 두께가 340㎛의 크로마토그래피 용지뿐만 아니라 두께 50㎛의 낮은 기공도를 가진 종이에도 잉크가 충분히 침투되어 유연 인쇄전자부품 제조 방법으로 가능할 것으로 생각된다.

4. 수용성 도전성 그라비어 잉크로 제작된 PEDOT:PSS의 전기전도도는 용제 첨가, 열처리 후 전기 전도도가 증가하였으며 최적화된 용제의 첨가, 열처리 및 후처리 공정은 PEDOT:PSS의 전기전도도를 크게 증가시키는 방법으로써 효과적으로 사용될 것으로 예상된다.

5. PDMS와 왁스의 침투속도 및 차단효과를 비교해본 결과, PDMS는 초기침투속도는 빠르지만 최종 침투속도가 느리고 침투 확산률이

낮았고 왁스는 초기침투속도가 PDMS보다 느리지만, PFD속 최종 침투속도는 빠르고 침투 확산률이 높아 비화선부에 고르게 확산되어 비화선부에 완벽한 소수성 벽을 형성하여 PFD 제작 시 PDMS 보다 적합하다.

6. 유기 용매의 첨가 유무와 유기 용매의 종류에 따라 상온 직류 전기 전도도가 차이 나는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통하여 향후 유기용매 조성 비율 연구 등 PFD에 최적화된 도전성 잉크개발이 가능할 것으로 판단된다.

7. 인쇄 속도가 낮을수록, 인쇄 압력이 클수록 전이되는 잉크의 양이 많아 농도가 높게 나타나는 것을 그라비어 인쇄적성시험기를 통하여 확인하였다. 그라비어 셀의 섀도우부와 하이라이트부의 농도 값의 변화를 그라비어 인쇄적성시험기를 통하여 확인하였고, 셀의 깊이가 30㎛ 이상이면 잉크 전이량의 변화, 즉 농도 값의 변화가 적음을 확인하였다.

참고 문헌

1) Kim, K., Kim, C. H., Kim, H. Y., and Kim, D. S., Effects of blanket roller deformation on printing qualities in gravure-offset printing method, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 49, No. 05, Paper No. 05EC04, (2010).

2) Sankaran, A. K. and Rothstein, J. P., Effect of viscoelasticity on liquid transfer during gravure printing, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol. 175-176, pp. 64-75, (2012).

3) Lee, D. W., Cho, M. J., ee, M. Y., Nam, S. Y., and Lee, T. M., "A study on properties of conductive pattern by the rheology characteristics of Ag pastes for gravure printing, Journal of Korean Printing Society, Vol. 26, No. 1, pp. 39-50, (2008).

4) Nam, K. S., Yoon, S. M., Lee, S. H., Kim, D. S., and Kim, C. H., Effect of Properties of Conductive Ink on Printability of Electrode Patterning by Gravure Printing Method. J. Korean Soc. Precis. Eng., Vol. 30, No. 6, pp. 573-577, (2013).

5) K. S. Lee, A study on the wax patterning offset printing for the manufacturing of printed electronics, Ph. D. Thesis of Pukyong National University, Busan, South Korea (2017).

6) G. Jenkins, Y. Wang, Y. L. Xie, Q. Wu, W. Huang, L. Wang, and X. Yang., Printed electronics integrated with paper-based microfluidics: new methodologies for next-generation health care. Microfluidics and Nanofluidics, Vol. 19, Issue 2, pp 251-261, (2015).

7) Christophe R., Jessica K., Antonio J. R., and Richard M. C., Three-Dimensional Wax Patterning of Paper Fluidic Devices. Langmuir Vol. 30, pp. 7030－7036, (2014).

8) Lee, D. W., Cho, M. J., Lee, M. Y., Nam, S. Y., and Lee, T. M., A study on properties of conductive pattern by the rheology characteristics of Ag pastes for gravure printing, Journal of Korean Printing Society, Vol. 26, No. 1, pp. 39-50, (2008).

9) http://www1.lsbu.ac.uk/water/rheology.html#a

10) Durairaj, R., Ramesh, S., Mallik, S., Seman, A., and Ekere, N., R heological characterisation and printing performance of Sn/Ag/Cu solder pastes, Materials and Design, Vol. 30, No. 9, pp. 3812-3818, (2009).

11) B. C. Go, B. J. Kim, Y. J. Kim, Trend of Nano Ink Technology for Printed Electronics. Korea Evaluation Institute of Industrial Technology, Vol. 14-12, pp. 13-31, (2014).

12) Y. R. Seo, J. T. Youn, A Study on the Simulation of Ink Penetration into the Uncoated Papers in Gravure Printing. Journal of the Korean printing society, Vol. 28, No. 01, pp. 4-6, (2010).

13) Y. R. Seo, J. T. Youn, A Study on the Simulation of Ink Penetration into the Uncoated Papers in Gravure Printing. Journal of the Korean printing society, Vol. 28, No. 01, p. 3, (2010).

14) D. G. Choi, Investigation of surface tension of the 430 stainless steel, Master's Thesis of Korea University, Seoul, South Korea (2014).

15) A. Gadhave, Determination of Hydrophilic-Lipophilic Balance Va lue. International Journal of Science and Research, Vol. 3, Issue 4, pp. 573-575, (2014).

16) G. W. Kim, Conductivity Control of SnO2 Transparent Electrode Thin Films, Ph. D. Thesis of Chanwon University, South Korea (2012).

17) S. Kirchmeyer and K. Reuter, Scientific importance, properties and growing applications of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene), J. Mater. Chem., Vol. 15, pp. 2077-2088, (2005).

18) L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, and J. R. Reynolds, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future, Adv. Mater., Vol. 12, pp. 481-494. (2000).

19) Y. H. Kim, J. Lee, S. Hofmann, M. C. Gather, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, Achieving high efficiency and improved stability in ITO-free transparent organic light-emitting diodes with conductive polymer electrodes, Adv. Funct. Mater., Vol. 23, pp. 3763-3769. (2013).

20) Y. H. Kim, C. Sachse, M. Hermenau, K. Fehse, M. Riede, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, Improved efficiency and lifetime in small molecule organic solar cells with optimized conductive polymer electrodes, Appl. Phys. Lett., Vol. 99, p. 113305. (2011).

21) T. R. Chou, S. H. Chen, Y. T. Chiang, Y. T. Lina and C. Y. Chao, Highly conductive PEDOT:PSS films by posttreatment with dimethyl sulfoxide for ITO-free liquid crystal display. Journal of Materials Chemistry C, Vol. 3, pp. 3760-3766, (2015).

감사의 글

설렘과 두려움을 안고 시작했던 학위 과정을 마치며 지난 시간을 되돌아봅니다. 첫 시작이었던 2005년부터 오늘까지 약 14년의 시간은 저에게는 학문의 길 뿐만 아니라 '정지은'이라는 한 사람이 인간적으로 한층 성장할 수 있는 감사한 순간이었습니다. 그 시간 동안 옆에서 아낌없는 도움을 주신 많은 분들 덕분에 지금의 순간이 있을 수 있었습니다. 이 감사의 글 안에 마을을 모두 다 담을 수 없겠지만 이렇게 작은 글로나마 감사함을 전하고자 합니다.

먼저 학위과정을 무사히 마치기까지 아낌없는 지도와 격려를 아끼지 않으신 윤종태 교수님께 깊은 감사의 마음을 전합니다. 또한 바쁘신 가운데 저의 논문 심사를 맡아주시고, 세밀한 검토와 조언을 아끼지 않으신 구철회 교수님, 손민영 교수님, 최송아 박사님, 이광석 박사님께도 진심으로 감사의 마음을 전합니다.

실험실에 들어와서 약 10년간 내 짝꿍이었던 쏭! 니가 없었다면 과연 내가 무사히 마무리를 할 수 있었을까? 앞으로도 계속 내 짝꿍해야해!! 내 인생에 절반이상을 함께한 우리 아인가베 혜진이, 문희, 유정이, 송이! 항상 고맙고 니들이 있어 늘 즐겁고 신난다! 아인가베랑 유쏭이랑 한별이까지 중학교 때부터 이어온 인연 오래오래 가자! 내 'ㅋㅋㅋ'폴더의 80%지분율을 가지고 있는 놈성! 니 덕에 흥에 겨웠단다. 그리고 채은이, 연재, 기주, 은지, 경보, 서우, 혜인이, 유리, 세은이, 성미, 적성실 후배들까지!! 내 사람들♡ 내 모든 똘끼 다 받아줘서 고맙고 앞으로는 지금보다 더 재밌게 살자~^-^

마지막으로 언제나 저에게 가장 든든한 버팀목이자 오늘의 나를 있게 해준, 세상에서 가장 사랑하는 부모님과 철없는 누나가 해달라고 하면 늘 다해주는 내 동생 민이, 항상 힘나게 해주는 내 비타민들 우리 쪼꼬, 파이까지 앞으로도 이 모든 사랑 잊지 않고 한걸음 더 나아가기 위해 더 발전하며 열심히 살아가겠습니다. 마지막으로 지면으로 통해서 일일이 언급을 하지 못했지만 그동안 저를 아끼고 사랑해주신 모든 분들께 다시 한 번 진심으로 감사드립니다.

2018년 8월

정 지 은