

# 탄소필러와 에스테르계 바인더가 전도성 페이스트의 반응성 및 PET 필름과의 접착특성에 미치는 영향

심창업 · 구효선 · 김연철\*,†

주식회사엔씨티, \*공주대학교 신소재공학부 고분자공학전공  
(2022년 5월 26일 접수, 2022년 6월 29일 수정, 2022년 7월 3일 채택)

## Effect of Carbon Filler and Ester Type Binder on the Reactivity and Adhesive Properties with PET Film of Conductive Paste

Hyo Sun Ku, Chang Up Shim and Youn Cheol Kim\*,†

NCT, Cheonan 31035, Korea

\*Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea  
(Received May 26, 2022; Revised June 29, 2022; Accepted July 3, 2022)

### 초 록

유해화학물질의 감지 센서 개발을 위해 기재 필름과 전도성 페이스트의 접착 내구성 확보가 매우 중요하다. 본 연구에서는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET) 필름에 폴리아닐린/그래핀나노플레이트(graphene nano plate, GNP) 페이스트를 코팅하여 접착 특성을 평가한 결과 cross cut 0B 또는 1B 등급으로 센서 적용에 문제가 있어 에스테르계 바인더를 이용하여 접착 특성 개선 연구를 수행하였다. 에스테르계 바인더가 10 wt% 이상 첨가되면 센서 적용이 가능한 cross cut 등급이 3B 이상을 나타내었다. 바인더의 과량 첨가는 전도성 페이스트의 전기적 특성에 영향을 줄 수 있으며 실제로 황산에 대한 반응성이 감소함을 확인하였다. 전기적 특성 개선을 위해 카본블랙(carbon black, CB) 함량 변화 시험을 수행하였고 CB 2 wt%에서 최적의 전기적 특성을 보임을 확인하였다.

### Abstract

It is very important to secure the adhesion durability between the base film and the conductive paste for the development of a sensor for detecting hazardous chemicals. In this study, an ester binder was used to improve the adhesive properties which can be a problem when applying the sensor to the cross cut 0B or 1B grade. This problem was found while evaluating the adhesive properties by coating the polyaniline/graphene nano plate (GNP) paste on the polyethylene terephthalate (PET) film. When 10 wt% or more of the ester-based binder was added, the cross cut grade to which the sensor can be applied was 3B or higher. It was confirmed that the excessive addition of the binder may affect the electrical properties of the conductive paste and actually decrease the reactivity to sulfuric acid. To improve the electrical property, a carbon black (CB) content was varied resulting in the optimum electrical property observed at 2 wt% of CB.

**Keywords:** Sensor, Carbon black, Polyaniline, Cross cut, Binder

## 1. 서 론

화학물질은 현대 사회에서 없어서는 안 될 필수적인 요소이나 소량의 유출사고만으로도 막대한 인명, 재산 등의 피해로 이어지기 때문에 이를 사전에 예방하기 위한 방지 대책이 매우 중요하며, 산업체의 환경에 따라 화학 및 반도체 관련 산업체의 유해화학물질 탱크 및 배관 등에서의 액상 유출을 검출할 수 있는 센서의 요구가 증대하고 있

다[1,2]. 유해화학물질 모니터링 시스템은 유해화학물질을 감지하는 센서와 감지기로 구성되며, 유무선 통신을 위한 서버 및 네트워크 구성 장치, 모니터링 장치로 구성되어 있으며, 유해화학물질의 유출을 감지하여 서버를 통해 관리감독자에게 전달하여 누출의 예방, 감시, 대응한다. 이들 중에서도 센서 부분의 경우 공기 중의 수분과의 오작동 방지, 유해화학물질과의 반응성과 더불어 기재 필름과의 접착 내구성이 매우 중요한 기술적 요소들이다.

유기화학물질의 센싱소재 중 하나가 전도성 물질이며, 전도성을 나타내는 페이스트(paste)를 제조하여 기재 필름에 코팅하여 제조하는 방식이 일반적이다. 전도성 페이스트의 요구 특성은 필름 위에 균일한 코팅이 되어야하기 때문에 그래핀나노플레이트(graphene nano plate, GNP)와 같은 탄소 필러만으로는 코팅 소재의 제조가 어려워,

† Corresponding Author: Kongju National University  
Major in Polymer Science and Engineering, Cheonan 31080, Korea  
Tel: +82-41-521-9395 e-mail: younkim@kongju.ac.kr

바인더 등이 사용되어야하고 전도성을 일정 수준 이상 유지하기 위해서는 폴리아닐린이 추가로 사용되어야 한다.

이들 센서의 작동원리는 탄소나노소재와 같은 전도성 소재와 반응성 물질로 이루어진 센서물질 층에 유해화학물질이 흡착할 때 전도도(저항 값)의 변화를 통해 감지한다[3-6]. 산성 유해물질을 감지하면 전도도가 증가(저항 감소)하고 염기성 유해물질을 감지하면 전도도가 감소(저항 증가)한다. 또한 센서의 수명을 좌우하는 것이 기재 필름과의 접착 내구성이며, 페이스트 코팅 시 무기계 탄소필러가 다량 혼합되는 전도성 페이스트와 유기계인 고분자 필름과의 접착특성에 문제가 발생하는데, 이에 대한 해결이 필요하며, 주로 고분자 필름의 물리화학적 표면 처리방법과 유기 바인더를 주로 사용되어 왔다[7-10]. 하지만 이와 같은 필름의 물리화학적 표면처리의 경우 접착 내구성 개선에 한계가 존재하며 유기바인더의 경우 센서의 반응성에 영향을 줄 수 있다.

유해화학물질 센서의 기재 필름 중 하나가 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET) 필름이며 전도성 페이스트를 슬롯 다이(slot die)에서 PET 필름 위에 코팅하여 센서를 제조한다. 이와 같이 제조한 유해화학물질 센서를 산업 현장에 적용하는 과정에서 PET 필름과 전도성 페이스트의 접착성 문제로 들뜸이 발생하여 품질 문제가 발생하고 있다. 이는 극성의 필름 소재와 비극성 페이스트의 혼화성 부족에 따른 문제로 파악되며 이에 대한 기술적 해결이 필요하다[11-15].

따라서 본 연구에서는 PET 필름과 전도성 페이스트의 접착특성 개선을 위해 전도성 페이스트에 에스테르계 바인더를 적용하여 PET 필름과의 접착성을 개선하고, 바인더의 추가에 따른 전도 특성 저하 방지를 위해 카본블랙(carbon black, CB)을 추가 처방하여 배합비(recipe)를 최적화하고자 한다. 최종적으로 접착성능 및 물성을 평가하여 센서 성능과 내구성을 모두 만족하는 전도성 페이스트 formulation을 최적화 하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

전도성 페이스트에 혼합되는 CB는 Alfa Aesar사의 carbon black, acetylene, 50% compressed, 99.9% (S.A. 75 m/g, Bulk density 80-120 g/L)를 사용하였고, GNP는 중국 A Co. 제품을 사용하였으며, 전도성 고분자는 폴리아닐린(Sigma-Aldrich)을 이용하였다. 1차 바인더인 에틸셀룰로오스(ethyl cellulose)는 Pharma Solutions사의 ETHOCEL, 용매인 2-ethoxyethanol은 Sigma Aldrich사의 제품을 사용하였다. 2차 바인더는 Samyoung Ink사의 CAT-10 (폴리이소시아네이트계, 75±2%, 경화제)과 TM-585-60K-S (폴리에스테르, 고형분 60±2%, 주제) 제품을 사용하였다. PET 필름은 SKC 제품을 사용하였다.

### 2.2. 전도성 페이스트 제조

에틸셀룰로오스 27 ml, CB 1 g, GNP와 폴리아닐린 각각 5 g, 2-ethoxyethanol 68 ml를 호모 믹서를 이용해 1 h동안 7000 rpm으로 혼합한 후에 고압분산기를 이용하여 전도성 페이스트를 분산시켜주고 암모니아를 소량 첨가하여 도핑된 전도성 페이스트를 제조하였다. 다음은 2차 바인더인 경화제 및 에스테르의 첨가에 따른 접착성과 표면 저항을 비교하기 위해 1차 바인더 100 g에 에스테르의 함량을 0, 5, 10, 15 wt%별로 첨가하고 경화제는 에스테르 주제 대비 9:1로 첨가하였다.

5B	0% None	
4B	Less than 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Greater than 65%	

Figure 1. Classification of adhesion test results for test method B.

### 2.3. 측정

접착특성은 Cross-cut 시험기(CC1000, TQC KOREA)를 이용하여 코팅 표면에 격자를 생성하여 접착테이프를 붙인 후 90초 이내에 180도 각도로 균일하게 뜯어내어 바리된 표면 상태를 확인하여 측정하였고, Figure 1에 제시된 기준에 따라 등급을 구분하였다(ASTM D3359). 표면 저항 측정에는 Loresta-GP (MCP-T600, Mitsubishi Chemical)를 사용하여 CB와 에스테르 및 경화제 함량별로 전도도에 영향을 주는 정도를 고찰하였다. 센서의 물반응성 측정은 Digital Multimeter (DT4281)를 이용하였으며, 센서에 물을 도포하기 전과 후의 저항 값을 측정하여 저항 변화량을 확인하였다. 센서의 검출속도 및 반응성은 Digital Multimeter (FLUKE101)을 이용하였으며, 센서 표면에 유해화학물질 1 ml 도포 전 후의 저항 값을 측정하여 저항 변화량을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

PET 필름과의 접착성능 개선을 위한 에스테르 주제 함량 기준으로 5, 10, 15 wt%의 전도성 페이스트를 제조하여 cross cut 시험을 이용하여 접착 성능을 우선 비교 검토하였다. Figure 2는 에스테르 함량에 따른 cross cut 시험 결과를 나타낸 것이다. 에스테르가 10% 이상 첨가된 전도성 페이스트부터는 접착 특성이 센서 적용 수준으로 향상되는 것을 확인하였다. 또한 Figure 1의 기준에 따라 평가한 등급을 Table 1에 나타내었다. 에스테르 주제가 5 wt% 첨가된 경우 0B-1B 수준의 접착특성을 나타내는 반면 10 wt% 첨가된 페이스트의 경우 3B 수준의 접착특성을 보여주었다. 15 wt% 첨가된 페이스트는 4B 등급

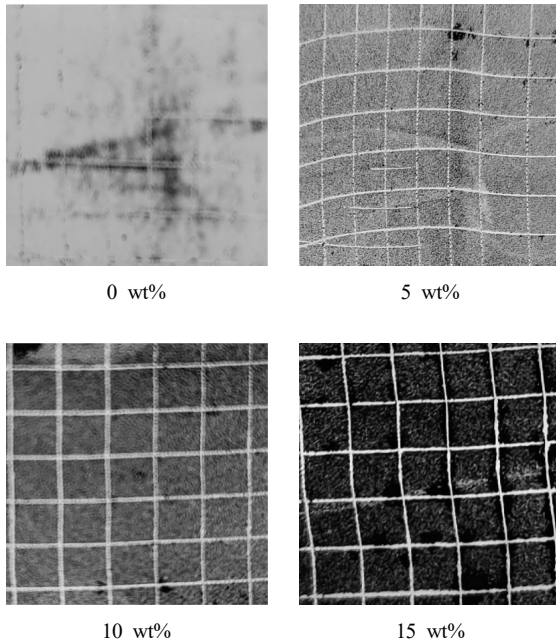


Figure 2. Cross cut test results for conductive paste with PET film as a function of ester binder content.

Table 1. Summaries for Basic Properties of Conductive Paste

Ester binder content (wt%)	Cross cut grade	Surface resistance ( $\times 10^3$ ohms/sq.)	Resistivity change(%)
0	0B	1.15	18
5	OB-1B	1.37	15
10	3B	1.20	14
15	4B	1.15	6

의 접착특성을 보여주어 접착 특성이 매우 우수한 것으로 확인되었다.

다음으로 유기계 바인더인 에스테르 화합물이 전도성 페이스트에 첨가되면 전도성의 감소를 야기할 수 있고 이와 같은 전도성의 감소는 센서의 반응성(반응에 따른 저항 변화 값)에 문제를 나타낼 수 있기 때문에 바인더 주재 함량별 페이스트를 이용하여 제조한 PET 코팅 시편에 대해 25% 황산에서 반응성(저항 변화율) 시험을 진행하여 Figure 3에 나타내었다. 반응성은 다음과 같이 저항변화율을 이용하여 계산하였으며, 여기서  $R_{t=0}$ 는 시간 0에서의 저항 값을,  $R_t$ 는 시간 t에서의 저항 값을 의미한다.

$$(R_{t=0} - R_t) / R_{t=0} \times 100(\%) \quad (1)$$

시간에 따른 반응성은 바인더의 함량이 10 wt% 이상이 되면 초기 부분에서 감소하는 경향을 보여주는 하지만 실험 오차 범위를 크게 벗어나지 않는 수준으로 판단된다. 바인더의 첨가는 센서의 반응성에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단하여 전도성에 대한 확인과 보강 연구를 아래와 같이 진행하였다.

에스테르계 바인더 함량에 따른 전기적 특성변화를 고찰하기 위해 에스테르 바인더 함량별 페이스트의 표면저항값을 측정하여 Figure 4와 Table 1에 나타내었다. Table 1의 표면 저항 평균값을 보면 실험된 첨가제 함량 범위에서  $1 \times 10^3$ ~ $1.6 \times 10^3$  ohms/sq.의 값을 보여주고

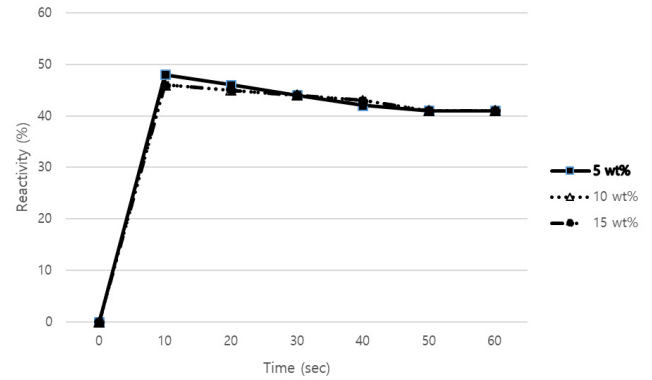


Figure 3. The reactivity of the conductive paste as a function of binder content.

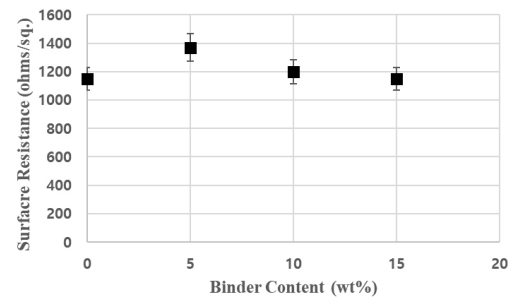


Figure 4. Surface resistance of the conductivity as a function of binder content.

있는데, 이와 같은 값은 변화는 실제 반응성에 영향을 주는 수준은 아닌 것으로 판단된다. 다만, 표면 저항의 오차범위(error bar)의 크기가 바인더의 함량이 15 wt% 첨가된 경우에 가장 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 바인더의 함량이 증가할수록 유기계 바인더가 호모믹서와 고압분산기에서 충분한 분산이 이루어지지 않았기 때문으로 유추되며, 이로 인해 15 wt%의 전도성 페이스트의 반응성이 감소한 것으로 판단된다. 유기계 바인더의 분산성 개선을 위해서는 혼합 공정에 대한 추가적인 개선이 필요하며, 이를 위해서는 비용문제 등이 발생할 수 있어 본 연구에서는 전도성 탄소 필러를 추가 처방하는 것이 효율적인 것으로 판단하여 전도성 CB에 대한 함량 변경 실험을 진행하였다.

에스테르계 바인더 함량별 전도성 페이스트 제조 시 전도성 탄소필러로 GNP와 CB가 사용되었고, 이중 CB는 1 g이 사용되었다. 전도성 필러 중에서 가장 널리 사용되는 탄소 필러 유형은 CB로 이미 수많은 산업에서 사용되고 있다. 이와 같은 CB가 중형비를 가지는 카본나노튜브(CNT) 또는 그래핀나노플레이트 등과 혼합사용되면 CB 단독 사용보다 전기적 특성에 상승효과(synergistic effect)를 나타내는 것으로 보고되었는데, 이는 중형비와 전기적 네트워크 구조를 형성하기 때문이다[16,17]. 임계농도(percolation threshold)가 다른 GNP와 CB가 혼합사용되면 GNP의 연결되지 않은 전도성 가지(dead network branches) 사이에 CB가 다리(bridge) 역할을 하여 새로운 전도성 네트워크를 활성화하여 형성함으로써 상승효과를 보이며, 기존 GNP (또는 CNT) 만을 사용한 이원복합체에 비해 CB와 GNP를 혼합하여 제조한 삼원복합체는 전도성 네트워크 형성에 용이한 것으로 확인되었다[18]. Figure 5는 GNP 2 wt%에 CB 함량별 전도성 페이스트의 표면 저항값

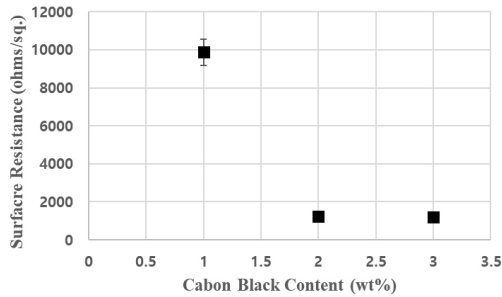


Figure 5. Surface resistance of conductive paste as a function of carbon black.

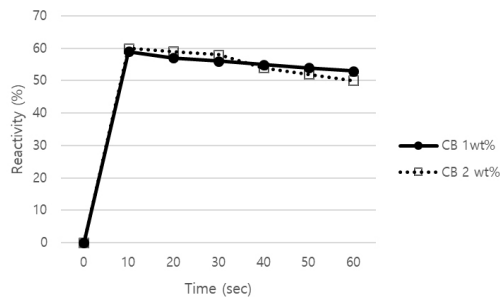


Figure 6. Reactivity for conductive pastes with 1 wt% and 2 wt% carbon black.

을 나타낸 그래프이다. CB 함량이 2 wt% 이상에서는 더 이상의 감소를 나타내지 않아 임계 농도는 2 wt% 근처로 확인되어 전도성 페이스트에 CB 농도는 2 wt%로 선정하였다. 표면 저항 평균 값을 기준으로 할 때 CB 함량이 1 wt%일 경우  $9.87 \times 10^3$  ohms/sq.의 값을 보이며 2 wt%는 표면 저항값  $1.22 \times 10^3$ , 3 wt%에서는  $1.20 \times 10^3$  ohms/sq.으로 2 wt% 이상에서는 큰 차이를 나타내지 않았다.

최종적으로 본 연구에서는 CB를 2 wt%로 투입하여 전도성 페이스트를 제조한 후 CB 1 wt% 투입한 페이스트와 황산과의 반응성(저항 변화율)을 비교 실험하여 Figure 6에 나타내었다. 저항 변화 값이 클수록 센서 반응성이 높은 것을 의미하며, 10~20 s에서의 저항 변화율이 클수록 센서 감도에 유리한 것으로 해석할 수 있다. CB 1 wt%보다 2 wt% 페이스트의 경우 10~20 s에서의 초기 저항 변화율이 다소 높게 나타나며 이는 센서 반응성에 있어 CB가 2.0 wt% 첨가된 페이스트가 유리함을 나타내는 것으로 해석할 수 있다. CB 함량을 2 wt%, 바인더의 함량을 15 wt%로 고정하여 최종 전도성 페이스트를 제조하고 비교 실험을 수행하였다.

다음은 유해화학물질 센서에서 중요한 특성 중 하나인 물과의 반응성에 대한 것으로 물과의 반응성이 유해화학물질과의 반응성에 비해 반응성이 낮아야 하며, 이를 위해서는 물에 대한 저항 값 변화가 낮아야 한다. Figure 7에 물과의 반응시간에 따른 저항 값의 변화를 나타낸 것이다. 표면저항 값이 22.7~23.3 kohms/sq.으로 변화폭이 크지 않음을 알 수 있다. Figure 7의 황산에 대한 저항 값의 변화와 비교할 때 물과의 저항 변화 값이 매우 낮은 수준으로 감도 조절을 통해 물과의 반응성은 제어하면서 유해화학물질에는 반응성을 나타내는 것이 가능할 것으로 판단된다.

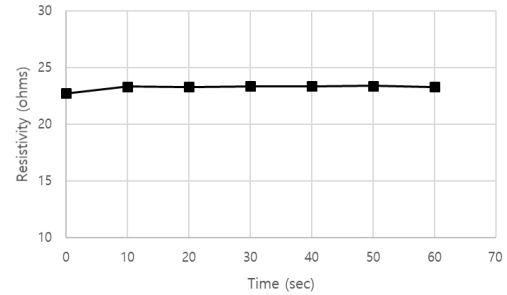


Figure 7. Resistivity with water for conductive pastes with 2 wt% carbon black.

## 4. 결 론

유해화학물질의 감지를 위한 센서 소재로 전도성 탄소필러와 전도성고분자가 혼합된 형태의 페이스트가 주로 사용되며, 기재 필름으로는 PET 필름이 일반적으로 사용되고 있다. 전도성 페이스트가 코팅된 PET 필름에서 두 소재 간 계면특성이 불량하여 접착 내구성에 문제가 나타나고 있다. 본 연구에서는 에스테르계 바인더를 전도성 페이스트에 혼합하여 접착 특성을 cross cut 시험을 통해 평가하였고, 에스테르계 바인더가 10 wt% 이상 첨가될 때 3B 등급 이상을 나타내 센서로서의 응용이 가능한 수준으로 평가되었다. 에스테르계 바인더가 첨가됨에 따라 전도도가 감소하여 센서 반응성에 영향을 줄 수 있어, CB를 추가 처방하기 위한 실험을 진행하였고, CB 2 wt%가 전도성 측면에서 최적을 나타내었다. CB 2 wt%, 에스테르계 바인더 15 wt%를 적용한 전도성 페이스트를 제조하였고 1 wt% CB 적용 시편과 비교하였을 때 초기 반응성이 개선됨을 확인하였다.

## 감 사

이 논문은 천안실현기술개발 사업과 환경부의 폐자원에너지화 전문인력 양성사업으로 지원되었습니다.

## References

1. C. Eyholzer, *Dried nanofibrillated cellulose and its bionanocomposites*, PhD Dissertation, Luleå University of Technology, Sweden, (2011).
2. F. W. Herrick, R. L. Casebier, J. K. Hamilton, and K. R. Sandberg, Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, 37, NY, USA, May 24 (1982).
3. S. W. Lee, D. Lee, and B. G. Seo, Sensitive and selective electrochemical glucose biosensor based on a carbon nanotube electronic film, *Appl. Chem. Eng.*, 33, 2022, 188-194 (2022).
4. N. Ku, A. Byeon and H. J. Lee, Electrochemical determination of bisphenol A concentrations using nanocomposites featuring multi-walled carbon nanotube, polyelectrolyte and tyrosinase, *Appl. Chem. Eng.*, 32, 684-689 (2021).
5. J. Bae, Chemical sensors using polymer/graphene composite and the effect of graphene content on sensor behavior, *Appl. Chem. Eng.*, 31, 25-29 (2020).
6. S. B. Sim and J. D. Han, Synthesis of SiO<sub>2</sub>/Ag core-shell nano-

- particles for conductive paste application, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 28-34 (2021).
7. T. H. Kim, Novel conductive paste based on cellulose acetate butyrate, *J. Korean Chem. Soc.*, **51**, 171-177 (2007).
  8. J. Vincent, C. Tung, A. R. Koltonow, H. D. Jang, and J. Huang, Graphene oxide based conductive glue as a binder for ultra-capacitor electrodes, *J. Mater. Chem.*, **22**, 12993-12996 (2012).
  9. H. Wu, C. Yang, J. Liu, X. Cui, B. Xie, and Z. Zhang, A highly conductive thermoplastic electrically conductive adhesive for flexible and low cost electronics, *15th Int. Conf. Electro. Pack. Technol.*, 1544-1546 (2014).
  10. P. Jeżowski and P. L. Kowalczewski, Starch as a green binder for the formulation of conducting glue in supercapacitors, *Polymers (Basel)*, **11**, 1648-1660 (2019).
  11. G. H. D. Tonoli, E. M. Teixeira, A. C. Corrêa, J. M. Marconcini, L. A. Caixeta, M. A. Pereira-da-Silva, and L. H. C. Mattoso, Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties, *Carbohydrate Polym.*, **89**, 80-88 (2012).
  12. Q. Chen, R. P. Garcia, J. Munoz, U. Perez de Larraya, N. Garmendia, Q. Yao, and A. R. Boccaccini, Cellulose nanocrystals bioactive glass hybrid coating as bone substitutes by electrophoretic co-deposition: In situ control of mineralization of bioactive glass and enhancement of osteoblastic performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 24715-24725 (2015).
  13. A. Iwatake, M. Nogi, and H. Yano, Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 2103-2106 (2008).
  14. T. Wang and L. T. Drzal, Cellulose-nanofiber-reinforced poly (lactic acid) composites prepared by a water-based approach, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 5079-5085 (2012).
  15. A. Bhatnagar and M. Sain, Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites, *J. Reinfor. Plastics Compos.*, **24**, 1259-1268 (2005).
  16. E. Bilotti, H. Deng, L. Lin, S. M. Zhang, T. Peijs, Q. Fu, and X. Gao (2012), Synergistic effect in conductive networks constructed with carbon nanofillers in different dimensions, *Exp. Polym. Lett.*, **6**, 159-168 (2011)
  17. H. Zhang, K. Wang, J. K. Kim, M. Y. Liu, P. C. Ma, S. Q. Wang, and R. Wang, Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 1090-1096 (2009).
  18. K. Schulte, J. Sumfleth, and X. C. Adroher, Synergistic effects in network formation and electrical properties of hybrid epoxy nanocomposites containing multi-wall carbon nanotubes and carbon black, *J. Mater. Sci.*, **44**, 3241-3247 (2009).

#### Authors

Chang Up Shim; CEO, NCT, Cheonan 31035, Korea; cushim@nctech.co.kr

Hyo Seon Ku; Senior Research Engineer, NCT, Cheonan 31035, Korea; hsku@nctech.co.kr

Youn Cheol Kim; Ph.D., Professor, Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea; younkim@kongju.ac.kr