

## Characterization and synthesis of aqueous pink-red ceramic ink for digital inkjet printing

Won-Jun Lee<sup>\*,\*\*</sup>, Hae-Jin Hwang<sup>\*\*</sup>, Kyu-Sung Han<sup>\*</sup>, Woo-Suk Cho<sup>\*</sup> and Jin-Ho Kim<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), Icheon 467-843, Korea

<sup>\*\*</sup>School of Material Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received January 26, 2015)

(Revised January 30, 2015)

(Accepted February 6, 2015)

**Abstract** Ceramic ink-jet printing technology in art tiles, decorated tablewares and other porcelain products has many advantages of fast and precision printing of various images with high efficiency and low cost. For the application to ink-jet printing, ceramic ink requires a stable dispersibility with nano-sized pigments. In this paper, characteristics of pink-red aqueous ceramic ink for ink-jet printing was demonstrated.  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  pigment was synthesized using solid state reaction and deagglomerated using attrition milling. The aqueous ceramic ink contains 10 wt% of the obtained  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  nanopigment with 0.4 wt% of sodium dodecyl sulfate (SDS) as a dispersion agent. Viscosity of  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  aqueous ceramic ink was adjusted using 0.18 wt% of polyvinyl alcohol (PVA) for a suitable jetting from the nozzle. The prepared pink-red ceramic ink showed a good jetting property with formation of a single sphere-shaped droplet after 180  $\mu\text{s}$  without a tail and satellite droplet.

**Key words** Ceramic ink, Ink-jet printing,  $\text{Ca}(\text{Cr},\text{Sn})\text{SiO}_5$ , Solid state reaction, Attrition milling

## 잉크젯 프린팅용 pink-red 수계 무기잉크의 제조 및 특성평가

이원준<sup>\*,\*\*</sup>, 황해진<sup>\*\*</sup>, 한규성<sup>\*</sup>, 조우석<sup>\*</sup>, 김진호<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>한국세라믹기술원, 이천분원, 467-843

<sup>\*\*</sup>인하대학교 신소재공학부, 인천, 402-751

(2015년 1월 26일 접수)

(2015년 1월 30일 심사완료)

(2015년 2월 6일 게재확정)

**요약** 세라믹 잉크젯 기술은 아트타일, 장식용 도자기 등에 이용되고 있으며, 원료의 효율이 높고 낮은 제작비용으로 다양한 이미지를 빠르고 정확하게 인쇄할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 잉크젯 프린팅 타일에 나노세라믹안료를 적용하기 위해서는 안정적인 잉크분산성 확보가 필수적이다. 본 논문에서는 잉크젯 인쇄용 수계 pink-red 세라믹잉크의 특성을 보여주고 있다.  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  안료는 고상법을 이용하여 합성하였고, 잉크 토출 시 잉크젯 헤드의 노즐 막힘을 방지하기 위해 어트리션밀을 이용하여 분쇄한 안료를 사용 하였다. 수계 세라믹잉크 제조 시  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  나노안료의 농도는 10 wt%로 고정하였고, sodium dodecyl sulfate(SDS)를 0.4 wt% 첨가 하였을 때 최적의 분산성을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 수계 세라믹 잉크의 원활한 토출을 위해 polyvinyl alcohol(PVA)을 0.18 wt% 첨가하여 점도 조절을 하였다. 제조된 pink-red 세라믹 잉크는 토출 시 180  $\mu\text{s}$  이후 구형의 단일액적을 형성 하는 것을 확인할 수 있었다.

### 1. 서 론

최근 윤택한 생활이 더해짐에 따라 소비자들의 구매패턴이 기능과 감성이 중요시되는 형태로 변화하면서 제품

들의 형태나 문양 색상을 가진 도자기, 타일, 위생도기 등의 디자인 중심적인 세라믹 제품들의 대한 수요가 늘어나고 있다. 일반적으로 도자제품은 실크프린팅 기법이 나 전사공정을 이용하여 생산되는데 이러한 공정은 대량 생산에는 용이하나 다양한 표현과 세밀한 디자인을 연출하기에는 한계가 있으며, 원료효율이 낮은 문제점을 가지고 있다. 이러한 단점들로 인하여 최근 잉크젯프린팅을 활용한 도자타일 기술개발에 관한 요구가 증가하고

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-31-645-1432

Fax: +82-31-645-1488

E-mail: jino.kim@kicet.re.kr

있다[1-4].

도자제품 분야에 잉크젯프린팅 기술을 접목할 경우 원하는 위치에 직접 분사할 수 있어 이미지의 품질 제어가 가능하다. 또한 잉크효율이 높아지고 환경적인 부하가 적으며, 단일 공정으로 인해 생산효율이 높아질 수 있다. 특히 디지털 프로세싱을 통해 패터닝함으로써 섬세하고 다양한 표현이 가능하기 때문에 소비자 맞춤형 디자인 제작이 가능한 장점이 있다. 이와 같은 도자제품용 잉크젯프린팅 시스템에 있어서 핵심적인 요소는 고온(>1,000°C)에서 안정적으로 발색하는 나노세라믹잉크의 기술개발이 필수적이다. 특히 잉크내 무기안료의 분산안정성은 세라믹 잉크의 저장안정성(Storage stability), 작업특성(Application properties), 품질의 균일성에 영향을 미치는 매우 중요한 요소이다[5]. 또한 잉크젯프린터 구동 시 노즐 막힘과 같은 문제점들을 초래할 수 있다. 따라서 이를 개선하기 위해 200 nm 이하의 무기안료 입자를 가지며, 분산 안정성이 확보된 세라믹잉크가 필요한 실정이다[6-8].

고온발색 나노세라믹잉크에서 대표적인 pink-red 발색의 무기안료는 고가의 Au 혹은 중금속인 Cd이 포함되어 있기 때문에 새로운 조성의 개발이 필요하였다. Lee[9] 등은 고온안정성과 유약안정성을 갖는 pink-red 발색의 Ca-Sn-Cr-Si-O계 무기안료를 합성하여 보고한 바 있고, Lee[10] 등은 비화학양론 조성과 광화제 첨가를 통하여 Ca-Sn-Cr-Si-O계 무기안료의 결정구조 거동에 대하여 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 Pink-red를 발색하며 비화학양론 조성비로 제조된  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  무기안료를 이용하여 잉크젯 프린팅에 적용 가능한 수계 세라믹 잉크를 제조하였다. 고상합성법으로 제조된  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  무기안료는 밀링 공정을 통해 미립화 하였으며, 무기안료 미립화에 따른 미세구조 변화 및 발색거동을 관찰하였다. 또한 미립화된  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  무기안료를 이용하여 나노세라믹잉크를 제조하고, 잉크제조에 따른 나노무기안료의 분산안정도를 확인하였다. 최종적으로 제조된 pink-red 세라믹 나노무기잉크의 액적 형성 과정을 관찰함으로써 잉크젯 프린팅 적용가능성을 확인하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$ 나노무기안료 및 나노세라믹잉크의 제조

$\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  무기안료를 합성하기 위한 출발원료로 CaO(Calcium oxide, 98.0 %, JUNSEI) 1 mol과  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Chromium oxide, 98.5 %, SANCHUN) 0.1 mol과  $\text{SnO}_2$  (Tin oxide, Chemical Pure, JUNSEI) 0.8 mol과  $\text{SiO}_2$

(Silicon oxide, 99.0 %, SHOWA) 1 mol을 사용하였다. 합성에 대한 광화제로  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 를 0.2 wt% 첨가하여 플라 스틱 통에 지르코니아 볼과 함께 장입하여 에탄올을 첨가한 후 24시간 동안 습식 혼합하였다. 그 후 evaporator를 이용하여 에탄올을 제거하여 분말을 얻을 수 있었고, air 분위기에서 1300°C까지 승온 후 2시간 유지하여 합성하였다.

고상합성법으로 제조된  $\text{CaCrSnSiO}_5$  무기안료 미립화를 위한 밀링 공정은 어트리션밀(KMD-1S, 고려소재개발)을 이용하여 진행하였다. 밀링 속도는 800 rpm이며, 지르코니아 볼을 사용하여 BPR(ball to powder ratio) 100 : 1의 조건으로 에탄올과 함께 3시간까지 밀링을 진행하였다. 밀링 후 200 mesh sieve를 이용하여 사용된 볼을 제거하고 evaporator를 이용하여 건조시킨 후 최종적으로 나노무기안료를 제조하였다.

미립화 공정을 통한  $\text{CaCrSnSiO}_5$  나노무기안료는 잉크 제조 시 양이온성 계면활성제인 CTAB(Cetyltrimethylammonium bromide) 혹은 음이온성 계면활성제인 SDS (Sodium dodecyl sulfate)를 첨가하여 분산시켰고, 분산 효과를 확인하기 위해서 계면활성제의 농도를 달리하여 안료 입도를 분석하였다. 이후 가장 낮은 입도가 측정된 계면활성제의 농도를 선택하여 증류수와 에틸렌글리콜 (Ethylene glycol, 99.5 %, SAMCHUN)을 기반으로 잉크를 제조한 뒤 분산 안정성을 확인하였다. 또한 나노세라믹잉크의 점도조절을 위하여 PVA(polyvinyl alcohol hydrolyzed, 98~99 %, Alfa Aesar)를 첨가하여 잉크토출 특성을 확인하였다. 제조된 수계 세라믹 잉크의 액적 형성거동을 확인하기 위해 구동전압 95 V, pulse wave 10  $\mu\text{s}$

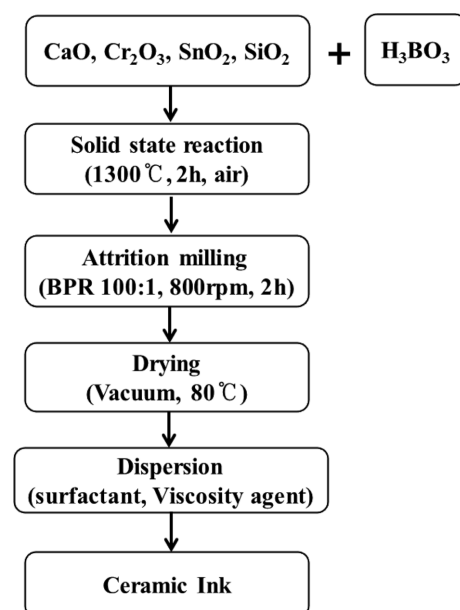


Fig. 1. Flow chart for preparing  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  ceramic ink preparation.

의 조건으로 drop watcher를 이용하여 토출특성을 분석하였다. Fig. 1에 고상합성법 및 어트리션 밀을 이용하여  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  나노무기인크를 제조하는 모식도를 나타내었다.

## 2.2. $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$ 무기 안료 및 잉크의 특성 분석

제조된 세라믹 안료의 결정구조를 확인하기 위해 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku, D/2500VL/PC)를 이용하여 분석하였고, 안료의 밀링시간별 입자의 크기와 형상을 확인하기 위해 Field emission electron microscope (FE-SEM, Jeol, JSM-6390)와 레이저 회절방식의 입도 분석기(LA950-V2, HORIBA)를 사용하였다. 또한 국제 조명위원회(CIE: Commission internationale de l'Eclairage) 표색계의 값( $L^*a^*b^*$ )을 통해 밀링 시간에 따른 발색 거동을 확인하였다. 또한 분산안정성을 확인하기 위해 미립화된 무기안료를 증류수와 에탄올에 장입하여 최적의 계면활성제를 첨가한 후 시간에 따른 침강테스트를 진행하였다. 또한 제조된 잉크의 토출특성을 평가하기 위해 잉크 토출 장비인 drop watcher를 이용하여 액적 형성 거동을 확인 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$ 무기안료의 미립화에 따른 결정구조 및 발색거동

출발 안료로는 기존의 선행연구로 Lee[10] 등에 의해 보

고된 비화학적 조성( $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$ )과 광화제( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )를 이용하여 고상합성법으로 제조된 무기안료를 사용하였다. 합성한  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  pink-red 무기안료의 경우 입자의 응집으로 인해 수십  $\mu\text{m}$ 의 크기를 가지는 입자로 존재하기 때문에 이를 이용하여 잉크젯 프린팅용 잉크로의 사용할 경우 분산안정성 저하와 함께 노즐 막힘과 같은 문제점이 발생할 가능성이 있다. 따라서 잉크젯 프린팅에 적용 가능한 200 nm 이하의 입자크기를 가지는 나노무기안료로 미립화하기 위해 어트리션밀을 이용하여 분쇄공정을 진행하였으며 밀링 시간에 따른 미세구조 변화를 FE-SEM과 PSA 분석을 통하여 확인하였다. Fig. 2(a)~(e)는 고상합성법으로 제조한 안료의 밀링 시간에 따른 입도 변화를 보여주는 FE-SEM 이미지이다.  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  Pink-red 무기안료는 초기 수십  $\mu\text{m}$ 의 크기를 가지고 있는 입자들로 응집되어 있지만, 밀링 공정을 진행함에 따라 응집되어있던 입자가 수백 nm의 크기로 감소하기 시작하는 것을 관찰할 수 있었다. 밀링 시간에 따른 무기안료 입자의 크기 변화를 좀 더 자세하게 비교하기 위해 PSA측정을 통한 평균 입도 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 확인된 바 고상합성법으로 합성된 안료의 경우 초기는 14  $\mu\text{m}$  대의 입자크기를 가지고 있지만 30분 밀링 후 평균 입자 크기가 약 2.3  $\mu\text{m}$ 로 감소하는 경향을 보였으며, 1시간동안 밀링 하였을 경우 1.1  $\mu\text{m}$ 로 감소하였다. 2시간 이후 평균 140 nm 정도의 좁은 입도 분포를 보이는 나노 무기안료가 얻어진 것을 확인할 수 있었으며, 3시간 이후부터는 평균 입도가 190 nm로 2시간 밀링한 결과에 비해 조금 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 3시간 밀링 후 분말의 응집현상이 심화되어 나타난 것으로 확인되었다.

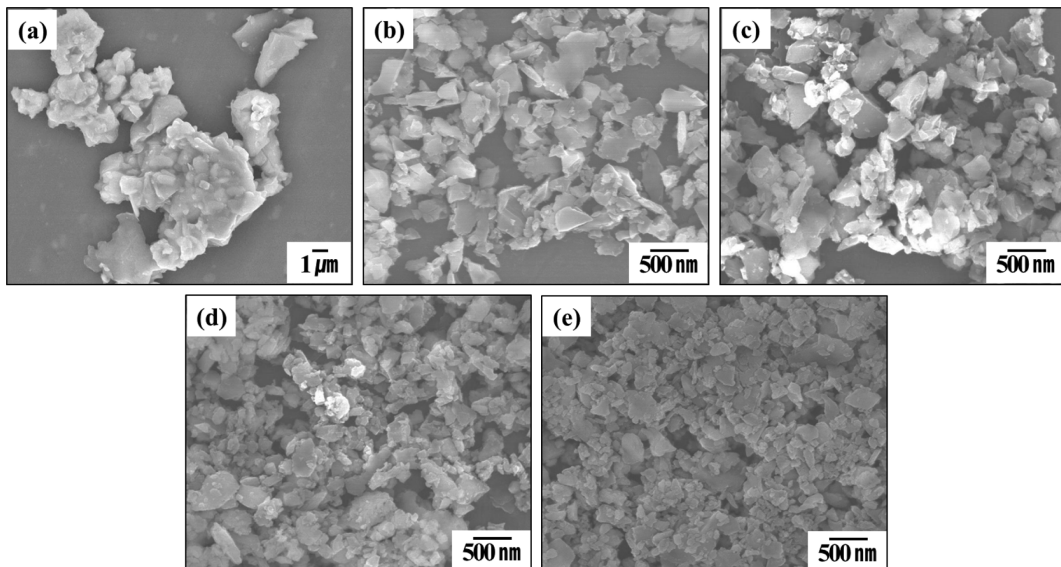


Fig. 2. SEM images of  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  pink-red ceramic pigments after the attrition milling: (a) 0 h; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 3 h.

Table 1  
Mean particle size of  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  ceramic pigments after the attrition milling

Time (h)	0	0.5	1	2	3
Mean size ( $\mu\text{m}$ )	13.94	2.31	1.13	0.14	0.19

Table 2  
CIE  $L^*a^*b^*$  colourimetric parameters of  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  ceramic pigments after the attrition milling

Time (h)	$L^*$	$a^*$	$b^*$
0	47.2	11.3	3.7
0.5	52.7	9.9	2.3
1	53.9	8.9	1.5
2	53.1	7.3	1.2
3	55.4	7.5	0.8

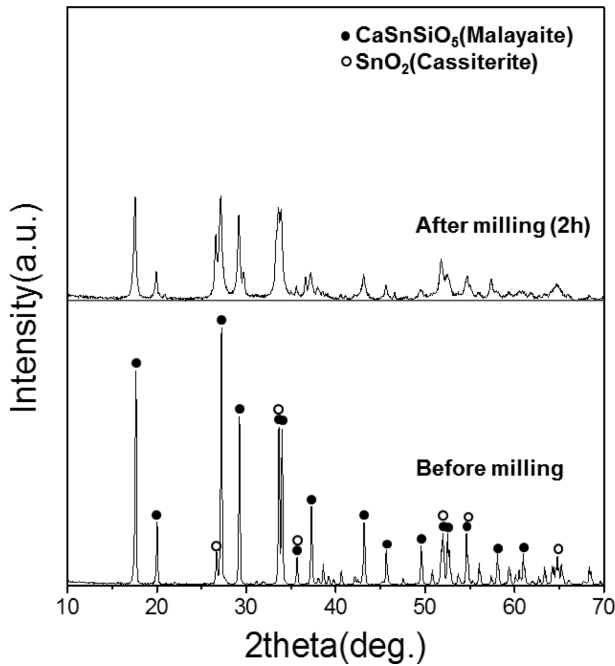


Fig. 3. XRD spectra of  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  pink-red Ceramic pigments (a) before and (b) after attrition milling.

어트리션 밀링 공정 후 무기안료 입자의 미세화에 의한 결정구조를 확인하기 위해 XRD 측정을 진행하였다. Fig. 3은 고상합성법으로 합성한  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  pink-red 무기안료의 어트리션 밀링 전 후 XRD 패턴을 보여주고 있다. 어트리션밀링 전 고상법으로 합성된 안료는 malayaite 상에 해당하는  $\text{CaSnSiO}_5$  피크가 주로 관찰되며 미량의  $\text{SnO}_2$  피크가 공존하고 있다. 반면에 2시간 밀링 후에도  $\text{CaSnSiO}_5$  피크와  $\text{SnO}_2$ 의 피크가 확인되지만, 무기안료 입자의 미세화로 인하여 XRD 피크의 반가폭(FWHM, full width at half maximum)이 증가하고 피크의 intensity가 다소 감소하였다.

Fig. 4는 밀링에 따른 입도변화가 색상에 주는 영향을 관찰한 결과를 보여주고 있다. 밀링 공정 후 무기안료를

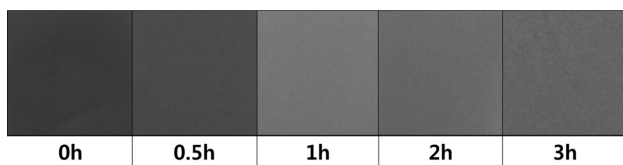


Fig. 4. Photographs of  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  pink-red ceramic pigments after the attrition milling.

증류수에 동일한 농도로 분산한 뒤 슬라이드글라스 위에 균일하게 도포하여 색상변화를 측정하였다. Fig. 4에서 밀링을 하지 않은 초기에 비해 30분 밀링하였을 때 가장 색상 변화폭이 큰 것으로 확인되며 1시간 이후부터는 변화폭이 크게 나타나지 않는 것으로 나타나고 있다. Table 2에서  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  무기안료의 어트리션 밀링 시간에 따른 색상 변화를 CIE  $L^*a^*b^*$ 의 값으로 나타내었다. CIE  $L^*a^*b^*$  색 공간에서  $L^*$ 값의 경우 백색도를 의미하며,  $L^*$ 값이 0이면 검은색,  $L^*$ 값이 100이면 흰색을 의미한다.  $a^*$ 값은 빨강과 초록색의 범위를 의미하는데,  $-$ 값은 초록색을 의미하며,  $+$ 값은 빨강색을 의미한다.  $b^*$ 값은  $-$ 값이면 파랑색을 의미하고,  $+$ 값이면, 노랑색을 의미한다.  $L^*$ 의 경우 밀링 시간이 증가할수록 점점 증가하는 경향을 보이며 최초 30분 동안 가장 증가폭이 큰 것으로 나타났다.  $a^*$ 값의 경우, 점점 감소하는 경향을 나타내며 2시간 밀링 이후에는 유지되는 것으로 확인되었다.  $b^*$ 값의 경우,  $L^*$ 값이나  $b^*$ 값에 비해 감소폭은 상대적으로 작게 나타나며 다소 규칙적인 경향을 보였다. 따라서 앞서의 결과들로부터  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  pink-red 나노세라믹 잉크의 제조는 밀링 공정 2시간으로 미립화된 무기안료를 선택하여 진행하였다.

### 3.2. $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$ 수계 무기잉크제조 및 토출특성

$\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  나노 무기안료의 분산성을 향상시키기 위해 계면활성제 농도에 따른 입도를 분석하였다. 사용된 계면활성제로는 양이온성 계면활성제인 CTAB와 음이온성 계면활성제인 SDS를 농도별로 첨가하여 진행하였다.

계면활성제를 첨가하지 않았을 경우 400~500 nm의 입자크기를 나타냈지만 양이온 계면활성제인 CTAB를 0.1 wt% 첨가하였을 경우 크게 응집이 일어나는 것으로 확인된 바 있다. Fig. 5(a)는 밀링공정(2 h)을 통하여 분쇄된  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  나노입자에 양이온성 계면활성제 CTAB를 0.1~0.3 wt% 농도로 첨가한 후 증류수에 분산시켜 측정된 평균 입도를 보여주고 있다. CTAB를 0.1 wt% 첨가한 시료를 측정된 결과 평균입도(mean particle size)가 3  $\mu\text{m}$ 로 나타났으며, 이는 입자들의 응집으로 인해

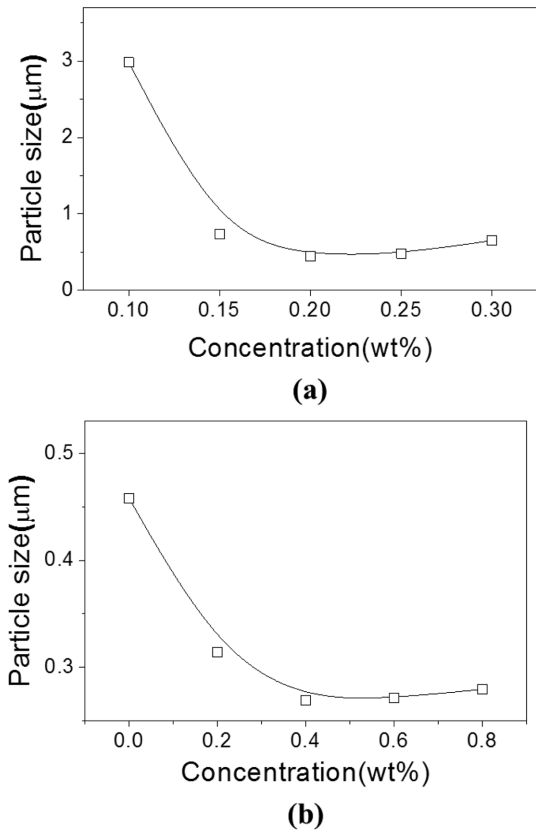


Fig. 5. Dependence of mean particle size on the concentration of (a) CTAB and (b) SDS.

나타난 현상으로 판단되었다. 반면에 CTAB 농도가 0.15 wt% 이상 첨가 시에는 400~500 nm의 평균입도가 측정되었으며, 이러한 결과는 Fig. 2의 FE-SEM 측정 결과보다 입도가 크게 나타난 것으로 확인되었다. 따라서 양이온 계면활성제인 CTAB를 첨가하였을 경우에는 안료 입자의 분산이 잘 이루어지지 않는 것으로 확인되었다. 반면에 음이온계면활성제인 SDS를 0~0.8 wt%의 농도로 첨가하여 안료의 입도 분석을 진행한 결과(Fig. 5(b)), SDS를 첨가하지 않은 시료에서는 평균 입도가 450 nm 이상으로 입자간 응집현상이 있음을 확인할 수 있었으며, 0.2 wt% 첨가할 경우 320 nm, 0.4 wt% 첨가한 시료에서는 270 nm로 평균 입도가 급격히 감소하였다. 이는 음이온성 계면활성제인 SDS가 Ca-Cr-Sn-Si계 나노세라믹 잉크의 분산특성에 더 효과적인 것으로 확인되었다. Lee [11, 12] 등은 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 청색나노세라믹잉크 제조에서는 CTAB 유기계 용매를 사용하였고, SDS에 비해 CTAB가 좋은 결과가 나타났으며 본 연구와 상반되는 결과를 보였다. 따라서 무기안료의 조성과 사용된 용매의 교호작용으로 인해 분산특성이 달라지기 때문에, 조성에 따른 첨가제의 선택이 중요하다는 것을 알 수 있다.

분산안정성은 나노세라믹잉크의 저장안정성에 미치는 중요한 인자이기 때문에 CaCr<sub>0.1</sub>Sn<sub>0.8</sub>SiO<sub>5</sub> 나노 무기안료

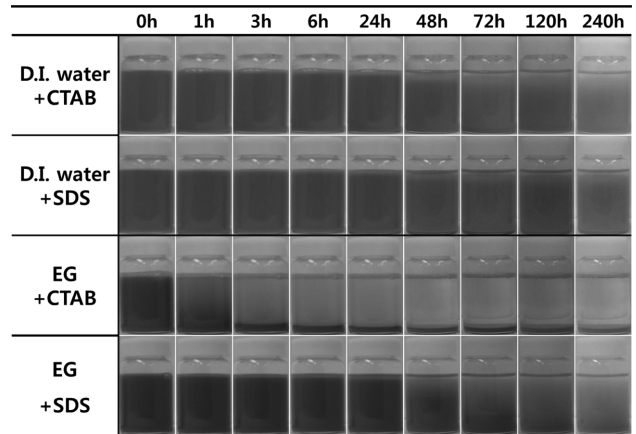


Fig. 6. Dispersion stability of CaCr<sub>0.1</sub>Sn<sub>0.8</sub>SiO<sub>5</sub> nanoceramic inks.

를 용매에 분산시켜 시간경과 따른 침전거동을 관찰하였다. Fig. 6은 CaCr<sub>0.1</sub>Sn<sub>0.8</sub>SiO<sub>5</sub> 나노 무기안료를 증류수와 에틸렌글리콜에 각각 가장 작은 평균 입도를 보이는 농도 조건의 CTAB(0.2 wt%)와 SDS(0.4 wt%)를 첨가하여 240시간까지 침전되는 정도를 확인하였다. 에틸렌글리콜에 CTAB를 첨가하여 분산시킨 경우 1시간 이후부터 급격하게 침전되는 것을 확인할 수 있었고, 에틸렌글리콜에 SDS를 첨가한 경우는 48시간이 경과한 후부터 침전이 시작되었다. 반면 증류수에 CTAB를 첨가한 경우 120시간 이후부터 약간 침전되는 것이 확인되었고, 증류수에 SDS를 첨가하여 분산시킨 경우 240시간 이후에도 분산안정성이 잘 유지되는 것으로 확인되었다. 유기용매에 비해 수계 용매를 첨가하였을 때 더욱 효과적인 분산성을 보였다라는 것은 친환경적인 세라믹 잉크의 개발 방향에 있어서 효과적인 결과라고 판단된다.

분산안정성과 더불어 점도와 표면장력은 잉크토출에 영향을 미치는 중요한 인자로 작용한다. 잉크젯 프린팅 시에 적당한 표면장력 값은 25~40 mN/m이며, 점도 값이 20 mPa·s 이상이면 헤드에 가해지는 전압이 높아져서 수명이 감소하는 문제가 발생하고 점도가 10 mPa·s 이하로 너무 낮으면 잉크토출 시 액적이 늘어지는 현상이 발생한다[13-16]. 이러한 점들을 감안하여 최종적으로 제조된 분산안정성이 확인된 수계 세라믹잉크의 점도 변화에 따른 액적 형성거동을 확인하기 위해서 drop watcher를 이용하여 잉크 토출 실험을 진행한 결과를 보여주고 있다. 먼저 잉크젯 프린팅에 적절한 점도를 확보하기 위해 PVA를 증류수에 0~0.18 wt% 첨가한 후 점도와 표면장력을 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다. PVA를 0 wt% 첨가한 시료에서는 2.68 mPa·s로 물과 흡사한 점도를 보였으며, 표면장력 값은 26.69 mN/m로 나타났고, 0.12 wt%와 0.18 wt% 첨가하였을 경우 각각 점도가 9.69 mPa·s, 표면장력 값은 29.52 mN/m와 15.25 mPa·s, 표면장력 값은 31.13 mN/m로 잉크젯 프린팅 토출에 가

Table 3  
Dependence of viscosity and surface tension of  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  nanoceramic ink on the concentration of PVA

PVA (wt%)	0	0.02	0.06	0.12	0.18
Viscosity (mPs · s)	2.68	4.21	6.64	9.69	15.25
Surface tension (mN/m)	26.69	27.18	28.35	29.52	31.13

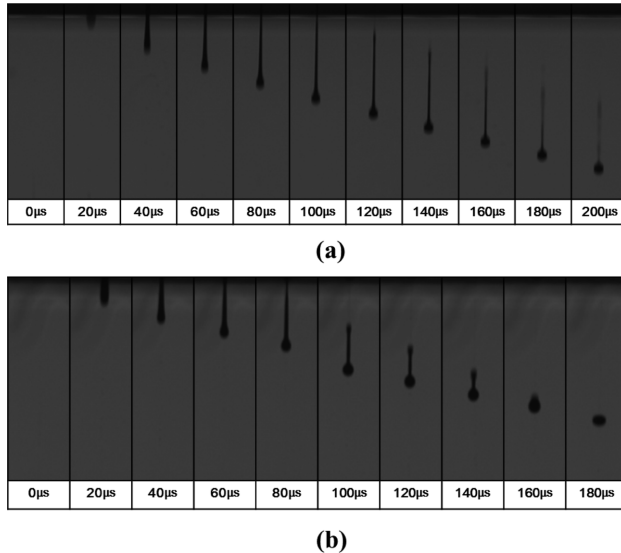


Fig. 7. Droplet formation of aqueous ceramic ink with addition of (a) 0.12 wt% PVA and (b) 0.18 wt% PVA.

장 적합하다고 판단되었다.

Fig. 7(a)는 증류수에 SDS를 0.4 wt% 첨가한 용액에  $\text{CaSr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  나노 무기안료를 10 wt% 첨가하고 점도 증가를 위해 PVA를 0.12 wt% 첨가한 세라믹 잉크의 액적 형성 거동으로 낮은 점도로 인하여 200  $\mu\text{s}$  후에도 잉크의 tail이 줄어들지 않아 단일 구형액적이 형성되지 않는 것이 확인 되었다. 반면 Fig. 7(b)의 PVA를 0.18 wt% 첨가한 세라믹 잉크는 20~40  $\mu\text{s}$ 에서 피에조 헤드로부터 전달된 압력 진동이 유체를 노즐 밖으로 밀어내어 잉크가 토출되기 시작하는데, 토출되는 순간부터 80  $\mu\text{s}$ 까지 잉크의 tail이 관찰되며, 이후 점점 tail이 줄어들면서 180  $\mu\text{s}$ 에서 단일 구형액적이 형성되는 것을 확인하였다. 따라서 2시간 밀링된  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  조성의 나노무기안료를 이용하여 용매인 증류수에 SDS를 0.4 wt% 첨가하여 분산하였을 때 가장 효과적인 수계 나노세라믹잉크의 가능성을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

Pink-red를 발색하는  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  나노무기안료를 이용하여 잉크젯 프린팅에 적용 가능한 수계 나노세라믹 잉크를 제조하였다.  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  나노무기안료는 고

상합성법을 통하여 합성하였고, 어트리션밀을 이용해 2 시간 밀링하였을 때 약 200 nm 이하의 입도와 우수한 발색특성을 갖는 미세화된 Ca-Cr-Sn-Si계 나노 무기안료를 얻을 수 있었다. 밀링 후  $\text{CaCr}_{0.1}\text{Sn}_{0.8}\text{SiO}_5$  나노 무기안료는 입도 감소로 인해 결정성이 다소 감소하며 반폭 치가 늘어나는 것을 확인하였으나, 여전히 미립화 전과 같은  $\text{CaSnSiO}_5$ 와  $\text{SnO}_2$ 상이 확인되었다. 세라믹 잉크는 수계에서 더 좋은 분산안정성을 보이며, 음이온성 계면활성제인 SDS를 0.4 wt% 첨가하였을 때 가장 분산특성이 높게 나타나는 것으로 확인된다. 또한 안정적인 착색을 위해 10 wt%의 나노 무기안료를 첨가하여 제조하였고, PVA를 0.18 wt% 첨가하여 잉크젯 프린팅에 적합한 점도로 조절하였다. 제조된 수계 세라믹 잉크의 토출 특성을 평가한 결과 약 180  $\mu\text{s}$  후 구형의 단일 액적을 형성하는 것으로 보아 수계 세라믹잉크의 가능성을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 논문은 미래창조과학부 · 산업통상지원부가 공동지원한 ‘나노융합2020사업’으로 지원된 연구결과입니다[잉크젯프린팅 포셀린 제품용 고화도 나노세라믹 발색잉크 제조].

#### References

- [1] J. Miettinen, V. Pekkanen, K. Kaija, P. Manasikkamaki, J. Mantysalo, M. Mantysalo, J. Niittynen, J. Pekkanen, T. Saviuk and R. Ronkka, “Inkjet printed system-in-package design and manufacturing”, *J. Microelectron.* 39 (2008) 1740.
- [2] N.R. Bieri, J. Chung, S.E. Haferi, D. Poulidakos and C.P. Grigoropoulos, “Microstructuring by printing and laser curing of nanoparticle solutions”, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3529.
- [3] R.A. Street, W.S. Wong, S.E. Ready, M.L. Chabiny, A.C. Arias, S. Limb, A. Salleo and R. Lujan, “Jet printing flexible displays”, *Mater. Today* 9 (2006) 32.
- [4] P.M.T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo and G. Baldi, “Colour performance of ceramic nano-pigments”, *Dyes Pigm.* 80 (2009) 226.
- [5] S. Rohrsetzer, P. Kovacs and M. Nagy, “A new experimental method for determination of the repulsive force-

- distance relationship between disperse particles”, *J. Colloid & Polymer Sci.* 264 (1986) 812.
- [ 6 ] H.P. Le, “Progress and trends in ink-jet printing technology”, *J. Imaging Sci.* 42 (1998) 49.
- [ 7 ] Z. Hu, M. Xue, Q. Zhang, Q. Sheng and Y. Liu, “Nanocolorants: A novel class of colorants, the preparation and performance characterizations”, *Dyes and Pigm.* 76 (2008) 173.
- [ 8 ] I. Fasaki, K. Siamos, M. Arin, P. Lommens, I. Van-Driessche, S.C. Hopkins, B.A. Glowacki and I. Arabazis, “Ultrasound assisted preparation of stable water-based nanocrystalline TiO<sub>2</sub> suspensions for photocatalytic applications of inkjet-printed films”, *Appl. Catal. A: General.* 60 (2012) 411.
- [ 9 ] H.S. Lee and B.H. Lee, “Influence of CrCl<sub>3</sub> in sphenepink pigments”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 45 (2008) 268.
- [10] W.J. Lee, H.J. Hwang, J.H. Kim, W.S. Cho and K.S. Han, “Synthesis and characterization of thermally stable pink-red inorganic pigment for digital color”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) 169.
- [11] K.C. Lee, J.W. Yoon, J.H. Kim, K.T. Hwang and K.S. Han, “Synthesis and characterization of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> glazed blue ceramic ink for ink-jet printing”, *J. Mater. Res.* 24 (2014) 73.
- [12] K.C. Lee, J.W. Yoon, J.H. Kim, K.T. Hwang and K.S. Han, “Preparation and characterization of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> blue ceramic nano pigments by attrition milling”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 255.
- [13] H. Dong, W. Carr and J.F. Morris, “An experimental study of demand drop-on-demand drop formation”, *Phys. Fluids* 8 (2006) 072102.
- [14] Q. Xu and O.A. Basaran, “Computational analysis of drop-on-demand drop formation”, *Phys. Fluids* 10 (2007) 102111.
- [15] X. Zhang and O.A. Basaran, “An experimental study of dynamics drop formation”, *Phys. Fluids* 7 (1995) 1184.
- [16] P.K. Notz, A.U. Chen and O.A. Basaran, “Satellite drop: Unexpected dynamics and change of scaling during pinch-off”, *Phys. Fluids* 13 (2001) 549.