

Rheological behavior and ink-jet printing characteristics of aqueous ceramic complex ink

Jong-Woo Kwon^{*,**}, Jong-Heun Lee^{**}, Kwang-Taek Hwang^{*}, Jin-Ho Kim^{*} and Kyu-Sung Han^{*,†}

^{*}Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), Icheon 17303, Korea

^{**}Department of Material Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received May 14, 2018)

(Revised June 7, 2018)

(Accepted June 8, 2018)

Abstract Ink-jet printing technology with ceramic ink of the four digital primary colors (cyan, magenta, yellow, and black; CMYK) can provide stable coloration even in the high-temperature firing process. Ceramic ink-jet printing can be widely applied in construction and ceramic industries due to the advantages of accurate and fast printing process of digital images for various products. Generally, organic solvent with proper viscosity and surface tension has been used in digital ink-jet printing process. However, the needs of ceramic ink without VOCs emission is increasing. In the present study, eco-friendly ceramic ink was synthesized by combining alumino boro-silicate glass frit and CoAl_2O_4 inorganic pigment based on an aqueous solvent that does not generate VOCs. The rheological properties and dispersion stability of aqueous ceramic ink were optimized. Jetting behavior and printing characteristics of the ceramic ink were also investigated in detail. As a result, the formulated aqueous ceramic complex ink showed a suitable jetting behavior without satellite drop by adjusting viscosity and surface tension. The ceramic ink can be printed on glass substrate with minimized spreading phenomena due to high contact angle.

Key words Suspensions, Ink-jet printing, Pigment, Ceramic ink

수계 세라믹 복합잉크의 유변학적 거동 및 잉크젯 프린팅 특성

권종우^{*,**}, 이종훈^{**}, 황광택^{*}, 김진호^{*}, 한규성^{*,†}

^{*}한국세라믹기술원, 이천분원, 17303

^{**}고려대학교 신소재공학부, 서울, 02841

(2018년 5월 14일 접수)

(2018년 6월 7일 심사완료)

(2018년 6월 8일 게재확정)

요약 고온 열처리 후에도 안정적인 발색 효과를 가지는 디지털 4원색(cyan, magenta, yellow, black; CMYK)의 세라믹 잉크를 활용한 세라믹 잉크젯 프린팅 기술은 다양한 제품의 디지털 이미지를 정확하고 빠르게 인쇄 가능하다는 장점을 가지고 건축 및 세라믹 산업 분야에서 기존 공정을 빠르게 대체하고 있다. 세라믹 잉크젯 프린팅 기술은 무기 안료의 분산 안정성과 함께 적절한 점도와 표면 장력을 필요로 하며 기존에는 이러한 요구조건에 부합하는 유기용매 기반의 잉크가 주로 사용되어져 왔으나 최근에는 VOCs가 발생하지 않는 친환경적인 세라믹 잉크 소재에 대한 관심이 커지고 있다. 본 연구에서는 CoAl_2O_4 cyan 발색 무기안료와 alumino boro-silicate 유리 분말을 사용하여 친환경적인 수계 세라믹 복합잉크를 합성하고, 수계 시스템에서의 유변학적 물성과 분산성을 최적화하여 잉크젯 프린팅 공정에서의 토출성 및 프린팅 특성에 대해 연구하였다. 그 결과, 합성된 수계 세라믹 복합잉크는 점도 및 표면장력 조절을 통해 satellite drop이 발생하지 않는 토출 거동을 보였으며, 유리 기판 위에서도 높은 접촉각으로 인해 잉크 퍼짐 현상이 최소화되며 프린팅되는 것을 확인하였다.

1. 서론

잉크젯 프린팅 기술은 기존의 실크 프린팅 및 스크린 프린팅과 같은 아날로그 공정에 비해 비교적 간단하며

디지털 방식으로 헤드로부터 미세한 액적을 토출하여 원하는 이미지를 구현하기 때문에 원료의 낭비가 적고 친환경적인 장점을 가진다[1-3]. 세라믹 잉크젯 프린팅은 디지털 4원색인 cyan, magenta, yellow, black(CMYK)의 세라믹 발색 안료를 사용함으로써 사용자가 요구하는 full color의 이미지 구현이 가능하다[4, 5]. 또한 세라믹 잉크젯 프린팅 기술의 경우 다양한 디자인을 대량생산할

[†]Corresponding author

E-mail: kh389@kicet.re.kr

수 있으며 세라믹 공정에서 요구되는 1000°C 이상의 고온 소결 후에도 프린팅된 제품이 화학적으로 안정하여 우수한 내구성을 지니며 탈색 및 변색이 없다는 장점으로 인해 건축용 세라믹 타일과 생활세라믹 산업에 빠르게 도입되고 있다[6-9].

기존에는 잉크젯 프린팅 공정에 적용하기에 유리한 유연학적 물성을 가지는 유기용매 기반의 세라믹 잉크가 주로 사용되어져 왔으나, 최근 휘발성 유기 화합물(VOCs)에 대한 규제로 인해 환경 친화적인 잉크젯 프린팅 시스템에 대한 관심이 점점 높아지고 있다[10]. 또한 잉크젯 프린팅 기술의 응용 분야가 점점 확대됨에 따라 세라믹 타일 분야 이외에도 다양한 기관에 세라믹 잉크를 프린팅하려는 시도가 점차 확대되고 있다.

일반적으로 잉크젯 프린팅용 세라믹 잉크로 사용하기 위해서는 원활한 액적 토출을 위해 잉크 내 포함된 세라믹 입자가 300 nm 이하의 평균 입도를 가져야 하며 노즐 직경의 1/50의 크기보다 낮은 D90 값을 가져야만 노즐 막힘(nozzle clogging)을 방지할 수 있다[11-13]. 또한 세라믹 잉크의 분산안정성(dispersion stability)은 잉크젯 프린팅 공정에서 원활한 토출성과 품질의 균일성을 확보하기 위해 반드시 갖추어야 할 요건이다[14, 15]. 아울러 잉크젯 프린팅 공정에서 토출이 가능한 점도(10~25 mPa·s) 및 표면장력(20~45 mN/m) 등 유연학적 거동에 대한 요구조건을 만족하여 잉크젯 프린팅 시스템과의 호환성을 가져야 한다고 보고된 바 있다[16]. 일반적으로 수계 기반의 잉크는 높은 표면장력(72 mN/m)과 낮은 점도(1 mPa·s)를 가지고 있어, 잉크젯 프린팅 적용이 가능하도록 점도 및 표면장력 제어가 수계 잉크 토출에 필수적인 요소이다. 또한 높은 표면에너지를 가지는 기관의 경우 프린팅 후 세라믹 잉크의 퍼짐 현상이 발생하여 해상도가 크게 저하되므로 이를 방지하기 위해 다양한 기능성 소재와 복합화도 요구되는 실정이다[17].

본 연구에서는 친환경적인 수계 기반의 세라믹 복합잉크를 합성하였고, 합성된 수계 세라믹 복합잉크의 유연학적 물성 및 유리 기관에서의 잉크젯 프린팅 특성에 대하여 분석하였다. 수계 용매를 기반의 세라믹 복합잉크의 분산안정성과 점도 및 표면장력을 잉크젯 프린팅 공정에 적용가능한 가용 범위 내로 최적화하였으며, 세라믹 복합잉크의 유연학적 특성에 따른 잉크젯 프린터에서의 토출 및 프린팅 특성을 분석함으로써 유리 기관에서의 적용 가능성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

수계 세라믹 복합잉크의 합성을 위해 CoAl_2O_4 무기안료와 alumino boro-silicate($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) 유리

분말을 사용하였다. 무기안료와 유리 분말은 잉크젯 프린팅 공정에서 노즐 막힘 현상방지와 원활한 토출성을 확보하기 위해 어트리션 밀(Nano In Tech)을 이용하여 미립화하였다. 미립화된 분말의 입도 분포는 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, Jeol, JSM-6390)를 이용하여 입자의 형상 및 미세구조를 분석하였다. 미립화된 CoAl_2O_4 무기안료와 유리 분말은 수계 용매에서의 안정적인 분산을 위해 음이온성 고분자 전해질로 Na-salt를 가진 polyacrylic acid Na-PAA(Mw 15000 g/mol, 8100 g/mol, 1200 g/mol)을 분산제로 첨가하였다[18]. 분산제를 분말의 비표면적 대비 0~1.0 mg/m²의 농도로 증류수에 첨가하였고 2시간 동안 stirring 후, CoAl_2O_4 무기안료와 유리 분말을 20 : 10 비율로 첨가하였다. 또한 잉크젯 프린팅 공정에 적합한 점도 및 표면장력 확보를 위해 제조된 세라믹 복합 잉크에 polysiloxane 계열의 첨가제(BYK28, BYK)와 poly ethylene glycol(PEG, Mw 35000 g/mol)를 첨가하여 잉크젯 프린팅 적용이 가능하도록 수계 세라믹 복합잉크의 물성을 최적화하였다. 수계 세라믹 복합잉크의 점도는 rotational rheometer(HAAKE MARS III, Thermo Fisher Scientific Inc.)를 사용하여 측정하였고, 표면장력은 surface tension analyzer(DST-60, Surface Electro Optics Co.)로 측정하였다. 또한 drop watcher(STI)를 사용하여 잉크의 액적형성 거동 및 프린팅 후 기관에서의 패턴을 확인하였고, 프린팅된 유리기관 위에서의 접촉각을 측정하기 위해 contact angle analyzer(PHX300, surface electro optics)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

수계 세라믹 복합잉크의 합성을 위해 cyan 색상의 CoAl_2O_4 안료와 유리 분말을 사용하였다. CoAl_2O_4 안료와 유리 분말은 잉크젯 프린팅 공정에서 노즐 막힘 현상방지와 원활한 토출성을 확보하기 위해 나노셋 밀을 사용하여 입자 분쇄 및 분산을 진행하였다. 5시간 동안의 밀링 공정 후 cyan 무기안료의 결정구조 및 미세구조 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 미립화 공정 중 세라믹 안료와 지르코니아 불과 내벽과의 물리적인 마찰에 의해 대부분 입자의 형태는 판형을 나타냈다. Fig. 1(a)의 CoAl_2O_4 조성을 가지는 cyan 무기안료는 밀링 후에도 결정구조 변화 없이 spinel 구조를 나타냈고, 유리 분말은 비정질로 측정되었으며 5시간 밀링 후에도 안정적인 발색거동을 확인하였다. Fig. 1(c)에서 cyan 안료의 5시간 밀링 후 300 nm 이하 크기의 입자의 분포를 확인할 수 있으며, Fig. 1(d)의 유리 분말 또한 잉크젯 프린팅으로써 사용 가능한 300 nm 이하의 입도를 나타냈고

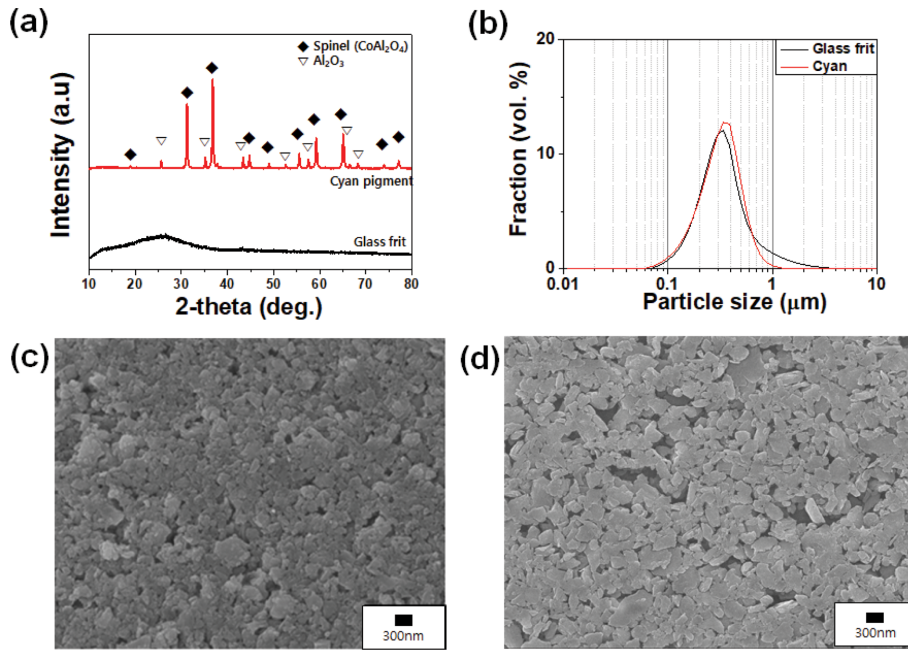


Fig. 1. (a) XRD patterns and (b) particle size distribution of cyan pigment and glass frit. FE-SEM image of (c) CoAl_2O_4 pigment, (d) glass frit.

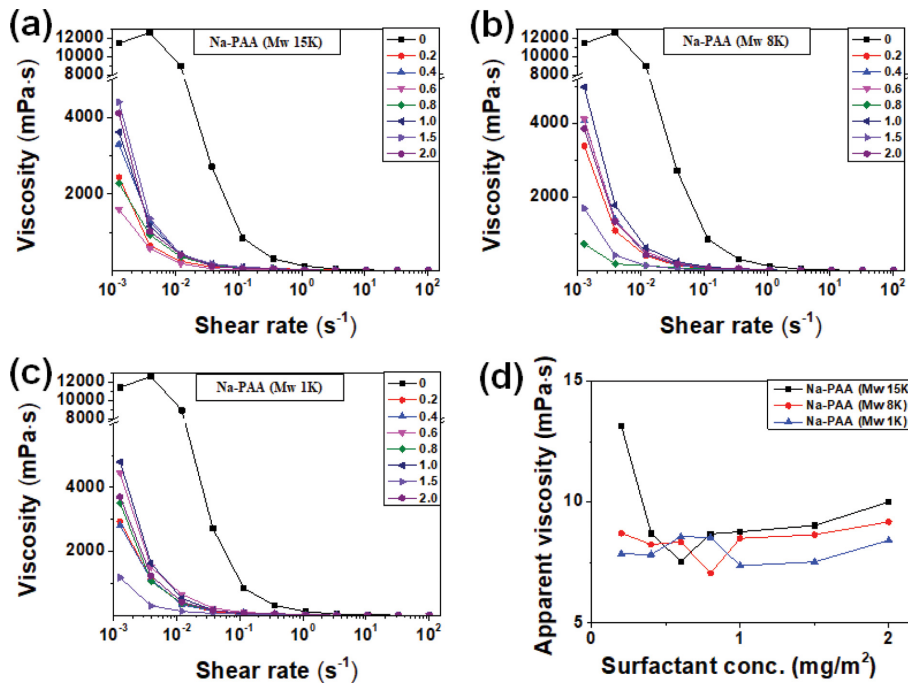


Fig. 2. Rheological behavior of aqueous ceramic ink with (a) Na-PAA (Mw 15000 g/mol), (b) Na-PAA (Mw 8100 g/mol), (c) Na-PAA (Mw 1200 g/mol) addition at shear rate between 10^{-3} and 10^2 , (d) apparent viscosity of ceramic ink with addition of various concentration Na-PAA as a dispersant.

입자들 사이의 응집 현상은 관찰되지 않았다.

Fig. 2는 음이온성 고분자 전해질인 Na-PAA(Mw 15000, 8100, 1200 g/mol)을 수계 용매 내 분산제로 이용하여 CoAl_2O_4 안료와 유리 분말을 증류수에 분산시킨 후 shear rate에 따른 viscosity를 측정하여 세라믹 복합잉크의 유

변학적 거동을 분석한 결과이다. 분산제가 첨가된 후 모든 잉크에서 non-newtonian flow 및 전단박화(shear thinning) 거동이 관찰되었다. 물과 오일 등 순수한 유체는 대부분 newtonian flow 거동을 보이며, non-newtonian flow 유체는 전단속도에 따라 다양하게 전단응력이 변하게 되는

데 이 때 나타난 점도를 겉보기 점도(apparent viscosity)라고 부르며, 잉크젯 프린팅용 잉크로 사용하기 위해서는 전단속도 증가에 따른 겉보기 점도가 감소하는 전단박화(shear thinning) 거동의 유체가 필수적으로 요구된다[19]. Fig. 2(a)는 Na-PAA(Mw 15000 g/mol)를 각각 0~2.0 mg/m² 첨가하여 분산제 농도에 따른 점도 변화를 평가하였다. 분산제를 첨가하지 않은 샘플에서는 점도가 상대적으로 높게 나타났으며 0.6 mg/m²까지 첨가 농도가 증가함에 따라 잉크의 점도는 점차 감소하다가, 0.8 mg/m²부터 점도는 미량 증가하는 거동을 확인하였다. Fig. 2(b)에서는 Na-PAA(Mw 8100 g/mol)를 첨가하였을 때 shear rate에 따른 점도를 측정하였고 Fig. 2(a)와 같은 동일한 분산제 첨가량으로 설정하여 점도 변화를 관찰하였다. Na-PAA(Mw 8100 g/mol)을 0.6 mg/m² 첨가하였을 때와 1.5 mg/m² 첨가하였을 때 효과적으로 점도 감소가 이뤄진 것을 확인하였다. Fig. 2(c)는 Na-PAA(Mw 1200 g/mol)를 1.0 mg/m²를 첨가하였을 때와 1.5 mg/m² 첨가하였을 때 효과적인 점도 감소를 나타내고 있다. 각각의 분산제 첨가량에 따른 최적화된 점도를 찾기 위해 Na-PAA(Mw 15000, 8100, 1200 g/mol)의 shear rate를 3/s로 고정시킨 값에서의 apparent viscosity를 Fig. 2(d)에 나타내었다. Na-PAA(Mw 15000 g/mol) 첨가시 점도는 첨가량 0.6 mg/m²까지 감소하다가 0.8 mg/m² 이후로

점차 증가하는 경향을 확인하였다. 이러한 현상은 충분한 양의 분산제가 입자 표면에 흡착되지 못하여 점도 감소에 영향을 미치지 못하다가 분산제 첨가량이 0.8 mg/m² 이상에서는 잉크 내 존재하는 과잉의 분산제로 인해 입자의 유동성을 감소시킨 것으로 사료된다. Na-PAA(Mw 8100 g/mol)의 경우에는 0.8 mg/m² 첨가하였을 때 가장 낮은 점도를 나타내었으며, 분자량이 가장 낮은 Na-PAA(Mw 1200 g/mol)는 첨가량 1.0 mg/m²에서 가장 낮은 점도를 나타내었다. 고분자에 의한 분산은 입자를 둘러싼 체인의 상호 영킴에 의해 발생하는 것으로, 이러한 현상은 고분자가 입자 표면에 단단히 고정되어야 하며, 입자 사이의 거리가 약 10~20 nm 이상이 될 수 있는 체인을 가질 수 있도록 충분히 길어지는 두 조건을 만족해야 한다[20]. 따라서 Na-PAA의 분자량이 15000 g/mol에서 8100 g/mol, 1200 g/mol로 감소함에 따라 각각 첨가량 0.6, 0.8, 1.0 mg/m²에서 가장 낮은 점도 특성과 최적의 분산성을 나타내는 것으로 사료된다.

분산제 첨가 후 분산성의 평가를 위해 침전 테스트를 진행하였으며, 일정 시간이 지난 후 분산되었던 세라믹 분말들이 침강될 때 입자간 응집을 방해하거나 분산이 잘 된 경우 침전물의 높이가 낮은 경향을 나타낸다. Fig. 3은 메스실린더를 이용하여 최대 한 달간 세라믹 잉크의 침전거동을 관찰한 결과이다. Fig. 3(a)는 Na-PAA를 첨가

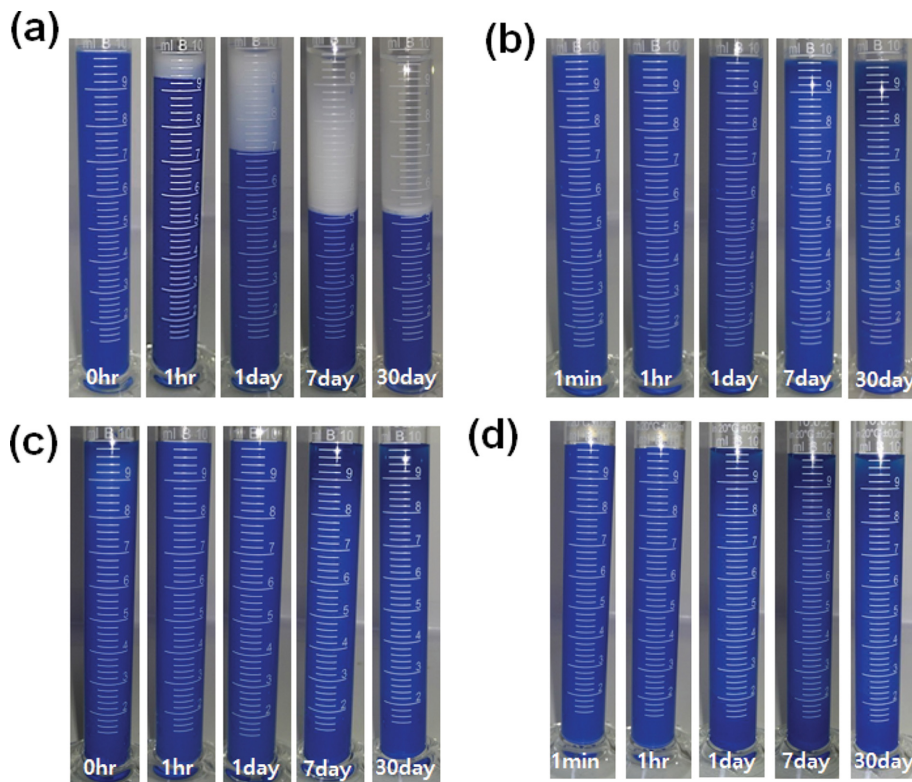


Fig. 3. Sedimentation behavior of aqueous ceramic ink (a) without Na-PAA, (b) with 0.6 mg/m² Na-PAA (Mw 15000 g/mol) addition, (c) with 0.8 mg/m² Na-PAA (Mw 8100 g/mol) addition, (d) with 1.0 mg/m² Na-PAA (Mw 1200 g/mol) addition.

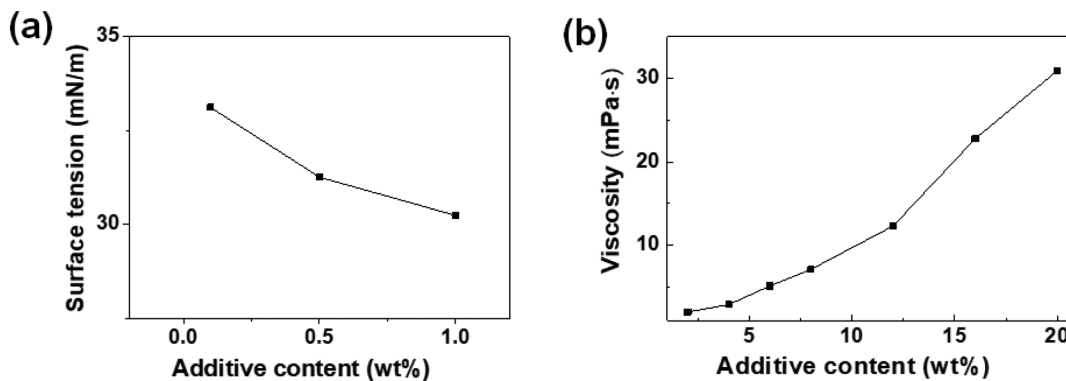


Fig. 4. (a) Surface tension of aqueous ceramic ink with polysiloxane addition, (b) viscosity of aqueous ceramic ink with PEG (Mw 35000 g/mol) addition.

하지 않은 수계 세라믹 복합잉크이며 1시간 후 CoAl_2O_4 와 유리 분말 층 분리가 발생하였고, 이러한 현상이 지속적으로 진행되어 24시간이 지난 후 유리 분말 층이 차지하는 부피는 약 3.0 mL를 나타냈다. 1주 후 층 분리가 진행됨과 동시에 유리 분말 현탁액 내에 층 분리가 발생하여 상층이 맑아진 형태를 나타냈으며 한 달이 지난 후에는 상층 전체가 맑아져 침전 층이 발생한 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 CoAl_2O_4 무기안료와 유리 분말의 밀도 차이에서 나타난 것으로 침전시간 증가에 따라 잉크 내 입자들의 응집으로 분산성은 더욱 악화되어 침전경계높이 값이 감소되는 현상을 관찰하였다. Fig. 3(b)는 글래스 세라믹 잉크에 Na-PAA(Mw 15000 g/mol)를 0.6 mg/m^2 첨가하여 잉크의 침전 거동을 관찰한 결과이며, 한 달 후에도 응집으로 인한 층 분리 현상이 발생하지 않아, CoAl_2O_4 무기안료와 유리 분말 입자들이 안정적으로 분산되어 있음을 알 수 있다. Fig. 3(c)는 Na-PAA(Mw 8100 g/mol)가 0.8 mg/m^2 첨가된 세라믹 잉크로 한 달이 지난 후에도 CoAl_2O_4 무기안료와 유리 분말 사이에 층 분리 없이 안정적으로 분산되었음을 볼 수 있다. Fig. 3(d)는 Na-PAA(Mw 1200 g/mol)가 1.0 mg/m^2 첨가된 경우로 한 달이 지난 후 clarification 현상이 확인되었다. 이는 분산제의 낮은 분자량으로 인해 입자 사이의 체인이 짧아 효과적인 분산 상태를 이루지 못하고 clarification 현상이 다소 나타난 것으로 사료된다.

앞서 최적의 분산특성을 나타낸 Na-PAA(Mw 8100 g/mol)를 0.8 mg/m^2 의 농도로 첨가하여 세라믹 안료를 분산시킨 후 세라믹 잉크의 표면장력 측정 결과를 Fig. 4(a)에 나타내었다. Polysiloxane을 첨가하기 전 수계 세라믹 잉크의 표면장력은 72 mN/m 로 측정되었고, polysiloxane 첨가량 증가에 따라 표면장력 값은 20 mN/m 까지 감소하였다. $0.1 \text{ wt}\%$ 의 polysiloxane 첨가만으로도 잉크젯 프린팅 공정에 적합한 표면장력 값을 얻을 수 있었으며, 최적화된 분산 조건인 Na-PAA(Mw 8100 g/mol) 0.8 mg/m^2 , polysiloxane $0.1 \text{ wt}\%$ 를 첨가하여 세라믹 잉크를

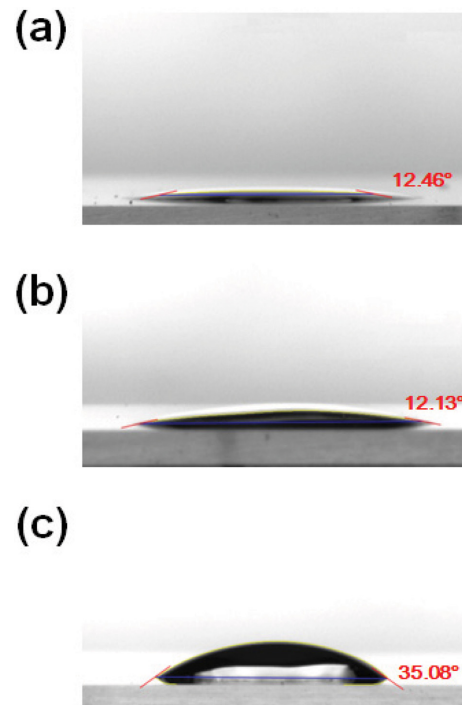


Fig. 5. Contact angle of aqueous ceramic ink with addition of (a) Na-PAA, (b) polysiloxane, and (c) PEG.

제조한 후, 잉크젯 프린팅에 사용 가능한 점도로 조절하였다. PEG(Mw 35000 g/mol) 첨가에 따른 점도 변화를 Fig. 4(b)에 나타내었으며, PEG가 첨가됨에 따라 점도 값은 $2.2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 에서 $32 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 까지 변화하였다.

잉크를 흡수 가능한 흡수층이 없는 유리 기판의 경우 유리 표면이 가지는 높은 표면에너지 때문에 잉크의 퍼짐 현상이 심하게 발생한다. Fig. 5는 세라믹 잉크에 포함된 첨가제에 따른 유리 기판에서의 접촉각을 나타낸 결과이다. 분산제로 쓰인 Na-PAA(Mw 8100 g/mol), 표면장력 조절제로 사용된 polysiloxane, 증점제로 사용된 PEG를 첨가한 세라믹 잉크를 각각 제조하여 유리 기판 위에서 각각의 접촉각을 측정하였다. Fig. 5(a)와 5(b)에

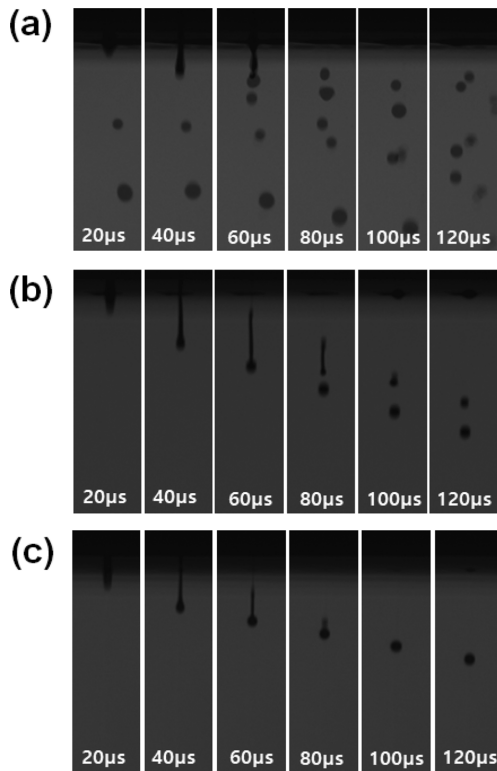


Fig. 6. Drop formation behavior (a) before optimization of surface tension and viscosity, (b) after optimization of surface tension, and (c) after optimization of surface tension and viscosity.

서 분산제인 Na-PAA(Mw 8100 g/mol)가 첨가된 잉크와 유리 기판과의 접촉각은 12° 로 나타났고, 표면장력 조절제로 쓰인 polysiloxane이 포함된 경우에도 접촉각은 12° 로 나타났다. Fig. 5(c)의 증점제로 사용된 PEG가 첨가되었을 경우에는 35° 로 접촉각이 형성되어 유리 기판과의 접촉각이 가장 높은 것을 관찰할 수 있었다.

수계 세라믹 복합잉크의 잉크젯 프린터에서의 액적 형성 거동을 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6(a)는 표면장력 및 점도가 조절되지 않은 상태에서의 액적 형성 거동을 나타냈으며, 세라믹 잉크의 점도는 $1.7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 표면장력은 68 mN/m 로 측정되었다. 토출 특성을 관찰한 결과 $0 \sim 20 \mu\text{m}$ 에서 매니스커스가 형성되고, $40 \sim 60 \mu\text{m}$ 일 때 전달된 압력 진동에 의해 액적이 늘어짐과 동시에 액적의 분리가 진행되었으며, $80 \mu\text{m}$ 에서 각각의 액적으로 분리되었다. 이후 $100 \mu\text{m}$ 에서 각각의 액적은 다시 분리가 진행되었다. 액적이 꼬리를 형성하기에 너무 낮은 점도와 표면적을 최소화하려는 높은 표면장력으로 인해 액적 내 장력이 높게 작용하여 각각의 액적이 분리되면서 satellite drop 발생과 동시에 액적의 splashing 현상이 관찰되었다. Fig. 6(b)는 표면장력 조절제를 $0.1 \text{ wt}\%$ 첨가하고, PEG를 $4.0 \text{ wt}\%$ 첨가한 후 세라믹 잉크의 토출 특성을 보여주고 있다. 세라믹 잉크의 점도는 $2.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이며 표면장력은 33 mN/m 로 측정되었다. 토출 특성을 관찰한

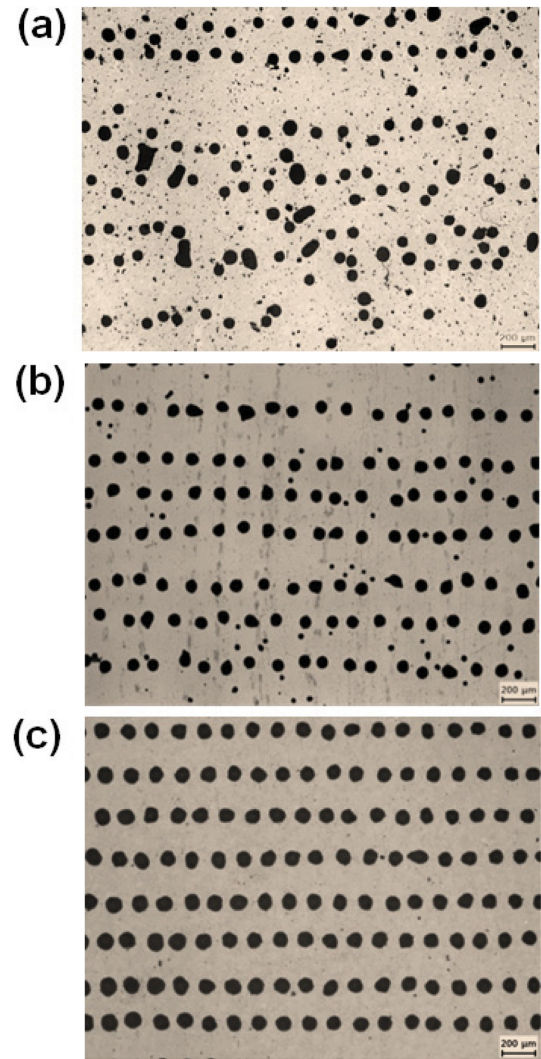


Fig. 7. Pattern printing of aqueous ceramic ink (a) before optimization of surface tension and viscosity, (b) after optimization of surface tension, and (c) after optimization of surface tension and viscosity.

결과 $0 \sim 20 \mu\text{m}$ 는 불룩한 매니스커스가 형성되고 $40 \sim 60 \mu\text{m}$ 에 액적이 길게 늘어졌으며 $80 \mu\text{m}$ 에서 서로 다른 액적으로 분리된 satellite drop이 발생하였다. Fig. 6(c)는 표면장력 조절제를 $0.1 \text{ wt}\%$, PEG를 $12 \text{ wt}\%$ 첨가한 후 세라믹 잉크의 표면장력과 점도가 각각 32 mN/m 와 $12 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 로 최적화 된 후의 토출 거동이다. $0 \sim 40 \mu\text{m}$ 는 매니스커스 형성과 함께 꼬리가 늘어졌으며, $60 \mu\text{m}$ 에서 늘어진 꼬리가 단일 액적으로 결합하는 과정이 관찰되었고 $80 \sim 100 \mu\text{m}$ 에서 단일의 구형 액적이 형성되었다.

Fig. 6과 같이 토출된 수계 세라믹 복합잉크의 유리 기판에서의 프린팅 특성을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)는 점도 및 표면장력이 잉크젯 프린팅 가용 범위 밖에 위치한 상태에서의 토출 결과이며 불규칙하게 프린팅된 패턴을 확인할 수 있다. 잉크가 사용자가 의도하지 않은 위치에 산발적으로 프린팅된 분포 거동을 나타냈다.

Fig. 7(b)은 세라믹 잉크의 표면장력이 조절되어 어느정도 사용자가 원하는 위치에 프린팅된 패턴을 나타내고 있으나 satellite drop이 발생한 것을 확인할 수 있고, 이러한 결과는 추후 프린팅 해상도 저해를 일으키는 원인이 될 수 있다. Fig. 7(c)는 점도 및 표면장력이 최적화되어 원활하게 토출이 진행된 결과 프린팅된 액적간 겹침이 최소화되었으며, 대부분 사용자가 원하는 위치에 프린팅된 것을 확인할 수 있어 수계 세라믹 복합잉크의 다양한 기관 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 환경 친화적인 수계 기반의 세라믹 복합 잉크를 제조하여 분산성 최적화, 점도 및 표면장력 제어, 액적 형성 거동 및 유리 기관 위에서의 프린팅 특성에 대해 분석하였다. CoAl_2O_4 세라믹 안료와 유리 분말은 약 200~300 nm의 크기의 입자로 미립화되어 디지털 프린팅 공정에 적용 시 노즐 막힘 현상을 방지하였으며, 이후 CoAl_2O_4 세라믹 안료와 유리 분말을 복합화하여 잉크로 제조하였고, 유변학적 거동 분석을 통해 분산 안정성 및 침전거동을 최적화하였다. 수계 세라믹 복합 잉크는 점도 및 표면장력 조절을 통해 satellite drop 없이 사용자가 요구하는 위치에 프린팅된 것을 확인하였으며, 유리 기관 위에서도 높은 접착각으로 인해 퍼짐 현상이 최소화되어, 향후 디지털 프린팅용 세라믹 잉크로의 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부에서 지원하는 글로벌전문기술개발사업(10059003)으로 수행된 연구 결과입니다.

References

- [1] D. Gardini, M. Dondi, A.L. Costa, F. Matteucci, M. Blosi and C. Galassi, "Nano-sized ceramic inks for drop-on-demand ink-jet printing in quadrichromy", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 1979.
- [2] M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini and C. Zanelli, "Ceramic pigments for digital decoration inks: An overview", *Ceram. Forum. Inter.* 89 (2012) 1.
- [3] 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_2 suspensions for photocatalytic applications of inkjet-printing films", *J. Appl. Catal. A: Gen.* 411-412 (2012) 60.
- [4] R. Morene, "The role of slip additives in tape-casting technology: Part I-solvents and dispersant", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71 (1992) 1521.
- [5] J.H. Kim, H.G. Noh, U.S. Kim, W.S. Cho, J.H. Choi and Y.O. Lee, "Recent advances in the ink-jet printing ceramic tile using colorant ceramic-ink", *J. Kor. Ceram. Soc.* 50 (2013) 498.
- [6] H.M. Smith, "High performance pigments", E.B. Faulkner and R.J. Schwartz (Weinheim: Wiley-VCH, Germany, 2002) p. 13.
- [7] R.A. Eppler and D.R. Eppler, "Glazes and glass coatings" (Westerville: American Ceramic Society, 2000) 142.
- [8] R.A. Eppler and D.R. Eppler, "On the relative stability of ceramic pigments", *J. Ceram. Eng. and Sci. Proc.* 18 (1997) 139.
- [9] B.R. Son, D.H. Yoon, J.H. Kim, K.S. Han, W.S. Cho and K.T. Hwang, "Synthesis of $(\text{Co},\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ and $(\text{Ni},\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ blue ceramic nano pigment by polymerized complex method", *J. Kor. Ceram. Soc.* 50 (2013) 510.
- [10] H. Yungevis and E. Ozel, "Effect of the milling process on properties of CoFe_2O_4 pigment", *J. Ceram. Int.* 39 (2013) 5503.
- [11] J.K. Kar, R. Stevens and C.R. Bowen, "Processing and characterisation of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic colouring application", *J. Alloys. Compd.* 461 (2008) 77.
- [12] S. Ahmadi, A. Aghaei and B.E. Yekta, "Synthesis of $\text{Y}(\text{Al},\text{Cr})\text{O}$ red pigments by co-precipitation method and their interactions with glazes", *J. Ceram. Int.* 35 (2009) 3485.
- [13] 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.
- [14] P. Lunakova, M. Trojan, J. Luxova and J. Trojan "Ba $\text{Sn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$: A new yellow pigment based on a perovskite structure", *J. Dyes. Pigm.* 96 (2013) 264.
- [15] T.H. Kim, H.J. Hwang, J.H. Kim, K.T. Hwang and K.S. Han, "Effect of Bi and Zr addition on yellow colour properties of environment friendly ceria-based pigments", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2015) 153.
- [16] J.W. Kwon, H.S. Sim, J.H. Lee, K.T. Hwang, K.S. Han, J.H. Kim and U.S. Kim, "Optimization of aqueous nano ceramic ink and printing characterization for digital ink-jet printing", *J. Kor. Ceram. Soc.* 54 (2017) 478.
- [17] Q. Xu and O.A. Basaran, "Computational analysis of drop-on-demand drop formation", *J. Phys. Fluids* 19 (2007) 1.
- [18] J.W. Kwon, J.H. Lee, K.T. Hwang, J.H. Kim and K.S. Han, "Thermal and chemical stability evaluation of white ceramic pigment for digital ink-jet printing", *J. Kor. Cryst. Growth Technol.* 26 (2016) 211.
- [19] W. Rommel, E. Blass and W. Meon, "Plate separators for dispersed liquid-liquid systems: hydrodynamic coalescence model", *J. Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 1735.
- [20] D. Kim and J. Moon, "Highly conductive ink-jet printed film of nanosilver particles for printable electronics", *Electrochem. Solid-State Lett.* 28 (2005) 30.