

Inkjet Printing용 유체의 유변학적 특성 분석

글 _ 박봉준, 최형진*
인하대학교 고분자공학과

1. 서론

PCB, 디스플레이, IC카드, 바이오 센서 등 다양한 IT 산업의 국가간 회사간 경쟁이 치열해짐에 따라, 각 업체들은 공정단가를 낮추고 유기화를 추구하기 위하여 Solution Processing이 가능하고 저온 공정이 가능한 Printing 기술에 많은 투자 개발을 하고 있다. 특히, 다른 기법에 비해 잉크젯 프린팅은 초기 시설비가 적게 들고 다양하게 접목시킬 수 있기 때문에, 그 연구가 가장 활발히 연구되고 있다. 이미, LCD의 공정비용을 줄이기 위해 칼라필터 등의 일부 재료에는 잉크젯 프린팅 기술이 접목되어 활용되고 있다. 현재, 이러한 잉크젯을 위해 장비 및 잉크제조 기술의 대부분은 일본에서 상당부분 보유하고 있으나, 점차 국내에서도 자체 기술을 확보하여 늘려가고 있다. 특히, 보다 다양한 부분에서 잉크젯을 사용하기 위해서 장비, 토출, 패턴 기술에 대해 연마를 하고 다양한 잉크를 만들어 그 성능 평가를 하고 있다.

잉크의 제조공정에 있어서 현재까지 가장 중요시 생각되는 부분은 잉크의 점도와 분산입자의 사이즈, 용액의 표면장력 등의 수치조건에 맞추는 것이다. 이러한 성질들에 대해 여러 가지 다양한 연구결과가 발표되고 있다. 또한, 입자 분산액이 드랍을 형성한 후의 일어나는 현상에 대해서 연구하여 건조조건에 대해 부각시키는 연구도 발표되고 있다. 하지만, 이러한 것은 물성의 극히 일부분에 해당되는 것이며 실제로 공정조건을 검색하는데 있어서 그 점탄성 성질과 흐름 특성을 정확히 이해하는 것이

중요하다. 특히, 잉크젯 프린팅에 주로 사용되는 물질은 기능성 입자들이 분산되어 있는 입자 분산 시스템으로 콜로이드 현탁액의 초기점도 및 점도 변화 그리고 입자들간의 상호관계 등을 미리 분석하여 최적의 잉크조건을 찾아야 할 것이다. 자세히 말하면, 잉크의 분사성 확보를 위한 레올로지 제어가 선행되어야 하는데, 용매증발에 의한 노즐 막힘, 분사성의 분균일에 의한 탄도 변화 등은 패턴닝에 오차를 유발할 수 있으며, 이를 조절 할 수 있는 것은 분산매, 헤드의 직경 분사속도인데, 이러한 것들을 미리 예측할 수 있도록 여러가지 조건을 좀 더 최적화시킬 수 있는 것이다.

보통 잉크의 주 성분은 주요 입자와 분산제, 점도 조절제, 전하 조절제, 계면활성제 등이다. 이러한 요소들이 모여 잉크젯의 점탄성을 좌우하게 된다. 이러한 점탄성의 성질에 따라 토출되는 드랍렛의 속도와 테일의 길이 등이 결정된다. 특히 들어가는 고분자의 entanglement와 relaxation 등에 의해 그 특성이 결정되게 된다. 따라서 고분자의 분자량이나 분자의 사슬 단단함의 정도가 중요한 특성으로 작용한다.

본 연구는 은나노 입자를 분산시켜 만든 잉크젯 잉크의 유변물성을 측정하고 분석을 통하여 잉크젯 프린팅의 형태를 예측하는 것에 관한 것으로 잉크젯용 잉크의 유변물성과 동시에 여러 가지 용액의 토출형태를 연구하는 것을 그 연구내용으로 한다.

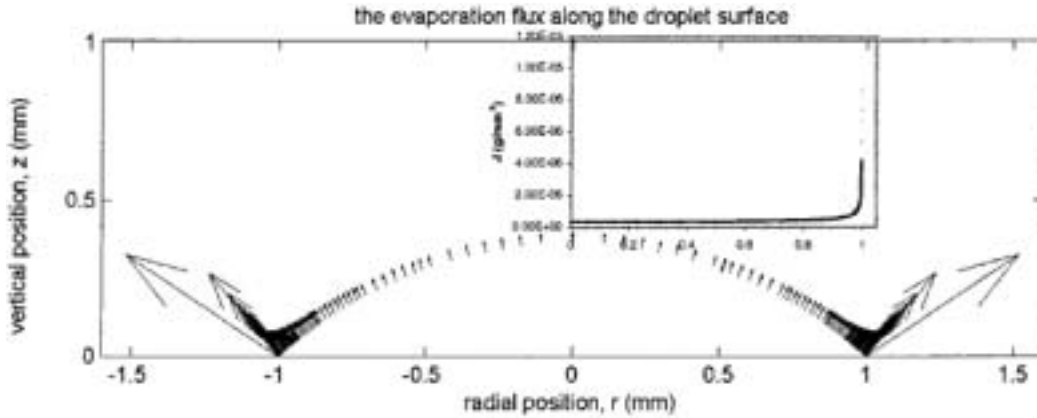


Fig. 1. Marangoni Convection (용액의 증발 형태).

2. 현탁액 유변학 (suspension rheology)

일반적으로 현탁액에 분산된 입자는 nanometer에서부터 millimeter까지, 입자의 모양은 구형에서부터 긴 막대 모양까지 넓은 범위에 걸쳐 있다. 현탁액의 미세구조와 유동 특성을 평가하는 기술은 소재의 제조와 가공공정에서 필수적인 기술로서, 거시적으로 나타나는 유변학적인 물성을 측정하는 것뿐만 아니라 이러한 유동체들의 미시적인 구조를 검출하는 기술이다. 이러한 기술은 유변학적으로 복잡한 유체의 유동해석을 통하여 공정에서의 안정적인 유동영역을 제시함으로써 잉크젯의 생산성 향상에 기여하고, 미세구조의 형태와 조절방법을 제공함으로써 소재의 기능설계와 기능성향상에 중요한 역할을 할

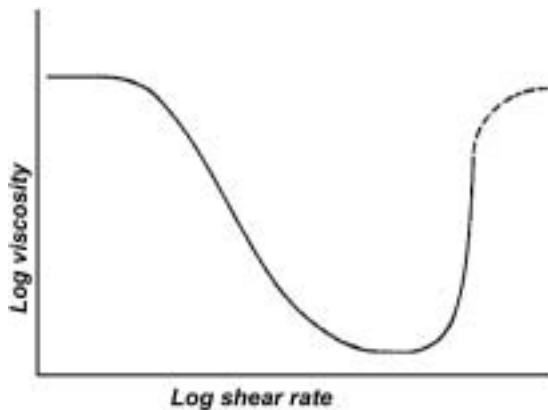


Fig. 2. 일반적인 현탁액의 flow curve.

수 있다. 현탁액의 유변공정 기술은 어떤 소자나 제품을 만드는 기술이라기보다는 이러한 소자나 제품을 만들기 위한 처리기술에 대한 것을 말한다.

현탁액의 점도는 전단율에 따라 전단박화현상이 나타나고, 전단율이 더 커지면 뉴튼성 특성을 가지게 된다. 이러한 현상은 대부분의 묽은 고분자 용액의 특성과 일치한다. 하지만 고전단율에서는 점도가 급격히 상승하는 현상이 존재하기도 한다. 또한, 입자간의 인력에 따라서 또는 입자의 농도에 따라서, 전단율이 아주 낮을 때 측정이 곤란할 정도로 점도값이 큰 경우가 있는데, 이러한 경우 항복 응력을 가지게 되는 것이다.

현탁액의 유동 특성은 완전한 구형입자의 경우라 하더라도 단순히 입자농도 만에 의하여 결정되는 것이 아니며, 유동에 의하여 형성되는 농도 분포와 미세구조에 큰 영향을 받게 된다. 미세구조는 입자간에 작용하는 브라운 운동에 의한 힘, 정전기적 반발력, 반데르 발스 힘 등에 의해 결정되는데, 이것은 입자의 부피분율에 의하여 결정되는 입자간의 거리에 함수로 표시된다. 또한 연속상에 고분자물질이 용해되어 있는 경우에는 입자와 고분자 물질의 상호작용에 따라 다른 결과를 나타낸다. 입자와 고분자간에 상호작용이 존재하지 않는 경우에는 고분자 물질은 단순히 연속상의 점도를 높이는 효과밖에 없지만 고분자가 입자에 흡착되는 경우에는 흡착된 고분자가 입자 응집을 억제할 수 있다.

3. 은 나노 입자 분산액의 유변학

Ag 나노입자를 분산시킨 잉크젯 프린팅용 잉크의 유변물성을 측정해 봄으로써 잉크의 흐름특성과 분산상태를 살펴보았다. Ag와 전해질 고분자인 Poly(acrylic acid)(PAA)의 함량의 변화에 따라 분산입자의 분산상태에 대한 연구를 진행하였으며, 각 함량 별 전단률에 따른 점도의 변화를 관찰함으로써, 입자의 흐름에 대한 배향 특성이나 혹은 높은 전단률에서의 입자의 응집현상을 확인하였다. 또한, Rheological equation으로 Fitting하여 항복응력 및 전단담화 현상 등을 살펴 보았다.

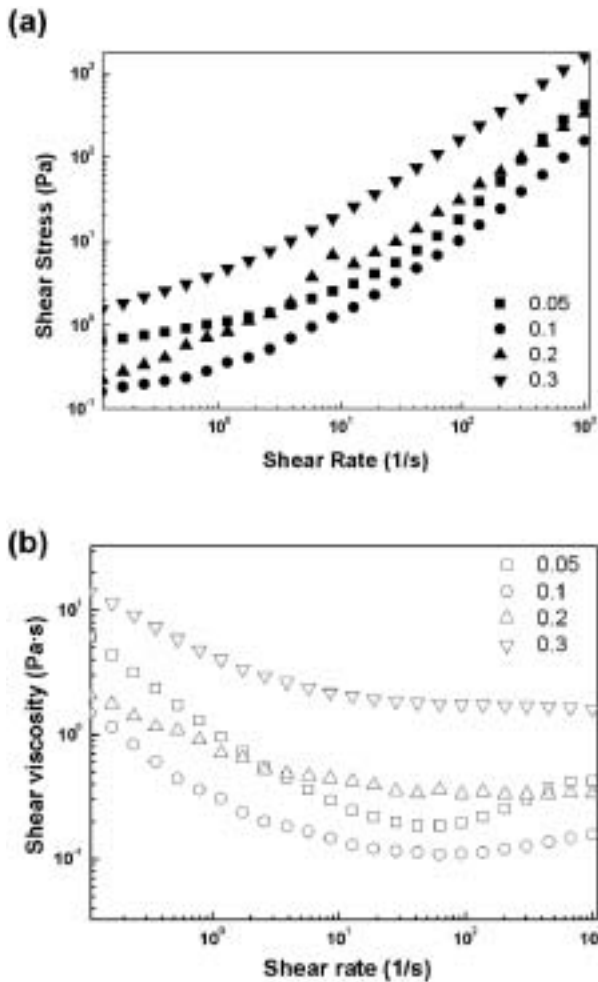


Fig. 3. (a) shear stress and (b) shear viscosity curve of Ag suspension as function of shear rate.

Fig. 3의 숫자는 은나노 현탁액의 몰리(molar) 비율을 나타낸 것이다. (즉, $R=[\text{coo}^-]/[\text{Ag}^+]$) 그림에서 보듯이 입자 현탁액들은 전단박화 현상을 보였으며, 들어가는 COO 즉 Poly(acrylic acid)의 비율에 따라, 일정한 크리티컬한 농도를 보이며 점도 및 응력의 값이 늘어나다가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 특히, R값이 0.05와 0.1일 때에는 입자의 인력이 강해 Yield stress 특성이 나타나며, 0.2일 때와 0.3일 때는 일반 고분자 용액과 같은 성질을 나타내게 된다.

이러한 특성들을 보기 위해 Fig. 4, 5와 같이 Bingham model과 Carreau model로 fitting 한 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 0.05일 때와 0.1일 때는 yield 거동을 보이며, 빙햄 모델 식에 정확히 맞는 것을 볼 수 있다. 즉 electrolyte인 poly(acrylic acid)의 농도가 낮아짐에 따라 입자간의 인력이 증가하여 yield 거동으로 만드는 것을 확인할 수 있다. 또한 0.2와 0.3의 경우에는 Carreau-Yasuda model에 맞는 것을 확인할 수 있는데 그것은 고분자전해질의 농도에 따라 고분자간의 entanglement가 늘어나고 입자의 인력보다는 고분자에 의한 용액의 흐름 특성이 우세하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한, 고전단에서 생성되는 newtonian fluid 거동은 체인의 배향에 의한 것으로 더 높은 전단으로가도 shear thickening이 보이지 않는 것을 볼 수 있다.

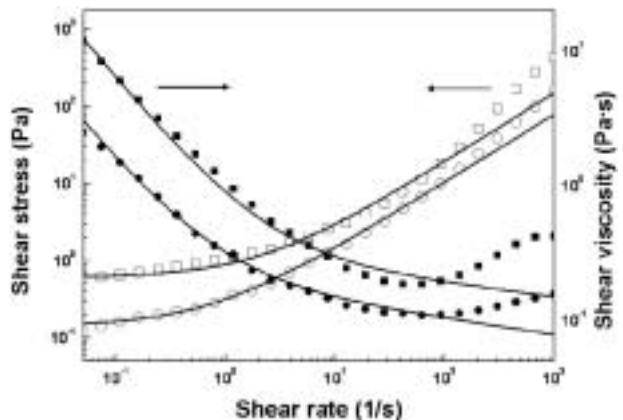


Fig. 4. 0.05, 0.1의 flow curve와 Bingham fluid fitting.

4. 잉크젯의 토출실험

본 연구에서는 노즐에서 토출이 되는 것을 마이크로 초 단위로 고속 촬영을 한 것이다.

Fig. 6에서 보듯이 처음 노즐을 빠져나온 ethylene gly-

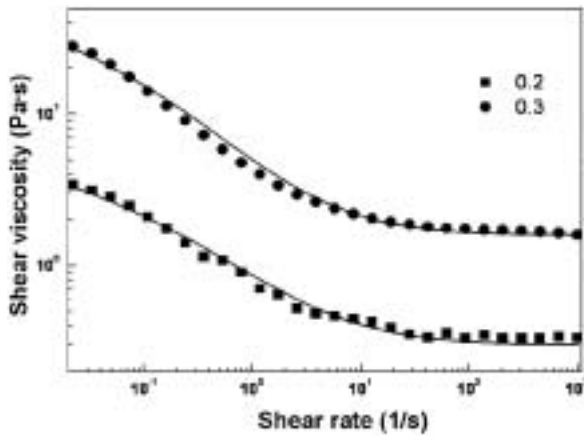


Fig. 5. 0.2 0.3의 flow curve fitting.

col은 주욱 늘어지는 형태를 취하게 되다가. 나중에는 하나의 드랍 형태를 취하게 된다. 이러한 형태는 분자들이 가지는 interaction에 의해 일어나는 현상으로 안에 있는 분자의 인력 등이 커지면 그러한 현상이 늘어난다고 판단하여 보다 고분자의 물질들을 첨가하여 그 특성을 분석하였다.

Fig. 7은 분자량 500 정도의 Tween 20을 첨가하여 분석한 결과이다. 실제로 점도를 분석한 결과 순수한 ethylene glycol과 같은 16.5 cP의 점도를 가지는 것이다. 하지만, 그림에서 보는 것과 같이 토출 직후 tail의 길이가 많이 늘어남과 동시에 드랍렛 최고 속도도 또한 커지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 것은 고분자의 entanglement에 의한 현상이라 할 수 있으며 걸보기 탄성력이 아닌 미세유변학 관점에서의 탄성에 의한 영향이라 확인할 수 있다.

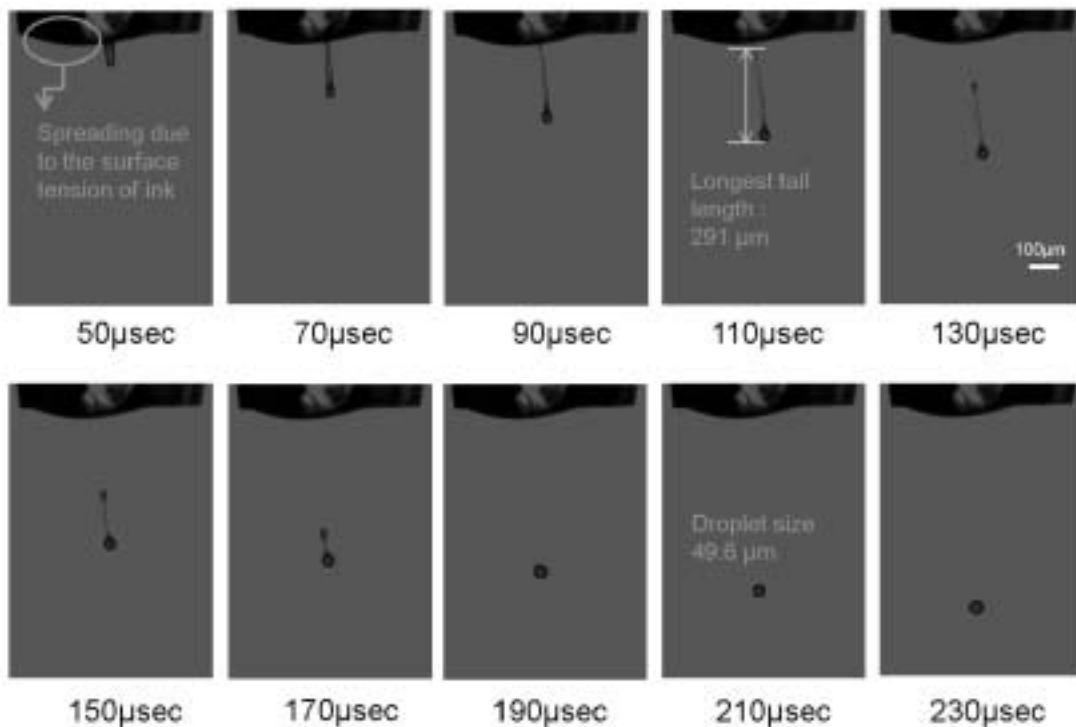


Fig. 6. Ethylene glycol의 토출 형태.

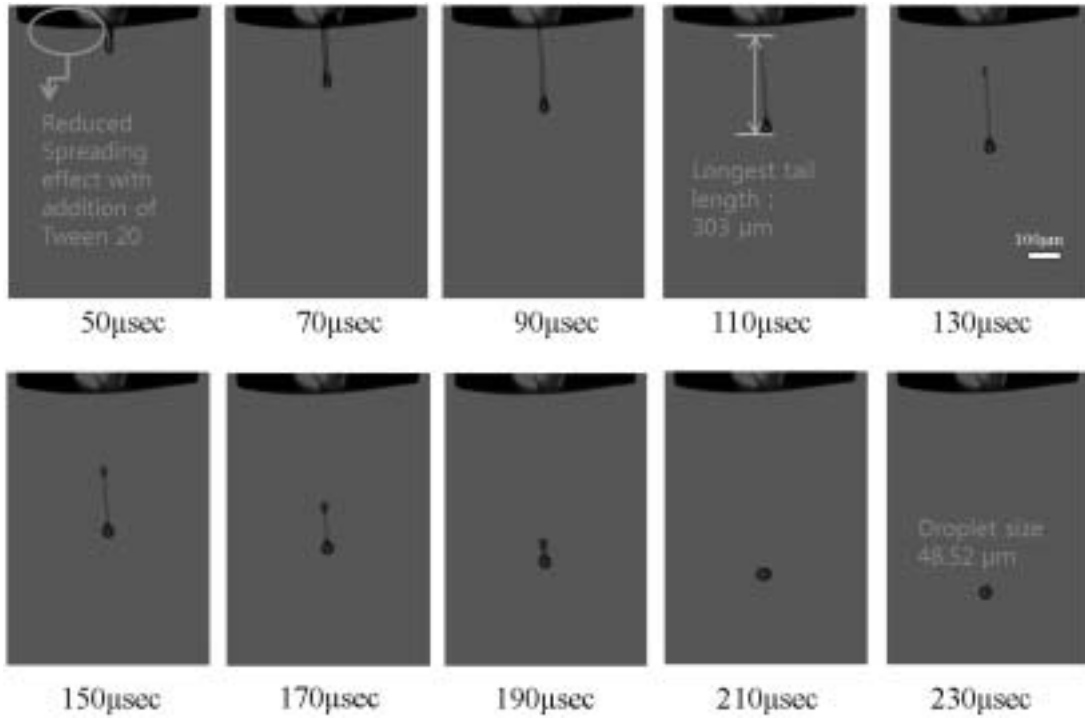


Fig. 7. Ethylene glycol/Tween 20의 토출 형태.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업으로 진행 중이며, 이에 감사 드립니다.

●● 박봉준



- 2009 현재 인하대학교 고분자공학과 박사 과정 중
- 고분자 복합재료 및 유변학 전공
- 연구분야 전.자기 유변유체, 전자종이, 분산 유변학, 고유전율 물질,

●● 최형진



- 1987.12 미국 Carnegie Mellon 대학교 화학공학과 공학박사
- 1988.3-현재 인하대학교 고분자공학과 정교수 및 석좌교수
- 연구분야 자기유변유체 고분자 및 분산 유변학, 고분자/점토 나노복합체 고분자/카본 나노튜브 나노복합체, 난류마찰저항 감소, 전자종이 등