

Electronic Paper Device 적용을 위한 TiO₂ 나노입자의 폴리머 Encapsulation

권순형, 김세기*, 홍완식*, 안진호, 김선재*
한양대학교, 세종대학교*

Polymer Encapsulation of TiO₂ Nanoparticle for Electronic Paper Device

S.H. Kwon, S.K. Kim*, W.S. Hong*, J.H. Ahn and S.J. Kim*
Hanyang Univ, Sejong Univ*

Abstract

Electronic Paper용 무기소재로 TiO₂ 나노입자를 적용하기 위해서는 분산시 침전문제, 입자의 전기영동 속도

향상을 위한 충분한 ζ-potential 확보, 분산제 첨가시 안정적 결합을 위한 acidic site의 확보등의 문제가 해결되어야 한다. 이를 위해 저온균일침전법으로 TiO₂ 나노입자를 제조하였고, 폴리머 체인을 통하여 encapsulation하여 최적의 분산과 전기영동조건 확보를 위한 공정조건에 대해 연구하였다. 실험결과 다양한 분산매에 계면활성제를 1.0wt% 첨가시 유전율상수가 2.5인 분산매에서 가장 좋은 ζ-potential을 얻을 수 있었으며 이를 바탕으로 acidic site에 따른 폴리머 체인의 흡착실험 결과 pH 1~2의 조건에서 제조된 TiO₂ 나노입자의 경우가 체인과의 흡착정도가 가장 좋아 분산특성을 향상시킬 수 있었다.

Key Words : TiO₂, 저온균일침전법, Flexible display, ζ-potential, polymer encapsulation

1. 서론

지난 수십 년 동안 flexible한 디스플레이를 저렴하면서 간단한 공정으로 제작하고자 하는 다양한 시도가 있어왔지만 colloidal instability와 분산매 내에서의 침전 등의 문제를 극복하지 못하여 제품구현에 어려움을 겪었다. 여러 방법 중 나노입자의 전기영동하는 특성을 이용하는 방법과 양면적인 성격의 색깔을 띠는 구의 회전을 이용하는 방법 그리고 elastomer slab을 이용하여 이미지를 구현하는 방법 등이 최근 경쟁력 있는 모델로 주목을 받고 있다.¹⁻⁴ 그 중 TiO₂ 나노입자를 분산매 내에 분산시킨 후 전계를 가하여 전기영동시키는 방법은 기타 다른 방법에 비하여 높은 명암비를 확보할 수 있는 동시에 저전력으로 이미지를 일정기간 동안 유지할 수 있고 또한 제조 시 간단한 공정으로 제품을 만들 수 있어 가장 유력한 Flexible 디스플레이 모델이다.⁵ Electronic Paper(이하 E-paper라함)라 불리는 이 모델의 핵심기술은 분산매내에 분산되어 명암의 차이를 이용해 이미지를 표현하는 TiO₂ 백색안료에 있다. E-paper에 사용하는 TiO₂의 경우

저온균일침전법(Homogeneous Precipitation Process at ambient or Low Temperature, 이하 HPPLT라함)을 이용하여 제조할 수 있다.⁶ HPPLTed TiO₂를 E-paper에 적용함으로써 얻어지는 장점은 다음과 같다. 첫째 HPPLTed TiO₂의 경우 나노크기의 입자제조가 가능하여 입자의 크기와 밀접한 관계를 가지는 해상도와 표면전하를 향상시킬 수 있다. 둘째 100% 루틸상의 TiO₂ 나노입자 제조가 가능하여 높은 굴절율(2.7)과 백색도를 확보할 수 있다. 이는 분산매와 1.3정도의 굴절율 차이를 가지는데 LCD의 경우가 0.25이하인 것과 대조적으로 매우 좋은 광학특성을 가지며 종이의 잉크와 거의 비슷한 수준으로 높은 명암비를 제공한다.⁷ 하지만 TiO₂를 이용하는 전기영동방법은 앞서 언급한 장점에도 불구하고 TiO₂ 입자의 자체 비중이 4.2로 매우 높아 분산매에 분산 시 침전의 문제를 가지며 이는 이미지 구현 시 낮은 응답속도로 이어지므로 표면전하 제어 기술을 이용한 높은 ζ-potential 달성 및 분산매내의 침전방지를 위한 폴리머 encapsulation등의 공정 적용은 필수적이다. 본 실험에서는 저온균일침전법으로 TiO₂를 제조한후 이를 다양한 분산매에 분산시켰다.

그리고 steric stabilization을 달성하기 위해 계면활성제를 0~3wt% 범위에서 첨가하여 최적의 공정조건을 찾아냈다. 이 결과를 바탕으로 TiO₂ 표면의 pH를 1~11의 범위에서 조절한 후 각각 제조하여 steric stabilization을 가지게 하는 폴리머 체인과 TiO₂ 표면과의 관계가 stabilization에 미치는 영향을 ζ-potential을 이용해 규명해 보았고 이를 통해 얻어진 결과물을 투명한 폴리머를 이용해 코팅해 봄으로써 비중에 의한 침전을 방지하였다.

2. 실험

2.1 ζ-potential 측정의 이론적 배경

전기영동하고 있는 입자에 레이저를 조사하면 입자로 부터의 산란광은 도플러효과에 의해 주파수가 이동한다. 이동량은 입자의 영동속도에 비례하므로 이 이동량을 측정함으로써 입자의 속도를 알 수 있다. 실제로 굴절율(n)의 용매에 분산된 시료에, 파장(λ)의 레이저를 조사하여, 산란각(θ)으로 검출할 경우의 영동속도(V)와 도플러이동량(ΔV)의 관계는 다음(1)식으로 나타낼 수 있다.

[n:용매의 굴절율, θ:검출각도]

$$\Delta V = \frac{2 V n \sin(\theta/2)}{\lambda} \text{ ----- (1)}$$

여기서 얻어진 영동속도(V)와 전장(E)으로 전기이동도(U)를 구할 수 있다.

$$U = V / E \text{ ----- (2)}$$

전기이동도(U)로부터 ζ-potential은, 다음의 식을 이용하여 대부분 구할 수 있다. 이와 같이 영동하고 있는 입자에서 산란광을 관측함으로써 ζ-potential을 구할 수 있다.

[n:용매의 점도, ε:용매의 유전율]

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{\epsilon} \text{ ----- (3)}$$

2.2 실험방법

TiCl₄(3N, Aldrich Co.)를 0℃이하로 유지되는 반응용기에 증류수를 얼린 얼음 또는 얼음물을 넣어 뜨거 불안정한 노란색의 수산화물을 제조하였다. 그리고 여기에 증류수를 첨가하여 Ti⁴⁺ 이온의 농도가 1.5M 이상인 액상의 TiOCl₂를 제조하였다. 이 TiOCl₂ 수용액에서 가수분해가 빨리 일어나기 위해 Ti⁴⁺ 이온의 농도가 0.67M이 되도록 희석하였다. 상기 반응이 끝난 후, 테프론 또는 테프론이 코팅된 반응용기에 넣어 100℃이하의 온도로 승온시킨 후 2~4시간동안 유지한 후 1.0μm의 기공을 갖는 여과지에 증류수를 사용하여 Cl⁻ 이온이 완전히 제거될

때까지 여러번 세척하고 150℃이하에서 12시간 이상 건조 후 TiO₂ 분말을 얻었다. 본 실험에서는 HPPLT로 제조된 TiO₂의 계면활성제 첨가 변화에 따른 ζ-potential 변화를 측정하기 위해 계면활성제 (polybutene 체인, 그림 2)를 유전을 상수가 2.4(A)와 2.5(B)인 액체를 분산매로 하여 0~3wt% 범위에서 첨가하였다. (표 1.참고)

표 1. Recipe used for dispersion of TiO₂ in low dielectric liquids.

Component	Amount(g)	Concentration
A or B	99	97~99wt%
TiO ₂	1	1wt%
surfactant	0~3	0~3wt%

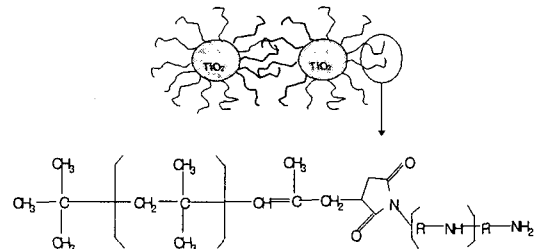


그림 1. Steric stabilization mechanism & Chemical structure of polybutene chain.

각각의 분산매에 계면활성제를 0.5wt%씩 증가시켜 첨가하였고, 첨가후에는 30분의 ultrasonification과 1시간 이상 stirring 하였다. 측정을 위해서 레이저가 scattering 될만큼의 농도로 희석하여 ζ-potential을 측정하였고, 측정결과를 바탕으로 상용분말인 Degussa의 P-25와 비교하여 특성을 비교하였다. 다음으로는 계면활성제로 사용되는 polybutene 체인과 TiO₂ 표면과의 최적의 흡착조건을 알아보기 위해 TiO₂를 pH1~11의 다양한 조건에서 건조시킨 분말에 대한 체인의 흡착정도를 ζ-potential을 이용해 간접비교해 보았다. TiOCl₂ 수용액 상태의 TiO₂를 NH₄OH를 이용해 pH를 조절하였으며 기존의 TiO₂ 분말제조 조건과 동일하게 필터링 후 건조시켰으며, 14시간이상 건조후 ζ-potential analyzer (OTSUKA Co, ELS-8000 electrophoretic light scattering)와 pH meter (METTLER TOLEDO Co, MP 220 pH meter)를 사용하여 측정하였다. 분산된 TiO₂는 시간이 지남에 따라 자체 비중으로 침전하게 된다. 이를 방지하기 위해서는 투명한 폴리머로 TiO₂의 표면을 코팅하는 공정이

필요하다. 비중이 1이하인 폴리머를 이용하여 TiO₂를 코팅해 보았다. 코팅된 TiO₂의 상태를 분산매에 직접 분산시켜 시간에 따른 침전여부를 확인하였고 좀더 정확한 결과값을 위해 FT-IR을 이용하여 표면의 상태를 확인해 보았다.

3. 실험결과 및 고찰

E-Paper의 백색안료로 쓰이는 TiO₂는 다음의 두 가지 조건을 만족해야만 한다. 첫째 microcapsule에 들어갈 수 있는 충분히 작은 크기의 백색 나노입자여야 한다. 이는 E-Paper로 제품구현시 TiO₂ 입자는 미세할수록 고해상도 달성이 가능하기 때문이다. 둘째 열적안정성이 좋고 굴절율이 높아야 한다. 굴절율이 높을 수록 고품질의 해상도를 제공할 수 있기 때문이다. 최근에 S.J. Kim 등은 TiCl₄로부터 제조된 TiOCl₂ 수용액을 단순히 100°C 이하에서의 단순가열/침전반응에 의한 결정체의 자발적인 균일 침전 반응을 일으키고 100~150°C에서 건조함으로써 약150m²/g 정도의 비표면적을 갖는 루틸상 TiO₂ 초미분체(HPPLT 분말)를 제조하는 새로운 방법을 발견하였다. HPPLT의 방법은 서두에 언급한 E-paper 백색안료의 조건을 모두 충족시키는 효과적인 TiO₂ 제조방법으로 이를 이용하여 TiO₂를 제조하였고 다음과 같은 결과를 얻었다.

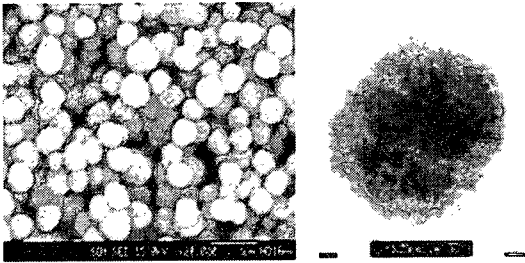


그림 2. SEM and TEM images of prepared TiO₂ powder.

즉, 입자의 형상은 그림2에서와 같이 일차입자가 침상형이며, 이차입자크기의 크기가 380nm 정도인 구 형태로서 비표면적이 190m²/g 이상인 루틸상의 TiO₂ 분말을 얻었다. 현재 레이저 프린터의 해상도의 경우 4800 dip가 가장 뛰어난 경우인데 이때 사용되는 토너의 카본블랙의 경우 입자의 크기가 500~600nm인 점을 고려할 때 380nm의 크기의 이차입자를 가지는 TiO₂의 경우 4800 dpi 이상의 높은 해상력을 구현할 수 있음을 간접적으로 알 수 있었

다. 또한 XRD측정 결과를 통해서도 루틸상의 TiO₂가 생성되었음을 알 수 있었다(그림 3).

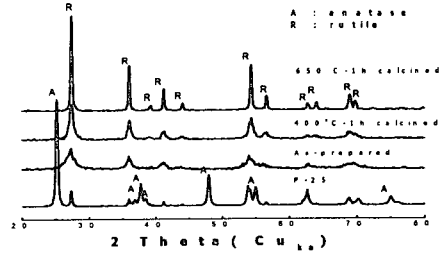


그림 3. XRD patterns for the TiO₂ powder by HPPLT, before and after the calcinations in air, and for the P-25 powder by Degussa Co.

HPPLT로 제조된 TiO₂를 유전율이 2.4(A)와 2.5(B)인 액체에 분산시킨 후 계면활성제를 0~3wt%로 첨가시킨 결과는 그림 4와 같다. 분산매로 유전율이 2.4와 2.5인 저유전율 물질을 사용한 이유는 전압인가시 분산매내의 나노입자의 전기영동성질을 극대화 할 수 있기 때문이다.

그림 4의 결과에서 알 수 있듯이 계면활성제를 액체 A에 1.0wt% 첨가시 ζ-potential 이 최대였다. 또한 상용분말인 P-25와 비교시 상대적으로 더 넓은 비표면적을 가지는 HPPLTed TiO₂의 분산특성이 더 좋음을 알 수 있다. 그 후 추가적으로 계면활성제를 계속 첨가시 C.M.C(Critical Micell Concentration)이상의 농도가 되어 선형적으로 ζ-potential이 감소함을 볼 수 있었다. 다음 실험으로는 TiO₂ 표면의 pH 변화에 따른 폴리머 체인의 흡착정도를 ζ-potential을 이용하여 간접적으로 비교해 보았다. 그림 5에서는 pH가 산성에서 염기성으로 변할 수록 ζ-potential이 선형적으로 감소함을 볼 수 있다. 이는 그림1의 체인 구조를 통해 설명 할 수 있다. Polybutene 체인의 경우 염기성의 몸통부분과 산성의 꼬리 부분으로 이루어져 있어, TiO₂의 표면이 산성일때는 체인의 흡착정도가 강하지만 염기성일때에는 체인의 흡착정도가 약해진다.⁸

따라서 흡착정도가 강할 때에는 성공적인 steric stabilization이 이루어져 ζ-potential이 높음을 알 수 있다. 하지만 TiO₂의 경우 입자 자체의 비중이 매우커 높은 ζ-potential에도 불구하고 시간이 흐름에 따라 침전현상이 발생한다. 따라서 비중이 낮은 폴리머를 표면에 코팅시키는 공정이 필요하다. 본 실험에서는 비중이 1이하인 투명성을 띠는 폴리머

를 이용하여 코팅하였다. 코팅후 분말을 건조하여 비중이 2 이하의 분산매에 첨가시 장시간 가라앉지

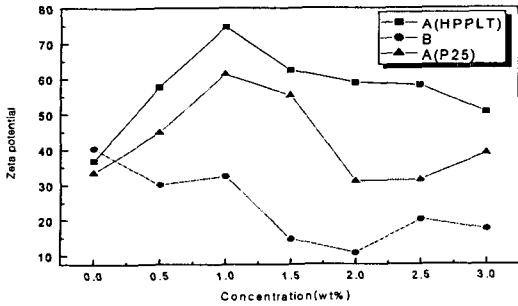


그림 4. Change in ζ -potential of TiO_2 powders in A and B at various concentration.

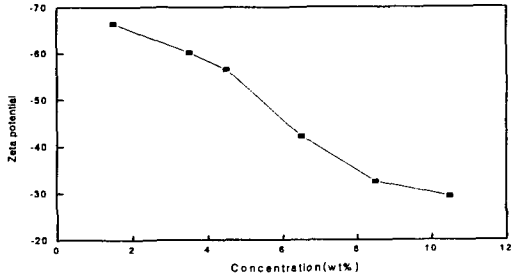


그림 5. Relationship between ζ -potential and pH condition of TiO_2 surface.

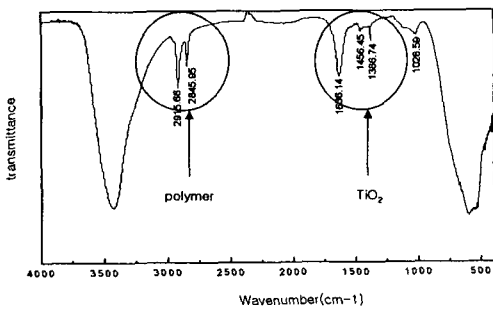


그림 6. FT-IR spectrum of TiO_2 coated with polymer.

않고 떠 있는 것을 확인할 수 있었고, 표면의 코팅 상태를 확인하기 위해 FT-IR을 측정하였다. FT-IR 측정시(그림 6) 코팅된 폴리머의 특성 피크와 TiO_2 의 특성 피크가 뚜렷이 나타나는 것을 볼 때 코팅이 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

4. 결론

본 실험에서는 유전율이 2.5인 액체를 분산매로 하여 1wt%의 계면활성제를 첨가했을 때 가장 우수한 분산 특성을 가짐을 알 수 있었다. 또 pH를 변화시켜 TiO_2 표면에 acidic site를 인위적으로 형성시켜 동일한 조건으로 계면활성제를 첨가시켰을 경우 계면활성제 체인의 특성에 따라 체인과 TiO_2 표면의 흡착력이 증가되어 분산특성이 향상됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 공동핵심기술개발사업, 과학재단의 목적기초연구사업(R01-2002-000-00338), 과학기술부의 나노핵심기반기술개발사업의 지원으로 수행되었음을 밝히며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] Pankove, J. I. Color Reflection Type Display Panel (Tech. Note No.535, RCA Lab., Princeton, NJ, 1962).
- [2] Ota, I., Honishi, J. & Yoshiyama, M. Electrophoretic image display panel. Proc. IEEE 61, 832-836(1973).
- [3] Sheridan, N. K. & Berkovitz, M. A. The gyricon—a twisting ball display. Pro. Soc. Information Display 18(3,4), 289-293(1977).
- [4] Dalisa, A. L. Electrophoretic display technology. IEEE trans. Electron Devices ED-24(7), 827-834(1977).
- [5] B. Comiskey, J. D. Albert, H. Yoshizawa, J. Jacoson. Nature, 394(1998).
- [6] SJ. Kim, SD. Park, YH. Jeong, S. Park, J. American Ceramic Society, 42-2(1999).
- [7] Comiskey, B., Albert, J. D. & Jacobson, J. Electrophoretic ink: a printable display material. In Digest of Tech. Papers 75-76 (1997).
- [8] Robert J. Pugh, Toshiaki Matsunaga, and Frederick M. Fowkes. Colloids and Surfaces, 7, 183-207(1983).