

## 전기영동형 전자종이를 위한 $TiO_2$ 나노분말의 분산 제어

김중희, 오효진, 이남희, 황중선\*, 김선재  
세종대학교 나노공학과  
전남도립남도대학 컴퓨터응용전기과\*

### A control dispersion of $TiO_2$ nano powder for electronic paper of electrophoresis

Jung-hee Kim, Hyo-jin Oh, Nam-hee Lee, Jong-sun Hwang\*, Sun-jae Kim  
Sejong University  
Jeonnam provincial college\*

**Abstract :** An electrophoretic display using  $TiO_2$  particles is the most promising candidate because it offers various advantages such as ink-on-paper appearance, good contrast ratio, wide viewing angle, image stability in the off-state and extremely low power consumption. The core technology of electrophoretic display is the dispersion controlling of  $TiO_2$  nano particles in nonaqueous solution. To prepare an ink for electronic paper using electrophoretic properties of  $TiO_2$  nano particles, cyclohexane with low dielectric constant and transparency, polyethylene for producing polymer coating layer which reduces apparent gravity of  $TiO_2$ , and  $TiO_2$  powders were mixed together by planetary-mill. The zeta-potential value of  $TiO_2$  particles in cyclohexane was measured about -40mV, but was measured over -110mV by dispersant attached to polyethylene-coated  $TiO_2$  surface. Prepared electronic ink was filled in cross patterned micro-wall with  $200\mu m$  in width and  $40\mu m$  in height on ITO glass designed by photolithography. The response time of electronic paper evaluated by mobility of  $TiO_2$  particle between micro-walls was measured 0.067sec, but the drift velocity from reflectance wave form during reverse turn of electronic ink was measured 0.07cm/sec.

**Key words :** electronic paper,  $TiO_2$ , electrophoresis, zeta-potential, dispersion

### 1. 서론

대량 정보의 필요성과 이동통신의 생활화와 같은 급속도로 진행되고 있는 정보사회의 변화는 새로운 개념의 정보 전달 매체를 요구하고 있다. 지금까지 사용해 왔던 종이로 만들어진 인쇄 매체의 장점인 우수한 명암비, 넓은 시야각, 저렴한 가격 등을 현대의 디스플레이 기술과 접목시킨 차세대 디스플레이 디바이스로 가장 주목을 받고 있는 것이 전자종이라고 할 수 있다.[1,2]

반사형 디스플레이의 일종인 전자종이는 종이와 비슷한 명암비와 시야각, 그리고 다른 디스플레이에 비해 낮은 구동전압으로도 디스플레이가 가능한 장점을 갖는다. 이러한 전자종이의 디스플레이 방법에는 크게 두 가지 형태로 구분할 수 있다. 첫째, 전기영동을 이용한 마이크로 캡슐형 전자종이와 둘째, 구형의 입자에 두 가지의 서로 다른 색 및 다른 극성을 띠는 안료를 칠하여 불의 회전을 이용한 트위스트 불형 전자종이가 있다. 입자의 전기영동을 이용한 마이크로 캡슐형은 해상도 및 응답속도 등에서 우수한 성능을 보여 가장 주목 받고 있으나, 캡슐 내에 있는 입자들의 응집 및 클러스터화에 따른 불량화소의 문제를 가지고 있다. 트위스트 불형 전자종이의 경우에는 불의 크기와 구동전압의 제어에 따른 중간계조를 표현하는 능력이 현저히 저하되는 문제점이 있다.[3-5]

무기입자의 전기영동 방식을 이용하는 전자종이 적용에 있어서 가장 중요한 요인은 전기를 인가하였을 경우 입자 이동에 따른 빠른 응답속도와 전장을 제거하였을 경우 입자 표면 전하에 의한 정전기적 잔상 즉 디스플레이된 입자

를 장시간 유지하는 것이다. 이를 해결하기 위해서는 입자 크기 및 용매내에서 입자의 이동을 제어하기 위한 분산성 향상이 필요하다.[4]

이에 본 실험에서는  $TiO_2$  나노 분말에 고분자를 코팅하여 전자잉크를 제조한 후 다양한 용매내에서의 최적 분산 조건을 도출하고, 포토리소그래피법으로 제조한 격벽내에 전자잉크를 주입하여 무기소재 나노입자를 이용한 전자종이 특성을 평가하고자 하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1. 전자종이용 E-ink 제조

전자종이용 E-ink의 제조를 위해 저온균일침전법으로 제조된  $TiO_2$  분말 1.46 g을 유전상수값이 2 ~ 2.5를 갖는 cyclohexane, toluene 그리고 tetrachloro-ethylene(TCE) 30 ml에 각각 첨가한 후 저유전율 용매속에서  $TiO_2$  분말의 분산도를 제타전위측정기(ELS-8000, Otsuka Co. Ltd)를 이용하여 측정하였다.[6]  $TiO_2$  입자의 겔보기 밀도 변화에 따른 분말 분산 특성을 평가하기 위하여 2 ~ 10 wt% PE (polyethylene: Aldrich Co.)를  $TiO_2$  표면에 코팅하였으며 이때,  $TiO_2$  표면의 고분자(PE)층 코팅은 고에너지 밀링의 일종인 planetary mill(Fritch Co., Ltd)을 사용하여 분말 분쇄와 동시에 불의 마찰과 충돌에 의한 고에너지로 고체상 PE가 용해되어  $TiO_2$  표면에서 재합성 되도록 하였다.

## 2.2. Micro-wall 제조

전자종이의 micro-wall 제작을 위해서 리소그래피 방법을 이용하여 thick PR(Photo Resistor) 패턴을 구현하였고 그 실험순서는 다음과 같다. 아세톤, 메탄올 DI water 순으로 세척한 ITO glass 위에 SU-8 100 (negative type) PR을 적당량 도포한 후 spin coater에서 1 step : 500 rpm (15 sec)과 2 step 3000 rpm (100 sec)로 각각 설정하여 고르게 PR을 도포하고 열충격을 최소화하기 위하여 핫플레이트에서 10 분 동안 65 °C를 유지한 후 연속적으로 온도를 상승시켜서 20 분 동안 95 °C를 유지하는 방식으로 소프트 베이킹 공정을 진행하였다. 이후, 리소그래피 기술을 이용하기 위하여 설계된 십자형의 패턴을 가지는 마스크를 감광 필름이 도포된 ITO glass 위에 장착하였다. 장착된 ITO glass 위에 UV 노출을 100 초 동안 실시하여 ITO 위에 격벽 형상으로 감광되게 하였다. 하드 베이킹을 위해서 65 °C에서 10 분간 유지한 후 95 °C의 온도로 연속적으로 상승시켜 10 분간 유지하였다. 다음으로 SU-8 현상액에 10 분간 침적시키고 이소프로필알콜 (IPA)을 이용하여 표면 세척 후 질소가스 분사를 하는 방식으로 현상을 실시하였다.

## 2.3. Ink의 test cell 적용

Photo-resistor(SU-8)를 사용한 Photo-lithography 기술을 이용하여 제조된 미세 격벽 (micro - wall) 구조의 test cell에 본 실험에서 제조된 잉크를 주입하여 전자종이 적용을 위한 전기영동 실험을 실시하였다. 사용된 test cell은 ITO glass에 크기가 200 $\mu$ m × 200 $\mu$ m × 40 $\mu$ m인 십자형 격벽 구조의 cell을 사용하였다. 인가된 전압은 30 ~ 100 V이며, 전압에 따른 전기영동 디스플레이 특성을 관찰하기 위해 carbon을 사용하여 흑백의 디스플레이 반전을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

다양한 용액내에서 TiO<sub>2</sub> 입자의 거동을 측정하여 각 용매에 따른 분말 분산특성의 기본 자료로 사용하기 위해 tetrachloroethylene(TCE), toluene, cyclo -hexane에 TiO<sub>2</sub> 분말을 혼합한 후 측정된 제타전위 결과를 그림 1에 나타내었다. 전자종이에 사용하는 용매는 극성을 띠지 않아 전압 인가시 용매와 전극 사이 또는 용매와 분말간의 반응이 발생하지 않도록 유전율이 낮아야 하며, 투명한 액체여서 입자의 영동에 따른 디스플레이 효과를 최대화 시킬 수 있어야 하고 밀도가 TiO<sub>2</sub> 분말의 밀도와 비슷하거나 같아 분산 안정성을 추구 할 수 있어야 한다.

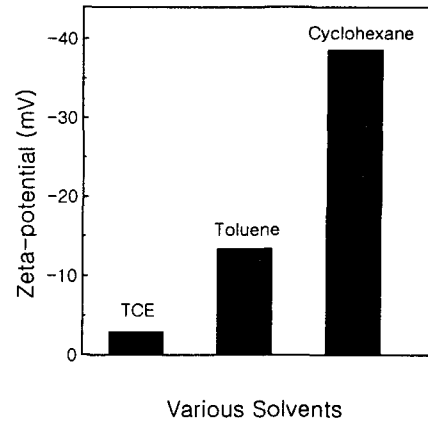


Fig. 1. Zeta-potential changes with various solvents.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 TCE(1.62 g/m<sup>3</sup>), toluene(1.66 g/m<sup>3</sup>) 보다 밀도가 비교적 낮은 cyclohexane(0.78 g/m<sup>3</sup>)을 이용하여 분산 시킨 경우 가장 높은 제타전위를 나타내었지만 cyclohexane의 경우 TiO<sub>2</sub> 분말과 용매 자체 밀도와 비중이 4.17 g/m<sup>3</sup>과 0.78 g/m<sup>3</sup>로 5배 이상의 무게차에 의한 입자들의 침전현상이 관찰되었다. 따라서 cyclohexane 내 입자의 침전을 방지하기 위하여 TiO<sub>2</sub> 표면에 비중이 비교적 가벼운 고분자 코팅층을 형성하여 전체적인 입자의 겉보기 밀도를 낮추고자 하였다. 이때 TiO<sub>2</sub> 표면의 고분자 (PE)층 코팅은 고에너지 밀링의 일종인 planetary mill을 사용하여 분말 분쇄와 동시에 불의 마찰과 충돌에 의한 고에너지로 고체상 PE가 용해되어 TiO<sub>2</sub> 표면에서 재합성 되도록 하였다. Fig. 2에 저유전용매인 cyclohexane에 TiO<sub>2</sub>, PE 그리고 분산제인 polybutene-succinimide(PBS)의 다양한 조합에 따른 제타전위 변화결과를 나타내었다.

순수한 TiO<sub>2</sub>를 cyclohexane에 혼합하여 5분간 초음파로 분산시킨 후 측정된 제타전위는 -40 mV로 Fig. 1의 측정 결과를 사용하였다. Cyclohexane에 PE만을 사용한 제타전위는 약한 '+' 전위를 갖는 것으로 측정되었다. 또한 planetary milling 방법으로 TiO<sub>2</sub> 분말에 PE를 코팅하여 측정된 제타전위는 순수한 TiO<sub>2</sub> 분말보다는 '+' 쪽으로 크게 이동하여 -5 mV 정도로 나타나는데, 이는 분말 표면에 코팅된 PE의 영향으로 TiO<sub>2</sub> 자체의 표면전하가 상쇄되었을 것으로 판단된다. 같은 방법으로 분산제 PBS를 TiO<sub>2</sub>와 PE에 각각 첨가하여 측정된 결과 평균 30 mV 이상의 제타전위가 증가됨을 확인하였다. 또한 TiO<sub>2</sub> 분말에 PE를 planetary mill을 이용하여 코팅한 후 PBS를 첨가한 분말의 전기영동결과는 -110 mV의 가장 우수한 제타전위를 나타내었다. 이는 TiO<sub>2</sub> 표면에 코팅된 PE가 분산제 흡착을 위한 anchoring group으로 작용하였기 때문으로 사료된다.

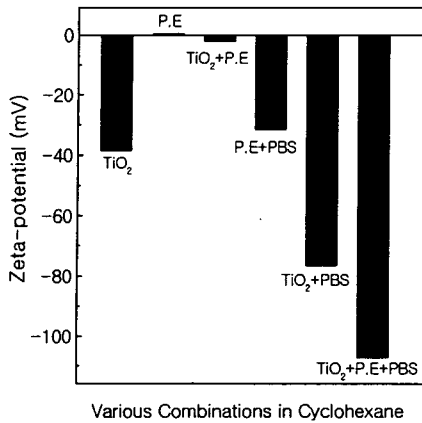


Fig. 2. Zeta potential changes with various combinations in cyclohexane.

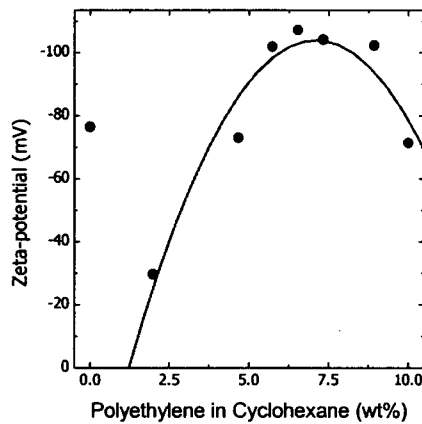


Fig. 3. Zeta potential changes with various polyethylene amounts in cyclohexane.

TiO<sub>2</sub> 분말과 각기 다른 첨가량의 PE를 cyclohexane에 함께 혼합한 후 밀링하여 PE 첨가량에 변화에 따른 제타전위를 Fig. 3에 나타내었다. PE가 코팅되지 않은 순수한 TiO<sub>2</sub> 분말의 제타전위는 약 80 mV로 비교적 크게 측정되었으나, 일정시간이 경과 후 용액내에 분말의 침전이 심하게 발생하였다. 용매인 cyclohexane에 대한 PE의 첨가량이 증가함에 따라 6.53 wt%에서 최대의 제타전위 값을 나타내다 첨가량을 더욱 증가시키면 제타전위가 오히려 감소하는 것이 관찰되었다. 이와 같은 결과는 TiO<sub>2</sub> 분말 표면에 형성되는 PE 코팅층이 어느 정도의 두께를 가지고 있어야 분산안정성이 향상되는 것을 알 수 있다. 그러나 PE 양이 많아지면 코팅된 입자가 커지면서 입자간 neck을 형성하여 분산성이 떨어지는 것으로 판단된다.

분산 제어된 전자종이용 잉크를 적용하기 위한 방법으로 photo-lithography 기술을 이용한 미세격벽(micro-wall)이 패턴된 test cell을 사용하였다. Fig. 4는 200 $\mu$ m  $\times$  200 $\mu$ m  $\times$  40 $\mu$ m인 십자형 격벽 구조를 갖는 cell을 관찰한 사진이다. 십자형의 구조를 사용한 것은 micro-capsule 사용시 발생하는 uniformity의 어려움, capsule의 크기 제어, capsule 형성시

생기는 트랩 등의 문제점을 방지하고자 한 것이다. 십자형 micro-wall을 사용한 전자종이는 micro-capsule을 사용한 전자종이에 비해 좀더 균일한 잉크 저장소가 될 수 있을 것으로 판단된다.

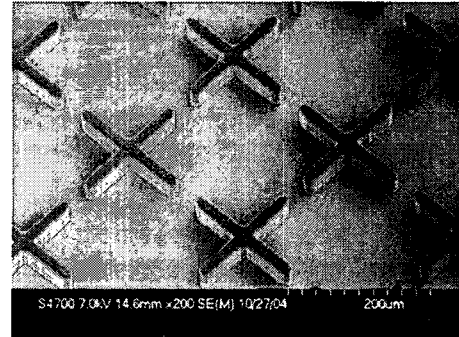


Fig. 4. SEM image for micro-wall by photo - lithography using mask patterns.

Fig. 4와 같은 격벽구조의 전기영동 테스트 셀을 이용하여 분산 제어된 잉크를 사용할 경우의 전기영동 반응속도를 제타전위 측정에 사용된 전압 및 mobility 등의 값으로 예측할 수 있다. Fig. 5는 cell의 높이에 따른 반응 시간을 계산하여 나타낸 것으로, 100  $\mu$ m 높이의 cell에서 약 400 ms, 40  $\mu$ m 높이의 cell에서 약 60 ms의 빠른 반응 속도를 갖는 전자종이 제조가 가능하다는 것을 알 수 있다.

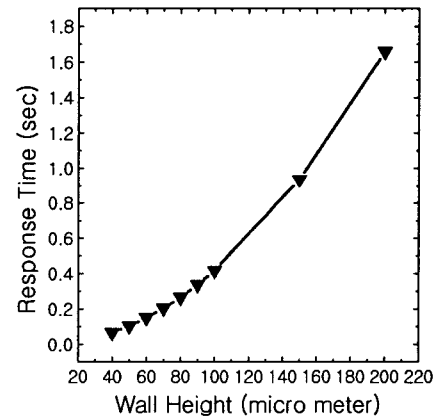


Fig. 5. Response Time changes with wall height.

#### 4. 결론

1. 전자종이 적용용 잉크 제조를 위해 저온균일침전법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 분말을 TCE, toluene, cyclohexane에 혼합하여 제타전위 측정결과 cyclohexane에 혼합된 분말의 경우 -80 mV의 높은 제타전위를 나타내었다.
2. Planetary mill에 의해 합성된 고분자가 코팅된 분말에 분산제인 PBS를 첨가하여 cyclohexane 내에서 측정된 제타전위는 -110 mV 이상의 높은 값을 나타내었다.
3. 용매인 cyclohexane에 대한 PE의 첨가량이 증가함에 따라 6.53 wt%에서 최대의 제타전위 값을 나타내었다.

4. SU-8 resistor를 이용한 photo-lithography 공정을 통해  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ 인 십자형 격벽 구조를 갖는 cell을 구현할 수 있었으며,  $100\ \mu\text{m}$  높이의 cell에서 약 400 ms,  $40\ \mu\text{m}$  높이의 cell에서 약 60 ms의 빠른 반응 속도를 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 공통핵심기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

### 참고문헌

- [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. Eletrophoretic 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] T.Pham. N. Sheridan, and R. Spague, "Electro - optical characteristics of the gyricon display", SID 02 Digest, p.119(2002)
- [5] Barrett Comiskey, J.D. Albert, Hidekazu Yoshizawa, and Jeseph Jacobson, "An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic display", Nature, 394, p.253(1999)
- [6] Sun-Jae KIM, Soon-Dong PARK, Yong Hwan JEONG, and Sung PARK, "Homogeneous Precipitation of  $\text{TiO}_2$  Ultrafine Powders from Aqueous  $\text{TiOCl}_2$  Solution", J. Am. Ceram. Soc. 82(4) 927-932(1999)