

Recent Advances in the Ink-Jet Printing Ceramic Tile Using Colorant Ceramic-ink

Jin-Ho Kim[†], Hyung-Goo Noh, Ung-Soo Kim, Woo-Suk Cho, Jung-Hoon Choi, and Yong-Ouk Lee*

Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), Incheon-si 467-843, Republic of Korea

*Taeyoung Ceramic Co. Ltd., Dangjin-gun 343-800, Republic of Korea

(Received October 7, 2013; Revised November 4, 2013; Accepted November 6, 2013)

고화도 발색세라믹잉크를 이용한 잉크젯프린팅 도자타일 연구동향

김진호[†] · 노형구 · 김응수 · 조우석 · 최정훈 · 이용욱*

한국세라믹기술원 이천분원

*(주)태영세라믹

(2013년 10월 7일 접수 ; 2013년 11월 4일 수정 ; 2013년 11월 6일 채택)

ABSTRACT

Over the past decade, the feasibility of using ink-jet printing for the decoration of porcelain tiles has been explored, and significant advances have been made regarding the technologies underlying printing system and materials. An ink-jet printing system for porcelain tiles has many advantages compared with a conventional printing system, including the following: (1) it is a digital process; (2) it uses non-contact printing; (3) it allows random image generation; (4) it is a highly efficient process (reduced production cost); (5) it offers massive and continuous production; and (6) it uses inorganic pigment colorants. For these reasons, ink-jet printing systems for porcelain tiles have been commercialized and are at present rapidly spreading to ceramics-leading countries such as Spain, Italy, China and Japan. We also developed a proprietary system involving a piezo-electric drop-on-demand method and an ink-circulation step. The resolution of this system is greater than 360 dpi after a heat treatment and the maximum printable width is 600 mm, even when setting the printing head unit with four digital colors (cyan, magenta, yellow, and black). In addition, we systematically developed ceramic colorant-containing inks and tile-printing technology applicable to our ink-jet printing system.

Key words: Ink-jet printing, Ceramic tile, Colorant ceramic ink, Digital color, Pigment

1. 서 론

지난 10여년간 잉크젯프린팅 시스템을 이용한 도자타일 개발에 관한 연구가 활발하게 이루어졌으며, 양산용 잉크젯프린팅 시스템과 그 운영체제 및 1000°C 이상의 고온에서 발색하는 나노세라믹잉크 분야는 상당한 기술적 진보가 이루어졌다.¹⁻⁴⁾ 이미, 도자타일 선진국인 유럽에서는 도자타일 산업 현장에서 양산용 잉크젯프린팅 시스템이 구축되어 다양한 디자인의 도자타일 제품이 판매되고 있으며, 중국과 우리나라를 포함한 여러 국가로 확대되고 있다. 2010년을 기준으로 도자타일 분야에서 잉크젯프린팅 설비 시장규모는 전통방식의 도자타일 설비 시장을 앞지르게 되었다.³⁾

최근 도자타일 시장에 대한 소비자의 요구는 짧은 제품주기, 디자인의 다양성, 우수한 품질과 낮은 제품가격

으로 요약할 수 있다. 특히, 소비자 구매패턴이 기능과 감성이 중요시되는 형태로 변화하면서 디지털기술을 활용한 도자타일 기술개발에 관한 요구가 커지게 되었다. 도자타일 분야에서 잉크젯프린팅 시스템을 적용할 경우 많은 장점을 가지게 된다. 첫 번째로 디지털 프로세스(Digital Process)라는 점이다. 타일 디자인이 디지털 파일로 전송되어 패턴화가 이루어지기 때문에 대량 생산체제하에서도 다양한 제품군을 생산할 수 있다. 기존 실크프린팅 공정과 비교시 다양한 컬러의 제품에 대하여 단일공정(One step) 제작이 가능하기 때문에 공정시간이 짧아지고, 디지털 4원색(Cyan Magenta, Yellow, black / 이하 CMYK로 표기) 세라믹잉크로 모든 컬러를 구현할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 두 번째, 친환경 공정이라는 점이다. 잉크젯프린팅 공정은 원하는 위치에 잉크를 토출하여 이미징하는 것으로 95% 이상의 잉크효율을 가지게 된다. 또한 네트워크 기반의 제조현장 구축이 가능하기 때문에 공정효율이 증가하고, 설비공간을 최소화할 수 있다. 세 번째 장점은 비접촉 방식 공정으로 다양한 소재의 활용이 가능하다는 점이다. 매우 작은 액적의 잉크 토출이 기반

[†]Corresponding author : Jin-Ho Kim

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

Tel : +82-31-645-1432 Fax : +82-31-645-1488

과 1 mm 정도의 이격을 두고 이루어지기 때문에 평평하지 않은 기판의 활용이 가능하며, 특히 도자타일 가장자리(Edge)까지 프린팅이 가능하여 추가 폴리싱 공정이 필요없다는 장점을 가지게 된다.

국내 도자타일 산업은 2000년대 초반부터 유럽의 선진 기술과 중국의 저가제품 전략에 고전하면서 국내시장의 약 60%를 외산제품에 내어주고 있는 실정이다.⁵⁾ 반면에 유럽 도자타일 산업은 중국의 가격경쟁력에 대하여 점유율은 낮아지는 상황이지만, 잉크젯프린팅 설비 및 소재분야에 대한 원천기술 확보를 기반으로 상당한 시장경쟁력을 확보하고 있다. 국내의 경우에도 최근 산업계와 연구소를 중심으로 잉크젯프린팅 도자타일 분야에 관한 연구가 진행 중이며, 잉크젯프린팅 시스템 국산화 및 디지털 4원색(CMYK)의 고화도 발색 나노세라믹잉크에 관한 원천기술 확보가 이루어지고 있다.^{6,7)} 본 연구에서는 고화도 발색 나노세라믹잉크를 적용한 잉크젯프린팅 도자타일에 관한 연구동향을 살펴보고자 한다.

2. 도자타일 양산용 잉크젯프린팅 시스템

Fig. 1은 잉크젯프린팅 시스템을 이용한 도자타일 제조 공정에 관한 개략도이다. 포토샵 작업으로 제작된 디자인 파일이 시스템 운영컴퓨터에 전송되고, 이송되는 타일 표면에 CMYK 4가지 디지털 컬러의 세라믹잉크 카트리지로 부터 이미지가 프린팅된 후 소성을 거치면서 도자타일 제작이 이루어진다. 프린팅 시스템 운영은 사무용 잉크젯프린팅 시스템과 유사하지만, 타일 이송방식의 연속식 양산공정과 소성과정이 추가된다. 도자타일용 잉크젯프린팅 시스템은 양산용 잉크젯프린터 개발 뿐만 아니라 1000°C 이상에서 열적안정성(thermal stability)과 유약안정성(glaze stability)을 갖는 고화도 발색세라믹 나노잉크가 필요하며, 소성 전후 컬러매칭을 위한 세라믹잉크 전용 Color

Management System(CMS) 개발도 필요하다. 그 외에 기판으로 사용되는 도자타일 특성에 따른 프린팅공정 기술 개발도 중요한 핵심기술이다. Fig. 2는 도자타일 양산용 잉크젯프린팅 시스템의 주요기술 이슈를 보여주고 있다.

고화도 발색 나노세라믹잉크를 사용한 도자타일 양산용 잉크젯프린터는 현재 10여개 미만의 업체가 제작하고 있으며, 유럽업체가 시장을 주도하고 있다. Fig. 3은 현재 출시되고 있는 양산용 도자타일 잉크젯프린터 모델을 보여주고 있다. 양산용 잉크젯프린터는 많은 헤드노즐을 필요로 하지만 빠른 생산속도를 갖기 위하여 single pass로 제작되어야 한다. 또한 프린팅 해상도는 360 dpi 이상(소성 후 기준), 프린팅 속도는 50 m/min 이상의 성능을 갖추고 있어야 한다.^{8,9)} 기존 실크프린팅 공정을 이용한 도자타일 표면 디자인 해상도가 70 dpi 이하임을 고려한다면 매우 높은 디자인 수준의 도자타일이 제작될 수 있다.

도자타일 양산용 잉크젯프린팅 시스템에서 중요한 기술이슈 중 하나는 컬러매칭시스템(CMS) 개발이다. CMS란 프린팅 작업 시 입력장비(예. 카메라, 스캐너)와 디스플레이장비(예. 모니터), 출력장비(예: 프린터) 사이에 발생하는 색역역간 차이를 보정하는 기술이다. 염료형 잉크를 사용하는 사무용 잉크젯프린터는 다양하고 높은 수준의 CMS가 구축되어 있지만, 고화도 발색 세라믹나노잉크에 대한 CMS 기술은 소성 전후의 컬러매칭이 포함되

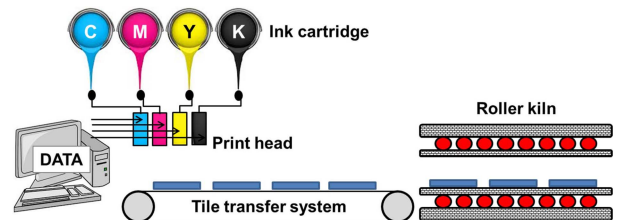


Fig. 1. Schematic diagram of ink-jet printing process for ceramic tiles.

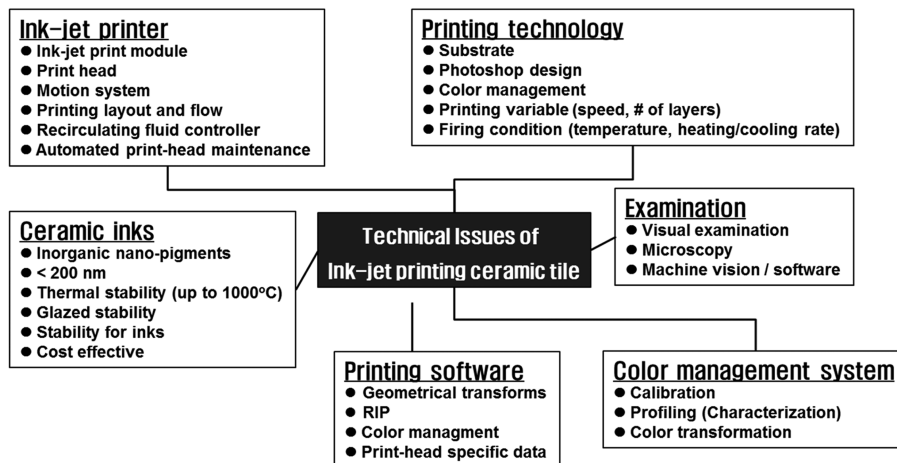


Fig. 2. Technical issues of ink-jet printing system for ceramic tiles.



Fig. 3. Commercialized ink-jet printing systems for ceramic tiles.

Table 1. Phenomena Possibly Occuring during Ink-Jet Printing, Related Ink Chemical and Physical Properties and Ink Requirements for Digital Decoration

Phenomenon	Ink property	Ink requirement
Nozzle clogging	Pigment particle size	Dia. < 200 nm
Pigment sedimentation	Zetal potential (electrostatic stabilization)	
Ink dripping		
Ink spreading over the nozzle	Surface tension	20-45 mN·m ⁻¹
Ink spreading over the tile		
Ink drop size and shape	Viscosity	4-40 mPa·s
Ink penetration into the tile		
Ink addressability	Density	1.1-1.5 g·cm ⁻³
Corrosion of nozzles	pH	5 < pH < 10
Pigment dissolution	Insolubility in organic media	Very low

기 때문에 더욱 높은 수준의 기술이 필요하고 현재 유럽의 잉크젯프린터 업체에서만 보유하고 있다. 특히 도자 타일 제품군과 공정은 업체 및 지역에 따라 다양하고, 또한 프린팅시스템 모델과 고화도 발색세라믹잉크 특성이 반영되어야 하기 때문에 CMS 기술개발은 매우 중요하다.^{10,11)}

잉크젯프린팅 시스템을 이용한 도자타일 제작에서 프린팅 공정기술 개발도 매우 중요하다. 양질의 도자타일을 제작하기 위해서는 사용하는 도판(substrate), 프린팅조건(노즐속도, Layer 수) 및 소성조건(온도, 속도)이 매우 중요하며, 각 제품과 업체별 특성에 따라 공정조건 개발이 이루어져야 한다.

3. 고온(1000°C) 발색 나노세라믹잉크 개발

1000°C 이상의 고온에서 발색하는 나노세라믹잉크는 도자타일 제작 잉크젯프린팅 공정에서 가장 중요한 핵심 기술이다. 도자타일 잉크젯프린팅 시장에서 무기안료(Inorganic pigments)를 이용한 발색제(Colorant) 분야는 μm 급 무기

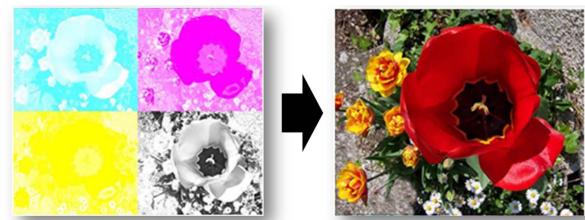


Fig. 4. Color management for ink-jet printing ceramic tiles.

안료에서 나노세라믹잉크로 패러다임 이동이 일어나고 있다. 현재 도자타일용 고화도 발색 나노세라믹잉크는 전 세계적으로 10여개 미만의 업체(Ferro, Esmaglass, Colorobbia, Zschimer-Schwarz 등)에서만 제작이 가능하다. 잉크젯프린팅에 사용되는 고화도 발색 나노세라믹잉크는 다음과 같은 조건을 만족시켜야 한다(Table 1).^{1,2,12-14)}

나노세라믹잉크에서 가장 중요한 요소는 고화도 발색 나노무기안료의 개발이다. 특히 나노무기안료는 1000°C 이상의 열적안정성과 유약안정성을 가지며, 분산안정성을 갖추어야 한다. 디지털프린팅 잉크는 디지털 4원색(CMYK)

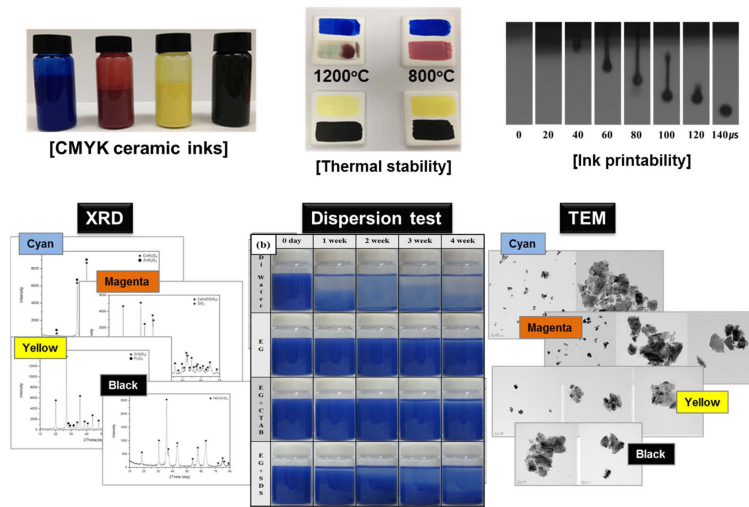


Fig. 5. CMYK ceramic inks for ink-jet printing ceramic tiles in KICET.

Table 2. Physical and chemical properties of CMYK ceramic inks in KICET

	Cyan	Magenta	Yellow	Black
Pigment	Mg-Ni-Al-O	Ca-Sn-Cr-Si-O	Zr-Si-Pr-O	Co-Fe-Cr-O
Particle size (nm)	< 150	< 120	< 140	< 130
Viscosity(mPa·s)	24	19	12	18
Surface tension (mN·m ⁻¹)	< 30	< 30	< 30	< 30
Thermal stability (< 1000°C)	○	○	△	○
Glaze stability	○	○	○	○

으로 구성되며, Fig. 4와 같이 4가지 컬러잉크의 프린팅을 통해서 수많은 컬러 구현이 가능해진다. 그러나, 현재 고화도 발색 나노세라믹잉크는 가격 및 기술개발 부족으로 Cyan은 Blue, Magenta는 Hot pink 컬러의 무기안료로 대체되고 있으며, Yellow와 Magenta 컬러의 나노세라믹잉크는 1000°C 이상에서 변색이 일어나는, 즉 열적불안정성을 보이고 있다.

도자타일 잉크젯프린팅용 나노세라믹잉크에 적용되는 나노무기안료는 저가격화와 친환경 특성을 만족해야 한다. 이를 위하여 고가의 원소적용을 배제 혹은 최소화 시켜야 하며, 규제물질인 납(Pb), 카드뮴(Cd), 6가크롬(Cr⁶⁺)이 제거된 발색무기안료 개발을 진행하고 있다. 또한 액상법을 이용하여 고기능성 나노세라믹잉크에 관한 연구가 보고되고 있지만,^{1,14)} 도자타일 산업에서의 가격경쟁력 확보를 위해서는 고상반응법으로 제조한 발색무기안료를 나노크기로 제어하는, 즉 Top-Down 방식의 개발 방식에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

용매내 입자형태인 나노세라믹잉크는 분산안정성 확보가 매우 중요하다. 특히 고화도 발색 나노세라믹잉크 판매에 있어서 최소 3개월 이상의 분산안정성이 보장되어야 하며, 따라서 첨가제 및 용매 선택이 매우 중요하다. 현재 판매되고 있는 고화도 발색 나노세라믹잉크는 모두

상대적으로 분산안정성 확보가 유리한 유기계 용매를 적용하고 있다. 그러나 최근에는 수용액 기반의 고화도 발색 나노세라믹잉크 개발도 진행되고 있다.³⁾

Table 2는 한국세라믹기술원에서 연구개발 중인 디지털 4원색(CMYK) 고화도 발색 나노세라믹잉크를 나타내고 있다. 고상반응법으로 μm 크기의 안료를 합성 후 분산제 첨가를 통한 수 시간의 Milling 공정을 통하여 200 nm 이하의 안료를 제조하였다. 발색안료의 입도에 따른 색상변화 및 결정상 변화에 대한 관찰 및 분석이 진행되었다. 에틸렌글리콜(Ethylene glycol) 유기용매를 사용하여 세라믹잉크를 제조하였으며, 점도, 표면장력, 분산안정성 및 프린팅 토출 특성이 평가되었다. 발색안료 및 나노세라믹잉크는 1300°C 까지의 열적안정성 및 3종의 유약안정성 평가를 통하여 도자타일 프린팅 적용가능성을 평가하였다(Fig. 5).

4. 잉크젯프린팅을 이용한 도자타일 제조

2012년 기준으로 국내에 도입된 도자타일 잉크젯프린터는 5대 미만이지만 시장점유율 확보를 위하여 향후 중견 도자타일 업체를 중심으로 더욱 많은 도자타일 잉크젯프린팅 시스템이 구축될 전망이다. 특히 중국의 경우



Company	STI Co. Ltd.
Colors	CMYK + W
Effective printing area	max. 600 x 600 mm
Substrate thickness	max. 50 mm
Head type	Drop-On-Demand Piezo type
Print-head	KM512MH KM512LH
Resolution	306-1440 dpi
Drop volume	14-42 pl
Note	Circulation btw. main ink tank and reservoir

Fig. 6. Multi-pass, laboratory ink-jet printing system for ceramic tiles in KICET.



(a)



(b)

Fig. 7. Ink-jet printing ceramic tiles manufactured in KICET.

2008년 대비 2010년에 도자타일 잉크젯프린팅 설비 시장이 2배 이상 증가하였다.³⁾ 따라서 제품군과 각 지역별 특징이 다양한 도자타일에 대한 잉크젯프린팅 시스템과 고화도 발색 나노세라믹잉크의 개발이 시급하다.

Fig. 6는 한국세라믹기술원과 (주)에스티아이가 공동개발한 도자타일용 잉크젯프린팅 설비를 보여주고 있다.

개발된 잉크젯프린팅 설비는 single pass가 아닌 multi pass 방식의 lab-tool 방식이며, 잉크젯프린팅 전문업체 (주)에스티아이가 공동개발로 2011년 제작되었다. 유효 프린팅 면적은 최대 600×600 mm, Drop-On-Demand 피에조 방식의 헤드를 사용한다. 프린팅 해상도는 최대 1440 dpi까지 제공하며, 소성 후 360 dpi 이상의 도자타일 제조가 가능하다.

국산화 잉크젯프린팅 설비의 도자타일 제작 가능성을 확인하기 위하여 도자타일 전문업체인 (주)태영세라믹에 실제공정을 적용하여 도자타일 제작을 진행하였다. (주)태영세라믹에서 사용하는 화장토와 Frit가 시유된 400×300 mm 크기의 타일도판에 프린팅을 한 후, (주)태영세라믹의 롤러하스킬른(Roller hearth kiln)에서 50분, 1150°C 조건에서 소성하였다. Fig. 7(a)는 Cyan 컬러 잉크를 이용한 잉크젯프린팅 도자타일이다. 기존 실크프린팅 공정 대비 매우 뛰어난 광택도와 선명도를 갖추며, 특히 가장자리(Edge)부까지 완벽하게 프린팅이 이루어지는 것을 확인할 수 있다. Fig. 7(b)는 동일한 도판과 공정을 이용하여 다양한 디자인으로 제작한 잉크젯프린팅 도자타일을 보여주고 있다. 다양한 컬러와 고선명 디자인의 도자타일을 빠르게 제작할 수 있었다. 그러나 Cyan 컬러의 유약불안정성으로 Blue 컬러로 사용되고, Yellow 컬러 잉크의 열적불안정성으로 소성 후 일부 컬러의 색도가 낮아지는 문제가 관찰되었다. 따라서 이를 해결하기 위해서는 1100°C 이상에서도 열적안정성을 갖는 고화도 발색 나노세라믹 잉크 개발 및 자체적인 CMS 개발이 매우 중요하다.

5. 결 론

도자타일용 잉크젯프린팅 시스템 분야는 이태리, 스페인, 독일을 중심으로 유럽이 원천기술을 확보하고 시장을 주도하고 있다. 최근 중국과 일본은 잉크젯프린팅 설비의 자체개발 및 고화도 발색 나노세라믹잉크 개발을 통하여

급성장하고 있는 도자타일 잉크젯프린팅 시장으로 진입을 시도하고 있다. 특히 도자산업과 건축산업 융합 및 도자산업과 문화산업의 융합을 통한 새로운 시장을 창출할 수 있기 때문에, 선진국들의 연구개발 투자가 활발해지고 있다. 국내의 경우 OA 및 디스플레이용 잉크젯프린팅 시스템과 도자안료 분야에 대한 높은 기술 수준을 바탕으로, 도자타일용 잉크젯프린팅 시스템 분야에 대한 연구개발이 진행되고 있다. 한국세라믹기술원에서는 도자타일용 잉크젯프린팅 시스템의 국산화 가능성을 확인하였고, 친환경·고화도 나노세라믹잉크 개발 및 CMS 개발을 진행하고 있다. 또한 나노세라믹잉크용 전사지 개발을 통하여 생활식기, 공예분야 등으로 적용분야를 확대할 수 있는 연구개발을 진행하고 있다. 국내 도자타일 업계에서도 시장 패러다임의 변화에 대응하기 위하여 도자타일 잉크젯프린팅 시스템 개발이 매우 중요하다는 것을 인식하고 있으며, 정부에서도 새로운 시장 창조를 위하여 해당분야에 대한 적극적인 연구개발 투자가 이루어져야 한다.

Acknowledgment

본 논문은 미래창조과학부산업통상자원부가 공동지원한 '나노융합2020사업'으로 지원된 연구결과입니다. [잉크젯프린팅 포셀린제품용 고화도 나노세라믹 발색잉크 제조]

REFERENCES

1. P. M. T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, and G. Baldi, "Colour Performance of Ceramic Nano-pigments," *Dyes Pigm.*, **80** 226-32 (2009).
2. D. Gardini, M. Dondi, A. L. Costa, F. Matteucci, M. Blosi, and C. Galassi, "Nano-sized Ceramics Inks for Drop-on-Demand Ink-jet Printing in Quadrichromy," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8** 1978-88 (2008).
3. O. Watanabe, T. Hibino, and M. Sakakibara, "Development of an Ink-jet Printing System for Ceramic Tile," *Qualicer 2012-XII Global Forum on Ceramic Tile*, 13-22 (2012).
4. I. Hutchings, "Ink-jet Printing for the Decoration of Ceramic Tiles: Technology and Opportunities," *Qualicer 2010-XI Global Forum on Ceramic Tile*, 1-17 (2010).
5. K. J. Lee, "Market Research Report of Ceramicware (*in Korean*)," pp. 3-48, Korea Ceramic & Tile Industry Cooperative, 2013.
6. J. H. Kim, B. R. Son, D. H. Yoon, K. T. Hwang, H. G. Noh, W. S. Cho, and U. S. Kim, "Characterization of Blue CoAl₂O₄ Nano-pigment Synthesized by Ultrasonic Hydrothermal Method," *Ceram. Int.*, **38** 5707-12 (2012).
7. B. R. Son, D. H. Yoon, K. S. Han, W. S. Cho, K. T. Hwang, and J. H. Kim, "Synthesis of (Ni, Mg)Al₂O₄ Ceramic Nano Pigment by a Polymerized Complex Method (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **50** [3] 195-200 (2013).
8. T. O'keeffe, B. Smith, and H. Lauridsen, "Making Sense of Inkjet Technology for Ceramic Tile Decoration," *Academic Handbooks-Edition 2011*, 36-47 (2011).
9. T. Phillips, "Inkjet Manufacturing Addressing Industrial Applications," 2011 XENNIA Technical Report, 1-33 (2011).
10. D. Y. Im, "Design and Implementation of an Effective Printing System for Actual Sized Image (*in Korean*)," pp. 24-60, Ph. D. Thesis, Chunbuk University, Jeonju, 2010.
11. K. S. Lee, "Influence of Type and Mixing Ratio of Pigments on Ink-jet Grade Printing Qualities (*in Korean*)," pp. 15-40, M.S. Thesis, Kangwon University, Chuncheon, 2001.
12. M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini, and C. Zanelli, "Ceramic Pigments for Digital Decoration Inks: an Overview," *Qualicer 2012-XII Global Forum on Ceramic Tile*, 1-12 (2012).
13. P. S. R. Krishna Prasad, A. Venumadhav Reddy, P. K. Rajesh, P. Ponnambalam, and K. Prakasan, "Studies of Rheology of Ceramic Inks and Spread of Ink Droplets for Direct Ceramic Inkjet Printing," *J. Mater. Process. Technol.*, **176** 222-29 (2006).
14. D. Gardini, F. Matteucci, M. Blosi, A. L. Costa, M. Dondi, C. Galassi, M. Raimondo, G. Baldi, and E. Cinotti, "Chemico-physical Properties of Nano-sized Ceramic Inks for Ink-jet Printing," *Qualicer 2006-IX Global Forum on Ceramic Tile*, 397-408 (2006).