

전자종이용 티타니아 나노입자의 합성 및 물성 평가

Synthesis and Characterization of Physical Properties of Titania Nanoparticle for Electronic Paper

홍성제¹, 한정인^{1,a}

(Sung-Jei Hong¹ and Jeong-In Han^{1,a})

Abstract

In this paper, synthetic conditions of titania nanoparticle was investigated to enhance its uniformity of the particle size as a child particle on organic mother particle of liquid powder type electronic paper. The physical properties are very important to improve the uniformity of electrical charging properties. Concentration of titania raw material ($C_9H_{19}NO_4Ti$) in the ethanol solvent, pH, and concentration of the solution in the D.I. water were selected as parameters. As a result, ultrafine and well crystallized titania nanoparticle with good uniformity could be synthesized as the concentration of the $C_9H_{19}NO_4Ti$ in the ethanol solvent, pH of the solution, and the amount of the D.I. water were increased. Using the optimized conditions, the titania nanoparticle with uniformly ultrafine size of 10 nm could be synthesized.

Key Words : Electronic paper, Titania, Nanoparticle, Synthesis, Ultrafine

1. 서론

최근 휴대하기 편한 디스플레이의 요구가 증가함에 따라 가볍고 종이처럼 들들 말아서 휴대할 수 있는 전자종이가 주목받고 있다[1-4]. 전자 종이는 전하를 띤 입자들이 외부로부터 인가되는 전압에 따라 제어되어 정보를 표시하는 역할을 한다. 전자 종이는 입자 회전형, 전기 영동형, micro-cup 및 liquid powder(QR-LPD) 등으로 나뉜다[5]. 그 중 liquid powder 형 전자종이가 응답속도를 높일 수 있다고 보고되어 관심을 받고 있다[6]. Liquid powder 입자의 구조는 수 μm 크기의 고분자 모(母)입자와 모입자 표면에 부착되는 자(子)입자, 그리고 그 위에 붙는 대전(帶電) 성분으로 구성된다.

전자종이에서 우수한 정보 표시 특성을 나타내기 위해선 입자의 대전성(帶電性) 및 균일성이 중요하다. 이 중 균일성에 중요한 영향을 미치는 요인 중 하나인 자입자의 입도와 결정성의 균일성이 중요하다. 즉, 대전 성분의 성능 및 균일성이 향상되기 위해선 이 성분이 붙는 자입자가 모입자 위에 균일하게 분포되어야 한다. 이를 위해선 입자의 입도가 매우 미세하고 균일해야 하는데, 이를 위해 티타니아 나노 입자가 주목받고 있다[7]. 즉 입도가 나노급으로 작아질수록 모입자에 조밀하고 균일하게 대전 성분이 부착될 수 있다. 또한 티타니아의 결정성이 향상될수록 대전 성분이 균일하게 분포할 수 있기 때문에 결정을 균일하게 제어하는 것도 중요하다. 이와 같이 전자 종이용 티타니아 나노 입자는 미세하면서 균일한 입도와 결정성이 요구되는데, 이러한 특성들은 합성 조건에 따라 영향을 받을 수 있으므로 합성 조건을 최적화하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 티타니아 나노 입자의 합성 조건에 따른 입도 및 결정의 영향을 관찰하였고, 이로써 티타니아 나노 입자의 물성을 향상하기 위한 연구를 하고자 하였다.

1. 전자부품연구원 디스플레이연구센터
(경기도 성남시 분당구 야탑동 68)

a. Corresponding Author : hanji@keti.re.kr

접수일자 : 2005. 6. 27

1차 심사 : 2005. 7. 15

2차 심사 : 2005. 8. 9

심사완료 : 2005. 9. 5

2. 실험

티타니아 나노 입자를 합성하기 위한 원료 물질로서 Tetra Titanium (IV) (triethanolaminate) isopropoxide ($C_9H_{19}NO_4Ti$)를 사용하였다. 이를 녹이기 위한 용매로는 에탄올을 사용하였다. 최적의 물성을 가진 티타니아 나노 입자를 얻기 위해선 반응 속도를 제어하는 것이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 반응속도를 제어하는 합성 조건으로 유기물 용액, 즉 원료물질이 에탄올 용매에 녹은 농도, 용액의 수소 이온 농도인 pH 및 D.I. water 내에 혼합된 유기물 용액의 농도 등을 변수로 선택하였다. 에탄올에 녹은 원료 물질의 경우 유기물 농도를 최적화하기 위해 에탄올에 각각 5, 10, 20, 30 wt%의 농도로 용해하였다. 또한 수소 이온 농도를 제어하기 위해 유기물 용액에 염산 또는 암모니아수를 이용하여 용액의 pH를 2, 4 및 7로 각각 제어하여 입자가 석출되는 속도를 제어하여 영향을 관찰하였다. 그 후 적절한 pH로 제어된 유기물 용액을 D.I. water에 각각 1, 15 및 40 wt%의 농도로 혼합 후 물성을 관찰하였다. 각 조건으로 합성된 티타니아 나노 입자는 400 °C에서 열처리되었고, 이로써 각 합성 조건이 물성에 미치는 영향을 관찰하였다. 합성된 입자의 물성은 X-선 회절 스펙트럼을 이용하여 입도와 결정성을 분석하였다. 입도의 경우 Scherrer 공식에 의거하여 산출하였다. 최적화된 물성의 입자 및 이를 고분자 모입자에 코팅한 상태를 고분해능 투과전자현미경으로 관찰하여 입도 및 균일성을 확인하였다. 그 후 최적화된 입자를 모(母)입자인 고분자 입자 위에 코팅하여 투과전자현미경으로 관찰, 자(子)입자로서의 티타니아 나노 입자가 균일하게 코팅되는지 여부를 살펴봄으로써 liquid powder 형 전자종이에 적용 가능성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

유기용매의 농도가 결정상에 미치는 영향을 관찰하기 위해 에탄올에 티타니아 원료물질을 5, 10, 20, 30 wt%로 각각 용해하여 합성, 400 °C에서 열처리한 후 분석한 각각의 결정상을 그림 1에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 주요 회절 피크가 (101), (200), (004) 인 anatase 구조임을 알 수 있다. 특히 모두 (101) 방향으로 입자 결정이 성장되어 있어 이 방향으로의 성장률이 클수록 결정성이 좋은 것으로 볼 수 있다.

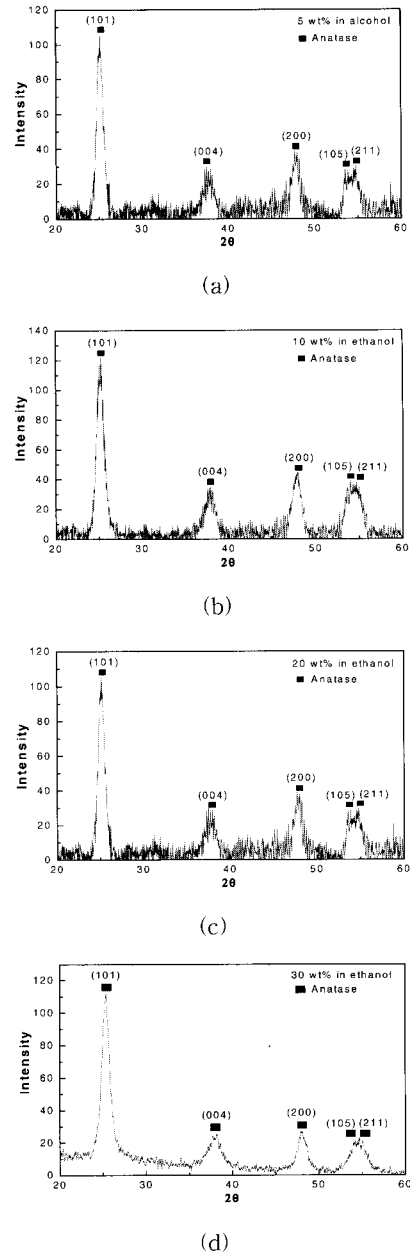


그림 1. 용매 농도에 따른 티타니아 나노 분말의 X-선 회절 피크 (a) 5 wt% in ethanol (b) 10 wt% in ethanol (c) 20 wt% in ethanol (d) 30 wt% in ethanol.

Fig. 1. X-ray diffraction peak of titania nanoparticle according to concentration of solvent (a) 5 wt% in ethanol (b) 10 wt% in ethanol (c) 20 wt% in ethanol (d) 30 wt% in ethanol.

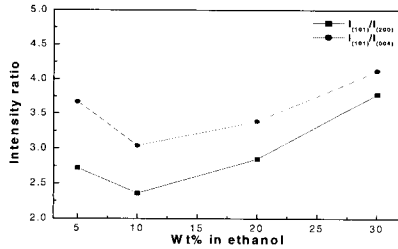


그림 2. 용매내 원료물질농도에 따른 결정성 변화.
Fig. 2. Change of crystallinity according to concentration of raw material in solvent.

따라서 이러한 결정성 차이를 보기 위해 주요 피크인 (101) 피크의 강도(intensity)를 2차 피크인 (200) 피크와 3차 피크인 (004) 피크의 강도로 각각 나누어 이 값을 $I_{(101)}/I_{(200)}$ 및 $I_{(101)}/I_{(004)}$ 로 각각 정의하고, 이를 이용하여 에탄올 농도에 따른 각 시편의 결정성을 비교하였다. 그 결과 그림 2에서 보는 것과 같이 용매 내 원료물질의 농도에 결정성이 영향을 받음을 알 수 있다. 농도가 5 wt%인 경우 $I_{(101)}/I_{(200)}$ 및 $I_{(101)}/I_{(004)}$ 값은 각각 2.72 및 3.67이고, 10 wt%로 농도가 증가할 경우 그 값은 2.36 및 3.04로 각각 감소한다. 그러나 용액의 농도를 20 wt%로 증가시킬 경우 값은 다시 2.85 및 3.39로 증가하고, 30 wt%로 증가시킬 경우 3.78 및 4.12로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 용액 내에서의 티타늄 이온의 농도와 관련이 있는 것으로 보인다. 즉, 용액내에서 티타늄 이온의 농도가 낮을 경우 핵생성보다 성장이 반응을 지배, 결정 입자가 성장하면서 결정성이 올라가는 것으로 추정된다. 그러나 농도가 10 wt%에서 30 wt%로 높아지는 구간에선 다시 결정성이 증가하여 일정 농도 이상에선 입도를 미세하게 유지하면서 결정성을 향상시킬 수 있을 것으로 추정된다. 이렇게 추정되는 반응 현상을 적용하면 농도가 증가할수록 입자의 크기가 작아질 것으로 추정되며, 따라서 Scherrer 공식 $D = 0.9 \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$ 을 이용하여 입자의 크기를 계산하였다. 여기서 D , λ , β 및 θ 는 각각 입자의 평균 크기, X-선 소스의 파장, 반지름 및 Bragg 회절각을 나타낸다. 그 결과 그림 3에서 보는 것과 같이 5 wt% 일때는 입자의 크기가 20 nm 이나, 원료물질의 농도가 증가함에 따라 입자의 크기가 작아져서 30 wt%일때 약 12 nm

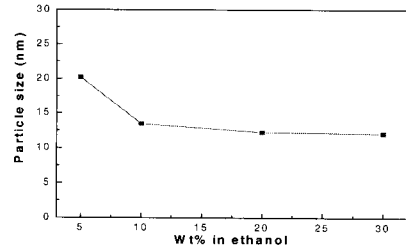
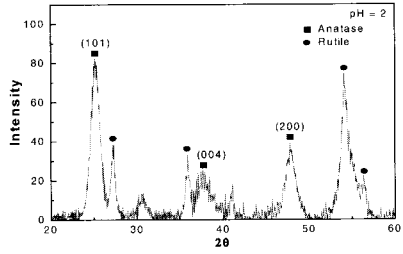


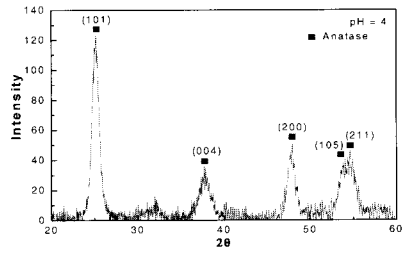
그림 3. 용매내 원료물질농도에 따른 입도 변화.
Fig. 3. Change of particle size according to concentration of raw material in solvent.

로 형성되는 것을 볼 수 있다. 이는 앞서 추정된 반응 현상과 일치하는 것으로 보다 이로써 원료물질 농도가 일정 수준이 되어 함을 알 수 있다.

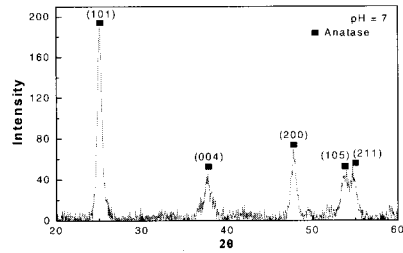
따라서 에탄올 용매에 20 wt% 원료 물질을 용해한후 염산 또는 암모니아수를 이용하여 용액의 pH를 제어하면서 영향을 관찰하였다. 그 결과 그림 4에서 보는 것과 같이 pH가 2일 경우 anatase 상 외에 rutile 상 및 brookite 상의 티타나이가 관찰되었다. 그러나 pH가 4 이상으로 증가할 경우 rutile 상은 제거되고 brookite 상의 peak 상대 강도도 감소하였으며 상대적으로 높은 anatase 상 peak가 관찰되었다. 이는 수소 이온의 농도에 의한 반응의 변화와 관계되는 것으로 추정된다[8]. 즉, pH가 낮을수록 수소 이온 농도가 증가하면서 이것이 치환 반응에 영향을 미쳐 티타니아 결정이 anatase에서 rutile 상으로 변태되는 것으로 보인다. 그러나 pH를 증가시킴으로써 수소 이온 농도를 낮추고 이로써 rutile 상의 석출을 억제한 것으로 추정된다. 또한 brookite 상의 경우 pH와 밀접한 관계가 있는 것으로 보여진다. 문헌에 따르면 brookite 상은 pH가 낮을수록 산(acid)에 의해 형성이 촉진되는 것으로 보고된다[9]. 그러나 pH가 중성으로 접근할수록 brookite 상의 생성 속도가 빠르게 감소하면서 brookite 상이 거의 관찰되지 않는다고 보고된다. 이는 그림 7(c)의 결과와도 일치한다. 즉, pH를 7로 제어한 경우 brookite 상은 관찰되지 않았다. 또한 수소 이온의 농도를 낮추어 반응 속도가 낮아질 것으로 보이는데 이 경우 결정성이 향상되면서 입자의 크기도 증가할 것으로 추정되었다.



(a)



(b)



(c)

그림 4. 용액의 pH에 따른 티타니아 나노 분말의 X-선 회절 피크 (a) pH = 2 (b) pH = 4 (c) pH = 7.

Fig. 4. X-ray diffraction peak of titania nanoparticle according to pH of solution (a) pH = 2 (b) pH = 4 (c) pH = 7.

따라서 앞서 용액 농도의 경우와 마찬가지로 X-선 회절 패턴으로부터 $I_{(101)}/I_{(200)}$ 및 $I_{(101)}/I_{(004)}$, 그리고 Scherrer 공식을 이용하여 결정성 및 입자의 크기를 비교하였다. 그 결과 그림 5와 그림 6에 나타낸 것과 같이 pH가 증가함에 따라 티타니아 입자의 결정성이 향상되고 입자의 크기도 증가하는 것을 알 수 있다. 결정성의 경우 그림 5에서와 같이 pH가 2인 경우 $I_{(101)}/I_{(200)}$ 및 $I_{(101)}/I_{(004)}$ 값은 각각 2.11 및 3.29이고, pH가 4로 증가할 경우 그

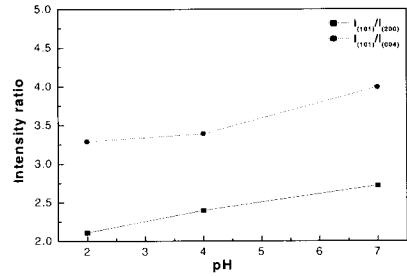


그림 5. 용액의 pH에 따른 결정성 변화.

Fig. 5. Change of crystallinity according to pH of solution.

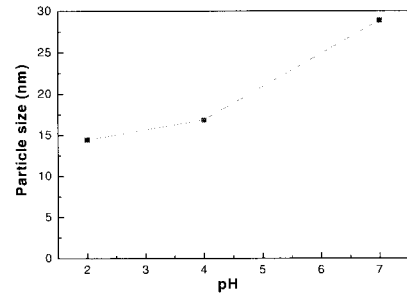
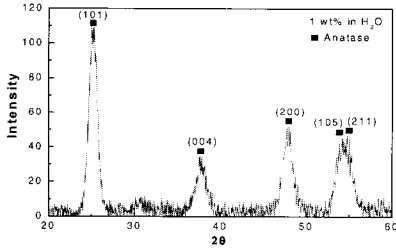


그림 6. 용액의 pH에 따른 입도 변화.

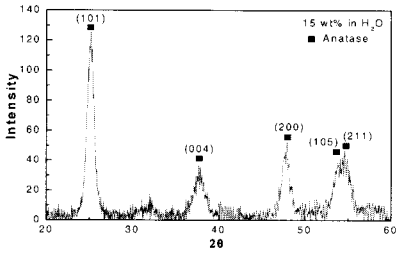
Fig. 6. Change of particle size according to pH of solution.

값은 2.40 및 3.39로 각각 증가하였다. 또한 pH가 7로 증가한 경우 그 값은 2.72 및 3.99로 더욱 증가한 것을 볼 수 있다. 또한 입자 크기의 경우도 그림 6에서와 같이 pH가 2인 경우 입자 크기는 14 nm로 산출되었고, pH가 4 및 7로 증가하면서 입자의 크기도 17 nm 및 28 nm로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 pH 증가에 의해 수소 이온의 농도가 감소할 때 발생할 것으로 추정된 현상이 일어난 것으로, pH 증가에 의해 반응 속도를 낮출수록 결정성이 우수한 티타니아 나노 입자를 구현할 수 있음을 알 수 있다. 다만 입도가 함께 조대해지므로 이를 억제할 수 있는 조건을 찾아야 한다.

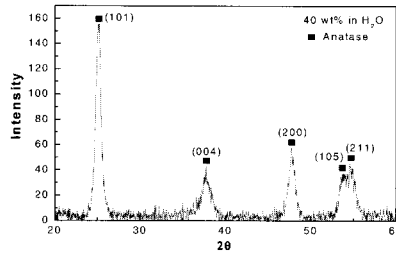
따라서 pH를 7로 유지하면서 반응속도를 제어할 수 있도록 D.I. water에 제조된 용액을 첨가하였다. H₂O 성분은 ethanol과 같은 유기 성분과 용해되지 않으면서 티타늄 이온 분포를 더욱 넓힐 수 있어 반응 속도를 낮추어 결정성을 높이면서도



(a)



(b)



(c)

그림 7. D. I. water 내 용액의 농도에 티타니아 나노 분말의 X-선 회절 피크 (a) 1 wt% in H₂O (b) 15 wt% in H₂O (c) 40 wt% in H₂O.

Fig. 7. X-ray diffraction peak of titania nanoparticle according to concentration of solution in D.I. water (a) 1 wt% in H₂O (b) 15 wt% in H₂O (c) 40 wt% in H₂O.

입자의 크기를 낮출 수 있는 장점을 가지고 있다. 따라서 제조된 용액을 D.I. water에 1 wt%, 15 wt% 및 40 wt%로 농도를 달리하면서 각각 첨가하여 합성, 400 °C로 열처리 후 X 선 회절 패턴을 분석하였다. 그 결과 그림 7에 나타난 것과 같이

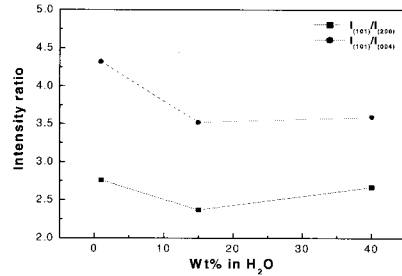


그림 8. D.I. water 내 용액 농도에 따른 결정성 변화.

Fig. 8. Change of crystallinity according to concentration of solution in D.I. water.

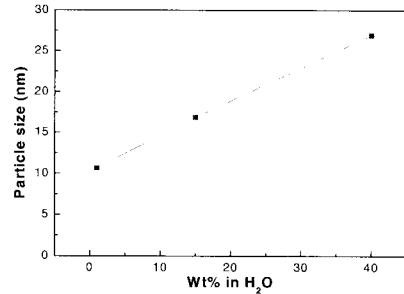
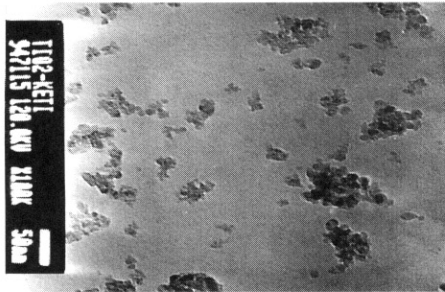


그림 9. D.I. water 내 용액 농도에 따른 입도 변화.

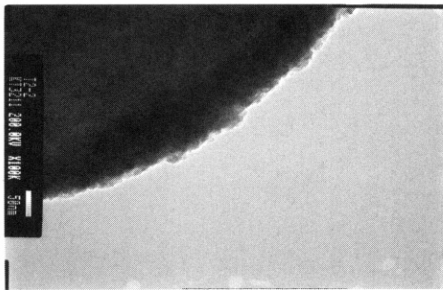
Fig. 9. Change of particle size according to concentration of solution in D.I. water.

anatase 결정상의 티타니아 입자가 합성되었음을 알 수 있다. 특히 D.I. water의 양이 가장 많이 들어간 1 wt%의 경우 반치폭이 넓으면서도 결정상도 잘 성장되어 있음을 알 수 있다.

따라서 D.I. water 내의 용액 농도에 따른 영향을 살펴보기 위해 앞의 경우와 마찬가지로 X-선 회절 패턴으로부터 $I_{(101)}/I_{(200)}$ 및 $I_{(101)}/I_{(004)}$, 그리고 Scherrer 공식을 이용하여 결정성 및 입자의 크기를 비교하였다. 그 결과 그림 8과 그림 9에 나타난 것과 같이 D.I. water의 양이 많아짐에 따라 티타니아 입자의 결정성이 높아지고, 또한 입자의 크기는 감소하는 것을 알 수 있다. 결정성의 경우 그림 8에서와 같이 D.I. water 내 용액의 농도가 40 wt% 인 경우 $I_{(101)}/I_{(200)}$ 및 $I_{(101)}/I_{(004)}$ 값은 각각 2.67 및 3.59이고, 용액의 농도가 15 wt%로 감소할 경우 그 값은 2.37 및 3.52로 큰 변화를 보이지 않



(a)



(b)

그림 10. 제조 및 고분자 입자 위에 코팅된 티타니아 나노 입자의 HRTEM 관찰 (a) 제조된 (b) 고분자 입자 위에 코팅된.

Fig. 10. HRTEM observation of titania nanoparticle synthesized and coated onto organic ball (a) as synthesized (b) coated onto the organic ball.

았다. 그러나 D.I. water 내 용액의 농도가 1 wt%로 감소한 경우 그 값은 2.76 및 4.32로 증가한 것을 볼 수 있다. 또한 입자 크기의 경우도 그림 9에서와 같이 D.I. water 내 용액의 농도가 40 wt%인 경우 입자 크기는 27 nm로 산출되었고, D.I. water 내 용액의 농도가 15 wt% 및 1 wt%로 감소하면서 입자의 크기는 17 nm 및 10 nm로 입자의 성장이 억제된 것을 볼 수 있다. 이는 앞서 추정된 것과 같이 D.I. water의 양이 증가하면서 티타늄이온간 거리를 벌려놓아 합성시 양호한 결정성을 유지하면서 더욱 미세한 입자가를 합성된 것으로 추정된다.

따라서 이와 같이 최적화된 조건으로 합성한 티타니아 나노 입자의 입도 분포를 고분해능 전자현미경을 이용하여 관찰하였고, 이를 이용하여 직경 3 μm 의 고분자 모입자 위에 자입자로서 티타니아

나노 입자를 코팅하였다. 그 결과 그림 10에서와 같이 미세하고 균일한 티타니아 입자가 제조되고, 이것이 고분자 모입자 위에 균일하게 코팅된 것을 볼 수 있다. 제조된 입자 크기는 평균 10 nm이고 분포도 균일하게 되어 있음을 알 수 있다. 사진 촬영중 약간의 뭉침이 발견되었으나 이는 코팅시 제어를 통해 균일하게 분산, 코팅할 수 있었다. 이로써 본 연구에서는 전자종이용 자입자로서 요구되는 물성인 입자의 입도가 매우 미세하고 균일한 티타니아 나노 입자를 제조하는 조건을 확립할 수 있었다. 다만 본 연구에서 초미세 나노 크기의 입도를 얻기 위해 저온 공정으로 형성된 anatase 결정상은 입도를 유지하면서 열적 및 화학적으로 더욱 안정한 rutile 상으로 균일하게 형성하기 위해서 더욱 연구가 진행되어야 할 것으로 보인다.

4. 결론

본 연구에서는 전자종이용 표시 입자의 대전성(帶電性) 및 균일성에 중요성을 미치는 요인 중 하나인 자입자의 입도를 미세하게 유지하면서 균일성과 결정성에 향상시킬 수 있는 제조 조건을 연구하였다. 이를 위해 용액의 ethanol 양과 pH, 그리고 D.I. water의 양을 변화시키면서 입자의 입도와 결정성을 관찰하였다. 그 결과 ethanol 내에 티타니아 원료 물질을 증가시킬수록, pH를 높일수록, 그리고 D.I. water의 양을 높일수록 티타니아 입자가 미세하고 균일하게 제조되었고 결정성도 매우 양호하여 평균 입자의 크기가 10 nm 이면서 매우 균일한 분포와 양호한 결정성을 가진 우수한 물성의 티타니아 입자를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-01-02) 지원으로 수행되었음

참고 문헌

- [1] 한정인, 김영훈, "Microparticle 기반의 e-paper 기술 개발", 전기전자재료학회지, 15권, 9호, p. 37, 2002.
- [2] K. Amundson, J. Ewing, P. Kazlas, R. McCarthy, J. D. Albert, R. Zehner, P. Drzaic,

- J. Rogers, Z. Bao, and K. Baldwin, "Flexible, active matrix display constructed using a microencapsulated electrophoretic material and on organic-semiconductor-based backplane", SID 01 DIGEST, p. 160, 2001.
- [3] S. J. Hong, C. J. Lee, D. G. Moon, W. K. Kim, and J. I. Han, "Fabrication of novel thin film diode with multi-step anodic oxidation and post heat-treatment", Trans. EEM, Vol. 3, No. 4, p. 27, 2002.
- [4] C. J. Lee, S. J. Hong, W. K. Kim, and J. I. Han, "TFD device with symmetrical structure of flexible electrode subject to flexible substrate", Trans. EEM, Vol. 3, No. 4, p. 32, 2002.
- [5] 이남희, 김중희, 오효진, 홍완식, 안진호, 김선재, "Particle 기반의 전기영동형 E-paper", 전기전자재료학회지, 18권, 5호, p. 7, 2005.
- [6] R. Hattori, S. Yamada, Y. Masuda and N. Nihei, "Novel type of bistable reflective display using quick response liquid powder", SID 03 DIGEST, p. 846, 2003.
- [7] 정재훈, 문정오, 문병기, 손세모, 정수태, "광화학 반응에 의한 TiO_2 나노입자 형성 및 광학 특성(I)", 전기전자재료학회논문지, 16권, 2호, p. 125, 2003.
- [8] T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, "Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by gel-sol method", J. Colloid and Interface Science, Vol. 252, p. 339, 2002.
- [9] Y. Li, N. H. Lee, D. S. Hwang, J. S. Song, E. G. Lee, and S. J. Kim, "Synthesis and characterization of nano titania powder with high photoactivity for gas-phase photo-oxidation of benzene from $TiOCl_2$ aqueous solution at low temperature", Langmuir, Vol. 20, No. 25, p. 10838, 2004.