한국전기전자재료학회 2004년도 춘계학술대회 논문집

# 산성 Colloidal Silica와 TMOS/MTMS를 이용한 졸합성

강동필, 박효열, 안명상, 명인혜, 이태희, 이태주
한국전기연구원

# Synthesis of Sol using acid Colloidal Silica and TMOS/MTMS

Dong-Pil Kang, Hoy-Yul Park, Myeong-Sang Ahn, In-Hye Myung, Tae-Hui Lee and Tae-Ju Lee
Korea Electrotechnology Research Institute

**Abstract**

산성 colloidal silica(CS) 1034A, HSA와 TMOS, MTMS 실란 간의 졸겔반응조건이 코팅도막의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 1034A CS계에 대해서는 1단계로 실란들을 첨가하고 동일한 MTMS에 대해 CS/TMOS의 함량비, 반응시간을 달리하여 졸을 합성하였다. HSA계에 대해서는 2단계로 분리하여 TMOS, MTMS 실란을 첨가하는데 실란 첨가순서와 실란 함량비, 반응시간을 달리하여 졸을 합성하였다. 합성된 졸은 slide glass에 함침 코팅한 후 300℃에서 경화시킨 도막의 특성들을 조사하였다. 1034A CS계는 CS/TMOS의 비가 70/30일 때 50/50인 경우보다 반응시간에 따라서 표면조도가 우수하여 접촉각에 영향을 덜 주므로 효과적인 균일 반응상으로 진행되었다. HSA CS계는 1단계로 MTMS를 먼저 첨가하고 MTMS/TMOS 비를 25/75로 첨가하면 반응시간에 따라서 표면조도 거칠기에 크게 영향 받지 않고 접촉각을 안정화시킬 수 있다.

**Key Words** : colloidal silica, sol-gel, tetramethoxysilane, methyltrimethoxysilane

## 1. 서 론

주 사슬이 무기화학적 특성을 가진 Si-O 결합으로 되어 있는 실리콘 고분자는 규소원자에 유기기들이 존재하여 선형고분자가 가능하지만 기계적 강도가 약하여 용도가 극히 제한적이다[1]. 그러나 실리콘을 고밀도로 network화 하면 유무기적 특징과 기계적 강도를 갖는 고온 고 신뢰성 소재의 제작이 가능하다[2].

졸겔 반응에 영향을 미치는 인자로는 pH, 반응온도와 시간, 용질농도, 촉매종류와 농도 등이 있으며 실란들이 산성조건 하에서 실란올로 가수분해 되고 축합반응을 거쳐 silsesquioxane이 만들어지는 동종간의 반응에 비하여 실리카 표면과의 반응이 어느 정도 효과적으로 진행되느냐에 따라서, 그리고 실란에서 methyl기를 가진 3가인 MTMS(methyltrimethoxysilane)와 methyl기가 없는 4가인 TMOS(tetramethoxysilane)의 비를 어떻게 하느냐에 따라 졸 용액의 표면에너지가 상당히 다르게 된다[3]. 실리카는 단지 표면에서 화학적으로 반응할 뿐이며 부피축소는 실란올의 축합반응에 의해 발생하므로 실리카의 함량에 따라 겔화될 때 부피축소정도는 상당히 차이가 난다.

본 논문에서는 단독 CS계로서 1034A계와 HSA계로 나누어 실험을 행하였는데 1034A CS계는 MTMS 함량을 동일시하여 CS와 TMOS 함량비와 반응시간을 변화시키면서 코팅도막의 물성분석을 하였고 HSA CS계는 HSA 함량을 동일시하고 실험단계를 2단계로 나누어 TMOS와 MTMS를 첨가하는 순서를 변화시키면서 함량비를 다르게 조절하여 물성분석하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 시약 및 합성장치

산성 CS로서 날코사의 Nalco 1034A(고형분:

34%, particle size: 20nm, pH: 2.8)와 (주)유니캠사의 Ludox HSA(고형분: 30%, particle size: 12nm, pH: 4.2)를 이용하였다. 실란은 TMOS(Toshiba, TSL 8114)와 MTMS(Toshiba, TSL 8113)를 합성에 사용하였고 용매로는 isopropyl alcohol(IPA, Oriental)다. 액성 조절용 촉매로는 acetic acid(AA, 동양화학)를 사용하였고, 졸을 합성하는데 이용된 장치는 온도제어와 교반속도 조절이 가능한 반응조를 사용하였다.

### 2.2 코팅졸 및 필름의 제작

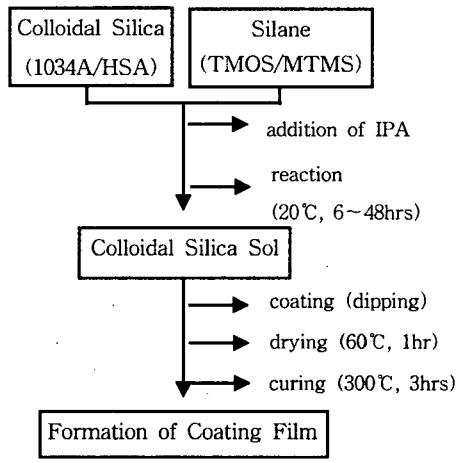


**Figure. 1.** Schematic representation of coating films.

단독 CS계로서 1034A계와 HSA계로 나누어 실험을 행하였다. 먼저 1034A CS계는 1단계 반응으로 1034A : IPA : TMOS : MTMS 비를 70 : 40 : 30 : 100과 50 : 40 : 50 : 100으로 하여 두 가지 샘플을 제조하여 6, 12, 24, 48시간 반응시켜 물성분석을 하였다. HSA CS계는 HSA 100에 대해서 1단계로 TMOS를 25와 50으로 첨가하고 2단계에서 순차적으로 MTMS를 75, 50으로 첨가하여 실란양을 100으로 조절하여 두 가지 샘플을 제조하였다. 다시 다른 샘플로서 HSA 100에 대해서 1단계로 MTMS를 25, 50첨가하고 2단계에 순차적으로 TMOS를 75, 50씩 첨가하여 1단계, 2단계 반응동안 실란 함량비와 실란 첨가순서 변화에 대해 물성분석을 하였다. 반응은 20℃ 온도조건에서 300rpm 교반속도로 진행되어졌고 1034A CS계에 대해서는 pH 2.8로 액성을 조절하였고 HSA계에 대해서는 AA를 첨가하여 pH를 3.8로 조절하여 실험하였다.

코팅 필름은 slide glass 표면에 dip coater를 이용하여 4cm/min 속도로 하강-상승시키면서 제조하였다. 코팅된 샘플은 60℃에서 1시간 동안 건조하였으며 300℃에서 3시간 동안 가열 경화하였다 (그림 1). 졸의 합성비를 표 1에 나타내었다.

**Table 1.** The reaction condition of sol-gel process.

| System | CS(%) | 1step(%) | 2step(%) | Solvent |
|---|---|---|---|---|
| 1034A계 | 1034A 70 | TMOS 30 + MTMS 100 | - | IPA 40 |
| | 1034A 50 | TMOS 50 + MTMS 100 | - | |
| HSA계 | HSA 100 | TMOS 25 | MTMS 75 | IPA 40 |
| | HSA 100 | TMOS 50 | MTMS 50 | |
| | HSA 100 | MTMS 25 | TMOS 75 | |
| | HSA 100 | MTMS 50 | TMOS 50 | |

### 2.3 도막특성 실험

#### 2.3.1 접촉각 측정

Dynamic contact angle meter(Surface and Electro-Optics사)를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 적가한 물의 양은 10㎕이었으며 적가 10초 후에 접촉각을 측정하였다.

#### 2.3.2 Roughness 측정

표면의 평균조도 (Ra)는 alpha-step 500 surface profiler를 사용하여 scan length 2,000μm, vertical range/resolution : 300μm/25A, scan time : 10sec, scan speed : 20μm/s, sampling rate : 50Hz의 조건으로 코팅시편에 대하여 측정되었다. Ra 값은 다섯 번 측정한 값을 평균하여 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 접촉각

그림 2는 MTMS 100에 대해 1034A CS와 TMOS비를 70:30, 50:50으로 조절하여 반응시간에

따라서 접촉각을 측정한 그래프이다. 접촉각 그림을 살펴보면, 전체적으로 접촉각이 CS/TMOS 비가 70/30인 것 보다 50/50일 때 접촉각이 낮은 것을 확인할 수 있다. 이는 TMOS를 첨가함으로써 유리 표면의 표면에너지가 감소한 것이라 추측할 수 있다. CS/TMOS 비가 70/30인 경우, 반응 6시간에서는 졸반응이 미비하므로 계면반응에 참여할 실란의 양이 적어 입자들의 표면 처리된 상태가 크게 다른 것들이 공존함으로써 반응시간에 비해 불안정하게 높은 접촉각을 나타내고 있다. 반응시간이 점차적으로 12, 24시간에서 48시간으로 진행되면 실란의 영향으로 졸의 소수성 증가에 의한 접촉각이 상승되어야 하나 반응시간이 길어지면 표면조도의 저하에 의한 접촉각 상승기여도가 상쇄되어 큰 변화가 생기지 않았다. 특히 반응 48시간에서는 표면조도의 영향으로 접촉각이 감소한 것을 확인할 수 있다. CS/TMOS 비가 50/50인 경우, 반응 6시간에서도 졸반응이 미비하면 계면반응에 참여할 실란의 양이 적어 입자들의 표면 처리된 상태가 크게 다른 것들이 공존함으로써 반응시간에 비해 불안정하게 높은 접촉각을 나타내야 하나 표면조도가 아주 크게 저하됨으로써 접촉각이 감소하였고 졸반응이 점차적으로 12에서 24시간으로 진행될수록 반응에 참여하는 실란 소수성이 증가하여 접촉각이 상승하여 안정하게 접촉각을 유지한다. 그러나 반응이 48시간으로 장시간으로 진행되면 다시 표면조도의 저하영향으로 접촉각이 감소함을 확인할 수 있다. 1034A CS를 이용하여 1단계 형태로 TMOS와 MTMS를 첨가하여 졸합성할 경우에는 퍼짐성 향상을 위해 TMOS를 첨가해야 하나 CS에 대해 동일한 양의 TMOS를 첨가하여 TMOS가 많은 경우에는 졸을 코팅한 유리표면의 표면조도를 반응시간에 따라서 저하시켜 접촉각을 낮춘다. CS/TMOS의 비가 70/30일 때 50/50인 경우보다 반응시간에 따라서 표면조도가 우수하여 접촉각에 영향을 덜 주므로 효과적인 균일 반응상으로 진행된 것으로 추정된다.

그림 3은 HSA CS계에 대해서 2단계로 분리하여 TMOS, MTMS 실란을 첨가할 경우, 실란 첨가순서와 실란 함량비, 반응시간을 달리하여 접촉각을 측정한 그래프이다. 모든 시스템이 반응 6시간에서는 졸반응의 미비로 반응에 참여할 각기 다른 입자의 공존으로 접촉각이 불안정하게 큰 것을 확인할 수 있고 반응 24시간에서 1단계로 TMOS가 먼저 첨가될 경우 TMOS 함량이 증가될수록 접촉각 상승에 영향을 미칠 실란 소수성의 증가로 접촉각이 증가되고, 1단계로 MTMS가 첨가될 경우에도 TMOS 함량이 많을수록 접촉각이 증가하였지만 MTMS/TMOS비가 동일할 경우에는 표면조도의 저하로 접촉각이 아주 크게 상쇄되었다. CS HSA/TMOS/MTMS 반응에서 반응시간과 TMOS/MTMS 함량비와 실란 첨가순서에 따른 졸합성의 경우, 1단계로 MTMS를 먼저 첨가하고 MTMS/TMOS비를 25/75로 첨가하면 반응시간에 따라서 표면조도 거칠기에 크게 영향 받지 않고 접촉각을 안정화시킬 수 있다.

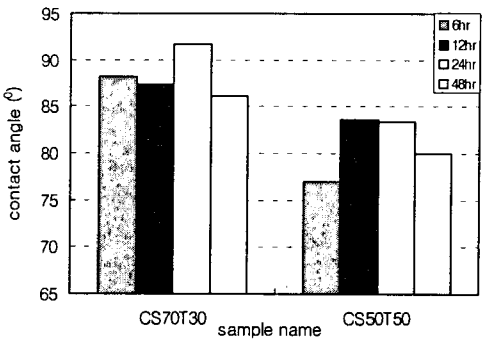


**Figure 2.** CS 1034A/TMOS/MTMS 반응에서 반응시간과 CS/TMOS 함량에 따른 겔화된 코팅막의 접촉각.

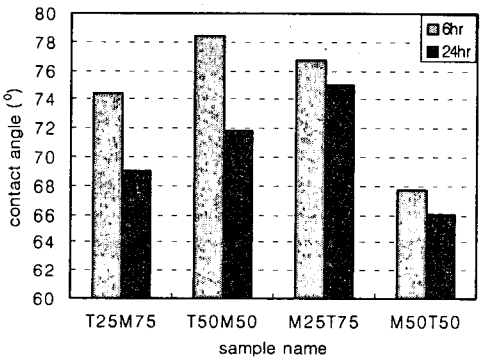


**Figure 3.** CS HSA/TMOS/MTMS 반응에서 반응시간과 TMOS/MTMS 함량과 실란 첨가순서에 따른 겔화된 코팅막의 접촉각.

### 3.2 Roughness

그림 4는 MTMS 100에 대해서 CS

1034A/TMOS 비를 70/30, 50/50으로 조절하고 반응시간을 달리하여 표면거칠기를 나타낸 그래프이다. CS/TMOS 비가 70/30일 경우 대체적으로 반응시간이 길어질수록 표면조도가 나빠졌고 12시간 반응 시 표면조도가 아주 우수하였다. CS/TMOS 비가 50/50일 경우에는 반응시간이 6시간으로 짧은 경우에 표면이 아주 거칠어 졌고 24시간으로 진행되면 아주 균일한 표면을 형성하였다.

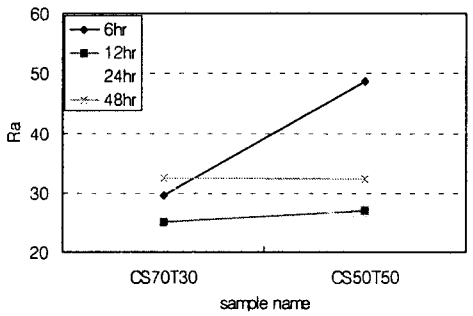


**Figure 4.** CS 1034A/TMOS/MTMS 반응에서 반응시간과 CS/TMOS 함량에 따른 Ra값.

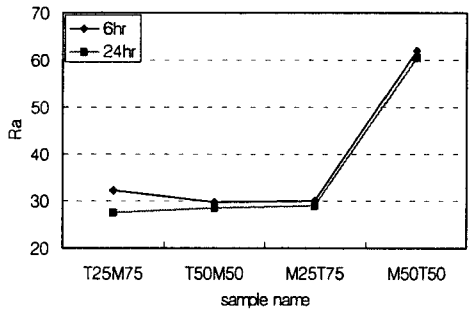


**Figure 5.** CS HSA/TMOS/MTMS 반응에서 반응시간과 TMOS/MTMS 함량과 실란 첨가순서에 따른 Ra값.

그림 5는 HSA CS계에 대해서 2단계로 분리하여 TMOS, MTMS 실란을 첨가할 경우, 실란 첨가순서와 실란 함량비, 반응시간을 달리한 표면조도를 나타낸 그래프이다. 1단계로 TMOS를 먼저 첨가할 경우, 반응시간이 짧을 때 표면이 거칠어 졌고 TMOS/MTMS 비가 25/75일 때 보다 50/50으로 첨가된 것이 표면조도 값이 안정화되었다. 1단계로 MTMS를 먼저 첨가할 경우에는 반응시간에 상관없이 MTMS/TMOS 비가 25/75인 시스템이 표면조도가 아주 우수하였고 50/50인 시스템은 아주 표면이 거칠어져서 저하되었다.

## 4. 결 론

산성 CS 1034A, HSA와 TMOS, MTMS 간의 졸겔반응조건이 코팅도막의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 1034A CS계에 대해서는 1단계로 실란들을 첨가하고 동일한 MTMS에 대해 CS/TMOS의 함량비, 반응시간을 달리하여 졸을 합성하였다. HSA계에 대해서는 2단계로 분리하여 TMOS, MTMS 실란을 첨가하는데 실란 첨가순서와 실란 함량비, 반응시간을 달리하여 졸을 합성하였다. 합성된 졸은 slide glass에 함침 코팅한 후 300℃에서 경화시킨 도막의 특성들을 조사하였다.

1034A CS계는 CS/TMOS의 비가 70/30일 때 50/50인 경우보다 반응시간에 따라서 표면조도가 우수하여 접촉각에 영향을 덜 주므로 효과적인 균일 반응상으로 진행되었다. HSA CS계는 1단계로 MTMS를 먼저 첨가하고 MTMS/TMOS비를 25/75로 첨가하면 반응시간에 따라서 표면조도 거칠기에 크게 영향 받지 않고 접촉각을 안정화시킬 수 있다.

## 참고 문헌


[1] S. E. Yoon and H. G. Woo, "자외선 경화형 유기/무기 복합코팅에 의한 폴리카보네이트의 내마모성 향상연구", Polymer(Korea), Vol. 24, No. 3, p. 389, 2000

[2] M. S. Lee and N. J. Jo, "Coating of methyltriethoxysilane-modified colloidal silica on polymer substrates for abrasion resistance", J. Sol-Gel Science and Technology, Vol. 3, p. 287, 2001

[3] M. A. Fanovich and S. A. Pellice, "Organic- inorganic hybrid materials based on siles-quioxane derived from (3-Methacryloxypropyl) trimethoxysilane and their blends with vinylester resins", J. Sol-Gel Science and Technology, Vol. 23, p. 45, 2002