

실리카-타이타니아 하이브리드 코팅막의 제조 및 특성평가

한동희, 강동준, 김석준, 강동필
한국전기연구원

Fabrication and characterization of silica-titania hybrid film using silane treated TiO₂ sol

Dong-hee Han, Dong-jun Kang, Suk-joon Kim, Dong-pil Kang
Korea Electrotechnology Research Institute.

Abstract : By sol-gel method, we have fabricated silica-titania hybrid film using silane treated colloidal TiO₂ and characterized the film through FT-IR, TGA, UV-VIS and AFM. The silica-titania hybrid film showed Ti-O-Si chemical bond at FT-IR peak of 910~940cm⁻¹. The fabricated hybrid film showed thermal stability of around 350°C (5wt% loss temperature) and transparency more than 90%. In addition, the good surface smoothness was confirmed by AFM. Therefore, the silica-titania hybrid film with outstanding properties can be potential for application in electronics and displays.

Key Words : sol-gel, colloidal TiO₂, organo silane

1. 서론

TiO₂는 화장품과 식품등의 백색안료부터 고주파 콘덴서 소재, 저반사 코팅 광학 재료, 보호재료 등으로 많이 사용되고 있다. 또한 TiO₂는 상유전체로서 유전율이 100에 이르러 유전특성을 필요로 하는 재료에도 많이 쓰이고 있다. 특히 넓은 온도 범위에 걸쳐서 온도 변화가 작은 유전체적 특성을 위한 온도보상용 유전 재료로서 많이 쓰이고 있다. 초창기에는 TiO₂의 광촉매 효과를 이용하여, 물의 산화를 통해 수소를 얻어 에너지 원으로 활용하고자 하는 시도를 하였으나, 효율이 너무 저조해 상용화는 실패하였다. 그 이후 TiO₂의 광촉매 효과를 통하여, 친환경형 코팅 소재로서 각광을 받아 온 바 있다[1][5].

본 연구에서는 특히 콜로이드 상태의 TiO₂에 관심을 두고 코팅 막의 제조가 쉬우며 열적으로 안정하고 높은 투명성을 가지는 TiO₂ 기능성 코팅막을 만들기 위한 연구를 실시 하였다. TiO₂ 막을 형성하기 위하여 졸-겔법을 사용 하였으며, 제조된 막의 열적 특성, 투명성, 반응 상태를 평가하였다 .

2. 실험

실험은 졸-겔법을 사용하여 콜로이드 TiO₂ 단일막을 형성 하고 그에 따른 특성을 평가하기 위하여, TGA, UV-VIS, SEM등을 사용하였다. TiO₂ 단일막을 형성하기 위한 재료로서 콜로이드 TiO₂와 Methytrimethoxysilane (MTMS)과 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTMS)을 사용 하였으며, 공정을 그림 1에 나타내었다. colloidal TiO₂는 분산용매로 에탄올과 물이 4:1의 비율로 섞여 있는 것을 사용하였으며 MTMS는 TiO₂의 표면 개질을 하여 유기 용매에 안정된 분산과 TiO₂ 주위의 불순물 제거를 동시에

하기 위하여 도입 하였고, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS)는 단일막 형성과 좋은 접착성을 내기 위한 반응성 실란으로 도입 하였다.

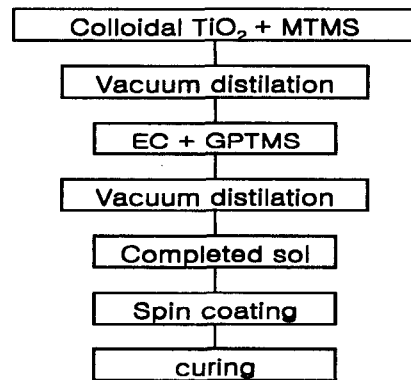


그림 1. TiO₂ 졸 제조 및 코팅 경화 공정

먼저 콜로이드 TiO₂에 MTMS를 처리하여 표면 개질을 하고 친수성의 표면을 소수성의 표면으로 바꾸었다. 이때 반응은 상온 이하의 분위기에서 실시하는데, 이는 콜로이드 TiO₂ 자체가 상온에서 안정도가 떨어지고, 자기 촉매효과가 있어 반응성을 조절하지 못할 경우 흐릿하게 되거나, 침전이 생기기 때문에 반응성을 적절히 조절 하기 위해서이다. 그 후 반응을 시킨 콜로이드 TiO₂-MTMS에서 90%의 감압탈수를 하면서 용매를 2-ethoxy ethanol(EC)로 대체한다. 다음으로 GPTMS를 넣은 후 상온 이하에서 반응 시킨다. 그 후 5°C에서 숙성시키고 마지막으로 모든 물과 알코올류의 용매를 감압탈수 하여 EC로 대체한다. 졸 제조후 필터링을 거치고, 졸 자체와 경화 특성을 비교 한다. 코팅은 스프인 코터를 사용하였고, 경화 조건은 전경화를 90°C에서 30분을 거치고, 후경화를 200°C에서 1시간 반을 거친다. 제조한 시편을 TGA를 사용하여

열적특성을 평가하였고, UV-VIS를 통하여 안정성과 투과도를 측정하였으며, FT-IR을 사용하여 Ti-O-Si등의 피크(약 920cm^{-1})를 확인하였으며 AFM으로 실란 처리후의 실리카-타이타니아 코팅막의 표면 상태를 확인 하였다.

3. 결과 및 검토

그림 2는 TGA를 사용하여 제조한 콜로이달 TiO_2 졸 코팅막의 열적 안정성을 측정한 것이다. 약 235°C 부근까지는 1wt% 이하의 무게 감소를 보였으며, 약 320°C 부근에서 5wt%의 무게 감소를 보였다. 콜로이달 TiO_2 와 실란들이 반응이 제대로 가지 않았다면, 실란 표면의 메틸기나 유기기들이 먼저 분해 되어 버리는 현상을 보였을 것이다. 따라서 반응이 충분히 잘 갔음을 알 수 있으며 이는 투명하고, 열적안정성을 요구하는 보호 코팅막으로 충분히 사용할 수 있음을 보여준다.

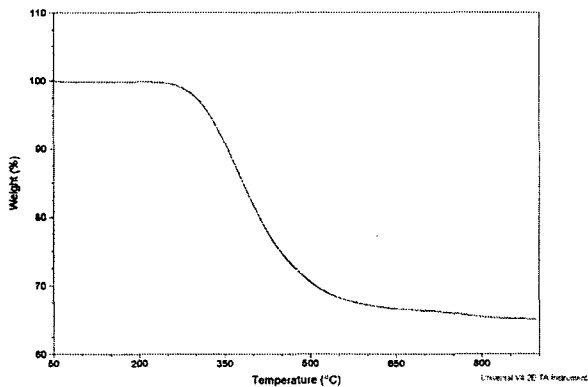


그림 2. 코팅막의 TGA

그림 3은 UV-VIS를 통하여 유리와 유리 위에서 스핀 코팅을 하여 경화를 시킨 후 투과도를 측정 비교 한 것이다. 유리 기판은 1.7mm의 5x5사이즈를 사용하였으며, 제조된 졸의 코팅은 스핀코터를 사용하여 1500rpm에서 코팅하였다. 코팅된 졸은 90°C 에서 전경화를 하고, 200°C 에서 후경화를 하여 준비하였다. 글라스와 비교를 할때 코팅후에도 90% 이상의 투과도를 유지 하였다. 이는 나노 크기의 TiO_2 입자가 충분히 잘 분산 되어 입자간의 뭉침이 없이 고르게 분산되어 있음을 보여준다[3].

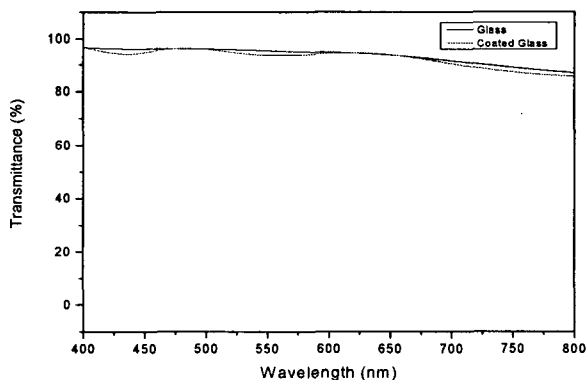


그림 3. 코팅 시편의 UV-VIS

이 외에도 FT-IR을 통하여 $910\sim 940\text{cm}^{-1}$ Ti-O-Si피크 [4~6]를 확인 하였으며, 이는 콜로이달 TiO_2 와 실란이 반응이 제대로 갔음을 확인 시켜준다. 그리고 AFM을 통하여 제조한 실리카-타이타니아 하이브리드 코팅막의 깨끗한 표면 특성을 확인 하였다. 또한 TEM을 통하여 콜로이달 TiO_2 졸 자체의 분산도와 안정도를 확인 하였다.

4. 결론

본 연구에서는 기존에 Titanium propoxide(TIPP) 나 Titanium tetrachloride(TiCl_4) 등을 전구체로 사용하여 유기 알콕시 실란 등과 함께 출발 하여 TiO_2 - SiO_2 졸을 만들고 코팅하던 공정에 비하여, 콜로이달 TiO_2 를 사용하여 제조하기 쉽고 높은 열적 안정도와 투명성을 나타내는 실리카-타이타니아 하이브리드 막을 만들어 내고 그 특성 평가를 하였다. TGA를 통하여 열적으로 안정된 코팅막의 형성을 확인 하였고, UV-VIS를 통하여 높은 투과도를 확인 하였다. 또한 FT-IR을 통하여 안정된 반응이 이루어져 있는 졸상태를 확인하고, AFM을 통하여 깨끗한 표면의 막이 형성 되었음을 확인 하였다. 따라서, 열적 안정성과 높은 투과도를 요구하는 곳에 본 연구에서 제조된 실리카-타이타니아 하이브리드 필름 및 졸을 충분히 사용할 수 있음을 확인 하였다. 향후 고유전 특성을 가지는 막을 제조하여 디스플레이 산업의 인슐레이터 등에 활용하기 위한 연구를 준비하고 있다.

참고 문헌

- [1] "Energy Resorces Through Photochemistry and Catalysis", ed. by M. Gratzel, Academic Press, New York. 1983.
- [2] 박장우, 송세호, "TiO₂ 광촉매 코팅제", 고분자과학기술, 12권, 5호, p.709, 2001.
- [3] 전성제, 김웅, 이재준, 구상만, "Bohemite 나노졸을 이용한 내구성 코팅재료의 제조와 특성에 관한 연구", 공업화학, 17권, 6호, p580~585, 2006
- [4] Jin-Koo Park, Jong-Kil Kim and Ho-Kum Kim, "TiO₂-SiO₂ composite filler for thin paper", Journal or Materials Processing Technology, 2006.
- [5] Bruno Notari, Ronald J. Willey, Marta Panizza and Guido Busca, "Which sites are the active sites in TiO₂-SiO₂ mixed oxides?", Catalysis Today, 116 (2006) 99-110.
- [6]. Z. Olejniczak, M. Leczka, K. Cholewa-Kowalska, K. Wojtach, M. Rokita and W. Mozgawa, "²⁹Si MAS NMR and FTIR study of inorganic-organic hybrid gels", Journal of molcular structure. 2004.