

졸겔법에 의한 알루미나 박막의 제조 및 특성(II); 코팅용 알루미나 졸의 합성 및 박막 제조

이재호 · 최세영

연세대학교 세라믹공학과
(1994년 5월 19일 접수)

Preparation and Characterization of Alumina Thin Film by Sol-Gel Method (II); Synthesis of Alumina Sol for Coating and Preparation of Coating Films

Jae-Ho Lee and Se-Young Choi

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.
(Received May 19, 1994)

요 약

단층 저반사 코팅 유리를 제조하기 위한 연구로서 코팅용 졸의 합성 조건과 재현성 있는 코팅막을 얻기 위한 코팅 조건에 대하여 연구하였다. Water-based 졸의 경우에는 유리 기판 위에 wetting이 되지 않아 코팅이 불가능하였다. 졸의 용매를 에탄올로 치환하였을 때, 유리 기판에의 wetting성이 크게 향상되었으며, 최적의 에탄올 치환량은 부피분율로 70 vol%였다. 에탄올 치환 후에 최대 비표면적과 총기공 부피값은 각각 $404.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 0.376 cc/g 로서 치환 전의 $268.7 \text{ m}^2/\text{g}$, 0.315 cc/g 보다 증가하였다. 응집이나 얼룩이 발생하지 않는 깨끗한 코팅막을 얻기 위한 칩지 코팅시의 인상속도는 7 cm/min 이하였다. 0.1몰의 질산을 첨가하고 용매를 에탄올로 70 vol% 치환한 졸로 코팅했을 때, 두께 94 nm 의 박막을 얻을 수 있었으며, 이때의 인상속도는 4 cm/min , 열처리는 400°C 에서 1시간 하였으며, 건조시간은 박막의 두께와 무관하였다.

ABSTRACT

As the study for preparation of single-layer anti-reflective coating on glass, the conditions of synthesis of sol for coating and of reproducible coating procedure were investigated. In case of water-based sol, coating was impossible because of poor wettability of sol. The Substitution of solvent with ethanol improved the wettability of sol on the glass surface, and optimum amount of ethanol for substitution was 70 vol%. Maximum specific surface area and total pore volume of water-based sol were $268.7 \text{ m}^2/\text{g}$ and 0.315 cc/g , but after substitution, those values increased to $404.1 \text{ m}^2/\text{g}$ and 0.376 cc/g , respectively. The upper limit withdrawl speed of coating in order to get clean coated films without aggregations or stains was 7 cm/min . In case of addition of 0.1 mol HNO_3 and substitution with 70 vol% ethanol and heat-treatment at 400°C for 1 hour, thin film with thickness of 94 nm was obtained at withdrawl speed of 4 cm/min . The thickness of thin film was independent of drying time.

1. 서 론

일반적인 조성의 유리를 건축 재료나 광학 부품으로 이용하고자 할 때, 특히 빛에 대한 높은 투과율을 필요로 하는 곳에서는 유리의 한쪽 표면에서 반사되는 약 4%의 손실을 줄이는 것이 매우 중요하다^{1,2)}. 가시광선 범위

내에서 유리의 투과율을 높이기 위한 방법에는 여러가지가 있다. 유리 자체의 미세구조를 제어하거나³⁾, 유리 기판 위에 단층 및 다층의 박막을 형성시켜 모유리 기판과 코팅된 박막층 사이에서 일어나는 빛의 간섭효과를 이용하는 방법 등이 실용화되고 있다⁴⁾. 후자의 저반사 코팅 유리는 주로 sputtering법⁵⁾으로 제조되고 있으나,

제조 장치가 비싸고, 복잡하거나 비평면을 가진 형상, 또는 대면적의 유리 표면에는 적용되기 어려운 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여, 근래에는 액상법의 일종인 졸-겔법을 이용한 침지 코팅⁶⁾으로 저반사 박막을 형성시키고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 졸-겔 침지 코팅법으로 저반사 박막을 형성시키는데 있어서, 가장 일반적인 방법은 큰 굴절률 차이를 가지는 두 개 이상의 막을 교대로 코팅하여, 빛의 간섭 현상을 이용함으로써 유리 표면에서 반사되는 빛을 줄이는 것이다⁸⁾. 이 방법에서는, 각 박막층의 굴절률과 막두께를 정확히 조절해야 하는 어려움과 함께, 침지와 열처리 공정이 두 번 이상 반복되어야 하는 문제점이 있다^{9,10)}. 단층의 침지 코팅으로 저반사 박막을 형성코자 하는 시도가 있었으나, 이와 같은 조건을 만족시키기 위해서는 코팅층의 굴절률이 유리 기판 굴절률의 평방근인 1.23 정도가 되어야 한다⁴⁾. 그러나, 무기물 중에 이와 같이 낮은 굴절률을 가지는 것은 존재하지 않는다. 따라서, 코팅되는 박막에 다공성을 부여하여 밀도를 낮추어 줌으로써, 저반사 조건에 근접하는 굴절률을 가지도록 하는 이론적 가능성이 제시되어 왔다¹¹⁾. 이러한 다공성 박막 내에서, 기공의 크기는 빛의 파장보다 작고, 일정하게 분포되어 있어야, 빛에 의한 산란이 없고 투명성을 유지할 수 있다. 이러한 조건을 만족시키기 위해서는, 박막의 기공율이 60% 이상이어야 하고, 기공의 직경이 80 Å보다 작고 일정해야 한다¹²⁾.

일반적인 침지 코팅에 사용되는 중합 졸의 경우, 열처리 후에 치밀한 막이 얻어지는 것으로 알려져 있어서 기공율을 조절하기가 어렵다⁷⁾. 그러나, 최근에 연구가 활발히 진행되고 있는 기체 분리용 세라믹 분리막¹³⁾을 제조하기 위한 미세 입자 졸을 사용하면, 미세 입자가 유리 기판 위에서 젤화될 때 얻어지는 기공을 열처리 후에도 유지시킴으로써, 다공성 박막을 형성시킬 가능성이 있다.

따라서, 본 연구에서는 유리 기판상에 다공성 막을 코팅하여 저반사 박막을 입히고자 하는 “졸겔법에 의한 알루미늄 박막의 제조 및 특성”의 2차년도 연구로서, 1차년도 연구결과로 얻은 알루미늄 입자 졸이 유리 기판 위에 실제로 코팅될 수 있는가를 검토하여, 재현성있는 저반사 박막 코팅을 위한 졸의 제조 조건을 재확립하고 재현성 있는 코팅막을 제조하기 위한 코팅 조건에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법 및 측정

2.1. 실험방법

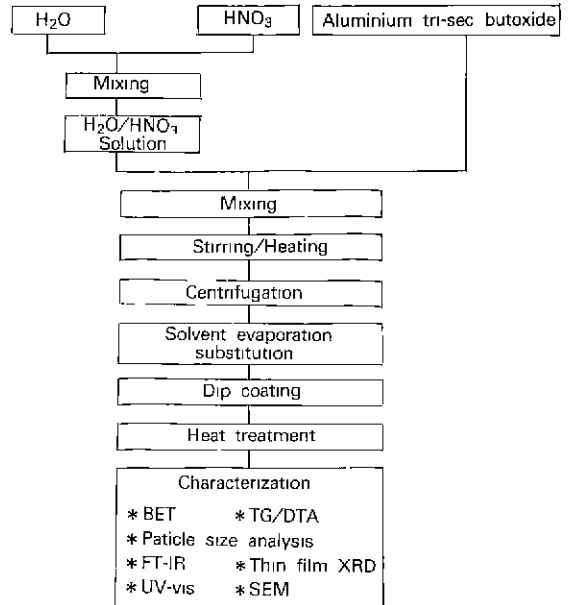


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

본 실험의 전체적인 공정도는 Fig. 1과 같다.

2.1.1. 코팅용 boehmite 졸의 합성

1차년도 연구 결과에서 안정한 투명 boehmite 졸을 제조할 수 있었다¹⁴⁾ 2차년도 연구에서는, 졸의 제조에 있어 원심분리 공정을 추가하여 제조 공정을 개선하였다. 즉, 가수분해와 가열을 마친 졸을 원심분리기(Centrifikon T-1160, Kontron Instrument, U.S.A.)에서 30,000 rpm으로 30분간 원심 분리시켰다. 원심 분리 후에 용기의 상부에 뜬 졸을 채취하고, 여과지를 사용하여 두차례 여과시켜 투명하고 안정한 졸을 제조하였다. 그러나, 1차년도 연구 결과로 얻은 졸을 실제 유리 기판에 침지 코팅한 결과, 졸이 전혀 유리 기판에 wetting되지 않고 흘러 내리거나 얼룩이 생기는 현상을 관찰할 수 있었다. 따라서, boehmite 졸에 HPC(Hydroxy Propyl Cellulose)나 Triton X-100 등의 계면 활성제를 첨가하여 코팅용 졸을 제조하였다. 또한, 졸의 대부분을 차지하는 물을 증발시키고, 대신에 중합 졸의 제조에 주로 이용되는 용매인 에탄올로 용매를 치환하는 방법으로 유리 기판에의 wetting성을 높인 졸을 제조하였다. 즉, 100몰의 물과, 질산을 혼합한 용액으로 가수분해하고 가열하여 얻은 투명한 졸을 90°C로 유지되는 건조기에서 건조시켜 용매인 물을 증발시키고, 여기에 소정의 부피비율로 에탄올을 섞어 용매를 치환하였다. 이때, 치환하는 에탄올의 양은 부피 비율로 10, 30, 50, 70, 90 vol%가 되게 하였다.

2.1.2. 투명 알루미나 겔의 제조

에탄올로 용매를 치환한 졸에 있어서, 치환 전후의 비표면적과 기공크기 분포 변화를 알아보기 위하여 1차년도 실험과 동일한 방법으로 겔을 제조한 후 측정 결과를 비교하였다. 즉, 용매를 치환하여 제조된 졸의 일정량을 폴리프로필렌 접시에 부은 후, 상온의 건조기 내에서 서서히 건조시켜 겔화시킨 다음 공기 중에서 5 K/min의 승온 속도로 200~1200°C 까지 각각 2시간 동안 열처리하였다.

2.1.3. 유리 기판의 침지 코팅

침지 코팅에는 실험용 슬라이드 유리판(76×26×1.2 mm², Matsunami Glass Industries, Ltd., Japan)을 사용하였으며, 침지 코팅에 앞서 유리 기판 표면에 존재하는 불순물을 제거하기 위하여 다음과 같은 순서로 세척하였다.

- ① 흐르는 증류수 → ② 초음파 세척기 → ③ 흐르는 증류수 → ④ 소정의 세척액(HF 5 vol%, HNO₃ 32 vol%, H₂O 63 vol%) → ⑤ 흐르는 증류수 → ⑥ 흐르는 아세톤 → ⑦ 건조(60°C)

위와 같은 세척과정을 거친 유리 기판을, 속도와 방향 조절이 가능한 모터를 사용하여 제작한 침지 코팅기를 이용하여 속도를 변화시켜 졸에 수직으로 침지시켰다. 침지시킬 때와 인상시킬 때의 속도는 동일하게 하였으며, 침지 코팅기 내의 분위기는 에탄올을 비이커에 담아 증발시킴으로써, 대기 중의 수분의 영향을 최소화하고자 하였다. Fig. 2에 본 실험에서 사용한 침지 코팅장치를 모식적으로 나타내었다. 침지 코팅 후 코팅된 유리 기판을 상온의 건조기 내에서 시간을 달리하여 건조한 후, 400°C 에서 1시간 동안 열처리하였다.

2.2. 측정

2.2.1. 졸의 입자 크기 측정

분산제인 질산의 첨가량에 따른 졸 입자 크기의 변화와 용매 치환이 입자 크기에 미치는 영향을 알아보기 위하여 레이저 입도 분석기(Autosizer II, Malvern, England)로 입자 크기를 3회 측정하여, 평균 입자 크기를 구하였다.

2.2.2. TG/DTA 및 FT-IR 측정

겔 시료의 열분해 및 상전이 특성을 조사함으로써, 코팅 막의 최적 열처리 조건을 결정하기 위하여 열분석 장치(TG-DTA92, Setaram, France)를 사용하여 승온 속도를 5 K/min로 하고, 공기 분위기에서 1200°C 까지 시차 열분석 및 열중량 분석을 행하였다. 또한, 건조 겔의 열처리 온도에 따른 결합 상태를 조사하기 위하여

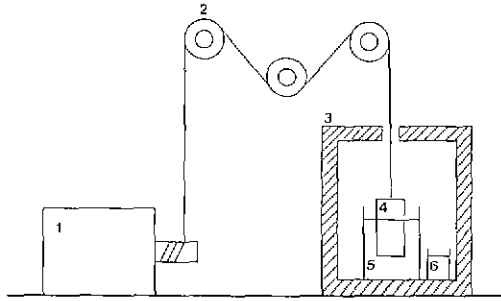


Fig. 2. Schematic illustration of dip coating apparatus.

- 1. AC power motor
- 2. Pulley
- 3. Box
- 4. Glass substrate
- 5. Boehmite sol
- 6. Ethanol

FT-IR spectroscopy(FTS-40, Bio-rad, U.S.A.)를 사용하여, 각 온도별로 2시간씩 열처리한 시료와 KBr을 1 : 100의 무게비로 혼합한 후, 진공하에서 가압하여 pellet으로 성형하고 건조 공기 분위기에서 측정하였다.

2.2.3. B.E.T. 측정

코팅된 막막의 기공 크기와 비표면적은 측정이 곤란하기 때문에, 졸을 건조시켜 얇은 필름 상의 겔을 제조한 후, 400°C 에서 2시간 동안 열처리한 시료에 대해서, 질소 흡탈착을 이용한 비표면적 분석기(Digisorb 2600, Micrometrics, U.S.A.)로 질산 첨가량에 따른 겔 시료의 비표면적과 총 기공 부피 및 기공 크기 분포를 동시에 측정함으로써, 코팅 막의 상태를 추정하였다. 또한, 시료의 평균 기공 크기는 BET 비표면적과 총 기공 부피로부터 다음 식¹⁵⁾을 이용하여 구하였다.

$$r_p = \frac{2V_p}{S_{BET}}$$

where, r_p : average pore radius(μm)

V_p : total pore volume(cc/g)

S_{BET} : BET surface area(m²/g)

2.2.4. 박막의 결정상 분석과 미세구조 관찰

코팅된 박막의 열처리 온도에 따른 생성 결정상을 알아보기 위하여 박막 X선 회절 분석기(Ru-200B, Rigaku, Japan)를 이용하여 코팅 유리 표면에 대한 X선 회절 분석을 행하였으며, 코팅 표면과 파단면을 주사 전자현미경(Scanning Electron Microscope, H-600, Hitachi, Japan)으로 관찰하였다. 코팅막의 두께는 350~750 nm 범위에서 측정한 UV-VIS-NIR spectrophotometer(UV3100, Shimadzu, Japan)의 결과로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅용 Boehmite 졸의 특성

코팅 막의 미세구조는 코팅되는 boehmite 졸의 입자 크기에 크게 지배를 받게 된다. 따라서, 1차년도 연구에서는 생성되는 졸의 입자 크기를 좌우하는 분산제의 첨가에 의한 영향을 중심으로 졸의 특성을 고찰하였다. 그러나, 1차년도 연구 결과 얻은 졸은 원심 분리 공정을 추가하여도 유리 기판에 침지 코팅한 결과, 전치 유리 기판에 wetting되지 않고 흘러 내리거나 얼룩이 생기는 현상을 관찰할 수 있었다. 이것은 졸의 대부분을 차지하는 물의 공기에 대한 표면 장력이 약 72 dynes/cm¹⁰로 매우 크기 때문에, 유리 기판에 wetting되지 않고, 서로 뭉쳐 중력의 영향으로 아래로 흘러 내리는 것으로서, 건조나 열처리 후에도 깨끗한 코팅막이 얻어지지 않고 얼룩이 발생하였다. Wetting성의 향상을 위해서 boehmite 졸에 HPC(Hydroxy Propyl Cellulose)나 Triton X-100 등의 계면 활성제를 첨가하여 침지 코팅을 반복하였으나, 여전히 깨끗한 코팅막을 얻을 수 없었다. 따라서, 본 실험에서는 졸의 대부분을 차지하는 물을 증발시키고, 대신에 중합 졸에서의 용매인 에탄올로 용매를 치환하는 방법으로 유리 기판에의 wetting성의 향상을 꾀하였다. Fig. 3에 졸의 입자 크기에 미치는 질산의 첨가 영향을 용매 치환 전후로 비교하여 나타내었다. 1차년도 보고 결과와 달리 질산의 첨가량이 증가함에 따라 졸의 입자 크기가 약 90 nm에서 20 nm까지 급격히 감소하였으며, 0.5몰의 질산을 첨가한 경우에는, 본 실험에서 사용한 입자 크기 분석기로는 측정이 불가능한 것으로 보아 5 nm 이하라고 생각된다. 이것은 졸의 제조 공정 중에 추가된 원심 분리의 영향으로, 작은 기공의 고른 분포에 나쁜 영향을 주는 큰 입자들이 효과적으로 제거된 것이라 생각된다. 그러나, 질산의 첨가량이 0.3몰 이상인 졸의 경우, 약 100일이 경과한 이후 침전이 형성되고 유탁하게 되어 졸의 안정성이 파괴되는 현상을 관찰할 수 있었다. 이것은 초기에 생성된 졸의 입자 크기가 임계값 이하로 작아질수록, 용액 내에서 작은 입자가 용해되어 큰 입자 표면에 재석출되는 ostwald-ripening 현상이 상대적으로 활발히 일어나서 입자의 급격한 성장을 초래한 것으로 생각된다. 또한, 분산제로 첨가한 질산의 음이온인 NO₃⁻의 양이 증가함에 따라 졸 입자가 가진 정전기적 이중층 구조가 중화되어 입자간에 존재하던 반발력이 감소함으로써, 졸의 안정성이 급격히 저하되는 것으로 판단되었다. 그러나, 용매 치환은 입자 크기의 변화와 거의 무관하였다. 이로부터 알 수 있듯이 일단 입자가 형성되면

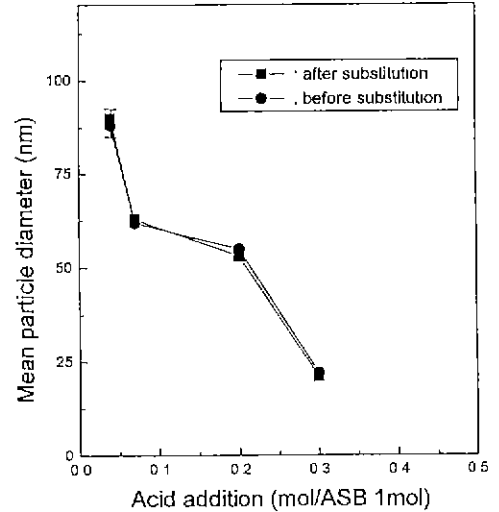


Fig. 3. Mean particle diameters of sols with acid addition.

상당 기간 동안 안정한 크기를 유지하며, 용매의 증발 과정 도중에도 크기가 변하지 않음을 알 수 있었다. 졸의 대부분을 차지하는 물을 30 vol%까지 에탄올로 치환한 경우, 여전히 코팅막의 표면에 얼룩이 발생하였으나 50 vol%의 에탄올을 치환한 졸의 경우 비교적 깨끗한 코팅막을 얻을 수 있었고, 70 vol%의 에탄올 치환 졸의 경우 매우 깨끗한 코팅막을 얻을 수 있었다. 이것은 문헌상에 보고된 바와 같이 물에 약 70 vol%의 에탄올을 섞을 경우, 용액의 표면 장력 값을 약 26 dynes/cm¹⁶ 정도로 감소시켰기 때문이라고 생각된다. 따라서, 에탄올은 가능한 한 많은 양을 치환할수록 좋지만, 에탄올을 80 vol% 이상 치환하는 경우에는, 용매의 증발과정 중 졸의 과다 농축으로 반응기 표면에 film상의 겔이 형성되기 시작하여 초기 졸의 solid content의 유지가 어려워졌으므로 최대 치환량을 70 vol%로 하여 제조하였다. 그러나, 0.5몰의 질산을 첨가한 졸에 있어서는 에탄올의 치환량과는 관계없이 모두 얼룩이 발생하였다. 이것은 입자의 크기가 상대적으로 작은 0.5몰 질산 첨가 졸의 경우, 인상 직후의 셀화 과정과 열처리 과정을 거치면서 입자의 과대 성장에 의한 응집이 활발히 일어나서 균일한 박막을 이루지 못했기 때문이라고 생각된다. Table 1에 에탄올 치환량과 질산 첨가량에 따른 침지 코팅 결과를 정리하여 나타내었다. 이때, 인상 속도는 임의로 4 cm/min로 하였으며, 400°C에서 1시간 동안 열처리하였다.

3.2. 건조 알루미늄 겔의 분석

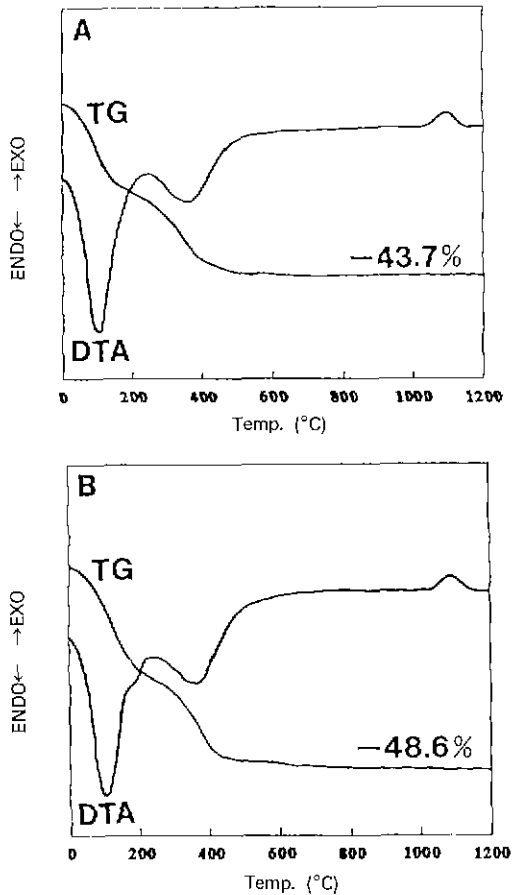


Fig. 4. TG/DTA curves of 0.1 mol NH_4OH added gel. (A) Before ethanol substitution (B) After 70 vol% ethanol substitution

3.2.1. 열분석 및 FT-IR 분석

Fig. 4는 에탄올 치환 전후의 0.1몰 질산 첨가 졸에 대한 시차 열분석 결과이다. 치환 전후의 두 시료 모두 100°C 부근에서 흡열 피크가 나타났는데, 이것은 시료 내의 물과 알콜의 증발에 의한 것으로 생각할 수 있다. 390°C 부근에서 나타나는 두 시료의 흡열 피크는 시료 내의 구조수의 증발에 기인한 것으로 생각된다. 그리고, 두 시료 모두 1100°C 부근에서 미약한 발열 피크가 나타나고 있는데, 이것은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상으로의 상전이 피크라고 판단되었다. 열중량 분석 결과 에탄올 치환 전의 시료에서는 약 480°C에서 모든 열분해가 종결되었으며, 에탄올 치환 후의 시료에서는 약 470°C에서 열분해 반응이 종결되었음을 알 수 있었다. 따라서, 코팅 후에 모든 반응이 완결되는 온도에서 열처리를 해야 하지만, 박막의 두께가 통상 0.1 μm 를 넘지 않을 정도로 매우 얇기 때

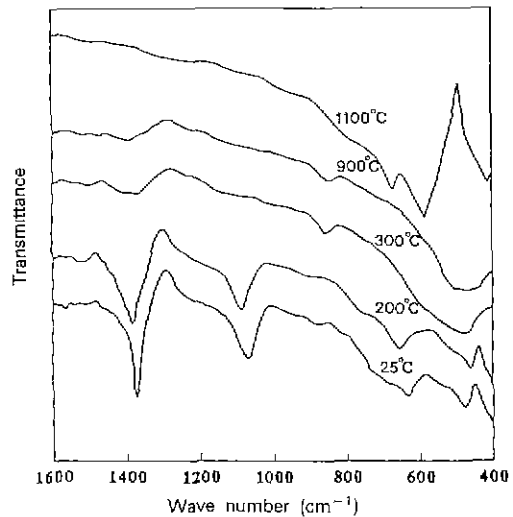


Fig. 5. FT-IR spectra of heat treated 0.1 mol NH_4OH added gels after solvent substitution.

문에 구조수나 미반응 잔류 유기물이 증발이나 연소될 때의 이동 거리가 짧아서 상대적으로 낮은 온도에서 반응이 완결될 가능성이 있으며, 또 열처리 온도가 가능하면 낮을수록 박막이 다공성을 유지하는 점에서는 더 바람직하므로, 코팅 후의 열처리 온도는 400°C가 최적의 온도라고 판단되었다. 그러나, 열분석 결과로는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 상전이 온도를 알 수 없었다. Fig. 5는 에탄올 치환 후의 시료에 대한 FT-IR 분석 결과이다. 상온 건조 겔과 200°C에서 열처리한 겔 시료에서 공통적으로 나타나는 1072, 622, 482 cm^{-1} 피크는 boehmite에서 나타나는 특성 피크이다. 특히 1072 cm^{-1} 피크는 Al-OH의 굽힘 진동에 의한 것으로 겔 시료 내부의 구조수와 관련이 있다¹⁷⁾. 300°C로 열처리한 시료에서 832 cm^{-1} 부근의 피크를 볼 수 있는데, 이것은 스피넬 구조를 하고 있는 4배위체 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 나타내는 특징적인 피크로 볼 수 있다. 따라서, 300°C가 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이하는 온도라는 결론을 내릴 수 있었다. 또한, 1100°C로 열처리한 시료에서, 알루미늄의 6배위체인 corundum 구조의 Al-O 신축 진동에 의한 741, 606 cm^{-1} 의 특성 피크¹⁷⁾가 나타나는 것으로 보아 완전히 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이가 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.2.2. 비표면적 및 기공 특성 분석

Fig. 6은 에탄올 치환 전후의 졸을 건조시킨 겔 시료를 400°C에서 2시간 동안 열처리하고 난 후 측정된 질산 첨가량에 따른 비표면적 변화를 나타낸 결과이다. 에탄올 치환 전후에 있어서, 입도 분석 결과와는 달리 에탄올 치환 졸의 경우, 전체적으로 더 큰 비표면적 값을 나타

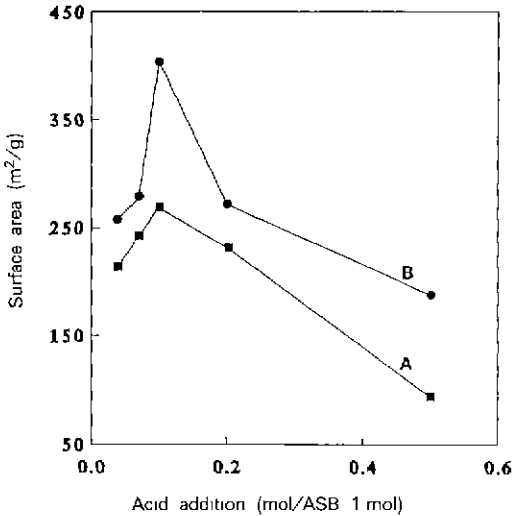


Fig. 6. Surface area change with acid addition of 1.0 mol ASB added gels heat treated at 400°C for 2 hrs.
 (A) Before ethanol substitution
 (B) After 70 vol% ethanol substitution

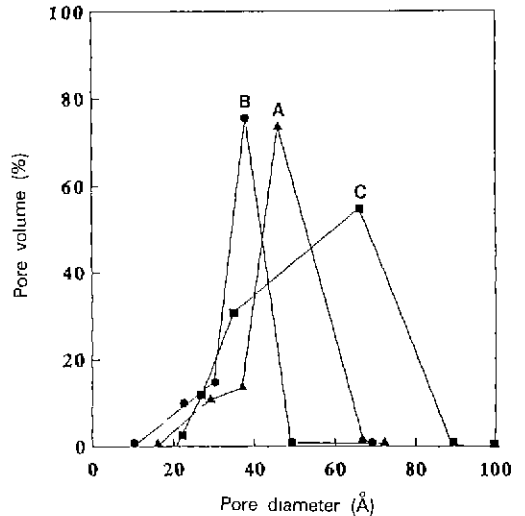


Fig. 7. Pore diameter distributions of gels heat treated at 400°C for 2 hrs. before solvent substitution.
 (A) 0.04 mol HNO₃
 (B) 0.1 mol HNO₃ addition
 (C) 0.5 mol HNO₃ addition

내고 있다. 이것은 치환된 에탄올이 열처리된 겔의 기공율에 영향을 주기 때문이라고 생각되며, 최종적인 코팅막의 기공율에도 바람직한 영향을 끼칠 것으로 판단되었다.

그러나, 질산 첨가량에 대한 영향은 치환 전후 모두 동일한 것으로 나타났는데, 질산의 농도가 0.1몰까지는 비표면적이 각각 268 m²/g, 404 m²/g까지 증가하다가 0.1몰을 초과하여 첨가되는 경우에 비표면적의 급격한 감소가 일어난 것을 알 수 있었다. 이것은 작은 입자일수록 열처리 과정 중에서, 초기의 크기를 유지하지 못하고 파다 성장이나 응집이 일어난 것으로 판단되었다. Fig. 7은 에탄올을 치환한 후의 시료에 대한 기공 크기 분포 곡선이다. 1차년도 연구에서 보고한 결과와 거의 비슷한 경향을 나타내고 있으나 0.1몰의 질산을 첨가한 시료의 경우, 총 기공 부피와 BET 비표면적 값으로부터 계산한 평균 기공 크기는 약 37 Å 정도로 치환 전의 약 46 Å보다 약간 감소하였다. Fig. 8은 총 기공 부피의 질산 첨가량에 따른 변화 곡선이다. 에탄올 치환 전후에 있어서 모두 0.1몰의 질산 첨가까지는 총 기공 부피가 각각 0.247~0.315 cc/g, 0.256~0.376 cc/g으로 증가하다가 0.1몰을 초과하여 첨가된 경우 비표면적 값의 변화와 동일하게 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서, 80 Å 이하의 고분자 기공 크기와 다공성을 요구하는 박막의 코팅에는 0.1몰의 질산을 첨가한 에탄올 치환 졸이 가장 적합하다고 판

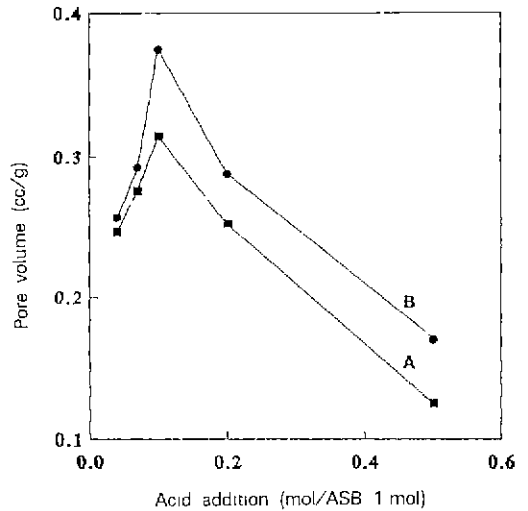


Fig. 8. Pore volume change with acid addition of 1.0 mol ASB added gels heat treated at 400°C for 2 hrs.
 (A) Before ethanol substitution
 (B) After 70 vol% ethanol substitution

단되었다.

3.3. 코팅 유리 특성

3.3.1. 코팅 막의 결정상과 미세구조

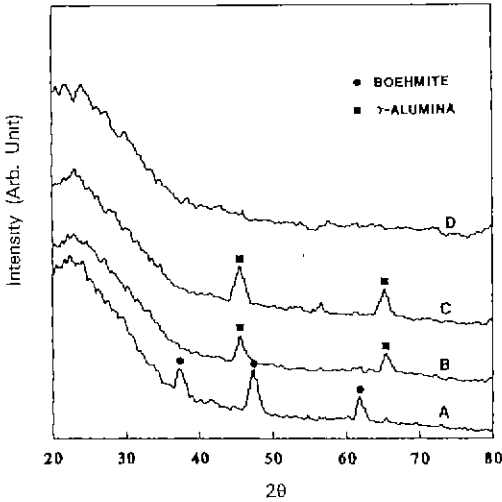


Fig. 9. XRD patterns of thin films on the glass with heat treated temperatures using 0.1, 0.5 mol HNO₃ added solvent substituted sol.
 (A) 0.1 mol HNO₃, 200°C for 1 hr.
 (B) 0.1 mol HNO₃, 300°C for 1 hr.
 (C) 0.1 mol HNO₃, 400°C for 1 hr.
 (D) 0.5 mol HNO₃, 400°C for 1 hr.

Fig. 9는 에탄올로 용매를 치환하여 제조한 졸에 유리 기판을 침지시켜 코팅막을 제조한 후 측정된 박막 XRD 결과이다. 침지 코팅 후, 200°C에서 1시간 열처리하고 측정된 XRD 결과는 건조 겔의 분말 XRD 결과와 동일하게 boehmite가 주 결정상을 나타내고 있었다. 그러나, 300°C로 열처리한 시편의 경우 γ -Al₂O₃의 결정 피크가 나타났으나, 두 경우 모두 저각의 피크들은 구별하기 어려웠다. 이것은, 박막의 두께가 너무 얇아, 기판인 비정질 유리의 저각 산란 피크와 중첩된 결과라고 생각되었다. 그러나, 0.5몰의 질산을 첨가한 시편의 경우엔 비정질 상임을 나타내고 있었는데, 이것은 1차년도 연구결과에서 보고¹⁰⁾한 건조 겔의 분말 XRD 결과와도 일치하였다. 이상의 결과로부터 침지 코팅 후의 열처리 온도는 300°C 이상이면 충분하다고 판단되었으나, 건조 겔 시료의 열 중량 분석 결과와, 박막을 유리 기판과 가능하면 강하게 밀착시키기 위해 열처리 온도를 400°C로 하였다. Fig. 10은 코팅된 유리의 표면과 파단면의 미세 구조를 주사 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 용매를 에탄올로 치환한 졸로 코팅하여 (A)와 같이 crack 발생이 없는 깨끗한 코팅막을 얻을 수 있었다. 동일한 졸로 코팅한 유리의 파단면을 관찰한 결과, (B)와 같이 약 100 nm의 코팅막이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 코팅막의 두께는 침지 코팅 후 광투과율을 측정하여

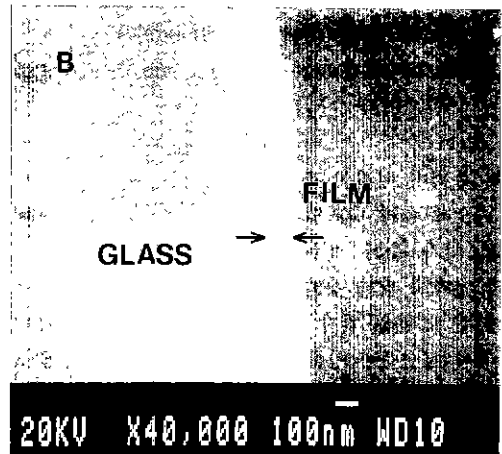
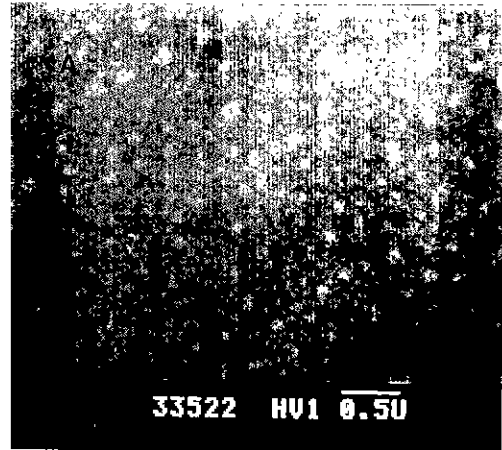


Fig. 10. SEM photographs of coated glass.
 (A) Surface of coated glass
 (B) Fracture surface of coated glass

다음과 같은 순서로 계산함으로써 확인하였다¹¹⁾.

① 광투과율 측정 결과로부터 최대 투과율(T)을 구한다.

② $(1-T)/2=R_m$ 에 의해 유리 한쪽면에서의 최소 반사율 R_m을 구한다.

③ $n = [(1.52) \times (1 + R_m^{0.5}) / (1 - R_m^{0.5})]^{0.5}$ 에 의해 코팅막의 굴절율(n)을 구한다.

④ 최대 투과율을 나타내는 파장 λ를 $(4 \times n_c)$ 로 나누어 줌으로써 박막의 두께를 구한다.

Fig. 11은 위의 계산 과정에서 얻은 인상 속도 변화에 따른 박막의 두께 변화 곡선이다. 인상 속도가 증가함에 따라 박막의 두께도 증가하였으나, 중합 졸로 코팅하는 경우와는 달리, 그 증가의 폭이 매우 완만하였다. 이것은 중합 졸의 경우, 인상 직후에 일어나는 젤화 현상이 졸

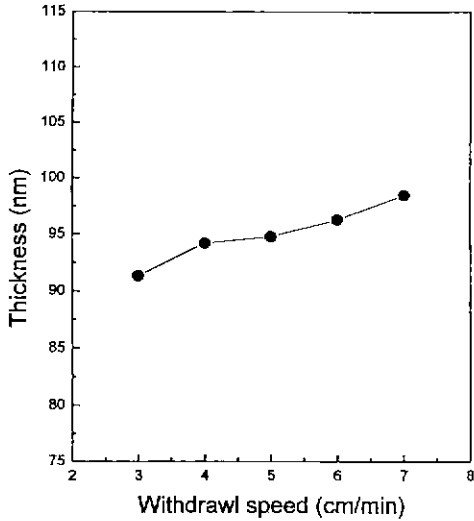


Fig. 11. Thickness change of coated films with withdrawal speed.

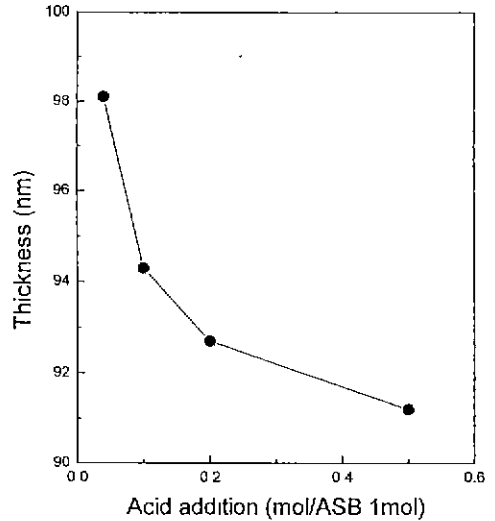


Fig. 12. Thickness change of coated films with acid addition at the same withdrawal speed (4 cm/min).

내부의 폴리머 입자의 축합과 동시에 일어나기 때문에, 인상 속도에 따라 박막의 두께가 매우 큰 폭으로 변화²⁾ 하지만, 입자 졸의 경우에는 축합 반응보다는 단순한 입자의 접촉에 의한 겔화 과정이 우세하기 때문에 인상 속도에 큰 영향을 받지 않는 것으로 판단되었다. 또한, 위와 같이 계산하여 얻은 박막의 두께는 Fig. 10의 SEM 사진에서 관찰한 박막의 두께와 거의 일치하였다. 그러나, 인상 속도가 7 cm/min 이상인 경우에는 코팅 표면에 얼룩이 생겨 깨끗한 코팅막을 얻을 수 없었다. 이것은, 졸이 유리 기판 위에 wetting되어 겔화될 시간적 여유가 없이 유리 기판이 인상되었기 때문에 졸이 중력의 영향으로 흘러내린 결과로 생각되었다. Fig. 12은 질산의 첨가량 변화에 따른 동일한 인상 속도에서의 박막의 두께 변화를 나타낸 그림이다. 입자의 크기가 작은 졸일수록 박막의 두께도 얇게 나타났는데, 이것은 작은 입자가 상대적으로 더 치밀하게 겔화된 결과라고 생각되었다. Fig. 13에 건조 시간에 따른 박막의 두께 변화를 나타내었다. 침지 코팅 후 상온의 건조기에서 시간을 달리 하여 건조시키고 난 후, 400°C로 동일하게 열처리하고 측정된 결과인데, 그림에서 알 수 있듯이 건조 시간에 따라 박막의 두께에 거의 변화가 없었다. 이것은 박막의 두께가 0.1 μm 이하로 매우 얇아서, 입자가 서로 접촉하여 겔화되는 과정이, 이미 인상 직후에 완결이 되며, 건조 시간과는 무관함을 알 수 있었다.

4. 결 론

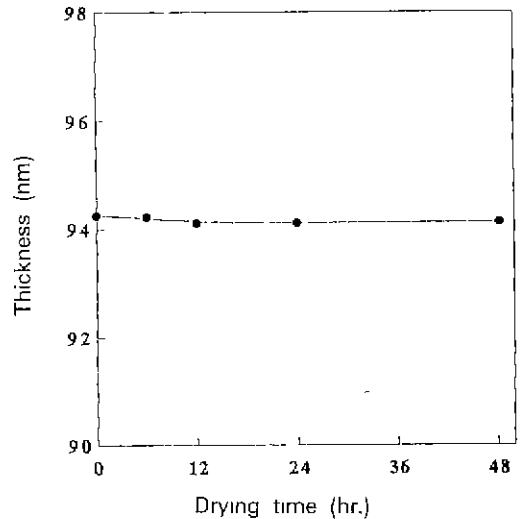


Fig. 13. Change of thickness of coated films using 0.1 mol HNO₃ added solvent substituted sol with drying time.

다공성 알루미늄 박막을 졸겔 침지법으로 유리 기판 위에 코팅하여 저반사 유리를 제조하기 위한 2차년도 연구로서, 코팅에 적합한 알루미늄 졸 제조 조건의 제 확립과 재현성 있는 침지 코팅 조건에 대한 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Water-based 졸의 경우 유리 기판 위에 깨끗한 코팅막을 얻을 수 없었으나, 용매를 에탄올로 치환한

Table 1. Condition of Coated Films with Amounts of Substitutional Ethanol and HNO₃

| Ethanol (vol%) | HNO ₃ (mol/ASB 1 mol) | Film condition |
|----------------|----------------------------------|----------------|
| 10% | 0.04 | Not wetting |
| | 0.10 | Not wetting |
| | 0.50 | Not wetting |
| 30% | 0.04 | Not wetting |
| | 0.10 | Not wetting |
| | 0.50 | Not wetting |
| 50% | 0.04 | Wetting |
| | 0.10 | Wetting |
| | 0.50 | Agglomerated |
| 70% | 0.04 | Good |
| | 0.10 | Good |
| | 0.50 | Agglomerated |
| 90% | × | |

경우 응집이나 얼룩이 발생하지 않는 재현성 있는 코팅막을 얻을 수 있었다.

2. 졸의 용매를 에탄올로 치환하였을 때, 입자 크기에는 변화가 없었으며, 질산의 첨가량에 따른 비표면적과 기공 부피의 증가에 이은 감소 경향은 치환전과 동일하였으나, 최대값에 있어서 404.1 m²/g, 0.376 cc/g으로 268.7 m²/g, 0.315 cc/g보다 증가하였다.

3. 코팅이 가능한 최적의 에탄올 치환량은 70 vol%였고, 침지 코팅시 응집이나 얼룩이 발생하지 않는 깨끗한 코팅막을 얻을 수 있는 인상 속도는 7 cm/min 이하였다. 박막의 두께는 인상 속도의 증가에 따라 매우 완만히 증가하였으나, 건조 시간은 박막의 두께와 거의 무관하였다.

4. 0.1몰의 질산을 첨가하고 용매를 에탄올로 70 vol% 치환한 sol을 사용하여 코팅한 후 400°C에서 1시간 열처리하였을 때, 두께 94 nm의 깨끗한 코팅막을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 93년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1993)에 의해 이루어졌음.

REFERENCES

1. S. Sakka, "反射防止ガラス," in *ニュー-ガラス*, 日刊工業

新聞社, p. 98 (1990).

2. C.J. Brinker, "Sol-Gel Derived AR Coatings for Silicon," *Sol. Ener Mat.*, **5**, 159 (1981).

3. Y. Asahara and T. Izumitani, "The Properties of Gradient Index Antireflection Layer on the Phase Separable Glass," *J. Non-Crystalline Solids*, **42**, 269 (1982).

4. J.T. Cox and G. Hass, "Antireflection Coatings for Optical and Infrared Optical Materials," in *Physics of thin films*, Academic Press, London, Vol. 2, p. 239 (1964).

5. 유병석, 김의수, "Sputtering 방법에 의한 AR 코팅 유리 개발," *유리 심포지움*, 제 7호, p. 81 (1992).

6. R. Phillips, "Optical Interference Coatings Prepared from Solution," *Appl. Opt.*, **20**, 40 (1981).

7. N. Mohallem, "Multilayer SiO₂ and TiO₂ Coatings on Glasses by the Sol-Gel Process," *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 526 (1988).

8. L. Armelao, "SiO₂-TiO₂ Sol-Gel Coatings," *J. Non-Crystalline Solids*, **139**, 510 (1992).

9. M. Guyllemi, "The Thickness of Sol-Gel Silica Coating Obtained by Dipping," *J. Non-Crystalline Solids*, **121**, 30 (1990).

10. I. Strawbridge and P.F. James, "The Factor Affecting the Thickness of Sol-Gel Derived Silica Coatings Prepared by Dipping," *ibid.*, **86**, 381 (1986).

11. B.E. Yoldas, "Investigation of Porous Oxides as an AR Coating for Glass Surface," *Appl. Opt.*, **19**(9), 1425 (1980).

12. B.E. Yoldas, "A Transparent Porous Alumina," *Am. Ceram Soc. Bull.*, **54**(3), 286 (1975).

13. S.H. Hyun, B.S. Kang and D.J. Choi, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation: IV. Permeation Characteristics of γ -Alumina Membranes," *J. Korean Ceram Soc.*, **29**(12) 970 (1992).

14. J.H. Lee, T.I. Yoon, J.M. Ahn and S.Y. Choi, "Preparation and Characterization of Alumina Thin Film by Sol-Gel Method (I): Synthesis of Alumina Sol for Coating," *J. Eng. Res. Institute, Yonsei Univ.*, **25**(1), 69 (1993).

15. S. Lowell and J.E. Shields, *Powder surface area and porosity*, 2nd Ed., Chapman and Hall, London, p. 54 (1984).

16. *Handbook of chemistry and physics*, 68th Ed., CRC Press, F-34 (1988).

17. A. Leonard, S. Suzuki and C. De Kimpe, "Structure and Properties of Amorphous Silicoaluminas. I. Structure from X-ray Fluorescence Spectroscopy and Infrared Spectroscopy," *J. Phys. Chem.*, **68**(9), 2608 (1964).