

SAS법을 이용한 ITO 나노입자의 합성과 적층 도포된 PET 도전필름의 제조

윤상호 · 김문선[†] · 이희대 · 김철경*

성균관대학교 화학공학과, *목원대학교 디자인소재학과
(2007년 8월 23일 접수, 2007년 11월 24일 채택)

Synthesis of ITO Nano-Particles by SAS Method and Preparation for Conductive PET Film with Multi-Layers

Sang-Ho Yun, Moon-Sun Kim[†], Hee-Dai Lee, and Chul Kyung Kim*

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea.

*Department of Design and Material, Mokwon University, Daejeon 302-729, Korea

(Received August 23, 2007; accepted November 24, 2007)

저렴한 비용으로 도전성 투명 필름을 제조하기 위해 PET 필름 위에 습식 도포법으로 ITO/ATO 막을 적층시켰다. 압력 15 MPa, 온도 50°C의 SAS 합성 조건으로 ITO를 합성하였으며 ITO의 최적 조성비(In/Sn)는 65, 합성된 ITO의 평균입경은 15 ± 2 nm, 표면저항 값은 $4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 도포액은 pH 10에서 제조하였으며 ATO 막의 표면조도(Ra), 표면저항 값, 빛투과율은 각각 9 nm, $5.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, 91%였다. 일차 도포된 ATO 막 위에 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 ITO wt% 첨가한 도포액으로 ITO 막을 적층 제조하였으며, ITO/ATO 적층 필름의 표면조도는 4, 10, 12, 16 nm이었으며 표면저항 값은 각각 3.7×10^6 , 2.4×10^6 , 8×10^5 , $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 측정되었다. 적층 필름의 빛투과율은 각각 89, 88, 86, 82%이었으며 ITO 농도가 높아질수록 빛투과율은 낮아졌다.

The multi-layer PET film of ITO/ATO was prepared by a wet coating method to obtain the transparent film with a high conductance at low cost. ITO nano-particles were synthesized by a SAS method at 15 MPa and 50 °C, where optimized rate of In/Sn was 65. Average diameter and resistivity of ITO obtained from SAS are 15 ± 2 nm and $4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$. Coating solution was prepared at pH 10. Roughness (Ra), resistivity, and transmissivity of ATO film on PET are 9 nm, $5.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, and 91%. The multi-layered film of ITO/ATO was obtained by solution including 0.1, 0.5, 1.0, and 2.0 ITO wt% on ATO layer. Roughness (Ra) of multi-layered film with 0.1, 0.5, 1.0, and 2.0 ITO wt% is 4, 10, 12, and 16 nm, respectively. Corresponding resistivity with an increasing ITO concentration is 3.7×10^6 , 2.4×10^6 , 8×10^5 , and $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Transmissivity of ITO/ATO film decreases as 89, 88, 86, and 82% with an increasing ITO concentration as 0.1, 0.5, 1.0, and 2.0 wt%.

Keywords: ITO, SAS method, wet coating, multi-layers, conductive PET film

1. 서 론

전자부품의 소형화, 경량화, 박막화, 소재의 친환경화 경향이 뚜렷해지고 액정 디스플레이(liquid crystal display, LCD), EL 백라이트, 터치 패널(touch panel), OA/FA 제어기기 시장이 성장하면서 투명 도전 필름의 수요량이 증가되고 있다[1]. 투명 도전성 필름이 전자부품의 소재로 사용되기 위해서는 높은 도전성과 투명성, 우수한 밀착성, 장기간 원형을 유지할 수 있는 내열성과 내구성, 표면처리, 인쇄 등이 용이한 가공성 등이 필요하며 최근에는 내스크래치(anti-scratch)성 부여를 위해 일정 수준 이상의 표면경도를 요구하고 있다. 투명 도전 필름은 스퍼터링(sputtering)법으로 제조된 카뮴산화물 필름에서 시작되었으며 최근에는 인듐주석산화물(indium tin oxide, ITO) 필름이 주로 사용되고 있다[2-6].

투명 도전필름을 제조하는 방법에는 습식공정과 건식공정이 있으며 초기에는 제조공정 기술이 단순하고 고가 제품이 주요 용도로 대두되면서 건식공정이 채택되었으며 특히 ITO를 타겟으로 이용하는 스퍼터링법이 주로 사용되었다[7-9]. 스퍼터링법은 제조공정이 비교적 간단하고 도전성과 투명성이 우수한 ITO 필름을 쉽게 생산할 수 있다는 장점이 있으나[10-12] 생산설비와 같은 초기투자 고정비가 높고 일정 폭 이상의 광폭 제품을 생산할 수 없으며 생산설비의 고속화의 한계와 높은 에너지의 사용에 따른 기체필름의 변형 등으로 인한 생산성을 떨어뜨린다는 문제점을 가지고 있다[13]. 최근 수요량의 증가에도 불구하고 가격이 떨어지면서 가격인하 경쟁이 치열해지고 있으며 이로 인한 생산가격을 낮추고 생산성을 높이기 위한 소재연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 전자파 차폐필름, 열 차단 필름 등과 같이 스퍼터링법에 의해 제조되는 기존 ITO필름보다 투명성과 도전성 등의 물성이 다소 떨어지더라도 다소 저렴한 가격으로 투명 도전성 필름의 공급을

[†] 교신저자(e-mail: moonsunkim@empal.com)

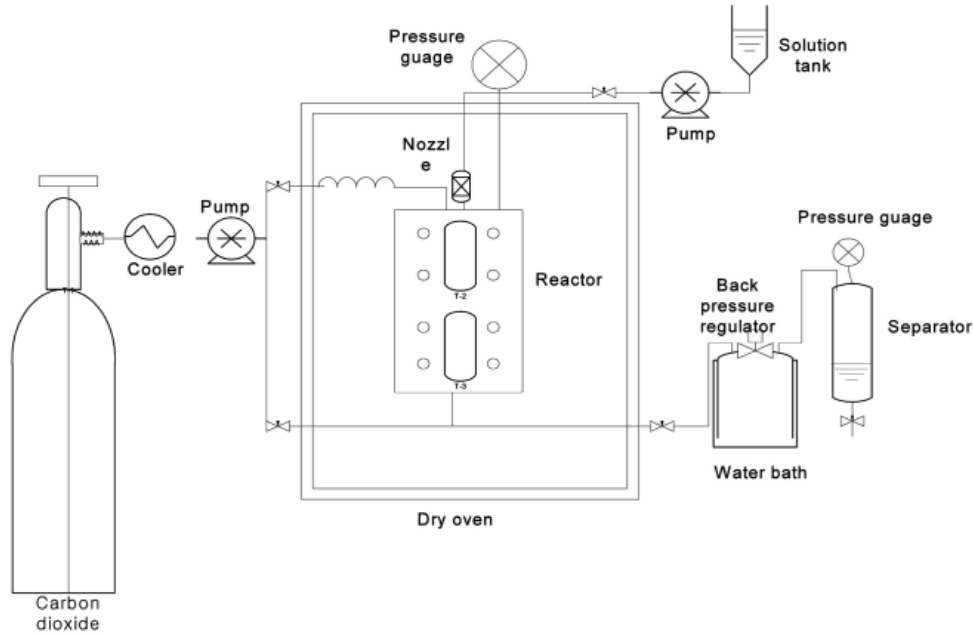


Figure 1. Schematic diagram of the system for ITO synthesis by a SAS method.

요구하는 시장이 형성되면서 기존 시장의 변화가 나타나고 있다[14].

이와 같은 시장 수요를 만족시키기 위해 습식 도포(wet coating)법을 이용한 ITO 도전필름의 제조기술이 제안되었다[15]. 습식법으로 제조된 ITO 필름은 스퍼터링법에 의해 제조된 ITO 필름에 비해 생산성이 높다는 장점은 있으나 아직 내구성과 표면경도가 다소 떨어지는 단점이 있다. 이러한 문제점은 적층 도포기술을 통하여 개선이 가능하다. ITO는 투명성과 도전성이 우수하지만 원료로 사용되는 인듐화합물이 고가이기 때문에 ITO 막을 단독으로 사용하면서 도포 두께를 높여 표면경도를 높이는 것보다 저렴한 안티몬주석산화물(antimony tin oxide, ATO) 막을 일차 도포하고 그 위에 ITO 막을 박막으로 적층 도포하는 방법이 매우 합리적인 제안으로 생각되었다. ITO는 주로 졸-겔 법[16]에 의해 합성되고 있으며 최근에는 나노입자의 입경 조절을 위해 초임계유체를 용매로 사용하는 SAS (supercritical anti-solvent precipitation)법의 적용이 제안되었다[17,18]. SAS법은 입자를 합성할 용질이 초임계유체에 대한 용해도가 매우 낮은 경우에 사용하며, 용질을 적절한 방법으로 용매에 녹인 후 이를 anti-solvent인 초임계유체와 혼합시킴으로써 용매의 용해력을 급격히 저하시켜 용액 중에 용질을 석출시키는 원리를 이용한다[19]. SAS법을 이용하여 다음과 같은 다양한 선행 연구가 이루어졌다. Reverchon 등[17]은 SAS법을 이용하여 amoxicillin을 합성하였으며 Song 등[20]과 Kwak과 Bae[21]는 L-polyactic acid의 미립자를, Hong 등[22]은 미세 유기 안료를, Yeo 등[23]은 sulfathiazole과 chlorpropamide을 얻기 위해 SAS법을 사용하였다. 이러한 선행 연구들은 공통적으로 순도 높은 미립자합성을 위한 공정연구에 목표를 두었다.

습식 도포법을 이용하여 ATO와 ITO 필름을 제조하는 선행연구는 다양하게 진행되고 있다. Takahashi 등[24]은 딥 코팅(dip coating)법을 이용하여 ITO 필름을 제조하여 $4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 표면저항 값을 갖는 도전성을 얻었으며 Bisht 등[25]은 스프레이 코팅법을 이용하여 $3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 도전성을 갖는 ITO 필름을 제조하였다. 그러나 딥 코팅법이나 스프레이 코팅법은 실험실 규모에서는 적용이 가능하나

pilot나 공장 규모의 제품생산에는 적용이 어렵기 때문에 도포속도가 빠르고 박막도포가 가능한 바(bar) 코팅법의 적용이 바람직하다[14].

본 연구에서는 내구성, 도전성, 투명성이 우수한 유연성(flexible) 있는 필름을 제조하기 위해 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET) 필름을 기제로 사용하였으며 표면경도를 높이기 위해 습식도포법으로 PET 필름 위에 ATO를 먼저 도포한 다음, 그 막 위에 SAS법으로 합성한 ITO를 다시 적층 도포하였으며 공정조건별 ITO/ATO 적층필름의 특성을 비교하였다. ITO의 분산성을 개선하기 위해 선행연구와는 달리 SAS법의 공정조건을 최적화하였다.

2. 실험

전자부품의 소재로 사용되는 투명 도전성 필름은 유연성, 투명성과 함께 두께 균일성과 내구성이 요구되기 때문에 주로 PET필름을 기제로 사용하고 있으며[26,27] 본 실험에서는 광학용 PET 필름(SH30, 100 μm , SKC, 대한민국)을 선택하였다. PET 필름 위에 도포하는데 사용되는 ATO (미지테크, 대한민국)는 99% 이상의 순도를 가지고 있으며, 성분 중 안티몬과 주석의 조성비가 2:1, 평균입경이 5~10 nm, 비표면적이 50 m^2/g 인 물성을 가지고 있다. ATO 도포막 위에 다시 도포하여 적층막을 제조하는데 사용되는 ITO 나노입자는 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ 과 $\text{SnCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich. Co., U.S.A.)를 사용하여 SAS법에 의해 합성하였다. ITO의 합성은 Figure 1 (일신오토클레이브(주), 대한민국)과 같은 구조를 갖는 시스템에서 진행하며 이산화탄소 초임계유체를 용매로 사용하였다.

저장조의 이산화탄소를 냉각조에서 $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하로 냉각시킨 다음 고압 펌프를 통해 초임계 유체 상태로 반응기로 공급하였다. 본 설비는 20 MPa, 200 $^\circ\text{C}$ 까지 조절이 가능하나[28] 본 실험에서는 예비실험 결과로부터 결정된 15 MPa, 50 $^\circ\text{C}$ 의 최적조건에서 10 mL/min의 유속으로 노즐을 거쳐 반응기로 공급하였다. 반응기 내의 조건을 정상조건으로 유지하기 위해 초기 5 min 동안 이산화탄소 초임계유체만 공



Figure 2. Bar-coater for thin film.

급하였으며 그 다음 20 ethanol vol%의 초임계유체를 5 min 동안 반응기에 공급하였다. 그리고 합성에 사용되는 두 종류의 원료들을 용액 조에서 교반시킨 다음 초임계유체와 혼합하여 반응기에 공급하였다. 합성된 ITO 입자는 세척과 건조 공정을 거쳐 도전체로서 도포공정에 사용되었다. 필름에 대한 결합력을 개선하기 위해 도포액을 제조하는데 우레탄계 수지 용액(DFM-2500, 동진세미캡, 대한민국)을 첨가하였다. DFM-2500은 4 wt%의 우레탄계 수지 고형물과 이소프로필알코올(IPA), 에탄올, 물 등의 용매로 구성되어 있다.

PET 필름에 대한 ATO/ITO 액의 도포는 Figure 2와 같은 습식 도포장치(KPM-300, 기백무역, 대한민국)를 이용하여 Figures 3, 4와 같은 방법으로 실시하며 ATO 도포액을 도포, 건조시켜 ATO 막을 먼저 제조한 다음, ATO 막 위에 ITO 도포액을 동일한 방법으로 도포하여 ITO/ATO 적층막을 제조하였다.

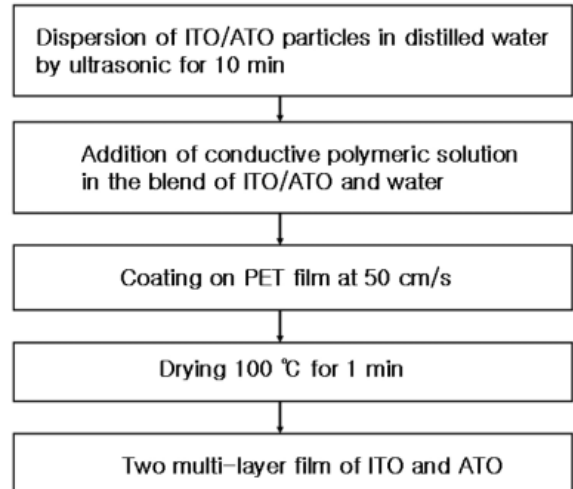


Figure 3. Wet coating process for preparation of ITO/ATO films.

Figure 4(a)는 ATO 입자를 정량하는 단계로, pH를 조절된 증류수에 정량한 나노입자를 넣고 입자의 분산을 최적화시켰다(b)[15]. 혼합액은 초음파 교반기(Sonyfier 450, Branson Co., U.S.A.)를 사용하여 10 min 동안 충분히 교반시킨 다음(c) 우레탄계 도전성 고분자수지 용액을 1:1로 첨가하여 도포액을 제조하였다. #6 도포 바(건조 후 평균 도포두께: 13.7 μm)를 이용하여 50 cm/s의 속도로 도포하고(d) 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서 1 min 동안 건조시켜 도전막을 제조하였다(e). 건조 조건은 예비 실험을 통해 결정되었으며 도전성과 투명성이 가장 양호하였다. 이와 같은 단계를 거쳐 도전성 필름(f)을 제조하였으며 ITO 막의 제조단계도 이와 동일하였다.

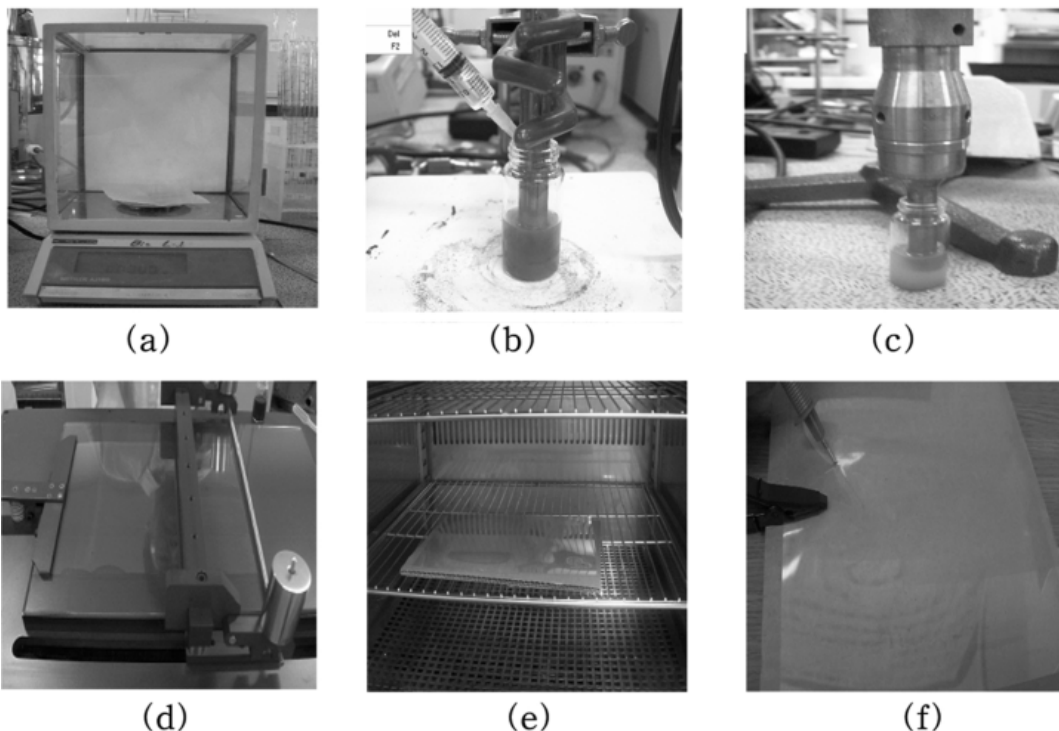


Figure 4. Preparation steps for conductive PET film by a wet coating.

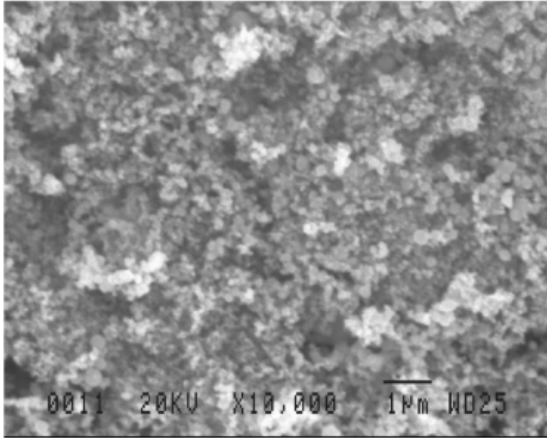


Figure 5. SEM image of ITO synthesized by a SAS method at 15 MPa and 50 °C (magnification: 10000).

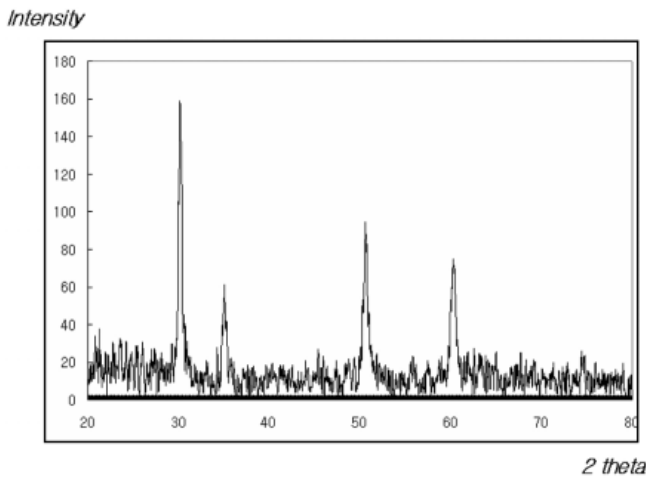


Figure 6. Crystal structure of ITO particles analyzed by XRD.

SAS법에 의해 합성된 ITO의 입경과 체타 포텐셜은 입도 분석기(ELS-Z2, Otsuka Electronics. Co., 일본)를 사용하여 측정하였다. 도포막의 도전성은 저항측정기(3454-11, Hioki Co., 일본)를, 표면조도는 표면조도기(TR-240, Time-Group Co., 일본)를, 빛 투과율은 헤이즈미터(SEP-H, Seimicz Kogagu Co., 일본)를 사용하여 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ITO의 합성

Figure 1과 같은 반응기를 압력 15 MPa, 온도 50 °C의 조건으로 유지하면서 이산화탄소 초입계유체에 인듐산화물과 주석산화물의 농도비를 변화시키면서 혼합시킨 다음 1.0 mL/min의 유속으로 투입하면서 Figure 5와 같은 ITO를 합성하였다. 합성된 ITO의 결정구조는 Figure 6과 같으며 전형적인 입방정계 ITO의 결정 특성을 가지고 있었다.

전형적인 ITO는 Figure 6과 같이 30, 35, 50, 60 degree에서 주요 피크를 가지며 각각 (222), (400), (440), (622)의 결정면을 가지고 있다[15]. 이와 같은 결정구조를 갖기 위해서 졸-겔 법으로 ITO를 합성한 경우에는 1400 °C에서 1 h 정도의 소결과정이 필요하며 수열법으로 합성한 경우에는 600 °C에서 1 h 정도의 소결과정이 필요하다

Table 1. Properties of Synthesized ITO Particles with a Varying Ratio of In/Sn (○: Good, △: Normal, ×: Bad)

In/Sn	90	75	65	45	10
Properties					
Resistivity, Ω · cm	2×10^3	8×10^3	4×10^4	3×10^6	∞
Average diameter, nm	7 ± 2	10 ± 3	15 ± 2	25 ± 3	40 ± 5
Dispersion property	×	△	○	○	○

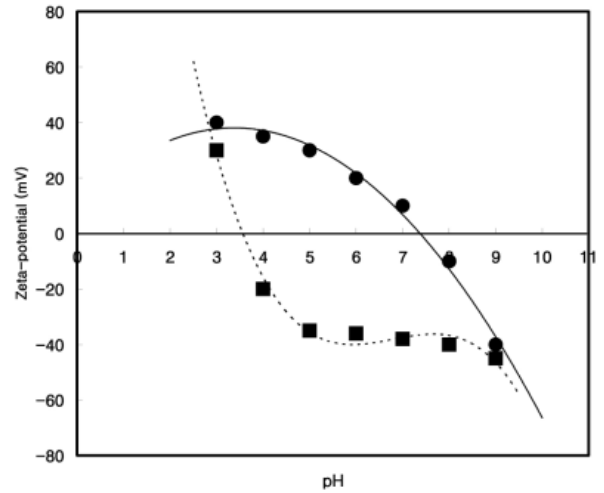


Figure 7. Zeta-potential energy of ATO and ITO nano-particles with a varying pH (●: ITO, ■: ATO).

[29]. 그러나 SAS법으로 합성한 별도의 소결과정 없이 100~200 °C의 온도에서 1 h 정도의 건조 과정만이 필요하다. 졸-ITO는 겔 법이나 수열법에서 합성한 ITO는 소결 온도를 지나치게 높이는 경우 ITO 입자 간의 응집현상이 관찰되었다.

인듐과 주석의 조성비(In/Sn)를 변화시키면서 합성된 ITO의 평균입경과 도전성은 Table 1과 같다.

In/Sn의 비가 90이 되는 경우 평균입경은 7 ± 2 nm이며 분체표면의 저항 값은 $2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 인듐의 조성비가 낮아지면 ITO 입경은 커지면서 도전성은 떨어지는 경향이 관찰되었다. In/Sn의 비가 10이 되면 ITO 입자의 평균입경은 40 ± 5 nm로 커졌으며 도전성은 측정기로 측정할 수 없을 정도로 떨어졌다. In/Sn의 비가 10 이하가 되면 본 연구에 사용된 SAS법으로는 ITO를 합성할 수 없었다. ITO 필름의 도전성과 투명성을 높이기 위해서는 인듐 성분의 농도를 높이는 것이 바람직하다. 그러나 원료로 사용되는 인듐산화물이 주석산화물보다 고가일 뿐 아니라 인듐 농도가 지나치게 높을 경우 합성된 ITO 입자의 분산성이 불량해질 우려가 있어 원료의 사용량과 물성을 동시에 만족할 수 있는 합성의 최적 조건을 설정하였다. In/Sn가 65인 경우 합성된 ITO의 평균입경은 15 ± 2 nm, 저항 값은 $4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 였으며 도포액 상태에서도 분산성이 양호하였다. 상품화된 ITO 입자의 인듐/주석의 농도비는 20~30 수준이었다.

SAS법에 의해 합성된 ITO 입자는 합성과정에서 이미 입방정계의 구조를 갖기 때문에 조건에 따라 농담의 차이는 다소 있었지만 주로 푸른색 계통을 나타내었다. 졸-겔 법에 의해 합성된 ITO의 경우 1000 °C까지는 노란색을 띄었으나 1600 °C 부근에서 입방정계 구조로 안정화되면서 푸른색으로 변화하였다. 소결온도에 따라 결정구조가 변하는

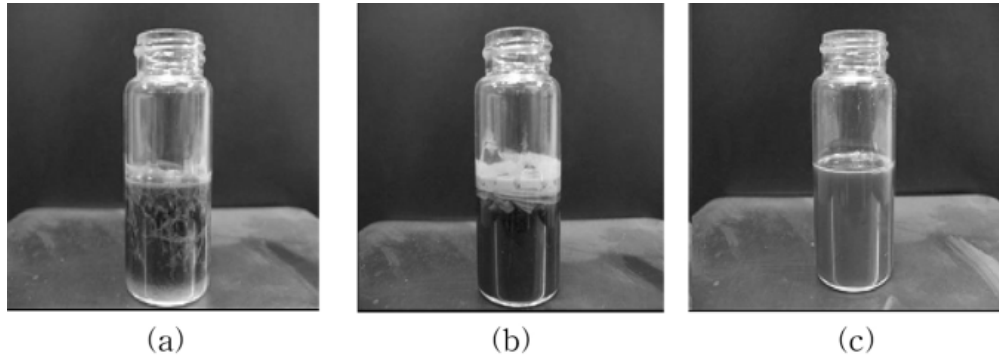


Figure 8. Dispersion property of the blended solution with ITO particles and conductive polymer at pH 7 (a), pH 8 (b), and pH 10 (c).

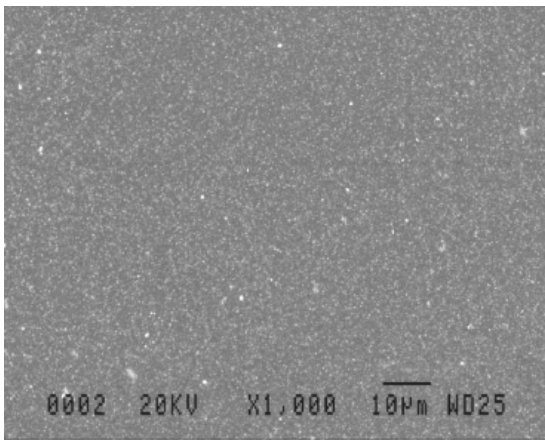


Figure 9. SEM image of the film surface coated by solution with 1 ATO wt% (magnification: 1000).

졸-겔 법에 의해 합성된 ITO와는 달리 SAS법에 의해 합성된 ITO는 이미 합성과정에서 결정이 이루어졌기 때문에 소결온도 조건은 결정구조에 큰 영향을 미치는 않았다[30].

합성된 ITO는 공기 중의 수분과의 표면반응에 의해 도전성이 떨어질 우려가 있으므로 합성된 ITO를 질소로 세척한 다음 200 °C 온도 조건에서 건조시켜 폴리프로필렌 시약통에 보관하였다. 이렇게 보관된 ITO는 도포액으로 제조하기 전에 30 min 동안 분쇄시켜 평균입径 15 ~ 20 nm로 만들었다.

3.2. ITO 미립자의 분산성 평가

PET 필름 표면에 대한 도전체 미립자의 결합력을 높이기 위해 도전성 고분자수지 용액을 첨가하여 도포 용액을 제조하였다. ATO 미립자는 용매특성에 관계없이 분산성이 양호하였으나 ITO의 경우 알코올류를 용매로 사용하였을 때 분산성이 불량해질 우려가 있어 본 실험에서는 증류수를 사용하여 도포액을 제조하였다. 고분자 수지는 수용성으로 도전성이 우수한 특성을 가지고 있다.

ITO, ATO의 분산성을 평가하기 위해 0.1 wt% 조건에서 pH별 제타 포텐셜을 측정하였으며 Figure 7과 같다.

ITO의 제타 포텐셜은 pH 3에서 40 mV이며 pH가 증가함에 따라 감소하여 pH 9에서는 -40 mV를 나타낸다. ITO의 등전점은 7.2이며 제타 포텐셜의 절대값이 20 이상일 때 분산성이 양호하다고 판단할 수 있으므로[31] pH 5 이하의 산성 범위, 또는 pH 9 이상의 염기성 범위에서 혼합하는 것이 바람직하다. ATO의 경우 pH 3에서 30 mV

이며 pH가 증가함에 따라 감소하다가 pH 9에서 -45 mV의 값을 갖는다. ATO의 등전점은 3.5이며 pH 3에서 pH 4 범위에서는 응집이 쉽게 이루어지며 pH 4 보다 높은 중성과 염기성 범위에서 분산성이 양호한 것으로 관찰되었다. 결합력을 높이기 위해 혼합되는 도전성 고분자 용액의 pH는 8 ± 0.3 이며 ATO의 경우 이 pH 조건에서 분산성이 양호하였기 때문에 별도의 pH 조절없이 분산성이 우수한 ATO 도포액을 제조할 수 있었다. 그러나 ITO의 경우 pH 8의 조건에서는 분산성이 떨어지므로 도전성 고분자 수지의 응집현상이 일어나지 않는 범위로 pH를 조절한 다음 ITO를 혼합하여 도포액을 제조하였다.

pH에 따른 ITO와 도전성 고분자 수지 간의 혼합 상태는 Figure 8과 같다.

혼합용액을 pH 7로 변화시키면 Figure 8(a)와 같이 층 분리가 발생하였는데, 도전성 고분자 수지를 구성하고 있는 우레탄계 수지의 응집에 의한 결과로 보인다. 이와 같은 층 분리가 발생한 도포액을 필름 위에 도포하면 도전성이 거의 없었다. 혼합액을 (b)와 같이 pH 8로 변화시키면 층 분리 현상을 발견할 수 없었으나 혼합액 상층부에 기포 층이 형성되었으며, 이런 도포 액을 필름 위에 도포하는 경우 건조 후 필름 표면에 미도포 부위가 발생했으며 부위별 도전성 편차가 크게 나타났다. 기포는 용해 호환성이 떨어지는 두 물질을 교반과 같은 기계적 힘에 의해 섞을 때 발생하며 (b)와 같은 기포는 나노입자 간의 균일한 분산을 방해하는 역할을 한다. Figure 8(c)는 pH 10에서 교반된 ITO와 고분자 수지의 혼합 용액으로 균일성이 양호하고 경시변화가 거의 관찰되지 않았다. 이와 같은 분산성이 우수한 도포액을 이용하여 필름 위에 도포하는 경우 균일한 표면과 물성을 갖는 도전막을 얻을 수 있었다.

3.3. ITO 적층 도포 막의 특성

PET 필름 위에 일차 도포된 ATO 막의 표면은 Figure 9와 같으며 $5.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 표면저항 값과 $9 \pm 2 \text{ nm}$ 의 표면조도(Ra)를 나타냈다.

ATO는 분산성과 PET 필름에 대한 도포성이 우수하기 때문에 ATO 도포막의 표면 상태는 매우 균일하였다.

도전성 필름의 표면경도를 높이기 위해 PET 필름 위에 ATO 막을 제조한 다음, 그 위에 ITO 농도를 0.1, 0.5, 1, 2 wt%로 변화시키면서 ITO/ATO 형태의 적층 필름을 제조하였다. Figure 10은 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 ITO wt% 별로 도포된 ITO막의 SEM 표면사진이다.

0.1 ITO wt%를 도포한 Figure 9(a)의 경우 1000배의 배율 조건에서는 ITO의 입자를 거의 확인할 수 없었다. 0.5 ITO wt%가 도포된 (b)에서는 ITO의 응집된 형상이 부분적으로 관찰되었다. 1 ITO

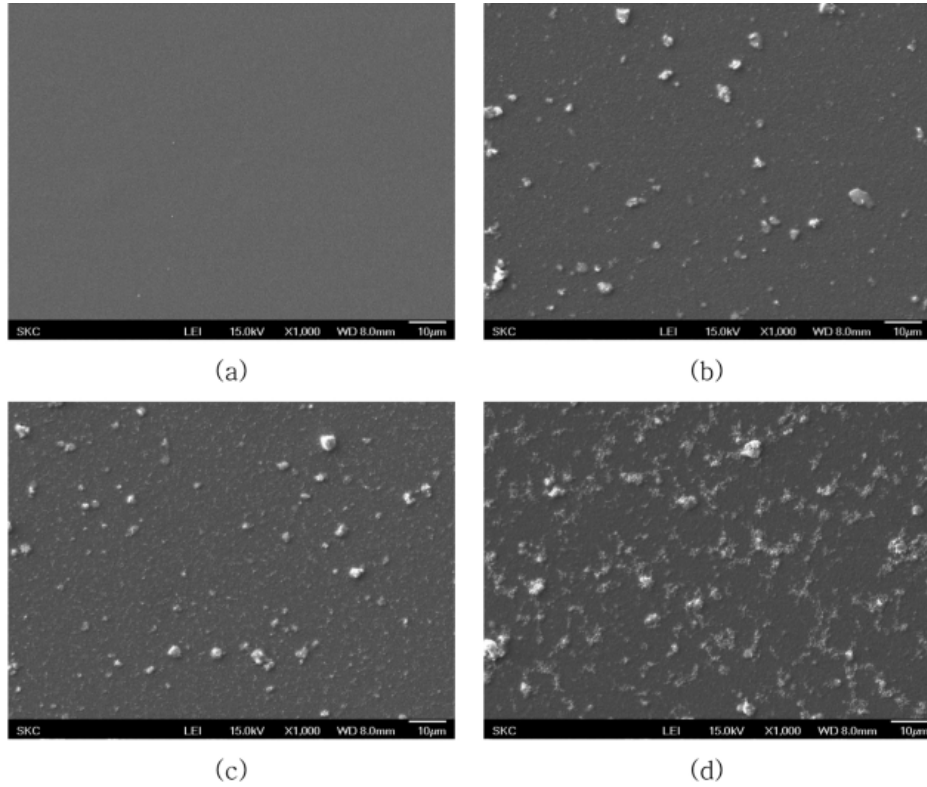


Figure 10. SEM images of the film surfaces coated by solution with 0.1 (a), 0.5 (b), 1 (c), and 2 ITO wt% (d) on ATO film (magnification: 1000).

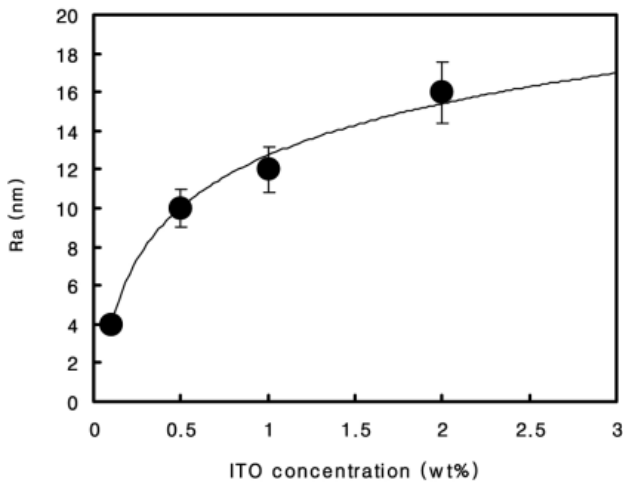


Figure 11. Effect of added ITO concentration on roughness of ITO/ATO multilayer film.

wt%와 5 ITO wt%가 각각 도포된 (c)와 (d)의 표면사진에서는 농도가 높아짐에 따라 발견되는 ITO의 응집 형태의 빈도도 높아졌다. 이러한 ITO 입자의 응집형태와 존재하는 빈도는 ITO 필름의 투명성과 도전성에 영향을 주었다.

ITO/ATO 적층 형태의 필름 특성을 비교하기 위해 ITO 농도를 변화시키면서 표면조도, 도전성(표면저항성), 빛투과율의 변화를 Figure 11, 12, 13과 같이 나타냈다. ITO/ATO 적층 필름의 표면경도는 연필 경도를 기준으로 2H 수준이었다.

표면조도는 (1)식과 같이 0.25 mm cut-off 조건에서 측정된 Ra

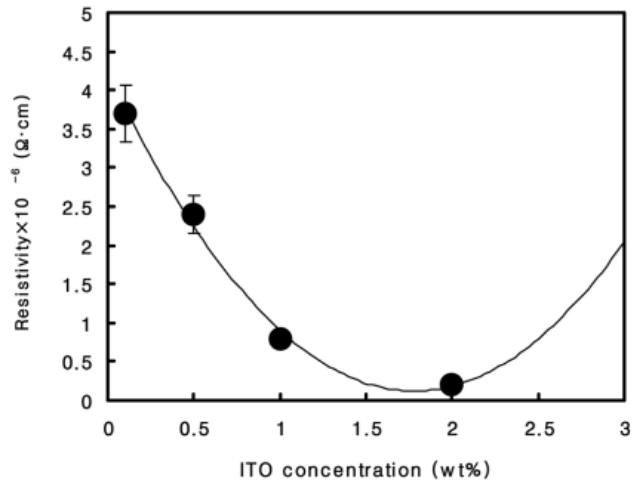


Figure 12. Effect of added ITO concentration on resistivity of ITO/ATO multilayer film.

(center line average roughness) 값으로 비교하였는데[32], Ra는 산 (peak)과 골(valley)들의 평균높이를 구한 것으로 조도곡선에서 중심선을 기준으로 중심선 밑의 곡선부분을 중심선 위로 올려 구한 값이다.

$$Ra = \frac{1}{L} \int_{x=0}^{x=L} |f(x)| dx \tag{1}$$

PET 필름 위에 ATO를 1 wt% 도포하였을 때의 Ra는 평균 9.2 nm였으며 그 위에 ITO 도포액을 0.1, 0.5, 1, 2 wt% 적층하였을 때

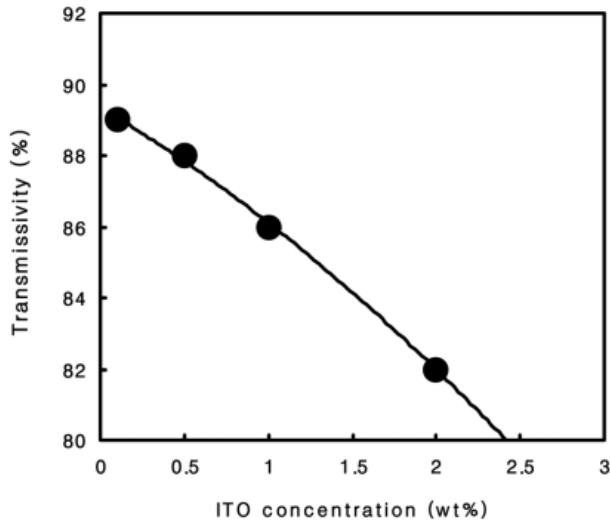


Figure 13. Effect of added ITO concentration on transmissivity of ITO/ATO multi-layer film.

표면조도는 각각 평균 4, 10, 12, 16 nm로 나타났다. ITO를 0.1 wt% 도포하였을 때 ATO 막의 거칠 상태를 보완하여 필름의 평활도를 개선할 수 있었으나 0.5 wt% 이상 ITO의 농도를 높였을 때는 ITO/ATO 적층 필름의 표면 거칠기는 ITO 농도의 영향을 받았다. Figure 11에서 ITO 농도와 필름 거칠기(Ra)와의 관계는 (2)식과 같다.

$$\text{Roughness}(Ra) = 3.9 \ln(\text{Added ITO wt\%}) + 12.7 \quad (2)$$

ATO 막의 표면저항 값은 $5.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 였으며 그 위에 ITO를 0.1, 0.5 wt% 도포액으로 ITO 막을 적층하였을 때 표면저항 값은 3.7×10^6 , $2.4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 다소 낮아졌다. ITO의 농도를 1, 2 wt%로 높였을 때 필름의 표면저항 값은 8×10^5 , $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 현저히 개선되었다. ITO/ATO 적층 필름의 표면저항 값은 ITO의 농도에 의해 영향을 받았다. Figure 12에서 ITO 농도와 필름 표면 저항 값과의 관계는 (3)식과 같이 2차식으로 나타낼 수 있다.

$$\text{Resistivity} \times 10^{-6} = 1.3 (\text{Added ITO wt\%})^2 - 4.6 (\text{Added ITO wt\%}) + 4.2 \quad (3)$$

ATO막의 빛투과율은 91%였으나 그 위에 ITO를 0.1, 0.5, 1, 2 wt%로 증가시키면서 적층 필름을 제조하면 필름의 빛투과율은 89, 88, 86, 82%로 낮아졌다. Figure 13에서 ITO 농도와 필름의 빛투과율의 관계를 2차식으로 나타내면 (4)식과 같다.

$$\text{Transmissivity} = -0.4 (\text{Added ITO wt\%})^2 - 2.8 (\text{Added ITO wt\%}) + 89 \quad (4)$$

ITO/ATO의 적층 필름은 생산성과 표면경도를 개선하면서, 평활도, 도전성을 유지할 수 있었으나 빛투과율은 낮아졌다. 굴절률이 서로 다른 두 물질의 적층으로 통과하는 광원의 산란으로 광량이 감소했으며 그 결과, 빛투과율의 감소와 투명성 저하현상이 나타났다. Guzman 등 [33]은 ATO/ITO 적층 필름 연구를 하였으며 스퍼터링 법으로 일차 도포된 ITO 막 위에 ATO 막을 습식 방법으로 적층시켜 필름 표면의

평활성을 개선하고자 하였다. 그러나 이와 같은 적층구조는 평활성 개선효과는 기대되나 필름의 도전성과 투명성이 떨어질 가능성이 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

전자부품, 전자과 차폐 필름, 열 차단 필름 등에 사용되는 도전성 투명 필름을 제조하기 위해 PET 필름을 기제로 습식 도포법으로 ITO/ATO 막을 적층하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 압력 15 MPa, 온도 50 °C의 SAS 합성 조건으로 ITO를 합성하였으며 100~200 °C의 온도에서 1 h 정도 건조시키면 전형적인 입방 정계의 ITO를 얻을 수 있었다. 최적화된 ITO의 조성비(In/Sn)는 65이며 이 조건에서 합성된 ITO의 평균입경은 $15 \pm 2 \text{ nm}$, 저장 값은 $4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 였다.

2) ATO의 경우 분산성이 양호하여 별도의 pH 조절이 필요없으나 ITO의 경우 수용액을 응집현상이 일어나지 않는 범위인 pH 10으로 조절한 후, ITO를 혼합하였다. pH 10에서 교반된 ITO와 고분자 수지의 혼합 용액은 균일성이 양호하고 경시변화가 거의 관찰되지 않았다.

3) ATO를 1 wt% 도포하였을 때의 Ra는 평균 9.2 nm였으며 그 막 위에 ITO 도포액을 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 wt% 적층하였을 때 표면조도는 각각 평균 4, 10, 12, 16 nm였다

4) ATO막의 표면저항 값은 $5.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 였으며 그 막 위에 ITO를 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 wt% 도포액으로 ITO 막을 적층하였을 때 표면저항 값은 3.7×10^6 , 2.4×10^6 , 8×10^5 , $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 나타났다.

5) ATO 막의 빛투과율은 91%였으며 그 위에 ITO를 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 wt%로 증가시키면서 적층 필름을 제조하면 필름의 빛투과율은 89, 88, 86, 82 %로 낮아졌다.

참 고 문 헌

1. K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, **102**, 1 (1983).
2. Y. H. Kim, Y. S. Kim, and J. B. Gi, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 739 (2004).
3. M. Y. Ryu, J. H. Choi, and H. T. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 249 (2001).
4. T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu, and S. Takata, *Thin Solid Films*, **270**, 37 (1995).
5. W. C. Song, *J. of KIEEME*, **17**, 1277 (2004).
6. N. S. Murty and S. R. Jawalekar, *Thin Solid Films*, **108**, 277 (1983).
7. D. F. Lii, J. L. Huang, I. J. Jen, S. S. Lin, and P. Sajgalik, *Surf. Coatings Technol.*, **192**, 106 (2005).
8. I. Baia, B. Fernandes, P. Nunes, M. Quintela, and R. Martins., *Thin Solid Films*, **383**, 244 (2001).
9. M. Boehme and C. Charton, *Surf. Coatings Technol.*, **200**, 932 (2005).
10. J. Lintymer, J. Gavaille, N. Martin, and J. Takadoum, *Surf. Coatings Technol.*, **174**, 316 (2003).
11. L. J. Meng and F. Placido, *Surf. Coatings Technol.*, **166**, 44 (2003).
12. J. Sun, B. V. Velamakanni, W. W. Gerberich, and L. F. Francis, *J. Colloid Interface Sci*, **280**, 387 (2004).

13. B. S. Chiou and S. T. Hsieh., *Thin Solid Films.*, **229**, 146 (1993).
14. M. S. Kim, H. D. Lee, and C. K. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 430 (2006).
15. C. Goebbert, R. Nonninger, M. A. Aegertera, and H. Schmidt, *Thin Solid Films*, **351**, 79 (1999).
16. P. K. Biswas, A. De, K. Ortner, and S. Korder, *Material Letters*, **58**, 1540 (2004).
17. E. Reverchon, I. De Marco, G. Caputo, and G. Della Porta, *J. Supercrit. Fluids*, **26**, 1 (2003).
18. E. Reverchon, *J. Supercrit. Fluids*, **15**, 1 (1999).
19. Y. W. Lee, *HWAHAK KONGHAK*, **41**, 679 (2003).
20. K. H. Song, C. H. Lee, J. S. Lim, and Y. W. Lee, *Korean J. Chem. Eng.*, **19**, 139 (2002).
21. H. Kwak and S. Y. Bae, *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 387 (2006).
22. L. Hong, J. Guo, Y. Gao, and W. K. Yuan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4882 (2000).
23. S. D. Yeo, M. S. Kim, and J. C. Lee, *J. Supercrit. Fluids*, **25**, 143 (2003).
24. Y. Takahashi, S. Okada, R. B. H. Tahar, K. Nakano, T. Ban, and Y. Ohya, *J. Non-Crystalline Solids*, **218**, 129 (1997).
25. H. Bisht, H. T. Eun, A. Mehrstens, and M. A. Aegerter, *Thin Solid Films.*, **351**, 109 (1999).
26. U. S. Patent 5,602,195 (1997).
27. C. S. Yang, J. S. Kim, J. W. Choi, M. H. Kwon, Y. J. Kim, J. G. Choi, and G. T. Kim, *J. Ind. Eng. Chem*, **6**, 149 (2000).
28. M. S. Kim, K. M. Hong, Y. C. Lee, N. K. Kim, and C. K. Kim, *Korean J. EHS Assessment*, **1**, 35 (2003).
29. H. J. Jeon, M. K. Jeon, M. Kang, S. G. Lee, Y. L. Lee, Y. K. Hong, and B. H. Choi, *Materials Letters*, **59**, 1801 (2005).
30. C. P. Udawatte and K. Yanagisawa, *J. Solid State Chem.*, **154**, 444 (2000).
31. J. Sun, B. V. Velamakanni, W. W. Gerberich, and L. F. Francis, *J. Colloid Interface Sci.*, **280**, 387 (2004).
32. C. A. Schuh, T. G. Nieh, and T. Yamasaki, T., *Scripta Materialia.*, **46**, 735 (2002).
33. G. Guzman, B. Dahmani, J. Puetz, and M. A. Aegerter, *Thin Solid Films*, **502**, 281 (2006).