

기계적 분쇄방법을 통한 코팅용 알루미나 졸의 제조 및 평가

유정환 · 정승화 · 조범래* · 홍경표** · 문종수 · 강종봉†

경남대학교 대학원 재료공학과

*계명대학교 재료공학과, ** (주) 씨노텍 부설 부품소재개발 연구소

Fabrication and Characterization of Alumina Sol for Coating by a Method of the Mechanical Milling

Jeong Hwan Yu, Seung Hwa Jung, Bum Rae Jo*, Gyung Pyo Hong**,
Jong Soo Mun and Jong Bong Kang†

Department of Materials Science and Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

**Component Materials Research institute, Cenotec Co. Ltd., Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(2008년 6월 27일 접수 : 2008년 8월 4일 최종수정 : 2008년 8월 6일 채택)

Abstract Al_2O_3 sol with long-term stability was prepared by mechanical milling. Thin films were evaluated and created for use as coating materials. The particle size of the manufactured sol was 98 nm when 2 wt% of nitric acid was added. This indicates that the viscosity of the sol is 12 cps and that it has long-term stability. The thickness of the thin films, which varied from 100 nm to 500 nm, could be managed by adjusting the draw rate and the amount of an organic additive. A thin film heated to 500°C indicated a hydrophilic property against water and excellent permeability against a visible ray.

Key words Al_2O_3 sol, ceramic coating.

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 보다 가혹한 여건에서 사용가능한 제품이 요구되고 있다. 이러한 요구를 만족시키기 위해 현존하는 재료의 구조를 새롭게 설계하거나 새로운 물질의 합성 및 비슷한 특성을 갖는 소재를 복합화 하는 방법에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그 중의 하나로서 오래전부터 연구 개발이 활발하게 진행되고 있는 분야가 바로 코팅분야이다. 특히, 세라믹 코팅재료는 세라믹이 지닌 내약품성, 절연, 내열 등의 다양한 특성 때문에 여러 분야에 응용되고 있으며, 그 중 알루미나는 내산, 내알칼리 등의 화학적 특성이 우수하고, 전기절연성, 강도, 경도 등의 물리적 성질이 탁월하기 때문에 여러 산업분야에 광범위하게 사용되고 있다.¹⁾

일반적 조성의 유리를 가시광선에 대한 높은 투과율을 필요로 하는 광학부품재료로 사용하기 위해서는 유리자체의 미세구조를 제어하거나,^{2,6)} 유리기관위에 박막을 형성시켜 기관과 코팅된 박막 사이의 빛의 간섭을 이용하는 방법이 실용화되고 있다.^{3,6)} 후자의 코팅유리 제조에

사용하는 스퍼터링(sputtering)법⁴⁾은 코팅장치가 고가이고, 복잡하거나 비 평면을 가진 형상 또는 넓은 면적의 유리표면에 적용되기 어려운 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 근래에는, 액상법의 일종인 졸-겔법을 이용하여 박막을 형성시키는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{5,6,7)}

졸-겔법은 원료물질이 액체상태에서 혼합되므로 고순도의 균질한 박막을 얻을 수 있고, 박막형성온도가 낮으며, sputtering법에 비해서 상대적으로 넓은 면적을 가지는 모재나 비평형 모재에 코팅이 가능한 장점을 가진다. 또한 진공유지 등이 필요 없으므로 장치가 간단하고 유지 비용이 적으므로 산업 전 분야에 걸쳐 졸-겔법이 응용되고 있다.⁸⁾ 하지만 졸-겔법은 금속알콕시이드를 원료로 하여 졸을 제조하기 때문에 원료비가 많이 들고, 졸이 겔화되는 과정에서 만나게 되는 파괴, 균열형성 및 표면조도의 악화, 잔류응력, 박막의 불균일, 박막과 기관 계면에서의 반응 등을 조절하는데 필요한 용매와 유기첨가제의 사용이 요구된다.⁹⁾

따라서 본 연구에서는 공정이 간단한 기계적 분쇄방법을 통해 재현성 있는 박막코팅을 위한 알루미나 졸의 제조조건을 확립하고, 제조된 졸을 딥 코팅하여 박막의 특성을 평가하였다.

†Corresponding author

E-Mail : jbkmat@kyungnam.ac.kr (J. B. Kang)

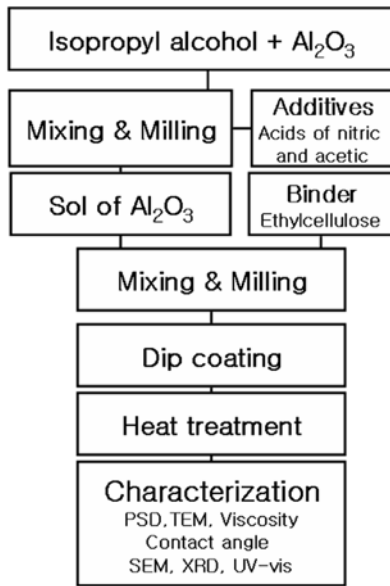


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

Table 1. Chemical and physical properties of the raw material

Al ₂ O ₃	[%]	80
Na ₂ O	[%]	0.002
NO ₃	[%]	1.6
Loose bulk density	[g/l]	980
Particle size (d ₅₀)	[μm]	50
Surface area (BET)	[m ² /g]	200
Pore volume	[ml/g]	0.4
Crystallite size	[nm]	9
Water dispersibility	[%]	98

2. 실험 방법

본 실험의 전체적인 공정도는 Fig. 1에 나타내었으며 사용된 출발원료인 알루미늄(Dispal 23N4-80, Sasol, in Germany)는 Table 1과 같은 조성 및 특성을 가지고 있다. 코팅막의 미세구조는 코팅되는 졸의 입자크기에 지배를 받게 되므로, 본 연구에서는 나노미터 크기의 입도 분포를 갖는 알루미늄 졸을 제조하기 위해 분쇄장비로 어트리션밀과 분쇄매체는 0.2 mm 크기의 이트리아 안정화 지르코니아 비드(CZY, Cenotec Co., Ltd.)를 사용하였다. 선행연구에서 에탄올을 용매로 알루미늄 졸을 제조하여 유리기판에 코팅한 결과 상온에서 용매의 급격한 휘발로 인해 박막균열을 야기하였으므로 본 실험에서는 휘발속도가 느린 이소프로필알콜(DaeJung Chemical & Metals Co., Ltd.)을 용매로 사용하였다. 1 L의 지르코니아 용기에 분쇄속도 10 m/s(임펠러:φ10 mm × 80 mm)의 조건으로 분쇄 및 분산을 유도하였으며, 이때 분산제로서 질산과

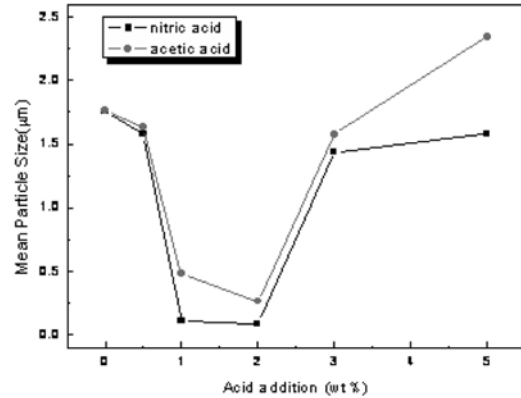


Fig. 2. Mean particle diameters of sol according to acid addition.

아세트산을 각각 0.5~5.0 wt% 첨가하였다. 또한 알루미늄 입자간의 결합력을 증진시키고 건조 시 발생하는 균열을 방지하기 위해 유기바인더로 에틸셀룰로오스를 0.5~5.0 wt% 첨가하여 각각의 졸을 제조하였다.

제조된 졸의 입자크기는 레이저 입도분석기(LS230, Coulter사)를 이용하여 10회 측정 후 얻어진 값을 평균하여 나타내었으며, 가장 작은 입도를 나타내는 졸을 선정하여 시간의 경과에 따른 점도 변화를 Viscometer (DV-II+, BROOKFIELD사)를 이용하여 60일간 총 6회 측정하였다.

선정된 졸은 유리기판(76 × 26 × 1 mm³, Matsunami Glass IND, Ltd., Japan)에 코팅하기 전에 불순물 제거 및 부착력을 향상시키기 위해 아세톤(3분), 증류수(2분), 알칼리 용액(10분), 증류수(2분), 에탄올(3분)의 순서로 세척과정을 행하였다.¹⁰⁾

세척과정을 거친 유리기판을 코팅용액에 수직으로 침적시키고 인상속도를 각각 10, 30, 60 mm/min로 하여 막을 제조하였다. 제조되어진 코팅막은 공기분위기에서 100~1100°C까지 각 온도에서 30분간 열처리하였다. 박막의 특성을 평가하기 위해 박막의 표면과 두께를 전계방사형 주사전자현미경(FEG-SEM, Hitachi, S-4220, JAPAN)으로 각각 3만배율, 5만배율로 관찰하였고, 코팅된 박막의 접착각을 측정하기 위해 접착각 측정 장치(GBX, N Series: 326100401, Made in France)를 사용하여 물에 대한 친수성을 평가하였다. 아울러 열처리 조건 및 열처리 온도에 따라 형성된 알루미늄 박막의 결정상을 확인하기 위해 X-선 회절장치(X'Pert APD system, Philips PW1823, Netherland)를 사용하여 Cu- α , 40 kV, 30 mA, step size 0.04°, 2θ의 범위가 10~80°인 측정조건으로 X-선회절분석을 행하였다. 열처리 조건에 따른 코팅박막의 광흡수도와 투과율을 측정하기 위해 200~750 nm의 파장 범위에서 50 nm의 파장간격으로 UV-vis spectrometer (UV-visible Shimadzu, UV-1602, Japan)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 알루미늄 졸의 특성

알루미늄 졸의 평균입자 크기는 첨가되어진 분산제의 종류에는 큰 영향을 받지 않았으나, 3 wt% 이상 첨가되어질 경우 평균입자 크기와 점도가 급격히 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 3, Fig. 4). 이는 분산제로 첨가한 질산과 아세트산의 음이온이 증가함에 따라 졸 입자가 가진 정전기적 이중층구조가 중화되었거나 파괴되어 입자간에 존재하던 반발력이 감소하였기 때문으로 판단된다.

분산제로 질산을 2 wt% 첨가했을 때 98 nm의 가장 작은 평균입도를 가졌으며 이때의 점도는 12 cps였다. 이렇게 제조되어진 졸을 밀폐용기에 담아 60일 동안 점도와 평균입자크기를 측정할 결과 Fig. 4와 같이 분산안정성이 장기간 지속되었다.

3.2. 에틸셀룰로오스의 영향

입자간의 결합력 증진과 건조 시 발생하는 막의 균열을 억제시킬 목적으로 첨가한 에틸셀룰로오스는 2 wt%

이하로 첨가되어질 경우 평균입자 크기는 약 100 nm로 변화가 미미하였으나, 3 wt%이상 첨가될 경우 평균입자 크기는 500 nm, 점도는 40~180 cps로 급격한 증가를 보였다(Fig. 5, Fig. 6). 이는 에틸셀룰로오스의 양이 증가함에 따라 에틸셀룰로오스 상호간 분자사슬의 엉킴현상이 발생한 것으로 판단된다. 따라서 3 wt% 이상의 에틸셀룰로오스의 첨가는 졸의 분산안정성을 저하시켜 박막형성에 악영향을 끼치므로 두께가 균일하고 균열이 없는 막을 얻기 위해서는 0.5~2 wt%의 범위내가 적합할 것으로 판단된다.

3.3. 박막의 특성

500°C에서 열처리한 박막의 미세구조를 분석한 결과를 Fig. 7, 8, 9에 나타내었다. Fig. 7은 에틸셀룰로오스의 첨가에 따른 코팅표면을 나타낸 것으로 첨가량에 따른 표면상태의 상이점은 발견할 수 없었다. 그러나 선행실험에서 테이프 테스트를 한 결과, 에틸셀룰로오스의 첨가 유무에 따라 테이프 접착부에 입자들이 묻어있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 에틸셀룰로오스가 입자와 입자, 입

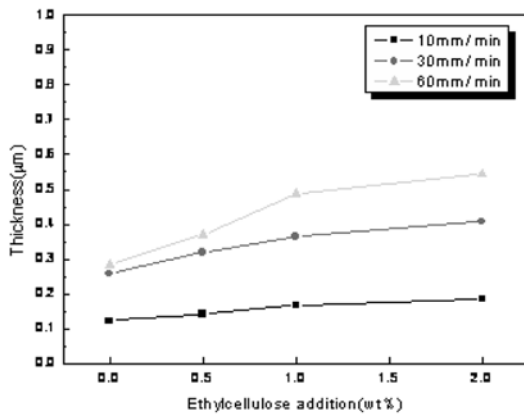


Fig. 3. Viscosities of sol according to acid addition.

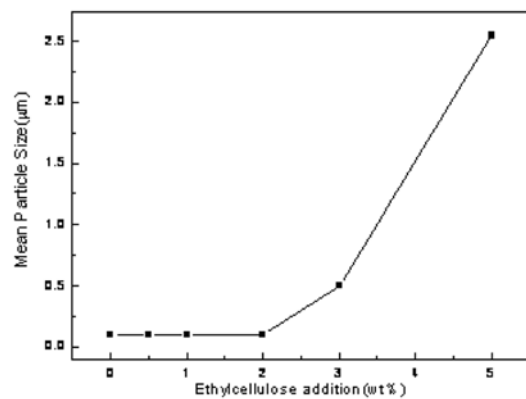


Fig. 5. Mean particle diameters of sol according to Ethylcellulose addition.

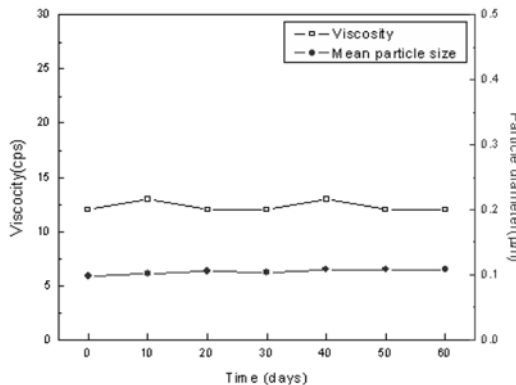


Fig. 4. Viscosities and mean particle diameters of sol according to the time.

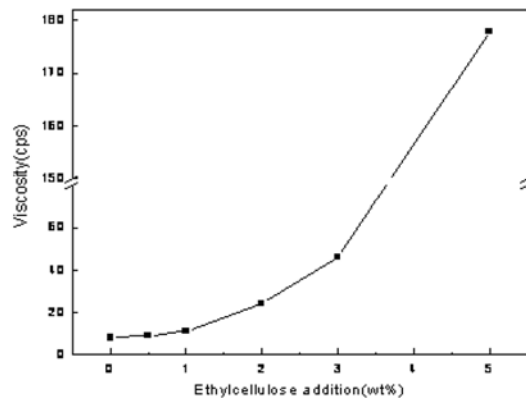


Fig. 6. Viscosities of sol according to Ethylcellulose addition.

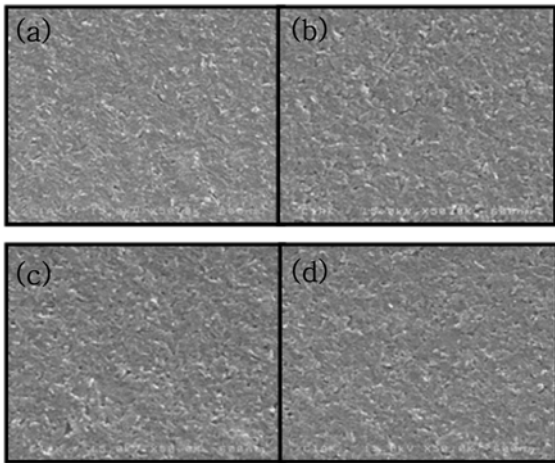


Fig. 7. SEM images on the surface of the coated substrates that added Ethylcellulose with (a) 0 wt%, (b) 0.5 wt%, (c) 1 wt%, (d) 2 wt%.

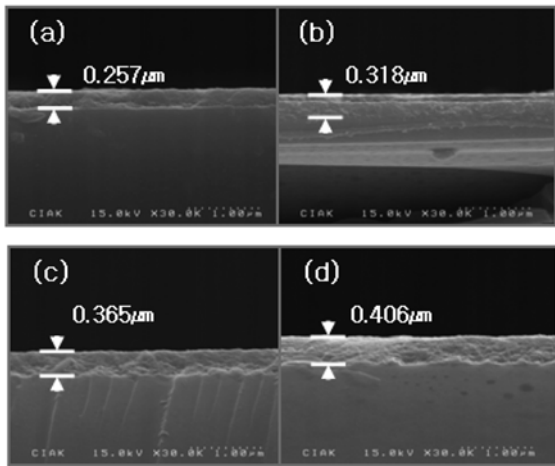


Fig. 8. SEM images on the fracture surface of the coated substrates that added Ethylcellulose with (a) 0 wt%, (b) 0.5 wt%, (c) 1 wt%, (d) 2 wt%.

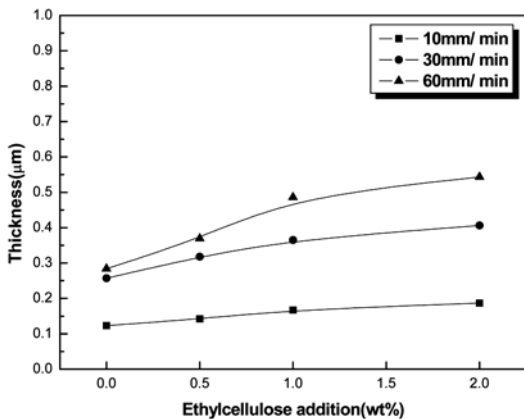


Fig. 9. The thickness of thin films according to draw rate and Ethylcellulose addition.

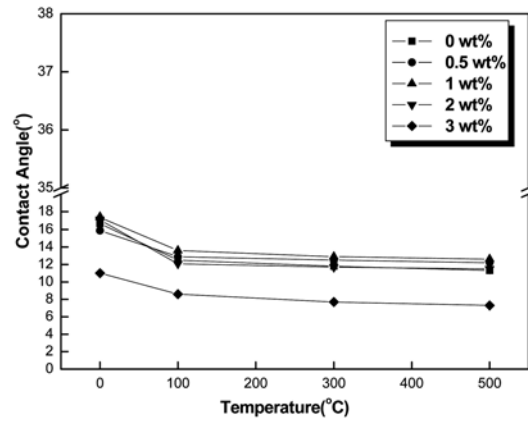


Fig. 10. Contact angles of coated substrates according to Ethylcellulose and temperatures.

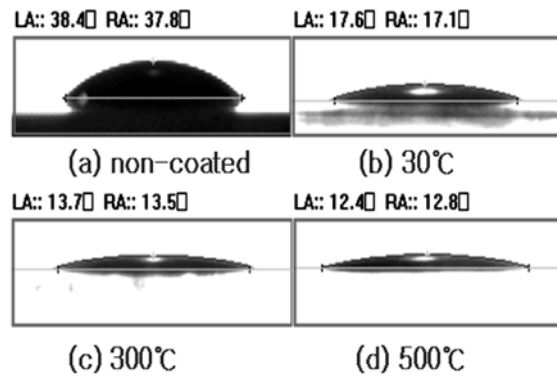


Fig. 11. Contact angles of the substrates heat-treated at each temperature.

자와 유리기관사이의 접촉력 증진에 직접적으로 관여한 결과라고 판단된다. Fig. 8은 박막의 단면을 관찰한 것으로 균열 등의 결함은 관찰되지 않고 전체적으로 균일한 두께의 막이 형성된 것을 알 수 있었다. 박막의 두께는 Fig. 9에서와 같이 인상속도와 에틸셀룰로오스 첨가량에 의존하였으며 적절한 조절을 통해 100~500 nm 범위의 두께를 가지는 박막을 제조할 수 있었다.

3.4. 물에 대한 접촉각

에틸셀룰로오스의 첨가량과 열처리 온도에 따른 코팅기관의 접촉각을 측정하여 Fig. 10에 나타내었다. 열처리를 하지 않을 경우, 에틸셀룰로오스 첨가량이 작을수록 물에 대한 접촉각이 작아지는 경향을 나타내었다. 이는 소수성의 에틸셀룰로오스 영향으로, 에틸셀룰로오스가 입자 주위를 감싸서 물의 흡수와 퍼짐현상을 억제하기 때문이다. 그리고 열처리 과정 중에 에틸셀룰로오스는 휘발하므로 열처리 온도가 높아짐에 따라 물의 흡수에 의한 낮은 접촉각을 가지는 것으로 판단된다.

Fig. 11은 에틸셀룰로오스가 0.5 wt% 첨가된 줄을 유리

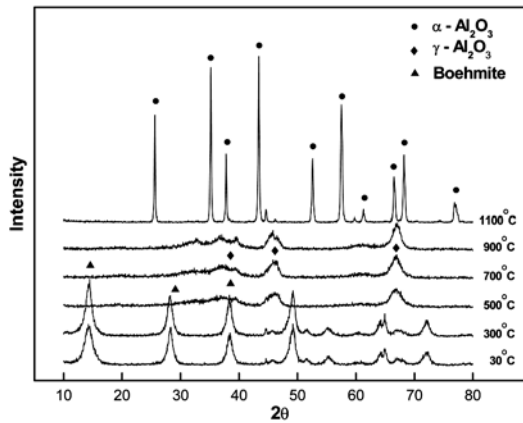


Fig. 12. XRD patterns of raw materials heated at various temperatures.

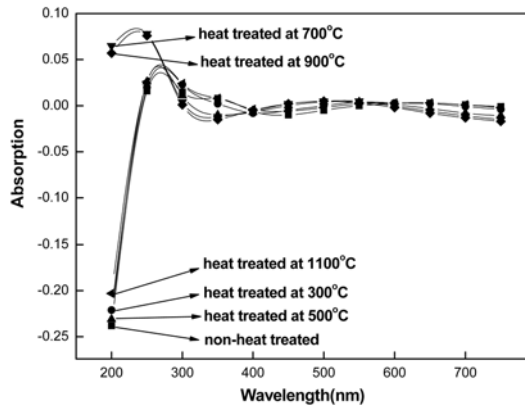


Fig. 13. UV-vis Transmission spectra of Al₂O₃ thin film heat-treated at various temperatures.

기관에 코팅하여 분석한 접촉각 이미지이다. 제조된 박막은 친수성으로 열처리 온도가 높을수록 낮은 접촉각을 나타내었다.

3.5. 결정상 분석 및 자외선-가시광선 분광분석

Fig. 12는 열처리 온도에 따른 알루미나의 결정상을 분석한 것으로 500°C에서 Boehmite이 γ -Al₂O₃로 1100°C에서 α -Al₂O₃로 전이하는 것을 알 수 있었다. Fig. 13은 박막을 다양한 온도에서 열처리하여 광흡수도를 측정한 것으로서 가시광선 영역에서 흡수 및 반사가 거의 없고 우수한 투과도를 나타내었다. 하지만 자외선 영역에서는 열처리 온도에 따라 광흡수도의 차이를 보였다. 특히 700°C와 900°C에서 열처리된 박막은 약 200~300 nm 파장영역에서 광흡수단이 형성되었고 그 외의 온도에서 열처리된 박막은 약 250~400 nm 파장영역에서 형성되었다. 광흡수도는 결정상에 관계하며 γ -Al₂O₃은 α -Al₂O₃에 비해 보다 짧은 파장영역의 자외선을 흡수하였고 이는 알

루미나 결정상을 조절하여 자외선에 대한 선택적 흡수를 발생시킬 수 있었다.

4. 결 론

기계적 분쇄방법을 통해 알루미나 졸을 제조하고, 딥-코팅 프로세스를 이용하여 다양한 두께를 갖는 균질한 알루미나 박막을 제조할 수 있었다. 기계적 분쇄 시 질산을 2 wt% 첨가하여 분쇄 및 분산 하였을 경우 평균 입자크기가 98 nm이고, 점도가 12 cps로 장기간 분산안정성을 갖는 졸을 제조할 수 있었다. 그리고 제조된 졸에 에틸셀룰로오스의 첨가는 3 wt%이상 첨가 시 응집현상을 일으켰으므로 분산안정성과 코팅조건 등을 고려할 때 2 wt%이하가 적절할 것으로 판단된다.

딥-코팅 프로세스로 형성시킨 박막의 두께는 인상속도와 에틸셀룰로오스의 첨가에 의존하였으며 적절한 조절을 통해 100~500 nm의 범위를 갖는 균질한 박막을 제조할 수 있었다. 그리고 박막의 열처리온도가 증가함에 따라 물에 대한 접촉각의 크기가 작아졌으며, 500°C에서 열처리한 박막은 약 12°의 낮은 접촉각으로 친수성을 나타내었다. 또한 알루미나 박막은 불순물이나 균열 등의 결함이 관찰되지 않고 가시광선에 대한 투과도가 우수하였으므로 광학부품재료에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부와 한국 산업기술재단의 지역혁신 인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

참 고 문 헌

1. J. K. Lee, J. O. Kim, Y. H. Beak, J. S. Lee, B. H. Lee and D. W. Sin, *Ceramics raw materials*, P.82, Pearson Education Korea, Seoul (2000).
2. Y. Asahara and T. Izumitani, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 269, (1982).
3. J. T. Cox and G. Hass, *Physics of thin films*, 2, P.239, Academic Press, London (1964).
4. B. S. Yu and O. S. Kim, *Glass symposium*, **7**, 81 (1992).
5. S. Sakka, *Sol-Gel Science*, **63** (1993).
6. J. H. Lee and S. Y. Choi, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(8), 911 (1994).
7. K. W. Kang, Y. S. Chung, B. S. Hyun and K. H. Auh, *J. Kor. Cryst. Growth*, **8**(2), 292-298 (1998).
8. J. B. Wachtman and R. A. Haber, *Am. Inst. Chem. Eng.*, **39** (1986).
9. S. K. Koh, *Ceramics*, **4**(2), 82(1991).
10. B. H. Kim, K. H. Cho and H. Y. Cho, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(7), 804 (1994).