Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 46, No. 1, pp. 24~29, 2009.

Fabrication of Alumina Suspension for Coating of BLU(Back Light Units) and Fluorescent Substances

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

Department of Materials Science and Engineering of Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
*Component Materials Research Institute, Cenotec Co. Ltd., Kyungnam 637-913, Korea
(Received October 16, 2008; Revised November 20, 2008; Accepted December 8, 2008)

BLU 및 형광체 코팅용 알루미나 분산액의 제조 및 평가

유정환 · 정승화* · 홍경표* · 문종수 · 강종봉†

경남대학교 대학원 재료공학과
*(주) 쎄노텍 부설 부품소재개발 연구소
(2008년 10월 16일 접수 ; 2008년 11월 20일 수정 ; 2008년 12월 8일 승인)

ABSTRACT

The suspension of Al_2O_3 which has long-term stability was made by mechanical milling. Thin films were evaluated and made to use as coating materials. A particle size of the suspension manufactured was 98 nm when 2 wt% nitric acid was added. It indicated that viscosity of the suspension is 12 cps and that it had the long-term stability. Thickness which was from 200 nm to 600 nm of the thin films was able to be made by adjusting draw rate and organic additive. Cracks of thin films at room temperature were prevented by adding Ethyl cellulose from 0.5 wt% to 2 wt%. The thin film heated at 500°C indicated a hydrophilic property against water and an excellent permeability against a visible ray.

Key words* : Al_2O_3, *Alumina thin films, Ceramic coating

1. 서 론

세라믹 코팅재료는 세라믹이 지닌 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 사용할 때는 유리표면에서 반사되는 약 4%의 투과손실을 줄이는 것이 매우 중요하다.[2,3,7)] 가시광선 영역에서 유리의 투과율을 높이기 위해서 유리자체의 미세구조를 제어하거나,[4,7)] 유리기판위에 박막을 형성시켜 기판과 코팅된 박막 사이의 빛의 간섭을 이용하는 방법이 실용화되고 있다.[5,7)] 후자의 코팅유리 제조에 사용하는 스퍼터링(sputtering)법[6)]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.[7,8)]

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. 하지만 졸-겔법은 금속알콕사이드를 원료로 하여 졸을 제조하기 때문에 원료비가 많이 들고, 졸이 겔화되는 과정에서 만나게 되는 파괴, 균열형성 및 표면조도의 악화, 잔류응력, 박막의 불균일, 박막과 기판 계면에서의 반응 등을 조절하는데 필요한 용매와 유기첨가제의 사용이 요구된다.

따라서 본 연구에서는 공정이 간단한 기계적 분쇄방법을 통해 재현성 있는 박막코팅을 위한 알루미나 분산액의 제조조건을 확립하고, 제조된 분산액을 딥 코팅하여 박막을 제조한 후 그 특성을 평가하였다.

†Corresponding author : Jong-Bong Kang
E-mail : jbkmat@kyungnam.ac.kr
Tel : +82-55-249-2720 Fax : +82-55-248-5033

Table 1. Chemical and Physical Properties of the Raw Material

Al_2O_3	[%]	80
Na_2O	[%]	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

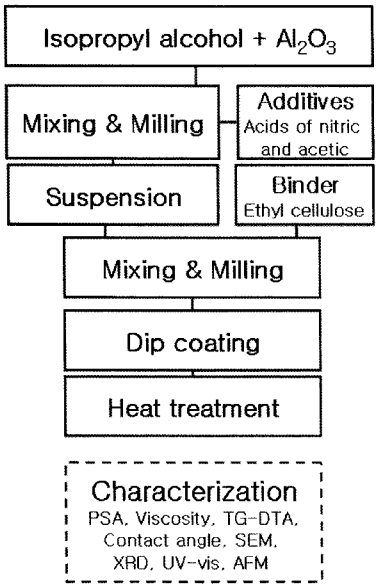

Fig. 1. Flowchart of experimental procedure.

2. 실험 방법

2.1. 실험방법

본 실험의 전체적인 공정도는 Fig. 1에 나타내었으며, 사용된 출발원료인 알루미나(Dispal 23N4-80, Sasol, in Germany)는 Table 1과 같은 조성 및 특성을 가지고 있다. 박막의 미세구조는 코팅되는 분산액의 입자크기에 지배를 받게 되므로, 본 연구에서는 나노미터 크기의 입도분포를 갖는 알루미나 분산액을 제조하기 위해 고속마찰밀과 분쇄매체로 0.2 mm 크기의 지르코니아 볼(CZY, Cenotec Co., Ltd.)을 사용하였다. 또한 분쇄조건과 코팅조건을 고려하여 본 실험에서는 휘발속도가 느린 이소프로필알콜(DaeJung Chemical & Metals Co., Ltd.)을 용매로 사용하였다. 1 L의 용기에 분쇄속도 10 m/s(임펠러 : ϕ10 mm × 80 mm)의 조건으로 분쇄 및 분산을 유도하였으며, 이때 분산제로서 질산과 아세트산을 각각 0.5~5.0 wt% 첨가하였다. 또한 상온에서의 급격한 용매 휘발에 의한 건조 균열을 방지하기 위해 유기바인더로 에틸셀룰로오스를 0.5~5.0 wt% 첨가하여 각각의 분산액을 제조하였다.

제조된 용액의 입자크기는 레이저 입도분석기(LS230, Culter, USA)를 이용하여 10회 측정 후 얻어진 값을 평균하여 나타내었으며, 가장 작은 입도를 나타내는 분산액을 각각 50 g씩(용기 : ϕ30 mm × 100 mm) 담고, No. 2 spindle (ϕ18.8 mm × 6.8 mm), 회전속도 30 RPM, 실온의 조건하에서 시간의 경과에 따른 점도 변화를 Viscometer(DV-II+, BROOKFIELD)로 60일간 총 6회 측정하였다.

선정된 분산액은 유리기판(76 × 26 × 1 mm^3, Matsunami Glass IND, Ltd., Japan)에 코팅하기 전에 불순물 제거 및 부착력을 향상시키기 위해 아세톤(3분), 증류수(2분), 알칼리용액(10분), 증류수(2분), 에탄올(3분)의 순서로 세척과정을 행하였다.[9] 세척과정을 거친 유리기판을 코팅용액에 수직으로 침적시키고 인상속도를 각각 10, 30, 60 mm/min로 하여 막을 제조하였다. 제조되어진 코팅막은 공기분위기에서 100~1100°C까지 각 온도에서 1시간 열처리하였다. 박막의 특성을 평가하기 위해 박막의 표면과 두께를 전계방사형 주사전자현미경(FEG-SEM, Hitachi, S-4220, JAPAN)으로 관찰하였고, 박막의 접촉각을 측정하기 위해 접촉각 측정 장치(GBX, N Series: 326100401, France)를 사용하여 물에 대한 친수성을 평가하였다. 아울러 열처리 조건과 온도에 따른 알루미나 박막의 결정상을 X-선 회절장치(X'Pert APD system, Philips PW1823, Netherland)를 사용하여 Cu-kα, 40 kV, 30 mA, step size 0.04°, 2θ의 범위가 10~80°인 측정조건으로 X-선회절 분석을 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 측정하였으며 박막의 표면조도를 측정하기위해 원자력간 현미경을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용액의 특성

알루미나 용액의 평균입도는 첨가되어진 분산제의 종류에는 큰 영향을 받지 않았으나, 3 wt% 이상 첨가되어질 경우 평균입도와 점도가 급격히 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 2, Fig. 3). 이는 분산제로 첨가한 질산과 아세트산의 음이온이 증가함에 따라 용액의 입자가 가진 정전기적 이중층구조가 중화되었거나 파괴되어 입자 간에 존재하던 반발력이 감소하였기 때문으로 판단된다.

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

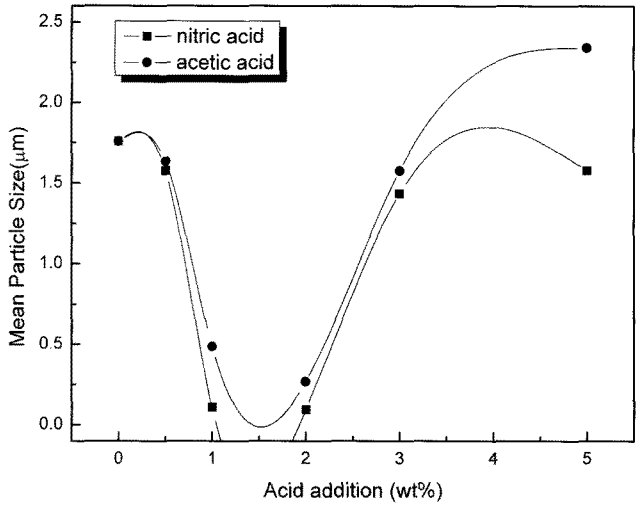

Fig. 2. Mean particle diameters of the suspension according to acid addition.

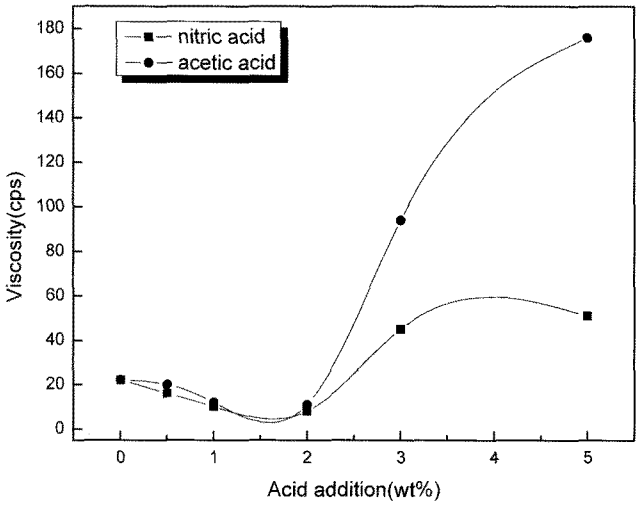

Fig. 3. Viscosities of the suspension according to acid addition.

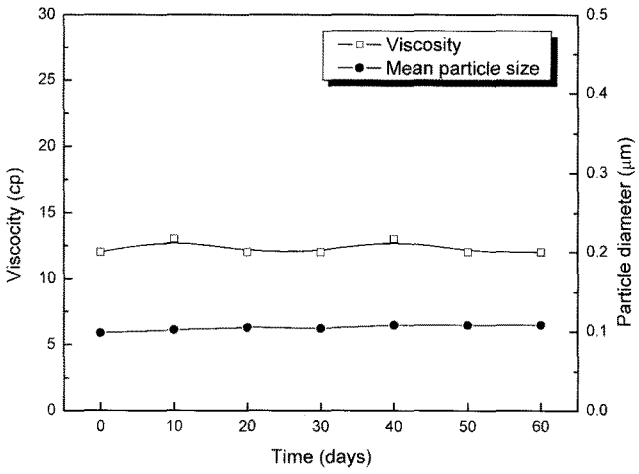

Fig. 4. Viscosities and mean particle diameters of the suspension according to the time.

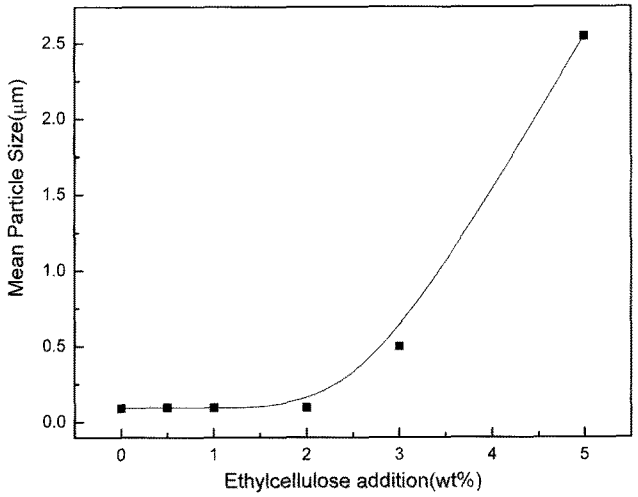

Fig. 5. Mean particle diameters of the suspension according to Ethyl cellulose addition.

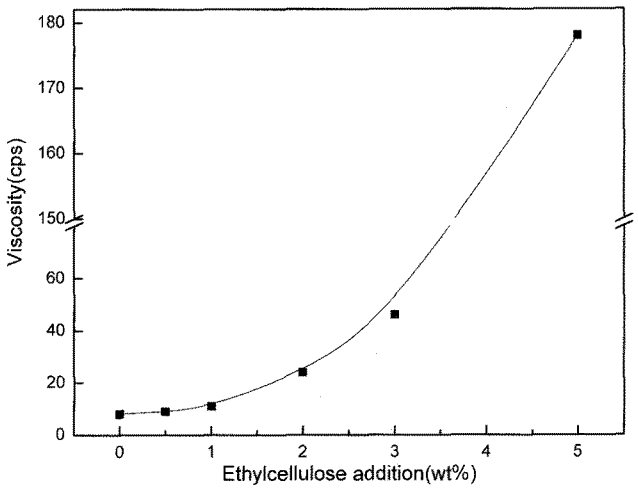

Fig. 6. Viscosities of the suspension according to Ethyl cellulose addition.

3.2. 에틸셀룰로오스의 영향

입자간의 결합력 증진과 박막의 건조균열을 방지하기 위해 사용된 에틸셀룰로오스는 2 wt% 이하로 첨가되어질 경우 평균입도는 약 100 nm로 변화가 미미하였으나, 3 wt% 이상 첨가될 경우 평균입도는 500 nm, 점도는 40~180 cps로 급격한 증가를 보였다(Fig. 5, Fig. 6). 이는 에틸셀룰로오스의 양이 증가함에 따라 에틸셀룰로오스 상호간 분자사슬의 엉김현상이 발생한 것으로 판단된다. 따라서 3 wt% 이상의 에틸셀룰로오스의 첨가는 분산액의 분산안정성을 저하시켜 박막형성에 악영향을 끼치므로 두께가 균일하고 균열이 없는 막을 얻기 위해서는 0.5~2 wt%의 범위이내가 적합할 것으로 판단된다(Fig. 7).

3.3. 박막의 특성

500°C에서 열처리한 박막의 미세구조를 분석한 결과를

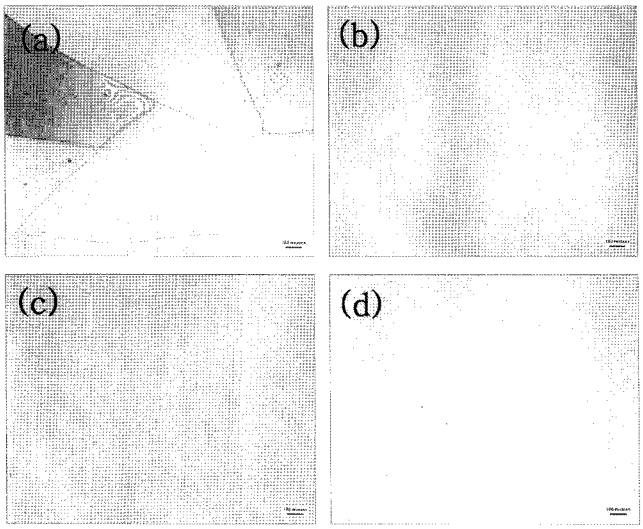

Fig. 7. Polarization images of thin films of 50 magnifications according to the addition of Ethyl cellulose. (a) 0 wt%, (b) 0.5 wt%, (c) 1 wt%, (d) 2 wt%.

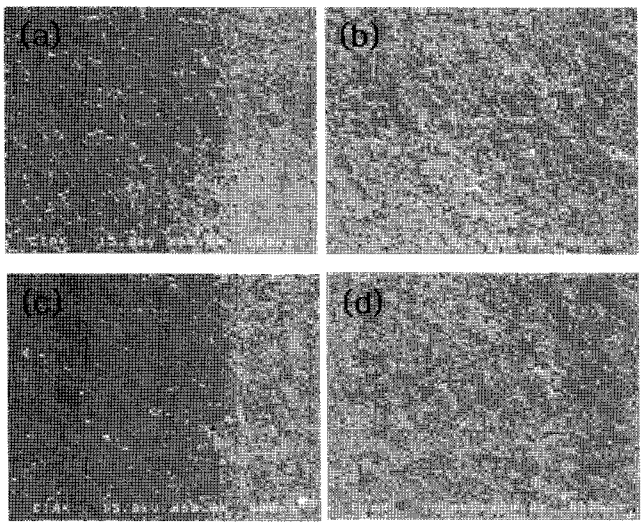

Fig. 8. SEM images on the surface of the coated substrates that added Ethylcellulose with (a) 0 wt%, (b) 0.5 wt%, (c) 1 wt%, (d) 2 wt%.

Figs. 8, 9, 10에 나타내었다. Fig. 8은 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 묻어나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 에틸셀룰로오스가 입자와 입자, 입자와 유리기판사이의 접착력 증진에 직접적으로 관여한 결과라고 판단된다. Fig. 9은 박막의 단면을 관찰한 것으로 균열 등의 결함은 관찰되지 않고 전체적으로 균일한 두께의 막이 형성된 것을 알 수 있었다. 박막의 두께는 Fig. 10에서와 같이 인상속도와 에틸셀룰로오스 첨가량에

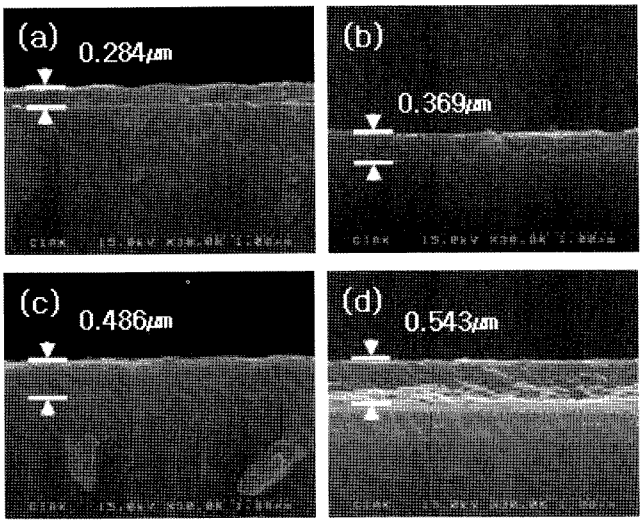

Fig. 9. SEM images on the fracture surface of the coated substrates that added Ethylcellulose with (a) 0 wt%, (b) 0.5 wt%, (c) 1 wt%, (d) 2 wt%.

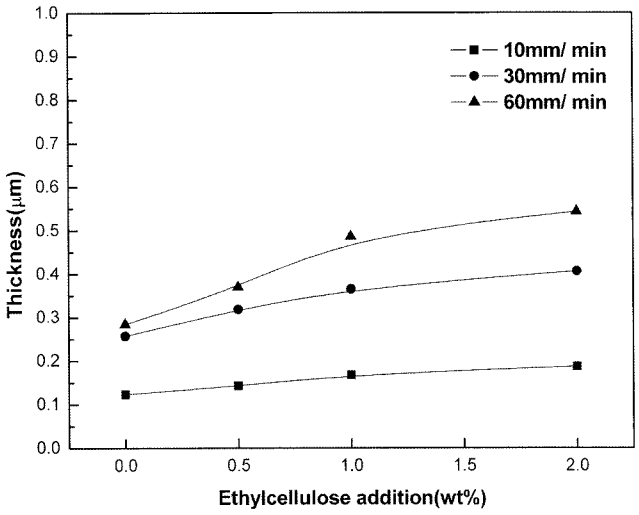

Fig. 10. The thickness of thin films according to draw rate and Ethyl cellulose addition.

의존하였으며 적절한 조절을 통해 200~600 nm 범위의 두께를 가지는 박막을 제조할 수 있었다.

3.4. 물에 대한 접촉각

에틸셀룰로오스의 첨가량과 열처리 온도에 따른 코팅기판의 접촉각을 측정하여 Fig. 11에 나타내었다. 열처리를 하지 않을 경우, 에틸셀룰로오스 첨가량이 작을수록 물에 대한 접촉각이 작아지는 경향을 나타내었다. 이는 소수성의 에틸셀룰로오스 영향으로, 에틸셀룰로오스가 입자 주위를 감싸고 물의 흡수와 퍼짐현상을 억제하기 때문이다. 그리고 열처리 과정 중에 에틸셀룰로오스는 휘발하므로 열처리 온도가 높아짐에 따라 표면적이 증가하고

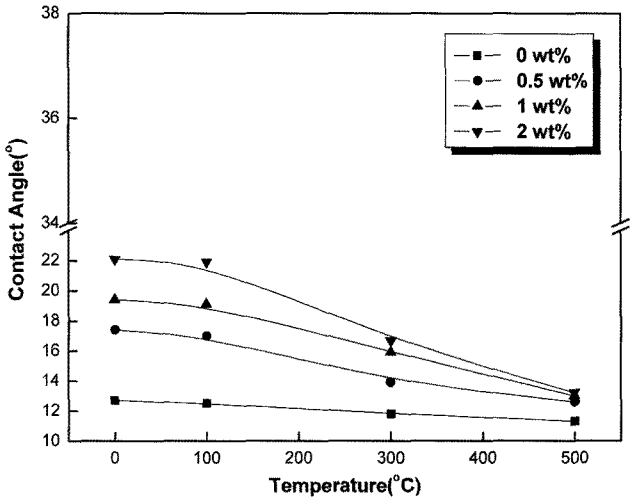

Fig. 11. Contact angles of coated substrates according to Ethyl cellulose and temperatures.

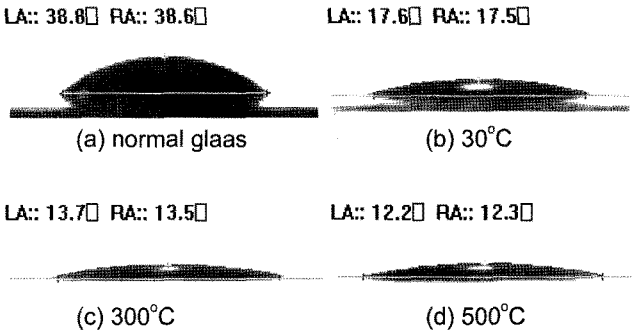

Fig. 12. Contact angles of the substrates heat-treated at each temperature.

이로 인해 물이 흡수되어 낮은 접촉각을 가지는 것으로 판단된다.

Fig. 12은 에틸셀룰로오스가 0.5 wt% 첨가된 분산액으로 코팅된 박막의 접촉각 이미지이며 이때 열처리 온도가 높을수록 보다 낮은 접촉각을 나타내었다. 일반적으로 물의 접촉각이 30° 이하인 경우 친수성 물질로 분류하고 수세 용이성을 가지며 재료의 표면에서 더러움을 쉽게 제거할 수 있다. 본 연구에서 제조되어진 알루미나 코팅막의 경우 15° 이하의 친수성을 보이므로 수세 용이성과 높은 기계적 화학적 안정성을 갖는 제품으로 활용 가능할 것으로 생각된다.

3.5. 결정상 분석 및 자외선-가시광선 분광분석

Fig. 13는 열처리 온도에 따른 알루미나의 결정상을 분석한 것으로 500°C에서 Boehmite이 γ-Al_2O_3로 1100°C에서 α-Al_2O_3로 전이하는 것을 알 수 있었다. Fig. 14은 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 파장영역

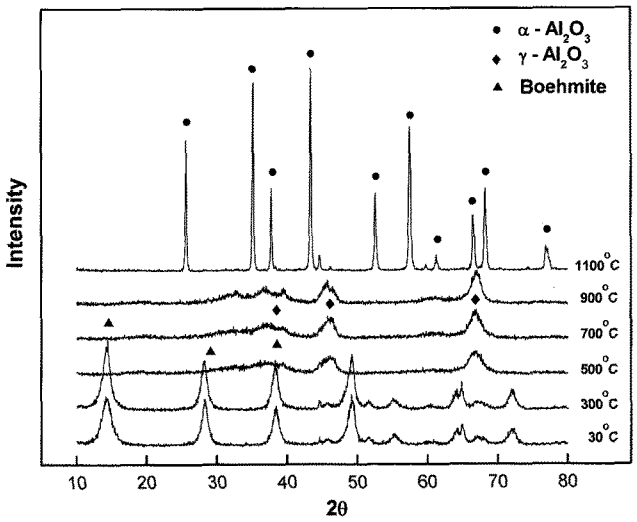

Fig. 13. XRD patterns of raw materials heated at various temperatures.

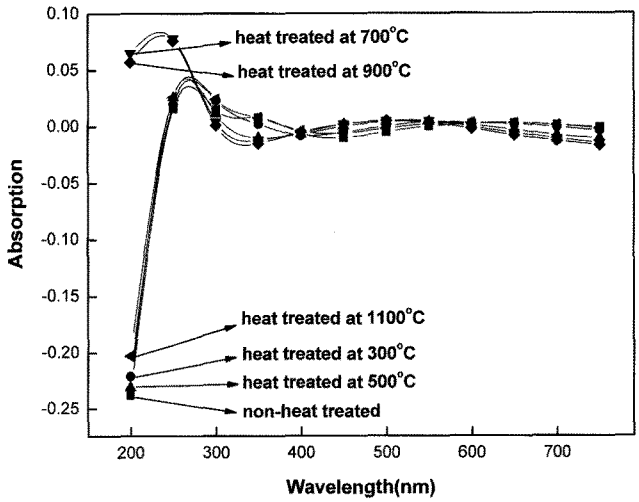

Fig. 14. UV-vis Transmission spectra of Al_2O_3 thin film heat-treated at various temperatures.

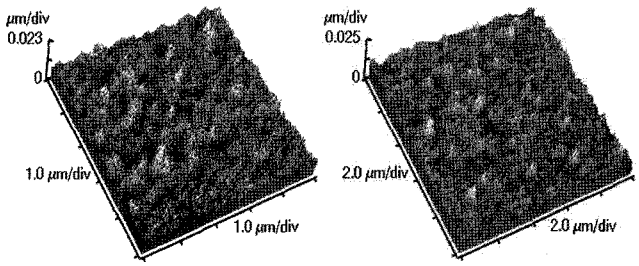

Fig. 15. AFM topography of Al_2O_3 thin film heat-treated at 500°C for 1 h.

에서 광흡수단이 형성되었고 그 외의 온도에서 열처리된 박막은 약 250~400 nm 파장영역에서 형성되었다. 광흡수도는 결정상에 관계하며 γ-Al_2O_3은 α-Al_2O_3에 비해 보다 짧은 파장영역의 자외선을 흡수하였고 이는 알루미나 결정상을 조절하여 자외선에 대한 선택적 흡수를 발생시킬 수 있었다.

3.5. 원자력간 현미경 관찰(Atomic Force Microscope)

나노 스케일의 표면 상태를 관찰하기 위해 AFM 접촉모드를 이용하여 알루미나 박막의 거칠기를 측정하였고 그 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 스캔 사이즈를 5 μm, 10 μm로 하여 관찰한 결과 각각 포인트 라인의 평균 거칠기(Rms) 값은 3.47 nm와 3.77 nm를 나타내었다. 단 범위에서 장 범위로 갈수록 거칠기가 커지는 것을 알 수 있었으나 약 100 nm의 평균입도를 고려해볼 때 전체적인 박막의 표면상태는 균질하다고 판단된다.

4. 결 론

기계적 분쇄방법을 통해 알루미나 분산액을 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 분산액을 제조할 수 있었다. 그리고 제조된 분산액에 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 200~600 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 높은 투과도를 나타내었으므로 화학적, 물리적 안정성을 갖는 광학부품재료에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgment

본 연구는 산업자원부와 한국 산업기술재단의 지역혁신 인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

REFERENCES

1. J. K. Lee, J. O. Kim, Y. H. Beak, J. S. Lee, B. H. Lee, and D. W. Sin, "Ceramics Raw Materials(*in Korean*)," p. 82, Pearson Education Korea, Seoul, 2000.
2. S. Sakka, "Preventive Glass Against Reflection, in New Glass," p. 98, DAILY ISSUE INDUSTRY SINGESA, Seoul, 1990.
3. C. J. Brinker, "Sol-Gel Derived AR Coatings for Silicon," *Sol. Ener. Mat.*, **5** 159 (1981).
4. Y. Asahara and T. Izumitani, "The Properties of Gradient Index Antireflection Layer on the Phase Separable Glass," *J. Non-Crystalline Solids*, **42** 269 (1982).
5. J. T. Cox and G. Hass, "Antireflection Coating for Optical and Infrared Optical Materials," p. 239 in Physics of thin films, Vol. 2 Academic Press, London, 1964.
6. B. S. Yu and O. S. Kim, "Development of AR coating glass by Sputtering methods(*in Korean*)," Glass symposium, **7** 81 (1992).
7. J. H. Lee and S. Y. Choi, "Preparation and Characterization of Alumina Thin Film by Sol-Gel method (II); Synthesis of Alumina Sol for Coating and Preparation of Coating Films(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [8] 911-19 (1994).
8. K. W. Kang, Y. S. Chung, B. S. Hyun, and K. H. Auh, "A Study on the Preparation of α-Fe_2O_3 Films by Dip-coating Method(*in Korean*)," *J. Crystal, Growth*, **8** [2] 292-98 (1998).
9. B. H. Kim, K. H. Cho, and H. Y. Cho, "Preparation of Ferroelectric PZT Thin Film by Sol-Gel Processing ;(I) Synthesis of Stable PZT Sol Using Cheating Agent and Preparation of Its Thin Film(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [7] 804-12 (1994).