

유무기하이브리드 자외선/적외선 차단도료의 개발

글 _ 박원규, 김태현*
배재대학교, *(주) 디오

1. 서론

태양광은 Fig. 1에 나타내었듯이 자외선 2.5%, 가시광 51.5%, 적외광 46.0%의 광량 비율을 가지고 있으며, 이 중 자외선은 광량은 적지만 에너지적으로 높아 유기물 분해 및 열화를 일으킨다. 한편 적외선은 에너지적으로 낮지만 열적작용이 커서 열선이라고 불리운다. 이러한 자외선 및 적외선을 차단하기위해 유무기하이브리드 자외선/적외선 차단도료를 창호유리 표면에 코팅시키게 되는데, Table 1에 나타낸 것과 같이 가시광 파장대역에 근

접한 자외선(U.V.; Ultraviolet 10 - 400 nm)/근적외선(NIR; Near Infrared 700 nm - 5 μm) 차단 기능은 주로 도료 코팅막내에 함유되어 있는 기능성 나노분말(자외선의 경우 TiO₂, WO₃, ZnO, CeO가 사용되며, 근적외선의 경우 ATO, Sb₂O₃-ZnO, ITO 나노분말이 주로 사용된다.)에 의해 이루어지며 실내로는 가시광선영역(400 nm - 780 nm)만을 선택적으로 투과시키게 된다. 이처럼 자외선/적외선 차단 기능을 가지는 무기계 산화물의 특징은 유기계 차단제보다 열적으로 안정하여 내구성이 높다는 장점을 지닌다.

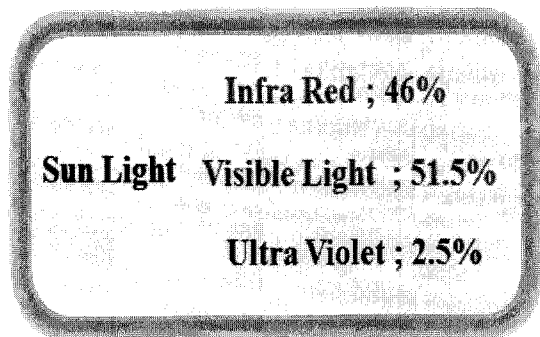
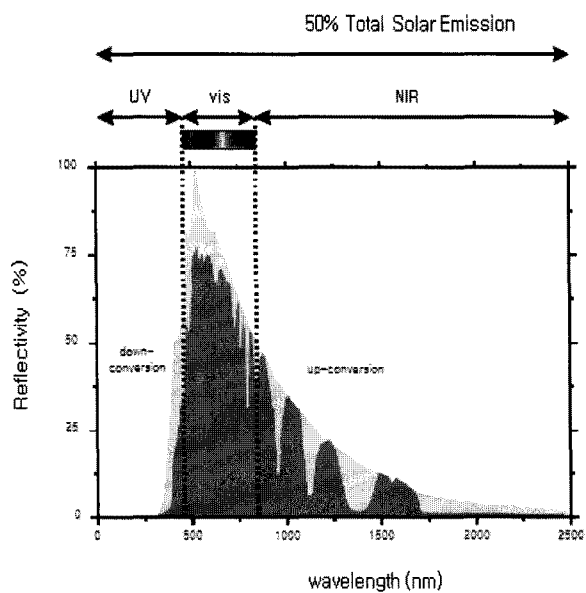


Fig. 1. 태양광 스펙트럼 분포와 에너지 구성 비율.

Table 1. 적외선/가시광선/자외선의 파장대역

태양광(Sun light)		파장대역
적외선 (Infra Red)	원 적외선 (Far Infra Red)	30 μ m-1mm
	근 적외선 (Near Infra Red)	780nm-5 μ m
가시광선 (Visible Light)		400nm-780nm
자외선 (Ultra Violet)	자외선 A	315nm-400nm
	자외선 B	280nm-315nm
	자외선 C	10nm-280nm

한편 기존 유기계 및 유기/무기계병용 기술로는 자외선 흡수체로서 무기 산화물 나노졸과 유기계인 벤조트리아졸계 및 타마린계를 동시에 사용하는 병용계인 것을 특징으로 하는 기술이 있으나, 유기계 자외선 도료는 태양광에 대한 장기 안정성이 없으므로 반영구적으로 사용할 수 없는 단점이 있다. (일본 特開平10-88039, JPA-2007106826 자외선근적외선도료) 또한 ZnO계 자외선 차단 도료에 관한 기존의 일본 특허로는 JPA-1993098196, JPA-1993345642, JPA-1993339033, JPA-1994329989, JPA-1994056479 등이 있으나, 적외선을 동시에 차단하는 도료를 제공하고 있지 않다. ITO(Indium-Tin Oxide; Sb-doped SnO) 계 적외선 차단 도료 조성에 관한 일본 특허로는 H 7-70445, H 8-41441, H 10-120946 등이 있으나, 자외선을 동시에 차단하는 도료 조성물을 제공하고 있지 않다.

따라서 본고에서는 자체 개발한 유무기 하이브리드 졸 결합체를 이용하여 자외선 및 적외선을 동시에 차단하거나 또는 자외선, 적외선을 각각 차단 할 수 있는 도료를 개발하였다. 이러한 선택투과형 가능성을 가지는 유무기 하이브리드 자외선/적외선 차단도료의 기본 구성재료는 크게 나누어 ① 광 차단 무기계 나노 분말(자외선차단적외선차단) 및 유기계고분자화합물 ② 결합제 (유무기 하이브리드 졸), ③ 분산용매 (알콜/물)로 이루어진다. (Fig. 3) 이들 중 본 고에서는 상업용 및 자체 제조한 광차단 무기계 나노분말 중 자외선 차단용으로는 TiO₂, ZnO, CeO를, 적외선 차단용으로는 상업용 ATO(Antimon-Tin Oxide), ITO(Indium Tin Oxide), Sb-Zn(Sb₂O₃-ZnO)을 이용하여, 자체 개발한 결합체로서 유무기하이브리드 졸 (분산용매포함)을 이용하게 된다. 이하 다음 절에서 각각의 기능 및 역할에 대하여 서술하는 것으로 한다.

2 본론

2.1. 자외/가시광선 흡수와 적외선 반사 및 가시광 산란 기구(mechanism)

기본적으로 재료에 의한 빛의 흡수는 1)전자의 원자껍 전자대(valence band)와 전도대(conduction band)사이의 에너지갭(energy gap)을 뛰어넘는 전자여기에 의한 단파

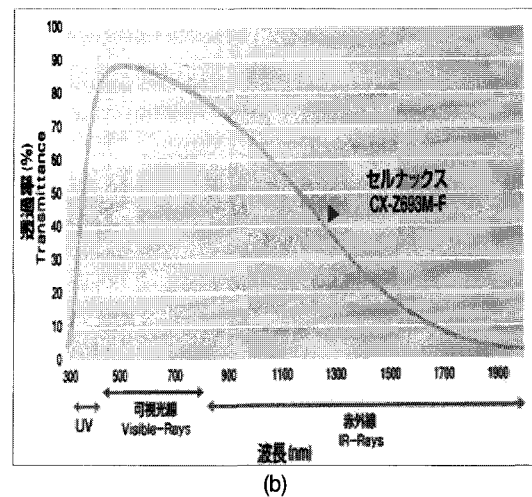
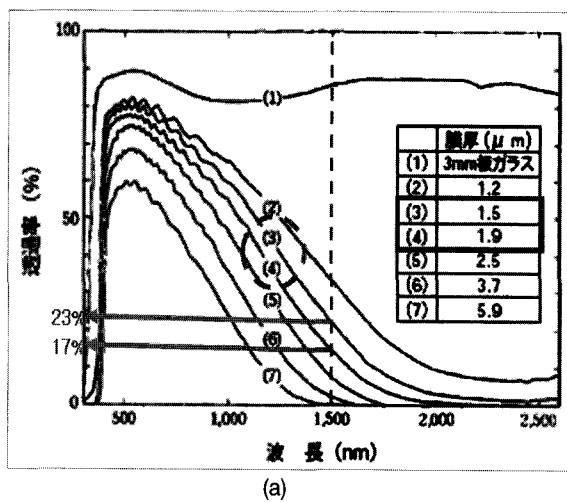


Fig. 2. 적외선 차단 나노졸을 이용한 적외선 차단도료 예. ((a) 일본 스미토모사 자료, (b) 일본 닛산화학 카탈로그)

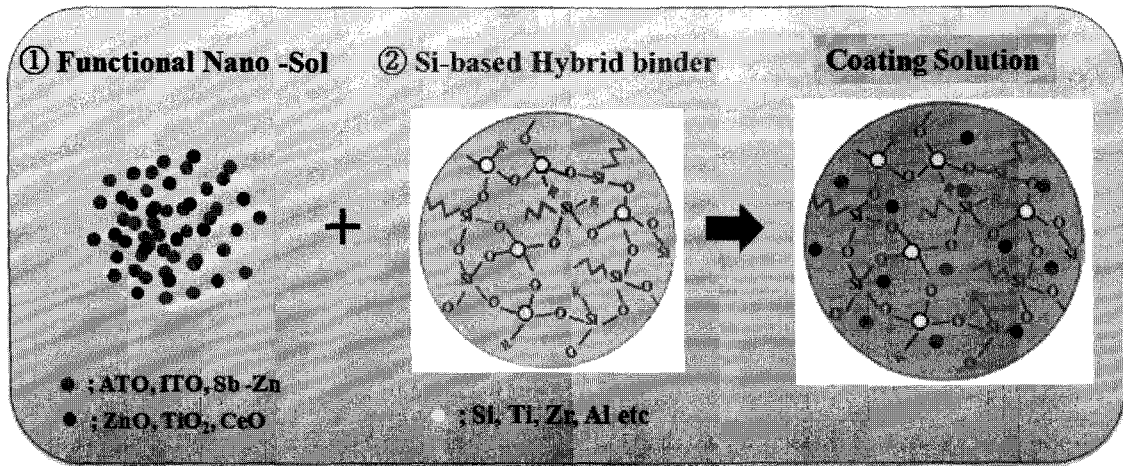


Fig. 3. 유무기하이브리드 자외선/적외선 차단도료의 기본 구성.

장영역(자외선 또는 가시광선영역)흡수와, 2) 금속과 같은 전도체내 자유전자 운동에 따른 에너지 흡수 및 플라즈마 진동반사에 따른 장파장영역(적외선영역)의 흡수 또는 반사로 나타나게 된다.

2.1.1. 자외선(400 nm 이하) 흡수 차단 및 가시광영역(400-780 nm)

빛의 파장과 에너지의 관계는 다음 식으로 나타내어진다.

$$\Delta E = h\nu = hc / \lambda \quad (1)$$

ΔE : 전자의 기저 상태와 여기 상태의 에너지차이

h : Plank;s constant (= $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ = $4.13 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$)

ν : 전자파의 진동수

λ : 전자파의 파장

c : 광속(= $3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$)

Table 2. 각종 산화물의 에너지갭과 흡수단

재료명	에너지갭(eV)	파장(nm)
SnO ₂	23.8	326
CeO	3.2	388
ZnO	3.2	388
WO ₃	3.2	388
TiO ₂	3.2	388
SrTiO ₃	3.2	388
SiC	3.0	413
CdS	2.5	496
Fe ₂ O ₃	2.3	539
GaP	2.25	551
CdSe	1.7	730

이 식에 따르면, 자외선 영역(400nm 이하)은, 3.1 eV 이상의 전자 에너지 레벨에 해당하며, 이것은 반도체재료에서 원자(전자대)와 전도체의 에너지 갭에 해당하는 에너지이다.

이와 같이 에너지 밴드갭을 가지는 무기산화물계 자외선 차단 물질에 해당하는 무기 산화물로는 ZnO, TiO₂, CeO 등을 들 수 있으며²⁾. (Table 2 및 Fig. 4 참조) 이들 산화물은 400-800nm의 가시광선 영역에서는 흡수가 일어나지 않으며 무색 투명하다. 가시광선 영역은 3.2 ~ 1.6eV 의 범위이며 전자 궤도의 d 각내, f 각내의 천이가 이 에너지에 해당한다. 이외에도 Fe₂O₃, WO₃와 같은 무기산화물도 자외선 차단능력을 가지나, 가시광 중 단파

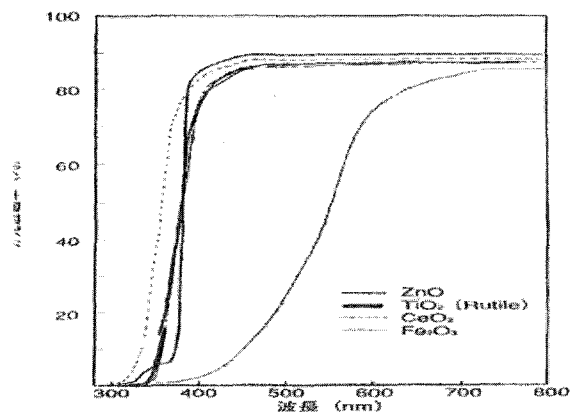


Fig. 4. 산화물의 UV-VIS 분광스펙트럼. 예²⁾

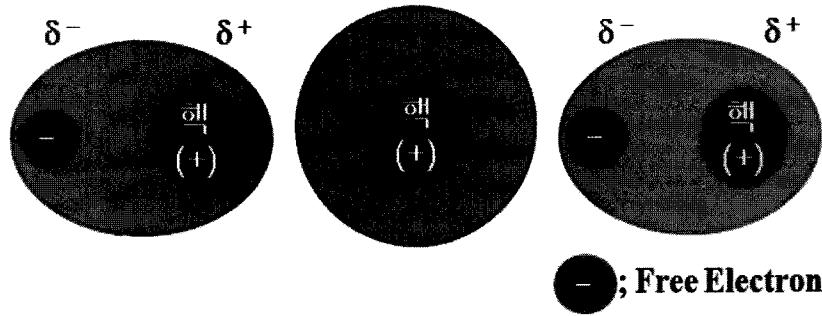


Fig. 5. 금속 전도체내 자유전자 운동 관성에 의해 생성되는 플라즈마 진동

장쪽의 흡수에 의해 색을 띠게 되며, 또한 다른 전이금속 원소(transition metal element)나 희토류원소(rare earth element)들도 특유의 발색원인을 가지고 있어 색을 띠게 되므로 자외선 차단재료로는 검토되고 있지 않다. 한편 무기산화물 자외선 흡수 재료 이외에 유기계 고분자화합물 자외선 차단제로 벤조트리아졸(benzotriazol)계 또는 벤조페논(benzophenon)계가, 적외선 차단제로는 프탈로시아닌(phthalocyanine)계가 널리 사용되고 있으나, 이러한 화합물은 유무기하이브리드 결합체 용매로의 용해도 및 장기간 사용시 자외광에 의한 분해 및 기능저하와 내후성 등의 문제점을 안고 있다.

기본적으로 유무기하이브리드 자외선/적외선 차단도료와 같은 선택 투과형 유무기 하이브리드 신소재에서는 코팅되어지는 창호유리의 표면에 1~2 μm의 막두께로 충분한 흡수 성능을 나타내는 자외선 흡수제가 바람직한데, 이러한 관점에서 3.1eV 부근에 에너지 갭이 있는 무기 산화물 재료가 적합하다. 앞서 설명하였듯이 에너지 갭이 3.1eV 보다 커지면 흡수영역이 단파장 쪽으로 치우쳐 가시광선에 가까운 자외선영역의 흡수가 없어지고, 반대로 에너지 갭이 작아지면 가시광선영역과장을 흡수하기때문에 착색되어 색을 띠게된다. Table 2 및 Fig. 4에서 알 수 있듯이 이들 반도체 화합물 및 무기 산화물 재료 중 산화아연(ZnO), 산화티탄(TiO₂), 산화세리움(CeO) 등의 에너지갭이 약 3.2 eV로 자외선 흡수/가시광 투과 재료로서 적합하다는 것을 알 수 있으며, 산화철(Fe₂O₃)의 경우는 단파장 가시광 영역 흡수가 일어남을 알 수 있다. 한편 Fig. 4에서 알 수 있듯이 가시광 투과율이 높은 무기 산화물 재료 중 산화아연(ZnO), 산화티탄

(TiO₂), 산화세리움(CeO)중에서도 자외선 차단율이 높은 재료는 직접 전이재료인 ZnO로서 모든 영역의 UV(특히 360nm 이하)의 차단이 가능하나, 간접 전이 재료인 TiO₂의 경우에는 UV B(280 nm - 315 nm) 영역 이하에서만 자외선 차단이 가능하며, 이는 CeO 경우에도 마찬가지임을 알 수 있다. 다만 산화아연(ZnO)의 경우에는 산업기 내화학적성이 부족한 면이 있으며, 산화티탄(TiO₂), 산화세리움(CeO)의 경우에는 내화학적성이 뛰어나나 자외선 차단율이 낮다는 단점이 있어, 경제성, 제조공정의 문제점 등을 고려하여 이들을 선택하여야 한다.

2.1.2. 근적외선영역(780nm - 5μm) 반사에 의한 차단

금속과 같이 자유전자를 가지는 전도체는 Fig. 5의 모식도에 나타난 것처럼 원자질량의 대부분을 차지하고 있는 핵(+전하를 가지는 양성자)은 정지상태에 있으며, 자유전자가 자유롭게 움직이는 고체 플라즈마 상태로 생각할 수 있다. 이 자유전자의 밀도는 항상 균일한 분포를 가지는 것이 아니라, 부분적으로 밀집된 부분과 그렇지 않은 부분이 존재하기 때문에 전자밀도를 균일한 상태로 되돌리려하는 전기(Electric Field)를 형성하게 된다. 이러한 전기에 의해 전자운동에 관성이 생기면서 일종의 진동이 생겨나게 되는데, 이러한 전자분포의 밀도분포에 따른 진동을 플라즈마 진동이라 부르며, 이때 그 진동수는 자유전자 밀도의 제곱근에 비례하는 식 (2)로 나타내어진다³⁾. 이 진동수보다 작은 진동수(진동수는 파장에 반비례)는 즉 장파장측(가시광 및 적외선영역)의 전자파는 여기를 통과하지 못하고 전반사하게 된다. 보통 금속의 경우에는 이 진동수가 보라색파장 영역에 있어 근적외선



뿐만 아니라, 가시광선도 반사하여 얇은 금속호일이라 할지라도 빛을 투과하지 않으며 반사하여 광택을 나타내며 불투명성을 나타내게 된다.

$$\omega p^2 = 4\pi n e^2 / m \quad (2)^3$$

ωp : 플라스마 진동수, n : 자유전자 밀도, m : 전자의 질량

이와 같이 가시광영역에서는 투명하며, 근적외선영역을 차단하는 재료 또한 유기계와 무기계로 나눌 수 있다. (1) 유기계로는 퀴논계, 프탈로시아닌계, 나프탈로시아닌계, 코발트착염계 등이 있으나 내열성 및 내구성이 충분하지 못하며, 용매에 대한 용해도가 작고, 가시광영역에서의 흡수가 큰 단점을 가지고 있다. 이에 비해 (2) 무기계는 가시광 투과율이 우수하여, 투광성을 지닌 재료를 만들 수 있고, 내구성 및 근적외선 차단율이 뛰어난 장점을 지니고 있다. 이러한 무기계 재료의 하나인 In_2O_3 , SnO_2 , Sb_2O_3 는 화학양론적인 조성에서의 에너지 갭은 3.5eV 이상으로 높은 저항을 가진 반도체 재료이지만, 비화학양론적인 조성이 되면, n형 전도성을 나타내며, 가시광영역-근적외선영역의 경계 파장에서 플라즈마진동을 가지게 하기 위하여, 식(2)의 자유 전자 밀도를 $10^{20} - 10^{21}$ 개/cm²로 조정된 $Sb_2O_3-SnO_2$, $In_2O_3-SnO_2$ 복합산화물을 만들면 근적외선 반사(차단)재료로서 사용할 수 있다. 전자를 ATO(Antimony Tin Oxide), 후자를 ITO(Indium-Tin Oxide)라고 부른다. 최근에는 Sb_2O_3 와 ZnO를 복합화한 Sb_2O_3-ZnO 복합산화물도 이용되고 있다. 본고에서는 상업용으로 시판되어지고 있는 상기 3개 나노졸을 사용하는 것으로 한다.

2.1.3. 가시광 영역(400 - 780 nm)의 투광성인자; 발색, 산란, 반사

◎ 발색(Coloring)

가시광선영역은 3.2~1.6eV(파장으로는 400nm-780nm)의 범위의 전자파 에너지를 가지며, 이는 전자궤도의 d 각내, f각내 천이가 가시광 전자파 에너지에 해당하며, 천이금속원소(transition metal element)나 희토류원소(rare earth element)의 발색(coloring)의 원인이 된다. 이 가시

광영역이 투명하다고 하는 것은 이 범위에서 흡수 및 산란이 없어야 한다. 흡수의 경우는 앞서 자외선 차단외 경우에 설명하였듯이 재료 자체의 에너지 갭에 의한 단파장쪽의 흡수가 400nm 이하 일 것과 자유전자 플라즈마 진동에 의한 장파장쪽의 반사가 780nm 이상일 것이 필요하다.

◎ 산란(Scattering)

한편 본고에서와 같이 무기계 나노입자를 분산시킨 코팅막에서는 나노졸에 함유된 자외선 차단 나노 산화물 입자 ZnO, TiO₂, CeO 및 적외선 차단 나노 산화물 입자 ATO, ITO, Sb₂O₃-ZnO 입자에 의한 산란(scattering)을 작게 하는 것이 가시광의 산란을 적게 만들어 투명한 코팅 재료를 얻을 수 있게 한다. 이러한 산란식은 다음 (3) 식과 같은 레일리(Rayleigh) 산란식으로 나타내어지며, 산란의 정도는 코팅막에 함유되어지는 입자와 모재(matrix)와의 굴절률 차이와 입경의 함수가 되며, 특히 입자경 6승에 비례하므로 입자경을 작게 하는 것이 산란 정도를 작게 만드는 중요한 요인임을 알 수 있다.

$$S = \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right)^2 \cdot \frac{4 \lambda^2 \alpha^6}{3 \pi} \quad (3)$$

S : 산란

$m = np/nb$

np : 입자의 굴절률

nb : matrices의 굴절률

이 식에서 산란 S에 가장 큰 영향을 주는 산란계수 α 는 다음식 (4)로 나타내며, $\alpha < 0.4$ 일때 레일리(Rayleigh) 산란이 일어난다. 따라서 예를들어 400 nm 가시광파장에서 투명하기 위한 최소 입경은 50.9 nm 이하이어야 한다.

$$\alpha = \pi D / \lambda \quad (4)$$

D : 입경, λ : 파장

일반적으로 코팅막 기재(substrate)로 사용되는 창호유리(soda-lime silicate glass)는 Na 이온에 의해 300 nm 이하의 자외선은 투과하지 않는다. 또 Fe₃O₄의 +2가의

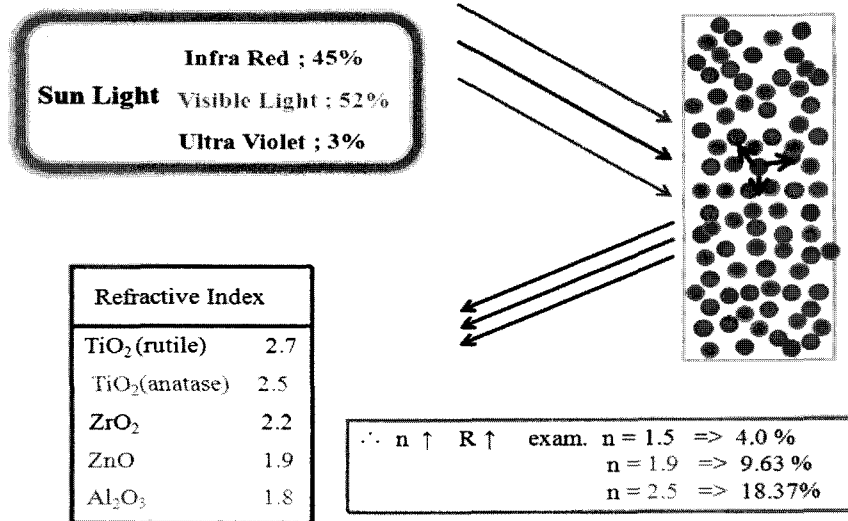


Fig. 6. 재료의 반사율과 나노입자의 굴절률관계.

Fe 이온에 의한 약한 흡수가 알려져 있다. 원적외선 영역의 8 - 10 μm에서 Si-O, B-O의 공명진동에 의한 흡수가 있지만 일반적으로 근적외선 이상 영역에서는 잘 투과하며, 석영유리(SiO₂ glass)의 경우는 200 nm - 3500nm 영역까지 잘 투과한다. 한편 고분자 유기물인 플라스틱 모재(matrix)의 경우는 종류, 성형방법, 조건에 따라 다르며, 예를 들어 폴리비닐알코올(Poly Vinyl Alchole), 폴리프로필렌(Polypropylene), 저밀도 폴리에틸렌(Low-density poly ethylene)처럼 거의 자외선을 흡수하지 않는 재료부터 폴리에스테르(Polyester)와 같이 310 nm 이하 자외선을 흡수해버리는 것까지 다양한 종류가 있다. 플라스틱의 경우는 근적외선영역에서의 흡수는 거의 없으며, 원적외선영역에서는 C-C, C=C, C-O, C-H, O-H의 공명진동에 의한 흡수가 있는 것으로 알려져 있다.

◎ 반사(Reflection)

일반적으로 재료의 반사율은 다음 (4)식과 같이 Fresnel 식으로 나타내어지며, 재료 자체가 가지는 굴절률 n값과 밀접한 관계에 있다. 따라서 재료의 반사율은 굴절률 n값이 커짐에 따라 증가하며, 이는 본고에서처럼 코팅층에 함유되어지는 자외선/적외선 차단 나노 산화물 입자의 함유량 및 굴절률에 따라 코팅되어진 필름층의 굴절률이 크게 의존하게 됨을 알 수 있다. 예를 들면 본고에

서 자외선 차단 재료로 사용되는 TiO₂ anatase 결정상 굴절율이 2.5, ZnO의 굴절률이 1.9일 경우, 가시광 영역에서의 반사율은 각각 18.3%, 9.63%로서 큰 차이를 나타내고 있다. 단 ZnO의 경우에는 산업기에 대한 내화확성이 떨어지는 단점이 있으므로, 코팅 필름층에 함유시키는 양의 조절에 따라 TiO₂ 또는 ZnO를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} = \left(1 - \frac{2}{n+1}\right)^2 \tag{4}$$

2.2. 자외선/적외선 차단 기능성 나노산화물

Table 3에 현재 국내외에서 제조되어 판매되고 있는 자외선 차단 나노졸의 특성을 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 자외선 차단제로는 CeO₂, ZnO, TiO₂ 등이 이용되고 있으며, 이들중 일본제품명 CEO만이 목표로 하고 있는 자외선 차단 특성을 나타내었다. 또한 Table 4에는 국내외에서 제조 판매되고 있는 적외선 차단 나노 졸에 대한 특성을 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 가격면에서 ITO(Indium-Tin-Oxide)의 가격이 다른 졸들에 비해 수배 이상 고가이다. 따라서, ITO졸과 다른 졸과의 복합 사용하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다. Table 5에는 자체 제조한 TiO₂ 나노졸의 특성을 나타내고 있다. pH는 1.5로 강한 산성의 물/알콜 복합용매에 분산한 평

Table 3. 국내외 자외선 차단 나노졸

회사명	제품명	PH	입도	Wt%	Sol Type	비고(가격 및 남은량)
국산	CeO ₂	6.72	2.72nm	10wt%	혼합용매	198,000원/500g, 200g
국산	ZnO	9.27	60.1nm	10wt%	IPA	98,000원/500g, 200g
국산	TiO ₂	7.30	60.8nm	10wt%	IPA	275,000원/L, 600mL
JAPAN	CZ	3.3	34nm	30.5wt%	Water	가격미정, 250g
JAPAN	CEO	9.8	-	40.5wt%	Water	가격미정, 500g

Table 4. 국내외 적외선 차단 나노졸

회사명	제품명	PH	입도	Wt%	Sol Type	비고
국산	ATO	3.33	53.9nm	30wt%	Ethyl Celosolve	275,000원/L
JAPAN-1	Sb-Zn	8.1	14nm	60wt%	MeOH	400,000원/1kg
JAPAN-2	ITO	6.7	50nm	20wt%	iPrOH	2,000,000원/1kg

Table 5. 자체합성한 자외선 차단 TiO₂ 나노졸

회사명	제품명	PH	입도	Wt%	Sol Type	비고
배재대학교	Ti-15wt%	1.5	75nm	15wt%	Water	-

균입도 75nm의 나노분산졸이다.

2.3. 결합제 (유무기 하이브리드 졸) ; SO₂계, SO₂-TiO₂계

2.3.1. 유무기 하이브리드의 개념

앞절에서 설명하였듯이 자외선/적외선 차단 기능성 코팅막을 만드는 코팅용액의 기본 구성재료는 크게 나누어 ① 광 차단 무기계 나노 분말(자외선차단/적외선차단) 및 유기계고분자화합물 ② 결합제 (유무기 하이브리드 졸), ③ 분산용매 (알콜/물)로 이루어진다. 이 절에서는 중점적으로 개발한 결합제로서 유무기하이브리드졸에 대한 개념을 먼저 설명하기로 한다.

Fig. 7에 나타내었듯이 유무기하이브리드란 무기산화물(Ceramic)파트를 모재로 유기물 고분자(Polyorganosilane)와의 복합재료를 의미하며 영어로는 ORMOCER(ORGanically Modified CERamics)라 불리운다. 복합형태에 따라서 타입 1- 3로 나뉘며, 타입 1은 금속알콕사이드(M(OR)₄ ; 여기서 M=metal, OR=alkyl group)의 가수분해 · 축중합에 의해 형성된 세라믹 모재에 입자상의 염료(dye) 등이 분산된 형태이고, 타입 2는 세라믹 모재내에 결합관능기가 없는 고분자 폴리머 섬유상이 단순 분산된 형태이다. 이들 분산상(염료, 폴리머)은 세라믹 파트 계면에서의 화학적 결합이 이루어진 상태가 아니기 때문에 분산을 유

지하기 위하여 계면활성제 등으로 세라믹 파트와의 상용성을 위해 개질할 필요가 있다. 표면개질제로는 주로 저분자 실란계 화합물(Methyl Trimethoxy Silane, Methyl Triethoxy Silane, Phenyl Trimethoxy Silane, Vinyl Trimethoxy Silane) 등이 사용되고 있다. 한편 타입 3는 그림에 나타낸대로 무기산화물(Ceramic) 파트와 Fig. 8에 나타낸 분자화학식을 가지는 폴리오르가노실란인 유기 실란계(Epoxy Silane: 3-glycidoxy Propyl trimethoxy silane, Acryl Silane; 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate) 파트와의 가수분해 (Hydrolysis) · 축중합 (Condensation/Polymerization) 등의 화학적 반응을 통해 화학적으로 결합된 형태를 가진다. 타입 3의 경우에는 Fig. 9, 10에 나타낸대로 금속알콕사이드(M(OR)₄ ; 여기서 M=metal, OR=alkyl group)와 폴리오르가노 실란과의 축중합 반응을 통하여 분자수준의 메탈록산결합 (Metalloxane bond)가 화학적으로 생성 결합되어지기 때문에 무기물과 유기물의 장점을 모두 지니며 상기 3 타입중에서 가장 기계적, 화학적으로 우수한 물성을 나타낸다. Fig. 11은 이러한 타입 3를 이용하여 제조한 친수성 복합 유무기하이브리드 코팅막의 기본 구조를 나타내고 있으며, 여기서 코팅막 구조내에 기계적 강도를 높여주는 Si-O-Ti 더블 메탈록산 결합 (Double Metalloxane Bond) 파트인 치밀화 부분과 친수성기를 가지는 유기부

Table 6. 자외선/적외선 차단 코팅막제조에 사용되는 결합제의 일반 물성

		Hardness	Thickness	Drying Time	pH	Solvent	Substrate
Inorganic Binder	TEOS	Good	Thin	Short	Variable	Alcohol	Glass
	Water glass	Good	Thick	Long	≈9	Water	Glass
Organic (Acryl Silicone Emulsion)		Poor	Thick	Short	≈7	Water	Glass & Polymer
Hybrid (TEOS-GPTS-ACS)		Intermediate	Variable	Short	Variable	Alcohol	Glass & Polymer

분 등으로 구조가 구분됨을 알 수 있다.

2.3.2. 유무기 하이브리드 결합제를 이용한 코팅

◎ 금속알콕사이드(M(OR)₄; 여기서 M=metal, OR=alkyl group)만을 결합제로 사용할 경우에는 형성되어지는 막 두께가 1회 코팅에서 너무 얇아 함유되어지는 자외선/적외선 차단 나노 입자의 함유량이 적어져 자외선/적외선 차단 기능을 발휘할 수 없으며, 다회 코팅시에는 건조 코팅을 반복해야하는 단점이 있다.

한편 아크릴에멀전 실리콘 등과 같은 유기계 결합제는 원하는 막두께를 얻을 수 있으나, 막경도가 약하여 창호 유리의 기재(substrate)에는 적용하기 어려우며 플라스틱 필름과 같은 유기재료용 코팅에만 적용할 수 있는 등 그 사용에 제한이 있으며 내화학적 성 등이 떨어져 장기간 사용에는 적합치 않은 단점이 있다.

반면에 유무기 하이브리드 결합제는 상기 무기계와 유

기계 결합제의 장점만을 살린 재료로서 창호유리 및 플라스틱 필름 등의 기재(substrate)에 적합하며, 나노졸내의 나노입자를 함유할 수 있으며, 자외선/적외선차단에 적합한 막두께 및 막두께를 형성시킬 수 있다. 본 실험에서는 이러한 유무기하이브리드재료를 코팅 결합제 즉 모재(matrix)로 자외선/적외선 차단 성능을 지닌 기능성 나노산화물 입자(ZnO, CeO, TiO₂, ATO, ITO, Sb₂O₃-ZnO)를 분산시킨 변형된(modified) 타입 3(Fig. 7의 우측 모식도)의 코팅 용액을 제조하였다. Table 6은 무기질, 유기질, 유무기 하이브리드 결합제의 코팅시 기본 물성과 기판과의 상용성 등을 고려할 때, 유무기 하이브리드 결합제가 많은 장점을 가지고 있다는 것을 나타내고 있다.

2.4. 분산용매 (알콜/물)

코팅결합제로서 사용되어지는 나노졸 및 유무기 하이브리드 졸의 용매는 주로 알콜계 용매가 많이 사용되어지고 있다. 따라서 본고에서도 분산용매로서는 주로 알콜을 사용하였으며, 수계 아크릴에멀전실리콘의 경우에는 물을 분산용매로서 사용하였다.

2.5. 자외선/적외선 차단 코팅 필름 개발에 있어 고려할 인자

앞서 서술하였듯이, 자외선/적외선 차단 코팅 필름은 ① 광 차단 무기계 나노 분말(자외선차단/적외선차단) 및

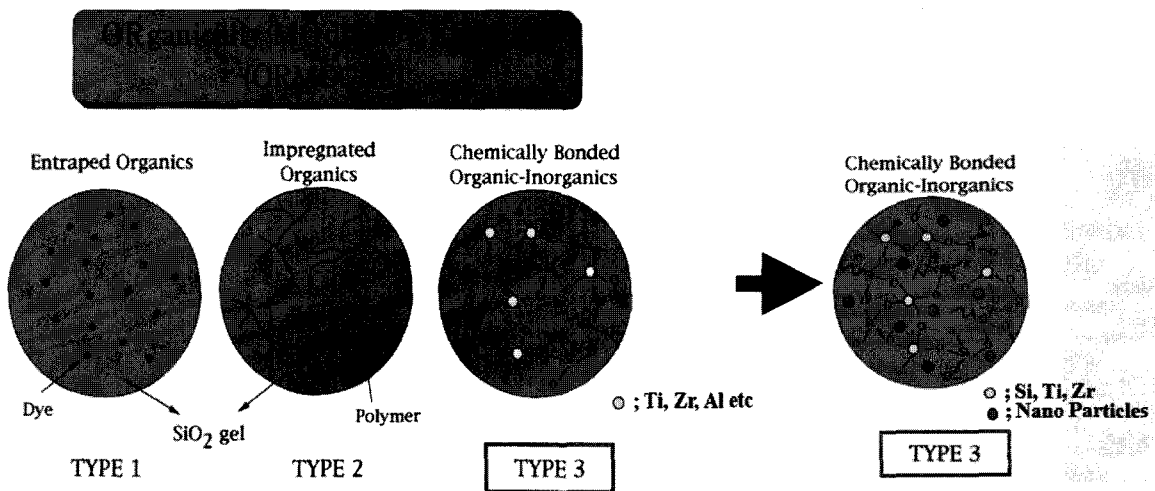
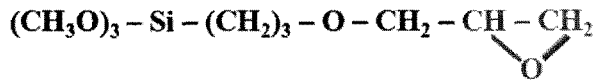


Fig. 7. 유무기 하이브리드의 타입 개념도.



Epoxy Silane ; GPTS(3-glycidoxy Propyl trimethoxy silane)



Acryl Silane ; Metacryloxy silane (MCS : 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate)

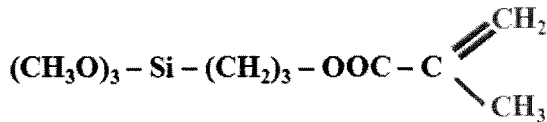


Fig. 8. 유무기 하이브리드 코팅졸 제조를 위한 실란계 화합물 분자식.

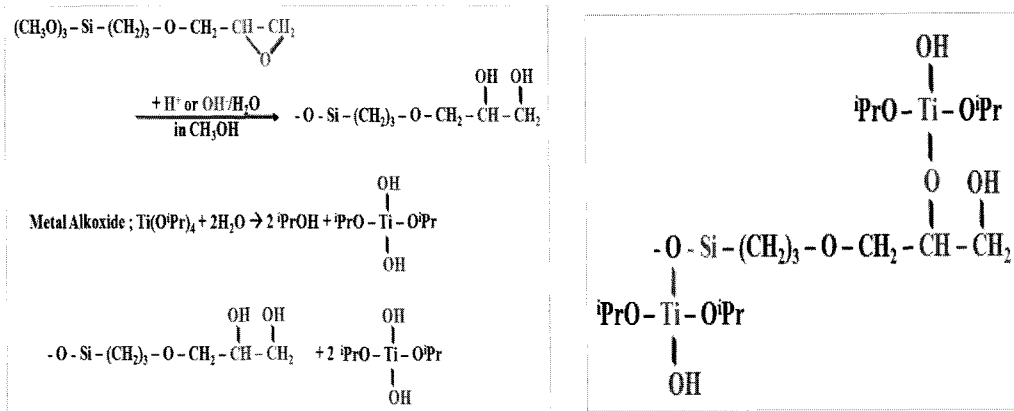


Fig. 9. Epoxy Silane의 가수분해 및 축중합 반응도.

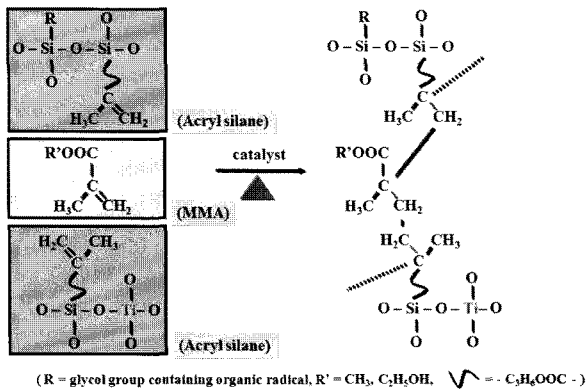


Fig. 10. Acryl Silane의 축중합 반응도

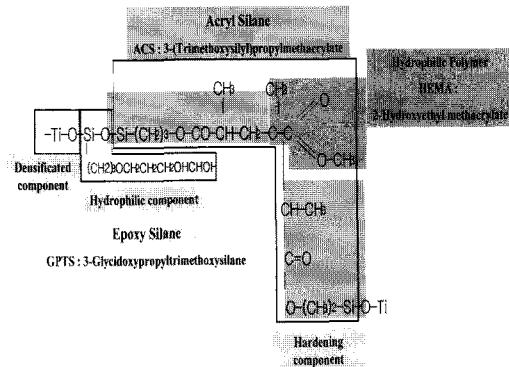


Fig. 11. 유무기 하이브리드 코팅막의 기본 구조

유기계고분자화합물 ② 결합제 (유무기 하이브리드 졸), ③ 분산용매 (알콜/물)로 구성되며, 이들을 적정하게 선택하여 코팅용 용액을 제조하여야 하며, 이때 고려해야 할 인자들을 하기와 같이 정리하였다.

◎ 자외선/적외선 차단 나노 산화물 졸의 선택 인자

- ① pH ;
- ② 입자크기(Paricle Size)
- ③ 용매와의 상용성 ; 나노졸 분산제로 사용되는 에칠아민, 케톤류
- ④ 분산제(Dispersing Agent) ;나노졸 분산제로 사용되는 에칠아민, 케톤류
- ⑤ 가격(Price)

◎ 코팅막을 구성하는 결합제의 선택 인자

자외선/적외선 차단 코팅막을 구성하는 결합제에는 무기계, 유기계, 유무기하이브리드 등이 사용될 수 있으며, 이러한 결합제는 기능성 나노산화물졸 및 사용 용매와의 상용성에 있어 선택하여야 할 사항들은 다음과 같다.

- ① pH
- ② 시간안정성(Time Stability)
- ③ 용매와의 상용성
- ④ 막경도(Film Hardness)
- ⑤ 반응조건(Reaction Condition)

◎ 최종 코팅 용액에서 발생되어지는 현상들

- ① 헤이징(Hazing)
- ② 젤화 (Gellatinization)
- ③ 침전(Precipitation)
- ④ 불혼화(Immiscibility)
- ⑤ 시간안정성(Time Stability)

2.6. 유무기 하이브리드 결합제를 이용한 코팅막의 자외선/적외선 차단 특성

유무기 하이브리드 결합제 졸과 자외선/적외선 차단 기능성 나노졸과의 상용성 및 시간안정성에 대해 실험을 통해 검토하여 자외선/적외선을 동시 차단할 수 있는 도

료 및 각각 차단할 수 있는 최종 유무기 하이브리드 결합제 조성을 결정하여 제조한 코팅졸들을 이용하여 유리 기판위에 코팅하여 측정된 자외선/적외선 차단 특성에 대한 결과를 Fig. 12에 나타낸다. 그림에서 (a)는 적외선 차단 졸 ATO, ITO 및 유기계 Ex-Color를 이용한 적외선 차단 코팅막, (b)는 ATO, ITO와 무기계 ZnO/ 유기계 (Seesorb, Tin UV) 자외선 차단제를 이용한 자외선/적외 동시차단 코팅막, (c)는 적외선 차단 졸 ATO, ITO와 무기계 자외선 차단 졸 CZ(CeO-ZrO₂)를 이용한 자외선/적외 동시차단 코팅막, (d)는 적외선 차단 졸 ATO, ITO와 무기계 자외선 차단 졸 CeO를 이용한 자외선/적외 동시차단 코팅막, (e)는 (d)의 30일 경과 후 외관 사진으로 침전이 없음을 나타내는 코팅졸 외관사진, (f) 적외선 차단 졸 ATO, ITO 코팅사진의 예를 나타낸다. 또한 Fig. 12에는 자외선의 경우 360 nm 기준, 적외선의 경우는 1500 nm 기준으로 차단율을 표시하고 있는데, 자외선 차단율은 최대 90%, 적외선 차단율은 80%를 나타내고 있다. 단 이러한 수치는 가시광 투과율(70-80%)과 밀접한 관계에 있기 때문에 절대적인 값은 아니라는 것을 밝혀둔다.

3. 맺음말

유무기 하이브리드 결합제 조성 최적화에 따른 자외선/적외선 동시 차단 코팅 용액 합성 및 코팅 막을 제조한 결과, (1) 유무기 하이브리드 결합제와 적외선 차단 졸 ATO, ITO 및 유기계 Ex-Color를 이용한 적외선 차단 코팅막, (2) 유무기 하이브리드 결합제와 적외선 차단 졸 ATO, ITO와 무기계 ZnO, 유기계(Seesorb, Tin UV) 자외선 차단제를 이용한 자외선/적외 동시차단 코팅막, (3) 유무기 하이브리드 결합제와적외선 차단 졸 ATO, ITO와 무기계 자외선 차단 졸 CZ(CeO-ZrO₂)를 이용한 자외선/적외 동시차단 코팅막, (4) 유무기 하이브리드 결합제와적외선 차단 졸 ATO, ITO와 무기계 자외선 차단 졸 CeO를 이용한 경우, 자외선/적외선 차단 코팅막의 경우에 360nm 이하 자외선 차단율은 90% 이상, 1500 nm 이상 적외선 차단율은 80% 이상, 가시광 70- 80%의 투과율을 나타내었다. 이러한 특성은 창호유리 코팅에 적용할

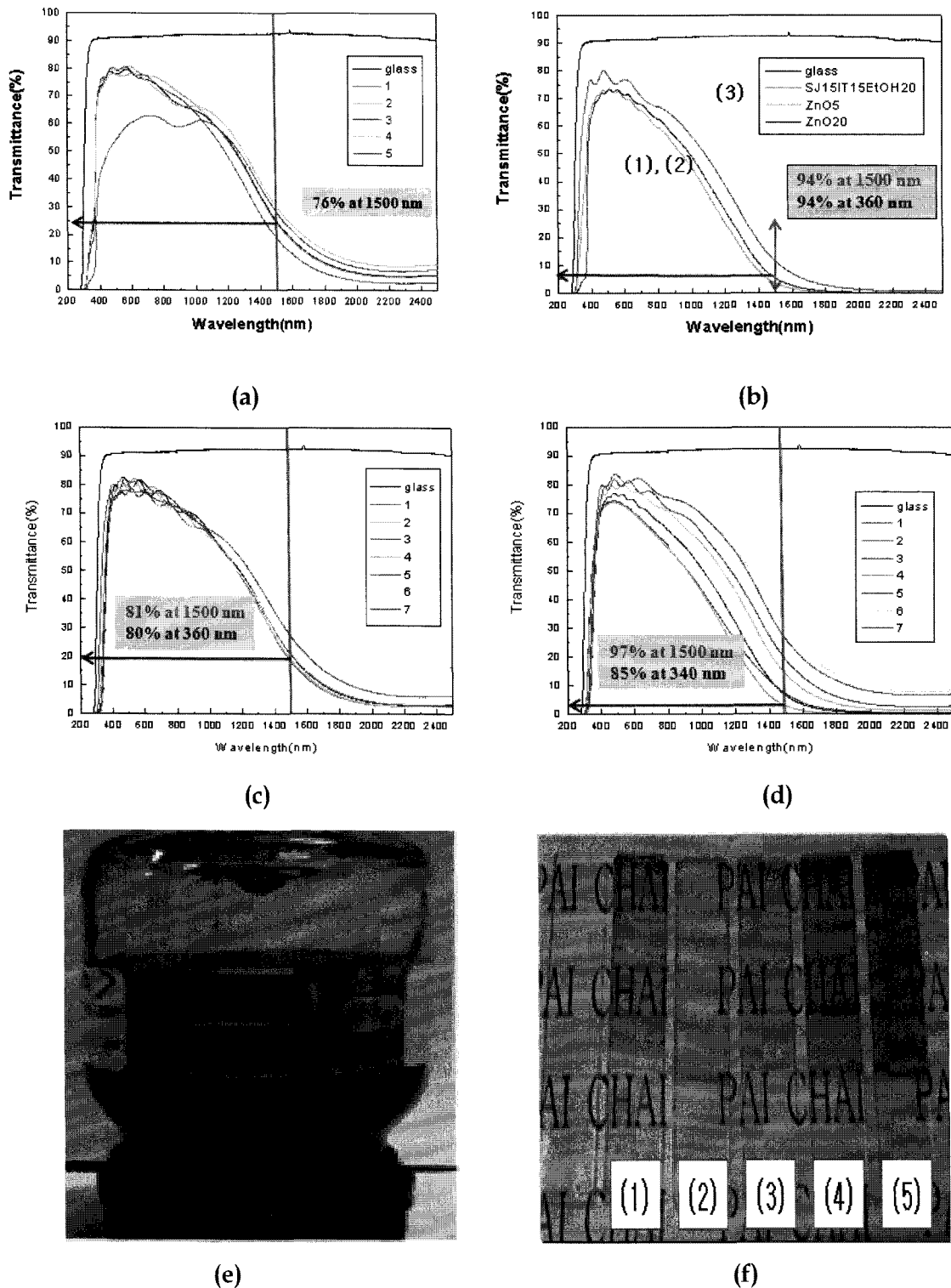


Fig. 12. (a) 적외선 차단층 ATO, ITO 및 유기계 Ex-Color를 이용한 적외선 차단 코팅막, (b) ATO, ITO와 무기계 ZnO/ 유기계(Seesorb, Tin UV) 자외선 차단제를 이용한 자외/적외 동시차단 코팅막, (c) 적외선 차단층 ATO, ITO와 무기계 자외선 차단 층 CZ(CeO-ZrO₂)를 이용한 자외/적외 동시차단 코팅막, (d) 적외선 차단층 ATO, ITO와 무기계 자외선 차단 층 CeO를 이용한 자외/적외 동시차단 코팅막, (e) 코팅술 외관사진, (f) 적외선 차단층 ATO, ITO 코팅사진의 예.

수 있는 값으로 향후 그 응용이 기대된다.

감사의 글

본고에 있어서 연구 결과는 윈텍코리아 건설신기술연구개발지원과제(과제명; 자외선, 적외선 차단제 조성물 및 이를 이용하여 박막을 코팅하는 방법)에 의해서 이루어졌음을 밝혀 두는 바입니다.

참고문헌

1. Mitsumasa SAITO, "Optical Function Coatings on Plastics by Wet Method", *일본 인쇄학회지*, 36 [1]

- 50-55 (1999).
2. 일본화섬 학회편, "실험 화학 강좌, 13", 마루젠, p. 558, 1993.
3. 유카와히데키, 마츠바라 타케후 : "현대 물리의 기초, 물성 I", 이와나미 서점(1974), p. 107.)
4. W.-k. Park, S.-o. Jung, and T.-h. Kim, "Fabrication of a U.V. & I.R. Shielding Film using a SiO₂ Hybrid Sol and its Property.", 2010 춘계재료학회 (2010. 5.12-13).
5. W.-k. Park, E.-y. Kim, and T.-h. Kim, "Fabrication of TiO₂ Nano-Sols and Hybrid Coating Film with an UV Shielding and the Super- Hydrophilic Property.", 2nd Japan-Korea Joint Forum on Sol-Gel Science and Technology, (2010.6. 26 - 29).

●● 박원규



- 1983년 한양대학교 무기재료공학과 학사
- 1985년 한양대학교 대학원 석사
- 1994년 동경공업대학 무기재료공학과 공학 박사
- 1995년-현재 배재대학교 정보전자소재공학과 교수

●● 김태현



- 1985년 한양대학교 무기재료공학과 학사
- 1987년 한양대학교 무기재료공학과 석사
- 1993년 한양대학교 무기재료공학과 박사
- 2000년-현재 (주) 디오 대표이사