

이산화티탄 나노입자로부터 고굴절 하드코팅 도막의 제조

김남우 · 안치용 · 송기창[†]

건양대학교 화공생명학과
34052 충남 논산시 대학로 121
(2015년 9월 21일 접수, 2015년 10월 1일 채택)

Preparation of Hard Coating Films with High Refractive Index from Titania Nanoparticles

Nam Woo Kim, Chi Yong Ahn and Ki Chang Song[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 121 Daehak-ro, Nonsan, Chungnam 34052, Korea
(Received 21 September 2015; accepted 1 October 2015)

요 약

직경 2~3 nm 크기를 갖는 이산화티탄 나노입자가 산성 용액에서 titanium tetraisopropoxide(TTIP)의 가수분해 반응을 조절함에 의해 합성되었다. 생성된 이산화티탄 나노입자를 졸-겔법에 의해 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane(GPTMS)과 반응시킴에 의해 유-무기 혼성 코팅 용액이 제조되었다. 그 후 코팅 용액을 기재인 polycarbonate(PC) 시트 위에 스핀 코팅시키고, 120 °C에서 열경화 시켜 고굴절을 하드코팅 도막이 제조되었다. 코팅 도막은 가시광선 영역에서 90%의 높은 광학적 투과율을 보였으며 2H의 연필경도를 나타내었다. 또한 코팅 용액 내의 이산화티탄 나노입자의 함량이 4%에서 25%로 증가됨에 따라 코팅 필름의 굴절률은 633 nm 파장에서 1.502로부터 1.584로 향상되었다.

Abstract – The titania (TiO₂) nanoparticles with a diameter 2~3 nm were synthesized by controlling hydrolysis of titanium tetraisopropoxide (TTIP) in acid solution. Organic-inorganic hybrid coating solutions were prepared by reacting the titania nanoparticles with 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTMS) by the sol-gel method. The hard coating films with high refractive index were obtained by curing thermally at 120 °C after spin-coating the coating solutions on the polycarbonate (PC) sheets. The coating films showed high optical transparency of 90% in the visible range and exhibited a pencil hardness of 2H. Also, the refractive index at 633 nm wavelength of coating films enhanced from 1.502 to 1.584 as the weight content of titania nanoparticles in the coating solutions increased from 4% to 25%.

Key words: Organic-Inorganic Hybrid Coating Solutions, Hard Coating Films, Titania Nanoparticles, 3-Glycidoxypropyl Trimethoxysilane, High Refractive Index, Sol-Gel Method

1. 서 론

광학장치, 플라스틱 렌즈, 보안경, 디스플레이 장치 등의 분야에서 PMMA(polymethylmethacrylate), PET(polyethyleneterephthalate)나 PC(polycarbonate)와 같은 투명 플라스틱이 폭 넓게 활용되고 있다 [1]. 이 중에서도 가장 많이 사용되고 있는 투명 플라스틱은 PC로서 광투과율이 90% 정도이고, 내충격성이 높으며, 굴절률이 1.58로 높아 유리의 굴절률(1.50~1.52)과 비교해도 높은 수치를 보이기 때문에 플라스틱 렌즈 등의 광학적 용도에 있어 유리 대용품으로 많이 사용되고 있다[2]. 그러나 이러한 플라스틱 수지는 유리와 달리 대부분 연질의 표면을 갖고 있어 마찰에 의해 긁히기 쉬우며, 용제 등에

대한 내성이 좋지 않아 그대로 사용할 경우에는 쉽게 손상되어 투명성이 떨어지는 등의 사용상의 제한을 가지고 있다[3].

플라스틱 표면을 외부의 손상으로부터 보호하기 위해 하드코팅을 하게 되는데, 하드코팅제는 유기코팅제와 무기코팅제로 나뉜다. 유기코팅제로서는 멜라민, 아크릴 및 우레탄 등이 사용되고 있다. 반면에 무기코팅제는 실리콘계가 주종을 이루고 있으며, 졸-겔법을 이용해 실리콘계 무기물에 유기 실란커플링제를 반응시켜 얻어진 유-무기 혼성 코팅제가 다양하게 사용되고 있다[4].

졸-겔법에 의한 유-무기 혼성 코팅제는 무기물로서 tetraethyl orthosilicate(TEOS) 또는 실리카(SiO₂) 나노입자를 사용하며 유기물로서 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane(GPTMS), 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane(MPTMS), vinyltriethoxysilane(VTES)나 methyltriethoxysilane(MTES) 등의 실란커플링제를 사용하여 제조하고 있다[5]. 그러나 실리카 성분과 실란커플링제의 조성만으로 구성된 하드코팅제를 PC 기재 위에 코팅한 경우에는 코팅 도막은 1.40~1.50 정도의 낮은 굴절률을 보여, 기재인 PC의 굴절률 1.58과 차이가 크

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: songkc@konyang.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

므로 빛의 간섭 현상에 의한 간섭무늬가 발생하게 되는 등의 광학 특성상의 문제점이 있다[1].

이산화티탄은 광촉매나 태양전지의 용도로 널리 알려져 있으나[6], 결정 형태인 아나타제와 루타일이 각각 2.5와 2.7의 고굴절률을 보이므로 고굴절률 소재로서도 각광을 받고 있다[7]. Cheong 등[8]은 무기물로서 실리카계 대신에 이산화티탄 소재인 titanium tetraisopropoxide (TTIP)를 사용하고 이것에 실란커플링제인 GPTMS를 첨가하여 유-무기 혼성 하드코팅제를 제조한 후 기재인 PC 위에 코팅시켜 1.53~1.61의 굴절률을 갖는 코팅 도막의 제조가 가능하다고 보고하였다. 또한 Choi 등[1]은 무기물로서 TTIP를 사용하고, 유기물로서 GPTMS, MP-TMS, VTES 등의 실란커플링제를 2종 혹은 3종씩 복합 사용하여 1.56~1.63의 굴절률을 보이는 하드코팅 도막을 제조하였다. 위의 연구에서는 모두 출발물질로서 TTIP와 실란커플링제의 단순한 반응에 의해 코팅 도막을 제조하였다. 그러나 이 방법은 1.58 이상의 고굴절률은 구현할 수 있으나 나노입자가 형성되지 않으므로 코팅 도막의 연필경도와 내마모성이 부족하다는 단점이 있다.

본 연구에서는 위의 연구와는 달리 먼저 출발물질인 TTIP의 가수분해를 통해 이산화티탄 나노입자를 합성하였으며, 그 후 이산화티탄 나노입자와 실란커플링제인 GPTMS를 반응시켜 하드코팅제를 제조하였다. TTIP의 가수분해를 통한 이산화티탄 나노입자의 합성 과정 중 해교제인 질산 양과 반응온도, 반응시간, 고형분 함량 등의 반응변수가 코팅 도막의 연필경도, 부착력, 투과율, 굴절률 등의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 원료

본 연구에서는 이산화티탄 졸의 제조를 위한 출발물질로서 titanium tetraisopropoxide(TTIP, Aldrich Chemicals)를 사용하였으며, 나노입자를 분산시키기 위한 해교제로서 질산(HNO₃, 60%, Samchun Chemicals)을 사용하였다. 또한 실란커플링제로는 3-glycidyloxypropyl trimethoxysilane(GPTMS, Aldrich Chemicals)을 사용하였다. 또한 합성된 이산화티탄 졸 내의 물을 치환하는 알코올로서 메탄올(MeOH, 99.9%, Samchun Chemicals) 또는 에탄올(EtOH, 99.9%, Samchun Chemicals)을 사용하였다. 사용된 시약들은 정제 및 약품 처리 과정 없이 그대로 사용하였다.

2-2. 실험방법

상온에서 TTIP 0.10 mole과 Table 1과 같이 물수가 조절된 질산을 혼합하여 10 min 동안 반응시킨 후 TTIP와 증류수의 물 비를 1:100

Table 1. Recipe for the coating solutions prepared with different amounts of HNO₃

Sample No.	TTIP (moles)	HNO ₃ (moles)	H ₂ O (moles)	GPTMS (moles)
HN01	0.10	0.01	10	0.04
HN03	0.10	0.03	10	0.04
HN05	0.10	0.05	10	0.04
HN08	0.10	0.08	10	0.04
HN10	0.10	0.10	10	0.04
HN12	0.10	0.12	10	0.04
HN15	0.10	0.15	10	0.04

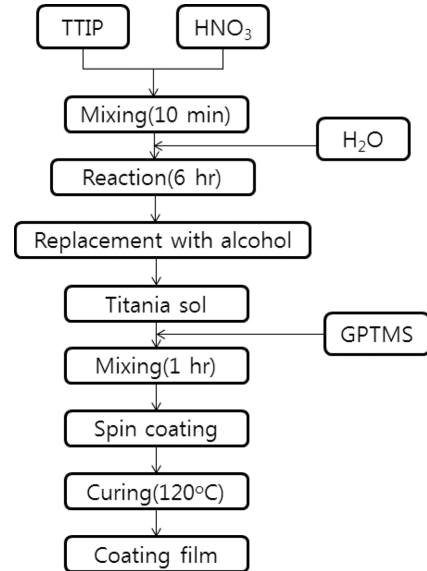


Fig. 1. Flow chart for preparation of hard coating films.

으로 고정한 증류수를 첨가하고, 60~90 °C로 온도를 달리하여 6 hr 동안 반응시켜 이산화티탄 나노입자가 생성된 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 회전농축기(Rota-evaporator, CCA-1111, EYELA)를 사용해 물을 증발시켜 이산화티탄 나노입자를 수거하였다. 수거한 이산화티탄 나노입자에 일정량의 메탄올 또는 에탄올을 가해 고형분 함량을 변화시킨 이산화티탄 졸을 제조하였다. 이렇게 제조된 이산화티탄 졸에 실란커플링제인 GPTMS를 첨가해 1 hr 동안 추가로 반응시켜 최종의 하드코팅 액을 제조하였다. 그 후 제조된 하드코팅 액의 도막 형성을 위해 두께 2 mm의 PC 기판(Makrolon, Song Asia Plastic Technology) 위에 1,000 rpm에서 1 min 동안 스핀 코팅(spin-coating)을 실시한 후 120 °C에서 2 hr 동안 열 경화시켜 하드코팅 도막을 제조하였으며, 이상의 하드코팅 도막의 제조공정을 Fig. 1로 나타내었다.

2-3. 코팅 용액 및 도막의 물성 측정

2-3-1. 입도 분석

Light scattering을 이용한 입도분석기(Zetasizer, Nano-S90, Malvern)를 이용하여 이산화티탄 졸의 입도를 측정하였다.

2-3-2. XRD 분석

이산화티탄 졸의 결정구조 분석을 위해 졸을 120 °C에서 건조하여 분말로 만든 후 이것을 XRD(MiniFlex 600, Rigaku)를 사용하여 결정구조를 측정하였다.

2-3-3. 고형분 함량

제조된 졸 내의 고형분 함량을 측정하기 위해 105 °C에서 적외선 흡수계(FD-610, Kett, Japan) 분석을 실시하였다.

2-3-4. 연필경도

연필경도 측정기(CT-PC1, CORE TECH, Korea)에 연필경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, 일정한 하중(1 kg)을 가하면서 이것을 밀어 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데,

H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

2-3-5. 접착력

ASTM D 3359[9]에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3 M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅 층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프(3 M Tape)를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

2-3-6. 투과율

제조된 코팅 용액들을 PC 기재 위에 스핀 코팅 후 120 °C에서 열경화 시켜 코팅 도막으로 제조한 뒤, UV-Visible Spectrometer(UV-2450, Shimadzu, Japan)를 사용하여 200~800 nm의 파장 범위에서 투과율을 측정하였다.

2-3-7. 굴절률

코팅 막의 굴절률은 silicon wafer 위에 코팅된 코팅 막을 ellipsometer (MTM30)를 이용하여 측정하였으며, 200~1,700 nm의 파장에서 굴절률을 측정하였다.

2-3-8. TEM 측정

제조된 이산화티탄 나노입자의 크기와 형상을 조사하기 위해 시료를 물에 희석하여 TEM grid 위에 도포하여 상온 건조한 후, TEM(transmission electron micrographs, Tecnai G2 F30, Netherlands)을 이용하여 300 kV의 가속 전압 조건에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 질산 양 효과

Fig. 2는 Table 1과 같이 질산 첨가량을 달리하여 60 °C에서 제조된 이산화티탄 졸의 입도분석 결과를 나타내고 있다. 입도분석을 실시한 결과, 질산 양을 달리하여 제조된 HN01, HN05, HN10, HN15

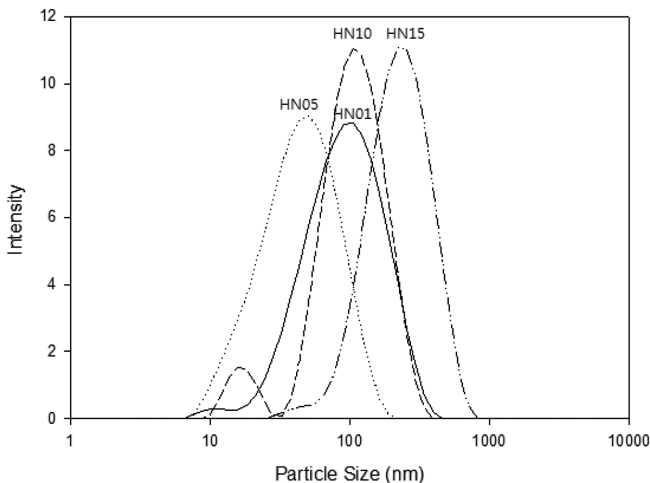


Fig. 2. Particle size distributions of titania sols prepared with different HNO_3 content at 60 °C.

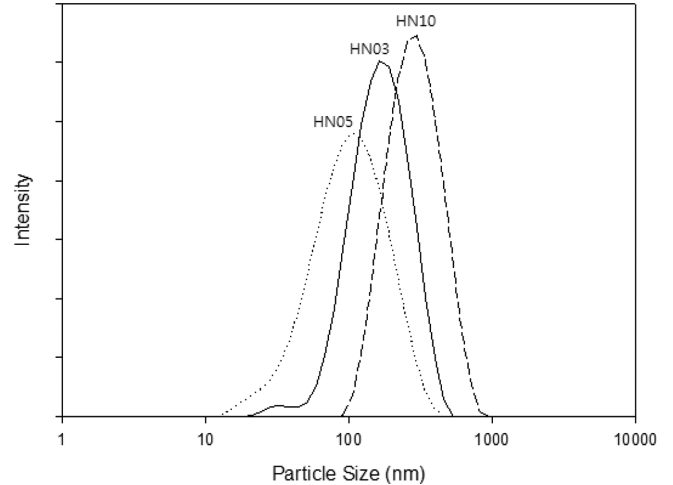


Fig. 3. Particle size distributions of titania sols prepared with different HNO_3 content at 80 °C.

시료의 평균 입경은 각각 75.0 nm, 36.4 nm, 82.8 nm, 192.7 nm로 HNO_3 /TTIP의 몰 비가 0.5인 HN05 시료가 36.4 nm로 가장 평균 입경이 작은 경향을 나타내었다. 이는 질산의 첨가량이 이산화티탄 나노입자의 평균 입경에 큰 영향을 미치는 것을 의미하며 HNO_3 /TTIP의 몰 비가 0.5인 조성에서 가장 안정된 졸의 상태를 나타냄을 의미한다. 이와 같은 현상은 Fig. 3의 80 °C에서 제조된 이산화티탄 졸의 입도분석에서도 관찰되었다. 질산 양을 달리하여 제조된 HN03, HN05, HN10 시료 중의 이산화티탄 나노입자의 평균 입경은 각각 143.3 nm, 84.4 nm, 246.7 nm로 HNO_3 /TTIP의 몰 비가 0.5인 HN05 시료가 84.4 nm로 가장 입도가 작은 경향을 나타내었다.

또한 질산의 첨가량을 달리하여 80 °C에서 제조된 이산화티탄 졸을 코팅 도막의 열 경화 온도인 120 °C에서 건조하여 분말로 만든 후 XRD를 이용하여 결정성을 분석한 결과 Fig. 4에서 나타난 것과 같이 모든 시료에서 $2\theta=25.3^\circ$ 에서 강한 회절 피크를 나타내는 anatase 구조임을 확인할 수 있었다[10]. 그러나 질산의 첨가량 변화에도 불구하고 anatase 피크의 강도가 변하지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 80 °C에서 이산화티탄 졸의 합성 시 질산의 첨가량 변화가 하드코팅 도막의 굴절률에 미치는 영향을 ellipsometer를 사용하

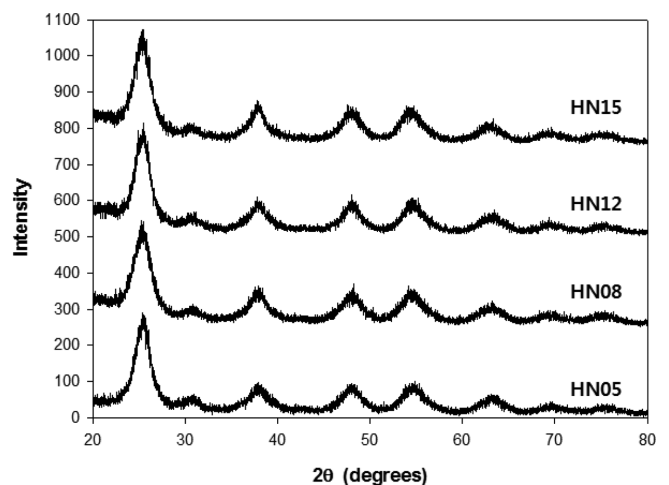


Fig. 4. XRD patterns of titania sols prepared with different HNO_3 content at 80 °C.

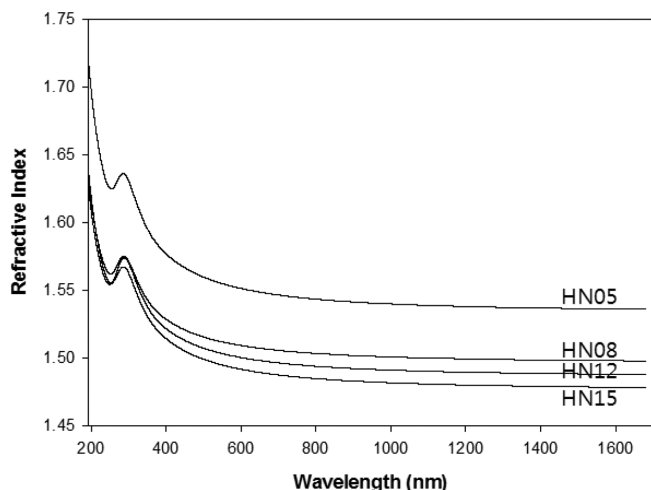


Fig. 5. Refractive indexes of coating films prepared with different HNO₃ content at 80 °C.

분석한 결과이다. 이산화티탄 졸의 합성 시 질산은 생성된 이산화티탄 나노입자의 분산을 위해 첨가하게 된다. 아래의 Table 2에서 알 수 있듯이 HNO₃/TTIP 0.5의 몰 비로 제조된 HN05 용액은 투명하며 안정된 졸을 형성하였으며 도막의 굴절률은 633 nm에서 1.549의 굴절률을 나타내었다. 질산의 첨가량이 증가되면 도막의 굴절률은 감소되어 HNO₃/TTIP 0.8, 1.2의 몰 비로 제조된 HN08, HN12 시료는 각각 1.507, 1.498의 굴절률을 나타내었으며 HNO₃/TTIP 몰 비 1.5로 질산이 과량으로 첨가된 HN15 시료는 1.489의 저굴절률을 나타내었다. 또한 HNO₃/TTIP 0.3 이하의 몰 비로 제조된 시료는 적은 질산 양으로 인하여 나노입자 사이의 분산이 안되므로 용액이 불안정하여 코팅 도막을 형성하기 어려워 굴절률을 측정하기 어려웠다. 이상의 결과로부터 이산화티탄 졸의 합성 시 질산의 첨가량은 도막의 굴절률에 큰 영향을 미치며, HNO₃/TTIP 0.05의 몰 비로 제조된 도막의 굴절률이 1.549로 가장 높은 굴절률을 보였으며, 첨가되는 질산이 많아질수록 도막의 굴절률이 낮아지며 특히 질산의 첨가량이 HNO₃/TTIP 몰 비 1.5로 과량 첨가되면 도막의 굴절률이 1.489로 크게 감소되는 것을 알 수 있었다.

Table 2는 질산 첨가량 변화가 80 °C에서 제조된 이산화티탄 졸 및 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 살펴본 표이다. 질산 첨가량 변화에도 불구하고 용액들의 고형분 함량은 4.8%로 일정하였으며, 연필경도와 부착력도 2H와 5B로 우수한 결과를 나타내었다. 질산 양이 적절히 첨가된 HN05와 HN08 시료는 투명하고 안정된 졸을 유지하였으나 질산의 첨가량이 증가되면서 HN12와 HN15 시료는 반투명하고 불안정한 졸을 나타내었다.

Fig. 6은 80 °C 조건에서 질산의 첨가량 변화가 이산화티탄 하드코팅 도막의 투과율에 미치는 영향을 살펴 본 그림이다. HN05, HN10 시료는 PC 기재의 가시광선 투과율 92%와 비슷한 90% 이상의

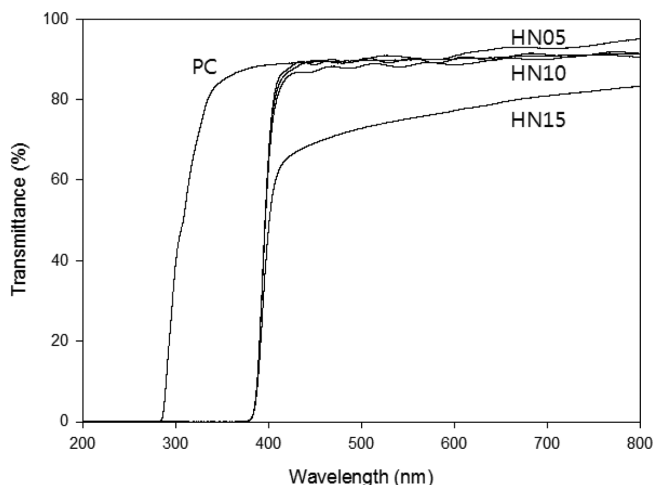


Fig. 6. Transmittances of coating films prepared with different HNO₃ content at 80 °C.

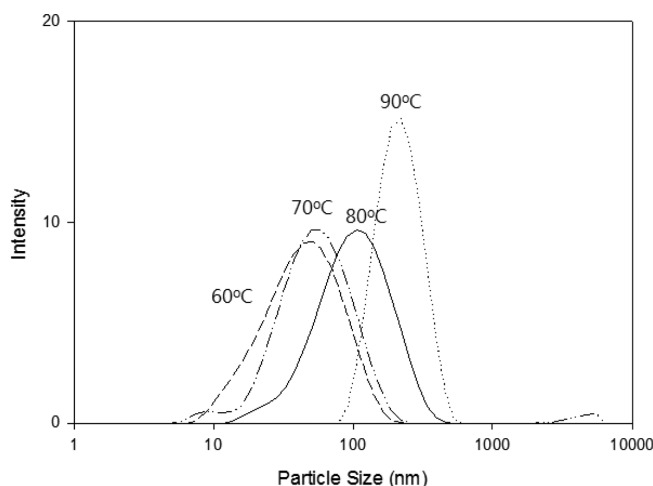


Fig. 7. Particle size distributions of titania sols prepared with different reaction temperatures at HNO₃/TTIP molar ratio of 0.05.

높은 가시광선 투과율을 보였으며, PC 기재와는 달리 280~380 nm의 파장에서 자외선 차단 효과를 나타내었다. 그러나 질산이 과량으로 첨가된 HN15 시료는 70% 정도의 낮은 가시광선 투과율을 보였다.

3-2. 반응온도 효과

Fig. 7은 Table 1에서 질산 첨가 몰 비를 HNO₃/TTIP 0.05로 고정한 후 반응온도를 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C로 달리하여 각각 6 hr 동안 반응시켜 제조된 이산화티탄 졸의 입도분석 결과를 나타내고 있다. 입도분석 결과, 반응온도를 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C로 제조된 이산화티탄 졸의 평균 입경은 각각 36.4 nm, 46.5 nm, 84.3 nm, 192.2 nm로 반응온도가 높아질수록 평균 입경이 커지는 경향을 나

Table 2. Properties of coating films prepared from coating solutions with different HNO₃ content at 80 °C

Sample No.	State of coating solutions	Solid content(%)	Pencil hardness	Adhesion	Refractive index (633 nm)
HN05	Transparent and stable solution	4.8	2H	5B	1.549
HN08	Transparent and stable solution	4.8	2H	5B	1.507
HN12	Turbid and unstable solution	4.8	2H	5B	1.498
HN15	Turbid and unstable solution	4.8	2H	5B	1.489

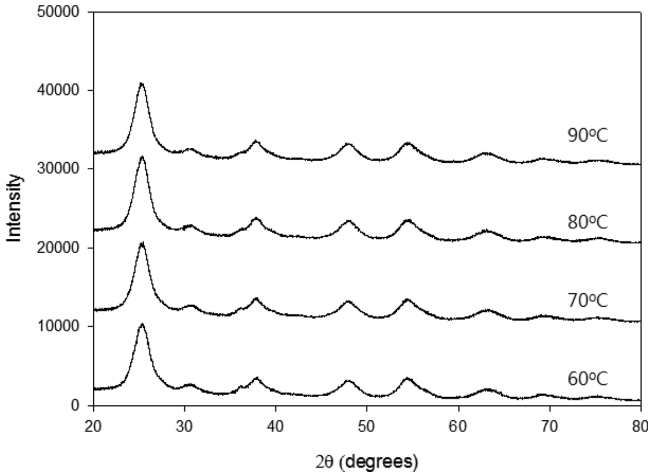


Fig. 8. XRD patterns of titania sols prepared with different reaction temperatures at HNO₃/TTIP molar ratio of 0.05.

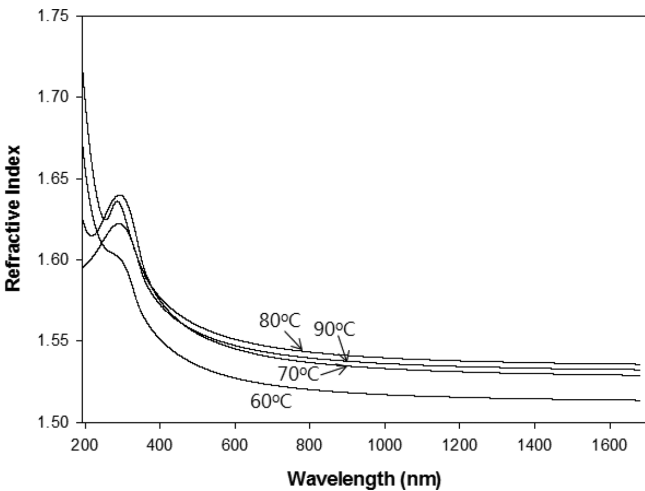


Fig. 9. Refractive indexes of coating films prepared with different reaction temperatures at HNO₃/TTIP molar ratio of 0.05.

타냈다. 이것은 반응온도가 높아질수록 이산화티탄 입자의 성장이 촉진되므로 평균입경이 커진다고 판단된다.

Fig. 8은 Table 1에서 질산 첨가 물 비를 HNO₃/TTIP 0.05로 고정한 후 반응온도를 달리하여 제조된 이산화티탄 졸을 코팅 도막의 열 경화 온도인 120 °C에서 건조하여 분말로 만든 후 XRD를 이용하여 결정성을 분석한 결과이다. 모든 시료에서 2θ=25.3°에서 강한 회절 피크를 나타내는 아나타제 구조임을 확인할 수 있었다. 반응온도 증가에 따른 anatase 결정의 강도 증가 현상은 발견되지 않았다.

Fig. 9는 질산 첨가 물 비를 HNO₃/TTIP 0.05로 고정한 후 반응온도 변화가 하드코팅 도막의 굴절률에 미치는 영향을 ellipsometer를 사용해 분석한 결과이다. 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C에서 제조된 이

산화티탄 도막의 굴절률은 633 nm 파장에서 각각 1.526, 1.543, 1.549, 1.546의 굴절률을 나타내어 60 °C에서 제조된 졸이 가장 낮은 굴절률을 보였고, 80 °C에서 제조된 졸이 가장 높은 굴절률을 보였다. 90 °C에서 제조된 졸의 굴절률이 80 °C 졸의 굴절률 보다 약간 낮다는 점을 제외하고는 전반적으로 반응온도가 높아질수록 도막의 굴절률이 높아지는 현상을 보였는데 이것은 이산화티탄 졸의 합성 시 반응온도가 높아질수록 생성된 아나타제 입자의 크기가 커지므로 도막의 굴절률이 증가된다고 판단된다.

Table 3은 질산 첨가 물 비를 HNO₃/TTIP 0.05로 고정한 후 반응온도를 변화하여 제조된 이산화티탄 졸 및 코팅 도막의 물성을 살펴본 표이다. 반응온도 변화에도 불구하고 용액들의 고형분 함량은 4.8%로 일정하였으며, 연필경도와 부착력도 2H와 5B로 일정한 결과를 나타내었다. 반응온도가 낮은 60 °C와 70 °C에서 제조된 졸은 투명하고 안정된 졸을 유지하였으나 반응온도가 높은 80 °C와 90 °C에서 제조된 졸은 입자의 크기가 커지므로 반투명하고 불안정한 졸을 나타내었다.

Fig. 10은 질산 첨가량을 HNO₃/TTIP 0.05로 고정한 후 반응온도를 60~90 °C의 범위로 변화하여 제조된 이산화티탄 하드코팅 도막의 투과율을 살펴 본 그림이다. 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C에서 각각 제조된 시료는 PC 기재의 가시광선 투과율 92%와 비슷한 90% 이상의 높은 가시광선 투과율을 보였으나, 반응온도가 높아질수록 약간씩 투과율이 떨어지는 경향을 보였다. 또한 PC 기재와는 달리 이산화티탄 하드코팅 도막은 280~380 nm 파장에서 자외선 차단 효과를 나타내었다.

3-3. 반응시간 효과

Fig. 11은 질산 첨가량을 HNO₃/TTIP 물 비 0.5, 반응온도를 80 °C로 고정한 후 반응시간을 각각 6 hr, 12 hr, 24 hr으로 달리하여

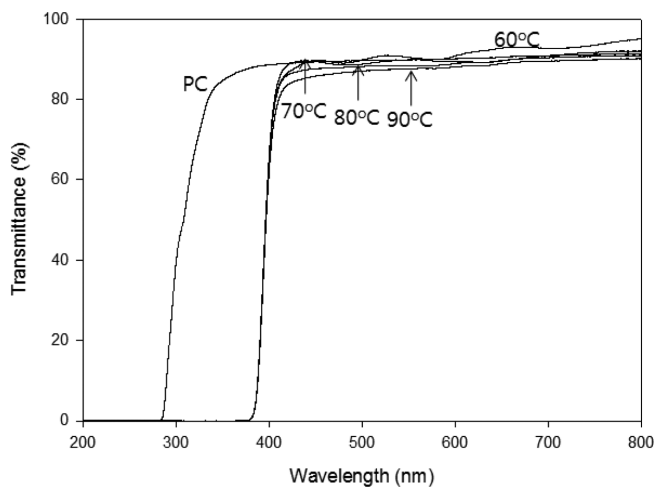


Fig. 10. Transmittances of coating films prepared with different reaction temperatures at HNO₃/TTIP molar ratio of 0.05.

Table 3. Properties of coating films prepared from coating solutions with different reaction temperatures at 0.05 HNO₃/TTIP molar ratio

Reaction temperature	State of coating solutions	Solid content(%)	Pencil hardness	Adhesion	Refractive index (633 nm)
60 °C	Transparent and stable solution	4.8	2H	5B	1.526
70 °C	Transparent and stable solution	4.8	2H	5B	1.543
80 °C	Turbid and unstable solution	4.8	2H	5B	1.549
90 °C	Turbid and unstable solution	4.8	2H	5B	1.546

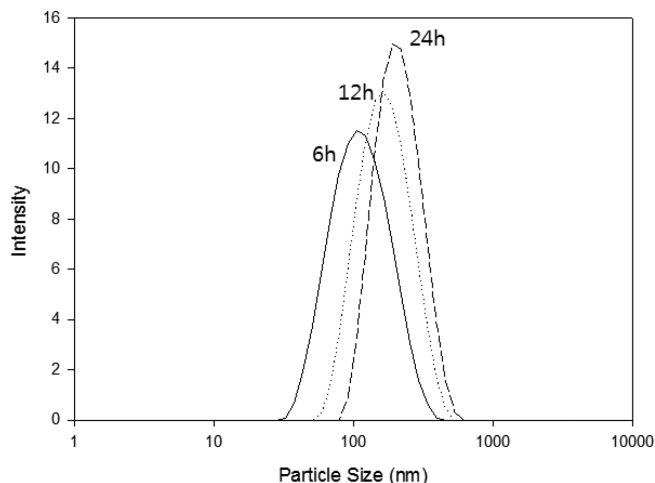


Fig. 11. Particle size distributions of titania sols prepared with different reaction times at HNO_3/TTIP molar ratio of 0.05 and 80°C .

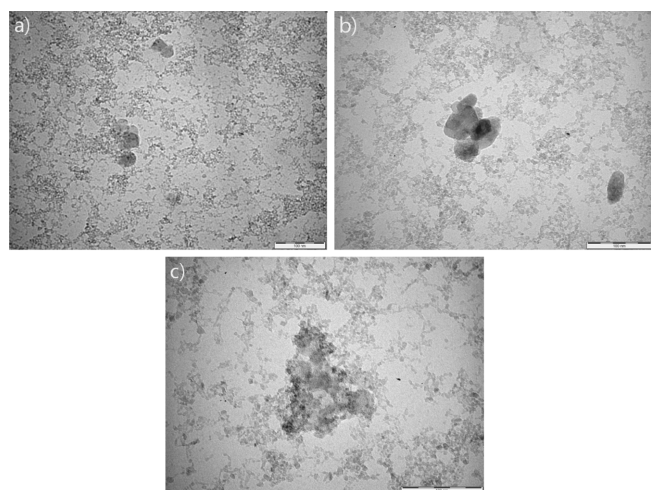


Fig. 12. TEM images of titania sols prepared with different reaction times at HNO_3/TTIP molar ratio of 0.05 and 80°C . (a) 6 hr, (b) 12 hr and (c) 24 hr.

제조된 이산화티탄 졸의 입도분석 결과를 나타내고 있다. 입도분석 결과 6 hr, 12 hr, 24 hr으로 반응시간을 달리하여 제조된 이산화티탄 졸의 평균 입경은 각각 97.2 nm, 142.9 nm, 192.7 nm로 반응시간이 길어질수록 평균 입경이 커지는 경향을 나타냈다.

Fig. 12는 질산 첨가량을 HNO_3/TTIP 몰 비 0.05, 반응온도를 80°C 로 고정한 후 반응시간을 각각 6 hr, 12 hr, 24 hr로 달리하여 제조된 이산화티탄 졸의 TEM 분석 결과를 나타내고 있다. Fig. 12(a)의 6 hr 동안 반응시켜 제조된 졸은 2~3 nm 크기의 이산화티탄 일차 입자들이 균일하게 분포하고 있는 경향을 나타내었는데, Fig. 12(b)의 12 hr, Fig. 12(c)의 24 hr로 반응시간을 증가시키기에 따라 일차입자들의 크기는 변화가 없으나 일차입자들이 응집되어 형성된 이차입자들의 크기가 커짐을 알 수 있었다. 이 그림으로부터 반응시간이 6 hr를 초과하면 일차입자들의 응집이 심하게 일어남을 알 수 있었다.

Fig. 13은 질산 첨가량을 HNO_3/TTIP 몰 비 0.05, 반응온도를 80°C 로 고정한 후 반응시간을 각각 3 hr, 6 hr, 12 hr, 24 hr로 달리하여 제조된 이산화티탄 졸의 XRD 분석 결과이다. 모든 시료가 2θ

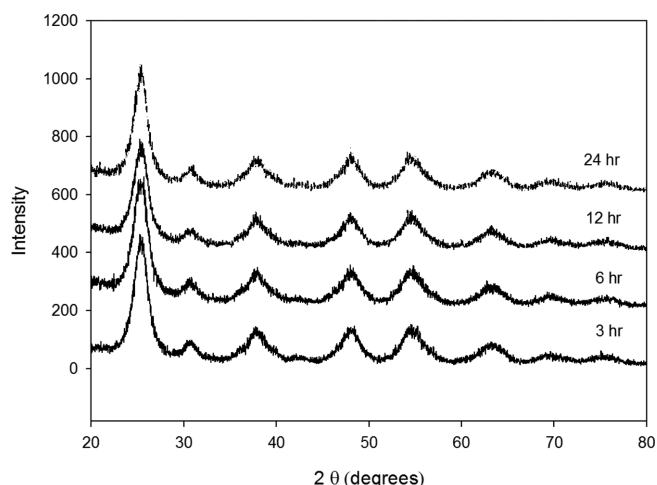


Fig. 13. XRD patterns of titania sols prepared with different reaction times at HNO_3/TTIP molar ratio of 0.05 and 80°C .

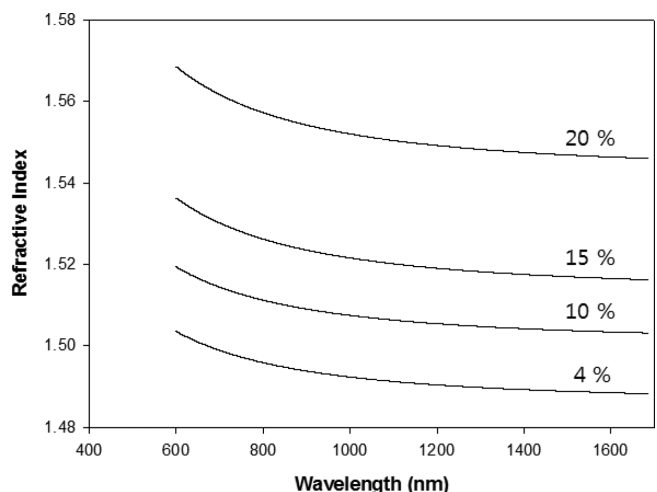


Fig. 14. Refractive indexes of coating films from coating solutions with different solid content after replacing water in titania sols with methanol.

$=25.3^\circ$ 에서 강한 회절 피크를 나타내는 anatase 구조임을 확인할 수 있었다. 그러나 반응시간 변화에도 불구하고 anatase 피크의 강도가 변하지 않음을 알 수 있었다.

3-4. 고형분 함량 효과

질산 첨가량을 HNO_3/TTIP 몰 비 0.05로 하고, 반응온도를 60°C 로 고정시킨 후 6 hr 동안 반응시켜 제조된 용액을 회전농축기를 사용해 물을 증발시켜 이산화티탄 나노입자를 얻은 후 여기에 메탄올 첨가량을 변화시켜 다양한 고형분을 갖는 용액을 제조하였다. 이때 고형분 함량 변화가 하드코팅 도막의 굴절률에 미치는 영향을 ellipsometer를 사용해 분석한 결과를 Fig. 14로 나타내었다. 메탄올로 치환하기 전의 물이 용매인 용액의 고형분 함량은 4%였으며 이 용액으로부터 제조된 이산화티탄 도막의 굴절률은 633 nm에서 1.502의 낮은 굴절률을 나타내었다. 그러나 물을 메탄올로 치환하여 고형분을 10%, 15%, 20%로 증가시키기에 따라 이산화티탄 도막의 굴절률은 633 nm에서 각각 1.517, 1.534, 1.566으로 굴절률이 크게 증가하는 경향을 나타내었다.

Table 4. Properties of coating films from coating solutions with different solid content obtained by replacing water with methanol

Solid content (%)	State of coating solutions	Pencil hardness	Adhesion	Refractive index (633 nm)
4	Transparent and stable solution	2H	5B	1.502
10	Transparent and stable solution	2H	5B	1.517
15	Transparent and stable solution	2H	5B	1.534
20	Transparent and stable solution	2H	5B	1.566

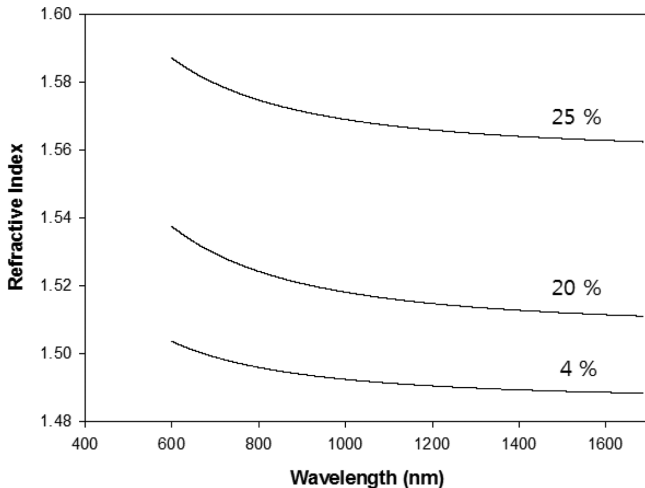
**Fig. 15. Refractive indexes of coating films from coating solutions with different solid content after replacing water in titania sols with ethanol.**

Table 4는 질산 첨가량을 HNO_3/TTIP 몰 비 0.05, 반응온도를 60°C 로 고정된 후 6 hr 동안 반응시켜 제조된 용액을 메탄올로 치환 시 고형분 함량이 이산화티탄 코팅 용액과 도막의 물성에 미치는 영향을 살펴본 표이다. 고형분 함유량 변화에도 불구하고 코팅 용액은 투명하고 안정된 졸 상태를 나타내었고, 코팅 도막의 연필경도와 부착력은 각각 2H와 5B로 동일한 결과를 나타내었다.

Fig. 15는 질산 첨가량을 HNO_3/TTIP 몰 비 0.05, 반응온도를 60°C 로 고정된 후 6 hr 동안 반응시켜 제조된 용액을 에탄올로 치환 시 고형분 함량이 하드코팅 도막의 굴절률에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 에탄올로 치환하기 전의 물이 용매인 용액의 고형분 함유량은 4%로 이산화티탄 도막의 굴절률은 633 nm 파장에서 1.502의 낮은 굴절률을 나타내었다. 그러나 물을 에탄올로 치환하여 고형분을 20%, 25%로 증가시키기에 따라 이산화티탄 도막의 굴절률은 633 nm에서 각각 1.534, 1.584로 굴절률이 크게 증가하는 현상을 나타내었다.

Table 5는 질산 첨가량을 HNO_3/TTIP 몰 비 0.05, 반응온도를 60°C 로 고정된 후 6 hr 동안 반응시켜 제조된 용액을 에탄올로 치환 시 고형분 함량이 이산화티탄 졸 및 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 살펴본 표이다. 고형분 함유량 변화에도 불구하고 코팅 용액은 투명하고 안정된 졸 상태를 나타내었고, 코팅 도막의 연필경도와 부착력은 각각 2H와 5B로 동일한 결과를 나타내었다.

4. 결 론

출발물질인 TTIP와 질산을 혼합한 후 증류수를 첨가하고 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 로 반응온도를 달리하여 6 hr 동안 반응시킴에 의해 2~3 nm 크기의 이산화티탄 나노입자가 포함된 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 회전농축기를 사용해 물을 증발시킨 후 일정량의 메탄올 또는 에탄올을 가해 고형분 함량을 조절하여 이산화티탄 졸을 제조하였다. 이 졸에 실란커플링제인 GPTMS를 첨가하여 하드코팅 용액을 제조한 후 기재인 PC 기재 위에 스핀 코팅시키고, 열경화 시켜 하드코팅 도막을 제조하였다. 이 과정 중 여러 반응변수가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 질산의 첨가량을 달리하여 60°C 에서 제조된 이산화티탄 졸의 입도분석 결과, HNO_3/TTIP 의 몰 비가 각각 0.1, 0.5, 1.0, 1.5인 졸의 평균 입경은 각각 75.0 nm, 36.4 nm, 82.8 nm, 192.7 nm로 HNO_3/TTIP 의 몰 비가 0.5인 시료가 가장 입도가 작은 경향을 나타내었다. 이는 질산의 첨가량이 이산화티탄 졸의 평균 입경에 큰 영향을 미치는 것을 의미하며 HNO_3/TTIP 의 몰비가 0.5인 조성에서 가장 안정된 상태를 나타냄을 의미한다.

(2) 질산 첨가량을 HNO_3/TTIP 몰 비 0.5로 고정된 후 반응온도 변화가 하드코팅 도막의 굴절률에 미치는 영향을 분석한 결과 60°C , 70°C , 80°C , 90°C 에서 제조된 이산화티탄 도막의 굴절률은 633 nm 파장에서 각각 1.526, 1.543, 1.549, 1.546의 굴절률을 나타내어 60°C 에서 제조된 졸이 가장 낮은 굴절률을 보였고, 80°C 에서 제조된 졸이 가장 높은 굴절률을 보였다. 전반적으로 반응온도가 높아질수록 굴절률이 높아지는 현상을 보였다.

(3) 질산 첨가량을 HNO_3/TTIP 몰 비 0.05, 반응온도를 80°C 로 고정된 후 반응시간을 각각 6 hr, 12 hr, 24 hr로 달리하여 제조된 이산화티탄 졸의 TEM 분석 결과 6 hr 동안 반응시켜 제조된 졸은 2~3 nm 크기의 이산화티탄 일차 입자들이 균일하게 분포하고 있는 경향을 나타내었다. 반면에 12 hr, 24 hr로 반응시간을 증가시키기에 따라 일차입자들이 응집되어 만들어진 이차입자들의 크기가 커짐을 알 수 있었다. 이로부터 반응시간이 6 hr를 초과하면 일차입자들의 응집이 심하게 일어남을 알 수 있었다.

(4) 질산 첨가량을 HNO_3/TTIP 몰 비 0.05, 반응온도를 60°C 로 고정된 후 6 hr 동안 반응시켜 제조된 용액은 물이 주성분으로 용액 내의 이산화티탄 나노입자의 함량은 4%이었으며 이로부터 제조된 도막의 굴절률은 633 nm 파장에서 1.502의 낮은 굴절률을 나타내

Table 5. Properties of coating films from coating solutions with different solid content obtained by replacing water with ethanol

Solid content (%)	State of coating solutions	Pencil hardness	Adhesion	Refractive index (633 nm)
4	Transparent and stable solution	2H	5B	1.502
20	Transparent and stable solution	2H	5B	1.534
25	Transparent and stable solution	2H	5B	1.584

었다. 그러나 용매인 물을 에탄올로 치환하여 나노입자 함량을 20%, 25%로 증가시키에 따라 이산화티탄 도막의 굴절률은 각각 1.534, 1.584로 굴절률이 크게 증가하는 현상을 나타내었다.

References

1. Choi, J. J., Kim, N. U., Ahn, C. Y. and Song, K. C., "Preparation of Hard Coating Films with High Refractive Index Using Organic-Inorganic Hybrid Coating Solutions," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(3), 388-394(2014).
2. Lee, M. S. and Jo, N. J., "Abrasion-Resistance and Optical Properties of Sol-Gel Derived Organic-Inorganic Hybrid Coatings," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(6), 643-648(2001).
3. Kwak, S., Shim, J., Yoon, H. G. and Lee, K. H., "Inorganic Thin Film Coating on the Dispaly Plastic Substrate," *Polymer Sci. Tech.*, **14**(2), 181-191(2003).
4. Yu, D. S., Kim, S. G., Lee, J. H. and Ha, J. W., "A Study on the Thermally Curable Hard Coating with High Performance," *Applied Chemistry*, **9**(2), 13-16(2005).
5. Medda, S. K. and De, G., "Inorganic-Organic Nanocomposite Based Hard Coatings on Plastics Using In Situ Generated Nano SiO₂ Bonded with ≡Si-O-Si-PEO Hybrid Network," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 4326-4333(2009).
6. You, Y. S., Chung, K. H., Kim, Y. M., Kim, J. H. and Seo, G., "Deactivation and Regeneration of Titania catalyst Supported on Glass Fiber in the Photocatalytic Degradation of Toluene," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(1), 58-64(2003).
7. Nakayama, N. and Hayashi, T., "Preparation of TiO₂ Nanoparticles Surface-Modified by Both Carboxylic Acid and Amine: Dispersibility and Stabilization in Organic Solvents," *Colloids and Surfaces A*, **317**, 543-550(2008).
8. Cheong, I. Y., Cho, K. I., Cheong, S. H., Park, H. N. and Song, K. C., "Preparation of Hard Coating Solutions with High Refractive Index for Polycarbonate Sheet by the Sol-Gel Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(4), 335-339(2007).
9. ASTM D3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).
10. Song, K. C. and Pratsinis, S. E., "The Effect of Alcohol Solvents on the Porosity and Phase Composition of Titania," *J. Colloid Interface Sci.*, **231**, 289-298(2000).