[논 문] 한국재료학회지
Korean J. Mater. Res.
Vol. 30, No. 11 (2020)
https://doi.org/10.3740/MRSK.2020.30.11.609

화학적 공정에 의한 나노 지르코니아 합성 및 광학디스플레이 응용

박정주[1] · 김봉구[2] · 손정훈[1] · 정연길[1,2†]
[1]창원대학교 신소재공학부, [2]창원대학교 소재융합시스템공학과

Synthesis of Nano-Zirconia by Chemical Process and Its Application to Optical Display

Jung Ju Park[1], Bong Gu Kim[2], Jeong Hun Son[1] and Yeon Gil Jung[1,2†]
[1]School of Nano & Advanced Materials Eng., Changwon National Univ., Changwon, Korea
[2]Department of Materials Convergence and System Eng., Changwon National Univ., Changwon, Korea

(Received July 20, 2020 : Revised October 5, 2020 : Accepted October 5, 2020)

Abstract 3 mol% yttria-doped stabilized zirconia (3YSZ) is synthesized by a solvothermal process, and its characteristics are investigated using various methods. Also, the dispersibility of synthesized 3YSZ nanoparticles is observed with the species of surface modifier. The 3YSZ nano sol prepared with an optimum condition is employed in prism coating and its properties are evaluated. The synthesized 3YSZ nanoparticles show a globular shape with about 10 to 20 nm crystallite size. The mixed phases with the nano sol show a high specific surface of 178 m^2/g. The prism sheet coated with the 3YSZ nano sol present an excellent refractive index, transmittance, and luminance; refractive index is 1.603, transmittance is 90.2 %, and luminance of coating film is improved by 5.9 % compared to that of the film without 3YSZ nano sol. It is verified that the surface modified 3YSZ is suitable as the prism sheet for optical displays.

Key words nanoparticle, zirconia, surface modifier, nano sol, prism sheet.

1. 서 론

디스플레이 시장의 다변화와 기능 향상을 위한 연구가 다양하게 이루어지고 있으며, 대표적으로 디스플레이는 액정디스플레이(liquid crystal display; LCD), 플라즈마 표시 패널(plasma display panel; PDP), 유기발광다이오드(organic light emitting diodes; OLED) 등이 있다. 디스플레이에서 성능을 좌우하는 휘도는 디스플레이 기술에서 아주 중요한 부분이다. 휘도란 단위면적당 광원에서 출력되는 빛의 세기를 의미하고, 휘도를 향상시키기 위해서는 광원의 세기를 높이는 것과 광학필름을 사용하여 디스플레이의 휘도를 높일 수 있는 것을 사용한다. PDP 및 OLED는 자체 발광을 사용하기 때문에 광원의 세기를 높여 휘도를 향상시키지만, LCD는 비발광형이기 때문에 광학적 필름을 사용하여야 휘도를 향상시킬 수 있다.[1)]

광학필름 중 프리즘 시트(prism sheet)는 휘도 향상에 사용되는 백라이트 유닛의 빛이 확산되어 퍼지는 과정에서 휘도가 급격히 떨어지는 것을 다시 굴절시켜 모아줌으로써 휘도를 상승시키는 기능을 가지고 있기 때문에 높은 굴절율을 가지는 프리즘 시트에 대한 고효율 프리즘 시트 개발에 연구의 초점이 잡혀져 있다.[2)] 기존의 프리즘 시트의 제조법은 프리즘 패턴이 형성된 금형 및 금속 롤(roll)에 자외선의 경화수지액을 도포하고, 자외선을 투과시키는 투명수지 필름 기재에 전사 후 자외선을 조사하여 경화시켜 형성된 복합필름을 이형시키고, 미세 프리즘(micro prism) 패턴을 경화하는 수지층을 만들어 제조한다.[2)]

†Corresponding author
E-Mail : jungyg@changwon.ac.kr (Y.-G. Jung, Changwon Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.
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.

일반적으로 프리즘 시트는 굴절률이 약 1.5 ~ 1.57이며, 두께가 125 μm인 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET) 기재 위에 굴절률이 약 1.55인 자외선(ultraviolet; UV) 경화형 아크릴계 수지를 사용하여 프리즘의 피치(pitch)가 50 μm, 높이가 30 μm로써 프리즘 정각이 직각이 되도록 디자인 되어 있어야 한다.[3] 그러나, 아크릴계 수지의 굴절률을 지속적으로 향상시키는 것에는 소재의 특성상 한계가 있다고 보고되고 있으며,[3] 이산화 타이타늄(TiO_2), 산화 아연(ZnO), 지르코니아(ZrO_2) 등과 같은 굴절률이 약 2.0 이상인 고굴절 금속산화물 나노 입자가 혼합된 유/무기 하이브리드 형태의 고기능성 프리즘 시트에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.[4] 다양한 고굴절율 금속산화물 중에서 ZrO_2는 굴절률이 약 2.13이기 때문에 굴절율 향상에 적합하며, 우수한 기계적·화학적 특성으로 인하여 프리즘 시트에 적용 시 특성을 향상시킬 수 있는 소재로 보고되고 있다.[4]

본 연구에서는, 굴절률이 우수한 ZrO_2를 프리즘 시트에 적용하여 성능을 극대화 하기 위해 용매열 합성법을 이용하여 이트리아(Y_2O_3)가 첨가된 나노 크기의 안정화 ZrO_2를 합성하였다. 합성된 안정화 ZrO_2의 입자의 특성 분석 및 실란에 대한 표면개질, 아크릴레이트계의 분산성을 확인하였으며, 최종적으로 프리즘 시트를 제조하여 광 특성에 대한 연구를 수행하였다.

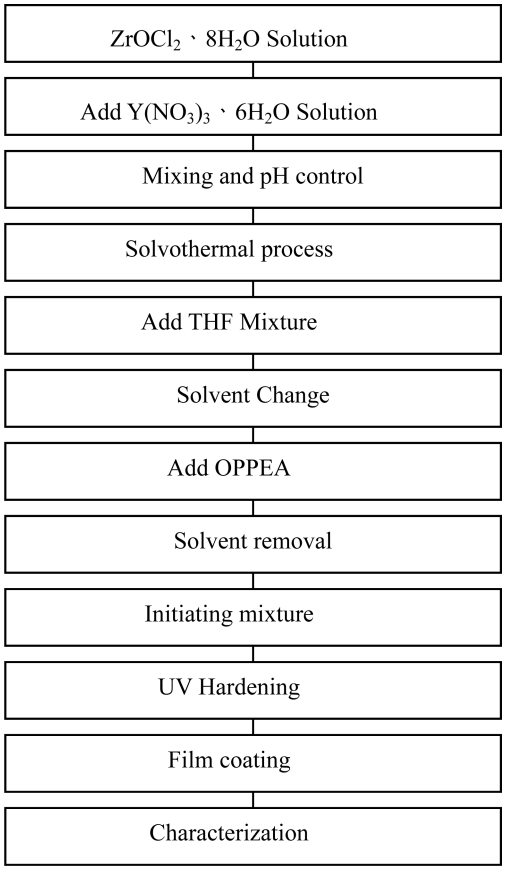

Fig. 1. Experimental procedure for synthesizing 3YSZ nanoparticles and prism sheet.

2. 실험방법

2.1 안정화 ZrO_2 합성

실험에 대한 전체적인 공정도는 Fig. 1에 도식화하여 나타내었다. 지르코늄 옥시클로라이드(zirconium oxychoride, $ZrOCl_2O \cdot 8H_2O$, HKTEC 99.0 %), 이트륨 나이트레이트[Yttrium nitrate, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Samchun 99.99 %]와 2차 증류수를 사용하여 3 mol% Y_2O_3가 첨가된 안정화 ZrO_2 (3YSZ)를 용매열 합성을 진행하였다. 전구체가 포함된 용액을 300 rpm에서 10분간 교반을 실시한 뒤 pH 3으로 적정하였으며, 150, 200, 250 ℃에서 8시간 동안 반응을 진행하였다. 용매열 반응으로 제조된 졸의 분석을 위하여 증류수로 3회 세척 한 뒤 100 ℃, 24시간 동안 건조를 실시하였다. 표면 개질은 에탄올(ethyl alcohol anhydrous, 99.9 %, DAEJUNG)에 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 [MPS, 3-(Trimethoxysilyl)-propylmethacrylate, DAEJUNG, 96 %]를 첨가하여 가수분해를 진행한 후 3YSZ의 표면을 개질하는 방법으로 표면 소수화를 진행하였으며, 가수분해는 2가지 방법으로 수행하였다. MEZ-1 (MPS 0.2 g + 에탄올 70 g + 3YSZ 1 g)의 경우 60 ℃에서 30분간 MPS의 가수분해와 표면개질 반응을 동시에 진행하였고, MEZ-2 (MPS 0. 2g + 에탄올 70 g + 3YSZ 1 g)의 경우 35 ℃에서 30분간 먼저 MPS의 가수분해를 진행한 뒤 60 ℃에서 지르코니아를 첨가 후 30분간 표면개질 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후 원심분리기를 사용해서 3,500 rpm으로 15분간 3회 실시하였으며, 이후 50 ℃의 열풍기로 24시간 동안 건조하였다.

2.2 프리즘 시트 제작

프리즘 시트 제조를 위해 표면개질된 안정화 ZrO_2 졸과 테트라하이드로퓨란(THF, Tetrahydrofuran, 99 %, DAEJUNG)를 1 : 1의 용액 무게비로 혼합한 후, 3YSZ 졸 500 ml에 치환하고자 하는 용매(메탄올)을 혼합하였다. 혼합되어 있는 안정화 ZrO_2 졸(물과 THF)과 메탄올을 가열시키면서 천천히 반응을 진행하였으며, 물과 THF를 완전히 제거한 후 오페닐페녹시틸 아크릴레이트(OPPEA, O-phenylphenoxyethyl acrylate, HANNONG) 10 g을 투입 및 혼합하여 메탄올을 제거하였다. 3YSZ 졸과 OPPEA 용액에 개시제(Irgacure 184, 99 %, HAIHANG) 15 g를 첨가하여, UV 경화장비(PORTABLE UV CURING SYSTEM, UV CURE 60PH, LiCHZEN, Korea)로 필름에 코팅을 실시하였다.

2.3 특성 평가

합성된 3YSZ의 결정상을 분석하기 위해 X-선 회절장치(XRD; X-ray diffraction, XRD-6100, SHIMADZU, Japan), 분산성 평가를 위한 비표적 측정장치(surface area and porosity, Tristar, Micromeritics, USA), 미세구조 및 입자크기 분석을 위해 주사전자현미경(SEM; dual stage scanning electron microscopy, ABT-150, Topcon, Japan)을 사용하였다. 표면개질에 대한 성분분석을 위해 푸리에 변환 적외선 FT-IT (FT-IR: fourier transform infrared, Specto photometer, IRT racer-100, SHIMADZU, Japan) 측정장비를 이용하였다. 또한 표면개질에 따른 분산성을 평가하기 위해 물과 에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate)에 표면개질 전/후 용액을 10 ml씩 각각 바이알(vial)에 옮겨 담아 6시간 경과 후 분산 안정성을 확인하였다. 코팅 필름에 대한 특성을 파악하고자 가시광선 투과율(spectrophotometer, U-770, Jasco, Japan) 및 휘도(Photo-RadioMeter, HD2102, Delta OHM, Italy)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 3YSZ의 물리적 특성

용매열 합성으로 합성된 3YSZ의 결정상 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었으며, 쉘러 공식을 이용하여 계산된 각 온도별 결정립 크기를 Table 1에 나타내었다. XRD 분석 결과, 모든 반응온도에서 정방정(tetragonal)과 단사정(monoclinic) 상이 혼재되어 나타났으며, 쉘러 공식을 이용하여 결정립 크기를 계산해본 결과 14 ~ 18 nm로 계산되었고, 반응온도가 증가할수록 계산된 결정립의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 합성된 3YSZ의 비표면적 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 3YSZ의 비표면적은 각 반응온도 150, 200, 250 ℃에서 각각 215, 187, 178 m^2/g으로 측정되었으며, 반응온도가 증가함에 따라 비표면적이 감소되는 것을 확인하였다. TEM으로 관찰한 3YSZ의 형상 및 크기를 Fig. 4에 나타내었다. 합성된 3YSZ는 전체적으로 구형으로 관찰되었으며, 상대적으로 낮은 반응온도인 150 ~ 200 ℃에서는 평균 15 nm 크기(크기는 linear intercept method 이용)로 관찰되었으며, 250 ℃의 반응온도에서는 입자가 성장하여 평균 18 nm 정도의 크기로 관찰되었다. 결론적으로 반응온도가 증가할수록 확산속도가 증가하여 합성되는 입자의 크기가 증가되고 합성된 입자의 크기가 증가할수록 비표면적은 감소되는 경향성이 나타나는 것으로 판단되며,[5] 용매열 합성으로 합성된 3YSZ 비표면적은 정방정상의 작은 입자가 형성되었을 경우에는 200 ~ 300 m^2/g 비표면적을 가지지만 단사정상으로 상전이가 일어나면 입자가 구형에서 막대형으로 변화하면 비표면적 값은 급격하게 떨어지게 된다는 기존 연구들과도 일치되는 결과를 얻었다.[6-8]

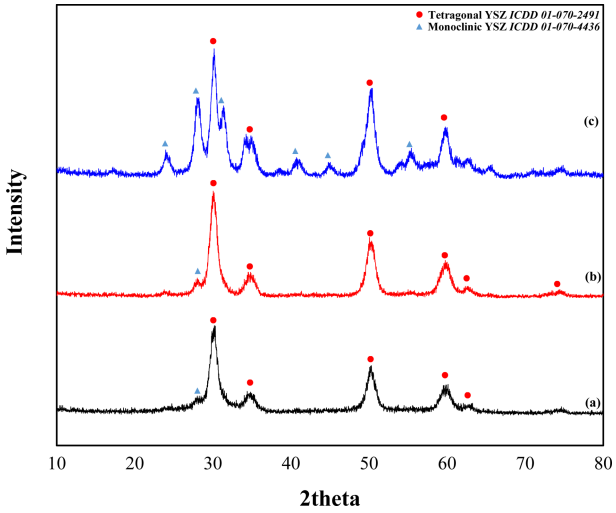

Fig. 2. XRD patterns of 3YSZ particles with reaction temperatures in the solvothermal process; (a) 150 °C, (b) 200 °C, and (c) 250 °C.

Table 1. Crystallite sizes with reaction temperatures in the solvothermal process.

Reaction Temperature	150 °C	200 °C	250 °C
Crystallite size (nm)	14	15	18

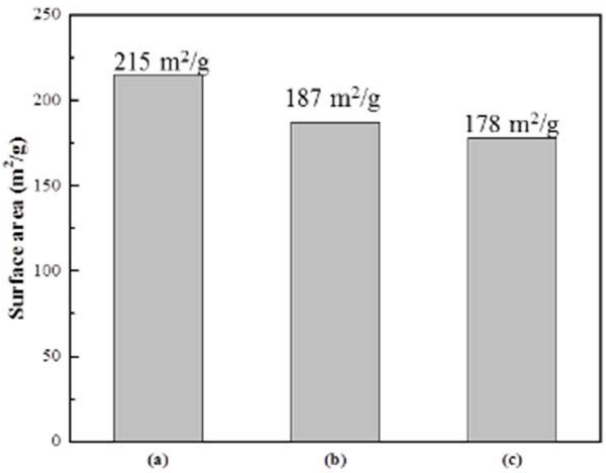

Fig. 3. BET results of 3YSZ particles with reaction temperatures in the solvothermal process; (a) 150 °C, (b) 200 °C, and (c) 250 °C.

3.2 표면개질에 따른 3YSZ의 화학적 구조 및 분산 특성

에탄올 용매 중에서 MPS로 표면개질된 3YSZ인 MEZ-1 및 MEZ-2 샘플의 FT-IR ATR 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(A)는 MPS 자체의 스펙트럼이며, Fig. 5(B)는 개질 전의 3YSZ의 스펙트럼이다. 또한, Fig. 5(C)와 5(D)는 표면개질 후 MEZ-1 및 MEZ-2 샘플의 스펙트럼을 각각 나타낸 것으로, 1,716 cm^{-1}에서 MPS의 에

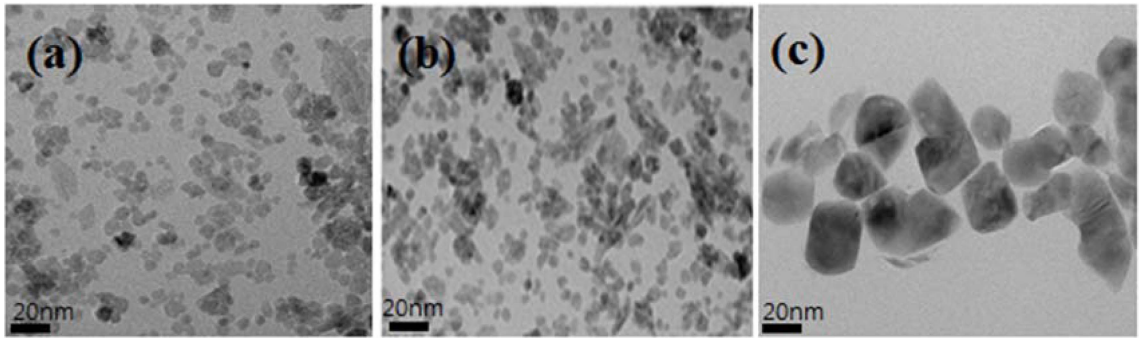

Fig. 4. TEM images of 3YSZ particles with reaction temperatures in the solvothermal process; (a) 150 °C, (b) 200 °C, and (c) 250 °C.

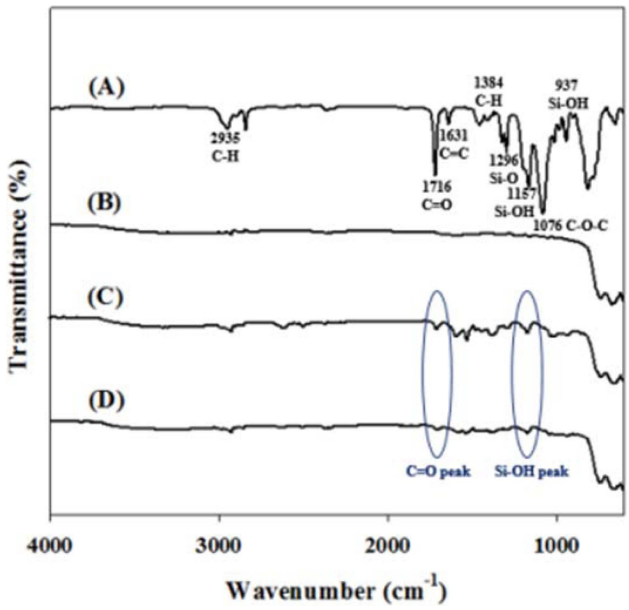

Fig. 5. FT-IR ATR spectra of MEZ series sample; (A) MPS, (B) 3YSZ, (C) MEZ-1, and (D) MEZ-2.

스터 C=O 결합의 특성 흡수피크와 1,100 cm^{-1}에서의 Si-O 결합의 특성 흡수피크 존재를 통하여 개질 반응이 잘 일어났음을 확인할 수 있다.[9] 표면개질 전 후, 물과 에틸 아크릴 레이트에 대한 시간에 따른 비교한 분산성 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 표면개질 후에는 비닐 (vinyl) 기를 포함한 유기 그룹의 존재로 인하여 물에 대한 분산성은 낮았으며, 아크릴 레이트에 대해서는 우수한 분산 특성을 나타내었다. 이러한 아크릴 레이트에서 3YSZ의 우수한 분산 특성은 표면개질을 통해 도입된 비닐기의 영향이라고 판단되며, 분산성이 우수하여 광학용 필름에 적합하다는 것을 확인하였다.[9,10]

3.3 프리즘 시트 특성

합성된 안정화 ZrO_2 분말로 프리즘 시트용 3YSZ 졸을 형성하여 코팅한 필름의 투과도 및 휘도를 측정하였다. 나노 크기의 3YSZ가 분산된 졸은 프리즘 필름을 제조하기 위해 광경화제인 OPPEA와 혼합하여 프리즘 시트를 제조하였다. 우선, 3YSZ 졸(물, THF)의 용매를 메

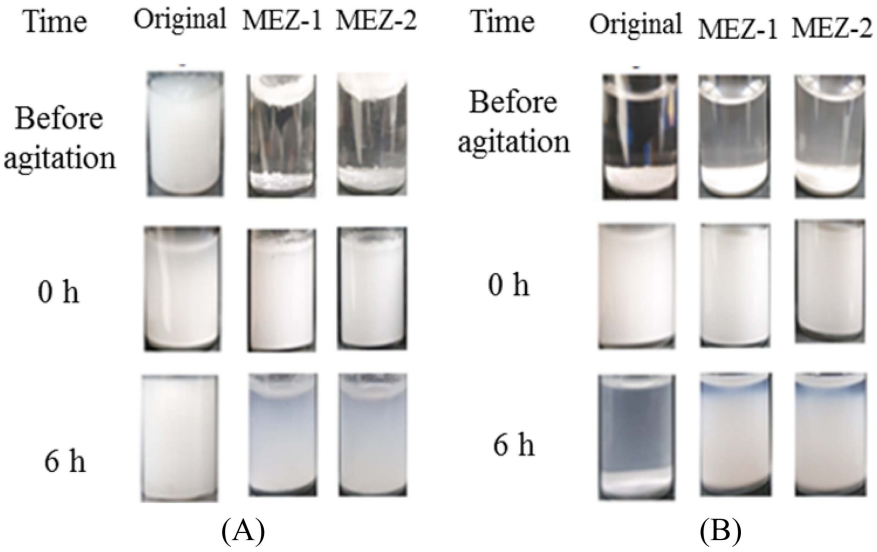

Fig. 6. Dispersibility of MEZ series; (A) 3YSZ in water and (B) 3YSZ in ethyl acrylate.

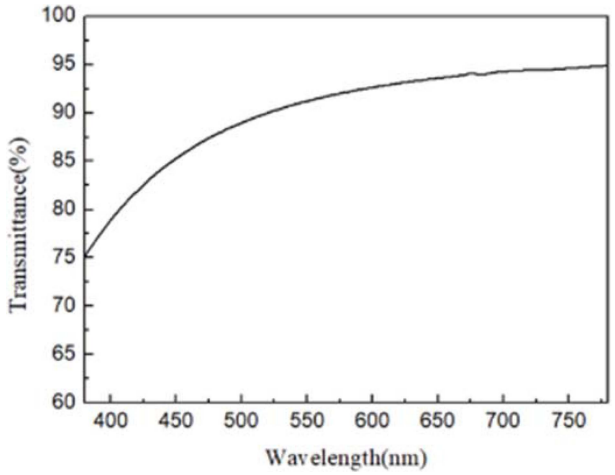

Fig. 7. Transmissivity of solvent-substituted 3YSZ sol.

탄올로 용매치환을 실행하였으며, 메탄올 용매로 치환된 3YSZ (30 %) 용액의 투과율을 측정하기 위하여 내부의 두께가 1 mm인 석영 셀을 사용하였다. 공기중에 이 석영셀 혹은 용매인 메탄올을 넣고 측정을 하면 가시광 투과율이 90 % 미만으로 측정된다.[11] 따라서 나노 입자의 분산성에 의한 가시광 투과율을 측정하기 위하여 용매를 기본으로 설정하여 측정한 투과율 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 3YSZ 졸의 가시광 투과율은 약 90.2 %로 확인되었으며, 투과율을 더욱 향상시키기 위해 3YSZ 입자의 미세화 및 표면개질을 통한 분산성 개선에 대한 추가적인 연구가 필요한 것으로 판단된다. 최종 프리즘 코팅 필름은 광학 현미경으로 표면을 관찰했을 때, 표면에 기포 및 균열이 없는 깨끗한 상태를 나타내었다. 코팅된 막의 두께를 확인하기 위하여 필름을 절단하여 그 단면을 확인한 결과, 제조된 필름의 두께는 약 18 ~ 20 μm의 두께를 갖는 것으로 확인되었다.

Table 2. Luminance value of prism coating film with the content of ZrO_2 nanoparticles mixed with OPPEA.

	Luminance (nit)	Relative Luminance (%)
OPPEA film	72771	100.0
OPPEA + 3YSZ film	77071	105.9

최종적으로 제조된 3YSZ 졸을 프리즘 시트에 적용/코팅하여 측정된 프리즘 시트의 휘도 특성을 Fig. 8과 Table 2에 나타내었다. 제조된 필름의 휘도를 측정한 결과, 3YSZ가 30 % 함유된 코팅 필름(OPPEA + 3YSZ)의 휘도가 3YSZ가 포함되지 않은 OPPEA 필름의 휘도 값보다 상대적으로 5.9 % 향상된 결과 얻을 수 있었다.[12,13]

4. 결 론

프리즘 시트에 적용하기 위한 나노 크기의 안정화 ZrO_2 (3YSZ)를 용매열 합성법으로 제조하여 제반 특성을 확보하였다. 합성된 3YSZ 분말은 모든 반응온도에서

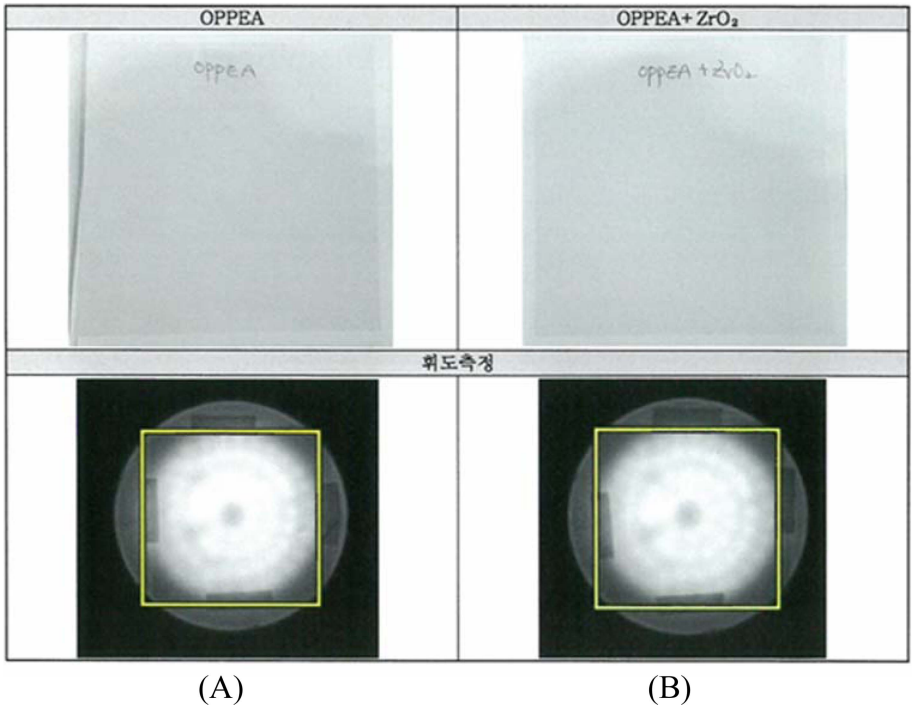

Fig. 8. Luminance of prism coating film; (A) OPPEA and (B) 3YSZ + OPPEA.

혼재상(정방정 및 단사정 상)이 형성되었으며, 구형의 약 10 ~ 20 nm 정도의 크기를 가지는 분말이 합성되었다. 반응온도가 증가할수록 합성된 분말의 크기는 증가하였고 비표면적은 감소하였다. 합성된 3YSZ 분말은 MPS에 의한 표면개질로 소수성 표면 특성을 발현하게 되어 분산성이 향상되었으며, 궁극적으로 UV-경화시스템 코팅액에 사용되는 유기 모노머(아크릴 레이트 모노머)에서 MPS로 표면개질된 3YSZ 졸의 표면이 매끄럽고 분산성 우수하여 프리즘 시트 광학용 필름에 적합함을 확인하였다. 제조된 3YSZ 졸을 프리즘 시트에 적용하였을 때, 굴절율은 1.603, 투과도는 90.2 % 및 3YSZ가 포함된 코팅 필름(OPPEA + 3YSZ)의 휘도가 OPPEA만으로 제작된 필름의 휘도 값 보다 상대적으로 5.9 % 향상된 결과를 나타내었다.

Acknowledgements

This study was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (2018R1A5A6075959) and by "Human Resources Program in Energy Technology (No. 20194030202450)" of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) and by the Ministry of Trade, Industry and Energy's Economic Cooperation Zone Industry Promotion Project (Regional R&D) between 2015 and 2018.

References

1. B. Hong, J. KIIEE., **21**, 21 (2007).
2. D. Kim and H. Kim, Polymer(Korea), **33**, 413 (2009).
3. J. Park, J. Lee, J. Jeong, G. Nahm, J. Ko and J. Kim, Korean J. Opt. Photon., **18**, 432 (2007).
4. C. Choi, J. Lee, M. Lee, Y. Lee, D. Jeon, B. Ahn and J. Kim, J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng., **30**, 199 (2017).
5. C. Cho, W. Tai and H. Lee, Appl. Chem. Eng., **25**, 564 (2014).
6. W. Pyda, K. Haberko and M. M. Bulko, J. Am. Ceram. Soc., **74**, 2622 (1991).
7. B. Xia, L. Duan and Y. Xie, J. Am. Ceram. Soc., **83,** 1077 (2000).
8. R. A. Laudise and J. W. Niesen, Solid State Phys., **12**, 149 (1961).
9. S. Lee, S. kim and Y. Kim, J. Oil Applied Sci., **35**, 595 (2018).
10. S. Lee, H. Shin, S. Yoon, D. Yi, J. Choi and U. Paik, J. Mater. Chem., **18**, 1751 (2008).
11. D. Yu, J. Ha and B. Moon, JKAIS. (in Korean), **10**, 1635 (2009).
12. H. Jeon, G. Lim, J. Gwag and J. Kwon, KJOP. (in Korean), **23**, 119 (2012).
13. S. Baik, S. Hwang, Y. Kim, G. Park and J. Kwon, JOSK. (in Korean), **13**, 478 (2009).

<저자소개>

박정주
한경티이씨㈜ 연구소장

김봉구
창원대학교 학생

손정훈
창원대학교 비전임 교수

정연길
창원대학교 전임 교수