

## 저온 공정용 지르코니아-알루미나 복합 코팅제 연구

최종완<sup>†</sup>

삼육대학교 화학생명과학과, 교수  
(2021년 11월 30일 접수: 2021년 12월 22일 수정: 2021년 12월 23일 채택)

### Zirconia-Alumina Composite Coating Materials for Low Temperature Process

Jongwan Choi<sup>†</sup>

*Department of Chemistry and Life Science, Sahmyook University, Seoul, 01795, Rep. of Korea  
(Received November 30, 2021; Revised December 22, 2021; Accepted December 23, 2021)*

**요약** : 지르코니아 복합체는 지르코니아 전구체, 알루미나 전구체, 그리고 유기 실란의 혼합물을 플라스틱 기판 위에 코팅하여 졸 겔 공정과 저온의 광경화 과정, 그리고 열처리 공정 등 세 단계를 거쳐 합성하였고, FT-IR과 XPS 분석을 통하여 지르코니아 전구체와 알루미나 전구체의 비율에 따라 합성된 복합체 내 Zr 원소와 Al 원소 비율이 일치함을 확인하였다. 코팅된 복합체는 파장이 420 nm 이상인 가시광선 영역에서 96 % 이상의 투과도를 보였고, 기계적 강도는 연필 강도 9H 이상을 나타내었다. 특히 지르코니아와 알루미나의 몰 비가 1:4의 비율의 복합 코팅제의 나노 압입 경도가 1.212 GPa로 가장 높은 것으로 확인되었다.

**주제어** : 저온 공정, 졸 겔 법, 지르코니아, 알루미나, 복합체

**Abstract** : In this study, we have studied synthesis of zirconia-alumina composite coating materials via a low-temperature sol-gel process. The zirconia-alumina composites were prepared by coating zirconia precursor, alumina precursor, and organosilane mixture on a polyethylene terephthalate substrate through three steps: sol-gel process, low-temperature photocuring process, and heat treatment process. The structural properties and element analysis of the composites were confirmed by FT-IR and XPS. The coated composite showed a transmittance of 96% or more in the visible light region with a wavelength of 420 nm or more and pencil hardness of 9H or more. In case of the composite of the molar ratio of zirconia and alumina of 1:4, the highest nanoindentation hardness was measured with 1.212 GPa.

**Keywords** : Low temperature process, Sol-gel, Zirconia, Alumina, Composites

---

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: jchoi@syu.ac.kr)

## 1. 서론

최근 플라스틱 소재는 가볍고, 가공성이 용이하며, 높은 광학적 특성을 갖는 장점으로 인해 투명성을 필요로 하는 산업에서 광범위한 용도로 사용되고 있다[1-4]. 하지만 폴리프로필렌, 폴리 카보네이트, 폴리 아크릴, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등 투명도가 높은 플라스틱 소재는 경도가 낮아 잦은 스크래치 발생으로 인해 단독으로 가공되어 사용되기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 특히 플라스틱은 대부분 친수성을 포함하고 있어 수분, 산소에 민감한 플렉서블 디스플레이용 기판으로서의 응용에는 취약하다[5-6]. 이러한 문제들을 해결하기 위해 단단한 지르코니아(zirconia), 타이타니아(titania), 알루미늄(alumina) 등 세라믹 무기 소재들로 증착 코팅하는 등 여러 가지 방법이 제안되고 있다[6-9]. 그러나 무기 소재를 이용한 코팅제는 일반적으로 우수한 내마모성을 보여주지만, 높은 비용과 더불어 높은 온도와 압력이 요구되는 가공 공정으로 인해 열팽창률이 높은 플라스틱 소재의 기판이 견디지 못하는 문제들이 있다.

졸-겔법을 이용한 세라믹 소재 코팅 기술은 플라스틱의 표면 경도를 증가시키면서 투명성을 유지할 수 있고, 용액 상에서 저온 공정으로 이루어지기 때문에 열에 약한 플라스틱에 균일한 코팅이 가능하다는 장점이 있다[5,7]. 알콕시 졸에 첨가되는 유기실란(organosilane)은 플라스틱 재료와의 호환성이 높아 세라믹 소재와의 접착력을 향상시킬 수 있으며 특히 에폭시나 아크릴기와 같은 광경화 가능한 유기 작용기가 포함된 유기실란은 접착성은 물론 광개시제에 의한 광경화를 통하여 플라스틱과 무기 소재간의 강한 공유결합을 형성하게 하여 짧은 시간에 경도 향상의 효과를 볼 수 있다[9,10].

이러한 배경을 바탕으로 플라스틱 기판 위에 코팅 가능한 저온 공정용 지르코니아-알루미늄 복합체 제조에 관한 연구를 수행하였다. 지르코니아 전구체로 사용된 Zirconium (IV) *n*-propoxide와 알루미늄 전구체인 Aluminum isopropoxide로부터 얻어진 지르코니아-알루미늄 졸 용액에 광경화 활성 작용기가 포함된 유기 실란 커플링제인 3-(Trimethoxysilyl) propylmethacrylate를 첨가하여 지르코니아-알루미늄 복합 코팅액을 제조하였고, 이를 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 위에 코팅한 후 UV 광경화와 저온 열처리 공정으로

코팅 박막을 얻었다. 이 과정에서 두 전구체의 비율에 따라 제조된 지르코니아-알루미늄 복합 코팅 박막의 화학구조와 광학적, 기계적 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

Zirconium (IV) *n*-propoxide (70%, in *n*-propanol, ZnP)는 Alfa Aesar 제품을 사용하였고, Aluminium isopropoxide (97%, AiP), 3-(Trimethoxysilyl) propylmethacrylate (98%, TMSPM), Methacrylic acid (99%, MAA), Acetylacetone (>99%, AcAc), 그리고 isopropyl alcohol(99.5%)은 Sigma Aldrich에서 구매하였다. 광개시제로 1-Hydroxycyclohexyl phenyl ketone (>98%, Irgacure 184)는 TCI에서 구매하였다. MAA는 hydroquinone 중합방지제를 제거하기 위해 Sigma Aldrich의 중합 방지제 제거제를 통과시킨 후 사용하였고, 다른 시약은 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. 증류수 (Di-water)는 Milli-Q plus 정제 시스템으로 얻어진 18 M $\Omega$ ·cm의 초순수 증류수를 사용하였다.

### 2.2. 지르코니아-알루미늄 복합 코팅 졸 용액 제조

코팅제의 최적의 기계적, 광학 특성을 갖는 조성비를 얻기 위해 지르코니아 전구체 ZnP와 알루미늄 전구체 AiP를 0:4, 1:3, 2:2, 3:1, 4:0 등 5가지 몰 비로 혼합액을 준비하였다. 두 전구체 혼합액(ZnP+AiP=4 mmol)을 12 mL의 isopropyl alcohol에 상온에서 혼합(solution 1)하였고, 상온을 유지한 채로 교반하며 TMSPM(4 mmol)와 MAA(4 mmol)의 혼합물(solution 2)을 첨가하고 10분간 더 교반하였다. 교반 한 상태로 AcAc(2 mmol)과 증류수(2 mmol)의 혼합물(solution 3)을 용액에 첨가하였다. 10분간 교반 후 광개시제 Irgacure 184(TMSPM의 2 wt%)를 첨가하고 완전히 녹을 때까지 교반하였다.(Fig. 1)

### 2.3. 지르코니아-알루미늄 복합 코팅 박막 제조

제조된 지르코니아-알루미늄 복합 코팅 졸 용액을 O<sub>2</sub> plasma로 전처리 되어진 PET (1 cm × 1 cm) 위에 700 rpm에서 30초간 코팅하였다. 용매를 제거하기 위해 코팅된 PET를 110 °C에서

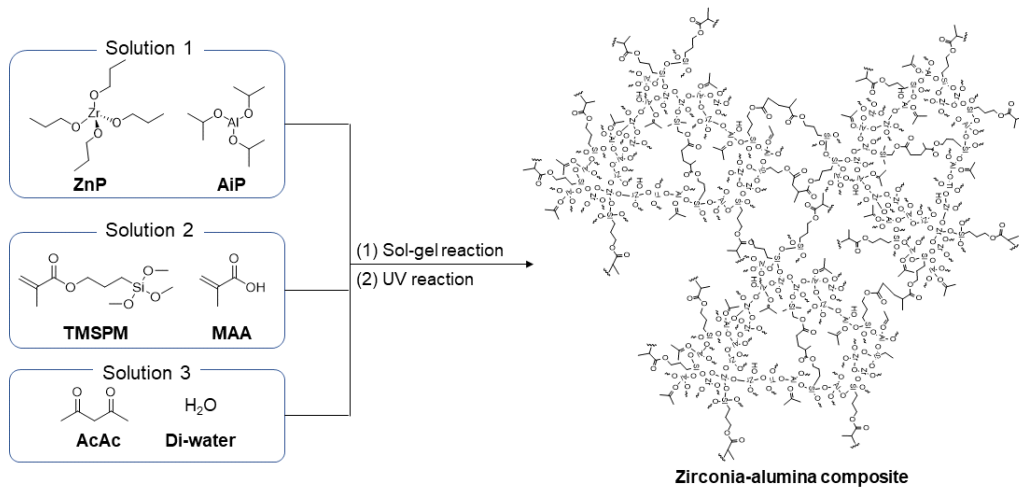


Fig. 1. Schematic route for Zirconia-alumina composite via low temperature process.

30분간 열처리한 후 UV 경화기(자체 제작)를 이용하여 3초 동안 경화하였다. 마지막으로 전기 오븐 안에서 120 °C의 온도로 2시간 동안 열처리하여 지르코니아-알루미나 복합 코팅 박막을 제조하였다.

#### 2.4. 지르코니아-알루미나 복합 코팅 박막 특성 분석

지르코니아-알루미나 복합 코팅 박막은 푸리에 변환 적외선 분광기 (FT-IR; Nicolet iS10, Scinco)와 X선 광전자 분광기 (XPS(X-ray photoelectron spectroscopy); Thermo Scientific)를 이용하여 화학조성과 구조를 확인하였다. 광학 특성은 자외선-가시광선 분광기 (UV-vis spectrometer; Neosys-2000, Scinco)를 이용하여 측정하였고, 연필 경도 시험은 ISO 15184 규격으로 Mitsubishi UNI 제품의 6H-9H 연필을 사용하여 45° 각도로 일정 하중에서 밀면서 측정하였다. 나노 압입법에 의한 압입하중 및 경도는 나노인텐터(NanoTest NTX, Micro Materials)를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 지르코니아-알루미나 복합 코팅제 합성 및 화학구조 분석

참고 문헌에 따르면 알루미나, 지르코니아, 타

이타니아, 실리카 순으로 경도가 낮아진다고 보고 되어 있다[11,12]. 이러한 이유로 경도가 높은 알루미나, 지르코니아 두 가지 소재의 복합 코팅제를 최종 선정하여 저온 공정에서 제조 가능한 합성법과 기계적 특성을 연구하였다. 지르코니아와 알루미나의 조성 비율에 따라 높은 기계적 강도 특성을 갖는 최적의 조성비를 찾기 위해 코팅 용액의 전구체인 ZnP와 AlP의 비율 조절하며 5가지의 복합 코팅제를 합성하였고, ZnP의 몰비에 따라 복합체를 ZAx로 명명하였다. 먼저, ZnP와 AlP의 점도를 낮추기 위해 IPA로 희석하고, TMSPM과 MAA를 첨가하였다. 지난 지르코니아-타이타니아 복합체 연구를 통해 광경화 작용기가 포함된 TMSPS와 세라믹 전구체 조성비가 1:1 몰비로 혼합되었을 때 지르코니아-타이타니아 복합 코팅제가 가장 높은 표면 경도를 보인 결과를 토대로 본 연구에서도 지르코니아-타이타니아 전구체와 TMSPS는 1:1 몰 비로 혼합하였다[9]. 10분간 교반 후 촉매 AcAc와 증류수를 첨가하였고, Irgacure 184 광개시체를 첨가하여 코팅 용액을 제조하였다. 코팅 용액을 광경화 반응과 저온 열처리 공정을 통하여 코팅 박막을 제조하였다.

제조된 코팅 박막의 화학조성과 구조를 확인하기 위해 XPS와 FT-IR 분석을 실시하였다. Fig. 2의 그래프는 합성된 복합 코팅제들의 XPS 분석 결과이다. Fig. 2 (a)는 XPS의 survey scan결과로 O (1s; 530 eV), C 1s (284 eV), Zr (3p; 347,

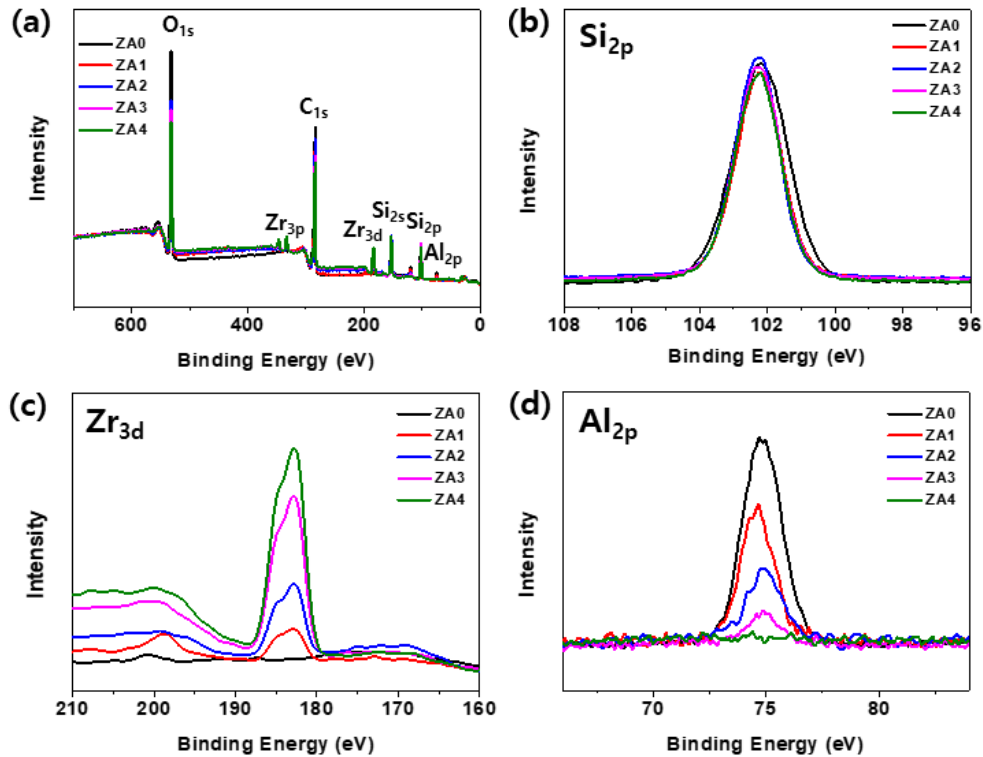


Fig. 2. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of Zirconia-alumina composites (a) survey scans and (b) High resolution of (b) Si 2p (c) Zr 3d (d) Al 2p.

332 eV, 3d; 182 eV), Al (2s; 120 eV, 2p; 75 eV) Si (2s; 153 eV, 2p; 102 eV) 피크를 확인할 수 있다. Fig. 2(b~d)의 해당 원소에 대한 고 해상도 XPS 그래프로 모든 ZA 복합체에 동일 비율로 첨가되는 TMSTM에 의한 복합 코팅제 내의 Si 원소 비율은 동일하다는 것을 확인할 수 있다. 또한 ZnP 전구체의 비율이 증가할수록 Zr 원소 비율이 증가하고, Al 원소 비율은 감소함을 확인할 수 있다.

Fig. 3의 그래프는 합성된 복합 코팅제들의 FT-IR 분석 결과이다. ZnP 전구체의 비율이 증가함에 따라 복합 코팅제 내의 Zr-O ( $562\text{ cm}^{-1}$ )와 Zr-O-Zr ( $605\text{ cm}^{-1}$ )의 피크가 증가하는 경향을 보이는 반면, Al-O ( $605\text{ cm}^{-1}$ )와 Al-OH ( $1368\text{ cm}^{-1}$ )의 피크는 감소하였다 [12,13]. 그 외 모든 조성비의 복합 코팅제에서 공통적으로 보이는  $1750\text{ cm}^{-1}$ ,  $1580\text{ cm}^{-1}$ ,  $1460\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1060\text{ cm}^{-1}$ ,  $830\text{ cm}^{-1}$  등의 라만 피크는 각각 카르보닐, C-O-M(Zr 또는 Al),

Si-O-M(Zr 또는 Al), Si-O-Si에 해당하는 피크로 판단되며, 이는 지르코니아-알루미나 복합 코팅제 내에 지르코니아와 알루미나, 그리고 실리카 성분이 효과적으로 MAA와 킬레이트 형성이 되어 있음을 보여주고 있다[14]. 여기서 XPS와 FT-IR 분석으로부터 전구체의 조성비에 따라 복합 코팅제의 화학 조성비율이 결정되는 것을 확인할 수 있다.

### 3.2. 지르코니아-알루미나 복합 코팅 박막의 광학 및 기계적 특성 분석

지르코니아-알루미나 복합 코팅 박막의 투과율은 자외선-가시광선 분광기를 이용하여 평가하였다. Fig. 4는 PET 기판 위에 코팅된 복합 코팅제의 투과도 그래프이다. 모든 복합 코팅 박막의 투과율은 420 nm 파장 이상 가시광선 영역에서 96 % 이상의 투과율을 나타내어 매우 투명하고 광학 분야로 응용하기에 적합함을 확인하였다.

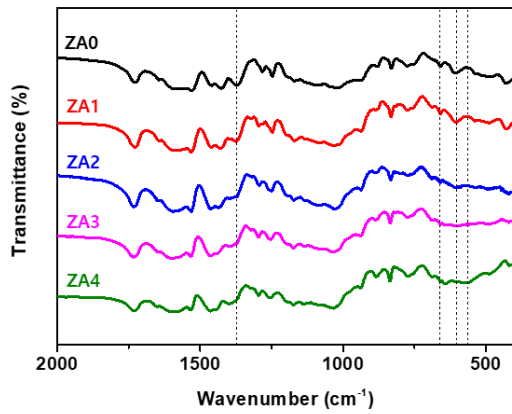


Fig. 3. FT-IR spectra of Zirconia-alumina composites .

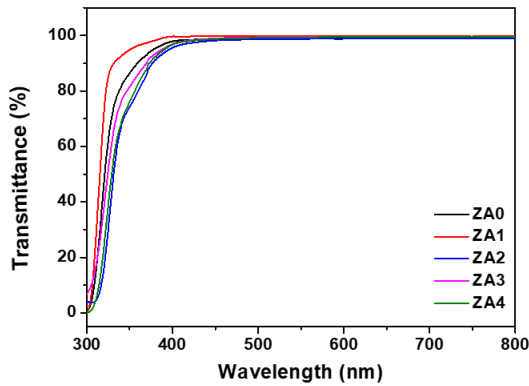


Fig. 4. UV-vis spectra of Zirconia-alumina composites.

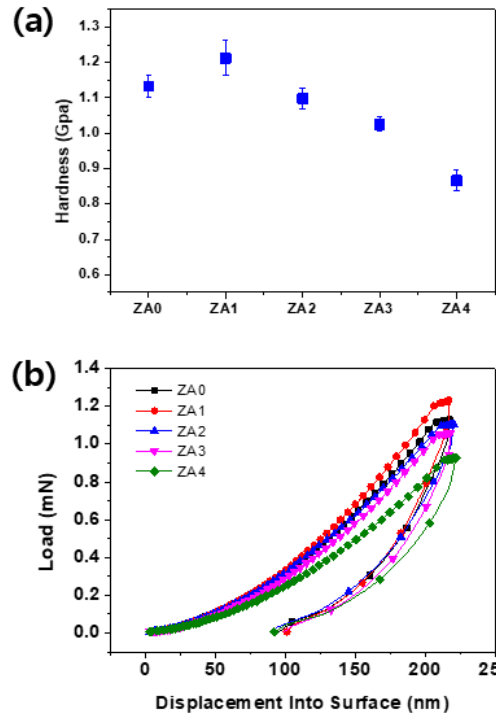


Fig. 5. (a) Nanoindentation hardness and (b) Load of 200 nm depth of Zirconia-alumina composites

지르코니아-알루미나 복합 코팅 박막의 표면 경도는 연필 경도 시험과 나노압인 시험을 이용하여 평가하였다. 복합 코팅 박막의 경도는 Table 1에 정리되어 있다. 모든 복합 코팅제의 연필 경도는 9H 이상을 나타내었다. 복합 코팅 박막의 나노 압인법을 이용한 경도를 측정된 결과 ZnP와 AiP 전구체의 몰 비율이 1:4에서 1.212 GPa로 가장 높은 경도와 200 nm 압입 깊

Table 1. Mechanical properties of Zirconia-alumina composites

Samples	molar ratio of precursor (ZnP:AlP)	Pencil hardness test	Nano-indentation test		ref.
			Hardness [GPa]	Load [mN] with 200 nm depth	
ZA0	0 : 4	> 9H	1.331 ± 0.03	1.06	this work
ZA1	1 : 3	> 9H	1.212 ± 0.06	1.14	this work
ZA2	2 : 2	> 9H	1.098 ± 0.03	1.00	this work
ZA3	3 : 1	> 9H	1.025 ± 0.02	0.974	this work
ZA4	4 : 1	> 9H	0.886 ± 0.03	0.812	this work
ZTS-2-1(ZnP:TiP=1:2)		> 9H	1.14 ± 0.04	1.06	[9]

이에서 압입 하중은 1.14 mN의 값을 보였다. 이후 ZnP의 비율이 증가할수록 경도와 압입 하중이 낮아지는 경향을 나타내었다. 이것은 지르코니아의  $Zr^{4+}$  이온의 크기(0.72 Å)와 알루미늄의  $Al^{3+}$  이온의 크기(0.57 Å) 차이가 결정 구조 형성에 영향을 주어 알루미늄의 비율이 지르코니아의 비율보다 높은 복합 코팅제에서 더 높은 경도를 나타낸 것으로 추측된다. 지르코니아-알루미늄 복합 코팅제는 이전 선행연구에서 합성된 지르코니아-타이타니아 복합 코팅제(ZTS-2-1)의 경도에 비해 향상된 것을 볼 수 있다(표 1 참고). 3.1절에서 언급하였듯이 타이타니아 보다 비교적 경도가 높은 알루미늄을 포함하고 있어 선행 연구보다 우수한 결과를 얻어진 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 플라스틱 기판의 경도 향상을 위한 저온 공정용 지르코니아-알루미늄 복합 코팅제에 관한 연구를 하였다. ZnP와 AIP 전구체와 TMSPM의 혼합 용액을 PET 기판위에 코팅 후 졸겔 반응과 광경화 공정을 통하여 코팅 박막을 형성하였다. 이 때 ZnP와 AIP 전구체의 비율을 조절하여 최적의 코팅 박막의 기계적 특성을 관한 연구하였다. XPS 분석을 통하여 ZnP의 몰비가 증가함에 따라 코팅 박막의 Zr 원소 함유량이 증가함을 확인할 수 있다. 또한 FT-IR 분석을 통하여 전구체 비율과 코팅 박막의 화학 조성 비율이 일치함을 확인하였고 졸겔 반응과 광경화 반응에 의한 복합 코팅 박막 내에서 지르코니아와 알루미늄, 그리고 TMSPM이 효과적으로 결합을 형성하고 있음을 확인할 수 있었다. 복합 코팅 박막들은 가시광선 영역에서 96%이상의 투명도를 보였으며, 연필 경도 9H 이상의 기계적 특성을 보였다. 그 중 나노 압입법에 의한 기계적 경도는 ZA1 복합 코팅제가 1.212 GPa의 최대 경도와 200 nm의 압입 깊이에서 1.14 mN의 Load 값이 측정되었다. 이 연구는 저온 공정이 요구되는 플라스틱 기판의 경도 높은 코팅 형성 응용 연구에 대한 중요한 선행 연구가 될 것으로 예상된다.

#### 감사의 글

이 성과는 2020년 정부 (과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (NRF-2020R1F1A1076752)

#### References

1. I. D. Nikolov, C. D. Ivanov, "Optical plastic refractive measurements in the visible and the near-infrared regions". *Applied Optics*, Vol.39, No.13, pp.2067-2070. (2000).
2. C. Yang, L. Su, C. Huang, H. X. Huang, J. M. Castro, A. Y. Yi, "Effect of packing pressure on refractive index variation in injection molding of precision plastic optical lens". *Advances in Polymer Technology*, Vol.30, No.1, pp.51-61, (2011).
3. J. Loste, J.-M. Lopez-Cuesta, L. Billon, H. Garay, M. Save, "Transparent polymer nanocomposites: An overview on their synthesis and advanced properties". *Progress in Polymer Science*, Vol.89, No., pp.133-158, (2019).
4. Y. Wang, C. Zhu, R. Pfattner, H. Yan, L. Jin, S. Chen, F. Molina-Lopez, F. Lissel, J. Liu, N. I. Rabiah, "A highly stretchable, transparent, and conductive polymer". *Science advances*, Vol.3, No.3, pp.1602076, (2017).
5. H. Chatham, "Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates". *Surface and Coatings Technology*, Vol.78, No.1-3, pp.1-9, (1996).
6. K. A. Sierros, A. J. Kessman, R. Nair, N. X. Randall, D. R. Cairns, "Spherical indentation and scratch durability studies of transparent conducting layers on polymer substrates". *Thin Solid Films*, Vol.520, No.1, pp.424-429, (2011).

7. B. Henry, A. Erlat, A. McGuigan, C. Grovenor, G. Briggs, Y. Tsukahara, T. Miyamoto, N. Noguchi, T. Niijima, "Characterization of transparent aluminium oxide and indium tin oxide layers on polymer substrates". *Thin Solid Films*, Vol.382, No.1-2, pp.194-201, (2001).
8. J. Sun, W. W. Gerberich, L. F. Francis, "Electrical and optical properties of ceramic-polymer nanocomposite coatings". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol.41, No.14, pp.1744-1761, (2003).
9. S.-H. Lee, J. Choi, "ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Organosilane Hybrid Composites via Low Temperature Sol-Gel Process for Hard and Transparent Coating". *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, Vol.35, No.1, pp.80-88, (2018).
10. M. Mohseni, S. Bastani, A. Jannesari, "Effects of silane precursors on curing behavior of UV-curable hybrid coatings". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.119, No.1, pp.515-526, (2015).
11. W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics*. 95th ed. Section 12, pp.236, CRC press (2014)
12. A. Khodadadi, M. Farahmandjou, M. Yaghoubi, "Investigation on synthesis and characterization of Fe-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals by new sol-gel precursors". *Materials Research Express*, Vol.6, No.2, pp.025029, (2018).
13. W. W. Anku, S. O.-B. Oppong, S. K. Shukla, E. S. Agorku, P. P. Govender, "Cobalt doped ZrO<sub>2</sub> decorated multiwalled carbon nanotube: a promising nanocatalyst for photodegradation of indigo carmine and eosin Y dyes". *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol.26, No.4, pp.354-361, (2016).
14. Y. Castro, M. Aparicio, R. Moreno, A. Durán, "Silica-Zirconia Sol-Gel Coatings Obtained by Different Synthesis Routes", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.35, No.1, pp.41-50, (2005).