Sol-Gel공정으로 Plastic표면에 Glass박막 제조에 관한연구

양천회

대전산업대학교 화학공학과

1. 서론

졸-겔법은 액상에서 가수분해에 의해 졸의 겔화 과정을 거쳐 목적하는 산화물을 제조하는 방법이다.[1-2] 이 방법에 의한 코팅기법은 금속의 부식억제와 세라믹 및 반도체의 박막코팅공정에 중요하게 이용되고 있을 뿐만 아니라 최근에는 방음벽이나 산업안전경 재료인 프라스틱 소재에 표면 경도를 높여 안전성과 내구성이 보강된 복합재료를 만드는데 광범위하게 연구가 진행되고 있다.[3-4]

졸-겔법에서 일반적으로 사용되고 있는 출발 물질인 alkoxide와 물은 실온에서 서로 섞이지 않고 두 층으로 분리되기 때문에 반응은 두층의 경계에서만 일어난다. 따라서 매우 긴 반응시간을 필요로 하기 때문에 일반적으로 공통 용매로 알코올을 첨가하여 세 물질이 서로 혼합되게 하므로 서 반응성을 증진시켜 반응시간을 줄이게 한다. 이처럼 졸-겔 공정은 전통적인 박막(thin film)코팅 방법에 비해 낮은 공정 온도에서 금속이나 ceramic에 산화물 박막을 입히는 것이 가능할 뿐만 아니라 plastic 표면에 입히는 것도 가능하다.[5-6]

유리 대체용 광학 plastic으로서는 오래전부터 Polymethylmethacrylate(PMMA)가 가장 많이 사용되고 있는데, 이것은 PMMA가 다른 유기 고분자 물질 중에서 투명성이 우수하기 때문에 안경렌즈를 비롯하여 자동차 헤드램프, 투명 방음벽, 산업안전경 등에 이용되고 있으나 표면이 부드러워 실제로 이용하는데는 어려움이 없지 않기 때문에 내후성과 내마모성등 보다 안전성이 향상된 재료 개발이 요구되고 있다.

본 연구는 plastic표면에 glass(SiO_2)박막을 졸-겔 방법에 의해 dip-coating했을 때 겔화 과정에 따른 박막성질 등을 조사하였다.

2. 실험방법

①. 시편

Glass박막코팅을 위한 시편재료는 투명 plastic인 PMMA를 사용하였다. 시편은 두께 3mm의 PMMA를 3cm×3cm크기로 잘라 15% NaOH용액에 약 10분간 침적시켜 에칭 시킨 후 탈이온수와 초음파 세척기에 의해 세척한 후 건조하여 사용하였다.

②. 졸 용액을 이용한 glass박막 제조[7]

Glass조성을 위한 alkoxide는 98% Tetraethyl-ortho-silicate(TEOS), $Si(OC_2H_5)_4$ (Aldrich Co.)를 그대로 사용하였고, 에틸알코올과 염산 등은 국내 시판용(덕산약품)을 사용하였다.

졸은 촉매로 HCl을 사용하여 PH=1을 유지시키면서 물과 에탄올을 용매로하여 TEOS를 가수분해 시켜 만들었는데 물/TEOS의 몰비는 R=2,4,6,7로 하였다.

졸은 1시간동안 자석교반기에 의해 교반한 후 시간을 각각 달리하여 숙성시켰는데, 70℃에서 최대로 150시간 동안 실시하였다.

Dip-coater의 속도는 0.1~1.67mm/sec.의 범위에서 수행하였으며, 두께측정은 Ellipsometer(Rudolph Auto E1 III)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 110℃에서 1시간동안 열처리하여 얻은 glass의 X-선 회절도인데 비결정임을 알 수 있었다.

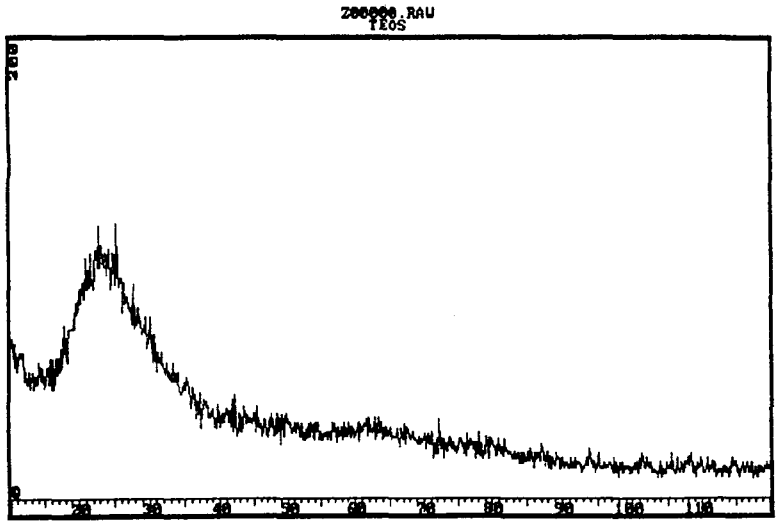

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the silica powder at 110℃ for 1hour.

Fig.2는 물과 TEOS의 몰비 R=4인 졸용액의 숙성시간에 따른 점도변화를 나타낸 것이다. 증발에 따른 점도변화를 예상할 수 있으나 뚜껑으로 완전히 밀봉해 두었기 때문에 그 양은 많지 않으리라 생각되고 오직 가수분해와 축중합에 따른 경우로 판단된다. 이 그림에서 보면 처음 제조된 졸의 점도는 2.5cP정도 이었으나 숙성시간에 따라 점도는 완만하게 상승하였다. 숙성시간을 150시간으로 했을 때 점도는 5cP까지 상승하였다.

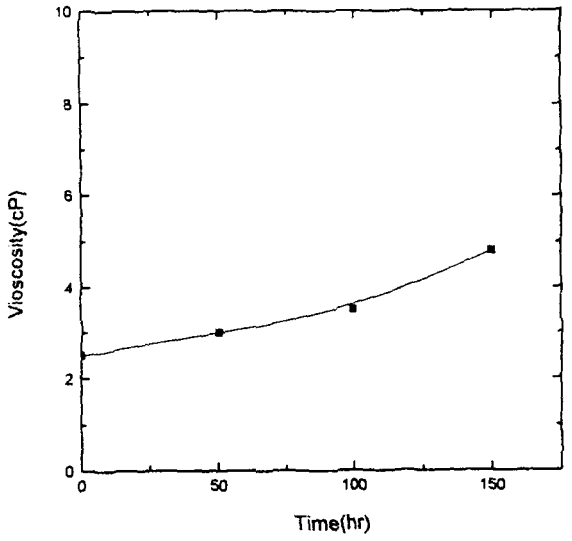

Fig.2 Viscosity of coating solution as a function of aging time.

Fig.3은 70℃에서 5시간 동안 숙성시킨 졸로 제조한 박막을 dip-speed에 따라 나타낸것이다. 박막두께는 1차적으로 dip-coater에서 시편을 끌어올리는 속도에 많이 의존하게 되는데, dip-speed 0.8mm/s까지는 거의 비슷한 두께상승을 보이지만, 그 이상 속도가 빨라지면 R=2인 경우는 다른 경우에 비해 두께의 변화가 둔화된다. 1회 코팅으로 얻은 두께는 R=6인 경우 가장 두꺼웠지만 R=7에서는 오히려 얇아지는 것으로 나타났는데 이것은 물의 많아지면 졸이 묽어져 표면장력이 상대적으로 작아지기 때문으로 판단되었다.

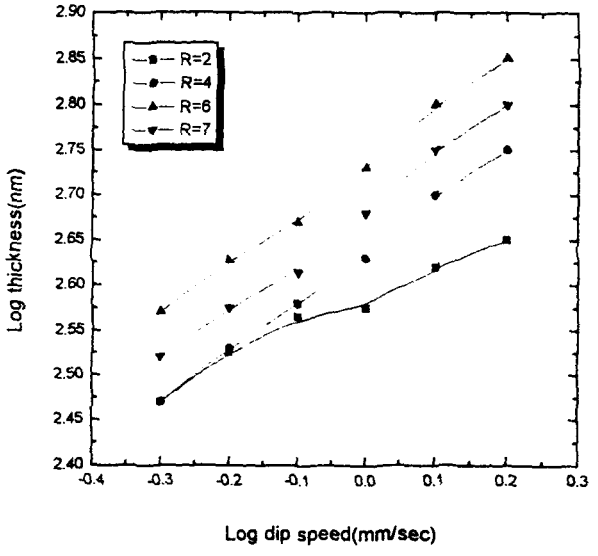

Fig.3 Plots of thickness versus withdrawal speed for films fabricated at R=2,4,6and 7 and aged for 5 hr at 70°C

Fig.4는 R=2,4,6시료를 70℃ 항온장치 내에서 각각 다른시간으로 숙성시켰을 때 그 숙성시간에 따른 박막두께의 변화를 나타낸것인데 dip-speed는 1mm/sec.로 고정시켰다. Fig.4에서 나타난바와 같이 숙성시간이 긴 졸용액을 사용하게되면 박막두께도 아울러 두꺼워지는데 R=6인 경우 그 영향이 가장 컸고 R=2인 경우 가장 작았는데 이것은 Almeida[8]의 보고와 비교적 잘 일치하였다. 박막두께는 졸의 점도에 비례하는데[9] 숙성시간이 길어지면서 가수분해와 축중합 반응이 진행되어 결과적으로 점도가 증가하게되기 때문으로 판단된다. 졸의 숙성은 깨끗한 표면을 얻기위해 필요하지만 10시간을 초과하게 되면 박막 표면에 크랙이 생겨 거칠어진다.

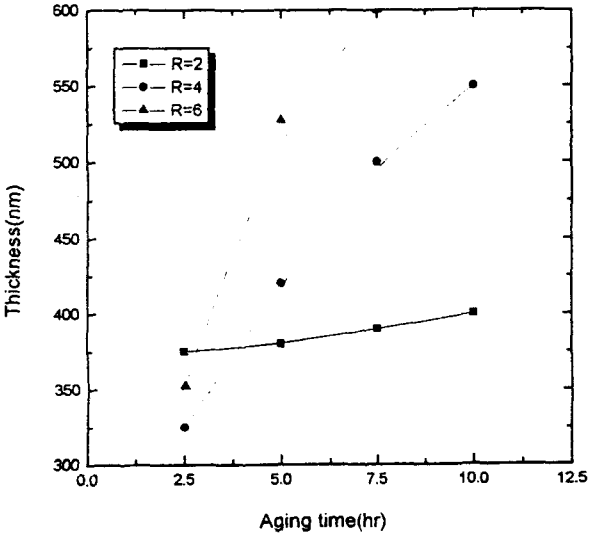

Fig.4 Film thckness as a function of aging time for R=2,4 and 6.

Fig.5는 물과 TEOS의 몰비값 R에 대한 두께변화를 나타낸 것인데, 70℃에서 5시간 숙성시킨 pH=1인 졸 용액을 사용하여 dip-speed 1mm/sec.로 수행한 것이다. pH=1에서 R의 증가에 따라 가수분해는 축합반응보다 빨라지지만 R=7에서는 가수분해에 필요한 물의 양 초과로 졸이 묽어져 그림에서 나타난것과같이 두께의 상승이 감소되는 것으로 판단되었다.

Almeida[8]는 pH=2.5에서 겔화하여 제조된 박막두께는 겔화 시간이 길어지므로 말미암아 두께는 R값 상승으로 감소한다고 했으나 본 실험에서는 R=6까지는 증가하고 R=7이상에서 감소되는 것으로 나타났다.

4. 결론

①. 숙성시간에 따라 점도는 완만하게 상승한다.

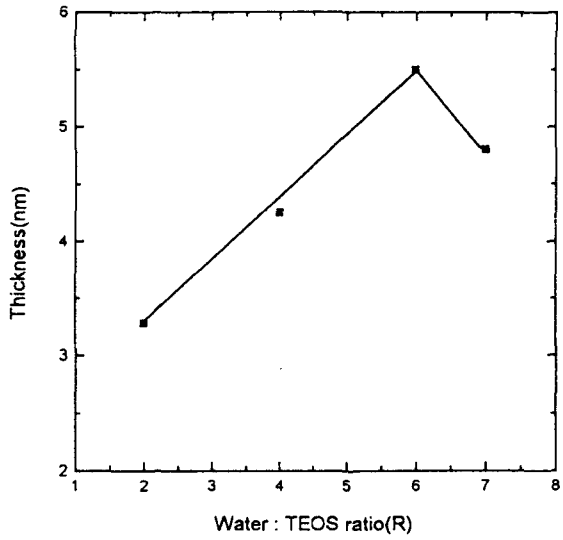

Fig.5 Film thickness as a function of R for films aged for 5 hr and dipped at 1mm/sec.

②. 숙성시간에 따른 박막두께 변화에 대한 영향은 R=2인 경우 거의 나타나지 않았다.

③. H_2O/TEOS의 몰비에 따른 박막두께는 R=6까지는 증가하지만 몰비가 그 이상이 되면 오히려 감소하는데 이것은 졸의 장력이 감소하기 때문으로 판단된다.

④. 졸의 점도와 박막 성질은 졸의 pH에도 영향을 받지만 H_2O/TEOS의 몰비가 졸의 가수분해 및 축합 공정에 큰 영향을 끼친다.

5. 참고문헌

1. S. P. Moulick and B. N. Goch ; *J. Ind. Chem. Soc.*, **40**, 1963.
2. D. W. Johnson ; *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, p.1597, 1985.
3. D. E. Clark ; "Ultrastructure Processing of Ceramics Glass and Composite", Wiley, New York, 1984.
4. J. Wenzel ; *J. of Non-Cryst. Solids*, **73**, p.693, 1986.
5. S. Sakka and K. Kamiya ; *J. of Non-Cryst. Solids*, **42**, p.403, 1980.
6. S. Sakka ; "Treatise on Materials Science and Technology", Academic Press, New York, Vol.22, p.129, 1982.
7. S. Sakka, K. Kamiya and Y. Yamamoto ; *J. of Non-Cryst. Solids*, **63**, pp.223-235, 1984.
8. R. M. Almeida ; *J. of Optoelectron.* **9**, 135,1994.
9. I. Strawbridge and P. F. James ; *J. Non-Cryst. Solides*, **86**, 381, 1986.