

## 저온 졸-겔 법을 이용한 투명 하드코팅 필름용 ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Organosilane 복합체 연구

이수현<sup>1</sup> · 최종완<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>삼육대학교 화학과

<sup>2</sup>삼육대학교 스미스 교양대학

(2018년 1월 25일 접수: 2018년 2월 27일 수정: 2018년 3월 1일 채택)

### ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Organosilane Hybrid Composites via Low Temperature Sol-Gel Process for Hard and Transparent Coating

Su-Hyeon Lee<sup>1</sup> · Jongwan Choi<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Sahmyook University, Seoul, 01795 Republic of Korea

<sup>2</sup>Smith Liberal Art College, Sahmyook University, Seoul, 01795 Republic of Korea

(Received January 25, 2018; Revised February 27, 2018; Accepted March 1, 2018)

**요약** : 본 연구에서는 투명도와 기계적 특성을 향상시키기 위해 저온 공정의 졸-겔 법을 이용하여 하이브리드 복합체의 코팅 박막을 제조하였다. 하이브리드 복합체로는 ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/organosilane을 사용하였으며, 그 중 organosilane은 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate을 사용하였고 이는 저온 공정의 광경화 반응을 위해 도입되었다. 다양한 조성비로 합성된 복합체를 폴리 카보네이트 기판 위에 저온 공정의 졸-겔 법을 이용하여 광경화와 열처리 공정을 거쳐 코팅 박막을 제조하였고 이 코팅 박막의 광학 특성 및 기계적 강도를 확인하였다. 코팅 박막은 가시광선 영역에서 97.5 % 이상의 투과도를 가짐을 확인하였고 기계적 강도는 9H 이상의 연필 경도를 가진 것을 확인하였다. 특히 ZTS-2-1 코팅 박막의 나노 압입 경도는 1.14 GPa로 가장 높게 측정되었다.

**주제어** : 저온 공정, 졸-겔 법, 광경화, 하이브리드 복합체, ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/organosilane

**Abstract** : In this study, we prepared hybrid composites by using low temperature sol-gel process for transparent and hard coating film. The hybrid composites consist of ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/organosilane, of which organosilane was introduced 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate due to the role of a photocurable ceramic material for low temperature process. The ceramic composites with various composition ratios were coated on a polycarbonate substrate using a sol-gel process of low temperature process, and characterized optical and mechanical properties of coated thin film. The

---

†Corresponding author  
(E-mail: jchoi@syu.ac.kr)

transparencies of coated thin films were 97.5 % or more, and the pencil hardness were 9H or more. In the case of the ZTS-2-1, the nano-indentation hardness was measured at the highest value of 1.14 GPa.

*Keywords* : low temperature process, Sol-Gel method, Photocurable, hybrid composites, ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/organosilane

## 1. 서론

지르코니아(ZrO<sub>2</sub>), 타이타늄(TiO<sub>2</sub>), 실리카(SiO<sub>2</sub>)등의 세라믹 재료들은 높은 열적, 화학적 안정성과 비전도성, 그리고 뛰어난 기계적 특성을 가지고 있어 전자기기, 건축 자재, 의료 보조기구 등 각종 산업 용품의 물성 및 기능성을 향상시키기 위한 중요한 재료로 많은 연구되어져 오고 있다.[1-6] 또한 높은 경도를 가지고 있어 금속이나 목재 등의 연삭이나 연마에 사용되는 고강도 재료나 고온의 환경에서 높은 내화도를 요구하는 비금속 재료에 졸-겔 법을 이용하여 코팅하는 재료로 많이 사용되어지고 있으며, 낮은 전기 전도성이나 높은 열적 안정성으로 인해 연료전지나 반도체 코팅 등에도 사용되어지고 있다.[4, 6-10] 이러한 세라믹 재료를 가공하기 위해서는 금속 재료에 비해 비교적 낮은 온도에서 제조 공정이 이루어지고 있으나 600 ~ 900 °C의 온도에서 가공이 되고 있어 플라스틱 기판에 적용하기에는 적합하지 않다. 따라서 최근 300 °C 이하의 저온 공정에서 세라믹을 가공하는 기술이 개발되고 있다.[12-14] 그 중 대표적인 예로 광경화 가능한 유기 조성을 가진 세라믹 전구체를 이용하여 저온에서 광경화 공정으로 세라믹-유기화합물 하이브리드 재료를 가공하는 방법이 있다.[13, 14] 이 유기물과 무기 세라믹 물질이 결합된 형태의 유기 하이브리드 재료는 고경도, 열안정성 등 무기물 장점과 경량과 유연성과 같은 유기물의 장점을 동시에 구현할 수 있다. 또한 졸-겔 법은 저온에서 용액 공정으로 균일하게 세라믹을 가공할 수 있는 장점이 있다. 그러나 온도, 촉매, 농도 등 많은 변수로 인하여 최적의 공정 조건을 얻기 어려운 단점이 있어 공정 조건에 대한 연구가 필요하다.[15] 최근 졸-겔 법을 이용하여 금속 산화물의 조성비, 또는 열경화 온도를 조절하거나, 아미노계, 비닐계, 에폭시계 등 유기 실란커플링제를 사용하거나 나노 복합재료

를 이용하여 코팅 박막의 경도를 높이는 연구들이 진행되어져 왔다. 이러한 방법도 폴리 이미드 필름과 같은 내열성 플라스틱 기판에 적용시킬 수 있지만 폴리 카보네이트나 폴리 아크릴레이트와 같은 투명 플라스틱에 적용시키기에는 너무 높은 열경화 방식으로 기판의 변형이 생기며, 기판의 유리 전이 온도 이하로 낮추어 코팅의 박막을 제조하여 경도는 증가시켰지만 기판의 투명성은 보장할 수 없었다.[15] 또한 유기 하이브리드 재료는 유기물과 무기물이 균일하게 분포되어야 하기 때문에 두 성분들이 화학반응을 통해 결합이 이루어져야 하고 이는 정밀한 졸-겔 반응의 조절이 필수적이다. UV 광경화법은 광개시제를 이용하여 유기-무기 성분간 강한 공유결합을 형성시켜 매우 고른 모폴로지를 얻을 수 있게 하고 강한 에너지로 짧은 시간 동안 빠르게 반응을 진행시킬 수 있어 열경화법에 비해 에너지 절감을 장점이 있다. 또한 고온의 가공온도가 필요하지 않기 때문에 열가소성 플라스틱, 섬유 등 고온 열경화에 적용할 수 없는 소재에도 코팅이 가능하다는 장점이 있다.[16, 17]

본 연구에서는 폴리 카보네이트 기판 위에 가공할 수 있는 투명하고 하드 코팅용 하이브리드 복합 재료에 관하여 연구하였다. 유기 하이브리드 복합체는 ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/organosilane을 사용하였으며, 그 중 organosilane은 저온 공정의 광경화 반응을 위해 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate을 사용하였다. ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/organosilane복합체는 광경화와 120 °C의 열처리 공정을 거쳐 코팅 박막을 형성하였고 세라믹 전구체의 조성비에 따라 적외선 분광법과 X선 광전자 분광법을 이용하여 코팅 박막의 화학적 구조를 확인하였다. 또한 연필 경도 시험과 나노 압입법을 이용한 경도를 측정하여 기계적 특성에 대하여 비교하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 실험에서 사용된 zirconium (IV) n-propoxide (70% in n-propanol, ZnP)는 Alfa Aesar 제품을 사용하였고, titanium (IV) tetraisopropoxide (97%, TiP), 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (98%, TMSPM), methacrylic acid (MAA), acetylacetone (AA), 그리고 2-oxoglutaric Acid (OGA) 는 모두 Aldrich 제품을 사용하였다. MAA는 중합 방지제(hydroquinone)를 제거하기 위하여 중합 방지제 제거 칼럼 (Aldrich)을 통과 시킨 후 사용하였다. 그 밖의 시약 및 용매는 Aldrich, TCI, 그리고 대정화학에서 구매하여 정제 없이 그대로 사용하였다. 증류수 (Di-water) 는 Milli-Q plus 정제 시스템으로 얻어진 18M Ω·cm의 초순수 증류수를 사용하였다.

### 2.2. ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Organosilane 복합체 코팅 용액 제조

ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Organosilane 하이브리드 복합체의 최적의 기계적 특성을 위해 다양한 전구체 비율의 코팅 용액을 제조하였다. 먼저 다양한 비율의 ZnP와 TiP를 isopropyl alcohol (IPA)과 혼합하였다 (solution 1). 이 용액을 상온에서 교반하면서 TMSPM과 MAA의 혼합물 (solution 2)을 첨가하였다. 10 분 동안 상온에서 지속적으로 교반한 후에 AA와 증류수의 혼합물(solution 3)을 위 반응 용액에 천천히 첨가하였다. 마지막으로 약 10분 동안 교반한 후 광 개시제 2-oxoglutaric acid를 첨가하여 다 녹을 때까지 교반하였다.

### 2.3. ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Organosilane 복합체 코팅 필름 제조

스핀 코팅법을 이용하여 하이브리드 복합체 코팅 용액을 O<sub>2</sub> 플라즈마로 전처리된 폴리 카보네이트 기판 위에 1000 rpm에서 30초간 코팅하였다. 용매를 제거하기 위해 코팅된 폴리 카보네이트 기판을 110°C의 온도에서 약 30분간 열처리 후 UV경화기에서 1시간 경화시켰다. 마지막으로 열경화를 위하여 전기로에서 120°C의 온도에서 2 시간 동안 공기 중에서 열처리하여 ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Organosilane 복합체로 이루어진 코팅 박막을 제조하였다.

### 2.4. ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Organosilane 복합체 코팅 필름의 특성 분석

ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Organosilane 하이브리드 복합체로 이루어진 코팅 박막의 특성을 구조 분석하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광기 (FT-IR; Nicolet iS10, Scinco)와 x선 광전자 분광기 (XPS; Thermo Scientific)을 이용하였고, 광학 특성 분석을 위해 자외선-가시광선 분광기 (UV-vis spectrometer; Neosys-2000, Scinco)를 이용하였다. 연필 경도 시험은 Mitsubishi UNI 제품의 4H-9H 연필을 사용하여 45 각도에서 일정한 하중에서 밀면서 측정하였다. 나노 압입법에 의한 압입 하중 및 경도는 나노 인텐터 (NanoTest NTX, Micro Materials)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Zr 전구체와 Ti 전구체의 비율에 따른 코팅 박막의 물리적 특성

ZnP (Zr 전구체), TiP (Ti 전구체), 그리고 TMSPM (Si 전구체)을 전구체로 저온 공정의 졸-겔 법을 이용하여 폴리 카보네이트 기판 위에 코팅 박막을 제조하였다. ZnP와 TiP의 점도를 낮추기 위해서 IPA를 첨가하여 교반한 후, 이 용액에 TMSPM과 킬레이트 결합을 이루며 광경화 반응을 할 수 있도록 MAA를 첨가하였다. 그리고 AA와 Di-water를 촉매로 첨가하여 10분 동안 교반한 후 OGA 광개시제를 첨가하여 코팅 용액을 제조하였다. (Fig. 1)

이 혼합 코팅 용액을 광경화와 열처리를 통하여 코팅 박막을 제조하였다. Table 1, 2는 본 연구에서 사용된 코팅 용액의 구성비이며 기계적 특성을 비교하기 위하여 전구체 (ZnP, TiP, TMSPM)의 비율을 다양하게 변화시켰으며 먼저 Zr 전구체와 Ti 전구체의 비율을 변화시켜 최적의 조성비를 결정하였다. 코팅 박막의 경도를 측정한 결과 Zr 전구체와 Ti 전구체의 조성비가 2:4일 때 경도가 가장 우수한 것으로 나타났고 Zr 전구체의 비율이 더 증가할수록 경도는 감소하는 경향을 보였다.(Table 3) 이것은 Zr<sup>4+</sup>이온의 크기(0.72 Å)가 Ti<sup>4+</sup>이온(0.61 Å)보다 약 18 % 크기 때문에 Zr-O 거리가 Ti-O 거리보다 멀어져 결정구조에 영향을 주어 경도가 낮아진 것으로 예상된다. 따라서 ZTS-2 (ZnP:TiP=2:4)을 기본 조성으로 Si 전구체의 비율을 변화시켜 저

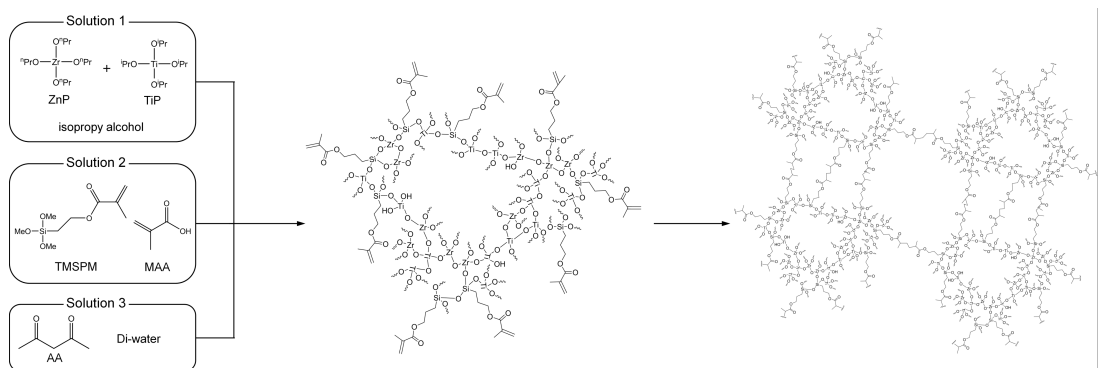


Fig. 1. Schematic route for synthesis of ZTS hybrid composites via low temperature sol-gel process.

Table 1. Composition of the coating solution with various molar ratios of Zr and Ti precursors

Sample	Solution 1 (molar ratio)			Solution 2 (molar ratio)		Solution 3 (molar ratio)		Photoinitiator (wt%)
	ZnP	TiP	IPA	TMSPM	MAA	AA	Di-water	OGA
ZTS-1	1	5	60	6	3	1.5	1.5	2
ZTS-2	2	4						
ZTS-3	3	3						
ZTS-4	4	2						
ZTS-5	5	1						

Table 2. Composition of the coating solution with various molar ratios of Si precursors

Sample	Solution 1 (molar ratio)			Solution 2 (molar ratio)		Solution 3 (molar ratio)		Photoinitiator (wt%)
	ZnP	TiP	IPA	TMSPM	MAA	AA	Di-water	OGA
ZTS-2-0.2	1 (0.33:0.66)		10	0.2	0.1	0.05	0.05	2
ZTS-2-0.5				0.5	0.25	0.13	0.13	
ZTS-2-1				1	0.5	0.25	0.25	
ZTS-2-3				3	1.5	0.75	0.75	
ZTS-2-4				4	2.0	1.0	1.0	
ZTS-2-7				7	3.5	1.75	1.75	

은 졸-겔 법을 이용하여 형성된 코팅 박막의 물리적 특성을 확인하였다.

이 혼합 코팅 용액을 광경화와 열처리를 통하여 코팅 박막을 제조하였다. Table 1, 2는 본 연구에서 사용된 코팅 용액의 구성비이며 기계적 특성을 비교하기 위하여 전구체 (ZnP, TiP, TMSPM)의 비율을 다양하게 변화시켰으며 먼저

Zr 전구체와 Ti 전구체의 비율을 변화시켜 최적의 조성비를 결정하였다. 코팅 박막의 경도를 측정된 결과 Zr 전구체와 Ti 전구체의 조성비가 2:4일 때 경도가 가장 우수한 것으로 나타났고 Zr 전구체의 비율이 더 증가할수록 경도는 감소하는 경향을 보였다.(Table 3) 이것은 Zr<sup>4+</sup>이온의 크기(0.72 Å)가 Ti<sup>4+</sup>이온(0.61 Å)보다 약 18 %

크기 때문에 Zr-O 거리가 Ti-O 거리보다 멀어져 결정구조에 영향을 주어 경도가 낮아진 것으로 예상된다. 따라서 ZTS-2 (ZnP:TiP=2:4)을 기본 조성으로 Si 전구체의 비율을 변화시켜 저온 졸-겔 법을 이용하여 형성된 코팅 박막의 물리적 특성을 확인하였다.

### 3.2. ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Organosilane 복합체 코팅 필름의 구조적 특성

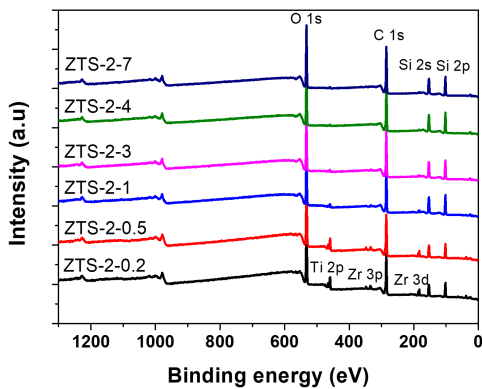


Fig. 2. XPS spectra of hybrid coating agents with various molar ratios of precursors.

ZZTS 샘플의 전구체 비율에 따라 저온 졸-겔 법을 이용하여 제조된 코팅 박막의 구조적 특성을 확인하기 위해 코팅 박막의 x-선 광전자 분석(XPS)과 적외선 흡광분석(FT-IR)을 하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 XPS 그래프를 보면 Si 전구체의 비율이 증가할수록 Si 2p (102 eV), Si 2s (153 eV), 그리고 C 1s (285 eV)의 결합에너지에 해당하는 신호 세기가 증가하였고, Zr 3d (183 eV), Zr 3p (334, 348 eV), Ti 2p (459 eV)의 결합에너지에 해당하는 신호 세기가 감소함을 확인할 수 있었다. 이것은 Si 전구체가 증가함에 따라 형성된 박막의 C 원소와 Si 원소의 비율이 상대적으로 증가함을 나타내고 Zr 원소와 Ti 원소의 비율이 감소함을 보여주고 있다.

Fig. 3의 FT-IR 그래프에서 볼 수 있듯이 Si 전구체의 비율이 증가할수록 C-H (3000-2800 cm<sup>-1</sup>)과 C=O (1715 cm<sup>-1</sup>), Si-O-C (1100cm<sup>-1</sup>), Si-O-Ti(750 cm<sup>-1</sup>), 그리고 Si-O-Si (470 cm<sup>-1</sup>)피크가 증가하는 반면, Zr-O-C (1530 cm<sup>-1</sup>; bending)과 Zr-OH (1360 cm<sup>-1</sup>), 그리고 Ti-O-Zr (660 cm<sup>-1</sup>)피크

는 감소하였다.[18, 19] 또한 코팅 박막 내에서 상대적으로 Si-O-Si 결합과 Si-O-Ti 결합이 증가하면서 Zr-O-C 결합과 Ti-O-Zr 결합이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 Si 전구체가 증가함에 따라 알킬 그룹과 카르보닐 그룹이 증가하는 것은 ZrO<sub>2</sub>과 TiO<sub>2</sub>와 효과적으로 MAA와 함께 킬레이트 결합을 형성하고 있음을 보여주고 있다.

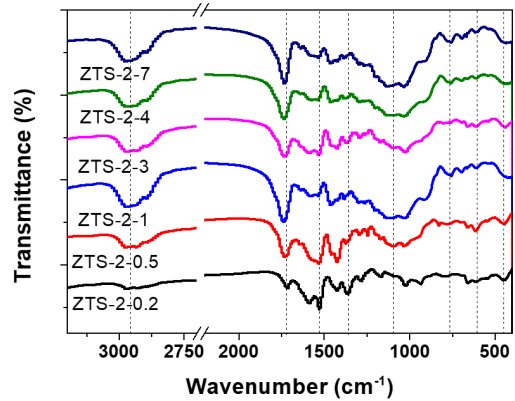


Fig. 3. FT-IR spectra of hybrid coating agents with various molar ratios of precursors.

### 3.3. ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Organosilane 복합체 코팅 필름의 광학 특성

ZTS 샘플의 전구체 비율에 따른 하이브리드 복합체의 코팅 박막의 광학 특성을 알아보기 위해 폴리 카보네이트 기판위에 코팅된 박막들을 자외선 분광 분석을 하였다. Fig. 4는 Si 전구체의 비율에 따른 코팅 박막의 투과도 그래프이다. ZTS-2-0.2의 경우 400-550 nm 영역에서 92-96%의 투과도가 측정되었고 ZTS-2-0.2을 제외한 다른 모든 샘플들은 350 nm 이상의 모든 가시광선 영역에서 97.5 %이상의 투과도가 측정되었다. Si 전구체의 함유량이 Zr 전구체와 Ti의 전구체의 함유량에 비해 낮은 ZTS-2-0.2의 경우 다른 코팅 박막들에 비해 400-550nm의 영역에서의 투과도가 상대적으로 낮게 측정되었다. 이것은 Si 전구체의 함량이 낮아 광경화가 효과적으로 이루어지지 못하고 Zr 전구체가 남아 있어 Zr 전구체의 흡광 피크에 의해 비교적 낮은 투과도를 가진 것으로 예상된다. Fig. 4의 사진 이미지에서도 볼 수 있듯이 코팅 박막이 매우 투명함을 확인할 수 있다.

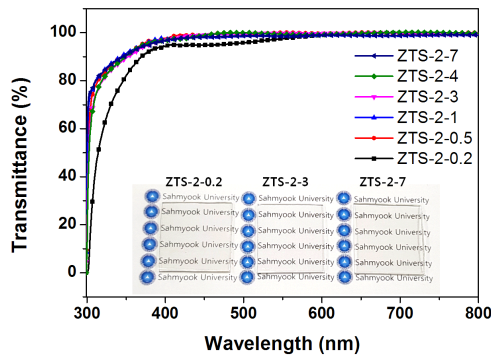


Fig. 4. UV-vis transmittance spectra of hybrid coating films with various molar ratios of precursors. (Inset: photo images of transparent hybrid coating films)

### 3.3. $ZrO_2/TiO_2$ /Organosilane 복합체 코팅 필름의 기계적 특성

ZTS 샘플의 전구체 비율에 따른 하이브리드 코팅 박막의 기계적 특성을 확인하기 위해 연필 경도 시험과 나노 압입 시험을 통하여 경도를 측정하였다. 코팅 박막의 경도는 Table 3에 정리되어 있다. 모든 ZTS 샘플의 연필 경도는 9H 이상으로 얻어졌다. 앞서 언급하였듯이 Zr 전구체와 Ti 전구체의 몰 비율에 따른 코팅 박막의 나노 압입법에 통한 경도를 측정한 결과 ZTS-2의 경도가 1.14 GPa로 가장 높은 경도를 나타냈고 Zr 전구체의 비율이 증가할수록 경도가 점차 낮

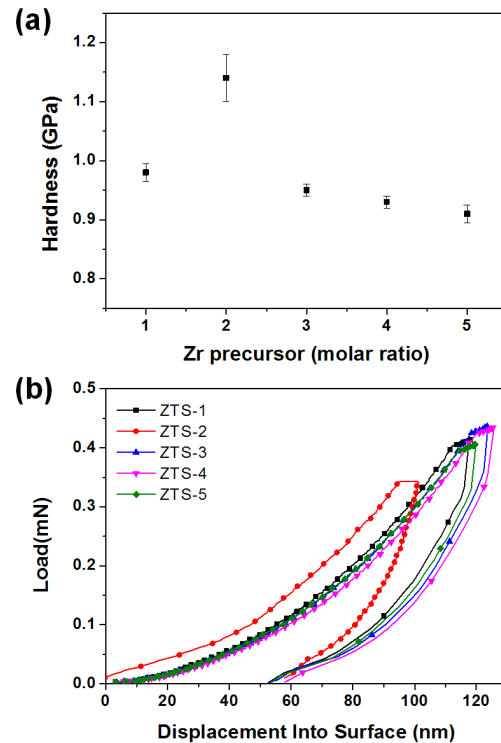


Fig. 5. (a) Hardness and (b) Load of 100 nm depth of hybrid coating films with various molar ratios of Zr and Ti precursors.

Table 3. Mechanical properties of the hybrid coating film with various molar ratios

Sample	Pencil hardness test	Nano-indentation test	
		Hardness [GPa]	Load [mN] with 100 nm depth
ZTS-1	> 9H	$0.98 \pm 0.02$	0.31
ZTS-2	> 9H	$1.14 \pm 0.04$	0.37
ZTS-3	> 9H	$0.96 \pm 0.01$	0.29
ZTS-4	> 9H	$0.93 \pm 0.03$	0.29
ZTS-5	> 9H	$0.91 \pm 0.02$	0.28
ZTS-2-0.2	> 9H	$0.86 \pm 0.03$	0.27
ZTS-2-0.5	> 9H	$0.93 \pm 0.03$	0.31
ZTS-2-1	> 9H	$1.14 \pm 0.04$	0.37
ZTS-2-3	> 9H	$1.08 \pm 0.04$	0.32
ZTS-2-4	> 9H	$0.78 \pm 0.01$	0.23
ZTS-2-7	> 9H	$0.53 \pm 0.03$	0.16

아지는 것을 확인하였다. 또한 100 nm의 압입 깊이에 대한 하중을 측정한 결과 Hardness와 비슷한 경향으로 ZTS-2가 가장 큰 Load값 (0.37 mN)을 보였고 Zr 전구체의 비율이 증가할수록 점차 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. (Fig. 5)

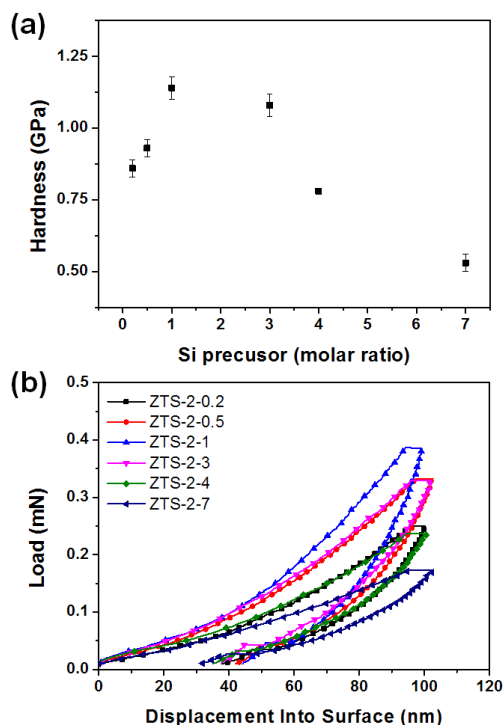


Fig. 6. (a) Hardness and (b) Load of 100 nm depth of hybrid coating films with various molar ratios of Si precursors.

Si 전구체의 몰 비율에 따른 코팅 박막의 경도는 Si 전구체의 비율이 증가하다가 ZTS-2-1에서 1.14 GPa의 최대 경도가 측정된 후 Si 전구체의 몰 비율이 증가할수록 경도는 감소되었다. 또한 100 nm의 압입 깊이에 대한 하중 (Load)을 측정한 결과 경도와 비슷한 경향을 보였으며 ZTS-2-1의 압입 하중이 가장 높은 값 (0.37 mN)을 보였다.(Fig. 6) 낮은 조성비의 Si 전구체를 포함한 코팅 박막의 경우 광경화를 일으킬 수 있는 물질의 양이 작아 낮은 경도를 보인 것으로 예상되며 과량의 Si 전구체를 포함한 코팅 박막의 경우는 오히려 ZrO<sub>2</sub>과 TiO<sub>2</sub> 함량이 낮아 경도가 낮아지는 것으로 예상할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 폴리 카보네이트의 표면 경도 향상을 위해 전구체의 몰 비율에 따른 코팅 박막의 특성을 조사하기 위해 다양한 몰 비율의 하이브리드 코팅 용액을 제조하고 광경화를 통한 저온 공정의 졸-겔 반응으로 박막을 제조하였다. 제조된 하이브리드 코팅 박막은 Zr 전구체와 Ti 전구체의 비율이 2:4인 경우 경도가 1.14 GPa로 가장 크게 측정되어, ZTS-2 (ZnP:TiP=2:4)을 기본 조성으로 Si 전구체의 비율을 변화시켜 같은 방법으로 광경화를 통한 저온 공정의 졸-겔 반응을 이용하여 박막을 제조하였다. XPS로 분석한 결과 Si 전구체의 함유량이 증가함에 따라 코팅 박막의 Zr 원소와 Ti 원소의 함유량이 감소하였고, Si 전구체의 작용기에 의한 C 원소와 Si 원소의 함유량이 증가됨을 확인할 수 있었다. 그리고 FT-IR 분석 결과 Si 전구체 증가에 따라 Si-O-Si 결합과 Si-O-Ti 결합이 증가하면서 Zr-O-C 결합과 Ti-O-Zr 결합이 감소하는 양상을 보였다. 이는 광반응에 의해 ZrO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub>가 MAA와 효과적으로 킬레이트 결합을 형성하고 있음을 알 수 있다. 이 박막들은 모두 97.5 % 이상의 투명도를 가지고 있음을 확인하였다. 코팅 박막의 경도는 모든 코팅 박막들에서 9H이상의 연필 경도를 나타내었고, 나노 인텐터를 통해 측정된 경도는 ZTS-2-1 샘플의 경우 1.14 GPa의 최대 경도와 100 nm 압입 깊이에 대한 0.37 mN의 하중을 보였다. 이 연구를 통해 저온 공정의 졸-겔 법을 통한 하이브리드 코팅 박막은 높은 온도에서 공정이 어려운 기판의 경도 향상에 대한 응용 연구의 중요한 선행 연구가 될 것이다.

#### 감사의 글

이 성과는 2017년도 정부 (과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2017R1C1B5014870).

#### References

1. M. Nogami, "Glass preparation of the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system by the sol-gel process from metal alkoxides", *J. Non-Cryst.*

- Solids* Vol.69, No.2, pp. 415–423, (1985).
2. T. Van Gestel, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, J. Luyten, R. Leysen, B. Van der Bruggen, G. Maes, “Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability”, *J. Membr. Sci.* Vol.207, No.1, pp. 73–89, (2002).
  3. J. B. Wachtman, W. R. Cannon, M. J. Matthewson, *Mechanical properties of ceramics*. John Wiley & Sons, (2009).
  4. V. Fiorentini, G. Gulleri, “Theoretical evaluation of zirconia and hafnia as gate oxides for Si microelectronics”, *Phys. Rev. Lett.* Vol.89, No.26, pp. 266101, (2002).
  5. H. Sato, K. Yamada, G. Pezzotti, M. Nawa, S. Ban, “Mechanical properties of dental zirconia ceramics changed with sandblasting and heat treatment”, *Dent. Mater. J.* Vol.27, No.3, pp. 408–414, (2008).
  6. J.-Y. Hwang, H.-S. Hahm, “Preparation of CuO–CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalyst by sol-gel method and its application to preferential oxidation of CO”, *J. Korean Oil Chem. Soc.* Vol.34, No.4, pp. 883–891, (2017).
  7. J. Liu, H. Yan, K. Jiang, “Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites”, *Ceram. Int.* Vol.39, No.6, pp. 6215–6221, (2013).
  8. S. C. Pillai, P. Periyat, R. George, D. E. McCormack, M. K. Seery, H. Hayden, J. Colreavy, D. Corr, S. J. Hinder, “Synthesis of high-temperature stable anatase TiO<sub>2</sub> photocatalyst”, *J. Phys. Chem. C* Vol.111, No.4, pp. 1605–1611, (2007).
  9. M. S. Lee, N. J. Jo, “Abrasion-resistance and Optical Properties of Sol-Gel Derived Organic-Inorganic Hybrid Coatings”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.* Vol.12, No.6, pp. 643–648, (2001).
  10. X. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, “Ceramic materials for thermal barrier coatings”, *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol.24, No.1, pp. 1–10, (2004).
  11. E. J. Go, S. H. Kim, “Synthesis of ITO(Indium Titanium Oxide) particle by sol-gel and investigation on light transmittance of deposited ITO thin film”, *J. Korean Oil Chem. Soc.* Vol.34, No.4, pp. 705–716, (2017).
  12. F. Takashi, M. Hiroyuki, “Electronic Properties of the Interface between Si and TiO<sub>2</sub> Deposited at Very Low Temperatures”, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.25, No.9R, pp. 1288, (1986).
  13. B. T. Luong, J.-W. Oh, J. Choi, N. Kim, “A Simple Method for Fabricating a Mach-Zehnder Type Waveguide Using Sol-Gel Derived Photopatternable Hybrid Materials for Optical Biosensors”, *J. Nanosci. Nanotechnol.* Vol.11, No.5, pp. 4546–4550, (2011).
  14. W.-S. Kim, K. B. Yoon, B.-S. Bae, “Nanopatterning of photonic crystals with a photocurable silica-titania organic-inorganic hybrid material by a UV-based nanoimprint technique”, *J. Mater. Chem.* Vol.15, No.42, pp. 4535–4539, (2005).
  15. D. Macwan, P. N. Dave, S. Chaturvedi, “A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications”, *J. Mater. Sci.* Vol.46, No.11, pp. 3669–3686, (2011).
  16. J. Gilberts, A. H. A. Tinnemans, M. P. Hogerheide, T. P. M. Koster, “UV Curable Hard Transparent Hybrid Coating Materials on Polycarbonate Prepared by the Sol-Gel Method”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* Vol.11, No.2, pp. 153–159, (1998).
  17. M. E. L. Wouters, D. P. Wolfs, M. C. van der Linde, J. H. P. Hovens and A. H. A. Tinnemans, “Transparent UV curable antistatic hybrid coatings on polycarbonate prepared by the sol-gel method”, *Prog. Org. Coat.* Vol.51, No.4, pp. 312–319, (2004).
  18. Y. Gao, Y. Masuda, K. Koumoto, “Light-Excited Superhydrophilicity of



- Amorphous TiO<sub>2</sub> Thin Films Deposited in an Aqueous Peroxotitanate Solution”, *Langmuir* Vol.20, No.8, pp. 3188-3194, (2004).
19. Y. Castro, M. Aparicio, R. Moreno, A. Durán, “Silica-Zirconia Sol-Gel Coatings Obtained by Different Synthesis Routes”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* Vol.35, No.1, pp. 41-50, (2005).