

TiO₂-SnO₂ 나노입자로 부터 고굴절 하드코팅 도막의 제조

안치용 · 김남우 · 송기창[†]

건양대학교 화학생명학과
34052 충남 논산시 대학로 121
(2015년 9월 30일 접수, 2015년 10월 22일 채택)

Preparation of Hard Coating Films with High Refractive Index from TiO₂-SnO₂ Nanoparticles

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

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 121 Daehak-ro, Nonsan, Chungnam 34052, Korea
(Received 30 September 2015; accepted 22 October 2015)

요 약

TiO₂ 나노입자의 광촉매 반응을 억제하기 위해 평균 직경 3~5 nm의 TiO₂-SnO₂ 나노입자가 titanium tetraisopropoxide (TTIP)와 tin chloride의 가수분해 반응에 의해 합성되었다. 생성된 TiO₂-SnO₂ 나노입자를 졸-겔법에 의해 3-glycidoxypyl 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 고굴절률 하드코팅 도막이 제조되었다. TiO₂-SnO₂ 나노입자로부터의 코팅 도막은 TiO₂ 나노입자로부터 얻어진 코팅 도막의 2H에 비해 증가된 3H의 연필경도를 보였다. 또한 TiO₂-SnO₂ 나노입자로부터의 코팅 도막의 굴절률은 Sn/Ti 몰 비가 0에서 0.5로 증가함에 따라 633 nm 파장에서 1.543으로부터 1.623으로 향상되었다.

Abstract – TiO₂-SnO₂ nanoparticles with an average diameter of 3~5 nm were synthesized by hydrolysis of titanium tetraisopropoxide (TTIP) and tin chloride to depress the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles. Organic-inorganic hybrid coating solutions were prepared by reacting the TiO₂-SnO₂ nanoparticles with 3-glycidoxypyl 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 from TiO₂-SnO₂ nanoparticles showed an improved pencil hardness of 3H compared to 2H of the coating films from TiO₂ nanoparticles. Besides, the refractive index of the coating films from TiO₂-SnO₂ nanoparticles enhanced from 1.543 to 1.623 at 633 nm as the Sn/Ti molar ratio increased from 0 to 0.5.

Key words: Organic-Inorganic Hybrid Coating Solutions, Hard Coating Films, TiO₂-SnO₂ Nanoparticles, 3-Glycidoxypyl Trimethoxysilane, High Refractive Index, Sol-Gel Method

1. 서 론

최근에 광도파로[1], 평판 패널 디스플레이(flat panel display)용 반사방지막[2] 및 플라스틱 안경렌즈[3] 등의 분야에서 고굴절률을 갖는 코팅 도막의 필요성이 증가하고 있다. 이때 코팅 도막의 굴절률을 조절하기 위한 필러(filler)로서 금속산화물 나노입자가 많이 사용되고 있다. 금속산화물 나노입자 중에서 이산화티탄(TiO₂)은 결정형에 따라 아나타제(굴절률 2.5)와 루타일(굴절률 2.7)로 나뉘어지는데, 이는 금속산화물 중에서 굴절률이 가장 높은 것으로 알려

져 있다[4].

일반적으로 이산화티탄을 각종 코팅 막으로 적용하기 위해선 증착과 같은 건식 코팅법과 코팅 액을 제조하여 코팅하는 습식 코팅법이 사용된다. 그 중 코팅 액은 분산 용매에 이산화티탄 나노입자를 균일하게 분산시킨 용액과 실란커플링제와 같은 바인더의 혼합물 형태로 제조하게 된다. 이때 코팅 액의 조성 중 분산 용매는 디웨팅(dewetting), 레벨링(leveling), 내마모성 등의 코팅 도막의 물성에 큰 영향을 준다. 또한 안전한 분산성을 갖는 이산화티탄 코팅 액은 주로 졸-겔법을 통해 제조되며 분산 용매로는 물 또는 메탄올, 에탄올 등의 저급알코올이 사용된다[5].

고굴절률을 나타내는 필러로서는 이산화티탄 나노입자가 가장 일반적이나 이산화티탄 나노입자와 실리콘계 바인더를 함유하는 코팅 액을 도포하고 경화시킴으로써 얻어지는 코팅 도막은 내후성이 좋지 못하며, 코팅 도막과 기재 사이의 밀착성이 저하되고, 코팅 도

[†]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.

막 중의 매개물 성분이 분해되기 때문에 코팅 도막의 품질이 저하된다. 이러한 바람직하지 못한 현상이 일어나는 이유는 이산화티탄 나노입자가 230~320 nm 파장의 자외선을 흡수하여 활성화되기 때문이다[6]. 따라서 이산화티탄과 ZrO₂(굴절률 2.2), SnO₂(굴절률 2.0), Ce₂O₃(굴절률 2.2), BaTiO₃(굴절률 2.4) 또는 Y₂O₃(굴절률 1.92)와 같은 굴절률이 높은 금속산화물을 화학적으로 결합한 복합 산화물 나노입자를 사용하면 이산화티탄 나노입자의 광활성 현상을 방지할 수 있고, 이산화티탄 코팅 도막의 내후성을 개선시킬 수 있다.

Nakayama 등은[7] 아나타제 구조의 TiO₂ 코아 나노입자를 합성한 후 그 위에 비정질 형태의 ZrO₂ 층을 입힌 3~6 nm 크기의 TiO₂-ZrO₂ 나노입자를 합성하여 TiO₂ 나노입자의 광활성을 억제하였다. 그 후 TiO₂-ZrO₂ 나노입자의 표면을 아크릴산으로 표면개질한 후 우레탄 아크릴레이트와 같은 유기물과 혼합하고 광경화시켜 코팅 도막을 형성하였다. 형성된 코팅 도막은 나노입자의 함량에 따라 1.54~1.65의 굴절률을 보이며 가시광선 투과율이 높다고 보고하였다.

SnO₂는 n-형 반도체 산화물로서, 가시광선 영역에서의 고투과율을 보이며 다른 투명전도성 산화물에 비해 저항이 낮으며, 높은 화학적 및 열안정성을 보이는 독특한 특성으로 인해 열차단 코팅제, 광촉매, OLED 및 가스 센서 등의 용도로 각광을 받고 있다[8]. SnO₂는 광학 소재로서도 굴절률이 2.0으로 고굴절률을 나타내므로, TiO₂와 결합하여 사용하면 TiO₂ 나노입자의 광활성 현상을 방지할 수 있으며 TiO₂ 코팅 도막의 내후성을 개선시킬 수 있다고 판단된다. 그러나 TiO₂-SnO₂ 나노입자를 사용하여 고굴절률을 나타내는 하드코팅 도막을 제조한 연구는 지금까지 보고되지 않았다.

본 연구에서는 TiO₂ 나노입자의 광활성 현상을 방지하기 위해 TiO₂ 나노입자의 표면을 이산화주석(SnO₂)으로 피복하여 TiO₂-SnO₂ 나노입자를 제조하였다. 그 후 TiO₂-SnO₂ 나노입자와 실란커플링제인 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane을 반응시켜 하드코팅제를 제조하였다. TiO₂-SnO₂ 나노입자의 합성 과정 중 Sn/Ti 몰 비 및 반응온도 등의 합성 변수가 코팅 도막의 연필경도, 부착력, 투과율 및 굴절률 등의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 원료

본 연구에서는 TiO₂-SnO₂ 나노입자의 제조를 위한 출발물질로서 titanium tetraisopropoxide(TTIP, Ti(OCH(CH₃)₂)₄, Aldrich Chemicals)와 tin chloride(TC, SnCl₄·5H₂O, Aldrich Chemicals)를 사용하였고 나노입자를 분산시키기 위한 용매와 해교제로서 각각 에탄올(EtOH, C₂H₅OH, 99.9%, Samchun Chemicals)과 질산(HNO₃, 60%, Samchun Chemicals)을 사용하였다. 또한 실란커플링제로는 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane(GPTMS, Aldrich Chemicals)을

사용하였다. 사용된 시약들은 정제 및 약품처리 과정 없이 그대로 사용하였다.

2-2. 실험방법

상온에서 TTIP 0.10 mole과 Table 1과 같이 몰수가 조절된 염화주석(TC) 및 질산을 혼합하여 10 min 동안 반응시킨 후 TTIP와 증류수의 몰 비를 1:100으로 고정된 증류수를 첨가하고 60~80 °C로 반응온도를 변화시키고 각각 6 hr 동안 반응시켜 TiO₂-SnO₂ 나노입자가 생성된 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 회전농축기(Rota-evaporator, CCA-1111, EYELA)를 사용해 물을 증발시켜 TiO₂-SnO₂ 나노입자를 수거한 후 여기에 적당량의 에탄올을 가해 TiO₂-SnO₂ 졸을 제조하였다. 이렇게 제조된 TiO₂-SnO₂ 졸에 실란커플링제인 GPTMS를 첨가하여 안정한 상태의 용액이 될 때까지 1 hr 동안 반응시켜 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. Table 1은 Fig. 1에 나타난 이산화주석 첨가량을 달리하여 제조된 하드코팅 액의 조성을 나타내고 있으며, Table 2는 Table 1의 T2S1 시료의 제조 과정 중 질산 첨가량을 변화시켜 얻어진 하드코팅 액의 조성을 나타내고 있다.

2-3. 코팅 용액 및 도막의 물성 측정

2-3-1. 입도 분석

Light scattering을 이용한 입도분석기(Zetasizer, Nano-S90, Malvern)

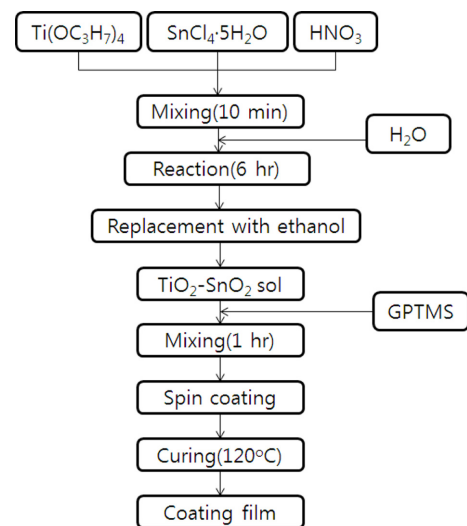


Fig. 1. Flow chart for preparation of Properties of TiO₂-SnO₂ hard coating films.

Table 1. Recipe for the TiO₂-SnO₂ coating solutions prepared with different content of SnCl₄·5H₂O(TC).

Sample No.	TTIP (mole)	TC (mole)	HNO ₃ (mole)	H ₂ O (mole)	GPTMS (mole)
T1S1	0.10	0.10	0	10	0.04
T2S1	0.10	0.05	0	10	0.04
T3S1	0.10	0.033	0	10	0.04
T4S1	0.10	0.025	0	10	0.04
T10S1	0.10	0.01	0	10	0.04
Titania	0.10	0	0.05	10	0.04

Table 2. Recipe for the $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ coating solutions (T2S1) prepared with different content of HNO_3

Sample No.	TTIP (mole)	TC (mole)	HNO_3 (mole)	H_2O (mole)	GPTMS (mole)
HN00	0.10	0.05	0	10	0.04
HN02	0.10	0.05	0.02	10	0.04
Titania	0.10	0.00	0.05	10	0.04

를 이용하여 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 졸의 입도를 측정하였다.

2-3-2. XRD 분석

$\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 졸의 결정구조 분석을 위해 졸을 120°C 에서 건조하여 분말로 만든 후 이것을 XRD(MiniFlex 600, Rigaku)를 사용하여 결정구조를 측정하였다.

2-3-3. 고형물 함량

제조된 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 졸 내의 고형물 함량을 측정하기 위해 105°C 에서 적외선 흡윤계(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 11×11 로 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°C 에서 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 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 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. $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 나노입자의 입도 및 XRD 구조

Fig. 2는 Table 1의 T2S1 조성을 60°C 에서 6 hr 동안 합성하여 얻어진 졸 내의 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 나노입자의 TEM 분석 결과이다. $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 나노입자를 합성한 직후 상태의 TEM 이미지로 크기 3~5 nm 크기의 구형의 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 일차입자들이 심하게 응집되어 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 Table 1과 같이 이산화주석 전구체인 염화주석(TC) 첨가량을 달리하여 60°C 에서 제조된 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 졸 내의 일차입자들이

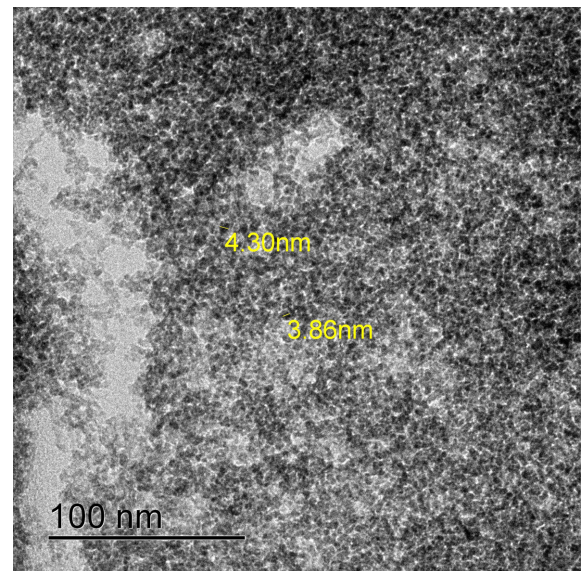


Fig. 2. TEM image of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ nanoparticles prepared at 60°C .

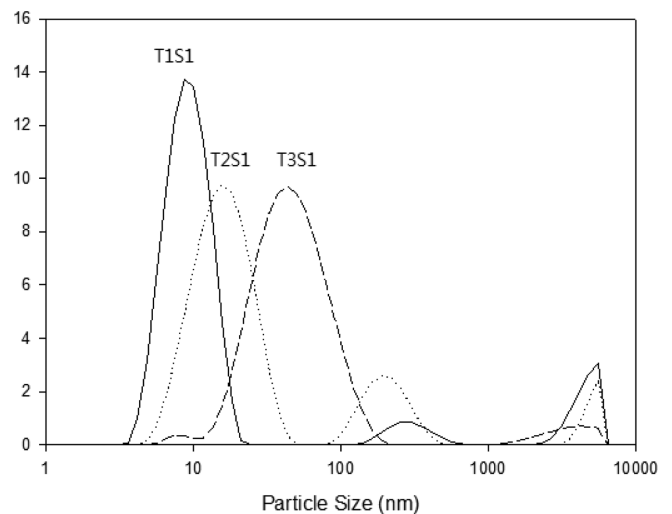


Fig. 3. Particle size distributions of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ sols prepared with different $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ content at 60°C .

응집되어 형성된 이차입자들의 입도분석 결과를 나타내고 있다. 입도분석 결과, 염화주석 첨가량을 달리하여 제조된 T3S1, T2S1, T1S1 졸의 이차입자들의 평균 입경은 각각 41.7 nm, 20.6 nm, 12.6 nm로 염화주석 첨가량이 많아질수록 평균 입경이 작아지는 경향을 나타냈다. 이것은 염화주석 중에 함유되어 있는 Cl⁻ 이온이 입자 사이의 정전기적인 반발력을 발생시키므로 염화주석 첨가량이 많아질수록 평균입경이 작아진다고 판단된다.

Fig. 4는 Table 1과 같이 이산화주석 전구체인 염화주석(TC) 첨가량을 달리하여 70 °C에서 제조된 TiO₂-SnO₂ 복합 산화물 졸의 입도분석 결과를 나타내고 있다. 입도분석 결과, Sn/Ti 몰 비를 0.10, 0.25, 0.33, 0.50으로 달리하여 제조된 T10S1, T4S1, T3S1, T2S1 졸의 평균 입경은 각각 173.6 nm, 131.1 nm, 98.4 nm, 38.8 nm로 염화주석 첨가량이 많아질수록 평균 입경이 작아지는 경향을 나타냈다.

Fig. 5는 Table 1과 같이 이산화주석 전구체인 염화주석(TC) 첨가량을 달리하여 80 °C에서 제조된 TiO₂-SnO₂ 복합 산화물 졸의 입도분석 결과를 나타내고 있다. 염화주석 첨가량을 달리하여 제조된 T4S1, T2S1, T1S1 졸의 평균 입경은 각각 172.0 nm, 73.0 nm, 20.0

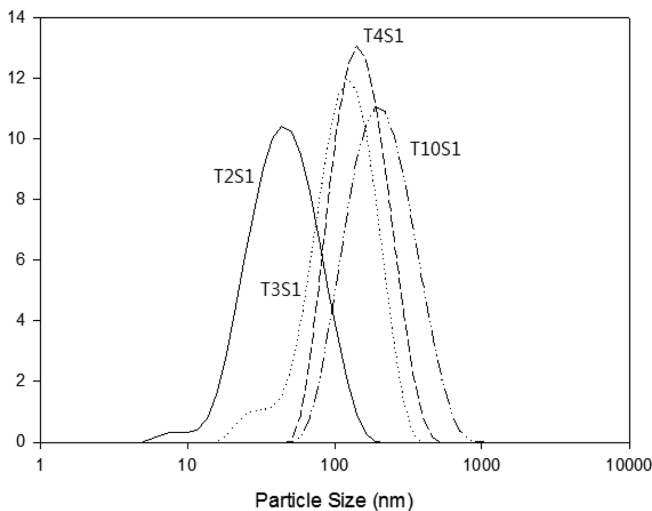


Fig. 4. Particle size distributions of TiO₂-SnO₂ sols prepared with different SnCl₄·5H₂O content at 70 °C.

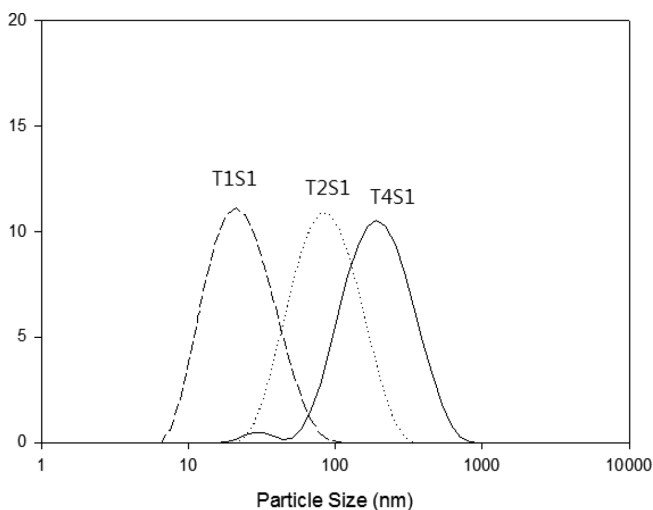


Fig. 5. Particle size distributions of TiO₂-SnO₂ sols prepared with different SnCl₄·5H₂O content at 80 °C.

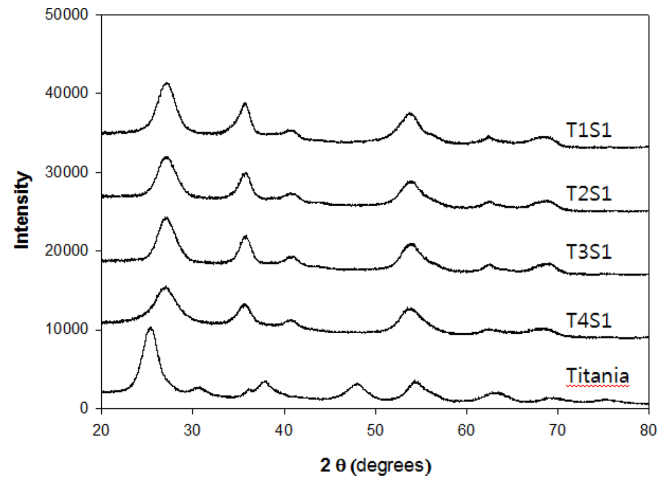


Fig. 6. XRD patterns of TiO₂-SnO₂ sols prepared with different SnCl₄·5H₂O content at 60 °C.

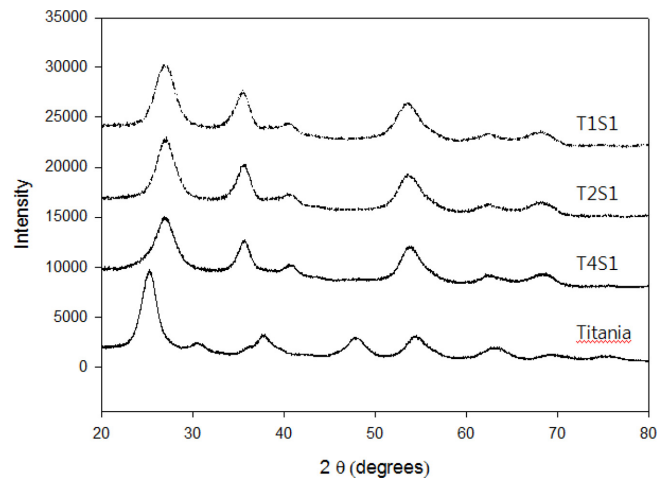


Fig. 7. XRD patterns of TiO₂-SnO₂ sols prepared with different SnCl₄·5H₂O content at 80 °C.

nm로 염화주석 첨가량이 많아질수록 평균 입경이 작아지는 경향을 나타냈다. 이것은 Fig. 3과 4의 각각 60 °C와 70 °C에서 제조된 졸과 같은 경향을 나타내며, 같은 조성인 경우에는 반응 온도가 높을수록 졸의 평균 입경이 커짐을 알 수 있었다.

또한 염화주석 첨가량을 달리하여 60 °C와 80 °C에서 제조된 TiO₂-SnO₂ 졸을 코팅 도막의 열 경화 온도인 120 °C에서 건조하여 분말로 만든 후 XRD를 이용하여 결정성을 분석한 결과를 각각 Fig. 6과 Fig. 7로 나타내었다. 순수한 Titania 분말은 2θ=25.3°에서 강한 회절 피크를 나타내는 아나타제 구조임을 확인할 수 있었다 [10]. 그러나 염화주석이 첨가됨에 따라 Fig. 6과 Fig. 7에 나타난 것과 같이 2θ=25.3°에서의 아나타제의 강한 회절 피크가 사라지고 2θ=26°, 37°, 53°에서 각각 (110), (200), (211) 결정면을 나타내는 SnO₂ 결정이 발달하므로 아나타제의 광활성이 크게 억제됨을 확인할 수 있었다 [11].

3-2. 코팅 도막의 굴절률

Fig. 8은 60 °C에서 염화주석(TC) 첨가량을 달리하여 제조된 TiO₂-SnO₂ 졸로부터 얻어진 하드코팅 도막의 굴절률을 엘립소미터(ellipsometer)를 사용해 분석한 결과이다. Table 3에서 알 수 있듯이

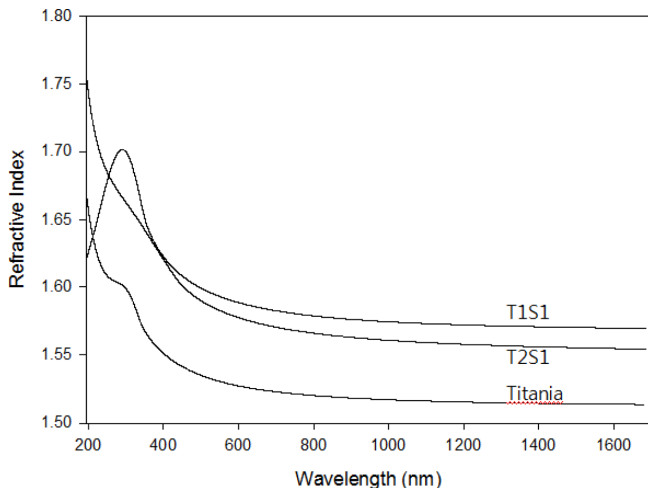


Fig. 8. Refractive indexes of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ sols prepared with different $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ content at 60°C .

633 nm 파장에서 순수한 Titania 도막은 1.527의 굴절률을 나타내었으나 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 나노입자로부터 얻어진 T2S1, T1S1 도막은 각각 1.574, 1.586으로 염화주석 첨가량이 많아질수록 굴절률이 높아짐을 알 수 있었다. 이와 같이 염화주석 첨가량이 많아질수록 고굴절률을 나타내는 현상은 Table 3에서 알 수 있듯이 순수한 Titania 졸의 고형분은 4.0%였으나 염화주석 첨가량이 많아질수록 용액의 고형분이 T2S1의 42.0%, T1S1의 50.4%로 크게 증가하므로 도막의 굴절률이 향상되기 때문으로 사료된다.

Fig. 9는 Table 2와 같이 70°C 에서 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 졸(T2S1)의 합성 시 질산의 첨가량 변화가 하드코팅 도막의 굴절률에 미치는 영향을 ellipsometer를 사용해 분석한 결과이다. 70°C 에서 합성된 순수한 Titania 시료는 633 nm 파장에서 1.543의 굴절률을 보여 60°C 에서 합성된 순수한 Titania 시료의 굴절률 1.527 보다 높은 굴절률을 보였다. 또한 Table 4에서 알 수 있듯이 질산이 첨가되지 않은 HN00 시료는 1.623의 고굴절률을 나타내었으나, 질산이 첨가된 HN02 시료는 1.581의 낮은 굴절률을 나타내었다. 이상의 결과로부터 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 졸의 합성 시 질산이 첨가되면 코팅 도막의 굴절률이 낮아지는 것을 알 수 있었다.

3-3. 코팅 도막의 연필경도, 부착력, 투과율

Table 3은 염화주석의 첨가량 변화가 60°C 에서 제조된 $\text{TiO}_2\text{-}$

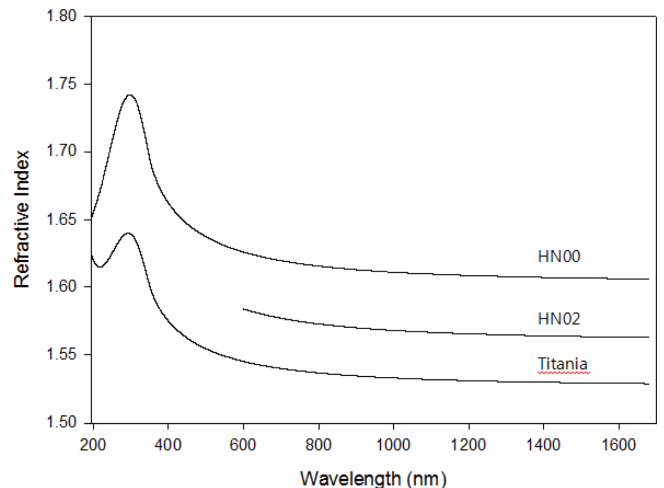


Fig. 9. Refractive indexes of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ coating films (T2S1) prepared with different HNO_3 content at 70°C .

SnO_2 졸 및 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 나타내고 있다. 염화주석 첨가량 변화에도 불구하고 모든 졸은 흰색의 불투명한 용액을 보여주었다. 그러나 염화주석 첨가량이 증가하면서 졸 내의 고형분 함량은 순수한 Titania의 4.0%에서 T2S1의 42.0%, T1S1의 50.4%로 크게 증가하였다. 또한 코팅도막의 연필경도는 순수한 Titania의 2H의 강도에서 염화주석이 첨가됨에 따라 3H로 향상되었으나 염화주석 함량 증가에 따른 연필경도 증가 현상은 발견되지 않았다. 도막의 부착력은 모든 시료가 5B로 우수하였다.

Table 4는 질산의 첨가량 변화가 70°C 에서 제조된 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 졸(T2S1) 및 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 나타낸 도표이다. $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 졸 합성 시 첨가되는 질산은 형성된 나노입자 사이에 정전기적인 반발력을 줘 안정된 졸을 만드는 역할을 하므로 중요한 반응변수이다. 질산의 첨가량 변화에도 불구하고 용액의 고형분 함량은 40.0~42.0%를 보여 질산의 첨가량 변화는 용액의 고형분 함량에 큰 영향을 주지 못했다. 또한 코팅도막의 연필경도는 순수한 Titania의 2H의 강도에서 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 졸로부터 얻어진 시료는 3H로 향상되었으나 질산 함량 변화가 연필경도에 미치는 영향은 관찰되지 않았다. 도막의 부착력은 모든 시료가 5B로 우수하였다.

Fig. 10은 염화주석 첨가량을 달리하여 60°C 에서 제조된 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 하드코팅 도막의 투과율 분석 결과이다. PC 기재와 순수한

Table 3. Properties of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ coating films prepared with different content of $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 60°C

Sample No.	State of coating solutions	Solid content (%)	Pencil hardness	Adhesion	Refractive index (633 nm)
T1S1	Opaque and unstable sol	50.4	3H	5B	1.586
T2S1	Opaque and unstable sol	42.0	3H	5B	1.574
T3S1	Opaque and unstable sol	34.6	3H	5B	-
T4S1	Opaque and unstable sol	19.2	3H	5B	-
Titania	Transparent and stable sol	4.0	2H	5B	1.527

Table 4. Properties of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ coating films (T2S1) prepared with different content of HNO_3 at 70°C

Sample No.	State of coating solutions	Solid content (%)	Pencil hardness	Adhesion	Refractive index (633 nm)
HN00	Opaque and unstable sol	40.0	2H	5B	1.623
HN02	Opaque and unstable sol	42.0	2H	5B	1.581
Titania	Transparent and stable sol	4.0	H	5B	1.543

4. 결 론

출발물질인 TTIP와 염화주석 및 질산을 혼합한 후 증류수를 첨가하고 60 °C로 승온 시켜 6 hr 동안 반응시켜 3~5 nm 크기의 구형의 일차입자들로 구성된 TiO₂-SnO₂ 나노입자를 제조하였다. 회전농축기를 사용해 용액 중의 물을 증발시키고 일정량의 에탄올로 용매를 치환시켜 TiO₂-SnO₂ 졸을 제조하였다. 이 졸에 실란커플링제인 GPTMS를 첨가하여 고굴절 하드코팅 용액을 제조하였다. 하드코팅 용액을 기재인 PC 시트 위에 스핀 코팅시키고, 열경화 시켜 하드코팅 도막을 제조하였다. 이 과정 중 여러 반응변수가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 염화주석 첨가량을 달리하여 제조된 TiO₂-SnO₂ 졸은 졸 내의 Sn/Ti 몰 비가 0.33, 0.50, 1.0으로 증가함에 따라 이차입자의 평균 입경은 각각 41.7 nm, 20.6 nm, 12.6 nm로 평균 입경이 작아지는 경향을 나타냈다. 이것은 염화주석 중에 함유되어 있는 Cl⁻ 이온이 입자 사이의 정전기적인 반발력을 발생시키므로 염화주석 첨가량이 많아질수록 평균입경이 작아진다고 판단된다.

(2) 염화주석 첨가량을 달리하여 제조된 TiO₂-SnO₂ 졸을 코팅 도막의 열 경화 온도인 120 °C에서 건조하여 분말로 만든 후 XRD를 이용하여 결정성을 분석한 결과 순수한 Titania 분말은 2θ=25.3°에서 강한 회절 피크를 나타내는 아나타제 구조를 나타냄을 확인할 수 있었다. 그러나 염화주석이 첨가됨에 따라 아나타제의 강한 회절 피크가 사라지고 2θ=26°, 37°, 53°에서 각각 (110), (200), (211) 결정면을 나타내는 SnO₂ 결정이 발달하므로 아나타제의 광활성이 크게 억제됨을 확인할 수 있었다.

(3) 70 °C에서 합성된 TiO₂ 나노입자로부터 얻어진 도막(Titania)은 1.543의 굴절률을 나타내었으나 Sn/Ti의 몰 비가 0.5인 조건으로 제조된 TiO₂-SnO₂ 나노입자로부터 얻어진 도막(T2S1)의 굴절률은 1.623으로 크게 증가하였다. 이와 같이 TiO₂-SnO₂ 도막이 고굴절률을 나타내는 현상은 Titania 도막의 고형분은 4.0%였으나 T2S1 도막의 고형분은 40%로 크게 증가하기 때문으로 판단된다.

(4) 코팅 도막의 연필경도는 순수한 Titania의 2H의 강도에서 염화주석이 첨가됨에 따라 3H로 향상되었으나 염화주석 함량 증가에 따른 연필경도 증가 현상은 발견되지 않았으며, 도막의 부착력은 모든 시료가 5B로 우수하였다.

(5) PC 기재와 순수한 Titania 시료의 가시광선 투과율은 600 nm에서 92%를 보였으나, 60 °C에서 합성된 TiO₂-SnO₂ 코팅 도막은 이산화주석 첨가량이 증가하면서 가시광선 투과율이 크게 감소하여 T1S1 시료는 55%의 투과율을 보이는 것을 알 수 있었다. 그러나 70 °C에서 제조된 T2S1 코팅 도막은 87~88%의 투과율을 보여 70%의 투과율을 보인 60 °C에서 합성된 코팅 도막 보다는 투과율이 크게 향상되었다.

References

- Yoshida, M. and Prasad, P. N., "Sol-Gel Processed SiO₂/TiO₂/poly(vinylpyrrolidone) Composite Materials for Optical Waveguides", *Chem. Mater.*, **8**, 235-241(1996).
- Nakayama, N. and Hayashi, T., "Preparation and Characterization of TiO₂ and Polymer Nanocomposite Films with High Refractive Index", *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3662-3672(2007).

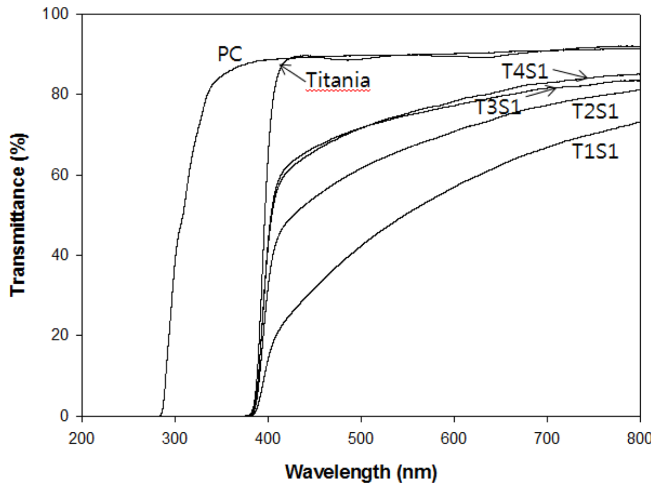


Fig. 10. Transmittances of TiO₂-SnO₂ coating films prepared with different SnCl₄·5H₂O content at 60 °C.

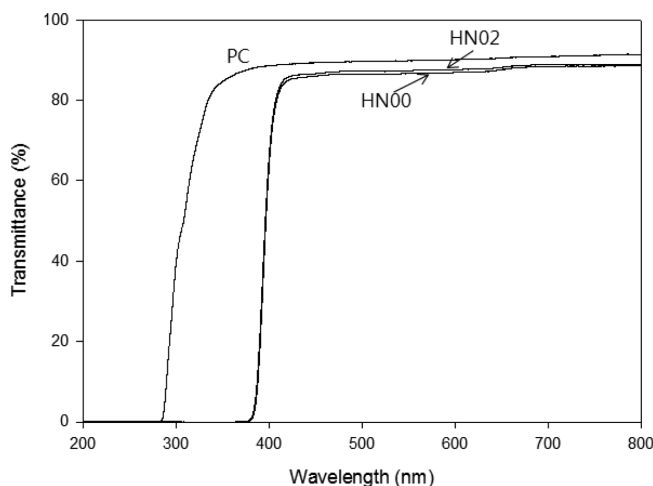


Fig. 11. Transmittances of TiO₂-SnO₂ coating films (T2S1) prepared with different HNO₃ content at 70 °C.

Titania 시료의 가시광선 투과율은 600 nm에서 92%를 보였으나, 이산화주석 첨가량이 증가하면서 가시광선 투과율이 크게 감소하여 600 nm에서 T2S1 시료는 70%, T1S1 시료는 55%의 투과율을 보이는 것을 알 수 있었다. 그러나 PC 기재와는 달리 TiO₂-SnO₂ 하드코팅 도막은 280~380 nm의 파장 영역에서 자외선 차단 효과를 보였다. 자외선 차단 효과를 보인 현상은 TiO₂ 나노입자로부터 고굴절률 코팅 도막을 제조한 Liu 등의 연구[12]에서도 관찰되었으며, 그들은 TiO₂ 나노입자의 양이 증가함에 따라 자외선 차단 효과가 증가한다고 보고하였다.

가시광선 영역에서의 투과율을 향상시키기 위해 70 °C에서 제조된 TiO₂-SnO₂(T2S1) 코팅 도막의 투과율을 살펴보았다. Fig. 11은 질산의 첨가량 변화가 70 °C에서 TiO₂-SnO₂ 나노입자로부터 제조된 T2S1 코팅 도막의 투과율에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. PC 기재의 가시광선 투과율은 600 nm에서 92%를 보였으나, HN00과 HN02 코팅 도막은 87~88%의 투과율을 보여 PC 기재 보다는 투과율이 약간 감소하나, 70%의 투과율을 보인 60 °C에서 합성된 T2S1 코팅 도막 보다는 투과율이 크게 향상되었다. 그러나 질산 양 변화는 코팅 도막의 투과율에 큰 영향을 주지 못했다.

3. Muller, P., Braune, B., Becker, C., Krug, H. and Schmidt, H., "Fabrication of Monolithic Refractive Optical Lenses with Organic-Inorganic Nanocomposites: Relations Between Composition and Mechanical and Optical Properties," *SPIE*, **3136**, 462-469(1997).
4. Nakayama, N. and Hayashi, T., "Preparation of TiO_2 Nanoparticles Surface-Modified by Both Carboxylic Acid and Amine: Dispersibility and Stabilization in Organic Solvents," *Colloids and Surfaces A*, **317**, 543-550(2008).
5. 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).
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 and Characterization of TiO_2 - ZrO_2 and Thiol-Acrylate Resin Nanocomposites with High Refractive Index via UV-Induced Crosslinking Polymerization," *Composites: Part A*, **38**, 1996-2004(2007).
8. Rahal, A., Benhaoua, A., Jlassi, M. and Benhaoua, B., "Structural, Optical and Electrical Properties Studies of Ultrasonically Deposited Tion Oxide(SnO_2) Thin Films with Different Substrate Temperatures," *Superlattices and Microstructures*, **86**, 403-411(2015).
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).
11. Jung, M. and Kwak, Y., "Photoactivity of SnO_2 -Doped TiO_2 Powder Sensitized with Quinacridone," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**(6), 650-653(2007).
12. Liu, Y., Lu, C., Li, M., Zhang, L. and Yang, B., "High Refractive Index Organic-Inorganic Hybrid Coatings with TiO_2 Nanocrystals," *Colloids and Surfaces A*, **328**, 67-72(2008).