

졸-겔법에 의한 금속산화물 코팅공정에 관한 연구

김선일*, 윤계림¹, 노성희
 조선대학교 화학공학과, ¹(주)금강기건
 (sibkim@mail.chosun.ac.kr*)

A Study on the Metal Oxide Coating Process by Sol-Gel Method

Sun-Il Kim*, Kye-Lim Yun¹, Sung-Hee Roh
 Dept. of Chemical Engineering, Chosun University,
¹Kumkangkikun Co. Ltd.,
 (sibkim@mail.chosun.ac.kr*)

서론

산업이 다양화되고 고도화됨에 따라 저비용 고효율 에너지에 대한 연구와 관심이 증가되고 있다. 에너지 산업의 한 분야인 적외선은 파장영역에 따라 근적외선(0.78~1.4 μm), 중적외선, 원적외선(3 μm 이상)으로 분류가 된다. 이중 근적외선은 발열체의 온도가 태양의 복사열에 가장 가까운 약 1800~2200°C인 상태에서 발생되며, 파장이 0.8~1.4 μm 로 공기를 가열하지 않고 물체에만 열 파장으로 전달되는 인체에 무해한 단파장의 광선이다. 국내시장의 대부분을 점유하고 있는 제품은 원적외선을 이용한 난방기기이며, 원적외선의 파장대는 넓기 때문에 제품화가 쉽게 이루어진다. 원적외선을 방사하는 발열체는 주로 세라믹스를 소결하여 발열체로서 사용되며, 가열된 열선을 직접 노출시키는 방법으로 가열온도가 낮아도 원적외선은 쉽게 발생된다. 반면에 선택적 파장대를 갖는 근적외선 방사의 경우 먼저 발열체로부터 태양광(1800~2200°C)과 비슷한 고온의 열원이 필요하며, 저항발열체로부터 발생된 파장이 외관벌브(다층박막 코팅된 금속산화피막)를 투과하면서 자외선, 가시광선 및 원적외선에 해당되는 파장영역은 금속산화 박막에 모두 흡수되고 근적외선 파장만이 투과되는 특징이 있다.

따라서 본 연구는 근적외선 방사능 코팅 공정 개발에 관한 것으로서 경제적으로 가장 접근이 용이한 졸-겔법 중 침지(dipping)법을 이용하여 금속산화물을 코팅하고자 한다. 금속산화물이 코팅된 석영관은 열선을 보호하는 역할을 하며, 열선으로부터 발생된 파장은 석영관과 코팅층을 거치면서 근적외선만을 투과시키고 그 외의 파장(가시광선, 자외선)을 흡수하도록 하는 방법이다.

실험

1) 금속 알콕사이드 선정

금속알콕사이드는 석영에 금속산화물을 형성하는 원료가 되며, 이미 보고된 산화막의 광학 특성을 토대로 선정하였다. 출발원료(precursor)인 금속알콕사이드의 구성은 넓은 파장영역을 투과하는 SiO_2 , 가시광선 영역을 흡수하는 Fe_2O_3 가 형성될 수 있는 TEOS(Tetraethyl Orthosilicate, 98%, Aldrich)와 Ferric Nitrate(96%, Aldrich)를 선정하였다. 용매는 물, 에틸알코올로 구성되며 금속알콕사이드가 적하될 때 가수분해 및 중축합 반응과 농도를 제어하기 위하여 혼합하였다. 점등제는 점도를 안정화하기 위한 것으로서 헥실렌글리콜(DMDE)을 사용하였다.

2) 졸 제조

출발원료인 금속알콕사이드는 물에 의해 가수분해가 촉진되므로 급격한 가수분해를 방지하기 위해서는 물은 서서히 적하시켜야 하고, 에탄올은 졸의 농도를 결정한다. 점도는 가열, 교반시 온도가 높아짐에 따라 기하급수적으로 짧은 시간에 증가하므로 적당한 코

팅이 가능하도록 조절하였다. 첨가되는 촉매제(HCl)는 급격한 가수분해로 인해 콜로이드 입자끼리 덩어리로 형성되는 것을 방지하는 역할을 하므로 소량 첨가하여 가수분해 되는 속도를 조절하였다.

3) 석영의 전처리

열선보호를 위하여 사용되는 석영표면은 매우 매끄럽고 젖음성(wettability)이 거의 없는 상태로 이루어져 있으며, 침지 코팅시 치밀하고 얇은 막을 형성시키기 위해서는 석영의 표면처리뿐만 아니라 청정도도 중요시 된다. 석영의 세척정도는 막 성장과 부착력에 영향을 주기 때문에 전처리는 필수적이므로 0.1N NaOH 용액을 이용하여 전처리 한 후 진공오븐로에서 건조하였다.

4) 침지코팅

코팅시 석영의 침지속도, 침지시간, 인상속도 등은 건조, 소결시 막의 두께에 영향을 줄 수 있다. 특히 인상속도의 경우 매우 빠르게 되면 졸이 중력방향으로 이끌리게 되어 균일한 막을 얻기 힘들며, 막의 균열을 일으키는 원인이 될 수 있으므로 본 연구에서는 인상속도를 8 cm/min으로 일정하게 유지하여 실시하였다.

5) 건조 및 소결

코팅된 시료의 건조는 약 100°C에서 실시하였으며, 소결시 온도는 겔에 잔류하고 있는 유기물을 분해한 후 산화물이 석영에 잘 부착되도록 200 ~ 300°C의 조건에서 실시하였다. 소결은 유기물의 분해온도인 약 420°C 이상의 온도에서 실시하였으며, 소결 조건에 따라 막의 성장속도 및 접합성, 산화막 간의 열팽창계수 차이로 인한 균열이 발생할 수 있으므로 건조, 소결시 온도승온 및 냉각속도를 5°C/min으로 유지하였다.

결과 및 토론

Fig. 1은 Fe 졸로부터 침지하여 코팅된 표면의 코팅, 건조 횟수에 따른 층의 형상을 보여주고 있다. Fig. 1(a)는 초기에 제조된 졸로서 코팅-건조 과정을 5회 실시한 경우이며, 코팅 후 표면은 매우 불투명한 양상을 보였다. 그리고 Fig. 1(b)는 Et-OH를 첨가하여 농도를 좀 더 열게 한 후 코팅, 건조과정을 5회 실시한 석영표면을 보여주고 있다. Fig. 1(c)는 Et-OH와 물을 첨가하여 농도를 더욱 더 묽게 하여 코팅-건조 과정을 1, 2, 3회로 나누어 실시한 경우이며, 코팅되는 회수가 증가함에 따라 점차 짙어짐을 알 수 있다. 이때 사용된 Fe 졸은 다수의 코팅을 실시하여도 건조 과정에서 박리 또는 균열되는 현상은 나타나지 않았다. 또한 막의 균일성과 이후 열처리를 고려해 볼 때 Fe 졸로서 사용가능한 적정 농도는 Fig. 1(c)에서 사용하였던 용액이 가장 적합한 것으로 생각된다.

Fig. 2는 제조된 Si 졸(DMDE가 첨가된 용액)의 농도에 따른 코팅 결과 나타난 현상을 보여주고 있다. TEOS와 물, 에탄올과의 혼합시 충분한 가수분해 및 중축합반응을 일으킨 경우 Si 졸 코팅에서는 농도에 따라 쉽게 박리 또는 균열 현상이 나타났다. 그러나 초기 제조된 Si 졸에 대하여 농도를 열게 하고, DMDE를 첨가함으로써 코팅 표면이 균열되는 것을 방지할 수 있었는데, 이러한 현상은 DMDE를 첨가함으로써 가수분해 또는 중축합 반응을 거친 후 잔존하고 있는 알킬기의 반응속도를 감소시킨 결과라고 판단된다. Fig. 2의 (a)에서 (d)로 갈수록 물과 에탄올 혼합을 통하여 농도를 열게 한 결과 점차 투명한 현상을 보였으며, 투명한 양상을 보이는 것은 인상되는 과정에서 자연스럽게 건조되어진 것으로 보아 (d)와 같은 조건이 Si 졸 코팅의 적정 조건인 것으로 생각된다.

Fig. 3은 석영판에 Fe 졸 코팅과 1차 건조를 반복하여 3회 실시하고, 약 250°C에서 5분동안 건조공기 중에서 2차 건조시킨 표면을 보여주고 있다. Fe 산화물로 형성된 표면은 박리가 거의 일어나지 않았으며, 미세한 균열이 형성되었음을 알 수 있다. 이와같은 미세한 균열은 막이 형성된 후 건조 과정 중에 유기물이 증발하면서 입자간의 응집에 의해 나타난 것으로 판단된다. 따라서 2차 건조는 250°C가 가장 적당한 온도로 판단되며 이때 건조시간은 노내 유지되는 시간에 따라 달라 질 수 있으나, 단시간에서는 큰 변화

를 보이지 않았다. 즉 코팅층이 매우 얇게 형성되어 있기 때문에 장시간 건조할 필요는 없다고 생각된다. 그러므로 건조를 위한 유지 시간은 5분정도가 가장 적당한 것으로 판단되어, 상기 조건으로 Si, Fe를 반복하여 복합층을 형성시킬 수 있었다.

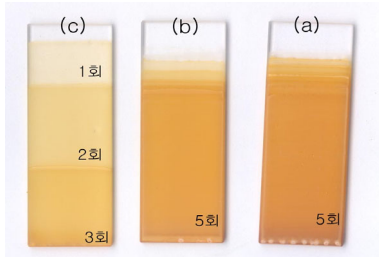


Fig. 1. Fe sol coating.

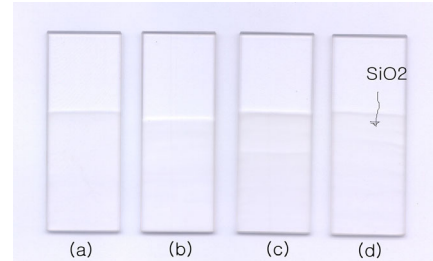


Fig. 2. Si sol coating.

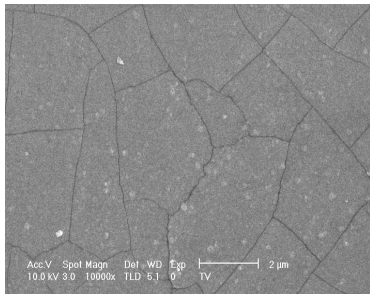


Fig. 3. Substrate dried at 250°C.

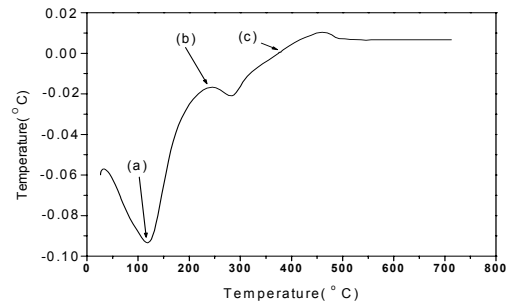


Fig. 4. DSC result of Fe gel.

Fig. 4는 온도 변화에 따라 일어나는 반응을 관찰하기 위하여 건조된 겔에 대하여 시차열분석을 실시한 결과이다. 열분석은 질소분위기를 유지하고, 온도범위는 상온에서 시작하여 최종 온도는 725°C까지 실시하였다. DSC 시험 분석한 결과 약 120°C 부근에서의 흡열현상은 Et-OH, H₂O와 같은 용매의 증발에 의한 것이고, 서서히 온도가 상승됨에 따라 약 250°C(b) 부근에서의 발열현상은 Et-OH의 연소에 의한 것이며, 370°C(c) 부근에서의 발열현상은 R기의 산화연소에 의한 것이라고 생각되어진다. 이와 같은 결과로 보아 침지코팅 후 밀착된 막을 형성시킴과 동시에 다층의 막을 형성하기 위해서는 약 250°C에서 2차건조가 필요하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 석영관에 Fe 산화물만을 다층으로 형성한 표면과 단면을 보여주고 있다. 코팅 - 건조 - 500°C 열처리 과정을 1회로 하여 총 6회까지 한 후 열처리한 결과이다. 석영과 가장 근접된 부분은 명암차가 확연히 구분되어 띠로 되어 있지만, 점차 층수가 증가함에 따라 명암의 구분이 정확하게 구분되지 않았다. 총 코팅층은 700~800 nm의 두께로 나타나 1회 코팅시 약 100~200nm의 두께 형성이 가능한 것으로 판단된다. Fig. 6은 소결 과정 중 열적 내부응력에 의한 균열 발생을 최소화하고, 균일한 전착성을 유지하기 위하여 승온속도를 5°C/min로 하였다. 또한 냉각시 냉각속도에 따른 온도구배의 영향을 낮추기 위하여 냉각되는 속도를 10°C/min로 유지하였다. 이와 같이 소결과정을 거친 후, 표면에서는 미세한 균열이 형성되었으나, 이로 인한 거대한 박리는 발생되지 않았음을 확인할 수 있었다.

결론

석영에 금속산화물 코팅은 졸의 조건, 인상속도, 건조온도, 소결온도에 의해 막의 특성이 결정되어짐을 알 수 있었다. 졸의 농도는 인상됨과 동시에 자연건조 되어지는 조건

이 양호하며, 건조온도는 약 250°C에서 5분간 건조되어진 후 1250°C에서 소결되었을 때 우수한 막이 형성되었다.

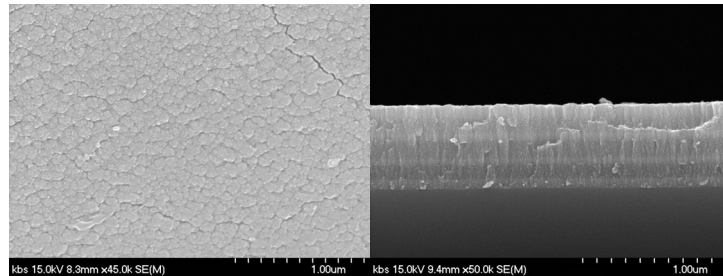


Fig. 5. SEM of Fe compound layer sintered at 1100°C.

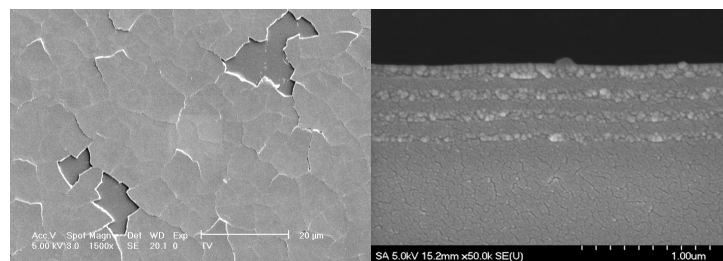


Fig. 6. SEM of multi oxide layer sintered at 1250°C.

참고문헌

- 1) D.H.Raguin, G.M.Morris, *Applied Optics*, **32**(7), 52 (1993).
- 2) M.S.W.Vong, PA.Sermon, *Thin Solid Films*, **293**, 185 (1997).
- 3) H.Ishikawa, Y.Honjo, K.Wantanabe, *Thin Solid Films*, **351**, 212 (1999).
- 4) D.C.Altamirano-Juarez etc., *J.Physics & Chemistry of Solids*, **62**, 1911 (2001).
- 5) C.F.Windisch Jr., etc., *Thin Solid Films*, **398**,45 (2001).
- 6) A.Jain, S.Rogojevic., etc., *Thin Solid Films*, 398, 513 (2001).
- 7) H.Wang, M.Yan, Z.Jiang, *Thin Solid Films*, **401**, 211 (2001).
- 8) G.Helsch, E.Radlein, G.H.Frischat, *J.Non-Crystalline Solids*, **265**, 193 (2000).
- 9) C.F.W.Jr, G.J.Exarhos, K.F.Ferris, etc., *Thin Solid Films*, **398**, 45 (2001).
- 10) A.Karthikeyan, R.M.Almeida, *J.Non-Crystalline Solids*, **274**, 169 (2000).