

Zeta Potential 이론을 이용한 나노입자 분산특성과 습식 도포를 이용한 고투명 PET 필름용 응용 연구

이희대 · 김문선* · 김남기 · 윤상호 · 김철경¹
성균관대학교 화학공학과, ¹목원대학교 디자인소재학과
(moonsunkim@empal.com*)

The study on Dispersion Property of Nano-Particles by Zeta-Potential Theory and Its Applications for PET Film with a High Transparence by a Wet Coating

Hee-Dai Lee, Moon-Sun Kim*, Nam Ki Kim, Sang-Ho Yun, and Chul Kyung Kim¹
Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University,
¹Department of Design and Materials, Mokwon University
(moonsunkim@empal.com*)

서론

현재 평판디스플레이 기판재료로 널리 이용되고 있는 유리는 깨어지기 쉽고 무겁고 가공공정이 힘들지만 플라스틱 기판은 가벼우면서도 충격강도에 강하며 가공이 편리하다는 장점이 있다[1]. 그러나 가시광 영역에서 높은 투과도와 낮은 전기비저항을 갖는 투명전도체 박막의 제조방법은 경제성 및 flexible한 계면에서 형성된 막의 우수한 접착성과 내구성 등 궁극적으로 해결해야 하는 문제점들이 남아 있었다[2,3].

대부분 기판으로 사용되고 있는 유리의 경우 파손의 우려와 유연성, 기판두께와 경량 및 유연한 디스플레이(flexibledisplay)를 구현하기 위해서 유리 기판 대신에 polycarbonate(PC), polypropylene(PP), polyethylene terephthalate(PET)와 같은 고분자 기판 (polymersubstrate)을 사용하는 연구가 진행되고 있다[4].

굴절률이 서로 다른 두 물질을 비교하였을 때 굴절률이 더 높은 물질을 광학적으로 밀한 매질, 굴절률이 낮은 물질을 소한 매질이라고 부르며, 일반적으로 소한 매질에서 밀한 매질로 빛을 입사시킬 때, 점차로 입사각을 증가시키면 특정한 각 이상이 되었을 때 빛이 전반사 (Total Internal Reflection)를 일으키게 된다. 이때의 각을 임계각 (Critical Angle)이라 부른다. 임계각 보다 큰 입사각으로 빛이 들어오면 모두 반사를 하게 된다. 이때에는 일반적인 반사의 법칙에 따라 반사를 하게 된다.

반사방지(Anti Reflection, AR)기술은 글라스 렌즈, 광학재료, 태양전지와 디스플레이를 포함한 많은 분야에서 넓게 사용되고 있으며 투과도를 높이고 반사량을 줄이기 위해 층 구조 연구와 물질에 대한 연구가 지속되고 있다[5]. 현재 사용되고 있는 AR 공정은 기재 위에 다층의 박막을 형성하여 표면에서 반사되는 빛의 간섭을 유도하는 원리를 이용한다. 기재의 종류에 따라 무기물인 경우에는 화학증착법(CVD)과 같은 방법을 사용하며, 디스플레이 표면에 사용되는 PET 또는 TAC와 같은 고분자 물질들은 고온에서의 안정성을 고려하여 고진공에서의 증착이 어렵기 때문에 습식공정을 사용하는 추세이다[6]. ITO, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂/TiO₂와 같은 소재들이 AR 코팅 필름 제작을 위해 사용되어진다[7]. 가장 간단한 형태의 단층 AR 코팅에 의한 빛의 투과 특성은 입사되는 빛의 각도 및 파장, 박막과 기재의 굴절률, 박막의 두께 등에 따라 달라진다. 이상적인 단일 AR 코팅은 반사파간의 위상차가 180°가 되도록 하기 위해서 $\lambda/4$ 또는 $\lambda/4$ 의 홀수배의 코팅 두께를 가져야 한다[8]. 완전한 반사방지를 위해 박막의 굴절률이 $n_f=(n_0n_s)^{1/2}$ (n_f =박막, n_0 =공기, n_s =기재의 굴절률)를 만족해야 한다[5].

해상도에 영향을 미치는 표면조도는 미세입자들의 분산성과 연관성이 높으며 미세입자의 분산성은 Zeta Potential 에너지 값으로 평가가 가능하다.

본 연구의 목적은 제타퍼텐셜을 이용하여 용액속에 존재하는 미립자의 분산성을 예측하고 최적의 분산성이 유지되는 pH조건을 도출해 냄으로써 반사방지 효과가 우수한 도포 용액을 제조하는 것이다. 도포액은 습식 코팅법을 이용하여 PET필름 표면에 고정했으며 AR필름의 표면조도, 반사방지성, 투명성을 비교했다.

실험

코팅 기재는 투명성이 우수하고 유연성과 두께 균일성이 양호해야하기 때문에 폴리에스테르 필름을 사용하고 있는데[9], 본 실험에서는 SH 30 필름((주)SKC, Skyrol, 125 μm , 대한민국)을 사용했다. 미립자 혼합물로는 $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 와 SnO_2 를 사용하였다. IT0-125A는 보조 혼합물로 사용했다. SKH-2(동진세미캠, 대한민국)를 혼합하여 접착성을 개선했다.

바인더 수지와 혼합할 용액을 결정하기 위해 Fig. 1과 같은 Zeta Potential 측정기기(DTS-5301, Malvern, 영국)를 사용하여 $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$, SnO_2 , SKH-2, IT0-125A, Hard Coating Solution을 측정하였다. 먼저 용액을 0.1 wt%로 희석하여 초음파 교반기(Sonyfier 450, Brason Co., 미국)로 1차 교반하였다. 교반된 용액들은 pH의 변화시켜 주면서 마그네틱 바를 사용하여 교반한 후에 측정했다.

이렇게 측정된 용액은 Zeta Potential 값을 고려하여 바인더 수지와 1:1로 혼합하여 도포액을 제조하였다. 혼합 후 도포액을 다시 초음파 교반기를 사용하여 2차 교반한 후 Fig. 2와 같은 습식 도포장치(KPM-300, 기배무역, 대한민국)를 사용하여 AR필름을 제작했다.

스포이드를 이용하여 PET 필름 위에 도포액을 균일하게 도포하였다. 균일한 도포를 위해 균형을 보정하였으며 탄력이 좋은 종이를 PET 필름 밑에 일정 두께 깔아주고 다시 그 밑에 유리판으로 지지해 주었다. 도포 바(bar)는 #6(13.7 μ)을 사용하여 40 ~ 60 cm^2/s 의 속도로 도포했다. 도포된 AR 필름은 건조 오븐 또는 UV 오픈에 넣고 100 $^\circ\text{C}$ 에서 1 분간 건조하였다. 이러한 도포조건과 건조조건은 예비실험을 통해 결정했다.

제조된 AR 필름은 표면조도를 사용하여 표면의 상태를 측정하였다.

결과 및 고찰

Zeta Potential의 값을 비교하기 위해 바인더 수지로 사용할 용액과 혼합할 용액들을 0.1 wt%로 희석하여 측정하였다. $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 의 경우 등전점은 8.5 정도이며 염기성 범위에서 제타 포텐셜의 절대값이 높았다. SnO_2 의 등전점은 10 정도이며 염기성범위보다는 산성범위에서 제타 포텐셜의 절대값이 높았다. IT0-125A 미립자의 등전점은 약 7.5이며 중성범위보다는 강염기성과 강산성 범위에서 제타포텐셜 절대값이 컸다. SKH-2는 고분자 미립자로서 등전점의 형성이 관찰되지 않았으며 염기성 범위에서 제타 포텐셜의 절대값이 컸다. 이러한 결과로 통해 $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 와 SnO_2 는 서로 상반적인 전하 특성을 가지고 있었으며 염기성 범위에서 $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 와 SKH-2를 혼합하는 것이 가장 양호할 것으로 예측하며 부분적으로 IT0-125R를 보조제로서 사용했다.

습식방법으로 도포된 막의 표면조도는 0.25 mm cut-off 조건에서 측정한 Ra(center line average roughness) 값으로 비교하였는데, Ra는 산(peak)과 골(valley)들의 평균높이를 구한 것으로 조도곡선에서 중심선을 기준으로 중심선 밑의 곡선부분을 중심선 위로

올려 구한 값이다. Ra 값은 중심선 표면조도라 하며 표면조도를 나타내는 대표적인 값이다. 표면조도의 Hard Coating Solution과 SKH-2를 혼합하여 도포하였으며 Hard Coating Solution의 농도를 증가하며 표면 조도를 측정한 결과 Hard Coating Solution의 농도가 1 wt% 일때 가장 좋은 표면조도 값을 가졌다. 표면조도의 값은 Fig. 3과 같이 나타 내었다. 저항률 측정도 Hard Coating Solution과 SKH-2의 혼합 용액을 사용하였으며 Hard Coating Solution의 농도가 9 wt% 이상이면 저항률이 측정되지 않았다. 저항률의 값은 Fig. 4와 같이 나타내었다.

결론

염기성 범위에서 SnO₂/Sb₂O₅와 SKH-2를 혼합하는 것이 가장 바람직하며 부분적으로 ITO-125A를 보조제로 사용했다. 표면조도와 저항률의 값은 Hard Coating Solution과 SKH-2의 혼합이 가장 좋았다. AR는 1.40~1.45 % 수준이며 도포두께와 미립자 농도를 조절한다면 AR 수준의 개선이 가능하다.

참고문헌

1. E. Nishimura, H. Ohkawa, P. K. Song and Y. Shigesato., "Microstructures of ITO films deposited by d.c. magnetron sputtering with H₂O introduction" ., *Thin Solid Films.*, **445**, 235-240(2003).
2. E. Bobeico, F. Varsano, C. Minarini and F. Roca., "P-type strontium-copper mixed oxide deposited by e-beam evaporation" ., *Thin Solid Films.*, **444**, 70-74(2003).
3. C. Nunes de Carvalho, G. Lavareda, E. Fortunato, P. Vilarinho and A. Amaral., "ITO films deposited by rf-PERTE on unheated polymer substrates-properties dependence on In-Sn alloy composition"., *Materials Science and Engineering B.*, **109**, 245-248(2004).
4. H. Sato, H. Fujikake, H. Kikuchi, Y. Iino, M. Kawakita, and Y. Tsuchiya., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **40**(1) 53(2001).
5. J. Y. Kim., Y. K. Han., Eung-Ryul Kim., and K. S. Suh., "Two-layer hybrid anti-reflection film prepared on the plastic substrates," *Current Applied Physics 2.*, 123-127(2002).
6. G. A. Neuman., "Anti-reflective coatings by APCVD using graded index layers," *Journal of Non-Crystalline Solids.*, **218**, 92-99(1997).
7. J. H. Kim., F. Shiro., S. Seimei., "Design of a thin film for optical applications, consisting of high and low refractive index multilayers, fabricated by a layer-by-layer self-assembly method," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 290-294(2006).
8. Y. Naoko., T. Kiyoharu., M. Atsunori., M. Tsutomu., and T. Masahiro., "Antireflective properties of flowerlike alumina thin films on soda.lime silica glass substrates prepared by the sol.gel method with hot water treatment," *Thin Solid Films.*, **515**, 3914-3917(2007).
9. M. Boehme., and C. Charton., "Properties of ITO on PET film in dependence on the coating conditions and thermal processing," *Surface & Coatings Technology.*, **200**, 932-935(2005).

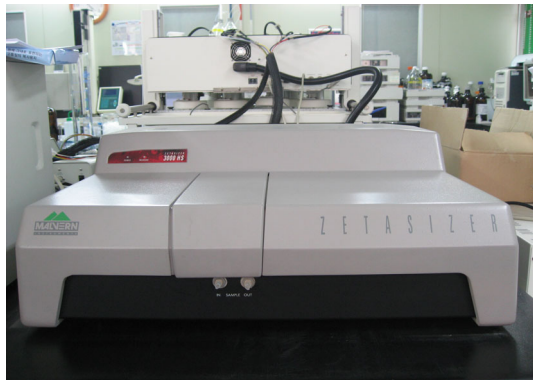


Fig. 1. Equipment for Zeta Potential.



Fig. 2. Equipment for AR Coating.

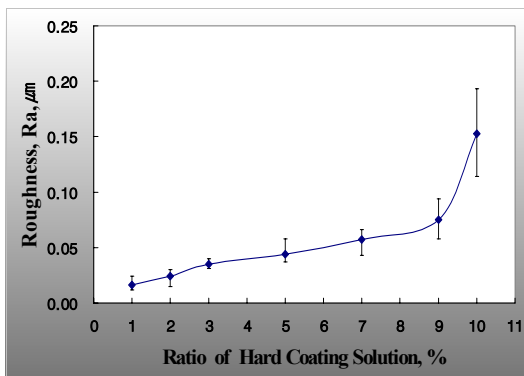


Fig. 3. Roughness of H/C solution and SKH-2.

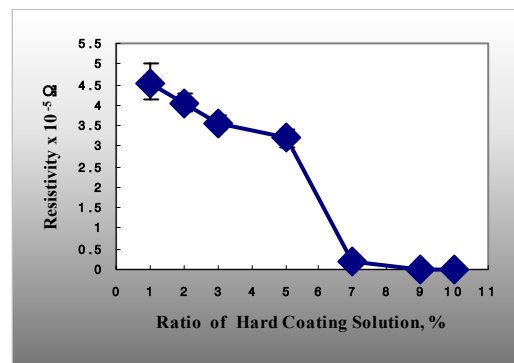


Fig. 4. Resistivity of H/C solution and SKH-2.