SAS법을 이용한 ATO의 합성과 습식도포법에 의한 도전성 필름 제조에 관한 연구

윤상호 · 김문선* · 김남기 · 이희대 · 김철경[1]
성균관대학교, [1]목원대학교
(moonsunkim@skku.edu*)

The Study on Synthesis of ATO by SAS Method and Preparation of Conductive PET Film by a Wet Coating Method

Sang-Ho Yun, Moon-Sun Kim*, Nam Ki Kim
Hee-Dai Lee and Chul Kyung Kim[1]

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University,
[1]Department of Design and Materials, Mokwon University
(moonsunkim@skku.edu*)

서론

현재 투명 전도막으로 가장 폭넓게 사용되는 것은 ITO로서, 산화주석과 산화인듐으로부터 합성된 물질이며 가시광영역에서 높은 투과율과 낮은 전기 비저항 특성을 갖고 있다. 그러나 인듐산화물이 너무 고가이며 이것은 ITO 막의 생산가격을 높이는 결과를 가져왔다. 이에 인듐산화물 대신 안티몬산화물로 대체하는 연구가 진행되고 있으며 ATO 막은 항공기 창유리의 성에 방지용, 냉동기 show-case의 결로 방지, Solar heat lector 등의 전극 물질로 연구되고 있다 [1-3]. 투명전도막이 성공적으로 산업 제품에 응용하기 위해서는 전기전도도가 높고 광학적 투과성이 우수해야 한다. 광학적 투과도는 박막의 두께를 감소시킴으로써 증가시킬 수 있어서 크게 문제가 되지는 않으나 도전막의 전기전도도 개선은 소재의 구조연구를 통해 가능하다. 투명 전도막의 응용을 위해서 도전막의 내화학성과 내마모성의 개선도 필요하다[4-6]. 도전체의 합성연구로는 졸-겔법, 수열법 등이 주로 사용되어 왔으나 졸-겔법은 반응조건이 간단하고 쉽게 제조할 수 있다는 장점은 있으나 입경조절이 어렵다는 단점이 있다. 수열법은 졸-겔법과 SAS법의 중간단계로 졸-겔법의 합성조건에 아초임계 단계의 압력 조건으로 합성하는 방법이다.

이렇게 합성된 도전체는 건식 도포법과 습식 도포법에 의해 필름으로 제조된다[7,8]. 스퍼터링법과 같은 건식 도포법은 도전성과 투명성이 우수한 ITO 및 ATO 필름을 쉽게 생산할 수 있다는 장점은 있으나[9-12] 생산설비의 가격이 비싸고 광폭 제품을 생산할 수 없으며 300℃이상의 높은 열때문에 필름 생산성이 떨어진다는 단점을 가지고 있다[13-15]]. 전자파 차폐 필름, 열 차단 필름과 같이 도전성은 다소 떨어지나 저렴한 도전필름이 필요한 전자부품 포장소재 시장에서는 습식 도포법을 이용한 유연성있는 ATO 필름의 생산이 필요하였다[16].

본 실험에서는 SAS (supercritical anti-solvent)법을 이용하여 균일한 나노크기의 ATO를 합성하였으며, 합성된 ATO 입자를 PET 필름 위에 습식방법으로 코팅하여 도전막을 제조하였다.

실험

ATO(Sb_2O_3-SnO_2) 합성을 위해 (주) Aldrich사의 $SbCl_3$ 와 $SnCl_4$을 사용하였으며, 용매는 에탄올 [(주) Aldrich] 과 증류수를 사용하였다.

ATO 합성은 SAS 법에 이용하였으며, 상 거동 (phase behavior)은 초임계 유체에 포함된 혼합 시스템에서 큰 변화를 보이며 이러한 특성이 결정화에 이용된다. 용매에 초임계 유체를 용해시키면 용매는 anti-solvent로서 작용하며 용질 상을 침전시키면서 합성이 이루어진다. SAS법을 이용한 ATO의 합성은 Fig. 1과 같은 반응설비를 이용하여 Fig. 2와 같이 진행되었다. SAS 법에 있어 반응기의 내부온도는 50℃ 로 조절하고 압력은 15 MPa 로 최적화시켰다. 용매는 물과 에탄올을 5:5 비율로 혼합하여 사용하였으며 Sn:Sb의 비율을 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8 로 변환시키면서 조성특성별로 ATO 를 합성하였다. 이렇게 합성된 ATO는 600 ℃로 1 시간동안 소결시켜, 결정화시켰다. 이 실험을 통해 생성된 ATO를 이용하여 도포액을 만들었으며 습식도포 바를 이용하여 PET 필름 위에 도포하여 ATO 필름을 제조하였다 (Fig. 2).

결과 및 고찰

ATO의 조성특성이 합성에 미치는 영향을 비교하기 위해 Sn:Sb의 합성비가 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1이 되도록 반응 조건을 설정하였다. Fig. 2와 같은 단계로 ATO를 합성한 결과 Sn:Sb의 비율이 8:2 일 때 물성이 가장 우수하였다 (Fig. 3).Sn:Sb의 비율이 4:6 이하로 형성되면 원활한 합성이 진행되지 않았다(Fig. 4).

15 MPa, 온도 50℃의 SAS 법으로 ATO를 합성하였으며 Sn:Sb의 비율이 8:2일 때 ATO의 물성이 가장 좋았다. 이렇게 합성된 ATO는 도전고분자와 혼합하여 도포액을 혼합한 다음 습식도포바를 사용하여 도전필름을 제조하였다. 도전필름의 도포막의 두께는 300~600 Å 이며 10^5~10^6 Ω·cm 의 도전성을 가졌다.

참고문헌

[1] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, **102**, 1 (1983)

[2] E. Kamijo, *New Glass,* **10**, 10 (1995)..

[3] Z. M. Jarzebski, *Jr. of Electro-chem. Soc*, **123**, 199 (1976).

[4] K. Adachi, *New Glass*, **10**, 2 (1995).

[5] B. Beensh-Marchwicka, L. Krol-Stepniewsk and A. Misiuk, *Thin Solid Films*, **113**, 215 (1984).

[6] H. D. E. Waal and F. Simons, *Thin Solid Films*, **77**, 253 (1981).

[7] H. B. Bisht, H. T. Eun, A. Mehrtens, and M. A. Aegerter, *Thin Solid Films*, **351**, 109 (1999).

[8] Y. Fukushi, H. Kominami, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka, *Appl. Surf. Sci.*, **244**, 537 (2005).

[9] J. Lintymer, J. Gavoille, N. Martin, and J. Takadoum, *Surf. Coatings Technol.*, **174**, 316 (2003).

[10] L. J. Meng and F. Placido, *Surf. Coatings Technol.*, **166**, 44 (2003).

[11] D. F. Lii, J. L. Huang, I. J. Jen, S. S. Lin, and P. Sajgalik, *Surf. Coatings Technol.*,**192**, 106 (2005).

[12] J. Sun, B. V. Velamakanni, W. W. Gerberich, and L. F. Francis, *J. Colloid Interface Sci*. **280**, 387 (2004).

[13] W. C. Song, *J. of KIEEME*, **17,** 1277 (2004).

[14] B. S Chiou and S. T. Hsieh, *Thin Solid Films*, **229**, 146 (1993).

[15] I. Baia, B. Fernandes, P. Nunes, M. Quintela, and R. Martins, *Thin Solid Films*, **383**, 244 (2001).

[16] M. S. Kim. H. D. Lee, and C. K. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 3 (2006).

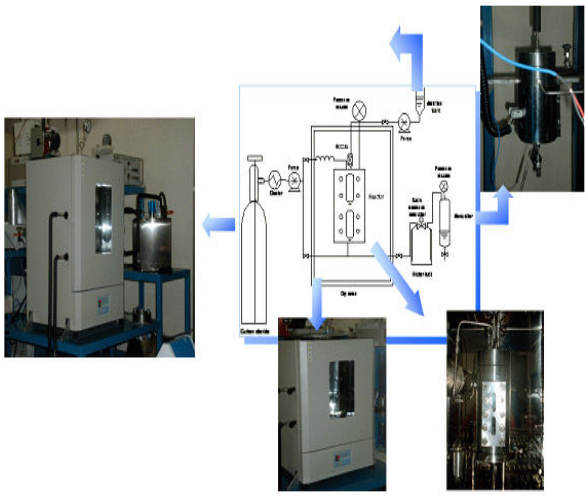

Fig. 1. A reactor for ATO synthesis by a SAS method.

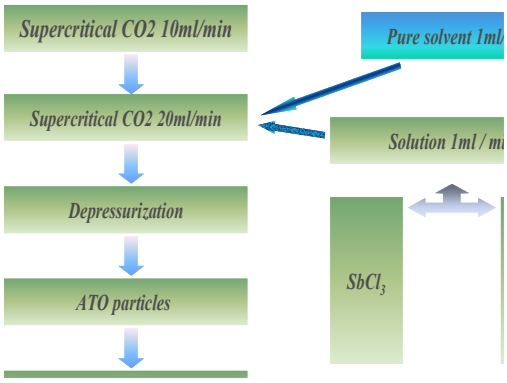

Fig. 2. Experimental Method as SAS.

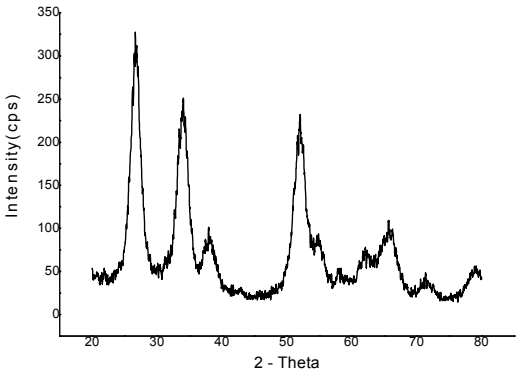

Fig. 3. XRD of ATO (Sn:Sb = 8:2).

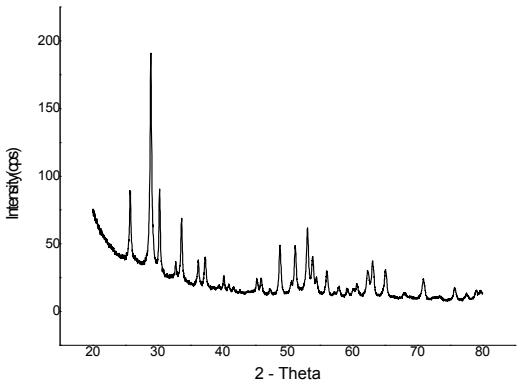

Fig. 4. XRD of ATO (Sn:Sb = 4:6).