

솔-젤법을 이용한 투명 칼라 코팅유리 제조

박종국, 전대우, 이미재, 임태영, 황종희, 김진호^a

한국세라믹기술원 광디스플레이소재팀

Fabrication of Transparent Color Coating Glass by Sol-gel Method

Jong-Guk Park, Dae-Woo Jeon, Mi-Jai Lee, Tea-Young Lim, Jonghee Hwang, and Jin-Ho Kim^a
 Optic & Display Materials Team, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

(Received November 20, 2015; Revised December 5, 2015; Accepted December 24, 2015)

Abstract: Transparent color coating films were fabricated on a glass substrate by using sol-gel hybrid binder and organic dye. Sol-gel hybrid binder coating film fabricated with PTMS of 0.03 mole showed a very high pencil hardness of 9 H. As the withdrawal speed increased from 1.0 mm/s to 5.0 mm/sec, The yellowness (b^*) of coating glass also gradually increased. The transmittance of yellow color coating glass was 82.6% and the haze of coating glass was 0.35%. Red and blue color coating glasses also showed the high transmittance of 62.4% and 80.6% respectively. The surface hardness of color coating films was 6 H.

Keywords: Color coating film, Sol-gel hybrid, Hardness, Wet process, Transmittance

1. 서 론

현재 디스플레이 및 각종 전자기기들의 디자인성이 높이기 위하여 다양한 컬러 코팅을 사용하여 미적 표현이나 광고를 위한 디스플레이 효과를 추구하고 있다. 특히 투명 컬러 유리는 스테인드 그라스와 같이 Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 와 같은 전이 금속 이온(transition metal ion)을 함유한 용융 유리 [1]와 착색 졸을 이용한 코팅 방법이 있다 [2]. 착색 졸을 이용하여 제조되는 투명 칼라 코팅유리는 용융법에 의해 제조되는 칼라 유리와의 비교하여 다양한 색의 구현이 가능하며, 열처리를 통해 투명 칼라 코팅 막의 제조가 용이하며 다양한 형태의 유리에 코팅이 용이하다는 장점이 있다.

무기 혼합물에 의한 착색 코팅은 전이 금속 이온의 d-d 전이가 약 0.1 ~ 100으로 낮은 몰 흡광계수(molar absorptivity)를 갖기 때문에 색이 불투명하지만 유기 착색제의 발색단인 $\pi-\pi$ 전이는 약 10⁴ ~ 10⁵의 높은 몰 흡광계수를 갖기 때문에 투명한 착색 코팅이 가능하다 [3,4]. 이런 유기 착색제를 사용하여 투명하면서 내구성이 우수하고, 유연성을 지닌 투명 컬러 코팅막을 제조하기 위해서는 착색제와 혼합할 바인더의 특성이 매우 중요하다.

솔-젤 유무기 하이브리드 소재는 실리콘계 무기물에 유기 실란 커플링제를 반응시켜 가수분해와 중축합 반응을 통해 합성하는 코팅소재로서 무기 혹은 유기 코팅막의 균열, 낮은 내열성 및 표면경도 등과 같은 문제점을 해결할 수 있는 특성을 보여주고 있다 [5-8]. 이런 유무기 하이브리드 코팅액을 이용하여 내마모성 코팅, 친수/소수성 코팅, 내식성 코팅, 정전기방지 코팅, 기체차단 코팅 등과 같은 다양한 기능성 코팅막을 제조할 수 있다 [9-14]. 그러므로 본 연구에서는 투명 컬러유리 코팅막을 제조하기 위하여 솔-젤 유무기 하

a. Corresponding author; jhkim@kicet.re.kr

이브리드 바인더를 합성하여 유기 염료(Dye)를 혼합하여 투명 컬러 코팅막을 제조하였으며, 용액 조건 및 코팅 조건에 따라 제조된 코팅막의 특성을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 투명 컬러코팅 용액 및 코팅막 제조

투명 컬러코팅막을 제조하기 위한 솔-젤 하이브리드 바인더를 합성하기 위하여 출발물질로는 TEOS (tetraethyl-silicate), PTMS (phenyl trimethoxysilane), IPA (isopropanol), H₂O, HNO₃를 사용하였고, 용액을 합성하기 위하여 출발물질은 각각 TEOS : PTMS : IPA : H₂O : HNO₃ = 0.13 : 0.03 ~ 0.12 : 1.21 : 0.47 : 0.01의 몰비로 합성하였다. 용액 합성 후 가수분해와 중축합 반응을 촉진시키기 위하여 약 60°C에서 4시간 정도 혼합하였다. 컬러를 구현하기 위한 유기 염료는 현대 케미칼의 적색, 황색, 청색 염료(Dyechem Red 336, Dyechem Yellow 124, Dyechem Blue 606)를 구입하여 솔-젤 하이브리드 바인더와 유기 염료를 0.5 ~ 1.0 wt.% 혼합하여 제조하였다. 투명 컬러 코팅막 제조는 딥 코팅법을 사용하여 제조하였으며 코팅막의 밀착성 및 내구성을 향상시키기 위해 코팅 후 상온 건조 후 200°C에서 30분 열처리를 하였다.

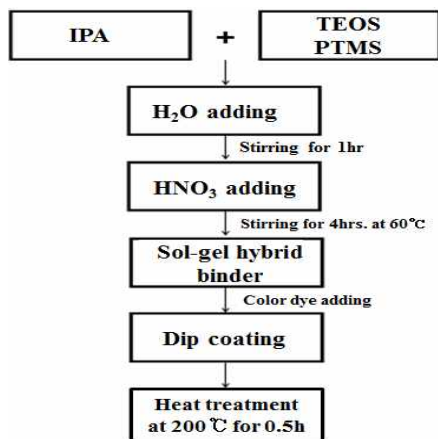


Fig. 1. Experimental procedure to fabricate transparent color coating film.

그림 1은 투명 컬러 코팅막을 제조하기 위한 용액 합성 및 박막제조 공정을 나타낸다.

2.2 투명 컬러 코팅막 특성평가

코팅된 기판의 가시광 투과율 (380~780 nm) 및 색 좌표를 확인하기 위하여 UV-vis spectrophotometer (V-570, JASCO)를 사용하였다. 코팅막의 탁도(haze)를 측정하기 위하여 haze meter (NDH 5000, NIPPON DENSHOKU)를 측정하였다. 코팅막의 연필경도는 pencil hardness tester (CT-PC2, 코아테크)를 사용하여 하중 1.0 kg에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

솔-젤 하이브리드 바인더를 합성 시 유기실란 PTMS의 함량에 따라 코팅막의 특성이 달라지기 때문에 PTMS의 몰비를 변화시켜 코팅막의 표면경도 특성을 확인하였다.

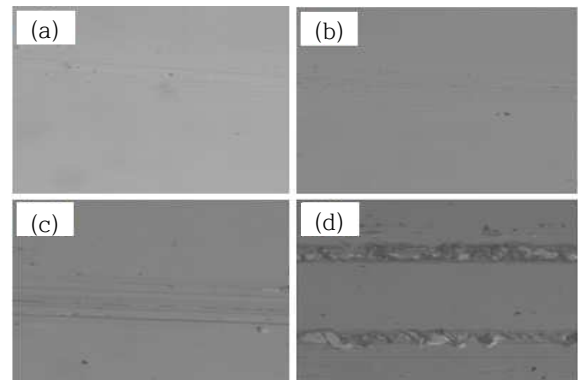


Fig. 2. Photographs of sol-gel hybrid binder thin films fabricated as a function of molar ratio of PTMS. (a) 0.03 mol, (b) 0.05 mol, (c) 0.09 mol, and (d) 0.12 mol.

그림 2는 PTMS 몰비에 따른 코팅막의 연필경도 특성을 보여준다. PTMS의 몰비가 0.03에서 0.12로 증가시킨 용액을 사용하여 제조한 코팅막을 9H 연필을 가지고 하중 1.0 kg에서 연필경도를 확인하였다.

PTMS의 몰비가 0.03, 0.06일 때는 표면의 스크래치가 보이지 않았지만, 0.09, 0.12 조건에서는 표면에 스크래치가 발생하는 것을 확인하였다. 이것은 유기실란인 PTMS의 함량이 많아져서 플렉시블 특성은 좋아지지만, 표면 경도는 낮아지는 결과로 볼 수 있다. 그러므로 본 실험에서는 상온에서 코팅이 쉽고 특성이 우수한 PTMS 0.03의 조건을 선택하였다.

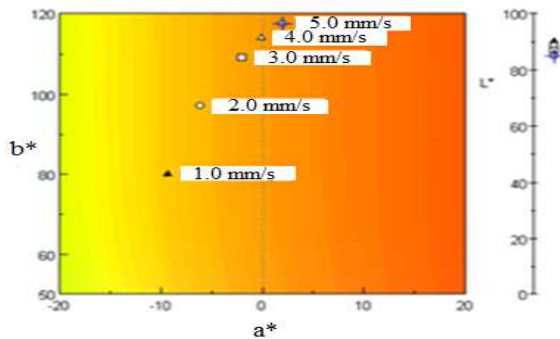


Fig. 3. Chromaticity of transparent yellow color coating glass fabricated by the withdrawal speed.

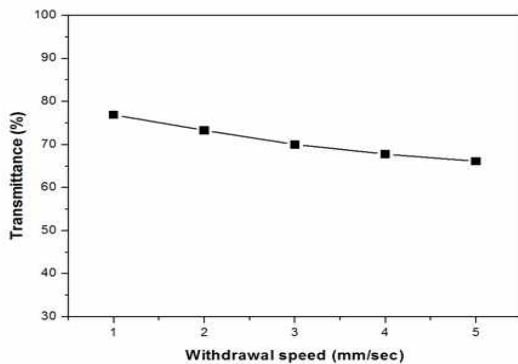


Fig. 4. Transmittance of transparent yellow color coating glass fabricated by the withdrawal speed (mm/sec).

솔-젤 하이브리드 바인더에 yellow dye 용액을 1.0 wt% 혼합한 후, 딥 코팅의 인상 속도를 1.0 ~ 5.0 mm/s로 변화시켜 코팅막의 색좌표를 확인하였다.

그림 3은 인상 속도에 따라 제조된 투명 코팅유리의 색좌표를 나타내는데 인상 속도가 증가함에 따라 b^* (yellowness)의 값이 점차적으로 높아지는 것을 알 수 있다. 이 결과는, 딥 코팅 시 일반적으로 코팅 속도가 빨라지면 코팅막의 두께가 두꺼워지기 때문에 황색 좌표값이 높아지는 것이다. 인상 속도에 따라 제조된 투명 칼라 코팅유리의 가시광 평균 투과율을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 인상 속도가 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mm/sec로 증가됨에 따라 코팅막의 투과율은 각각, 76.9, 73.3, 70.0, 67.8, 66.1%로 감소하였다. 하지만 이런 투과율 감소는 코팅막이 불투명하기 때문에 발생하는 것이 아니라 인상 속도가 증감함에 따라 투명한 yellow 코팅막의 두께가 늘어나기 때문이다. 실제 코팅막의 탁도(haze)를 측정해 본 결과 약 0.35%의 낮은 값을 매우 투명한 컬러 코팅막 특성을 보여주었다.



Fig. 5. Photographs of transparent color coating glasses.

Table 1. Properties of transparent color coating glasses.

Color	Transmittance (%)	Haze (%)	Pencil hardness (H)
Red	62.43	0.37	6
Yellow	82.65	0.35	6
Blue	80.65	0.42	6

그림 5는 다양한 투명 컬러 코팅막을 제조하기 위하여 red, yellow, blue 염료 (0.5 wt%)를 솔-젤 하이브리드 바인더에 혼합한 후 딥 코팅 (1.0 mm/sec)하여 제조한 코팅유리다. 그림에서 보듯이 3 컬러 모두 투명한 코팅유리의 이미지를 보여주고 있다.

3종류의 투명 컬러(red, yellow, blue) 코팅유리의 가시광 평균 투과율과, 탁도 및 연필경도를 표 1에 요약하였다. 유리 기판의 평균 투과율이 약 91.1%일 때 Red 코팅유리의 경우 투과율이 62.43%, 탁도가 0.37%, 연필경도가 6 H로 확인되었고, yellow 코팅유리는 투과율이 82.65%, 탁도가 0.35%, 연필경도 6 H의 특성을 보여주었다. Blue 코팅유리의 경우는, 투과율이 80.65%, 탁도가 0.42%, 연필경도 6 H 정도의 매우 투명하며 코팅막의 표면 경도 특성이 우수한 컬러 코팅막 특성을 보여 주었다. 현재 산업적으로 사용화 되어 있는 아크릴 경화수지를 이용한 컬러 코팅막의 연필경도는 약 2 H 수준이다.

4. 결론

본 연구에서는 투명하며 코팅막의 표면경도가 우수한 컬러 코팅막을 제조하기 위하여 솔-젤 하이브리드 바인더와 유기 컬러 염료가 혼합된 코팅액을 제조하고

코팅막을 제조하였다. 솔-젤 하이브리드 박막은 PTMS의 몰비가 0.05몰 이하에서는 9 H 정도의 매우 우수한 표면 경도 특성을 보여주었다. 솔-젤 하이브리드 바인더와 yellow 유리염료를 혼합하여 제조한 코팅 유리의 경우는 인상 속도가 1.0 mm/sec에서 5.0 mm/sec로 증가됨에 따라 코팅막의 투과율은 76.9%에서 66.1%로 감소하였지만, 탁도가 약 0.35% 정도의 매우 투명한 컬러 코팅막 특성을 보여주었다. Red와 blue 염료를 혼합하여 제조한 코팅막의 경우도 염료 및 코팅막의 두께에 따라 가시광 투과율은 조금 다르지만 탁도는 약 0.35% ~ 0.42%의 투명한 컬러 코팅막 특성을 보여주었고, 최종 연필경도 값은 6 H 정도로 기존 아크릴 경화 수지를 이용한 컬러 코팅막의 연필경도(2 H)보다 높은 값을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] D. Möncke, M. Papageorgiou, A. W. Beckmann, and N. Zacharias, *J. Archaeological Sci.*, **46**, 23 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2014.03.007>]
- [2] S. Sakka, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processing Characterization and Applications.*, **3**, 599 (Kluwer Academic Press, Japan, 2005).
- [3] W. Vogle, *The American Ceramic Society*, 153 (1985).
- [4] D. Avnir, V. R. Kaufman, and R. Reisfeld, *J. Non-cryst. Solids*, **74**, 395 (1985). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90081-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(85)90081-X)]
- [5] P. Judeinstein and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **6**, 511 (1996). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/jm9960600511>]
- [6] U. Schubert, N. Husing, and A. Lorenz, *Chem. Mater.*, **7**, 2010 (1995). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm00059a007>]
- [7] T. Iwamoto and J. D. Mackenzie, *J. Mater. Sci.*, **30**, 2566 (1995). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00362135>]
- [8] J. Schmidt, *Non-Cryst. Solids*, **178**, 302 (1994). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90299-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(94)90299-2)]
- [9] T. Iwamoto and J. D. Mackenzie, *J. Mat. Sci.*, **30**, 2566 (1995). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00362135>]
- [10] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **178**, 302 (1994). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90299-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(94)90299-2)]
- [11] J. Kron, S. Amberg-Schwab, and G. Schottner, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2**, 189 (1994). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00486239>]
- [12] R. Kasemann and H. Schmidt, *New J. Chem.*, **18**, 1117 (1994).
- [13] H. Schmidt and H. Wolter, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 428 (1990). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90171-H](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(90)90171-H)]
- [14] S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, M. Hoffmann, and A. Burger, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **19**, 125 (2000). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1008738912173>]