

Fabrication of ATO thin film for IR-cut off by sol-gel method

Jin-Ho Kim[†], Kwang-Hee Lee*, Mi-Jai Lee, Jonghee Hwang and Tae-Young Lim

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Optic & Display Material Team, Seoul 153-801, Korea
*DO Co., Ltd., Daejeon 305-500, Korea

(Received September 16, 2013)

(Revised October 2, 2013)

(Accepted October 8, 2013)

Abstract IR cut-off thin films consisted of ATO nanoparticles were successfully fabricated by sol-gel method. The coating solution was synthesized with organic/inorganic hybrid binder and ATO colloidal solution and ATO thin films were coated on a slide glass with the withdrawal speed of 5~40 mm/s. As the withdrawal speed increased from 5 mm/s to 40 mm/s, the thickness of coating thin films also increased from 1.05 μm to 4.25 μm and the IR cut-off in wavelength of 780~2500 nm increased from 49.5 % to 66.7 %. In addition, the pencil hardness of ATO thin films dried at 80°C was ca. 5H and the coating films were not removed after a cross cutter tape test because of the hybrid binder synthesized with tetraethylorthosilicate and methyltrimethoxysilane. The surface morphologies, optical properties and film thickness of prepared thin films with a different withdrawal speed were measured by field emission scanning electron microscope (FE-SEM), UV-Vis spectrophotometer, and Dektak.

Key words IR-cut off, Thin film, Coating, Transmittance, Sol-gel

솔-젤 법에 의한 적외선 차단 ATO 박막 제조

김진호[†], 이광희*, 이미재, 황종희, 임태영

한국세라믹기술원 광·디스플레이소재센터, 서울, 153-801

*디오, 대전, 305-500

(2013년 9월 16일 접수)

(2013년 10월 2일 심사완료)

(2013년 10월 8일 게재확정)

요약 ATO 나노 입자들로 구성된 적외선 차단 박막이 솔-젤 법에 의해 성공적으로 제조되었다. 코팅액은 유기 하이브리드 바인더와 콜로이드 ATO 용액으로 합성되었고 ATO 박막은 슬라이드 유리기판에 5~40 mm/s의 인상속도로 코팅되었다. 인상속도가 5 mm/s에서 40 mm/s로 증가함에 따라 코팅막의 두께 또한 1.05 μm 에서 4.25 μm 로 증가하였다. 그리고 파장 780 nm에서 2500 nm에서의 적외선 차단율은 49.5 %에서 66.7 %로 증가하였다. 또한 80°C에서 건조된 ATO 박막의 연필경도 값은 5H를 나타내었고 tetraethylorthosilicate와 methyltrimethoxysilane을 합성한 하이브리드 바인더의 영향으로 테이프 테스트 후 코팅막은 벗겨지지 않았다. 서로 다른 인상속도에 의해 제조된 박막의 표면구조, 광학적 특성 그리고 박막두께는 FE-SEM, UV-Vis-NIR 분광기 그리고 Dektak에 의해 측정되었다.

1. 서론

최근 건물의 고층화와 일반 상용빌딩 벽면의 35~80 % 정도가 유리 창호로 바뀐에 따라 건물의 에너지 손실은 증가하고 있다. 창호 유리는 다른 외피구조에 비해 일사 취득의 이점이 있지만 열적으로 가장 취약하기 때문에

여름철 실내열의 침입은 창유리의 경우 약 70 % 이상이며, 겨울철 열방출은 50 % 이상이다.

창유리의 광차단 특성을 개선하는 방법으로는 유리에 금속이온을 도입, 금속증기 증착, 광차단제 코팅 그리고 광차단 코팅 필름을 접착시키는 방법이 있다. 이런 방법들 중에 Sb가 도핑된 SnO₂(ATO) 코팅막은 가시광 영역에서 높은 투과율을 보일 뿐만 아니라, 적외선을 흡수하여 차단하는 특성을 보이는 좋은 재료이다[1, 2]. 그러므로 ATO 코팅 필름은 건물의 에너지 절감을 위한 저방사 창호 유리에 많이 사용되고 있다[3].

[†]Corresponding author
Tel: +82-2-3282-2435
Fax: +82-2-3282-7814
E-mail: jhkim@kicet.re.kr

ATO 코팅막을 제조하기 위해서 sol-gel[4, 5], sputtering [6-8], spray pyrolysis[9, 10], laser deposition[11, 12], plasma[13], oblique angle deposition[14] 등의 방법들이 이용되고 있는데, 특히 sol-gel 방법은 저가의 단순공정이며 코팅막의 두께 및 미세구조의 제어가 용이하기 때문에 많이 사용되고 있다[15, 16].

고내구성 적외선 차단 ATO막을 제조하기 위해서는 코팅막 중에 함유된 ATO의 함량을 제어하여 열차단 효과와 가시광 투과율을 조절해야 하며 코팅막의 내구성을 향상시키기 위한 하이브리드 바인더가 필요하다.

본 연구에서는 고내구성 열차단 ATO 코팅막을 제조하기 위하여 sol-gel법을 이용하여 하이브리드 바인더를 합성하고 ATO 나노입자를 분산시켜 딥코팅 속도에 따른 박막의 미세구조, 두께변화, 광차단/투과율 및 유리 기판과의 밀착력을 측정하였다.

2. 실험방법

ATO 코팅막을 제조하기 위한 하이브리드 바인더 용액의 합성을 위하여 tetraethylorthosilicate(TEOS, Aldrich, 99%) 15 g과 methyltrimethoxysilane(MTES, Aldrich, 99%) 7 g을 에탄올 28 g과 혼합한 후 30분간 교반하였다. 그 후, 0.1 N HCl을 가수분해 촉매로 사용하여 혼합액에 7 g을 투입하여 3시간 동안 상온에서 반응시켜 폴리실록산 타입의 유무기 하이브리드 바인더 용액을 제조하였다.

제조된 폴리실록산 타입의 유무기 하이브리드 바인더 용액 50 g과 antimony tin oxide(ATO) 나노입자 분산액(D50: 40 nm, 용제: ethoxyethanol, 고형분 30%) 50 g을 혼합하였다. 용액의 ATO 나노 입자의 분산성을 향상시키기 위하여 분산제로 polydimethylsiloxane를 1.0 g 첨가한 후 1시간 혼합하여 IR 차단 코팅 용액을 제조하였다.

코팅 기판으로는 슬라이드 글래스($t = 1.0$ mm)를 사용하였으며 dip coater를 이용하여 5~40 mm/s의 인상속도로 각각의 기판 위에 ATO 막을 코팅하였다. Dip coating을 통해 얻어진 시편은 80°C에서 1시간 동안 건조하였다. ATO 코팅액 합성과 박막 제조 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

제조된 박막의 표면 미세구조를 확인하기 위하여 field emission scanning electron microscope(S-4800, HITACHI)를 사용하였다. 딥코팅의 인상속도에 따른 ATO 박막의 광학적 특성 변화를 분석하기 위하여 자외선-가시광선-근적외선 분광광도계(UV/VIS/NIR spectrophotometer, V-570, JASCO)를 이용하여 투과율을 측정하였다. 코팅막의 두께는 Dektak(150, VEECO)을 사용하여 측정하

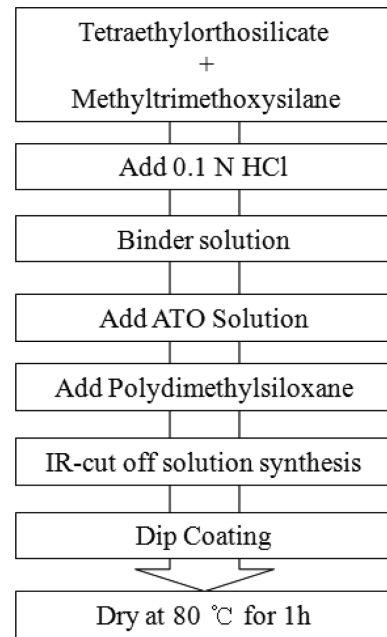


Fig. 1. Flow diagram for fabricating ATO thin film by a sol-gel method.

였으며 코팅막의 연필경도 측정은 pencil hardness tester (CT-PC2, 코아테크)를 사용하여 하중 1.0 kg에서 실시하였다. 코팅막과 기판과의 밀착력을 확인하기 위하여 3M 스카치테이프(#610)를 사용하여 cross cutter tape test를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 딥코팅의 인상속도가 5, 10, 20, 40 mm/s로 증가됨에 따라 제조된 ATO 코팅막의 미세구조를 나타낸다. 그림에서 보듯이 인상속도의 증가에 따른 표면의 차이는 크게 보이지 않지만 수십 나노 정도의 입자들이 치밀한 구조로 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 평균 크기가 40 nm인 ATO 입자가 코팅막의 표면에서 확인이 안 되는 것은 하이브리드 바인더와 입자가 잘 혼합이 되었고 코팅막의 표면에 바인더가 잘 코팅되었기 때문이다. Fig. 3은 인상속도의 증가에 따른 코팅막의 두께 변화를 나타낸다. 인상속도가 5 mm/s에서 40 mm/s로 높아짐에 따라 제조된 코팅막의 두께는 약 1.05, 2.15, 3.18, 4.25 μm 로 각각 증가하였다. 동일한 점도의 용액을 사용할 때 인상속도가 증가됨에 따라 코팅막의 두께가 향상된다는 사실과 일치한다. 제조된 용액의 점도는 약 3.98 cPs로 확인되었다.

Fig. 4는 인상속도의 증가에 따른 코팅막의 자외선 200 nm부터 적외선 영역 2500 nm까지의 투과율을 나타낸다. 인상속도가 증가함에 따라 가시광 영역에서의 투

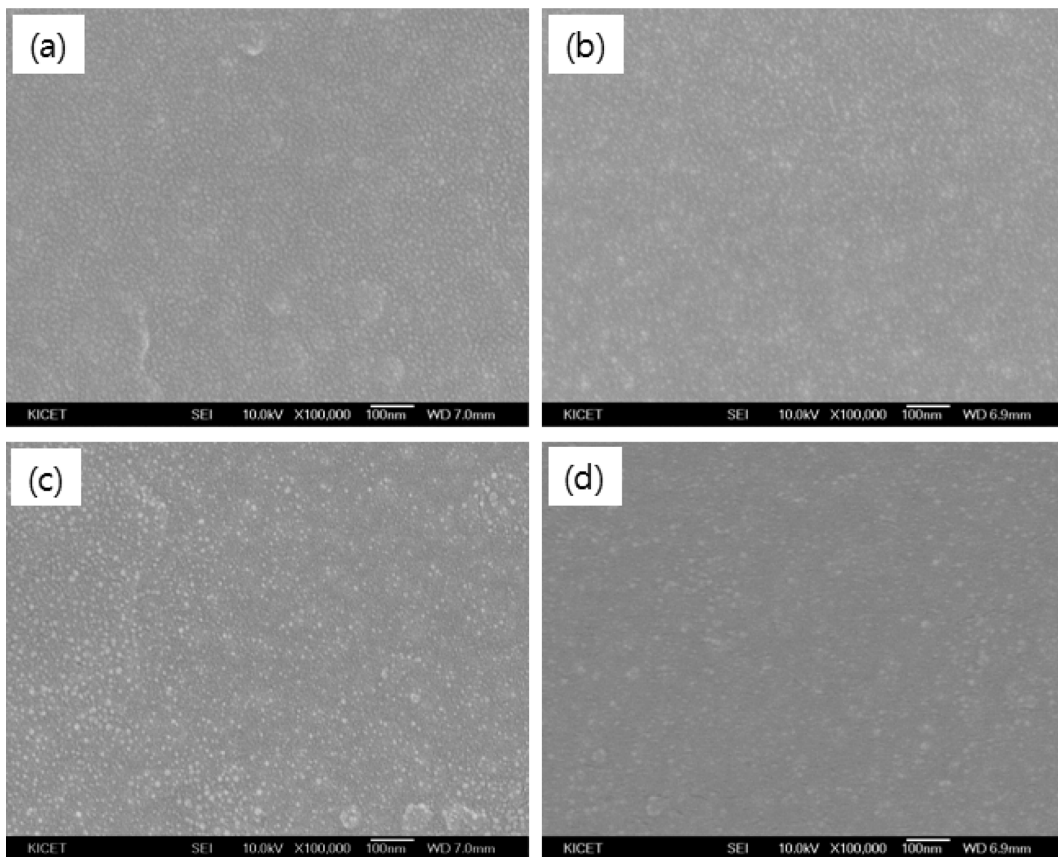


Fig. 2. FE-SEM images of ATO thin films as a function of withdrawal speed: (a) 5 mm/s, (b) 10 mm/s, (c) 20 mm/s and (d) 40 mm/s.

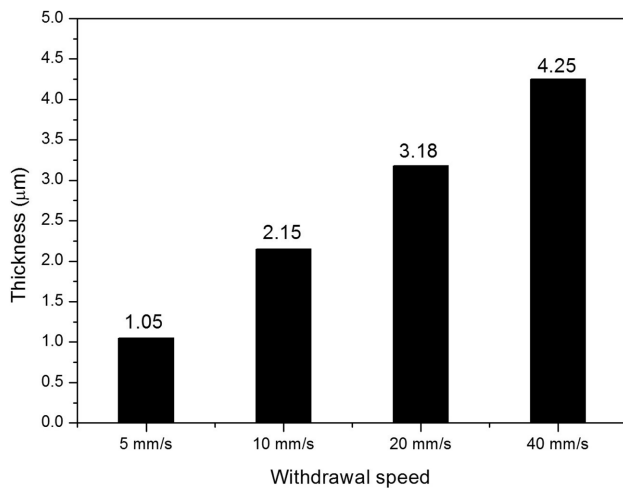


Fig. 3. Thickness of ATO thin films as a function of withdrawal speed: (a) 5 mm/s, (b) 10 mm/s, (c) 20 mm/s and (d) 40 mm/s.

과율은 감소하며 800 nm 이상에서의 적외선 투과율도 감소하는 결과를 보인다. 이 결과는 Fig. 3에서 확인된 것과 같이 코팅막의 두께가 증가하면 코팅막의 푸른색을 보이는 ATO 성분이 늘어나서 가시광 투과율은 줄어들고 적외선 차단율은 증가하는 것이다. 인상속도에 따라 제조된 ATO 코팅막의 광학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

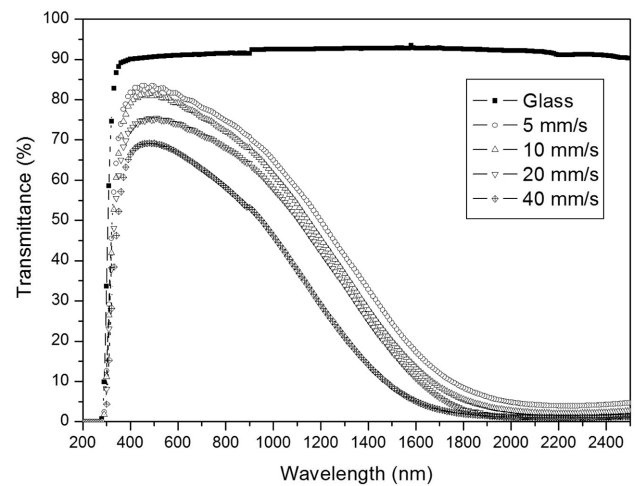


Fig. 4. Transmittance of ATO thin films as a function of withdrawal speed: (a) 5 mm/s, (b) 10 mm/s, (c) 20 mm/s and (d) 40 mm/s.

인상속도가 5 mm/s에서 40 mm/s로 증가됨에 따라 자외선 영역(200~380 nm)에서의 평균 차단율은 약 32.5%에서 47.6%로 증가되었으며 가시광 영역(380~780 nm)에서의 평균 가시광 투과율은 83.6%에서 68.9%로 감소하였다. 반면 적외선 영역(780~2500 nm)에서의 적외선

Table 1
Optical properties of fabricated ATO thin films

Sample	UV-cut off (%)	Vis Transmittance (%)	IR-cut off (%)
5 mm/s	32.5	83.6	49.5
10 mm/s	35.3	81.5	52.4
20 mm/s	38.3	74.6	58.3
40 mm/s	47.6	68.9	66.7

평균 차단율은 49.5 %에서 66.7 %로 증가하였다.

제조된 ATO 코팅막의 표면 강도를 확인하기 위하여 연필경도를 확인한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 5H 연필을 사용하여 테스트한 후 광학현미경으로 확인한 결과, Fig. 5(a)에서 보듯이 코팅막 표면에 막의 파손 현상이 나타나지 않았지만, 6H 연필을 사용하여 테스트한 결과 Fig. 5(b)에서 알 수 있듯이 코팅면이 파손되는 결과를 확인하였다. 그러므로 본 연구에서 제조된 ATO 코팅막은 연필경도 5H 정도의 특성을 나타내었다. 또한 기관과의 밀착력을 확인하기 위하여 3M 스카치테이프(#610)를 사용하여 cross cutter tape test한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이 약 1 mm 간격으로 코팅막을 자른 후 스카치테이프를 붙인 후 떼어낸 결과 코팅막이 벗겨지지 않은 것으로 확인되었다. 그러므로 ASTM D 3359 측정 규격에 코팅막이 벗겨지지 않는 5B 등급에 해당하는 것으로 확인되었다. 딥코팅 후 저온 80°C에서 건조하여 제조한 코팅막이 5H와 5B 정도의 우수한 강도와 밀착력을 보이는 결과는 본 연구에서 제조한 유무기 하이브리드 바인더의 내구성이 우수하기 때문이다.

4. 결 론

적외선 차단을 위한 코팅막을 sol-gel법을 이용하여 제조하였다. 코팅막의 강도와 밀착력을 향상시키기 위하여 tetraethylorthosilicate와 methyltrimethoxysilane 가수

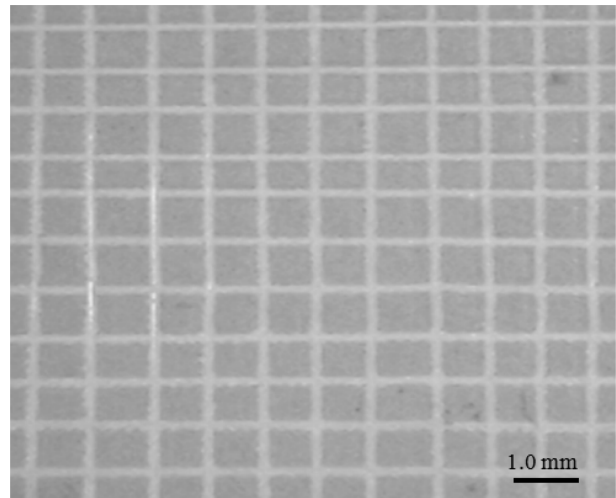


Fig. 6. Cross cut test image of ATO thin film fabricated with withdrawal speed of 5 mm/s.

분해 촉매로 HCl을 사용하여 폴리실록산 타입의 유무기 하이브리드 바인더 용액을 합성하였고 ATO 나노 입자를 용액에 분산시켜 코팅액을 제조 한 후 딥코팅하여 열차단 ATO 코팅막을 제조 하였다. 제조된 코팅막은 매우 치밀한 표면 구조를 나타내었으며, 인상속도가 5, 10, 20, 40 mm/s로 높아짐에 따라 제조된 코팅막의 두께는 약 1.05, 2.15, 3.18, 4.25 μm 로 각각 증가하였다. 또한 인상속도가 증가함에 따라 코팅막의 가시광 투과율은 83.6 %에서 68.9 %로 감소하였고 반면 적외선 차단율은 49.5 %에서 66.7 %로 증가하였다. 하이브리드 바인더를 사용한 결과 제조된 코팅막의 연필경도는 5H를 나타내었고 cross cutter tape test 결과 5B 등급의 우수한 밀착력을 보였다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지기술평가원 에너지자원기술개발

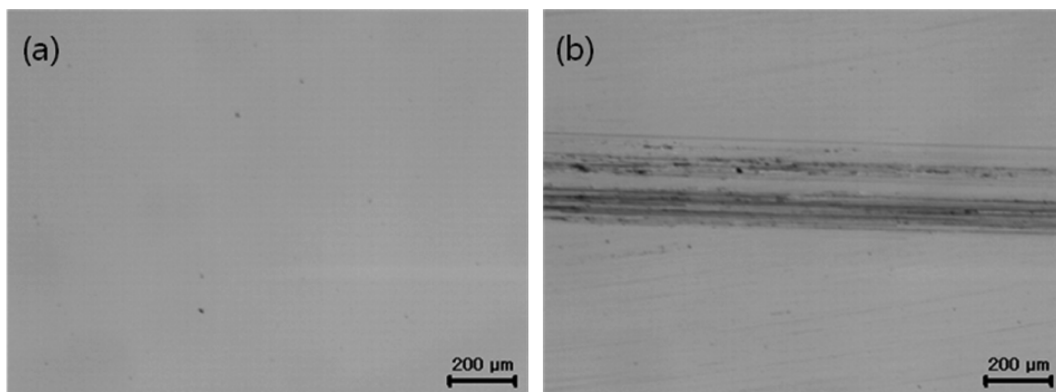


Fig. 5. Pencil test images of ATO thin film fabricated with withdrawal speed of 5 mm/s.

사업 '제로에너지 대응 주거용 건물의 복합외피시스템 실증사업'의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] C. Goebbert, R. Nonninger, M.A. Aegerter and H. Schmidt, "Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions", *Thin Solid Films* 351 (1999) 79.
- [2] C. Terrier, J.P. Chatelon and J.A. Roger, "Electrical and optical properties of Sb : SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method", *Thin Solid Films* 295 (1997) 95.
- [3] H. Ohsaki and Y. Kokubu, "Global market and technology trends on coated glass for architectural, automotive and display applications", *Thin Solid Films* 351 (1999) 1.
- [4] X. Chen, "Synthesis and characterization of ATO/SiO₂ nanocomposite coating obtained by sol-gel method", *Materials Letters* 59 (2005) 1239.
- [5] S.W. Kim, Y.W. Shin, D.S. Bae, J.H. Lee, J. Kim and H.W. Lee, "The effect of the amorphous insulator layer on conduction behaviors of the silicayindium tin oxide two-layer films", *Thin Solid Films* 437 (2003) 242.
- [6] J. Monteron, C. Guillén and J. Herrero, "Discharge power dependence of structural, optical and electrical properties of DC sputtered antimony doped tin oxide (ATO) films", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 2113.
- [7] W. Yang, S. Yu, Y. Zhang and W. Zhang, "Properties of Sb-doped SnO₂ transparent conductive thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering", *Thin Solid Films* 542 (2013) 285.
- [8] S.U. Kim, Y.S. Park and B. Hong, "Characterization of transparent ATO conducting films prepared by RF magnetron sputtering", *J. Kor. Crystal Growth and Crystal Technology* 18 (2008) 76.
- [9] B. Zhang, Y. Tian, J.X. Zhang and W. Cai, "The FTIR studies of SnO₂ : Sb(ATO) films deposited by spray pyrolysis", *Materials Letters* 65 (2011) 1204.
- [10] K. Ravichandran and P. Philominathan, "Fabrication of antimony doped tin oxide (ATO) films by an inexpensive, simplified spray technique using perfume atomizer", *Materials Letters* 62 (2008) 2980.
- [11] C. Marcel, M.S. Hegde, A. Rougier, C. Maugy, C. Guéry and J.M. Tarascon, "Electrochromic properties of antimony tin oxide (ATO) thin films synthesized by pulsed laser deposition", *Electrochimica Acta* 46 (2001) 2097.
- [12] F. Chen, N. Li, Q. Shen, C. Wang and L. Zhang, "Fabrication of transparent conducting ATO films using the ATO sintered targets by pulsed laser deposition", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 105 (2012) 153.
- [13] D.W. Jung and D.W. Park, "Synthesis of nano-sized antimony-doped tin oxide (ATO) particles using a DC arc plasma jet", *Applied Surface Science* 255 (2009) 5409.
- [14] X. Xiao, G. Dong, J. Shao, H. He and Z. Fan, "Optical and electrical properties of SnO₂ : Sb thin films deposited by oblique angle deposition", *Applied Surface Science* 256 (2010) 1636.
- [15] J. Mazloom, F.E. Ghodsi and M. Gholami, "Fiber-like stripe ATO (SnO₂:Sb) nanostructured thin films grown by sol-gel method: Optical, topographical and electrical properties", *Journal of Alloys and Compounds* 579 (2013) 384.
- [16] G. Guzman, B. Dahmani, J. Puetz and M.A. Aegerter, "Transparent conducting sol-gel ATO coatings for display applications by an improved dip coating technique", *Thin Solid Films* 502 (2006) 281.