특 집

기능성 실리콘 코팅제

장 성 훈

1. 서 론

최근의 재료공학 분야에서 세라믹 신소재에 관련하여 sol-gel 공정을 응용하는 연구 결과들의 발표가 급증하고 있다. 지난 30여년간 sol-gel 공정 관련 연구는 괄목할 만한 성장을 거듭해왔으며 특히 sol-gel 공정의 각 단계에 관한 연구가 미세한 부분까지 수행되어 기술적 응용의 토대가 마련되었다.[1-3] 초기의 연구에서는 실리카 및 실리케이트 유리에 관심이 집중되었으나 점진적으로 많은 세라믹과 복합소재까지 연구분야가 확장되었다. Ormosil(organically modified silicates)과 기타 유기-무기 복합체의 출현은 sol-gel 공정의 전환점이 되었으며 많은 산업적 응용이 가능하게 되었다.[4] 일반적으로 유기 고분자는 무게가 가볍고 유연성 및 인성(toughness)을 보유하고 있으며 성형성이 우수한 반면에, 유리나 실리카 겔, 금속 알콕사이드로부터 유도된 세라믹 재료는 탄성, 표면경도 등의 기계적 물성, 내열성, 투명성 등이 우수하기 때문에 이들을 조합하여 가공성이 우수하면서도 탁월한 물성을 나타내는 새로운 소재의 창출에 많은 노력이 기울여지고 있다.

기존의 복합재료 제조 방식에서는 유기 고분자 재료에 reinforcing filler로서 수 μm 또는 수 mm 단위의 무기물을 첨가해서 기계적 물성이나 열적 특성을 향상시킨 반면, sol-gel 공정을 활용할 경우 하이브리드 분산상의 크기가 일반적으로 nm 수준이거나 분자 레벨이므로 투명하고 다양한 성능을 갖는 소재가 얻어진다. 또한 최근의 연구 추세는 기존의 단순 구조재료에서 기능재료, 또는 자극에 반응하여 재료의 기능이 변화하는 자극응답성 재료로 바뀌고 있다.

Sol-gel 공정에 관한 최초의 학문적 연구가 진행된 것은 1800년대 중반에 Ebelmen의 silicic ester로부터의 느린 가수분해에 의한 투명한 고체의 제조라고 할 수 있을 것이다.[5] 이 투명한 고체를 광학부품에 적용하려는 시도는 오랜 건조 시간과 크랙 발생 등의 문제로 기술적 관심을 크게 끌지 못하였다. 이후 Graham이 silica organosol을 합성하고 "sol"과 "gel"이라는 용어를 사용하였으나,[6] 보다 체계적인 연구는 기존의 유리를 대체하려는 노력의 산물로 Schott Company의 Geffcken과 Dislich에 의한 oxide layer 박막의 제조라고 할 수 있다.[7,8] 최근의 sol-gel 연구는 적용의 다양성, 유기-무기 하이브리드 구성의 증가, monolith의 단점을 보완할 수 있는 박막의 제조 등의 경향을 보이고 있다.[9-11] 상업적인 응용 측면에서도 초기에는 순수한 oxide system이 주로 이용되었으나 최근에는 유기-무기 하이브리드 시스템이 중요한

장성훈
1981~1985 서울대학교 섬유공학과 (학사)
1985~1987 서울대학교 대학원 섬유공학과 (석사)
1993~1997 The University of Akron (박사)
1987~현재 LG화학 기술연구원 신소재연구소 책임연구원

Organic-Inorganic Hybrid Materials : Sol-Gel Derived Coatings

LG화학 기술연구원 신소재연구소(Sung Hoon Jang, LG Chemical Ltd., Research Park, Advanced Materials Research Institute, 104-1 Moonji-dong, Yusong-gu, Taejon 305-380, Korea)

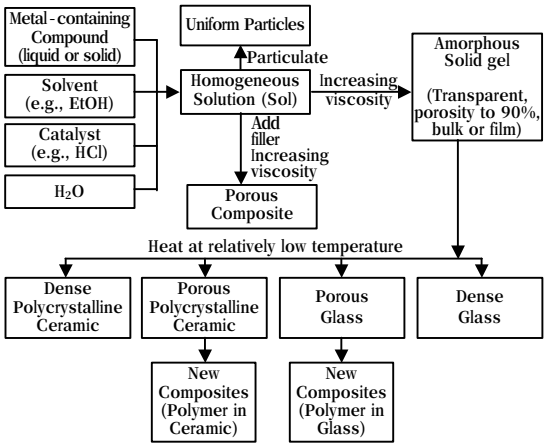


그림 1. Typical products of sol-gel processing.

응용 분야가 되었다. 또한 형성되는 gel이 active component의 단순한 host matrix 역할을 하는 경우가 많이 연구되고 있으며 여기에 사용되는 active component로서는 laser dyes, photochromic dyes, non-linear dyes, liquid crystals, magnetic ferrofluids 등이 있다.[1] 이외에도 각종 효소나 biomolecules의 도입 등도 많이 검토되고 있다. 이와 같은 연구가 가능한 이유는 sol-gel 공정이 가열을 거치지 않고 상온에서의 화학적 반응이 가능하기 때문이라고 할 수 있다.

Uhlmann 등이 이 분야 전문가들의 의견을 종합하여 검토한 sol-gel 공정 응용에 대한 전반적인 review에서[12] 현재의 가장 중요한 상업적 응용 제품은 광학 제품으로서의 각종 coatings 제품이며, ceramic fibers, oxide powders, aerogels 및 spin-on-glass 등도 실용화 과정에 있는 분야로 언급되고 있다. 저자들은 또한 향후 10년간의 가장 중요한 상업적 제품으로서도 광학 코팅 관련 제품군을 예상하고 있으며 절연재료로서의 aerogel이나 sol-gel powder의 전자부품으로서의 응용, electrochromic/ photochromic device로서의 응용, 또한 Ormosil coating, protective coating, sensor로서의 응용도 예상하고 있다. 전형적인 sol-gel 공정 응용제품군은 그림 1에 표시한 바와 같이 균일계 액상으로부터 유도된 입자형 제품, 필름 형성 제품, 다공질 제품, dense ceramic 제품 등이 있다.[2,13]

2. Sol-Gel 공정

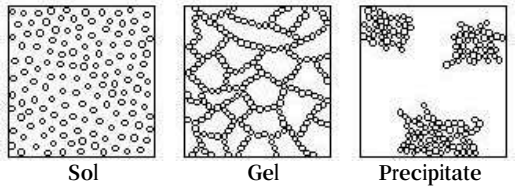
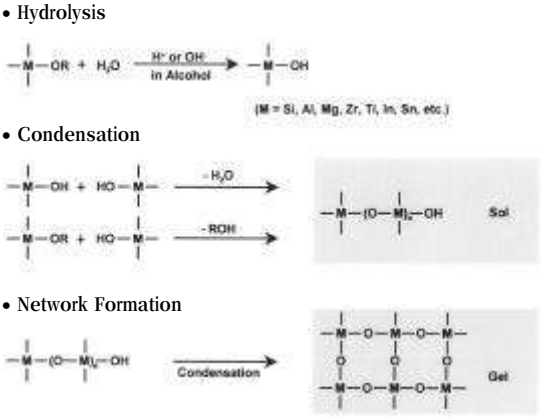


그림 2. Schematic illustration of sol, gel, and precipitate.

일반적으로 sol-gel 공정이란 금속 알콕사이드, $M(OR)_n$의 가수분해 및 축합반응을 이용해서 비교적 저온에서 유리나 세라믹을 제조하는 공정을 의미한다. 여기서 "sol"은 액체상에 고체입자가 콜로이드상으로 분산되어 있는 상태이며 특히 고체 입자의 크기가 매우 작아(수 nm~수백 nm), 중력의 영향을 거의 받지 않으면서 브라운 운동을 할 수 있는 상태를 의미하며, "gel"은 sol의 구성 성분들이 특정의 화학적, 물리적 결합에 의해 서로 연결된 네트워크 또는 고분자 사슬을 형성하여 유동성을 잃게 된 상태를 의미한다. Gel 상태에서는 고체상이 네트워크를 형성하고 액상이 네트워크 내에 고착되어 있는 경우를 포함하고 있다(그림 2). "Sol- gel 공정"은 sol이 겔화되기까지의 모든 단계에서 특정 물성을 구현하도록 조절하는 기술로서 sol의 형성, 겔화, 용매의 제거를 통한 세라믹 소재의 제조 공정이라 할 수 있다. Gel상태에서는 형성된 네트워크 또는 고분자 사슬이 주위의 sol과 동일한 굴절률을 가지고 있어서 투명한 상태로 관찰되지만 만약 입자의 농도가 주위를 둘러싸고 있는 sol보다 매우 높은 경우에는 굴절률과 밀도가 높아져서 육안 관찰이 가능해지면 이 경우를 침전 (precipitate)이라고 정의하고 있다.[2]

고전적 세라믹 제조 공정에 비해 sol-gel 공정이 각광을 받는 이유는 반응물의 상태를 액상에서 출발할 수 있기 때문에 반응조절이 용이하고 화학적 균일성을 유지할 수 있으며 다양한 형태의 최종 제품을 제조할 수 있기 때문이다. Sol-gel 공정에서 가장 일반적으로 사용되는 금속 알콕사이드는 alkoxysilane류이며 이는 다른 금속 알콕사이드에 비해 비교적 반응 조절이 용이할 뿐 아니라, 실리콘 제조공정에서 부산물로 얻어지는 TEOS(tetraethoxysilane)와 같은 단량체의 가격이 싸기 때문이다. 일반적으로 alkoxysilane류는 물에 용해되지 않기 때문에 공통용매 (cosolvent)로서 알코올류를 사용하며 용액 내에서 금속 알콕사이드의 가수분해 및 축합반응을 거쳐 올리고머 형태의 precursor sol을 형성한 후, 추가의 축합반응에 의



Scheme 1. Hydrolysis and condensation of metal alkoxide.

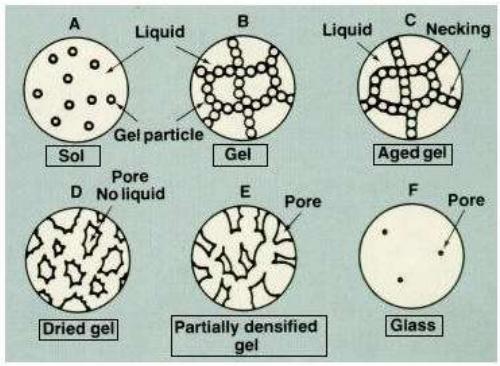


그림 3. Sequence of structural changes during gelation, drying, and densification of gel-derived glasses.[13]

해 3차원 망상구조의 gel이 되는 화학반응을 일으키게 된다(Scheme 1). [14]

가수분해 및 축합반응에 영향을 미치는 인자로서는 용액의 pH, 촉매의 종류 및 함량, alkoxy기의 종류 및 치환갯수(steric 및 inductive effect), 물의 함량, 용매의 종류 등이 있을 수 있으며 특히 용액의 pH가 전반적인 반응 기구에 큰 영향을 미친다. 실리카의 경우 입자의 표면전하가 영이 되는 pH는 2.0~2.5 정도이며 이를 영전하점, PZC (point of zero charge)라고 한다. 이 pH 영역에서 실리카 입자의 전기적 이동도가 영이 되는 등전위점, IEP (isoelectric point)가 존재하게 되며 이 점을 경계로 silicic acid, $Si(OH)_4$는 서로 다른 반응 기구에 따라 중합반응이 일어나게 된다. 일반적으로 등전위점 이하에서는(pH<2.0) 가수분해 반응이 축합반응보다 빠르고 선형구조의 생성물을 얻기가 용이하며, 1차 입자들의 형성 및 응집이 동시에 일어나 매우 작은 입자들로 형성된 그물구조가 형성되는 경향이 있다. 반면 용액의 pH가 7보다 큰 영역에서는 표면에 형성되는 음이온들에 의해 생성된 입자들이 서로 반발하게 되어 응집이 억제되면서 용해도가 감소할 때까지 입자 성장을 계속하여 크기가 약 100 nm 정도인 colloidal sol을 얻을 수 있다. 용액의 pH가 2~7인 영역에서는 축합반응 속도가 $[OH^-]$ 농도에 비례하며 성장기구가 cluster-cluster aggregation에서 monomer-cluster aggregation으로 전환되는 영역이라 할 수 있다. 한편 반응 시스템 내에서 물의 첨가량이 작아, 예컨대, TEOS의 sol-gel 반응에서 H_2O/silane의 몰비가 4 이하인 경우, alkoxysilane이 완전히 가수분해되기 전에 축합반응이 일어나서 선형의 실록산 고분자를 생성하기 쉬운 반면, 물이 함량이 많으면 가수분해가 많이 되고 3차원으로 성장하여 구형의 콜로이드상 실리카 입자를 생성하기 쉽다.

용액 내에서 입자들이 성장하여 초기의 sol상을 형성한 후 성장 및 연결을 거쳐 gel상으로 전이되는데 입자들의 초기 성장 형태에 따라 gel의 특성이 크게 영향을 받게 된다. 따라서 이런 입자의 성장방식을 조절하는 것이 sol-gel 공정의 핵심 기술이라 할 수 있겠다. 용액 내의 입자들이 가수분해 및 축합반응에 의해 금속-산소간 결합을 형성하면서 연결되어 3차원의 그물구조를 형성하게 되면 용액의 점도가 급격하게 상승하며 gel point를 지나면서 유동성을 잃게 된다. 이 과정을 겔화라 한다. 이렇게 형성된 gel 상에서 입자들끼리 연결된 부분에 용해된 단량체들이 성장을 거듭해 두터워지는 현상을 necking이라 하며 이 과정을 aging이라 한다. 이 과정까지는 반응 초기에 투입된 용매가 존재하게 되는데 생성물을 유용한 형태의 제품으로 제조하기 위해서는 이들 용매들을 제거하는 과정이 필요하다. 이 과정에서는 수축 및 균열이 발생하기 쉬우므로 용매의 증발속도를 조절하여 이미 형성된 gel의 격자구조를 유지하는 것이 매우 중요하다. Sol-gel 공정 전반에 걸친 구조의 변화는 그림 3에 나타내었다.

고전적인 세라믹 제조공정과 sol-gel 공정을 비교하면 sol-gel 공정에서는 분자 단위의 화합물을 출발 물질로 하기 때문에 중간 생성물의 크기를 조절하기가 용이할 뿐 아니라 최종 제품의 형상을 나노입자(nano-powder), 입자(particle), 섬유(fiber), 박막(thin film), 단일체(monolith), 복합재(composite) 등

으로 다양하게 제조할 수 있다. 또한 기존의 세라믹 제조공정에 비해 상대적으로 낮은 온도에서 제품을 생산할 수 있으며, 다성분계의 세라믹 제조에 있어서도 액상 혼합의 특성을 살려 매우 높은 화학적 균일성을 가질 수 있는 장점이 있다. 이와 같은 장점을 가진 반면 원재료의 가격이 비싸고, 건조과정에서의 수축에 의해 균열이 쉽게 생기는 문제로 인해 단일체의 경우 두께가 1 mm이상 되는 제품의 제조에 어려움이 있다. 다양한 연구 결과들에 비해 실제로 상용화된 제품이 많지 않은 것이 바로 이런 단점들을 극복하지 못했기 때문이라고 추정된다. 건조과정에서의 균열은 반응에 사용된 물과 공통용매가 휘발되면서 발생되는 모세관 압력 및 수축으로 인해 발생하는 것으로서 이를 방지하는 방법에는 장시간에 걸친 건조법(수일~수십일), seed를 첨가해서 pore size를 증가시키는 방법, 계면활성제를 첨가하는 방법, 초임계 건조법, 냉동 건조법, 건조 제어용 화합물 첨가법(DCCA, drying control chemical additive)[14-20] 등이 있다. 이 외에 자체 유연성을 갖는 유기 재료와의 하이브리드를 형성하는 방법도 상기의 문제점을 해결할 수 있는 방안 중의 하나이다. 금속 알콕사이드 가수분해물과 반응성 그룹을 가진 유기 재료를 혼합하여 유기-무기 하이브리드를 제조할 때 유기-무기 성분 사이에서 화학 반응을 일으키면 매우 높은 화학적 균일성을 확보할 수 있다. 이를 이용해 유리나 세라믹을 개질하는 기술은 1980년대 중반에 활발히 연구되었으며 이런 신소재를 Ormosil(organically modified silicate),[21-23] Ormorcer(organically modified ceramic),[24] Ceramer (ceramic polymer),[25,26] Polyceram(polymer ceramic) 등의 이름으로 불리고 있다. 이런 신소재들의 응용 분야는 각종 광학 코팅분야, 보호 코팅분야, 기능성 필름, 구조재료, 부품재료 등이 있으며 이중 가장 관심이 집중되는 분야는 각종 기능성을 부여한 코팅 분야라 할 수 있다.

3. 기능성 코팅재

기능성 코팅재란 플라스틱, 유리, 금속, 세라믹, 목재 등의 다양한 기재 위에 코팅을 함으로써 한가지 또는 그 이상의 물성을 구현시킬 수 있는 코팅재료를 말한다. 대부분의 기재 사용에 있어서, 과거에는 기재 자체의 용도에 만족하는 단계였으나 현재는 다기능성, 고품질화가 요구되는 단계라고 할 수 있다. 또한, 기재 자체물성의 개선 한계, 생산성 등의 여러 가지 이유로 다기능을 부여하는 코팅재의 역할이 더욱 중요시되고 있으며, 코팅재로 기재에 부여하고자 하는 물성은 내마모성, 내스크래치성, 내화학성, 내후성, 안개서림 방지성, 내오염성, 반사 방지성, 대전 방지성, 눈부심 방지성, 표면 평활성, 광택성, 금속/세라믹 증착성 등이 있다. Sol-gel 공정을 이용해 제조된 실리콘계 코팅재료가 범용적으로 사용될 수 있는 분야 중의 하나가 투명 플라스틱의 보호 코팅 분야이다. 최근에는 유리의 대용물로서 유리보다 내파열성이 강한 PC(polycarbonate)나 PMMA(polymethyl methacrylate)가 널리 보급되고 있으며 이와 같은 합성수지 투명판은 기차, 버스, 택시 및 비행기와 같은 공공 운송수단, 안경 및 기타 광학기구에 사용되는 렌즈는 물론 대형 건축물에 사용되는 투명판에도 적용되고 있다. 유리에 비해 중량이 가벼운 이들 합성 수지판은 특히 차량의 중량이 연료절약에 중요한 인자가 되는 운송업계에서 관심의 대상이 되고 있다. 합성수지 투명판은 유리보다 가벼우면서 더 강한 내 파열성이 장점인 반면 먼지, 청소기구와 같은 연마제와 자주 접촉하거나 통상의 풍화작용에 매일 노출되어 있기 때문에 흠이 생기거나 긁히기 쉽다는 단점이 있다. 이런 기재의 표면에 실리콘계 코팅재료를 사용하여 내마모성, 내스크래치성, 내후성, 내오염성, 안개서림 방지성 등을 부여하려는 연구가 진행되었다. 또한 유리의 표면에 sol-gel 공정으로 유도된 silicone 및 다중계 oxide coating을 도입함으로써 반사방지성,[27] 투명 전도성,[28] electrochromism 및 photochromism,[29] electrooptics,[30] ferroelectrics,[30] sensors,[31] dye lasers[32] 등의 기능을 부여하는 방법도 연구되고 있다.

일반적으로 sol-gel 공정으로부터 유도된 코팅재료를 기재에 도포하는 방법은 피도체의 형상 및 용도에 따라 결정되며, dip coating, spin coating, spray coating 등이 많이 사용된다. 현재 산업적으로 적용되고 있는 코팅 공정을 도식해 보면 그림 4와 같다. 첫번째 단계는 코팅재료의 균일한 wetting, 피도체와 도막의 접착력 향상 등을 위해 수행하는 전처리로서 기재 표면에 존재하는 오염물질(먼지, 오일, 이형제 등)을 제거하는 것이며, 특히 플라스틱의 경우 알칼리 수용액이나 플라즈마 처리에 의

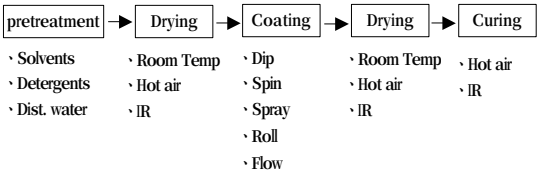


그림 4. General coating process.

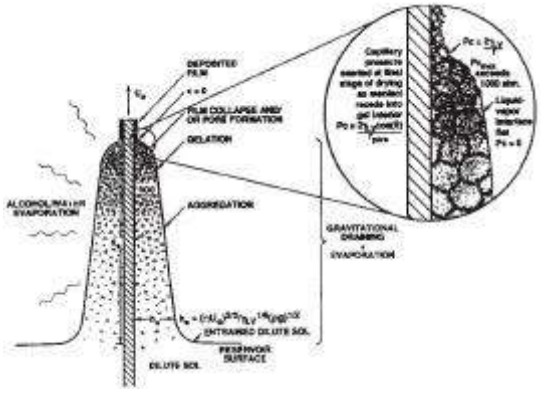


그림 5. Schematic of the steady-state dip coating process, showing the sequential stages of structural development.[33]

해 표면을 침식시켜 부착력 등을 향상시키는 경우도 있다. 전처리 및 세척이 완료된 기재는 세척에 사용된 용매나 물을 완전히 제거하는 건조 공정을 거치는데 이때 기재 표면의 온도를 다음 단계의 코팅을 위해 조절한다. 여러 코팅 공정 중에 특히 spin coating의 경우는 피도체의 온도가 coating 두께 및 균일성 확보에 영향을 끼치는 경우가 많다. 다양한 코팅 방법 중 저비용으로 다양한 형태의 샘플을 처리할 수 있는 방법으로는 dip coating 방법이 있으며(그림 5),[33] 특히 sol-gel 공정에 의한 silicone coating의 dip coating에 관해 여러 연구가 진행되었다.[34,35] 형성되는 도막의 두께(h)에 영향을 미치는 인자는 viscosity drag, 중력, 용액의 표면장력, 경계면에서의 계면장력, 표면장력 구배(surface tension gradient) 등이 있으나 일반적으로 용액의 점도(η)와 인상속도(U)가 다음의 식 (1) 및 (2)에서와 같이 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

$$h = 0.94(\eta U)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \quad (1)$$

h : film thickness

η : liquid viscosity

U : withdrawal speed

ρ : density of liquid

γ_{LV} : surface tension of liquid

$$h \propto \eta^m U^n \quad (2)$$

m = 0.5 - 0.6 for $Si(OC_2H_5)_4$

n = 0.5 - 0.7

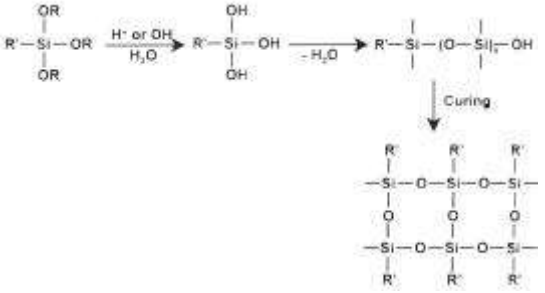
다음의 건조공정은 피도체 위에 코팅된 코팅액이 표면에 고르게 퍼져 완벽한 leveling을 하도록 하는 setting 과정 및 예비건조 과정을 포함하고 있다. 코팅공정과 경화공정이 연속적으로 이루어져 있지 않은 경우 예비건조 과정에서 잔류 용매나 미반응 단량체 등을 제거하여 표면의 끈적임을 제거하므로써 먼지나 이물질에 의한 표면의 오염을 방지할 수 있으며 또한 최종제품이 고온의 경화온도가 요구되는 경우 열충격에 의한 크랙 발생을 방지하는 목적으로도 활용되고 있다. 최종 경화공정은 추가의 축합반응을 완결시키는 공정으로서 가교된 그물구조를 형성하게 되며 적용제품이 요구하는 특성에 따라 적절한 경화조건이 선정되어야 한다.

4. 응용분야

Sol-gel 공정에 의한 유기-무기 하이브리드는 제조된 재료의 기계적 특성, 광학 특성, 열 특성, 전자기 특성, 생체 및 의학 특성, 표면 특성에 따라 다양한 광학소재, 도료 및 코팅, 전자재료, 산소 차단막, 생체 적합성 소재, 다공질체 등 여러 분야에서 사용될 수 있다. 이들 중 가장 활발하게 상업화가 추진된 분야가 도료 및 코팅 분야로서 이는 sol-gel 공정의 가장 큰 단점인 수축 및 크랙 문제에서 비교적 자유로울 뿐 아니라 적용 범위가 광범위하기 때문이다. 다음에서는 현재 상업화가 진행되어 있는 sol-gel 공정으로부터 유도된 각종 코팅에 관해 간략하게 설명하고자 한다.

4.1 내마모성 코팅

오르가노 실란으로부터 sol-gel 공정을 거쳐 형성되는 코팅재의 가장 기본적인 특성중의 하나가 형성된 피막이 silicic acid의 탈수축합 반응에 따라 유리와 같은 silicate 구조를 기본 골격으로 가짐으



Scheme 2. Silicone hard coatings with specialty functions.

로써 유리와 같이 강한 표면경도를 갖는다는 것이며 이 장점은 각종 플라스틱의 표면 보호 코팅에 활용될 수 있다. 플라스틱은 다른 소재에 비해 많은 우수한 특성, 예를 들어 경량이지만 단단하고 가공하기 쉬운 성질을 갖고 있어, 생산 합리화, 에너지 절약 등 사회적인 요구에 부응하므로 여러가지 분야에 확대되고 있으나 표면경도가 낮고 내후성이 떨어지며 내약품성, 내용제성 등이 약한 결점도 있어 용도에 따라서는 이것들이 큰 장애가 되고 있다. 실리콘계 내마모성 코팅은 이와 같은 플라스틱 표면에 경도가 높은 피막을 형성시켜 표면에서 스크래치의 발생에 의해 외관이 손상되는 것을 막는 동시에 내후성, 내약품성, 내용제성 등을 향상시켜 플라스틱의 용도를 한층 넓힐 가능성을 지닌 제품이다. 또한 Scheme 2에서 표시된 바와 같이 Si에 결합된 유기성분, R'의 종류에 따라 여러가지 유기계 특성을 발현하는 기능성 코팅재로 사용될 수 있다. 이와 같은 특성에는 안개서림 방지성, 내후성, 염색성 등이 있다.

실리콘계 하드코팅 중에서 상품화에 성공한 대표적인 제품은 광학 및 안경렌즈용 코팅이다. 기존의 안경유리를 플라스틱으로 대체한 제품은 1945년 PPG의 CR-39, diethyleneglycol bis(allylcarbonate) (굴절률=1.49)의 개발로부터 시작되었으며,[36] 렌즈의 두께를 줄이기 위해 안경렌즈로 사용되는 재료의 굴절률을 높이는 연구가 계속되어 현재는 굴절률 1.67에 이르는 고굴절 플라스틱 렌즈가 많이 사용되고 있다. 이와 같은 플라스틱 렌즈는 가볍고 내파열성이 우수하고 투과도가 높으며 가공이 용이하다는 장점이 있으나 쉽게 스크래치가 발생하여 제품의 외관이 쉽게 손상된다는 치명적인 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 렌즈의 표면에 실리콘계 내마모 코팅을 적용하고 있다. 그림 6 및 Scheme 3에는 국내에서 LG화학이 최초로 상업화에 성공한

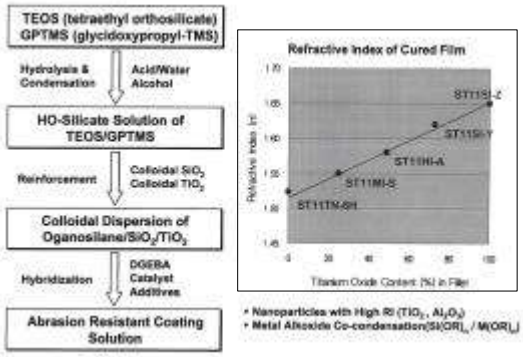
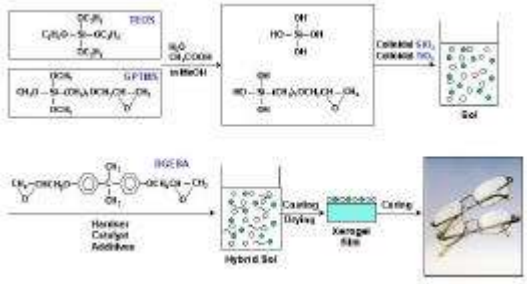


그림 6. Abrasion resistant coating for eyeglass lenses.



Scheme 3. Synthesis of abrasion resistant coatings for eyeglass lens application.

sol-gel 하이브리드 제품인 안경렌즈용 내마모 코팅재에 대하여 설명하고 있다. 대표적인 오르가노 실란 단량체인 TEOS의 강한 표면경도 및 GPTMS (*g*-glycidoxypropyltrimethoxysilane)의 에폭시기에 의한 기재와의 부착성, 크랙 방지 및 가공성 등을 부여하기 위한 에폭시 수지와의 하이브리드에 의해 내마모성, 부착성, 코팅성 등이 우수한 하드코팅제의 제조가 가능하였다.[37] 또한 일반적으로 렌즈재료와 코팅층의 굴절률 차이가 0.03보다 클 경우 복굴절에 의한 간섭현상으로 무지개 무늬가 나타나므로 굴절률이 높은 무기 filler로서의 TiO_2도입이나 Al_2O_3 등의 도입이 필요하였으며, 그림 6의 오른쪽에서와 같이 굴절률 조절을 위해 colloidal silica 및 colloidal titania를 조합하여 각종 렌즈재료와의 굴절률 차이가 없는 코팅재료의 제조가 가능하였다.[38]

4.2 내후성 코팅

일반적으로 플라스틱 재질이 옥외에 노출되는 경우에 재질 자체의 기본 물성과 함께 표면의 내마모성, 내후성 등이 저하되는 경향이 있다. 결과적으

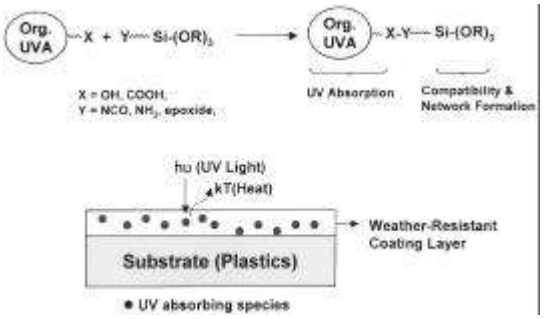


그림 7. Weather resistant coatings using UV absorber and/or HALS.

로 플라스틱의 열화로 인하여 발생하는 황변 현상과 대기의 온도, 습도 및 풍화작용에 의해 발생하는 열화 문제를 방지시키는 내후성 코팅재의 개발이 필요하게 되었다. 내후성 코팅재를 적용하는 범주는 옥외에 폭로되는 플라스틱 피도체로서 도로에 설치되는 sheet 형태의 투명방음벽이나 자동차 헤드램프 등이 대표적인 적용 분야이다. 이들 분야에 사용되는 플라스틱은 대부분이 PC 또는 PMMA 이며, 적용되는 내후성 코팅재의 기본 물성은 피도체 위에 도막 형성시 투명성 유지, 부착성, 내마모성, 황변 방지 특성 등이다. 내후성 코팅의 기본 메커니즘은 간단하게는 protective coating에 내후성 기능을 첨가한 것으로 생각할 수 있으며, 황변 방지를 위하여는 일반적으로 그림 7과 같이 UV absorber 혹은 HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)를 첨가한다.

내후성 코팅의 기본 개념은 매우 간단하지만 protective hard coating의 기능을 함께 가져야 하며, 첨가제의 종류와 첨가 방식에 따라 내후성 정도는 큰 차이를 보이고 있다. 자외선 흡수제를 단순히 첨가만 할 경우에는 코팅층을 형성하는 실리콘계와 상용성이 저하되므로써 발생하는 상분리 현상, 백화현상 등이 관찰되므로, 가교화된 그물구조 내에서 network former로서 작용할 수 있는 신규의 자외선 흡수제를 도입하는 것이 필요하다.[39]

내후성을 평가하는 기준은 색바램(color bleeding), 표면 틈(crazing), 균열 (cracking), 흐림(haze), 박리(delamination) 등의 풍화현상에 대한 평가, 자외선에 의한 플라스틱의 열화로 인하여 투명한 피도체가 노랗게 변색되는 황변현상에 대한 평가가 있으며, 특히 황변현상을 수치적으로 표현하기 위하여 일반적으로 yellowness index를 사용한다. 내후성을 평가하기 위한 방법으로는 직접 옥외 폭로

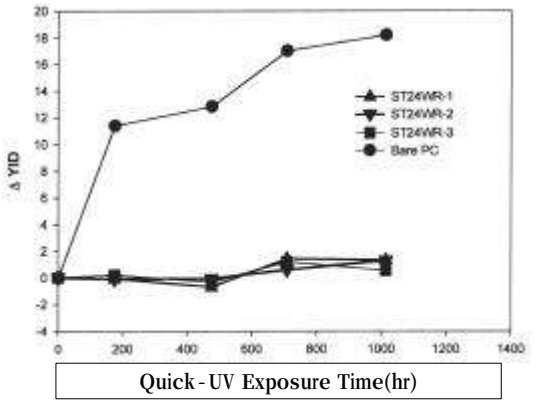


그림 8. Changes in yellowness index for bare specimen (polycarbonate) and coated specimen (coated with weather resistant coating, LGCOM ST24WR).

시험, 옥외 촉진 시험, 인공 광원 촉진 시험 등이 있다. 내후성 코팅이 적용된 시편의 실제 적용은 옥외 설치 및 사용이 일반적인데, 이 경우 실제 자연광 하에서 장기 내후성 시험을 하기에는 시간 소요가 길고, 환경에 따른 편차로 인하여 촉진 시험 등을 통하여 내후성을 객관화하는 것이 일반적이다. 이런 촉진 시험에는 Q-UV test, Weather-O-Meter test 등이 있으며 투명 방음벽용으로 사용되는 PC에 내후성 코팅 처리가 된 시편의 촉진테스트 시간에 따른 yellowness index의 변화를 살펴보면 그림 8에서와 같이 bare PC의 황변도가 시간에 따라 급증하는데 반해 내후성 코팅이 처리된 시편의 경우 변화가 거의 없음을 관찰할 수 있다.

내후성 코팅재는 현재 국내에서도 우수한 성능을 가진 코팅재의 개발 및 개선이 진행되고 있으나, 현재까지 널리 인식되지 못한 이유로 인하여 적용범위가 크지 않은 실정이나, 향후 자동차 헤드램프나 도로 투명 방음벽 등 옥외 폭로가 되는 많은 플라스틱 제품 등에 적용이 가능하며 내오염성 및 내충격성 등의 부가적인 기능들을 부여하기 위한 지속적인 개선이 필요하다고 판단된다.

4.3 안개 서림 방지 코팅(Antifog Coating)

안경, 현미경 렌즈 등의 광학 기구, 오토바이 헬멧 보호창 등의 안전 기구, 비닐 하우스 등의 농업재료 및 자동차 유리 등에 적용되고 있는 코팅 중에 안개 서림 방지 코팅이 있다. 안개 서림 현상은 저온의 환경 상태에서 고온 다습한 곳으로 이동할 때 기재의 표면 온도가 대기의 이슬점보다 낮아 공기 중에 있는 수증기가 응축되면서 발생한다. 안경

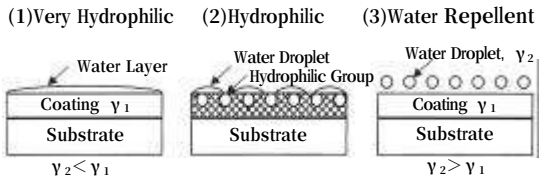


그림 9. Antifog coatings with (1) very hydrophilic surface (2) hydrophilic surface, and (3) water repellent surface.

을 착용한 사람이면 겨울철 버스에 탈 때 안경에 김이 서린 경험이 있었을 것이다. 이러한 생활 속에서의 불편함 외에 사람의 생명이나 생계에도 영향을 미치는 경우가 있다. 온실의 경우 실내외의 온도 차이로 인해 비닐 하우스 표면에 물방울이 응축되어지는데 이로 인해 빛의 산란이 일어나 일조량이 줄어들게 되고 응축된 물방울이 작물에 떨어짐에 따라 생산량의 감소를 초래하는 경우도 있다. 또한 헬멧 보호창의 경우 차가운 대기와 사람의 호흡에 의해 나오는 따뜻한 가스와의 온도차이로 인해 물방울의 응축이 일어나 시야가 흐려지는 현상이 있다. 이외에도 우리 주변에서 김 서림으로 인해 많은 문제들이 야기되고 이를 해결하기 위해 다양한 방법으로 문제 해결을 시도하고 있다.[40]

안개 서림 방지의 핵심 기술은 코팅층의 표면 장력의 조절에 있으며 적용되는 분야에 따라 (1) 수막형, (2) 친수형, (3) 발수형으로 구분된다(그림 9).

물안경이나 온실용 비닐에 적용되는 안개 서림 방지 기술은 수막형이라 할 수 있다. 수막형은 기재의 표면에 표면 장력이 큰 코팅층을 형성하여 물방울이 쉽게 퍼지는 성질을 이용하는 것으로서 친수성이 매우 강한 성분을 코팅하거나, 계면활성제를 분사시키는 방법이 있다.[40] 이런 형태의 제품은 수막을 형성하는 기능은 뛰어나지만 수명이 짧고 내마모성이 취약한 단점이 있다. 반면, 욕실 거울이나 헬멧의 보호창, 안경 렌즈 등에 적용되는 방법은 하드 코팅층에 친수성기를 일부 도입하는 방법이다. 표면 장력 측면에서는 수막형보다는 낮은 수치를 보이지만 응축된 물방울을 흡습하게 함으로써 물방울이 맺히지 않게 하는 방법이다. 응축되는 물의 양이 적거나 비교적 짧은 시간에 노출될 경우 적용 가능하다. 일반적인 기술 동향으로는 코팅층에 친수성 우레탄을 함유하거나 암모늄염과 같은 친수성염을 함유하는 경우가 있으며 메탈 하이드록사이드를 박막으로 표면에 증착하는 방법 등이 있다.[41,42] 발수성 안개 서림 방지 기술은 주로 자동차 유리창이나 카메라 렌즈 부분에 적용되고 있다. 코팅층의 표면 장력이 매우 낮아 물방울이 맺혀지지 않고 굴러 떨어지게 되며, 코팅층의 표면 장력이 20 dyne/cm 이하에서 그 효과를 볼 수 있다. 코팅층의 표면 장력을 낮추는 방법에 대해서는 그동안 많은 연구들이 진행되었으며 불소계 화합물이나 실리콘계 화합물들이 주로 사용되고 있으며 발수성을 극대화하기 위해 표면에 미세한 요철을 형성하기도 한다. 현재 도막의 강도가 취약한 단점을 가지고 있어 이에 대한 개선 방안들이 연구 중에 있다.[43,44] 기능성을 가지는 코팅 중에 그 필요성은 절실한데 반해 아직도 보완의 여지가 많은 코팅이 안개 서림 방지 코팅이라 할 수 있겠다. 뛰어난 성능과 함께 영구성을 갖추면서 하드 코팅성까지 보완을 한다면 많은 분야에 적용이 가능하리라고 판단된다.

4.4 내오염/발수 코팅

플루오로알킬실란(fluoroalkylsilane)을 이용한 sol-gel 코팅은 낮은 표면에너지와 소수성, 소유성 특성으로 인해 꾸준히 연구되어 왔다. 일반적으로 플루오로알킬실란을 용액 형태로 TEOS, GPTMS 등의 오르가노실란과 함께 유리 등의 특정 기재에 적용하였을 때 사용 목적에 따라 윤활성과 내마모성, 내스크래치성을 부여할 수 있으며, 다양한 내환경성 및 내오염성을 갖는 코팅막을 만들 수 있다.[45] 이와 같은 특성은 현재 자동차 wind shield용 발수코팅, CRT용 눈부심 방지용 스프레이 코팅, 장식재 및 바닥재의 내오염 코팅 등에 활발하게 적용되고 있다.[46-48] 일반적으로 많이 사용되고 있는 플루오로알킬실란으로는 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$, $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2$-$Si(OCH_2CH_3)_3$, $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH(CH_3)_2)_3$ 등이 있으며, 상기의 플루오로알킬실란과 TEOS, GPTMS 등으로 이루어진 용액으로 습식 코팅했을 때, 물의 접촉각이 80~110° 인 우수한 발수 특성을 얻을 수 있고,[46-49] 코팅된 막을 고온 다습한 조건에서 장시간 동안 사용 또는 보관하더라도 막 강도가 감소하거나 막 특성이 변화하지 않고 외부의 오염원에 의해서 쉽게 오염되지도 않는 장점을 가지게 된다. 그러나, 플루오로알킬실란은 다른 알킬실란들에 비해 sol-gel 반응시 반응성이 적고 물과 잘 섞이지 않으며 반응후에 쉽게 겔화되므로 보관이 어려운 단점이 있다. 플루오로알킬실란을 이용한 기능성 코팅으로는 boron alkoxide와 플루오로알킬실란을 도입하여 개발된 소수성 코팅과,[50]

TEOS, titanium alkoxide, $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$를 이용한 내오염 코팅 등이 있으며,[51] TEOS, MTES (methyltriethoxysilane)의 매트릭스에 플루오로알킬실란 용액을 도입한 내마모 코팅은 18 mJ/m^{2}의 낮은 표면에너지를 가지고 있어서 rubbing test 후에도 표면 에너지의 감소가 거의 없다.[52] 이러한 플루오로알킬실란을 이용한 코팅에서는 전체 코팅액 중의 플루오로알킬실란의 함량이 얼마나 되느냐가 전체 물성을 좌우하는 중요한 요인이 되는데, 함량이 특정 범위보다 적으면 발수성, 내오염성 등이 떨어지고 반대로 너무 많으면 막 강도 감소를 초래할 수 있으므로 사용 목적에 따라 최적화된 양을 사용하여야 한다.

플루오로알킬실란을 이용한 sol-gel 코팅은 상기에 언급한 용도 이외에 LCD 편광판의 표면 처리,[53] 초(超)소유성(疏油性) 표면 처리,[54] 항공기용 소수성-소유성 코팅,[55] 발수성 유리 코팅[56] 등이 연구되고 있으며, 단단하고 내마모성을 가지면서 표면 에너지가 작으며 기재에 잘 접착되는 성질을 가지는 등 다양한 기능을 부여하는 습식 코팅 공정으로 많은 장점을 가지고 있어 앞으로도 다양한 분야에 적용이 가능할 것으로 보인다.

4.5 반사방지 및 대전방지 코팅

TV나 컴퓨터 모니터로 사용되는 브라운관(CRT)은 가장 역사가 오래된 디스플레이 기기로서 최근에 개발된 플라즈마 디스플레이 패널 (PDP) 또는 LCD와 비교하여 가격이 저렴하고 휘도 및 시야각 등의 기술적인 측면에서도 비교 우위를 보이고 있어 최근 PDP와 LCD의 약진에도 불구하고 CRT의 시장 점유율은 상당기간 지속될 것으로 예측되고 있다. 그러나 컴퓨터 모니터로 사용되는 브라운관은 전자파를 방출하기 때문에 정전기의 대전현상으로 인하여 화면에 먼지가 부착하기 쉽고, 먼지 부착으로 인한 화질의 저하가 유발되기 쉽다. 정전기가 대전된 모니터에 인체가 접촉했을 경우에 전기쇼크를 발생시킴으로써 인체에 심각한 악영향을 미칠 수 있다. 또한 정전기 축적으로 인하여 디스플레이 기기의 회로에 고장을 일으킴으로써 장치의 오작동을 유발시킬 수도 있다. 브라운관에서 발생되는 전자기파는 2-400 kHz의 저주파수 (VLF, very low frequency) 전자기파와 5 Hz-2 kHz의 극저주파수 (ELF, extremely low frequency) 전자기파로 구분된다. Swedish National Board for Measurement and Testing에 의하여 결정된 MPR

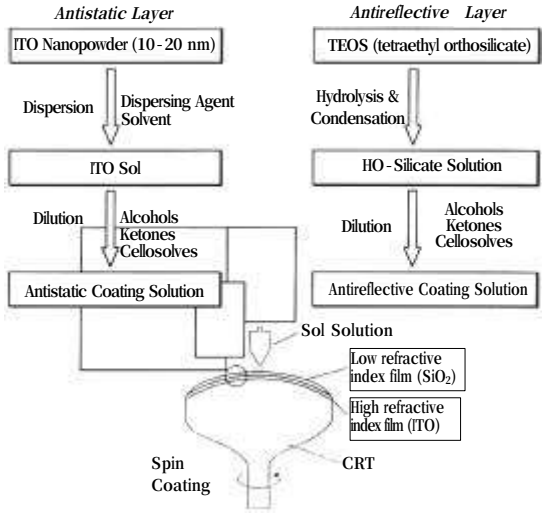


그림 10. Antistatic/antireflective coatings on CRT(cathode ray tube) by spin-spin coating.

규정은 디스플레이 장치에서 발생하는 정전기장 뿐만 아니라 저주파수와 극저주파수 영역의 전자기파를 규제하고 있다. 현재 삼성SDI, LG전자, 오리온전기 등의 국내 전자관 업체에서는 MPR 규정에 대응하기 위하여 전도성 미립자인 ATO(antimony tin oxide)와 유기실란화합물을 이용하여 표면저항 10^8 Ω/ 대의 대전방지 코팅을 실시하고 있다.[57,58] 최근 Swedish Confederation for Professional Employee에 의하여 정해진 TCO 99규정은 전자기파에 대한 규제가 더욱 강화되어 표면저항 10^4 Ω/ 대 이하의 대전방지/전자파 차폐 코팅을 요구하고 있다. 표면저항 10^{3-4} Ω/ 대의 대전방지/전자파 차폐 코팅에서는 전도성 미립자로서 ITO(indium tin oxide)를 사용하고 있으며 단층으로 코팅하는 표면저항 10^8 Ω/ 대의 대전방지 코팅과는 달리 ITO를 주성분으로 하는 1층과 유기실란화합물을 주성분으로 하는 2층으로 구성된다. 따라서 1층의 대전방지막을 스핀 코팅한 후에 1층 코팅액의 용매가 완전히 건조되기 전에 2층의 반사방지막 형성용 코팅액이 스핀 코팅되는 'wet-on-wet' 방식으로 코팅하게 된다(그림 10).

전자파 차폐 효과와 대전방지막의 체적고유저항과의 상관관계는 식 (3)과 같으며 막두께가 1 μm 이하인 경우에는 식 (4)가 된다.[59]

$$S(\mathrm{dB}) = 50 + 10\log(\frac{1}{pf}) + 1.7t\sqrt{\frac{f}{p}} \qquad (3)$$

S(dB) : 전자파 차폐 효과
r (Ωcm) : 체적고유저항
f (MHz) : 전자파 주파수
t (cm) : 막두께

$$S(\mathrm{dB}) = 50 + 10\log\left(\frac{1}{pf}\right) \quad (4)$$

전자파 차폐효과는 S값이 클수록 커지게 된다. S값이 30 이상이면 전자파 차폐효과가 나타나는데 규제 대상 전자파의 주파수가 10 kHz - 1,000 MHz 이므로 대전방지막의 체적고유저항은 10^3 Ωcm 이하여야 한다. 대전방지막을 형성시킴으로써 표면저항 또는 체적저항을 낮추기 위해서는 전도성 미립자를 이용하여 코팅액을 제조한다. 투명전도성 대전방지막을 형성시키는데 사용되는 전도성 미립자로는 ATO, ITO, AZO(antimony zinc oxide), RuO_2 (ruthenium oxide), IrO_2 (iridium oxide) 등의 금속산화물이나 금, 은, 팔라듐과 같은 금속 나노입자가 사용된다. 전도성 미립자의 1차 입자 크기는 약 10 - 20 nm 내외이며 분산 용매 중에 분산되어진 경우에 2차 입자의 크기가 100 nm 내외가 되어야 한다. 도전성 미립자 응집체의 크기가 100 nm 이상인 경우에는 대전방지막 형성 후에 빛의 산란에 의한 백화 (whitening) 현상이 발생하여 투과도가 저하되기 쉽다. 따라서 도전성 미립자가 분산 단계에서 백화현상을 일으키지 않는 수준으로 응집체의 크기가 조절되어야 하며 도전성 미립자 응집체의 안정성이 유지될 수 있도록 분산제 및 분산용매 조성이 최적화되어야 한다.

브라운관 등의 디스플레이 장치 패널 표면에 형성되는 코팅막은 광투과도가 80% 이상으로 높고 입사광의 반사율이 낮아야 디스플레이 장치를 통해 전달되는 화상이 선명하고 사용자가 느끼는 시각피로를 줄일 수 있다. 반사율을 낮추기 위해서는 두층 이상의 복합층으로 구성된 반사방지막을 브라운관 등의 디스플레이 장치 패널 표면에 형성시켜야 한다.[60] 복합층 형성에 의하여 반사율이 낮아지는 이유는 입사광이 복합층의 여러 경계면에서 반사되면서 반사광의 위상차가 발생하여 반사광 사이에 간섭 소멸 현상이 일어나기 때문이다. 일반적으로는 고굴절율을 가지는 코팅층 위에 저굴절율을 가지는 코팅층을 형성시키는 것이 바람직하다. 일반적으로 막의 굴절율, 막두께, 빛의 파장은 식 (5)의 관계를 따른다.

(막의 굴절율)×(막두께) = (파장)/4 (5)

따라서 원하는 파장대에서 반사율을 낮추기 위해서는 형성되는 피막의 두께와 굴절율을 조절하여야 한다. 반사방지막은 상기와 같이 대전방지막과 함께 두층의 복합층을 형성하여 반사율을 저하시키는 역할을 할 뿐만 아니라 대전방지막을 보호하는 역할을 하기 때문에 높은 막강도와 내염수성 및 내화학성, 내오염성을 가지고 있어야 한다.

4.6 눈부심 방지 코팅 (AG Coating)

TV, 컴퓨터, 액정 디스플레이, 시계, 플라즈마 디스플레이, 전자발광 디스플레이 등의 각종 디스플레이 분야에 적용되고 있는 코팅 중에 눈부심 방지 코팅이 있다. 눈부심 방지 코팅 처리가 되어 있지 않은 편평한 표면의 경우 방안의 불빛이나 창을 통해 들어 온 자연광이 직접 반사됨에 따라 눈에 피로감을 주거나 스크린을 통해 나오는 정보나 이미지의 투과도를 저하시킴으로써 작업자에게 두통을 유발하거나 피로도를 증가시켜 효율이 떨어지게 하는 문제점을 가지게 된다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 현재 다양한 방법의 눈부심 방지 처리가 되고 있다. 디스플레이 분야 외에 장식 목적으로 생활 가전이나 주방 용품, 장판 등의 실내 장식품 등에도 눈부심 방지 처리가 되어지고 있다.[61]

눈부심 방지 코팅의 기본 원리는 표면에 요철 형상을 부여함으로써 광 산란을 유도하는 것이다. 표면에서의 반사는 크게 직접 반사와 확산 반사로 구별할 수 있는데 직접 반사는 평균 표면(완전한 평면이라고 가정한 표면)에 대한 반사를 의미하며 확산 반사는 표면의 불균일성에 의한 반사로서 실제의 표면은 평균 표면에 대해 평행하지 않기 때문에 광이 입사한 각도와 같은 각도로만 반사하지 않고 표면의 불균일한 정도에 따라 분산되는 것을 의미한다. 그러므로 눈부심 방지 처리는 그림 11에서 도식적으로 나타낸 바와 같이 울퉁불퉁한 표면을 형성시켜 직접 반사를 줄이고 확산 반사를 늘림으로써 그 효과를 얻는 방식이라고 설명될 수 있다.[62]
표면 요철 형상에 의해 눈부심 방지 효과가 부여되고 광원의 파장과 요철의 크기에 의해 효과의 정도가 달라진다. 가령 요철 형상이 파장의 1/20보다 작을 경우 미세 요철 형상을 가졌다 하더라도 눈부심 효과는 거의 없게 된다. 점점 요철의 크기가 커질수록 눈부심 방지 효과는 증가하나 어느 수준 이상에서는 그 변화가 없어지고 오히려 외관상 불균일성이 관찰되어 미적 효과 및 이미지 전달 효과가 떨어지는 현상이 발생한다. 특히 디스플레이 분야

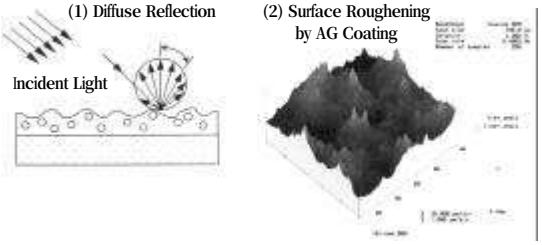


그림 11. Antiglare coatings via surface roughening, (1) antiglare effect by diffuse reflection and (2) AFM image.

에서는 상의 해상도와도 밀접한 관련이 있기 때문에 표면 조도(surface roughness)의 조절이 매우 중요하며 현재도 이에 대한 연구와 개발이 계속 진행 중에 있다.[63-65] 요철을 형성하는 방법은 크게 두 가지로 구분되어진다. 엠보싱 처리 및 필러를 도입하는 방법으로 분류가 되며 적용 방법에 따라 장, 단점을 가지고 있다. 엠보싱 처리 방법은 1) 샌드 브라스트(sand blast)법에 의해 표면을 조면화시키는 방법, 2) 다공질의 막을 형성하는 방법, 3) 격자형 요철이 미리 형성된 PET 필름 등을 template로 활용해 코팅물을 필름에 전사시키는 방법, 4) 엠보싱 롤을 사용해 코팅 및 경화 시키는 방법 등이 있다. 이중에서 디스플레이 분야에 많이 적용되고 있는 4)번 방법의 경우 기재에 코팅액을 도포한 후 엠보싱 롤을 통과시키게 되고 기재 뒷면에서 UV 등이 조사되어 경화되어진다. 필러나 첨가제 등의 투입 없이 물질의 고유 물성을 가지면서 눈부심 방지 처리를 할 수 있는 장점이 있는 반면 눈부심 방지 정도의 조절이 어려우며 엠보싱 롤을 제작할 경우 그 비용이 많이 드는 단점을 가지고 있다. 필러를 도입하는 방법으로는 1) 고분자 유기 필러를 고분자 바인더 수지에 분산시킨 후 경화시키는 방법, 2) 무기 필러를 고분자 바인더 수지에 분산시킨 후 경화시키는 방법, 3) 무기 필러와 고분자 유기 필러를 혼합하여 고분자 바인더 수지에 분산시킨 후 경화하는 방법 등이 있는데 궁극적인 원리는 코팅, 경화하는 과정에서 바인더와 필러와의 부피 수축율의 차이로 인해 요철이 형성되는 것이다. 필러의 함량과 크기, 코팅 두께에 의해 눈부심 방지 정도의 조절이 용이하며 저렴한 제조 비용으로 눈부심 방지 처리가 가능한 장점이 있다. 또한 사출 성형품에 직접 무기 필러 등을 함유시켜 눈부심 방지 처리를 하는 것보다 코팅층에서 시킴으로써 고유 물성의 변화가 적다는 점에서 현재 다양한 분야에서 널리 이용되고 있다. 이외에 CRT 디스플레이 표면에 주로 응용되고 있는 방법으로 sol-gel 반응으로 형성된 코팅액을 스프레이 분사법으로 분사하여 디스플레이 표면에 액적(droplet) 형상으로 요철을 형성한 후 경화시키는 방법이 있다.[66] 필러 외에 요철 형성에 사용되어 지는 바인더 물질로는 앞서 언급한 열경화형의 실리콘계 코팅재와 UV 경화형의 아크릴계 코팅재 등이 사용될 수 있으며 이외에 고분자 용액 등이 사용되기도 하나 도막 강도의 측면에서 고분자 용액의 사용은 바람직하지 않다. 눈부심 방지 정도를 평가할 수 있는 방법으로 먼저 광택도(gloss)를 들 수 있다. 일정양의 빛을 조사할 경우 입사각과 동일한 반사각에서 어느 정도의 빛이 감지되는지를 평가하는 것으로 반사되는 빛이 많이 확산될수록 반사각에서 감지되는 빛의 양은 줄어들기 때문에 낮은 광택도를 가지게 된다. 어느 입사각에서 빛이 조사되는지에 따라 20^o, 60^o, 85^o 광택도로 구분되어지며 광택도가 아주 낮을 경우 85^o 광택도를, 광택도가 높은 경우에는 20^o 광택도를 평가하는 것이 그 정도의 차이를 가늠하기가 좋다. 이외에 투명 기재에 눈부심 방지 처리를 할 경우에는 투과되는 빛의 확산 정도를 나타내는 헤이즈 평가 항목이 필요하며 고해상도 디스플레이 표면에 적용할 경우에는 백화, 상선명도(image clarity), 휘도 표준 편차, 반사 화상 선명도 등의 정밀 광학 특성 평가가 병행되어야 한다.

정보화 시대에 눈부심 방지 처리는 인간 공학 측면에서 눈의 피로도를 줄여 사람들에게 편안함을 줄 수 있는 가장 기본적인 기능으로 거의 모든 디스플레이에 적용되고 있으며 이런 측면에서 TCO 규격에서도 광택도 항목을 규정짓고 있다. 현재 업체에서는 눈부심 방지 처리로 인한 기본 물성의 구현 외에 디스플레이에서 제공되어지는 정보의 왜곡을 최소화하기 위해 요철 형상의 미세 조절 및 필러의 굴절률 제어 등의 신기술들을 계속 개발하고 있다. 또한 눈부심 방지 코팅층에 낮은 표면 에너지를 가지는 물질을 첨가하여 내오염성까지 부여하는 기술이 실제 디스플레이 분야에 적용되고 있다.

5. 결 론

Sol-gel 공정을 이용한 기능성 코팅재료로서의

유기-무기 하이브리드 소재는 sol-gel 공정 자체에 대한 많은 연구 및 각종 하이브리드 제조에 관한 연구 결과를 토대로 그 적용의 다양성이 매우 확대되고 있다. 특히 sol-gel 공정에 의해 제조되는 유기-무기 하이브리드는 화학적 균일성을 바탕으로 투명하게 만들 수 있다는 장점 때문에 많은 광학소재 및 디스플레이 분야에서 각광을 받고 있다. 또한 이와 같은 유기-무기 하이브리드 소재는 기본적으로 우수한 표면경도 및 기계적 물성, 내열성, 내화학성 등을 보유하고 있으므로 기존의 도료 및 코팅 분야의 많은 부분을 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

현재까지는 TEOS, GPTMS 등의 alkoxysilane류에 관한 연구가 많이 진행되었으나 이 외에도 각종 전이금속 알콕사이드를 혼합해서 착색, 광흡수, 전도성 부여 등의 기능화도 가능하다. 상기의 논고에서는 주로 LG화학에서 상업화에 성공하여 사용되고 있는 기능성 코팅을 중심으로 sol-gel 공정의 산업적 적용 가능성을 검토하였으며 예시된 코팅 재료 이외에도 alkoxysilane의 종류 및 하이브리드 제조에 사용된 유기 고분자의 종류에 따라 다양한 용도의 코팅재를 개발 중에 있다. 그러나 sol-gel 공정 유도 제품의 범용적인 사용을 위해 앞으로도 해결해야 할 문제점들이 많이 있다. 우선 sol-gel 공정의 기본 반응인 가수분해와 축합반응이 상온에서도 계속 진행되는 반응이므로 코팅액으로 제조된 제품의 저장안정성이 짧은 단점이 있으며 이를 해결하기 위해 가수분해 및 축합반응 속도의 제어방법, 형성된 sol의 안정화 방법 등에 대한 연구가 지속적으로 진행되어야 한다. 또한 건조 과정에서의 수축에 의한 크랙 발생의 문제 때문에 코팅으로 적용 시 막의 두께를 제한받는 문제점을 해결하기 위한 균일한 건조 공정에 대한 연구 및 최종 제품의 morphology를 정확하게 제어하기 위해 초기의 성장기구를 정확하게 제어하는 방법, 무기물 네트워크의 구조(branching 정도, 가교 밀도 등)를 조절하는 방법 등에 대한 보다 세밀한 연구가 필요하다. 이와 같은 문제점들이 완벽하게 해결될 경우 향후 sol-gel 공정을 이용한 유기-무기 하이브리드 소재는 도료나 코팅 분야이외에도 입자형 제품, 다공질 제품, dense ceramic, 새로운 복합재료 등 다양한 분야에서의 활발한 확대 적용이 예상된다.

참 고 문 헌

1. J. Zarzycki, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 8, 17 (1997).
2. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, New York, 1990.
3. R. K. Iler, "The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry", John Wiley & Sons, New York, 1979.
4. H. Schmidt and B. Seiferling, "Better Ceramics Through Chemistry II", eds. by C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich, vol. 73, p. 739, Materials Research Society, Pittsburgh, 1986.
5. J. J. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys*., 7(4), 452 (1846)
6. T. Graham, *J. Chem. Soc.*, 17, 318 (1864)
7. W. Geffcken and E. Berger, Ger. Patent 736,411 (1939).
8. H. Dislich and E. Hussmann, *Angew. Chem. In. Ed. Engl*., 10, 363 (1971).
9. J. D. Mackenzie, *J. Sol-Gel Sci. Tech*., 1, 7 (1993).
10. J. D. Mackenzie, *J. Sol-Gel Sci. Tech*., 2, 81 (1994).
11. J. D. Mackenzie, *J. Sol-Gel Sci. Tech*., 3, 69 (1994).
12. D. R. Uhlmann, G. Teowee, and J. Boulton, *J. Sol-Gel Sci. Tech*., 8, 1083 (1997).
13. D. R. Ulrich, *Chemtech*, 242, April (1988).
14. B. M. Novak, *Adv. Mater*., 5(6), 422 (1984).
15. L. L. Hench and D. R. Ulrich, "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites", p. 5, Wiley, New York, 1984.
16. L. L. Hench, "Better Ceramics Through Chemistry", eds. by C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich, vol. 32, p. 47, Elsevier, New York, 1984.
17. L. L. Hench, "Better Ceramics Through Chemistry", eds. by C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich, vol. 32, p. 71, Elsevier, New York, 1984.
18. L. L. Hench, "Better Ceramics Through Chemistry", eds. by C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich, vol. 32, p. 79, Elsevier, New York, 1984.
19. L. L. Hench, "Better Ceramics Through Chemistry", eds. by C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich, vol. 32, p. 101, Elsevier, New York, 1984.
20. L. L. Hench, "Better Ceramics Through Chemistry", ed. by C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich, vol. 32, p. 307, Elsevier, New York, 1984.
21. G. Philipp and H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 63,

283 (1984).
22. H. Scholze, *J. Non-Cryst. Solids*, 73, 669 (1985).
23. D. Ravine *et al*., *J. Non-Cryst. Solids*, 82, 210 (1986).
24. H. Schmidt, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*., 32, 327 (1984).
25. G. L. Wilkes, B. Orler, and H.–H. Huang, *Polym. Prep*., 26(2), 300 (1985).
26. H. - H. Huang, G. L. Wilkes, and J. R. Carlson, *Polymer*, 30, 2001 (1989).
27. H. R. Moulton, U. S. Patent 2,432,484 (1900).
28. H. Dislich, *Glastech. Ber*., 57, 229 (1984).
29. L. Hou, M. Menning, and H. Schmidt, *SPIE Proc*., 2255, 26 (1994).
30. G. Teowee, J. M. Boulton, S. Motakef, D. R. Ulmann, B. J. J. Zelinski, R. Zanoni, and M. Moon, *SPIE Proc*., 1758, 236 (1992).
31. B. MacCraith, D. Connolly, V. Ruddy, J. McGilp, and B. O'Kelly, "Sensors : Technology, Systems, and Applications", ed. by K. Grattan, p. 275, Adam Hilger, Bristol, 1991.
32. T. Suratwala, Z. Gardlund, J. M. Boulton, D. R. Uhlmann, J. Watson, and N. Peyghambarian, *SPIE Proc*., 2288, 310 (1994).
33. C. J. Brinker and A. J. Hurd, "Fundamentals of Sol - Gel Dip - Coating, in Sol - Gel Science and Technology", eds. by E. J. A. Pope, S. Sakka, and L. C. Klein, p. 157, ACS, Westerville, 1995.
34. I. Strawbridge and P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids*, 86, 381 (1986).
35. C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Shunk, G. C. Frye, and C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 147, 424 (1992).
36. I. E. Muskat and F. Strain, U. S. Patent 2,370,565 (1945).
37. D. J. Nam, J. O. Park, Y. J. Hong, and C. W. Park, Korea Patent 1999 - 226,979 (1999).
38. S. H. Jang, Korea Patent Application 2000 - 43,249 (2000).
39. Y. J. Hong, J. O. Park, D. J. Nam, and C. W. Park, Korea Patent 1989 - 177,322 (1998).
40. B. S. Bae, Y. K. Choi, Y. J. Eo, and E. H. Park, Korea Patent 2000 - 73,475 (2000).
41. R. E. Merrill and A. A. Massucco, U. S. Patent 4,018,939 (1977).
42. T. H. Shepherd and F. E. Gould, U. S. Patent 3,515,579 (1970).
43. J. U. Han and B. S. Hong, Korea Patent 1999 - 3,633 (1999).
44. N. Tatsuya, N. Takakazu, S. Rie, and H. Takeshi, Japan Patent 9,208,898 (1997)
45. M. J. Owen and D. E. Williams, "Silanes and Other Coupling Agents", ed. by K. L. Mittal, p. 67, VSP, AH Zeist, The Netherlands, 1992.
46. D. Frugier, P. Vaneeckhoutte, A. Robert, P. Chartier, and Y. Leclaire, European Patent Application 675,087 (1995).
47. K. Nishimura, J. Nakajima, T. Ito, K. Toshima, Y. Yamazawa, and A. Kobayashi, Jatpan Patent 6,330,026 (1994).
48. J. H. Park, B. H. Chung, and Y. H. Yoon, Korea Patent 2000 - 50,673 (2000).
49. O. Takahashi and H. Arai, U. S. Patent 5,250,322 (1993).
50. I. Nakamura, S. Yamazaki, and O. Kahashi, Japan Patent 5,213,633 (1993).
51. A. Mori and N. Kobayashi, Japan Patent 5,043,840 (1993).
52. R. Kasemann and H. Schmidt, "First European Workshop on Hybrid Organic - Inorganic Materials", eds. by C. Sanchez and F. Ribot, p. 171, Universite Pierre et Marie Curie, Patris, 1993.
53. S. Myashita, Japan Patent 6,308,327 (1994).
54. Y. Takada, *Hyomen Gijutsu*, 47, 580 (1996).
55. P. Chartier, M. - J. Azzopardi, N. Codazzi, P. Chaussade, Y. Naoumenko, F. Gauthier, and O. Guiselin, European Patent Application 692,463, (1995).
56. J. - M. Berquier, U. S. Patent 5,368,892 (1994).
57. J. J. Yi and S. Y. Choi, *J. of Korean Ceramic Soc*., 34, 79 (1997).
58. T. Ohishi, S. Maekawa, T. Ishikawa, and D. Kamoto, *J. Sol-Gel Sci. Tech*., 8, 511 (1997).
59. C. Kinoshita, Japan Patent 10,110,123 (1998).
60. D. R. Uhlmann, T. Suratwala, K. Davidson, J. M. Boulton, and G. Teowee, *J. Sol-Gel Sci. Tech*., 218, 113 (1997).
61. M. Masashi and Y. Kazuhiro, Japan Patent 6,328,469 (1994).
62. J. F. Shackelford, "Introduction to Materials Science for Engineers", p. 336, Macmillan, New York, 1985.
63. D. L. Dunkelberger and S. Fitzwater, *ANTEC*, 725 (1989).
64. S. Kobayashi, H. Shibata, and Y. Takahashi, *IDW '99*, 391 (1999).
65. G. Furui, T. Matsuoka, Y. Iwata, N. Nakamura, and S. Umise, *IDW '99*, 399 (1999).
66. C. Schelle, M. Menning, H. Krug, G. Jonschker, and H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 218, 163 (1997).