특 집

유무기 하이브리드 코팅제

배 병 수

1. 서 론

통상적인 재료들을 사용하여 새로운 특성을 발현시키는 대표적인 방법은 다른 종류의 재료들을 혼합하여 복합체로 만드는 방법이다. 가장 흔한 경우는 다른 구성요소들을 혼합하는 전형적인 복합체를 제조하는 것이다. 쉬운 예를 들면 유리섬유를 플라스틱에 보강시키거나 무기물을 유기물에 충진재로 사용하여 기계적 강도를 증대시키는 방법 등이 사용되고 있다. 최근에는 이와 같은 복합체의 제조에서 구성요소들의 상의 크기가 점차 작아져서 마이크론 영역이하로 작아지면 거시적인 크기의 상의 복합체에서 발현될 수 없는 새로운 효과들이 나타나게 된다. 이와 같은 나노입자들이 균일하게 분산되어 있는 나노복합체는 새로운 특성의 재료를 개발할 수 있게 하였다.[1] 구성요소의 상의 크기가 더욱 작아져서 상의 구분이 없어지고 상들이 분자구조적으로 결합되는, 소위 분자복합체와 같은 경우 상분리없이 분자구조적으로 균일한 재료가 된다. 이와 같은 분자구조체를 유무기 하이브리드재료라고 칭하고, 세라믹(무기물)의 화학제조공정인 졸-겔공정을 이용하여 용이하게 유무기 하이브리드재료를 제조할 수 있다. 졸-겔공정을 이용한 유무기 하이브리드재료는 80년대초에 처음 제안되어서 ORMOSIL (organically modified silicate), ORMOCER (organically modified ceramic), CERAMER (ceramic polymer), POLYCERAM (polymer ceramic) 등으로 불리우며 다양한 응용에 적용되어 왔다.[2-9] 최근 나노기술의 부각과 함께 새로운 개념의 나노재료로서 무기 세라믹의 강도, 내열성 및 안정성 등과 유기 고분자의 경량, 연성, 탄성 및 성형성 등의 상충된 특성이 보완되는 새로운 특성의 재료를 개발할 수 있어서, 유무기 하이브리드재료의 합성, 공정, 응용에 이르기까지 다양하게 연구 개발되고 있다. 특정한 특성을 갖는 적당한 분자구조 요소들을 선택하여 분자구조의 변경이 가능하기 때문에 다양한 특성들을 갖는 재료의 제조가 가능하여 응용분야는 매우 넓다.

특히, 유무기 하이브리드재료는 용액상태에서 제조되기 때문에 용액 코팅공정의 적용이 가능하여 다양한 코팅에 적극적으로 활용되고 있다. 무기 세라믹코팅이 갖는 단점들, 고온의 사용과 균열의 형성 등과 유기 고분자코팅이 갖는 단점들, 낮은 내열성과 낮은 보호성 등을 상호보완하여 극복할 수 있는 새로운 코팅재료로서 최근 각광을 받고 있다. 특히, 분자구조적으로 결합되어 구성 상들의 구분이 없는 분자복합체의 특성상 투명한 재료의 제조가 가능하여 유리와 플리스틱과 같은 투명한 소재

배병수
1986 서울대학교 무기재료공학과 (학사)
1988 미국 Drexel Univ. 재료공학과 (석사)
1993 미국 Univ. of Arizona 재료공학과 (박사)
1993 미국 AML 연구원
1994 한국과학기술원 재료공학과 교수
현재
1999 호주 Australian Photonics CRC, IREX Fellow
2000

Inorganic-Organic Hybrid Materials Coating
한국과학기술원 재료공학과 (Byeong-Soo Bae, Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Daejeon 305-701, Korea)

의 코팅에 주로 응용되고 있다. 그리고 코팅공정 온도가 상대적으로 낮아서, 유기물의 기능성을 무기물의 망목구조에 용이하게 도입시킬 수 있어 기능성 발현이 용이하여 매우 유용한 코팅재료이다. 플라스틱소재 코팅의 경우, 코팅재료에 분산되어 도입된 무기물 분자나 나노충진재 (SiO_2 또는 Al_2O_3)의 사용으로 내마모성을 증대시킬 수 있다. 그리고 유리의 코팅 경우, 유리의 우수한 기계적 강도이외에 코팅재료의 기능성화에 의해서 특수한 광학적 효과나 기능성(김서림방지, 오염방지, 정전기방지 등)이 추가될 수 있다. 따라서 유무기 하이브리드재료 코팅에서는 졸-겔공정을 기반으로 하여 어떻게 유리나 플라스틱 소재에 내마모성과 함께 부가적인 가치를 부여하느냐가 주요 관점이다. 유무기 하이브리드재료 코팅의 기본 특성은 하이브리드재료를 구성하는 유기 및 무기 분자구조 단위의 양이나 성질에 따라 조절될 수 있다. 따라서 유무기 하이브리드재료 코팅의 주요 장점은 경도 (무기 망목구조의 양)와 유연성(유기 가교의 성질 및 양)의 자유로운 조합이다. 또한 유기 분자들의 무기 망목구조에의 공유결합에 의한 망목구조의 수식으로 유무기 하이브리드재료의 화학적 기능성화는 화학적으로 안정된 (용해되지 않는) 기능성을 구현할 수 있다.

따라서 본 논고에서는 유무기 하이브리드재료의 제조에 대해서 간략히 설명하고, 유무기 하이브리드재료 코팅의 산업적 응용은 매우 많지만 학계에 보고된 대표적 예들을 소개하였다.

2. 본 문

2.1 유무기 하이브리드재료의 제조

유무기 하이브리드재료의 제조를 위한 화학반응은 졸-겔공정에 기반을 두고 있다. 졸-겔공정은 무기 산화물이나 유무기 하이브리드재료 제조를 위해서 알콕사이드계 전구체의 용매 용액을 사용하는 공정이다.[10] 유리나 세라믹과 같은 무기 산화물의 경우는 금속 알콕사이드 전구체들을 사용하나 유무기 하이브리드재료는 보통 중기능성 알콕사이드 전구체들을 사용한다. 실리카 망목구조를 기반으로 하는 유무기 하이브리드재료의 제조의 경우 보통 유기물이 부착된 유기 실리콘 알콕사이드(organo-alkoxysilane)인 $R_xSi(OR)_y$가 사용된다. 이와 같은 알콕사이드 전구체에서 알콕시(alkoxy)기는

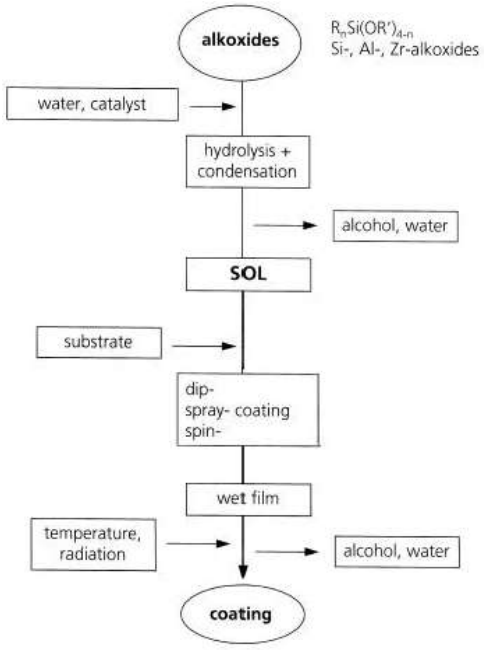

그림 1. 유무기 하이브리드재료 코팅공정 개략도.

아래와 같은 가수분해 및 축합반응의 졸-겔반응에 의해 산화물 망목구조를 형성하게 된다.

가수분해 :

$$\equiv Si-OR + H_2O \rightarrow \equiv Si-OH + ROH$$

축합반응 :

$$\equiv Si-OH + \equiv Si-OH \rightarrow \equiv Si-O-Si\equiv + H_2O$$

$$\equiv Si-OH + \equiv Si-OR \rightarrow \equiv Si-O-Si\equiv + ROH$$

이상의 졸-겔반응은 전구체의 알코올 용액에 물과 산 또는 염기 촉매의 첨가에 의해서 시작되고 조절된다. 반응의 진행에 따른 산화물 형성에 의한 유기물이 부착된 산화물 올리고머가 분자적으로 분산된 용액을 졸(sol)이라고 부른다. 반응의 심화에 따라 고중합의 산화물 망목구조가 형성됨에 따라 용액의 점도가 증가되어 용액의 유동성을 잃은 상태를 겔(gel)이라고 불린다. 이와 같은 반응의 진행에 따라 졸상태에서 겔상태로 변이하는 반응과정을 들어 졸-겔공정이라고 한다. 유기물이 수식된 실리카 망목구조 이외에 유기물이 부착되지 않은 Si, Ti, Zr, Al 등의 금속 알콕사이드들을 사용하여 무기물 망목구조에 다른 금속원자로 도입되거나 실리카 망목구조의 가교를 증가시키는 역할을 하게 된다. 따라서 타종의 금속알콕사이드 첨가는 재료

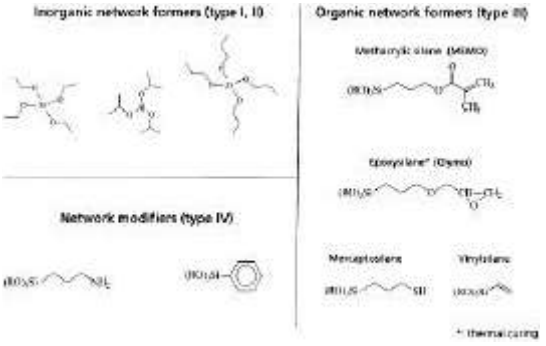

그림 2. 유무기 하이브리드재료 제조에 사용되는 알콕사이드 전구체의 형태(I-IV).

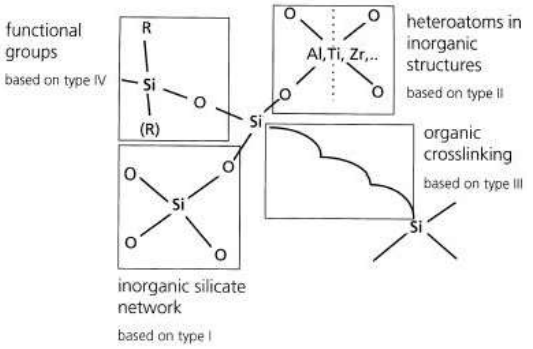

그림 3. 유무기 하이브리드재료 분자구조의 구성요소.

의 경도를 증가시킬 뿐만 아니라 유무기 하이브리드재료의 굴절률 및 기공도를 조절할 수 있다.

그림 1은 유무기 하이브리드재료의 코팅공정을 간략히 나타내고 있다. 다양한 알콕사이드 및 나노입자의 전구체용액은 졸-겔반응에 의해서 졸용액을 제조하게 된다. 제조된 졸용액은 기판에 담금, 분사, 및 스핀 코팅공정 등에 의해 코팅되며, 코팅된 습식막은 열이나 광조사에 의해서 산화물 및 유기물의 가교에 의해서 경화되어 코팅이 완성된다. 열에 의한 졸-겔반응에 의해 산화물 망목구조가 형성될 뿐만 아니라 실리카 망목구조에 공유결합으로 부착되어 있는 반응성 유기분자가 열이나 광조사에 의한 가교에 의해서 고분자구조를 갖게 되어 경화된다. 이와 같은 유기분자(vinyl, epoxy, acrylic 등)의 반응성의 특성에 따라 다양한 유기 망목구조가 형성될 수 있다. 이와 같이 유기 망목구조를 형성하게 하는 organoalkoxysilane의 예를 그림 3에 나타냈다. 이와 함께 반응성이 기능성 유기분자가 부착되어 유기 망목구조의 형성 없이 무기 망목구조만 수식하게 하는 유기 실리콘 알콕사이드의 예도 그림 2에 함께 나타냈다. 따라서 알콕사이드 전구체의 선택에 따라서 최종 코팅막의 분자구조는 물론 특성도 조절하게 된다.

그리하여 유무기 하이브리드재료의 최종 분자구조는 사용되는 알콕사이드 전구체의 종류(그림 2)에 따라서 다음과 같이 4가지 형태로 구분될 수 있다.

형태 I : 유기물이 부착되지 않은 Si 알콕사이드의 사용으로 실리카 망목구조를 형성

형태 II : 타종의 금속알콕사이드의 사용으로 금속산화물 망목구조를 형성

형태 III : 반응성 (고분자화) 유기물이 부착된 Si 알콕사이드의 사용으로 유기물 고분자 망목구조를 형성

형태 IV : 반응성이 없는 기능성 유기물이 부착된 Si 알콕사이드의 사용으로 유기물이 실리카 망목구조를 수식

이상과 같은 다른 형태의 알콕사이드 전구체의 사용에 따라 최종적으로 제조되는 분자구조는 그림 3과 같이 4개의 주요 구성요소로 이루어진다. 그리하여 코팅재료의 특정 용도에 적합시키기 위해 이상의 4개의 분자 구성요소와 유기 및 무기 망목구조를 형성하는 조건이 조절되어야 한다. 예를 들어서 무기 망목구조의 양과 유기 가교 정도에 따른 고분자의 양에 따라 기계적 특성을 결정하게 된다. 그러나 너무 많은 양의 무기물 양은 코팅막을 지나치게 경직시켜서 깨지기 쉬어진다. 따라서 강성과 연성을 조합시키기 위해서 무기물 망목구조에 적당한 유기분자 수식이나 가교가 결합되어야 한다. 이와 같은 분자 구성요소의 선택에 의한 적당한 특성의 조화를 시키는 대표적인 예가 아래에 설명할 플라스틱소재의 내마모성 코팅이다.

유무기 하이브리드재료의 코팅은 플라스틱소재의 내마모성 코팅[2,9,11] 이외에 유리의 기능성(친수성, 소수성, 색)[12-15] 코팅, 금속의 내식성 코팅은[15,16] 물론 정전기방지 코팅, 식품포장용 고분자필름의 기체차단성 코팅,[17-22] 가스감지 코팅,[23,24] 'moth-eye' 원리를 이용한 무반사 코팅 등에 매우 폭넓게 응용되고 있다. 그러나 여기에서는 학계에 많이 보고되어 있는 주요 응용 분야만을 소개하였다.

2.2 기판의 전처리 및 경화 기술

유무기 하이브리드는 분자 구성요소의 종류에 따라 다양한 기판 (고분자, 유리, 세라믹, 금속 등)상의 우수한 접착력을 갖는다. 금속이나 산화물 표면의 접착 기구는 유무기 하이브리드의 Si-OH기와

표 1. 각종 플라스틱 기판상의 유무기 하이브리드 코팅제의 내마모성

Polymer	Matrerials	Curing	Film thickness (μm)	% Haze(pure polymer)	% Haze(with coating)
polycarbonate	Epoxy - Al	thermal	4	30	0.4
polycarbonate	Memo - Zr	thermal/UV	10	30	1.5
CR 39(polyallylethercarbonate)	Epoxy - Ti	thermal	10	20	1.4
polymethylmethacrylate	Vinyl - mercapto	UV	10	20	1.4
polymethylmethacrylate	Memo - Zr	UV	10	20	1.5
polyethyleneterephthalate	Epoxy - Al	thermal	10	28	1.5
polystyrene	Vinyl - mercapto	UV	10	50	1.4

기판 표면상의 OH기와의 반응으로 코팅재료가 표면과 공유결합으로 결합하는 것이다. 또한 유무기 하이브리드는 특별한 유기분자의 도입으로 고분자의 극성 표면과의 결합도 가능하게 한다. 그러나 어떤 경우에는 코팅의 내구성 증진을 위해서 기판을 코로나방전이나 프라이머 코팅 등에 의한 기판의 전처리가 요구되기도 한다. 또한 코팅 전에 기판상의 유기 오염물질을 제거하기 위해 유기 용제를 사용하여 기판을 세척해야 한다.

코팅기술은 다른 용액코팅과 마찬가지로 담금 코팅, 분사코팅, 스핀코팅 등으로 매우 다양하다. 이와 같은 코팅기술의 적용을 용이하게 해서 코팅 막의 질을 향상시키기 위해서 유무기 하이브리드 코팅 용액은 필요에 따라 코팅조제(flow control agents, additional solvents, rheology modifiers)를 사용하기도 한다. 그리고 유무기 하이브리드의 경화 조건은 다른 용액코팅에 비해 어렵지만 열 (130 ℃에서 1시간 정도)과 UV조사에 의해서 경화가 가능하므로 플라스틱소재에 적용 가능하다. 일반적으로 경화된 코팅막의 두께는 4 - 15 μm가 적용된다. 물론 이보다 얇은 두께의 적용도 가능하지만, 유무기 하이브리드 코팅제의 주요 응용인 내마모성을 얻기 위해서는 4 μm이상의 두께가 요구된다.

2.3 내마모성 하드코팅

플라스틱소재의 내마모성 하드코팅은 유무기 하이브리드 코팅이 주 응용분야이다. Polysiloxane을 이용한 유무기 하이브리드 내마모성 코팅은 오래 전부터 실리콘(silicone) 코팅이라는 이름으로 이미 산업체에서 폭넓게 응용되어 왔다. 유무기 하이브리드는 UV 및 열 경화를 적용하여 다양한 플라스틱기판의 코팅이 개발되고 있다. 재료적인 측면에서 다양한 플라스틱 기판의 유무기 하이브리드 코팅제의 개요를 표 1에 나타냈다. 유무기 하이브리드가 코팅된 기판이 코팅안된 기판에 비해 Taber

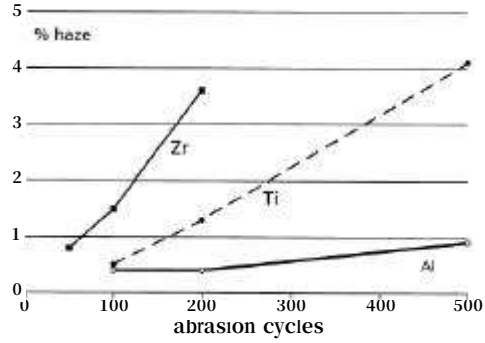

그림 4. 유무기 하이브리드재료 내마모성 하드코팅에서 금속 알콕사이드의 영향.

마모시험에서의 Haze감소가 명확하여 코팅의 내마모성이 분명하다. 그리고 열경화가 가능하다면, 열경화 시스템이 UV경화 시스템보다 내마모성이 우수함을 나타내고 있다. 특히, 그림 4에 보이는 바와 같이, 타종의 금속알콕사이드 망목구조의 도입이 코팅의 내마모성에 크게 영향을 준다. 단순 유무기 하이브리드 시스템에서 Al 알콕사이드 기반의 에폭시 유무기 하이브리드가 높은 내마모성을 나타내고 있다.

주로 유무기 하이브리드재료 내마모성 하드코팅에는 내마모성의 향상을 위해서 이상과 같은 하이브리드 시스템이외에 실리카 또는 알루미나 콜로이드입자를 첨가하게 된다. 콜로이드 입자의 양은 주로 20%이상을 차지하게 되나 60%에 이르면 코팅막의 균열 생성이 야기되어 보통 30 - 50%의 콜로이드입자를 첨가하게 된다. 이와 같은 콜로이드입자의 역할은 과학적으로 분명히 밝혀지지 않고 있지만 콜로이드입자가 또다른 커다란 무기 망목구조의 역할에 의해서 내마모성이 증가되는 것으로 짐작되고 있다. 콜로이드입자가 첨가되는 two phase 시스템은 코팅의 내마모성이 콜로이드입자의 크기

및 모양, 하이브리드 매트릭스와의 결합 등의 많은 요인 등에 의해 영향을 받는 매우 복잡한 시스템이다.[26] 따라서 내마모성의 향상을 위해서는 더욱 많은 유무기 하이브리드 재료의 이해가 필요하다. 특히 유리를 대체하는 다양한 플라스틱 소재의 개발과 이에 따른 폴리카보네이트 수요의 증가에 의해 유무기 하이브리드 재료의 내마모성 하드코팅의 수요는 급격히 증가될 것으로 기대된다.

2.4 접착방지(Antiadhesive), 오염방지(Antisoiling) 및 발수(Water-repelent) 코팅

기능성을 갖는 유기물이 부착된 알콕사이드(형태 IV)를 유무기 하이브리드재료에 도입하면 코팅막의 표면의 개질이 가능하다. 예를 들어서, 적당한 기능성 유기물의 도입에 의해 친수 또는 소수(hydrophilic or hydrophobic) 및 친유 또는 소유(oleophilic or oleophobic) 특성들을 낼 수 가 있다. 가장 대표적인 소수 및 소유 유기물인 fluoroalkyl chain이 포함된 물질은 낮은 표면에너지로 인해서 물이나 기름 또는 지방의 젖음 및 퍼짐을 방지하고 물질의 부착을 방지할 수 있다. 그러나 이런 물질들은 기판상에 장기간 화학적으로 부착되지 않아서 쉽게 증발되거나 제거되어 내구성이 문제가 된다. 따라서 fluoroalkyl chain이 부착된 실리콘 알콕사이드가 도입된 유무기 하이브리드는 내마모성과 함께 소수 및 소유성의 내구성이 높은 코팅막의 제조가 가능하다. 따라서 이를 응용하여 물질의 부착방지, 오염방지, 및 발수 코팅 등으로 기판의 표면을 외부 환경으로부터 보호하는 코팅으로 폭넓게 활용되고 있다. 또한 코팅표면은 코팅안한 면보다 오염 물질이 쉽게 세정된다. 그림 5는 이와 같은 소수 및 소유성 유무기 하이브리드 재료 코팅의 접착방지 특성을 나타내고 있다. 표 2는 유무기 하이브리드에 도입 가능한 각기 다른 fluoroalkyl chain을 포함하는 여러 실리콘 알콕사이드를 제시하고 있다. 그리고 이들이 도입된 유무기 하이브리드의 소수 및 소유성의 도입 양에 따른 변화가 보고되었다. 짧은 fluoroalkyl chain을 사용하는 경우, 많은 양의 fluoroalkyl chain의 도입이 요구되는 반면, 긴 fluoroalkyl chain을 사용하는 경우는 저농도의 도입으로도 우수한 특성을 나타내었다. 그리고 긴 fluoroalkyl chain이 도입된 유무기 하이브리드 코팅의 경우 극성과 비극성 물질 모두의 접촉각을 증가시켰다. 그러나 가장 문제되는 것은 많은 양의 fluoroalkyl chain의 도입은 상분리에 의한 용액의 균일성이 저하되어 불투명한 표면을 야기시킨다.

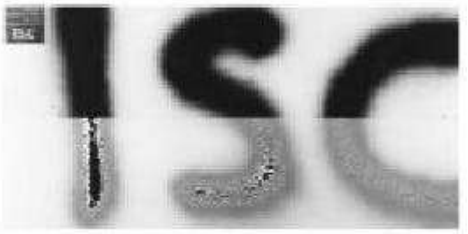

그림 5. 유무기 하이브리드재료 소수 및 소유성 코팅의 접착방지 특성.

표 2. 유무기 하이브리드재료 소수 및 소유성 코팅에 사용되는 Fluoroalkyl Chain이 부착된 실리콘 알콕사이드

Comp	–Formula	F–atoms	$-CF_2-$groups	$-CF_3$groups
8F	$CF_2H-(CF_2)_5-CH_2-O-C(=O)-NH-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$	8	4	0
13FA	$CF_3-(CF_2)_5-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$	13	5	1
13FB	$CF_3-(CF_2)_5-(CH_2)_2-O-C(=O)-NH-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$	13	5	1
16F	$CF_2H-(CF_2)_7-CH_2-O-C(=O)-NH-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$	16	7	0

이와 같은 소수 및 소유성 코팅의 주요 쟁점은 기계적 및 화학적 내구성인데 유기물이 많이 가교되어 있는 유무기 하이브리드에 도입된 Fluoroalkyl chain은 무기 망목구조에 부착되어 있어서 상당히 우수한 마모에 대한 내구성을 나타내고 있다(그림 6). 비록 소수 및 소유성은 Taber 마모시험의 회수에 따라 약간은 감소되지만 기본적인 내마모성 코팅의 특성은 fluoroalkyl chain도입에 의해 나빠지지 않는다. 부가적으로 습식환경에서도 소수 및 소유성 특성의 감소가 적어서 무기 망목구조에 부착된 fluorinated alkyl chain이 쉽게 떨어지지 않는 것을 알 수 있다. 최근에 이를 이용하여 자동차 창유리의 시야 확보를 위한 발수코팅에 적용하여 많은 관심을 끌었으며, 향후 플라스틱소재의 내마모성 코팅과 함께 표면의 오염방지 및 내환경성 증진을 위한 코팅으로 각광을 받을 것으로 전망된다.

이와 함께 친수 유기분자를 유기합성 제어에 의해서 유무기 하이브리드재료의 무기 및 유기 망목구조에 부착시켜서 초친수성을 발현시켜서 김서림 방지 코팅 등에 응용되기도 하였다.[12]

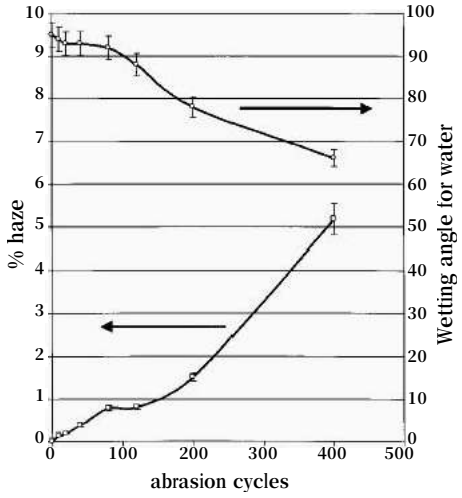

그림 6. 유무기 하이브리드재료 소수 및 소수성 코팅의 마모시험에 대한 내구성.

2.5 정전기방지 코팅

일반적으로 유리 및 플라스틱 기판은 전기 부도체(표면 저항 약 $10^{14}\,\Omega$)이기 때문에 표면에 전하가 존재하게 되어 정전기를 일으킨다. 이에 의해서 표면에 먼지 같은 오염물질이 부착되어 산업적으로 많은 문제점들을 야기시킨다. 따라서 투명한 유리 및 플라스틱 기판 표면상의 전도성 코팅에 의해 정전기방지는 물론 전자파차폐를 추구하고 있다. 가장 많이 사용되는 투명 전도성 산화물은 결정화를 위한 고온의 열처리가 요구되어 플라스틱기판에의 사용이 제한되고 있다. 따라서 정전기 방지제(Internal antistatic agents 또는 External antistatic compounds)가 사용되기도 하였으나 정전기 방지 효과가 영구적이지 못하다. 최근에는 전도성 유기물 또는 고분자를 코팅재료로 널리 사용하기도 하고 유무기 하이브리드와 혼합하여 사용되기도 한다. 그러나 최근 유무기 하이브리드의 원리를 이용해서 정전기방지 물질을 하이브리드 망목구조에 도입시켜서 영구적으로 정전기방지 성능을 갖는 코팅재료를 개발하였다. 유무기 하이브리드에 정전기방지 기능성을 부여하는 방법은 극성 유기물 도입의 증대와 이온성 물질의 도입이 있다. 따라서 정전기방지 기능성을 부여시킬 수 있는 두가지 방법을 적용하여 플라스틱 기판과의 우수한 접착성과 내마모성을 함께 갖는 코팅막을 얻을 수 있었다. 그림 7은 정전기방지 유무기 하이브리드재료의 제조를 위해서 사용할 수 있는 이온성 실리콘 알콕사이드들

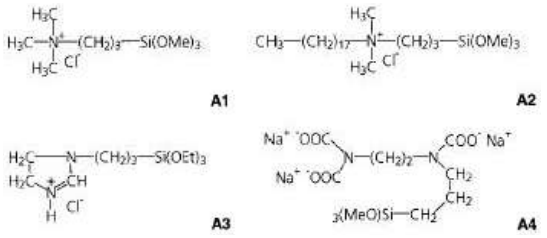

그림 7. 정전기 방지성을 갖는 이온성 실리콘 알콕사이드.

그림 8. 유무기 하이브리드재료 정전기방지 코팅의 특성.

을 나타내고 있다. 따라서 정전기방지 이온성 물질이 무기 망목구조에 부착되어 영구적이며 내마모성이 높은 코팅막을 제조할 수 있다. 이를 이용하여 플라스틱기판 표면의 저항이 $10^{8}\,\Omega$ 이하로 낮춰졌으며 환경변화에 따른 접착성이나 내마모성의 변화가 없었으며 실제 정전기방지의 효과는 그림 8에 보여주고 있다. 최근 산업에서 청정환경의 요구가 높아지면서 정전기방지 코팅의 중요성이 점차 증대되어 관심이 높아지고 있다. 유무기 하이브리드 정전기방지 코팅은 비록 표면저항은 높지만 우수한 내마모성과 함께 저온에서 제조 가능하여 플라스틱소재 코팅에의 활용성이 높아질 것으로 전망된다.

2.6 기체차단성 코팅

플라스틱 필름에 기체 차단성 코팅의 적용은 식품 및 약 포장재는 물론 다른 산업에의 응용성이 매우 높다. 플라스틱 필름은 기체, 수증기, 기화 유기물 등의 투과성이 높아서 일반적인 플라스틱 필름은 식품 및 약 포장재의 사용에 제한되고 있다. 따라서 유무기 하이브리드는 치밀하게 유기물 가교와 무기 망목구조가 결합되어 있고 재료의 극성의 조절이 가능하여, 다양한 기체의 차단성 코팅재료로서 사용 가능성이 매우 높다. 이와 같은 유무기

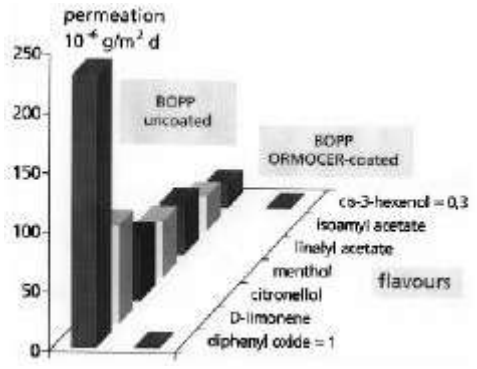

그림 9. BOPP 필름상의 무-유기 하이브리드재료 기체 차단성 코팅의 냄새기체에 대한 차단성.

하이브리드의 기체 차단성 코팅의 적용은 최초로 연료탱크용 HDPE의 hydrocarbon차단성 코팅이었다.[17] 코팅 안된 HDPE의 hydrocarbon의 투과도는 12 $gcm^{-2}d^{-1}$를 가지나 유무기 하이브리드 코팅의 적용후에 0.3 $gcm^{-2}d^{-1}$이하로 감소시켰다. 그리고 전자부품의 passivation에 유무기 하이브리드 코팅을 적용하여 수증기 투과를 차단하여 수명을 연장시키기도 했다.

최근에는 특히, 식품포장재로 사용되는 PET, OPP, BOPP 등과 같은 플라스틱 필름에 유무기 하이브리드 기체 차단성 코팅이 적용되고 있다. 식품포장재의 경우, 알루미늄이나 SiO_x코팅은 우수한 기체 차단성 코팅으로 사용되고 있다. 식품포장재의 투명성과 마이크로웨이브 사용이 문제되지 않는다면, 알루미늄 코팅이 주로 사용된다. 알루미늄이 코팅된 PET필름은 수증기나 산소에 대해서 높은 차단성을 나타내나 BOPP필름의 산소 투과도는 미흡한 실정이다. 그리고 투명한 포장재의 경우, 다양한 증착 공정에 의한 SiO_x코팅이 PET 및 BOPP필름에 적용되어 매우 우수한 산소 및 수증기 차단성을 나타내나, 코팅의 접착성 및 균열성이 문제가 되고 있다. 따라서 유무기 하이브리드 코팅은 투명하고 기체차단성도 높으며, 코팅의 접착성과 균열성의 문제도 없어서 새로운 기체차단성 코팅재료로 주목을 받고 있다. 이와 같은 유무기 하이브리드 코팅에 의해 차단될 수 있는 기체들은 수증기, 산소, 냄새 등이다. 그림 9에 보이는 바와 같이 코팅안된 BOPP는 다양한 종류의 냄새 기체들이 투과되나 유무기 하이브리드 코팅에 의해 매우 낮은 수준으로 감소되는 것을 보여주고 있다. 산소투과도의 경우, 유무기 하이브리드 기체차단성 코팅에 의해 수천 $cm^3/m^2d\ 10^5$ Pa에서 수십 $cm^3/m^2d\ 10^5$ Pa으로 감소시킬 수 있다. 그리고 이와 같은 유무기 하이브리드 기체차단성 코팅은 플라스틱 필름사이에 적층시키거나 SiO_x 증착 코팅과 함께 사용되어 기체차단성을 더욱 향상시키기도 한다. 이와 같은 유무기 하이브리드 기체차단성 코팅은 플라스틱소재의 최대 약점인 기체투과성을 극복할 수 있는 기술로서 향후 플라스틱소재의 활용성 증대에 기여할 것으로 예상된다.

3. 결 론

졸-겔공정을 적용하여 실리카를 주로하는 무기 망목구조와 유기 고분자나 기능성 유기물과의 분자적 결합을 갖는 유무기 하이브리드는 유기재료의 특성과 무기재료의 특성을 상호 보완시킬 수 있는 개념의 신소재이다. 따라서 유무기 하이브리드는 기존 재료의 한계를 극복할 가능성이 높아서 다양한 산업적 응용이 제안되고 있다. 유무기 하이브리드의 많은 산업적 응용 중에서 코팅 분야는 응용역사가 오래되었고 다양한 가능성이 있는 분야이다. 탁월한 내마모성 하드코팅의 개발은 플라스틱소재가 유리를 대체할 수 있다는 희망을 제시하고 있어 플라스틱소재의 활용성을 높여주고 있다. 이와 함께 유무기 하이브리드의 분자구조에 기능성 유기물의 부착은 매우 안정된 기능성 코팅의 다양한 개발이 시도되고 있다. 또한 유기물이나 무기물 나노입자의 분산 첨가에 의해서 기능성이 재료에 부가되어 기능성 코팅이 개발되기도 한다. 가장 대표적인 표면 개질인 친수/친유 및 소수/소유는 물론 정전기방지, 기체차단성 코팅 등이 개발되고 있다. 그리고 염료 또는 금속입자의 분산 첨가에 의해 색코팅이나 변색유기물이나 금속 염의 분산 첨가에 의해 광변색 코팅 등 고기능성 코팅 등도 활발히 개발되고 있다.

점차 소재의 새로운 응용분야를 확보하고 부가가치를 높이기 위해서 기능성 코팅의 적용은 점차 확대될 것으로 전망된다. 유무기 하이브리드 코팅은 기존 코팅재료의 한계를 극복할 수 있고 다양한 기능성이 발현될 수 있는 가능성이 매우 높다. 그러나 유무기 하이브리드는 유기 및 고분자 코팅에 비해서 높은 에너지의 경화공정을 요구하여 생산성이 낮은 단점들을 갖고 있어 실용화에 문제점이 되고

있다. 유무기 하이브리드 코팅은 다른 용액코팅과 마찬가지로 우수한 특성의 코팅재료 자체의 개발은 물론 코팅용액의 안정성, 코팅 전처리공정, 코팅공정 기술, 코팅장치 기술 등 다양한 기술들이 뒷받침되어야 한다. 그러므로 실용적인 유무기 하이브리드 코팅의 개발을 위해서는 재료는 물론 코팅기술이 연계적으로 연구개발 되어야 할 것이다.

결론적으로 향후 산업의 요구에 따라 유리의 기능화와 플라스틱소재의 활용성 (디스플레이, 렌즈, 운송용, 건축용 등)이 증대될 것으로 전망되어 이의 실현을 위한 유무기 하이브리드 코팅의 응용성은 더욱 확대될 것으로 기대한다.

참 고 문 헌

1. G. M. Chow and K Gonsalves, "Nanotechnology", ACS Symp. Ser. 622, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1996.
2. S. Amberg - Schwab, E. Arpac, W. Glaubitt, K. Rose, G. Schottner, and U. Schubert, "Materials Science Monographs - High Performance Ceramic Films and Coatings", ed. by P. Vincencini, vol. 67, p. 203, Natioanl Research Council, Italy, Elsevier, Amsterdam, 1991.
3. P Judeinstein and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 6, 511 (1996).
4. U. Schubert, N. Husing, and A. Lorenz, *Chem. Mater.*, 7, 2010 (1995).
5. J. E. Mark, *Heterogeneous Chem. Rev.*, 3, 307 (1996).
6. J. Wen and G. L. Wilkes, *Chem. Mater.*, 8, 1667 (1996).
7. T. Iwamoto and J. D. Mackenzie, *J. Mater. Sci.*, 30, 2566 (1995).
8. J. Schmidt, *Non-Cryst. Solids*, 178, 302 (1994).
9. General Electric Com., US Patent 4188451 (1980).
10. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol - Gel Science", Academic Press, San Diego, 1990.
11. H. Schmidt, B. Seiferling, G. Philipp, and K. Deichmann, "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", eds. by J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, vol. 3, Weily, New York, 1988.
12. H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 178 302 (1994).
13. J. Kron, S. Amberg - Schwab, and G. Schottner, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2, 189 (1994).
14. J. Kron, G. Schottner, and K. J. Deichmann, *Glastechnische Berichte Glass Sci. Technol.*, 68, 378 (1995).
15. R. Kasemann and H. Schmidt, *New J. Chem.*, 18, 1117 (1994).
16. K. Izumi, H. Tanaka, and Y. Uchida, *J. Non-Cryst. Solids*, 147/148, 483 (1992).
17. H. Schmidt and H. Wolter, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 428 (1990).
18. R. Franz, *Pack Technol. Sci.*, 6, 91 (1993).
19. M. Hoffmann, S. Amberg - Schwab, and H. Bader, *Kunststoffe*, 86, 660 (1996).
20. S. Amberg - Schwab, M. Hoffmann, H. Bader, and M. Gessler, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1/2, 141 (1998).
21. M. Gessler, H Bader, M. Hoffmann, and S. Amberg - Schwab, *Coating*, 10, 358 (1997).
22. S. Amberg - Schwab, H. Katschorek, U Weber, M. Hoffmann, and A. Burger, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 19, 125 (2000).
23. V. Matejec, K. Rose, M. Hayer, M. Pospisilova, and M. Ghomat, *Sensors and Actuators B*, 38/39, 438 (1997).
24. A. Brandenburg, R. Edelhauser, and F. Hutter, *Sensors and Actuators*, 11, 361 (1993).
25. J. Kappel and K. Rose, *Proc. 18th Int. Cong. on Glass*, CD version, San Francisco, July, 1998.
26. J. D. Mackenzie and E. P. Bescher, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 19, 23 (2000).