

Boehmite 나노졸을 이용한 내구성 코팅재료의 제조와 특성에 관한 연구

전성제 · 김 응 · 이재준 · 구상만[†]

한양대학교 화학공학과

(2006년 4월 12일 접수, 2006년 9월 19일 채택)

Preparation and Characterization of Hard Coating Materials Based on Silane Modified Boehmite Hybrid Materials

Seong Je Jeon, Woong Kim, Jai Joon Lee, and Sang Man Koo[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received April 12, 2006; accepted September 19, 2006)

Boehmite 나노졸을 이용하여 자외선 및 열 경화가 동시에 가능한 내구성 코팅재료를 제조하였다. Boehmite (AlOOH) 나노 입자에 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate, (3-glycidyoxypropyl)trimethoxysilane 등의 유기 실란 커플링제를 혼합하는 sol-gel법으로 내구성 코팅 재료를 만들었다. 최초 boehmite 입자가 물에서만 분산 가능하였던 반면, 유기 실란이 도입된 입자는 알코올, tetrahydrofuran, acetonitrile 등의 유기 용매에서도 분산 가능케 되어 코팅 공정상 넓은 응용이 가능하게 되었다. 코팅 박막은 spin 코팅 방식을 이용하여 다양한 기질에 제조되었으며 제조된 박막은 FT-IR, Si/Al CP MAS NMR, UV-Vis spectrophotometer, 연필 경도계 및 FE-SEM, Taber abraser 등의 다양한 방법을 통하여 분석을 실시하였다. 유기 실란의 배합 비율을 조절하여 최적화된 경도와 투명성을 갖는 박막을 얻었다. 또한 플라즈마로 전처리된 PMMA기질을 이용한 실험을 통하여 전처리의 효과성을 논의하였다.

UV-thermal dually curable coating materials were prepared by the sol-gel method. Nano-sized colloidal boehmite was treated with various organo silane coupling agents. These materials could be well dispersed in various alcohols and relatively polar organic solvents such as tetrahydrofuran and acetonitrile. The coating films were prepared by a spin coating method on various substrates, which were characterized by FT-IR, Si/Al CP MAS NMR spectra, UV-Vis spectrophotometer, FE-SEM, Taber abraser, haze meter, and pencil hardness tester. The effects of molar ratio and types of silane coupling agents, curing method and ion-shower treatment were investigated. Dually curable coating method offered an optimally good quality film in both hardness and transmittance. The transparency and the hardness of the prepared films were increased with amounts of 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate, and (3-glycidyoxypropyl)trimethoxysilane, respectively. The adhesion between coated layer and substrate could be enhanced by ion-shower treatment.

Keywords: silane modified boehmite, sol-gel method, hardness, transmittance

1. 서 론

일반적으로 PMMA, PET나 PC와 같은 투명한 플라스틱 고분자 기판은 광학 장치, 렌즈, 보안경, 디스플레이 장치 등의 분야에서 폭넓게 활용되고 있다. 그러나 표면 경도가 낮고, 마모성에 대한 내구력이 약하며 낮은 내용제성 및 열적 안정성을 갖는 단점이 있다. 또한 김 서림 현상으로 인해 빛의 산란을 유도하여 투명성이 저하되기도 한다. 최근 이러한 단점을 해결하기 위해 다양한 하드코팅 물질들이 개발되고 있으며, 특히 졸-겔법을 이용하여 무기 입자를 포함하고 있는 물질들이 다양한 코팅 산업 분야에 응용되고 있다[1-5].

상업화 되어 있는 대부분의 무기 입자를 함유한 코팅 조성액은 유기 바인더를 함께 사용하거나 실란 커플링제를 사용하여 유기 용매에 분

산시켜 사용한다[2,3,6]. 실란 커플링제로서는 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate (MPTMS), (3-glycidyoxypropyl)trimethoxysilane (GP-TMS), phenyltrimethoxysilane (PTMS), vinyltriethoxysilane (VTES) 등을 사용하며 무기물인 실리카와 유기물의 플라스틱 기판 사이의 접착력을 향상시키는 연구가 활발히 진행중이다[7-10]. 그러나 유기바인더를 사용할 경우에 유기물의 함량이 늘어남에 따라 표면 경도가 떨어지고, 유기물 함량을 줄이면 분산이 어려워 코팅액으로 사용할 수 없는 단점이 있으며, 실리카와 실란 커플링제의 조성만으로 우수한 표면 경도를 갖는 하드코팅 재료의 제조에는 한계가 있어 왔다[6-10]. 따라서 이러한 단점들을 해결하기 위하여 본 연구에서는 나노 입자 상태에서 실리카보다 표면 경도가 높은 boehmite 입자를 졸-겔법으로 제조하여 사용하였고 다양한 실란 커플링제로 표면 개질을 유도하여 유기 용매에 분산성이 우수한 하드 코팅액을 제조하였다. 이러한 코팅 조성은 우수한 표면 경도를 갖는 boehmite의 특징 때문에 기존 실

[†] 주 저자 (e-mail: sangman@hanyang.ac.kr)

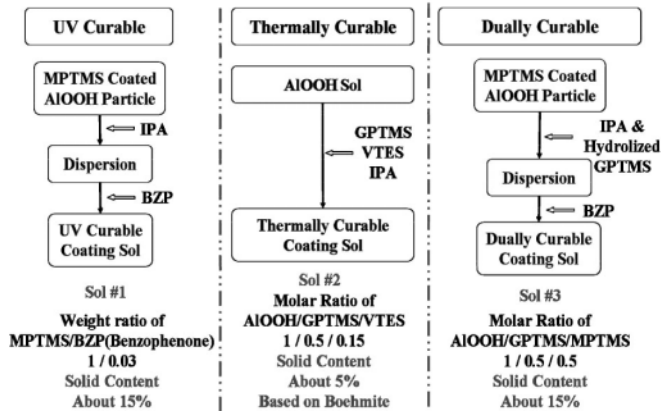


Figure 1. Preparation scheme of various hard coating sol.

리카에 비해 내마모성의 향상 특징을 보이며 실란 커플링제로 인한 유기 용매에 우수한 분산성을 갖고 있다. 또한 좀더 높은 표면 경도를 유도하기 위하여 실란 커플링제의 UV 및 열 경화를 유도하여 organic networks를 형성시켜 보다 높은 표면 경도를 갖는 새로운 하드코팅 재료를 제조할 수 있었다. 이는 다양한 플라스틱 기관과 유리에 우수한 부착성의 특성을 보였다.

본 연구에 사용된 UV 경화 형태의 하드코팅 조성액은 MPTMS와 VTES를 혼용하여 사용하였고, 열 경화 형태는 GPTMS를 주로 사용하여 열에 의한 epoxy의 개환 반응을 유도하였다. 이 때, boehmite와 실란 커플링제의 혼합 비율과 curing 방법을 변화시켜가며 표면 경도, 내마모성, Haze 및 투명성에 대하여 미치는 영향을 관찰하였고, 최적화된 하드 코팅제를 제조하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

Aluminum isopropoxide ($C_3H_7O_3Al$, 98%), 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate ($C_{10}H_{20}O_5Si$, MPTMS, 98%), (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane ($C_9H_{20}O_5Si$, GPTMS, 98%), vinyltriethoxysilane ($C_8H_{18}O_3Si$, VTES, 97%)는 Aldrich 사의 제품을 정제 없이 사용하였다. 유기 용매는 J. T. Baker 사의 isopropyl alcohol (IPA, anhydrous)을 사용하였으며 산 해교제와 UV 개시제로서 삼진화학의 질산 (HNO_3 , 60%)과 Acros 사의 benzophenone (99%)을 각각 사용하였다.

2.2. 합성

2.2.1. Boehmite 졸의 합성

Boehmite 나노입자는 Yoldas에 의한 연구에서와 같이 제조되었다 [11]. 먼저 반응기 내에 5 L의 물과 500 g의 aluminum isopropoxide를 넣고 교반하여 일부 가수분해된 침전물을 얻는다. 그 후 20 mL의 질산을 첨가하고, 서서히 온도를 올려 가수분해를 촉진시키고 축합 반응을 유도하였다. pH를 약 3.6~4.0로 유지시켜 90 °C에서 6 h 동안 반응 후 얻어진 boehmite 나노졸을 교반시키면서 감압하에 증발시켜 boehmite 나노입자를 얻었다.

2.2.2. UV 경화용 하드코팅 졸의 합성

Figure 1에 다양한 경화 방법에 따라 각각의 코팅액 제조 과정과 조성을 도식적으로 나타내었다. 먼저 mechanical stirrer가 설치된 반응조

에 2 L의 물과 100 g의 boehmite 입자를 넣고 균일하게 분산된 boehmite 나노졸을 만든 후 225 mL의 MPTMS와 52 mL의 VTES를 분산액에 적가하고 90 °C 이상으로 온도를 상승시켜 boehmite와 유기실란 사이의 가수분해 및 축합 반응을 유도시키고 1 h 동안 숙성시켜 침전물을 얻는다. 이러한 침전물은 수계에서 methacrylate의 친유성에 의해 형성되고 반응 종결 후 membrane 여과 장치에 의해 최종적으로 MPTMS로 표면 개질된 boehmite 입자를 얻을 수 있었다. 얻어진 생성물 2 g을 20 mL의 isopropyl alcohol에 분산시키고 UV 개시제로서 0.067 g의 benzophenone을 첨가하였다. 첨가된 UV 개시제의 양은 MPTMS/benzophenone이 각각 1/0.03의 무게비로 첨가되었고, 최종 하드코팅 졸의 solid content는 15 wt%로 제조되었다.

2.2.3. 열 경화형 하드코팅 졸의 합성

Figure 1에 열 경화 방법에 따라 각각의 코팅액 제조 과정과 조성을 도식적으로 나타내었다. 자석 교반기가 설치된 플라스크에 5 g의 물과 1 g의 boehmite 입자를 넣고 균일하게 분산된 boehmite 나노졸을 만든 후 2.2 mL의 GPTMS와 0.52 mL의 VTES를 넣고 상온에서 교반하여 가수분해 및 축합 반응을 유도시키고 한 시간 숙성 후, 15 mL의 isopropyl alcohol를 첨가하여 열 경화형 하드코팅 졸을 제조하였다. 제조된 하드코팅 졸의 조성은 boehmite, GPTMS, VTES가 각각 1/0.5/0.15의 mole비로 합성되었다.

2.2.4. UV 및 열 경화형(Dually Curable) 하드코팅 졸의 합성

Figure 1에 dual 경화 방법에 따라 각각의 코팅액 제조 과정과 조성을 도식적으로 나타내었다. 자석 교반기가 설치된 플라스크에 2 g의 MPTMS로 표면 개질된 boehmite 입자를 20 mL의 isopropyl alcohol에 넣고 균일하게 분산시킨다. 그 후, 2.2 mL의 사전 가수 분해된 GPTMS를 첨가하고, 1 h 숙성 후 0.067 g의 benzophenone을 첨가하여 UV과 열 경화가 모두 가능한 하드코팅 졸을 제조하였다. 제조된 하드코팅 졸의 조성은 boehmite, GPTMS, MPTMS가 각각 1/0.5/0.5의 mole비로 합성되었다.

2.2.5. 코팅 조건과 경화 방법

2 또는 4인치의 PC, PMMA와 유리 기관을 IPA에 깨끗이 씻어 사용하였고, 특별히 PMMA 기관에 대해서는 플라즈마에 의한 ion-shower 처리를 통해 하드코팅 필름의 부착력을 높이고자 하였다. 스펀 코팅 방법에 의해 3000 rpm (10 s), 5000 rpm (30 s), 3000 rpm (10 s)간 연속 공정을 통해 필름을 만들어 UV와 열로써 경화하였다. 경화 조건 중 열에 의한 공정은 유리 기관의 경우 150 °C에서 30 min 동안 처리하였고, PC와 PMMA 기관에 대해서는 100 °C에서 60 min 동안 처리하였다. 반면 UV에 의한 공정은 노출 파장이 250, 350 nm의 파장을 갖는 mercury lamp를 사용하여 5 min 동안 처리하였다.

2.3. 코팅 필름의 특성 분석

코팅된 필름의 형상과 두께는 field emission scanning microscopy (FE-SEM, JEOL JEM-6340F, Japan)으로 관찰하였고 boehmite 입자의 크기와 결정성상은 transmission electron microscopy (TEM, JEOL JEM-2000EX II, Japan)과 X-ray diffractometer (XRD, Rint-2000, Japan)을 통해 관찰하였다. 또한 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)과 ^{27}Al , ^{29}Si cross polarization magic anglespinning nuclear magnetic resonance spectroscopy (CP MAS NMR)을 통해 boehmite가 유기 실란 커플링제에 의해 표면 개질이 되었는지 분석하

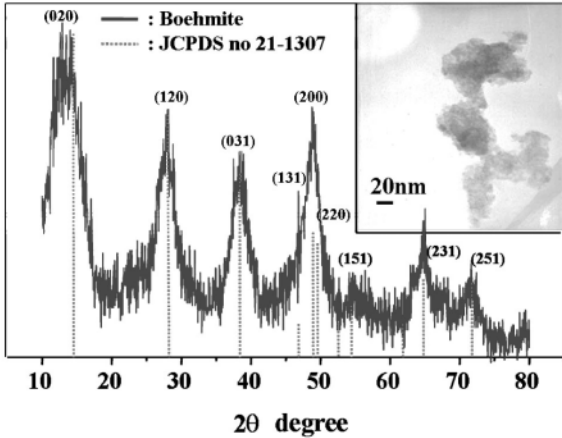


Figure 2. TEM image and XRD pattern of boehmite nanoparticles.

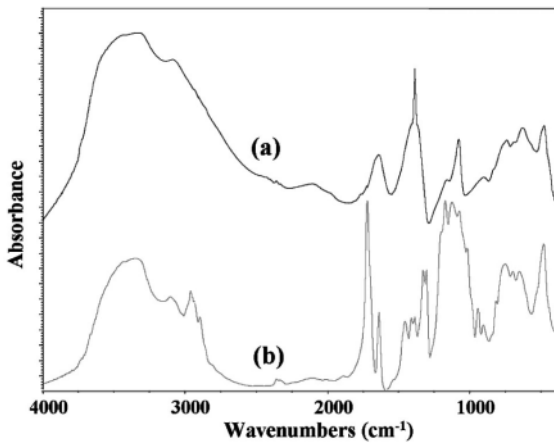


Figure 3. FT-IR spectra of (a) pure boehmite particles and (b) MPTMS coated particles.

있고, ultraviolet-visible spectrophotometer를 통해 투명성을 관찰하였다. 또한 pencil hardness tester와 Taber abraser를 통해 각각 필름의 표면경도 및 부착성의 특성을 분석하였다. pencil hardness와 Taber abraser 시험은 Abraser Tokyo Co.의 C221-D과 Taber industries의 5130 모델을 사용하여 American Standard Test Method (ASTM) D 3363-92과 D 4060-95의 방법에 준하여 측정하였으며, leather S-39의 wheel을 사용하였고 wheel당 550 g의 무게로 측정하였다. 내마모도 측정은 500 회까지 반복 횟수에 따라 wear index와 haze를 측정하여 평가되었으며 구체적인 방법은 ASTM D 4060-95에 준하였다. 간단히 요약하면 wear index (I)의 계산 방법은 다음과 같다.

$$I = (A-B) 1000 / C$$

여기서:

- A = 마모도 테스트 전 무게, mg,
- B = 마모도 테스트 후 무게, mg,
- C = cycle 횟수.

Haze에 대한 평가는 Taber abraser 시험 후 haze meter (NDH-2000, Japan)를 측정함으로써 투과율 손실(Haze %)을 측정하여 내마모성을

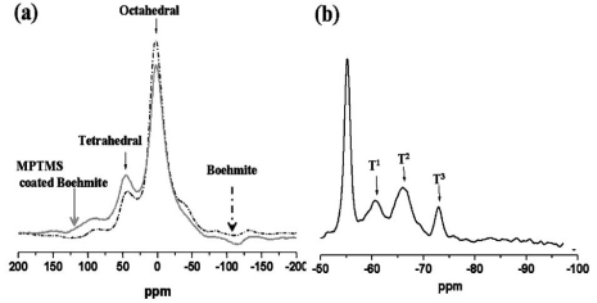


Figure 4. (a) ²⁷Al CP MAS NMR spectra of pure boehmite particles, MPTMS-coated particles and (b) ²⁹Si CP MAS NMR spectrum of MPTMS coated particles.

비교 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 γ -AlOOH 형태의 boehmite의 형성은 알루미늄 알콕사이드의 가수분해 온도가 80 °C 이상일 때 형성된다고 보고되고 있다 [12,13]. 이와 유사하게 Huang 등은 50 °C 이상의 온도에서 γ -AlOOH의 형태로 가수분해된 boehmite phase가 형성됨을 증명하였다[14]. Figure 2에 나타난 XRD분석은 합성된 boehmite가 JCPDS (no. 21-1307)의 boehmite phase의 (020), (120), (031), (200)의 결정격자 면들과 일치하며 γ -AlOOH의 형태로 존재함을 알 수 있다. 이 같은 결과는 앞서 언급된 연구자들의 결과와 일치한다. 삽입된 TEM 분석에서 보여지는 것처럼 합성된 boehmite 입자는 수 나노의 크기를 갖고 있으며 이들이 수십 나노의 크기로 다소 응집되어 있으나 수용액 상태에서 균일하게 분산되어 있다.

이렇게 합성된 boehmite는 methacrylate, epoxy 또는 vinyl 기를 갖고 있는 실란 커플링제와 inorganic network를 형성시켜 재분산 과정에서 유기 용매에 분산되도록 하였고 만들어진 졸은 열 또는 UV를 통한 curing과정 동안 2차적인 organic network형성을 유도하여 보다 높은 표면 경도를 갖도록 하였다.

Methacrylate의 관능기를 갖고 있는 실란 커플링제는 vinyl 관능기를 갖는 실란 커플링제 보다 organic polymerization/cross-linking에 대하여 반응성이 좋다[15]. 따라서 본 연구에서는 MPTMS를 UV 경화 조건에서 주된 실란 커플링제로 사용하였고, epoxy 관능기는 열에 의한 개환 반응과 polymerization이 가능하여 polyether를 형성하므로 [16] 열 경화 조건에서는 GPTMS를 주로 사용하였다.

Figure 3에 합성한 boehmite 입자와 MPTMS로 표면 개질 된 boehmite 입자의 FT-IR spectra를 나타내었다. Figure 3(a)에서 순수한 boehmite 입자의 spectrum은 3348 cm⁻¹, 1637 cm⁻¹, 1355 cm⁻¹과 1078 cm⁻¹에서 O-H, Al=O, Al-O-H, 그리고 Al-O-Al의 bond를 확인할 수 있는 peak를 관찰할 수 있다. 반면, MPTMS로 표면 개질된 boehmite 입자의 spectrum (Figure 3(b))은 1637 cm⁻¹ (Al=O)의 peak이 사라지고 methacrylate의 관능기와 일치하는 1720 cm⁻¹ (C=O), 1637 cm⁻¹ (C=C)와 2942 cm⁻¹ (CH₃), 2875 cm⁻¹ (CH₂)들이 관찰되었다. 또한 실란과 boehmite가 서로 또는 각각 축합된 1175 cm⁻¹ (Si-O-Si), 1160 cm⁻¹ (Si-O-Al), 1113 cm⁻¹ (Al-O-Al)들이 관찰되었다.

Figure 4(a)의 결과는 ²⁷Al CP MAS NMR 분석을 통해 boehmite phase가 MPTMS로 표면 개질 후 octahedral 형태가 줄고 tetrahedral 형

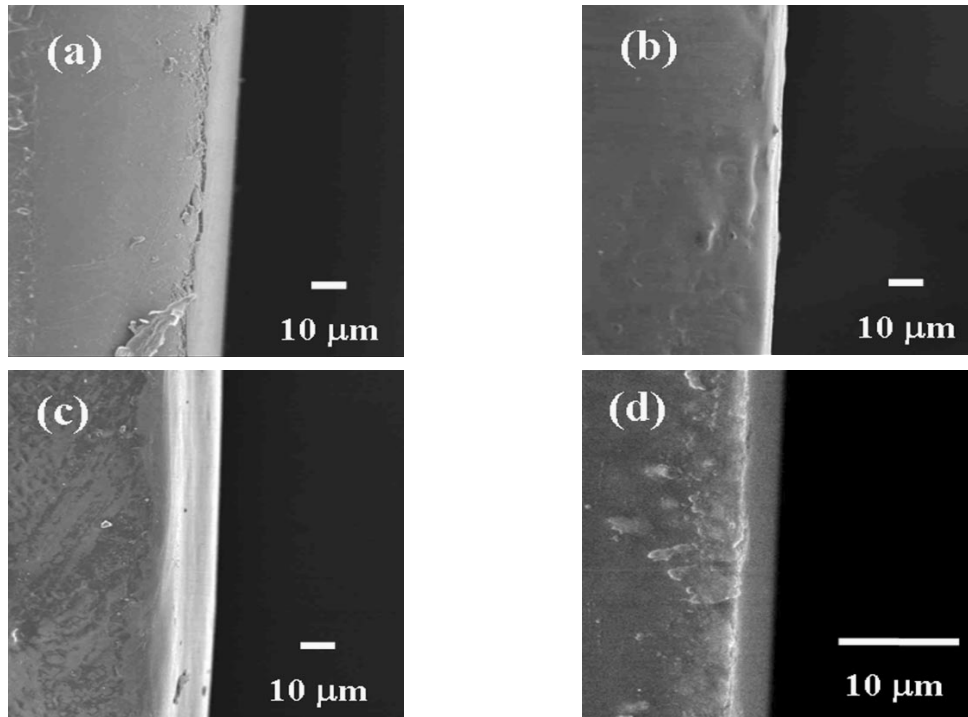


Figure 5. SEM images of cross-sectional coating layers by spin coating method: (a) UV, (b) thermally, (c) dually cured film on PC and (d) dually cured film on glass substrate.

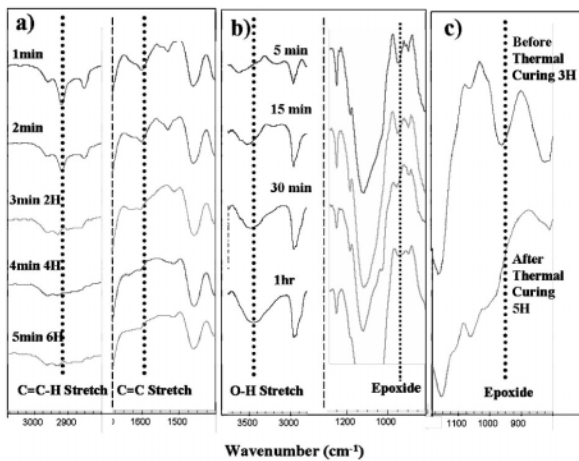


Figure 6. FT-IR spectra of (a) UV and (b) thermally and (c) dually cured hard coating films on PC substrates.

태가 증가함을 보이고 있다. 이것은 bohemite 입자의 aluminium hydroxides groups이 실란 커플링제와 함께 Al-O-Si bond를 형성함을 의미한다. S. Sepur[17]의 연구 결과에서는 bohemite가 없는 MPTMS만으로 산촉매 조건하 수용액 상태에서 가수분해 및 축합반응된 반응물의 trifunctional Si 원자가 Si-NMR분석에서 $-51(T^1)$, $-60(T^2)$, $-69(T^3)$ ppm의 위치에서 관찰됨을 확인하였다. 그러나 Figure 4(b)에서 보인 것과 같이 ^{29}Si CP MAS NMR 분석을 통해 MPTMS로 표면 개질된 bohemite에서는 MPTMS에 대한 trifunctional Si 원자는 chemical shift가 downfield 지역의 $-64(T^1)$, $-69(T^2)$, $-72(T^3)$ ppm으로 이동됨을 관찰할 수 있다. 이 같은 결과는 Al 원자의 Lewis acidity 때문에 Si 원자 주위의 전자 밀도 감소로 인해 발생하는 현상으로 설명할 수 있다.

Table 1. The Results of Pencil Hardness and Taber Abraser Test for the Cured Films at Different Curing Conditions

Sample Code	Curing System	Pencil Hardness			Wear Index for PMMA
		PC	PMMA	Glass	
A1	UV	6H	5H	-	0.7378
A2	Thermal	3H	3H	7H	0.9624
A3	Dual	5H	5H	-	0.7130

이렇게 MPTMS로 표면 개질된 bohemite는 그 표면이 친수성인 hydroxide에서 친유성인 methyl methacrylate (MMA)로 완전히 전환된 것을 알 수 있고 이로써 알코올과 THF, acetonitrile과 같은 극성 유기 용매에 잘 분산되는 특성을 갖게 된다.

Figure 5의 (a), (b)와 (c)는 각각 PC 기판 위에서 UV, thermal 그리고 dual 방식으로 curing된 필름의 두께를 SEM으로 관찰한 결과이며, (d)는 유리 기판 위에서 dual 방식으로 curing된 필름의 두께를 관찰한 결과이다. 코팅된 필름은 졸의 농도와 점도, spin 코팅 조건에 의해 두께를 조절할 수 있었으며 제조된 필름은 균열 없이 3~10 μm 정도로 코팅되었다.

경화 방법과 시간의 차이에 의한 표면 경도를 FT-IR과 연필 경도계를 가지고 알아보았다. 열 경화 형태의 하드코팅 졸은 epoxy 관능기의 polyether 형태로의 전환을 측정하여 경화 시간을 정하였으며, Figure 6(a)에서와 같이 UV를 통해 경화하는 코팅 졸의 경우 MMA의 관능기가 250, 350 nm의 파장을 갖는 UV 조사 조건에서 5 min에 완전히 경화됨을 알 수 있다. PC기판 위에서 UV를 통해 경화된 필름의 가장 높은 연필 경도는 6H를 보였다. 또한 열 경화 방식의 코팅 졸의 경우는 Figure 6(b)에서 보인 것 같이 약 100 °C에서 1 h 정도에서 완전히 경화됨을 알 수 있다. 이 경우, PC에 코팅된 필름의 가장 높은 표면

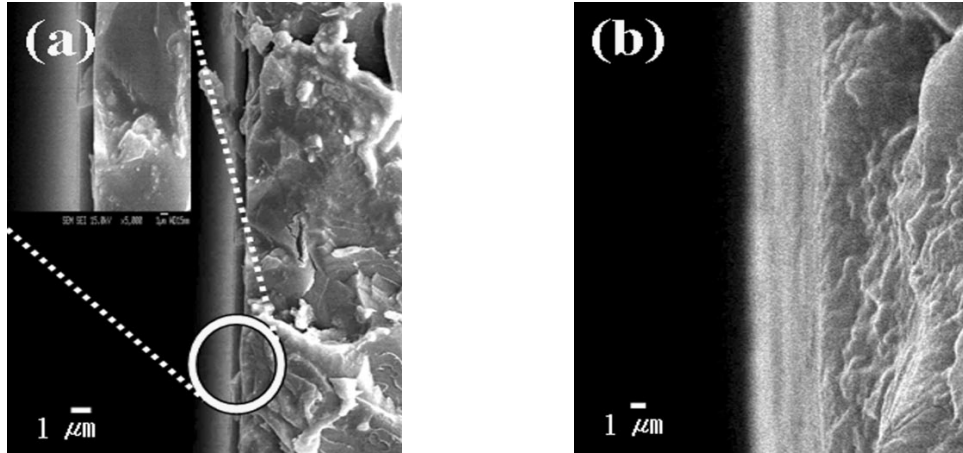


Figure 7. The effect of ion-shower treatments on PMMA substrates: SEM images of (a) untreated and (b) plasma treated PMMA substrates.

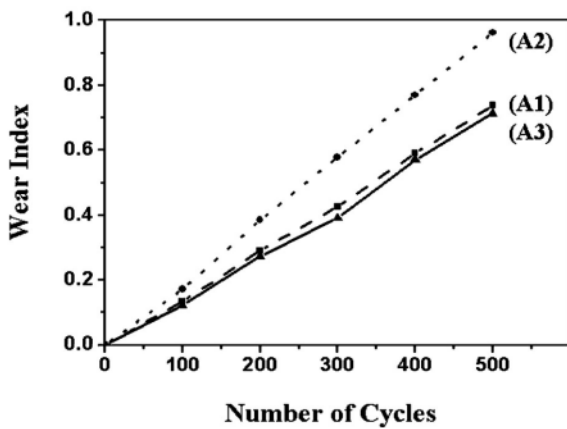


Figure 8. Wear index as a function of the number of cycles of UV (A1), thermally (A2) and dually (A3) cured films in Taber abraser test.

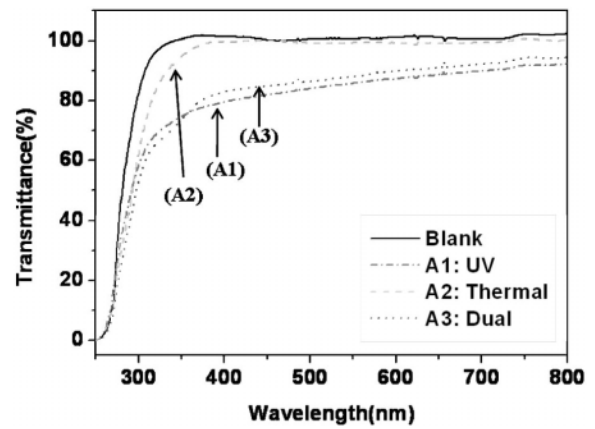


Figure 9. UV-Vis transmittance spectra of blank (PMMA), UV (A1), thermally (A2) and dually (A3) cured films with different curing conditions.

경도는 3H를 보였으며, 유리 기판의 경우는 7H를 보였다. Figure 6(c)는 열 경화와 UV 경화가 모두 가능한 코팅 층은 PC 기판 위에서 epoxy와 MMA 관능기가 모두 경화 시 5H의 연필 경도를 보이고 있음을 보여준다. Table 1에 다양한 경화 조건에서의 하드코팅 필름의 표면 경도와 부착성 test 결과를 간단히 요약하였다.

일반적으로 고분자필름 표면을 플라즈마 처리하는 방법은 그 표면의 개질과 활성화를 유도하기 위하여 널리 사용되어왔다[18,19]. 본 연구에서도 코팅 전 ion-showing 과정을 통해 기판과 코팅막과의 부착력을 강화시키고자 하였다. 구체적이 방법은 C.Y. Huang[20]의 방법에 준하였고 Ar 이온과 4 cryo pump를 사용하여 최초 6×10^{-5} torr로 setting 후 3×10^{-3} torr의 압력으로 작업하였다. Figure 7의 (a)와 (b)는 ion-shower 처리하지 않은 PMMA와 처리한 PMMA의 코팅된 필름의 부착력 차이를 보여준다. 이것은 Ar으로 플라즈마 처리를 통해 사전 처리된 PMMA의 표면이 활성화되어 좀 더 높은 표면 경도와 부착력을 유도 할 수 있음을 의미한다. 이 같은 결과는 Taber abraser test를 통해 내마모도를 측정 한 결과에서도 동일하게 나타난다.

Figure 8은 Taber abraser test의 반복 횟수에 따른 wear index를 도시하였고, 표면 경도와 내마모도를 Table 1에 요약하였다. Wear index의 값은 dual 방식으로 경화시킨 시편이 가장 낮은 값을 보이며 다음

으로 UV 경화, 열경화 순으로 나타났다. PC나 PMMA와 같은 플라스틱 기판을 사용할 경우 경화된 필름의 표면 경도는 MPTMS의 함량이 많은 UV 방식으로 경화된 필름이 GPTMS의 함량이 많은 열 경화 방식으로 경화된 필름이 더 높은 표면 경도를 보임을 알 수 있다. 요약 하면, 높은 표면 경도를 갖는 시편의 경우 내마모도가 상대적으로 낮은 결과를 보이며 MPTMS의 함량이 많을수록 그 특성이 우수해짐을 알 수 있다. Haze의 측정치에서도 같은 경향을 보이는데 내마모도가 우수한 시편의 경우 그 값은 낮은 특성을 보인다. 그러나 투명성 면에서 GPTMS로 표면 개질화된 열 경화형 코팅 필름은 매우 우수한 특징을 보인다. 그러나 표면경도와 내마모도가 현저히 떨어짐을 알 수 있다.

위와 같은 결과로 MPTMS와 GPTMS의 적절한 mole비 조절은 원하는 표면경도, 내마모도, 투명성의 특성을 적절히 조절 할 수 있는 방법으로 설명될 수 있다. Figure 9와 10에 경화 방법에 따른 투명도와 wear index, haze값을 도시하였다. 합성된 하드코팅 층의 조성이 boehmite, GPTMS, MPTMS가 각각 1/0.5/0.5의 mole비로 제조되었을 때, dual 방식으로 경화시킨 하드코팅 필름은 약 90%의 투명도와 5H의 표면 경도를 갖는 것을 알 수 있다.

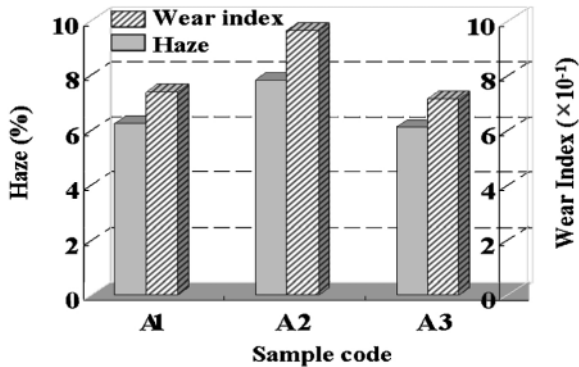


Figure 10. Results of wear index and haze(%) after Taber abraser test of 500 cycles.

4. 결 론

유기 실란 커플링제로 표면 개질된 boehmite 나노입자는 sol-gel법을 통하여 합성하였다. 표면 개질이 되지 않은 boehmite 입자는 유기 용매에 분산이 어려워 코팅액으로 적합하지 못하였으나 표면 개질된 boehmite 입자는 유기 용매에 우수한 분산성을 보였다. 또한 vinyl, methyl methacrylate, epoxy의 유기 관능기로 인해 UV 또는 열 경화가 가능하였으며 특히, UV와 열로 모두 경화시킨 하드 코팅 필름은 가장 최적화된 표면 경도 (5H)를 나타내었고 열 경화 시킨 필름에 대해서는 90% 이상의 높은 투명성을 보였다.

일반적으로 제조된 필름의 연필 경도는 MPTMS로 표면 개질된 boehmite 코팅 필름이 GPTMS로 표면 개질된 코팅 필름보다 높은 표면 경도의 특성을 보이며, 투명성은 GPTMS로 개질된 경우가 더 좋은 투명도를 보인다. 그리고 플라스틱 기판의 사전 플라즈마 처리를 통한 ion-shower에 의해 보다 좋은 부착성을 갖는 하드코팅 필름을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 중기거점개발사업(10011473)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Menning, P. W. Oliveira, and H. Schmidt, *Thin Solid Films*, **351**, 99 (1999).
2. O. Kawana, *Chem. Soc. Jpn.*, **8**, 597 (1997).
3. H. Schmidt, *J. Non-Crystalline Solids*, **178**, 302 (1994).
4. J. M. Urreaga, *Mater. Lett.*, **45**, 293 (2000).
5. P. F. Baude, C. Ye, T. Tamagawa, and D. L. Polla, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **243**, 275 (1992).
6. J. V. Crivello and Z. Mao, *Chem. Mater.*, **9**, 1562 (1997).
7. J. Chen, R. Chareonsak, V. Puengpipat, and S. Marturunkakkl, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1341 (1999).
8. E. Rubio, J. Almaral, R. Ramirez-Bon, V. Castano, and V. Rodriguez, *Opt. Mater.*, **27**, 1266 (2005).
9. J. M. Urreaga, M. C. Matias, V. Lorenzo, and M. U. de la Orden, *Mater. Lett.*, **45**, 293 (2000).
10. D. H. Kim and D. W. Lee, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **26**, 783 (2003).
11. B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1856 (1975).
12. M. I. Dimitrijewits, D. Albani, and C. E. Arciprete, *J. Membrane Sci.*, **69**, 21 (1992).
13. M. A. Anderson, M. J. Gieselmann, and Q. Xu, *J. Membrane Sci.*, **39**, 243 (1988).
14. X. R. Huang, G. L. Meng, Z. T. Huang, and J. M. Geng, *J. Membrane Sci.*, **133**, 145 (1997).
15. A. B. Wojcik and L. C. Klein, *Appl. Organomet. Chem.*, **11**, 129 (1997).
16. M. S. Heise and G. C. Martin, *Macromolecules*, **22**, 99 (1989).
17. S. Sepeur, N. Kunze, B. Werner, and H. Schmidt, *Thin Solid Films*, **351**, 216 (1999).
18. T. R. Gengenbach and H. J. Griesser, *Polym.*, **40**, 5079 (1999).
19. D. Hegemann, H. Brunner, and C. Oehr, *Nucl. Instr. Mech. Phys. Res. B*, **208**, 281 (2003).
20. C.-Y. Huang and C.-L. Chen, *Surf. Coat. Technol.*, **153**, 194 (2002).