

# 나노 코팅 기술

손성균 · 한국섬유소재연구소 전문위원

## 1. 머리말

소재의 표면 성능과 기능성향상을 위한 공정으로 코팅기술은 많은 발전을 거듭해 왔다. 표면 피막기술과 표면개질 및 박막형성기술에 이어 나노코팅이라는 보다 섬세한 기술이 개발되었고 소위 창조주 영역인 생물학적 구조 기술로 간주되는 생체모방기술(biomimetics)이 등장하였다.

최근 섬유분야 나노코팅기술은 모든 산업현장에서 연구 활용되고 있는 첨단 기술들을 그대로 적용하는 경우가 많아 그 영역을 초월하고 있다. 따라서 본 고에서는 코팅기술의 진보와 함께 개발된 코팅재료에 대한 개괄을 설명한 뒤 nano-coating(이하, 나노코팅)기술과 관련된 내용 중 섬유분야에 응용 전개가 이루어지고 있는 주요 내용을 중심으로 그 개념을 알아보고 나노코팅기술의 기반이 되는 나노재료의 종류와 이를 이용한 각종 코팅성막에 대한 최근의 사례를 통해 기술내용을 가늠해 보았다.

## 2. 기술개요

### 2.1. 코팅기술의 발전

#### 2.1.1. 코팅의 기능적 효과

코팅이란 제품 표면에 마이크로 이하의 얇은 피막을 형성시키거나 개질함으로써 새로운 기능을 부여해 주는 표면처리 기술로, 각 산업분야에서 요구하는 독특한 특성이나 기능을 발현시키기 위한 중요한 수단으로 이용하고 있다. 특히 섬유분야에서는 섬유 자체가 갖고 있는 고유의 물성과 기능성을 향상시키거나 새로운 기능성을 부여하는 복합기능성가공형태의 제품제조에 주로 이용하고 있다.

코팅으로 얻을 수 있는 물성과 기능적 효과는 매우 다양하다. 또한 대상 소재의 물성과 코팅 물질의 종류 및 코팅 두께에 따른 물리화학적 특성과 기능성 값도 각기 다르게 나타난다. 코팅의 효과, 즉 코팅의 목적을 개괄적으로 정리하면 다음과 같다.

- ① 표면성상 향상 : 기존 재료가 갖고 있는 표면에 또 다른 성상을 부여
- ② 기계적 특성 향상 : 직물의 인장강도나 내마모성 내 찰상성 등의 기능부여 또는 향상
- ③ 전기 자기적 특성 향상 : 나노카본 등을 이용한 대전방지, 전도성부여 등
- ④ 광학적 특성 향상 : 광택, 홀로그램, foil, glittering 등의 특성부여
- ⑤ 열적 특성 향상 : 내열성, 단열성, 차열성능 등의 기능부여
- ⑥ 물리적 특성 향상 : 친수의 소수화, 소수의 친수화, 친유화, 흡습성 등 부여
- ⑦ 화학적 특성 향상 : 내화학성, PH control 등의 기능성 부여
- ⑧ 생물학적 특성 향상 : 항 미생물(항균), 소취, 생분해, 방진드기 기능부여
- ⑨ 장식적 특성 향상 : 고급감, 고품위 등의 특성 부여

#### 2.1.2. 코팅기술의 진보

코팅기술은 수년에 걸쳐서 많은 진보를 거듭해 왔다. 초기 표면 피복기술에 이어 다양한 기술이 개발되었고 표면개질과 박막코팅에 이르기까지 이루 헤아릴 수 없이 많은 기술들이 각종 산업현장에서 중요한 위치를 차지하고 있다. 또 최근 나노기술의 발전과 함께 각 산업분야에 이 기술이 접목되면서 나노코팅기술이라는 새로운 영역이 탄생하였다.

나노코팅 기술은 이미 오래전부터 적용되어온 기술로 산업간 협력이 진전되면서 상호 기술교류에 의해 섬유로의 기술 전이가 자연스럽게 이루어진 것이기 때문에 섬유분야에서의 첫 도입이 언제부터인가 하는 것은 알기 어렵다. 따라서 본항에서는 모든 산업분야에 활용되고 있는 코팅기술의 진보 과정을 초기기술인 도포법에서 부터 나노코팅기술에 이르기까지 개괄적인 내용을 정리해 보는 것으로 마무리하였다.

#### 1) 도포법

각종 코팅피막 재료(수지)를 기체에 일정한 두께로 도포하

는 일반적인 코팅 기술로 여기에는 다음과 같은 것들이 있다.

- ① roll(roller) coating
- ② knife coating
- ③ laminating
- ④ dot coating
- ⑤ hot melt coating
- ⑥ in-mold coating(주입법) : 플라스틱 성형과 동시에 표면도막을 형성하는 기술
- ⑦ 유동층코팅(fluidized bed coating) : 유동층 원리를 이용해 캡슐이나 정제 의약품 코팅에 이용

2) 기계적 처리법

기계적 힘을 이용해 코팅재를 피코팅물에 충돌시켜 표면을 코팅하는 공법으로 다음과 같은 기술이 있다.

- ① short blast : 경질 또는 연질의 피 코팅물에 미립자를 충돌시켜 표면을 가공하는 기술로 금속이나 세라믹, 플라스틱, 고무 등의 표면 연삭, 연마 또는 개질코팅 등에 이용한다.
- ② shotpeening : 경질의 미립자(40 $\mu$ m~1.3 mm : shot materials)를 고속 분사시켜 피 가공물에 고속충돌시킴으로써 표면을 경화시키는 표면개질가공기술 등이 있다.

3) 열처리법

- ① 침탄법(carburizing) : 금속 열처리 방법 중의 하나로, 탄소 함유량이 0.2% 미만인 저탄소강이나 저탄소 합금강을 침탄제 속에 파묻고 오스테나이트 범위로 가열한 다음 그 표면에 탄소를 침입하고 확산시켜 표면층을 고탄소 조직으로 만든 후 열처리함으로써 표면층만 고강도특성을 부여하는 방법. 고체, 액체, 가스 침탄법으로 분류한다.
- ② 질화법(nitriding) : 담금질 등의 열처리 후 500 °C로 장시간 가열 한 다음 금속재료 표면에 질소를 침투시켜 매우 단단한 질소화합물(Fe<sub>2</sub>N)층을 형성하는 표면 경화법이다.
- ③ 이온주입법(ion implantation) : 특정 이온을 고체에 주입하는 가공법으로 주로 반도체 제조 시 이용한다. 대상으로 하는 원소이온을 전기적으로 가속시켜 대상물인 타겟(반도체 박판)에 주입하여 반도체를 제작한다.

4) 화학적 처리법

화학적 처리법이란 글자 그대로 피 가공물 표면을 화학약품으로 처리해 피막을 형성하거나 오염물질을 제거하는 등의

기술을 의미하며, 여기에는 산세정과(전기화학적 전해산세 포함) 탈지세정이 있다.

5) 습식 도금법

일반적인 금속도금법을 말하는 것으로 전기도금법과 무전해 도금법이 있다.

- ① 전기 도금법(electroplating) : volta 전지 개발 이후의 일반적인 도금법. 음극과 양극 및 전해질을 이용, 금속을 음극 상에 석출시켜 도금하는 기술
- ② 무전해 도금법(electroless plating) : 전기에 의하지 않고 환원제에 의해 금속을 석출하는 방법. 세라믹이나 플라스틱과 같은 부도체 상에의 금속도금에 활용

6) 플라즈마 용사법

플라즈마 용사법(plasma spray technology)은 역극성아크(non-transferred arc)에 의해 불활성 가스로부터 생성되는 플라즈마의 흐름(속도 : 마하 2, 중심온도 : 16,500 °C)에 피막재료를 투입하고 순간적으로 용융시켜 완전 용융된 분말 용사제를 고속으로 분사 밀착시켜 코팅하는 기술로 용사재료로는 금속, 비금속, 세라믹 등으로 내열성, 내식성, 전기전도성, 차폐성 부여에 활용한다.

7) PVD(physical vapor deposition : 물리 증착) 법

PVD 법은 진공 중에서 코팅원료(예, Ti)에 전자빔을 쏘아 이온을 발생시킨 후 이 이온이 반응가스(예, N<sub>2</sub>)와 반응하여 TiN으로 되어 대상물에 코팅 층을 형성시키는 기술로 통상 500 °C 이하에서 이루어지나 깊은 구멍 등 형상에 제약이 있다.

- ① 진공증착 : 진공 중에서 금속화합물 또는 합금을 가열 증발시켜 증발금속 또는 증발금속화합물을 목적으로 하는 물질 표면에 붙게 하여 피막을 형성하게 하는 기술로 도금재료는 금속, 비금속 모두 가능하다.
- ② 분자선(molecular beam) epitaxy 법 : 반도체 결정성장에 사용하는 기술로 진공 증착법으로 분류되며 물리적 흡착을 이용한다. 고진공 상태에서 원료공급 기구로부터 방출된 분자가 다른 기체분자에 충돌하지 않고 직진하기 때문에 beam 상 분자선으로 부르게 되었다.
- ③ sputtering : 아르곤(Ar)가스 분위기에서 cathode shield를 사용하고, 소스 물질(target : 박막재료)과 기판은 고전압 전원에 연결된 반대편 평행판 위에 놓은 뒤 진공상태에서

아르곤 가스를 target에 충돌시키면 아르곤가스가 이온화(Ar<sup>+</sup>)되면서 플라즈마가 형성되고, 아르곤이온이 소스물질에 충돌하면서 소스원자가 방출되어 웨이퍼로 날아가 증착된다.

- ④ ion-plating 법 : 진공증착법과 유사하나 플라즈마 이온빔 등의 고밀도 에너지를 이용하는 방법으로 고주파 전원에 의해 불활성가스(아르곤가스)를 진공장치 중에 봉입해 구리나 니켈, 티탄 등의 금속을 이온화 한 후 이를 가속화 함으로서 그 운동에너지를 이용해 금속 박막을 형성시키는 방법이다.

### 8) CVD(chemical vapor deposition)

CVD 법은 화학 증착법으로 다음과 같은 방법들이 있다.

- ① 열 CVD(thermal chemical vapor deposition)법 : 반응로에 팁을 넣어 약 1,000 °C로 승온한 뒤 각종 가스를 흘려 화학반응에 의해 코팅하는 방법으로 TiN이나 TiC, TiCN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 코팅물질로 이용하며 형상에 제약이 없다
- ② 플라즈마 CVD 법(plasma enhanced CVD) : 가스상태의 원소를 플라즈마로 이온화 시켜 금속표면에 박막 증착하는 기술이다.
- ③ 광(photo) CVD 법 : 광 에너지에 의해 원료가스 분자의 병진운동의 여기를 일으키지 않고 내부 자유도를 직접 여기 시킴으로서 분해반응을 일으킨 다음 target 물질에 박막을 형성시키는 기술로 반응과정에서 고에너지의 하전입자나 전계가 관여하지 않기 때문에 피가공재의 손상이 없다.
- ④ laser CVD 법 : 레이저에 의한 화학기상 성장법으로 레이저 빔을 원료가스 중에 놓은 기관에 조사하고 레이저 조사면에서 원료가스의 화학적·물리적 반응을 촉진시켜 막을 성장시키는 기술로 빔 조사 위치에 막이 성장하기 때문에 photo mask의 수정 등에 이용한다.

### 9) hybrid coating 기술

CVD와 PVD 및 도금 등을 복합화한 기술로 단일처리로는 불가능한 상승효과(모재의 강화, 밀착성 개선, 박막특성 향상)를 얻을 수 있다. 각 분야별로 차별화된 연구개발이 줄을 잇고 있고, 최근에는 유/무기 hybrid nano-coating 기술이 또 다른 기술영역으로 떠오르고 있다.

유/무기 hybrid nano-coating 기술은 빛을 이용하거나 이온 교환 기술을 이용해 암모늄기를 갖는 전해질고분자를 소재 표면에 처리함으로써 초발수/초친수 상태를 조정할 수 있는

기술 등이 있으며, 마이크로 유체기기나 바이오센서, 광상기기, 투과막 등의 성능향상에 응용 전개가 기대된다.

## 2.2. 코팅기술의 분류

### 2.2.1. 코팅재료

코팅 재료는 원하는 기능성을 발현시킬 수 있는 기능재료와 성막재료로 구분할 수 있으나 최근은 기능재료 자체를 나노막으로 직접 코팅할 수 있는 나노코팅기술이 개발되면서 구분이 명확치 않아 기능재료와 성막재료를 하나로 묶어 그 화학적 조성에 따라 세라믹재료와 탄소재료 및 유기재료, 금속재료로 나누어 정리하였다.

#### 1) 세라믹 재료

세라믹 재료는 다시 산화물 세라믹과 비산화물 세라믹 및 복합 세라믹으로 나눌 수 있다.

##### ① 산화물 세라믹(oxide ceramics)

산화물 세라믹은 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 지르코니아(산화 지르코늄: ZrO<sub>2</sub>), 티탄산 지르콘산 납(lead zirconate titanate : Pb(Zr<sub>x</sub>, Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>), hafnium oxide(HfO<sub>2</sub>), mulite(명석 : Al<sub>6</sub>O<sub>13</sub>Si<sub>2</sub>) 외에 섬유산업에서 가장 많이 사용하는, 산화티탄(TiO<sub>2</sub>) 등이 있다.

##### ② 비산화물 세라믹(non oxide ceramics)

비산화물 세라믹은 질화탄소(CN)와 탄질화붕소(boron carbon nitride : BCN), 탄화규소(SiC), 질화규소(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), 질화티탄(TiN), 탄화티탄(TiC) 및 그 화합물 등의 있다.

##### ③ 복합 세라믹(composit ceramics materials)

산화물과 비산화물 세라믹 또는 2종 이상의 세라믹을 복합한 형태로 주로 인공적으로 제조되기도 하지만 천연자원으로 추출되기도 한다. 여러 가지 세라믹 재료들이 혼합되어 있어서 다양한 기능을 얻는데 사용된다.

#### 2) 탄소재료

탄소재료로는 오래전부터 다이아몬드나 diamond like carbon(DLC) 등을 성막재료로 많이 사용해 왔으나, 최근에는 최근 탄소 나노튜브나 탄소 나노화이버 등이 첨단재료로 활용되고 있다.

#### 3) 유기 재료

코팅 성막재료로 흔히 많이 사용하고 있는 재료로는 유기 재료가 있다. 이는 보통 우리가 말하는 수지(resin)를 의미하는 하나 나노코팅영역에서의 유기재료는 기능재료로서의

유기재료를 의미하는 경우가 많다. 즉 그동안 일반적으로 활용해 온 코팅기술로는 나노두께의 코팅이 불가능하기 때문에 기능재료를 그대로 나노두께로 코팅하는 방법을 이용하는 경우가 많기 때문으로 여기서의 나노입자상 기능성 수지류나 단백질 및 키틴/키토산 등의 생체기능재료가 여기에 해당한다. 그밖에 플라즈마나 전자선, 자외선레이저 등을 이용한 표면개질에 각종 유기 기능 족(functional group)을 사용하는 경우도 있다.

4) 금속재료

코팅재료로 최근 사용이 증가하고 있는 금속재료로는 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 구리(Cu) 외에 Fe 등의 단독 또는 그 산화물과 stainless steel 등의 합금재료가 있다. 특히 금과 은, 백금 등은 항균성 외에 healing 효과가 있다는 보고가 발표되면서 점차 그 활용도가 높아지고 있다.

2.2.2. 코팅 성막기술

1) 기상법

액체상 반응이 아닌 기체 상태에서의 반응, 즉 기상반응에 의한 나노물질 제조나 코팅가공에 해당되는 것으로 여기에는 주로 플라즈마나 전자선, 레이저 등을 이용한 CVD 기술과 PVD 기술 및 초임계 이용 기술 등이 있다. 표면개질에 의한 물성변화를 목적으로 한 코팅가공이 많으며 다른 기술에 비해 고도의 기술이 필요해 고차원적이고 고비용적인 선진형 기술에 속한다.

2) 액상법

sol-gel 법에 의한 기능성 물질 코팅이나 수지 등을 이용한 기능성 나노입자의 섬유 표면에서의 코팅가공(도포법) 등이 여기에 속한다. 또 기상법과 마찬가지로 CVD 기술과 PVD 기술에 해당하는 플라즈마나 전자선조사 등 물리적 에너지를 이용하는 경우의 연구개발 사례도 최근 자주 발표되고 있다.

3. 나노코팅기술

3.1. 나노코팅기술 개요

3.1.1. 나노코팅기술의 응용

1) 나노코팅

섬유 등의 피 가공물에 나노크기의 기능재료를 이용해 나노두께의 피막을 형성함으로써 표면에 신규 기능성을 부여하거나 표면을 보호하기 위해 행하는 것으로 여기에는 나노재

료기술과 나노성막기술이 있다. 또 나노재료를 이용해 피가공물 표면에 각종 수지로 도포(코팅)하는 것도 나노코팅의 범주에 포함시키는 경우도 있으나 여기서는 나노재료기술을 중심으로 그 쓰임새를 정리하고 나노두께 이상의 코팅인 도포법의 경우는 그 개념만 짚어보는 것으로 마무리하였다.

① 나노코팅의 의미

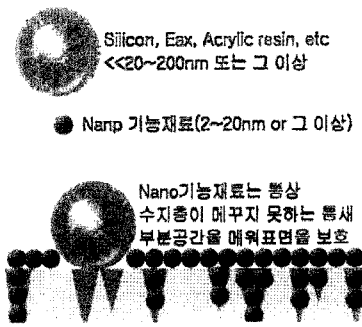


Figure 1. 나노 코팅개념도. (출처 : <http://www.willfair.com>)

나노코팅은 나노크기(2-20 nm 또는 그 이상)의 나노재료 단독 또는 나노크기(20-200 nm 또는 그 이상)의 각종 유기 고분자계 또는 무기계 resin을 이용해 섬유 등의 기재에 피막을 형성시킴으로써 기재 표면을 보

호하거나 새로운 기능이나 성능을 부여하는 가공을 말한다.

② 나노코팅의 효과

나노코팅은 소재 표면의 물성향상이나 신규 기능성 부여 등의 코팅효과는 일반 코팅가공과 동일하나 코팅 후 나타날 수 있는 피가공물의 물성변화(약화)를 최소화 하면서 원하는 기능성을 고도화 시킬 수 있다는 점에서 일반 코팅기술과 차별화 된다. 즉, 섬유소재 자체의 물성은 그대로 두고 새로운 고도의 기능성을 부여할 수 있다는 장점 때문에 그 활용도에 관심이 집중되고 있다.

그 한 예로, 최근 적용이 확대되고 있는 소재 표면의 초발수/초발유 기능에 의한 방오가공을 들 수 있다. 이 가공법은 나노코팅의 효과인 lotus effects를 활용한 것으로 소재표면에 나노크기의 미세요철을 부여함으로써 발수/방오효과를 얻을 수 있는 최첨단 나노코팅기술이다. 이에 대한 개념도는 다음 Figure 2, 3과 같다.

2) 나노코팅기술의 응용

나노코팅기술은 특히 반도체나 의약품 분야에서 각종 소재

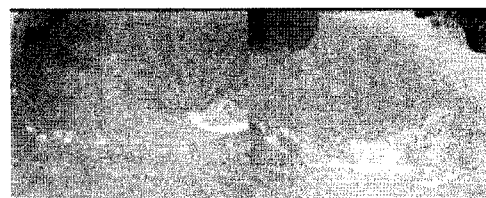


Figure 2. 연잎의 lotus effects.

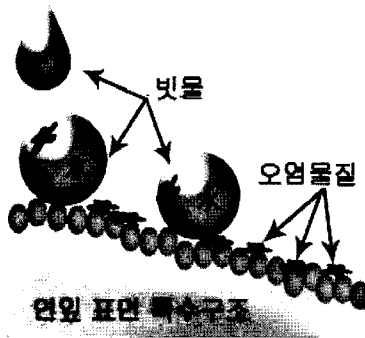


Figure 3. Lotus effects.

표면을 다양한 기능성 재료로 나노피막을 형성시킴으로써 물성이나 기능성을 대폭 향상시키는데 활발히 이용하고 있다.

그러나 섬유산업에서의 나노코팅기술의 이용은 그 역사가 길지 않다. 각종 섬유소재에 UV-cut 기능이나 항균/소취기능 및 발수/발유/방오가공에 이미 관련기술이 다수 개발되었고, 그 쓰임새가 매우 중요할 것으로 예상되나 아직 기술의 한계 보다는 비효율적인 측면에서 본격적인 실용화 단계에까지는 오지 않은 상황이다.

각 산업분야에서 선진국을 중심으로 집중적으로 전개되고 있는 나노코팅기술의 이용분야는 다음과 같다.

① 제트엔진 분야

제트엔진 부품의 TBC(thermal barrier coating)에 적용. 연소기와 엔진동력날개 등의 표면 물성향상에 의한 수명 연장

② 발전분야

가스터빈, 수력발전, 원자력 발전 분야 각종 부자재 표면물성강화, 수명 연장

③ 절삭공구분야

코팅공구, 각종 insert 류, 각종 절삭공구 등의 물성향상에 의한 수명 연장

④ 세라믹 분야

SOFC(solid oxide fuel cell : 고체산화물 연료전지) 전극, 산소센서, 각종 기능성 세라믹재료 기능강화 등

⑤ 섬유분야

섬유분야에 나노코팅기술이 처음 등장한 것은 각 산업현장에서 사용하고 있는 나노기능재료의 응용으로 예를 들면, 바이오세라믹이나 은나노 등의 기능재료를 수지로 섬유 표면에 도포하는 방법이 주를 이뤘고, 견뢰도 면에서 다소 문제가 있었지만, PVD 법의 하나인 sputtering에 의한 금속 나노막 코팅도 관심의 대상이 되었다.

이러 각종 유연제나 수지류 등의 나노화 약제가 등장하면

서 단독 또는 나노 기능재료와의 복합에 의한 코팅가공은 섬유소재에 대한 가능성을 한층 더 향상시키는 계기가 되었으며, 최근에는 PVD나 CVD 기법 등을 이용한 나노박막코팅에 관한 실용화 연구가 활발히 진행되고 있다.

3.1.2. 나노코팅기술의 향후과제

1) 나노재료의 유해성 논란

각종 기능성물질의 나노화에 따라 이들 나노물질에 대한 유해성 논란은 끊이지 않고 있다. 인체 유해성과 환경유해성 및 이들 응용제품의 효용성논란은 끊임없이 제기되고 있고, 국내에서도 2009년 초에 나노물질 유해성과 관련해 국가표준이 제정 공표되는 등 앞으로도 나노물질 유해성 논란은 계속될 전망이다.

① 인체 유해성 논란

피부 세포벽을 통과할 수 있는 나노입자 크기가 200 nm 전후가 된다는 사실이 알려지면서 각종 나노물질이 인체 세포벽을 그대로 통과할 경우 나타날 수 있는 유해성 여부에 학계는 물론 소비자 관심도 점차 높아지고 있다. 특히 각종 항균/소취 가공에

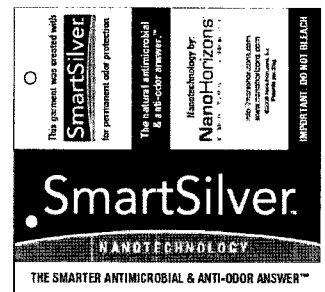


Figure 4. SmartSilver tag.

적용이 확대되고 있는 은나노와 자외선 차단제나 소취제로도 많이 사용하고 있는 산화티탄(TiO<sub>2</sub>)이 가장 큰 이슈가 되고 있어 이들 나노물질을 이용한 제품의 인증마크 제도 도입을 관계부처는 꺼려하고 있다.

그러나 은나노 제품에 대해 유럽 Eco-tex가 작년 말 미국 펜실베이니아주의 나노 Horizon 사에서 개발한 항균기능성 제품인 smartsilver에 대해 공식적으로 Eco-tex standard-100 마크 부착을 승인[1]하게 됨에 따라 이 분야에 대한 각사의 인증움직임이 활발할 전망이다.

② 환경 유해성 논란

나노기술은 신기술임에는 틀림없으나 장기간 사용 시 환경에 어떠한 영향을 미칠지에 대해 신중론을 주장하는 이론도 만만치 않다[2]. 나노입자의 인체 유해성 논란과 함께 이들 나노물질들이 지구환경 생태계에도 좋지 않은 영향을 미칠 것이라는 것이 이들의 주장이다. 가령 인공 나노입자가 예상대로 거동한다 해도 생체 내 기작이나 독성 등과 같은 영향이 있는지는 아직 규명되지 않았고 생명체와 어떻게 상호작용

용하고 수계 생태계의 기능에 어떠한 영향을 줄 것인가의 규명은 나노기술이 넘어야 할 장벽으로 생각된다.

**대기** : 인공적으로 제조한 나노입자는 매우 작고 가벼워 장기간 대기 중에 떠다니다 장거리를 이동하고 국경을 넘어 가스 등 다른 대기 중을 떠다니는 입자와 상호작용으로 대기에 미칠 가능성이 매우 높다. 더욱 심각한 것은 황사처럼 대기 중에서 자연히 발생하는 우발적 초미립자(100 nm 이하)로 이에 대한 연구는 비교적 활발히 이루어지고 있으나 부유 인공 나노입자에 대한 연구는 아직 기초단계에 불과한 것으로 알려져 있다.

**수질** : 수중에 분산되어 있는 자연 미립자는 서로 모여 커지기 때문에 안정하게 되어 마지막으로 침전한다. 반면 인공 나노입자가 수중에서 집결하는 현상이나 침전메커니즘에 대해서는 현재 연구단계이다. 현재의 폐수처리 공정이 나노물질과 어떻게 상호 영향을 줄 것인가, 나노물질의 용해성이나 나노물질의 다양한 수성조건(염분, 인산염 농도 등)에서의 잠재적 독성 외에 오염을 경감하고 제거하기 위해 코팅 또는 기능화된 나노구조물질에 어떤 영향을 줄 것인가 등에 관한 연구는 아직도 진행 중이다.

**토양** : 토양 내 나노입자의 행방에 대해서는 거의 알 수 없다. 토양에 머무르는 장소와 토양과의 결합 방법에 영향을 주는 현상을 분류하지 않으면 안 된다. 토양입자와 화학적으로 결합하는 나노입자의 경우 단독 그대로 토양입자 표면 또는 토양입자 사이의 간극에 머무는 것도 있을 것이다. 과학자들은 토양입자상의 나노물질과 간극에 존재하는 나노물질의 상호작용을 해명하는 연구를 하고 있다. 토양 내의 미생물이 나노입자를 효율적으로 적절히 분해할 것인가 하는 생분해성은 특히 중요한 문제가 된다.

## 2) 나노코팅기술의 향후 과제

최근의 나노기술을 보고 있노라면 나노기술이 어디까지 발전할 것인가 가늠하기 어렵게 한다. 특히 IT와 ET 및 BT와 ST 산업분야와의 기술융합으로 나노기술에 대한 관심은 점차 높아지고 있고, 특히 biomimetics는 나노기술이 기반이 된다.

이로써 나노코팅기술은 점차 그 깊이를 더 하고 있고 산업기술의 경계를 가늠하기도 어렵게 되었다. 따라서 나노코팅의 기술적 과제는 각 산업분야와의 기술융합에 의해서만 풀 수 있을 것으로 전문가들은 보고 있다.

다음은 일본의 NEDO[3]와 각종 매체에서 발표한 자료를 참고로 각 산업분야별 나노코팅기술의 향후 과제를 가늠해 보았다.

### ① 섬유분야

섬유분야에서의 본격적인 NT 응용은 타 분야에 비해 비교적 늦어 2004년도 이후부터 본격적인 연구개발이 이루어진 것으로 보고 있다. 산업기술 영역을 뛰어 넘어 유무기 나노재료에 의한 기능성 가공이나 나노 섬유 제조, 나노구조화가 공 등에 의한 기능성 섬유 개발 등에 나노코팅기술이 응용되고 있어 향후 기술융합에 의한 신규 기능재료 개발에 나노코팅기술이 큰 역할을 할 수 있을 것으로 예상된다. 다만 이들 나노코팅기술의 발전에 따라 물성이나 기능성에 대한 평가기술개발과 표준화가 뒤따라야 할 것이다.

### ② 전자분야

마이크로 칩으로부터 나노칩에 이르기까지[4] 반도체 가공기술의 진보로 컴퓨터 칩의 집적화는 매년 일진일보하고 있다. 각종 전자칩 역시 화학물질의 분리분석에 중공 실린더 구조를 갖는 분리장치 등의 미소화도 경쟁적으로 이루어지고 있다. 최근에는 100 μm 경의 채널구조를 갖는 마이크로 칩을 이용, femto mol 수준의 고감도 분석(분자 수 10<sup>8</sup>~10<sup>10</sup>개)도 가능하게 되었다. 그러나 미량분석에 이용하기 위해 1개의 분자를 내부에 가둘 수 있는 공간을 만드는 것은 매우 어렵다. 분석장치와 기구의 미소화 및 집적화를 위해서는 전혀 다른 관점에서의 기술혁신이 필요하다.

### ③ 바이오분야 : 분자의 자기 조직화

hydrophilic 특성과 hydrophobic 특성을 모두 갖고 있는 양쪽성 분자가 수중에서 자발적으로 집합하는 분자조직화 현상을 이용한 중공 실린더 구조의 유기 나노튜브(organic nanotube)의 개발 결과가 속속 발표되고 있고, 최근에는 직경 20~80 nm의 나노튜브 제조도 가능하게 되었다. 이 나노튜브 구조가 바깥 표면이 수산기, 안쪽 표면이 아미노기로 쌓여 있는 것으로 밝혀짐에 따라 아미노기에 부분적 정전하를 갖도록 함으로서 부전하를 갖는 구상 단백질(직경 12 nm)과 고분자 나노입자(직경 20 nm)를 이 중공 실린더 내에 포접시킬 수 있었고, 이에 따라 분석기구의 미소화와 집적화 또는 포접, 분리, 서방, sensing 기능을 이용한 나노바이오 응용연구도 활발히 진행될 것으로 예상된다.

### ④ 환경분야

나노기술의 발전은 sensing 기술의 진보로 이어져 각종 환경관련 검출기 감도를 향상시켰음은 물론 검출장비 가격도 크게 하락시켰다. 또 나노금속 입자 기반 촉매의 효율이 향상되어 오염원 배출을 크게 경감시킬 수 있었다. 그밖에 섬유제품이나 나무 표면을 나노입자로 코팅하게 되면 초발수층이 형성되어 자기세정(self cleaning) 기능을 갖기 때문에 세

정이나 세탁 등의 관리 비용과 환경부하를 대폭 감소시킬 수 있을 것으로 보인다. 또 물과 지하수를 정화하는 나노구조 물질로서 병원균 등 원하지 않는 물질을 여과하는 나노 다공성 막 또한 수 정화처리산업 분야에서 큰 역할을 수행할 것으로 예상된다.

⑤ 에너지 분야

나노재료 중 실온에서 이용 가능한 나노촉매가 개발되어 각종 가전제품이나 소비재에 널리 응용하게 되면서 저에너지 생산과 저장 및 소비에 혁신을 가져오고 있다. 예를 들면 연료전지 나노구조촉매와 리튬이온전지의 전극물질 개선, 첨단 광전지 나노 다공성 실리콘과 이산화탄소에 의한 유리창 등에의 나노스케일코팅은 에너지사용을 큰 폭으로 절감시켜주는 것으로 알려져 있다. 따라서 이 분야 효율향상 차원에서의 연구개발은 꾸준할 것으로 예상된다.

⑥ 기타

- 자동차용 부품 : 엔진 component, 배기계 부품 등의 나노 코팅에 의한 성능 및 수명향상
- 주택분야 : 급수전, 배수전 등의 항균코팅
- 제조시스템 분야 : 보일러, 석유화학, 정제분야에의 응용
- 의료분야 : 치과 implant 재료, 인공관절, catheter 등의 나노코팅에 의한 성능 및 수명향상
- 기능성 재료분야 : 각종 display 장치, 투명 가스차단막, 광촉매 성능향상

3.2. 나노코팅기술의 분류

3.2.1. 나노재료기술

1) top down type

나노물질 제조 또는 나노 가공하는 기술의 총칭인 bulk nano-technology로서 기존 기술의 극한화, 고정도화, 고 기능화에 의한 초미세 가공기술을 의미한다.

소재를 가공해 미세한 목적물을 만드는 기술은 향후 10년 내 20 nm까지 미세화에 성공할 것이라는 예측이 있으나 실용화를 위해서는 기술적으로나 경제적으로 넘어야 할 벽이 높을 것으로 보고 있다. 고도의 반도체 산업라인 신설코스트가 수천억 달러가 되고 기업 기술력이나 비용을 극단적으로 소모한다고 하는 경제적인 벽은 반도체 뿐 아니라 액정 디스플레이 등 첨단기술 산업에 공통으로 작용하는 난제가 되고 있다.

2) bottom up type

molecular nano-technology, molecular engineering, molecular

manufacturing의 기술영역으로 원자·분자를 수십에서 수백의 단위로 구축하는 나노구조를 building up 하는 기술이다.

일반적으로 나노수준의 소자나 부품이 되면 인간이 직접 조립하고 제조할 수 있는 수준을 넘어서는 미세 구조이기 때문에 자기 집합이라는 기술을 이용해 나노 구조체를 제조하게 된다. 이 기술은 자연계에 존재하는 모든 물질은 공유결합 등의 강한 결합 이 외에 약한 결합인 수소결합과 정전기적 인력의 조합으로 자기집합에 의해 콜라겐이나 셀룰로스 microfibril 등의 구조를 구축하게 된다. 따라서 이러한 자연의 법칙을 이용해 초미세구조를 형성하는 기술을 자기집합기술이라 한다[6]. 대부분 이러한 자기 집합 기술을 이용해 나노 구조체를 형성하고 있지만 분자수준에서의 형태 등의 디자인은 자기집합 기술로는 한계가 있어 중합반응기술을 적용하게 되는데, 이 기술이 바로 자기집합-중합기술(자기 조직화 성장법)이다[7].

최근 관심이 집중되고 있는 생체모방기술(biomimetics)은 자기조립에 의한 물질제조의 bottom-up 형 기술 중심으로 전개되는 양상을 띠고 있다.

3) hybrid type

top-down 형과 bottom-up 형 기술 모두를 이용해 나노물질을 제조 하거나 나노구조로 가공하는 기술의 총칭으로 각각의 재료와 장치분야에서는 상호 독자적인 기술개발이 이루어지는 한편 상호 보완적인 관계를 유지하는 hybrid 형 기술 개발이 주를 이룰 것으로 기대하고 있다. 또 여기에는 나노구조 수준에서의 물질에 대한 역학적 특성 등의 지식이 필수 사항으로, 나노역학의 이론계산학적 연구인 나노 dynamics 기술도 필요하게 될 것이다.

3.2.2. 나노코팅 성막기술

섬유분야에 있어서의 나노코팅 성막기술은 나노재료 기술과는 달리 접근법상으로 분류가 애매한 경우가 많아 기술특성(방법)에 의한 분류방식을 채택하는 경우도 있다.

1) 기술특성상의 분류

기술적 특성(방법)으로 분류하면 기체 상태에서 코팅 막을 형성시키는 기상법과 액체 상태에서 코팅 막을 형성시키는 액상법의 2가지로 나눌 수 있다.

- ① 기상법 : 기체 상태에서의 코팅기술에는 초임계를 이용한 코팅과 PVD 법과 CVD 법 등이 있으며, 최근에는 PVD 와 CVD 기술을 응용한 고주파 plating 법과 RAS(radical assisted sputtering) 법, plasma spray 법, 자기 조직에 의

한 원자 적층법, 그리고 이를 더욱 진보시킨 고속 PVD 및 고속 CVD 기술 등이 있다[8].

② 액상법 : sol-gel process 등 액체 상태에서의 코팅성막 기술을 의미하는 것으로 주로 자기 조직화 특성을 이용한다. 또 개량형 CVD 법과 PVD 법 등이 있으며, 나노기능재료를 각종 수지에 혼합해 코팅하는 일반적인 도포법도 여기에 해당된다.

### 2) 접근법상의 분류

코팅기술의 분류를 단순히 접근법상 top-down이나 bottom-up 기술이나 하는 것은 다소 무리가 있는 부분이 많다. 여기에는 코팅막을 어떠한 방법으로 형성시키느냐 하는 문제로 억지로 구분하자면, 주어진 나노재료를 이용해 각종 수지에 의한 단순 도포를 top-down 형으로, sol-gel process 공법에 의해 nano-sphere를 형성시키는 것을 bottom-up 형, 그밖에 기능재료를 이온화분해한 후 각종 플라즈마 등의 물리적 에너지를 이용해 나노 코팅막을 형성시키는 기술을 hybrid 형 나노코팅기술이라 할 수 있겠으나, 이 또한 애매하여 여기서는 나노코팅분야 연구개발사례를 기술특성으로만 구분하여 제시하였다.

### 3.3. 나노 코팅기술별 사례

최근의 나노코팅 기술개발은 전 산업분야에서 다양하게 전개되고 있다. 여기서는 본 고 주제 분야인 섬유분야에 있어서의 나노코팅기술을 최근의 개발사례를 중심으로 기술적 개발만을 정리하였다.

#### 3.3.1. 나노재료기술

나노 재료기술은 접근법상의 분류가 가장 적합한 것으로 생각되어 이 분류방법에 따라 최근 발표된 연구개발 사례를 정리하고 이를 통해 해당기술의 개괄적 내용을 가늠해 보았다.

##### 1) top down 형 기술

top down 형 나노재료 제조기술에는 분무 고화법 침전법 및 액상 분산법, 동결건조 분쇄법, 분쇄법 등이 있다. 최근 개발되고 있는 나노재료는 다음과 같은 것들이 있다.

###### ① 동결건조에 의한 탄소나노튜브 제조

탄소 나노튜브는 대체적으로 bottom-up 기술인 자기 성장법을 이용하는 경우가 많으나 top-down 기술도 종종 발표되고 있다. 셀룰로스를 원료로 마이크로 피브릴의 붕괴 방지를

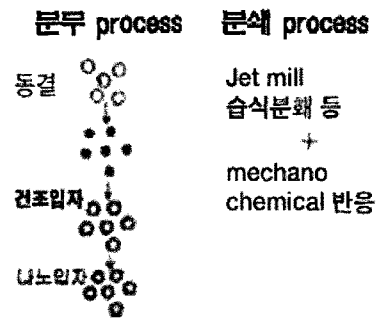


Figure 5. Top-down 형 process 개념도.

위해 셀룰로스에 함유되어 있는 물의 표면장력과 동결과정에서의 결정화가 생기지 않도록 건조한 후 탄화 또는 흑연화 함으로써 탄소 나노튜브를 제조하는 방법이 있다[9]. 건조 방법은 셀룰로스 원료를 액체이산화탄소 등으로 팽윤시켜 초임계건조하거나, 셀룰로스 원료를 유기용매에 팽윤시켜 가열건조 또는 동결건조하며, 또 다른 방법으로는 셀룰로스 원료를 물에 팽윤시킨 상태에서 얼음결정이 형성되지 않도록 급속 동결 건조하는 방법을 이용하고 있다.

###### ② 유화기법으로 제조한 silica airogel

비중이 0.1 g/cm<sup>3</sup>로 가벼운 항공우주산업용 첨단소재로 그동안 선진국에서만 제조되어 왔으나 최근에는 국내에서도 마이크로 유화방법으로 제조에 성공해 대량생산에 발판이 마련되었다.

비중이 지구상 물질 중에서 가장 가볍고 내부 나노크기 기공으로 단열효과가 뛰어나 섬유기재와의 복합에 의한 흡음, 단열소재로의 적용이 확대되고 있다.

###### ③ 유화기법으로 제조한 나노실리콘유연제[10]

실리콘 유연제를 나노수준으로 유화시켜 제조한 것으로 일반 마이크로 에멀전보다 전단안정성이 우수하고 침투력 또한 높아 고내구성의 우수한 soft 특성을 나타낸다.

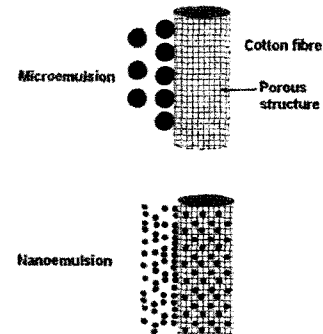


Figure 6. Fiber 내 나노 실리콘 에멀전 침투 모식도.

##### 2) bottom up 형 기술

bottom up 형 나노재료 제조기술 중 기상법에는 CVD (chemical vapor deposition) 법과 epitaxial growth 결정성장, 기상 합성법(수소중 환원법, 분무 고화법, 액중 분산법), 증발 응축법 등이 있고, 액상법에는 액상합성법, 알콕사이드(alkoxide)법, 역 미셀법 등이,



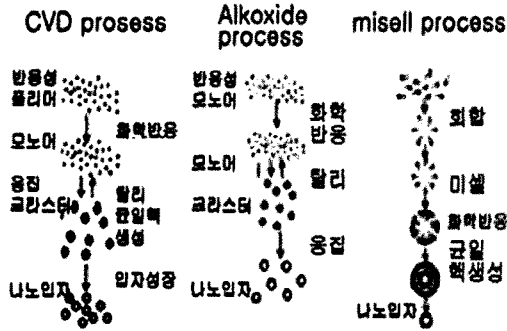


Figure 7. Bottom-up 형 process 내념도.

고상법에는 고체합성법 등이 있다.

① gel 합성-나노 티타니아(TiO<sub>2</sub>)

실리카-티타니아(산화티탄)계의 gel 막을 100 °C 이하 온도에서 일정 주파수로 진동시켜 합성하는 방법이대[11]. 규소계 유기화합물의 에탄올 용액에 염산을 가하고 거기에 티탄계 유기화합물의 에탄올용액을 혼합 합성해 실리콘 기판 상에 도포하고 90 °C에서 1시간 열처리하면 실리카-티타니아계 겔막(젤리 상 피막)이 만들어지며, 이 기판을 90 °C의 온수 중에서 진동수 3.18 Hz로 5시간동안 진동시켜 고효율 고내열성의 티타니아 박막을 제조한다. 아나타제형과는 달리 티타니아 층간 물 분자가 들어 있는 구조로 층간공간이 0.6 nm 적층구조로 되어 있다.

② 전계방출-자기조립기법에 의한 탄소 나노튜브 제조

탄소 나노튜브의 제조기법으로는 탄소 전계방출 등에 의한 성장(화합)기법이 이용되고 있다[12].

③ 화학 증착법 이용 탄소 나노튜브 합성

탄소 나노튜브 제조에 가장 많이 사용되고 있는 기술로, 화학증착 과정에서 황화합물과 수소를 첨가하면 보다 긴 마이크로 길이의 탄소나노튜브를 합성할 수 있다[13].

④ silica-silver nano-tube

한국의 Thermolon은 anti-bacteria 기능의 은나노를 담지한 silica nano-tube를 개발해 Nanotech 2009 전시회에 소개하였다. Glycyldodecylamide(GDA)의 자기 조립특성을 이용한

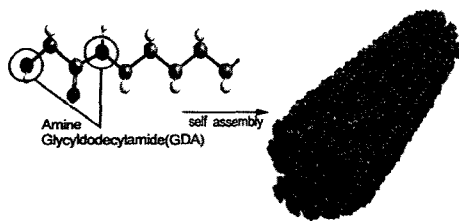


Figure 8. Silica nano-tube 제조개념도.

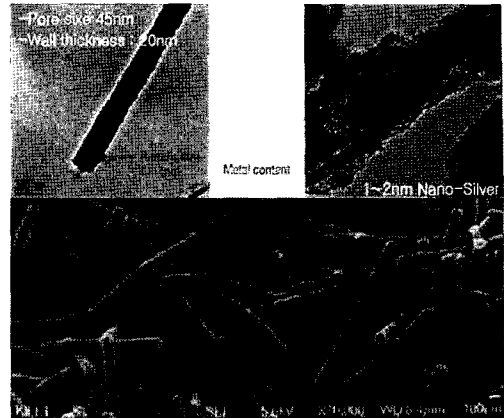


Figure 9. 은나노를 담지한 silica nano-tube.

silica nano-tube의 합성은 내부 담지금속에 따라 그 특성을 달리한다[14].

3.3.2. 나노코팅 성막기술

1) 기상법

① 물리적 에너지 이용기술

물리적 에너지를 이용하는 기술은 초임계나 PVD, CVD 또는 이들 복합기술로 플라즈마, 전자선, 코로나방전, sputtering 등의 방법을 이용해 기상에서 섬유에 나노 코팅하는 기술 등이 있다. 여기서는 최근에 발표된 기술을 중심으로 소개한다.

· 초임계 흡착/속건 나노코팅

기존 수지가공과는 달리 흡습성과 흡수성을 지닌 모노머를 섬유 표면상에 나노크기로 폴리머화 시켜 강고하게 접착시킴으로서 고 견뢰도의 흡방습성 및 흡수성을 얻는 기술로 도레이합성 클러스터의 쾌적 PET 소재 「크라이머드라이」[15]와 일본 경도공예섬유대학의 초임계 기법을 이용한 PP 소재 친수화 가공기술[16] 등이 있다.

「크라이머드라이」는 Table 1처럼 폴리에스터 100% 직물에서 면에 가까운 흡방습과 흡수성을 갖기 때문에 면에 비해 약 5배의 높은 속건성을 지닌다. 「크라이머드라이」의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. 흡착속건소재 크라이머드라이 주요특성

항목	특성 값
흡방습 지표	ΔMR=2.0%(30 °C, 90% RH에서의 평균습율 -20 °C, 65% RH에서의 평균습율)
의복내 습도	면과 유사
흡수성	5.0초 이하
속건성	40분 이내
세탁내구성	20회에서 80% 이상 유지

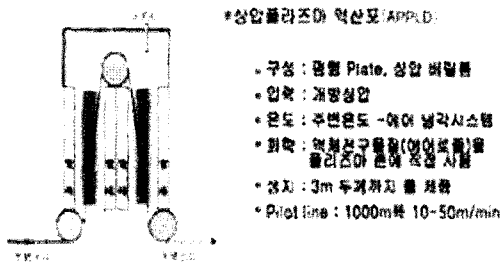


Figure 10. 상압플라즈마 기능성약제 spray(APPLD) 장치.

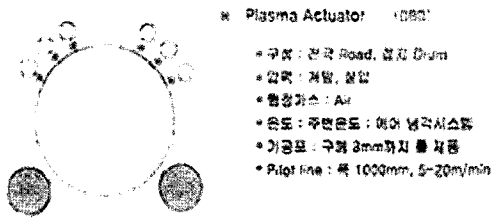


Figure 11. Plasma actuator.

· 상압플라즈마 초발수 코팅가공[17]

초 소수성 또는 친수성의 액상 전구물질을 상압 플라즈마 존에서 직접 가하는 것으로, 이것은 다우코닝이 갖고 있는 세계적인 특허기술이다. 상압플라즈마액체분사(APPLD : atmospheric pressure plasma liquid deposition)라 부르며, 플라즈마상태에서 기능 가공제를 1 m폭 섬유생지 표면에 10~50 m/분의 속도로 균일하게 부여함으로써 최적량의 기능물질 부착과 장기간 안정한 물성의 균일한 나노코팅(<100 nm) 막이 얻어 진다.

이 방법은 코로나 처리보다 내구성이 있으며 반응물질에 따라 초 소수화와 초친수화 또는 접착성과 격리성, 바이오 활성(항균성 등) 등 그 기능성을 달리할 수 있기 때문에 향후 이 분야 기술개발이 줄을 이을 것으로 예상된다.

· 저압 플라즈마 금속코팅[18]

스위스의 유명한 연구개발기관인 EMPA는 최근 저압 플라즈마 코팅에 의한 금속코팅물을 고효율로 제조하는 데 성공 하였다. 이 기술은 특수 원사 가이드 시스템을 채용함으로써 보다 고속으로 박막 금속막을 원사에 저압상태에서 도포하는 것으로 기존 전기화학적 방법에 비해 훨씬 박막 코팅이 가능 해 금속소비가 적어 코스트도 저렴하며 폐액 배출도 없기 때문에 이 기술을 적용하면 각종 섬유소재에 UV-cut 가공이나 항균가공 및 전자파 흡수 등의 기능 부여가 가능하다.

· 항균방취성의 초음파 은나노 코팅[19]

다양한 직물 소재 위에 은 나노입자를 초음파 증착으로 균 질 코팅할 수 있는 방법을 말한다. 코팅된 은 나노입자직물

복합물은 대장균(escherichia-coli)과 황색포도상구균(staphylococcus aureus)에 대해서 뛰어난 항균 활동을 나타 낸다.

나노-silver 입자는 50-100 nm 정도이고, 인장강도 저하는 처리전보다 약 10% 이하로 허용범위에 들어와 초음파화학이 피가공물의 물리적 특성에 크게 영향을 주지 않는 것으로 보고되고 있다[20].

· 전자선조사 그래프트중합 기능제 코팅[21]

전자선 조사에 의한 코팅 또는 표면개질가공에는 전자사법과 동시조사법이 있다. 동시조사법은 라디칼에 의한 부반응으로 효율이 감소하기는 하나 적용이 쉽고 기능물질의 특성과 대상소재에 따라 선택을 달리할 수 있어 많이 적용되고 있는 기법이다. 그 한 예로, 광촉매 그래프트 중합방법이 있다. 본래 산화티탄은 도료와 섬유 등에 담지하면 산화티탄에 의해 기재 자신을 열화시키는 단점이 있으나, 세균과 바이러스 등의 단백질과 납 및 카드뮴 등의 중금속 접착제로 알려진 하이드록시 아파타이트를 섬유와 산화티탄 사이에 형성시키면 유기물을 섬유표면 가까이 농축시킬 수 있을 뿐 아니라 기재 열화 보호층으로의 기능을 기대할 수 있다. 그러나 하이드록시 아파타이트가 폴리에스터나 폴리프로필렌 섬유 등의 소수성 합성섬유에는 접착력이 없기 때문에 아크릴산을 전자선 그래프트 중합함으로써 섬유표면에 산성기를 도입해 친수화한 후 여기에 강고한 하이드록시아파타이트 층을 형성시키고 산화티탄을 담지시키면 기재열화를 막을 수 있다.

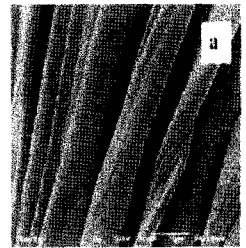


Figure 12. Ag 이온 코팅 전 화이버.

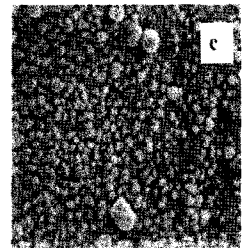


Figure 13. 고농도 Ag 이온 코팅표면.

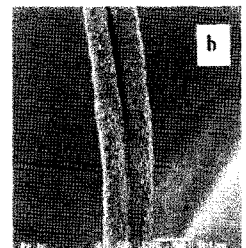


Figure 14. 저농도 Ag 이온 코팅.



Figure 15. 그래프트 중합에 의한 광촉매 코팅.

그밖에 PP나 PVA 또는 cotton 등에 콜라겐단백질과 세리신 등을 고정화 나노코팅 함으로서 흡방습기능과 항균기능성 및 천연고분자 특성을 발현토록 해 인공피부나 생체조직등과 같은 의료분야에 적용하는 사례도 있다.

② 석출/성장법

· 탄소나노섬유 코팅 탈황기능 복합섬유[22]

마이크로 탄소섬유 pore에 촉매를 석출시킨 후 표피를 제거해 요철을 만든 다음 요철 내에 탄소 나노섬유를 성장시키고 산소함유가스 중에서 150~450 °C로 가열, 이를 탄소함유가스 중에서 350~850 °C로 일정시간 가열한 후 환원가스 중에서 950~1,150 °C로 일정시간 가열해 열처리하면 고 내구성의 탈황율이 높은 탄소섬유 복합체를 얻을 수 있다.

· aramid 섬유의 할로젠 표면개질

일본의 이시가와(石川)현 공업기술센터에서는 염색성이 크게 떨어지는 aramid 섬유 표면을 고 반응성의 할로젠계 가스를 함유하는 기체상에서 아라미드 섬유직물을 처리해 표면개질 함으로서 염색이 가능한 아라미드 섬유직물을 제조하는데 성공하였다.

· 증착법

독일 Max Plank 사 미세구조물리학 연구소에서는 거미줄에 diethylzinc와 H<sub>2</sub>O 증기 또는 TiO<sub>2</sub>나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 증기로 금속을 증착시킴으로써 고강도의 보호복이나 로프에 사용이 가능한 신소재를 개발하였다.

· 정전기 흡착법[23]

호주의 CSIRO 사는 wool 섬유 화이버상에 정전기적 기법에 의해 정전기능의 나노미립자를 나노코팅함으로써 하전입자를 포집할 수 있는 에어필터를 개발하였다.

2) 액상법

액상법이란 코팅 시에 매질로서 액체를 이용하는 습식조건에서의 코팅가공법으로 sol-gel process 외에 전자선 등의 물리적 에너지를 이용하거나 전해도금 방법 등을 이용하기도 한다. 최근에 발표된 개발사례를 소개하면 다음과 같다.

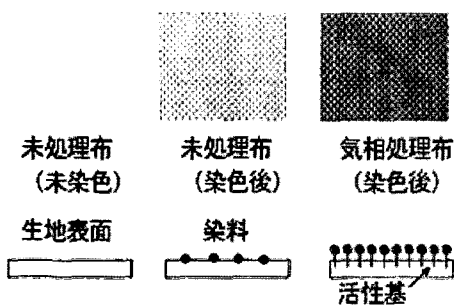


Figure 16. 아라미드섬유의 염색성 향상위한 표면개질 결과.

① sol-gel process를 이용한 UV-cut기능의 금속산화물 나노코팅가공

sol-gel 법에 의해 면직편물 표면에 나노코팅피막을 형성하는 기술이다[24].

ZnO와 Ag-ZnO, ZnS, Ag-

ZnS 등의 금속산화물의 나노줄 각각에 면 싱글니트를 침적 또는 spray하고 건조하면 이 과정에서 분자간 자기조립 특성에 의해 나노물질이 형성되게 되며, 이후 120 °C에서 curing 하면 섬유표면에 부드러운 금속코팅막이 형성된다. 나노코팅막에는 활성기인 -OH기와 -C=O기가 존재하며, 이로서 면소재의 특성은 거의 변화가 없으면서도 우수한 흡수성과 자외선 차단특성 등이 나타난다.



Figure 17. SEM image of wool fibre.

Scanning Electron Micrographs of a) uncoated fabric b) Ag-ZnO nano sol coated fabric

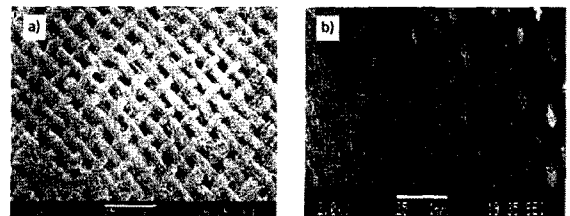


Figure 18. Ag-ZnO 나노 sol 처리 전(a)후(b).

② sol-gel 법을 이용한 초발수/발유기능의 투명 3D-sphere 형성가공

· fluorinated siloxane resin mono filamnet

독일의 Com-tex사에서는 fluorinated siloxane resin을 섬유 표면에 spray 또는 침적처리하고 이를 120 °C로 건조하는 과정에서 nano-filament를 형성시키는 기법으로 반영구적인 초발수/발유기능의 섬유소재를 제조하였다.

· nano-silicon filament에 의한 초발수/발유 코팅

스위스 취리히 대학에서는 폴리에스터 직물에 수백만 개의 나노실리콘 필라멘트로 코팅하는 방식으로 초발수기능을 실현하였다[25]. Figure 20에서처럼 직물에 떨어뜨린 물방울이 구를 형성하고 있고 2도만 기울여도 굴러 떨어지며 오랫동안 물에 담가 놓아도 절대로 젖지 않는다고 연구

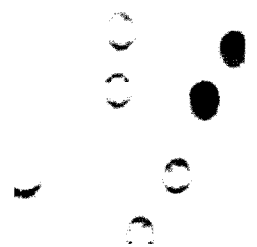


Figure 19. Siloxane resin 코팅표면.



Figure 20. 나노실리콘 필라멘트코팅물의 발수현상.

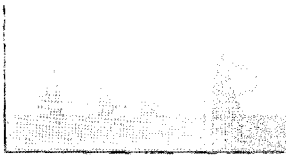


Figure 21. 연잎표면 미세구조와 물방울.

자들은 밝혔다. 이와 같은 초발수 기능을 나타내는 것은 실리콘 나노 필라멘트 층으로, 화학적으로 높은 소수성을 갖고 있는 실리콘이 40 nm 너비의 필라멘트 구조를 하고 있고, 이것이 폴리에스터 섬유 표면에서 촘촘한 조직구조를 형성함으로써 초 발수 기능을 발휘하는 것이다. 또 이 기능은 조직 사이에 공기층이 있어 보온 효과를 발휘하며, 플라스트론(plastron)[26] 효과로도 잘 알려진 이와 유사한 구조는 거미 등의 곤충이 물속에서 숨을 쉬기 위한 용도로 활용한다.

· guest-host system[27]

그밖에 스위스 Shoeller 사에서는 자사의 독자적인 guest-host system[28]과 sol- gel 나노 surface 기술을 이용해 섬유 표면에 연잎과 유사한 미세 굴곡을 형성시켜 초발수/발유/방수 및 self-cleaning 기능을 갖는 새로운 섬유소재를 개발하였다.

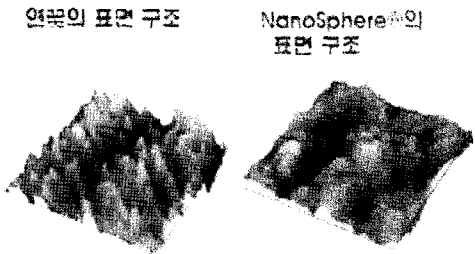


Figure 22. Shoeller 사의 self cleaning 기능섬유.

· 탄소나노튜브 초소수성 코팅직물

홍콩 폴리텍대학 Liu 교수진은 PTFE 수지와 탄소 나노튜브를 섬유표면에 코팅함으로써 열수에도 초 발수성을 발휘해 열수에 의한 화상을 방지할 수 있는 직물을 개발하였다[29].

이 기술은 움직임이 없는 물표면(정적인 물, static water)에 놓은 물방울 형태와 분사된 물방울(동적인 물, dynamic water)의 발수성을 정량화함으로써 동적인 물에서의 발수성을 더욱 향상시킨 것이 기술적 특징으로 탄소나노튜브의 크기가 작아짐으로서 초소수성 표면은 보다 높은 물 충격 압력에도 견딜 수 있게 되어 열수에서도 높은 발수성을 유지하게 된다.

③ 자기 조직화 나노매트릭스 코팅기술[30]

면직편물의 한 본 한 본 화이버에 자기조직화 기법으로 기능재료의 나노매트릭스 코

자들은 밝혔다. 이와 같은 초 발수 기능을 나타내는 것은 실리콘 나노 필라멘트 층으로, 화학적으로 높은 소수성을 갖고 있는 실리콘이 40 nm 너비의 필라멘트 구조를 하고 있고, 이

것이 폴리에스터 섬유 표면에서 촘촘한 조직구조를 형성함으로써 초 발수 기능을 발휘하는 것이다. 또 이 기능은 조직 사이에 공기층이 있어 보온 효과를 발휘하며, 플라스트론(plastron)[26] 효과로도 잘 알려진 이와 유사한 구조는 거미 등의 곤충이 물속에서 숨을 쉬기 위한 용도로 활용한다.

· guest-host system[27]

그밖에 스위스 Shoeller 사에서는 자사의 독자적인 guest-host system[28]과 sol- gel 나노 surface 기술을 이용해 섬유 표면에 연잎과 유사한 미세 굴곡을 형성시켜 초발수/발유/방수 및 self-cleaning 기능을 갖는 새로운 섬유소재를 개발하였다.



Figure 23. 나노 metrics 코팅 SEM 사진.

· 탄소나노튜브 초소수성 코팅직물

홍콩 폴리텍대학 Liu 교수진은 PTFE 수지와 탄소 나노튜브를 섬유표면에 코팅함으로써 열수에도 초 발수성을 발휘해 열수에 의한 화상을 방지할 수 있는 직물을 개발하였다[29].

이 기술은 움직임이 없는 물표면(정적인 물, static water)에 놓은 물방울 형태와 분사된 물방울(동적인 물, dynamic water)의 발수성을 정량화함으로써 동적인 물에서의 발수성을 더욱 향상시킨 것이 기술적 특징으로 탄소나노튜브의 크기가 작아짐으로서 초소수성 표면은 보다 높은 물 충격 압력에도 견딜 수 있게 되어 열수에서도 높은 발수성을 유지하게 된다.

③ 자기 조직화 나노매트릭스 코팅기술[30]

면직편물의 한 본 한 본 화이버에 자기조직화 기법으로 기능재료의 나노매트릭스 코

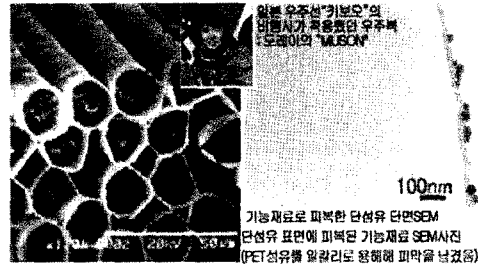


Figure 24. 나노 metrics 코팅 단면 SEM 사진.

\* 좌측 사진은 알칼리로 PET를 제거한 후 피막만을 얻어 촬영한 것임

팅 막을 형성시킬 수 있다. 기능재료와 섬유 폴리머소재와의 상호작용과 반응조건(온도, 압력, 자장, 습도, 첨가제 등)을 제어함으로써 섬유 한본 한 본에 10~30 nm 크기의 기능재료를 균일하게 분배할 수 있어 분자집합상태 제어가 가능해지기 때문에 섬유 촉감 등의 기본 물성을 손상시키지 않는 고 내구성 각종 기능재료의 매트릭스 피막형성이 가능하게 된다.

④ LBL 법에 의한 TiO<sub>2</sub> 나노코팅

LBL(layer by layer) 법이란 교호적층법으로도 부른다. plus 전하와 minus 전하(coulomb)를 갖는 물질 간 이동 정전기력에 의해 연속적으로 나노입자를 흡착시키는 수계 코팅기술을 의미하는 것으로, 수십 나노미터의 망간계 촉매와 PVA를 2만 볼트 전압에서 부직포 상으로 방사해서 제조한다. 직경 100 nm fiber상 폴리머에 200~300 nm의 촉매를 수개의 구상으로 형성시킨 후 폴리머에 침투시켜 활성을 잃지 않도록 한 망간계 촉매 응용에 대한 난점을 극복한 것이 기술적 특성이다.

⑤ 기능성 나노재료 direct 나노코팅

각종 기능성 유무기 나노재료를 섬유표면에 직접 코팅하는 기술도 나노코팅기술로서의 한 부류로 분류된다. 특히 carbon nanotube나 나노실버, 제오라이트, 각종 바이오세라믹스 등의 무기재료 외에 나노실리콘 유연제나 polysiloxane 외 각종 나노단백질 등의 유기계 나노입자 등을 이용한 표면코팅 등이 여기에 해당된다.

· 촉매반응기술 : crap effects

독일 Nano-X 사는 특수 나노물질을 촉매반응 나노코팅기

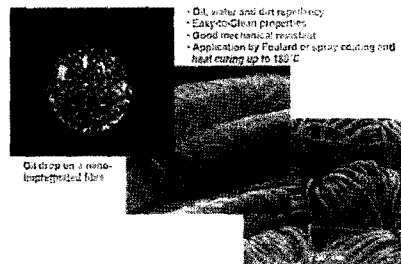


Figure 25. Crap effect 나노코팅사.

슬로 천연섬유나 합성섬유 등에 항균성과 내충격성, 내화학성, 방오성, anti-fingerprint, anti-fogging 등 복합기능이 부가된 소위 crap effect(개 낚질 효과) 가공을 실현하였다.

- 나노-silver의 섬유표면흡착에 의한 항균방취소재[31]

일본의 닛싱보(日清紡)에서는 은 나노입자를 섬유 표면에 흡착시킴으로써 항균방취 및 소취기능을 부여한 섬유를 개발하였다. 은 나노입자는 섬유 고분자 내부로 숨으면 그 기능을 상실하게 되기 때문에 섬유 표면에 요철을 주고 그 안에 4 nm 크기의 은 나노입자를 삽입시키는 형태로 되어 있다.

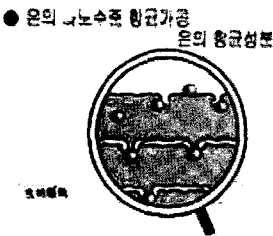


Figure 26. 은 나노입자 침투이 미지.

- 나노 비타민 E 액정제제 부여가공

일본의 카네보 섬유는 항산화작용이 있는 비타민 E 유도체를 함유하는 유분층을 나노크기로 샌드위치 구조로 중첩시킨 액정제제를 섬유표면에 부여함으로써 섬유표면에 다중 보습막을 형성시킴으로써 피부에 대한 보습성과 피부미용 효과를 기대할 수 있는 복합소재를 개발하였다.

- 탄소나노튜브와 고분자 전해질 코팅에 의한 전도성 cotton 화이버

단일벽 탄소 나노튜브와 다중벽 탄소나노튜브 및 고분자 전해질을 일반 면사에 저렴하게 코팅하는 기술을 미국 미시건대학 재료과학 연구진에서 개발하였다[32]. 이 화이버는 높은 전기 전도성과 나노튜브 내 터널링 접합(inter nano-tube tunneling junction)의 생물학적 변화를 확인할 수 있었고, 이 탄소나노튜브-면사가 항알부민(antialbumin)과 결합되었을 때 혈액에서 알부민과 필수 단백질을 정량적이고 선택적으로 검출할 수 있는 전자 섬유 바이오센서에 이용할 수 있을 것으로 기대된다.

탄소나노튜브 분산을 위해 일반 면사를 반복적으로 탄소나노튜브 현탁액에 담근 후 건조과정을 수 번 반복하면 면사는 20 Ω/cm만큼 낮은 저항의 전도성을 가지게 된다. 또 면사 속에 탄소나노튜브를 결합시키는 것이 탄소섬유 속에 탄소나노튜브를 흡수시키는 것보다 훨씬 효율적이라는 것도 발견했다. 이는 면사가 가진 고분자전해질, 천연 다당류(poly saccharide), 그리고 셀룰로스가 결합되어 효율적인 결합을 일으키게 한 결과로 고분자전해질은 섬유상 탄소나노튜브 코팅 안정성에 필수적이고 고분자전해질의 친수성으로 착용에 불편이 없을 것으로 예상된다.

- silver coated PA yarn[33]

프랑스 STATex 사는 나일론 화이버 표면에 silver를 나노 코팅 함으로써 항균성과 소취성 및 방진드기성을 실현할 수 있는 silver 섬유를 개발하였다.

- 방오기능의 PVDF 나노입자 코팅

이탈리아 Naizil에서는 PVDF 나노입자를 acrylic 수지와 함께 박막 코팅함으로써 무황변과 고내구성의 flexible하고 self-cleaning 기능이 있는 보호복용 원단「TITAN-W」을 개발하였다.

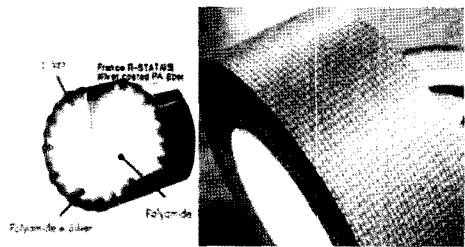


Figure 27. STATex 사의 silver coated nylon.

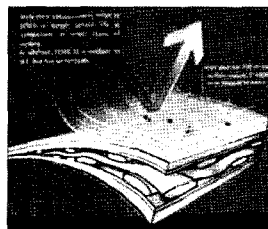


Figure 28. TITAN W.



Figure 29. 상어비늘.

- 상어비늘 나노돌기구조 코팅[34]

Alabama 대학 Amy Lang 연구진은 200 μm 크기의 상어비늘에 나노구조의 돌기가 있고 이 돌기가 고속 유영 시 돌기 주변에 미세 소용돌이가 생김에 따라 유체와 피부층 사이에 buffer 층이 형성되어 수류저항이 감소, 상어 뒤 쪽에 형성되는 항적(상어 진행방향의 반대방향으로 끄는 힘 : 저항)이 최소화되어 80 km의 유영을 가능하게 한다는 것을 모의 실험으로 알아냈다.

한편, 이를 바탕으로 영국 수영복 전문 업체인 Speedo 사에서는 2000년 시드니 올림픽에 상어 비늘을 모방한 미세돌기로 덮여진 전신수영복「Speedo Fastskin」을 개발해 처음 선보였고 당시 수영종목 금메달 33개중 28개가 이 수영복을 착용한 선수들이 획득하게 되자 전신수영복에 대한 관심이 집중되기도 했다[35].

## 4. 맺는 말

나노기술의 기술적 한계는 가늠하기 어렵다. 또한 나노기술이 갖고 있는 기능적 성능과 용도에 대해서도 그 활용기법에 따라 천차만별로 나타날 수 있다. 따라서 앞으로 이 분야

에 대한 관심과 지속적인 연구 활동을 게을리 할 수는 없을 것이며, 이로써 향후 나노기술의 섬유산업에의 영향력 또한 매우 클 것으로 생각된다.

나노코팅기술 역시 본 고에 실린 개괄적인 기술만으로는 다소 무리가 있긴 하지만 산업간 경계가 무너지면서 섬유기술 역시 융합화 되고 다양화 되면서 용도 또한 모든 산업분야 기초소재로써의 활동도가 높아지고 있고 그 기술적 경계 또한 애매해지고 있다. 따라서 타 산업분야에서 활용되고 있는 나노코팅기술에 대한 관심과 섬유에의 융합화를 결코 게을리해서는 안 될 것이다.

### 참고문헌

1. <http://www.nanohorizons.com>
2. 日本 NEDO 해외 레포트 No. 1016, 2008. 2. 6.
3. <http://www.nedo.go.jp>
4. 日本 NEDO 해외 레포트 No. 1016, 2008. 2. 6.
5. nano-technology, 産總研(日), 2006.
6. M. Masuda, T. Hanada, K. Yase, and T. Shimizu, *Macromolecules*, 31, 9403, (1998).
7. M. Masuda, T. Hanada, Y. Okada, K. Yase, and T. Shimizu, *Macromolecules*, 33, pp.9233-38, (2000).
8. <http://www.nedo.go.jp>
9. 特開 2003-082535.
10. Melliand international 1/2008.
11. <http://www.jij.co.jp>
12. <http://www.nikkan.co.jp>
13. <http://eurekaalert.org>
14. nanotech 2009. [www.thermolon.co.kr](http://www.thermolon.co.kr)
15. 일경 프레스 릴리스, 2008. 5. 28.
- <http://release.nikkei.co.jp>
16. 가공기술, 2008. 02.
17. *Technical textile*, 51(1), 2008.
18. 가공기술, 43(11), p.710, 2008.
19. <http://www.iop.org>
20. 나노 technology 19, 245705, p.6, 2008.
21. 가공기술, 43(10), 2008.
22. 特開 2008-38301.
23. <http://www.csiro.au>
24. melliand international, 2, p.110, 2008.
25. <http://www.pci.uzh.ch>
26. 프랑스어, 거북 등의 겹질 구조와 유사구조, 여성 가슴받이, 펜싱용 가슴보호대(역자 주).
27. Guest 물질과 Host. 물질이 상호작용으로 격자 등 독특하고 단단한 구조를 이루는 것(역자 주).
28. <http://www.znaturforsch.com>
29. Nano weekly, 2009, 7. 8.
30. <http://toray.co.jp>
31. *염직경제신문*, 2004. 1. 28.
32. <http://www.nanowerk.com>
33. <http://www.swicofil.com>
34. <http://www.newscientist.com>
35. KISTI REVIEW : 생체모방산업의 창출동향, 12, p.14, 2005.

### • 손 성 균

- 1985. 전북대학교 화학과 졸업
- 1985. (주)유니온물산 화학연구소 연구원
- 1988. (주)소명산업 실험실장
- 1996. (주)거룡엔필텍 연구소장
- 2002. 디엔에프 대표
- 2008-현재. 한국섬유소재연구소 전문위원