

Characteristics of sub-80 nm three-layered film manufactured by continuous roll-to-roll processes

Nam Il Kim and Geug Tae Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 34054, Korea

(Received September 14, 2023)

(Revised September 25, 2023)

(Accepted October 11, 2023)

Abstract Three-layer nano-coated films in applications for the back cover of mobile cellular phones were prepared utilizing a roll-to-roll continuous process. By introducing a coating layer with a ceramic/metal/ceramic three-layer structure, the inherent reflective properties of the metals were maintained while electrically insulating properties were maintained. The thickness of the composite coating layer on a large area PET film with a length of 1,500 nm and width of 500 nm was less than 60 nm, and a uniform thickness was maintained in all areas. The transmittance according to the wavelength range (240~1600 nm) of the nanocoating film gradually increases as the wavelength increases, and is about 48 % at 1,000 nm, which is within the infrared region, and about 35.5 % at 550 nm, which is within the visible region. These results meet the required level of coated backcover (<40 %).

Key words Roll-to-Roll coating, Nano-coated film

연속 롤투롤 공정을 이용한 80 나노 이하의 3층 구조 필름 제조 및 특성

김남일, 김극태[†]

한남대학교 공과대학 화학공학과, 대전, 34054

(2023년 9월 14일 접수)

(2023년 9월 25일 심사완료)

(2023년 10월 11일 게재확정)

요약 핸드폰 Backcover에 적용한 3층 나노코팅 필름을 롤투롤(roll-to-roll) 연속 공정을 통하여 제조하였다. 세라믹/금속/세라믹 3층 구조의 코팅층을 도입함으로써 금속 고유의 반사 특성을 유지하면서 전기적으로는 절연 특성을 유지하였다. 길이와 폭이 각각 1500 nm, 500 nm인 대면적 PET 필름 위에 도입된 복합 코팅층의 두께는 60 nm 이하를 보였고 모든 영역에서 균일한 두께를 유지하고 있음을 확인하였다. 나노코팅 필름의 파장대(240~1600 nm)에 따른 투과율은 파장이 증가함에 따라 투과율 역시 점차 증가하고 있으며, 적외선 영역인 1,000 nm에서 약 48 %, 가시광선 영역에 해당하는 550 nm에서는 약 35.5 %의 투과율을 보였다. 이는 코팅된 Backcover의 요구 수준(<40 %)에 부합한다.

1. 서론

최근 스마트폰, 노트북, 태블릿 등 주요 휴대용 IT 디바이스는 우수한 이동성, 처리 역량 및 제어 특성을 가지므로 언제 어디서나 다양한 정보를 다운로드 및/또는 업로드할 수 있다는 장점을 가지므로 현대인의 생활에 있어서 필수적이며, 그 활용도 및 사용빈도는 급속히 확장되는 추세에 있다. 또한, 스마트폰 폼팩터의 변화와 맞물려 빠르게 성장할 것이라고 기대되고 있는 하이엔드

스마트 폴더블폰이 급속한 속도로 대중화되고 있는 추세이다. 일반적으로, 스마트폰이나 태블릿 PC 등과 같은 다양한 이러한 모바일 기기는 본질적으로 간편한 휴대성을 그 주요 특징의 하나로 하므로, 전자 기술의 발전에 따라 급속한 고기능화에도 불구하고 경박단소화되는 추세에 있다. 그러나 전술한 모바일 기기의 경박단소화 추세에 부응하기 위한 일환으로서의 종래의 기술에 의한 보호 케이스의 박형화는 강도 또는 내충격성을 고려할 때 이를 희생하는 두께 이하로 할 수는 없으므로 한계에 봉착되었다. 다시 설명하면, 일반 모바일 기기, 그 중에서도 특히 소형 및 폴더블 스마트폰과 같은 5인치 정도의 크기를 가지는 수지재 본체 케이스의 두께는 일반적

[†]Corresponding author
E-mail: geugtaekim@gmail.com

으로 최소 0.8 mm 이상, 그리고 흔하게는 약 1 mm 이상이며, 노트북과 같은 약 20인치 크기의 수지재 본체 케이스의 경우에는 일반적으로 약 2 mm 정도의 두께가 요구된다.

최근 전자 기기의 외장 케이스 부품은 플라스틱 사출품이나 금속·유리·플라스틱 평판 등이 대부분이었다. 이들 케이스는 표면이 평평해 깔끔해 보이긴 하지만 밋밋해서 디자인성은 높지 않았다. 최근 들어 뛰어난 경도를 가지면서 잘 깨지지 않고, 유리와 비슷한 광택과 촉감을 지닌 글라스틱(glastic)이 관심을 받고 있으며 고급스럽고 세련된 디자인을 표현할 수 있다. 상기한 모바일 기기용 본체 케이스의 소재로서의 글라스틱(glastic)은 주로 폴리카보네이트(Polycarbonate)와 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate)를 혼합하여 제조된다[1-4]. 폴리카보네이트는 화학 구조에 카보네이트 그룹을 포함하는 열가소성 폴리머 그룹으로서, 주로 강하고 견고한 엔지니어링 소재로 사용되고 있으며, 일부 등급은 광학적으로 투명하고, 또한, 쉽게 작업하고, 성형하고, 열성형 가능하다. 폴리메틸메타크릴레이트는 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate)를 중합하여 생산되는 합성수지로서, 투명하고 견고하여, 비산 방지 창문, 채광창, 조명 표지판 및 항공기 캐노피와 같은 제품에서 유리 대체품으로 많이 사용된다. 폴리카보네이트와 폴리메틸메타크릴레이트는 투명성 외에 광학 성능을 비롯하여 표면경도, 굴절률 등 많은 점에서 서로 다른 특성을 가지고 있다[5,6]. 폴리메틸메타크릴레이트는 경도 3H로 단단하지만, 폴리카보네이트의 경우는 2B로서 굉장히 부드럽고 손상되기 쉽다. 최근에는 폴리메틸메타크릴레이트와 블렌딩(blending)함에 의해 모바일 기기의 본체 케

이스 및 보호 커버에 적용하는 것이 가능해졌다. 일반적으로, 글라스틱 케이스용 시트는 패턴을 인쇄한 다음 성형(forming)하고 코팅을 하는 방식의 개별공정으로 진행되어 한 공정을 마친 후 작업자가 수동으로 다음 공정으로 옮기는 batch 타입의 공정으로 진행되어, 수율이 낮고 생산 효율성이 낮다[7]. 롤투롤(roll-to-roll) 생산공정은 연속 공정으로 인해 생산성이 높고 공정수를 절감할 수 있기 때문에, 배터리 인쇄전자소자 유연 소자 등 다양한 유연소재 기반의 제조 공정에서 많이 활용되고 있다[8-10].

본 논문에서는 글라스틱 표면 특성을 살릴 수 있는 3중 나노코팅 스마트폰 케이스 Backcover용 PET(Polyethylene terephthalate) film 제품의 품질 수준과 대량 생산을 통한 생산 단가를 낮추기 위하여, 연속 롤투롤(roll-to-roll) 공정을 이용한 80 나노 이하의 세라믹/금속/세라믹으로 구성된 3층 구조의 유연 필름을 개발하고, 이에 따른 물성 특성에 관한 연구 결과를 제시한다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용되는 기재 PET((Polyethylene terephthalate) film(두께 120 μm)은 SKC 주식회사(Republic of Korea, Seoul)에서 제공받았다. Figure 1은 전통적인 코팅공정과 현재 실험 공정인, 새롭게 개선된 연속 롤투롤(roll-to-roll) 방식의 차이점을 도식화하여 설명하고 있다. 즉, 전통적인 코팅공정은 일반적인 글라스틱 시트의 제조 공정으로, 패턴을 인쇄하고 성형(forming)한 후 코팅층이 도입되는 순서로 진행하여 각 단계마다 시트를

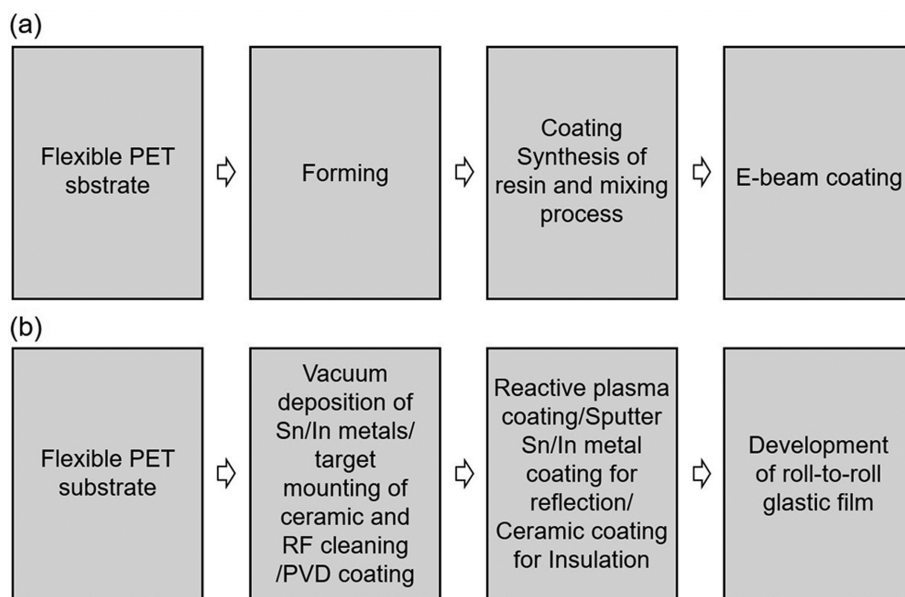


Fig. 1. Comparisons of (a) conventional coating process and (b) reformed roll-to-roll continuous plasma coating process.

직접 옮겨야 하는, 즉 batch 형태의 공정이므로, 여러 단계를 거쳐야 하는 번거로움으로 인해 낮은 수율과 비싼 원가를 태생적으로 가지는 단점이 있다. 이에 반해, 현재 실험 공정인, 새롭게 개선된 연속 롤투롤(roll-to-roll) 방식은 진공증착-플라즈마 코팅의 단일 공정으로 연속으로 진행되어 생산 시간과 공간을 단축하여, 획기적으로 제품 생산성을 높이면서 제조 원가를 줄일 수 있다. 또한, 이런 공정 단순화로 인해 각 공정에서 발생하는 불량률을 줄일 수 있는 장점도 있다. Figure 1(a)에서의 전통적인 코팅공정은 유연 PET 기재위에 성형처리후, 고분자를 합성하고 혼합과정을 거쳐 얻어진 화학물질을 코팅처리하며, 그 위에 E-beam으로 표면 코팅처리한다. Figure 1(b)에서의 플라즈마 공정에서는 Sn/In 금속을 진공증착시키고, 세라믹 타겟물질을 진공 증착키며, Radio Frequency (RF) 클리닝과 PVD(physical vapor deposition) 코팅처리한다. 그 후에, 반사성을 가지기 위하여, 반응성 플라즈마 코팅과 Sn/In 금속 스퍼터링 코팅처리하며, 절연성을 위하여 세라믹코팅처리한다. 그 후에, 최종적으로, 롤투롤(roll-to-roll) 글라스틱(glastic) 필름을 제조한다.

Figure 2는 본 연구에서 사용된 롤투롤 공정으로 제조된 나노 코팅층이 도입된 복합 필름의 구조도를 보여준다. 두께가 약 35 nm인 저용점 금속층을 사용하여 금속 고유의 반사 특성을 제공하면서 고속 증착이 가능하도록 설계하였고, 금속층 양면에 약 15 nm 두께의 투명 세라믹

코팅층을 추가로 도입함으로써 금속의 산화와 부식을 차단하면서 절연성이 유지된 3차원 글라스틱 시트(glastic sheet)를 제조하였다. 기재 PET 필름(두께 120 μm)의 전면에 인프린팅(in-print)으로 도입된 은(Ag) 코팅층은 표면 경도를 3H 이상으로 증진시킬 목적으로 사용되었다.

Figure 3은 다층 나노 코팅 시트를 얻기 위하여 사용된 롤투롤 연속공정의 모식도이다. 수분 제거 후 공정 챔버로 옮겨진 PET 필름을 언와인더(unwinder) 롤러에 장착한 후 천천히 풀려지면서 할로젠 히터에 노출시켜 열처리가 진행되었다. 열처리 이후 4개의 롤과 3개의 타겟(target)으로 구성된 진공 스퍼터링 챔버 내로 지나가면서 금속과 세라믹층이 차례로 도입되었다. 공정 압력, 이동 속도를 조절하면서 코팅 공정을 최적화하였다. 코팅된 필름은 리와인더 모듈에서 권취되어 롤 형태의 결과물을 얻었다. 중국에서 적용중인 E-beam 코팅의 경우 batch type의 개별 공정으로써 롤투롤(roll-to-roll) 연속 스퍼터링 방식에 비해 제조 시간이 길고 비용이 많이 든다.

3. 결과 및 고찰

롤투롤((roll-to-roll) 연속 공정으로 제조된 폭이 500 mm 이고 길이가 1,500 mm인 PET 복합 필름의 특성을 Table 1에 요약하였다. 코팅층의 두께는 ASTM D7091 규격에 의거하여 측정하였고 광투과율은 UV-Spectrometer를 사용하여 결과를 얻었다. 표면에서 고반사 특성을 갖는 금속 코팅층의 두께는 약 21 nm인 것으로 나타났고 금속층 양면을 둘러싸고 있는 세라믹 코팅층은 14~17 nm 정도를 보여 플라즈마 스퍼터링 공정에 의해 복합 코팅층의 두께가 60 nm 이하로 제어되고 있음을 확인하였다. 가시광선 투과율은 36.5%를 보였는데 이는 금속 코팅층에 의해 입사된 빛이 대부분 반사되어 나타난 결과이다.

Figure 4는 핸드폰 Backcover에 적용한 3층 나노코팅 필름의 파장대(240~1600 nm)에 따른 투과율 변화를 보여준다. 파장이 증가함에 따라 투과율 역시 점차 증가하는 것을 알 수 있는데 적외선 영역인 1,000 nm에서 약 48%, 가시광선 영역에 해당하는 550 nm에서는 약 35.5%

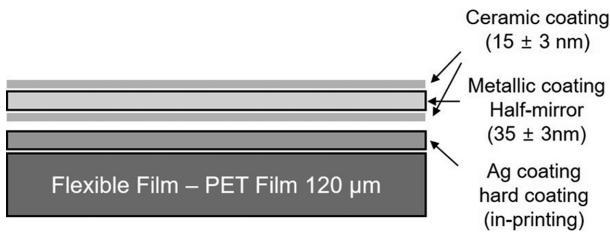


Fig. 2. A schematic structure of multi-layer nano-coatings prepared by the roll-to-roll process used in this study.

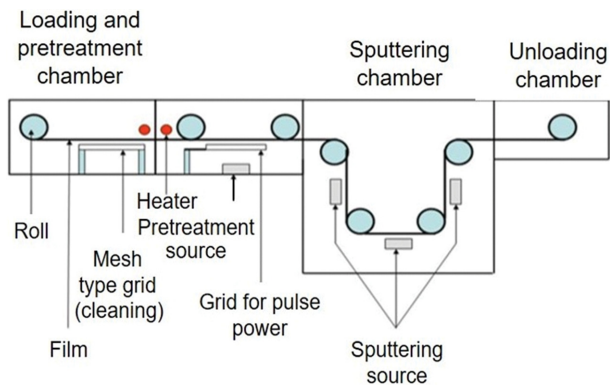


Fig. 3. Manufacturing processes of flexible nano thin layer film by the roll-to-roll technique.

Table 1 Characteristics of 3-layered ceramic/metal/ceramic nanocoating after roll-to-roll process

Characteristics	Measurement
TCO ceramic nano coating thickness	17.4 nm
Mirror metallic coating thickness	21.0 nm
TCO ceramic coating thickness	14.1 nm
Continuous roll processing length	1,500 nm
Width of surface modification	500 nm
Transmittance	36.5 %

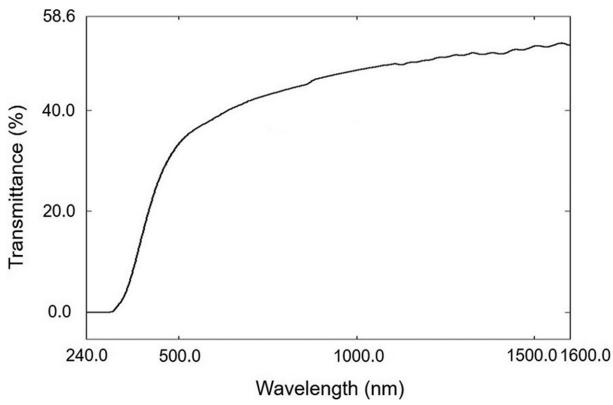


Fig. 4. Transmittance for multi-layer nano-coatings for the back-cover film used in mobile cellular phone.

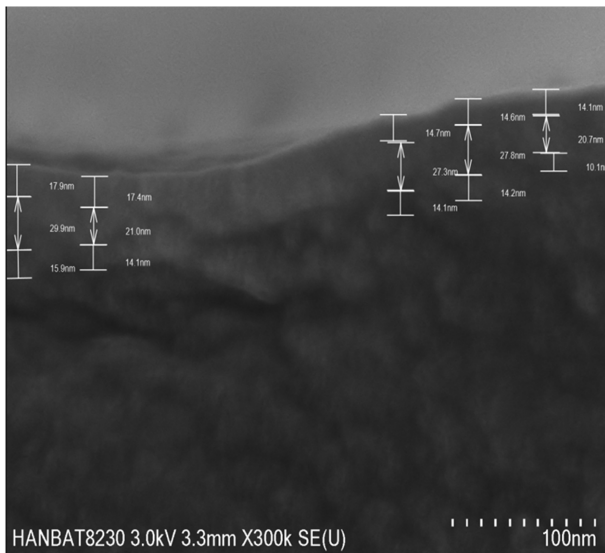
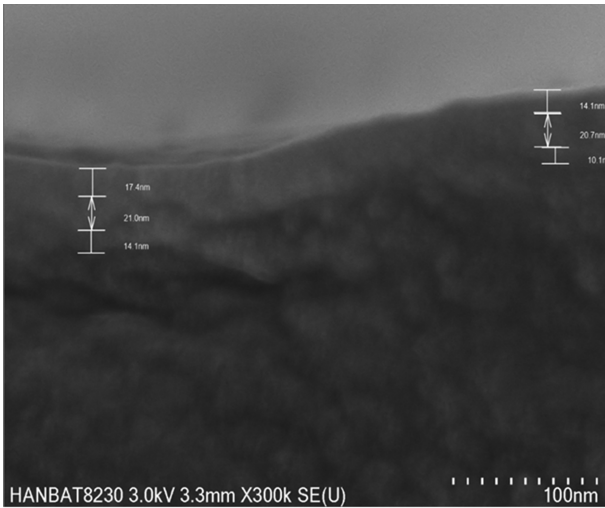


Fig. 5. Photographs taken by a SEM High resolution micrograph of cross-sectional multi-layer nano coating.

의 투과율을 보였다. 이는 코팅된 Backcover의 요구 수준(<40%)에 부합한다. 순수 PET 필름의 가시광선 광

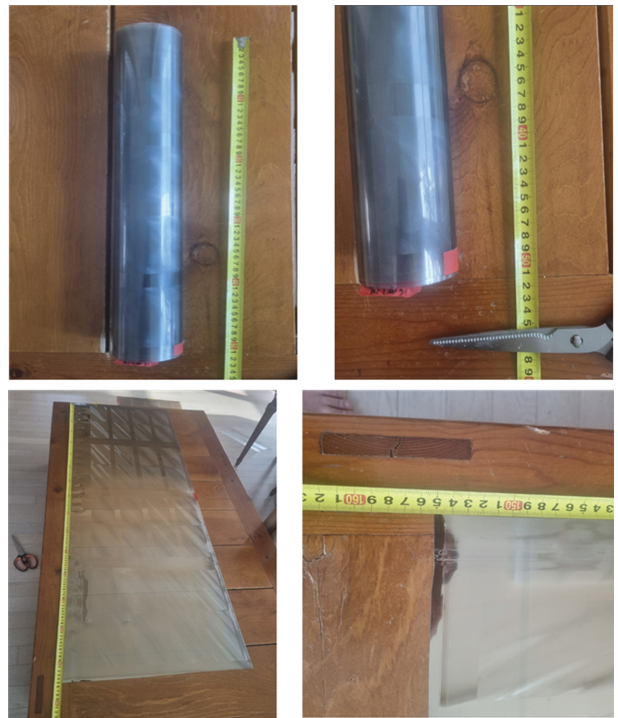


Fig. 6. Photographs of glastic film with a dimension of 1,500 mm in length and 500 mm in width prepared by continuous roll-to-roll processes.

투과율이 85% 이상인 것을 고려할 때 금속 코팅층에 의해 입사된 빛이 반사되면서 투과율 저하를 야기한 것으로 예상할 수 있다.

Figure 5에 세라믹/금속/세라믹 코팅층으로 구성된 PET 시편의 SEM(scanning electron microscope) 단면 사진이다. 구성 성분에 따라서 층상형의 구조를 확인할 수 있었으며 경계층의 구분이 뚜렷한 부분에서 두께를 측정해 본 결과, 4nm 이하의 차이를 보였다. 단면의 일부 영역에서는 층간 경계가 모호해 실험 오차도 일부 포함되어 있을 것으로 예상되지만, 계면층의 확인이 가능한 영역에서는 전반적으로 균일한 코팅층 두께를 가지고 있었으며 이로 인해 대면적으로 제조된 PET 필름 역시 균일한 광학 특성을 보인 것으로 판단된다. 현재 상업적으로 사용되고 있는 batch type 공정에서는 넓은 면적에 균일한 두께의 복합 코팅층을 제조하기 어려운 단점이 있다.

Figure 6은 PET 필름 위에 롤투롤 연속 공정으로 제조된 대면적 글라스틱 필름(glastic film)제품을 보여주는 사진이다. 대면적으로 균일하게 플라즈마 나노 코팅된 글라스틱 필름(glastic film)의 크기는 폭이 500mm이고 길이가 1,500mm이다. 세라믹/금속/세라믹 3층 구조의 코팅층 도입에 의해 반사 및 절연 특성을 동시에 구현하였고, PET 위에 도입된 은(Ag) 코팅에 의해 연필 경도는 3H까지 향상되었다.

4. 결 론

롤투롤(roll-to-roll) 연속 공정을 통하여 대면적 유연 필름을 제조하였다. 세라믹/금속/세라믹 3층 구조의 코팅층을 도입함으로써 금속 고유의 반사 특성을 유지하면서 전기적으로는 절연 특성을 유지하였다. 길이와 폭이 각각 1500 nm, 500 nm인 대면적 PET 필름 위에 도입된 복합 코팅층의 두께는 60 nm 이하를 보였고 모든 영역에서 균일한 두께를 유지하고 있음을 확인하였다. 제안된 롤투롤 연속 가공 공정은 박막 구조 제어가 용이하고 공정 단순화로 인해 글라스틱 제품의 품질 향상뿐만 아니라 원가절감에 유리할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 “2022년도 나노 소재 부품 수요맞춤형 실증 지원” 연구 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다 (과제명: 80나노이하 3-LAYER 연속공정을 통한 핸드폰 글라스틱 Back-Cover 복합코팅필름). 연구결과물의 학술지 게재를 허락하신 (주)알에스엠큐브 김극태 대표와 제작장비 지원하신 (주)유니플라텍 강석찬 대표에게도 감사드립니다.

References

- [1] Y. Li and H. Shimizu, “Fabrication of nanostructured polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends with improved optical and mechanical properties by high-shear processing”, *Polym. Eng. Sci.* 51 (2011) 1437.
- [2] T. Sako, S. Nobukawa and M. Yamaguchi, “Surface localization of poly(methyl methacrylate) in a miscible blend with polycarbonate”, *Polym. J.* 47 (2015) 576.
- [3] N. Moonprasith, J. Date, T. Sako, T. Kida, T. Hiraoka and M. Yamaguchi, “Segregation behavior of miscible PC/PMMA blends during injection molding”, *Materials* 15 (2022) 2994.
- [4] T. Bubmann, A. Seidel, H. Ruckdäschel and V. Altstädt, “Transparent PC/PMMA blends with enhanced mechanical properties via reactive compounding of functionalized polymers”, *Polymers* 14 (2022) 73.
- [5] D.G. Legrand and J.T. Bendler, “Handbook of polycarbonate science and technology”, Marcel Dekker (2000).
- [6] U. Ali, K.J.Bt.A. Karim and N.A. Buang, “A review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate) (PMMA)”, *Polym. Rev.* 55 (2015) 678.
- [7] S.T. Choi, G.T. Bae and J.H. Bae, “Protective film applied during thermoforming of glastic substrate and method of manufacturing protective film”, KR patent (2019) 10-2057457.
- [8] S.K. Cho and J.H. Lee, “Trends of gas barrier films via roll to roll process”, *Polym. Sci. Technol.* 27 (2016) 297.
- [9] R.R. Søndergaard, M. Hösel and F.C. Krebs, “Roll-to-roll fabrication of large area functional organic materials”, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 51 (2013) 16.
- [10] J.H. Park, K.H. Shin and C.W. Lee, “Roll-to-roll coating technology and its applications: A review”, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 17 (2016) 537.