(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0106872
(43) 공개일자 2021년08월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/448 (2006.01) *C23C 16/453* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/448 (2013.01)
C23C 16/4488 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0097375
(22) 출원일자 2020년08월04일
심사청구일자 2020년08월04일
(30) 우선권주장
1020200021570 2020년02월21일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
임성갑
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
김도홍
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이처영, 장제환

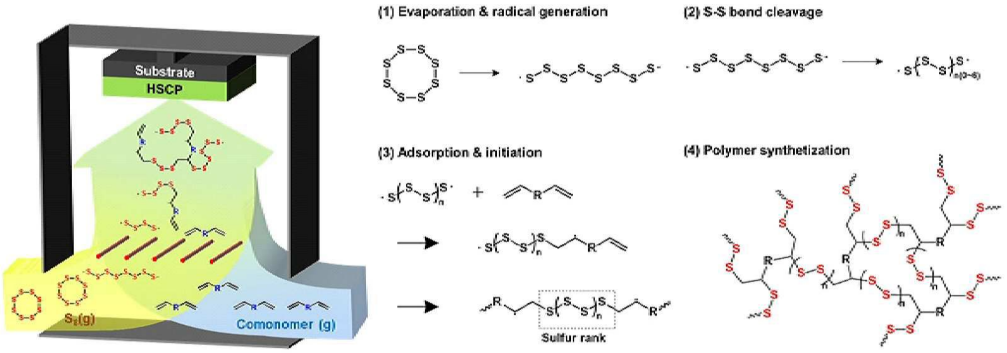
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **황을 개시제로서 사용한 화학기상증착(sCVD)을 이용한 고분자막, 그 제조방법 및 제조장치**

(57) 요 약

본 발명은 기상 상태의 황을 개시제로 사용하여 황과 단량체의 고분자 중합을 통해 고분자 막을 제조하는 황을 개시제로서 사용한 화학기상증착(sCVD)을 이용한 고분자 막의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 제조된 고분자 막은 다양한 단량체를 황과 공중합체로 중합이 가능하고, 황 함량이 높고 굴절률과 투명도가 우수한 고분자 막을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 16/453 (2013.01)

(72) 발명자
장원태
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
최건우
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711049898
과제번호	2017R1A2B3007806
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	(EZBARO)다기능성 초박막형 이온성 고분자 플랫폼 개발 및 소자 응용(2017)
기 여 율	1/3
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2017.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711081872
과제번호	2016R1A5A1009926
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	(EZBARO)웨어러블 플랫폼소재 기술센터(2019)
기 여 율	1/3
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711073414
과제번호	2017M3A6A5052509
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단 (포항공과대학교 산학협력단)
연구사업명	글로벌프론티어지원(R&D)
연구과제명	기상증착 고분자 기반 고성능 절연소재 개발(2018)
기 여 율	1/3
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2018.03.01 ~ 2018.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는 황을 개시제로 사용하는 화학기상증착(sCVD)를 이용한 고분자 막의 제조방법:

(a) sCVD 반응기에 기상 상태의 단량체와 고체 상태의 황을 유입시키는 단계;

(b) 고체 상태의 황을 가열·기화시켜 기상 상태의 황과 단량체를 혼합하는 단계; 및

(c) 기판을 가열하여 기판 상에 황과 단량체를 흡착·중합시켜 황 함유 고분자를 증착시키는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 황 함유 고분자는 폴리(설퍼-co-1,4-부탄디올 디비닐에테르)(poly(sulfur-co-1,4-butanediol divinyl ether, SBDDVE), 폴리(설퍼-co-디(에틸렌 글리콜)디비닐에테르)(poly(sulfur-co-di(ethylene glycol)divinyl ether, SDEGDVE), 폴리(설퍼-co-디비닐 벤젠)(poly(sulfur-co-divinyl benzene, SDVB), 폴리(설퍼-co-1,9-데카다이엔) (poly(sulfur-co-1,9-decadiene, SDDE), 폴리(설퍼-co-1,11-도데카다이엔) (poly(sulfur-co-1,11-dodecadiene, SDDDE), 폴리(설퍼-co-1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸사이클로트리실록산)(poly(sulfur-co-1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane, SV3D3), 폴리(설퍼-co-1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산)(poly(sulfur-co-1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane, SV4D4) 또는 폴리(설퍼-co-헥사비닐실록산(poly(sulfur-co-hexavinyldisiloxane, SHVDS)인 것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 90~140℃의 기판 온도 및 500~1500mTorr의 압력에서 5분~2시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계 후에 반응기 내부의 필라멘트를 330~380℃의 온도로 가열하는 단계를 추가로 포함하는 고분자 막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계에서 기판을 110~130 ℃의 온도로 가열하는 것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단량체는 부탄디올 디비닐 에테르(butanediol divinyl ether, BDDVE), 디(에틸렌 글리콜)디비닐 에테르(di(ethylene glycol)divinyl ether, DEGDVE), 디비닐벤젠(divinylbenzene, DVB), 1,9-데카다이엔 (1,9-decadiene, DDE), 1,11-도데카다이엔 (1,11-dodecadiene, DDDE),_1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐 사이클로트리실록산(1,3,5-trimethyl-1,3,5-trivinyl cyclotrisiloxane, V3D3), 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산(1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane, V4D4) 및 헥사베닐디실록산(hexavinyldisiloxane, HVDS)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는

고분자 막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 황 함유 고분자의 두께는 1nm~10㎛인 것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.

청구항 8

1.7 내지 1.9의 굴절률 및 가시광선 영역에서 90~99.9% 투명도를 가지며, 황의 함량이 60~80wt%이고, 황 결합 길이가 2.0~8.0이며, 폴리(설퍼-co-1,4-부탄디올 디비닐에테르(SBDDVE), 폴리(설퍼-co-디(에틸렌 글리콜)디비닐에테르)(SDEGDVE), 폴리(설퍼-co-디비닐 벤젠)(SDVB), 폴리(설퍼-co-1,9-데카다이엔) (poly(sulfur-co-1,9-decadiene, SDDE), 폴리(설퍼-co-1,11-도데카다이엔) (poly(sulfur-co-1,11-dodecadiene, SDDDE), 폴리(설퍼-co-1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸사이클로트리실록산)(SV3D3), 폴리(설퍼-co-1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산)(SV4D4) 및 폴리(설퍼-co-헥사비닐실록산(SHVDS)으로 구성된 군에서 선택된 1종의 황 공중합체가 1nm~10㎛의 두께로 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 황 함유 공중합체의 고분자막.

청구항 9

다음을 포함하는 황을 개시제로 사용하는 화학기상증착(sCVD)를 이용한 고분자 막의 제조장치(1):

(a) sCVD 반응기(10);

(b) sCVD 반응기(10) 하단에 설치되어 있으며 반응기(10) 내부 고체 황을 로딩할 수 있으며, 공정 시 가열되어 황을 증발시키는 황 로딩 소스셀(100);

(c) sCVD 반응기(10) 상단에 연결되어 있으며, 단량체를 기상으로 주입하기 위하여 가열한 다음, 500~1500mtorr 범위의 공정 압력을 가지도록 sCVD 반응기(10) 내부로 이동시키는 단량체 로딩부;

(d) 고온의 금속 합금선으로 구성되어 있어 상기 황 로딩 소스셀(100)로부터 증발된 기상 황의 결합길이를 짧게 만들어주고, 기화된 황이 기판(400)으로 이동하도록 하는 필라멘트(300); 및

(e) 그 윗면이 sCVD 반응기(10)의 하부를 향하도록 장착시킨 다음, 상기 (b)의 단량체 로딩부(200)로부터 sCVD 반응기(10) 내부로 이동한 단량체가 윗면에 흡착되고, 증발된 황과 고분자의 합성반응이 진행되는 기판(400).

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 (b)의 황 로딩 소스셀(100)의 주변에 온도 및 승온 속도를 조절하는 라인히터가 구비되어 있는 것을 특징으로 하는 황을 개시제로 사용하는 화학기상증착(sCVD)를 이용한 고분자 막의 제조장치(1).

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 (c)의 단량체 로딩부(200)와 상기 sCVD 반응기(10)와의 연결 라인 위쪽에 단량체의 유량을 조절하는 볼 밸브(ball valve)와 니들 밸브(needle valve)가 구비되어 있는 것을 특징으로 하는 황을 개시제로 사용하는 화학기상증착(sCVD)를 이용한 고분자 막의 제조장치(1).

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 sCVD 반응기(10) 내부에 단량체의 주입량을 설정하는 바라트론 센서((baratron sensor)가 구비되어 있는 것을 특징으로 하는 특징으로 하는 황을 개시제로 사용하는 화학기상증착(sCVD)를 이용한 고분자 막의 제조장치(1).

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 (e)의 기판(400)은 회전 가능한 것을 특징으로 하는 황을 개시제로 사용하는 화학기상증착(sCVD)를 이용한 고분자 막의 제조장치(1).

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 (d)의 필라멘트(300) 및 (e)의 기판(400)의 높이는 각각 조절이 가능한 것을 특징으로 하는 황을 개시제로 사용하는 화학기상증착(sCVD)를 이용한 고분자 막의 제조장치(1).

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 황을 개시제로서 사용한 화학기상증착(sCVD)을 이용한 고분자막, 그 제조방법 및 제조장치에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 기상 상태의 황을 개시제로 사용하여 황과 다양한 단량체가 잘 혼합되고, 고분자 중합을 통해 고분자를 증착시켜 굴절률과 투명도가 우수한 고분자 막을 제조하는 황을 개시제로서 사용한 화학기상증착(sCVD)을 이용한 고분자막, 그 제조방법 및 제조장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 황 원소는 원유 정제과정에서 전 세계적으로 약 600만톤 가량 발생하는 매우 풍부한 양을 가지고 있으며, 최근 우수한 광학적 특징과, 리튬-황 전지의 전극물질 등 우수한 물성을 바탕으로 새롭게 떠오르며 여러 분야의 활용 가능성을 나타내고 있다. 황의 풍부한 양과 우수한 물성에도 불구하고 크게 두 가지 문제로 실제 산업에 적용하는데 한계를 가지고 있다. 첫 번째는 가공성 문제이다. 황은 160°C 이상으로 가열하여 액상으로 녹였을 때 열가소성 물질이 되지만, 온도를 낮추어 식히면 다시 잘 부서지고 거친 특성을 보이고, 매우 낮은 용해성을 가져 가공 과정에서 어려움을 가진다. 두 번째는 안정성이다. 황은 8개의 황 원소가 고리 구조를 이루고 있는데, 이 구조는 매우 안정한 상태여서 가공 이후에도 다시 S_8 형태로 돌아가는 현상을 나타낸다. 이러한 문제를 해결하며, 황을 고 가치 물질로 환원하는 방안이 필요하다.

[0004] 근래 황 원소를 재활용하는 방안으로, 역가황 반응(inverse vulcanization)이라는 새로운 방법이 제시되었다. 160°C 이상으로 황을 가열하여 액상의 라디칼화시키고, 이를 액상의 단량체와 섞어줌으로써 높은 황 함량을 가진 망상구조의 황 기반의 플라스틱 물질을 얻은 것이다. 가교 상태의 고분자를 중합함으로써, 식은 후에도 황의 부서지는 성질이 아닌 안정적인 형태의 플라스틱을 개발하였다. 이를 통하여 광학 렌즈, Li-S 배터리, 중금속 흡착 등 여러 분야에서 활용 가능한 황 고분자 합성에 성공하였고, 이와 관련된 특허와 여러 저널에 개시되었다(미국공개특허 US20140199592호; Chung, Woo Jin, et al., Nature chemistry 5.6 (2013): 518-524; Griebel, Jared J., et al.; Advanced Materials 26.19 (2014): 3014-3018). 참고한 종래의 기술에서는 단량체로 DIB (diisopropenylbenzene)를 사용하였고, 70% 이상의 황 함량을 가지는 황 고분자를 합성하는데 성공하였다. 이를 이용하여 Li-S 배터리에 성능을 향상시켰으며, IR 영역대에서 높은 투명도와 굴절률을 가진 렌즈 제작에 활용하였다. 하지만 종래 연구의 가장 큰 문제로는 공정에서 액상의 황과 단량체가 섞여야만 가능하다 점과, 합성된 황 고분자 속의 황 결합 길이가 길어 장기 안정성이 좋지 않고, 가시광선 역역의 파장 흡광으로 인한 색이 노란색을 나타내어 다양한 어플리케이션에 적용하기에는 한계를 가지고 있어 개선이 필요하다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 기상상태의 황을 개시제로 이용한 화학기상증착 공정인 sCVD 공정을 이용하여 황과 단량체의 고분자 중합을 통해 고분자를 증착시켜 고분자 막을 제조할 경우, 황과 혼화성이 낮은 단량체와도 중합이 가능하며, 짧은 길이의 황 결합 길이를 가진 고분자를 합성하였다. 그 결과로 매우 높은 굴절률 및 투명도를 가지는 고분자를 제조할 수 있다는 것을 확인하고 본 발명을 완

성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 미반응된 황이 존재하지 않고 단량체와 황이 잘 혼합하며 짧은 황 결합 길이를 가져 매우 높은 굴절률 및 투명도를 가지는 고분자를 제조할 수 있는 황을 개시제로서 사용한 화학기상증착(sCVD)을 이용한 고분자 막의 제조방법, 상기 방법에 의해 제조된 고분자 막 및 이를 제조하는 장치를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) sCVD 반응기에 기상 상태의 단량체와 고체 상태의 황을 유입시키는 단계; (b) 고체 상태의 황을 가열·기화시켜 기상 상태의 황과 단량체를 혼합하는 단계; 및 (c) 기판을 가열하여 기판 상에 황과 단량체를 흡착·중합시켜 황 함유 고분자를 증착시키는 단계를 포함하는 황을 개시제로 사용하는 화학기상증착(sCVD)를 이용한 고분자 막의 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 1.7 내지 1.9의 굴절률 및 가시광선 영역에서 90~99.9% 투명도를 가지며, 황의 함량이 60~80wt%이고, 황 결합 길이가 2.0~8.0이며, 폴리(설퍼-co-1,4-부탄디올 디비닐에테르)(poly(sulfur-co-1,4-butanediol divinyl ether, SBDDVE), 폴리(설퍼-co-디(에틸렌 글리콜)디비닐에테르)(poly(sulfur-co-di(ethylene glycol)divinyl ether, SDEGDVE), 폴리(설퍼-co-디비닐 벤젠)(poly(sulfur-co-divinyl benzene, SDVB), 폴리(설퍼-co-1,9-데카다이엔)(poly(sulfur-co-1,9-decadiene, SDDE), 폴리(설퍼-co-1,11-도데카다이엔)(poly(sulfur-co-1,11-dodecadiene, SDDDE), 폴리(설퍼-co-1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸사이클로트리실록산)(poly(sulfur-co-1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane, SV3D3), 폴리(설퍼-co-1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산)(poly(sulfur-co-1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7- tetramethylcyclotetrasiloxane, SV4D4) 및 폴리(설퍼-co-헥사비닐실록산(poly(sulfur-co-hexavinyldisiloxane, SHVDS)으로 구성된 군에서 선택된 1종의 황 공중합체가 1nm~10㎛의 두께로 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 황 함유 공중합체의 고분자막을 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은 (a) sCVD 반응기(10); (b) sCVD 반응기(10) 하단에 설치되어 있으며 반응기(10) 내부 고체 황을 로딩할 수 있으며, 공정 시 가열되어 황을 증발시키는 황 로딩 소스셀(100); (c) sCVD 반응기(10) 상단에 연결되어 있으며, 유입된 단량체를 충분한 증기압을 가지기 위하여 가열한 다음, 기상의 단량체를 sCVD 반응기(10) 내부로 이동시키는 단량체 로딩부(200); (d) 고온의 금속 합금선으로 구성되어 있어 상기 황 로딩 소스셀(100)로부터 증발된 기상 황의 결합길이를 짧게 만들어주고, 기화된 황이 기판(400)으로 이동하도록 하는 필라멘트(300); 및 (e) 그 윗면이 sCVD 반응기(10)의 하부를 향하도록 장착시킨 다음, 상기 (b)의 단량체 로딩부(200)로부터 sCVD 반응기(10) 내부로 이동한 단량체가 윗면에 흡착되고, 증발된 황과 고분자의 합성반응이 진행되는 기판(400)을 포함하는 황을 개시제로 사용하는 화학기상증착(sCVD)를 이용한 고분자 막의 제조장치(1)을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 sCVD를 이용한 고분자 막의 제조방법은 기존의 액상 상태에서의 역가황 반응과는 달리, 단량체와 황 라디칼이 기상에서 혼합되기 때문에, 상 분리가 일어날 위험이 없으며, 다양한 단량체를 황과 공중합체로 중합이 가능하고, 2가지 종류 이상의 단량체를 함께 흘려줌으로써, 다양한 고분자 합성이 가능하다. 더 나아가 황을 단순히 개시제로서의 역할뿐만 아니라, 고분자 중합에서의 공중합체 단위체로 사용함으로써, 가교결합이 가능한 단량체와 함께 증착할 시 높은 황 함유량의 고분자를 생산 가능하다.

[0015] 또한, 황과 단량체를 기상으로 진공 챔버에 주입함으로써 다양한 단량체를 이용하여 황 함량이 높은 고분자를 증착할 수 있으며, 투명한 황 고분자를 합성할 수 있다. 이는 기존의 배터리, 렌즈, 절연막 등 다양한 분야에 새롭게 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 sCVD 공정 모식도를 개괄적으로 도시한 도면이다.

도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따른 나일론 메쉬 위에 SBDDVE를 증착한 SEM & EDS 단면 이미지(a)와 AFM 이미지(b)를 도시한 도면이다.

도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 sCVD에서 사용한 단량체 목록이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 sCVD로 합성한 황 공중합체의 FT-IR, XPS 분석 결과를 도시한 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 sCVD로 합성한 황 공중합체의 XPS 분석 결과를 통한 고분자 내 황 결합 길이를 보여주는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 sCVD로 합성한 황 공중합체의 XRD, DSC, TGA 분석 결과를 도시한 도면이다.

도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 sCVD로 합성한 황 공중합체의 굴절률과 흡광 계수(왼쪽), 투명도(중간), 두께 vs 평균 굴절률(400nm~700nm의 굴절률 평균 값) 그래프(오른쪽)이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 황을 개시제로 사용하는 화학기상증착(sCVD)를 이용한 고분자 막의 제조장치(1)의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0020] 본 발명에서는 기상상태의 황을 개시제로 이용한 화학기상증착 공정인 sCVD 공정을 통하여 사용하여 황과 단량체의 고분자 중합을 통해 고분자를 증착시켜 고분자 막을 제조할 경우, 혼화성이 낮은 단량체와도 중합이 가능하며, 짧은 길이의 황 결합을 가져 매우 높은 굴절률 및 투명도를 가지는 고분자를 제조할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0022] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) sCVD 반응기에 기상 상태의 단량체와 고체 상태의 황을 유입시키는 단계; (b) 고체 상태의 황을 가열·기화시켜 기상 상태의 황과 단량체를 혼합하는 단계; 및 (c) 기판을 가열하여 기판 상에 황과 단량체를 흡착·중합시켜 황 함유 고분자를 증착시키는 단계를 포함하는 황을 개시제로 사용하는 화학기상증착(sCVD)를 이용한 고분자 막의 제조방법에 관한 것이다.

[0023] 또한, 본 발명의 다른 관점에서 1.7 내지 1.9의 굴절률 및 가시광선 영역에서 90% 이상의 투명도를 가지며, 황의 함량이 60~80wt%이고, 황 결합 길이가 2.0~8.0이며, 폴리(설퍼-co-1,4-부탄디올 디비닐에테르)(poly(sulfur-co-1,4-butanediol divinyl ether, SBDDVE), 폴리(설퍼-co-디(에틸렌 글리콜)디비닐에테르)(poly(sulfur-co-di(ethylene glycol)divinyl ether, SDEGDVE), 폴리(설퍼-co-디비닐 벤젠)(poly(sulfur-co-divinyl benzene, SDVB), 폴리(설퍼-co-1,9-데카다이엔)(poly(sulfur-co-1,9-decadiene, SDDE), 폴리(설퍼-co-1,11-도데카다이엔)(poly(sulfur-co-1,11-dodecadiene, SDDDE), 폴리(설퍼-co-1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸사이클로트리실록산)(poly(sulfur-co-1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane, SV3D3), 폴리(설퍼-co-1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산)(poly(sulfur-co-1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7- tetramethylcyclotetrasiloxane, SV4D4) 및 폴리(설퍼-co-헥사비닐실록산(poly(sulfur-co-hexavinyldisiloxane, SHVDS)으로 구성된 군에서 선택된 1종의 황 공중합체가 10nm~2㎛의 두께로 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 황 함유 공중합체의 고분자막에 관한 것이다.

[0025] 본 발명에서는 기상 상태의 황과 단량체를 함께 챔버에 혼합시켜줌으로써, 개시제 없이도 기상에서의 고분자 증착에 성공하였다. 기존 액상공정과 달리, 진공 상태에서의 황을 기상으로 단량체와 혼합하는 기상공정이기에,

액상 황과 섞이지 않는 다양한 단량체를 고분자로 중합 가능하며, 얇은 고분자 필름을 증착할 때 다양한 기판에 손상 없이 적용 가능하다. 또한 매우 얇은 박막을 제조할 수 있으며, 액상공정에서는 불가능한 복잡한 구조에 증착이 가능하다.

[0027] 본 발명에서는 황을 가공하여 다양한 고분자 물질을 합성하기 위해, 기상 상태의 황을 사용하여 고분자중합을 일으키는 것을 특징으로 한다. 도 1은 황을 게시제로 이용한 화학기상증착(sCVD) 공정의 전반적인 모식도와 반응 공정(scheme)을 나타낸다. 실온에서 링(ring) 상태로 존재하는 황을 가열하여 기화시키고, 개환(ring opening)을 일으켜 라디칼 상태의 선형(linear) 황으로 변화시킴으로써, 고분자 중합을 개시하는 개시제로서 사용한다. 기존의 액상 상태에서의 역가황(inverse vulcanization) 반응과는 달리, 단량체와 황 라디칼이 기상에서 혼합되기 때문에, 상 분리가 일어날 위험이 없다는 것이 큰 장점이다. 따라서 다양한 단량체를 황과 공중합체로 중합이 가능하고, 2가지 종류 이상의 단량체를 함께 흘려줌으로써, 다양한 고분자 합성이 가능하다. 더 나아가 황을 단순히 개시제로서의 역할이 아닌, 고분자 중합에서의 공중합체 단위체로 사용함으로써, 가교결합이 가능한 단량체와 함께 증착할 시 높은 황 함유량의 고분자를 생산 가능하다.

[0029] 도 2a에 나타낸 바와 같이, 나노 사이즈(nano size)의 패턴에도 등각의(conformal) 필름이 형성되며, AFM 분석을 통해 매우 평탄한 필름이 합성된 것을 확인하였다. 이는 개시제를 이용한 화학기상증착(iCVD), 원자층증착(ALD) 등 기상증착을 이용한 다른 방식들이 다양한 구조의 3D 기판에 균일한 박막이 증착 가능한 것과 같이, sCVD 역시 기상증착의 장점을 살릴 수 있음을 의미한다.

[0030] 도 2b는 본 발명에서 합성에 성공한 단량체를 계열별로 정리한 것이다. 부탄디올 디비닐 에테르(butanediol divinyl ether, BDDVE), 디(에틸렌 글리콜)디비닐 에테르(di(ethylene glycol)divinyl ether, DEGDVE), 디비닐벤젠(divinylbenzene, DVB), 1,9-데카다이엔 (1,9-decadiene, DDE), 1,11-도데카다이엔 (1,11-dodecadiene, DDDE), 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐 사이클로트리실록산(1,3,5-trimethyl-1,3,5-trivinyl cyclotrisiloxane, V3D3), 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산(1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane, V4D4) 또는 헥사베닐디실록산(hexavinyldisiloxane, HVDS)를 이용하여 성공적인 다양한 황 공중합체를 합성하였으며, 얇은 박막 형태의 고분자를 증착하는데 성공하였다. 합성된 고분자 명은 다음과 같이 명명하였다: 폴리(설퍼-co-1,4-부탄디올 디비닐에테르)(poly(sulfur-co-1,4-butanediol divinyl ether, SBDDVE), 폴리(설퍼-co-디(에틸렌 글리콜)디비닐에테르)(poly(sulfur-co-di(ethylene glycol)divinyl ether, SDEGDVE), 폴리(설퍼-co-디비닐 벤젠)(poly(sulfur-co-divinyl benzene, SDVB), 폴리(설퍼-co-1,9-데카다이엔) (poly(sulfur-co-1,9-decadiene, SDDE), 폴리(설퍼-co-1,11-도데카다이엔) (poly(sulfur-co-1,11-dodecadiene, SDDDE), 폴리(설퍼-co-1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸사이클로트리실록산)(poly(sulfur-co-1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane, SV3D3), 폴리(설퍼-co-1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산)(poly(sulfur-co-1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane, SV4D4) 및 폴리(설퍼-co-헥사비닐실록산(poly(sulfur-co-hexavinyldisiloxane, SHVDS). 특히 사용된 단량체는 비닐(vinyl) 기가 2개 이상으로 황과 결합시 망상구조의 가교결합이 가능한 가교 고분자이다.

[0031] 고분자 증착을 위해서, 단량체를 가열하여 기상상태로 진공 상태의 챔버 내에 유입시키고, 동시에 고체 상태의 황을 챔버 내부에서 가열하여 기화시킴으로써 황과 단량체 두 종류의 기체를 기상에서 혼합한다. 챔버 내부에 필라멘트를 뜨겁게 가열시켜, 기화된 황이 라디칼을 더 잘 생성할 수 있도록 하고, 타겟 기판을 다른 부분보다 비교적 낮은 110~130 ℃ 정도로 가열시킴으로써, 황과 단량체를 흡착하여 고분자 중합이 일어나게 한다.

[0033] 본 발명에 있어서, 상기 고분자는 폴리(설퍼-co-1,4-부탄디올 디비닐에테르)(poly(sulfur-co-1,4-butanediol divinyl ether, SBDDVE), 폴리(설퍼-co-디(에틸렌 글리콜)디비닐에테르)(poly(sulfur-co-di(ethylene glycol)divinyl ether, SDEGDVE), 폴리(설퍼-co-디비닐 벤젠)(poly(sulfur-co-divinyl benzene, SDVB), 폴리(설퍼-co-1,9-데카다이엔) (poly(sulfur-co-1,9-decadiene, SDDE), 폴리(설퍼-co-1,11-도데카다이엔)(poly(sulfur-co-1,11-dodecadiene, SDDDE), 폴리(설퍼-co-1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸사이클로트리실록산)(poly(sulfur-co-1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane, SV3D3), 폴리(설퍼-co-1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산)(poly(sulfur-co-1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-

tetramethylcyclotetrasiloxane, SV4D4) 또는 폴리(설퍼-co-헥사비닐실록산(poly(sulfur-co-hexavinyldisiloxane, SHVDS)일 수 있다.

[0034] 상기 공정은 기판온도를 90~140℃, 바람직하게는 110~130℃의 온도 및 500~1500mTorr의 압력에서 5분~2시간 동안 수행될 수 있다. 이때, 온도가 90℃미만인 경우 흐릿(foggy)하게 증착될 수 있고 140℃를 초과할 경우 반응물이 흡착되지 않아 필름이 형성되지 않는 문제가 있으며, 상기 반응기내 챔버의 압력이 500mTorr 미만이거나 1500mTorr를 초과할 경우 증착이 이루어지지 않거나 증착된 필름이 지저분하게 되는 문제가 있다. 그리고. 황의 양은 증착 두께와 비례하며, 반응조건에 따라 필름에서 재결정이 일어나는 문제점이 있다.

[0036] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계 후에 반응기 내부의 필라멘트를 330~380℃의 온도로 가열하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 또한, 상기 (c) 단계에서 기판을 110~130℃의 온도로 가열할 수 있다.

[0038] 본 발명에 있어서, 상기 단량체는 비닐기를 가진 단량체로서, 부탄디올 디비닐 에테르(butanediol divinyl ether, BDDVE), 디(에틸렌 글리콜)디비닐 에테르(di(ethylene glycol)divinyl ether, DEGDVE), 디비닐벤젠(divinylbenzene, DVB), 1,9-데카다이엔 (1,9-decadiene, DDE), 1,11-도데카다이엔 (1,11-dodecadiene, DDDE), 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐 사이클로트리실록산(1,3,5-trimethyl-1,3,5-trivinyl cyclotrisiloxane, V3D3), 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산(1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane, V4D4) 및 헥사베닐디실록산(hexavinyldisiloxane, HVDS)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 상기 (a) 단계에서 상기 (a) 단계에서 유입한 황의 양에 비례하여 두께와 굴절률이 증가한다.

[0040] 상기 고분자의 두께는 10nm~2㎛안에서 조절이 가능하다.

[0041] 상기 기판은 실리콘 웨이퍼(silicon wafer), 유리(glass), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리디메틸 실록산(polydimethyl siloxane, PDMS), 폴리이미드(polyimide, PI), 라텍스(latex), 다공성 스테인레스 스틸 메쉬(porous stainless steel mesh), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES), 폴리설폰(polysulfone, PSF) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidenedifluoride), PVDF)로 구성된 군에서 선택되는 1종일 수 있다.

[0042] 도 3은 sCVD로 합성한 황 공중합체의 FT-IR과 XPS 분석 결과를 보여준다. FT-IR에서는 단량체와, iCVD로 증착한 고분자, sCVD로 증착한 고분자의 흡수 피크(peak)을 비교하였다. 단, BDDVE, DEGDVE, DDE, DDDE의 경우 호모중합(homo-polymerization)이 되지 않는 물질이므로, iCVD로 증착할 수 없어 제외하였다. 단량체와, iCVD로 증착한 고분자, sCVD로 증착한 고분자 모두 각 단량체의 작용기 부분이 잘 관측되었고, sCVD로 증착한 고분자에서만 480 cm^{-1} 부근에서 S-S 스트레칭 피크(stretching peak)와, 1080 cm^{-1}에서 C-S 스트레칭 피크가 관측되었다. 이는 sCVD 공정을 통하여 모든 단량체들이 황과의 반응이 성공적으로 이루어졌음을 의미한다. XPS 분석을 통해서 sCVD로 합성한 SBDDVE 고분자의 구성 원소 정량 분석과, 각각 원소의 고해상도 측정을 통해 결합 상태를 확인하였다. C 1s 피크, O 1s 피크에서 C-C-O, C-C-C, C-C-S, O-C-S 피크를 확인하였고, 이는 BDDVE의 단량체가 손상없이 고분자가 합성된 것을 의미한다. S 2p 피크의 고해상도 측정을 통하여 S-S 결합과 S-C 결합이 공존하고 있는 것을 확인하였다. FT-IR과 XPS 결과를 통해, 만들어진 고분자 박막의 성분이 모노머의 변성 또는 열에 의한 자가 증착이 아니라, 황과 단량체의 화학적 결합을 통해 만들어진 물질임을 확인할 수 있다.

[0043] 본 발명에 있어서, 황 결합 길이(sulfur rank)란 황 결합 자체의 길이를 의미하는 것이 아니라, 고분자 내 단량체와 단량체를 연결하는 결합에서 황이 몇 개 결합되어 있는지를 의미하는 것으로(단위 없음), 바람직하게는 2.0~8.0, 더욱 바람직하게는 3.0~7.5의 범위이다.

[0044] 도 4는 XPS 분석 결과와 S2p 고해상도 그래프를 통해 계산한 sCVD로 중합한 고분자 내 황 결합 길이를 나타내고 있다. S2p 고해상도 그래프를 디콘볼루션(deconvolution) 하였을 때, 고분자 C-S/S-S 비율을 얻을 수 있었고, 이를 통하여 고분자 내 황 결합 길이를 계산할 수 있다. (From S2p) 또한 하나의 비닐기가 2개의 C-S 결합을 형성하며, 중합 후 단량체에 남은 비닐기가 없다고 가정하였을 때, 원소 비율을 통하여 고분자 내의 평균 황 결합 길이를 계산할 수 있다(From survey). 디콘볼루션(deconvulution)을 통해 계산한 황 결합 길이와, 원소 비율을 통해 계산한 황 결합 길이의 차이가 거의 없는 것을 알 수 있으며, 이는 앞서 가정한 합성된 고분자 안에 미반

응 바이닐기가 거의 남아있지 않으며, 형성된 황 결합 길이가 짧고, 높은 가교도를 나타내는 것을 의미한다. 이를 통하여 본 발명에서 개발한 sCVD 공정을 통하여 역가황 반응에서 문제되었던, 긴 결합 길이로 인한 낮은 장기 안정성, 색이 나타나는 문제를 해결할 수 있음을 보여준다.

[0046] 도 5는 sCVD로 합성한 황 공중합체의 XRD, TGA, AFM, DSC 분석 결과. XRD 분석에서는 황의 경우 결정성을 가지고 있어, 특정 각도에서 결정성 피크를 나타내는 반면에, sCVD로 합성한 SBDDVE의 경우 모든 각도에서 결정성이 없고, 비정질(amorphous) 성질을 나타낸다. DSC 결과에서는 황의 경우 110 ℃에서 130 ℃ 부근에서 녹는점을 가지고 있어, 열을 흡수하는 피크가 나타나지만, sCVD로 합성한 SBDDVE의 경우 해당 피크가 나타나지 않는 것을 확인하였다. 또한 Tg 값도 -30 ℃ 부근에서 가지는 황에 비해 매우 높은 값을 나타낸다. TGA 결과에서는 황의 경우 300 ℃ 및 400 ℃에서 모두 분해(decompose)되어 질량%가 0%까지 도달하지만, SBDDVE의 경우는 500 ℃ 이상에서도 질량 %가 남아 있는 것을 볼 수 있다. 이는 S-S 결합은 모두 분해되지만 C-C/C-S 결합이 남아 있다는 것을 의미한다. 이 세 가지 분석 결과는 sCVD로 합성한 황 고분자는 미반응 된 황이 존재하지 않으며, 반응물이 단량체와 결합을 잘 이루고 있다는 것을 의미한다.

[0047] 본 발명에 있어서, sCVD로 합성한 고분자의 광학적 특성을 분석한 결과로부터 sCVD로 합성한 고분자는 고분자 물질로서 매우 높은 굴절률을 가지고 있으며, 가시광선 영역에서 흡광이 거의 없음을 알 수 있다. 실제로 1 ㎛ 이상의 두께에서도 투명도를 측정하였을 때, 90% 이상의 투명도를 나타내는 것을 확인하였다. 이는 기존의 역경화로 합성된 황 고분자와는 다른 특징이며, 기상에서 균질(homogenous)하게 혼합되어 나타나는 특징으로 예상된다. 투명도는 90% 이상, 바람직하게는 90~99.9%의 투명도를 가질 수 있다.

[0048] 또한 sCVD 공정을 통하여 굴절률과 두께를 조절할 수 있다. 굴절률의 경우는 1.7 초반에서 1.9 초반 정도로 고분자 물질로서는 매우 높은 값을 가지는데, 현재까지 투명하면서 해당 범위의 굴절률을 가지는 고분자 물질은 없다.

[0049] 본 발명에서는 황과 단량체를 기상으로 진공 챔버에 주입하여 황 함량이 높은 고분자를 증착할 수 있다. 이러한 기술은 기존의 배터리, 렌즈, 절연막 등 다양한 분야에 새롭게 적용할 수 있을 것으로 전망된다.

[0051] 본 발명에서는 황 고분자를 합성하기 위하여 도 7과 같이 설계한 결과, 황을 개시제로 사용하는 화학기상증착 장비로 제조한 결과, 우수한 물성의 황 고분자의 합성이 가능한 것을 확인하였다.

[0052] 따라서, 본 발명의 또 다른 관점에서 (a) sCVD 반응기(10); (b) sCVD 반응기(10) 하단에 설치되어 있으며 반응기(10) 내부 고체 황을 로딩할 수 있으며, 공정 시 가열되어 황을 증발시키는 황 로딩 소스셀(100); (c) sCVD 반응기(10) 상단에 연결되어 있으며, 유입된 단량체를 충분한 증기압을 가지기 위하여 가열한 다음, 기상의 단량체를 sCVD 반응기(10) 내부로 이동시키는 단량체 로딩부(200); (d) 고온의 금속 합금선으로 구성되어 있어 상기 황 로딩 소스셀(100)로부터 증발된 기상 황의 결합길이를 짧게 만들어주고, 기화된 황이 기판(400)으로 이동하도록 하는 필라멘트(300); 및 (e) 그 윗면이 sCVD 반응기(10)의 하부를 향하도록 장착시킨 다음, 상기 (b)의 단량체 로딩부(200)로부터 sCVD 반응기(10) 내부로 이동한 단량체가 윗면에 흡착되고, 증발된 황과 고분자의 합성반응이 진행되는 기판(400)을 포함하는 황을 개시제로 사용하는 화학기상증착(sCVD)를 이용한 고분자 막의 제조장치(1)에 관한 것이다.

[0054] 상기 황 고분자를 합성하기 위한 황을 개시제로 사용하는 화학기상증착 장비는 도 7에 도시되어 있다. 본 발명에 의한 장치는 크게 4가지 부분으로 구성되어 있다.

[0056] <u>(A) 황 로딩 소스셀(100)</u>

[0057] 본 구성은 황을 로딩하는 소스셀(source cell) 부분이다. 본 발명에 의한 시스템에서는 원소 황을 ~3g까지 로딩할 수 있으며, 높은 온도를 견디기 위해 세라믹 소재로 구성되어 있다. 소스셀 주변에는 라인 히터(line heater)가 있으며, 이 히터는 소스셀의 온도를 조절할 수 있다. 사용되는 히터는 승온 속도 또한 설정할 수 있으며, 최대 350℃ 정도 온도를 올릴 수 있다. 승온 속도와 온도는 황의 증발 속도와 증발량에 영향을 주고, 적절한 승온 속도와 온도에서 황이 기판에 균일하게 전달되고, 우수한 물성의 황 고분자의 합성이 일어난다.

[0059] (B) 단량체 로딩부(200)

[0060] 황과 반응할 단량체를 로딩하는 부분이다. 단량체는 SUS로 구성된 작은 통에 최대 30ml정도까지 담아 반응기에서 나온 라인에 채결하여 사용한다. 황보다 증기압이 낮은 단량체를 사용하며, 기상으로 반응기에 주입하기 위해 히터를 사용하여 충분히 가열해준다. 가열 온도는 사용 단량체마다 다르며 20~120℃ 정도 범위를 가지고 가열해준다. 상기 sCVD 반응기(10)와의 연결 라인 위쪽에는 볼 밸브(ball valve)와 니들 밸브(needle valve)가 구비되어 있다.

[0061] 반응기와 단량체 채결 부위를 연결해주는 라인에 기화된 단량체의 흡착을 막기 위해, 채결된 부분에서 반응기까지 연결되는 라인 또한 히터를 사용하여 80-110℃ 정도 범위를 가지고 가열해준다. sCVD 반응기(10) 내부에 바라트론 센서(baratron sensor)가 구비되어 있어 해당 센서가 측정하는 압력으로 단량체의 주입량을 설정한다.

[0063] (C) 필라멘트(300)

[0064] 필라멘트는 기화된 황이 지나는 부분으로, Cr/Ni 선을 사용하여 구성하였다. 필라멘트의 온도는 400℃까지 가열이 가능하다. 필라멘트는 상기 황 로딩 소스셀(100)로부터 증발된 기상 황의 결합길이를 짧게 만들어준다. 또한 본 장비에서 필라멘트의 높이(황 소스셀과, 기판까지의 거리)를 유동적으로 조절할 수 있으며, 적절한 위치에서 우수한 물성의 황고분자의 합성이 일어난다.

[0066] (D) 기판(400)

[0067] 일반적으로 10*10에 SUS 기판을 사용하고 있고, 본 장비에서 탈, 부착이 가능하다. 목표 물질을 기판에 고정한 후 아래 쪽을 향하게 기판을 장착하는 방식으로 장비가 구성되어 있다. 장착된 기판의 위치 또한 필라멘트와 동일하게 유동적으로 조절이 가능하며, 회전이 가능하게 설계되어 있다. 기판 회전을 통해 아래 소스셀에서 증발된 황이 균일하게 증착될 수 있으며, 이를 통하여 우수한 물성의 황 고분자를 합성할 수 있다.

[0069] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0071] [실시예]

[0072] 제조예 1: sCVD를 통한 폴리(설퍼-co-1,4-부탄디올 디비닐에테르)(poly(sulfur-co-1,4-butanediol divinyl ether, SBDDVE)의 제조

[0073] 단량체인 부탄디올 디비닐 에테르(BDDVE) 10ml를 60℃로 가열하여 기상상태로 진공 상태의 챔버 내에 유입시키고, 동시에 고체 상태의 황 0.01g~1.5g를 챔버 내부에서 180℃로 가열하여 기화시킴으로써 황과 단량체 두 종류의 기체를 기상에서 혼합하였다. 챔버 내부에 필라멘트를 뜨겁게(350℃) 가열시켜, 기화된 황이 라디칼을 더 잘 생성할 수 있도록 하였고, 타겟 기판을 110~130 ℃ 정도로 가열시켜 황과 단량체를 중합시켜 SBDDVE가 증착된 고분자 막을 제조하였다. 챔버의 내부 압력을 500-1500mTorr로 유지하였다.

[0075] 제조예 2: 폴리(설퍼-co-디(에틸렌 글리콜)디비닐에테르)(poly(sulfur-co-di(ethylene glycol)divinyl ether, SDEGDVE)의 제조

[0076] 제조예 1에서 단량체로 디(에틸렌 글리콜)디비닐 에테르(DEGDVE)를 사용하여 SDEGDVE가 증착된 고분자 막을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하였다.

[0078] 제조예 3: 폴리(설퍼-co-디비닐 벤젠)(poly(sulfur-co-divinyl benzene, SDVB)의 제조

[0079] 제조예 1에서 단량체로 디비닐벤젠(DVB)을 사용하여 SDVB가 증착된 고분자 막을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하였다.

[0082] 제조예 4: 폴리(설퍼-co-1,9-데카다이엔) (poly(sulfur-co-1,9-decadiene, SDDE)의 제조

[0083] 제조예 1에서 단량체로 1,9-데카다이엔(DDE)을 사용하여 SDVB가 증착된 고분자 막을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하였다

[0085] 제조예 5: 폴리(설퍼-co-1,11-도데카다이엔) (poly(sulfur-co-1,11-dodecadiene, SDDDE)의 제조

[0086] 제조예 1에서 단량체로 1,11-도데카다이엔 (DDDE)을 사용하여 SDVB가 증착된 고분자 막을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하였다

[0088] 제조예 6: 폴리(설퍼-co-1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸사이클로트리실록산)(poly(sulfur-co-1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane, SV3D3)의 제조

[0089] 제조예 1에서 단량체로 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐 사이클로트리실록산(V3D3)을 사용하여 SV3D3가 증착된 고분자 막을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하였다.

[0091] 제조예 7: 폴리(설퍼-co-1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산)(poly(sulfur-co-1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7- tetramethylcyclotetrasiloxane, SV4D4)의 제조

[0092] 제조예 1에서 단량체로 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산(V4D4)을 사용하여 SV4D4가 증착된 고분자 막을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하였다.

[0094] 제조예 8: 폴리(설퍼-co-헥사비닐실록산(poly(sulfur-co-hexavinyldisiloxane, SHVDS)의 제조

[0095] 제조예 1에서 단량체로 헥사베닐디실록산(HVDS)을 사용하여 SHVDS가 증착된 고분자 막을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하였다.

[0097] 비교예 1: iCVD를 통한 폴리(디비닐 벤젠)(poly(divinyl benzene, pDVB))의 제조

[0098] 단량체 디비닐 벤젠(divinyl benzene, DVB, 99%, Aldrich, USA) 개시제 tert-부틸퍼옥사이드(tert-butyl peroxide(TBPO), 98%, Aldrich, USA)를 이용하여 중합을 실시하였다. 단량체 및 개시제를 정제하지 않고 사용하였다. 증기화된 단량체및 개시제를 iCVD 반응기(Daeki Hi-Tech Co., Ltd)에 주입하였다. 증기 플로우를 얻기 위하여, TBPO는 상온에서 유지하고 DVB를 40도로 가열하였다.

[0099] DVB 및 TBPO의 투입속도를 각각 1.679 및 0.613sccm으로 설정하였고, 반응기 압력과 기판 온도를 250mtorr 및 38℃로 유지하였다. 필라멘트 온도를 140℃로 설정하였다

[0101] 비교예 2: iCVD를 통한 폴리(1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸사이클로실록산)(poly(1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane), pV3D3)의 제조

[0102] 폴리(1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸사이클로실록산)(poly(1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane, pV3D3)) 중합체를 제조하기 위하여 iCVD 반응기 내에 V3D3 및 TBPO의 증기 플로우를 얻기 위하여, TBPO는 상온에서 유지하고 V3D3를 40℃로 가열하였고, 투입속도를 각각 4.12 및 1.61sccm으로 설정하였다. 응기 압력과 기판 온도를 300mtorr 및 40℃로 유지하였다. 필라멘트 온도를 140℃로 설정하였다.

[0104] 비교예 3: iCVD를 통한 폴리(1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산)(poly(1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7- tetramethylcyclotetrasiloxane), pV4D4)의 제조

[0105] 폴리(1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산)(poly(1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane)) 중합체를 제조하기 위하여 iCVD 반응기 내에 V4D4 및 TBPO의 증기 플로우를 얻기 위하여, TBPO는 상온에서 유지하고 V4D4를 70℃로 가열하였고, 투입속도를 각각 0.93및 0.67sccm으로 설정하였다. 응기 압력과 기판 온도를 145mtorr 및 40℃로 유지하였다. 필라멘트 온도를 140℃로 설정하였다.

[0107] 비교예 4: iCVD를 통한 폴리(헥사비닐실록산(poly(hexavinyldisiloxane), pHVDS)의 제조

[0108] 폴리(헥사비닐실록산(poly(hexavinyldisiloxane), pHVDS) 중합체를 제조하기 위하여 iCVD 반응기 내에 HVDS 및 TBPO의 증기 플로우를 얻기 위하여, TBPO는 상온에서 유지하고 HVDS를 40℃로 가열하였고, 투입속도를 각각 0.99및 0.74sccm으로 설정하였다. 응기 압력과 기판 온도를 200mtorr 및 30℃로 유지하였다. 필라멘트 온도를 140℃로 설정하였다.

[0110] 실시예 1: sCVD와 iCVD를 이용하여 제조된 고분자의 분석

[0111] 도 2는 sCVD로 합성한 필름의 AFM 분석 결과이다. 상 이미지에서 상 분리가 일어나지 않고 필름이 잘 합성된 것을 보여주며. 높이 이미지에서 0.365 nm라는 낮은 표면 거칠기를 가져 매우 평평한 필름이 형성된 것을 알 수 있다. 도 3은 sCVD로 합성한 황 공중합체의 FT-IR과 XPS 분석 결과이다. FT-IR에서는 단량체와, iCVD로 증착한 고분자, sCVD로 증착한 고분자의 흡수 피크(peak)을 비교하였다. 단, BDDVE와 DEGDVE, DDE, DDDE의 경우 호모중합(homo-polymerization)이 되지 않는 물질이므로, iCVD로 증착할 수 없어 제외하였다. 단량체와, iCVD로 증착한 고분자, sCVD로 증착한 고분자 모두 각 단량체의 작용기 부분이 잘 관측되었고, sCVD로 증착한 고분자에서만 480 cm^{-1} 부근에서 S-S 스트레칭 피크(stretching peak)와, 1080 cm^{-1}에서 C-S 스트레칭 피크가 관측되었다. 이는 sCVD 공정을 통하여 모든 단량체들이 황과의 반응이 성공적으로 이루어졌음을 의미한다. XPS 분석을 통해서 sCVD로 합성한 SBDDVE 고분자의 구성 원소 정량 분석과, 각각 원소의 고해상도 측정을 통해 결합 상태를 확인하였다. C 1s 피크, O 1s 피크에서 C-C-O, C-C-C, C-C-S, O-C-S 피크를 확인하였고, 이는 BDDVE의 단량체가 손상 없이 고분자가 합성된 것을 의미한다. S 2p 피크의 고해상도 측정을 통하여 S-S 결합과 S-C 결합이 공존하고 있는 것을 확인하였다. FT-IR과 XPS 결과를 통해, 만들어진 고분자 박막의 성분이 모노머의 변성 또는 열에 의한 자가 증착이 아니라, 황과 단량체의 화학적 결합을 통해 만들어진 물질임을 확인할 수 있다.

[0113] 실시예 2: sCVD를 이용하여 제조된 고분자의 황 결합 길이 분석

[0114] 도 4는 XPS 분석 결과와 S2p 고해상도 그래프를 통해 계산한 sCVD로 중합한 고분자 내 황 결합 길이를 나타내고 있다. S2p 고해상도 그래프를 디콘볼루션(deconvolution) 하였을 때, 고분자 C-S/S-S 비율을 얻을 수 있었고, 이를 통하여 고분자 내 황 결합 길이를 계산할 수 있다(From S2p) 또한 하나의 비닐기가 2개의 C-S 결합을 형성하며, 중합 후 단량체에 남은 비닐기가 없다고 가정하였을 때, 원소 비율을 통하여 고분자 내의 평균 황 결합 길이를 계산할 수 있다(From survey). 디콘볼루션(deconvulution)을 통해 계산한 황 결합 길이와, 원소 비율을 통해 계산한 황 결합 길이의 차이가 거의 없는 것을 알 수 있으며, 이는 앞서 가정한 합성된 고분자 안에 미반응 바이닐기가 거의 남아있지 않으며, 형성된 황 결합 길이가 짧고, 높은 가교도를 나타내는 것을 의미한다. 이를 통하여 본 발명에서 개발한 sCVD 공정을 통하여 역가황 반응에서 문제되었던, 긴 결합 길이로 인한 낮은 장기 안정성, 색이 나타나는 문제를 해결할 수 있음을 보여준다.

[0116] 실시예 3: sCVD를 이용하여 제조된 고분자의 결정성 분석

[0117] 도 5는 sCVD로 합성한 황 공중합체의 XRD, TGA, DSC 분석 결과. XRD 분석에서는 황의 경우 결정성을 가지고 있어, 특정 각도에서 결정성 피크를 나타내는 반면에, sCVD로 합성한 SBDDVE의 경우 모든 각도에서 결정성이 없고, 비정질(amorphous) 성질을 나타낸다. DSC 결과에서는 황의 경우 110℃에서 130℃ 부근에서 녹는점을 가지

고 있어, 열을 흡수하는 피크가 나타나지만, sCVD로 합성한 SBDDVE의 경우 해당 피크가 나타나지 않는 것을 확인하였다. 또한 Tg 값도 -30 ℃ 부근에서 가지는 황에 비해 매우 높은 값을 나타낸다. TGA 결과에서는 황의 경우 300 ℃ 및 400 ℃에서 모두 분해(decompose)되어 질량 %가 0%까지 도달하지만, SBDDVE의 경우는 500 ℃ 이상에서도 질량 %가 남아 있는 것을 볼 수 있다. 이는 S-S 결합은 모두 분해되지만 C-C/C-S 결합이 남아 있다는 것을 의미한다. 이 세 가지 분석 결과는 sCVD로 합성한 황 고분자는 미반응된 황이 존재하지 않으며, 반응물이 단량체와 결합을 잘 이루고 있다는 것을 의미한다.

[0119] <u>실시예 4: sCVD를 이용하여 제조된 고분자의 광학적 특성 분석</u>

[0120] 도 6에서는 sCVD로 합성한 고분자의 광학적 특성을 나타내고 있다. sCVD로 합성한 고분자는 고분자 물질로서 매우 높은 굴절률을 가지고 있으며, 가시광선 영역에서 흡광이 거의 없음을 보여주고 있다. 실제로 1 ㎛ 이상의 두께에서도 투명도를 측정하였을 때, 90% 이상의 투명도를 나타내는 것을 확인하였다. 이는 기존의 역경화로 합성된 황 고분자와는 다른 특징이며, 기상에서 균질(homogenous)하게 혼합되어 나타나는 특징으로 예상된다. 또한 도 5의 오른쪽 그래프에서 볼 수 있듯이, sCVD 공정을 통하여 굴절률과 두께를 조절할 수 있었다. 굴절률의 경우는 1.7초반에서 1.9후반 정도로 고분자 물질로서는 매우 높은 값으로, 현재까지 투명하면서 해당 범위의 굴절률을 가지는 고분자 물질은 없다.

[0122] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

부호의 설명

[0124] 1: sCVD 제조장치

10: sCVD 반응기

100: 황 로딩 소스셀

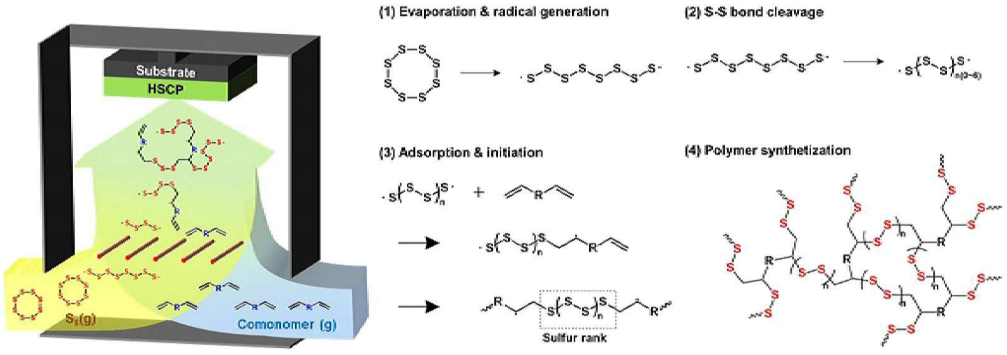
200: 단량체 로딩부

300: 필라멘트

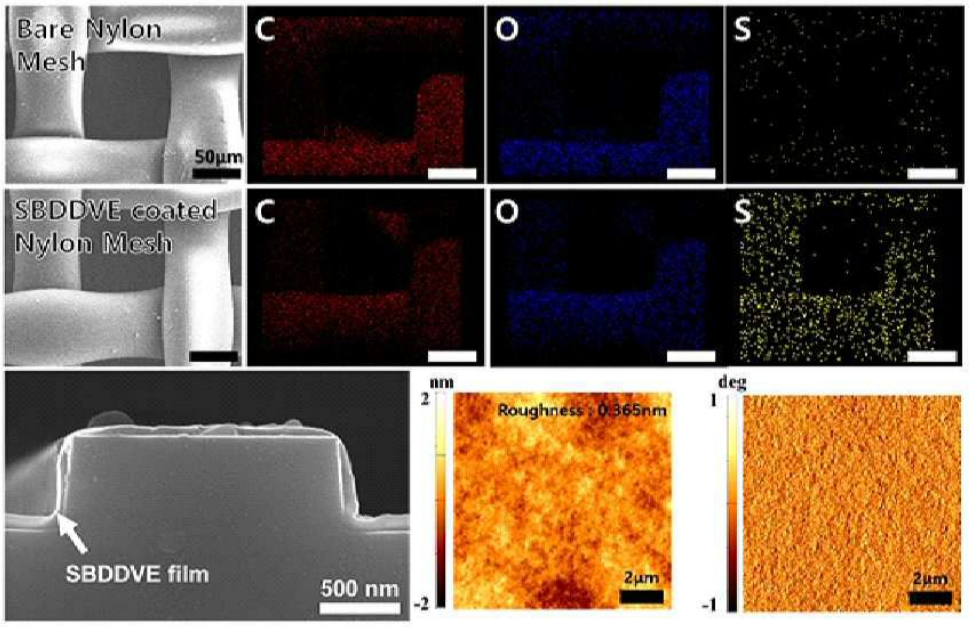
400: 기판

도면

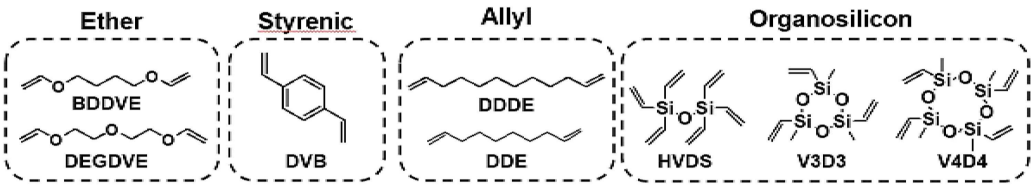
도면1



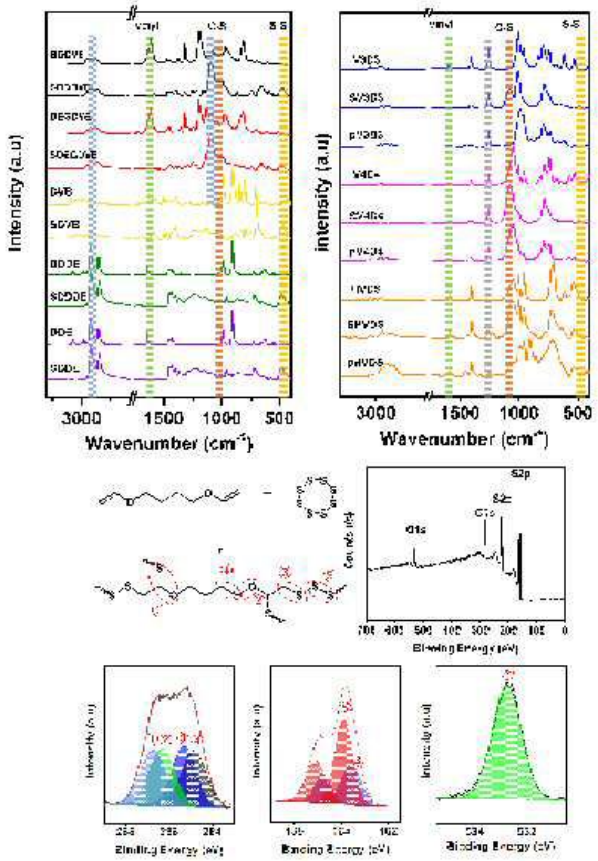
도면2a


Bare Nylon Mesh
50μm
C
O
S
SBDDVE coated Nylon Mesh
C
O
S
SBDDVE film
500 nm
nm
2
-2
Roughness : 0.365nm
2μm
deg
1
-1
2μm

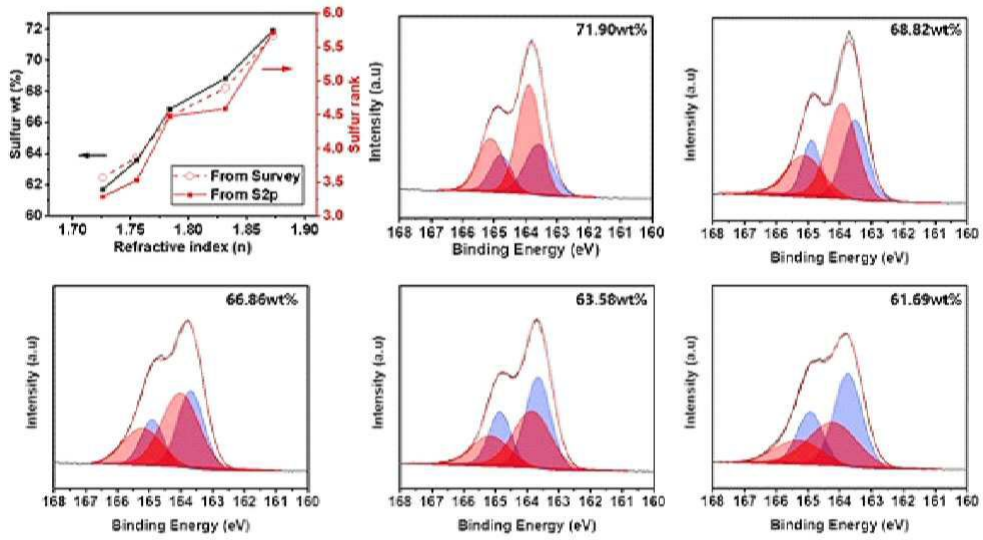
도면2b


Ether
Styrenic
Allyl
Organosilicon
BDDVE
DEGDVE
DVB
DDDE
DDE
HVDS
V3D3
V4D4

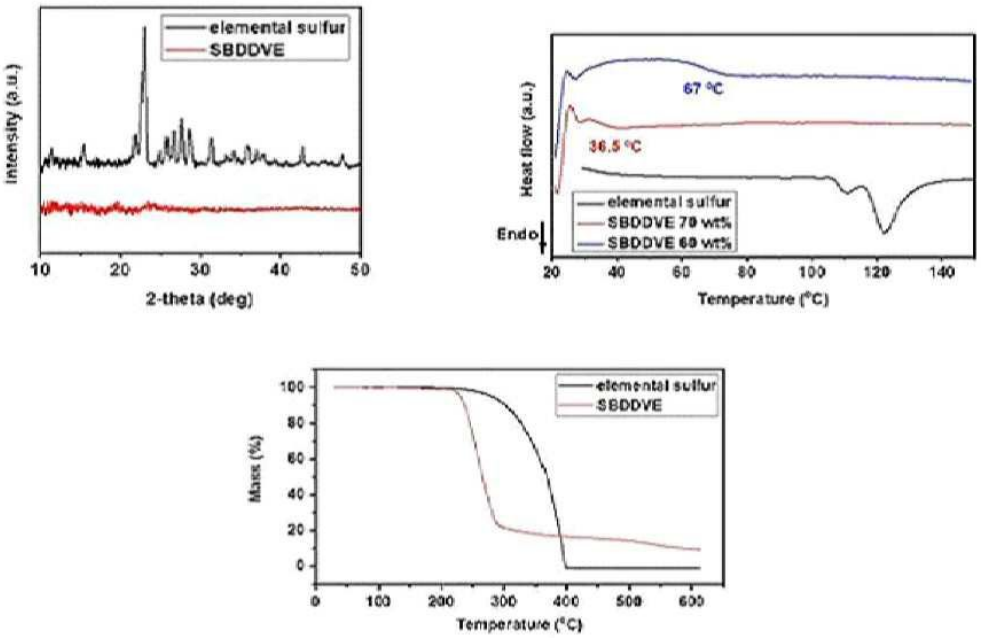
도면3


Intensity (a.u)
Wavenumber (cm⁻¹)
3000
1500
1000
500
S2p
Binding Energy (eV)

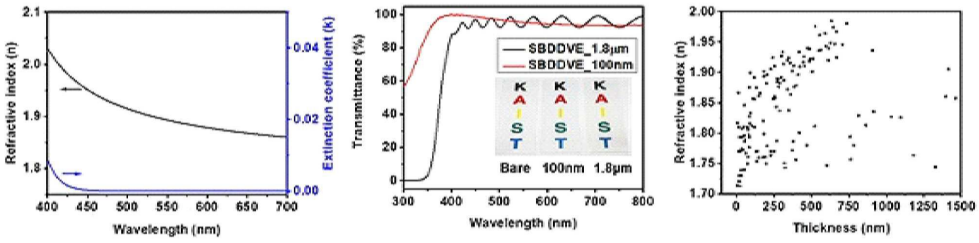
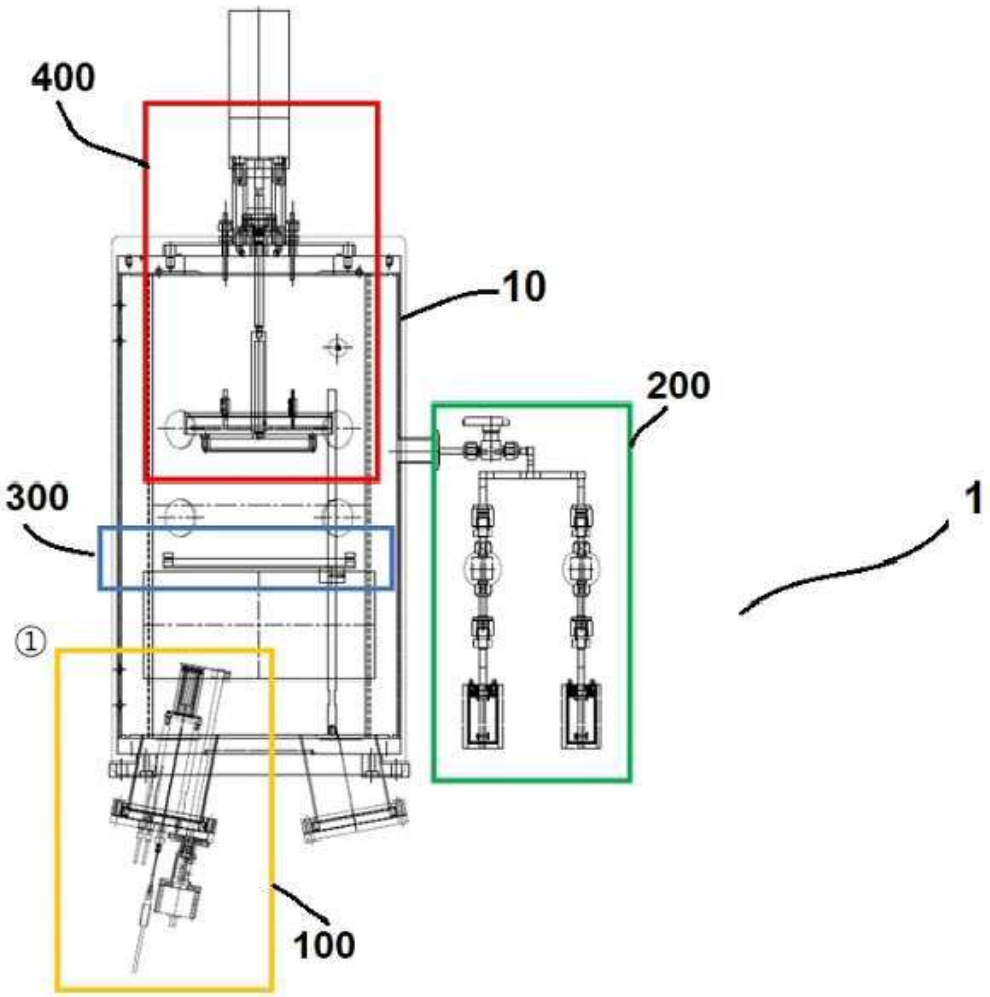
도면4


Sulfur wt (%)
Sulfur rank
Refractive index (n)
From Survey
From S2p
71.90wt%
68.82wt%
66.86wt%
63.58wt%
61.69wt%
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)

도면5


elemental sulfur
SBDDVE
Intensity (a.u.)
2-theta (deg)
67 °C
36.5 °C
Heat flow (a.u.)
Endo
elemental sulfur
SBDDVE 70 wt%
SBDDVE 60 wt%
Temperature (°C)
elemental sulfur
SBDDVE
Mass (%)
Temperature (°C)

도면6


Refractive index (n)
Extinction coefficient (k)
Wavelength (nm)
SBDDVE_1.8μm
SBDDVE_100nm
Transmittance (%)
Bare
100nm
1.8μm
Wavelength (nm)
Refractive index (n)
Thickness (nm)

도면7