



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년07월29일
 (11) 등록번호 10-1644025
 (24) 등록일자 2016년07월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C23C 16/44 (2006.01) C23C 16/22 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 C23C 16/44 (2013.01)
 C23C 16/22 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0100593(분할)
- (22) 출원일자 2015년07월15일
 심사청구일자 2015년07월15일
- (65) 공개번호 10-2015-0089990
- (43) 공개일자 2015년08월05일
- (62) 원출원 특허 10-2013-0023867
 원출원일자 2013년03월06일
 심사청구일자 2013년03월06일
- (30) 우선권주장
 1020120024478 2012년03월09일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
 논문1: POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY VOL.
 22, NO. 3, JUNE 2011*
 논문2: SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY 201
 (2007) 9400-9405*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 한국과학기술원
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
- (72) 발명자
 임성갑
 대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생
 명화학공학과
 유명민
 서울특별시 송파구 잠전로9길 15 202호 (잠실동)
- (74) 대리인
 이치영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 2 항

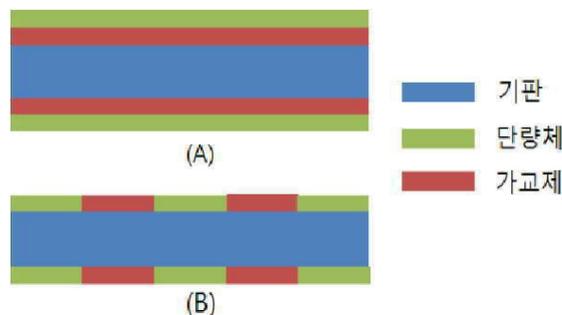
심사관 : 조상진

(54) 발명의 명칭 **초소수성 표면체 및 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 기계적 강도 및 화학적 강도가 향상된 초소수성 표면체 및 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법에 관한 것으로, (a) 기관의 상면에 가교제를 증착시키는 단계; (b) 상기 기관의 상면에 증착되어 있는 가교제 위에 초소수성 단량체를 증착시키는 단계; (c) 기관의 하면에 가교제를 증착시키는 단계; 및 (d) 상기 기관의 하면에 증착되어 있는 가교제 위에 초소수성 단량체를 증착시켜 초소수성 표면체를 제조하는 단계를 포함하며, 본 발명에 따른 초소수성 표면체는 기계적 강도 및 화학적 강도가 우수하여, 물로부터 오일의 분리, 에너지 전환, 전자장비의 보호, 바이오의학 분야에서 세포 기질 접합 조절, 미세유체장치에서 유체저항의 감소 등의 용도로 다양하게 이용될 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20110027538

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국과학기술원

연구사업명 중견연구자 지원사업

연구과제명 아토피 정밀 진단용 3차원 나노구조체 기반 고감도 압타머 센서 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.01 ~ 2012.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

다음의 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 적층형 구조의 초소수성 표면체의 제조방법:

(a) 기판의 양쪽면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 고분자층을 25~30°C에서 반응기내 챔버의 압력을 150~250mTorr로 유지하면서 10~60분 동안 증착시키는 단계; 및

(b) 상기 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 고분자층이 증착되어 있는 기판의 양쪽면에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 고분자층을 25~30°C에서 반응기내 챔버의 압력을 50~200mTorr로 유지하면서 5~60분 동안 증착시켜 기판의 상면 및 하면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 고분자층이 증착되어 있고 증착된 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 고분자층 위에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 고분자층이 증착되어 있으며, 물체 표면과 물의 접촉각이 150°를 넘는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면체를 제조하는 단계.

청구항 12

다음의 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 적층형 구조의 초소수성 표면체의 제조방법:

- (a) 기관의 상면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 고분자층을 25~30℃에서 반응기내 챔버의 압력을 150~250mTorr로 유지하면서 10~60분 동안 증착시키는 단계;
- (b) 상기 기관의 상면에 증착되어 있는 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 고분자층 위에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 고분자층을 25~30℃에서 반응기내 챔버의 압력을 50~200mTorr로 유지하면서 5~60분 동안 증착시키는 단계;
- (c) 기관의 하면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 고분자층을 25~30℃에서 반응기내 챔버의 압력을 150~250mTorr로 유지하면서 증착시키는 단계; 및
- (d) 상기 기관의 하면에 증착되어 있는 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 고분자층 위에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 고분자층을 25~30℃에서 반응기내 챔버의 압력을 50~200mTorr로 유지하면서 증착시켜 기관의 상면 및 하면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 고분자층이 증착되어 있고 증착된 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 고분자층 위에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 고분자층이 증착되어 있으며, 물체 표면과 물의 접촉각이 150° 를 넘는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면체를 제조하는 단계.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 초소수성 표면체 및 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 초소수성 표면체 및 기관위에 가교제를 증착시켜 기계적 또는 화학적 강도를 향상시킨 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 소수성은 물에 친화력을 가지지 않는 물체의 성질을 말한다. 소수성은 두 가지 다른 물질이 서로 접촉면을 형성할 때 분자력의 불균형으로 인해 발생하는 내부 힘인 표면장력과 관련이 있다. 물과 물체 표면 사이에 작용하는 힘이 물 분자 사이의 응집력보다 강하면 물 분자는 물체 표면에 강한 인력을 받아 물체의 표면을 적시게 되고, 반대의 경우에는 물이 물체의 표면을 적시지 않는 것이다.

[0003] 이러한 소수성은 물체의 표면상에서 측정되는 표면과 물의 접촉각(θ)을 측정하여 확인될 수 있으며, 물체 표면과 물의 접촉각이 150° 를 넘는 경우에 초소수성을 갖는다고 표현한다.

[0004] 초소수성의 표면을 갖는 물체는 낮은 표면에너지로 인하여 물을 포함한 다른 물질의 표면 응집을 효과적으로 예방할 수 있으며, 사람의 지문과 같은 유기물질과 먼지와 같은 이물질이 표면에 부착되는 것을 막는 효과가 있다. 따라서 초소수성 표면을 갖는 물체는 유기물의 오염이 문제가 되는 전자제품의 외장재나, 습도나 이물질 오염예방이 필수적인 건축자재에 폭넓게 적용이 가능하다. 특히 크롬을 포함하여 방식특성이 뛰어난 스테인리스강이 초소수성 표면을 갖는다면, 냉장고, 휴대폰, 텔레비전 등과 같은 가전 전자제품의 외장재 및 건축자재의 활용가치가 매우 증가될 것이다.

- [0005] 종래에 물체의 표면, 특히 스테인리스강의 표면에 초소수성을 부여하기 위하여 사용하였던 방법은 표면에 티타늄이나 테플론과 같은 불소계 소수성 물질을 코팅하는 방법이 대표적이다. 이중 표면에 티타늄 또는 티타늄 산화물을 형성시키는 방법은 물과의 접촉각이 150° 미만으로 소수성 성질이 약하다는 단점이 있으며, 진공증착법을 이용하기 때문에 제조비가 상승하는 문제가 있다.
- [0006] 테플론 등 불소계 소수성 물질을 코팅하는 방법은 초소수성 성질은 뛰어나지만, 역시 진공증착법을 이용하기 때문에 대면적화를 위해서는 제조비가 매우 상승한다. 이를 해결하기 위하여 상업에서 물체의 표면에 코팅하는 방법 등이 연구되고 있으나, 불소계 소수성 물질 자체가 고가의 재료라는 점에서 제조비의 문제는 여전히 남아있다.
- [0007] 따라서 낮은 가격으로 대면적의 표면에 초소수성을 부여하는 기술의 개발이 시급한 현실이다.
- [0008] 한편, 미국등록특허 제7651760호에서는 전자방사(electrospinning) 및 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법을 개시하였으나, 제조된 초소수성 표면체의 화학적 강도 및 기계적 강도가 약하여 사용하는데 문제점이 있었다.
- [0009] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 기관에 초소수성 표면체 제조를 위하여 단량체를 증착하기 전에, 가교제를 먼저 증착시키고, 초소수성 성질을 지닌 단량체를 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용하여 적층형 구조로 증착시키거나, 단량체와 가교제의 공중합체로 증착시킬 경우, 기계적 강도 및 화학적 강도가 향상된 초소수성 표면체를 제조할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 기계적 강도 및 화학적 강도가 향상된 초소수성 표면체 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 기관의 양쪽면에 가교제를 증착시키는 단계; 및 (b) 상기 가교제가 증착되어 있는 기관의 양쪽면에 초소수성 단량체를 증착시켜 초소수성 표면체를 제조하는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명은 또한, (a) 기관의 상면에 가교제를 증착시키는 단계; (b) 상기 기관의 상면에 증착되어 있는 가교제 위에 초소수성 단량체를 증착시키는 단계; (c) 기관의 하면에 가교제를 증착시키는 단계; 및 (d) 상기 기관의 하면에 증착되어 있는 가교제 위에 초소수성 단량체를 증착시켜 초소수성 표면체를 제조하는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명은 또한, 기관의 상면 및 하면에 가교제가 증착되어 있고, 증착된 가교제 위에 초소수성 중합체가 증착되어 있는 초소수성 표면체를 제공한다.
- [0014] 본 발명은 또한, 기관의 상면 및 하면에 초소수성 단량체와 가교제의 공중합체를 각각 증착시켜 초소수성 표면체를 제조하는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명은 또한, 기관의 상면 및 하면에 초소수성 단량체와 가교제의 공중합체가 증착되어 있는 초소수성 표면체를 제공한다.

[0016] 본 발명은 또한, (a) 기관의 양쪽면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산을 증착시키는 단계; 및 (b) 상기 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산이 증착되어 있는 기관의 양쪽면에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 단량체를 증착시켜 초소수성 표면체를 제조하는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법을 제공한다.

[0017] 본 발명은 또한, (a) 기관의 상면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산을 증착시키는 단계; (b) 상기 기관의 상면에 증착되어 있는 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 위에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 단량체를 증착시키는 단계; (c) 기관의 하면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산을 증착시키는 단계; 및 (d) 상기 기관의 하면에 증착되어 있는 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 위에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 단량체를 증착시켜 초소수성 표면체를 제조하는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법을 제공한다.

[0018] 본 발명은 또한, 기관의 상면 및 하면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 중합체가 증착되어 있고, 증착된 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 위에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 중합체가 증착되어 있는 초소수성 표면체를 제공한다.

[0019] 본 발명은 또한, 기관의 상면 및 하면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산과 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 단량체의 공중합체를 각각 증착시켜 초소수성 표면체를 제조하는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법을 제공한다.

[0020] 본 발명은 또한, 기관의 상면 및 하면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산과 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 단량체의 공중합체가 증착되어 있는 초소수성 표면체를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 초소수성 표면체는 기계적 강도 및 화학적 강도가 우수하여, 물로부터 오일의 분리, 에너지 전환, 전자장비의 보호, 바이오의학 분야에서 세포 기질 접합 조절, 미세유체장치에서 유체저항의 감소 등의 용도로 다양하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법으로 제조된 초소수성 표면체의 구성도이다(A: 적층형 구조로 증착, B: 단량체와 가교제의 공중합체 이용).

도 2는 PFDA 단량체와 PFDA 단량체로 증착되어 pPFDA층이 형성된 초소수성 표면체를 FT-IR로 측정한 결과이다.

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 초소수성 표면체의 중간체 또는 완성체를 FT-IR로 측정한 결과이다.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 초소수성 표면체를 비눗물로 세탁한 후, SEM으로 관찰한 사진이다(A: 비교예 1에서 제조된 초소수성 표면체, ×1300배율; B: 실시예 1에서 제조된 초소수성 표면체, ×600배율).

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 초소수성 표면체를 비눗물로 세탁한 후, XPS로 관찰한 사진이다(A: 실시예 1에서 제조된 초소수성 표면체, B: 실시예 2에서 제조된 초소수성 표면체, C: 비교예 1에서 제조된 초소수성 표면체).

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 초소수성 표면체의 초음파 처리에 따른 접촉각을 측정한 사진이다.

도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 초소수성 표면체의 세탁 처리에 따른 접촉각을 측정한 사진이다 (A: 물로 세탁, B: 비눗물로 세탁, C: 세탁기에서 비눗물로 40분간 세탁, D: 세탁기에서 비눗물로 40분간 5회 세탁).

도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 초소수성 표면체의 온도 조건에 따른 접촉각을 측정한 사진이다 (A: 16°C에서 24시간 방치, B: 120°C에서 24시간 방치).

도 9는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 초소수성 표면체의 용매 처리에 따른 접촉각을 측정한 사진이다

도 10은 본 발명의 실시예에서 제조된 초소수성 표면체의 오염 방지(Oleophobicity)능을 측정한 사진이다.

도 11(a)은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 초소수성 표면체의 SEM 사진이고, 도 11(b)의 오른쪽은 120°C에서 24시간 동안 어닐링(annealing) 한 후의 디지털 카메라 사진이며, 도 11(b)의 왼쪽은 비교예 1에서 제조된 초소수성 표면체를 120°C에서 24시간 동안 어닐링(annealing) 한 후의 디지털 카메라 사진이며, 도 11(c)은 V4D4와 p(V4D4), pPFDA 및 적층된 고분자의 FT-IR 그래프이다.

도 12(a)의 왼쪽은 폴리에스테르 메쉬에 폴리머를 증착하기 전의 SEM 이미지와 물방울을 떨어뜨린 도면(삽도)이고, 도 12(a)의 오른쪽은 본 발명의 실시예 1에 의하여 폴리에스테르 메쉬에 폴리머를 증착한 후의 SEM 이미지와 물방울을 떨어뜨린 도면(삽도)이며, 도 12(b)는 적층된 고분자가 코팅된 유리의 투과도를 측정한 도면이다.

도 13(a)은 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 초소수성 표면체의 SEM 사진이고, 도 13(b)은 불소의 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 원소 맵핑 사진이며, 도 13(c)은 도 13(a)의 SEM 사진과 및 도 13(b)의 EDS 원소 맵핑 사진을 병합한 것이다.

도 14는 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 초소수성 표면체 및 코팅하지 않은 폴리에스테르의 표면을 SEM 및 AFM으로 관찰한 사진이다((a) 코팅하지 않은 폴리에스테르, (b) 실시예 2에 의한 초소수성 표면체, (c) 증착조건을 조절하여 울퉁불퉁하게 증착한 초소수성 표면체, (d) 코팅하지 않은 Si 웨이퍼, (e) 실시예 3에 의한 초소수성 표면체, (f) 증착조건을 조절하여 울퉁불퉁하게 증착한 초소수성 표면체).

도 15는 울퉁불퉁한 구조로 인해 에어 포켓(air pocket)이 생겨 초소수성 성질을 나타내는 것을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 16은 화학적 및 기계적 스트레스 후의 접촉각의 변화를 나타낸 그래프이다((a) 열처리; (b) 초음파 처리; (c) 용매 처리; (d) 처리 전후의 이력곡선).

도 17은 본 발명에 의한 실시예 1에 의한 초소수성 표면체의 세탁 횟수에 따른 접촉각의 변화를 도시한 그래프 (a)이고, 본 발명의 실시예 1에 의한 초소수성 표면체의 세탁 이전(b), 세탁 이후(c) 그리고 침식 처리 후(d)의 표면을 XPS 분석한 사진이다.

도 18은 본 발명에 의한 실시예 1에 의한 초소수성 표면체를 각각 H₂SO₄(a), KOH(b), H₂O₂(c)에 24시간 담근 후에 측정한 접촉각이고, H₂SO₄(d), KOH(e)에 담근 후에 SEM으로 분석한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명에서는 기관에 초소수성 표면 제작을 위하여 단량체를 증착하기 전에, 가교제를 먼저 증착시키고, 초소수성 성질을 지닌 단량체를 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용하여 적층형 구조로 증착할 경우, 기계적 강도 및 화학적 강도가 향상된 초소수성 표면체를 제조할 수 있다는 것을 확인하고자 하였다.

[0024] 본 발명에서는, 기관에 가교제를 증착시키고, 초소수성 성질을 지닌 단량체를 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용하여 적층형 구조로 증착시켜 초소수성 표면체를 제조하였다. 그 결과 제조된 초소수성 표면체는 가교제를 사용하지 않은 것 보다 기계적 강도 및 화학적 강도가 향상되었음을 확인할 수 있었다.

[0025] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 기관의 양쪽면에 가교제를 증착시키는 단계; 및 (b) 상기 가교제가 증착되어 있는 기관의 양쪽면에 초소수성 단량체를 증착시켜 초소수성 표면체를 제조하는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법에 관한 것이다.

[0026] 상기 기관은 특별히 제한되지 않으나, 이용목적에 따라서, 유리, 금속, 금속산화물, 목재, 종이, 섬유, 플라스틱, 고무, 피혁, 실리콘 웨이퍼 등을 이용할 수 있다. 상기 플라스틱으로는 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴

리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리스티렌(polystyrene, PS), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리아미드(polyamides, PA), 폴리에스터(polyester, PES), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, PVC), 폴리우레탄(polyurethanes, PU), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene chloride, PVDC), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone, PEEK), 폴리에테르이미드(polyetherimide, PEI) 등을 예시할 수 있다.

[0027] 상기 가교제는 초소수성 표면체의 내구성, 즉 기계적 강도 및 화학적 강도를 향상시키기 위한 것으로서, 비닐기(vinyl group)를 2개 이상 포함하는 화합물을 이용할 수 있으며, 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산(2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane; V4D4), 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산(1,3,5-trimethyl-1,3,5-trivinyl-cyclotrisiloxane; V3D3), 디비닐벤젠(Divinylbenzene; DVB), 디에틸렌글리콜디비닐에테르(DiethyleneglycolDivinylether; DEGDVE), 디에틸렌글리콜디아크릴레이트(EthyleneglycolDiacrylate; EGDA), 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(Ethyleneglycoldimethacrylate; EGDMA), 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산(1,3-diethenyl-1,1,3,3-tetramethyl-Disiloxane; V2D2) 등을 예시할 수 있다.

[0028] 상기 화학적 강도란 화학적 충격에 견디는 힘을 의미하는 것으로서, 산에 의해 녹아 나온다면, 특정가스에 반응을 한다면 하는 것은 강도가 약한 것이다.

[0029] 상기 초소수성 단량체는 비닐기 및 불소를 포함하는 화합물을 이용하는 것이 바람직하며, 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 아크릴레이트(1H,1H,2H,2H-perfluorodecylacrylate; PFDA), 퍼플루오로데실 메타크릴레이트(perfluorodecyl methacrylate; PFDMA), 도데카플루오로헵틸 아크릴레이트(Dodecafluoroheptyl acrylate), 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트(Pentafluorophenyl methacrylate), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-펜타데카플루오로노닐 아크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluorononyl acrylate), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-펜타데카플루오로노닐 아크릴레이트(2-methyl-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluorononyl acrylate), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸 아크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl acrylate), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸 아크릴레이트(2-methyl-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl acrylate), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-운데카플루오로헵틸 아크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoroheptyl acrylate), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-운데카플루오로헵틸 아크릴레이트(2-methyl-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoroheptyl acrylate), 3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥실 아크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl acrylate), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥실 아크릴레이트(2-methyl-3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl acrylate), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-노나데카플루오로운데실 아크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-nonadecafluoroundecyl acrylate), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-노나데카플루오로운데실 아크릴레이트(2-methyl-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-nonadecafluoroundecyl acrylate), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헤네이코사플루오로도데실 아크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heneicosaf luorododecyl acrylate), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헤네이코사플루오로도데실 아크릴레이트(2-methyl-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heneicosaf luorododecyl acrylate), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-트리코사플루오로트리데실 아크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-tricosaf luorotridecyl acrylate), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-트리코사플루오로트리데실 아크릴레이트(2-methyl-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-tricosaf luorotridecyl acrylate), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-펜타코사플루오로테트라데실 아크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-pentacosaf luorotetradecyl acrylate), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-펜타코사플루오로테트라데실 아크릴레이트(2-methyl-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-pentacosaf luorotetradecyl acrylate) 등을 예시할 수 있다.

[0030] 본 발명에 있어서, 상기 초소수성 표면체는 물체 표면과 물의 접촉각이 150° 를 넘는 표면체를 의미한다.

- [0031] 본 발명에서 이용되는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)는 기상의 개시제(initiator)를 라디칼(radical)로 분해하여 단량체의 증합을 일으키는 장치이다. 개시제로는 tert-butyl peroxide(TBPO)와 같은 과산화물(peroxide)이 주로 사용되는데, 이 물질은 110℃ 정도의 끓는점을 갖는 휘발성 물질로서, 약 150℃ 전후에서 열분해를 하게 된다. 상기 개시제로 tert-butyl peroxide(TBPO)와 같이 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하는 것 말고도, UV와 같은 빛에 의해서도 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등을 이용할 수도 있다.
- [0032] iCVD 공정은 가열된 필라멘트 열원이나 UV 등의 에너지 공급으로 박막의 증착이 일어나기 때문에 기존의 무기박막 증착용 CVD 공정과 크게 다를 것이 없어 보이지만, iCVD 공정은 200℃에서 350℃사이의 낮은 필라멘트 온도에서 공정이 이루어지며, 고분자 박막이 증착되는 기판 표면의 온도가 10~50℃로 낮게 유지될 수 있다. 이런 낮은 표면 온도로 인해, iCVD는 종이나 옷감 같은 기계적 화학적 충격에 약한 여러 기판 위에 고분자 박막을 입히는 데에 유용하게 쓰일 수 있다. 그리고, 50mTorr에서 1000mTorr 사이의 진공상태에서 공정이 이루어지기 때문에 고진공 장비가 필요하지 않으며, 단량체와 개시제의 양은 주입밸브에서 조절된다.
- [0033] 상기 (a) 단계의 증착은 상기 기판의 온도를 25~45℃, 반응기내 챔버의 압력을 150~250mTorr로 유지하면서 10~60분동안 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다. 이때, 상기 기판의 온도가 25℃ 미만인 경우 흐릿(foggy)하게 증착될 수 있고, 45℃를 초과할 경우 증착속도가 느려지는 문제가 있으며, 상기 반응기내 챔버의 압력이 150mTorr 미만이거나 250mTorr를 초과할 경우 증착이 이루어지지 않거나 증착속도가 느려지는 문제가 있다. 그리고, 상기 증착시간은 증착 두께와 관련이 있으므로, 증착시간이 10~60분을 벗어날 경우 증착두께가 얇거나 두꺼워지게 되는 문제점이 있다.
- [0034] 그리고, 상기 (b) 단계의 증착은 상기 기판의 온도를 25~45℃, 반응기내 챔버의 압력을 50~200mTorr로 유지하면서 5~60분동안 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다. 이때, 상기 기판의 온도가 25℃ 미만인 경우 흐릿(foggy)하게 증착될 수 있고, 45℃를 초과할 경우 증착속도가 느려지는 문제가 있으며, 상기 반응기내 챔버의 압력이 50mTorr 미만이거나 200mTorr를 초과할 경우 증착이 이루어지지 않거나 증착속도가 느려지는 문제가 있다. 그리고, 상기 증착시간은 증착 두께와 관련이 있으므로, 증착시간이 5~60분을 벗어날 경우 증착두께가 얇거나 두꺼워지게 되는 문제점이 있다.
- [0035] 또한, 특히 상기 (a) 단계 또는 상기 (b) 단계의 증착은 상기 기판의 온도를 25~35℃, 바람직하게는 25~32℃ 그리고 보다 바람직하게는 25~30℃로 유지하면서 수행할 수 있다. 상기 온도 범위 내에서는 초소수성 표면체의 표면이 울퉁불퉁한(rough) 구조로 변화되어 에어 포켓(air pocket)을 생성시킴으로써 물체 표면과 물의 접촉각이 150°를 넘는 초소수성을 갖게 됨과 동시에 히스테리시스(hysteresis) 현상이 발생하지 않는 효과가 있다.
- [0036] 본 발명은 다른 관점에서, 기판의 상면 및 하면에 가교제가 증착되어 있고, 증착된 가교제 위에 초소수성 중합체가 증착되어 있는 초소수성 표면체에 관한 것이다.
- [0037] 또한, 본 발명의 바람직한 일 실시예는 기판의 상면 및 하면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 중합체가 증착되어 있고, 증착된 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 위에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 중합체가 증착되어 있는 초소수성 표면체에 관한 것이다.
- [0038] 상기 초소수성 표면체는 95% 이상, 바람직하게는 98% 이상의 투과도(transmittance)를 가지고, 발수성(water-repellency)을 보이며, 기계적 및 화학적 스트레스를 가한 후에도 계층(hierarchical)의 나노 구조를 보존하고 있고, 초소수성의 표면체와 물의 접촉각이 150°를 넘는 초소수성이 유지되는 특징이 있다.
- [0039]
- [0040] 본 발명은 또 다른 관점에서, (a) 기판의 양쪽면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산을 증착시키는 단계; 및 (b) 상기 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산이 증착되어 있는 기판의 양쪽면에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 단량체를 증착시켜 초소수성 표면체를 제조하는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0041] 본 발명의 바람직한 일 실시예는 또 다른 관점에서, (a) 기판의 온도를 25~45℃, 반응기내 챔버의 압력을 50~200mTorr로 유지하면서, 기판의 양쪽면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산을 증착

시키는 단계; 및 (b) 기관의 온도를 25~45℃, 반응기내 챔버의 압력을 50~200mTorr로 유지하면서, 상기 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산이 증착되어 있는 기관의 양쪽면에 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 단량체를 5~60분간 증착시켜 초소수성 표면을 제조하는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법에 관한 것이다.

[0042] 본 발명에서는, 기관의 상면에 가교제와 단량체를 증착시킨 다음 기관의 하면에 가교제와 단량체를 순서대로 증착시킨 경우에도, 기계적 강도 및 화학적 강도가 향상된 초소수성 표면을 제조할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0043] 따라서, 본 발명은 또 다른 관점에서, (a) 기관의 상면에 가교제를 증착시키는 단계; (b) 상기 기관의 상면에 증착되어 있는 가교제 위에 초소수성 단량체를 증착시키는 단계; (c) 기관의 하면에 가교제를 증착시키는 단계; 및 (d) 상기 기관의 하면에 증착되어 있는 가교제 위에 초소수성 단량체를 증착시켜 초소수성 표면을 제조하는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법에 관한 것이다.

[0044] 상기 기관, 가교제, 단량체는 앞서 기재한 것과 동일한 것을 이용할 수 있다.

[0045] 상기 (a) 단계 및 상기 (c) 단계의 증착은 상기 기관의 온도를 25~45℃, 반응기내 챔버의 압력을 150~250mTorr로 유지하면서 10~60분 동안 수행하는 것을 특징으로 한다. 이때, 상기 기관의 온도가 25℃ 미만인 경우 흐릿(foggy)하게 증착될 수 있고, 45℃를 초과할 경우 증착속도가 느려지는 문제가 있으며, 상기 반응기내 챔버의 압력이 150mTorr 미만이거나 250mTorr를 초과할 경우 증착이 이루어지지 않거나 증착속도가 느려지는 문제가 있다. 그리고 상기 증착시간은 증착 두께와 관련이 있으므로, 증착시간이 10~60분을 벗어날 경우 증착두께가 얇거나 두꺼워지게 되는 문제점이 있다.

[0046] 상기 (b) 단계 및 상기 (d) 단계의 증착은 상기 기관의 온도를 25~45℃, 반응기내 챔버의 압력을 50~200mTorr로 유지하면서 5~60분동안 수행하는 것을 특징으로 한다. 이때, 상기 기관의 온도가 25℃ 미만인 경우 흐릿(foggy)하게 증착될 수 있고, 45℃를 초과할 경우 증착속도가 느려지는 문제가 있으며, 상기 반응기내 챔버의 압력이 50mTorr 미만이거나 200mTorr를 초과할 경우 증착이 이루어지지 않거나 증착속도가 느려지는 문제가 있다. 그리고 상기 증착시간은 증착 두께와 관련이 있으므로, 증착시간이 5~60분을 벗어날 경우 증착두께가 얇거나 두꺼워지게 되는 문제점이 있다.

[0047] 또한, 특히 상기 (a) 단계, 상기 (b) 단계, 상기 (c) 단계 또는 상기 (d)의 증착은 상기 기관의 온도를 25~35℃, 바람직하게는 25~32℃ 그리고 보다 바람직하게는 25~30℃로 유지하면서 수행할 수 있다.

[0048] 상기 온도 범위 내에서는 초소수성 표면체의 표면이 울퉁불퉁한(rough) 구조로 변화되어 에어 포켓(air pocket)을 생성시킴으로써 물체 표면과 물의 접촉각이 150°를 넘는 초소수성을 갖게 됨과 동시에 히스테리시스(hysteresis) 현상이 발생하지 않는 효과가 있다.

[0049] *본 발명은 또 다른 관점에서, (a) 기관의 상면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산을 증착시키는 단계; (b) 상기 기관의 상면에 증착되어 있는 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 위에 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 단량체를 증착시키는 단계; (c) 기관의 하면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산을 증착시키는 단계; 및 (d) 상기 기관의 하면에 증착되어 있는 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 위에 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 단량체를 증착시켜 초소수성 표면을 제조하는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법에 관한 것이다.

[0050] 본 발명의 바람직한 일 실시예는 또 다른 관점에서, (a) 기관의 온도를 25~45℃, 반응기내 챔버의 압력을 150~250mTorr로 유지하면서, 기관의 상면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산을 10~60분간 증착시키는 단계; (b) 기관의 온도를 25~45℃, 반응기내 챔버의 압력을 50~200mTorr로 유지하면서, 상기 기관의 상면에 증착되어 있는 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 위에 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 단량체를 5~60분간 증착시키는 단계; (c) 기관의 온도를 25~45℃, 반응기내 챔버의 압력을 150~250mTorr로 유지하면서, 기관의 하면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산을 10~60분간 증착시키는 단계; 및 (d) 기관의 온도를 25~45℃, 반응기내 챔버의 압력을 50~200mTorr로 유지하

면서, 상기 기관의 하면에 증착되어 있는 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 위에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 단량체를 5-60분간 증착시켜 초소수성 표면체를 제조하는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법에 관한 것이다.

- [0051] 한편, 본 발명에서는, 기관에 가교제를 증착시키고, 증착된 가교제 위에 단량체를 증착시키는 것 대신, 기관에 단량체와 가교제의 공중합체를 증착시킨 경우에도 기계적 강도 및 화학적 강도가 향상된 초소수성 표면체를 제조할 수 있다는 것을 확인하였다.
- [0052] 따라서, 본 발명은 또 다른 관점에서, 기관의 상면 및 하면에 초소수성 단량체와 가교제의 공중합체를 각각 증착시켜 초소수성 표면체를 제조하는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0053] 상기 공중합체는 내구성 향상을 위한 가교제와 초소수성 성질을 지닌 모노머의 공중합체로서, 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산과 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 단량체의 공중합체, 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산과 퍼플루오로데실 메타크릴레이트 단량체의 공중합체, 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산과 도데카플루오로헥실 아크릴레이트 단량체의 공중합체, 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산과 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트 단량체의 공중합체, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산과 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 아크릴레이트 단량체의 공중합체, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산과 퍼플루오로데실 메타크릴레이트 단량체의 공중합체, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산과 도데카플루오로헥실 아크릴레이트 단량체의 공중합체, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산과 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트 단량체의 공중합체, 디비닐벤젠, 디에틸렌글리콜디비닐에테르와 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 아크릴레이트 단량체의 공중합체, 디비닐벤젠, 디에틸렌글리콜디비닐에테르와 퍼플루오로데실 메타크릴레이트 단량체의 공중합체, 디비닐벤젠, 디에틸렌글리콜디비닐에테르와 도데카플루오로헥실 아크릴레이트 단량체의 공중합체, 디비닐벤젠, 디에틸렌글리콜디비닐에테르와 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트 단량체의 공중합체, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트와 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 아크릴레이트 단량체의 공중합체, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트와 퍼플루오로데실 메타크릴레이트 단량체의 공중합체, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트와 도데카플루오로헥실 아크릴레이트 단량체의 공중합체, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트와 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트 단량체의 공중합체, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트와 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 아크릴레이트 단량체의 공중합체, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트와 퍼플루오로데실 메타크릴레이트 단량체의 공중합체, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트와 도데카플루오로헥실 아크릴레이트 단량체의 공중합체, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트와 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트 단량체의 공중합체 등을 예시할 수 있다. 상기 공중합체의 중합비는 40-60 : 60-40인 것이 바람직하다.
- [0054] 상기 증착은 상기 기관의 온도를 25~45℃, 반응기내 챔버의 압력을 50~200mTorr로 유지하면서 5~60분동안 수행하는 것을 특징으로 한다. 이때, 상기 기관의 온도가 25℃ 미만인 경우 흐릿(foggy)하게 증착될 수 있고, 45℃를 초과할 경우 증착속도가 느려지는 문제가 있으며, 상기 반응기내 챔버의 압력이 50mTorr 미만이거나 200mTorr를 초과할 경우 증착이 이루어지지 않거나 증착속도가 느려지는 문제가 있다. 그리고 상기 증착시간은 증착 두께와 관련이 있으므로, 증착시간이 5~60분을 벗어날 경우 증착두께가 얇거나 두꺼워지게 되는 문제점이 있다.
- [0055] 또한, 특히 상기 증착은 상기 기관의 온도를 25~35℃, 바람직하게는 25~32℃ 그리고 보다 바람직하게는 25~30℃로 유지하면서 수행할 수 있다.
- [0056] 상기 온도 범위 내에서는 초소수성 표면체의 표면이 울퉁불퉁한(rough) 구조로 변화되어 에어 포켓(air pocket)을 생성시킴으로써 물체 표면과 물의 접촉각이 150°를 넘는 초소수성을 갖게 됨과 동시에 히스테리시스(hysteresis) 현상이 발생하지 않는 효과가 있다.
- [0057] 본 발명은 또 다른 관점에서, 기관의 상면 및 하면에 초소수성 단량체와 가교제의 공중합체가 증착되어 있는 초소수성 표면체에 관한 것이다.
- [0058] 본 발명의 바람직한 일 실시예는 또한, 기관의 상면 및 하면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산과 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 단량체의 공중합체가 증착되어 있는 초소수성 표면체에

관한 것이다.

[0059] 상기 초소수성 표면체는 95% 이상, 바람직하게는 98% 이상의 투과도(transmittance)를 가지고, 발수성(water-repellency)을 보이며, 기계적 및 화학적 스트레스를 가한 후에도 계층(hierarchical)의 나노 구조를 보존하고 있고, 초소수성의 표면체와 물의 접촉각이 150° 를 넘는 초소수성이 유지되는 특징이 있다.

[0060] 본 발명은 또 다른 관점에서, 기관의 온도를 25~45℃, 반응기내 챔버의 압력을 100~250mTorr로 유지하면서, 기관의 상면 및 하면에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산과 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트 단량체의 공중합체를 10~60분간 각각 증착시켜 초소수성 표면체를 제조하는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 초소수성 표면체의 제조방법에 관한 것이다.

[0061] [실시예]

[0062] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0063] **실시예 1: 초소수성 표면체 제조**

[0064] iCVD 반응기(Daeki Hi-Tech Co., Ltd)의 보관통에 단량체인 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트(1H,1H,2H,2H-perfluorodecylacrylate)(PFDA, Aldrich 97%)와 가교제인 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산(2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane)(V4D4, Alfa 97%)을 넣고 둘 다 70° C로 가열시키고, 개시제인 tert-butyl peroxide(TBPO)(Aldrich, 98%)는 개시제통에 넣고 상온으로 유지시켰다.

[0065] 먼저, 8×8cm 크기의 기관인 폴리에스테르 메쉬(100% polyester, Puritech PRT-S1091)의 상면에 V4D4를 증착한 후, 그 위에 PFDA를 증착시켰다.

[0066] 가교제인 V4D4를 증착시, V4D4와 TBPO를 1:1 비율로 iCVD 반응기 내에 흘려 주면서, 반응기내의 필라멘트의 온도는 200℃, 반응기내의 기관 온도는 35℃, 반응기내 챔버의 압력은 200mTorr로 유지하면서 35분간 증착을 수행하여, 100nm두께의 pV4D4(poly-V4D4)가 증착된 폴리에스테르 메쉬를 제조하였다.

[0067] 그런 후, pV4D4(poly-V4D4)가 증착된 폴리에스테르 메쉬의 상면에 PFDA를 증착시켰다.

[0068] PFDA 증착시, PFDA와 TBPO를 1:1 비율로 iCVD 반응기 내에 흘려 주면서, 반응기내의 필라멘트의 온도는 200℃, 반응기내의 기관 온도는 40℃, 반응기내 챔버의 압력은 100mTorr로 유지하면서 10분간 증착을 수행하여, 300nm 두께의 pPFDA (poly-PFDA)가 증착된 폴리에스테르 메쉬를 증착시켰다.

[0069] 다음으로 동일한 방법으로, 폴리에스테르 메쉬의 하면에도 V4D4와 PFDA를 적층형 구조로 증착시켜 초소수성 표면체(PFDA_V4D4_LBL)를 제조하였다.

[0070] 또한, PFDA 및 V4D4 증착시 최적 기관온도와 챔버압력을 확인하기 위하여, 상기 조건에서 각각 기관 온도와 챔버압력을 달리하여 증착을 수행하였다. 즉, PFDA의 경우 챔버압력을 100mTorr, V4D4의 경우 챔버압력을 100mTorr로 유지하면서 기관온도를 10~60℃로 하여 실험을 수행하였으며, PFDA의 경우 기관온도를 40℃, V4D4의 경우 기관온도를 35℃로 유지하면서, 챔버압력을 0~400mTorr로 하여 실험을 수행하고, 그 결과를 표 1 및 2에 나타내었다.

표 1

[0071]

	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
PFDA	foggy	foggy	foggy	증착됨	증착됨	증착됨	증착됨	증착됨	증착속도 느림	증착속도 느림	증착속도 느림

V4D4	foggy	foggy	foggy	증착됨	증착됨	증착됨	증착됨	증착됨	증착속도 느림	증착속도 느림	증착속도 느림
------	-------	-------	-------	-----	-----	-----	-----	-----	---------	---------	---------

[0072] 표 1에 나타난 바와 같이, PFDA 및 V4D4 모두 기관의 온도가 25~45℃인 경우, 증착이 원활하게 이루어짐을 확인하였다.

표 2

[0073]		0mTorr	50mTorr	100mTorr	150mTorr	200mTorr	250mTorr	300mTorr	350mTorr	400mTorr
	PFDA	증착안됨	증착됨	증착됨	증착됨	증착됨	증착안됨	증착안됨	증착안됨	증착안됨
	V4D4	증착안됨	증착안됨	증착안됨	증착됨	증착됨	증착됨	증착안됨	증착안됨	증착안됨

[0074] 표 2에 나타난 바와 같이, PFDA의 경우 챔버 압력이 50~200mTorr일 때, V4D4의 경우 챔버 압력이 150~250mTorr일 때 증착이 원활하게 이루어짐을 확인하였다.

[0075] 실시예 2: V4D4-PFDA 공중합체를 이용한 초소수성 표면체 제조

[0076] iCVD 반응기(Daeki Hi-Tech Co., Ltd)의 보관통에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산(V4D4)과 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트(PFDA) 단량체의 공중합체(공중합 비율 1:1)를 넣고, 70℃로 가열시키고, 개시제인 tert-butyl peroxide(TBPO)(Aldrich, 98%)는 개시제통에 넣고 상온으로 유지시켰다.

[0077] 먼저, 8×8cm 크기의 기관인 폴리에스테르 메쉬(100% polyester, Puritech PRT-S1091)의 상면 및 하면에 각각 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산(V4D4)과 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트(PFDA) 단량체의 공중합체를 증착시켰다.

[0078] V4D4-PFDA의 공중합체를 증착시, V4D4-PFDA의 공중합체와 TBPO를 1:1 비율로 iCVD 반응기 내에 흘려 주면서, 반응기내의 필라멘트의 온도는 200℃, 반응기내의 기관 온도는 35℃, 반응기내 챔버의 압력은 250mTorr로 유지하면서 30분간 증착을 수행하여, 200nm두께의 V4D4-PFDA 공중합체가 증착된 폴리에스테르 메쉬(PFDA_V4D4_copolymer)를 제조하였다.

[0079] 실시예 3: 초소수성 표면체 제조

[0080] iCVD 반응기(Daeki Hi-Tech Co., Ltd)의 보관통에 단량체인 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이트(1H,1H,2H,2H-perfluorodecylacrylate)(PFDA, Aldrich 97%)와 가교제인 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산(2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane)(V4D4, Alfa 97%)을 넣고 둘 다 70℃로 가열시키고, 개시제인 tert-butyl peroxide(TBPO)(Aldrich, 98%)는 개시제통에 넣고 상온으로 유지시켰다.

[0081] 먼저, 8×8cm 크기의 기관인 Si 웨이퍼(Si Wafer, LG siltron)의 상면에 V4D4를 증착한 후, 그 위에 PFDA를 증착시켰다.

[0082] 가교제인 V4D4를 증착시, V4D4와 TBPO를 1:1 비율로 iCVD 반응기 내에 흘려 주면서, 반응기내의 필라멘트의 온도는 200℃, 반응기내의 기관 온도는 35℃, 반응기내 챔버의 압력은 200mTorr로 유지하면서 35분간 증착을 수행하여, 100nm두께의 pV4D4(poly-V4D4)가 증착된 Si 웨이퍼를 제조하였다.

[0083] 그런 후, pV4D4(poly-V4D4)가 증착된 Si 웨이퍼의 상면에 PFDA를 증착시켰다.

[0084] PFDA 증착시, PFDA와 TBPO를 1:1 비율로 iCVD 반응기 내에 흘려 주면서, 반응기내의 필라멘트의 온도는 200℃, 반응기내의 기관 온도는 40℃, 반응기내 챔버의 압력은 100mTorr로 유지하면서 10분간 증착을 수행하여, 300nm 두께의 pPFDA (poly-PFDA)가 증착된 Si 웨이퍼를 증착시켰다.

[0085] 다음으로 동일한 방법으로, Si 웨이퍼의 하면에도 V4D4와 PFDA를 적층형 구조로 증착시켜 초소수성 표면체(PFDA_V4D4_LBL)를 제조하였다.

- [0086] **비교예 1: 초소수성 표면체 제조**
- [0087] iCVD 반응기(Daeki Hi-Tech Co., Ltd)의 보관통에 단량체인 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실아크릴레이(1H,1H,2H,2H-perfluorodecylacrylate)(PFDA, Aldrich 97%)를 넣고 70℃로 가열시키고, 개시제인 tert-butyl peroxide(TBPO)(Aldrich, 98%)는 개시제통에 넣고 상온으로 유지시켰다.
- [0088] 먼저, 8×8cm 크기의 기관인 폴리에스테르 메쉬(100% polyester, Puritech PRT-S1091)의 상면 및 하면에 PFDA를 증착시켰다.
- [0089] PFDA 증착시, PFDA와 TBPO를 1:1 비율로 iCVD 반응기 내에 흘려 주면서, 반응기내의 필라멘트의 온도는 200℃, 반응기내의 기관 온도는 40℃, 반응기내 챔버의 압력은 100mTorr로 유지하면서 10분간 증착을 수행하여, 300nm 두께의 pPFDA (poly-PFDA)가 증착된 폴리에스테르 메쉬를 증착시켜 초소수성 표면체(PFDA)를 제조하였다.
- [0090] **실험예 1: FT-IR을 이용한 기능기 확인**
- [0091] 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1에서 제조된 초소수성 표면체의 중간체 및 완성체를 FT-IR 스펙트로미터(ALPHA FT-IR Spectrometer, BRUKER)로 측정하고, 도 2 및 도 3에 나타내었다. 도 2에 나타난 바와 같이, PFDA 단량체로 증착된 pPFDA의 경우, 1100cm⁻¹과 1700cm⁻¹ 부근 위치의 기능기(functional group)는 존재하지만, 1600cm⁻¹ 근처 위치의 비닐기(vinyl group)는 사라진 것을 확인할 수 있었다.
- [0092] 그리고, 도 3에 나타난 바와 같이, 공중합체(copolymer)와 적층형 구조(LBL) 모두 PFDA와 V4D4의 기능기를 모두 포함하고 있다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0093] **실험예 2: SEM 측정을 통한 코팅 확인**
- [0094] 비교예 1과 실시예 1에서 제조된 초소수성 표면체를 비눗물로 세탁한 다음, SEM(Nova230, FEI company)으로 관찰하고, 사진으로 촬영하여 도 4에 나타내었다.
- [0095] 그 결과, PFDA로만 증착된 초소수성 표면체(A)의 경우 표면코팅 벗겨짐이 심한 반면, 가교제를 이용하여 적층형 구조로 증착시킨 초소수성 표면체(PFDA_V4D4_LBL)(B)의 경우 표면코팅이 덜 벗겨진다는 것을 확인하였다.
- [0096] **2-1: 어닐링 처리에 따른 SEM 측정**
- [0097] 비교예 1과 실시예 1에서 제조된 초소수성 표면체를 120℃에서 24시간 동안 어닐링(annealing) 처리한 후의 변화를 관찰하였다.
- [0098] 도 11(b)의 왼쪽 사진을 보면, pPFDA만 코팅한 것을 120℃에서 24시간 동안 어닐링한 경우에는 형태학적으로 심각한 변화가 일어났다. 주로 디젯팅(dewetting) 현상으로, 표면체의 표면이 아주 불규칙한 형태의 덩어리로 응어리지는 현상이 발생하였다. 그러나 적층된 초소수성 표면체를 120℃에서 24시간동안 어닐링 처리한 경우에는 도 11(b)의 오른쪽 사진에서와 같이, 별 다른 변화가 일어나지 않았다.
- [0099] 상기 결과로부터 p(PFDA) 및 기관 사이의 강한 응집력은 p(V4D4) 중간층과 p(PFDA)의 연속적인 증착에 의하여 형성된 공유결합으로 발생된다는 것을 알 수 있다. 층간의 응집력이 증가되면 초소수성 표면체의 안정성이 향상되어 120℃에서 24시간 동안 어닐링 처리에도 변화가 없게 된다.
- [0100] **2-2: 물방울 적하 처리에 따른 SEM 측정**
- [0101] 폴리에스테르 메쉬에 초소수성 폴리머를 증착하기 전/후에 SEM(Nova230, FEI company)으로 관찰하고, 사진으로 촬영하여 도 12에 나타내었다.
- [0102] 도 12(b)를 보면, 가시광선의 범위 내에서 광학적으로 우수한 투명도를 나타내었다. 초소수성 폴리머가 적층된 투과도는 380-780nm의 파장 범위에서 98% 이상으로 측정되었으며, 적층 이후에도 색상의 변화가 일어나지 않았

다.

- [0103] 도 13을 보면, EDAX 이미지를 통해 걸부분에 증착된 pPFDA가 잘 증착됨을 확인할 수 있었다. 왼쪽부터 차례대로 적층된 고분자가 코팅된 SEM사진(도 13(a)), 동일한 섬유에 F원소를 맵핑한 사진(도 13(b)) 그리고 두 그림을 합친 사진(도 13(c))이다. 도 13(c)에서 볼 수 있듯이 섬유의 걸 부분에 pPFDA가 잘 증착되어 플루오르 원소가 있음을 확인하였다.

- [0104] **2-3: 증착 조건에 따른 SEM 측정**
- [0105] 증착을 실시하지 않은 폴리에스테르 메쉬, 실시예 1에서 제조된 초소수성 표면체 및 증착 조건을 조절하여 울퉁불퉁하게 증착한 초소수성 표면체에 각각 파란색 잉크를 적하하고 난 후, SEM(Nova230, FEI company)으로 관찰하고, 사진으로 촬영하여 도 14에 나타내었다.
- [0106] 증착을 실시하지 않은 폴리에스테르 메쉬는 부드러웠으며, 파란색 잉크가 떨어짐과 동시에 폴리에스테르 메쉬가 젖었다(도 14(a)). 그러나 실시예 1에서 제조된 초소수성 표면체는 물에 대하여 발수성(water-repellency)을 보였다(도 14(b)).
- [0107] iCVD 반응기내의 기판 온도를 40℃에서 30℃로 하강시켜 공정을 실시한 경우에는 나노미터 스케일의 p(PFDA) 결정체가 형성되어 폴리에스테르 초소수성 표면체의 표면이 울퉁불퉁한 구조를 갖게 되었다(도 14(c)).
- [0108] 다시 말하면, iCVD 공정의 파라미터를 조절함으로써 초소수성 표면체의 표면을 울퉁불퉁한 구조로 변화시킬 수 있다는 것을 확인하였다. 이와 같은 울퉁불퉁한 구조는 도 15에 도시한 바와 같이 에어 포켓(air pocket)이 생겨 초소수성 성질을 갖게 한다.

- [0109] **2-4: 세탁에 따른 SEM 측정**
- [0110] 실시예 1에서 제조된 초소수성 표면체를 세탁하기 전/후에 물방울을 떨어뜨린 후, SEM(Nova230, FEI company)으로 관찰하고, 사진으로 촬영하여 도 17에 나타내었다. 도 17(c)을 보면, 세탁 후에도 계층(hierarchical)의 나노 구조가 보존되는 것을 확인할 수 있었다.

- [0111] **2-5: 산 및 염기 처리에 따른 SEM 측정**
- [0112] 본 발명에 의한 실시예 1에 의한 초소수성 표면체를 각각 H₂SO₄(pH 2, Daejung, >95%) 및 KOH(pH 12, Aldrich, 90%)에 24시간 담근 후에 SEM(Nova230, FEI company)으로 관찰하고, 사진으로 촬영하여 도 18(d) 및 도 18(e)에 나타내었다. 산 및 염기를 처리한 후에도 계층의 나노 구조가 보존되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0113] **실험예 3: XPS 측정을 통한 내구성 확인**
- [0114] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 초소수성 표면체를 비눗물로 세탁하기 전과 후에 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)(Multilab 2000, Thermo)로 측정하여 표면에 존재하는 원소의 비율을 확인하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0115] 그 결과, 실시예 1에서 제조된 초소수성 표면체(A)는 비눗물 세탁 전, 후에 F1s peak의 변화가 거의 없음을 확인할 수 있었다. 즉, 플루오로기의 변화가 없으므로 내구성이 우수함을 알 수 있었다.
- [0116] 참고로 도 5에서, si2p, C1s, O1s 및 F1s peak은 각각의 원소가 어느 정도 표면에 존재하는지 나타내는 것을 의미한다.

- [0117] **실험예 4: 초소수성 표면체의 접촉각 확인**
- [0118] **4-1: 초음파 처리에 따른 초소수성 표면체의 접촉각 확인**
- [0119] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 초소수성 표면체를 물에 담근 후, 24시간동안 초음파를 가한 다음, 초소수성 표면체 위에 증류수 한 방울(10 μ l) 떨어뜨리고, 접촉각 분석기(DSA, KRUSS)로 접촉각을 측정하고, 이

를 촬영한 사진을 도 6에 나타내었다.

[0120] 도 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 초소수성 표면체(C), 실시예 2에서 제조된 초소수성 표면체(B), 및 비교예 1에서 제조된 초소수성 표면체(A)는 모두 초음파 처리시 초소수성 표면이 유지되었다.

[0121] **4-2: 세탁에 따른 초소수성 표면체의 접촉각 확인**

[0122] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 초소수성 표면체를 각각 물로 세탁(A), 손으로 비눗물 세탁(B), 세탁기에서 비눗물로 40분간 세탁(C), 세탁기에서 40분간 5회 세탁(D)한 다음, 초소수성 표면체 위에 증류수 한 방울(10 μ l) 떨어뜨리고, 접촉각 분석기(DSA, KRUSS)로 접촉각을 측정하고, 이를 촬영한 사진을 도 7에 나타내었다.

[0123] 도 7에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 초소수성 표면체는 손으로 비눗물 세탁(B)한 경우에도 초소수성이 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[0124] **4-3: 온도에 따른 초소수성 표면체의 접촉각 확인**

[0125] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 초소수성 표면체를 각각 16 $^{\circ}$ C 및 120 $^{\circ}$ C에 24시간동안 방치한 다음, 초소수성 표면체 위에 증류수 한 방울(10 μ l) 떨어뜨리고, 접촉각 분석기(DSA, KRUSS)로 접촉각을 측정하고, 이를 촬영한 사진을 도 8에 나타내었다.

[0126] 도 8에 나타난 바와 같이, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 초소수성 표면체 모두 16 $^{\circ}$ C 및 120 $^{\circ}$ C에서 초소수성 표면을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0127] **4-4: 용매처리에 따른 초소수성 표면체의 접촉각 확인**

[0128] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 초소수성 표면체를 각각 Ethanol, Acetone, Toluene, IPA(Isopropyl alcohol) 및 THF(Tetrahydrofuran)에 48시간동안 담구고, 건조시킨 다음 초소수성 표면체 위에 증류수 한 방울(10 μ l) 떨어뜨리고, 접촉각 분석기(DSA, KRUSS)로 접촉각을 측정하고, 이를 촬영한 사진을 도 9에 나타내었다.

[0129] 도 9에 나타난 바와 같이, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 초소수성 표면체 모두 용매처리시에도 초소수성 표면을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0130] **4-5: 화학적 및 기계적 스트레스에 따른 초소수성 표면체의 접촉각 확인**

[0131] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 초소수성 표면체를 각각 열처리(상기 4-3과 동일하게 실시), 초음파 처리(상기 4-1과 동일하게 실시), 용매 처리(상기 4-4와 동일하게 실시)를 한 후에, 접촉각 분석기(DSA, KRUSS)로 접촉각을 측정하고, 접촉각의 변화를 각각 도 16(a), 도 16(b) 및 도 16(c)에 도시하였다.

[0132] 도 16(a) 내지 도 16(c)에 도시한 바와 같이, 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 초소수성 표면체 모두 초소수성 표면을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0133] **4-6: 산 및 염기 처리에 따른 초소수성 표면체의 접촉각 확인**

[0134] 실시예 1에 의한 초소수성 표면체를 각각 H₂SO₄(pH 2, Daejung, >95%), KOH(pH 12, Aldrich, 90%) 및 H₂O₂(Daejung, >30%) 24시간 담근 후에 건조시킨 다음 초소수성 표면체 위에 증류수 한 방울(10 μ l)을 떨어뜨리고, 접촉각 분석기(DSA, KRUSS)로 접촉각을 측정하고, 이를 촬영한 사진을 도 18(a) 내지 도 18(c)에 각각 나타내었다.

[0135] 도 18(a) 내지 도 18(c)에 도시한 바와 같이, 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 초소수성 표면체 모두 초소수성 표면을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0136] **실험예 5: 초소수성 표면체의 오염 방지(Oleophobicity)능 확인**

[0137] 실시예 1에서 제조된 초소수성 표면체와 기관으로 사용된 폴리에스테르 메쉬에 펌프오일(pump oil)을 한 방울 떨어뜨리고, 이를 촬영한 사진을 도 10에 나타내었다.

[0138] 도 10에 나타난 바와 같이, 폴리에스테르 메쉬의 경우 펌프오일(pump oil)이 흡수된 반면, 실시예 1에서 제조된 초소수성 표면체는 펌프오일(pump oil)이 흡수되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0139] **실험예 6: 세탁에 따른 초소수성 표면체의 원소 비율 분석**

[0140] 실시예 1에서 제조된 초소수성 표면체를 각각 물로 세탁한 후에 XPS 분석을 하여 탄소, 산소, 규소 및 불소의 원소 퍼센트를 하기 표 1에 나타내었다.

표 3

[0141]

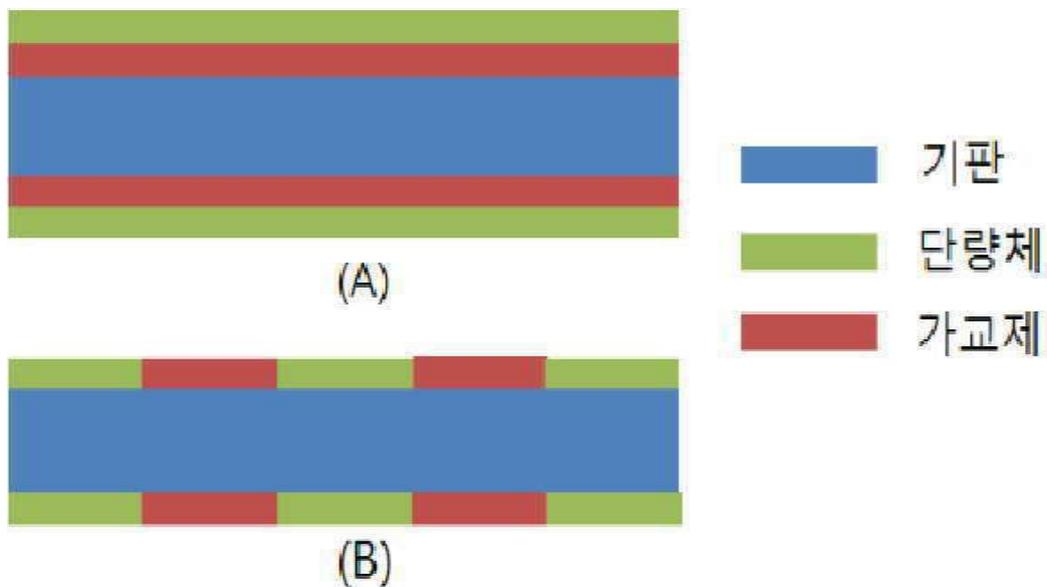
원소	탄소	산소	규소	불소
세탁 전	40.46	6.31	0.84	52.39
세탁 후(50cycles)	45.87	8.07	1.08	44.08

[0142] 상기 표 3을 통하여, 50회의 세탁 후에 불소의 비율이 약간 감소하였으며, Si 원소 비율이 약간 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 p(PFDA)의 마찰 마모가 p(V4D4)의 표면을 노출시킨다는 것을 나타낸다.

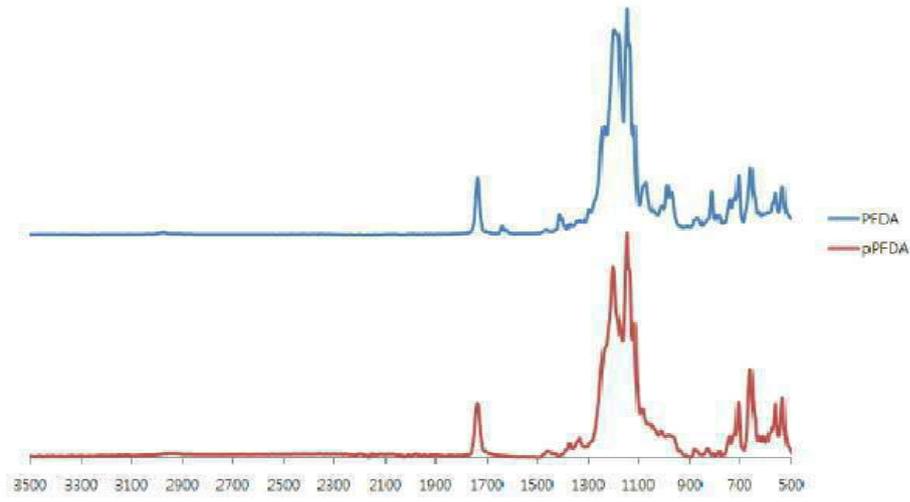
[0143] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

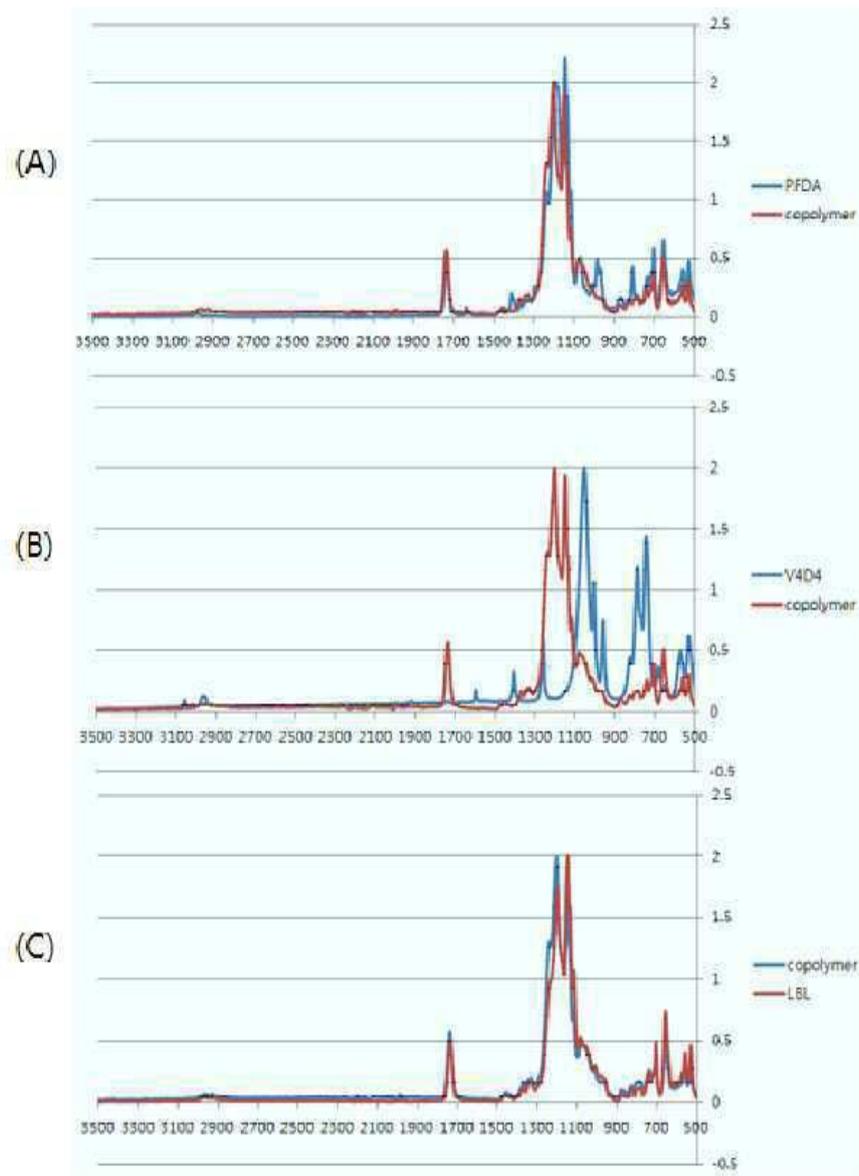
도면1



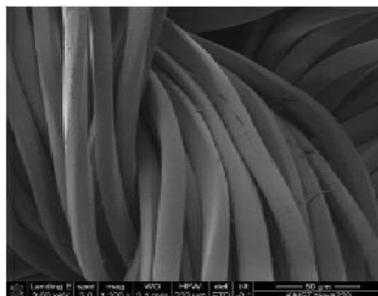
도면2



도면3



도면4

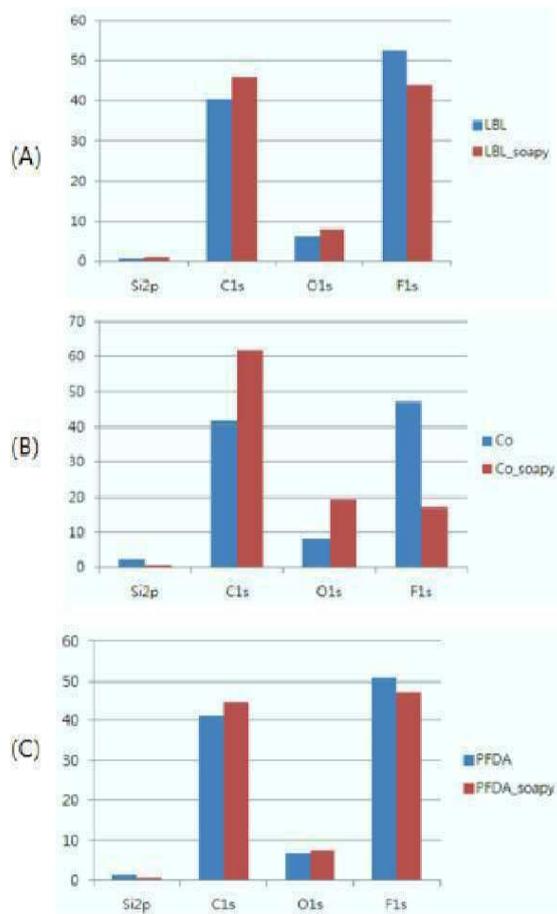


(A)

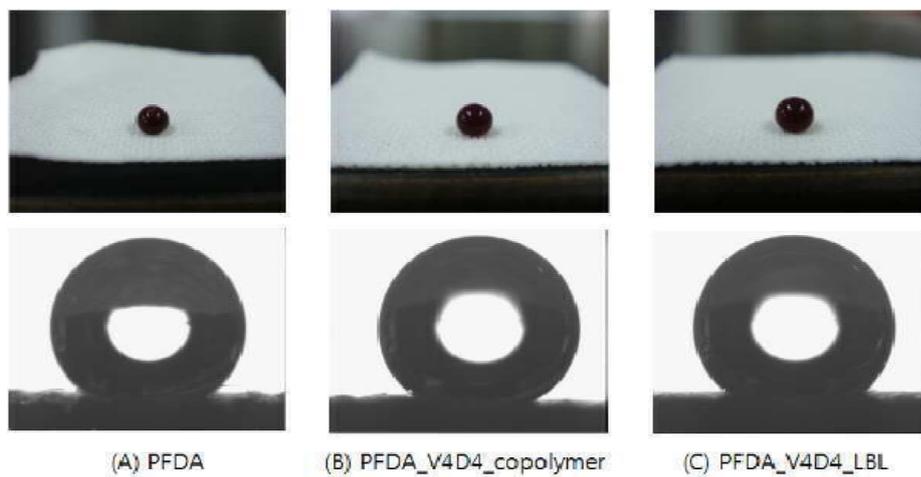


(B)

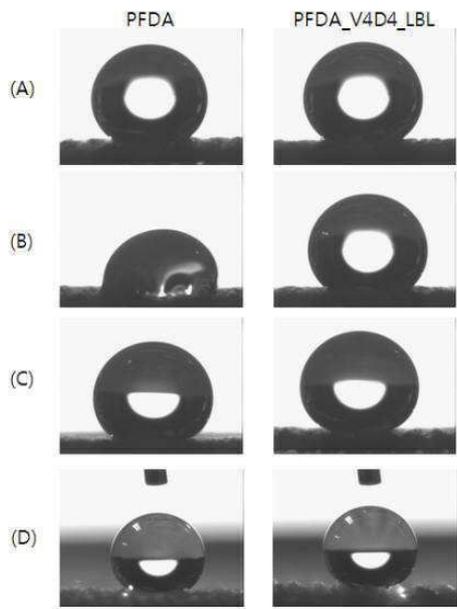
도면5



도면6



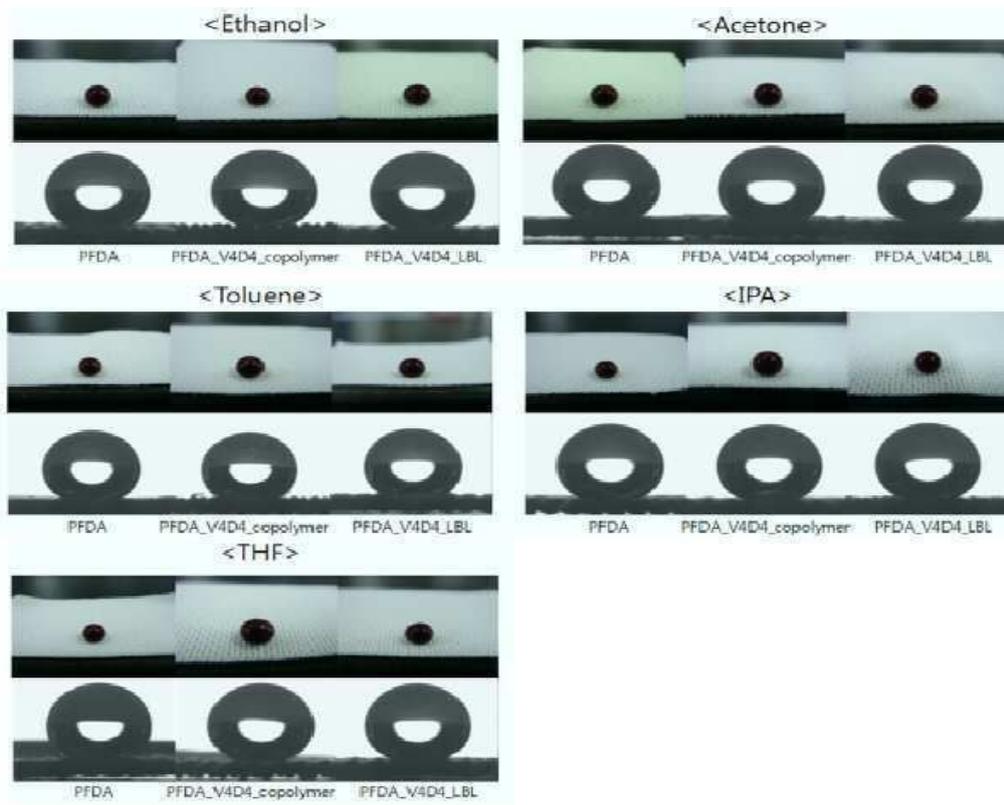
도면7



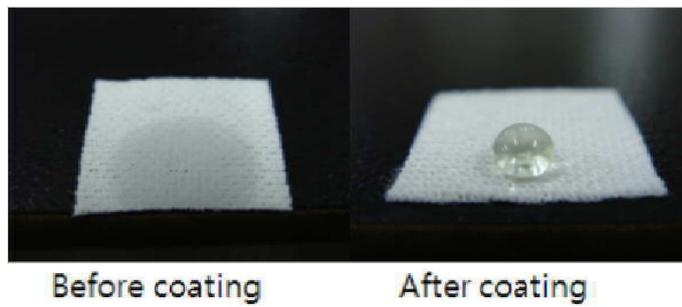
도면8



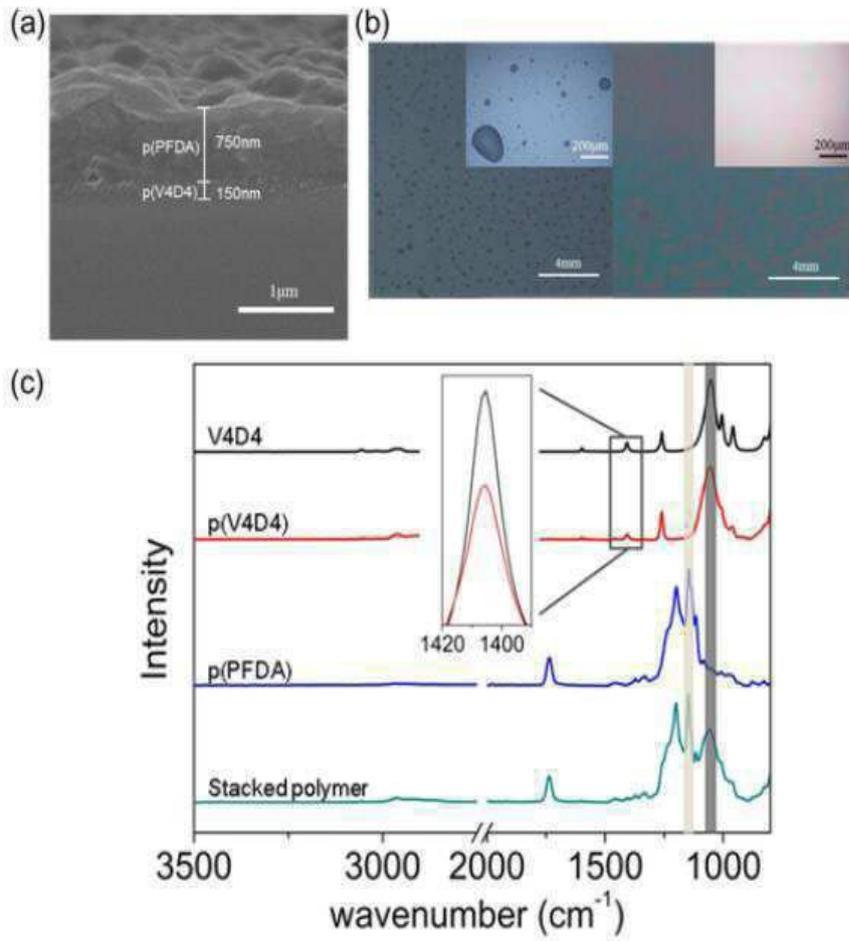
도면9



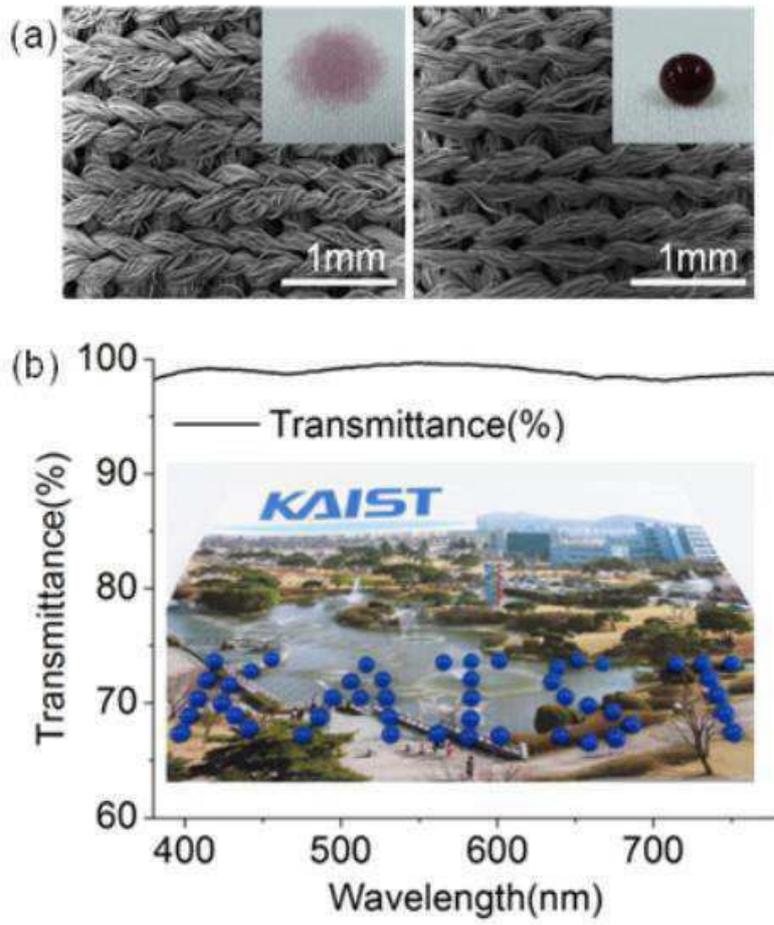
도면10



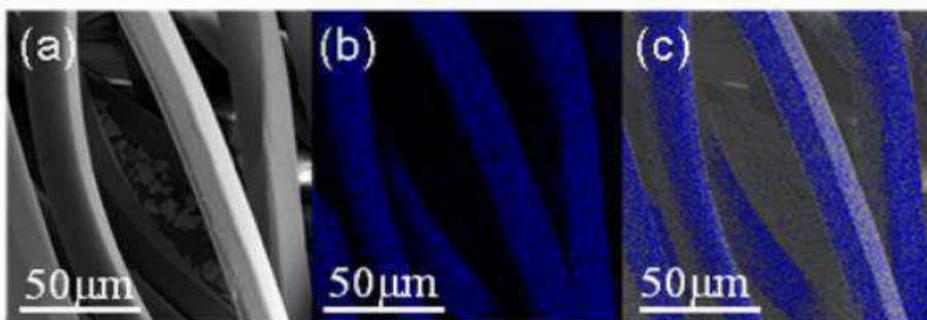
도면11



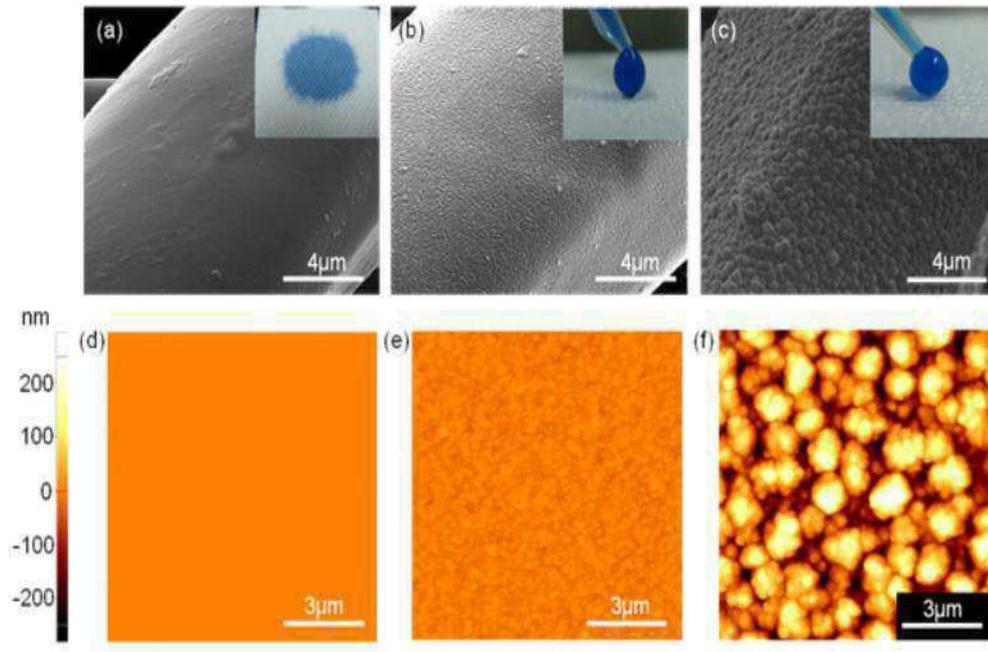
도면12



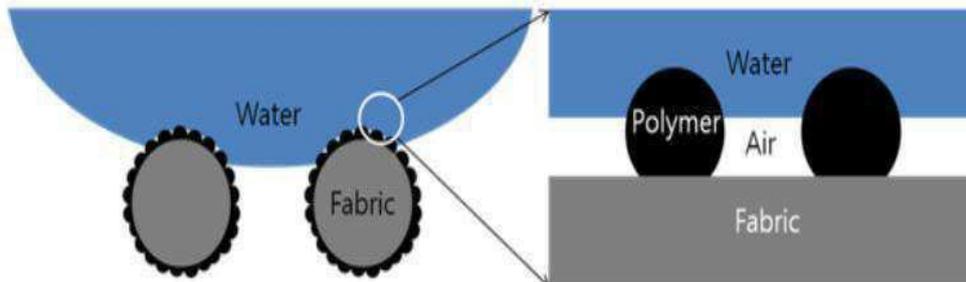
도면13



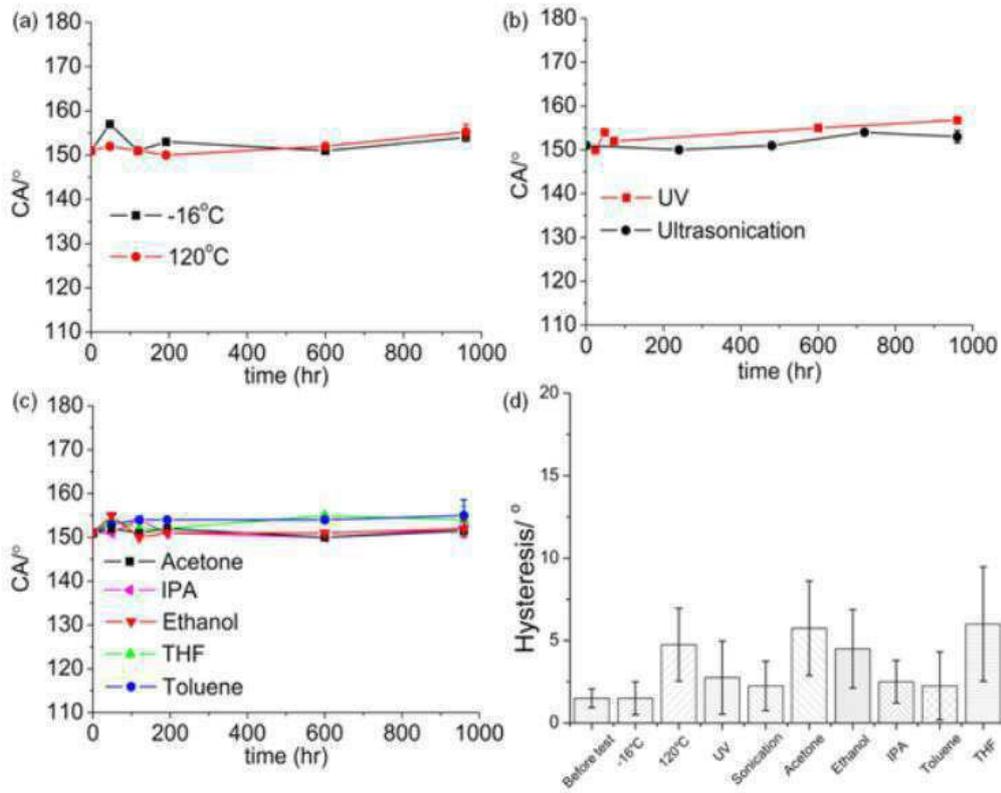
도면14



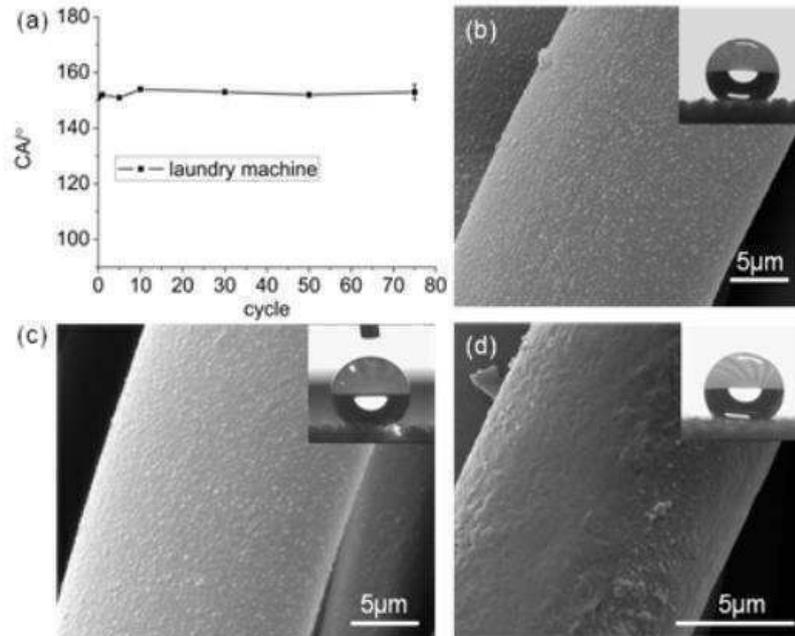
도면15



도면16



도면17



도면18

