(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월14일
(11) 등록번호 10-1746632
(24) 등록일자 2017년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/42 (2006.01) *C08F 12/08* (2006.01)
C08F 14/02 (2006.01) *C08F 2/48* (2006.01)
C08F 20/56 (2006.01) *C08K 5/14* (2006.01)
C23C 16/48 (2006.01) *C23C 16/52* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/42 (2013.01)
C08F 12/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0032577
(22) 출원일자 2016년03월18일
심사청구일자 2016년03월18일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130103392 A
KR1020140023114 A
KR1020160033922 A
KR1020160060301 A

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
임성갑
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생명화학공학과
주문규
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생명화학공학과
오명석
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생명화학공학과
(74) 대리인
이처영, 장제환

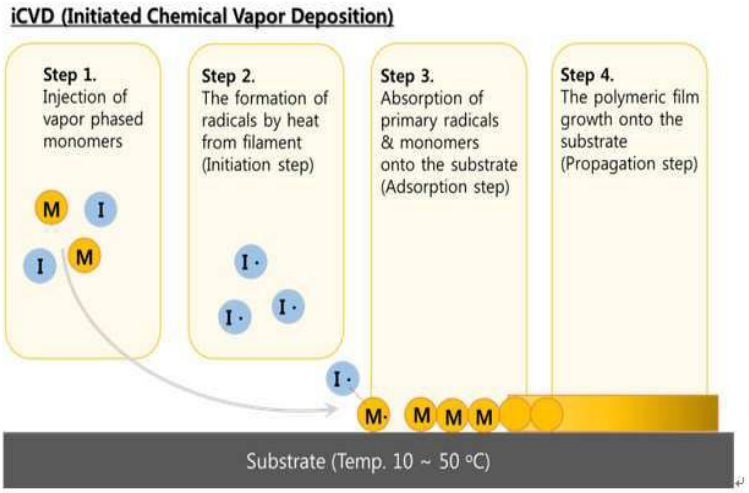
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 **화학기상증착법을 이용한 이온성 가교 고분자 박막의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 화학기상증착기 챔버에서 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체 및 개시제를 기화시켜, 기판 상에 상기 단량체들의 흡착을 유도함과 동시에 필라멘트의 가열 또는 UV를 이용하여 상기 흡착된 단량체들을 라디칼 중합시키는 것을 특징으로 하는 iCVD를 이용한 이온성 가교 고분자 박막의 제조방법에 관한 것으로서, 우수한 내화학성 및 기계적 물성을 기대할 수 있으며, 높은 이온 함량을 가지는 이온성 고분자 필름을 단지 하나의 공정으로 쉽게 제조하는 것이 가능하여 비용 절감 효과가 있으며, 이온성 고분자의 두께를 나노미터 단위에서 조절하는 것이 가능한 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 14/02 (2013.01)
C08F 2/48 (2013.01)
C08F 20/56 (2013.01)
C08K 5/14 (2013.01)
C23C 16/48 (2013.01)
C23C 16/52 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학기상증착기 챔버에서 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 3차 아민기를 포함하는 친핵체 단량체와 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체 및 개시제를 기화시켜, 기판 상에 상기 단량체들의 흡착을 유도함과 동시에 상기 흡착된 단량체들을 라디칼 중합시키는 것을 특징으로 하는 iCVD를 이용한 이온성 가교 고분자 박막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 챔버 내 압력을 0.1~1Torr로 온도를 10~50℃로 유지하면서 흡착을 유도하는 것을 특징으로 iCVD를 이용한 이온성 가교 고분자 박막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

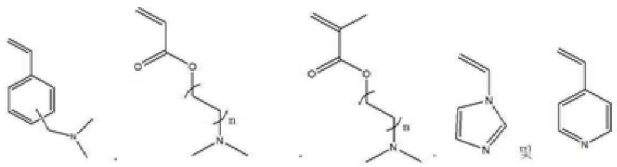
필라멘트의 가열 또는 UV를 이용하여 상기 흡착된 단량체들을 라디칼 중합시키는 것을 특징으로 하는 iCVD를 이용한 이온성 가교 고분자 박막의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

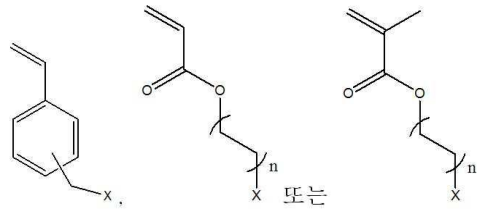
제1항에 있어서,

상기 친핵체 단량체는  으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 iCVD를 이용한 이온성 가교 고분자 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 친전자체 단량체는

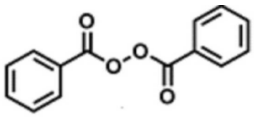

(여기서, X=Cl, Br 또는 I이고, n은 1~10의 정수이다.)인 것을 특징으로 하는 iCVD를 이용한 이온성 가교 고분자 박막의 제조방법.

청구항 7

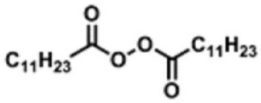
제1항에 있어서,

상기 개시제는 화학식 3 내지 화학식 7의 퍼옥사이드(peroxide) 화합물 및 벤조페논(benzophenone) 화합물로 구성된 군에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 iCVD를 이용한 이온성 가교 고분자 박막의 제조방법.

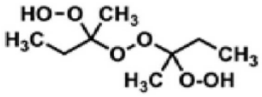
[화학식 3]



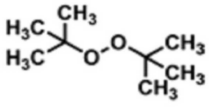
[화학식 4]



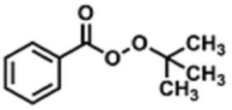
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]

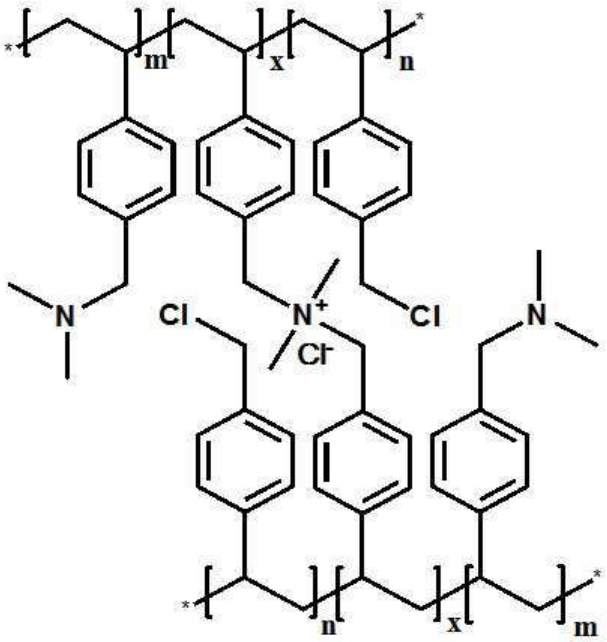

.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 친핵체 단량체는 디메틸-아미노메틸 스티렌(dimethyl-aminomethyl-styrene, DMAMS)이고, 상기 친전자체 단량체는 비닐벤질클로라이드(vinyl benzyl chloride, VBC)이며, 상기 이온성 가교 고분자는 하기 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 하는 iCVD를 이용한 이온성 가교 고분자 박막의 제조방법.

[화학식 1]



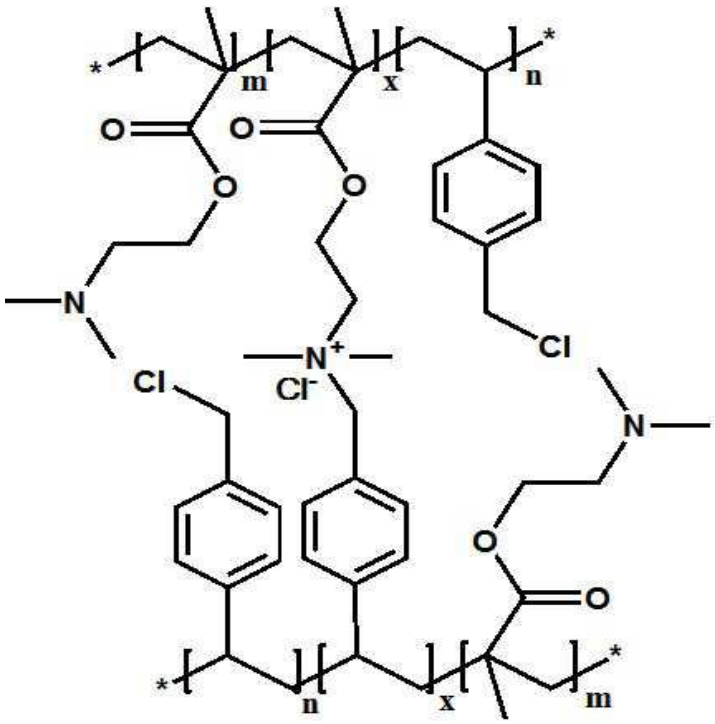
화학식 1에서 $10 < x < 40$, $40 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$이다.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 친핵체 단량체는 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(N,N-dimehylaminoethyl methacrylate, DMAEMA)이고, 상기 친전자체 단량체는 비닐벤질클로라이드(vinyl benzyl chloride, VBC)이며, 상기 이온성 가교 고분자는 하기 화학식 2로 표현되는 것을 특징으로 하는 iCVD를 이용한 이온성 가교 고분자 박막의 제조방법.

[화학식 2]



화학식 2에서 10 < x < 60, 40 ≤ m + n ≤ 90, m + n + x = 100이다.

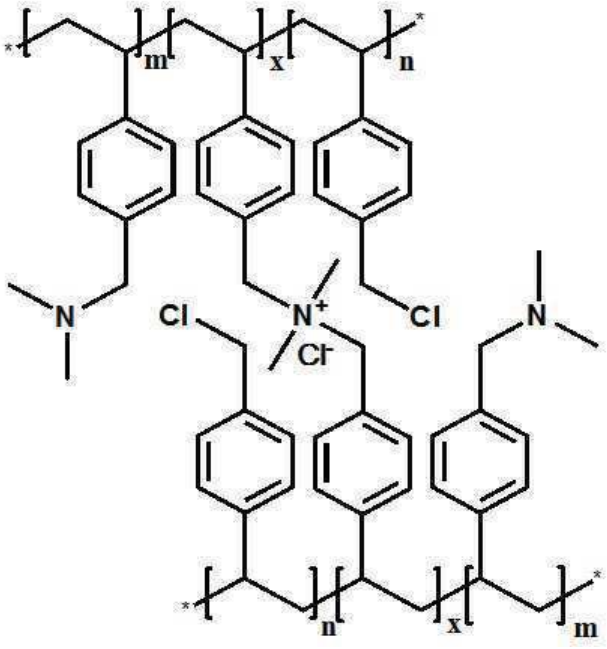
청구항 10

비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 또는 3차 아민기를 포함하는 친핵체 단량체와, 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체가 중합되어 형성된 공중합체로 상기 공중합체는 주쇄가 하이드로카본으로 이루어져 있고, 4차 암모늄염으로 가교되어 있으며, 상기 가교도는 10~60%인 것을 특징으로 하는 이온성 가교 고분자.

청구항 11

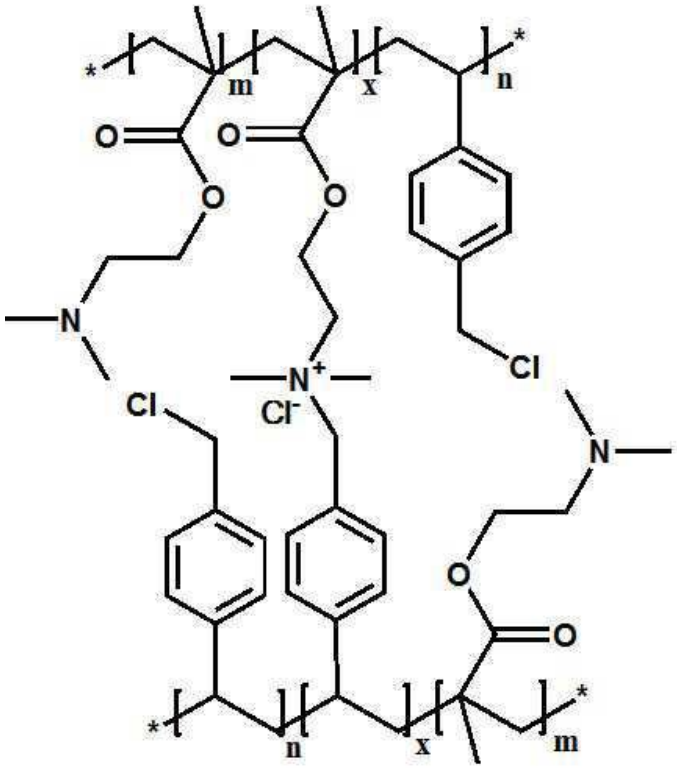
제10항에 있어서, 상기 이온성 가교 고분자는 화학식 1 또는 화학식 2인 것을 특징으로 하는 이온성 가교 고분자.

[화학식 1]



화학식 1에서 10 < x < 40, 40 ≤ m + n ≤ 90, m + n + x = 100이다.

[화학식 2]



화학식 2에서 $10 < x < 60$, $40 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$이다.

발명의 설명

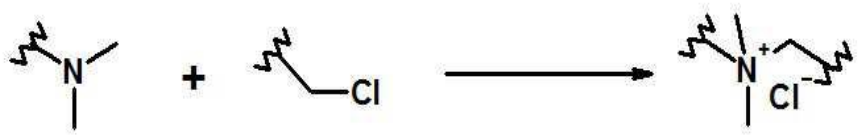
기 술 분 야

[0001] 본 발명은 화학기상증착법을 이용한 이온성 가교 고분자 박막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 친핵체 단량체와 친전자체 단량체 및 개시제를 이용하여 기판 상에 상기 단량체들의 흡착을 유도함과 동시에 라디칼 중합시키는 이온전도도 및 기계적 물성이 우수한 이온성 고분자 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 이온성 고분자는 고분자 체인 내부에 이온성 염 구조를 포함하고 있는데, 이로 인해 이온성 고분자는 기존의 고분자가 구현하기 힘들었던 독특한 물성의 구현을 가능하게 한다. 이온 전도도 및 난연성, 내오염성, 높은 열용량 특성 등의 물성 구현이 가능해 지므로 여러 분야에서 그 활용도가 높다고 할 수 있다. 최근에는 전기소자(electronic devices) 및 전기화학센서(electrochemical sensor) 및 고체 전해질(solid electrolyte), 이온교환수지(ion exchange membrane) 및 고분자-금속 엑츄에이터(polymer-metal actuator), 이산화탄소 흡수 멤브레인(CO_2 sorbents), 접착수지(adhesive materials) 등 다방면에서 이온성 고분자가 활용되고 있다. 이온성 고분자는 그 구조에 따라 양이온성 고분자와 음이온성 고분자로 나눌 수 있으며, 그 중 양이온성 고분자는 양이온성질을 띄는 부분이 고분자 사슬에 위치하며, 음이온이 카운터 이온으로 양이온과 이온 결합을 이루고 있는 고분자를 의미하며, 음이온성 고분자는 그 반대의 경우를 나타낸다. 이 때 각 고분자의 카운터 이온은 고분자의 이온 전도도와 친수성, 친유성 등의 표면 성질에 영향을 준다.

[0005] 이온성 단량체가 매우 낮은 증기압(vapor pressure)을 가지고 있기 때문에 이온성 고분자는 기상에서 제조하기가 매우 어려워서 용액 공정 방법에 의해 합성하는 것이 일반적이다. 그 중 양이온성 고분자는 3차아민(tert-amine)과 알킬 할라이드를 포함한 단량체를 반응시키는 멘슈트킨(Menshutkin) 반응에 의해 주로 제조된다.



[0006]

[0008] 이 경우 이온성 고분자를 만들기 위해서 3차아민이 포함된 단량체를 중합한 후 할라이드가 포함된 단량체를 반응하여 4차 암모늄 염(quaternary ammonium salt)이 포함된 고분자를 만들거나, 3차아민이 포함된 단량체와 할라이드가 포함된 단량체를 먼저 반응시켜 4차 암모늄 염을 만들고, 만들어진 단량체를 중합하여 이온성 고분자를 만들 수 있다. 이렇게 제조된 이온성 고분자는 고분자 사슬 내부에 염을 가지고 있으므로, 물, 알코올 등에 쉽게 용해될 수 있으며, 염기 등에 의해 고분자가 쉽게 이온성 기능을 잃어 버리는 특성이 있다. 또한, 이온성 고분자는 낮은 기계적 성질과 낮은 내화학성 등으로 응용에 많은 어려움을 겪고 있으며, 이러한 내화학성 문제를 해결하기 위해서 최근에는 가교된 형태의 이온성 고분자(ionic crosslinked polymer)를 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이런 가교된 이온성 고분자는 고분자 사슬의 가교 반응을 통해서 내화학성 뿐만 아니라 고분자의 기계적인 물성을 향상시키는 효과를 기대할 수 있다.

[0009] 그러나 가교된 고분자는 용제에 대한 용해성이 낮기 때문에 필름으로의 제조가 용이하지 않으며, 수 나노 혹은 수 마이크로미터 두께의 박막 필름을 균일하게 제조하는데 있어 많은 어려움이 있다. 앞서 기술한 바와 같이 이온성 고분자는 최근 전자 소자로의 응용이 많이 이루어지고 있고, 최근 보다 얇은 두께를 가지는 전자소자의 개발이 중요해지고 있기 때문에 수 나노에서 수백 나노 미터 정도의 박막의 필름을 균일하게 제조하는 방법이 매우 중요하다 할 수 있다.

[0011] 한편, 화학기상증착법은 그 프로세스상 용매를 사용하지 않기 때문에 용매의 회수 및 고분자의 정제 공정이 필요하지 않기 때문에 비용적인 측면에서 용액 공정법에 비해 그 비용적인 이점이 크며, 고순도의 고분자 박막을 얻을 수 있다는 점에서 매우 유리하다. 뿐만 아니라, 불용성 고분자를 박막 형태로 제조할 수 있기 때문에 가교 고분자 필름 제조에 매우 유용하다. 이러한 장점에도 불구하고, 이온성 고분자를 기상으로 제조가 어려운 이유는 이온성 액상 타입의 단량체(ionic liquid type monomer)는 매우 낮은 증기압을 가지고 있기 때문에 기화시켜 프로세스 챔버로의 이송이 매우 어렵기 때문이다.

[0012] 그럼에도 불구하고, 이온성 고분자를 화학기상증착법에 의하여 만들기 위한 시도는 여러 차례 보고된 바가 있다(Gupta,M. *et al.*, *Macromolecules* 2013, 46(17), 6852-6857; Gleason, K, *et al. Desalination* 2015, 362, 93-103). 하지만, 앞선 연구들에서는 기판 위에 이온성 단량체를 습식코팅하고, 그 위에 고분자 층을 형성하여 이온성 고분자를 합성하는 방법과 하나의 고분자를 먼저 화학기상증착법으로 완성하고, 다른 반응성 단량체를 다른 챔버에서 기화시켜 형성하는 방법으로 만드는데, 이는 이온성 고분자를 형성하기 위해 몇 가지 공정을 거쳐야 하는 단점이 있으며, 표면에만 이온 결합이 형성되어 낮은 이온 함량을 가지는 단점이 있다.

[0014] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 화학기상증착기 챔버에서 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬 할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체 및 개시제를 기화시켜 상기 단량체들의 기판 상에 흡착을 유도함과 동시에 상기 흡착된 단량체들이 라디칼 중합하여 이온성 가교 고분자 박막을 제조할 경우, 내화학성과 기계적인 물성이 우수하고, 높은 이온 함량을 가지는 이온성 고분자 박막 필름을 제조할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 목적은 내화학성과 기계적인 물성이 우수하고, 높은 이온 함량을 가지는 이온성 가교 고분자 박막 필름의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0017] 본 발명의 다른 목적은 내화학성과 기계적인 물성이 우수하고, 높은 이온 함량을 가지는 이온성 가교 고분자를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 화학기상증착기 챔버에서 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량

체 및 개시제를 기화시켜, 기판 상에 상기 단량체들의 흡착을 유도함과 동시에 상기 흡착된 단량체들을 라디칼 중합시키는 것을 특징으로 하는 iCVD를 이용한 이온성 가교 고분자 박막의 제조방법을 제공한다.

[0020] 본 발명은 또한, 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와, 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체가 중합되어 형성된 공중합체로 상기 공중합체는 주쇄가 하이드로카본으로 이루어져 있고, 4차 암모늄염 또는 4차 포스포늄 염 또는 3차 설파이드염으로 가교되어 있으며, 상기 가교도는 10~60%인 것을 특징으로 하는 이온성 가교 고분자를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 이온성 가교된 고분자 박막 필름의 제조방법은 우수한 내화학성 및 기계적 물성을 기대할 수 있으며, 높은 이온 함량을 가지는 이온성 고분자 필름을 단지 하나의 공정으로 쉽게 제조하는 것이 가능하다. 이는 기존 복잡한 과정을 거치는 용액 공정 등에 의해 제조된 것에 비해 공정 단순화가 가능하여, 비용 절감 효과를 기대할 수 있으며, 이온성 고분자의 두께를 나노 단위에서 조절하는 것이 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 화학기상증착법에 의한 고분자 필름 박막 형성과정의 메커니즘을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 2는 화학기상증착법을 이용하여 제조한 pVBC 호모폴리머의 흡광도를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 화학기상증착법을 이용하여 제조한 pVBC 호모폴리머의 화학적 시프트에 따른 강도의 변화를 도시한 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 화학기상증착법에 의해 합성된 p(DMAMS-co-VBC) 고분자의 광전자 분광기(XPS)의 데이터를 도시한 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 화학기상증착법에 의해 합성된 p(DMAEMA-co-VBC) 고분자의 광전자 분광기(XPS)의 데이터를 도시한 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 고분자 p(DMAMS-co-VBC) 및 p(DMAEMA-co-VBC)의 기계적인 물성(mechanical property)을 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 고분자 p(DMAMS-co-VBC) 및 p(DMAEMA-co-VBC)의 이온 전도도(ion conductivity) 데이터이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 고분자 p(DMAMS-co-VBC) 및 아세톤으로 24시간 처리한 후의 필름의 표면 조도를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 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.

[0027] 본 발명은 화학기상증착기 챔버에서 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬 할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체 및 개시제를 기화시켜 상기 단량체들의 기판 상에 흡착을 유도함과 동시에 필라멘트의 가열 또는 UV 등을 이용하여 상기 흡착된 단량체들이 라디칼 중합하여 이온성 가교 고분자 박막을 제조할 경우, 내화학성과 기계적인 물성이 우수하고, 높은 이온 함량을 가지는 이온성 고분자 박막 필름을 제조할 수 있는 것을 확인하였다.

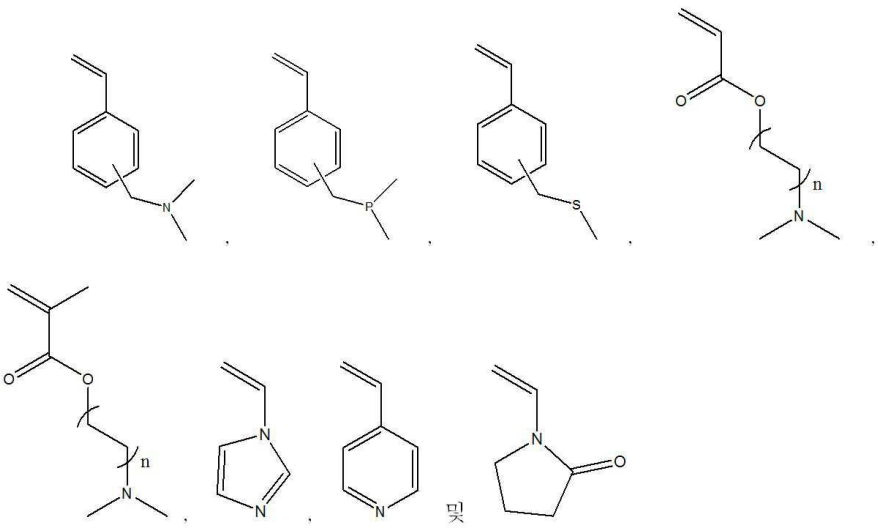
[0029] 본 발명은 화학기상증착법(initiated chemical vapor deposition)을 이용하여 이온성 고분자를 합성하고 동시에 균일한 두께를 가지는 박막 필름으로 형성이 가능한 공정 방법을 제공한다. 화학기상증착법이란 기상(vapor phase)으로 주입된 단량체(monomer)와 필라멘트의 열에 의해 활성화된 개시제(initiator)가 라디칼 고분자 중합반응(free radical polymerization)을 일으켜 고분자 박막을 형성할 수 있도록 하는 박막 증착공정이다.

[0030] 본 공정의 경우, 과정 중에 용매나 첨가제를 전혀 사용하지 않기 때문에, 고순도의 박막을 얻을 수 있으며, 용해성이 매우 낮은 가교 고분자를 만드는데 있어 매우 유용한 기술이다. 뿐만 아니라 공정 중 사용되는 기판의 표면 온도가 45℃ 이하로 유지되기 때문에 기판의 종류에 구애 받지 않고 고분자 증착이 가능하다.

[0032] 본 발명에서는 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체 및 개시제를 기화시켜, 기판 상에 상기 단량체들의 흡착을 유도함과 동시에 필라멘트의 가열 또는 UV를 이용하여 상기 흡착된 단량체들을 라디칼 중합시킬 수 있다. 특히 바람직하게는 라디칼 중합이 가능한 비닐기(vinyl moiety)를 포함하고 3차아민기(tert-amine moiety)가 포함된 친핵체 단량체와 마찬가지로 비닐기를 포함하고 알킬 할라이드기(alkyl halide moiety)가 포함된 친전자체 단량체를 사용하여, 그 두 단량체를 화학기상증착기 챔버 내에서 공중합하여 라디칼 반응에 의한 고분자가 형성됨과 동시에 3차아민과 알킬할라이드간의 친핵성 치환반응(nucleophilic substitution reaction)이 동시에 일어나게 하여, 이온 가교된 고분자 박막의 형성을 유도할 수 있다.

[0033] 이 때, 사용되는 친핵체 단량체, 양이온성 단량체(cationic monomer)는 라디칼 중합반응을 위해 비닐(vinyl) 또는 아크릴(acryl) 또는 메타아크릴(methacryl)기를 포함하며, 친핵체(nucleophile) 역할을 할 수 있는 것으로, 바람직하게는 트리알킬아민(trialkyl amine), 트리알킬포스핀(trialkyl phophine), 디알킬설퍼(dialkyl sulfide) 작용기 등을 포함할 수 있으며, 상기 작용기 등은 고리형 화합물을 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명에 있어서, 상기 친핵체 단량체는

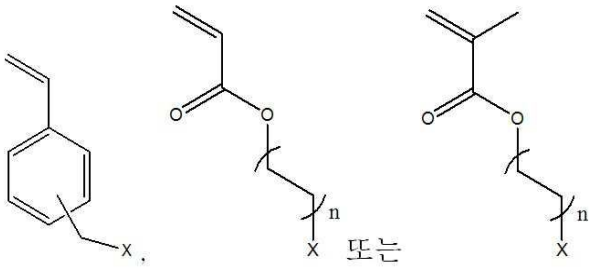


[0035] 으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0036] 즉, 비닐 tert-아민(vinyl tert-amine), 비닐이미다졸(vinyl imidazole), 비닐 피리딘(vinyl pyridine) 또는 비닐 피롤리돈(vinyl pyrrolidinone)을 사용할 수 있다.

[0038] 또한, 상기 친전자체 단량체는 비닐(vinyl), 아크릴(acryl) 또는 메타아크릴(methacryl)기를 포함하고, 친전자체(electrophile) 역할을 할 수 있는 알킬 할라이드(alkyl halide) 작용기를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 $-CH_2-X$ 또는 $(-CH_2-CH_2-)n-X$(상기 식에서 X=Cl, Br 또는 I이고, n은 1 ~ 10의 정수이다.)일 수 있다.

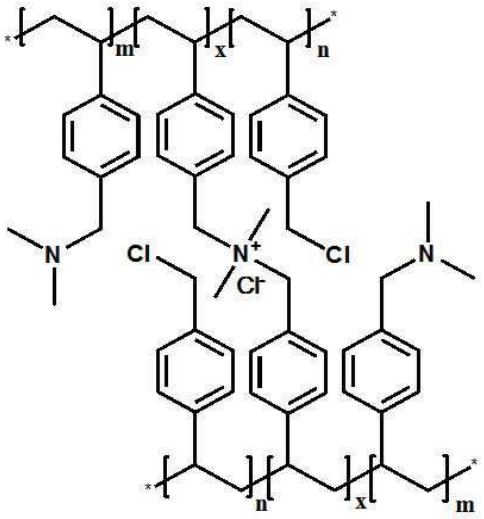
[0039] 특히 바람직하게는 친전자체 단량체는



[0040] (여기서, X=Cl, Br 또는 I이고, n은 1~10의 정수이다.)일 수 있다.

[0041] 본 발명의 바람직한 일 실시예로서, 상기 친핵체 단량체는 N,N-디메틸-아미노메틸 스티렌(N,N-dimethyl-aminomethyl-styrene, DMAMS)이고, 상기 친전자체 단량체는 비닐벤질클로라이드(vinyl benzyl chloride, VBC)이며, 상기 이온성 가교 고분자는 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[0042] [화학식 1]

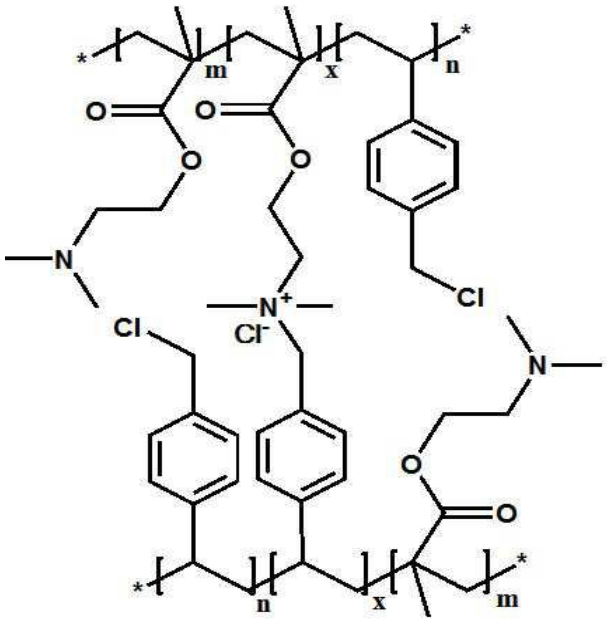


[0043]

[0044] 화학식 1에서 $10 < x < 40$, $60 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$이다.

[0046] 또한, 본 발명의 다른 바람직한 실시예로서, 상기 친핵체 단량체는 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(N,N-dimehylaminoethyl methacrylate, DMAEMA)이고, 상기 친전자체 단량체는 비닐벤질클로라이드(vinyl benzyl chloride, VBC)이며, 상기 이온성 가교 고분자는 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

[0047] [화학식 2]



[0048]

[0049] 화학식 2에서 $10 < x < 60$, $40 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$이다.

[0051] 또한, 본 발명은 일 관점에서, 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와, 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체가 중합되어 형성된 공중합체로 상기 공중합체는 주쇄가 하이드로카본으로 이루어져 있고, 4차 암모늄염 또는 4차 포스포늄 염 또는 3차 설파이드 염으로 가교되어 있으며, 상기 가교도는 10~60%인 것을 특징으로 하는 이온성 가교 고분자에 관한 것이다.

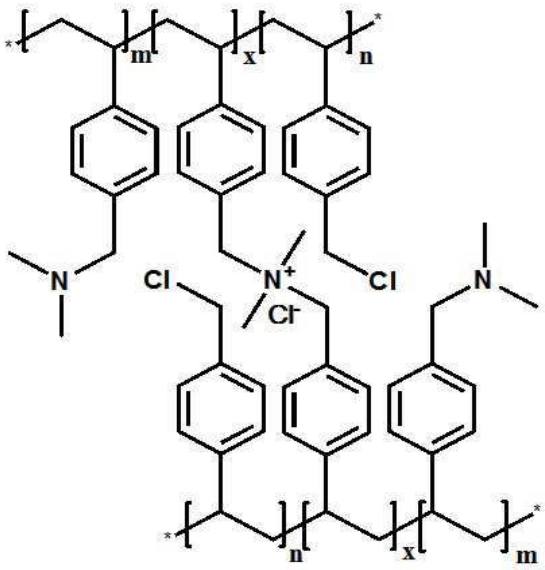
[0052] 상기 이온성 가교 고분자는 화학식 1 또는 2에서 나타낸 바와 같이 3가지의 조성을 가지는 공중합체로 표현될 수 있으며, 이는 가교 반응이 이루어진 부분(x)과 미반응하여 남아있는 아민이 포함된 단량체 부분(m)과 할로겐(클로린)이 포함되어 있는 단량체 부분(n)으로 나눌 수 있다. 가교도는 화학식 1 또는 2에서 x로 나타낸 비율을 의미하며, 그 비율은 전체 고분자 조성 대비 10~60% 수준으로 조절될 수 있다. 이 때 남아있는 m과 n의 비율의

합은 전체 조성(100%)에서 가교된 부분을 뺀 수치로 정의할 수 있으며, x 및 m, n의 조성의 조절은 화학기상증착 챔버 내로 이송되는 각각의 단량체의 비율 조절을 통해 가능하다.

[0053] 상기 이온성 가교 고분자는 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 친핵체 단량체와 비닐기, 아크릴기 또는 메타아크릴기 및 알킬할라이드 작용기를 포함하는 친전자체 단량체를 달리하여 중합반응을 통하여 형성될 수 있다.

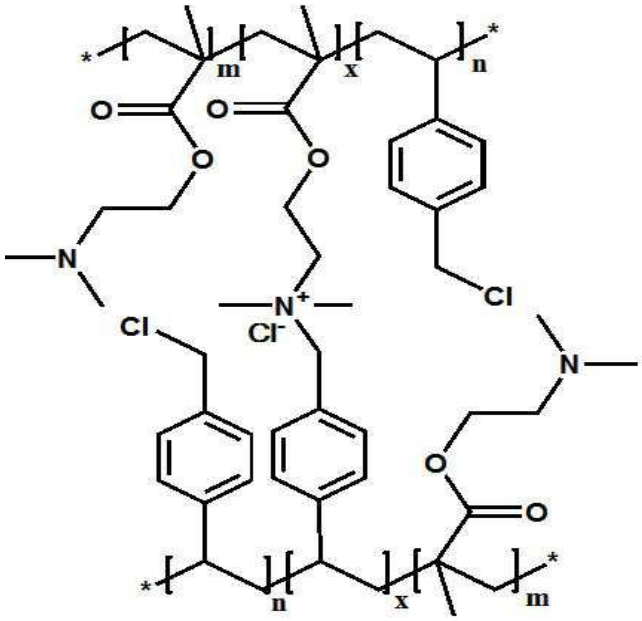
[0054] 그 중에서 바람직한 이온성 가교 고분자는 화학식 1 또는 화학식 2일 수 있으나 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] [화학식 1]

[0056] 

[0057] 화학식 1에서 $10 < x < 40$, $40 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$이다.

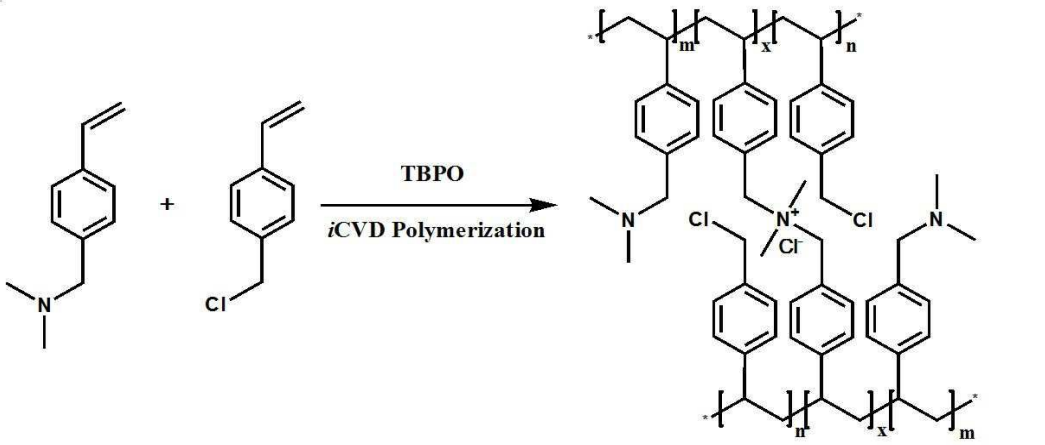
[0059] [화학식 2]

[0060] 

[0061] 화학식 2에서 $10 < x < 60$, $40 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$이다.

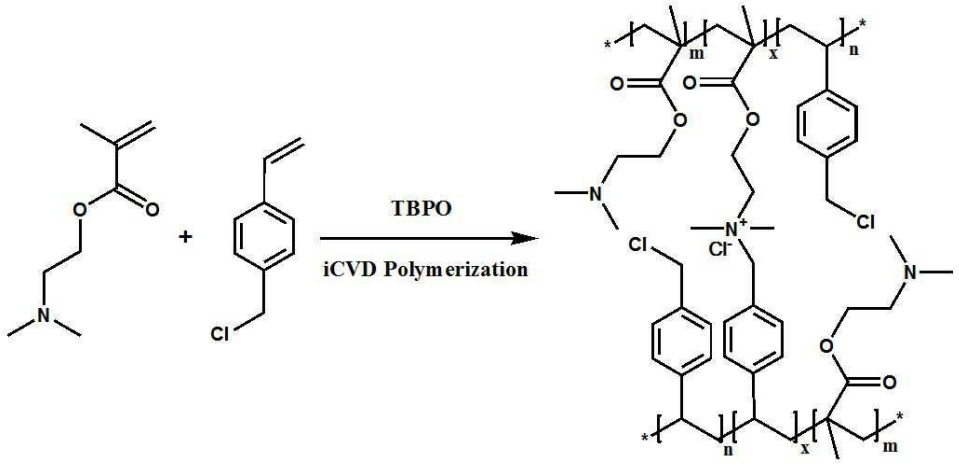
[0063] 상기 화학기상증착법에 의한 이온성 가교 고분자(ionic crosslinked polymer) 중 화학식 1과 화학식 2의 반응식은 하기와 같다.

[0064] [반응식 1]



[0065]

[0066] [반응식 2]

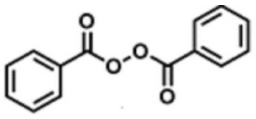


[0067]

[0069] 본 발명에서 이용되는 개시제를 이용한 화학기상증착법(iCVD)은 기상의 개시제(initiator)를 라디칼(radical)로 분해하여 단량체의 중합을 일으키는 장치이다. 개시제로는 tert-부틸퍼옥사이드(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.

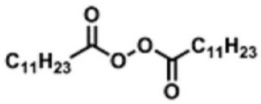
[0070] 상기 개시제는 화학식 1 내지 화학식 5중에서 선택되는 퍼옥사이드(peroxide) 계열 화합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 화학식 4의 tert-부틸퍼옥사이드를 사용할 수 있다. 또한, UV와 같은 빛에 의해서도 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등도 사용할 수 있지만 이에 국한되는 것은 아니다.

[0071] [화학식 3]



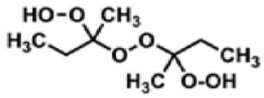
[0072]

[0073] [화학식 4]

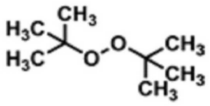


[0074]

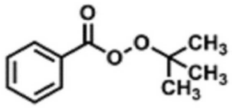
[0075] [화학식 5]

[0076] 

[0077] [화학식 6]

[0078] 

[0079] [화학식 7]

[0080] 

[0082] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 친핵체 단량체와 친전자체 단량체와 개시제를 기화시켜 화학기상증착기 챔버로 이송하고, 챔버내 압력은 0.1~1Torr 정도의 진공 상태를 유지하여 주며, 이 때, 챔버내 기판의 온도를 10~50℃로 유지하여 단량체들이 기판 위에 흡착되는 것을 유도한다. 동시에 필라멘트를 가열하거나 UV를 이용하여 개시제의 라디칼을 형성하며, 개시제는 기판 위에 흡착된 단량제들이 라디칼 중합을 형성하게 한다. 이 때, 흡착된 단량체들은 기판 위에서 여러 방향으로의 확산 움직임이 있으며, 친핵체 단량체와 친전자체 단량체가 만나는 부분에서 친핵성 치환 반응을 일으켜 기판 위에서 이온가교결합이 생성됨과 동시에 라디칼 중합반응이 일어나게 된다. 이러한 과정은 단지 하나의 공정으로 가교된 이온성 고분자 필름을 만들 수 있기 때문에 용액공정 등에 의해 만들어진 고분자에 비해 비교적 용이하게 제조할 수 있으며, 공정 시간, 압력, 온도 등의 공정 변수를 조절하여 원하는 두께의 가교된 이온성 고분자를 형성할 수 있다.

[0083] 상기 고분자의 두께는 수 nm에서 수 um 두께까지 조절이 가능하며, 사용되는 목적에 따라 두께를 조절하여 사용할 수 있으므로 그 두께를 특별히 제한하지 않는다.

[0085] 상기 기판은 유리(Glass), 실리콘 웨이퍼(Silicone wafer), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET), 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylene-naphthalate, PEN), 셀룰로오스 종이(cellulose paper) 및 나일론(Nylon), 폴리에스터(polyester), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES), 폴리설폰(polysulfone, PSF) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidenedifluoride), PVDF)로 구성된 군에서 선택되는 1종일 수 있으나 특별히 기재를 한정하는 것은 아니다.

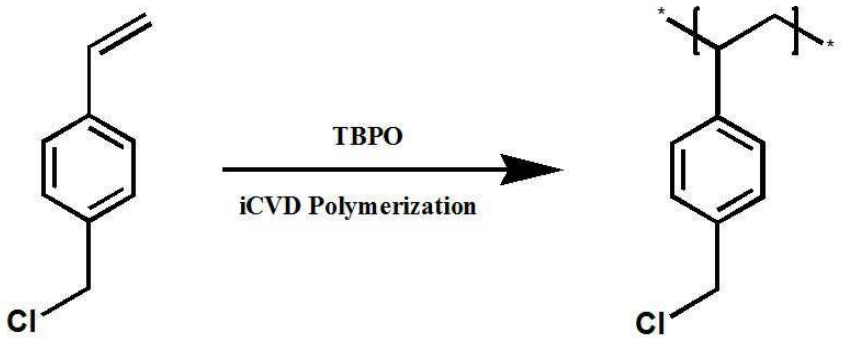
[0087] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0089] [실시예]

[0090] 실시예 1: pVBC의 호모폴리머 제조

[0091] 하기 반응식 3에 따라 pVBC 호모폴리머를 iCVD 공정을 이용하여 제조하였다. iCVD 챔버내에 기판을 위치시키고, 기판의 온도를 38℃로 유지 하였다. 그 후 비닐벤질클로라이드(vinylbenzyl chloride)와 개시제인 tert-부틸퍼옥사이드(tert-butyl peroxide, TBPO)를 각각 1.0, 0.3sccm의 비율로 기화시켜 화학기상증착기 챔버로 이송하고, 챔버내 압력은 150mTorr 진공 상태를 유지하여 주며, 동시에 필라멘트를 150℃로 가열하여 상기 기판에 흡착된 단량체들을 라디칼 중합시켜 pVBC 호모폴리머를 제조하였다(하기 반응식 3 참조).

[0092] [반응식 3]



VBC pVBC

[0093]

[0094] 상기에서 제조한 pVBC 호모폴리머는 반응성이 매우 큰 물질로서, 도 2의 FT-IR 스펙트럼 및 도 3의 1H-NMR 분석을 통하여 pVBC 고분자가 iCVD 공정 후에도 작용기의 분해(degradation) 없이 형성됨을 확인하였다.

[0095] 도 2에 나타낸 바와 같이, iCVD 공정 후에 IR 스펙트럼에서 비닐기(-C=C, 1,630cm^{-1})의 피크가 사라짐을 확인하였으며, 1,265, 672cm^{-1} 영역의 -C-Cl의 피크(peak)가 유지되고 있음을 확인하였다. 또한, 도 3의 ^{1}H-NMR 스펙트럼에서 비닐기가 상당히 감소하며, 지방족(aliphatic) 피크가 나타난 것을 확인하여 폴리머가 잘 형성되었음을 확인하였다.

[0096] pVBC 폴리머가 그 기능성의 결함 없이 합성이 가능하다는 것은 iCVD 공정 중에 일반적으로 알려진 라디칼 중합 이외에도 추가로 화학적인 반응을 도입할 수 있다는 것을 의미하는 것으로 본 발명에서 pVBC 호모 폴리머의 합성 확인은 iCVD를 이용하여 이온성 가교 고분자를 개발하는데 있어서 매우 중요한 것이라 할 수 있다.

[0098] 실시예 2: p(DMAMS-co-VBC) 이온성 가교 고분자의 제조(Copolymer I)

[0099] 화학기상증착법(iCVD)을 이용하여 가교된 이온성 고분자를 합성하기 위하여, 타겟 기판을 iCVD 챔버내에 위치시키고, 균일한 모노머의 흡착을 유도하기 위하여 상기 기판의 온도를 38℃로 유지하였다. 그 후, 단량체 DMAMS (N,N-dimethyl-aminomethyl-styrene)와 VBC (vinylbenzyl chloride) 및 개시제인 tert-부틸퍼옥사이드(tert-butyl peroxide, TBPO)를 각각 0.4, 0.8, 0.3sccm의 비율로 기화시켜 화학기상증착기 챔버로 이송하고, 챔버내 압력은 150mTorr 진공 상태를 유지하여 주며, 동시에 필라멘트를 150℃로 가열하여 상기 기판에 흡착된 단량체들을 라디칼 중합시켜 p(DMAMS-co-VBC) 이온성 가교 고분자(Copolymer I)를 제조하였다(하기 반응식 1 참조).

[0100] 제조된 고분자 박막은 광전자분광기(XPS)에 의해 고분자의 성분 및 가교도를 분석하였으며, XPS 스펙트럼에서 암모늄 이온(N+)와 클로라이드 이온(Cl-)의 양은 이온 가교된 부분, 즉, 암모늄염(-N+Cl--)이 형성된 부분을 의미하는 것으로 이는 곧 고분자의 가교도를 나타낸다. 상기 Copolymer I의 가교도 비율은 21%로 분석되었다(표 1 및 도 4 참조).

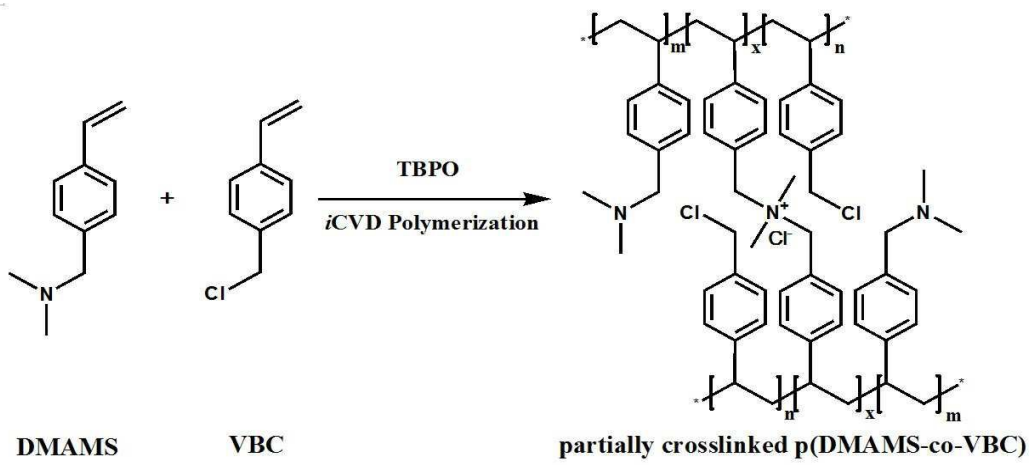
[0102] 실시예 3: p(DMAMS-co-VBC) 이온성 가교 고분자의 제조(Copolymer II)

[0103] 상기 실시예 1에서 상기 단량체 DMAMS, VBC, TBPO의 주입 비율을 각각 0.6, 0.6, 0.3sccm을 유지한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조하였다. 광전자분광기(XPS)에 분석된 Copolymer II의 이온 가교도는 28% 수준으로 분석되었다.

[0105] 실시예 4: p(DMAMS-co-VBC) 이온성 가교 고분자의 제조(Copolymer III)

[0106] 상기 실시예 1에서 단량체 DMAMS, VBC, TBPO의 주입 비율을 각각 0.4, 0.8, 0.3sccm을 유지한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조하였다. 광전자분광기(XPS)에 분석된 copolymer II의 이온 가교도는 17% 수준으로 분석되었다.

[0107] [반응식 1]



DMAMS VBC partially crosslinked p(DMAMS-co-VBC)

[0108]

[0110] 실시예 5: p(DMAEMA-co-VBC) 이온성 가교 고분자의 제조(Copolymer IV)

[0111] 화학기상증착법(iCVD)을 이용하여 가교된 이온성 고분자를 합성하기 위하여, 타겟 기판을 iCVD 챔버내에 위치시키고, 균일한 모노머의 흡착을 유도하기 위하여 상기 기판의 온도를 38℃로 유지하였다. 그 후, 단량체 DMAEMA (N,N-dimehylaminoethyl methacrylate)와 VBC(vinylbenzyl chloride) 및 개시제인 tert-부틸퍼옥사이드(tert-butyl peroxide, TBPO)를 각각 0.4, 0.8, 0.3sccm의 비율로 기화시켜 화학기상증착기 챔버로 이송하고, 챔버내 압력은 150mTorr 진공 상태를 유지하여 주며, 동시에 필라멘트를 150℃로 가열하여 상기 기판에 흡착된 단량체들을 라디칼 중합시켜 p(DMAEMA-co-VBC) 이온성 가교 고분자(Copolymer IV)를 제조하였다(하기 반응식 2 참조).

[0112] 광전자분광기(XPS)에 분석된 Copolymer II의 이온 가교도는 50% 수준으로 분석되었다(표 1 및 도 5 참조).

[0114] 실시예 6: p(DMAEMA-co-VBC) 이온성 가교 고분자의 제조(Copolymer V)

[0115] 상기 실시예 1에서 단량체 DMAEMA, VBC, TBPO의 주입 비율을 각각 0.6, 0.6, 0.3sccm을 유지한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조하였다.

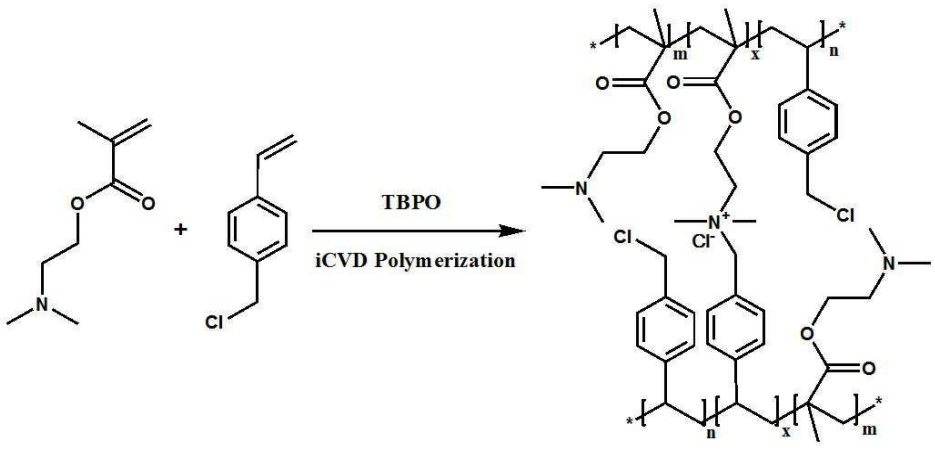
[0116] 광전자분광기(XPS)에 분석된 copolymer II의 이온 가교도는 46% 수준으로 분석되었다.

[0118] 실시예 7: p(DMAEMA-co-VBC) 이온성 가교 고분자의 제조(Copolymer VI)

[0119] 상기 실시예 1에서 단량체 DMAEMA, VBC, TBPO의 주입 비율을 각각 0.4, 0.8, 0.3sccm을 유지한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조하였다.

[0120] 광전자분광기(XPS)에 분석된 copolymer II의 이온 가교도는 31% 수준으로 분석되었다.

[0121] [반응식 2]



DMAEMA VBC partially crosslinked p(DMAEMA-co-VBC)

[0122]

표 1

Polymer	Flow ratio[a]	Copolymer ratio[b]	Ionic Bonding Ratio[c] (%)	
	tert-Amine monomer : VBC	N : Cl	N^+ ratio	Cl^- ratio
Copolymer I	2 : 1	2.5 : 1	21	22
Copolymer II	1 : 1	1.2 : 1	28	30
Copolymer III	1 : 2	1 : 3.3	17	19
Copolymer IV	2: 1	1.3 : 1	50	51
Copolymer V	1 : 1	1.0 : 1	46	47
Copolymer VI	1 : 2	1 : 2.2	31	33

[a] Flow ratio : each monomer flow ratio during iCVD process.
[b] Copolymer ratio : $(N_{1s} + N_{1s}^+) : (Cl_{2p} + Cl_{2p}^-)$.
[c] Ionic Bond % : N^+ ratio = $N_{1s}^+ / (N_{1s} + N_{1s}^+ + Cl_{2p})$, Cl^- ratio = $Cl_{2p}^- / (N_{1s} + Cl_{2p} + Cl_{2p}^-)$

[0123]

[0125] p(DMAMS-co-VBC) 및 p(DMAEMA-co-VBC)의 광전자 분광기(XPS)의 데이터를 도시하여 도 4 및 도 5에 각각 도시하였다. 표 1, 도 4 및 도 5에 나타낸 바와 같이, tert-아민 단량체:VBC가 1:1인 p(DMAMS-co-VBC) 이온성 가교 고분자 (Copolymer II)와 2:1인 p(DMAEMA-co-VBC) 이온성 가교 고분자(Copolymer IV)의 이온결합비가 가장 높았다.

[0127] [실험예]

[0128] iCVD를 이용한 이온성 가교 고분자의 물성 분석을 위해 p(DMAMS-co-VBC)와 p(DMAEMA-co-VBC) 구성 중 각 고분자에서 이온 가교도가 가장 높은 조건인 Copolymer II와 Copolymer IV의 2가지 고분자에 대해 탄성 모듈러스(Elastic modulus), 이온전도도(ion conductivity) 및 내화학성 테스트를 실시하였다.

[0130] <탄성 모듈러스(elastic modulus) 측정>

[0131] 탄성 모듈러스(elastic modulus) 측정은 참고문헌(Kim, et al., Nat Commun. 2013, 4.)의 방법에 의해 측정되었다. 우선 Copolymer II와 Copolymer IV를 25X5mm 크기의 Cu/Si 기판 위에 iCVD 챔버를 이용하여 400nm 두께로 코팅하고, 상기 기재를 염화철(III)($FeCl_3$) 수용액에 담궈서 Cu만 에칭하여 상기 고분자를 물 표면 위에 띄워 프리-스탠딩(free-standing) 필름의 형태를 만들었다. 상기 필름을 Al 그립을 이용하여 반데르발스힘(Van der Waals force)으로 잡고, 변형속도(strain rate)를 $0.3X10_{-3}s_{-1}$으로 유지하면서 길이의 변화를 측정하여 탄성 모듈러스(elastic modulus)를 측정하였다. Copolymer II와 Copolymer IV는 각각 1.2, 0.87 GPa로 측정되었다(도 6 참고).

[0133] <이온 전도도 측정>

[0134] Copolymer II와 Copolymer IV를 각각 400nm 두께로 코인 타입 전극(0.8 radius) 위에 iCVD 챔버를 이용하여 코팅하고, 상기 전극을 탈이온수에 24시간 동안 담궈서 이온종들(ionic species)의 평형상태(equilibrium state)를 유도하였다. 그 후 AC 임피던스 분석기(impedance analyzer)를 이용하여 임피던스(impedance) 값을 측정하고, 다음 식에 의해 이온 전도도를 측정하였다.

[0135]
$$\sigma = \frac{L}{R_s \times A}$$

[0136] σ: 이온전도도(ion conductivity, S/cm)

[0137] R_s: 저항(resistance, Ω)

[0138] L: 필름의 두께(thickness of films, cm)

[0139] A: 폴리머 코팅 전극의 단면적(cross-sectional area of polymer coated electrode, cm^2)

[0141] 상기의 방법으로 측정된 Copolymer II와 Copolymer IV의 이온 전도도는 각각 $1.6X10^{-5}$ 및 $1.3X10^{-5}$ S/cm 값을 나타내었다(도 7 참조).

[0143] <내화학성 테스트>

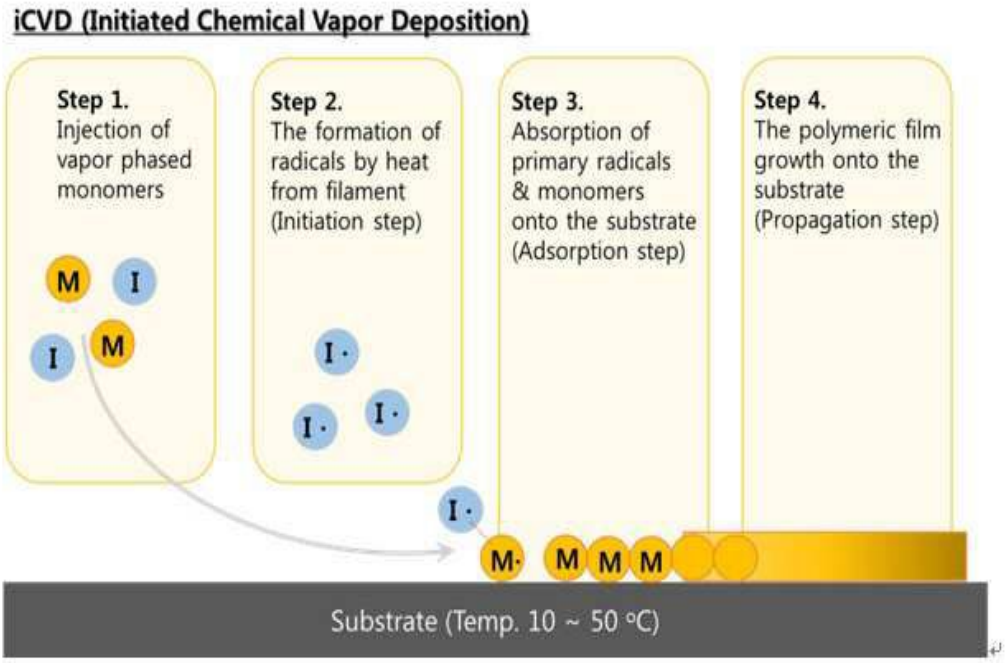
[0144] Copolymer II와 Copolymer IV의 유기 용제에 대한 내화학성 테스트를 위해 각각의 고분자를 아세톤(acetone), 클로로포름($CHCl_3$), 테트라하이드로퓨란(THF), 이소프로필알콜 (IPA) 용액에 24시간 동안 처리 후에 고분자의 용해 정도를 비교하였으며, 두 고분자는 상기의 용액에 용해되지 않는 특성을 보였다. 도 8에 아세톤 24시간 처리 전/후의 Copolymer II 물질에 대한 표면조도(AFM) 측정를 측정하여 비교한 결과를 나타내었다. 아세톤 처리 전, 후 평균 조도(Ra) 값은 0.34, 0.47nm를 보였는데, 이는 아세톤 처리 후에도 표면 거칠기가 거의 증가하지 않았다는 것을 의미하며, 이는 우수한 내화학성을 보여주는 것을 의미한다.

[0145] 도 6 및 도 7에 나타낸 바와 같이, p(DMAMS-co-VBC) 및 p(DMAEMA-co-VBC)의 공중합체는 이온전도도 및 높은 탄성 모듈러스(modulus) 값을 가지며, 도 8에 나타낸 바와 같이, 높은 내용매성(solvent resistivity)을 가지는 것으로 확인되었다. 이는 iCVD 중합 공정을 통하여 만들어진 고분자가 이온 가교 형태로 성공적으로 합성되었음을 보여 주는 것이라 할 수 있다.

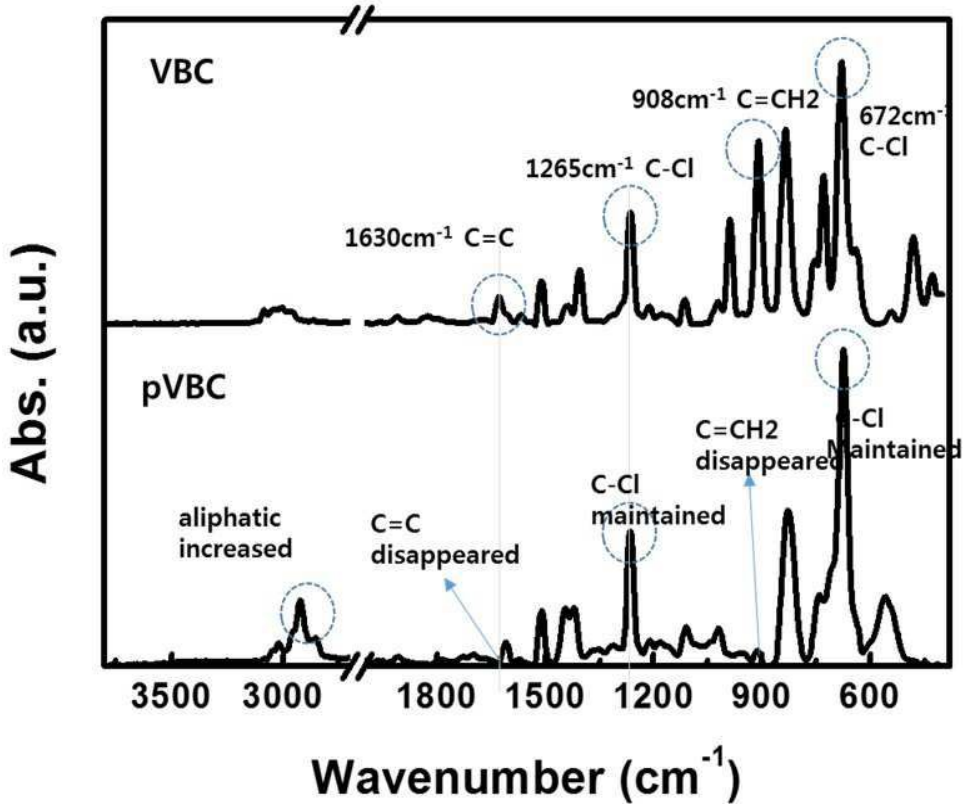
[0147] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

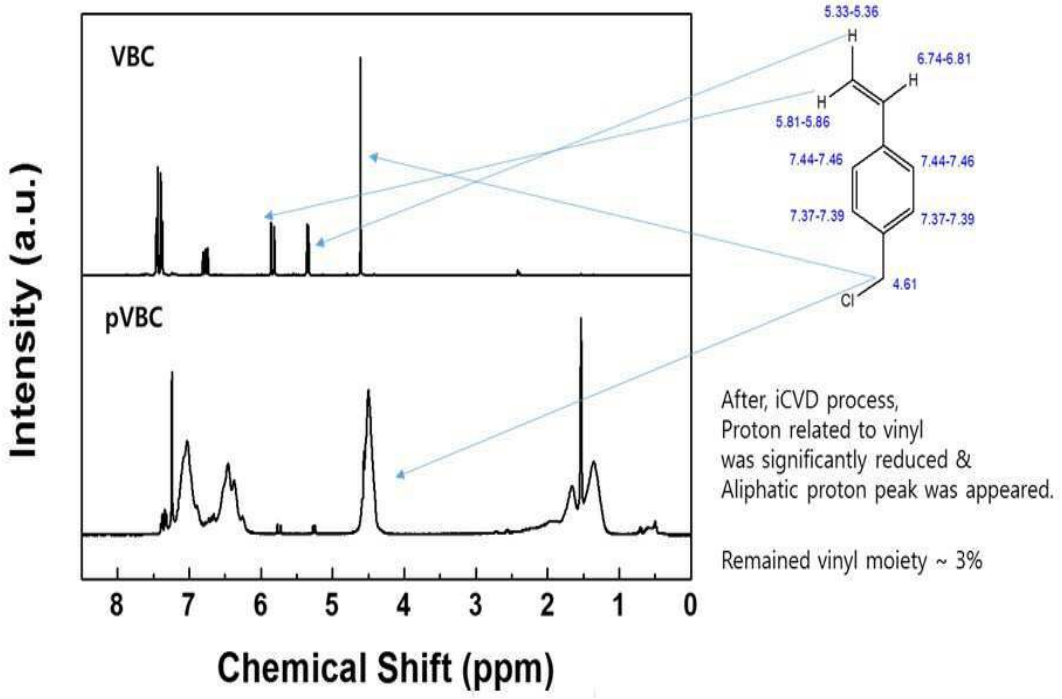
도면1



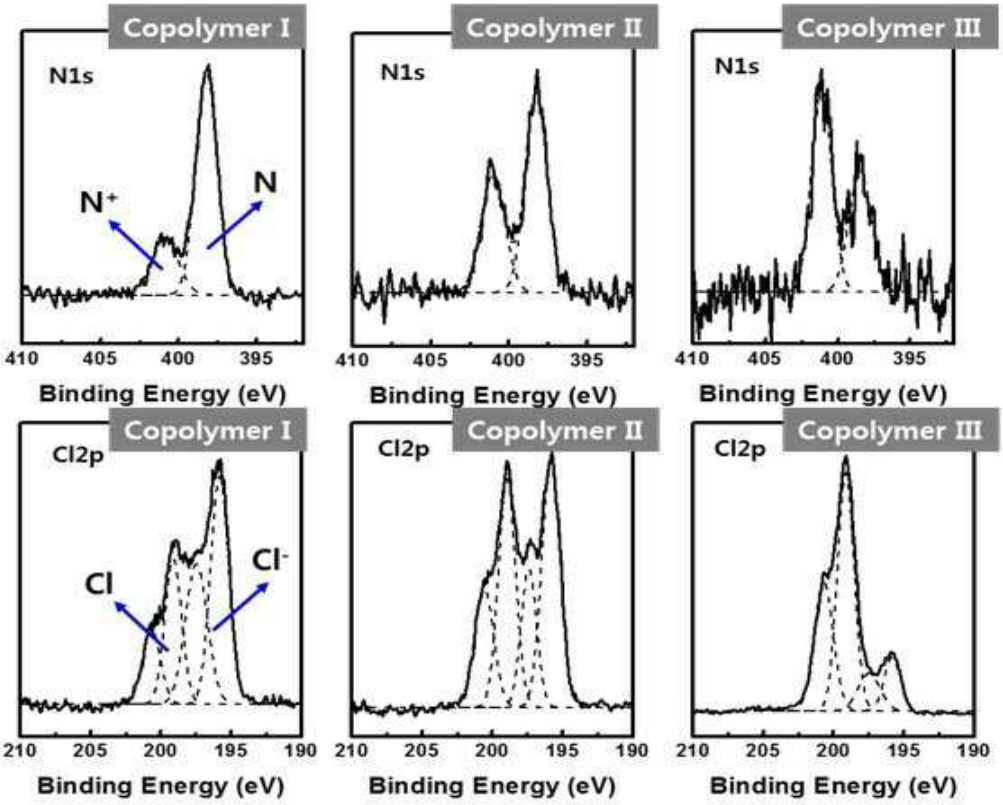
도면2


VBC
908cm-1 C=CH2
672cm-1
C-Cl
1265cm-1 C-Cl
1630cm-1 C=C
pVBC
C=CH2
disappeared
-Cl
Maintained
C-Cl
maintained
aliphatic
increased
C=C
disappeared
Abs. (a.u.)
3500 3000 1800 1500 1200 900 600
Wavenumber (cm-1)

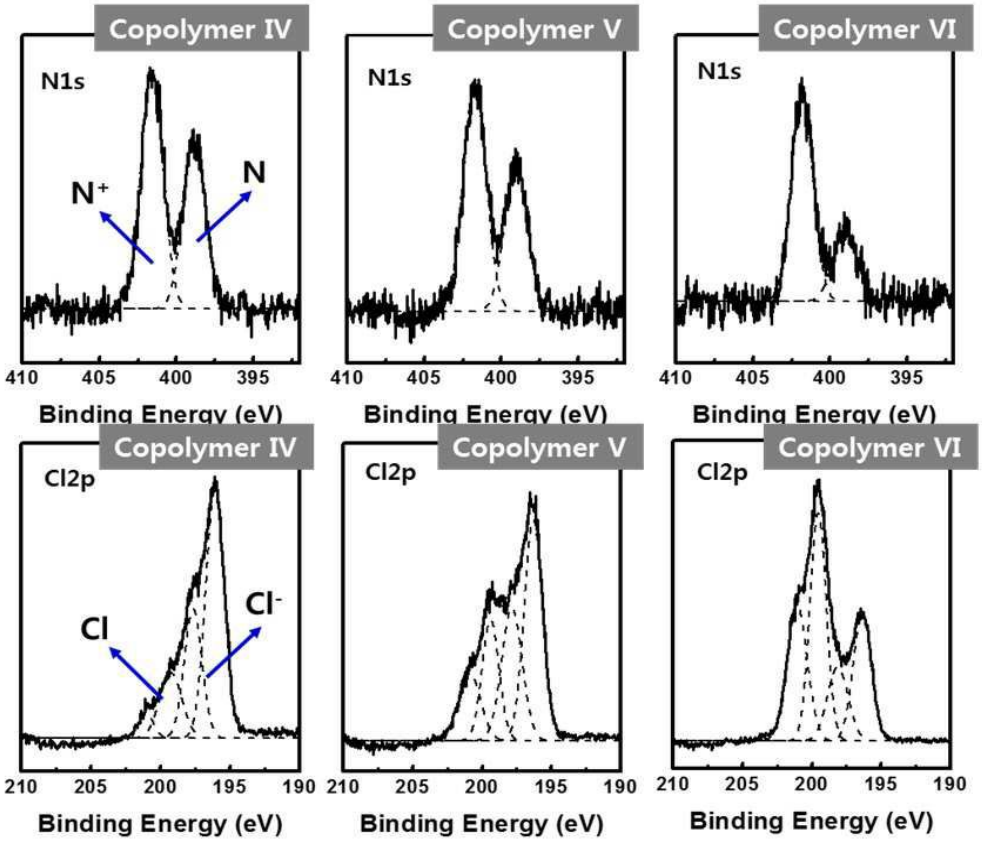
도면3


VBC
pVBC
Intensity (a.u.)
8 7 6 5 4 3 2 1 0
Chemical Shift (ppm)
5.33-5.36
6.74-6.81
5.81-5.86
7.44-7.46
7.44-7.46
7.37-7.39
7.37-7.39
4.61
Cl
After, iCVD process,
Proton related to vinyl
was significantly reduced &
Aliphatic proton peak was appeared.
Remained vinyl moiety ~ 3%

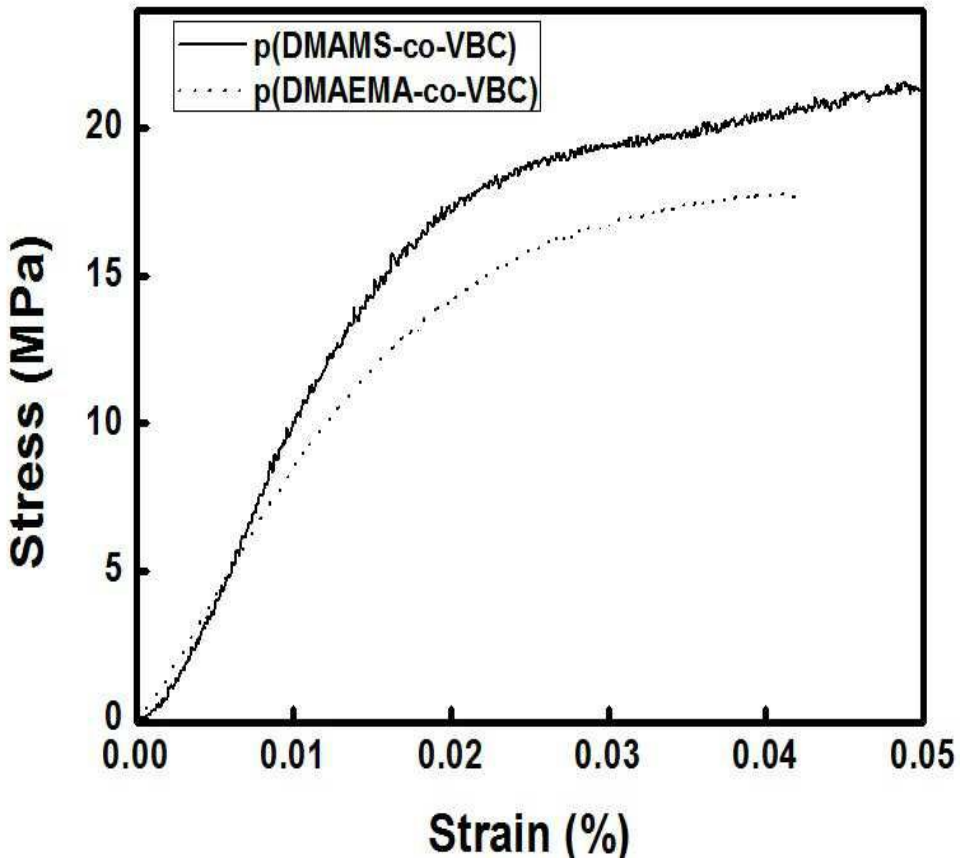
도면4


Copolymer I
N1s
N+
N
410
405
400
395
Binding Energy (eV)
Copolymer II
N1s
410
405
400
395
Binding Energy (eV)
Copolymer III
N1s
410
405
400
395
Binding Energy (eV)
Copolymer I
Cl2p
Cl
Cl-
210
205
200
195
190
Binding Energy (eV)
Copolymer II
Cl2p
210
205
200
195
190
Binding Energy (eV)
Copolymer III
Cl2p
210
205
200
195
190
Binding Energy (eV)

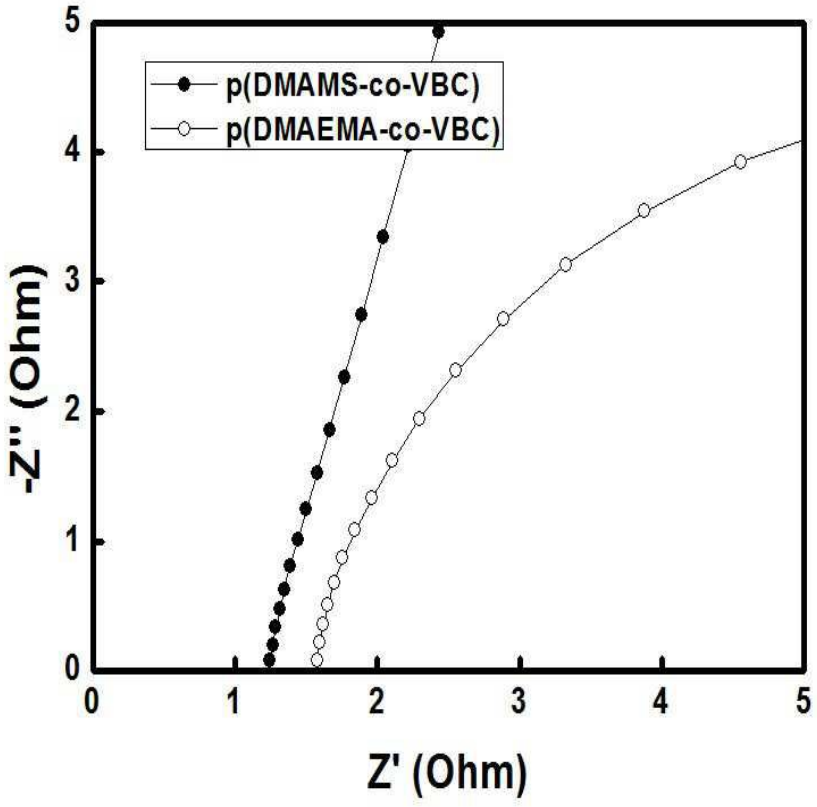
도면5


Copolymer IV
N1s
N+
N
410 405 400 395
Binding Energy (eV)
Copolymer V
N1s
410 405 400 395
Binding Energy (eV)
Copolymer VI
N1s
410 405 400 395
Binding Energy (eV)
Copolymer IV
Cl2p
Cl
Cl-
210 205 200 195 190
Binding Energy (eV)
Copolymer V
Cl2p
210 205 200 195 190
Binding Energy (eV)
Copolymer VI
Cl2p
210 205 200 195 190
Binding Energy (eV)

도면6

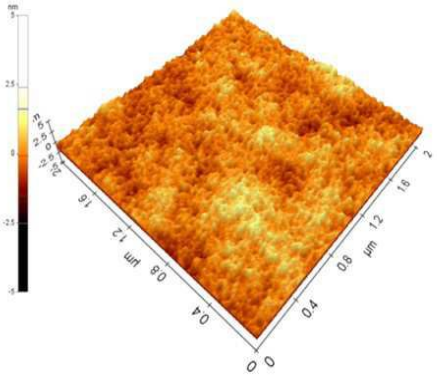

p(DMAMS-co-VBC)
p(DMAEMA-co-VBC)
Stress (MPa)
Strain (%)
0
5
10
15
20
0.00
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05

도면7

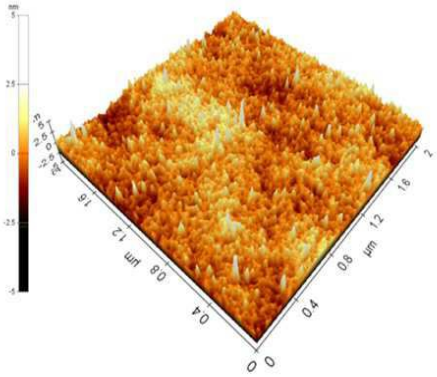

p(DMAMS-co-VBC)
p(DMAEMA-co-VBC)
-Z'' (Ohm)
Z' (Ohm)
0
1
2
3
4
5

도면8

<p(DMAMS-co-VBC), 1 : 1>
_Pristine sample



<p(DMAMS-co-VBC), 1 : 1>
_After 24hrs in acetone



	Rpv (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)	Rz (nm)
Pristine	3.159	0.432	0.341	3.067
Acetone (24h)	7.324	0.622	0.469	6.958