



등록특허 10-2233355



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월30일

(11) 등록번호 10-2233355

(24) 등록일자 2021년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2017.01) *C08J 7/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0137516

(22) 출원일자 2014년10월13일

심사청구일자 2019년08월14일

(65) 공개번호 10-2016-0043573

(43) 공개일자 2016년04월22일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130052175 A*

Langmuir 2014, 30, 916-921(2014.01.06.) 1부.*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(72) 발명자

임성갑

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 외
국인교수아파트 A1301

유영민

서울특별시 송파구 잠전로9길 15 202호 (잠실동)

박관용

서울특별시 은평구 진관2로 77 207동 108호 (진
관동, 은평뉴타운우물골아파트)

(74) 대리인

이처영

전체 청구항 수 : 총 7 항

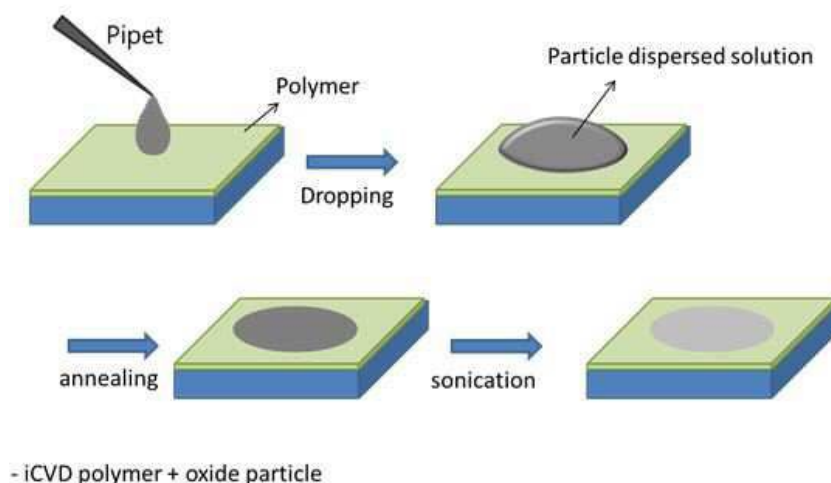
심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 입자의 나노수준 단위 접착방법

(57) 요약

본 발명은 고분자가 개시제를 이용한 화학 기상 증착(iCVD) 방법으로 증착된 기판에 증류수에 분산된 다양한 금속산화물 입자 분산액을 적하하여 어닐링하여 접착하는 방법으로, 평면 기판 뿐 아니라 플렉서블(flexible)한 플라스틱 기판 등 여러 기판에 다양한 입자를 접착하는데 사용할 수 있는 방법을 제시한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2013072225
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	글로벌프론티어사업
연구과제명	기능성 나노 박막을 이용한 바이오매스 추출방법 최적화 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(재)차세대 바이오매스연구단
연구기간	2013.09.01 ~ 2014.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는, 고분자가 증착된 기판에 입자를 접착하는 방법;

- (a) pGMA 또는 pCHMA의 고분자가 증착된 기판상에 입자를 용매에 분산시킨 분산액을 적하하는 단계; 및
- (b) 상기 분산액이 적하된 기판을 어닐링(annealing)한 다음, 초음파 처리(sonication)하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기판은 실리콘 기판, 유리, 폴레에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름, 금속 기판 및 사파이어 기판으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 기판에 입자를 접착하는 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 고분자의 증착은 화학 기상 증착(iCVD) 방법에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 기판에 입자를 접착하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 입자는 금속산화물인 것을 특징으로 하는 기판에 입자를 접착하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 금속산화물은 이산화티탄(TiO_2), 이산화규소(SiO_2), 티탄산바륨(BaTiO_3) 및 산화철(Fe_3O_4)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 기판에 입자를 접착하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 어닐링 온도는 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 이며, 어닐링 시간은 30분 ~ 5시간인 것을 특징으로 하는 기판에 입자를 접착하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계의 용매는 증류수, 에탄올, 아세톤 및 메탄올로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 기판에 입자를 접착하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 입자의 나노수준 단위 접착방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고분자가 증착된 기판에 금속산화물 입자 분산액을 적하한 다음 어닐링을 통해 입자를 접착하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 박막제조 기술은 모재(기판)의 성능을 향상시키거나 모재에 부가적인 기능을 부여하는 표면처리 기술에 바탕을 두고 있다. 표면처리는 크게 박막제조와 표면 개질로 구분되는데 박막제조는 모재의 표면에 다른 물질을 코팅하는 것을 의미하며 표면개질은 질화나 이온빔 조사 등을 통해 모재의 표면을 변화시켜 성능을 향상시키는 기술을 의미한다.

[0003] 소재의 표면을 변화시켜 궁극적으로 모재의 특성을 향상시키거나 모재에 부가적인 특성을 부여하는 기술을 총칭하여 표면처리 기술이라 부른다. 표면처리는 소재의 표면에 특성이 다른 물질을 코팅하는 박막제조 기술과 표면의 성분이나 조직을 변화시켜 새로운 특성을 부여하는 표면개질 기술로 크게 분류할 수 있다.

[0004] 박막제조 기술은 진공증착과 플라즈마 증합 및 용사와 도금 등의 기술이 있고, 표면 개질 기술은 질화나 탄화 또는 플라즈마 열처리 등으로 대별되는 열화학적 공정과 이온빔 및 레이저 그리고 전자빔에 의한 표면개질 기술과 도핑 등이 포함된다. 박막제조 기술은 모재(기판)와 고분자, 다른 기판 등 여러 가지 물질들을 화학적 물리적 방법으로 접착하기 위한 방법이다(Jae in Jung et al. *Journal of Korea Magnetics Society*, 2011.10, **21**: 5th).

[0005] 기존의 물리증착(Physical vapor Deposition, PVD)기술은 접착력이 약하며, 화학증착(Chemical vapor deposition, CVD)에 비해 증착속도가 느리며, 대규모 증착시에는 고진공이 요구되어 비경제적이었다. 화학증착 기술은 PVD보다 증착 속도가 빠르지만, 증착 속도와 박막 두께의 조절이 어렵고, 열팽창 계수 차이로 인해 증착된 박막에 변형이 일어날 수 있었다. 또한 대부분 사용기체가 매우 위험한 물질이며 부산물이 독성이 크며, 부식성이 있어서, 부산물의 중화 때문에 비용이 비싸지는 단점이 있었다. 따라서 고분자가 증착된 기판에 입자를 접착하려고 할 때에는 기존의 CVD 또는 PVD 기술을 사용하기에는 너무 복잡하고, 여러 가지 고려해야할 문제점들이 많았다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여, 예의 노력한 결과, 고분자가 개시제를 이용한 화학 기상 증착(iCVD) 방법으로 증착된 기판에 금속산화물 입자가 용매에 분산된 분산액을 적하하여, 어닐링하는 방법으로 입자를 기판에 접착한 결과, 초음파처리(sonication)한 다음에도 입자의 접착성이 우수함을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 고분자가 증착된 기판에 여러 가지 입자를 나노수준 단위로 쉽게 접착하기 위한 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다음 단계를 포함하는 고분자가 증착된 기판에 입자를 접착하는 방법을 제공한다:

[0009] (a) 고분자가 증착된 기판상에 입자를 용매에 분산시킨 분산액을 적하하는 단계; 및

[0010] (b) 상기 분산액이 적하된 기판을 어닐링(annealing)한 다음, 초음파 처리 (sonication)하는 단계.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 고분자가 개시제를 이용한 화학 기상 증착(iCVD) 방법으로 증착된 기판에 증류수에 분산된 금속산화물 입자를 기판에 적하하여, 어닐링하여 접착하는 방법으로써, 다양한 고분자 기판에 쉽고 빠르게 다양한 입자를 접착할 때 활용할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자가 개시제를 이용한 화학 기상 증착(iCVD) 방법으로 증착된 기판에 입자를 접착하는 방법을 간단하게 나타낸 개념도이다.
- 도 2는 비교예와 실시예의 접착한 후 결과의 사진이다.
- 도 3은 고분자 pCHMA, p4VP를 증착한 기판 위에 각각 입자를 접착 한 후 결과의 사진이다.
- 도 4는 pGMA가 200, 400 nm로 증착된 기판 위에 이산화티탄 분산 액을 적하하여, 각각 60, 120 °C에서 어닐링을 1시간 한 후의 SEM 사진이다.
- 도 5는 알파 스텝(alpha step)을 이용하여 여러 조건에서 접착된 이산화티탄 입자의 두께를 측정한 표와 SEM 사진이다.
- 도 6은 pGMA 고분자가 증착된 PET 필름 위에 이산화티탄 입자를 접착한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적인 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법 및 이하에 기술하는 실험 방법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다. 동일 구성요소에 대한 중복된 설명은 중요하지 않은 경우에는 생략하였다.
- [0014] 본 발명은 개시제를 이용한 화학 기상 증착(initiated chemical vapor depositio n, iCVD) 방법을 이용하여 고분자를 증착한 기판에 금속산화물 입자를 분산시킨 분산액을 적하(dropping)하여 오븐에 어닐링하여 접착하는 방법이다. 접착할 때 따로 접착제를 쓰는 방법이 아닌, 오븐에 어닐링하여 접착하는 방법으로 아주 간단하고 쉽게 다양한 입자를 고분자가 증착된 기판에 접착할 수 있는 방법이다.
- [0015] 도 1은 본 발명의 접착방법을 그림으로 도식화한 개념도이다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에서는, 개시제를 이용한 화학 기상 증착(initiated chemical vapor deposition, iCVD) 방법을 이용하여 고분자 pGMA를 증착한 기판에 금속산화물 입자인 이산화티탄을 증류수에 분산시킨 후에, 상기 분산액에서 피펫으로 방울을 적하하여, 기판을 그대로 오븐에서 어닐링(anealing)하였다. 어닐링한 후에 접착되지 않은 입자를 제거하기 위해 상기 기판을 초음파 처리(sonication)한 다음에 실온에서 건조하였다. 오븐에서 어닐링하는 것 이외의 다른 단계를 부가하지 않음에도 이산화티탄 입자들은 기판에 잘 접착되어 있음을 확인할 수 있었다.
- [0017] 따라서 본 발명은 일 관점에서, 다음 단계를 포함하는 고분자가 증착된 기판에 입자를 접착하는 방법을 제공한다:
- [0018] (a) 고분자가 증착된 기판상에 입자를 용매에 분산시킨 분산액을 적하하는 단계; 및
- [0019] (b) 상기 분산액이 적하된 기판을 어닐링(anealing)한 다음, 초음파처리(sonication)하는 단계.
- [0020] 본 발명에서 개시제를 이용한 고분자를 화학 기상 증착(iCVD) 방법으로 증착하는 방법은, 휘발성을 가진 단량체(monomer)를 기화하여 고분자의 중합 반응과 성막 공정을 동시에 진행하는 기상 중합 반응으로 자유 라디칼(free redical)을 이용한 연쇄 중합 반응을 이용하며, 개시제와 단량체를 기화하여 기상에서 고분자반응이 이루어지게 함으로써, 고분자 박막을 기판에 증착할 수 있다.
- [0021] 기판 표면에 고분자가 나노 단위의 두께로 증착이 되어있는 상태에서 접착하고자 하는 금속산화물 입자를 증류수에 분산시켜 분산액을 만든 후에 피펫으로 한 방울 또는 다섯 방울(0.1mg 이하) 이내로 적하한다. 적하한 다음에 바로 기판을 오븐에 넣어 어닐링한다. 어닐링한 다음에 기판에 미처 접착되지 않은 입자들을 떼어내기 위하여 초음파 처리를 한 다음에 건조시킨다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 기판은 실리콘 기판, 유리, 폴레에틸렌 텔레프탈레이트(PET) 기판, 금속 기판 및 사파이어 기판으로 구성된 군에서 선택 되는 것이 바람직하고, 실리콘 웨이퍼를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0023] 본 발명에 있어서, 상기 고분자의 증착을 위한 단량체는 GMA(glycidyl metha cylate),

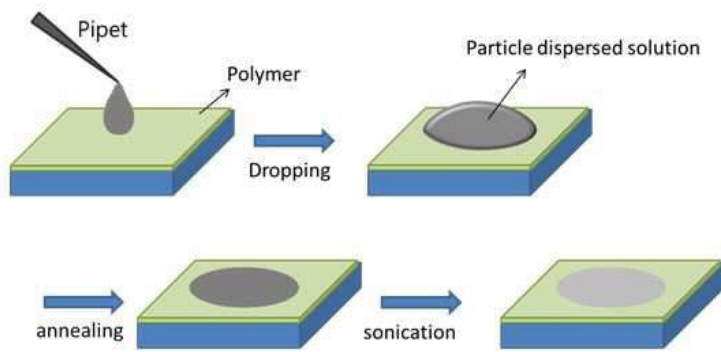
CHMA(cyclohexylmethacrylate), 4VP(4-vinyl pyridine)으로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하며, GMA를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

- [0024] 본 발명에 있어서, 상기 고분자의 증착은 화학 기상 증착(iCVD) 방법에 의해 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 입자는 금속산화물인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0026] 본 발명에서 고분자가 증착된 기판에 접착하는 입자는 금속산화물로서 접착할 때 단순히 오븐에 어닐링하는 방법으로도 우수하게 접착되었으며 금속산화물 입자의 형태일 때, 우수한 접착방법임을 확인할 수 있었다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 상기 금속산화물은 이산화티탄(TiO_2), 이산화규소(SiO_2), 티탄산바륨($BaTiO_3$) 및 산화철(Fe_3O_4)로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하며, 이산화티탄을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 이산화티탄 뿐 아니라, 이산화규소, 티탄산바륨, 산화철 입자도 증류수분산액을 제조하여 고분자가 증착된 기판에 적하하여 어닐링한 다음에 초음파 처리한 다음에도 접착이 잘 되었음을 확인할 수 있었다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계에서 어닐링 온도는 60 ~ 150 °C이며, 어닐링 시간은 30분 ~ 5시간인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0029] 고분자가 증착된 기판에 금속산화물 분산액을 적하한 후에 상기 기판을 어닐링할 때 온도는 기판의 재질에 따라서 60 ~ 150 °C사이에서 조절할 수 있으며, 플라스틱기판의 경우에는 바람직하게는 70 °C에서 어닐링했으며, 어닐링 시간은 30분 ~ 5시간으로 조절할 수 있으며, 플라스틱 기판의 경우, 바람직하게는 3시간으로 하였다. 어닐링 온도가 60 °C이하인 경우에는 어닐링하여도 입자가 접착이 잘 안되었으며, 150 °C이상인 경우에는 그 이하의 온도와 접착효율이 크게 다르지 않았다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 입자를 분산시키기 위한 용매는 증류수, 에탄올, 아세톤 및 메탄올로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 증류수를 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 본 발명에서 금속산화물 입자를 분산시킬 때는 증류수를 사용하였으며, 5, 10 wt%로 농도를 정하여 분산액을 제조하였다.
- [0032] **실시예**
- [0033] 다음의 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에 자명할 것이다.
- [0034] 실시예 1: pGMA(poly(glycidyl methacrylate))가 증착된 실리콘 기판(Si wafer)과 슬라이드 글라스(slide glass)에 대한 이산화티탄, 이산화규소, 티탄산바륨 및 산화철 입자접착
- [0035] 이산화티탄(순도 99%, Aldrich), 이산화규소(Aldrich), 티탄산바륨(순도 99.9%, Aldrich) 및 산화철(순도 95%, Aldrich)을 각각 증류수에 분산시킨 후에 피펫을 이용하여 pGMA가 200 nm 두께로 증착된 실리콘 기판과 슬라이드 글라스에 각각 적하(dropping)하였다. 기판을 오븐에 120, 1시간으로 어닐링하였다. 어닐링 한 다음에 기판을 10분 동안 초음파 처리를 실시하였다.
- [0036] 입자의 접착효과를 분석한 결과, 도 2(b), (d)에 나타난 바와 같이, 초음파 처리를 실시 전(도 2(b))과 실시 후(도 2(d))를 비교할 때, 이산화규소 입자나 산화철 입자인 경우에는 초음파처리를 실시 후에는 접착면의 색이 벌어지거나 입자의 수가 적어진 것이 육안으로 관찰되나, 큰 변화는 아니었으며, 대조군(고분자가 증착되지 않은 경우: 도 2(a), (c))에 비해, 우수한 접착효과가 있음을 확인하였다(도 2(b), (d)에서 위쪽 직사각형 모양 기판은 슬라이드 글라스이고, 아래쪽 정사각형 모양 기판은 실리콘 기판이다).
- [0037] 실시예2:pCHMA(poly(cyclohexylmethacrylate)),p4VP(poly(4-vinyl pyridine))가 증착된 실리콘 기판에 대한 이산화티탄, 이산화규소, 티탄산바륨 및 산화철 입자접착
- [0038] 기판에 증착된 고분자가 pCHMA, p4VP인 것 외에는 실시예 1과 같은 방법으로 실시하였다.
- [0039] 입자의 접착효과를 분석한 결과, 도 3에 나타난 바와 같이, pCHMA, p4VP인 고분자가 증착된 실리콘 기판에도 pGMA가 증착된 실리콘 기판처럼 어닐링하여 입자를 접착시켰을 때 잘 접착됨을 확인할 수 있었다. 따라서 본 발명에서 실시예로 적용한 고분자외에도 다른 고분자를 증착한 기판에도 적용가능 함을 확인할 수 있었다.

- [0040] 실시예 3: pGMA의 증착 두께와 어닐링 온도별 입자접착
- [0041] 이산화티탄을 증류수에 분산시킬 때, 농도를 10 wt%로 하여 분산액을 제조하였고 pGMA의 증착 두께가 200, 400 nm인 실리콘 기판에 피펫으로 각각 분산액을 적하하였다. 기판을 오븐에 넣고, 어닐링 온도를 각각 60, 120 °C로 어닐링 시간은 각각 1시간씩 하였다. 어닐링한 다음에 초음파 처리를 10분 동안 실시하였다. 결과적으로 조건별로 적용한 4가지 기판을 제조하였다.
- [0042] 입자의 접착효과를 SEM으로 확인한 결과, 도 4에 나타난 바와 같이 입자들이 접착이 잘 되었고, 비교적 균일하게 접착되었으며, 60 °C 보다는 120 °C 일 때 입자의 접착율이 더 증가한 것을 확인할 수 있었다.
- [0043] 실시예 4: 입자농도, 어닐링 온도 변화에 따른 pGMA가 증착된 실리콘 기판에 대한 이산화티탄 입자 접착두께 측정
- [0044] 이산화티탄을 5, 10 wt%인 농도로 분산액을 제조하여, pGMA의 증착 두께가 200, 400nm인 실리콘 기판에 각각 적하하였다. 오븐에서 어닐링 온도는 각각 60, 120 °C 어닐링 시간은 1시간으로 하였다. 어닐링 후에 초음파처리를 10분 동안 실시하였다. 결과적으로 조건별로 적용한 4가지 기판을 제조하였다.
- [0045] 상기 기판에 접착된 이산화티탄 입자의 두께를 alpha step으로 측정하였다. 그 결과, 도 5에 나타난 바와 같이, 이산화티탄의 농도가 높을수록 접착 두께가 증가하였으며, 접착 밀도 또한 증가됨을 확인할 수 있었다. 또한 어닐링 온도가 높을수록 접착 두께가 증가됨을 확인할 수 있었다.
- [0046] 실시예 5: PET필름에 대한 입자접착비교
- [0047] 이산화티탄을 0.5, 1, 5, 10 wt%로 농도를 달리하여, 증류수로 분산액을 제조하여, pGMA가 증착된 PET 필름에 피펫으로 적하하였다. 오븐에서 어닐링 온도는 70 °C, 어닐링 시간은 3시간으로 하여 접착하였다. 어닐링 후에 초음파처리를 10분 동안 실시하였다.
- [0048] 입자의 접착효과를 분석한 결과, 도 6에 나타난 바와 같이 플렉서블한 PET 필름상에도 이산화티탄 입자가 잘 접착됨을 확인할 수 있었다. 따라서 향후 플렉서블(flexible) 기판 등 여러 종류의 기판에 이 접착방법을 적용 가능함을 알 수 있었다.
- [0049] 본 발명에서 제시한, 고분자를 증착한 기판에 금속산화물입자를 접착하는 방법은, 증류수에 금속산화물입자를 분산시켜 제조한 분산액을 기판에 적하하여 오븐에 어닐링하는 방법으로써, 간단한 방법으로 입자를 접착할 수 있으며, 증착된 고분자의 종류에 상관없이, 플렉서블한 필름에도 입자를 접착가능한 우수한 접착방법임을 확인할 수 있었다.
- [0050] 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 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

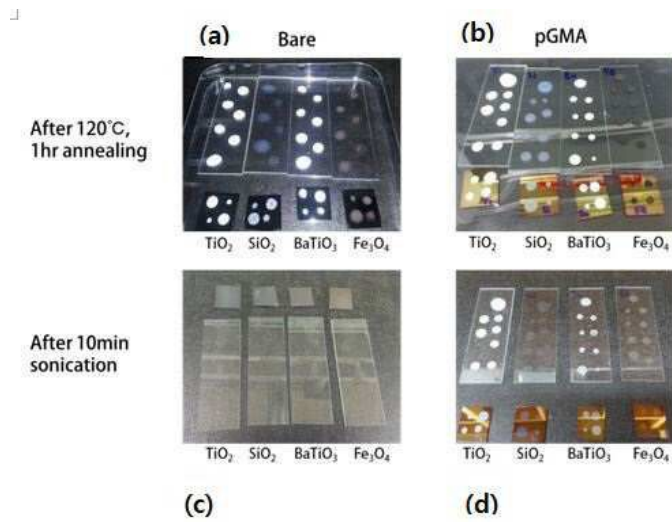
도면

도면1

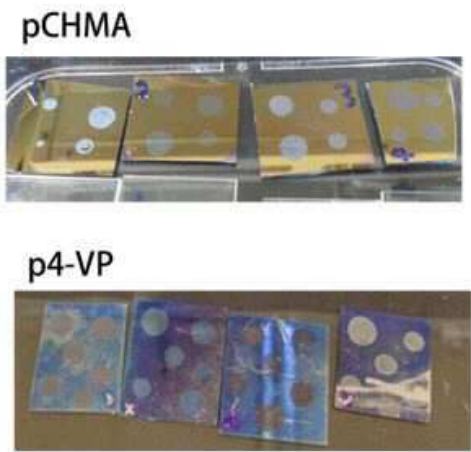


- iCVD polymer + oxide particle

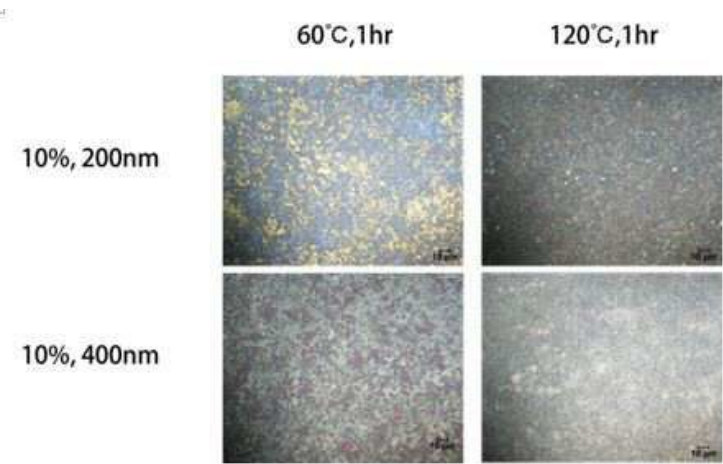
도면2



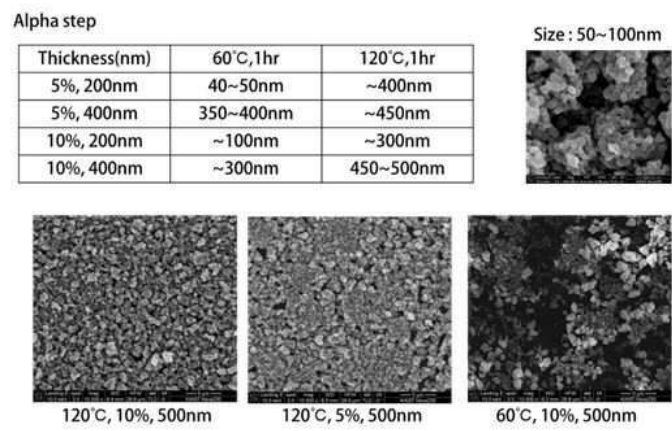
도면3



도면4



도면5



도면6

TiO₂ particle on PET (annealing at 70°C, 3hr)

