



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년03월04일
(11) 등록번호 10-2642509
(24) 등록일자 2024년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/452 (2006.01) C08F 220/24 (2006.01)
C08F 222/10 (2006.01) C08F 230/08 (2006.01)
C23C 16/448 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/452 (2013.01)
C08F 220/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0055735
(22) 출원일자 2021년04월29일
심사청구일자 2021년04월29일
(65) 공개번호 10-2022-0148545
(43) 공개일자 2022년11월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR101927370 B1*
KR1020130103392 A*
US20170174928 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
임성갑
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
오명석
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
전민규
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
(74) 대리인
이치영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 6 항

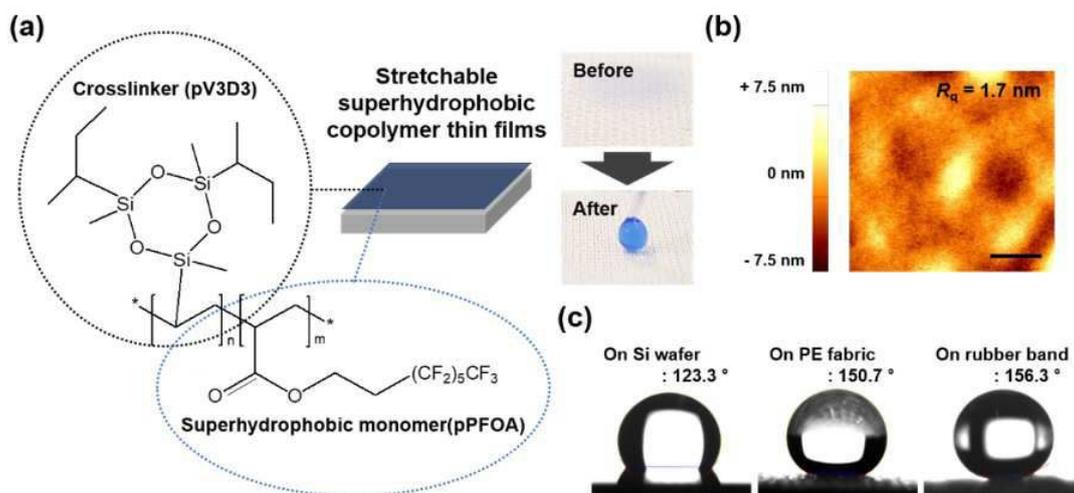
심사관 : 전형태

(54) 발명의 명칭 화학기상 증착공정을 이용한 고신축성 초소수성 박막 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 화학기상 증착공정을 이용한 고신축성 초소수성 박막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 화학기상 증착 반응기에서 개시제 존재하에 기판 상에 4~6개의 플루오로화 알킬기를 함유하고 유리전이온도가 5°C 이하인 불소 단량체와 가교결합용 단량체를 반응시켜 기판 상에 공중합체 형태로 나노미터 수준으로 코팅함으로써 폴더블(foldable) 및 웨어러블(wearable) 소자 등에서 내구성을 확보할 수 있는 화학기상 증착공정을 이용한 고신축성 초소수성 박막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- C08F 222/102 (2022.08)
- C08F 222/1063 (2020.02)
- C08F 230/08 (2022.08)
- C23C 16/4488 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711104966
과제번호	2016R1A5A1009926
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	웨어러블 플랫폼소재 기술센터(2020)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711110511
과제번호	2017R1A2B3007806
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	다기능성 초박막형 이온성 고분자 플랫폼 개발 및 소자 응용(2020)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

iCVD 반응기에서 개시제의 존재하에 기판 상에 4~6개의 플루오로화 알킬기를 함유하고 유리전이온도가 5℃ 이하인 불소 단량체와 가교결합용 단량체를 반응시켜 기판 상에 공중합체를 코팅하는 단계를 포함하되,

상기 불소 단량체는 퍼플루오로옥틸아크릴레이트(perfluorooctyl acrylate)이고, 상기 가교결합용 단량체는 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸 사이클로실록산(1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane)이며, 상기 퍼플루오로옥틸아크릴레이트와 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸 사이클로실록산의 공중합체가 기판 상에 5 nm ~ 500 μm의 두께로 코팅되고, 93% 이상의 가시광선 투과율을 가지며, 신축성을 가져 연장(elongation) 200% 시험 후 박막의 표면에 크랙(crack)이 발생하지 않는 것을 특징으로 하는 화학기상 증착(iCVD)을 이용한 초소수성 고분자 박막의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 개시제: 불소 단량체: 가교결합용 단량체의 몰비는 1:0.1~25:0.1~25인 것을 특징으로 하는 화학기상 증착(iCVD)을 이용한 초소수성 고분자 박막의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 기판을 10~50℃로 유지하면서 상기 불소 단량체 및 상기 가교결합용 단량체를 각각 25~50℃ 및 25~70℃의 온도에서 첨가하는 것을 특징으로 하는 화학기상 증착(iCVD)을 이용한 초소수성 고분자 박막의 제조방법.

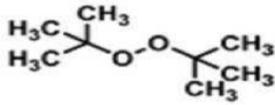
청구항 8

제1항에 있어서, 상기 iCVD 반응기의 내부 압력은 50~500 Torr이고, 20~60분 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 화학기상 증착(iCVD)을 이용한 초소수성 고분자 박막의 제조방법.

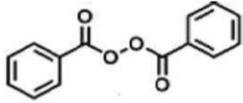
청구항 9

제1항에 있어서, 상기 개시제는 화학식 2 내지 화학식 6으로 표시된 화합물로 구성된 군에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 화학기상 증착(iCVD)을 이용한 초소수성 고분자 박막의 제조방법:

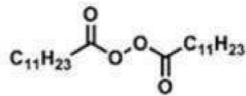
[화학식 2]



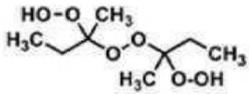
[화학식 3]



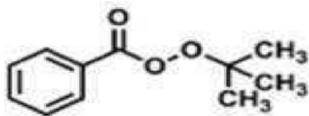
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



청구항 10

불소 단량체와 가교결합용 단량체의 공중합체가 기관 상에 5 nm ~ 500 μm의 두께로 코팅되고, 93% 이상의 가시광선 투과율을 가지며, 신축성을 가져 연장(elongation) 200% 시험 후 박막의 표면에 크랙(crack)이 발생하지 않고, 상기 공중합체는 폴리((퍼플루오로옥틸아크릴레이트)-co-1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸사이클로실록산)(poly ((perfluorooctyl acrylate)-co-1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane), pPFOA-co-V3D3))인 것을 특징으로 하는 초소수성 고분자 박막.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 화학기상 증착공정을 이용한 고신축성 초소수성 박막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 개시제를 이용한 화학기상 증착공정(iCVD)을 이용하여 4 내지 6개의 플루오르화알킬기를 함유한 불소단량체와 미량의 가교제를 공중합시켜 제조된 고신축성 초소수성 박막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 소수성은 물에 친화력을 갖지 않는 물체의 성질로, 물체의 표면 상에서 측정되는 표면과 물의 접촉각을 측정하여 확인할 수 있으며, 물의 접촉각이 150° 를 넘는 경우에는 초소수성을 갖는다고 표현한다. 초소수성 표면은 전자 제품, 섬유 소재, 건축 자재 등의 폭넓은 분야에 적용되어 방오 코팅 및 오염물로부터의 자가 청소(self-cleaning)로 활용되고 있다.

[0004] 특히 최근 들어서는 전자 소자의 소형화 및 디스플레이 등의 투명도 확보를 위해 얇고 균일한 초소수성 박막의 필요성이 제기되어 왔으며, 한국등록특허 제10-1644025호에서는 화학기상 증착(initiated chemical vapor deposition, iCVD)을 활용한 나노스케일(nano-scale)의 초소수성 박막을 합성한 바가 있다. 개시제를 이용한 화학기상 증착(iCVD) 공정은 기상에서 단량체를 주입하여 라디칼 중합반응(radical polymerization)을 통해 고분자를 합성하는 방법이기 때문에, 다양한 기판에, 다양한 작용기를 가진 단량체를 적용할 수 있다는 장점이 있으며 여러 특성을 갖는 단량체를 원하는 비율로 공중합시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 기상에서 진행되는 건식 공정이기 때문에 잔여물로 인한 오염이 존재하지 않으며 기판 손상이 없다는 장점이 있다. 또한, 기판의 화학적 특성과 관계없이 단량체의 흡착을 온도를 통해 조절하므로 다양한 기판에 표면 전처리 없이 고분자 코팅이 가능하게 된다.

[0005] 하지만 대다수의 초소수성 무기물 및 유기물 코팅의 경우, 코팅 자체가 갖는 결정성 등의 물리적 특성으로 인해 깨지기 쉽고(brittle) 이에 따라 굽힘 및 신축에 파손되기 쉬운 특징을 갖고 있다. 따라서 최근 들어 이슈가 되고 있는 폴더블(foldable) 및 웨어러블(wearable) 소자 등에서 내구성을 확보하기 어렵다는 문제를 안고 있다.

[0006] Jie Ju *et al.* 및 Xiaojing Su *et al.*은 스핀 코팅(spin coating) 및 스프레이 코팅(spray coating)을 통해 은(silver) 또는 실리카 나노입자(silica nanoparticle) 등과 중합체의 복합 구조체를 표면에 코팅, 필름이 갖는 화학적 물성과 더불어 구조체의 거친(rough) 물리적 구조에 의해 스트레처블(stretchable)하면서 초소수성(superhydrophobic)의 표면 개질을 이루는 방식을 개시하고 있다. 다만, 스핀 코팅 및 스프레이 코팅시 구조체 필름의 두께가 수십 ~ 수백 μm에 달하고 표면의 거친 조도(roughness)로 인해 필름의 투명도를 확보할 수 없다는 공통적인 문제가 있다. 또한 스핀 코팅 및 스프레이 코팅시 사용되는 용매가 기판에 손상을 줄 우려가 있어 전자 소자 등 수분 및 용매에 민감한 기판의 경우 표면 개질이 어려울 수 있다는 한계를 지닌다.

[0008] 이에, 본 발명자들은 화학기상 증착(iCVD) 공정을 활용한 나노스케일의 초소수성 박막의 문제점을 극복하고자 예의 노력한 결과, 화학기상 증착 반응기에서 개시제 존재하에 기판 상에 4~6개의 플루오르화 알킬기를 함유하고 유리전이온도가 5°C 이하인 불소 단량체와 가교결합용 단량체를 반응시켜 기판 상에 공중합체 형태로 나노미터 수준으로 코팅할 경우, 고신축성 고소수성 박막을 합성할 수 있어 폴더블(foldable) 및 웨어러블(wearable) 소자 등에서 내구성을 확보할 수 있음을 확인함으로써, 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1644025호

비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) Jie Ju *et al.*, A highly stretchable and robust non-fluorinated superhydrophobic surface, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 16273-16280

(비특허문헌 0002) Xiaojing Su *et al.*, Highly Stretchable and Conductive Superhydrophobic Coating for Flexible Electronics, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 10587-10597

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 물리적 및 화학적 내구성, 투명도가 향상된 고신축성 고소수성 박막 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 iCVD 반응기에서 개시제 존재하에 기판 상에 4~6개의 플루오로화 알킬기를 함유하고 유리전이온도가 5℃ 이하인 불소 단량체와 가교결합용 단량체를 반응시켜 기판 상에 공중합체를 코팅하는 단계를 포함하는 화학기상 증착(iCVD)을 이용한 초소수성 고분자 박막의 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명은 또한, 불소 단량체와 가교결합용 단량체의 공중합체가 기판 상에 5 nm ~ 500 μm의 두께로 코팅되고, 93% 이상의 가시광선 투과율을 가진 것을 특징으로 하는 초소수성 고분자 박막을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 고분자 박막은 고신축성 및 초소수성을 가짐과 동시에 물리적 및 화학적 내구성, 투명도가 월등하여 폴더블(foldable) 및 웨어러블(wearable) 소자 등에 사용되어 내구성을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 고신축성 초소수성 고분자 박막의 iCVD를 통한 합성 원리 및 표면 특성을 개략적으로 도시한 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 고신축성 초소수성 박막의 신축성 시험을 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명에 따른 고신축성 초소수성 박막의 물리적 및 화학적 내구성 그리고 투명도를 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 달리 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 명명법 및 이하에 기술하는 실험 방법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0022] 본 발명은 초소수성 무기물 및 유기물 코팅 자체가 갖는 결정성 등의 물리적 특성으로 인한 깨지기 쉽고(brittle) 굽힘 및 신축에 파손되기 쉬운 단점을 해결하고자 노력한 결과, 화학기상 증착 반응기에서 개시제 존재하에 기판 상에 4~6개의 플루오로화 알킬기를 함유하고 유리전이온도가 5℃ 이하인 불소 단량체와 가교결합용 단량체를 반응시켜 기판 상에 공중합체 형태로 나노미터 수준으로 코팅할 경우, 고신축성 고소수성 박막을 합성할 수 있어 폴더블(foldable) 및 웨어러블(wearable) 소자 등에서 내구성을 확보할 수 있음을 확인하고자 하였다.

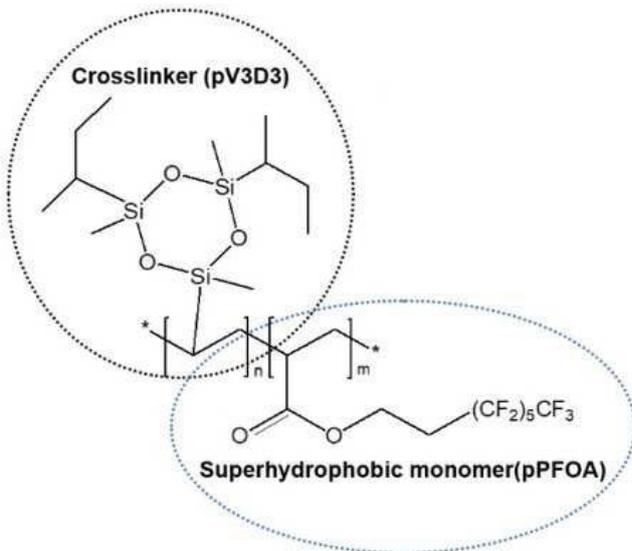
[0023] 본 발명은 일 관점에서 iCVD 반응기에서 개시제 존재하에 기판 상에 4~6개의 플루오로화 알킬기를 함유하고 유리전이온도가 5℃ 이하인 불소 단량체와 가교결합용 단량체를 반응시켜 기판 상에 공중합체를 코팅하는 단계를 포함하는 화학기상 증착(iCVD)을 이용한 초소수성 고분자 박막의 제조방법에 관한 것이다.

[0025] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0026] 본 발명은 화학기상증착(iCVD) 공정을 활용하여 종래 기술의 문제점을 개선한 고신축성 초소수성 박막을 합성할 수 있다. 이 박막은 화학기상증착(iCVD) 공정 상에서 4 내지 6개의 플루오로화알킬기(fluoroalkyl group)를 가진 유리전이온도(Tg)가 낮은 불소단량체에 미량의 가교제(crosslinker)를 투입하여 공중합(copolymer)시킴으로써 합성할 수 있다. 이 때, 플루오로화알킬기가 4 내지 6개인 유리전이온도(Tg)가 낮은 불소단량체를 선정한 이유는 이러한 단량체의 경우 초소수성 성능이 뛰어나기 때문이고, 가교제를 투입한 이유는 유리전이온도(Tg)가 낮은 불소단량체의 경우 고분자 형태의 상온에서 박막 형태로 존재하기가 불가하므로 미량의 가교제와의 결합을 통해 고분자, 즉 엘라스토머(elastomer)의 형태를 구현하기 위함이다. 불소단량체의 유리전이온도는 5℃ 이하, 바람직하게는 -100 ~ 5℃ 이고, 더욱 바람직하게는 -60 ~ 5℃일 수 있다.

- [0027] 본 발명에 있어서, 불소 계열의 고분자를 iCVD 공정을 통해 합성하기 위해 사용된 불소 단량체는 퍼플루오로옥틸아크릴레이트(perfluorooctyl acrylate), 퍼플루오로헵틸아크릴레이트(perfluoroheptyl acrylate), 퍼플루오로헥실아크릴레이트(perfluorohexyl acrylate)와 같은 아크릴레이트(acrylate) 계열, 플루오로옥틸메타아크릴레이트(perfluorooctyl methacrylate), 퍼플루오로헵틸아크릴레이트(perfluoroheptyl methacrylate), 퍼플루오로헥실아크릴레이트(perfluorohexyl methacrylate)와 같은 메타아크릴레이트(methacrylate) 계열, 퍼플루오로헥실스타이렌(perfluorohexyl styrene), 퍼플루오로펜틸스타이렌(perfluoropentyl styrene), 퍼플루오로부틸스타이렌(perfluorobutyl styrene)과 같은 스타이렌 계열, 퍼플루오로헥실 에틸렌(perfluorohexyl ethylene), 퍼플루오로펜틸 에틸렌(perfluoropentyl ethylene), 퍼플루오로부틸 에틸렌(perfluorobutyl ethylene), 3-퍼플루오로헥실 프로필렌(3-perfluorohexyl propylene), 3-퍼플루오로펜틸 프로필렌(3-perfluoropentyl propylene), 3-퍼플루오로부틸 프로필렌(3-perfluorobutyl propylene)과 같은 에틸렌 또는 프로필렌 계열일 수 있다. 바람직하게는 2-(퍼플루오로헥실)에틸 아크릴레이트(2-(perfluorohexyl)ethyl acrylate), 2-(퍼플루오로부틸)에틸 아크릴레이트(2-(perfluorobutyl)ethyl acrylate)를 사용할 수 있다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 상기 가교결합용 단량체인 가교제는 2개 이상의 비닐기를 가질 수 있으며, 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸 사이클로실록산(1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane), 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸 사이클로테트라실록산(1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethyl cyclotetrasiloxane), 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(ethyleneglycol dimethacrylate) 에틸렌글리콜 디아크릴레이트(ethyleneglycol diacrylate), 1,4-부탄디올 디아크릴레이트(1,4-butanediol diacrylate), 1,3-부탄디올 디아크릴레이트(1,3-butanediol diacrylate), 1,4-사이클로헥산 디메탄올 디비닐 에테르(1,4-cyclohexane dimethanol divinyl ether), 디(에틸렌글리콜)디비닐 에테르(di(ethyleneglycol)divinyl ether), 디(에틸렌글리콜 디아크릴레이트)(di(ethylene glycol diacrylate)), 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(neopentyl glycol diacrylate), 1,4-부탄디올 디비닐 에테르(1,4-butanediol divinyl ether), 메타크릴릭 안하이드라이드(methacrylic anhydride), 트리알릴 포스페이트(triallyl phosphate), 2,4,6-트리메틸-2,4,6-트리비닐사이클로트리실라잔(2,4,6-trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazane), 글리세롤 디메타크릴레이트(glycerol dimethacrylate), 헥사비닐디실록산(hexavinyl-disiloxane) 및 디비닐벤젠(divinylbenzene)으로 구성된 군에서 1종 이상 선택될 수 있으며, 바람직하게는 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸 사이클로실록산을 사용할 수 있다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 상기 개시제: 불소 단량체: 가교결합용 단량체의 몰비는 1:0.1~25:0.1~25일 수 있으며, 바람직하게는 1:1~4:1~6일 수 있다.
- [0030] 상기 공중합체는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체 또는 이중층 공중합체일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 의하면 상기 기판을 10~50℃로 유지하면서 상기 불소 단량체 및 상기 가교결합용 단량체를 각각 25~50℃ 및 25~70℃의 온도에서 첨가할 수 있다. 필라멘트 온도를 180℃로 하고, 내부 압력을 50~500 Torr로 유지시켜주면, 20~60분의 시간 동안 100 nm 수준의 박막을 얻을 수 있다. 도 1에 본 발명에 따른 고신축성 초소수성 고분자 박막의 iCVD를 통한 합성 원리를 개략적으로 도시하였다. 도 1에서 불소 단량체로 PFOA를 가교제로서 V3D3를 사용하여 화학식 1의 공중합체가 코팅된 고신축성 초소수성 고분자 박막을 제조하였다.

[0032] [화학식 1]



[0033]

[0034] 화학식 1에서 n과 m의 비율은 0.001:1 ~ 0.1:1의 범위가 바람직하다.

[0036]

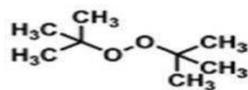
본 발명의 일 실시예에 따라서 플루오로알킬기가 4개 이상 6개 이하인 아크릴레이트(acrylate) 계열 불소 고분자 화합물인 퍼플루오로헥실 아크릴레이트(perfluorohexyl acrylate), 퍼플루오로헵틸 아크릴레이트(perfluoroheptyl acrylate), 퍼플루오로옥틸 아크릴레이트(perfluorooctyl acrylate) 중 바람직하게는 퍼플루오로옥틸 아크릴레이트(perfluorooxtyl acrylate, PFOA)를 선정하고 2개 이상의 바이닐(vinyl)기를 갖는 가교제 중 바람직하게는 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸 사이클로실록산(1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane, V3D3)를 선정하여 화학기상 증착(iCVD) 공정을 활용하여 공중합(copolymerization)시켜 박막을 합성할 수 있다(도 1(a)). 실리콘 웨이퍼(Si wafer) 표면에 약 800 nm 두께의 박막 증착 후 원자힘현미경(atomic force microscopy, AFM)을 활용해 표면 거칠기(roughness)를 측정한 결과 1.7 nm 이하로 박막이 매우 균일하게 증착되었음을 알 수 있다(도 1(b)). 실리콘 웨이퍼(Si wafer), 폴리에스터(polyester) 섬유, 면고무줄 위에 박막을 증착 후 물 접촉각을 측정한 결과 다양한 기판 위에 박막이 원활하게 증착되며 150° 이상의 초수성 부여 가능함을 확인하였다(도 1(c)).

[0038]

또한, 본 발명에 있어서, 상기 개시제는 화학식 2 내지 화학식 6의 과옥사이드(peroxide) 화합물 및 벤조페논(benzophenone) 화합물로 구성된 군에서 하나 이상 선택될 수 있으며, 바람직하게는 화학식 2의 디-tert-부틸-과옥사이드(di-tert-butyl-peroxide, TBPO)를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039]

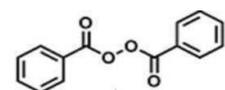
[화학식 2]



[0040]

[0041]

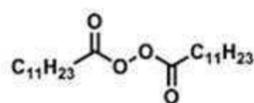
[화학식 3]



[0042]

[0043]

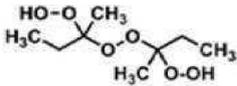
[화학식 4]



[0044]

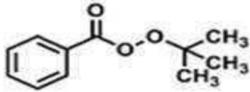
[0045]

[화학식 5]



[0046]

[0047] [화학식 6]



[0048]

[0050] 본 발명에 있어서, 상기 기판은 유리(Glass), 실리콘 웨이퍼(silicone wafer), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate, PEN), 셀룰로오스 종이(cellulose paper), 나일론(Nylon), 폴리에스터(polyester), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES), 폴리설폰(polysulfone, PSF), 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidenedifluoride), PVDF) 및 스테인리스강(stainless steel)로 구성된 군에서 선택되는 1종일 수 있으며, 바람직하게는 실리콘 웨이퍼 등을 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 본 공정의 경우, 과정 중에 용매나 첨가제를 전혀 사용하지 않기 때문에, 고순도의 박막을 얻을 수 있다. 뿐만 아니라, 기판 표면의 온도가 45°C 이하로 낮게 유지되는 저온 및 저진공 공정이며, 기상으로 증착되기 때문에, 기판의 제약 없이 다양한 기판에 증착이 가능하다. 이는 딥코팅, 스핀 코팅과 같은 기존의 액상공정에서 불가피하였던, 용매로 인한 기판 손상 문제, 반응 잔여물로 인한 오염, 기판의 특성에 따라 선택적으로 코팅되는 문제를 해결해 준다. 특히, 액상 공정에서 공중합체 합성 시 단량체 간의 물리화학적 특성 차이로 인한 상 분리로 인한 문제가 발생할 수 있으나 기상 공정이기 때문에 단량체 간의 상 분리 없이 공중합이 가능하다. 공정에 사용되는 단량체는 별도의 합성 없이 시중에서 손쉽게 구매가 가능하다.

[0052] 일반적으로 기판의 표면을 액상 공정을 통해 개질할 경우 기판의 흡수성으로 인한 기판 선택의 제약이 존재한다. 또한 액상 공정에 사용하였던 용매가 기판에 남아 오염물질로 작용하거나 이로 인한 물질 표면의 손상이 발생할 수 있으며 용매를 제거하기 위한 추가적인 후처리 과정이 필요하다. 본 공정에서는 기상 공정을 이용하여 표면 개질을 시도함으로써 물질의 표면에서부터 고분자 박막이 성장토록 하며 이를 통해 균일한 표면 개질이 가능하다. 또한 건조, 저온 공정이기 때문에 용매, 반응 온도가 물질에 주는 손상을 원천적으로 방지할 수 있다.

[0054] 본 발명에 따른 고신축성 초소수성 박막은 신축성 기판 및 섬유의 표면을 개질하여 150° 이상의 초소수성 표면을 구현할 수 있으며, 최대 200% 수준의 연장(elongation)에도 견딜 수 있는 엘라스토머(elastomer)의 성능을 보여준다. 또한 가시광선 영역에서 93% 이상의 높은 투명도를 갖음과 동시에 표면 거칠기(roughness) 또한 1.7 nm 이하로 매우 균일한 특성을 보여줌을 확인하였다.

[0055] 따라서, 본 발명은 다른 관점에서 불소 단량체와 가교결합용 단량체의 공중합체가 기판 상에 5 nm ~ 500 μm의 두께로 코팅되고, 93% 이상의 가시광선 투과율을 가진 것을 특징으로 하는 초소수성 고분자 박막에 관한 것이다.

[0056] 또한, 본 발명에 따른 박막은 2000회 이상 반복된 200% 연장(elongation) 시험에서도 표면의 크랙(crack) 발생 없이 150° 이상의 초소수성을 유지하여 우수한 물리적 내구성을 갖고 있음을 확인하였으며, 24시간 이상 진행된 아세톤(acetone) 및 톨루엔(toluene)과 같은 다양한 유기 용매 함침 시험 결과에서도 박막의 화학적 손상 없이 150° 이상의 초소수성을 유지하는 것으로 확인되었다. 따라서, 본 발명에 따른 초소수성 고분자 박막은 50% 이상으로 연신가능하다.

[0057] 이 박막이 갖는 높은 엘라스토머(elastomer) 특성, 초소수성, 우수한 투명도 및 극도로 얇고 균일한 박막의 형태 그리고 우수한 물리적 및 화학적 내구성은 고신축성이 요구되는 전자 소자 및 기능성 섬유의 방오 코팅 및 자가 청소(self-cleaning)에 폭넓게 활용될 수 있을 것으로 전망된다.

[0059] 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.

[0061] 실시예 1: 초신축성 초소수성 고분자 박막의 제조: p(PFOA-co-V3D3)의 제조

[0062] 도 1에 도시한 바와 같이 iCVD 반응기(대기 하이테크사)에서 단량체통에 단량체인 퍼플루오로옥틸 아크릴레이트(perfluorooxtyl acrylate, PFOA, Aldrich)와 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸 사이클로실록산(1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane, V3D3, Aldrich)를 넣고 각각 35℃와 60℃로 가열하였다. TBPO(tert-butyl peroxide, Aldrich)를 개시제 통에 넣고 상온으로 유지하였다.

[0063] 실리콘 웨이퍼(Si wafer)를 iCVD 반응기에 넣고 38℃로 유지한 상태에서 반응기 내의 필라멘트의 온도는 180℃, 반응기 내 챔버의 압력은 200mTorr로 유지하면서 약 20~60분간 증착을 시도하여 기상화학증착(iCVD) 공정을 활용하여 공중합(copolymerization)시켜 p(PFOA-co-V3D3)(poly((perfluorooxtyl acrylate)-co-1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane)) 고분자 박막을 합성하였다.

[0064] 실리콘 웨이퍼(Si wafer) 표면에 약 800 nm 두께의 박막 증착 후 원자힘현미경(atomic force microscopy, AFM)을 활용해 표면 거칠기(roughness)를 측정된 결과 1.7 nm 이하로 박막이 매우 균일하게 증착되었음을 알 수 있다(도 1(b)).

[0065] 실리콘 웨이퍼(Si wafer), 폴리에스터(polyester) 섬유, 면고무줄 위에 박막을 증착 후 물 접촉각을 측정한 결과 다양한 기판 위에 박막이 원활하게 증착되며 150° 이상의 초수성 부여 가능성을 확인하였다(도 1(c)).

[0067] 실시예 2: 고신축성 초소수성 박막의 신축성 측정

[0068] 실시예 1에서 합성한 고분자 박막의 신축성을 측정하였다.

[0069] 약 3cm 길이의 면고무줄 위에 박막을 증착 후 0~200%의 연장(elongation)을 가하면서 표면의 초소수성 성능 변화를 물 접촉각 측정을 통해 관찰하였다. 그 결과 200%의 연장(elongation)에도 박막의 초소수성이 유지되는 것을 확인할 수 있다(도 2(a)). 앞 실험에서 측정된 접촉각 변화의 그래프로 150° 이상의 물 접촉각과 10° 이하의 롤 오프각도(roll off angle)가 200%까지의 연장(elongation)에도 불구하고 잘 유지됨을 확인할 수 있다(도 2(b)). 도 2(c)는 기존 고분자 박막과의 신축성 시험 후 표면 상태 비교 결과로 실시예 1에서 제조한 p(PFOA-co-V3D3)의 경우 연장(elongation) 200% 시험 후 박막의 표면에 어떠한 크랙(crack)도 발생하지 않음을 확인하였다.

[0070] 반면에 결정성이 높거나 유리전이온도(Tg)가 높은 아크릴레이트(acrylate) 및 메타아크릴(methacrylate)의 경우 신축성에 취약함을 확인하였다. 특히 poly(perfluorooxtyl methacrylate) (pPFOMA)의 경우, PFOA(perfluorooxtyl acrylate)와 동일한 6개의 플루오로알킬기를 함유하나 유리전이온도(Tg)가 이보다 40℃ 정도 높기 때문에 신축성 시험 시 박막에 크랙(crack)이 발생하며, 폴리(퍼플루오로데실 아크릴레이트)(poly(perfluorodecyl acrylate))의 경우 플루오로알킬기가 8개로 결정성을 갖기 때문에 이 역시 신축성 시험 시 박막에 크랙이 발생함을 확인하였다.

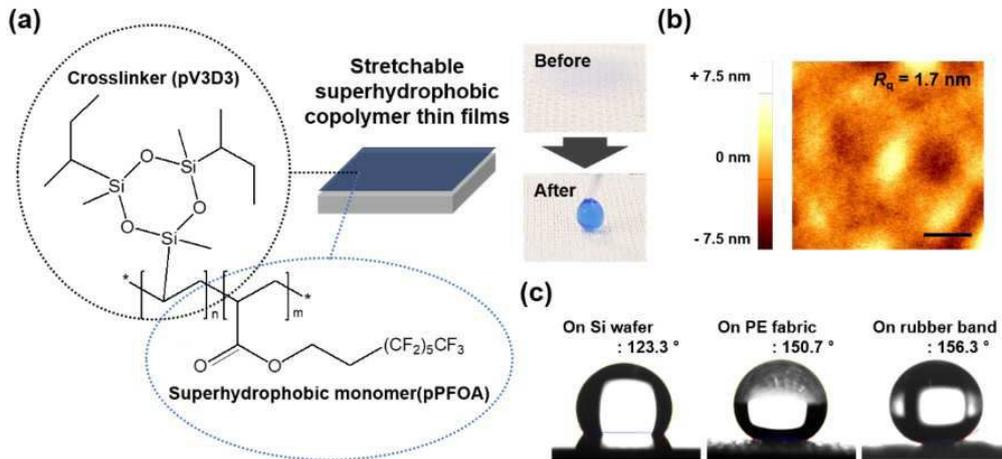
[0072] 실시예 3: 고신축성 초소수성 박막의 물리적 및 화학적 내구성, 투명도 측정

[0073] 실시예 1에서 합성한 고신축성 초소수성 박막의 물리적 및 화학적 내구성 그리고 투명도를 측정하였다. 도 3(a)에 나타난 바와 같이, 박막을 약 400 nm 두께로 면고무줄 위에 증착 후 연장(elongation) 200%로 2000회까지 신축성 시험 반복 후 물 접촉각 변화를 확인하였다. 그 결과, 반복되는 신축성 시험에도 불구하고 초소수성을 유지하고 있는 것으로 확인되어 박막의 우수한 물리적 내구성을 확인하였다. 박막을 약 400 nm 두께로 폴리에스터(polyester) 섬유 위에 증착 후 증착된 섬유를 에탄올(ethanol), 아세톤(acetone), 톨루엔(toluene) 용매에 24시간 함침 후 물 접촉각 변화를 확인하였다(도 3(b)). 그 결과, 유기 용매 함침에도 불구하고 초소수성을 유지하고 있는 것으로 확인되어 박막의 우수한 화학적 내구성을 확인하였다. 도 3(c)에 나타난 바와 같이, 박막을 약 3 μm 두께로 슬라이드 글라스(slide glass)에 증착 후 가시광선 투명도를 측정된 결과 93% 수준의 투과율이 측정되어, 박막이 높은 투명도를 가짐을 확인하였다.

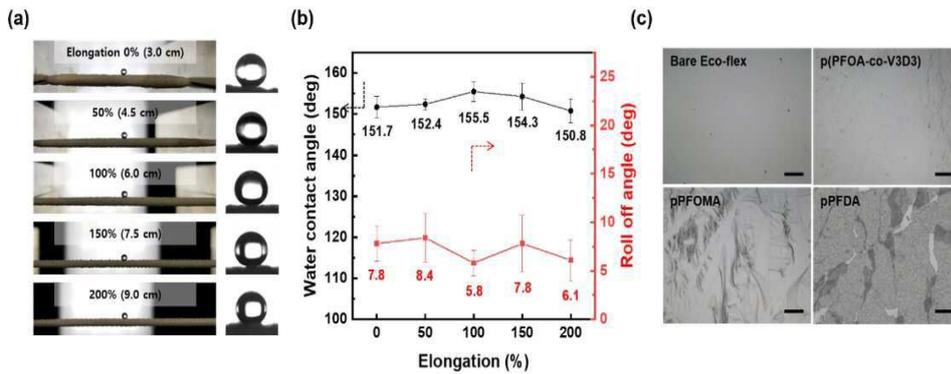
[0075] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

