(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0136921
(43) 공개일자 2016년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *C08J 7/02* (2006.01)
C08J 7/12 (2006.01) *C08J 9/28* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
C08J 7/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0071166
(22) 출원일자 2015년05월21일
심사청구일자 2015년05월21일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
최호석
대전광역시 유성구 배울1로 147 대우푸르지오 하임 APT 203동 403호
브반티엔
대전광역시 유성구 궁동 220 충남대 화공과
(74) 대리인
김원준

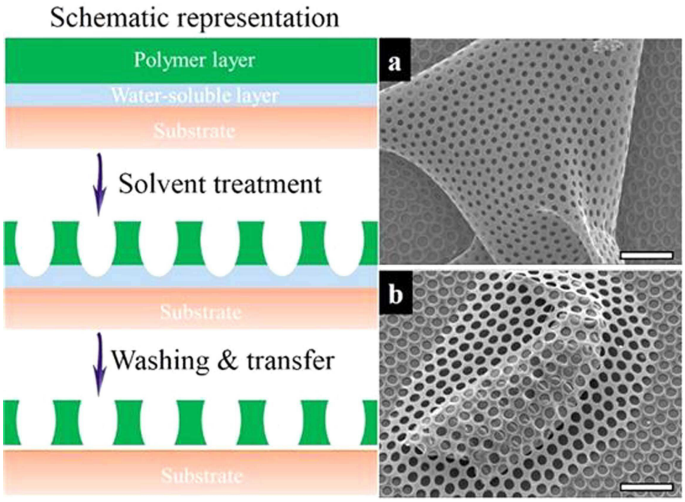
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **스루포어 구조의 마이크로 기공을 갖는 프리스탠딩 고분자필름의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름을 간단하고 경제적인 방법으로 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 A) 기판 상에 수용성 고분자의 박막을 형성하는 단계; B) 상기 수용성 고분자 박막 상에 소수성 고분자 박막을 형성하는 단계; C) 상기 고분자 박막이 형성된 기판을 용매와 C1~C3인 알콜의 혼합용액으로 처리하고 건조시키는 단계; 및 D) 상기 건조된 기판을 물에 침지하여 수용성 고분자 박막을 용해시키는 것에 의해 상기 소수성 고분자 박막을 기판으로부터 박리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
C08J 7/12 (2013.01)
C08J 9/286 (2013.01)
C08J 2300/14 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

A) 기판 상에 수용성 고분자의 박막을 형성하는 단계;

B) 상기 수용성 고분자 박막 상에 소수성 고분자 박막을 형성하는 단계;

C) 상기 고분자 박막이 형성된 기판을 용매와 C1~C3인 알콜의 혼합용액으로 처리하고 건조시키는 단계;

D) 상기 건조된 기판을 물에 침지하여 수용성 고분자 박막을 용해시키는 것에 의해 상기 소수성 고분자 박막을 기판으로부터 박리하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 수용성 고분자는 물에 대한 용해도가 5 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름의 제조방법.

청구항 3

상기 수용성 고분자는 폴리설폰산(Polysulfonic acid, PSS), 폴리락틱산(polylactic acid, PLA), 폴리아크릴산(Polyacrylic acid, PAA), 폴리카본산(Polycarbonic acid, PCA) 및 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol, PVA)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 소수성 고분자는 폴리스티렌(polystyrene, PS), 폴리프로필렌 (polypropylene PP), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리메틸 메타아크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride, PVC), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC) 및 폴리비닐리딘 플로리드(polyvinylidene fluoride, PVDF)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 용매는 메틸렌클로라이드, 클로로폼, 클로로 에탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 테트라하이드로퓨란, 에틸에테르 및 톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름의 제조방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

용매와 C1~C3 알콜의 혼합물 중 C1~C3 알콜의 함량은 5~20 부피%인 것을 특징으로 하는 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름의 제조방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 프리스탠딩 고분자는 스루포어(through-pore) 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름의 제조방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 소수성 고분자 박막의 두께의 조절에 의해 생성되는 프리스탠딩 표면의 기공구조를 제어하는 것을 특징으로 하는 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름의 제조방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 C) 단계의 건조 시 상대 습도는 20~90%로, 습도의 조절에 의해 생성되는 프리스탠딩 필름 표면의 기공구조를 제어하는 것을 특징으로 하는 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름의 제조방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 C) 단계의 건조 시 온도는 0~50℃, 온도의 조절에 의해 생성되는 프리스탠딩 필름 표면의 기공구조를 제어하는 것을 특징으로 하는 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름을 간단하고 경제적인 방법으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고도의 규칙성을 갖는 미세기공 구조는 표면적이 넓기 때문에 미세유체공학, 미세전자기계 시스템, 생명공학, 유기 광전자학과 같은 다양한 분야에서 주목을 받고 있다. 지난 수십년 간 나노 내지 마이크론 범위의 균일한 크기의 기공을 갖는 고분자 막의 제조를 위하여 식각, 콜로이드성 템플릿, 블록 공중합체의 상분리, 유화, BF(breath figure)와 같은 다양한 탑-다운(top-down) 및 바텀-업(bottom-up) 방식의 기술들이 개발되어 왔다.

[0003] 이중 BF법은 고분자 필름을 용매에 침지한 후, 용매를 증발시킬 때 공기 중의 수분이 용매 중에 응축되는 것을 이용한 방법으로, 범용성과 경제성으로 인하여 벌집모양의 미세기공 패턴을 갖는 막의 제조 방법에 가장 일반적인 기술이 되었다. 그러나 고분자 필름의 제조 시 높은 습도를 정밀하게 제어할 수 있는 장비가 필요하므로 대면적의 필름의 생산에는 적용하기 어렵고, 용매와 물이 혼화될 수 있어야 하므로 소수성 고분자 막의 제조 시에는 나노입자나 계면활성제를 사용하여야 한다는 한계가 있다.

[0004] BF법에 비해 비용매 유도 상전이법(NIPS, non-solvent induced phase separation)은 대기조건에서 용액을 사용하여 미세기공을 갖는 고분자를 대량생산할 수 있다. NIPS법은 고분자를 용매에 용해시켜 균일 용액을 만들고 이를 일정형태로 성형한 후 비용매에 침지시켜 분리막을 제조하는 방법이다. 일반적인 NIPS법에 의해 고분자막을 제조하면 macrovoid가 포함된 비대칭 구조를 형성하여 인장강도가 상대적으로 낮기 때문에, 고분자 용액에 친수성이나 강도를 향상시키기 위한 다양한 유무기 첨가제를 포함하여 제조하는 것이 일반적이다.

[0005] 이에 본 발명자들은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해소하기 위하여 NIPS와 BF법을 융합한 방법을 개발하고 이를 공개특허 10-2013-0055413호에 게시한 바 있다. 상기 방법에 의하면 기판 상에 코팅된 고분자 막에 용매와 비용매의 혼합액을 가한 후 건조하는 간단한 방법에 의해 다양한 기판 위에 미세기공을 갖는 고분자 패턴을 제조할 수 있으며, 대기환경에서도 제조가 가능할 뿐 아니라 계면활성제나 첨가제가 없이도 친수성 고분자 뿐 아니라 소수성 고분자의 패턴화가 가능하다.

[0006] 기판 상에 제조된 고분자 막을 조직공학이나 분리막 등에 응용하기 위해서는 기판으로부터 박리된 프리스탠딩 고분자 필름의 형태로 수득하여야 한다. 프리스탠딩 필름이란 미세기공 구조와 같이 기판 또는 벽면과 같은 지지체에 부착되지 않는 부분을 갖는 필름으로 정의된다. 기판 상에 생성된 고분자 막은 수~수십 ㎛로 매우 얇기 때문에, 특히 대면적의 고분자 필름을 얻기 위해서는 기판으로부터 고분자 필름을 보다 용이하게 박리할 수 있는 방법이 필요하다. 또한, 미세기공을 갖는 고분자 필름 중에서도 기공이 필름을 관통되어 형성되어 있는 스루포어(through-pore) 구조를 갖는 고분자 필름의 중요성이 부각되고 있으나, 이제까지 간단한 방법에 의해 스루포어 구조를 갖는 소수성 고분자 필름을 대량생산할 수 있는 방법이 알려져 있지 않았다. 10-2013-0055413호에 의하면 친수성 고분자인 PLA(poly(lactic acid))의 경우에만 기판상에 형성되는 고분자 막의 두께를 조절하는 것에 의해 미세기공의 패턴이 스루포어 구조인 것과 한 면이 막힌 기공을 갖는 구조를 선택적으로 제조할 수 있으며, PS(polystyrene)나 PMMA(polymethyl methacrylate)와 같은 소수성 고분자에 대해서는 한 면이 막힌 기공을 갖는 구조만이 제조가능하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 공개특허 10-2013-0055413호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 종래기술의 문제를 해결하기 위하여 습도를 정밀하게 제어하지 않고 대기 환경에서 간단한 방법에 의해 기판으로부터 분리된 상태의 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름을 대면적으로 대량 생산할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 친수성 고분자 뿐 아니라 소수성 고분자에 대해서도 스루포어 구조의 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 A) 기판 상에 수용성 고분자의 박막을 형성하는 단계; B) 상기 수용성 고분자 박막 상에 소수성 고분자 박막을 형성하는 단계; C) 상기 고분자 박막이 형성된 기판을 용매와 C1~C3인 알콜의 혼합용액으로 처리하고 건조시키는 단계; 및 D) 상기 건조된 기판을 물에 침지하여 수용성 고분자 박막을 용해시키는 것에 의해 상기 소수성 고분자 박막을 기판으로부터 박리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름의 제조방법에 관한 것이다.

[0011] 본 발명은 기판으로부터 분리된 상태의 소수성 고분자의 프리스탠딩 필름을 제조하는 방법에 관한 것으로 본 발명자들이 발표한 공개특허 10-2013-0055413호의 기판 상에 마이크로 고분자 패턴을 제조하는 방법을 응용한 것이다. 기판 상에 형성된 마이크로 패턴이 형성된 고분자 박막은 두께가 매우 얇기 때문에, 기판으로부터 박리

된 프리스탠딩 고분자 필름을 제조하기 위하여 가하는 물리적인 힘에 의해 쉽게 손상될 수 있다. 특히 대면적의 필름의 제조 시에는 손상이 더욱 가중될 우려가 있다. 본 발명에서는 기판과 고분자 패턴 사이에 형성시킨 수용성 고분자 박막 층을 물에 용해시키는 것에 의해 기판으로부터 고분자 필름의 박리를 용이하게 하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명에서 기판은 일시적인 지지체의 역할을 하는 것으로, 지지체의 역할을 할 수 있는 것이라면 어떤 것을 사용하여도 무방하다. 재질로는 구리나 알루미늄과 같은 금속, 실리콘, 유리, 난용성 수지 등을 예로 들 수 있으며, 형태 역시 평평한 것에 한정되는 것은 아니다.

[0013] 본 발명에서 수용성 고분자란 용어 그 자체가 의미하는 바와 같이 물에 의해 용해되는 고분자를 의미한다. 수용성 고분자의 역할은 D) 단계에서 물에 용해시켜 프리스탠딩 고분자 필름을 기판으로부터 용이하게 박리하기 위한 것이므로 물에 용해되는 것이라면, 어떤 것이라도 사용 가능하며 그 종류에 제한을 받지 않음은 당연하다. 필름의 박리를 용이하게 하기 위해서는 물에 대한 용해도가 너무 낮은 것은 좋지 않으며 5 중량% 이상인 경우 적용이 용이하였으며, 특히 물에 대한 용해도가 10 중량% 이상인 것이 더욱 바람직하였다. 상기 수용성 고분자는 폴리설폰산(Polysulfonic acid, PSS), 폴리락틱산(polylactic acid, PLA), 폴리아크릴산(Polyacrylic acid, PAA), 폴리카본산(Polycarbonic acid, PCA) 및 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol, PVA)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0014] 이후 수용성 고분자 박막 상에 소수성 고분자 박막을 형성한다. 고분자 박막의 제조는 종래 기술에 의해 알려진 어떠한 방법을 사용하여도 무방하며, 독터 블레이드법(doctor blade), 바 코팅(bar coating), 침지 코팅(dip coating) 또는 스핀 코팅(spin coating)을 예로 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 소수성 고분자는 소수성 용매에 용해시켜 박막을 제조하기 때문에 수용성 고분자 박막 층을 손상시키지 않고 수용성 고분자 박막 상에 소수성 고분자 박막을 용이하게 형성할 수 있다. 상기 소수성 고분자는 폴리스티렌(polystyrene, PS), 폴리프로필렌 (polypropylene PP), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리메틸 메타아크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride, PVC), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC) 및 폴리비닐리딘 플로리드(polyvinylidene fluoride, PVDF)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 하기 실시예에서는 PMMA와 PS에 대한 예만을 기재하였으나, 다른 고분자에 대해서도 성공적으로 프리스탠딩 고분자 필름을 제조할 수 있었다.

[0015] 본 발명에서 용매라 함은 소수성 고분자를 용해시킬 수 있는 물질로, 힐더브랜드 용해도 변수(Hildebrand solubility parameter) 값의 차가 $5J^{1/2}/c^{m3/2}$보다 작거나, 한센의 3차원 용해도 변수를 이용한 상대적인 에너지 차이가 상호작용반경(interaction raidus) 이내인 경우 용매로, 그 이외는 비용매로 정의할 수 있다. 본 발명의 프리스탠딩 고분자 필름 제조에 사용되는 고분자가 소수성 고분자이므로, 상기 용매로는 휘발성이 좋고 물과 혼화되지 않는 메틸렌클로라이드, 클로로폼, 클로로 에탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 테트라하이드로퓨란, 에틸에테르 및 톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 하기 실시예에서는 클로로폼을 용매로 사용한 실시예만을 기재하였으나, 위의 다른 용매들이 휘발성의 차이로 생성되는 기공의 크기가 조금씩 다르긴 하였으나 모두 효과적으로 사용될 수 있음을 확인하였다.

[0016] 본 발명에서 C1~C3의 알콜은 소수성 고분자에 대해 비용매로 작용하며 증발과정에서 공기 중에서 응축된 물을 포함하는 액적을 형성하여 미세기공 구조를 형성하는 역할을 담당한다. C1~C3 알콜의 함량은 용매의 종류나 알콜의 종류와 무관하게 혼합물 중 5~20 부피%인 것이 바람직하였다. 알콜의 함량이 5 부피% 미만이거나, 20 부피% 미만인 경우에는 생성되는 미세기공의 크기나 배열 모두의 규칙성이 크게 저하되었다.

[0017] 본 발명에 의하면 종래기술에 의해서는 제조가 곤란하였던 소수성의 프리스탠딩 고분자 필름을 제조할 수 있으며, 특히 스루포어(through-pore) 구조의 프리스탠딩 고분자 필름을 제조할 수 있다. 수용성 고분자 박막이 없는 상태에서는 하기 실시예에서도 확인할 수 있듯이 소수성 고분자 박막의 두께를 얇게 형성시킨다 하더라도 스루포어 구조가 생성되지는 않는다. 이는 용매에 녹아있는 소수성 고분자가 메탄올 함유량이 많은 액적에 대해 얇은 막을 형성하기 때문이다. 반면 수용성 고분자 박막 상에 소수성 고분자 박막이 형성되어 있는 경우에는 C) 단계의 용매와 C1~C3 알콜 혼합용액의 처리에 의해 미세기공 패턴을 형성할 때 수용성 고분자 박막과 메탄올 함유량이 많은 액적과의 상호작용에 의해 스루포어 구조가 형성될 수 있도록 역할을 담당함을 의미한다. 본 발

명에서는 소수성 고분자 박막의 두께를 조절하는 것에 의해 생성되는 프리스탠딩 고분자 필름이 스루포어 구조를 갖거나, 한쪽이 막힌 미세기공 구조를 갖도록 선택적으로 제조할 수 있다. 이때 상기 박막의 임계두께는 기공이 형성되는 C) 단계의 조건에 따라 변동될 수 있으므로 정확한 수치로 한정하는 것은 의미가 없으며, 특정조건에서 박막의 두께가 임계두께보다 얇은 경우 스루포어 구조가 형성되고 임계두께보다 두꺼우면 한쪽이 막힌 구조가 형성된다. 또한 박막의 두께가 두꺼울수록 생성되는 미세기공의 크기가 감소하므로 상기 소수성 고분자 박막의 두께의 조절에 의해 생성되는 프리스탠딩 표면의 기공구조를 제어할 수 있다. 소수성 고분자 박막은 C) 단계에서 혼합용액을 처리하는 과정에서 일부가 용해되어 혼합용액 처리 전에 비해 박막의 두께가 얇아지므로, 소수성 고분자 박막의 두께가 너무 얇은 경우에는 미세기공 구조의 형성이 어려워 박막의 두께는 1 ㎛ 이상인 것이 바람직하였다.

[0018] 종래 기술의 BF법과는 달리 본 발명에 의한 방법은 습도 20~90%, 온도 0~50℃의 일상적인 범위에서 엄격한 조건의 제어를 하지 않아도 미세기공의 패턴을 형성하는 것이 가능하다. 온도가 너무 낮거나 습도가 너무 높다면 증발 속도가 너무 늦어지고, 반대로 온도가 너무 높은 경우에는 증발이 너무 빠르고 습도가 너무 낮으면 공기 중 수분 응축이 효과적이지 않아서 미세기공 패턴 형성이 효율적이지 않다. 습도가 높을수록, 온도가 낮을수록 생성되는 기공의 크기가 증가하므로 본 발명에서는 C) 단계의 건조 시 온도와 습도를 조절하는 것에 의해 프리스탠딩 필름 표면의 기공구조를 제어하는 것이 가능하다.

발명의 효과

[0019] 이상과 같이 본 발명에 의하면 대면적의 프리스탠딩 고분자 필름을 간단한 방법에 의해 특별한 장치 없이도 용이하게 생산할 수 있다. 소수성 고분자의 경우 종래 기술의 방법에 의하면 규칙적인 기공구조를 갖는 프리스탠딩 고분자 필름을 제조하는 것이 어려우며 특히 스루포어 구조의 프리스탠딩 고분자 필름의 제조는 매우 제한적이었으나, 본 발명의 방법에 의하면 소수성 고분자에도 규칙적인 기공구조를 형성하는 것이 용이하며 간단한 방법에 의해 기공의 크기 뿐 아니라 스루포어 구조 또는 한쪽 면이 막힌 구조의 프리스탠딩 필름의 제조가 가능하다.

[0020] 또한 본 발명에 의하면 기판 상에 형성된 프리스탠딩 필름을 기계적인 외력을 가하지 않고도 용이하게 박리할 수 있어, 박리과정에서의 필름의 손상을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일실시예에 의해 제조한 프리스탠딩 고분자 필름의 용매-비용매의 혼합비에 따른 표면 기공구조를 보여주는 FESEM 이미지.

도 2는 표면 기공구조의 생성 과정을 보여주는 모식도.

도 3은 본 발명의 프리스탠딩 고분자 필름의 제조과정을 보여주는 순서도 및 그에 의해 생성된 프리스탠딩 고분자 필름의 FESEM 이미지.

도 4는 비교예의 방법에 의해 생성된 한쪽면이 막힌 구조의 기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름의 FESEM 이미지.

도 5는 본 발명의 일실시예에 의해 제조한 프리스탠딩 고분자 필름의 습도에 따른 표면 기공구조를 보여주는 FESEM 이미지.

도 6은 본 발명의 일실시예에 의해 제조한 프리스탠딩 고분자 필름의 온도에 따른 표면 기공구조를 보여주는 FESEM 이미지.

도 7은 본 발명의 일실시예에 의해 제조한 프리스탠딩 고분자 필름의 고분자 용액 농도에 따른 표면 기공구조를 보여주는 FESEM 이미지.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하 첨부된 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 도면과 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경

되는 것은 아니다. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다. 또한 청구범위의 구성요소에 도면부호가 병기되어 있는 경우, 이는 설명 위한 예시적인 것일 뿐 도면부호가 구성요소를 한정하려는 의도가 아님도 명백할 것이다.

[0023] **실시예**

[0024] **실시예 1 : 스루포어 구조/한쪽이 막힌 구조의 미세기공을 갖는 프리스탠딩 고분자 필름의 제조**

[0025] 0.5㎜ 두께의 구리 기판(4Science, Korea)을 0.1 M 황산과 정제수를 사용하여 순차적으로 세척하고 질소가스를 사용하여 건조시켰다. PSS(Poly(4-styrene sulfonic acid, Mw~75,000, 18 중량% 수용액, Sigma Aldrich)를 70 ℃ 진공오븐에서 건조한 후 MeOH에 용해시켜 10 중량% 용액을 제조하였다. 상기 PSS 메탄올 용액을 사용하여 구리 기판 상에 스핀 코팅하고 70℃ 진공오븐에서 건조하여 10 ㎛의 두께로 PSS 박막을 형성하였다. PSS 박막 상에 10 중량%의 PMMA(PMMA EG920, LG Chem. Co.)를 함유하는 클로로폼 용액으로 스핀코팅하고 공기중에서 건조하여 16 ㎛의 두께로 PMMA 박막을 형성하였다.

[0026] PMMA/PSS 박막이 형성된 구리기판을 딥-코터(E-flex, Korea)를 사용하여 클로로폼/메탄올 혼합용매에 5초간 담근 후 꺼내어 상온(상대습도 60%)에서 12시간 동안 건조하였다. 건조가 완료되면 구리기판을 물에 침지하여 PSS 층을 용해시키는 것에 의해 PMMA 필름을 기판으로부터 분리시켜 free-standing 필름 형태의 PMMA 필름을 수거하였다.

[0027] 도 1은 클로로폼/메탄올의 부피비가 100/0(a), 90/10(b), 85/15(c), 80/20(d)인 용액을 사용하여 제조한 고분자 필름의 미세기공 구조를 보여주는 필드방사주사전자현미경(FESEM, filed emission scanning electron microsopy)이며, 표 1은 상기 이미지로부터 얻어진 데이터이다.

표 1

[0028]

클로로폼/메탄올 (v/v)	기공크기 (μm)	기공밀도 (pores´10^{-3}/μm^2)	엔트로피
100/0	1.03±0.23	344.0	1.265
90/10	1.89±0.10	107.5	0.933
85/15	2.72±0.06	80.2	0.079
80/20	3.01±0.21	72.0	0.583

[0029] 도 1에서 용매인 클로로폼만을 사용한 BF법을 사용한 경우에는 기공의 크기의 표준편차가 평균값의 22%정도로 크기와 분포가 매우 불규칙하게 형성되었다. 이에 반해 용매와 비용매를 혼합한 본 발명의 방법에 의하면 기공 크기의 표준편차가 크게 감소하여 기공크기가 균일하며 분포 역시 고른 것을 확인할 수 있다. 특히 클로로폼/메탄올의 부피비가 85/15인 용매/비용매 시스템을 사용한 경우에는 표준편차가 2%정도로 매우 균일하며 엔트로피도 0.079로 매우 규칙적인 구조의 기공이 형성된 것을 확인할 수 있다. 기공의 크기는 비용매의 함량이 증가함에 따라 함께 증가하였다. 이에 별도의 언급이 없는 한 하기 실시예에서는 클로로폼/메탄올 85/15(v/v)을 용매-비용매 시스템으로 사용하였다.

[0030] 도 2는 용매-비용매를 사용한 경우 소수성 고분자에 미세기공 패턴이 형성되는 과정을 설명하는 모식도이다. 소수성 고분자의 비용매인 메탄올은 용매인 클로로폼에 비해 휘발성이 낮기 때문에, 용매-비용매의 혼합물에 고분자 막을 침지한 후 증발시키면 용액 중 메탄올 함량이 증가한다. 또한 증발에 의해 공기중의 수분이 응축되어 용액으로부터 상분리가 일어나 수분을 포함하는 비용매 액적이 형성된다. 용매의 증발에 의해 비용매인 메탄올이 함량이 높은 액적이 생성될 때 액적과의 경계로 고분자 모노머의 이동이 수반되며, 고분자 모노머는 비용매의 영향으로 인해 경계면에서 겔과 같은 상태로 존재하여 액적의 형상을 안정화시킨다. 반면 BF법에서는 응축되는 물방울이 서로 병합되지 않도록 안정적인 구조를 형성할 수 있어야 하지만, 소수성 고분자의 경우 생성된 액적을 안정화시킬 수 없기 때문에 액적들이 서로 병합하여 불규칙적인 표면 구조를 야기한다.

[0031] 도 3은 본 발명에 의한 스루포어 구조의 고분자 필름의 제조과정을 보여주는 모식도와 그에 의해 제조된 고분자

필름의 FESEM 이미지이다. 도 3에서 스케일 바는 20㎛를 나타낸다. PSS 박막 상에 형성된 PMMA 고분자에 용매-비용매를 처리하고 증발시키면, 용매가 증발함에 따라 메탄올 함량이 높은 액적이 PSS 박막 층 속으로 형성되며 이후, 용매가 완전히 증발하여 건조되면 기공이 형성된 고분자 필름이 형성된다. 이후 물에 침지하여 PSS 층을 용해시키면 스루포어 구조의 고분자 필름이 수득된다.

[0032] 이때, PMMA 고분자 박막의 두께를 조절하는 것에 의해 스루포어 구조가 아닌 한쪽이 막힌 구조의 미세기공이 형성된 고분자 필름을 수득할 수 있다. 본 실시예의 조건에서는 PMMA 고분자 박막의 두께를 20 ㎛ 이하로 증착하는 경우에는 스루포어 구조가 형성되었으며, 그보다 두꺼운 경우에는 한쪽이 막힌 구조가 형성되었다.

[0033] **비교예**

[0034] PSS 박막을 형성하지 않고 기판 상에 16 ㎛ 두께의 PMMA 박막을 직접 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 의해 기판 상에 미세기공을 갖는 고분자 필름을 제조하였다. 기판으로부터 기계적 박리에 의해 고분자 필름을 수거하였다. 도 4는 상기 방법에 의해 제조된 고분자 필름의 구조를 보여주는 FESEM 이미지로, PMMA 고분자 박막의 두께가 얇은 것에도 불구하고 스루포어 구조가 아닌 한쪽이 막힌 구조가 생성됨을 알 수 있다.

[0035] **실시예 2 : 미세기공 구조에 대한 습도의 영향 평가**

[0036] 용매-비용매의 건조 시 상대 습도를 40%와 80%로 일정하게 유지한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 의해 PMMA 고분자 필름을 제조하였다. 도 5의 a와 b는 각각 40%와 80%에서 제조된 고분자 필름의 FESEM 이미지로 건조 시의 상대습도가 증가할수록 미세기공의 크기가 증가함을 보여준다.

[0037] 이는 높은 상대습도에서 메탄올 함유 농도가 높은 액적에 흡수되는 물의 양이 많기 때문에 액적의 크기를 증가시키기 때문으로 사료된다.

[0038] **실시예 3 : 미세기공 구조에 대한 온도의 영향 평가**

[0039] 용매-비용매의 건조 시 온도를 10℃와 30℃로 일정하게 유지한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 의해 PMMA 고분자 필름을 제조하였다. 도 6의 a와 b는 각각 10℃와 30℃에서 제조된 고분자 필름의 FESEM 이미지로 건조 시의 상온도가 낮을수록 미세기공의 크기가 증가함을 보여준다.

[0040] 이는 온도가 낮아질수록 용매의 증발 속도가 감소하고 상분리가 효과적으로 이루어지므로 액적의 크기가 성장하기 용이하여 미세기공의 크기가 증가하는 것으로 판단된다.

[0041] **실시예 4 : 미세기공 구조에 대한 고분자 용액 농도의 영향 평가**

[0042] PMMA 고분자 박막의 제조 시 사용한 고분자 용액의 농도를 5 중량%와 15 중량%로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 의해 PMMA 고분자 필름을 제조하였다. 도 7의 a와 b는 각각 5 중량%와 15 중량%에서 제조된 고분자 필름의 FESEM 이미지로 고분자 용액의 농도가 낮을수록 미세기공의 크기가 증가함을 보여준다.

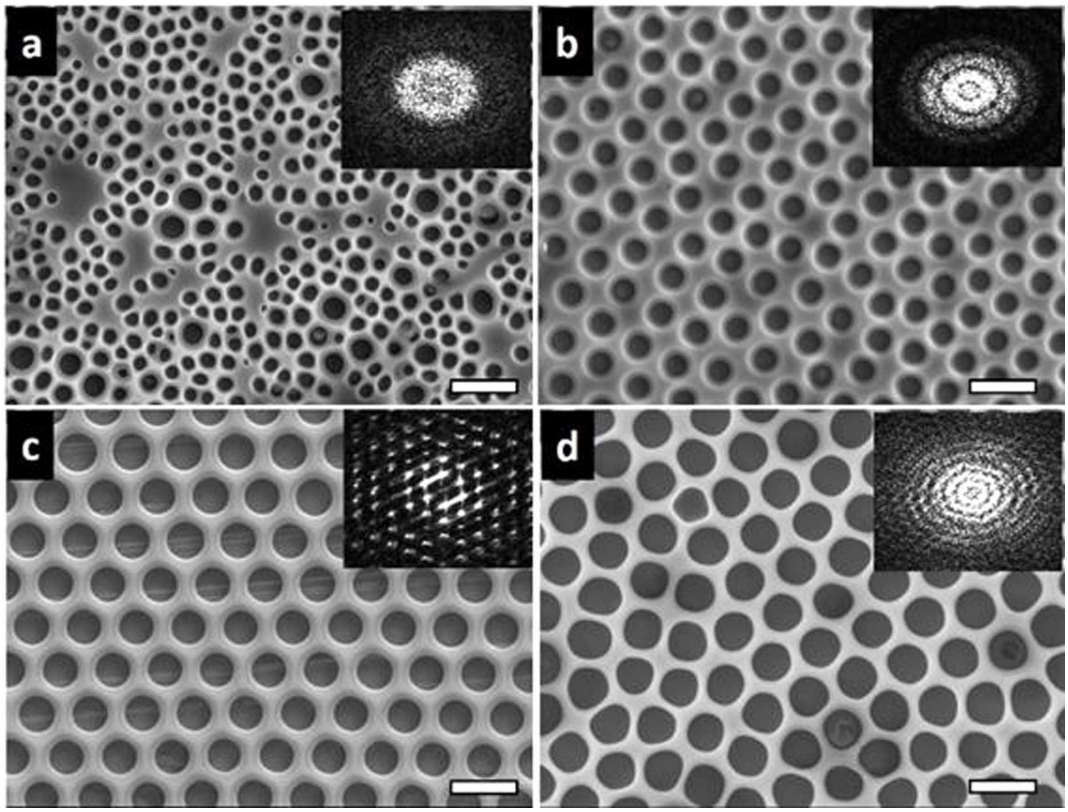
[0043] 이는 농도가 높아질수록 고분자 박막의 두께가 증가하고 용매-비용매의 처리에 의한 상분리 시 점도가 증가하기 때문에 액적의 성장이 제한되기 때문으로 설명할 수 있다.

[0044] **실시예 5 : PS(polystyrene) 프리스탠딩 고분자 필름의 제조**

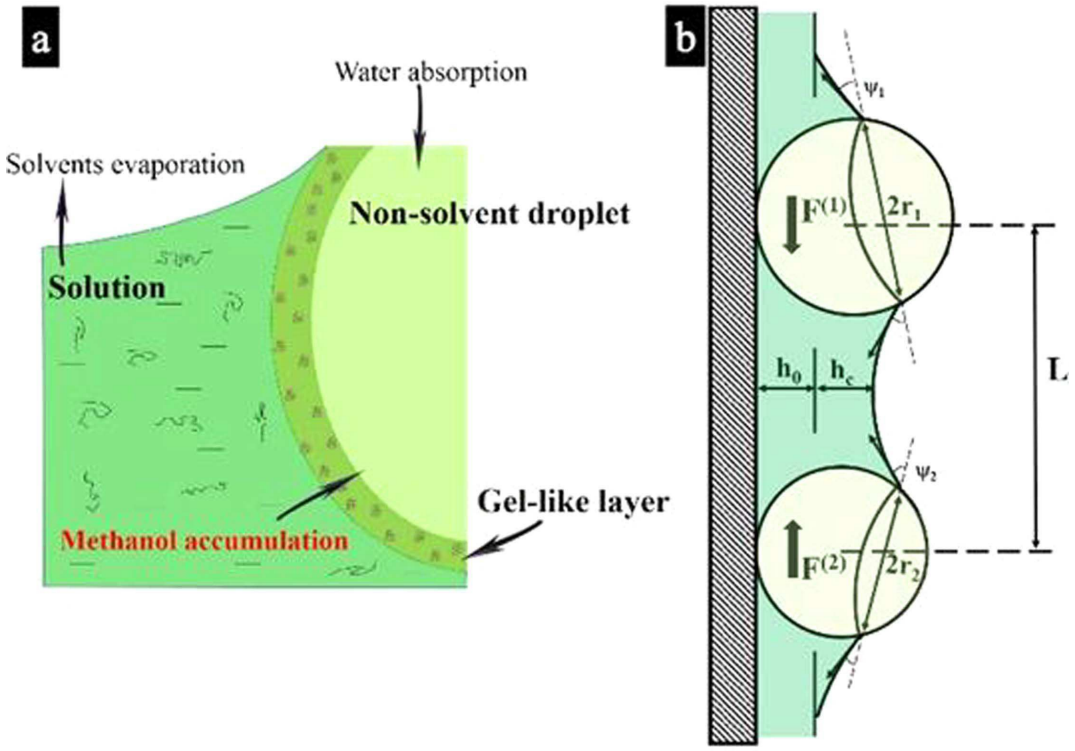
[0045] PMMA 고분자 박막 대신 10 중량%의 PS(GPPS 15NFI, LG Chem. Co.) 클로로폼 용액으로 스핀코팅하고 공기중에서 건조하여 16 ㎛의 두께로 PS 박막을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 의해 스루포어 구조의 고분자 필름이 형성되는 것을 확인하였다.

도면

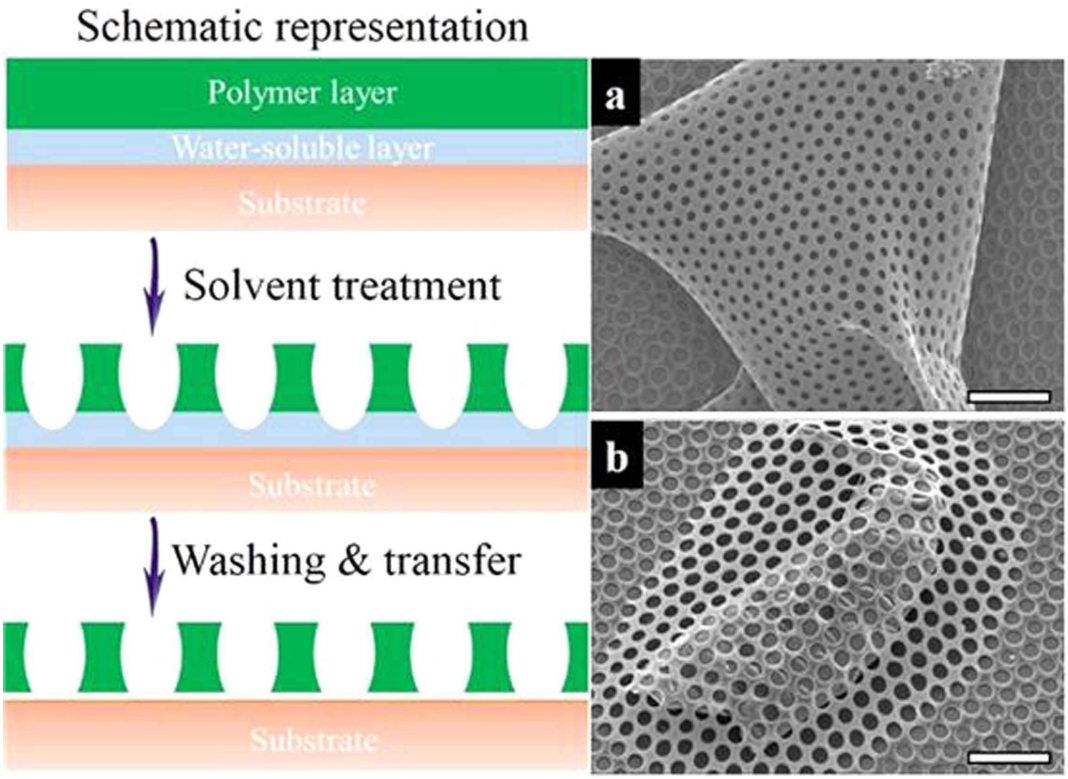
도면1


a
b
c
d

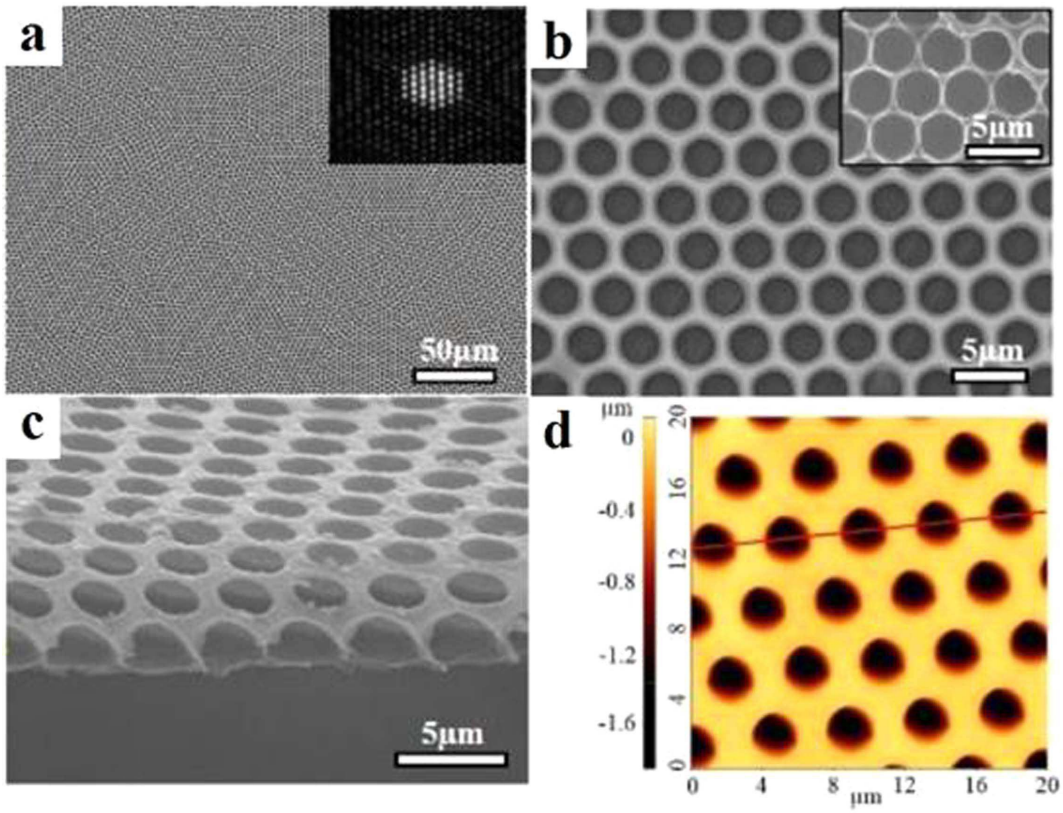
도면2


a
Water absorption
Solvents evaporation
Non-solvent droplet
Solution
Gel-like layer
Methanol accumulation
b
ψ1
F(1)
2r1
h0
hc
L
ψ2
F(2)
2r2

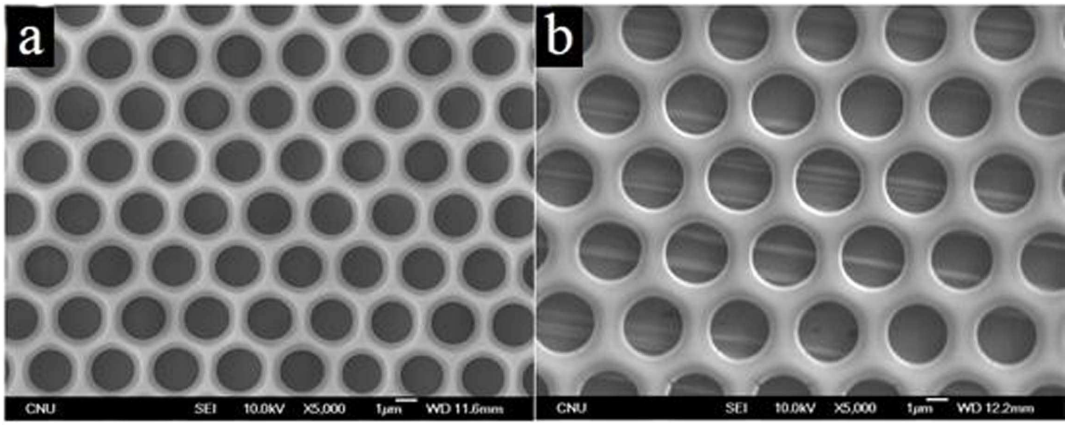
도면3


Schematic representation
Polymer layer
Water-soluble layer
Substrate
Solvent treatment
Substrate
Washing & transfer
Substrate
a
b

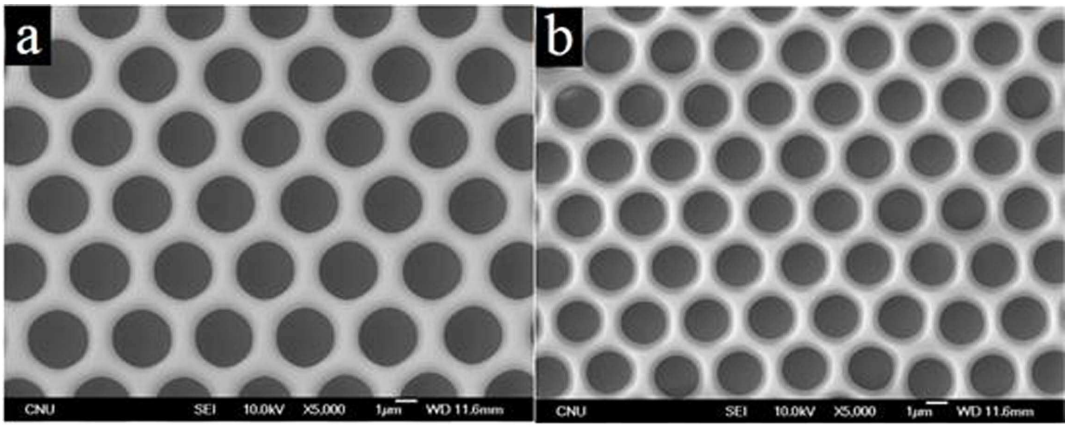
도면4


a
50μm
b
5μm
5μm
c
5μm
d
μm
0
-0.4
-0.8
-1.2
-1.6
0
4
8
12
16
20
μm

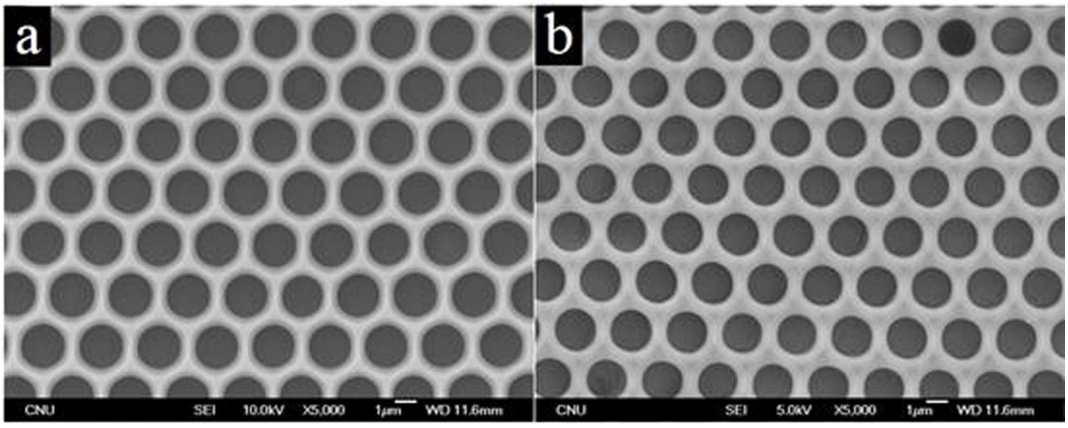
도면5


a
b
CNU SEI 10.0kV X5,000 1μm WD 11.6mm
CNU SEI 10.0kV X5,000 1μm WD 12.2mm

도면6


a
b
CNU SEI 10.0kV X5,000 1μm WD 11.6mm
CNU SEI 10.0kV X5,000 1μm WD 11.6mm

도면7


a
b
CNU SEI 10.0kV X5,000 1μm WD 11.6mm
CNU SEI 5.0kV X5,000 1μm WD 11.6mm