(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0083296
(43) 공개일자 2025년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B05D 1/00 (2006.01) *B05D 5/12* (2006.01)
C07C 13/70 (2006.01) *C07C 211/31* (2006.01)
D01F 6/96 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B05D 1/60 (2013.01)
B05D 5/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0171075
(22) 출원일자 2023년11월30일
심사청구일자 2023년11월30일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
이경진
대전광역시 유성구 어은로 57(어은동, 한빛아파트) 101동 401호
윤동기
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

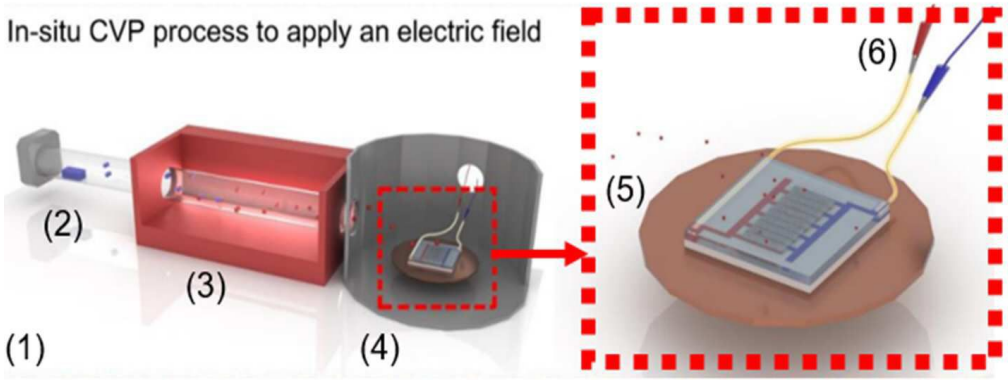
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **파릴렌 나노섬유체의 제조방법 및 이의 제조장치**

(57) 요 약

본 발명을 통해 기존 화학 기상 증착 및 중합 공정에 전기장이라는 외부 자극을 부여할 수 있는 파릴렌 나노섬유체의 제조방법을 제공함. 구체적으로, 본 발명은 화학 기상 증착을 진행하는 샘플에 전기장을 부여하여 공정이 진행되는 동안 전기장을 유지하여 다양한 형태의 파릴렌 나노섬유체를 제조할 수 있으며, 파릴렌의 다양한 종류와 작용기를 이용하여 형태에 따른 성질(양친매성 등)을 부여할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07C 13/70 (2013.01)
C07C 211/31 (2013.01)
C07C 33/34 (2013.01)
D01F 6/96 (2013.01)
B05D 2256/00 (2013.01)
C07C 2603/92 (2017.05)

(72) 발명자
노병일
대구광역시 달서구 구마로14남길 55, 월성센트로파크 408동1402호
한정연
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동)
이건오
대전광역시 서구 청사로 70, 110동 1102호 (월평동, 누리아파트)
이창재
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711175884
과제번호	2023-21040103-0031482092640201
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	과학기술사업화진흥원
연구사업명	연구재료개발확산지원사업
연구과제명	트랜지스터 및 센서 연구를 위한 작용기 함유 페릴린 박막필름 연구재료 개발
기 여 율	70/100
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2021.04.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711192903
과제번호	2021M3H4A3A0105037813
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	저유전 혁신소재 설계, 분석, 시뮬레이션
기 여 율	30/100
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판 상에 방향성을 갖도록 액정을 코팅하고, 상기 코팅된 액정에 파릴렌 다이머를 화학 기상 증착시켜 파릴렌 나노섬유 구조체를 제조하는, 파릴렌 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

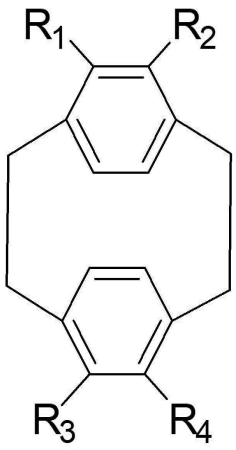
상기 코팅된 액정은 전기장에 의해 배향성 있게 배열된 것인, 파릴렌 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 파릴렌 다이머는 하기 화학식 1의 다이머를 포함하는 것인, 파릴렌 나노섬유 구조체의 제조방법.

[화학식 1]



(R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 수소, 할로겐기, 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 히드록시메틸기, 포밀기, 아세틸기, 아미노메틸기, 알킨기, 알켄기, 알카인기, 트리플루오로아세틸기, 트리플루오로에탄노기 또는 트리플루오에틸기이며, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동시에 수소인 경우는 제외한다.)

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 액정은 E7 (4-cyano-4'-pentylbiphenyl 51%, 4-cyano-4'-heptylbiphenyl 25%, 4-cyano-4'-oxyoctylbiphenyl 16%, 4-cyano-4'-pentylterphenyl 8%)을 포함하는 것인, 파릴렌 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 전기장은 10 내지 50 V로 가해지는 것인, 파릴렌 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 액정은 배향된 지그재그 패턴인 것인, 파릴렌 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 코팅된 액정의 두께는 1 내지 10 ㎛인 것인, 파릴렌 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 기판의 상부에는 전도성 물질이 결합 된 것인, 파릴렌 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 전도성 물질은 ITO 전극을 포함하며, 상기 ITO 전극은 상기 기판상에 패터닝 된 것인, 파릴렌 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 ITO 전극의 간격은 1 내지 100 ㎛ 인 것인, 파릴렌 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 파릴렌 나노섬유 구조체는 액정을 용매로 제거하여 얻어지는 것인, 파릴렌 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 용매는 극성 용매 및 비극성 용매 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 것인, 파릴렌 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 13

파릴렌 나노섬유체 제조장치;

상기 파릴렌 나노섬유체 제조장치는 화학기상증착 장치이며,

상기 화학 기상 증착 장치 내부의 증착부에는 전기장 공급장치가 구비되어 있으며,

상기 화학 기상 증착 장치 내부의 증착부에는 전도성 물질을 포함한 유리 기판을 포함하며,

상기 전도성 물질을 포함한 유리 기판에 전기장을 주입할 수 있는 연결된 샘플 연결 도선이 구비되어 있으며,

상기 전도성 물질을 포함한 유리 기판 상에 전기장에 의해 배향된 액정이 구비되어 있으며,

상기 샘플 연결 도선과 상기 전기장 공급장치가 연결된 것을 특징으로 하는 파릴렌 나노섬유체 제조 장치.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 전기장 공급장치는 외부 교류/직류 전류를 공급 및 증폭할 수 있는 장치와 연결되어 있는 것인, 파릴렌 나노섬유체 제조 장치.

청구항 15

제 13항에 있어서,

상기 전기장 공급장치는 절연 피복제로 둘러쌓인 것인, 파릴렌 나노섬유체 제조 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 파릴렌 나노섬유체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화학 기상 증착(Chemical Vapor deposition)법은 전자기기, 광전자공학, 촉매, 에너지 등 다양한 분야에 활용되는 방식으로 그 중에서도 파릴렌(Parylene) 고분자 형태로 중합할 수 있는 방식 중 하나이다. 파릴렌 고분자는 내화학성이 강하고, 기계적 물성이 우수하여 전자소재, 의학, 센서 등 다양한 분야에서 연구되고 있다.

[0003] 최근 파릴렌 고분자를 화학 기상 증착을 이용하여 나노섬유체로 중합하고자 하는 연구가 진행되고 있으나, 기술상의 문제로 이를 달성하기에 어려운 점이 있다.

[0004] 이에, 발명자는 액정 템플릿 상에 화학 기상 증착 방식을 이용하여 나노섬유파릴렌 화학 기상 증착 방식과 동일한 진공 상태에서 전구체의 승화, 열분해 그리고 증착부에서의 중합을 따르기 때문에 연구 방향에 제약이 큰 문제점이 있다 또한, 상기 액정의 방향성이 랜덤하여 파릴렌을 증착시켰을 경우 나노섬유체가 잘 생성되지 않는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명을 통해 기존 화학 기상 증착 및 중합 공정에 전기장이라는 외부 자극을 부여할 수 있는 방법을 개발하고자 한다.

[0006] 구체적으로, 본 발명은 파릴렌 나노섬유체를 제공하기 위해 액정 템플릿 상에 일정한 전기장을 부여할 수 있는 파릴렌 나노섬유체 제조방법 및 이를 달성하기 위한 나노섬유체 제조 장치를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

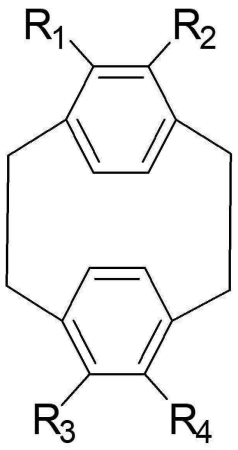
[0007] 본 발명은 기판 상에 방향성을 갖도록 액정을 코팅하고, 상기 코팅된 액정에 파릴렌 다이머를 화학 기상 증착시

켜 파릴렌 나노섬유 구조체를 제조하는, 파릴렌 나노섬유 구조체의 제조방법을 제공한다.

[0008] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 코팅된 액정은 전기장에 의해 배향성 있게 배열된 것일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌 다이머는 하기 화학식 1의 다이머를 포함하는 것일 수 있다.

[0010] [화학식 1]

[0011] 

[0012] (R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 수소, 할로겐기, 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 히드록시메틸기, 포밀기, 아세틸기, 아미노메틸기, 알킨기, 알켄기, 알카인기, 트리플루오로아세틸기, 트리플루오로에탄노기 또는 트리플루오에틸기이며, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동시에 수소인 경우는 제외한다.)

[0013] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 액정은 E7 (4-cyano-4'-pentylbiphenyl 51%, 4-cyano-4'-heptylbiphenyl 25%, 4-cyano-4'-oxyoctylbiphenyl 16%, 4-cyano-4'-pentylterphenyl 8%)을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 전기장은 10 내지 50 V로 가해지는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 액정은 배향된 지그재그 패턴인 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 코팅된 액정의 두께는 1 내지 10 ㎛인 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 기판의 상부에는 전도성 물질이 결합 된 것인일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 전도성 물질은 ITO 전극을 포함하며, 상기 ITO 전극은 상기 기판상에 패터닝된 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 ITO 전극의 간격은 1 내지 100 ㎛ 인 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌 나노섬유 구조체는 액정을 용매로 제거하여 얻어지는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 용매는 극성 용매 및 비극성 용매 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[0022] 본 발명은 파릴렌 나노섬유체 제조장치; 상기 파릴렌 나노섬유체 제조장치는 화학기상증착 장치이며, 상기 화학기상 증착 장치 내부의 증착부에는 전기장 공급장치가 구비되어 있으며, 상기 화학 기상 증착 장치 내부의 증착부에는 전도성 물질을 포함한 유리 기판을 포함하며, 상기 전도성 물질을 포함한 유리 기판에 전기장을 주입할 수 있는 연결된 샘플 연결 도선이 구비되어 있으며, 상기 전도성 물질을 포함한 유리 기판 상에 전기장에 의해 배향된 액정이 구비되어 있으며, 상기 샘플 연결 도선과 상기 전기장 공급장치가 연결된 것을 특징으로 하는 파릴렌 나노섬유체 제조 장치를 제공할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 전기장 공급장치는 외부 교류/직류 전류를 공급 및 증폭할 수 있는 장치와 연결되어 있는 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 전기장 공급장치는 절연 피복제로 둘러쌓인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 나노섬유체 제조 장치는 화학 기상 증착을 진행하는 샘플에 전기장을 부여하여 공정이 진행되는 동안

전기장을 유지할 수 있으며, 이에 따라 액정이 전기장에 세기에 따라 일정한 패턴으로 배열되어 다양한 형태의 나노섬유체를 제작할 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 전기장을 이용한 화학 기상 중합법을 통해 최종적인 산물의 형상을 제어하고, 파릴렌의 다양한 종류와 작용기를 이용하여 형태에 따른 성질(양친매성 등)을 부여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 전기장 공급을 위한 인시츄(In-situ) 화학 기상 증착 장치에 대한 개략도이다.

도 2는 도 1의 화학 기상 증착 장치의 챔버 내부의 이미지이다.

도 3은 전기장 공급 장치 형태 및 화학 기상 장비 내외부 접지부에 관한 이미지이다.

도 4는 전기장 공급 장치 형태 및 화학 기상 장비 내외부 접지부의 측면 이미지이다.

도 5는 증착부 위 전기장 공급장치와 샘플이 연결되어 있는 모식도이다.

도 6은 상용 파릴렌 다이머 및 이의 파릴렌 derivative 다이머 이미지이다.

도 7은 액정 내부의 Defect template에서의 나노섬유체 성장 모식도이다.

도 8은 액정이 포함된 나노섬유체의 POM 이미지와 패턴된 나노섬유체의 SEM 이미지이며, (a)는 0 V, 20 V, 40 V 전기장에서의 템플릿 차이에 대한 POM 이미지이며, (b)는 전기장이 존재하는 상태의 액정 Template의 지그재그 결함을 나타내는 POM 이미지이며, (c)는 전기장이 없는 상태의 나노섬유체가 혼재하는 액정 Template POM 이미지이며, (d) 및 (e)는 패턴된 나노섬유체의 OM 및 SEM 이미지이다.

도 9는 나노섬유체 화학 분석 그래프이며, (a)는 액정 유무에 따른 나노섬유체의 XPS 스펙트라 그래프이며, (b) 액정 단독 그리고 액정의 유무에 따른 나노섬유체의 FT-IR 스펙트라이미지이다.

도 10은 단량체 양(25 mg, 30 mg, 35 mg 및 40 mg)의 차이에 따른 패턴된 나노섬유체의 OM 이미지이다.

도 11은 단량체 양(30 mg, 35 mg, 50 mg 및 70 mg)의 차이에 따른 패턴된 나노섬유체의 SEM 이미지이다.

도 12는 패턴된 나노섬유체의 SEM 이미지 이며, (a) 전극-Defect-전극에서의 SEM 이미지이며, (b) Defect 위에서의 SEM 이미지 이며, (c) 전극 위에서의 SEM 이미지이다.

도 13은 패턴 나노섬유체의 단면 이미지이며, (a)는 자른 단면 라인 POM 이미지이며, (b) 및 (c)는 각각 확대 크기가 다른 두 패턴된 나노섬유체의 단면 SEM 이미지이다.

도 14는 전극 간격이 다른 나노섬유체의 OM 이미지이며, (a)는 20 ㎛ 전극의 나노섬유체 이미지이며 (b) 30 ㎛ 전극의 나노섬유체. (c) 50 ㎛ 전극의 나노섬유체이다.

도 15는 다른 디자인으로 패턴된 액정 Template의 나노섬유체. (a) CVP로 패턴된 전극과 그로인해 형성된 나노섬유체의 OM 이미지. (b) 각 알파벳의 확대된 OM 이미지. (c) 지그재그 패턴을 확인할 수 있는 SEM 이미지이다.

도 16은 첨가제와 작용기에 의한 나노섬유체의 양친매성 성질. (a) 나노섬유체 Parylene 고분자의 작용기와 Silanization 모식도. (b) 지그재그 패턴된 나노섬유체의 컨택앵글 변화. (c) 박막 Parylene 고분자의 컨택앵글 변화. (d) 수직 나노섬유체의 컨택앵글 변화이다.

도 17은 FOTS 처리에 대한 처리 전후의 XPS 비교 분석. (a) survey scan. (b) FOTS 처리 전 XPS C1s 스펙트라. (c) FOTS 처리 후 XPS C1s 스펙트라 그래프이다.

도 18은 Parylene 고분자 종류 구조와 작용기 변화 및 첨가제에 의한 파이버 형상 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0029] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효

과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0030] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0031] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0032] 본 발명은 기판 상에 방향성을 갖도록 액정을 코팅하고, 상기 코팅된 액정에 파릴렌 다이머를 화학 기상 증착시켜 파릴렌 나노섬유 구조체를 제조하는, 파릴렌 나노섬유 구조체의 제조방법을 제공한다.

[0033] 일정한 방향성을 가지는 상기 액정 상에 열분해 된 파릴렌 다이머가 액정의 틈 사이로 고분자로 증착 및 중합되면서 종래에서는 구현하기 어려운 파릴렌 나노섬유 구조체를 제공할 수 있다.

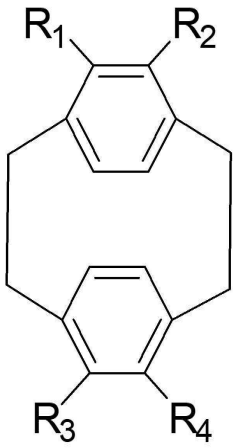
[0034] 상기 파릴렌 나노섬유 구조체는 화학 기상 증착(chemical vapor deposition) 장치에서 제조될 수 있다.

[0035] 본 발명은 상기 코팅된 액정은 전기장에 의해 배향성 있게 배열된 것일 수 있다. 상기 액정은 전기장에 의해 일정한 패턴으로 배향성 있게 구현될 수 있으며, 이로 인하여 파릴렌이 일정한 형태로 구현될 수 있다.

[0036] 상기 전기장은 상기 화학 기상 증착 장치의 외부에서 주입되는 것으로 상기 전기장을 액정이 도포된 기판에 인가함에 따라 상기 액정이 일정한 배향성을 유지시킬 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌 다이머는 하기 화학식 1의 다이머를 포함하는 것일 수 있다.

[0038] [화학식 1]

[0039] 

[0040] (R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 수소, 할로겐기, 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 히드록시메틸기, 포밀기, 아세틸기, 아미노메틸기, 알킨기, 알켄기, 알카인기, 트리플루오로아세틸기, 트리플루오로에탄노기 또는 트리플루오에틸기이며, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동시에 수소인 경우는 제외한다.)

[0041] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 화학식 1의 다이머는 R_1, R_2, R_3 및 R_4이 서로 독립적으로 수소, 할로겐기, 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 히드록시메틸기, 포밀기, 아세틸기, 아미노메틸기, 알킨기, 알켄기, 알카인기일 수 있으나, 다만, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동시에 수소인 경우는 제외한다.

[0042] 상기 파릴렌의 경우 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 히드록시메틸기, 포밀기, 아세틸기 및 아미노메틸기와 같이 친수성기를 가질 수 있으며, 알킨기, 알켄기, 알카인기 트리플루오로아세틸기, 트리플루오로에탄노기 및 트리플루오에틸기와 같이 소수성을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 상기 파릴렌의 관능기에 따라 상기 파릴렌 나노섬유 구조체의 특징을 제어할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 액정은 일반적으로 사용되는 액정일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니며, 좋게는 E7 (4-cyano-4'-pentylbiphenyl 51%, 4-cyano-4'-heptylbiphenyl 25%, 4-cyano-4'-oxyoctylbiphenyl 16%, 4-cyano-4'-pentylterphenyl 8%), MLC6608, MLC2076 등의 열방성액정을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 전기장은 10 내지 50 V로 가해지는 것일 수 있으며, 좋게는 10 내지 40 V일 수

있으며, 좋게는 10 내지 30 V 일 수 있으며, 좋게는 20 내지 30 V일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 특히, 20 내지 30 V일 경우 액정 탄성을 유지할 수 있어, 일정 패턴을 유지 할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 액정은 배향된 지그재그 패턴인 것일 수 있다. 상기 액정을 지그재그 패턴으로 배향시킬 수 있으며, 이는 상기 전기장을 10 내지 30 V로 유지함에 따라 더욱 명확한 지그재그 패턴을 유지할 수 있다. 이는 기능성 나노섬유 집합체를 생산하기 위한 방식을 제공할 수 있고, 외부 환경에 적합한 다양한 LC Architecture를 채택하여 패턴화된 표면을 디자인 할 수 있는 장점을 가진다.

[0048] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 코팅된 액정의 두께는 1 내지 10 ㎛인 것일 수 있으며, 좋게는 3 내지 10 ㎛ 일 수 있으며, 좋게는 5 내지 7 ㎛ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 기판의 상부에는 전도성 물질이 결합 된 것일 수 있다. 상기 기판에 상기 전도성 물질이 결합은 상기 기판 상에 전도성 물질이 일정한 간격 또는 패턴으로 증착 또는 도포 된 형태 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 전도성 물질은 ITO 전극을 포함하며, 상기 ITO 전극은 상기 기판상에 패터닝 된 것일 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 ITO 전극의 간격은 1 내지 100 ㎛ 인 것일 수 있으며, 좋게는 10 내지 70 ㎛ 일 수 있으며, 좋게는 20 내지 50 ㎛ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌 나노섬유 구조체는 액정을 용매로 제거하여 얻어지는 것일 수 있다. 상기 파릴렌 나노섬유 구조체가 액정상에 증착되고 상기 액정을 용매로 제거하여 파릴렌 나노섬유 구조체만을 얻을 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 용매는 극성 용매 및 비극성 용매 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있으며 좋게는 n-헥산, n-헵탄, 아세톤, 물, 에탄올 및 메탄올 등일 수 있으나, 상기 액정의 종류에 따라 용해시킬 수 있는 용매라면 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 이제 상기 파릴렌 나노섬유체를 제조 장치에 대해 설명한다.

[0055] 또한, 상기 파릴렌 나노섬유체를 제조 장치는 도 1 내지 5를 참고하여 설명한다.

[0056] 또한, 본 명세서에서 증착부(5)는 Parylene 증착 및 중합부(5) 동일한 의미이다.

[0057] 본 발명은 파릴렌 나노섬유체 제조장치; 상기 파릴렌 나노섬유체 제조장치는 화학기상증착 장치(1)이며, 상기 화학 기상 증착 장치 내부의 증착부(5)에는 전기장 공급장치가 구비되어 있으며, 상기 화학 기상 증착 장치 내부의 증착부(5)에는 전도성 물질을 포함한 기판(11)을 포함하며, 상기 전도성 물질을 포함한 기판에 전기장을 주입할 수 있는 연결된 샘플 연결 도선(12)이 구비되어 있으며, 상기 전도성 물질을 포함한 기판 상에 전기장에 의해 배향된 액정(13)이 구비되어 있으며, 상기 샘플 연결 도선(12)과 상기 전기장 공급장치(6)가 연결된 것을 특징으로 하는 파릴렌 나노섬유체 제조 장치를 제공한다.

[0058] 도 1 및 도 2와 같이 상기 화학기상증착 장치(1)는 승화부(2), 열분해부(3), 챔버(4)로 구분되어 있으며, 상기 챔버(4)내에는 증착부(5)를 포함한다.

[0059] 상기 승화부(2)는 파릴렌 다이머를 승화시키는 공간이며, 열분해부(3)는 상기 승화된 파릴렌 다이머를 열분해하는 공간이다.

[0060] 도 3 및 도 4는 전기장 공급 장치(6)에 대한 것으로, 도선(7), 도선 내외 연결부(8), 접지부 내막(9) 및 접지부 외막(10)으로 구성되어 있으며, 상기 접지부 내막(9)는 챔버(4) 내부로 형성되며, 접지부 외막(10)은 챔버(4) 외부로 현성된다.

[0061] 상기 접지부 내막(8) 및 접지부 내막(9)은 고무로 패킹되어 있어, 챔버(4) 내부의 기압이 진공에 가까워도 외부의 공기가 주입되지 못하게 구성되어 있다.

[0062] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 전기장 공급장치는 외부 교류/직류 전류를 공급 및 증폭할 수 있는 장치와 연결되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0063] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 전기장 공급장치는 절연 피복제로 둘러쌓인 것일 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 전도성 물질은 ITO를 포함하는 것일 수 있으나, 이는 앞서 자세히 설명하였으

므로 여기서는 생략한다.

[0066] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0068] [물성 측정 방법]

[0069] [Polarized optical microscopy(POM) 이미지]

[0070] 액정 유무에 따른 액정 및 나노섬유체의 배열을 확인하기 위해 Polarized optical microscopy(POM, LV100POL, Nikon)을 사용하여 측정하였다. POM으로 샘플의 액정, 액정 + 나노섬유체, 액정 제거된 나노섬유체를 관찰하였다.

[0072] [접촉각 측정]

[0073] 접촉각은 물방울 6 ㎕을 샘플상에 dropping 한후 Phoenix 300 Touch (SEO, Ltd., Korea) 장치를 사용하여 측정하였다.

[0075] [제조예 1]

[0076] 전기장 공급장치 설계 제작

[0077] [도 1]과 같이 [도 2]의 CVD 진공 챔버에 라인 연결 가능한 구멍을 내어 탈 부착 가능한 고무링이 포함된 배어링을 연결하여 부착한다. [도3]과 [도 4]의 형태와 같이 전기장 공급 장치의 핵심 부품인 전기장이 공급되는 라인인 도선이 CVD 장비 내외부로 연결되어 있고, 연결되는 사이에 챔버 내외부로부터 진공이 잡힐 수 있도록 공기 누수가 없게 제작되어야 한다.

[0079] [제조예 2]

[0080] 액정 템플릿 제조

[0081] ITO(indium tin oxide) 패턴화된 IPS(in-plane switching) 유리 기판을 아세톤, 에탄올, 증류수로 세척한 후 O_2 플라즈마를 15분 동안 처리하여 잔여물을 제거하였다. 기판에 액정을 1 ㎕ 가량 떨어뜨린 후 코팅하기 위해 스핀코팅 혹은 셀 갭 테이프 (1 ㎛ ~ 100 ㎛)를 부착하였다. 불소화된 유리 기판을 셀 갭 테이프와 겹쳐 덮은 후 불소화된 유리 기판을 잡아 당겨 액정이 펼쳐질 수 있도록 제작하였다. [도 5 - (11),(13)]

[0083] [제조예 3]

[0084] 4-hydroxymethyl[2,2]paracyclophane의 제조

[0085] 1 L 둥근 플라스크에 [2,2]파라사이클로로판 ([2,2]paracyclophane, aldrich) 10 g를 다이클로로메테인(Dichloromethane) 300 ml에 용해시켜 용액을 제조하였다. 상기 둥근 플라스크를 얼음 배스(Ice bath)에 담아 0 ℃로 유지하면서, 상기 용액에 촉매로 TiCl4 9.1 ml를 적가(Drop wise)하고 1시간정도 교반하였다. 이후 상기 교반된 용액에 α,α-다이클로로메틸 메틸 에테르(α,α -dichloromethyl methyl ether) 7.1 ml를 천천히 적가하여 1시간 30분 동안 교반하여 반응시켰다. 상기 반응이 끝난 상기 용액을 3M HCl 360 ml로 상기 용매에 남아있는 TiCl4를 제거하였다. 상기 촉매가 제거된 용액을 증류수 360 ml 두 번정도 정제 하였다. 상기 정제된 용액에 Na2SO4로 물을 제거한 후, 여과 후 감압 건조하여 4-formyl[2,2]paracyclophane를 10.4 g을 얻었다. 상기 분말을 메틸 클로라이드에 용해시킨 후 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다.

[0086] 500 ml 둥근 플라스크에 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran) 10 ml 및 메탄올 (Methanol) 200 ml를 투입하고 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액에 상기 제조예 1에서 제조된 4-formyl[2.2]paracyclophane 7.4

g를 투입한 후 전부 용해 될때까지 교반하였다. 4-formyl[2.2]paracyclophane가 용해된 상기 용액에 소듐 보로하이드라이드(Sodium borohydride) 2.8 g를 투입하고 이후 상온에서 6시간 동안 교반하였다. 상기 반응이 끝난 상기 용액을 3M HCl 200 ml로 상기 용매에 남아있는 TiCl4를 제거하였다. 상기 촉매가 제거된 용액을 증류수 360 ml 두 번정도 정제 하였다. 상기 정제된 용액에 Na_2SO_4로 물을 제거한 후, 컬럼 크로마토그래피 한 물질을 여과 후 감압 건조하여 4-hydroxymethyl[2,2]paracyclophane를 6.5 g을 얻었다.

[0088] [제조예 4]

[0089] 4-ethynyl[2,2]paracyclophane 제조

[0090] PPH_3 (19 mmol) 과 Dibromomethane (38 mmoL)을 톨루엔 30 mL에 녹이고 95 도씨에서 72시간 동안 교반한다. 상온으로 온도를 낮추면 생기는 생성물을 필터로 거르고 diethyl ether 로 워시하고 오븐에 건조한다. 이렇게 합성된 $[Ph_3PCH_2Br]^+Br^-$(6.52 mmol)을 THF (35 mL)에 녹이고 질소분위기에서 -78도로 온도를 낮추어 KOtBu (17.3 mmol)을 첨가해 한시간 동안 교반한다. 이때 THF 30 mL에 녹인 4-Formyl[2.2]paracyclophane (6.52 mmol)을 천천히 넣어주고 혼합물을 천천히 상온으로 올려 3시간 추가 교반한다. 추가로 KOtBu (17.3 mmol)를 넣어 60 도씨에서 3시간 교반한다. 상온으로 낮춘 후, Diethyl ether로 추출한다. 이후 정제 분리를 통해 4-ethynyl[2.2]paracyclophane을 합성할 수 있다.

[0092] [제조예 5]

[0093] 4-aminomethyl[2.2]paracyclophane

[0094] [제조예 3]에서 합성한 4-hydroxymethyl[2.2]paracyclophane 6 g을 다이클로로메테인(Dichloromethane) 용액에 넣고, 0 ℃, 질소 퍼징을 통해 질소 분위기로 치환해준다. 1시간 후 PBr3 (3 ml)를 Dropwise로 넣어주고 4시간 교반 후 증류수 150 ml를 첨가한다. 정제 분리를 한 후 얻은 4-Bromomethyl[2.2]paracyclophane 5.81 g을 Potassium phthalimide 3.71 g과 함께 DMF 100 ml 용액에 녹여 80 ℃에서 4 시간 교반시킨다. 반응이 끝난 후 용매를 제거 하고 Dichloromethane에 녹여 정제를 하고 얻어진 가루 7.06 g을 MeOH 300 ml에 녹이고 Hydrazine hydrous 19 ml 첨가하여 60 ℃에서 1 시간 교반한다. 용매를 제거하고 분리 정제를 통해 4-aminomethyl[2.2]paracyclophane을 합성할 수 있다.

[0097] [실시예 1]

[0098] 지그재그 패턴 나노섬유체 중합 (액정 E7 + Parylene-MeOH)

[0099] 액정 템플릿을 이용하여 나노섬유체를 중합하였다. 제조예 3번에서 제작된 E7액정을 이용한 액정 템플릿을 CVP 공정 증착 및 중합부(5)에 위치시킨 후, 전기장 공급 장치(6)를 액정 템플릿(11)과 연결시켰다. 제조예 2번에서 합성한 4-hydroxymethyl[2.2]paracyclophane을 전구체 승화부에 위치시킨 후 열분해부(3) 온도 (550-560 ℃), 챔버(4) (80 ℃) 그리고 증착 및 중합부(5)를 온도 5 ℃로 설정 후 압력 150 mtorr 수준으로 준비하였다. 승화부(2)에 위치시킨 전구체가 전부 승화되어 소진될 때까지 중합반응 시킨 후 공정을 종료한다. 액정 템플릿(11)을 전기장 공급 장치(6)와 분리한 후 액정을 제거하기 위해 n-hexane, ethanol, acetone 용매를 순차적으로 사용하여 여러번 반복하여 씻어 준다.

[0101] [실시예 2]

[0102] 다양한 디자인이 포함된 지그재그 패턴 나노섬유체 중합

[0103] 제조예 3에서 제작하는 ITO 패턴화된 ITS 유리 기판(11)의 ITO 전극의 간격을 10, 20, 30 그리고 50 ㎛로 다양하게 제작하였고, 전극 자체의 디자인을 CVP의 형태로 전기장이 인가될 수 있도록 디자인 하여 제작을 한 후 실시예 1과 같이 나노섬유체를 중합하였다. [도 14, 15]

[0105] [실시예 3]

[0106] 작용기 치환, 실시예 1에서 중합한 나노섬유체가 포함하는 -CH2-OH 작용기에 FOTS (trichloro-(1H,1H,2H,2Hperfluorooctyl) silane)을 화학 기상 치환을 이용하여 불소화기를 도입하였다. FOTS 처리는 XPS 스펙트라 분석을 통하여 확인하였다. [도 16, 17]

[0108] [실시예 4]

[0109] 다양한 작용기를 가지는 나노섬유체 중합 (액정 E7, MLC6608 + Parylene-NH2, Poly(phenylene vinylene))

[0110] 제조예 2번에서 기술된 액정템플릿의 액정 종류를 E7 및 MLC6608 액정을 이용하여 제작한 후 CVP 공정 증착 및 중합부(5)에 위치 시켜 전기장 공급 장치를 액정 템플릿과 연결시킨다.

[0111] 제조예 2번에서 합성한 4-hydroxymethyl[2.2]paracyclophane 및 α,α‘-Dichloro-p-xylene을 전구체 승화부(2)에 위치시킨 후 열분해부(3) 온도 각각 Parylene-NH_2(550-560℃), Poly(phenylene vinylene) (660-670 ℃)를 유지하였으며, 챔버(4) 온도를 80 ℃로 유지하고, 증착 및 중합부(5)의 온도를 5 ℃로 설정 후 압력 150 mtorr 수준으로 준비하였다. 승화부(2)에 위치시킨 전구체가 전부 승화되어 소진될 때까지 중합반응 시킨 후 공정을 종료하였다. 액정 템플릿을 전기장 공급 장치와 분리한 후 액정을 제거하기 위해 n-hexane, ethanol, acetone 등의 용매를 사용하여 여러번 반복하여 씻어 준다. [도 18]

[0113] [나노섬유체 분석]

[0114] 액정 템플릿은 전기장에 의해 도 5의 모식도와 같이 배열된다. 메커니즘은 [도 7]과 같이 액정 분자 배열을 따라서 라디칼화된 파릴렌 전구체가 액정 템플릿에서 확산하여 바닥에서부터 중합되어 성장하게 된다. 최종적으로 파릴렌 고분자 나노섬유체가 액정 분자 배열을 따라 합성된다. 액정 템플릿은 전기장에 의해 전극 사이에서 Defect point를 가진다. 이는 1/2, -1/2의 Defect의 반복으로 지그재그 형태를 가지게 된다. 라디칼화된 전구체는 전기장에 의해 생성된 액정 Defect point로는 확산되지 않아 결과물은 Defect point에서는 나노섬유체가 합성되지 않는 형태를 가진다.

[0115] [도 8]는 V=V0sin2ΠIft 교류전압에서 1 kHz의 진동을 주고 전압을 비교하여 생기는 액정 Defect point를 최적화하였다. 액정 Defect point는 전기장의 세기가 달라짐에 따라 Defect 액정 분자의 기울어짐이 달라지게 된다. 40 V 전기장에서는 액정 탄성을 초과하여 지그재그 배향이 아닌 Uniaxial 배향을 만들게 된다.

[0116] 이 시스템에서 도 8에서 (b) 내지 (e)를 확인하면 20V의 전기장에서 지그재그로 패턴된 액정 템플릿의 최적점을 확인하고 나노섬유체를 합성할 수 있다. 도 9는 액정 템플릿을 이용하여 지그재그 패턴된 나노섬유체를 중합했을 때 액정 제거를 XPS와 FT-IR을 통하여 확인하였다. 도 10은 화학 기상 중합의 전구체 양에 따른 지그재그 패턴된 나노섬유체 OM 이미지이다. 도 11은 화학 기상 중합의 전구체 양에 따른 지그재그 패턴된 나노섬유체 SEM 이미지이다. 도 12는 전구체 양에 따른 나노섬유체 형상으로 전극과 Defect point위 에서의 SEM 이미지이다. 도 13은 지그재그 패턴된 나노섬유체의 단면 모습을 확인한 SEM 이미지이다. 이로서 지그재그 패턴된 나노섬유체는 도 7에 나타낸 전기장에 의해 배열된 액정의 형태대로 합성된 나노섬유체임을 확인할 수 있었다. 도 14는 전극 넓이가 변함에 따라 나노섬유체가 합성되는 영향을 확인하였다. OM 이미지를 확인하였을 때 20, 30 그리고 50 ㎛ 간격의 전극에서 모두 지그재그 패턴된 나노섬유체가 잘 합성되는 것을 확인하였다. 도 15는 전극을 CVP 글자 형태로 디자인 하여 CVP 형태로 지그재그 패턴을 나노섬유체로 합성한 이미지이다. 전체적인 CVP 이미지와 각 알파벳을 확대하여 지그재그 패턴이 있는 것을 확인한 OM, SEM 이미지이다.

[0117] 도 16에서 지그재그 패턴된 나노섬유체의 작용기를 FOTS(trichloro-(1H,1H,2H,2Hperfluorooctyl) silane) 처리를 통해 치환하여 친수성 작용기와 소수성 작용기의 컨택앵글을 비교하였다. 친수성 작용기일 때 나노섬유체의 접촉각을 확인하였을 때 일반 박막 파릴렌과 단순 수직한 나노섬유체의 경우보다 지그재그 패턴된 나노섬유체가 더 접촉각이 낮았고, 소수성 작용기일 때는 더 접촉각이 높았다. 이 결과를 통해, 지그재그 패턴 나노섬유체의 구조적 장점으로 작용기의 치환을 통해 양친매성의 성질을 가질 수 있다. 도 17에서 도 16의 FOTS 처리에 대한 확인을 위해 처리 전후에 대한 XPS 스펙트라를 확인하였다.

[0118] 도 18은 여러 종류의 파릴렌과 첨가제를 이용한 다양한 형태의 나노섬유체 SEM이미지이다. 파릴렌 작용기의 변화를 통해 나노섬유체의 형태가 조금씩 다르게 합성된다. 특히 CB15 (4'-[(S)-2-Methylbutyl]Biphenyl-4-Carbonitrile), R811 ((R)-2-Octyl 4-[4-(Hexyloxy)Benzoyloxy]Benzoate) 그리고 S811 (S-(+)-2-Octyl 4-(4-Hexyloxybenzoyloxy)Benzoate) 등의 첨가제에 의해 (d)의 파릴렌은 회전하는 형태의 나노섬유체로 합성 되었다.

[0119] 상기 첨가제는 액정 전체 중량 100 중량부 대비 0.01 내지 5 중량부를 투입할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 첨가제를 액정에 투입하고 전기장을 가하면 일정 방향으로 액정이 배향될 수 있다.

[0120] 구체적으로, 본 발명에서 각각 CB15 는 액정 100 중량부에 대해 1 중량부를 사용하였으며, 액정 100 중량부에 대해 811은 0.7 중량부를 사용하였다.

[0122] 즉, 전기장을 가하지 않으면 단량체도 카이랄성을 띄는 물질이여야 카이랄 형태로 파이버가 합성되는데 상기 첨가제를 넣고 전기장을 넣어주면 카이랄물질이 아니여도 카이랄 형태로 파이버가 유도될 수 있다.

[0124] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0125] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

[0126] (1) 화학 기상 증착 장치

(2) 승화부

(3) 열분해부

(4) 챔버

(5) Parylene 증착 및 중합부 또는 증착부

(6) 전기장 공급장치

(7) 도선

(8) 도선 내외 연결부

(9) 접지부 내막

(10) 접지부 외막

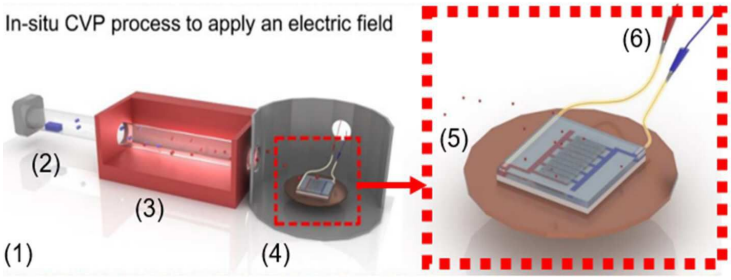
(11) 전도성 물질을 포함한 기판

(12) 샘플 연결 도선

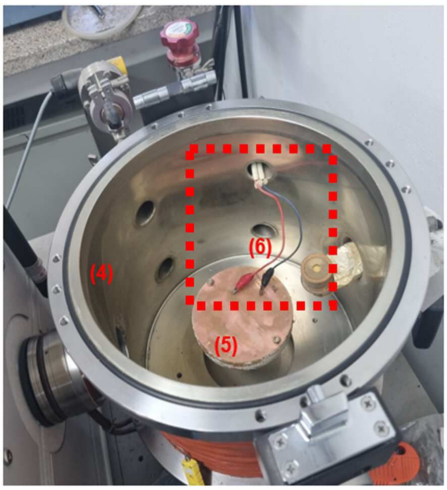
(13) 액정

도면

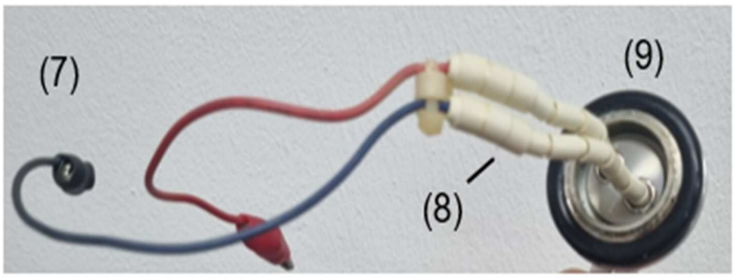
도면1



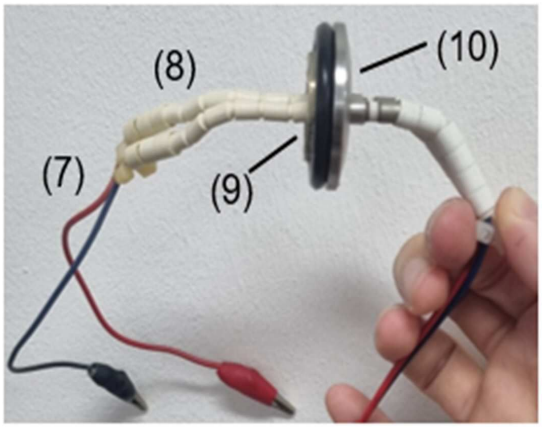
도면2



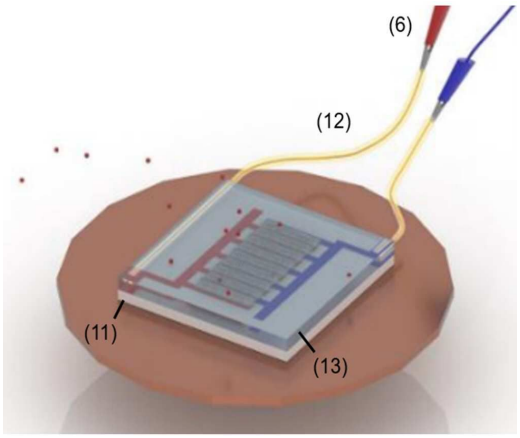
도면3



도면4

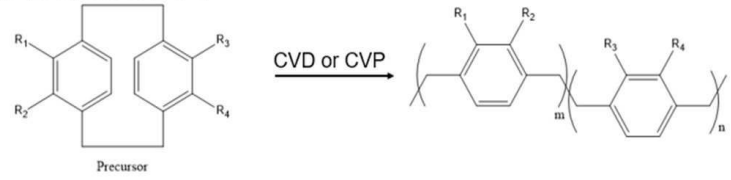


도면5



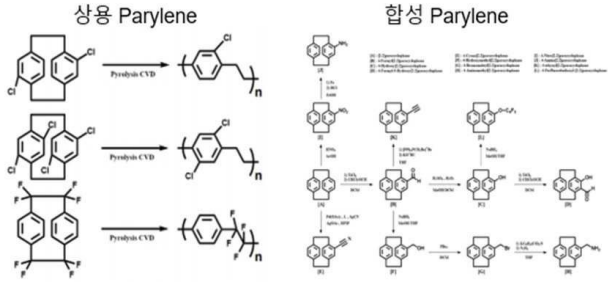
도면6

(14) Parylene & 전구체

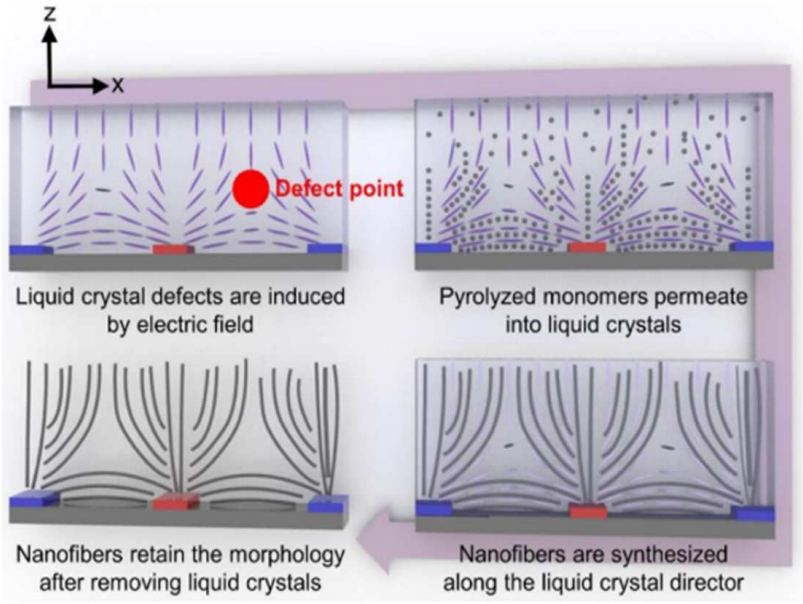


R_1~R_4 : H, C, N, O, F, Cl

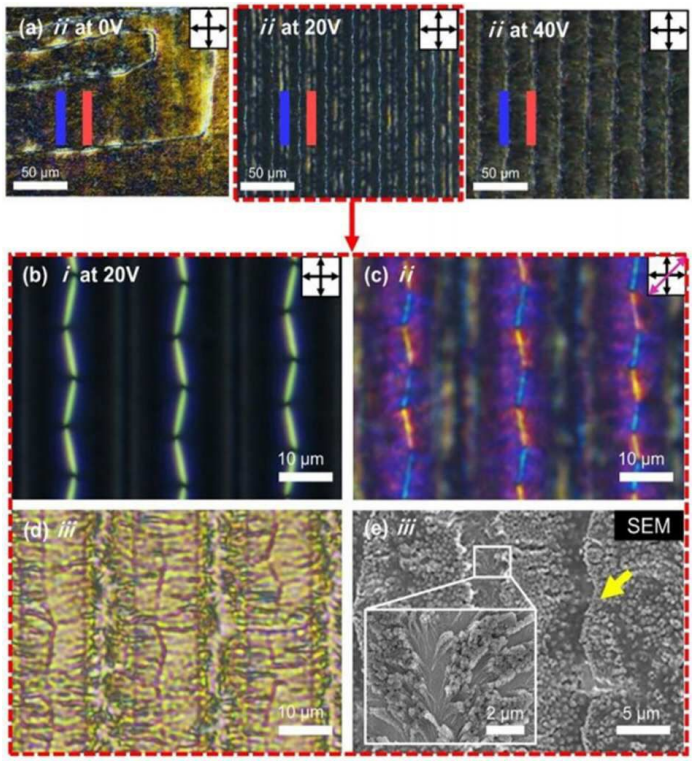
(15) 상용 Parylene & 합성 Parylene 예시



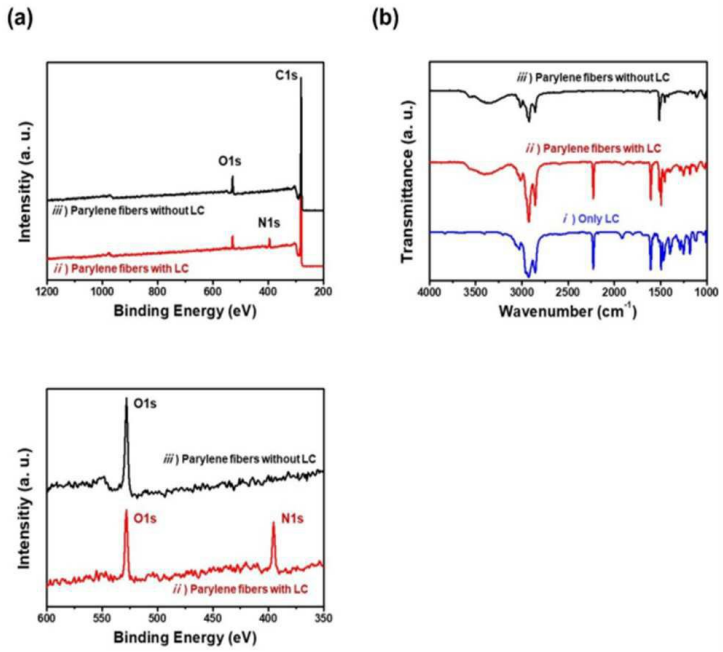
도면7


z
x
Defect point
Liquid crystal defects are induced by electric field
Pyrolyzed monomers permeate into liquid crystals
Nanofibers retain the morphology after removing liquid crystals
Nanofibers are synthesized along the liquid crystal director

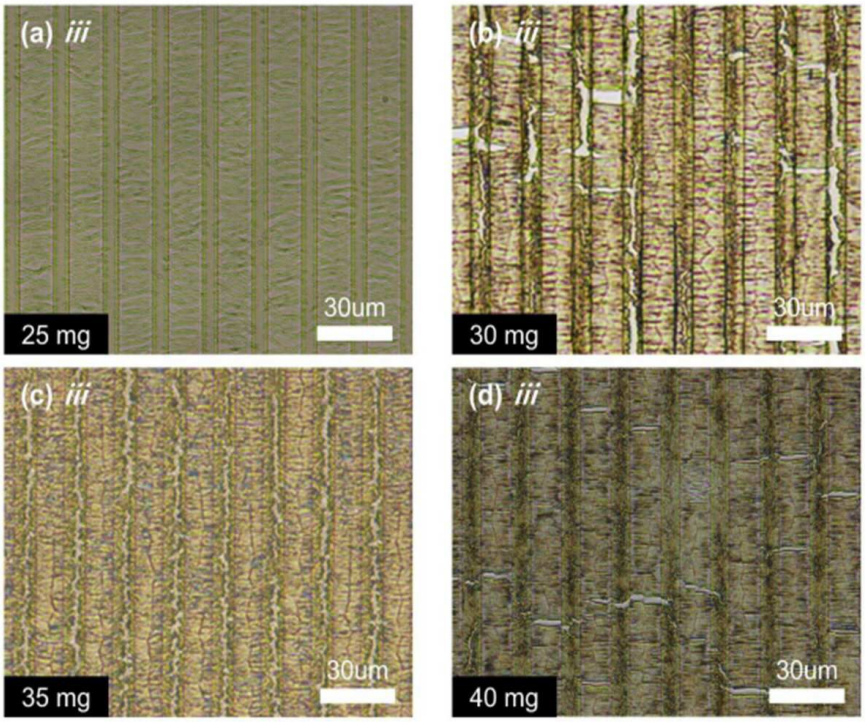
도면8


(a) ii at 0V
ii at 20V
ii at 40V
50 μm
(b) i at 20V
(c) ii
10 μm
(d) iii
(e) iii
SEM
2 μm
5 μm

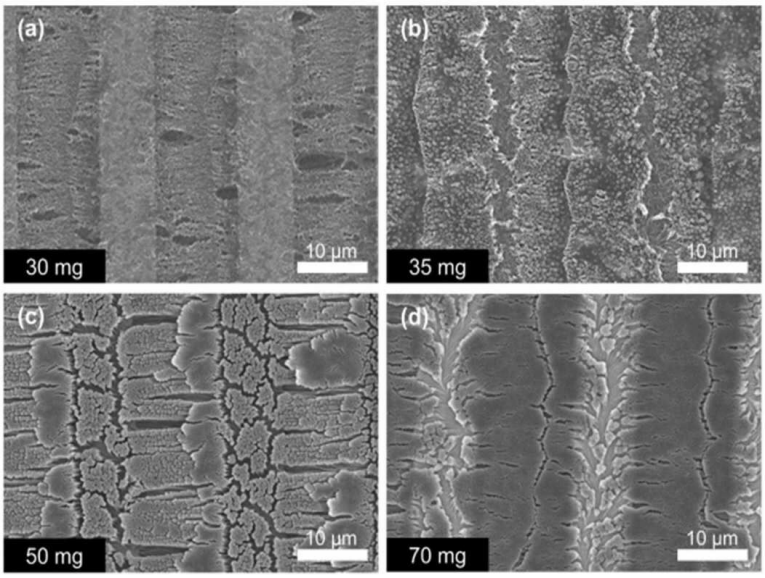
도면9


(a)
(b)
C1s
O1s
N1s
iii) Parylene fibers without LC
ii) Parylene fibers with LC
Intensitiy (a. u.)
Binding Energy (eV)
1200
1000
800
600
400
200
Transmittance (a. u.)
i) Only LC
Wavenumber (cm-1)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
600
550
500
450
400
350

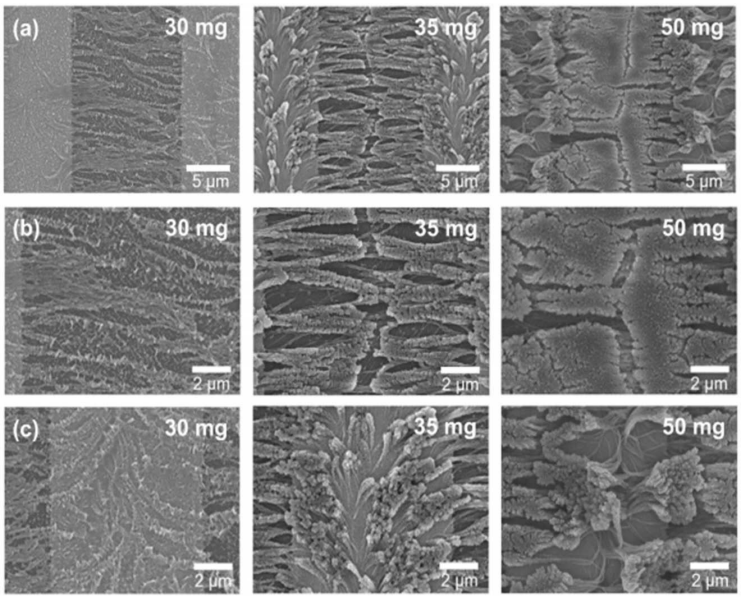
도면10


(a) iii
25 mg
30um
(b) iii
30 mg
30um
(c) iii
35 mg
30um
(d) iii
40 mg
30um

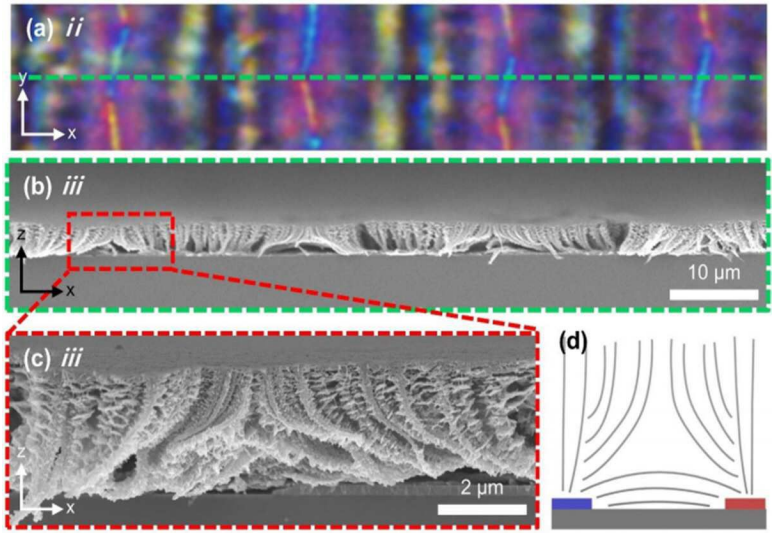
도면11


(a)
30 mg
10 μm
(b)
35 mg
10 μm
(c)
50 mg
10 μm
(d)
70 mg
10 μm

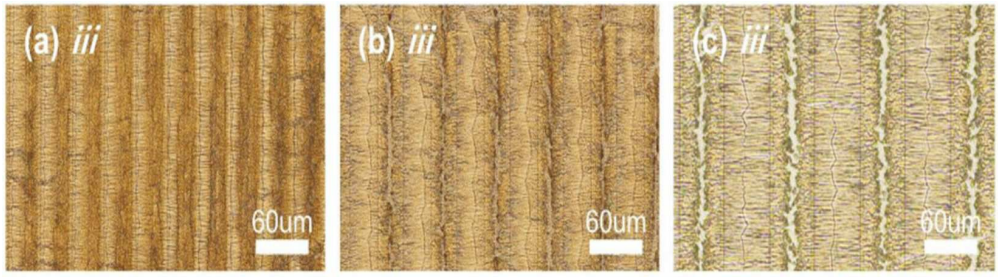
도면12


(a)
30 mg
5 μm
35 mg
5 μm
50 mg
5 μm
(b)
30 mg
2 μm
35 mg
2 μm
50 mg
2 μm
(c)
30 mg
2 μm
35 mg
2 μm
50 mg
2 μm

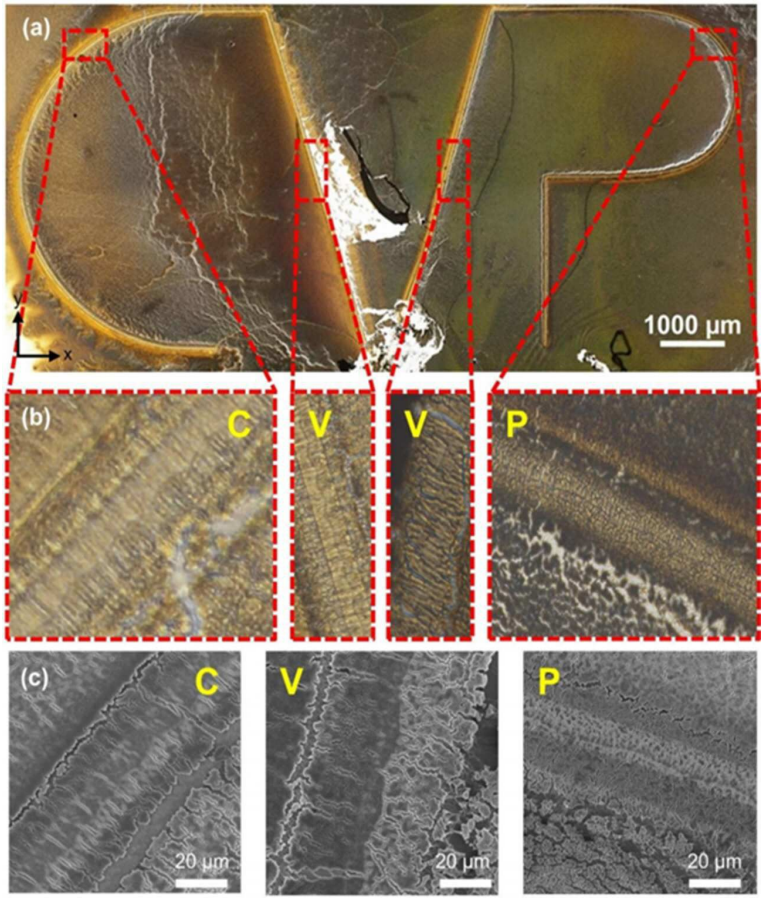
도면13



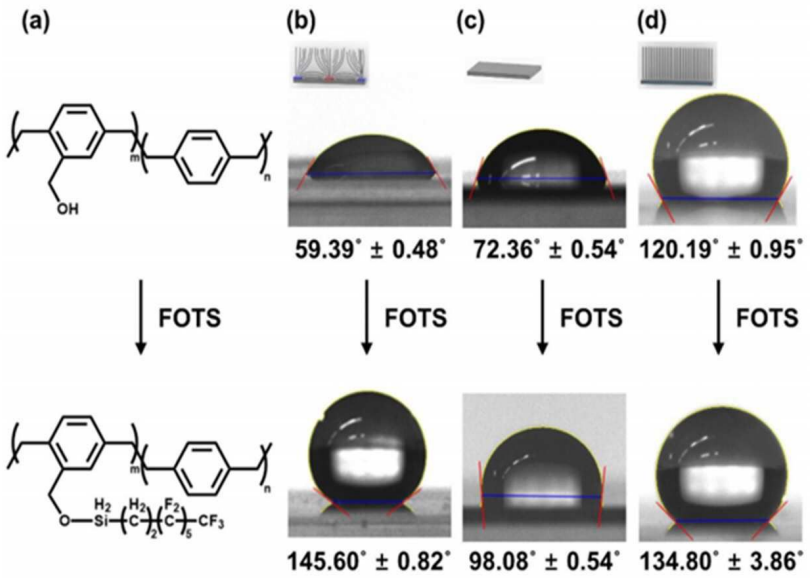
도면14



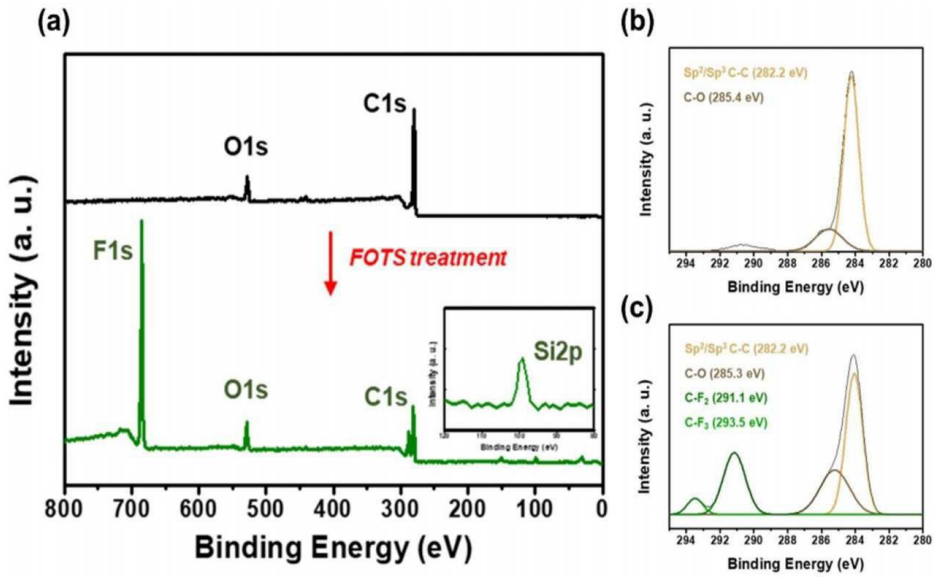
도면15


(a)
1000 μm
(b)
C
V
V
P
(c)
C
V
P
20 μm
20 μm
20 μm

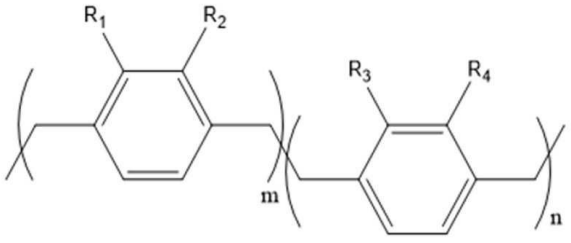
도면16

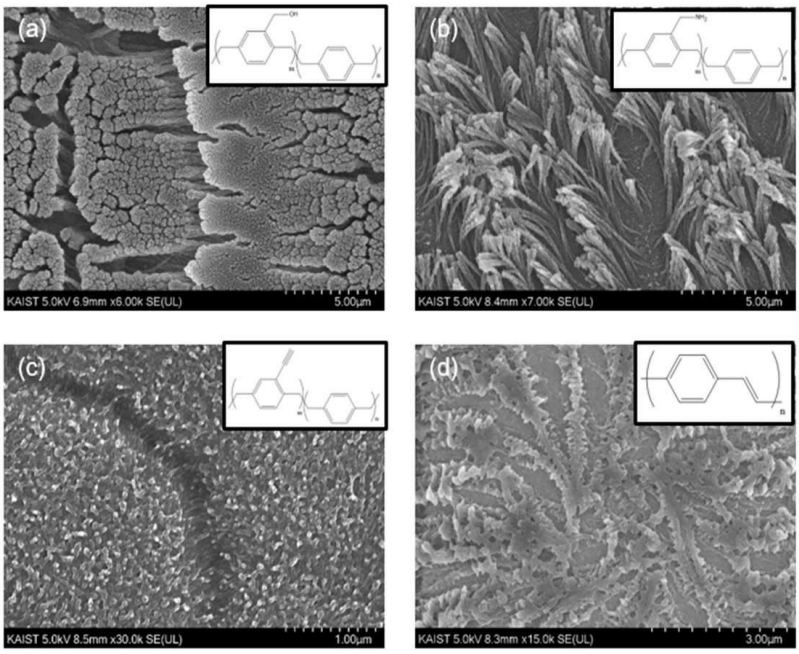

(a)
(b)
(c)
(d)
OH
59.39° ± 0.48°
72.36° ± 0.54°
120.19° ± 0.95°
FOTS
FOTS
FOTS
FOTS
145.60° ± 0.82°
98.08° ± 0.54°
134.80° ± 3.86°

도면17


(a)
C1s
O1s
F1s
FOTS treatment
O1s
C1s
Si2p
Intensity (a. u.)
800 700 600 500 400 300 200 100 0
Binding Energy (eV)
(b)
Sp²/Sp³ C-C (282.2 eV)
C-O (285.4 eV)
Intensity (a. u.)
294 292 290 288 286 284 282 280
Binding Energy (eV)
(c)
Sp²/Sp³ C-C (282.2 eV)
C-O (285.3 eV)
C-F2 (291.1 eV)
C-F3 (293.5 eV)
Intensity (a. u.)
294 292 290 288 286 284 282 280
Binding Energy (eV)

도면18


R1
R2
R3
R4
m
n


(a)
KAIST 5.0kV 6.9mm x6.00k SE(UL)
5.00μm
(b)
KAIST 5.0kV 8.4mm x7.00k SE(UL)
5.00μm
(c)
KAIST 5.0kV 8.5mm x30.0k SE(UL)
1.00μm
(d)
KAIST 5.0kV 8.3mm x15.0k SE(UL)
3.00μm