

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0092769 (43) 공개일자 2017년08월14일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09D 7/12 (2006.01) B01J 19/08 (2015.01) C01B 31/08 (2006.01) C09D 123/28 (2006.01)		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(52) CPC특허분류 C09D 7/1216 (2013.01) B01J 19/088 (2013.01)		(72) 발명자 임대순 서울특별시 강남구 선릉로 8, 201동 104호 이웅석 대구광역시 서구 달구벌대로 1707, 105동 403호
(21) 출원번호	10-2016-0013853	(74) 대리인 특허법인 누리
(22) 출원일자	2016년02월04일	
심사청구일자	2016년02월04일	

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 수소 플라즈마 처리된 나노 다이아몬드 분말을 포함하는 내마찰 저마찰 고분자 복합재 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 PTFE 코팅제 및 그 제조 방법을 제공한다. 이 PTFE 코팅제는 그 표면이 수소를 포함하는 반응가스를 이용하여 플라즈마 처리되어 비정질 탄소가 제거되고, 상용 다이아몬드 상태에서 분쇄되고, 그 표면에 기능이 부착된 나노다이아몬드 분말; 및 상기 나노다이아몬드 분말을 분산시키는 폴리테트라플루오로에틸렌 (Polytetrafluoroethylene;PTFE) 용액을 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C01B 31/08 (2013.01)

C09D 123/28 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

그 표면이 수소를 포함하는 반응가스를 이용하여 플라즈마 처리되어 비정질 탄소가 제거되고, 상용 다이아몬드 상태에서 분쇄되고, 그 표면에 기능이 부착된 나노다이아몬드 분말; 및

상기 나노다이아몬드 분말을 분산시키는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE) 용액을 포함하는 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅제.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 기능기는 아미노기(-NH₂) 또는 메틸렌기(-CH₂)인 것을 특징으로 하는 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅제.

청구항 3

제1 항에 있어서,

플라즈마 처리된 나노다이아몬드의 입자 크기는 190 내지 220 nm인 것을 특징으로 하는 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅제.

청구항 4

상용 다이아몬드 분말을 수소를 포함하는 반응 가스를 이용하여 플라즈마 처리하여 나노다이아몬드 분말로 분쇄하고, 그 표면에서 비정질 탄소를 제거하고, 기능을 부착하는 단계; 및

폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE) 용액에 플라즈마 처리된 나노다이아몬드 분말을 혼합하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅제의 제조방법.

청구항 5

제4 항에 있어서,

상기 반응가스는 수소 가스(H₂), 질소 가스(N₂), 및 암모니아 가스 (NH₃) 중에서 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅제의 제조방법.

청구항 6

제4 항에 있어서,

상기 플라즈마 처리 시 상기 나노다이아몬드의 반응온도는 섭씨 300 내지 섭씨 700 도인 것을 특징으로 하는 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅제의 제조방법.

청구항 7

제4 항에 있어서,

상기 나노다이아몬드의 입자 크기는 190 내지 220 nm인 것을 특징으로 하는 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅제의 제조방법.

청구항 8

제4 항에 있어서,

상기 플라즈마 처리는, 진공 용기의 내부에 배치되고 서로 마주보는 상부 전극과 하부 전극을 구비한 플라즈마 장치에서, 상기 하부 전극에 상용 다이아몬드 분말을 배치하고, 상기 하부 전극을 가열하고, 수소 가스를 제공받아 상기 상부 전극에 공급되는 RF 전력에 의하여 형성된 축전 결합 수소 플라즈마에 의하여 수행되는 것을 특

징으로 하는 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅제의 제조방법.

청구항 9

제8 항에 있어서,

상기 진공 용기의 공정 압력은 50 밀리토르 내지 1000 밀리토르이고,

상기 RF 전력은 200 와트 내지 1000 와트이고,

상기 하부 전극의 반응 온도는 섭씨 300 도 내지 섭씨 700 도인 것을 특징으로 하는 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅제의 제조방법.

청구항 10

제8 항에 있어서,

상기 상용 다이아몬드 분말의 크기는 4 마이크로미터 수준인 것을 특징으로 하는 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅제의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노 다이아몬드 분말의 플라즈마 표면 처리 방법 및 이 처리 방법으로 플라즈마 처리된 나노 다이아몬드 분말을 포함하는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE) 코팅제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 탄소로 구성된 나노 물질은 다양한 분야에서 응용되어 왔다. 탄소로 구성된 나노 물질 중 가장 널리 쓰이는 물질들로는 풀러렌(fullerenes), 단일벽, 이중벽, 및 다중벽의 탄소나노튜브(SWCNT, DWCNT, 및 MWCNT)와 같은 탄소나노튜브, 그리고 탄소나노섬유 등이 있다. 이러한 탄소로 구성된 나노 입자들의 대표적인 특징으로는 -CO₂H (카르복산), 락톤, C=O (케토 카르보닐), -C-O-C (에테르), 및 OH (히드록실)등의 표면 작용기의 생성이 용이하다. 따라서, 탄소로 구성된 나노 입자들은 다양한 분야에서 응용이 확대되고 있으며, 특히 고분자 복합재료의 필러로 첨가되어, 매우 향상된 기계적 특성을 제공한다. 자동차, 기계 부품 및 우주 항공에 이르기까지 폭넓은 연구가 진행되어 있다.

[0003] 최근에는 탄소 나노 입자 중에서도 나노 다이아몬드는 독특한 특성으로 인해 나노 다이아몬드를 응용한 연구 사례들이 많이 발표되고 있다. 나노 다이아몬드는 트리니트로톨루엔(T.N.T) 혹은 백색 결정성 비수용성 폭탄인 RDX(Research department explosive) 등의 폭발 시 고온 고압 분위기 하에서 생성된다. 나노 다이아몬드는 1-4 nm 의 다이아몬드 결정상의 핵을 비정질 탄소로 둘러싼 독특한 구조의 탄소 재료이다. 입자 크기가 1-4 nm 수준으로 매우 작으며 넓은 비표면적 및 독특한 전기적, 화학적 및 광학적 특징을 나타낸다. 특히 나노 다이아몬드는 다이아몬드와 유사한 높은 기계적 특성으로 인해 고분자 재료의 강화 필러로 각광받고 있다(특허문헌 1).

[0004] 하지만 탄소 나노 입자의 특성상 건조된 상태에서 강한 반데르발스 힘에 의해 입자끼리 서로 응집하는 특성을 가지고 있다. 마찬가지로 나노 다이아몬드 재료도 건조 상태에서 강한 응집력으로 인해 고분자 복합재료의 강화 필러로 사용이 제한적이다. 그 이유는 응집된 입자들을 고분자 복합재료의 필러로 사용할 경우, 나노 입자의 응집된 부분에서 응력이 집중되어 파괴를 유도하여 오히려 고분자 복합재료의 성능을 감소시키는 결과를 초래한다.

[0005] 상술한 문제점을 해결하기 위하여 나노 다이아몬드 입자와 폴리비닐피롤리돈(PVP)을 분산시켜 복합체를 제조하는 기술이 공지되어 있다. 그러나, 이는 화학적 첨가제에 의한 분산 방법으로 제조하여 순수한 나노다이아몬드 물질의 우수한 특성을 이용할 수 없는 문제점이 존재한다(특허 문헌 2).

[0006] 또한 상용 나노다이아몬드의 경우, 나노다이아몬드 입자 내부는 다이아몬드 결합 구조인 sp^3 결합의 탄소로 이루어져 있는 반면에, 나노다이아몬드 입자 표면은 sp^2 결합으로 이루어진 비정질 탄소로 쌓여 있다. 이 비정질 탄소를 제거하지 않고 그대로 사용할 경우, 순수한 나노다이아몬드의 우수한 특성을 모두 사용했다고 보기는 어렵다.

[0007] 기존의 방법으로 나노다이아몬드를 분산하는 방법으로 장시간의 초음파처리, 장시간의 불 밀링 및 여과장치 사

용으로 인한 나노다이아몬드의 손실 등의 문제점으로 인해 공정이 복잡할 뿐만 아니라 이로 인한 제조비용 상승 및 낮은 생산성의 문제점이 존재한다.

- [0008] 나노 다이아몬드는 수 내지 수백 nm 크기의 미분화(micronized)된 다이아몬드 결정으로서, 금속의 표면 경화, 마모 및 침식 방지용 코팅제, 연마제 등 그 활용분야가 다양하다.
- [0009] 이러한 나노 다이아몬드는 고온고압법, 충격파를 이용한 합성법, 화학증착법(CVD), 폭발법(detonation) 등을 통해 제조된다. 일례로서, 폭발법은 화약을 불활성 분위기 중에서 폭발시켜 불완전 연소에 의해 잔존한 탄소 원자가 입경 $4.3 \pm 0.4 \text{ nm}$ 의 다이아몬드 결정으로 성장되도록 한다.
- [0010] 실제 유통되는 상용 다이아몬드 분말의 개별 입자는 직경 수백nm 내지 수 μm 크기로 응집된 형태로 존재한다. 즉, 나노 다이아몬드는 체적 대비 표면적이 극도로 커서 표면에너지가 상당히 크기 때문에, 폭발에 의한 생성 당시의 수 nm 크기의 단위 입자로 존재하지 못하고 단위 입자들이 서로 응집되어 물리적으로 분리하기 매우 어려운 이른 바 "hard aggregate"를 형성하게 된다.
- [0011] 위와 같은 이유로 나노 다이아몬드 분말 이용기술의 핵심은 응집된 입자 덩어리를 어떻게 분쇄하여 균일하게 분산시키는가에 있었다고 해도 과언은 아니었다. 종래에 있어, 나노 다이아몬드 분말은 비드밀링을 통해 유기용매에 분산된 후, 실란 커플링제로 처리되었다. 상기 실란 커플링제, 특히 이의 무기 관능기가 나노 다이아몬드 입자를 둘러싸으로써 나노 다이아몬드 입자들이 서로 응집되지 않고 나노 크기를 유지한 채 분산된 상태를 유지하도록 한 것이다.
- [0012] 한편, 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene;PTFE)는 훌륭한 저마찰 특성으로 인해 산업계에서 코팅 및 윤활제로 활용되고 있다. 종래에 상용 PTFE 코팅액을 실란 처리된 나노 다이아몬드 분말의 분산액을 혼합한 코팅제가 제안되었다.
- [0013] 특허 문헌 1. 한국공개특허 제2008-0093625호
- [0014] 특허 문헌 2. 한국공개특허 제2012-0114631호
- [0015] 특허 문헌 3. 한국공개특허 제2010-0103242호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 해결하고자 하는 일 기술적 과제는 상용 다이아몬드 분말을 플라즈마 처리를 통해 분쇄하고, 분산성을 향상시키고, 플라즈마에 의한 화학적 기능기의 형성으로 인한 고분자 복합체와의 밀착력을 향상시키고, 상용 나노다이아몬드 표면에 형성되어 있는 비정질 탄소를 제거하여 순수한 나노다이아몬드의 우수한 특성을 이용하는 것이다.
- [0017] 또한, 본 발명의 해결하고자 하는 일 기술적 과제는 나노 다이아몬드 분말의 제조 공정의 획기적인 단축하고, 내마모성을 향상하고, 기재와의 밀착력 및 마찰 특성을 향상시킬 수 있는 플라즈마 처리된 나노다이아몬드가 포함된 고분자 복합체를 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명의 해결하고자 하는 일 기술적 과제는 플라즈마 처리된 나노다이아몬드를 포함한 고분자 복합체 코팅제를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅제는 그 표면이 수소를 포함하는 반응가스를 이용하여 플라즈마 처리되어 비정질 탄소가 제거되고, 상용 다이아몬드 상태에서 분쇄되고, 그 표면에 기능기가 부착된 나노다이아몬드 분말; 및 상기 나노다이아몬드 분말을 분산시키는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene;PTFE) 용액을 포함한다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 기능기는 아미노기($-\text{NH}_2$) 또는 메틸렌기($-\text{CH}_2$)일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 플라즈마 처리된 나노다이아몬드의 입자 크기는 190 내지 220 nm일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅제의 제조 방법은 상용 다이아몬드 분말을 수소를 포함하는 반응 가스를 이용하여 플라즈마 처리하여 나노다이아몬드 분말로 분쇄하고, 그 표면에서 비정질 탄소

를 제거하고, 기능기를 부착하는 단계; 및 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene;PTFE) 용액에 플라즈마 처리된 나노다이아몬드 분말을 혼합하는 단계를 포함한다.

- [0023] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 반응가스는 수소 가스(H₂), 질소 가스(N₂), 및 암모니아 가스 (NH₃) 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 플라즈마 처리 시 상기 나노다이아몬드의 반응온도는 섭씨 300 내지 섭씨 700 도일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 나노다이아몬드의 입자 크기는 190 내지 220 nm일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 플라즈마 처리는, 진공 용기의 내부에 배치되고 서로 마주보는 상부 전극과 하부 전극을 구비한 플라즈마 장치에서, 상기 하부 전극에 상용 다이아몬드 분말을 배치하고, 상기 하부 전극을 가열하고, 수소 가스를 제공받아 상기 상부 전극에 공급되는 RF 전력에 의하여 형성된 축전 결합 수소 플라즈마에 의하여 수행될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 진공 용기의 공정 압력은 50 밀리토르 내지 1000 밀리토르이고, 상기 RF 전력은 200 와트 내지 1000 와트이고, 상기 하부 전극의 반응 온도는 섭씨 300 도 내지 섭씨 700 도일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 상용 다이아몬드 분말의 크기는 4 마이크로미터 수준일 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 수소 플라즈마 처리를 통하여 나노 다이아몬드의 분산성을 향상시키고, 나노 다이아몬드에 기능기를 부착하고, 나노 다이아몬드의 입자 크기를 제어할 수 있으며, 나노 다이아몬드가 혼합된 PTFE 코팅제의 마소 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상용 다이아몬드 분말을 플라즈마 처리를 통해 분산성을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 그리고 수소 플라즈마 처리는 응집되어 있는 나노다이아몬드 입자를 분쇄하여 입자크기를 제어할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상용 다이아몬드 분말의 수소 플라즈마 처리는 그 표면에 화학적 기능기를 형성하여 고분자 복합체와의 밀착력 향상시킬 수 있다. 이에 따라, 고분자 코팅제의 기계적 특성, 좀 더 구체적으로는 내마모성 및 저마찰 특성을 부여할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상용 나노다이아몬드 표면에 형성되어 있는 비정질 탄소의 제거로 인한 순수한 나노다이아몬드의 우수한 특성 이용하여 기존의 나노다이아몬드 분산처리보다 더욱 효과적으로 나노다이아몬드를 이용할 수 있다.
- [0033] 이러한 효과들은 모두 나노다이아몬드가 플라즈마에 노출될 때 동시에 일어나는 효과로써 제조 공정의 획기적으로 단축할 수 있다. 또한 나노다이아몬드를 플라즈마에 노출시켜 기능기를 형성할 경우 고분자와의 밀착력 및 결합력 향상으로 인해 내마모성 및 마찰 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0034] 따라서, 본 발명을 통해 제조된 나노다이아몬드는 고분자 물질의 코팅 혹은 탄소계열 물질의 코팅과 같이 다양한 분야에 적용이 가능하며, 특히, 우수한 기계적 특성이 요구되는 슬라이딩 부품, 피스톤 링 및 압축기의 베인과 같은 기계 부품의 코팅에 적합하다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 종래의 고분자 복합체의 제조과정을 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 코팅제의 제조 방법을 설명하는 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 다이아몬드 분말을 처리하는 플라즈마 장치를 설명하는 개념도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 가스 및 수소와 질소 혼합가스에 따른 플라즈마 처리 후의 입도 크기 변화를 분석한 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 플라즈마 처리 그리고 수소 및 질소 플라즈마 처리에 의한 기능기의 형성을 나타내는 FT-IR 분석 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 일 실시예에 따른 수소 가스 또는 수소와 질소 혼합가스에 따른 플라즈마 처리 전/후의 분산 특성을 나타내는 사진이다.

도 7a는 본 발명의 일 실시예에 따른 PTFE 코팅제의 시간에 따른 제1 조건에서 마찰 실험을 나타낸다.

도 7b는 본 발명의 일 실시예에 따른 PTFE 코팅제의 제1 조건에서 평균 마찰 계수를 나타낸다.

도 7c는 본 발명의 일 실시예에 따른 제1 조건에서 내마모 특성을 비교한 결과이다.

도 8a는 본 발명의 일 실시예에 따른 PTFE 코팅제의 시간에 따른 제2 조건에서 마찰 실험을 나타낸다.

도 8b는 본 발명의 일 실시예에 따른 PTFE 코팅제의 제2 조건에서 평균 마찰 계수를 나타낸다.

도 8c는 본 발명의 일 실시예에 따른 제2 조건 내마모 특성을 비교한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 수소 플라즈마 처리는 강하게 응집된(hard aggregated) 나노다이아몬드 입자를 분쇄하여 입자 크기를 미세화하고, 나노다이아몬드 표면에 고분자와 결합력을 향상시킬 수 있는 기능기를 형성하고, 나노다이아몬드 표면에 불필요한 잔류 탄소 결합(비정질 탄소)을 제거할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상용 나노다이아몬드는 플라즈마 장비에서 수소 플라즈마에 노출될 경우, 플라즈마에 의해 입자 응집 해소로 인한 입자 크기가 미세화되고, 나노다이아몬드 표면에 고분자와 결합력을 향상시킬 수 있는 기능기가 형성되고, 그리고 나노다이아몬드 표면에 불필요한 잔류 탄소 결합(비정질 탄소)이 제거된다.
- [0038] 수소 플라즈마 처리된 나노 다이아몬드 분말은 PTFE 용액에 쉽게 분산되어, PTFE 코팅액을 제공한다. 나노 다이아몬드 PTFE 코팅액은 피처리물에 코팅되고, 경화되어 우수한 마찰특성 및 마모특성을 제공할 수 있다. 마찰 특성 및 마모특성은 종래의 실란 처리된 나노 다이아몬드를 이용한 PTFE 코팅막에 비하여 열악한 시험 조건 하에서 현저히 우수하다.
- [0039] 이하 본 발명에 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 예와 결과 등에 대해 설명하고자 한다. 이하의 실시 예와 결과는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다.
- [0040] 도 1은 종래의 고분자 복합체의 제조과정을 나타낸 개략도이다.
- [0041] 도 1을 참조하면, 상용 다이아몬드 분말은 강한 응집(hard aggregation)에 의하여 수 마이크로미터의 직경을 가지며, n-부탄올(n-butanol)과 같은 유기 용매에서 투입된다. 상용 다이아몬드 분말은 비드 밀링(bead milling)을 통하여 작은 사이즈로 분쇄된다. 유기 용매와 상용 다이아몬드 분말은 비드 밀링에 의하여 수백 nm 수준의 나노 다이아몬드 분말로 분쇄된다. 분쇄된 나노다이아몬드 분말은 커플링제(coupling agent)로 실란 처리(Silanization)된다. 실란 처리된 나노 다이아몬드 분말은 코팅 용액에 투입되어 분산 처리된다. 나노 다이아몬드 분말을 포함한 코팅 용액은 교반되고, 피처리물 상에 스핀 코팅 등의 방법으로 코팅된다. 코팅막은 열경화 또는 자외선 경화 공정을 경화된다.
- [0042] 그러나, 비드밀링 공정 및 실란 처리 공정은 많은 시간을 요한다. 또한, 더 우수한 마찰 성능을 발휘하며 단순한 공정으로 제조되는 코팅제가 요구된다.
- [0043] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 코팅제의 제조 방법을 설명하는 개략도이다.
- [0044] 도 2를 참조하면, 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅제의 제조방법은 상용 다이아몬드 분말을 수소를 포함하는 반응 가스를 이용하여 플라즈마 처리하여 나노다이아몬드 분말로 분쇄하고, 그 표면에서 비정질 탄소를 제거하고, 기능기를 부착하는 단계; 및 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene;PTFE) 용액에 플라즈마 처리된 나노다이아몬드 분말을 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0045] 플라즈마 처리된 나노다이아몬드 분말과 PTFE 용액은 교반되어 PTFE 코팅제가 완성된다. 이어서, PTFE 코팅제는 스핀 코팅과 같은 방법을 통하여 피처리물 상에 코팅되고, 열경화/자외선 경화 공정을 통하여 경화된다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 종래의 방법에 비하여, 비드밀링 공정과 실란 처리 공정, 분산 공정이

제거된다. 본 발명에 따르면, PTFE 코팅제의 제조방법은 공정 단축으로 비용이 절감되고, PTFE 코팅막은 종래의 실란 처리된 코팅막에 비하여 우수한 마찰 특성을 보인다.

- [0047] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 다이아몬드 분말을 처리하는 플라즈마 장치를 설명하는 개념도이다.
- [0048] 도 3을 참조하면, 상기 플라즈마 처리 장치(100)는 진공 챔버(112), 상기 진공 챔버(112)의 내부에 구비되고 서로 마주 보는 상부 전극(114) 및 하부 전극(116)을 포함한다. 상기 상부 전극(114)은 라디오 주파수(radio frequency; RF) 전원(132)으로부터 RF 전력을 매칭 네트워크(134)를 통하여 RF 전력을 공급받는다. 상기 상부 전극(114)은 축전 결합 플라즈마를 생성할 수 있다. 상기 상부 전극(114)은 외부로부터 반응 가스를 제공받아 가스를 분배하여 토출할 수 있다. 상기 반응 가스는 수소 가스, 질소 가스, 및 암모니아 가스 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 반응 가스는 수소 가스, 수소와 질소의 혼합가스일 수 있다. 상기 RF 전력의 주파수는 13.56 MHz이고, 전력은 수십 와트 내지 수 킬로와트일 수 있다.
- [0049] 상기 상용 다이아몬드 분말을 플라즈마 처리하는 공정에서 기체의 방전 특성 조절, 또는 기능기 형성을 위하여 반응가스 이외에 아르곤과 같은 불활성 가스가 첨가될 수 있다.
- [0050] 상기 하부 전극(116)은 내부에 히터(118)를 구비하고 있으며, 접지될 수 있다. 상기 하부 전극(116) 상에는 세라믹 재질의 도가니(10)가 배치된다. 상기 도가니(119)는 상용 다이아몬드 분말(10)을 수납한다. 상기 도가니(119)는 상기 히터(116)에 의하여 가열된다. 상기 히터 또는 도가니의 온도는 섭씨 300도 내지 섭씨 700도 일 수 있다. 상기 도가니의 온도가 너무 높으면, 나노 다이아몬드는 불순물에 의하여 증착될 수 있다. 바람직하게는, 상기 도가니의 온도는 섭씨 300도 내지 섭씨 400도 일 수 있다. 상기 반응 가스는 상기 도가니의 온도가 설정된 공정 온도에 도달한 이후 공급되고, 압력이 안정화되면, RF 전력이 상기 상부 전극(114)에 공급되어 수소 플라즈마를 생성한다.
- [0051] 상기 반응 온도는 섭씨 300 도인 것이 바람직한데, 상기 온도가 섭씨 200 도 미만이면 충분한 반응이 수행될 수 없어 바람직하지 않고, 상기 반응 온도가 섭씨 1500도를 초과하면 지나치게 높은 온도로 인해 나노다이아몬드의 물리적 또는 화학적 변화를 야기할 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [0052] 상기 상용 다이아몬드 분말의 플라즈마 처리 시간은 수분 내지 수 시간일 수 있다. 상기 상용 다이아몬드 분말의 크기는 4 마이크로미터가 사용되었으나, 상기 다이아몬드 분말의 크기는 제품에 따라 변경될 수 있다. 4 마이크로미터의 상용 다이아몬드 분말이 사용된 경우, 플라즈마 처리된 나노 다이아몬드 분말의 크기는 190 nm 내지 220 nm 수준일 수 있다.
- [0053] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 가스 및 수소와 질소 혼합가스에 따른 플라즈마 처리 후의 입도 크기 변화를 분석한 그래프이다.
- [0054] 도 4를 참조하면, 상용 다이아몬드는 입도 분석할 경우, 강한 응집에 의하여 직경은 4 마이크로 미터 수준이다 (비교예 1).
- [0055] 본 발명에 따르면, 4 마이크로미터의 상용 다이아몬드 분말을 수소 플라즈마에 노출시킬 경우, 입자크기는 약 0.2 마이크로미터 수준으로 분쇄되어 작아진다(실시예 1). 수소 플라즈마의 경우, 반응 가스는 수소 가스이며, 진공 용기의 압력은 300 밀리토르(mTorr)이고, 상기 하부 전극 또는 상기 도가니의 온도는 섭씨 300도이다. 상기 상부 전극(114)에 인가되는 RF 전력은 450 와트이다. 플라즈마 처리 시간은 1시간이다.
- [0056] 한편, 4 마이크로미터의 상용 다이아몬드 분말을 수소 및 질소의 혼합 가스 플라즈마에 노출시킬 경우, 입자크기는 약 0.2 마이크로미터 수준으로 작아진다(실시예 2). 반응 가스는 수소 가스와 질소 가스의 혼합 가스이다. 수소 및 질소 가스의 유량비는 1: 1이다. 진공 용기의 압력은 300 밀리토르(mTorr)이고, 상기 하부 전극 또는 상기 도가니의 온도는 섭씨 300도이다. 상기 상부 전극에 인가되는 RF 전력은 450 와트이다. 플라즈마 처리 시간은 1시간이다.
- [0057] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 플라즈마 처리 그리고 수소 및 질소 플라즈마 처리에 의한 기능기의 형성을 나타내는 FT-IR(Fourier-transform infrared spectroscopy) 분석 결과이다.
- [0058] 도 5를 참조하면, 플라즈마 처리에 의하여 나노 다이아몬드의 표면에 기능기가 형성된다. 상기 기능기는 아미노기(-NH₂), 카르복실기(-COOH), 또는 메틸렌기(-CH₂) 일 수 있다. 상기 기능기는 상기 나노다이아몬드와 고분자 복합체(PTFE) 사이의 결합력을 향상시킬 수 있다.
- [0059] 플라즈마 처리되지 않은 나노다이아몬드의 경우(비교예 1), FT-IR 분석에서 기능기가 발견되지 않았다.

- [0060] 수소 플라즈마 처리된 나노다이아몬드의 경우(실시예 1), 파수가 2980 cm^{-1} 부근에서 $\text{CH}(sp^3)$ 결합에 관련된 피크로 변형함이 관찰되었다. 탄소 결합을 분해시켜주는 수소로 플라즈마는 나노다이아몬드의 탄소 결정구조인 sp^3 결합에 비해 결합에너지가 약한 비정질 탄소 즉 sp^2 의 결합을 끊어줌으로 인해, 표면에 잔류해 있는 불필요한 비정질 탄소들은 제거되는 것으로 해석된다.
- [0061] 또한 수소 가스와 질소 가스를 1:1의 유량 비율로 혼합하여 플라즈마를 생성시켜 상용 다이아몬드 분말이 플라즈마에 노출된 경우(실시예 2), 아미노기($-\text{NH}_2$)에 해당하는 피크가 발견되었다. 이러한 화학적 결합으로 인해 향상된 기계적 물성을 각종 기계부품에 제공할 수 있다. 더 구체적으로 설명하면, 고내구성을 필요로 하는 기계 부품의 접촉부 및 회전 부품의 코팅제로 사용이 가능하다.
- [0062] 따라서, 수소 플라즈마 처리 또는 수소 및 질소 혼합 가스 플라즈마 처리는 상용 다이아몬드 분말을 분쇄하고, 상기 나노다이아몬드 분말의 표면에 기능기를 형성하고, 비정질 탄소를 제거한다.
- [0063] 실시예 1은 수소 가스에 의해 $\text{CH}(sp^3)$ 결합이 생성됨을 확인하였고, 실시예 2는 수소와 질소에 의한 N-H 결합이 생성될 수 있는 결과를 나타내었다. 결과적으로 플라즈마 발생 가스를 바꾸어 다양한 기능기들을 결합시킬 수 있음을 의미한다. 또한 이러한 기능기들은 고분자 기지와 결합력을 증대시켜 기계적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0064] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 일 실시예에 따른 수소 가스 또는 수소와 질소 혼합가스에 따른 플라즈마 처리 전/후의 분산 특성을 나타내는 사진이다.
- [0065] 도 6을 참조하면, 플라즈마 처리 전/후의 나노다이아몬드를 에탄올에 장입한 후 4주 이상 방치한 결과의 사진이다.
- [0066] 플라즈마 처리 전 나노다이아몬드는 장시간 방치 후 에탄올 용액내서 침전되는 것을 확인할 수 있다(비교예 1).
- [0067] 수소 플라즈마 처리된 나노다이아몬드는 장시간 방치 후 에탄올 용액내에서 침전되지 않아 분산성을 확인할 수 있다(실시예 1).
- [0068] 수소 및 질소 플라즈마 처리된 나노다이아몬드는 장시간 방치 후 에탄올 용액내에서 침전되지 않아 분산성을 확인할 수 있다(실시예 2).
- [0069] 비교예 1의 플라즈마 처리하지 않은 나노다이아몬드의 경우, 4주 이상 방치 할 경우 침전되는 것을 확인하였으나, 실시예 1 및 2의 경우 플라즈마 처리된 나노다이아몬드의 경우 처음 상태 그대로 잘 부유되어 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 분산성이 상당히 향상됨을 알 수 있다. 이로 인해 고분자 재료에 첨가할 경우 골고루 분산되어 양질에 고분자 복합재 코팅을 형성할 수 있음을 예상 할 수 있다.
- [0070] 도 7a는 본 발명의 일 실시예에 따른 PTFE 코팅제의 시간에 따른 제1 조건에서 마찰 실험을 나타낸다.
- [0071] 도 7b는 본 발명의 일 실시예에 따른 PTFE 코팅제의 제1 조건에서 평균 마찰 계수를 나타낸다.
- [0072] 도 7c는 본 발명의 일 실시예에 따른 제1 조건에서 내마모 특성을 비교한 결과이다.
- [0073] 도 7a 및 7b를 참조하면, 제1 시험 조건은 4.9 N의 힘이 가해지고, 회전속도는 500 rpm으로, 30분간 측정한 마찰 특성(마찰 계수)을 비교한 결과이다.
- [0074] 비교예 2의 경우, 나노다이아몬드를 첨가하지 않은 PTFE 코팅 표면의 마찰계수를 확인한 결과이고, 약 0.12의 마찰계수가 측정되었다.
- [0075] 비교예 3의 경우, 일반적인 나노다이아몬드를 분산시키기 위해 실란 커플링제를 적용한 나노다이아몬드가 첨가된 PTFE-나노다이아몬드 복합재가 코팅되었다. 이 경우, 마찰계수는 측정결과 약 0.087이었다. 비교예 3은 비교예 2의 경우보다 마찰계수는 감소되었다.
- [0076] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실시예 3의 경우, 플라즈마 처리된 나노다이아몬드가 첨가된 PTFE-나노다이아몬드 복합재가 코팅되었다. 이 경우, 마찰 계수는 측정결과 약 0.046이었다. 나노다이아몬드를 플라즈마 처리하여 PTFE와 고분자 복합재를 형성할 경우, 마찰 특성이 현저히 향상되었다.
- [0077] 도 7c를 참조하면, 제1 조건(4.9 N의 힘이 인가되고, 회전속도는 500 rpm)에서 마모량이 측정되었다. 비교예 2(나노다이아몬드를 첨가하지 않은 PTFE 코팅)의 경우, 나노다이아몬드를 첨가하지 않은 PTFE 코팅 표면의 마모

량을 확인한 결과 약 4.83×10^{-6} (mm^3/Nm)의 마모량이 측정되었다.

- [0078] 비교예 3(실란 커플링제를 적용한 나노다이아몬드가 첨가된 PTFE-나노다이아몬드 복합재 코팅)의 경우는 일반적인 나노다이아몬드를 분산시키기 위해 실란 커플링제를 적용한 나노다이아몬드가 첨가된 PTFE-나노다이아몬드 고분자 복합재를 코팅하여 마모량을 측정한 결과 약 1.77×10^{-6} (mm^3/Nm)의 마모량을 나타내어 비교예 2의 경우보다 내마모성이 향상됨을 확인하였다.
- [0079] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실시예 3(플라즈마 처리된 나노다이아몬드가 첨가된 PTFE-나노다이아몬드 복합재 코팅)의 플라즈마 처리된 나노다이아몬드가 적용된 PTFE의 경우 1.37×10^{-6} (mm^3/Nm)의 마모량을 나타내어 나노다이아몬드를 플라즈마 처리하여 PTFE와 고분자 복합재를 형성할 경우 내마모성이 향상됨을 알 수 있다.
- [0080] 도 8a는 본 발명의 일 실시예에 따른 PTFE 코팅제의 시간에 따른 제2 조건에서 마찰 실험을 나타낸다.
- [0081] 도 8b는 본 발명의 일 실시예에 따른 PTFE 코팅제의 제2 조건에서 평균 마찰 계수를 나타낸다.
- [0082] 도 8c는 본 발명의 일 실시예에 따른 제2 조건 내마모 특성을 비교한 결과이다.
- [0083] 도 8a 및 도 8b를 참조하면, 시험 조건을 좀 더 가혹하게 하여, 제2 조건은 9.8 N의 힘이 가해지고, 회전속도는 1000 rpm이고, 30분간 측정한 마찰 특성을 비교한 결과이다.
- [0084] 비교예 2의 경우(나노다이아몬드를 첨가하지 않은 PTFE 코팅), 약 0.3의 마찰계수가 측정되었다.
- [0085] 비교예 3의 경우(실란 커플링제를 적용한 나노다이아몬드가 첨가된 PTFE-나노다이아몬드 복합재 코팅), 약 0.23의 마찰계수가 측정되었다. 비교예 3은 비교예 2의 경우보다 마찰계수가 감소함을 확인하였다. 하지만 시간에 따른 마찰 거동을 확인해 보면 실란 커플링제를 적용한 나노다이아몬드-PTFE 복합재의 경우, 400 초가 지나면 마찰계수가 급격히 상승하여 PTFE와 같은 마찰 거동을 보인다. 이는 일반적인 실란 처리된 나노다이아몬드-PTFE 복합재의 경우, 가혹한 마찰 시험조건에서 그 기능을 상실하는 것으로 보여진다.
- [0086] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실시예 3의 경우(플라즈마 처리된 나노다이아몬드가 첨가된 PTFE-나노다이아몬드 복합재 코팅), 시간에 따른 안정적인 마찰 거동을 보이고 동시에 0.07의 마찰계수를 나타내었다. 나노다이아몬드를 플라즈마 처리하여 PTFE와 고분자 복합재를 형성할 경우 마찰 특성이 매우 향상됨을 알 수 있다.
- [0087] 도 8c를 참조하면, 제2 조건(9.8 N의 힘이 인가되고, 회전속도는 1000 rpm)에서 마모량이 측정되었다. 비교예 2(나노다이아몬드를 첨가하지 않은 PTFE 코팅)의 경우, 마모량을 확인한 결과 약 8.95×10^{-6} (mm^3/Nm)의 마모량이 측정되었다.
- [0088] 비교예 3(실란 커플링제를 적용한 나노다이아몬드가 첨가된 PTFE-나노다이아몬드 복합재 코팅)의 경우는 약 5.59×10^{-6} (mm^3/Nm)의 마모량을 나타내어 비교예 2의 경우보다 내마모성이 향상됨을 확인하였다.
- [0089] 하지만 실시예 3(플라즈마 처리된 나노다이아몬드가 첨가된 PTFE-나노다이아몬드 복합재 코팅)의 경우, 2.02×10^{-6} (mm^3/Nm)의 마모량을 나타내어, 나노다이아몬드를 플라즈마 처리하여 PTFE와 고분자 복합재를 형성할 경우 내마모성이 매우 향상됨을 알 수 있다.
- [0090] 이를 통해, 플라즈마 처리된 나노다이아몬드의 입자 표면에 기능기 형성, 표면의 불필요한 비정질 탄소 제거를 통해 고분자와 함께 복합재를 형성할 경우, 나노다이아몬드의 우수한 성능을 모두 이용할 수 있다. 또한 플라즈마 처리 공정의 적용을 통해, 공정의 단순화, 즉 입자를 분쇄하기 위한 밀링공정, 조음과 처리 및 분산제 추가 등과 같은 공정이 불필요함에 따라, 제조시간 및 비용이 획기적으로 줄어들고, 나노다이아몬드의 분산성 향상이 향상된다. 따라서, 내마모 저마찰용 고분자 복합체 코팅에 플라즈마 공정을 적용하는 것이 바람직하다.
- [0091] 또한, 본 발명의 다른 측면은 상기 플라즈마 처리과정을 통해 획기적으로 나노다이아몬드 분산 공정을 축소하여 제조단가를 낮출 수 있다. 상기의 제조 방법은 플라즈마에 노출되는 시간에 동시에 진행되기 때문에 기존의 복잡한 공정을 거치지 않아도 양질의 나노다이아몬드 분말을 제조할 수 있다. 또한 상기 기술된 바와 같이 나노다이아몬드의 분산성 향상 및 표면처리를 통해 내마모성이 우수하고 아울러 마찰계수도 낮아 고성능을 요구하는 자동차 부품의 회전부 부품 혹은 기계 부품의 접촉부 등에 있어서의 표면 경질피막으로서의 용도가 기대되고 있다.
- [0092] 이상에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 이러한 실시예에 한

정되지 않으며, 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 실시할 수 있는 다양한 형태의 실시예들을 모두 포함한다.

부호의 설명

112: 진공 챔버

114: 상부 전극

116: 하부 전극

도면

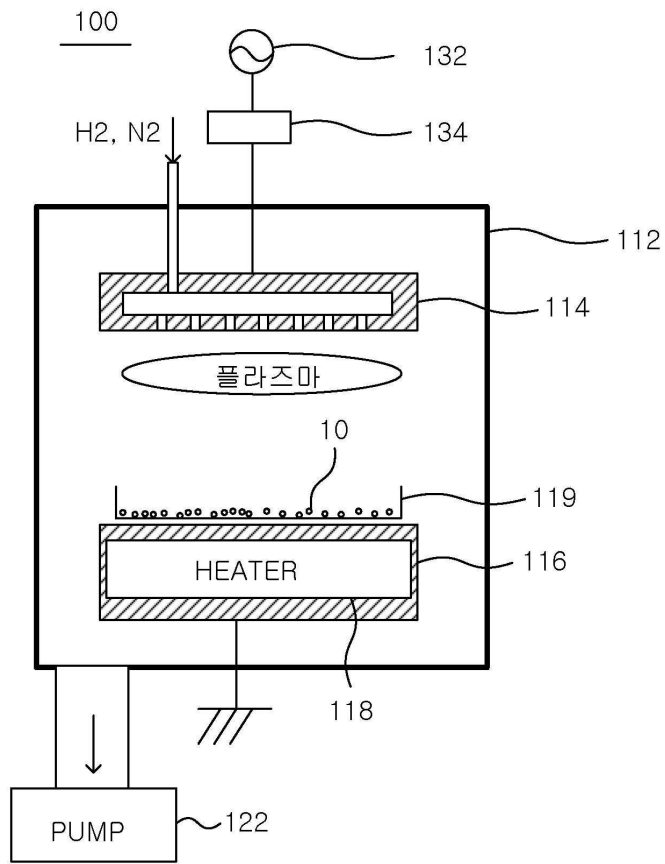
도면1



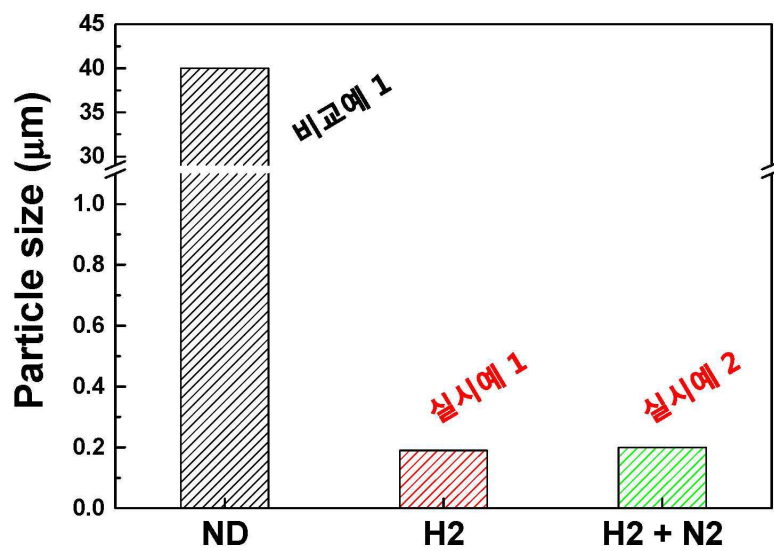
도면2



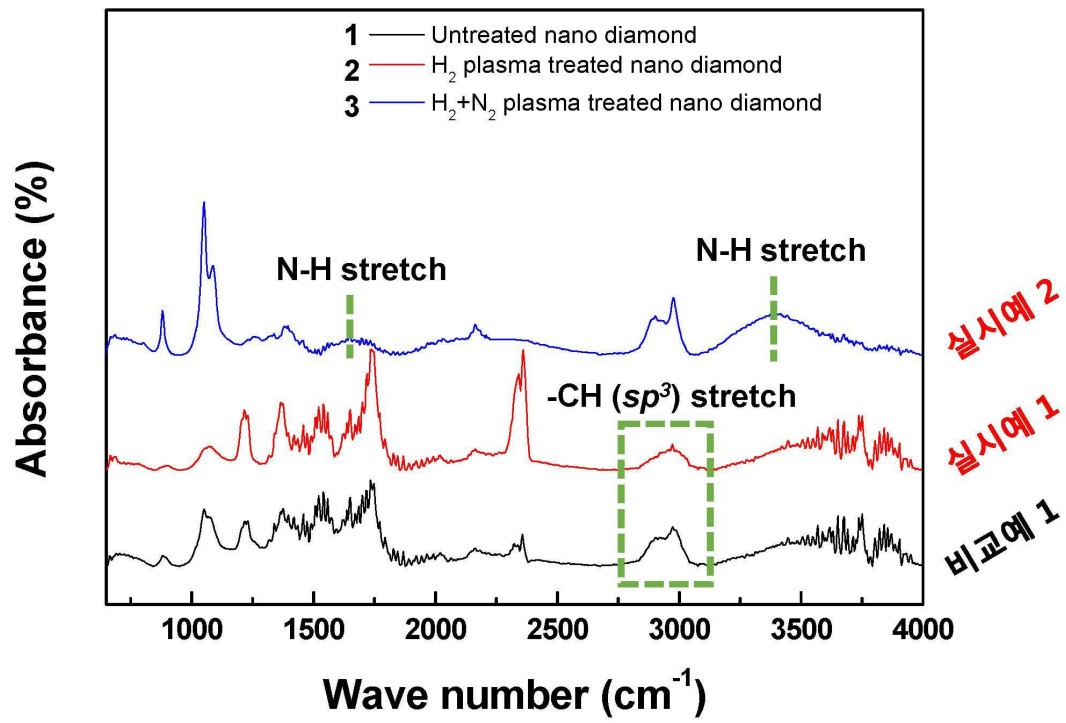
도면3



도면4



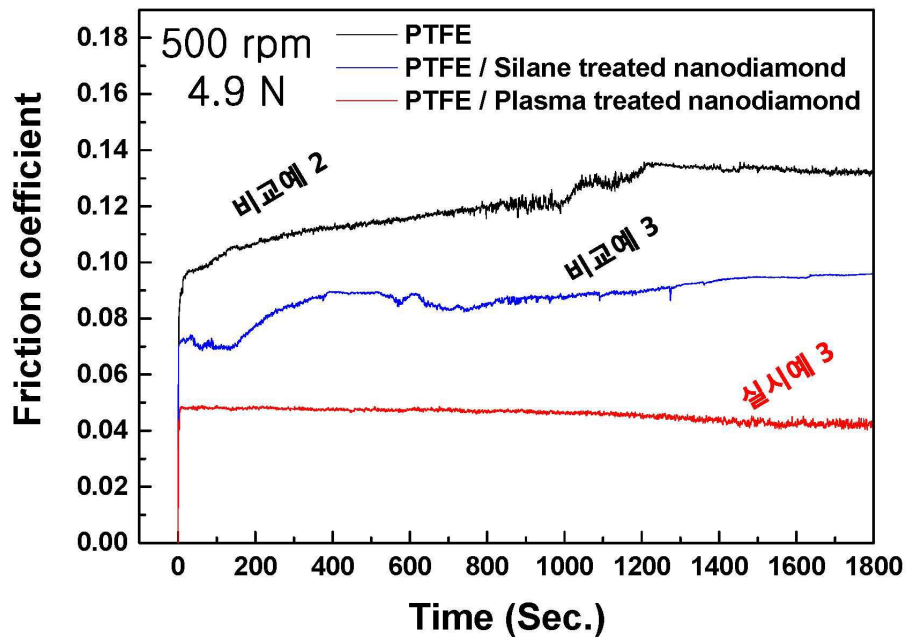
도면5



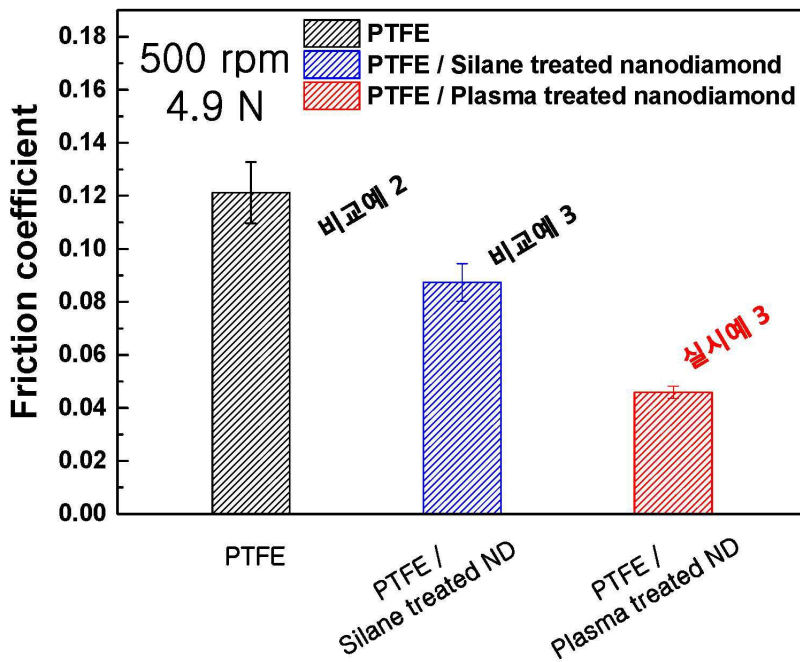
도면6



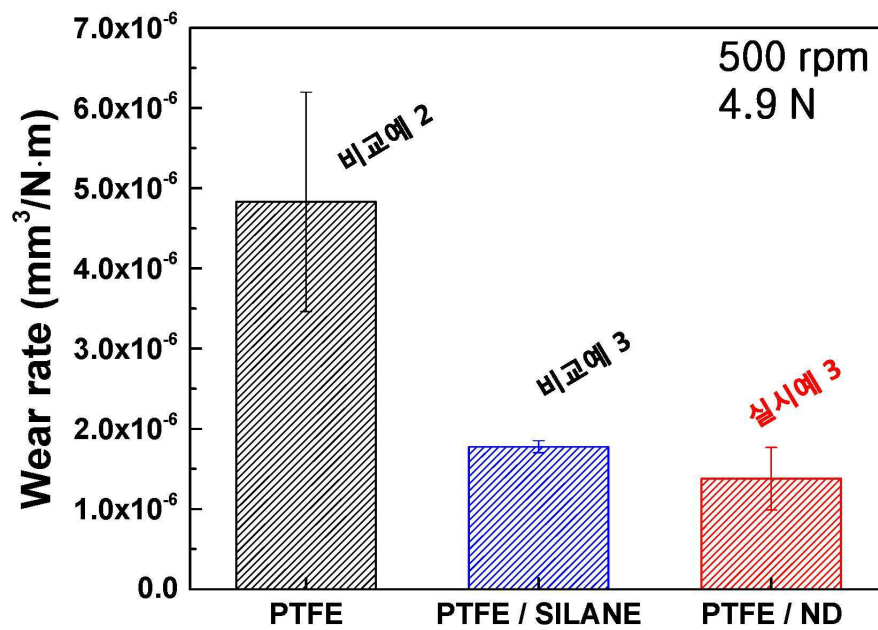
도면7a



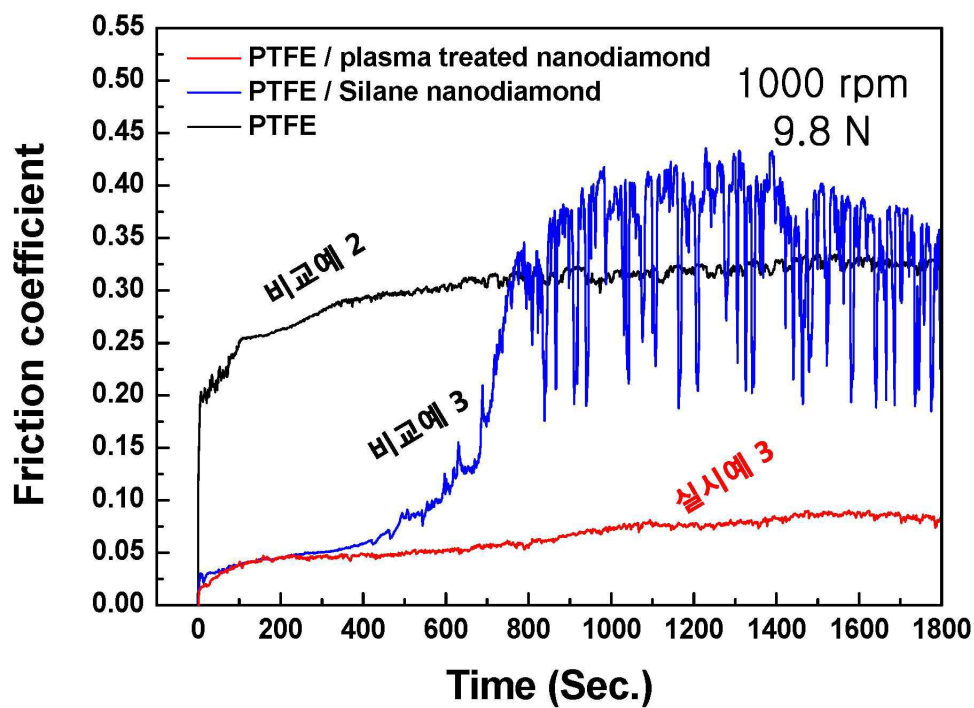
도면7b



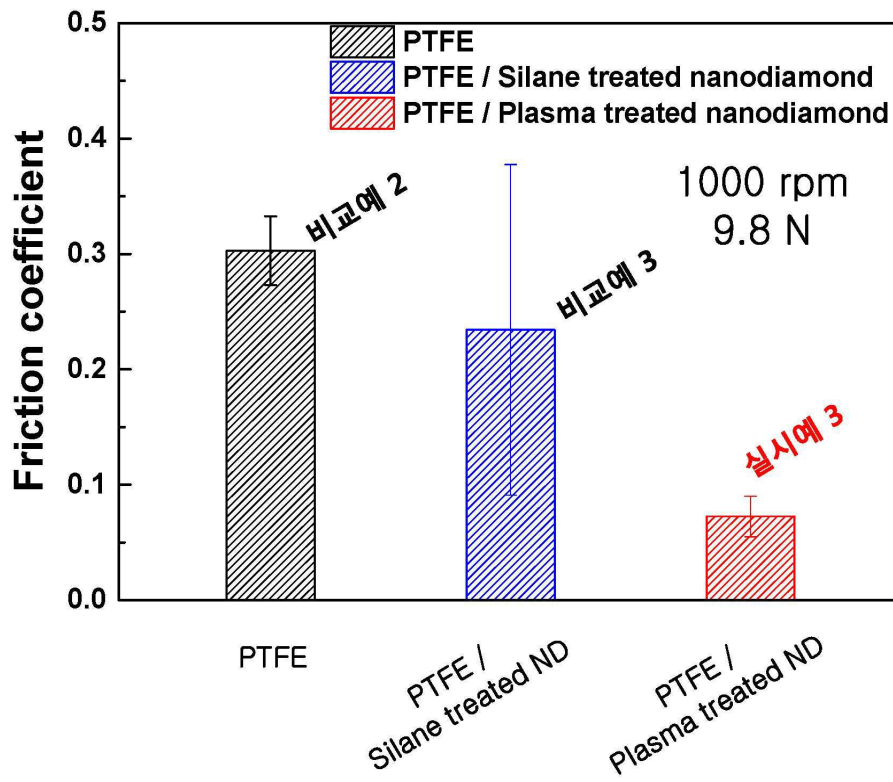
도면7c



도면8a



도면8b



도면8c

