(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0070361
(43) 공개일자 2017년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/06 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/06 (2013.01)
B32B 27/322 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0177385
(22) 출원일자 2015년12월11일
심사청구일자 2015년12월11일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박세근
서울특별시 서초구 서초중앙로 188 (서초동, 아크로비스타) B-902
이진균
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30 (송도동, 송도금호어울림아파트) 106동 102호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

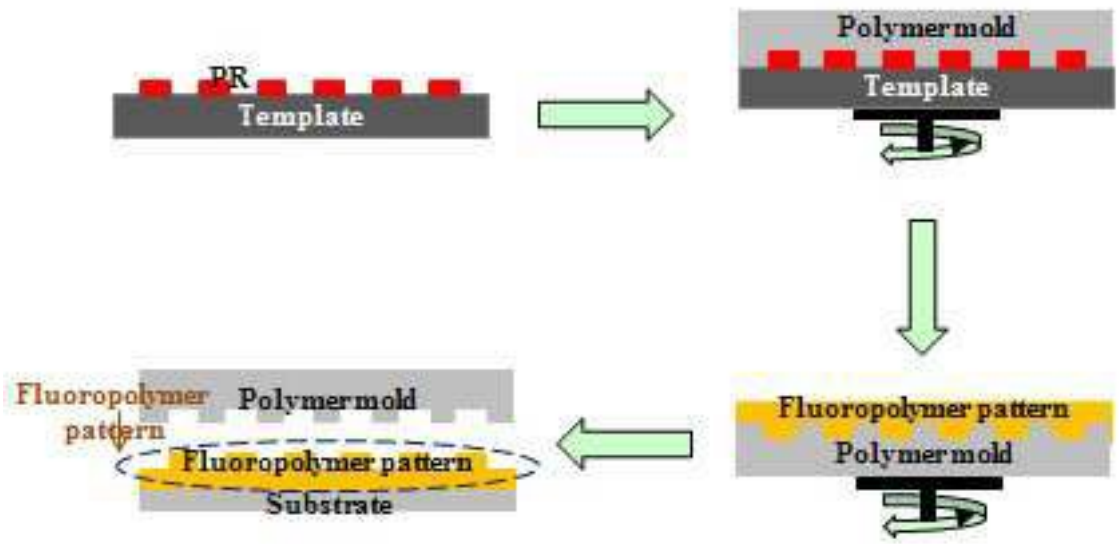
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **항균 소재 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 기판; 및 상기 기판 상부에 형성된 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate)를 포함하는 불소계 고분자 박막;을 포함하고, 상기 불소계 고분자 박막은 규칙적으로 반복된 원형 패턴이 볼록하게 형성된 것을 특징으로 하는 항균 소재를 제공한다. 본 발명에 따른 불소계 고분자 박막이 형성된 항균 소재는, 패턴이 형성된 불소계 고분자 박막으로 인해, 상기 박막 표면의 세균 증식을 억제하고, 높은 소수성을 띄며, 광 투과율이 높아 의료기기용 카메라 등에 적용 가능한 장점이 있다. 또한, 본 발명에 따른 불소계 고분자 박막이 형성된 항균 소재의 제조 방법은, 복잡한 공정 과정으로 수행되지 않고, 후처리가 필요하지 않으며, 박막의 제거 역시 간단한 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09D 5/1637 (2013.01)
C09D 5/1681 (2013.01)
B32B 2307/7145 (2013.01)
(72) 발명자
이다혁
서울특별시 관악구 난곡로 55 217동 304호 (
신림동,관악산휴먼시아2단지아파트)
김명수
경기도 고양시 덕양구 충장로 118-30 213동 706호
(행신동,샘터마을2단지아파트)
정석헌
인천광역시 남구 인하로91번길 134-1 301호 (용현동,리더스캠프)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 51650-1
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기본연구
연구과제명 다중 나노임프린트 리소그래피를 이용한 3차원 구조물 제작공정 개발과 이중마이크로렌즈 어레이 응용기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 인하대학교
연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판; 및

상기 기판 상부에 형성된 불소계 고분자 박막;을 포함하고,

상기 불소계 고분자 박막은 규칙적으로 반복된 원형 패턴이 볼록하게 형성된 것을 특징으로 하는 항균 소재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 불소계 고분자 박막의 원형 패턴의 직경은 100 nm 내지 100,000 nm인 것을 특징으로 하는 항균 소재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 불소계 고분자 박막의 원형 패턴의 간격은 50 nm 내지 100,000 nm인 것을 특징으로 하는 항균 소재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 불소계 고분자 박막의 평균 두께는 100 nm 내지 5,000 nm인 것을 특징으로 하는 항균 소재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 불소계 고분자 박막에서 원형 패턴의 종횡비(aspect ratio)는 0.1 내지 10인 것을 특징으로 하는 항균 소재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 불소계 고분자 박막은 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate), 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 플루오리네이티드 에틸렌 프로필렌(FEP), 에틸렌테트라플루오로에틸렌(ETFE), 에틸렌플루오리네이티드에틸렌프로필렌(EFEP) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 항균 소재.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기판은 실리콘 기판, 유리 기판, 폴리 메틸 메타크릴레이트(Poly methyl methacrylate, PMMA) 기판, 폴리비닐 피롤리돈(Poly vinyl pirrolidone, PVP) 기판, 폴리스타이렌(Polystyrene, PS) 기판, 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC) 기판, 폴리에테르술폰(Polyethersulfone, PES) 기판, 고리형 올레핀 고분자(Cyclic olefin copolymer, COC) 기판, TAC(Triacetylcellulose) 기판, 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol) 기판, 폴리이미드(Polyimide, PI) 기판, 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate, PET) 기판 및 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylenenaphthalate, PEN) 기판으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종인 것을 특징으로 하는 항균 소재.

청구항 8

표면에 규칙적으로 반복된 원형 패턴이 오목하게 형성된 몰드를 준비하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 준비된 몰드 표면에 불소계 고분자 용액을 도포하여 불소계 고분자 박막을 형성하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 고분자 용액이 도포된 몰드를 기판에 접촉시켜 불소계 고분자 박막을 전사(transfer)하여 표면에 규칙적으로 반복된 원형 패턴이 볼록하게 형성된 불소계 고분자 박막을 형성하는 단계(단계 3);를 포함하는 항균 소재 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 단계 1의 몰드는 폴리디메틸실록산(PDMS;Polydimethylsiloxane), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA;Polymethylmethacrylate) 및 폴리우레탄(polyurethane)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 항균 소재 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 단계 2의 도포는 딥(dip) 코팅, 스프레이(spray) 코팅, 바(bar) 코팅, 닥터 블레이드(doctor blade) 코팅, 스핀(spin) 코팅으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 방법을 사용하는 것을 특징으로 하는 항균 소재 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 단계 2의 불소계 고분자 용액은 불소계 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 항균 소재 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 불소계 용매는 하이드로플루오로에테르(Hydrofluoroether, HFE)인 것을 특징으로 하는 항균 소재 제조 방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 단계 2에서 불소계 고분자의 함량은 전체 고분자 용액에 대하여 1 내지 25 중량%인 것을 특징으로 하는 항균 소재 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 불소계 고분자 박막이 형성된 항균 소재 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 의료기기, 의류, 필터 및 막을 포함하여 광범위하게 응용되는 상기 물품의 표면은 다양한 환경에 노출된다. 이는 그것이 미생물에 의한 오염뿐만 아니라 다른 온도, 습도, pH 및 침식 환경을 다양하게 겪음을 의미한다. 미생물 또는 진균류 같은 미생물 종들이 이러한 표면에 축적되고, 증식하여 결국 상기 물품의 기능성에 불리한 영향을 끼친다는 것이 알려져 있다.

[0005] Ag, Au, Pt, Pd, Ir 및 Cu, Sn, Bi 및 Zn 같은 양이온성 금속 이온의 항균력은 알려져 있다(Morton, H.E.,Pseudomonas in Disinfection, Sterilization and Preservation, ed. S.S. Block, Lea and Febinger, 1977).

[0006] 또한, 증기 기상된 금속층으로부터의 전해액에 기반을 둔 물 또는 알코올 내의 항균성 은(silver) 착물을 제조하는 방법이 개시되어 있다(US 5,985,308).

[0007] 나아가, N-알킬화된 4-비닐 피리딘, 4급(quaternized) 에틸렌아민, 4급 아크릴산 유도체 및 그들의 공중합체로부터의 고분자들과 유사한 유기 양이온성 항균력을 가지는 종들이 알려져 있다(A.D. Fuchs and J.C. Tiller, Angew. Chem. 2006, 118, 6911-6914).

[0008] 더불어, 기판에 항균 특성을 부가하기 위하여 코팅을 사용하여 기판을 기능화하는 것도 알려져 있다. 그러나, 장기간 그것을 기능화하기 위해서는, 예를 들어 쉽게 탈착되지 않기 위해, 상기 기판에 양호한 접착력을 가지는 코팅이 요구되고, 세균 번식 억제 환경을 조성하기 위한 소재의 소수성을 높일 필요가 있으며, 수일 내에 세균 번식이 억제될 수 있어야 한다.

[0010] 이에, 본 발명자들은 세균 증식을 억제하는 박막을 제조하는 방법에 대하여 연구하던 중, 불소계 고분자를 사용하여 전사(transfer) 코팅 기술을 통해 나노 스케일의 고분자의 패턴을 형성하여 항균 박막을 제조할 수 있는 방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 항균성이 향상된 불소계 고분자 박막이 형성된 소재 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0015] 기판; 및

[0016] 상기 기판 상부에 형성된 불소계 고분자 박막;을 포함하고,

[0017] 상기 불소계 고분자 박막은 규칙적으로 반복된 원형 패턴이 볼록하게 형성된 것을 특징으로 하는 항균 소재를

제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은

[0020] 표면에 규칙적으로 반복된 원형 패턴이 오목하게 형성된 몰드를 준비하는 단계(단계 1);

[0021] 상기 단계 1에서 준비된 몰드 표면에 불소계 고분자 용액을 도포하여 불소계 고분자 박막을 형성하는 단계(단계 2); 및

[0022] 상기 단계 2에서 고분자 용액이 도포된 몰드를 기판에 접촉시켜 불소계 고분자 박막을 전사(transfer)하여 표면에 규칙적으로 반복된 원형 패턴이 볼록하게 형성된 불소계 고분자 박막을 형성하는 단계(단계 3);를 포함하는 항균 소재 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 불소계 고분자 박막이 형성된 항균 소재는, 패턴이 형성된 불소계 고분자 박막으로 인해, 상기 박막 표면의 세균 증식을 억제하고, 높은 소수성을 띄며, 광 투과율이 높아 의료기기용 카메라 등에 적용 가능한 장점이 있다.

[0025] 또한, 본 발명에 따른 불소계 고분자 박막이 형성된 항균 소재의 제조 방법은, 복잡한 공정 과정으로 수행되지 않고, 후처리가 필요하지 않으며, 박막의 제거 역시 간단한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 항균 소재 제조 방법의 일례를 나타낸 모식도이고;

도 2는 비교예 1에서 제조된 실리콘 기판 표면에 48시간 동안 담즙 분위기에서 배양된 박테리아를 주사전자현미경(SEM)을 통해 나타낸 사진이고;

도 3은 비교예 2에서 제조된 패턴이 없는 불소계 고분자 박막이 형성된 항균 소재 표면에 48시간 동안 담즙 분위기에서 배양된 박테리아를 주사전자현미경(SEM)을 통해 나타낸 사진이고;

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 항균 소재 표면에 48시간 동안 담즙 분위기에서 배양된 박테리아를 주사전자현미경(SEM)을 통해 나타낸 사진이고;

도 5는 본 발명에 따른 실시예 5에서 제조된 항균 소재 표면의 소수성을 나타낸 사진이고;

도 6은 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3과, 비교예 2 및 비교예 3의 파장에 따른 광 투과도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은

[0029] 기판; 및

[0030] 상기 기판 상부에 형성된 불소계 고분자 박막;을 포함하고

[0031] 상기 불소계 고분자 박막은 규칙적으로 반복된 원형 패턴이 볼록하게 형성된 것을 특징으로 하는 항균 소재를 제공한다.

[0033] 이하, 본 발명에 따른 항균 소재를 상세히 설명한다.

[0035] 본 발명에 따른 불소계 고분자 박막이 형성된 항균 소재는, 규칙적으로 반복된 원형 패턴이 볼록하게 형성된 불

소계 고분자 박막으로 인해, 세균 증식 억제 능력이 증가하는 장점이 있다.

[0037] 상기 불소계 고분자 박막의 원형 볼록 패턴의 직경은 100 nm 내지 100,000 nm인 것이 바람직하고, 100 nm 내지 10,000 nm인 것이 더욱 바람직하며, 100 nm 내지 5,000 nm인 것이 가장 바람직하다. 만약, 직경이 상기 범위 미만인 경우에는 패턴 형성이 어려우며 너무 작은 직경으로 인해 박테리아 성장에 크게 영향을 미치지 않을 수 있는 문제가 있고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 패턴으로서의 효과가 발생하지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0039] 상기 불소계 고분자 박막의 원형 볼록 패턴의 간격은 50 nm 내지 100,000 nm인 것이 바람직하고, 50 nm 내지 10,000 nm인 것이 더욱 바람직하며, 50 nm 내지 5,000 nm인 것이 가장 바람직하다. 만약, 간격이 상기 범위 미만이거나 초과하는 경우에는 패턴으로서의 효과가 발생하지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0040] 다만, 상기 원형 볼록 패턴들의 간격이 반드시 규칙적으로 반복되야 하는 것은 아니며, 경우에 따라 패턴 간격이 일정하지 않도록 패턴을 형성시킬 수도 있다.

[0042] 또한, 상기 불소계 고분자 박막의 두께는 100 nm 내지 5,000 nm인 것이 바람직하고, 200 nm 내지 5,000 nm인 것이 더욱 바람직하며, 300 nm 내지 5,000 nm인 것이 가장 바람직하다. 만약, 불소계 고분자 박막의 두께가 300 nm 미만일 경우에는 압력에 의한 패턴 형성에 있어서 높이를 조절하기 어려운 문제가 있을 뿐 아니라 패턴으로서 박테리아 증식을 억제하는 효과를 볼 수 없고, 5,000 nm를 초과하는 경우에는 용액 공정형 불소 폴리머 특성상 박막을 두껍게 만들기 어렵다는 문제가 있다.

[0044] 나아가, 상기 불소계 고분자 박막에서 원형 패턴의 종횡비(aspect ratio)는

[0045] 0.1 내지 10인 것이 바람직하고, 0.2 내지 5인 것이 더욱 바람직하며, 0.3 내지 1인 것이 가장 바람직하다. 상기 불소계 고분자 박막 패턴에서 말하는 종횡비란, 패턴의 높이/직경을 의미하는 것이며, 만약, 종횡비가 상기 범위 미만인 경우에는 너무 낮은 종횡비로 인해 패턴의 효과가 발휘되지 못하는 문제가 있고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 너무 높은 종횡비로 인해 패턴이 제대로 형성되지 못하거나 손상되는 등의 문제가 발생할 수 있다.

[0047] 또한, 상기 불소계 고분자 박막은 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate), 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 플루오리네이티드 에틸렌 프로필렌(FEP), 에틸렌테트라플루오로에틸렌(ETFE), 에틸렌플루오리네이티드에틸렌프로필렌(EFEP) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)등일 수 있고, 바람직하게는 폴리(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 메타크릴레이트)(Poly(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate, PFDMA))일 수 있다.

[0049] 나아가, 상기 기판은 실리콘 기판, 유리 기판, 폴리 메틸 메타크릴레이트(Poly methyl methacrylate, PMMA) 기판, 폴리 비닐 피롤리돈(Poly vinyl pirrolidone, PVP) 기판, 폴리스타이렌(Polystyrene, PS) 기판, 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC) 기판, 폴리에테르술폰(Polyethersulfone, PES) 기판, 고리형 올레핀 고분자(Cyclic olefin copolymer, COC) 기판, TAC(Triacetylcellulose) 기판, 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol) 기판, 폴리이미드(Polyimide, PI) 기판, 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate, PET) 기판 및 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylenenaphthalate, PEN) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0051] 또한, 본 발명은

[0052] 표면에 규칙적으로 반복된 원형 패턴이 오목하게 형성된 몰드를 준비하는 단계(단계 1);

[0053] 상기 단계 1에서 준비된 몰드 표면에 불소계 고분자 용액을 도포하여 불소계 고분자 박막을 형성하는 단계(단계

2); 및

[0054] 상기 단계 2에서 고분자 용액이 도포된 몰드를 기판에 접촉시켜 불소계 고분자 박막을 전사(transfer)하여 표면에 규칙적으로 반복된 원형 패턴이 볼록하게 형성된 불소계 고분자 박막을 형성하는 단계(단계 3);를 포함하는 항균 소재 제조 방법을 제공한다.

[0056] 이때, 본 발명에 따른 항균 소재 제조 방법의 일례를 도 1의 개략도를 통해 순차적으로 나타내었으며,

[0057] 이하, 도 1의 개략도를 참조하여 본 발명에 따른 항균 소재 제조 방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0059] 먼저, 본 발명에 따른 본 발명에 따른 항균 소재 제조 방법에 있어서, 단계 1은 표면에 규칙적으로 반복된 원형 패턴이 오목하게 형성된 몰드를 준비하는 단계이다.

[0060] 상기 단계 1은 몰드 상부 표면에 규칙적으로 반복된 원형 패턴을 오목하게 형성한다. 이는 추후 수행될 몰드를 통한 불소계 고분자 박막 형성에서, 상기 불소계 고분자 박막이 규칙적으로 반복된 원형의 볼록 패턴을 형성할 수 있도록 한다.

[0062] 이때, 몰드는 주형(Template)을 사용하여 준비할 수 있으며, 상기 주형(Template)의 오목부의 간격, 폭, 깊이 등을 조절하여 원하는 패턴을 가지는 몰드를 준비할 수 있다. 구체적으로, 상기 단계 1의 몰드의 준비는 예를 들어, 패턴이 형성된 주형인 마스터(Master)에 몰드 용액를 도포하여 형성할 수 있다. 이때, 형성되는 몰드의 오목한 원형 패턴 간격은 50 nm 내지 100,000 nm인 것이 바람직하고, 50 nm 내지 10,000 nm인 것이 더욱 바람직하며, 50 nm 내지 5,000 nm인 것이 가장 바람직하다. 만약, 간격이 상기 범위 미만인 경우에는 패턴 형성이 어려운 문제가 있고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 패턴의 간격이 너무 넓어 패턴으로서의 효과를 보기 어려운 문제가 발생할 수 있다.

[0063] 다만, 상기 원형 오목 패턴들의 간격이 반드시 규칙적으로 반복되야 하는 것은 아니며, 경우에 따라 패턴 간격이 일정하지 않도록 패턴을 형성시킬 수도 있다.

[0065] 상기 불소계 고분자 박막의 원형 오목 패턴의 직경은 100 nm 내지 100,000 nm인 것이 바람직하고, 100 nm 내지 10,000 nm인 것이 더욱 바람직하며, 100 nm 내지 5,000 nm인 것이 가장 바람직하다. 만약, 직경이 상기 범위 미만인 경우에는 너무 작은 직경으로 인해 박테리아 성장에 크게 영향을 미치지 않을 수 있는 문제가 있고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 패턴으로서의 효과가 발생하지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0067] 더욱 나아가, 상기 몰드의 원형 오목 패턴의 종횡비(aspect ratio)는 0.1 내지 10인 것이 바람직하고, 0.2 내지 5인 것이 더욱 바람직하며, 0.3 내지 1인 것이 가장 바람직하다. 상기 불소계 고분자 박막 패턴에서 말하는 종횡비란, 패턴의 높이/직경을 의미하는 것이며, 만약, 종횡비가 상기 범위 미만인 경우에는 너무 낮은 종횡비로 인해 패턴의 효과가 발휘되지 못하는 문제가 있고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 너무 높은 종횡비로 인해 패턴이 제대로 형성되지 못하거나 손상되는 등의 문제가 발생할 수 있다.

[0069] 또한, 상기 단계 1의 몰드는 폴리디메틸실록산(PDMS;Polydimethylsiloxane), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA;Polymethylmethacrylate) 및 폴리우레탄(polyurethane)을 사용할 수 있고, 그 외 광경화성 고분자 및 열경화성 고분자를 사용할 수 있다.

[0071] 나아가, 상기 단계 1의 패턴이 형성된 몰드를 준비하는 방법은 나노 구조의 패턴을 형성할 수 있는 방법이면 제한되지 않고 사용할 수 있다. 구체적인 일례로써, 전자빔 리소그래피(E-beam lithography)를 사용하여 나노 구조의 패턴을 형성할 수 있다.

[0072] 전자빔 리소그래피로 패턴이 형성된 몰드를 준비하는 방법은, 구체적으로 상기 주형(template) 상부에 포토레지

스트(photoresist)를 코팅하여 500 nm 내지 1,000 nm 두께의 층을 형성하고, 이를 전자빔 리소그래피로 50 kV 내지 200 kV의 전자빔을 조사하여 규칙적으로 반복되는 볼록한 원형 모양의 패턴을 형성한 후, 형성된 패턴 상부에 몰드로 사용될 소재를 스핀코팅하는 방법일 수 있으나, 이에 제한하지 않는다.

[0074] 다음으로, 본 발명에 따른 항균 소재 제조 방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 준비된 몰드 표면에 불소계 고분자 용액을 도포하여 불소계 고분자 박막을 형성하는 단계이다.

[0075] 상기 단계 2에서는 단계 1에서 형성된 몰드 상부 표면에 불소계 고분자 용액을 도포하고, 불소계 고분자 박막을 형성한다.

[0077] 상기 단계 2에서는 상기 단계 1에서 준비된 몰드와 접착력이 약한 불소계 고분자를 사용할 수 있으며, 일례로써 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate)와 같은 불소계 고분자를 사용하여 불소계 고분자 박막을 형성할 수 있다.

[0079] 이는, 하기 후술할 전사(transfer) 코팅인 미세 접촉 인쇄 기술은 각각의 물질들(몰드, 패턴을 형성할 불소계 고분자 박막 및 기판 표면) 사이의 접착력(adhesion force)의 차이에 의해 수행되는 것이기 때문에, 몰드와 불소계 고분자 박막 사이의 접착력과 불소계 고분자 박막과 기판 사이의 접착력의 차이가 큰 경우에 전사가 수행될 수 있어, 몰드와 접착력이 약한 불소계 고분자를 사용하는 것이다.

[0081] 또한, 상기 단계 2의 불소계 고분자의 일례인 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate)에서 알킬은 C_3 내지 C_{20}의 직쇄 또는 측쇄 알킬일 수 있으며, 바람직하게는 C_6 내지 C_{12}의 직쇄 또는 측쇄 알킬일 수 있다. 또한, 플루오르기(-F)를 6 개 이상 포함할 수 있다. 나아가, 적정량의 비불소화 단량체를 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate)와 공중합하여 고불소화 용제와의 용해성을 확보한 공중합체, 상용화되어 있는 비결정성 고분자 재료인 CYTOP, TEFLON AF 등일 수 있다. 일례로써, 폴리(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 메타크릴레이트)(Poly(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate, PFDMA))일 수 있다.

[0083] 또한, 상기 단계 2의 불소계 고분자 용액은 불소계 용매를 포함할 수 있으며, 상기 불소계 용매는 하이드로플루오로에테르(Hydrofluoroether, HFE), 하이드로플루오로카본(Hydrofluorocarbon), 퍼플루오로카본(Perfluorocarbon) 및 고불소화 방향족 용매(Highly fluorinated aromatic solvent)를 사용할 수 있으나, 불소계 고분자를 용해시킬 수 있는 용매이면 이에 제한되지 않고 사용할 수 있다.

[0085] 나아가, 상기 단계 2의 불소계 고분자의 함량은 전체 고분자 용액에 대하여 1 중량% 내지 25 중량%인 것이 바람직하며, 5 중량% 내지 15 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 단계 2에서 불소계 고분자의 함량이 전체 고분자 용액에 대하여 1 중량% 미만일 경우에는 상기 불소계 고분자 용액을 몰드에 도포하여 불소계 고분자 박막을 형성할 때, 몰드 표면에 고르게 형성하기 어려우며, 수 nm의 두께로 형성되기 때문에 추후 형성되는 불소계 고분자 박막 패턴의 종횡비가 낮아 높은 항균성을 나타내기 어려운 문제가 있으며, 25 중량%를 초과하는 경우에는 과량의 불소계 고분자 함량으로 인하여 고르게 도포하기 어려우며, 몰드 패턴 내부로 불소계 고분자가 침투하기 어려운 문제가 있다.

[0087] 또한, 상기 단계 2에서 불소계 고분자 용액을 도포하는 방법은 고분자 물질을 도포할 수 있는 방법이면 제한되지 않고 사용할 수 있으나, 바람직하게는 스핀 코팅(spin coating) 방법으로 도포할 수 있다. 이때, 상기 스핀 코팅은 1,000 rpm 내지 5,000 rpm의 속도로 10 초 내지 120 초 동안 수행할 수 있다.

[0089] 다음으로, 본 발명에 따른 항균 소재 제조 방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 고분자 용액이 도포된 몰드를 기판에 접촉시켜 불소계 고분자 박막을 전사(transfer)하여 표면에 규칙적으로 반복된 원형 패턴이 볼록하게 형성된 불소계 고분자 박막을 형성하는 단계이다.

[0090] 상기 단계 3에서는 상기 단계 2의 고분자 용액이 도포된 몰드를 기판에 접촉시켜, 불소계 고분자 박막을 전사(transfer)하여, 기판 표면에 규칙적으로 반복된 원형 패턴이 볼록하게 형성되도록 불소계 고분자 박막을 형성한다.

[0092] 또한, 상기 단계 3에서는 미세 접촉 인쇄 기술을 사용하여 불소계 고분자를 포함하는 박막이 형성된 몰드를 기판 표면에 접촉시켜 몰드에 형성된 불소계 고분자 박막을 기판 표면에에 전사시킴으로써 패턴을 형성한다.

[0094] 구체적으로, 상기 단계 3의 기판은 실리콘 기판, 유리 기판, 폴리 메틸 메타크릴레이트(Poly methyl methacrylate, PMMA) 기판, 폴리 비닐 피롤리돈(Poly vinyl pirrolidone, PVP) 기판, 폴리스타이렌(Polystyrene, PS) 기판, 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC) 기판, 폴리에테르술폰(Polyethersulfone, PES) 기판, 고리형 올레핀 고분자(Cyclic olefin copolymer, COC) 기판, TAC(Triacetylcellulose) 기판, 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol) 기판, 폴리이미드(Polyimide, PI) 기판, 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate, PET) 기판 및 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylenenaphthalate, PEN) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0096] 이때, 상기 단계 3에서 불소계 고분자 박막의 전사는 몰드와 불소계 고분자 박막 사이의 접착력과 불소계 고분자 박막과 기판 표면 사이의 접착력 차이로 인하여 수행될 수 있으며, 접착력 차이가 큰 경우에 전사가 수행되어 상기 기판에 패턴이 형성된다.

[0097] 상기 패턴을 전사시키고 남은 몰드는 불소계 용매로 세척한 후, 재사용할 수 있는 장점이 있다.

[0099] 또한, 상기 단계 3에서 형성된 불소계 고분자 박막의 원형 볼록 패턴의 직경은 100 nm 내지 100,000 nm인 것이 바람직하고, 100 nm 내지 10,000 nm인 것이 더욱 바람직하며, 100 nm 내지 5,000 nm인 것이 가장 바람직하다. 만약, 직경이 상기 범위 미만인 경우에는 패턴 형성이 어려우며 너무 작은 직경으로 인해 박테리아 성장에 크게 영향을 미치지 않을 수 있는 문제가 있고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 패턴으로서의 효과가 발생하지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0101] 나아가, 상기 단계 3에서 형성된 불소계 고분자 박막의 원형 볼록 패턴의 간격은 50 nm 내지 100,000 nm인 것이 바람직하고, 50 nm 내지 10,000 nm인 것이 더욱 바람직하며, 50 nm 내지 5,000 nm인 것이 가장 바람직하다. 만약, 간격이 상기 범위 미만이거나 초과하는 경우에는 패턴으로서의 효과가 발생하지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0102] 다만, 상기 원형 볼록 패턴들의 간격이 반드시 규칙적으로 반복되야 하는 것은 아니며, 경우에 따라 패턴 간격이 일정하지 않도록 패턴을 형성시킬 수도 있다.

[0104] 더욱 나아가, 상기 단계 3에서 형성된 불소계 고분자 박막의 원형 볼록 패턴의 두께는 100 nm 내지 5,000 nm인 것이 바람직하고, 200 nm 내지 5,000 nm인 것이 더욱 바람직하며, 300 nm 내지 5,000 nm인 것이 가장 바람직하다. 만약, 불소계 고분자 박막의 두께가 300 nm 미만일 경우에는 압력에 의한 패턴 형성에 있어서 높이를 조절하기 어려운 문제가 있을 뿐 아니라 패턴으로서 박테리아 증식을 억제하는 효과를 볼 수 없고, 5000 nm를 초과하는 경우에는 용액 공정형 불소계 고분자 특성상 박막을 두껍게 만들기 어렵다는 문제가 있다.

[0106] 또한, 상기 단계 3에서 형성된 불소계 고분자 박막 패턴의 종횡비(aspect ratio)는 0.1 내지 10인 것이 바람직

하고, 0.2 내지 5인 것이 더욱 바람직하며, 0.3 내지 1인 것이 가장 바람직하다. 상기 불소계 고분자 박막 패턴에서 말하는 종횡비란, 패턴의 높이/직경을 의미하는 것이며, 만약, 종횡비가 상기 범위 미만인 경우에는 너무 낮은 종횡비로 인해 패턴의 효과가 발휘되지 못하는 문제가 있고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 너무 높은 종횡비로 인해 패턴이 제대로 형성되지 못하거나 손상되는 등의 문제가 발생할 수 있다.

[0108] 상기와 같은 불소계 고분자 박막이 형성된 항균 소재의 제조 방법은, 복잡한 공정 과정으로 수행되지 않고, 후처리가 필요하지 않으며, 박막의 제거 역시 간단한 장점이 있다.

[0110] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0112] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0114] **<실시예 1> 항균 소재의 제조 1**

[0115] 단계 1: 실리콘 기판 상부에 전자빔(E-beam)용 포토레지스트(photoresist, ZEON ZEP-520A)를 3000 rpm으로 스핀 코팅(spin coating)하여 800 nm 두께의 층을 형성하였다. 이를 전자빔 리소그래피(E-beam lithography, NANOBEAM NB3)로 80 kV 세기의 전자빔을 조사하여 규칙적으로 반복되는 원형의 볼록한 형태의 패턴을 형성하였다. 패턴 형성시 챔버(chamber)의 내부는 상온 및 6×10^{-8} mbar의 진공으로 유지하였으며, 상기 형성된 원형의 볼록한 형태의 패턴의 직경은 800 nm이고, 패턴 간의 간격은 500 nm이며, 종횡비는 1이다.

[0117] 상기 실리콘 기판에 형성된 패턴 상부에 폴리디메틸실록세인(polydimethylsiloxane, PDMS, DOWCORNING sylgard 184)을 1000 rpm으로 30 초간 스핀 코팅하고, 실리콘 기판을 분리시켜 패턴이 형성된 PDMS 몰드를 준비하였다.

[0119] 단계 2: 10 중량%의 폴리(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 메타크릴레이트(poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate), PFDMA)를 하이드로플루오로에테르(Hydrofluoroether)에 용해시킨 불소계 고분자 용액을 준비하였다.

[0120] 그 후, 상기 단계 1에서 준비된 PDMS 몰드의 패턴이 형성된 표면 상부에 상기 고분자 용액을 3000 rpm으로 스핀 코팅하여 800 nm 두께의 불소계 고분자 박막을 형성하였다.

[0122] 단계 3: 상기 단계 2에서 형성된 불소계 고분자 박막을 유리 기판 표면 상부에 레플리카 몰딩(replica molding) 방식으로 전사하여 불소계 고분자 박막 패턴을 형성하여 항균 소재를 제조하였다.

[0123] 이때, 상기 전사된 불소계 고분자 박막 패턴은 직경이 800 nm이고, 패턴 간의 간격은 500 nm이며, 종횡비는 1인 규칙적으로 반복되는 원형의 볼록한 형태이다.

[0125] **<실시예 2> 항균 소재의 제조 2**

[0126] 상기 실시예 1의 단계 3에서 전사된 불소계 고분자 박막에서 원형의 볼록한 패턴의 직경이 1000 nm이고, 패턴 간의 간격이 1000 nm인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 항균 소재를 제조하였다.

[0128] **<실시예 3> 항균 소재의 제조 3**

[0129] 상기 실시예 1의 단계 3에서 전사된 불소계 고분자 박막에서 원형의 볼록한 패턴의 직경이 500 nm이고, 패턴 간

의 간격이 500 nm인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 항균 소재를 제조하였다.

[0131] **<실시예 4> 항균 소재의 제조 4**

[0132] 상기 실시예 1의 단계 3에서 전사된 불소계 고분자 박막에서 원형의 볼록한 패턴의 직경이 2000 nm이고, 패턴 간의 간격이 2000 nm인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 항균 소재를 제조하였다.

[0134] **<실시예 5> 항균 소재의 제조 5**

[0135] 상기 실시예 1의 단계 3에서 기판이 만곡(curved)된 유리인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 항균 소재를 제조하였다.

[0137] **<비교예 1> 기판의 제조 1**

[0138] 실리콘 기판을 사용하였다.

[0140] **<비교예 2> 패턴이 없는 불소계 고분자 박막이 형성된 항균 소재의 제조 1**

[0141] 상기 실시예 1의 단계 1에서 패턴을 형성하지 않는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 패턴이 없는 불소계 고분자 박막이 형성된 항균 소재를 제조하였다.

[0143] **<비교예 3> 기판의 제조 2**

[0144] 유리 기판을 사용하였다.

[0146] **<실험예 1> 주사 전자 현미경(SEM) 분석**

[0147] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 항균소재의 표면에서 박테리아의 증식을 확인하기 위하여, 담즙(bile) 분위기에서 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 표면에 박테리아가 48시간 동안 배양된 정도를 주사 전자 현미경(FE-SEM, Hitachi S-4300)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 2 내지 도 4에 나타내었다.

[0149] 도 2 내지 도 4에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 48시간 배양된 박테리아를 포함하는 표면을 확인할 수 있었다. 실리콘 기판인 비교예 1은 불소계 고분자 박막이 형성된 실시예 1 및 비교예 2보다 박테리아가 많이 증식된 것을 확인하였다. 또한, 패턴이 형성된 불소계 고분자 박막을 포함하는 상기 실시예 1에서는 패턴이 없는 불소계 고분자 박막을 포함하는 상기 비교예 2보다 박테리아의 증식된 정도가 미미한 것을 확인할 수 있었다. 나아가, 상기 실시예 1에서 제조된 불소계 고분자 박막의 패턴 형상을 통해, 실시예 1의 경우 볼록한 원형 모양을 갖는 형태의 패턴을 확인할 수 있었다.

[0151] **<실험예 2> 소수성(water repellence) 분석**

[0152] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 항균 소재의 소수성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 5에서 제조된 만곡된 항균 소재의 소수성을 droplet bouncing을 통해 측정하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0154] 도 5에 나타낸 바와 같이, 상시 실시예 5에서 제조된 만곡된 항균 소재에 물방울을 떨어뜨리고, 튀어오른 물방울의 최대 높이를 확인할 수 있었다. 13 ㎜ 의 높이에서 떨어진 물방울은 만곡된 항균 소재와 충돌한 뒤 4 ㎜의 높이까지 튀어 올라, 대략 30 %의 운동 에너지가 보존된 것을 확인할 수 있었으며, 이에 따라 패턴을 갖는 불소계 고분자 박막이 형성된 만곡된 항균 소재가 향상된 소수성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0156] **<실험예 3> 빛의 파장에 따른 투과도 분석**

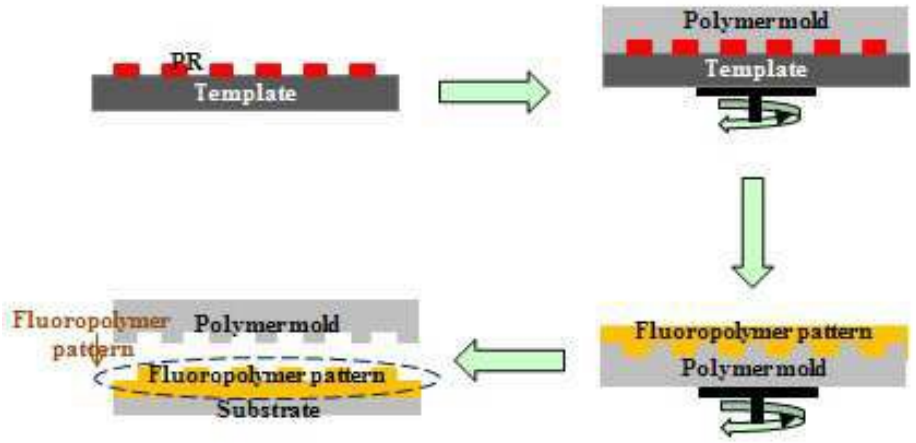
[0157] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 항균 소재의 파장에 따른 빛 투과도를 확인하기 위하여, 상기 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 비교예 2 및 비교예 3의 광 투과도를 400 nm 내지 800 nm의 파장 범위로 측정하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0159] 도 6에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 비교예 2 및 비교예 3의 파장 변화에 따른 광 투과도를 확인할 수 있었다. 패턴을 갖는 불소계 고분자 박막이 형성된 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3은 유리 기판인 비교예 3보다 빛 투과도가 전 범위에서 높게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 패턴이 없는 불소계 고분자 박막이 형성된 비교예 2는 패턴을 갖는 불소계 고분자 박막이 형성된 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3보다 특정 파장 구간에서 빛 투과도가 높고, 다른 특정 구간에서는 빛 투과도가 떨어지는 것을 확인하였다.

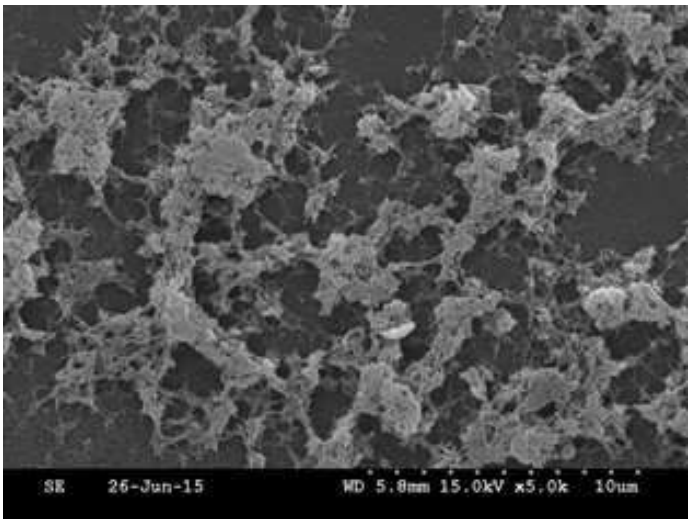
[0161] 이로써 본 발명에 따른 규칙적으로 반복된 원형 볼록 패턴을 갖는 불소계 고분자 박막이 형성된 항균 소재는 뛰어난 항균성, 소수성, 광 투과도를 나타내는 것을 확인하였고, 이런 특성을 통해 의료기기용 카메라 코팅 등에 적용 가능할 수 있을 것이라 예상된다.

도면

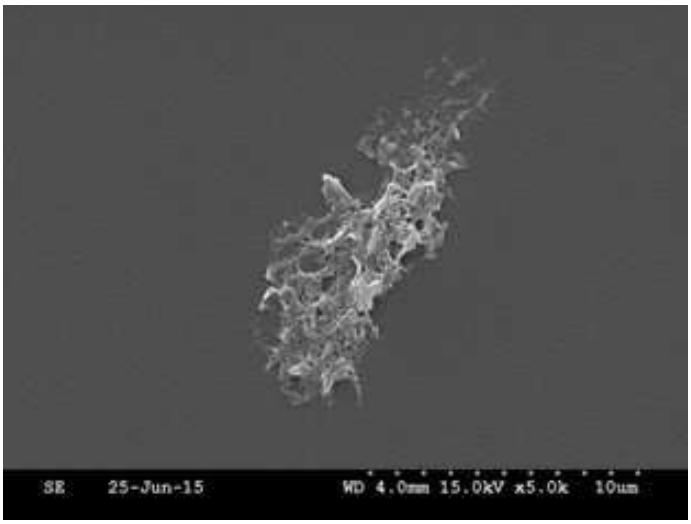
도면1



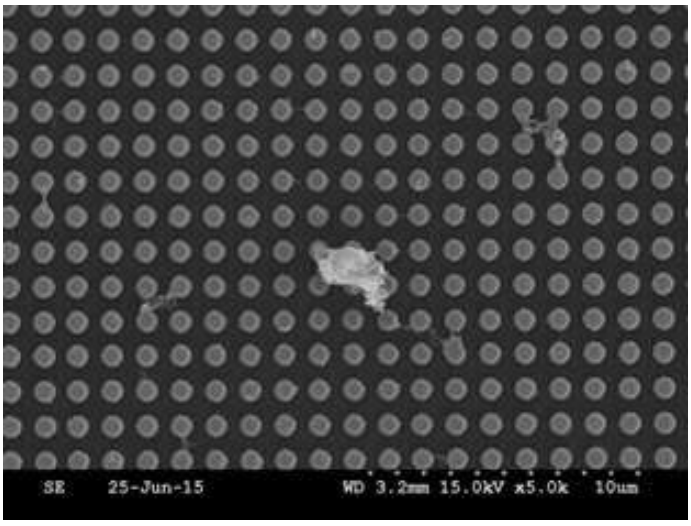
도면2


SE 26-Jun-15 WD 5.8mm 15.0kV x5.0k 10um

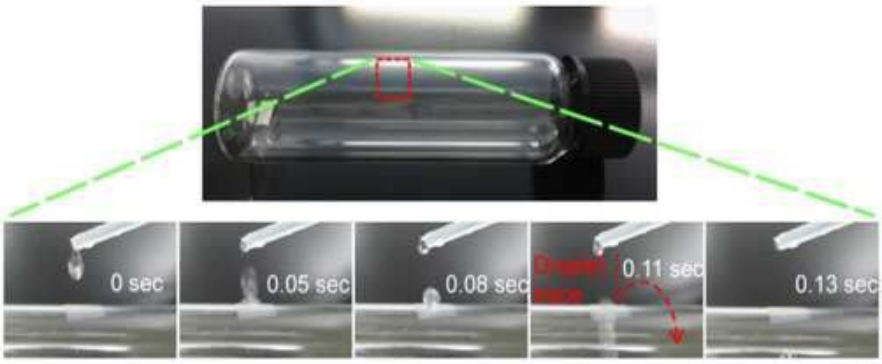
도면3


SE 25-Jun-15 WD 4.0mm 15.0kV x5.0k 10um

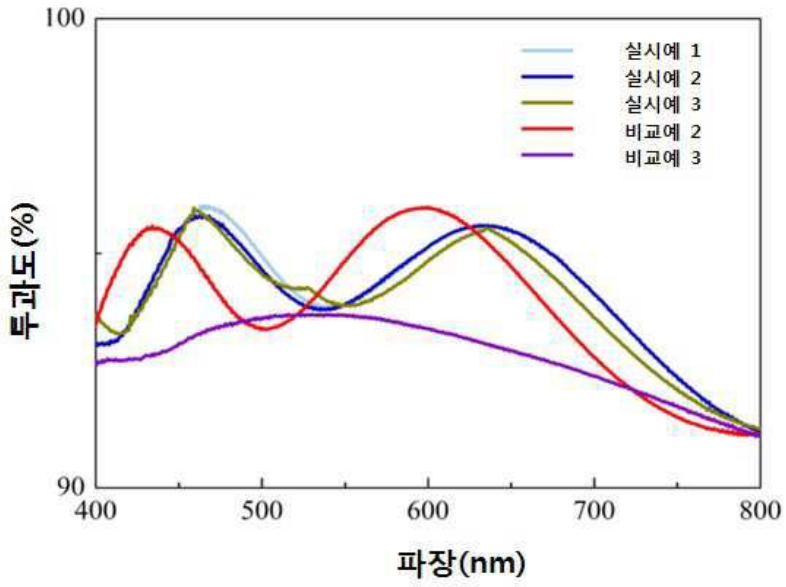
도면4


SE 25-Jun-15 WD 3.2mm 15.0kV x5.0k 10um

도면5


0 sec
0.05 sec
0.08 sec
0.11 sec
0.13 sec

도면6


100
90
400
500
600
700
800
투과도(%)
파장(nm)
실시예 1
실시예 2
실시예 3
비교예 2
비교예 3