



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0117399
(43) 공개일자 2013년10월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 7/04 (2006.01) C08F 20/10 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01) C08F 2/48 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0039651

(22) 출원일자 2012년04월17일

심사청구일자 2012년04월17일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이창수

대전광역시 서구 둔산3동 청솔아파트 1동 703호

황소라

대전광역시 동구 용전동 신동아아파트 1동 1405호

(74) 대리인

김원준

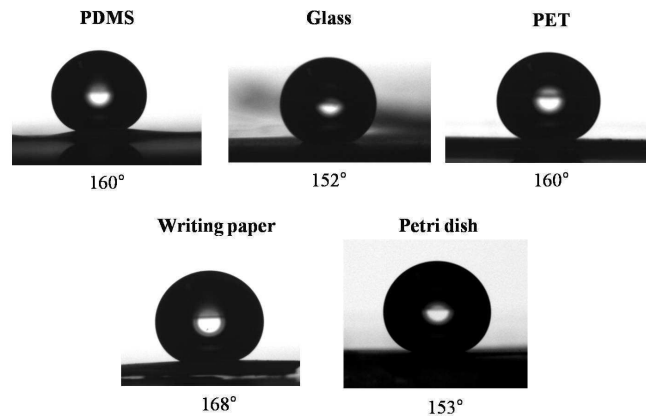
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 초소수성 성질을 갖는 박막의 형성 방법 및 이를 통해 제조한 초소수성 박막

(57) 요약

본 발명은 (A) 기관 상에 광개시제가 포함된 광중합성 모노머 용액을 가하는 단계; (B) 상기 용액 위에 PDMS(polydimethylsiloxane) 커버를 덮는 단계; 및 (C) 상기 PDMS 커버 위로 자외선을 조사하여 광중합성 모노머를 광중합하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면을 갖는 박막의 형성 방법 및 이에 의해 제조된 초소수성 박막에 관한 것이다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

(A) 기관 상에 광개시제가 포함된 광중합성 모노머 용액을 가하는 단계;
 (B) 상기 용액 위에 PDMS(polydimethylsiloxane) 커버를 덮는 단계; 및
 (C) 상기 PDMS 커버 위로 자외선을 조사하여 광중합성 모노머를 광중합하는 단계;
 를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면을 갖는 박막의 형성 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 광중합성 모노머는 Trimethylolpropane triacrylate, Pentaerythritol triacrylate, Trimethylolpropane ethoxylate triacrylate, Glycerol propoxylate (1PO/OH) triacrylate, Trimethylolpropane propoxylate triacrylate, Pentaerythritol propoxylate triacrylate, Di(trimethylolpropane) tetraacrylate, Pentaerythritol tetraacrylate, Dipentaerythritol tetraacrylate, Dipentaerythritol pentaacrylate, Sorbitol pentaacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, Tripentaerythritol hexaacrylate 및 Tripentaerythritol heptaacrylate로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 초소수성 표면을 갖는 박막의 형성 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 광중합성 모노머 용액 중 광중합성 모노머의 함량은 10~60%(v/v)인 것을 특징으로 하는 초소수성 표면을 갖는 박막의 형성 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 광중합성 모노머 용액의 용매는 C1~C4의 알콜, 아세톤, 아세토니트릴, 벤젠, 2-부타논, 클로로벤젠, 클로로폼, 사이클로헥산, 톨루엔, 1,2-디클로로메탄(DCM), 헵탄 및 헥산으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 초소수성 표면을 갖는 박막의 형성 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 박막의 두께는 1~100 μm 인 것을 특징으로 하는 초소수성 표면을 갖는 박막의 형성 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 형성된 초소수성 박막.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 초소수성 표면을 갖는 박막의 형성 방법 및 이에 의해 제조된 초소수성 박막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 초소수성(superhydrophobic) 표면은 물에 친화력을 갖지 않는 표면으로, 특히 표면에 물방울이 접촉했을 때 150° 이상의 높은 접촉각을 갖는 물질로 정의된다. 자연계에서는 연꽃잎이나 토란잎과 같은 많은 식물에서 관찰할 수 있다. 이 같은 표면은 조금만 기울여도 물방울이 미끄러지지 않고 구르면서 표면의 이물질을 제거하는 자가세정효과(self cleaning) 또는 연꽃잎효과(Lotus effect)를 나타낸다. 이와 같은 자가세정효과가 연꽃잎 표면의 10μm의 큰 돌기 위에 100nm의 작은 돌기가 있는 마이크로/나노 구조가 표면과 물방울의 접촉면을 최소화하는 역할을 하여 초소수성을 갖기 때문임이 밝혀지면서, 이를 일상 생활 및 여러 산업 분야에 응용하고자 하는 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 예를 들면, 유기물의 오염이 문제가 되는 냉장고, 휴대폰 등과 같은 전자제품의 외장제나, 습도나 이물질 오염 예방이 필수적인 건축자재에 폭넓게 적용할 수 있다.

[0003] 소수성 표면을 구현하는 방법은 크게 낮은 표면에너지를 가진 재료를 코팅하는 방법과 표면의 기하학적 구조를 변화시켜 표면을 거칠게 만드는 방법으로 나눌 수 있다. 그러나 낮은 표면에너지를 가진 물질을 코팅한다고 하여도 구현할 수 있는 접촉각은 약 120° 정도로 초소수성 표면을 구현하는 데는 한계가 있다. 거친 표면을 갖도록 하는 방법은 높은 접촉각을 얻을 수 있어 많은 연구가 집중되고 있으며, 대표적인 종래의 기술로는 물리적인 구조를 이용하는 소프트리소그래피(soft lithography) 기술과 용매의 증발 현상에 따른 고분자의 응집(aggregation) 현상을 응용한 기술이 있다.

[0004] 소프트리소그래피 기술에 의하면 자연적으로 초소수성 성질을 가지고 있는 표면의 역의 구조를 가지는 고분자 물드를 형성한다. 다음으로 그 고분자 물드를 사용하여 연꽃잎과 같은 마이크로/나노 표면 구조를 가지는 고분자 표면을 제조하여 자연을 모방하는 기술이다. 최근에는 이보다 더 발전하여 포토리소그래피(photolithography)를 통하여 원하는 디자인(예를 들어 일정 간격을 가지는 기둥 구조)을 고분자 표면에 구현하여 초소수성의 성질을 나타내도록 하였다. 그러나 이러한 물리적 방법은 표면 처리 과정이 번잡하고, 비용이 높으며, 대면적 처리에는 적합하지 않다는 문제가 있다.

[0005] 고분자의 응집을 응용한 기술은 고분자를 용매에 녹인 용액 안에 기판을 침지하여 기판 표면에 용액을 흡착시킨 후, 용매를 증발시킴으로써 고분자의 석출 과정에서 고분자들끼리 응집이 일어나 초소수성 성질을 갖는 구조를 갖도록 하는 것이다. 하지만 이와 같은 방법들은 다단계의 공정을 필요로 한다. 또한 고분자의 응집현상을 통해 초소수성의 성질을 얻기 위해서는 고분자 용액과 기판과의 젖음성이 좋은 경우로만 국한되므로 적용분야에 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여, 다양한 종류의 기판에 보다 간단한 공정으로 초소수성 표면을 갖는 박막을 형성하는 방법을 제공하고자 하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한 본 발명은 기판의 대면적 처리가 가능한 초소수성 표면을 갖는 박막 형성방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 방법에 의해 제조된 초소수성 박막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 (A) 기판 상에 광개시제가 포함된 광중합성 모노머 용액을 가하는 단계; (B) 상기 용액 위에 PDMS(polydimethylsiloxane) 커버를 덮는 단계; 및 (C) 상기 PDMS 커버 위로 자외선을 조사하여 광중합성 모노머를 광중합하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면을 갖는 박막의 형성 방법에 관한 것이다.

- [0010] 본 발명에서 기관이라 함은 표면에 초소수성 박막을 형성하려는 대상물질로 그 재질에 제한을 받지 않는다. 하기 실시예에서 예시하였듯이, 유리, 고분자, 종이 등과 같은 다양한 물질을 기관으로 사용할 수 있다.
- [0011] 본 발명에서 광중합성 모노머는 빛의 조사에 의해 광중합이 일어나 고분자를 형성할 수 있는 단량체로서, 하기 실시예에서는 trimethylpropane triacrylate에 대한 데이터만을 구체적으로 기재하였으나, 사전 실험에 의하면 다양한 종류의 광중합성 모노머를 사용하여 초소수성 박막을 형성할 수 있었다. 특히, 모노머 중 아크릴 기를 세 개 이상을 포함하는 Trimethylolpropane triacrylate, Pentaerythritol triacrylate, Trimethylolpropane ethoxylate triacrylate, Glycerol propoxylate (1PO/OH) triacrylate, Trimethylolpropane propoxylate triacrylate, Pentaerythritol propoxylate triacrylate, Di(trimethylolpropane) tetraacrylate, Pentaerythritol tetraacrylate, Dipentaerythritol tetraacrylate, Dipentaerythritol pentaacrylate, Sorbitol pentaacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, Tripentaerythritol hexacrylate 및 Tripentaerythritol heptaacrylate로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 모노머들은 다른 광중합성 모노머에 비해 더욱 효과적으로 초소수성 박막을 형성하였다.
- [0012] 본 발명에서 광개시제란 빛의 조사에 의해 라디칼을 형성하여 광중합을 일으킬 수 있는 물질로서, 통상의 광중합에 사용될 수 있는 광개시제라면 어떤 것이라도 사용할 수 있다. 사전실험에 의하면 광개시제의 종류는 박막의 성질에 영향을 미치지 않았다. 광개시제는 통상의 사용 범위인 1~5 %(v/v)를 사용하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니며 광개시제의 종류에 따라 적절히 선택할 수 있을 것이다. 광개시제의 예로서는 RGACURE 184, IRGACURE 2959, IRGACURE 500, IRGACURE 754, IRGACURE 651, IRGACURE 369, IRGACURE 907, IRGACURE 1300, IRGACURE 819, IRGACURE 819 DW, IRGACURE 2022, IRGACURE 2100, IRGACURE 784, IRGACURE 250, DAROCUR 1173, DAROCUR MBF, DAROCUR TPO, DAROCUR 4265 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것이 아님은 당연하다.
- [0013] 상기 광중합성 모노머는 용액 중 10~60%(v/v)가 함유되어 있는 것이 바람직하다. 모노머의 함량이 너무 적거나 너무 많은 경우에는, 생성되는 박막이 초소수성을 나타내지 않았다.
- [0014] 상기 광중합성 모노머의 용매로는 모노머를 용해시킬 수 있으면서 끓는점이 120℃이하인 유기용매라면 어떤 것이어도 사용할 수 있다. 대표적인 예로는 C1~C4의 알콜, 아세톤, 아세토니트릴, 벤젠, 2-부타논, 클로로벤젠, 클로로폼, 사이클로헥산, 톨루엔, 1,2-디클로로메탄(DCM), 헵탄 및 헥산을 들 수 있으며 이들 중 광중합 모노머의 종류에 따라 모노머를 용해시킬 수 있는 것을 선택하여 사용할 수 있다. 실시예에는 알콜의 데이터만을 제시하였으나, 사전실험에 의하면 광중합성 모노머를 용해시킬 수 있다면 상기 용매를 사용하는 경우에도 동일하게 초소수성 표면을 갖는 박막이 형성되었다. 본 발명에서 박막 표면의 나노구조는 광중합 과정 시 용매의 증발에 영향을 받기 때문에 용매의 끓는점이 너무 높은 경우에는 나노구조 형성에 영향을 미치므로 초소수성 표면을 갖는 박막이 형성되지 않는다.
- [0015] 상기 PDMS 커버는 모노머 용액을 사이에 두고 기관과 밀착시키거나 혹은 기관에 스페이서(spacer)를 형성하여 기관과 소정의 간격을 갖도록 하여 덮을 수 있다. 기관과 PDMS 커버를 밀착시킨다고 하여도 기관과 PDMS 커버 사이에는 수십 μ m 두께의 고분자 모노머 용액이 존재하게 되므로 광중합을 통해 박막이 형성되게 된다. 혹은 스페이서를 사용하는 경우에는 보다 정밀하게 고분자 모노머 용액의 두께를 제어할 수 있는 장점이 있다.
- [0016] PDMS 커버를 덮지 않거나 유리와 같은 기밀성 기관을 커버로 덮고 자외선을 조사하는 경우에는 초소수성 표면이 형성되지 않았다. 이는 광중합 시 PDMS 커버가 용매의 증발을 제어하기 때문인 것으로 판단된다.
- [0017] 이때 생성되는 박막의 두께는 1~100 μ m가 되도록 하는 것이 바람직하다. 박막의 두께가 100 μ m 이상인 경우에는 박막의 표면이 초소수성을 나타내지 않았다.
- [0018] 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 형성된 초소수성 박막에 관한 것이다. 본 발명의 초소수성 박막은 가전제품, 자동차, 건축 내외장재 등 다양한 분야에 적용이 가능하다.

발명의 효과

- [0019] 이상과 같이 본 발명에 의하면 다양한 종류의 기판에 대면적 처리가 가능한 보다 간단한 공정에 의해 초소수성 표면을 갖는 박막을 형성할 수 있다.
- [0020] 상기 방법에 의해 제조된 초소수성 물질은 전자부품 산업, 포장재, 건축 등 다양한 산업 분야에 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 일실시예에 의해 형성된 초소수성 표면을 갖는 박막의 사진.
- 도 2는 여러 가지 기판 상에 형성된 초소수성 표면을 갖는 박막과 물방울의 접촉 이미지 사진.
- 도 3은 여러 가지 용매를 사용하여 형성된 초소수성 표면을 갖는 박막의 SEM 이미지 및 물방울과의 접촉 이미지 사진.
- 도 4는 광중합성 모노머의 농도에 따라 형성된 초소수성 표면을 갖는 박막의 SEM 이미지 사진.
- 도 5는 광중합성 모노머의 농도에 따라 형성된 초소수성 표면을 갖는 박막의 물방울과의 접촉 이미지 사진.
- 도 6은 광중합성 모노머 용액 중 에탄올의 함량과 접촉각의 관계를 나타내는 그래프.
- 도 7은 광중합성 모노머의 농도에 따라 형성된 초소수성 표면을 갖는 박막의 SEM 이미지 및 형광 이미지 사진.
- 도 8은 광중합성 모노머 용액 중 에탄올 함량과 형광 강도의 관계를 나타내는 그래프.
- 도 9는 본 발명의 일실시예에 의한 박막의 자가세정효과를 보여주는 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하 첨부된 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 또한 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0023] 실시예 1 : 초소수성 표면을 갖는 박막의 형성

- [0024] 5% (v/v) Darocur 1173을 광개시제로 함유한 30% (v/v) TMPTA(Trimethylolpropane triacrylate) 용액 200 μ l를 기판위에 떨어뜨린 후 PDMS 커버로 덮어주었다. 상기 용액의 용매로는 에탄올, 메탄올 또는 이소프로판올을 사용하였다. 이후, 365nm의 자외선을 PDMS 커버 상에서 30분간 조사하여 TMPTA의 광중합에 의해 형성된 초소수성 필름을 얻었다. 도 1의 상기 방법에 의해 형성된 초소수성 필름의 사진이다.

[0025] 실시예 2 : 박막의 표면 특성의 관측

- [0026] 1) 기판 종류에 따른 박막의 표면 특성
- [0027] 에탄올을 용매로 사용한 TMPTA 용액을 사용하여 실시예 1의 방법에 의해 다양한 기판(유리, PDMS 고분자, PET 필름, 종이 (A4 용지), 페트리 디쉬)에 박막을 형성하였다. 형성된 박막이 초소수성 표면을 갖는 지 확인하기 위하여 상기 표면위에 물 4 μ l를 떨어뜨려 물방울을 형성시킨 후, pendant drop method(optical tensiometer, KSV Instruments, Finland)를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 도 2는 각 기판에 형성된 박막과 물방울의 접촉 이미지 사진이다. 도 2에서 확인할 수 있듯이, 모든 기판에 형성된 박막에 대해 물방울과의 접촉각은 153~168 $^{\circ}$ 로 상기 박막의 표면들은 초소수성을 나타내었다.

- [0028] 2) TMPTA 용액의 용매 종류에 따른 박막의 표면 특성

- [0029] TMPTA의 용매로 에탄올, 이소프로판올 또는 메탄올을 사용하여 실시예 1의 방법에 따라 유리기판 상에 박막을 형성하고, 1)의 방법에 의해 물방울에 대한 표면 접촉각을 측정하였다. 상기 방법에 의해 형성된 박막의 물방

을 접촉 이미지 사진과 SEM 이미지 사진을 도 3에 도시하였다. 에탄올 뿐 아니라 이소프로판올이나 메탄올을 사용한 경우 역시 접촉각이 150° 이상으로 초소수성 표면 특성을 나타내며, SEM 이미지로부터 상기표면에 나노 구조물이 형성되어 있음을 알 수 있다. 용매에 따라서는 끓는 점이 높을수록, 표면에 형성된 나노구조물의 크기가 더 작았다.

[0030] 3) 용액 중 TMPTA 농도에 따른 박막의 표면 특성

[0031] 에탄올을 용매로 사용하여 여러 가지 농도의 TMPTA 용액에 대해 역시 실시예 1의 방법에 따라 유리기판 상에 박막을 형성하고, 2)의 방법에 의해 물방울에 대한 SEM 이미지와 표면 접촉각을 측정하여 그 결과를 도 4와 5에 각각 도시하였다. 또한 TMPTA 용액 중 에탄올의 함량과 접촉각의 관계를 그래프로 도시하여 도 6에 나타내었다. 도 4 내지 도 6에서 에탄올의 농도는 용액 중 에탄올과 TMPTA 부피의 합에 대한 에탄올의 부피 비를 나타내는 것이다. 도 4의 SEM 이미지에 의하면 10% 에탄올 용액의 경우에는 표면이 매끄럽고 평탄하였으나, 에탄올 함량이 증가하면 표면이 거칠어져 30~40% 에탄올의 경우 표면에 구조물이 형성되기 시작하였다. 에탄올 함량이 50% 이상이 되면 마이크로 및 나노 구조물이 형성되는 것을 뚜렷히 확인할 수 있었다. 이를 도 5 및 도 6의 접촉각과 매칭시키면, 표면이 거칠어질수록 접촉각이 증가하며, 마이크로 및 나노 구조물 형성이 뚜렷한 40%~90% 에탄올에서 박막의 표면이 초소수성을 나타내었다. 이로부터, 자연계 초소수성 물질과 마찬가지로 박막 표면의 마이크로 및 나노 구조물이 초소수성의 원인이 되며, 광중합성 모노머의 농도에 따라 표면 구조가 영향을 받음을 알 수 있었다.

[0032] 박막 표면에 형성된 나노 구조물을 형광에 의해 간접적으로 측정하였다. 먼저 포토리소그래피(photolithography)를 통해 기판 상에 $10\mu\text{m}$ 깊이의 line pattern을 형성한 후, 기판 위에 PDMS 고분자를 부어 line pattern을 갖는 PDMS 몰드를 제조하였다. line pattern이 형성된 면 위에 유리를 올려놓고 압력을 가하여 부착시켜 유리와 PDMS 고분자 사이에 직사각형의 채널이 형성되도록 하였다. 상기 채널의 한쪽 끝부분에 5% (v/v) Darocur 1173을 광개시제로 함유한 TMPTA(Trimethylolpropane triacrylate)의 에탄올 용액을 떨어뜨리면 모세관 현상에 의해 상기 용액이 채널 안으로 빨려 들어간다. 채널이 상기 용액으로 채워지면 365nm 자외선을 30분간 조사하여 line pattern의 박막을 제조하였다. 제조된 박막을 형광 현미경(NIKON, TE2000, Japan)을 사용하여 형광 이미지를 측정하고 SEM 이미지와 함께 도 7에 도시하였으며, 도 8에 그래프로 나타내었다. 도 7로부터 에탄올 함량이 증가함에 따라 형광 강도가 증가하여 나노 구조물이 증가함을 알 수 있다.

[0033] 3) 자가세정효과 관측

[0034] 에탄올을 용매로 실시예 1의 방법에 의해 유리기판 상에 형성된 초소수성 표면을 갖는 박막이 자가세정효과를 나타내는 지 다음 실험에 의해 확인하고 그 과정 사진을 도 9에 도시하였다.

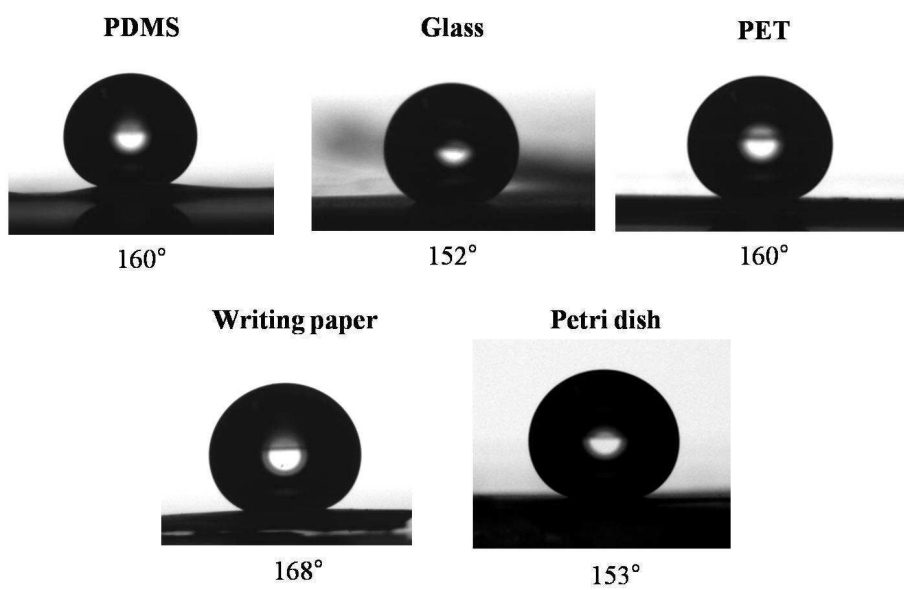
[0035] 먼저 상기 박막 위에 커피 믹스를 뿌리고 물방울을 떨어뜨렸다. 물방울은 박막 표면과는 상호작용 없이 커피믹스의 알갱이만을 용해하여 커피 방울이 형성되어 자가세정효과를 나타냄을 확인할 수 있었다.

도면

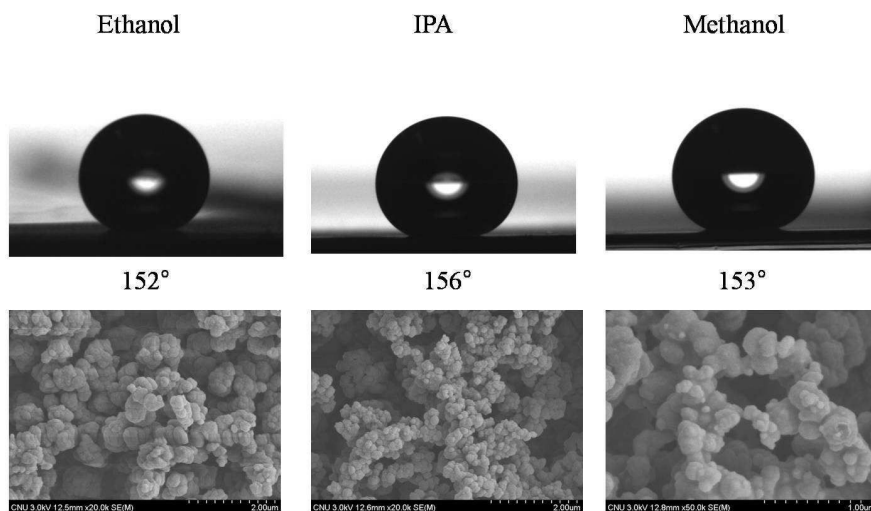
도면1



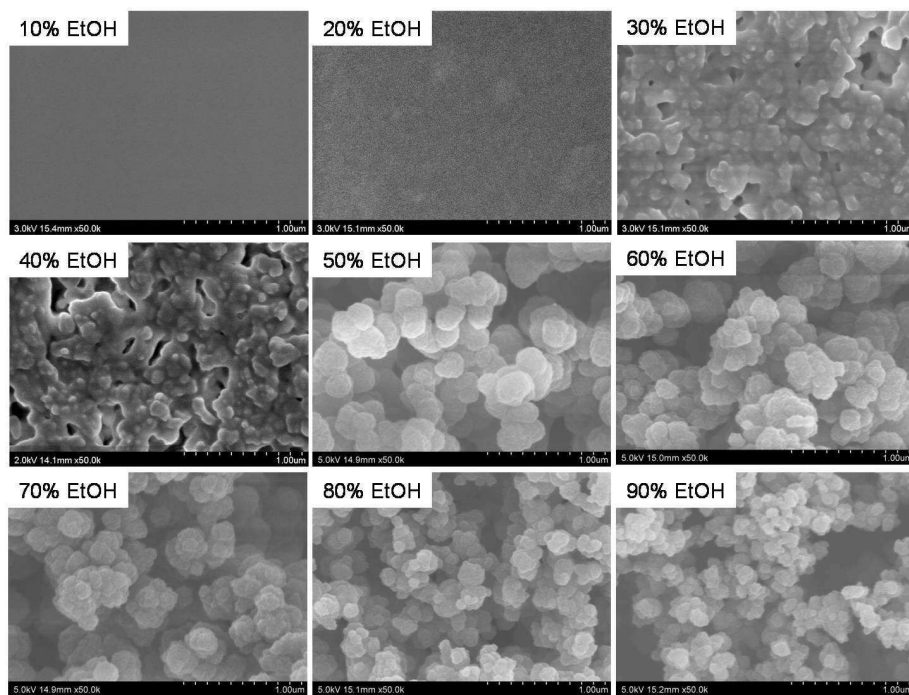
도면2



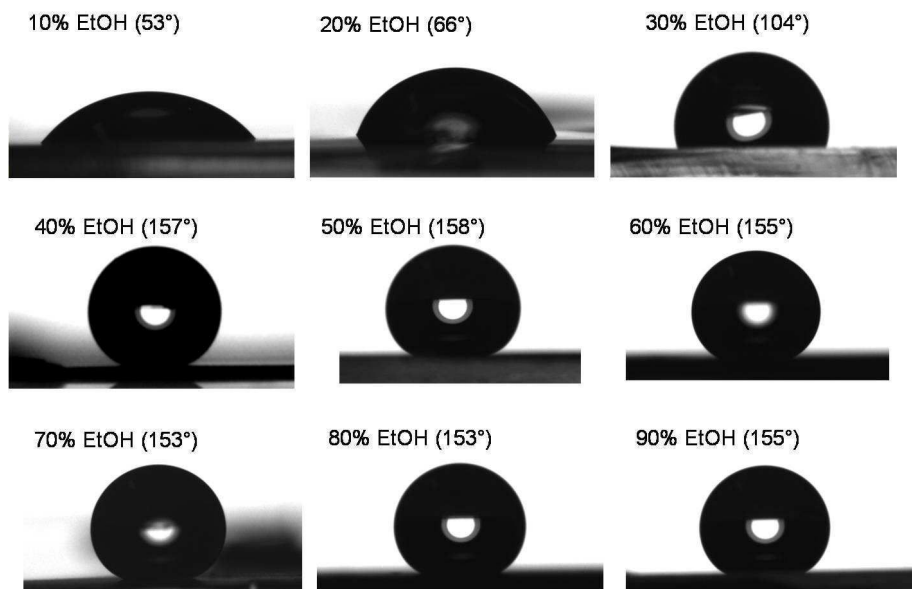
도면3



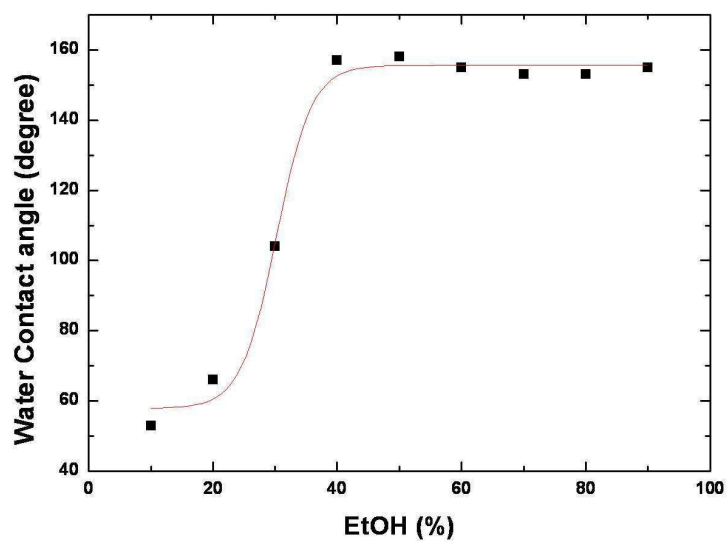
도면4



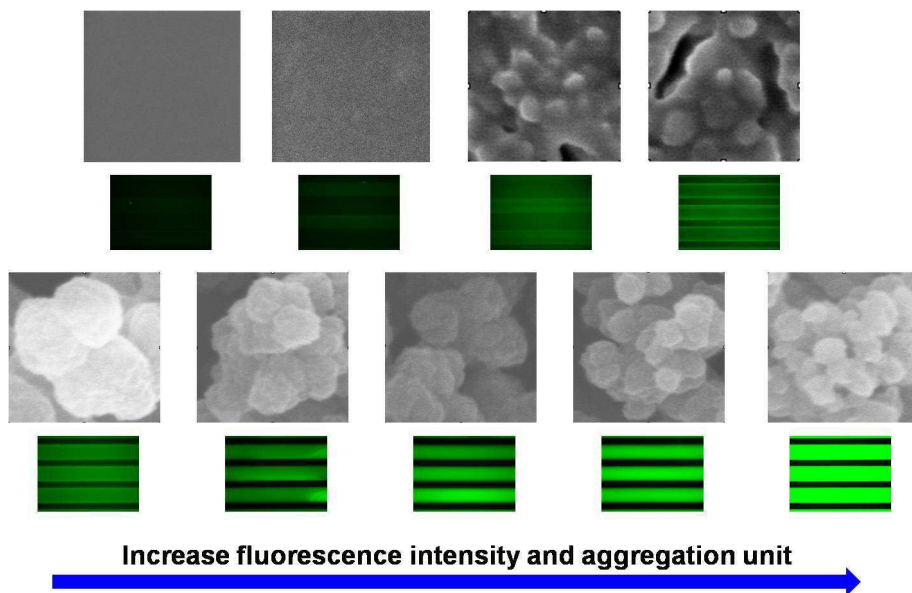
도면5



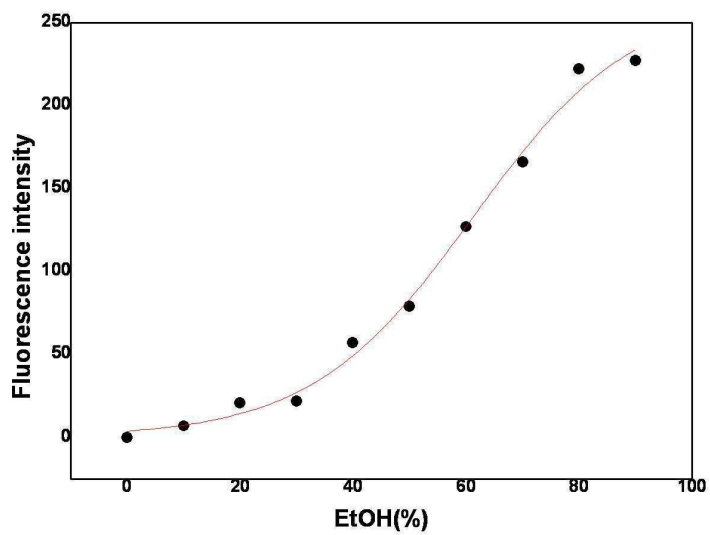
도면6



도면7



도면8



도면9

