

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0058995 (43) 공개일자 2016년05월26일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B05D 5/06 (2006.01) B05D 3/06 (2006.01) B05D 3/14 (2006.01) B05D 7/02 (2006.01) B05D 7/04 (2006.01)	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)	
(21) 출원번호 10-2014-0159047	(72) 발명자 최호석 대전광역시 유성구 배울1로 147 대우푸르지오 하 임 APT 203동 104호 브란티엔 대전 유성구 대학로 99, 화공과 (궁동, 충남대학 교)	
(22) 출원일자 2014년11월14일 심사청구일자 2014년11월14일	(74) 대리인 김원준	

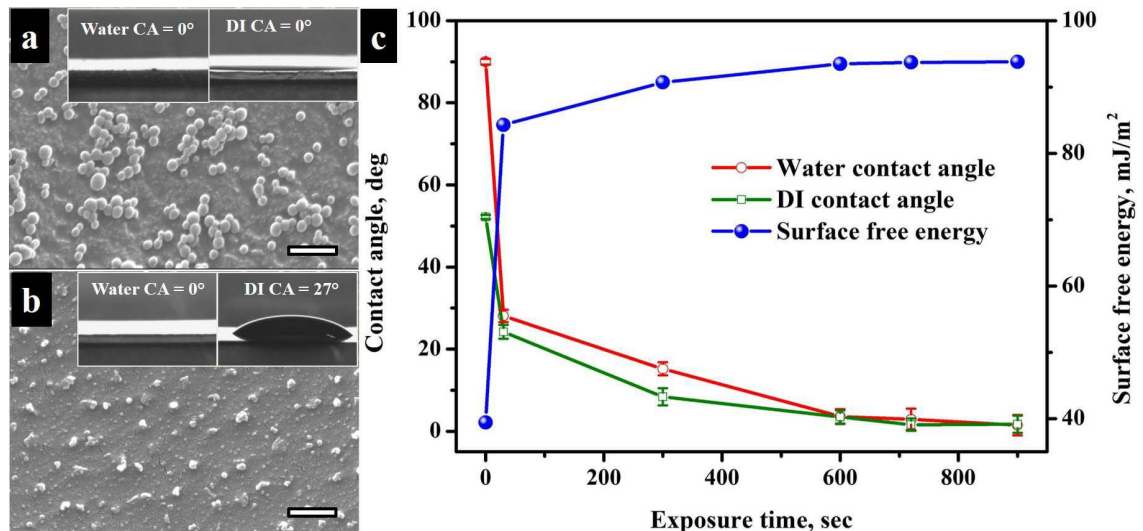
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 양친매성 표면을 위한 표면 개질 방법

(57) 요약

본 발명은 표면이 양친매성을 나타내도록 하기 위한 표면 개질 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 (A) 기관 상에 나노실리카-고분자 컴포짓을 코팅하는 단계; 및 (B) (A) 단계에 의해 코팅된 기관을 플라즈마 처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 양친매성 표면을 위한 표면 개질 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

(A) 기관 상에 나노실리카-고분자 컴포짓을 코팅하는 단계; 및
(B) (A) 단계에 의해 코팅된 기관을 플라즈마 처리하는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 양친매성 표면을 위한 표면 개질 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
나노실리카-고분자 컴포짓 코팅층에서 나노실리카 입자에 의한 표면 덮힘율은 5~78.5%인 것을 특징으로 하는 양친매성 표면을 위한 표면 개질 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 나노실리카의 평균 입경이 5~1,000 nm인 것을 특징으로 하는 양친매성 표면을 위한 표면 개질 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 나노실리카-고분자 컴포짓에서 나노실리카의 함량은 3~20 wt%인 것을 특징으로 하는 양친매성 표면을 위한 표면 개질 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 고분자는 폴리에틸렌, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 양친매성 표면을 위한 표면 개질 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 양친매성은 극성을 갖는 물과, 비극성인 디아이오도메탄에 대한 접촉각이 모두 0~5°인 초양친매성인 것을 특징으로 하는 양친매성 표면을 위한 표면 개질 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 플라즈마 처리는 산소분위기에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 양친매성 표면을 위한 표면 개질 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 플라즈마는 상압 플라즈마인 것을 특징으로 하는 양친매성 표면을 위한 표면 개질 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 5 항의 방법에 의해 표면개질된 양친매성 소재.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 양친매성은 극성을 갖는 물과, 비극성인 디아이오도메탄에 대한 접촉각이 모두 $0 \sim 5^\circ$ 인 것을 특징으로 하는 양친매성 소재.

청구항 11

제 10 항의 소재 상에 전도층을 형성하여 제조한 것을 특징으로 하는 투명전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면이 양친매성을 나타내도록 하기 위한 표면 개질 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액체에 의한 고체 표면의 젖음성은 자가세척(self-cleaning), 발수성, 스마트 섬유, 초소수성 코팅, 의료용 고분자의 감염과 같은 다양한 응용분야에서 중요한 역할을 담당하기 때문에 물질 표면의 젖음성을 조절하는 표면 개질 방법이 많은 관심을 받고 있다. 액체 방울이 고체 표면에 접촉하면, 극단적으로는 액체는 방울의 모양을 그대로 유지하거나 고체의 표면에 퍼져서 얇은 박막을 형성하며, 대개는 일부가 퍼져서 방울과 박막의 중간형태를 갖게된다. 이와 같이 액체의 방울이 고체의 표면에 접하였을 때의 특성을 젖음성이라 하며, 통상 접촉각(CA, contact angle)으로 측정되어진다. 표면과 액체의 친화력이 클수록 접촉각은 작아지며, 접촉각이 0° 이라는 것은 표면에 완전히 확산되어 박막을 형성하였음을 나타낸다. 고체 표면에서 물 (또는 기름)의 접촉각이 150° 보다 큰 경우, 표면은 각각 초소수성(또는 초소유성)을 갖는다고 한다. 반대로 물(또는 기름)과의 접촉각이 5° 보다 작은 경우 표면은 초친수성(또는 초친유성)을 갖는다고 한다.

[0003] 고체 표면의 젖음성은 표면 에너지나 기하 구조에 영향을 미치는 화학적 조성이나 구조적 거칠기에 의해 주로 결정된다(Rhiz A. 등). 표면의 자유에너지의 감소는 표면의 소수성을 증가시키며, 표면 자유에너지의 증가는 친수성을 증가시키는 것으로 알려져 있다. 또한 표면에 마이크로/나노 패턴을 도입하여 표면 거칠기를 증가시키면 소수성과 친수성의 증가에 모두 효과적이다. 따라서 이러한 성질을 이용하면 소재의 전체 특성에는 큰 영향을 미치지 않으면서도 표면 특성을 용도에 맞도록 적절히 조절할 수 있다.

[0004] 고분자의 전체적인 특성에는 큰 영향을 미치지 않으면서 표면의 젖음성을 조절하기 위하여 화학 약품 처리나, 증착 또는 식각에 의한 마이크로/나노 패턴의 도입, 플라즈마 처리, UV나 레이저 처리 등 많은 표면 개질 방법들이 개발되었다. 대부분의 고분자들은 소수성으로 인하여 생의학 또는 산업 분야에서 적용에 적절하지 않기 때문에, 고분자 표면의 친수성을 증가시키는 것에 많은 연구가 이루어졌다. 등록특허 제601308호에서는 폴리이

미드 표면을 플라즈마로 처리하는 것에 의해 표면에 산소를 함유하는 극성관능기가 도입되고, 표면 에칭에 의해 거칠기가 향상되는 한편 표면 자유에너지가 증가하는 것에 의해 친수성이 크게 증가됨을 보고하였다. J. Kong 등은 폴리스티렌에 실리콘 주형을 사용하여 핫 엠보싱(hot embossing) 공정에 의해 미세패턴을 형성하면 물에 대한 접촉각이 76°에서 130°로 크게 상승하여 소수성이 증가하며, 미세패턴이 형성된 표면을 플라즈마 처리하는 것에 의해 접촉각이 5° 이하로 감소하여 초친수성을 나타내게 됨을 보고하였다. 상기 특허 및 논문에서는 친유성에는 큰 변화가 없거나 별도의 언급이 없었다.

[0005] 통상은 친수성을 나타내는 물질은 소수성을, 소수성을 나타내는 물질은 친유성을 갖는 것으로 인식되지만, 젖음성에 있어서는 친수성과 친유성 또는 소수성과 소수성을 동시에 갖도록 할 수 있다. 이중 친수성과 친유성을 동시에 나타내는 것을 양친매성(amphiphilic)이라 한다. Wang 등이 빛의 조사에 의해 TiO₂ 표면이 물과 기름 모두에 초젖음성을 갖는 초양친매성(super amphiphilic)으로 전환 됨을 보고한 이래, 양친매성 소재는 기능성 섬유, 냉장 캐비넷에서의 투명 디스플레이, 수영 고글, 안경렌즈 등 다양한 산업분야에의 응용가능성으로 주목을 받고 있으나 아직 많은 보고가 되어 있지는 않다. Wang 등이 보고한 TiO₂는 자외선의 조사에 의해 초양친매성을 나타내지만 자외선을 끄면 다시 소수성을 회복하기 때문에 어두운 곳이나 자외선이 조사되지 않는 곳에서는 사용이 제한되며, 유연성 기관 등에 적용하고자 할 때 박막이 쉽게 갈라지는 등의 문제로 사용할 수 있는 소재에도 제한이 있다.

[0006] 본 발명자를 포함한 Xuyan Liu 등은 은 나노입자(Ag-NPs)가 카본나노튜브(CNTs)에 부착된 Ag@CNTs 복합체에 대하여, (A) 먼저 Ag-NPs와 CNTs를 에틸 셀룰로오스와 터피네올에 분산시켜 페이스트를 제조하고, (B) 상기 페이스트를 사용하여 주조 공정에 의해 실리콘 웨이퍼를 이용하여 박막을 제작한 후 (C) 박막을 250℃에서 열처리하여 유기물질을 제거한 후 (D) 유기물질이 제거된 박막을 상압플라즈마 처리하여 양친매성을 갖는 Ag@CNTs 필름을 제조할 수 있음을 개시한 바 있다. 그러나 상기 방법은 CNTs와 Ag의 성질을 이용한 것으로, 다른 소재의 물질의 표면을 개질하는 데에 폭넓게 적용할 수 있는 방법을 제시하지는 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 등록특허 제601308호

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Rhiz A. 등, Langmuir, 23, 12984??12989 (2007).

(비특허문헌 0002) Wang 등, Adv. Mater. 10, 135 (1998)

(비특허문헌 0003) Xuyan Liu 등, Current Applied Physics 13 S122-S126 (2013)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여, 간단한 방법에 의해 다양한 기관의 표면이 양친매성을 갖도록 하는 표면 개질방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 기관의 재질이나 사용 환경에 상관없이 양친매성을 나타낼 수 있도록 하는 표면 개질방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 (A) 기관 상에 나노실리카-고분자 컴포짓을 코팅하는 단계; 및 (B) (A)

단계에 의해 코팅된 기판을 플라즈마 처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 양친매성 표면을 위한 표면 개질 방법에 관한 것이다.

- [0012] 본 명세서에서 '양친매성'은 친수성과 친유성을 모두 나타냄을 의미하며, '친수성'과 '친유성'은 소재에 대한 물과 기름의 접촉각이 20° 이하임을 의미한다. 특히, 소재에 대한 물과 기름의 접촉각이 각각 $0\sim5^\circ$ 인 경우에는 '초친수성', '초친유성'을 나타낸다고 정의하며, 초친수성과 초친유성을 모두 갖는 경우 '초양친매성'을 갖는다고 한다.
- [0013] 본 발명에서 기판 상에 나노실리카-고분자 컴포짓 층을 코팅한 후 플라즈마를 처리하면, 플라즈마에 의해 저분자량 물질 및 비결정성의 유기물질이 나노실리카 입자에 비해 쉽게 에칭되는 것에 의해 표면 거칠기가 증가하는 것과 함께 나노실리카 입자가 돌출되어 형성된 층과 기판 또는 일부 에칭된 코팅층에 의해 형성된 층이 두 개의 층을 이루는 미세구조를 갖게되고, 또한 플라즈마로 인해 산소가 표면에 결합하면서 표면자유에너지가 증가함에 따라 친수성과 친유성이 모두 증가하여 양친매성을 갖게되는 것이다. 따라서 본 발명은 기판의 재질과 무관하게 표면을 양친매성으로 개질하는 데 사용될 수 있다. 즉, 고분자 수지나 유리 등에 제한되지 않고 어떠한 재질을 사용하여도 무방하다.
- [0014] 상기 나노실리카-고분자 컴포짓의 코팅은 나노실리카 입자와 고분자의 혼합물로 나노실리카 입자와 용융된 고분자 자체를 혼합하여 코팅하거나, 나노실리카 입자와 고분자를 용매에 용해시킨 후 코팅하고 용매를 건조할 수 있다. 또는 나노실리카 입자와 고분자 모노머 (필요 시 용매 포함)를 혼합하여 기판에 코팅한 후 중합하여 나노실리카-고분자 컴포짓 층이 형성되도록 할 수도 있다. 이때 나노실리카 입자와 고분자 모노머의 혼합액에는 중합을 위한 개시제나 촉매가 포함될 수 있으며, 나노실리카 입자와 고분자 모노머의 혼합액에 용매가 포함되어 있는 경우에는 중합 전 또는 후에 용매를 제거할 수 있음은 당연하다. 고분자의 중합 방법이나 촉매, 개시제 등은 널리 알려진 것으로 당업자라면 종래 기술로부터 적절하게 선택하여 사용할 수 있으므로 이에 대한 상세한 설명은 생략한다. 또한 코팅방법 역시 나노실리카-고분자 컴포짓 또는 그 전구체의 점도 등의 특성에 따라 스핀코팅, 딥코팅, 스프레이 코팅 등 적절한 방법을 사용할 수 있으며, 코팅 방법에 의해 본 발명이 제한되는 것은 아니다.
- [0015] 상기 나노실리카-컴포짓 층의 두께는 나노실리카가 단일층을 형성하는 범위인 것이 바람직하다. 나노실리카-고분자 컴포짓 층의 두께는 컴포짓을 구성하는 나노실리카의 입경에 따라 변화할 수 있으나 나노실리카의 입경 정도인 것이 바람직하며, 나노실리카 입자는 평균 입경이 $1\mu\text{m}$ 이하인 것이 표면층에 입자의 부착안정성을 보장하는데 유리하였다. 즉, 본 발명에 사용하는 나노실리카는 평균 입경이 $5\sim1,000\text{nm}$ 인 것이 바람직하였다. 나노실리카-고분자 컴포짓의 코팅층의 두께가 두꺼워 다층구조를 형성하는 경우에는 입자들과 표면과의 부착안정성이 떨어질 뿐 아니라 내부에 기포를 형성하게 되는 등의 문제가 발생할 수 있다.
- [0016] 본 발명에서는 표면에 코팅된 나노실리카-고분자 컴포짓 층에서 플라즈마 처리에 의해 표면에 산소를 포함하는 극성 작용기가 도입되어 표면에너지가 증가함과 동시에 나노실리카 입자는 에칭되지 않는 반면 고분자층만이 에칭되어 표면구조가 변화하는 것에 의한 것이다. 따라서 나노실리카 입자에 의한 표면 덮힘율은 양친매성을 나타내는 데 중요한 요인이 되며, 상기 표면 덮힘율은 $5\sim78.5\%$ 인 것이 바람직하다. 표면 덮힘율이 5% 이하인 경우에는 표면자유에너지는 증가하지만 표면 미세구조 형성에 의한 거칠기의 증가 효과가 적다. 따라서 (초)친수성은 증가하지만 친유성에 대한 영향이 적어 양친매성을 나타내기 어렵고, 양친매성을 나타낸다 하더라도 플라즈마의 처리 시 높은 전압을 요하거나 처리시간이 너무 길어지게 된다. 표면 덮힘율이 78.5% 이상인 경우에는 다층구조를 형성하게 되어 양친매성으로의 표면개질이 곤란하다.
- [0017] 나노실리카의 표면 덮힘율은 나노실리카 입자의 크기와 농도에 의해 모두 영향을 받기 때문에, 상기 표면 덮힘율을 실현할 수 있는 나노실리카-고분자 컴포짓에서의 나노실리카의 함량은 사용하는 나노실리카 입자의 크기에 따라 달라질 수 있지만, $3\sim20\text{ wt}\%$ 인 것이 바람직하였다. 나노실리카의 함량이 너무 많은 경우에는 표면 덮힘율에 의한 요인 이외에도 나노실리카-고분자 컴포짓의 점도가 증가하여 균일한 코팅층을 구현하기 어려웠다.
- [0018] 본 발명은 나노실리카-고분자 컴포짓 층에서 나노실리카에 비해 고분자 영역이 상대적으로 플라즈마에 의해 쉽게 에칭되는 것을 이용하는 것이므로, 상기 나노실리카-고분자 컴포짓을 구성하는 고분자의 종류에 의해 제한을 받는 것은 아니다. 하기 실시예에서는 폴리우레탄과 폴리아크릴레이트에 대한 예시만을 기재하였으나, 폴리에

틸렌, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리카보네이트 역시 플라즈마 처리시간에는 차이가 있었으나 모두 나노실리카-고분자 컴포짓의 고분자로서 사용되어 양친매성을 나타내도록 하는 표면개질 방법에 유효하게 사용될 수 있었다. 여기서, 상기 고분자의 종류는 고분자 계열을 의미하는 것으로 단순히 그 자체를 의미하는 것은 아니다. 예를 들어, 폴리에틸렌은 에틸렌 유도체의 폴리머를 통칭하는 것으로 폴리에틸렌, 폴리스타이렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리프로필렌, 폴리비닐알콜(PVA)를 모두 통칭한다. 특히, 등록특허 제601308호에 기재된 것과 동일한 폴리이미드를 사용한 경우에도 나노실리카-폴리이미드 컴포짓의 형태로 코팅 후 플라즈마를 처리하면, 양친매성을 나타내도록 표면이 개질되어 친수성만이 증가한 등록특허 제601308호의 결과와는 차이가 있었다.

[0019] 본 발명에서의 플라즈마의 처리 조건은 나노실리카-고분자 컴포짓의 종류, 성분이나 두께에 따라 적절히 조절될 수 있으므로 특정 조건을 한정하는 것은 의미가 없으나, 통상의 플라즈마 반응기의 전력이 50~500W임을 고려하면, 10초~30분간 처리하는 것이 바람직하다. 플라즈마 반응기의 전력이 셀수록 동일한 효과를 낼 수 있도록 표면을 처리하는 데 걸리는 시간은 단축되며, 친수성과 친유성의 증가는 플라즈마 처리 시간 및 처리 전력의 세기에 비례하였다. 따라서 플라즈마의 전력과 처리시간을 조절하는 것에 의해 원하는 범위의 친수성과 친유성을 갖도록 표면을 개질하는 것이 가능하였다. 특히, 실리카의 함량이 상기 지정된 범위 이내이고, 플라즈마의 처리 시간이나 세기가 충분하다면 본 발명의 표면 개질방법에 의해 기관의 표면은 극성을 갖는 물과, 비극성인 디아이오도메탄에 대한 접촉각이 모두 5° 이하로 되어 초양친매성을 나타내었다.

[0020] 이때, 플라즈마의 처리는 산소분위기에서 이루어지는 것이 바람직하였다. 본 발명에서 '산소분위기'라 함은 플라즈마 반응기 내에 산소가 존재함을 나타내는 것으로 주입가스로서 산소를 주입하는 것 뿐 아니라, 별도로 산소를 주입하지 않더라도 반응기 내에 존재하던 대기 중 산소로도 충분하다. 산소분위기에서 소재의 표면은 케톤, 카복시 및 피옥사이드기를 포함한 친수성 산소가 도입되어 친수성을 나타내게 된다.

[0021] 본 발명에서 사용되는 플라즈마 장치는 상용의 어떤 장치를 사용하여도 무관하나 경제성과 편의성, 공정의 안정성을 고려하면 상압플라즈마 장치인 것이 바람직하다. 그러나 상압 이외에도 10^{-8} ~1000 torr에서 작동하는 모든 압력범위의 플라즈마 장치에 의해서도 동일한 효과를 얻을 수 있음은 당연하며, 이들을 제외하는 것은 아니다.

[0022] 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 표면개질된 양친매성 소재에 관한 것이다. 양친매성 소재는 땀과 분비물의 흡수가 뛰어나므로 기능성 섬유로 활용될 수 있으며, 수영 고글이나 안경렌즈, 자동차의 사이드미러에 유용하게 적용할 수 있다. 또한, 소재의 코팅력과 접착력이 우수하므로 태양전지나 투명 디스플레이 등의 전자 기기에도 활용도가 높다. 투명하고 유연한 성질을 갖는 고분자 필름은 OLED의 터치 스크린과 같은 투명 전극의 기관으로 널리 사용되지만, 전도성 코팅층과의 접착력과 코팅능이 낮다는 문제가 있다. 또한 전도성 코팅층이 균일하게 형성되지 않는 경우 신뢰성 및 효율성이 크게 저하되므로 전도성 코팅층을 균일하게 코팅할 수 있는 것이 중요하다. 본 발명의 방법에 의해 표면개질된 소재는 표면개질되지 않은 소재와 비교하였을 때 투명전극의 제작 시 투명도는 물론 면저항이 낮아 유연 재질의 투명전극에 유용하게 이용될 수 있음을 확인할 수 있었다. 상기 양친매성 소재는 극성물질과 비극성물질 모두에 대해 접촉각이 5° 이하인 초젖음성을 갖는 경우 특히 유용성이 배가될 수 있다.

[0023]

발명의 효과

[0024] 이상과 같이 본 발명에 의하면 간단한 방법에 의해 표면자유에너지를 증가시키는 것과 동시에 표면에 미세구조를 형성하여 표면 거칠기를 증가시키는 것에 의해 기관의 표면이 양친매성을 갖도록 표면을 개질할 수 있으므로, 양친매성 소재의 제조에 효율적으로 이용될 수 있다.

[0025] 또한 본 발명은 상압플라즈마 장치를 사용하는 것에 의해 보다 경제적이고 편리하게 소재의 표면이 양친매성을 갖도록 표면을 개질할 수 있다.

[0026] 특히 본 발명에 의해 표면 개질된 소재는 종래의 TiO_2 와는 달리 양친매성을 나타내기 위해 빛을 요하지 않고, 기관의 재질에 무관하게 표면을 개질할 수 있어 그 적용범위가 제한되지 않아 더욱 유용하게 사용될 수 있다.

[0027] 본 발명에 의해 표면개질된 양친매성 소재는 기능성 섬유, 투명전극, 안경 등 다양한 산업 분야에 적용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의해 표면처리한 소재와 비교예 소재의 FESEM 이미지 및 플라즈마 처리시간에 따른 접촉각 및 표면에너지의 변화를 보여주는 그래프.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의해 표면처리한 소재의 XPS 분석 결과를 보여주는 스펙트럼 및 그래프.
- 도 3은 플라즈마 표면 처리 전 후의 소재의 표면 특성을 보여주는 FESEM 이미지 및 AFM 이미지.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의해 표면처리된 소재의 플라즈마 처리 시간에 따른 접촉각과 표면자유에너지의 변화를 보여주는 그래프 및 FESEM 이미지 사진.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에서 컴포짓 층의 나노실리카 함량에 따른 접촉각과 표면자유에너지의 변화를 보여주는 그래프 및 FESEM 이미지 사진.
- 도 6은 나노실리카 입자의 표면 덮힘을 계산을 위한 이미지 변환 예.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 의한 소재에 대한 전도성 페이스트의 코팅력과 투명전극의 전극특성을 보여주는 이미지와 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 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. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0030] 실시예

[0031] 실시예 1 : 나노실리카-고분자 컴포짓이 코팅된 소재의 제조

- [0032] 고형분 30%를 함유한 아크릴 기반 폴리우레탄 용액(PU340, Worldtex Specialty Chemical)에 폴리우레탄에 대한 중량비가 0~20 wt%가 되도록 나노실리카(Aerosil R972, Degussa Huls)를 첨가하고 60℃에서 1시간 동안 교반하여 나노실리카-폴리우레탄 컴포짓 용액을 제조하였다. 폴리우레탄 용액 내 용매는 톨루엔/이소프로판올/에틸아세테이트의 부피비가 6:3:1로 구성된다. 사용된 나노실리카의 평균 직경은 약 16 nm 였다.

- [0033] 상기 방법에 의해 제조된 나노실리카-고분자 컴포짓의 분산액 1g을 Rod Mayer 기술(wire-wound rod, bar #3)을 사용하여 PET 필름 상에 6.86 μm 습도막 두께로 코팅하고, 25℃에서 24시간 건조하여 나노실리카-고분자 컴포짓 층이 형성되도록 하였다.

[0034] 실시예 2 : 소재의 플라즈마 처리

[0035] 제조예 : 나노실리카-고분자 컴포짓 코팅층을 갖는 소재의 플라즈마 처리

- [0036] 실시예 1에서 제조된 소재를 3cm×3cm 크기로 자른 후 상압 플라즈마로 처리하였다. 상압 플라즈마 처리는 주파수 13.56 MHz에서 발생하는 AC 플라즈마(ATMOS, 창조엔지니어링)를 사용하였으며, 플라즈마 전력은 100W, 시료 홀더의 이동 속도는 20mm/min, 전극과 시료 홀더의 간격은 3mm로 각각 고정하였다. Ar을 5lpm, O₂를 6sccm의 속도로 흘려주며 혼합하여 주입 가스로 사용하였다.

[0037] 비교예 : 고분자 코팅층만이 형성된 소재의 플라즈마 처리

- [0038] 나노실리카의 함량을 0%로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 의해 고분자 층을 코팅한 소재에 대하여도 동일한 방법에 의해 플라즈마를 처리하였다.

[0039] **실시예 3 : 소재의 접촉각 측정**

[0040] 실시예 2에서 플라즈마 처리된 소재에 대하여 drop shape analyzer(Krüss DSA 100, 독일)를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 증류수(DW)와 디아이오도메탄(DI)를 극성과 비극성 프로브로 사용하였다. 각 실험은 5회 반복하였으며, 평균값을 시료의 접촉각으로 사용하였다.

[0041] 도 1의 a와 b는 각각 900초간 플라즈마 처리한 제조예(나노실리카(5 wt%)-폴리우레탄 컴포짓의 코팅층이 형성된 PET 소재)와 비교예의 PET 소재의 FESEM(JSM-7000F, JEOL) 이미지이며, c는 플라즈마 처리시간에 따른 제조예의 접촉각 및 표면에너지의 변화를 보여주는 그래프이다.

[0042] 제조예의 PET 필름은 플라즈마를 처리하기 전에는 DW와 DI에 대한 접촉각이 각각 90°와 52.2°였으나, 플라즈마 처리 시간이 경과함에 따라 각 접촉각이 점차 감소하여 720초 후에는 DW와 DI 모두에 대한 접촉각이 0°로 극성물질과 비극성물질 모두에 대해 초젖음성을 나타내게 되었다(도 1의 c 참조).

[0043] 반면 비교예의 PET 필름은 제조예와 동일하게 900초간 플라즈마를 처리한 경우 DW에 대한 접촉각은 68°에서 0°로 감소하여 초친수성을 나타내었으나, DI의 접촉각은 27°로 플라즈마 처리 전인 34.1°에 비해 약간 감소하였을 뿐 초친수성을 나타내지는 않았다.

[0044]

[0045] **실시예 4 : 표면의 화학적 특성 분석**

[0046] 플라즈마 처리에 의한 소재 표면의 화학적 성분 변화를 XPS(VG Micro Tech Co.)로 관측하였다. 챔버 내의 압력은 10^{-9} Torr를 유지하였으며, 표면 분석 면적은 1mm×1mm, 광전자의 takeoff angle은 45°였다. 데이터의 분석과 정량화는 XPSPEAK 4.1 소프트웨어를 사용하여 실시하였다.

[0047] 도 2는 제조예(나노실리카-폴리우레탄 컴포짓의 코팅층이 형성된 PET 소재)의 XPS 분석 결과로, a는 XPS 스펙트럼을, b는 XPSPEAK 4.1 소프트웨어로 분석한 결과를 보여준다. 도 2에서 플라즈마 처리 전 제조예는 O 1s, C 1s와 폴리우레탄 유래의 N 1s 피크를 보여주며, 플라즈마 처리 시간이 경과함에 따라 N1s 피크가 감소하고, Si 2s 및 Si 2p가 새롭게 관측되었다. 이는 플라즈마 처리에 의해 코팅층 중 폴리우레탄 부분은 에칭되고, 단단한 실리카 나노입자가 표면에 남기 때문이라 사료된다.

[0048] 또한 XPS 스펙트럼에서는 플라즈마의 처리에 의해 C 1s 피크에 대한 O 1s 피크의 강도가 크게 증가함을 나타내었다. 즉, 플라즈마 처리 전에는 C 1s에 대한 O 1s 피크 면적의 비율이 36%였으나, 30초 플라즈마 처리 후에는 46.1%, 900초 처리 후에는 77%로 크게 증가하였다. 이는 산소가 필름의 표면에 도입된 것을 나타내며, 친수성의 증가에 중요한 역할을 할 것이라 판단된다. O 1s 피크는 531.7eV의 C-O* 피크와 533.1eV의 케톤이나 퍼옥사이드기의 C=O*에 의한 피크로 구성되는데, 도 2의 b에서 볼 수 있듯이 플라즈마의 처리에 의해 C-O*의 비율은 감소하고, C=O*의 비율이 증가하게 된다. 이는 표면의 플라즈마 처리에 의해 케톤, 카복시 및 퍼옥사이드기를 포함한 친수성 산소가 증가하고, 고분자 사슬 내에 존재하는 에스테르의 C-O 결합이 감소하는 것으로 해석될 수 있다.

[0049] 이로부터 플라즈마의 처리는 친수성의 관능기를 증가시키는 것에 의해 표면의 친수성을 증가시킴을 알 수 있었다.

[0050] **실시예 5 : 표면의 물리적 특성 분석**

[0051] 플라즈마 처리 전 후의 표면 특성을 FESEM 및 AFM(Atomic Force Microscope, Park Science Instruments)으로 관측하고, 그 결과를 도 3에 도시하였다. 도 3의 a와 b는 플라즈마 처리 전, 도 3의 c와 d는 플라즈마 처리 후의 FESEM 이미지 및 AFM 이미지를 각각 나타낸다.

[0052] 플라즈마 처리 전에는 실리카 나노입자의 일부만이 표면에 돌출되어 있으며, AFM으로부터 측정된 표면거칠기는 8.3nm였다. 플라즈마 처리에 의해 저분자량의 오염물이나 아모포스 상의 유기물(고분자) 영역은 플라즈마에 의해 쉽게 제거되는 반면 실리카 나노 입자는 상대적으로 안정하여 표면에 많이 잔류하게 됨에 따라 900초간 플라즈마 처리한 제조예의 시료에서는 표면거칠기가 16.4nm로 크게 증가하였다. 900초간 플라즈마 처리한 제조예의 시료의 FESEM 이미지(도 3의 c)는 시료 표면이 두 개의 층으로 이루어져 있음을 보여준다. 하나는 완전한 거칠기를 갖는 아래의 표면층으로 PET 필름 기관에 해당하며, 나노실리카 입자들의 응집에 의해 형성된 나노클러스

터가 위의 층을 형성한다. 이는 도 1의 b에 도시된 비교예의 FESEM 이미지와 대조되는 구조로, 상기의 구조가 제조예의 소재가 DW 및 DI 모두에 대해 초젖음성을 나타내는 원인이 됨을 확인할 수 있다.

[0053] 실시예 6 : 나노실리카 입자 간격에 따른 초젖음성의 영향 관측

[0054] 유리기판 상에 나노실리카-PMMA(Poly(methyl methacrylate)) 컴포짓의 코팅층을 형성시킨 소재를 제조하였다. 보다 구체적으로는, 10 g의 PMMA(Aldrich, USA)를 100g의 anisole(Aldrich, USA)에 녹이고, 이 혼합용액에 나노실리카를 첨가하고 초음파로 균일하게 분산시켰다. 조제된 균일 분산용액은 유리기판 상에서 spin coating의 방법으로 1000 rpm에서 20초, 2000rpm에서 30초동안 코팅하고, 50℃에서 1시간 동안 잔여용매를 제거하였다. 형성된 코팅층의 두께는 스핀코팅 각속도에 따라서 10~50 nm의 값을 나타내었다.

[0055] 이때, 컴포짓 중 PMMA에 대한 나노실리카의 중량비가 0.1~20 wt%가 되도록 코팅 조성물 중 나노실리카의 함량을 조절하였다. 제조된 소재는 실시예 2의 방법에 따라 플라즈마를 조사한 후 FESEM 이미지 및 접촉각을 관측하고 그 결과를 도 4 및 도 5에 도시하였다.

[0056] 도 4는 5 wt% 나노실리카를 함유하는 컴포짓 층을 갖는 소재의 플라즈마 처리 시간에 따른 접촉각과 표면자유에너지의 변화를 보여주는 그래프 및 FESEM 이미지 사진이다. 도 4에서 플라즈마 처리 시간이 경과함에 따라 표면자유에너지와 표면 거칠기가 증가하며, 접촉각은 감소하여 500초간 플라즈마를 처리하였을 때 DW와 DI에 대한 접촉각이 모두 0°이 되어 극성용매와 비극성용매 모두에 초젖음성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0057] 도 5는 360초간 플라즈마를 처리한 시료에서 나노실리카 함량에 따른 접촉각과 표면자유에너지의 변화를 보여주는 그래프 및 FESEM 이미지 사진이다. 나노실리카의 함량이 증가함에 따라 접촉각이 빠르게 감소하여, 표면 구조가 젖음성에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다.

[0058] 전체 표면 단면적에서 나노실리카 입자의 표면 단면적이 차지하는 비율을 나노실리카의 표면 덮힘율(Φ_s)로 정의하고, 양친매성을 나타내는 구간의 표면 덮힘율을 계산하였다. 표면 덮힘율 계산을 위하여 먼저 표 4의 시간에 따른 접촉각 그래프로부터 고분자인 PMMA가 충분히 에칭될 수 있는 시간을 500초로 확인한 후, 상기 방법에 의해 제조한 나노실리카-PMMA(Poly(methyl methacrylate)) 컴포짓의 코팅층을 형성시킨 소재들을 500초간 플라즈마로 처리하였다. 처리된 시료의 고해상도 SEM 이미지를 ImageJ 소프트웨어를 사용하여 바이너리 흑백이미지로 변환하였다. 고해상도를 유지함과 동시에 오차를 최소화할 수 있도록 하기 위하여 반복 시험에 의해 50,000배의 이미지를 선택하여 사용하였다. 도 6은 고해상 SEM 이미지와 이를 변환한 이미지의 예시로, 변환된 이미지에서 검은색이 나노실리카 입자를 나타낸다. 전체 면적 중 검은색이 차지하는 면적을 계산하여 표면 덮힘율을 산출하였으며, 5~78.5%의 표면 덮힘율에서 양친매성의 구현이 가능하였다.

[0059] 실시예 7 : 고효율 투명전극에의 응용

[0060] 실시예 2에 의해 처리된 제조예의 PET 필름(나노실리카-폴리우레탄 컴포짓의 코팅층이 형성된 PET 소재)을 사용하여, 투명전극에서 도전성 폴리머인 PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)) 전도성 페이스트를 PET 표면에 균일하고 강한 접착력으로 코팅하는 데 본 발명의 표면개질 방법이 유용한 지 접촉일(work of adhesion)을 계산하여 확인하였다. 접촉일은 다음 수식에 의해 계산하였다.

$$W_{adh} = 2 \left(\gamma_{S_1}^D * \gamma_{S_2}^D \right)^{1/2} + 2 \left(\gamma_{S_1}^P * \gamma_{S_2}^P \right)^{1/2}$$

[0062] 상기 수식에서, γ 는 표면자유에너지를 나타내며, 아래 첨자 S_1 은 PET를 S_2 는 전도성 페이스트를 나타낸다. γ^D 와 γ^P 는 각각 표면자유에너지의 분산기여도와 극성기여도를 의미하며 DW 및 DI와의 접촉각으로부터 Owens-Wendt 수식에 의해 계산할 수 있다.

[0063] 도 7의 a는 계산된 접촉일의 변화를 플라즈마 처리시간에 따라 도시한 그래프와 전도성 페이스트의 코팅력을 보여주는 FESEM 이미지이다. 도 7에서 플라즈마 처리에 의해 접촉일이 크게 증가하는 것을 볼 수 있는데, 30초의 짧은 기간동안 처리한 경우에도 93.74mN/m에서 107.95mN/m로 15% 이상 증가하였으며 이후 플라즈마 처리시간

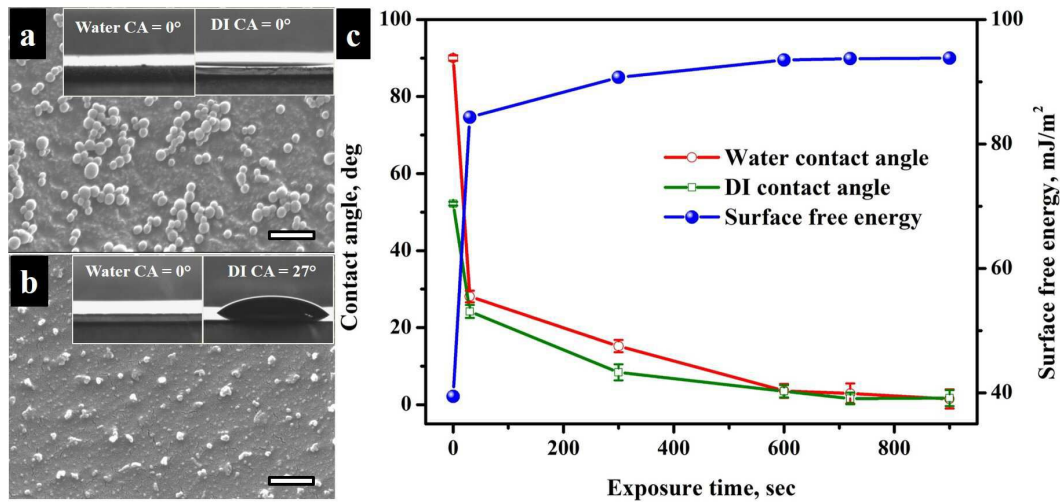
이 길어짐에 따라 접촉일 역시 증가하는 경향을 나타내었으나 600초 이상 처리한 경우에는 더 이상의 큰 차이가 없었다.

[0064] 투명 전극의 기관으로서의 응용가능성을 실험적으로 확인하기 위하여, 제조예의 PET 필름에 PEDOT:PSS 전도성 페이스트(Baytron HC grade, solid content 1.4 wt. % in water)를 코팅하고 면저항 및 투명도를 측정하였다. 보다 상세하게는 플라즈마 처리시간을 달리한 제조예의 PET 필름 각각에 5 중량%의 에틸렌글리콜(EG)과 5wt%의 DMSO, PEDOT:PSS 전도성 페이스트의 혼합물을 PET 필름 상에 바코팅 방법(bar No.10) 또는 doctor blade machine(CKAF-1006D, C.K Trading Co.)을 이용하여 코팅하고 이를 120 'C에서 5분 동안 건조하여 투명전극을 제작하였다. UV-VIS 스펙트로메터(Perkin-Elmer Lambda 25 spectrometer)을 사용하여 JIS K 7105 방법으로 평균 투과율로 투명도를 측정하고 4 point probe method (SONICS vibra cell) 로 면저항을 측정하여 도 7의 b에 도시하였다.

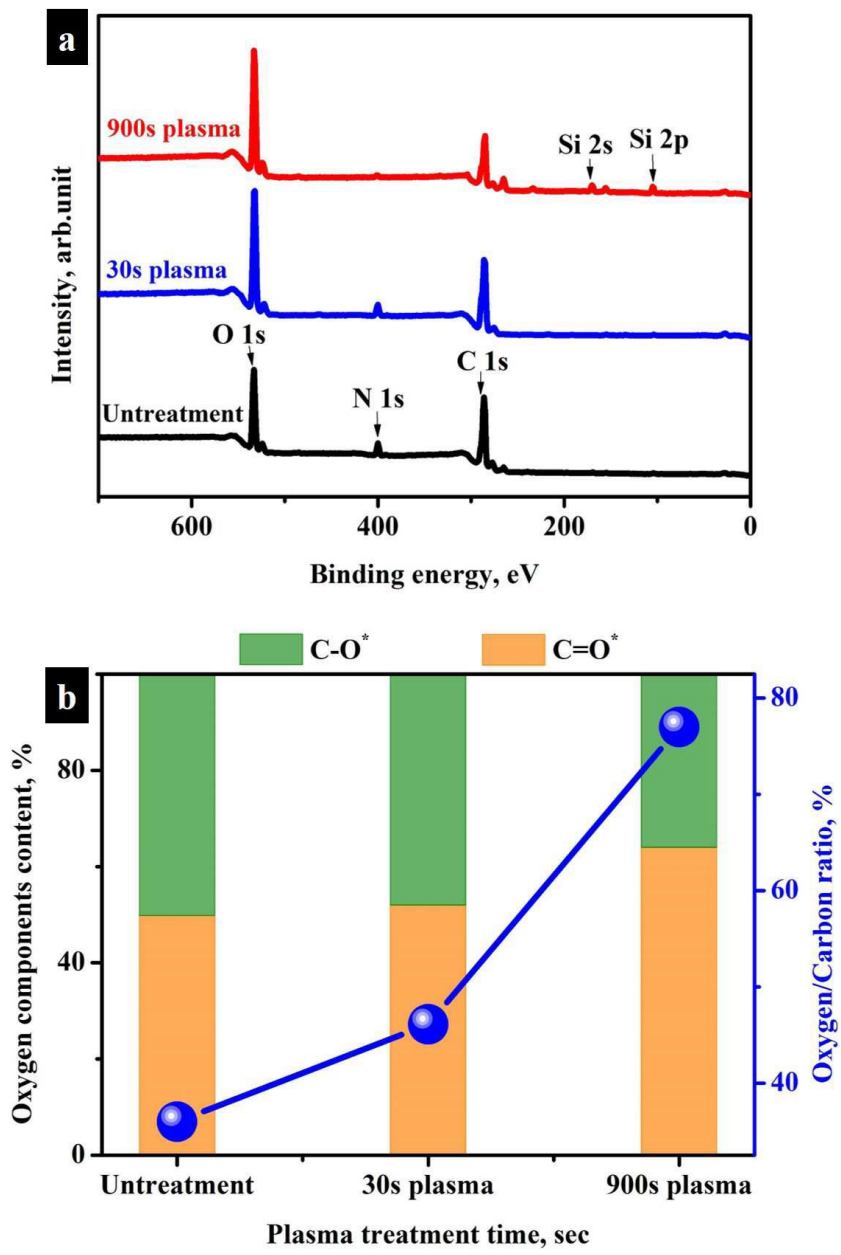
[0065] 도 7의 b에서 본 발명의 방법에 의해 표면개질된 PET 필름을 사용한 투명전극은 투명도가 크게 향상되어 전도성 페이스트가 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있으며, 면저항 역시 유의적으로 감소하여 적극 특성이 향상된 것을 알 수 있다.

도면

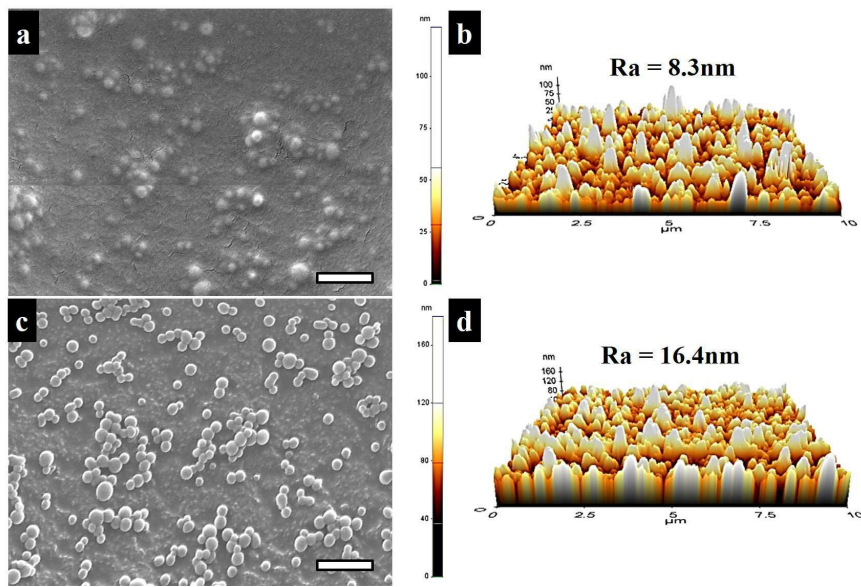
도면1



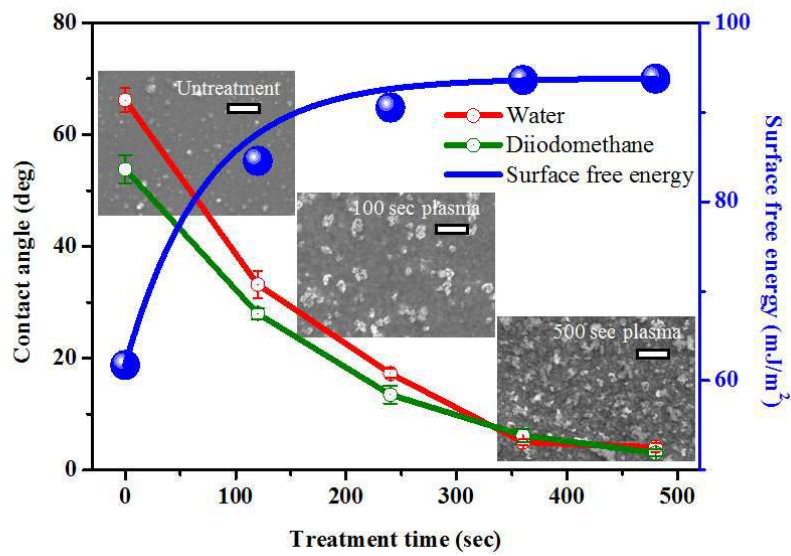
도면2



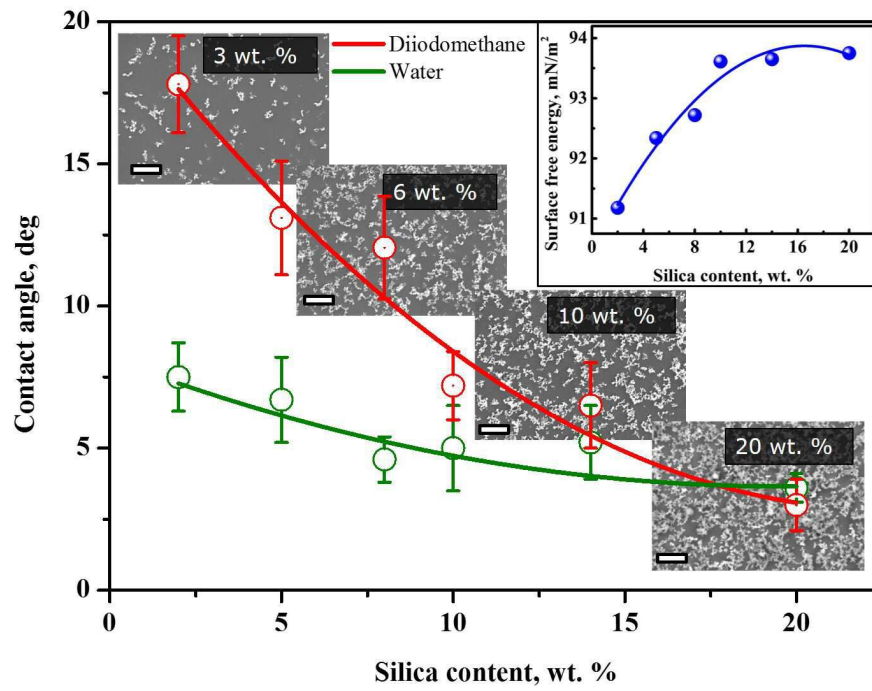
도면3



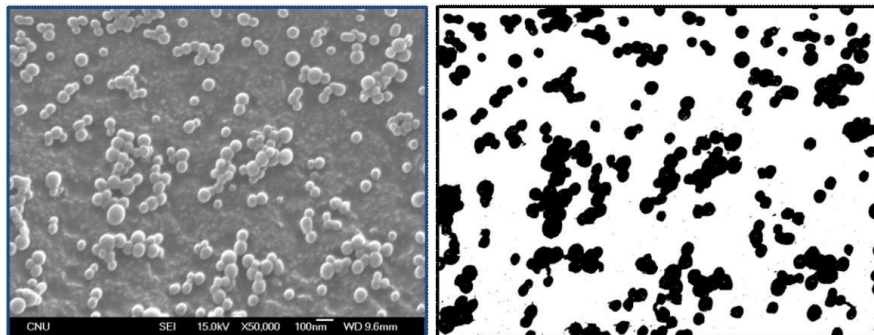
도면4



도면5



도면6



도면7

