



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0113392
(43) 공개일자 2016년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/08 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/08 (2013.01)
B32B 15/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0038168
(22) 출원일자 2015년03월19일
심사청구일자 2015년03월19일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
경기대학교 산학협력단
경기도 수원시 영통구 광고산로 154-42 (이의동, 경기대학교)
(72) 발명자
차상호
서울특별시 송파구 백제고분로19길 15-12 303호 (잠실동)
이경진
대전광역시 유성구 대학로 99 W3-453
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유철현

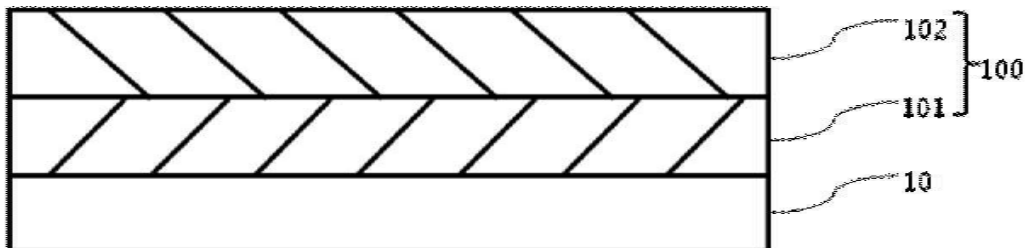
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 다층 고분자 박막 및 이의 제조 방법

(57) 요약

유연성, 투과성, 전기 전도성, 안정성을 갖는 다층 고분자 박막 및 이의 제조 방법이 개시된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 고분자 박막은, 전이금속과 배위결합하는 리간드를 포함하는 제1 단량체를 포함하는 공중합체(copolymer)인 제1 고분자를 포함하는 제1 박막층과, 상기 제1 박막층과 접하고 투명한 제2 박막층을 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

변금섭

인천광역시 부평구 영성동로18번길 20 201동 160
3호 (삼산동, 서해그랑블아파트)

길만재

대전광역시 유성구 대학로 99 W3-451

김효진

대전광역시 유성구 대학로 99 W3-451

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013M2B2A4041436

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 원자력연구개발사업

연구과제명 전자빔을 이용한 플렉서블 디스플레이용 터치패널막의 제조

기 여 율 1/1

주관기관 한국연구재단

연구기간 2013.06.01 ~ 2015.05.30

명세서

청구범위

청구항 1

전이금속과 배위결합하는 리간드를 포함하는 제1 단량체를 포함하는 공중합체(copolymer)인 제1 고분자를 포함하는 제1 박막층; 및

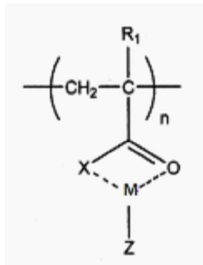
상기 제1 박막층과 접하고 투명한 제2 박막층을 포함하는 다층 고분자 박막.

청구항 2

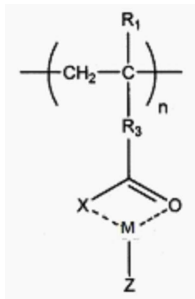
제1 항에 있어서,

상기 제1 단량체는 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 다층 고분자 박막.

[화학식 1]



[화학식 2]



여기서, R₁은 수소 원자 또는 C₁-C₁₀ 알킬기를 나타내고, X는 수산기에서 수소를 제거한 잔기, 아미노기에서 수소 하나를 제거한 잔기 또는 티올기의 수소를 제거한 잔기를 나타내고, R₃은 C₁-C₁₀ 지방족 탄화수소 사슬 또는 C₃-C₃₀ 방향족 탄화수소 사슬을 나타내고, M은 전이금속 또는 전이금속 이온으로, Cu, Fe, Ag 중 어느 하나를 나타내고, Z는 시아노기, 티오시아네이트기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬시아노기, 아릴시아노기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 아릴아미노기 또는 디아릴아미노기이거나, 구리에 배위하는 적어도 하나의 이중 결합 또는 삼중 결합을 구비하는 지방족 또는 방향족 탄화수소 화합물을 나타낸다.

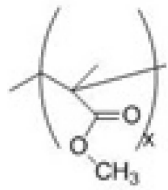
청구항 3

제2 항에 있어서,

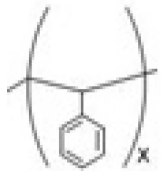
상기 제1 고분자는 상기 제1 단량체와 결합하는 제2 단량체를 더 포함하되,

상기 제2 단량체는 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 어느 하나인 다층 고분자 박막.

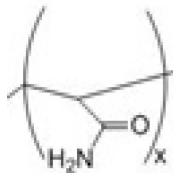
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



청구항 4

제3 항에 있어서,

상기 전이금속은 상기 제1 박막층 내에서, 이온(ion) 상태로 존재하는 다층 고분자 박막.

청구항 5

제3 항에 있어서,

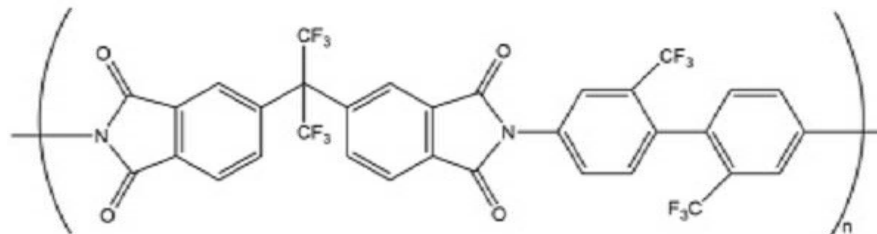
상기 전이금속은 상기 제1 박막층 내에서 환원되는 다층 고분자 박막.

청구항 6

제3 항에 있어서,

상기 제2 박막층은 하기 화학식 6으로 표시되는 제2 고분자를 포함하는 다층 고분자 박막.

[화학식 6]



여기서, n 은 1 내지 10,000의 정수이다.

청구항 7

전이금속과 배위결합하는 리간드를 포함하는 제1 단량체를 포함하는 공중합체(copolymer)인 제1 고분자를 포함

하는 제1 박막층을 형성하는 단계; 및

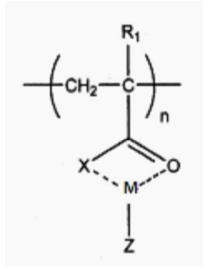
상기 제1 박막층과 접하고 투명한 제2 박막층을 형성하는 단계를 포함하는 다층 고분자 박막의 제조 방법.

청구항 8

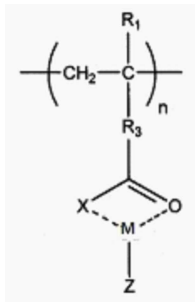
제7 항에 있어서,

상기 제1 단량체는 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 다층 고분자 박막의 제조 방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



여기서, R₁은 수소 원자 또는 C₁-C₁₀ 알킬기를 나타내고, X는 수산기에서 수소를 제거한 잔기, 아미노기에서 수소 하나를 제거한 잔기 또는 티올기의 수소를 제거한 잔기를 나타내고, R₃은 C₁-C₁₀ 지방족 탄화수소 사슬 또는 C₃-C₃₀ 방향족 탄화수소 사슬을 나타내고, M은 전이금속 또는 전이금속 이온으로, Cu, Fe, Ag중 어느 하나를 나타내고, Z는 시아노기, 티오시아네이트기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬시아노기, 아릴시아노기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 아릴아미노기 또는 디아릴아미노기이거나, 구리에 배위하는 적어도 하나의 이중 결합 또는 삼중 결합을 구비하는 지방족 또는 방향족 탄화수소 화합물을 나타낸다.

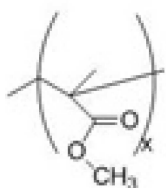
청구항 9

제8 항에 있어서,

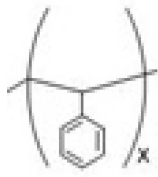
상기 제1 고분자는 상기 제1 단량체와 결합하는 제2 단량체를 더 포함하되,

상기 제2 단량체는 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 어느 하나인 다층 고분자 박막의 제조 방법.

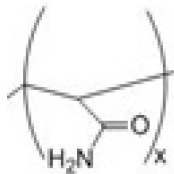
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



청구항 10

제9 항에 있어서,

상기 제2 박막층을 형성하는 단계는, 디아민계 모노머 및 디안하이드라이드계 모노머를 포함하는 제2 고분자를 상기 제1 박막층과 접하도록 적층하는 단계를 포함하는 다층 고분자 박막의 제조 방법.

청구항 11

제10 항에 있어서,

상기 디아민계 모노머는, 1,4-디아미노 사이클로헥산(TCHD), 비스 트리플루오로메틸벤지딘(TFDB), 비스 아미노 하이드록시 페닐 헥사플루오로프로판(DBOH), 비스 아미노페녹시 벤젠(133APB, 134APB, 144APB), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판(33-6F, 44-6F), 비스 아미노페닐술포(4DDS, 3DDS), 비스 아미노 페녹시 페닐헥사플루오로프로판(4BDAF), 비스 아미노 페녹시페닐프로판(6HMDA) 및 비스 아미노페녹시 디페닐술포(DBSDA)로 구성된 군에서 선택된 적어도 어느 하나인 다층 고분자 박막의 제조 방법.

청구항 12

제10 항에 있어서,

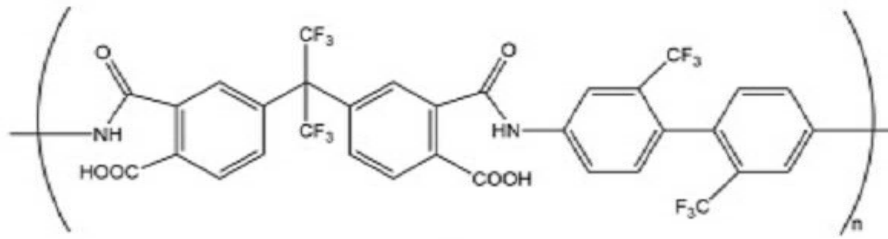
상기 디안하이드라이드계 모노머는, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA), 사이클로부탄테트라카르복실릭 디안하이드라이드(CBDA), 비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BPDA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭디안하이드라이드(TDA), 피로멜리틱산 디안하이드라이드(1,2,4,5-벤젠 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(PMDA), 벤조페논 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTDA), 비스카르복시페닐 디메틸 실란 디안하이드라이드(SiDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드(ODPA), 비스 디카르복시페녹시 디페닐 설파이드 디안하이드라이드(BSDA), 술폰일 디프탈릭안하이드라이드(SO2DPA) 및 이소프로필리테이페녹시 비스 프탈릭안하이드라이드(6HDBA)로 구성된 군에서 선택된 적어도 어느 하나인 다층 고분자 박막의 제조 방법.

청구항 13

제10 항에 있어서,

상기 제2 고분자는 하기 화학식 7로 표시되는 고분자인 다층 고분자 박막의 제조 방법.

[화학식 7]



여기서, n 은 1 내지 10,000의 정수이다.

청구항 14

제10 항에 있어서,

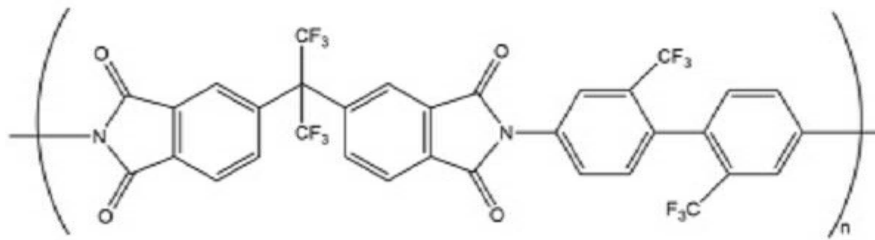
상기 제2 고분자를 이미드화시키는 단계를 더 포함하는 다층 고분자 박막의 제조 방법.

청구항 15

제13 항에 있어서,

상기 화학식 7의 물질을 이미드화시켜 하기 화학식 6으로 표시되는 고분자를 형성하는 단계를 더 포함하는 다층 고분자 박막의 제조 방법.

[화학식 6]



여기서, n 은 1 내지 10,000의 정수이다.

청구항 16

제10 항에 있어서,

상기 제1 고분자에 포함된 상기 전이금속을 환원시키는 단계를 더 포함하는 다층 고분자 박막의 제조 방법.

청구항 17

제14 항 또는 제15 항에 있어서,

상기 제1 고분자에 포함된 상기 전이금속을 환원시키는 단계를 더 포함하는 다층 고분자 박막의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다층 고분자 박막 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 유연성, 투과성, 전기 전도성, 안정성을 갖는 다층 고분자 박막 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 Flexible Electronics에 대한 관심이 높아지면서, 다양한 유연성 소자의 개발이 요구되고 있다. 유연성 소자들은 전기 전도성, 투과성, 안정성 등의 다양한 물성을 동시에 만족해야한다. 앞서 언급한 물성들을 만족하기

위해서는 고분자 필름 내에 일정 함량 이상의 무기물 충전제가 높은 분산도를 가지며 포함되어야 한다.

[0003] 그러나, 무기물 충전제(특히 전이 금속 등)를 고분자내에서 분산시키려면 압출, 성형 등의 제조 과정에서 고분자의 물성을 해치지 않는 범위에서 소량만 사용되어야 하므로, 무기물 충전제의 투입량이 매우 미미하게 되어, 무기물 충전제에 의한 특성이 잘 발휘되지 않을 수 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위한 것으로, 고분자 내에 무기물 충전제(특히 전이 금속 등)를 분산시키되, 고분자의 물성을 해치지 않으면서도, 무기물 충전제의 기능이 충분히 발휘될 수 있는 방안이 필요하였다.

[0005] 본 발명은 이러한 필요점을 해결하려 제안된 것으로, 본 발명이 해결하려는 과제는, 전이금속을 포함하는 고분자를 사용함으로써, 고분자의 물성을 해치지 않으면서도, 무기물 충전제(특히 전이 금속 등)의 기능이 충분히 발휘되는 다층 고분자 박막을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명이 해결하려는 다른 과제는, 상기 다층 고분자 박막의 제조 방법을 제공하는 것이다.

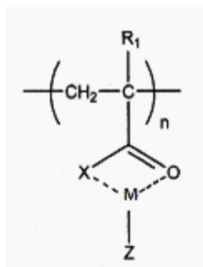
[0007] 본 발명의 해결하려는 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 해결하려는 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 고분자 박막은, 전이금속과 배위결합하는 리간드를 포함하는 제1 단량체를 포함하는 공중합체(copolymer)인 제1 고분자를 포함하는 제1 박막층과, 상기 제1 박막층과 접하고 투명한 제2 박막층을 포함할 수 있다.

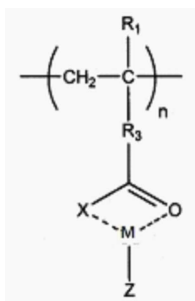
[0009] 상기 제1 단량체는 하기 화학식 1 또는 2로 표시될 수 있다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] [화학식 2]



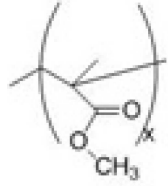
[0013]

[0014] 여기서, R₁은 수소 원자 또는 C₁-C₁₀ 알킬기를 나타내고, X는 수산기에서 수소를 제거한 잔기, 아미노기에서 수소 하나를 제거한 잔기 또는 티올기의 수소를 제거한 잔기를 나타내고, R₃은 C₁-C₁₀ 지방족 탄화수소 사슬 또는 C₃-C₃₀ 방향족 탄화수소 사슬을 나타내고, M은 전이금속 또는 전이금속 이온으로, Cu, Fe, Ag중 어느 하나를 나타내고, Z는 시아노기, 티오시아네이토기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬시아노기, 아릴시아노기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 아릴아미노기 또는 디아릴아미노기이거나, 구리에 배위하는 적어도

하나의 이중 결합 또는 삼중 결합을 구비하는 지방족 또는 방향족 탄화수소 화합물을 나타낸다.

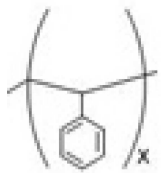
[0015] 상기 제1 고분자는 상기 제1 단량체와 결합하는 제2 단량체를 더 포함하되, 상기 제2 단량체는 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 어느 하나일 수 있다.

[0016] [화학식 3]



[0017]

[0018] [화학식 4]



[0019]

[0020] [화학식 5]



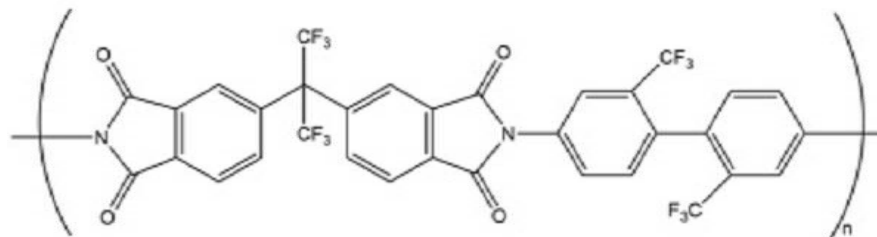
[0021]

[0022] 상기 전이금속은 상기 제1 박막층 내에서, 이온(ion) 상태로 존재할 수 있다.

[0023] 상기 전이금속은 상기 제1 박막층 내에서 환원될 수 있다.

[0024] 상기 제2 박막층은 하기 화학식 6으로 표시되는 제2 고분자를 포함할 수 있다.

[0025] [화학식 6]



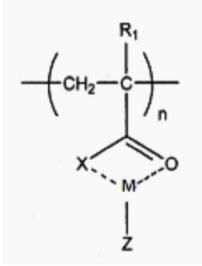
[0026]

[0027] 여기서, n은 1 내지 10,000의 정수이다.

[0028] 상기 해결하려는 다른 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 고분자 박막의 제조 방법은, 전이금속과 배위결합하는 리간드를 포함하는 제1 단량체를 포함하는 공중합체(copolymer)인 제1 고분자를 포함하는 제1 박막층을 형성하는 단계와, 상기 제1 박막층과 접하고 투명한 제2 박막층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

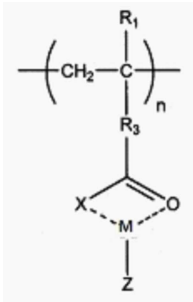
[0029] 상기 제1 단량체는 하기 화학식 1 또는 2로 표시될 수 있다.

[0030] [화학식 1]



[0031]

[0032] [화학식 2]

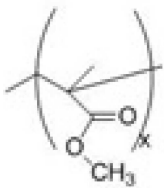


[0033]

[0034] 여기서, R₁은 수소 원자 또는 C₁-C₁₀ 알킬기를 나타내고, X는 수산기에서 수소를 제거한 잔기, 아미노기에서 수소 하나를 제거한 잔기 또는 티올기의 수소를 제거한 잔기를 나타내고, R₃은 C₁-C₁₀ 지방족 탄화수소 사슬 또는 C₃-C₃₀ 방향족 탄화수소 사슬을 나타내고, M은 M은 전이금속 또는 전이금속 이온으로, Cu, Fe, Ag중 어느 하나를 나타내고, Z는 시아노기, 티오시아네이토기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬시아노기, 아릴시아노기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 아릴아미노기 또는 디아릴아미노기이거나, 구리에 배위하는 적어도 하나의 이중 결합 또는 삼중 결합을 구비하는 지방족 또는 방향족 탄화수소 화합물을 나타낸다.

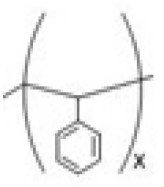
[0035] 상기 제1 고분자는 상기 제1 단량체와 결합하는 제2 단량체를 더 포함하되, 상기 제2 단량체는 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 어느 하나일 수 있다.

[0036] [화학식 3]



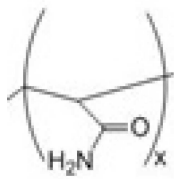
[0037]

[0038] [화학식 4]



[0039]

[0040] [화학식 5]



[0041]

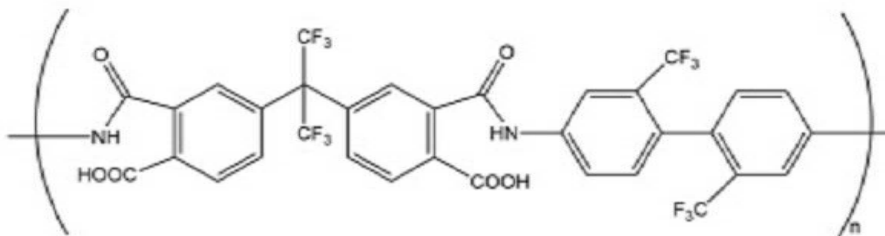
[0042] 상기 제2 박막층을 형성하는 단계는, 디아민계 모노머 및 디안하이드라이드계 모노머를 포함하는 제2 고분자를 상기 제1 박막층과 접하도록 적층하는 단계를 포함할 수 있다.

[0043] 상기 디아민계 모노머는, 1,4-디아미노 사이클로헥산(TCHD), 비스 트리플루오로메틸벤지딘(TFDB), 비스 아미노 하이드록시 페닐 헥사플루오로프로판(DBOH), 비스 아미노페녹시 벤젠(133APB, 134APB, 144APB), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판(33-6F, 44-6F), 비스 아미노페닐술폰(4DDS, 3DDS), 비스 아미노 페녹시 페닐헥사플루오로프로판(4BDAF), 비스 아미노 페녹시페닐프로판(6HMDA) 및 비스 아미노페녹시 디페닐술폰(DBSDA)로 구성된 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0044] 상기 디안하이드라이드계 모노머는, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA), 사이클로부탄테트라카르복실릭 디안하이드라이드(CBDA), 비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BPDA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭디안하이드라이드(TDA), 피로멜리틱산 디안하이드라이드(1,2,4,5-벤젠 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(PMDA), 벤조페논 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTDA), 비스카르복시페닐 디메틸 실란 디안하이드라이드(SiDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드(ODPA), 비스 디카르복시페녹시 디페닐 설페이트 디안하이드라이드(BSDSA), 술폰일 디프탈릭안하이드라이드(SO2DPA) 및 이소프로필렌다이페녹시 비스 프탈릭안하이드라이드(6HDBA)로 구성된 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0045] 상기 제2 고분자는 하기 화학식 7로 표시될 수 있다.

[0046] [화학식 7]



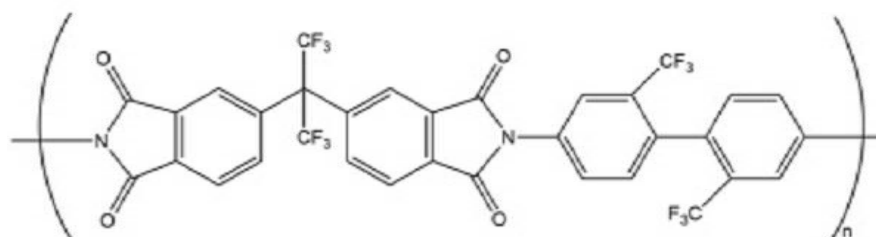
[0047]

[0048] 여기서, n은 1 내지 10,000의 정수이다.

[0049] 상기 제2 고분자를 이미드화시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0050] 상기 화학식 7의 물질을 이미드화시켜 하기 화학식 6으로 표시되는 고분자를 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0051] [화학식 6]



[0052]

[0053] 여기서, n은 1 내지 10,000의 정수이다.

[0054] 상기 제1 고분자에 포함된 상기 전이금속을 환원시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0055] 상기 제1 고분자에 포함된 상기 전이금속을 환원시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0056] 본 발명에 의한 경우, 고분자의 물성을 해치지 않으면서도, 무기물 충전제(특히 전이 금속 등)의 기능이 충분히 발휘되고, 유연성, 투과성, 전기 전도성, 안정성을 갖는 다층 고분자 박막 및 이의 제조 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0057] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 고분자 박막의 단면도이다.

도 2는 다층 고분자 박막의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 3은 이미드화 공정 전후, 제1 및 제2 박막층의 적외선 스펙트럼을 분석한 것이다.

도 4는 제조된 다층 고분자 박막의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM) 사진이다.

도 5는 제조된 다층 고분자 박막의 X-선 사진이다.

도 6은 제조된 다층 고분자 박막의 투과도를 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0059] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0060] 이하, 본 발명의 실시예들에 따른 다층 고분자 박막 및 이의 제조 방법을 설명한다.

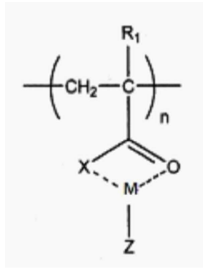
[0061] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 고분자 박막(100)은, 전이금속과 배위결합하는 리간드를 포함하는 제1 단량체를 포함하는 공중합체(copolymer)인 제1 고분자를 포함하는 제1 박막층(101)과, 상기 제1 박막층과 접하고 투명한 제2 박막층(102)을 포함할 수 있다. 여기서, 제1 박막층(101)이 기판(10)상에 위치하고, 제2 박막층(102)이 제1 박막층(101)에 위치하는 것으로 도시되었으나, 제2 박막층(102)이 기판(10)상에 위치하고, 제1 박막층(101)이 제2 박막층(102)상에 위치해도 된다. 또한, 제1 박막층(101)과 제2 박막층(102)이 교대로 복수개가 형성될 수 있다. 다만, 설명의 편의상 도 1과 같이 제1 박막층(101) 및 제2 박막층(102)이 위치하는 것으로 가정한다.

[0062] 먼저, 제1 박막층(101)을 설명하면 다음과 같다.

[0063] 제1 박막층(101)은 전이금속과 배위결합하는 리간드를 포함하는 제1 단량체를 포함하는 공중합체(copolymer)인 제1 고분자를 포함할 수 있다.

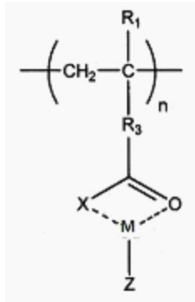
[0064] 제1 단량체는 하기 화학식 1 또는 2로 표시될 수 있다.

[0065] [화학식 1]



[0066]

[0067] [화학식 2]



[0068]

[0069] 화학식 1, 2에서, R₁은 수소 원자 또는 C₁-C₁₀ 알킬기를 나타낸다.

[0070] X는 수산기에서 수소를 제거한 잔기, 아미노기에서 수소 하나를 제거한 잔기 또는 티올기의 수소를 제거한 잔기를 나타낼 수 있다. X가 수산기에서 수소를 제거한 잔기인 경우는 전이금속(M)에 결합하는 작용기가 카르보닐옥시기(-COO-)가 된다. X가 아미노기에서 수소 하나를 제거한 잔기인 경우에는 구리에 결합하는 작용기가 카르보닐아미노기(-CONH-)가 된다. 또한, X가 티올기의 수소를 제거한 잔기인 경우는 구리에 결합하는 작용기가 카르보닐티오기(-COS-)가 된다.

[0071] R₃은 C₁-C₁₀ 지방족 탄화수소 사슬 또는 C₃-C₃₀ 방향족 탄화수소 사슬을 나타낼 수 있다.

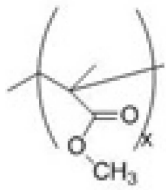
[0072] M은 전이금속 또는 전이금속 이온으로, Cu, Fe, Ag중 어느 하나이다. M이 Cu인 경우, 제1 박막층(101)은 전체적으로 항균 또는 전기 전도성 기능을 가질 수 있다. M이 Ag인 경우, 제1 박막층(101)은 전체적으로 전기 전도성이 우수한 기능을 가질 수 있다. M이 Fe인 경우, 제1 박막층(101)은 전체적으로 전기적 전도 또는 자성체의 특성을 가질 수 있다.

[0073] Z는 M에 배위하여 착화합물을 형성하는 리간드라면 어느 것이든지 가능하다. 상기 리간드 결합 작용기의 예로는 시아노기, 티오시아네이토기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬시아노기, 아릴시아노기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 아릴아미노기 또는 디아릴아미노기 등을 들 수 있다. Z의 보다 구체적인 예로는, 시아노기, 티오시아네이토기, 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 이소프로필옥시기, 부틸옥시기, t-부틸옥시기, 페닐옥시기, 메틸시아노기, 에틸시아노기, 프로필시아노기, 부틸시아노기, 페닐시아노기, 메틸티오기, 에틸티오기, 페닐티오기, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 디메틸아미노기, 이소프로필아미노기, t-부틸아미노기, 페닐아미노기, 디페닐아미노기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0074] 또한, Z는 구리에 배위하는 적어도 하나의 이중 결합 또는 삼중 결합을 구비하는 C₂-C₃₀의 지방족 또는 방향족 탄화수소 화합물 동일 수 있다. 그 예로는 싸클로헥센, 싸클로옥타디엔, 싸클로펜타디엔, 부타디엔, 펜타디엔, 헥사디엔, 옥타디엔 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

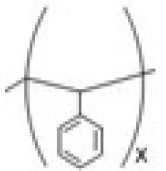
[0075] 한편, 제2 단량체는 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 어느 하나일 수 있다.

[0076] [화학식 3]



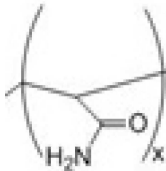
[0077]

[0078] [화학식 4]



[0079]

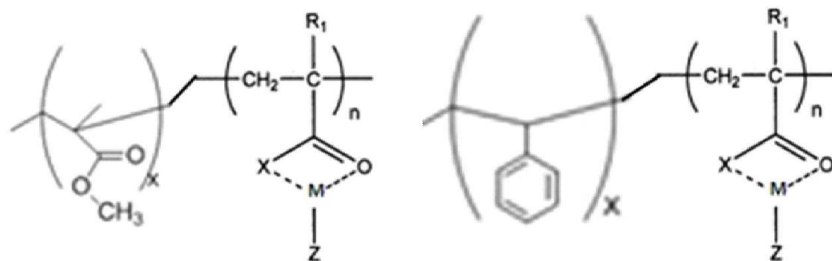
[0080] [화학식 5]



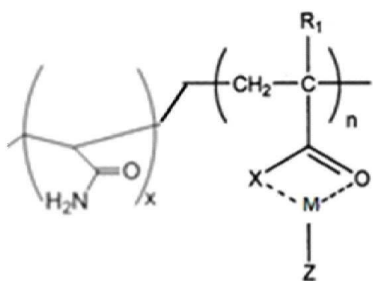
[0081]

[0082] 한편, 제1 고분자는 제1 단량체와 제2 단량체가 결합되고 반복되는 구조를 갖는 공중합체(copolymer)일 수 있다.

[0083] 보다 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 제1 구분자는 다음의 구조식을 가질 수 있다.

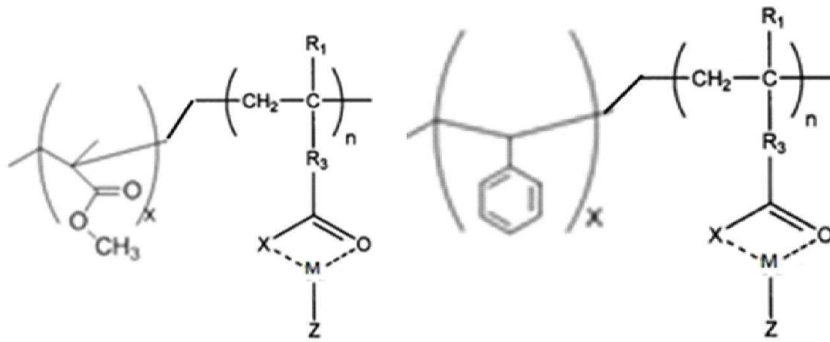


[0084]



[0085]

[0086] 상기 화학식 1과 화학식 3 내지 5가 결합된 제1 고분자이고, n은 1 내지 10,000의 정수이고, X는 1 내지 10,000의 정수이다.



[0089] 상기 화학식 2와 화학식 3 내지 5가 결합된 제1 고분자이고, n 은 1 내지 10,000의 정수이고, X 는 1 내지 10,000의 정수이다.

[0090] 한편, 전이금속(M)은 제1 박막층(101) 내에서, 이온(ion) 상태로 존재할 수 있다. 즉, 전이금속이 제1 고분자내에서 환원되지 않고 존재할 수 있는데, 이에 의해 전이금속은 항균, 살균 특성을 가질 수 있다. 또한, 전이금속 이온은 촉매로 기능할 수 있다.

[0091] 전이금속(M)은 제1 박막층(101) 내에서, 환원될 수 있다. 환원은 열, 광 또는 화학적 환원법에 의하여 수행될 수 있다.

[0092] 전이금속의 환원은 제1 고분자를 열처리하여 수행될 수 있다. 열에너지의 공급으로 제1 고분자의 측쇄에 결합된 전이금속이 환원될 수 있다. 열처리 온도는 전이금속의 환원에 필요한 에너지를 공급할 수 있는 정도 이상의 온도이면 충분하다. 예를 들어, 전이금속의 환원을 위한 열처리 공정은 약 150 내지 220℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 다만, 열처리 공정의 온도가 250℃와 같이 고온인 경우에는 주쇄를 이루는 제1 고분자가 분해될 수 있어 바람직하지 않다.

[0093] 또한, 전이금속의 환원은 화학적인 환원제로 고분자막을 습식 처리하여 수행될 수 있다. 환원제로는 수소를 비롯하여 요오드화수소, 황화수소, 수소화알루미늄과 같은 비교적 불안정한 수소화합물, 일산화탄소, 이산화황과 같은 저급(低級)산화물, 아황산염, 황화나트륨과 같은 저급산소산의 염, 마그네슘, 아연과 같은 전기적 양성(陽性)이 큰 양이온이 되기 쉬운 금속, 나트륨 보로하이드라이드(NaBH_4), 리튬 알루미늄 하이드라이드(LiAlH_4)과 같이 산화정도가 낮은 유기화합물 등이 사용될 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0094] 또한, 전이금속의 환원은 광을 조사하여 수행될 수 있다. 광원으로는 전이금속을 환원시킬 수 있는 정도의 에너지를 가진 광이라면 어느 것이든지 사용이 가능하다. 예를 들어, 광원으로 자외선, 감마선, 전자빔 등이 사용될 수 있다.

[0095] 환원된 전이금속은 제1 박막층(101) 내에서, 전도성등 전기 및 전자적 특성을 나타낼 수 있다.

[0096] 다음으로, 제2 박막층(102)은 제1 박막층(101)과 접하고 투명한 특성을 나타낼 수 있다.

[0097] 제2 박막층(102)은 디아민계 모노머 및 디안하이드라이드계 모노머를 포함하는 제2 고분자를 포함할 수 있다.

[0098] 여기서, 디아민계 모노머로 1,4-디아미노 사이클로헥산(TCHD) 및 비스 트리플루오로메틸벤지딘(TFDB) 이외에 다른 디아민계 모노머를 더 포함하여 사용할 수 있으며, 그 예로는 비스 아미노하이드록시 페닐 헥사플로오로프로

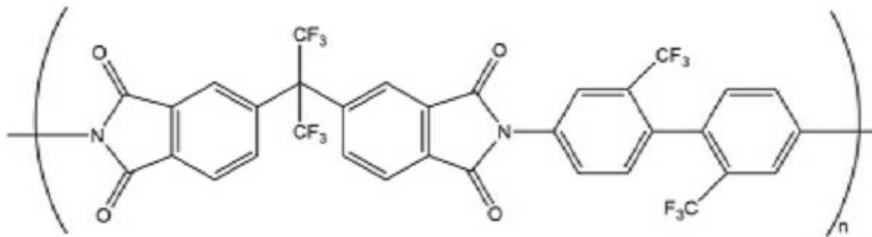
판(DBOH), 비스 아미노페녹시 벤젠(133APB, 134APB, 144APB), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판(33-6F, 44-6F), 비스 아미노페닐술포(4DDS, 3DDS), 비스 아미노 페녹시 페닐헥사플루오로프로판(4BDAF), 비스 아미노 페녹시페닐프로판(6HMDA) 및 비스 아미노페녹시 디페닐술포(DBSDA)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0099] 디안하이드라이드계 모노머는 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA), 사이클로부탄테트라카르복실릭 디안하이드라이드(CBDA), 비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BPDA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭디안하이드라이드(TDA), 피로멜리틱산 디안하이드라이드(1,2,4,5-벤젠 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(PMDA), 벤조페논 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTDA), 비스카르복시페닐 디메틸 실란 디안하이드라이드(SiDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드(ODPA), 비스 디카르복시페녹시 디페닐 설파이드 디안하이드라이드(BDSDA), 술포닐 디프탈릭안하이드라이드(SO2DPA) 및 이소프로필리덴이페녹시 비스 프탈릭안하이드라이드(6HDBA)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0100] 또한, 본 발명의 디안하이드라이드계 모노머는 열팽창계수 향상과 낮은 복굴절을 구현 측면에서, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA) 및 사이클로부탄테트라카르복실릭 디안하이드라이드(CBDA)인 것이 바람직하다. 상기 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA)의 플루오로계는 낮은 열팽창계수를 구현할 수 있으며, 사이클로부탄테트라카르복실릭 디안하이드라이드(CBDA)은 사이클로부탄 구조로 인해 폴리이미드 수지의 낮은 복굴절값을 구현시킬 수 있다.

[0101] 한편, 제2 고분자는 대표적으로 하기 화학식 6으로 나타내는 고분자일 수 있다.

[0102] [화학식 6]



[0103]

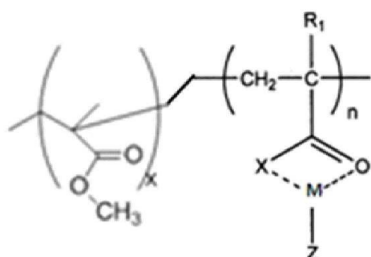
[0104] 여기서, n은 1 내지 10,000의 정수이다.

[0105] 다음으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 고분자 박막의 제조방법을 설명한다.

[0106] 도 2를 참조하면, 전이금속과 배위결합하는 리간드를 포함하는 제1 단량체를 포함하는 공중합체(copolymer)인 제1 고분자를 포함하는 제1 박막층을 형성한다(S10).

[0107] 제1 고분자는 상술한 바와 같이, 제1 단량체와 제2 단량체가 결합된 공중합체이다. 이는 상술한 제1 고분자중 어느 하나일 수 있다. 제1 박막층(101)을 형성하기 위하여, 제1 고분자를 용매에 용해시켜, 제1 박막층(101)을 형성하기 위한 용액을 형성할 수 있다.

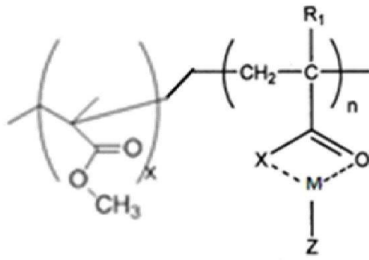
[0108] 예를 들어, 하기의 물질을 용매에 녹일 수 있다.



[0109]

[0110] 용매는 m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설포사이드(DMSO), 아세톤, 디에틸아세테이트 중에서 선택된 하나 이상의 극성용매를 사용한다. 이외에도 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름과 같은 저비점 용액 또는 γ-부티로락톤과 같은 저휘발성 용매를 사용할 수 있다. 이

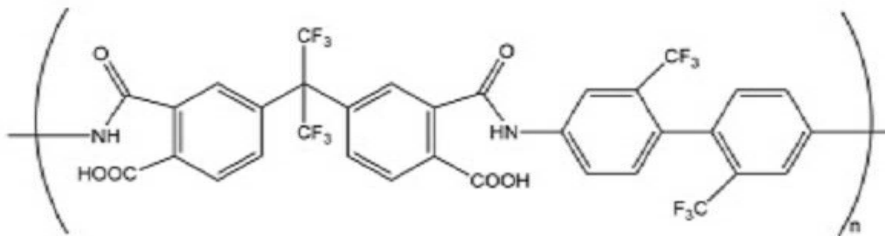
외에도 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름과 같은 저비점 용액 또는 γ -부티로락톤과 같은 저흡수성 용매를 사용할 수 있다. 바람직하게는 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc)을 7:3의 비율로 혼합한 용매를 사용할 수 있다.



예를 들어, 을 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc)을 7:3의 비율로 혼합한 용매에 용해시켜, 제1 박막층(101)을 형성하기 위한 용액을 형성한다.

계속해서, 제2 박막층(102)을 형성하기 위하여 디아민계 모노머 및 디안하이드라이드계 모노머를 포함하는 제2 고분자를 준비한다. 디아민계 모노머 및 디안하이드라이드계 모노머는 각각 상술한 것 중의 어느 하나일 수 있다. 예를 들어, 하기 화학식 7로 표시되는 고분자가 제2 박막층(102)을 형성하기 위한 물질로 사용될 수 있다.

[화학식 7]



여기서, n 은 1 내지 10,000의 정수이다.

제2 박막층(102)을 형성하기 위하여, 화학식 7의 고분자를 용매에 용해시켜, 제2 박막층(102)을 형성하기 위한 용액을 형성할 수 있다. 용매는 상술한 용매가 사용될 수 있으며, 제1 고분자를 용해시킨 용매와 동일한 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc)을 7:3의 비율로 혼합한 용매가 사용될 수 있다.

계속해서, 기관(10)을 제1 고분자가 용해된 용액에 침지시켜, 기관(10) 상에 제1 박막층(101)을 형성하기 위한 제1 막을 형성한다. 상기 제1 막을 용매로 세척한 후, 건조시켜 제1 고분자가 포함된 제1 박막층(101)을 형성한다.

계속해서, 제1 박막층(101)이 형성된 기관(10)을 제2 고분자가 용해된 용액에 침지시켜, 제1 박막층(101)과 접하도록 제1 박막층(101) 상에 제2 박막층(102)을 형성하기 위한 제2 막을 형성한다. 상기 제2 막을 용매로 세척한 후, 건조시켜 제2 고분자가 포함된 제2 박막층(102)을 형성한다.

계속해서, 제1 박막층(101)과 제2 박막층(102)을 포함하는 다층 고분자 박막(100)을 이미드화(imidization)하여 최종적으로 제2 박막층(102)을 형성한다. 이미드화는 열이미드화법, 화학이미드화법, 또는 열이미드화법과 화학이미드화법을 병용하여 적용할 수 있다. 이미드화를 진행하면, 제2 박막층(102)의 제2 고분자에 가교 결합(cross linking)이 발생하여 제2 박막층(102) 기계적 특성이 향상될 수 있다.

열이미드화법은 폴리아믹산 용액을 지지체상에 캐스팅하여 40 ~ 400℃의 온도범위에서 서서히 승온시키면서 1 ~ 8시간 가열하여 폴리이미드 필름을 얻는 방법이다.

화학이미드화법은 폴리아믹산 용액에 아세트산무수물 등의 산무수물로 대표되는 탈수제와 이소퀴놀린, β -피콜린, 피리딘 등의 3급 아민류 등으로 대표되는 이미드화 촉매를 투입하는 방법이다. 이러한, 화학이미드화법에 열이미드화법 또는 열이미드화법을 병용하는 경우, 폴리아믹산 용액의 가열 조건은 폴리아믹산 용액의 종류, 제조되는 폴리이미드 필름의 두께 등에 의하여 변동될 수 있다.

이와 같이, 제1 박막층(101)을 형성하고, 제1 박막층(101)과 접하도록 제2 박막층(102)을 형성하는 단계는 레이어-바이-레이어(layer-by-layer) 공정에 의해 수행될 수 있다. 이러한 단계를 통해 제1 박막층(101)과 제2 박막

층(102)을 포함하는 다층 고분자 박막(100)이 형성될 수 있다. 한편, 필요에 따라 다층 고분자 박막(100)을 복수개 형성할 수 있다. 복수개의 다층 고분자 박막은 레이어-바이-레이어(layer-by-layer) 공정에 의해 형성될 수 있다.

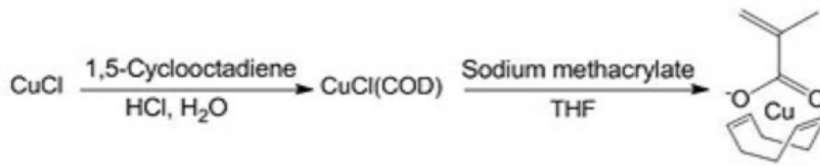
[0123] 한편, 이미드화 진행 전 또는 진행후, 제1 박막층(101)의 제1 고분자에 포함된 전이금속 이온에 대한 환원공정을 수행할 수 있다. 환원은 예를들어, 전자빔을 제1 박막층(101)에 조사하여 진행시킬 수 있다.

[0124] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0125] 제1 고분자 및 이를 포함하는 용액의 제조

[0126] <구리 함유 제1 단량체의 제조>

[0127] 구리 착화합물이 측쇄에 치환된 아크릴레이트 단량체(제1 단량체)를 하기 반응식에 따라 제조하였다.



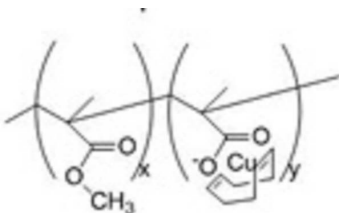
[0128]

[0129] 구체적으로, 4g의 염화구리를 2노르말 농도의 염산 용액 200mL에 녹인 다음, 1,5-사이클로옥타다이엔(COD) 10g을 첨가하고 10분간 교반하였다. 생성된 고체를 거르고 물과 노말헥산으로 씻어내었다. 감압 하에서 24시간 동안 건조하여 사이클로옥타다이엔과 구리의 1차 착화합물(CuCl(COD)) 약 5.7g을 수득하였다. 상기 1차 착화합물 10.4g을 300mL 테트라하이드로 푸란(THF)에 분산시키고 10.8g의 메타아크릴나트륨을 넣고 교반하였다. 용액을 필터로 거른 후 용매를 증발시키고 아세톤을 이용하여 재결정을 하여 구리 착화합물이 측쇄에 치환된 아크릴레이트 단량체 약 6.3g을 수득하였다.

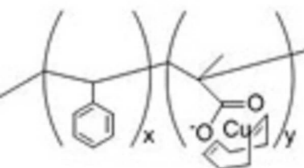
[0130] <제1 고분자 제조>

[0131] 계속해서, 상기 제조한 구리 함유 제1 단량체와 제2 단량체인 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate; MMA), 스티렌(styrene), 아크릴아미드(acrylamide; Aa) 각각을 라디칼(radical) 중합을 진행한다. 이때, 테트라하이드로 푸란(tetrahydrofuran; THF)이 용매로 사용되고, 아조비스(이소부티리니트릴)(azobis(isobutyronitrile); AIBN)이 개시제로 사용될 수 있다. 1.401mmol의 메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 아크릴아미드 각각에 1.401mmol의 제1 단량체가 용액에 첨가된다. 계속해서, 질소(N₂)로 퍼징하고, 60℃에서 0.05g의 AIBN을 개시제로 하여 17 시간동안 제1 단량체와 메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 아크릴아미드 각각을 라디칼 중합시켰다. 중합후, 반응물에 헥산을 투입하고, 침전물을 헥산과 메탄올로 2-3회 세척하였다.

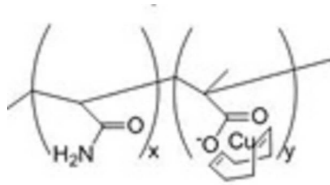
[0132] 그 결과물은 다음과 같다.



[0133] (제1 단량체와 MMA의 공중합체)



[0134] (제1 단량체와 스티렌의 공중합체)



[0135] (제1 단량체와 Aa의 공중합체)

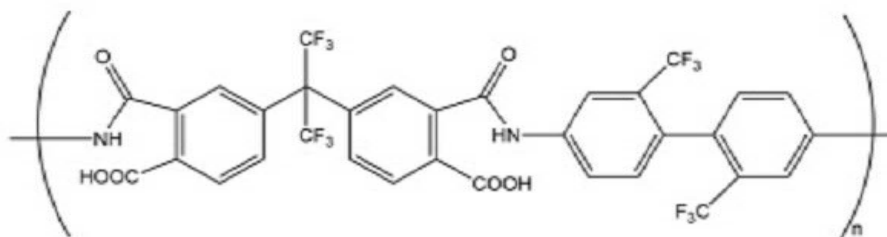
[0136] <제1 고분자 용액의 제조>

[0137] 제1 고분자를 용해시킬 용매로써, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc)을 7:3의 비율로 혼합한 용매가 사용된다. 상기 용매에 제1 고분자를 용해시켜 5wt%의 제1 고분자 용액을 제조하였다.

[0138] 제2 고분자 및 이를 포함하는 용액의 제조

[0139] 제2 고분자는 하기 화학식 7의 고분자가 사용될 수 있다.

[0140] [화학식 7]



[0141]

[0142] 상기 화학식 7을 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc)을 7:3의 비율로 혼합한 용매에 용해시켜, 제2 고분자를 포함하는 용액을 제조하였다.

[0143] 제1 박막층 및 제2 박막층의 제조

[0144] 도 1을 참조하면, 기판(10)을 제1 고분자 용액에 담귀 제1 박막층(101)을 형성하기 위한 제1 막을 100nm의 두께로 형성한 후, 상기 용매로 제1 막을 세척한 후, 제1 막을 건조하여 제1 박막층(101)을 형성하였다.

[0145] 계속해서, 제1 박막층(101)이 형성된 기판(10)을 제2 고분자 용액에 담귀 제2 박막층(102)을 형성하기 위한 제2 막을 100nm의 두께로 형성한 후, 상기 용매로 제2 막을 세척하고, 제2 막을 건조하였다.

[0146] 한편, 제2 막을 이미드화하는 공정을 수행한다. 제2막과 제1 박막층(101)이 형성된 기판(10)을 150℃의 열풍으로 1시간, 200℃에서 1시간, 300℃에서 30분 열풍으로 건조한 후, 서서히 냉각시켜, 제2 막을 제2 박막층(102)으로 형성하였다. 이에 의해, 제1 고분자 및 제2 고분자를 포함하는 다층 고분자 박막을 완성하였다. 필요에 따라, 이미드화 공정 전후에 제1 박막층에 포함된 구리를 전자빔등에 의해 환원시키는 공정을 추가로 수행할 수 있다.

[0147] 실험예

[0148] <이미드화 공정 전후 적외선 분석>

[0149] 도 3을 참조하면, 이미드화 공정 전후, 제1 및 제2 박막층의 적외선 스펙트럼을 분석한 것이다. 이미드화 공정 전보다 공정후에 가교 결합등에 의해 작용기가 증가했음을 알 수 있다. 이미드화 공정에 의해 고분자의 기계적 강도가 증가했음을 알 수 있다. 적외선 스펙트럼은 Bio-Rad Lab사의 FTS-157C가 사용되었다.

[0150] <다층 고분자 박막의 SEM분석>

[0151] 도 4는 제조된 다층 고분자 박막의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM) 사진이다. 주사전자현미경은 Philips CM-20이 사용되었다. 도 4를 참조하면 제1 및 제2 고분자로 형성된 제1 박막층 및 제2 박막층이 층상으로 구분되어 있음을 알 수 있다.

[0152] <다층 고분자 박막의 X-선 분석>

[0153] 도 5는 제조된 다층 고분자 박막의 X-선 사진이다. 이에 의해, 제1 박막층에 Cu가 포함되어있음을 알 수 있었다. X-선 분석기는 JSM-7000가 사용되었다.

[0154] <다층 고분자 박막의 투과도 분석>

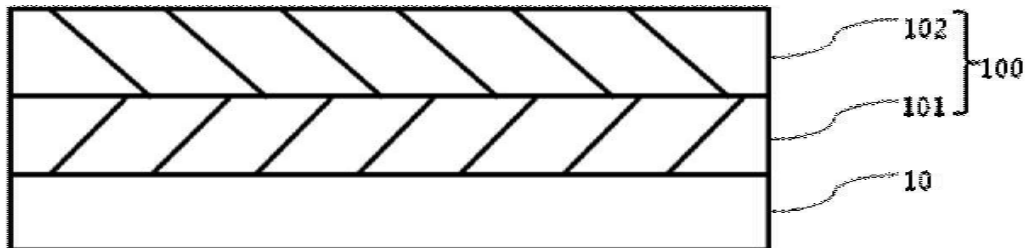
[0155] 도 6은 제조된 다층 고분자 박막의 투과도를 분석한 그래프이다. 여기서 Bi는 Bi-layer의 약자이다. 1Bi는 제1 및 제2 박막층을 한쌍 포함한 것을 의미하고, 5Bi는 제1 및 제2 박막층을 다섯쌍 포함한 것을 의미한다. 도 6을 참조하면, 다층 박막이 형성되더라도, UV의 파장부근에서 빛의 세기가 크게 나타나는 것으로 나타나, UV에 대한 투과도가 우수한 것을 알 수 있다.

[0156] 본 발명에 의한 경우, 유연성, 투과성, 전기 전도성, 안정성을 갖는 다층 고분자 박막이 제공될 수 있다. 또한, 기계적 물성이 우수한 폴리아미드계 고분자를 이용하여 기계적 특성 및 가공성이 우수한 박막을 제조할 수 있다. 특히, 금속이온 또는 금속원자를 고분자로 구성된 박막에 분산시킬 수 있어, 전자재료등의 소자에 응용이 가능할 수 있다.

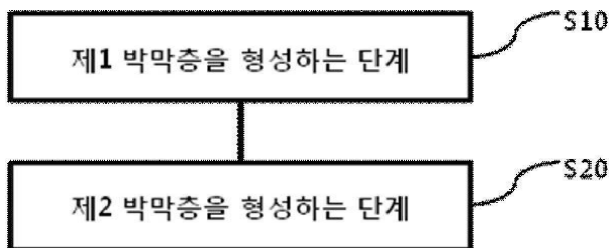
[0157] 이상 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

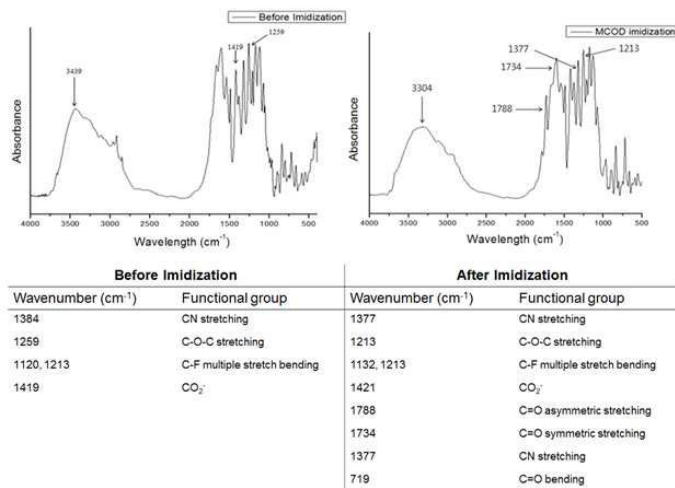
도면1



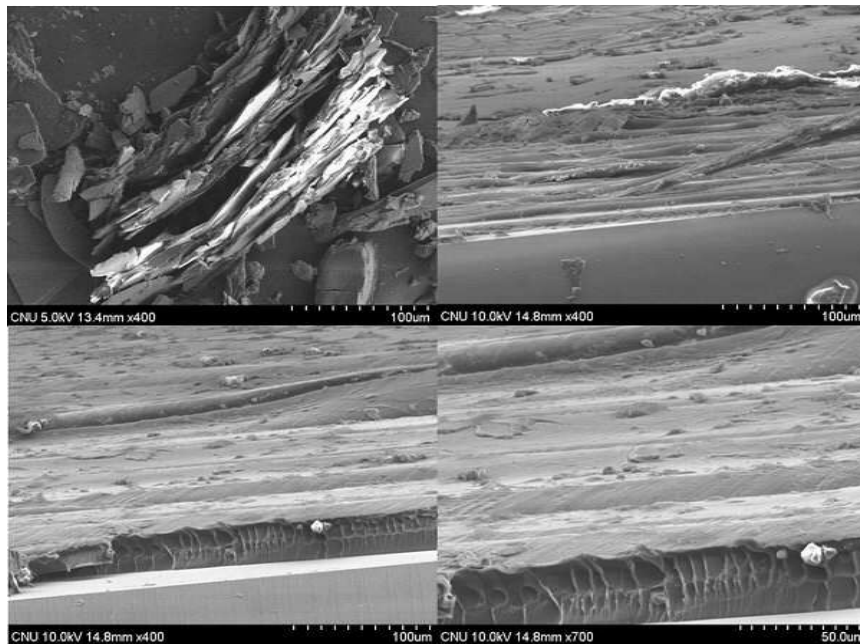
도면2



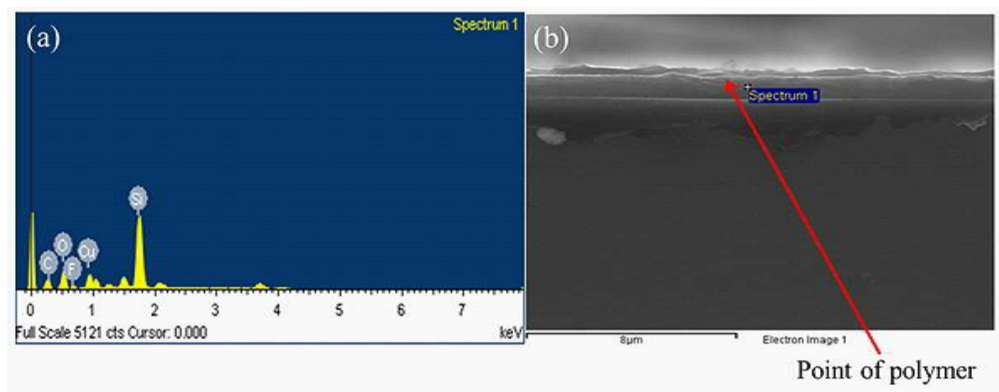
도면3



도면4



도면5



도면6

