



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0136838
(43) 공개일자 2017년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 59/02 (2006.01) B29C 43/02 (2006.01)
B82B 3/00 (2017.01) C08J 5/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 83/02 (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B29C 59/02 (2013.01)
B29C 43/021 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0068875
(22) 출원일자 2016년06월02일
심사청구일자 2016년06월02일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
양희창
인천광역시 남구 매소홀로309번길 32, 102동 4701호(학익동, 엑슬루타워아파트)
(74) 대리인
양성보

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법은, 나노 구조를 포함하는 다공성 양극산화 알루미늄 몰드를 준비하는 단계; 상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드 상에 고분자를 배치시키는 단계; 상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드 및 상기 고분자를 열간 프레스하여 상기 고분자 상에 나노텍스처화된 고분자 구조물을 형성하는 단계; 및 상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드로부터 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물을 포함하는 고분자를 분리하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B82B 3/0009 (2013.01)

C08J 5/005 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

C08L 83/02 (2013.01)

H01L 21/306 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415143224

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 열교환기 효율 향상을 위한 고온 안정 초발수 코팅 기술 개발(1차년도)

기 여 율 1/1

주관기관 전자부품연구원

연구기간 2015.12.01 ~ 2016.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

나노 구조를 포함하는 다공성 양극산화 알루미늄 몰드를 준비하는 단계;

상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드 상에 고분자를 배치시키는 단계;

상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드 및 상기 고분자를 열간 프레스하여 상기 고분자 상에 나노텍스처화된 고분자 구조물을 형성하는 단계; 및

상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드로부터 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물을 포함하는 고분자를 분리하는 단계;

를 포함하는, 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드를 준비하는 단계는,

알루미늄을 연마하는 단계;

상기 연마된 알루미늄에 1차 양극산화를 수행하는 단계;

상기 1차 양극산화 알루미늄 층을 식각하는 단계;

상기 식각된 양극산화 알루미늄에 2차 양극산화를 수행하여 나노 구조를 형성하는 단계; 및

상기 나노 구조의 기공을 확대하는 단계;

를 포함하는, 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 1차 양극산화 및 상기 2차 양극산화는, 각각,

과염소산, 에탄올, 황산, 크롬산, 인산 및 옥살산으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 전해질 내에서 -30 ℃ 내지 200 ℃의 온도를 유지하면서 20 V 내지 300 V사이의 전압을 5 분 내지 72 시간 동안 인가하여 수행하는 것인, 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 다공성 양극산화 알루미늄을 식각하는 단계는,

크롬산, 인산, 염산, 불산 및 황산으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 식각액 내에서 20 ℃ 내지 100 ℃의 온도를 유지하면서 5 분 내지 24 시간 동안 수행하는 것인, 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 나노 구조의 기공을 확대하는 단계 이후에,

상기 2차 양극산화 알루미늄 몰드 표면 상에 소수성 자기조립 단분자막 혹은 고분자막으로 표면처리하는 단계;

를 더 포함하는, 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 소수성 자기조립 단분자막 혹은 고분자막은, 옥타데실트리에톡시실란(octadecyltriethoxysilane; ODS), 헥실트리알콕시실란(hexyltrialkoxysilane), 헵타트리알콕시실란(heptatrialkoxysilane), 옥틸트리알콕시실란(octyltrialkoxysilane), 데실트리알콕시실란(decyltrialkoxysilane), 운데실트리알콕시실란(undecyltrialkoxysilane), 도데실트리알콕시실란(dodecyltrialkoxysilane), 옥타데실트리알콕시실란(octadecyltrialkoxysilane)을 포함하는 알킬 알콕시 실란; 페닐트리알콕시실란(phenyl trialkoxysilane)을 포함하는 페닐계 알콕시 실란; 헵타데카플루오로데실트리알콕시실란(heptadecafluorododecyltrialkoxysilane)을 포함하는 불소계 알콕시 실란; 헥실트리클로로실란(hexyltrichlorosilane), 헵타트리클로로실란(heptatrachlorosilane), 옥틸트리클로로실란(octyltrichlorosilane), 데실트리클로로실란(decyltrichlorosilane), 운데실트리클로로실란(undecyltrichlorosilane), 도데실트리클로로실란(dodecyltrichlorosilane), 옥타데실트리클로로실란(octadecyltrichlorosilane)을 포함하는 알킬 클로로 실란; 페닐트리클로로실란(phenyl trichlorosilane)을 포함하는 페닐계 클로로실란; 및 헵타데플루오로도데실트리클로로실란(heptadefluorododecyltrichlorosilane)을 포함하는 불소계 클로로 실란으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드로부터 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물을 포함하는 고분자를 분리하는 단계는,

상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드를 화학적으로 식각하여 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물을 분리하는 단계; 및

상기 고분자의 유리 전이 온도(Tg) 이하의 온도(T)로 가열된 상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드로부터 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물을 분리하는 단계;

중 적어도 어느 하나를 포함하는,

나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고분자는, 폴리스티렌(polystyrene; PS), 폴리우레탄(polyurethane; PU); 폴리이미드(polyimide; PI); 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate; PMMA)를 포함하는 폴리알킬레이트; 폴리부틸렌 테레프탈레이트(polybutylene terephthalate; PBT), 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(PTT), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET)를 포함하는 폴리에스테르; 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리프로필렌(polypropylene; PP)을 포함하는 폴리알킬렌; 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride; PVC), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVdF)를 포함하는 비닐폴리머; 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane; PDMS); 폴리우레탄; 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머(ABS);로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 나노텍스처화된 고분자 구조물은, 나노 헤어(nano-hair), 나노 필라(nano-pillar), 나노 스파이크(nano-spike), 나노 섬유(nano-fiber), 나노 로드(nano-rod) 및 나노 와이어(nano-wire)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법.

청구항 10

고분자 상에 형성된 나노텍처화된 고분자 구조물;

을 포함하고,

상기 나노텍처화된 고분자 구조물은, 10 nm 내지 300 nm 범위의 직경, 10 nm 내지 40 μ m 범위의 길이, 1 내지 140 범위의 종횡비를 가지는 것인, 나노텍처화된 초소수성 고분자 필름.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 나노텍처화된 고분자 구조물은, 나노 헤어(nano-hair), 나노 필라(nano-pillar), 나노 스파이크(nano-spike), 나노 섬유(nano-fiber), 나노 로드(nano-rod) 및 나노 와이어(nano-wire)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 나노텍처화된 초소수성 고분자 필름.

청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 나노텍처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법에 의해 제조된 것인, 나노텍처화된 초소수성 고분자 필름.

청구항 13

나노 구조를 포함하는 양극산화 금속 몰드를 준비하는 단계;

상기 양극산화 금속 몰드 상에 고분자를 배치시키는 단계;

상기 양극산화 금속 몰드 및 상기 고분자를 열간 프레스하여 상기 고분자 상에 나노텍처화된 고분자 구조물을 형성하는 단계; 및

상기 양극산화 금속 몰드로부터 상기 나노텍처화된 고분자 구조물을 포함하는 고분자를 분리하는 단계;

를 포함하는, 나노텍처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 양극산화 금속 몰드는

양극산화 알루미늄 몰드, 양극산화 티타늄 몰드 또는 양극산화 마그네슘 몰드 중 적어도 하나를 포함하는 것인, 나노텍처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노텍처화된 초소수성 고분자 필름 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 초소수성(superhydrophobic)은 물체의 표면이 극히 젖기 어려운 물리적 특성을 말한다. 자연계 내의 많은 생물체들은 최소한의 자원을 활용한 최대한의 성능을 달성하기 위해, 구조 및 기능의 조화와 통일을 가지는 완벽한 초소수성 구조들이 보고되고 있다. 예를 들어, 몇몇 식물의 잎, 곤충의 날개 또는 새의 날개는 외부의 어떠한 오염물질이 특별한 제거 작업 없이 제거되거나 처음부터 오염이 되지 않게 하는 특성을 지니고 있다. 이것은 이들 식물의 잎, 곤충의 날개, 새의 날개 등이 초소수성을 지니고 있기 때문이다. 최근 많은 연구자들은 광범위한 잠재적 응용성 때문에 생체 모방성 초소수성 표면의 제조에 초점을 맞추어 왔다. 자연에서 다수의 식물의 잎들은 발수성 및 자가 세정성(self-cleaning)을 나타낸다. 이들 가운데 연꽃 잎(lotus leaves)은 공학적 자가-세정의 이상적인 모델로 인정 받고 있다. 이러한 초소수성 표면의 인위적 모방은 고급 제품의 표면으로부터

바람직하지 않은 오염 물질을 쉽게 제거시킬 수 있어 다양한 산업 분야에서 필요한 매력적인 기술이다. 초소수성(superhydrophobicity) 표면은 150° 보다 큰 정적 물 접촉각(contact angle; CA)을 생성할 수 있는 표면으로서 일반적으로 정의된다. 물질 표면 상에 그러한 높은 접촉각 값은 주기적 마이크로 스케일 물체, 나노 스케일 물체, 또는 그들의 혼합물과 같은 형상 지지체(geometrical supports) 없이 달성될 수 없다. 그러므로, 대부분의 초소수성 표면은 낮은 표면 에너지(γ) 물질의 나노미터 스케일 또는 마이크로미터 스케일 프로파일을 포함한다.

[0004] 소수성 물질의 프랙탈(fractal) 표면 나노구조는 나노텍스처화된 표면 상에 물방울의 접촉각 값을 급격하게 증가시킨다. 추가적으로, 수 내지 수백 μm 범위의 평균 구간 간격을 가지는 소수성 물질의 마이크로 스케일 표면 텍스처링은 표면 소수성을 향상시켰다. 물방울의 상이한 젖음 상태 및 접촉각 히스테리시스 거동은 물질 및 표면 형상에 따라 다양한 소수성 표면이 가능하다. 이들은 다음 상태를 포함한다: (1) 웬젤(Wenzel) (습식-접촉 모드에서 표면 상에 물방울 핀), (2) 캐시-백스터(Cassie-Baxter; CB) (비-습식-접촉 모드를 채택한 물방울) (3) "연꽃" 상태 (캐시-백스터 상태의 특별한 경우), (4) 웬젤 및 캐시-백스터 사이의 전이 (실제 대부분의 샘플 내에서 일어남).

[0005] 초소수성 표면이 적용된 물체는 방수, 방오 등과 같은 특성을 나타낼 수 있다. 그러므로 초소수성 표면을 형성하는 기술은 다양한 산업 분야에서 유용하게 이용될 수 있다. 그러나 인공적인 초소수성 표면의 형성은 아직까지 기술적으로 미흡한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 대면적에 걸쳐 나노텍스처화된 구조를 가지고, 장미 꽃잎 및 연꽃 잎과 같은 초소수성을 유지하여, 자가 세정 효과가 우수한 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 나노 구조를 포함하는 다공성 양극산화 알루미늄 몰드를 준비하는 단계; 상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드 상에 고분자를 배치시키는 단계; 상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드 및 상기 고분자를 열간 프레스하여 상기 고분자 상에 나노텍스처화된 고분자 구조물을 형성하는 단계; 및 상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드로부터 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물을 포함하는 고분자를 분리하는 단계;를 포함하는, 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법을 제공한다.

[0011] 일 측에 따르면, 상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드를 준비하는 단계는, 알루미늄을 연마하는 단계; 상기 연마된 알루미늄에 1차 양극산화를 수행하는 단계; 상기 1차 양극산화 알루미늄 층을 식각하는 단계; 상기 식각된 양극산화 알루미늄에 2차 양극산화를 수행하여 나노 구조를 형성하는 단계; 및 상기 나노 구조의 기공을 확대하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0012] 일 측에 따르면, 상기 1차 양극산화 및 상기 2차 양극산화는, 각각, 과염소산, 에탄올, 황산, 크롬산, 인산 및 옥살산으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 전해질 내에서 -30°C 내지 200°C 의 온도를 유지하면서 20 V 내지 300 V 사이의 전압을 5 분 내지 72 시간 동안 인가하여 수행하는 것일 수 있다.

[0013] 일 측에 따르면, 상기 다공성 양극산화 알루미늄을 식각하는 단계는, 크롬산, 인산, 염산, 불산 및 황산으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 식각액 내에서 20°C 내지 100°C 의 온도를 유지하면서 5 분 내지 24 시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0014] 일 측에 따르면, 상기 나노 구조의 기공을 확대하는 단계 이후에, 상기 2차 양극산화 알루미늄 몰드 표면 상에 소수성 자기조립 단분자막 혹은 고분자막으로 표면처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

- [0015] 일 측에 따르면, 상기 소수성 자기조립 단분자막 혹은 고분자막은, 옥타데실트리에톡시실란(octadecyltriethoxysilane; ODS), 헥실트리알콕시실란(hexyltrialkoxysilane), 헵타트리알콕시실란(heptatrialkoxysilane), 옥틸트리알콕시실란(octyltrialkoxysilane), 데실트리알콕시실란(decyltrialkoxysilane), 운데실트리알콕시실란(undecyltrialkoxysilane), 도데실트리알콕시실란(dodecyltrialkoxysilane), 옥타데실트리알콕시실란(octadecyltrialkoxysilane)을 포함하는 알킬 알콕시 실란(alkoxy = methoxy 또는 ethoxy); 페닐트리알콕시실란(phenyl trialkoxysilane)을 포함하는 페닐계 알콕시 실란; 헵타데카플루오로데실트리알콕시실란(heptadecafluorododecyltrialkoxysilane)을 포함하는 불소계 알콕시 실란; 헥실트리클로로실란(hexyltrichlorosilane), 헵타트리클로로실란(heptatrachlorosilane), 옥틸트리클로로실란(octyltrichlorosilane), 데실트리클로로실란(decyltrichlorosilane), 운데실트리클로로실란(undecyltrichlorosilane), 도데실트리클로로실란(dodecyltrichlorosilane), 옥타데실트리클로로실란(octadecyltrichlorosilane)을 포함하는 알킬 클로로 실란; 페틸트리클로로실란(phenyl trichlorosilane)을 포함하는 페닐계 클로로실란; 및 헵타데플루오로도데실트리클로로실란(heptadefluorododecyltrichlorosilane)을 포함하는 불소계 클로로 실란으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 일 측에 따르면, 상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드로부터 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물을 포함하는 고분자를 분리하는 단계는, 상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드를 화학적으로 식각하여 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물을 분리하는 단계; 및 상기 고분자의 유리 전이 온도(Tg) 이하의 온도(T)로 가열된 상기 다공성 양극산화 알루미늄 몰드로부터 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물을 분리하는 단계; 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0017] 일 측에 따르면, 상기 고분자는, 폴리스티렌(polystyrene; PS), 폴리우레탄(polyurethane; PU); 폴리이미드(polyimide; PI); 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate; PMMA)를 포함하는 폴리아크릴레이트; 폴리부틸렌 테레프탈레이트(polybutylene terephthalate; PBT), 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(PTT), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET)를 포함하는 폴리에스테르; 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리프로필렌(polypropylene; PP)을 포함하는 폴리알킬렌; 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride; PVC), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVdF)를 포함하는 비닐폴리머; 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane; PDMS); 폴리우레탄; 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머(ABS);로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 일 측에 따르면, 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물은, 나노 헤어(nano-hair), 나노 필라(nano-pillar), 나노 스파이크(nano-spike), 나노 섬유(nano-fiber), 나노 로드(nano-rod) 및 나노 와이어(nano-wire)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 고분자 상에 형성된 나노텍스처화된 고분자 구조물;을 포함하고, 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물은, 1 nm 내지 300 nm 범위의 직경, 1 nm 내지 40 μ m 범위의 길이, 1 내지 140 범위의 중형비를 가지는 것인, 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름을 제공한다.
- [0020] 일 측에 따르면, 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물은, 나노 헤어(nano-hair), 나노 필라(nano-pillar), 나노 스파이크(nano-spike), 나노 섬유(nano-fiber), 나노 로드(nano-rod) 및 나노 와이어(nano-wire)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 일 실시예에 따른 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법에 의해 제조된 것인, 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름을 제공한다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 나노 구조를 포함하는 양극산화 금속 몰드를 준비하는 단계; 상기 양극산화 금속 몰드 상에 고분자를 배치시키는 단계; 상기 양극산화 금속 몰드 및 상기 고분자를 열간 프레스하여 상기 고분자 상에 나노텍스처화된 고분자 구조물을 형성하는 단계; 및 상기 양극산화 금속 몰드로부터 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물을 포함하는 고분자를 분리하는 단계;를 포함하는, 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 일 측에 따르면, 상기 양극산화 금속 몰드는 양극산화 알루미늄 몰드, 양극산화 티타늄 몰드 또는 양극산화 마그네슘 몰드 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법에 의하여, 고분자 상에 생체모방적 초소수성 표면을 간단하고 쉽게 형성하는 방법을 제공할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법을 이용하면 쉽고 빠르게 초소수성 고분자 구조물을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 양극산화 원형 알루미늄 몰드를 이용하여 반복적으로 초소수성 표면을 찍어낼 수 있으므로 초소수성 고분자 구조물을 대면적으로 대량생산할 수 있어 경제적이 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름은 대면적에 걸쳐 나노패턴 구조를 가질 수 있고, 장미 꽃잎 및 연꽃 잎과 같은 초소수성을 유지하며, 자가 세정 효과가 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조 과정을 나타내는 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 양극산화 알루미늄 몰드의 준비 단계의 세부 순서도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 각 단계별 알루미늄 시트 표면의 개략도이다 ((a) 각각의 제조 공정 이전 및 (b-e) 각각의 제조 단계 후, (b) 전해연마, (c) 1차 양극산화, (d) 식각, (e) 2차 양극산화 및 후속 기공 확대, 및 (f) ODTs로 표면 개질).

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 (a) 연성 폴리스티렌 필름 상에 양극산화 알루미늄 열간 프레스 및 (b, c) 고분자 표면으로부터 양극산화 알루미늄 몰드를 분리하는 두 가지 상이한 방법들, 즉, 식각 및 건식 분리를 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 (a) 1차 양극산화 및 후속 식각된 알루미늄 표면 및 (b, c) 다공성 양극산화 알루미늄 층을 포함하는 2차 양극산화 알루미늄 표면의 SEM 사진이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 0.1 M 인산 내 0 °C 195V 조건에서 제조된 양극산화 알루미늄의 나노 기공의 깊이 및 직경의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 (a-d) 화학적 및 (e-j) 물리적으로 양극산화 알루미늄 몰드 분리를 통해 형성된 다양한 나노텍스처화된 폴리스티렌 필름 상 폴리스티렌 나노구조의 상부 및 단면 SEM 사진이다. (도 7의 (a) 및 도 7의 (b)는 나노 필라 (aspect ratio, AR = 2.0 - 2.25), 도 7의 (c) 및 도 7의 (d)는 나노 필라 (AR = 7.5 - 8.5), 도 7의 (e) 및 도 7의 (f)는 스파이크 (AR = 12 - 13), 도 7의 (g) 및 도 7의 (j)는 나노 헤어 (각각, AR = 17 - 23 및 110 - 130)).

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 나노텍스처화된 고분자 구조물의 분리에 있어 양극산화 AAO 몰드의 화학적 식각을 통해 제조된 폴리스티렌 나노 필라의 SEM 이미지를 나타낸다 ((a) 상부 및 (b) 단면).

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 (a) 6각형으로(hexagonally, HEX)-정렬된 나노 기공의 양극산화 알루미늄 층, 나노텍스처화된 고분자 구조물 (b) 나노 로드, 및 (c) 나노 필라 폴리스티렌 필름의 AFM 이미지를 나타낸다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 나노텍스처화된 고분자 구조물을 상온 에서 물리적 분리 후, 분리된 (a) 양극산화 알루미늄 및 (b) 폴리스티렌 필름 표면의 SEM 이미지이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 분자량 100 kDa를 가지는 폴리스티렌의 DSC 승온 곡선을 나타낸다 (10 °Cmin⁻¹의 승온 속도).

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 나노텍스처화된 고분자 구조물의 상이한 유형들에 대한 물방울의 접촉각 (오른쪽) 및 표면텍스처화된 폴리스티렌 필름 상에 나노구조의 접촉각의 변화를 나타내는 디지털 사진 이미지이다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따른 무처리 폴리스티렌 필름 상의 물방울의 디지털 사진 이미지이다.

도 14는 본 발명의 실시예에 따른 양극산화 알루미늄 몰드를 이용한 폴리카보네이트 필름의 200 °C-나노텍스처화 후, (a-c) 화학적 및 (d-f) 물리적으로 양극산화 알루미늄이 분리된 폴리카보네이트 필름 표면의 SEM 이미지이다 ((a-e)는 나노 필라 및 (f) 나노 헤어의 상이한 지형을 유형).

도 15의 (a)는 본 발명의 실시예에 따른 원형 튜브 타입 탄소 캐소드(음극) 및 고순도 알루미늄 원기둥 애노드(양극)를 포함하는 양극산화 구성의 개략도를 나타낸다. 도 15의 (b)는 각각 처리 전 및 후 알루미늄 원기둥

막대의 사진 이미지이다. 도 15의 (c)는 양극산화 원형 알루미늄 표면 상에서 양극산화 알루미늄 층의 상부 및 단면 SEM 현미경 사진이다. 도 15의 (d)는 나노텍스처화를 위해 가열된 다공성 양극산화 알루미늄 층을 포함하는 알루미늄 원기둥(드럼)을 이용한 폴리스티렌 필름의 단일 공정 표면 텍스처링의 개략도를 나타낸다. 도 15의 (e)는 180 °C로 가열된 다공성 양극산화 알루미늄 층을 포함하는 알루미늄 원기둥을 이용하여 연속 롤-프레스(roll press)된 폴리스티렌 필름의 SEM 이미지이다.

도 16의 (a)는 장미 잎, 도 16의 (b)는 연꽃 잎, 도 16의 (c)는 180 °C로 가열된 다공성 양극산화 알루미늄 층을 포함하는 알루미늄 원기둥으로 롤-프레스된 폴리스티렌 필름 상에서의 물방울 디지털 사진 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 본 발명을 기술함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0030] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0031] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0032] 명세서 전체에서, "초소수성(Superhydrophobicity)"은, 액체, 예를 들어, 물방울이 재료의 표면을 상당히 적실 수 없는, 재료의 성질을 의미한다.
- [0033] 명세서 전체에서, "소수성(Hydrophobicity)"은 액체, 예를 들어, 물방울에 대한 표면의 척력(repulsion)의 정도를 의미한다.
- [0034] 명세서 전체에서, "접촉각(Contact angle)"은 액체, 예를 들어, 물방울이 고체 표면과 마주하는 각도를 의미한다.
- [0035] 명세서 전체에서, "모놀리식(monolithic)"은 동일한 재료의 싱글 몸체의 물체 또는 소자를 의미한다.
- [0037] 이하, 본 발명의 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름 및 그의 제조방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 나노 구조를 포함하는 양극산화 알루미늄 몰드를 준비하는 단계; 상기 양극산화 알루미늄 몰드 상에 고분자를 배치시키는 단계; 상기 양극산화 알루미늄 몰드 및 상기 고분자를 열간 프레스하여 상기 고분자 상에 나노텍스처화된 고분자 구조물을 형성하는 단계; 및 상기 양극산화 알루미늄 몰드로부터 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물을 포함하는 고분자를 분리하는 단계;를 포함하는, 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법을 제공한다.
- [0040] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조 과정을 나타내는 순서도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조 과정은, 양극산화 알루미늄 몰드 준비 단계(100), 고분자 배치 단계(200), 열간 프레스 단계(300) 및 나노텍스처화된 고분자 구조물을 포함하는 고분자 분리 단계(400)를 포함한다.
- [0041] 일 측에 따르면, 양극산화 알루미늄 몰드 준비 단계(100)는, 나노 구조를 포함하는 양극산화 알루미늄 몰드를 준비하는 것일 수 있다. 알루미늄은 매우 가벼우면서도 적절한 강도를 가지고 있고, 저렴한 뿐만 아니라 다양한 화학적 식각을 통해 생체모방적 계층 구조 구현을 위한 템플레이트 뚜렷하게 형성할 수 있어 유용하게 이용할 수 있다.
- [0042] 일 측에 따르면, 상기 양극산화 알루미늄 몰드를 준비하는 단계(100)는, 알루미늄을 연마하는 단계; 상기 연마된 알루미늄에 1차 양극산화를 수행하는 단계; 상기 1차 양극산화 알루미늄 층을 식각하는 단계; 상기 식각된

양극산화 알루미늄에 2차 양극산화를 수행하여 나노 구조를 형성하는 단계; 및 상기 나노 구조의 기공을 확대하는 단계;를 포함할 수 있다.

- [0043] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 양극산화 알루미늄 몰드의 준비 단계의 세부 순서도이다. 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 양극산화 알루미늄 몰드의 준비 단계는, 알루미늄 연마 단계(110), 1차 양극산화 단계(120), 식각 단계(130), 2차 양극산화 단계(140), 기공 확대 단계(150) 및 표면처리 단계(160)를 포함할 수 있다.
- [0044] 일 측에 따르면, 알루미늄 연마 단계(110)는, 알루미늄 표면을 연마하는 것일 수 있다. 상기 알루미늄 연마는, 전해연마(electric polishing), 기계적, 화학적, 물리적 연마 중 적어도 어느 하나의 공정으로 수행하는 것일 수 있으며, 바람직하게는, 전해연마를 수행하는 것일 수 있다. 예를 들어, 전해연마의 경우, 10 V 내지 50 V의 전압을 30 초 내지 5 분간 인가함으로써 알루미늄의 표면 거칠기를 0.1 nm 내지 10 μ m로 감소시킬 수 있다.
- [0045] 일 측에 따르면, 알루미늄 연마 단계 이전에 알루미늄 표면은 아세트론, 알코올, 수산화나트륨 및 염산으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 이용하여 세정하는 것일 수 있다.
- [0046] 일 측에 따르면, 1차 양극산화 단계는(120), 상기 연마된 알루미늄에 1차 양극산화를 수행하는 것일 수 있다. 상기 1차 양극산화에 의해 알루미늄 표면이 양극산화되면서 나노 구조를 형성하기 위한 아래로 볼록한 패턴을 가지는 나노 딥플(nano dimple)이 형성된 양극산화 알루미늄 층이 형성되는 것일 수 있다. 상기 나노 구조는 직선으로 관통된 기공(직관통 기공, through hole pore)을 포함하는 것일 수 있다.
- [0047] 일 측에 따르면, 상기 1차 양극산화는 알루미늄 내부 및 외부 표면의 전체 또는 일부에 수행할 수 있는데, 본 발명에서는 알루미늄 외부 표면의 일부에 수행하는 것일 수 있다.
- [0048] 일 측에 따르면, 상기 1차 양극산화는, 과염소산, 에탄올, 황산, 크롬산, 인산 및 옥살산으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 전해질 내에서 -30 $^{\circ}$ C 내지 200 $^{\circ}$ C의 온도를 유지하면서 20 V 내지 300 V 사이의 전압을 5 분 내지 72 시간 동안 인가하여 수행하는 것일 수 있다.
- [0049] 일 측에 따르면, 식각 단계(130)는, 상기 1차 양극산화 알루미늄 층, 예를 들어, 나노 딥플을 식각하는 것일 수 있다. 상기 1차 양극산화에 의해 형성된 양극산화 층을 제거하여 2차 양극산화 단계를 수행할 때, 보다 잘 정렬된 직관통 기공이 자랄 수 있도록 할 수 있다.
- [0050] 일 측에 따르면, 상기 양극산화 알루미늄을 식각하는 단계는, 크롬산, 인산, 염산, 불산 및 황산으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 식각액 내에서 20 $^{\circ}$ C 내지 100 $^{\circ}$ C의 온도를 유지하면서 5 분 내지 24 시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 상기 식각 시간이 5 분 미만인 경우 양극산화 알루미늄 층 표면의 적절한 화학적 정리가 충분히 이루어지지 않을 수 있고, 2차 양극산화 시에 기공 및 나노 구조 위에 원하지 않는 층이 형성되어 초소수성 표면을 구현하기 위한 구조를 제거할 수 없고, 24 시간을 초과하면 표면이 오히려 거칠어지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0051] 일 측에 따르면, 2차 양극산화 단계(140)는 식각된 양극산화 알루미늄에 2차 양극산화를 수행하여 나노 구조를 형성하는 것일 수 있다. 상기 나노 구조는, 상기 2차 양극산화에 의해 잘 정렬된 직관통 기공이 형성될 수 있다. 상기 직관통 기공은 가운데가 관통된 6각 기둥 형상을 가질 수 있다. 상기 6각 기둥의 인터포어(interpore) 간격은 50 nm 내지 600 nm인 것일 수 있다.
- [0052] 일 측에 따르면, 상기 2차 양극산화는, 과염소산, 에탄올, 황산, 크롬산, 인산 및 옥살산으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 전해질 내에서 -30 $^{\circ}$ C 내지 200 $^{\circ}$ C의 온도를 유지하면서 20 V 내지 300 V의 전압을 5 분 내지 72 시간 동안 인가하여 수행하는 것일 수 있다. 상기 2차 양극산화를 5 분 미만으로 수행하면 초소수성 구현에 요구되는 충분한 높이의 나노 구조가 생성되지 않고, 72 시간을 초과하면 표면에 미세한 크랙이 발생하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0053] 일 측에 따르면, 상기 2차 양극산화는 장미 꽃잎 및 연꽃 잎 유사 다공성 나노 구조가 형성된 양극산화 알루미늄의 표면을 형성함으로써 자가 세정 및 점착 특성의 조절이 가능한 표면 형태를 구현하기 위하여 수행하는 것일 수 있다.
- [0054] 일 측에 따르면, 상기 2차 양극산화 시간은 상기 1차 양극산화 시간과 상이할 수 있다. 상기 2차 양극산화 시간의 제어에 따라 나노 구조, 예를 들어, 직관통 기공의 크기를 제어할 수 있다.
- [0055] 일 측에 따르면, 기공 확대 단계(150)는, 크롬산, 인산, 염산, 불산 및 황산으로 이루어진 군에서 선택되는 적

어도 어느 하나의 용액 내에서 10 ℃ 내지 50 ℃의 온도를 유지하면서 나노 구조의 기공을 확대하는 것일 수 있다.

[0056] 일 측에 따르면, 상기 기공 확대는 장미 꽃잎, 연꽃 잎 유사의 나노 구조의 형성이 양극산화 알루미늄의 제조와 용해의 평형에서 이루어지고 있음에 착안한 것인데, 전위가 걸리지 않은 상태에서 각 나노 구조의 6각 기둥 형상의 직관통 기공을 산성 용액에 침지하면 기공의 구멍이 점차 넓어지게 된다. 이 과정에서 직관통 기공의 두께(높이)는 크게 변하지 않는데, 이러한 현상은 양극산화 층의 부분적인 밀도 차로부터 기인하는 것일 수 있다. 상기 기공 확대 단계를 진행하여 기공의 직경과 기공률을 조절할 수 있어 원하는 크기의 직관통을 가지는 나노 구조를 형성할 수 있다.

[0057] 일 측에 따르면, 상기 나노 구조의 기공을 확대하는 단계 이후에, 표면처리 단계(160)를 더 포함할 수 있다.

[0058] 일 측에 따르면, 표면처리 단계(160)는, 상기 2차 양극산화 알루미늄 몰드 표면 상에 소수성 자기조립 단분자막으로 표면처리하는 것일 수 있다.

[0059] 일 측에 따르면, 상기 소수성 자기조립 단분자막 혹은 고분자막은, 옥타데실트리에톡시실란(octadecyltriethoxysilane; ODS), 헥신티알콕시실란(hexyltrialkoxysilane), 헵타트알콕시실란(heptatrialkoxysilane), 옥틸트알콕시실란(octyltrialkoxysilane), 데실트알콕시실란(decyltrialkoxysilane), 운데실트알콕시실란(undecyltrialkoxysilane), 도데실트알콕시실란(dodecyltrialkoxysilane), 옥타데실트알콕시실란(octadecyltrialkoxysilane)을 포함하는 알킬 알콕시 실란(alkoxy = methoxy 또는 ethoxy); 페닐트알콕시실란(phenyl trialkoxysilane)을 포함하는 페닐계 알콕시 실란; 헵타데카플루오로데실트알콕시실란(heptadecafluorododecyltrialkoxysilane)을 포함하는 불소계 알콕시 실란; 헥신티클로로실란(hexyltrichlorosilane), 헵타트클로로실란(heptatrachlorosilane), 옥틸트클로로실란(octyltrichlorosilane), 데실트클로로실란(decyltrichlorosilane), 운데실트클로로실란(undecyltrichlorosilane), 도데실트클로로실란(dodecyltrichlorosilane), 옥타데실트클로로실란(octadecyltrichlorosilane)을 포함하는 알킬 클로로 실란; 페닐트클로로실란(phenyl trichlorosilane)을 포함하는 페닐계 클로로실란; 및 헵타데플루오로도데실트클로로실란(heptadefluorododecyltrichlorosilane)을 포함하는 불소계 클로로 실란으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0060] 일 측에 따르면, 상기 1차 양극산화 및 상기 2차 양극산화를 포함하는 2 단계 양극산화 공정으로 형성된 나노 구조를 포함하는 양극산화 알루미늄 표면을 상기 소수성 자기조립 단분자막 혹은 고분자막으로 코팅하면, 양극산화 알루미늄 표면에 표면에너지가 감소하고, 물에 대한 접촉각이 증가하여 소수성 표면으로 개질될 수 있다. 양극산화 알루미늄 표면에 초소수성이 부여되어 자가 세정 효과가 나타날 수 있다.

[0061] 일 측에 따르면, 상기 양극산화 알루미늄 몰드는, 사각형, 정사각형의 시트 형상일 수도 있고, 원기둥 막대 형상일 수도 있다. 상기 시트 형상인 양극산화 알루미늄 몰드의 경우, 고분자 상에 가압하여 찍어낼 수 있고, 상기 원기둥 막대 형상인 양극산화 알루미늄 몰드의 경우, 고분자 상에서 롤-프레스할 수 있다.

[0062] 일 측에 따르면, 상기와 같이 제조된 다공성 양극산화 알루미늄 몰드를 이용하여 반복적으로 고분자 상에 나노 텍스처화된 초소수성의 나노 구조를 형성할 수 있어 초소수성 고분자 구조물을 대량 생산하는 것이 가능할 수 있다.

[0063] 일 측에 따르면, 고분자 배치 단계(200)는, 상기 양극산화 알루미늄 몰드 상에 고분자를 배치시키는 것일 수 있다. 상기 고분자는 연성, 유연성 때문에 다양한 형태를 지니고 있는 물체 상에 쉽게 배치될 수 있다. 상기 고분자는 다루기 용이하고, 제조 비용이 저렴하여 경제적인 수 있다.

[0064] 일 측에 따르면, 상기 양극산화 알루미늄 몰드 상에 상기 고분자를 배치할 때, 상기 고분자의 유리 전이 온도(Tg) 보다 큰 온도로 유지하여 배치시킬 수 있다.

[0065] 일 측에 따르면, 상기 고분자는, 열가소성 고분자(thermoplastic polymer)일 수 있다. 열가소성 고분자는 가열하면 소성변형을 일으키지만 냉각하면 가역적으로 단단해지는 성질을 갖는 고분자이다. 이러한 열가소성 고분자를 양극산화 알루미늄 몰드의 전사에 이용하게 되면 열간 프레스를 통해 고분자가 유연해지므로 몰드의 나노 구조와 같은 구조를 전사하기 쉽고, 또한 이를 냉각시키게 되면 전사를 통해 형성된 구조를 잘 유지할 수 있게 된다.

[0066] 일 측에 따르면, 상기 고분자는, 폴리스티렌(polystyrene; PS), 폴리우레탄(polyurethane; PU); 폴리이미드(polyimide; PI); 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate; PMMA)를 포함하는 폴리아크릴레이트; 폴리

부틸렌 테레프탈레이트(polybutylene terephthalate; PBT), 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(PTT), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET)를 포함하는 폴리에스테르; 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리프로필렌(polypropylene; PP)을 포함하는 폴리알킬렌; 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride; PVC), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVdF)를 포함하는 비닐폴리머; 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane; PDMS); 폴리우레탄; 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머(ABS);로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

- [0067] 일 측에 따르면, 상기 고분자의 두께는, 수 μm 내지 1,000 μm 인 것일 수 있다. 상기 고분자의 두께는 상기 양극산화 알루미늄 몰드에 형성된 나노 구조의 깊이보다 두꺼워, 상기 고분자의 상부 영역에만 나노텍스처화된 고분자 구조물을 형성하는 것일 수 있다.
- [0068] 일 측에 따르면, 열간 프레스 단계(300)는, 상기 양극산화 알루미늄 몰드 및 상기 고분자를 열간 프레스하여 상기 고분자 상에 나노텍스처화된 고분자 구조물을 형성하는 것일 수 있다.
- [0069] 일 측에 따르면, 상부 및 하부, 각각의 지지층 기관 사이에 상기 양극산화 알루미늄 몰드 상에 배치된 고분자를 개재하여, 상부 및 하부 지지층에 일정한 압력을 인가하면서, 상기 고분자가 양극산화 알루미늄에 형성된 나노 구조 사이 공간에 충전(filling)되도록 할 수 있다.
- [0070] 일 측에 따르면, 상기 열간 프레스는 40 $^{\circ}\text{C}$ 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위, 50 N/m 내지 500 kN/m의 압력 범위에서 수행될 수 있다.
- [0071] 일 측에 따르면, 상기 고분자의 상부 영역에 10 nm 내지 300 nm 범위의 직경, 10 nm 내지 40 μm 범위의 길이, 1 내지 140 범위의 종횡비를 가지는 나노텍스처화된 고분자 구조물을 형성하는 것일 수 있다.
- [0072] 일 측에 따르면, 나노텍스처화된 고분자 구조물을 포함하는 고분자 분리 단계(400)는, 상기 양극산화 알루미늄 몰드로부터 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물을 포함하는 고분자를 분리하는 것일 수 있다.
- [0073] 일 측에 따르면, 상기 양극산화 알루미늄 몰드로부터 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물을 포함하는 고분자를 분리하는 단계는, 화학적 분리 단계(미도시) 및 물리적 분리 단계(미도시) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0074] 일 측에 따르면, 상기 화학적 분리 단계는, 화학적 습식 식각을 이용하는 것으로서, 상기 양극산화 알루미늄 몰드를 화학적으로 식각하여 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물을 분리하는 것일 수 있다.
- [0075] 일 측에 따르면, 상기 물리적 분리 단계는, 물리적 건식 분리를 이용하는 것으로서, 상기 고분자의 유리 전이 온도(glass transition temperature, T_g) 이하의 온도(T)로 가열된 상기 양극산화 알루미늄 몰드로부터 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물을 분리하는 것일 수 있다. 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물은, 온도에 따라, 그 구조가 상이하게 변형될 수 있다.
- [0076] 일 측에 따르면, 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물은, 나노 헤어(nano-hair), 나노 필라(nano-pillar), 나노 스파이크(nano-spike), 나노 섬유(nano-fiber), 나노 로드(nano-rod) 및 나노 와이어(nano-wire)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0077] 일 측에 따르면, 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물은, 상기 화학적 분리에 의해 나노 필라 형상으로 나노텍스처화될 수 있고, 상기 물리적 분리에 의해 나노 스파이크, 나노 헤어와 같은 형상으로 나노텍스처화되는 것일 수 있다.
- [0078] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법에 의하여, 고분자 상에 생체모방적 초소수성 표면을 간단하고 쉽게 형성하는 방법을 제공할 수 있다. 본 발명의 제조방법을 이용하면 쉽고 빠르게 초소수성 고분자 구조물을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 양극산화 알루미늄 몰드를 이용하여 반복적으로 초소수성 표면을 찍어낼 수 있으므로 초소수성 고분자 구조물을 대면적으로 대량생산할 수 있어 경제적인 것일 수 있다.
- [0080] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 고분자 상에 형성된 나노텍스처화된 고분자 구조물;을 포함하고, 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물은, 10 nm 내지 300 nm 범위의 직경, 10 nm 내지 40 μm 범위의 길이, 1 내지 140 범위의 종횡비를 가지는 것인, 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름을 제공한다.

- [0081] 일 측에 따르면, 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물은, 나노 헤어(nano-hair), 나노 필라(nano-pillar), 나노 스파이크(nano-spike), 나노 섬유(nano-fiber), 나노 로드(nano-rod) 및 나노 와이어(nano-wire)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물의 형상에 따라 물 접촉각은 상이할 수 있다.
- [0082] 일 측에 따르면, 상기 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름은, 상기의 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름의 제조방법으로 제조된 것일 수 있다.
- [0083] 일 측에 따르면, 상기 나노텍스처화된 고분자 필름은, 100° 이상의 물 접촉각을 가지는 것으로서, 바람직하게는 120° 이상, 더 바람직하게는 130° 이상, 더욱 더 바람직하게는 140° 이상, 더욱 더 바람직하게는 150° 이상, 더욱 더 바람직하게는 160° 이상의 물 접촉각을 가지는 것으로, 초소수성 특성을 나타내는 것일 수 있다.
- [0084] 일 측에 따르면, 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물의 종횡비에 따라 상이한 물 접촉각을 가질 수 있으며, 종횡비 증가에 따라 물 접촉각 역시 증가하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물의 종횡비가 2 내지 100일 때 접촉각은 100° 내지 150° 이고, 상기 나노텍스처화된 고분자 구조물의 종횡비가 100 내지 140일 때 접촉각은 150° 내지 165° 일 수 있다.
- [0085] 일 측에 따르면, 상기 양극산화 금속 몰드는 양극산화 알루미늄 몰드, 양극산화 티타늄 몰드 또는 양극산화 마그네슘 몰드 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0086] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름은 대면적에 걸쳐 나노패턴 구조물을 가질 수 있고, 장미 꽃잎 및 연꽃 잎과 같은 초소수성을 유지하며, 자가 세정 효과도 우수하다. 상기 나노텍스처화된 초소수성 고분자 필름은 초소수성이 필요한 분야라면 어떠한 분야에도 적용 가능하다. 예를 들어, 물로 인해 발생하는 손실을 방지 하고자 하는 경우 또는 오염을 예방하거나 오염을 차단하고자 하는 경우에 다양하게 이용할 수 있다. 예를 들어, 방수, 방오, 방빙(anti-freezing), 방담(anti-fogging), 자가 세정(self-cleaning) 등을 위해 적용할 수 있다.
- [0088] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명의 기술적 범위는 이들 예시에 한정되는 것은 아니다.
- [0090] **[실시예]**
- [0091] 고분자 필름 표면의 발수성은 모놀리식 다공성 양극산화 알루미늄(anodized aluminum oxide; AAO) 몰드로 연성 폴리스티렌(softened polystyrene; PS) 필름을 열간 프레스함으로써 간단하게 조정할 수 있다. 폴리스티렌 필름 표면 상의 고밀도 나노 필라 및 나노 헤어는 표면-프레스된 폴리스티렌 필름으로부터 양극산화 알루미늄 몰드를 물리적 또는 화학적으로 분리를 통해 생성하였다. 결과적으로 생성된 폴리스티렌 상의 나노텍스처는 산화 알루미늄 열간 프레스 및 후속 분리 동안에 고분자 사슬의 점탄성 반응(viscoelastic response)에 따라, 2 내지 130의 다양한 종횡비(aspect ratios; AR)를 나타냈다. 나노텍스처화된 폴리스티렌 필름 상에 물방울에 대한 접촉각 값은 종횡비의 증가에 따라 91° 에서 160° 로 상당히 변화하였다. 다공성 산화 알루미늄-커버된 알루미늄 원기둥 막대의 열간 프레스 및 물리적 박리를 사용하여, 장미 꽃잎 및 연꽃 잎과 유사한 초소수성 특성을 가지는 원-포트(one-pot) 대면적 나노텍스처화된 폴리스티렌 필름을 제조하였다. 이하는, 대면적 나노텍스처화된 폴리스티렌 필름의 구체적인 제조 과정 및 특성을 나타낸다.
- [0093] **<물질, 고분자 필름 및 양극산화 알루미늄 제조>**
- [0094] 모든 산(acids) 및 용매는 Aldrich로부터 구입하고, 추가 정제없이 사용하였다. 폴리스티렌 (PS, 분자량, Mw = 100 kDa, Aldrich)은 압축 성형(compression molded) 되었고, 이 필름 두께는 250 μm 및 300 μm 사이였다. 고순도 알루미늄 시트 (99.999 % Goodfellow, 3X5 cm² 및 1 mm의 두께) 및 원기둥 막대(cylinder bars)는 알루미늄 양극산화를 위해 사용하였다.
- [0095] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 각 단계별 알루미늄 시트 표면의 개략도이다 ((a) 각각의 제조 공정 이전 및

(b-e) 각각의 제조 단계 이후, (b) 전해연마, (c) 1차 양극산화, (d) 식각, (e) 2차 양극산화 및 후속 기공 확대, 및 (f) ODTS로 표면 개질).

[0096] 고분자 필름의 표면 텍스처링 공정을 위한 양극산화 알루미늄 나노 몰드는 다음 단계들에 의해 제조되었다: (1) 알루미늄 전해연마, (2) 1차 알루미늄 양극산화, (3) 양극산화 알루미늄 식각, (4) 2차 알루미늄 양극산화, 및 (5) 기공 확대(widening). 각각의 공정 이후에 결과적으로 생성된 알루미늄 표면은 도 3에 개략적으로 나타내었다. 먼저, 고순도 알루미늄 시트는 7 °C에서 과염소산 및 에탄올 (1:4 부피비)을 함유하는 500 ml 전해질 혼합물 내의 정전류에서 전기화학적으로 연마하였다 (도 3의 (b)). 명확한(well-defined) 다공성 양극산화 알루미늄 층은 두 단계의 양극산화 및 후속 기공 확대에 의해 전해연마된 알루미늄 시트 상에서 제작하였다 (도 3의 (c) 내지 도 3의 (e)). 알루미늄의 1차 양극산화는 0.1 M 인산 (85% H_3PO_4 , Aldrich) 수용액 내에서 195 V 및 0°C에서 24 시간 동안 수행하였다. 그리고 나서, 결과로 생성된 양극산화 알루미늄 층은, 1.8 중량%의 크롬산 (H_2CrO_4) 및 6 중량% 인산(H_3PO_4)을 함유하는 수성 식각액 내에서 60°C에서 하룻밤 동안 양극산화 알루미늄 시트로부터 용해하였다. 2차 양극산화는 시간이 상이한 것을 제외하고는, 이전의 양극산화와 동일한 조건 하에서 수행하였다. 그리고 나서, 양극산화 알루미늄 층 내부에 형성된(developed) 나노 기공들은, 30°C에서 0.1 M 인산(H_3PO_4) 용액에 침지하여 약 200 nm로 확대되었다. 마지막으로, 다공성 양극산화 알루미늄 층의 추가적인 표면 처리는 양극산화 알루미늄 표면 및 고분자 사슬들 사이의 적절한 습윤성을 유도하기 위하여 수행하였다. 특히, 양극산화 알루미늄 템플릿은 UV- O_3 -처리되고 150°C에서 1 시간 동안 기상(vapor phase) 옥타데실트리클로로실란 (octadecyltrichlorosilane; ODTS, 97%, Aldrich)으로 챔버 내부에서 실란화하였다. 처리된 샘플은 양극산화 표면에 결합된 ODTS 단분자층 (도 3f의 노란색으로 코팅된 층)을 유도하기 위해 과량의 톨루엔으로 수차례 세정하였다.

[0098] <표면 텍스처화된 고분자 필름의 준비>

[0099] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 나노텍스처화된 폴리스티렌 필름의 제조과정을 개략적으로 나타낸 도면이다. 도 4에 다양한 나노 구조를 포함할 수 있는 폴리스티렌 필름의 표면 텍스처링 방법을 나타내었다. 먼저, 압축 성형된 폴리스티렌 필름은, 압력 게이지를 통해 제어된 질소(N_2)로 충전된 퍼니스(furnace) 내에서 140 °C 및 180 °C (본 발명의 실시예에서 사용된 고분자의 유리 전이 온도(glass transition temperature; T_g) 보다 큼) 사이의 특정 온도로 유지하여 ODTS-처리된 양극산화 알루미늄 템플릿 상에 배치하였다 (도 4의 (a)). 양극산화 알루미늄 나노 기공의 폴리스티렌 충전(filling)의 정도는 다양한 압력 조건들을 사용하여 변화시켰다 (도 4의 (b)). 마지막으로, 고분자 필름에 적층된 다공성 양극산화 알루미늄 템플릿은 종래와 같은 화학적 식각을 통하여 (도 4의 (c)), 또는 양극산화 알루미늄 몰드를 물리적으로 분리 (도 4의 (d)) 함으로써 제거하였다. 폴리스티렌 필름은 5 mm s^{-1} 의 일정한 속도에서 양극산화 알루미늄 템플릿으로부터 제거하였다. 필름이 유리 전이 온도(T_g) 이하 온도(T)에서 여전히 변형할 수 있을 때, 고분자의 유리 전이 온도(T_g) 이하였다.

[0100] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 (a) 연성 폴리스티렌 필름 상에 양극산화 알루미늄 열간 프레스 및 (b, c) 고분자 표면으로부터 양극산화 알루미늄 몰드를 분리하는 두 가지 상이한 방법들, 즉, 식각 및 건식 분리를 도시한 것이다. 도 4의 (a)는 용융된 폴리스티렌 상(phase)은 양극산화 알루미늄 기공으로 침투되기 시작하고, 그리고 나서 온도에 따라 부분적으로 또는 전체적으로 기공을 충전한다. 도 4의 (b)는 양극산화 알루미늄 몰드를 화학적으로 식각한 후에 텍스처화된 필름 표면 상에서 폴리스티렌 나노 필라를 형성(developed) 하였다. 도 4의 (d)를 참조하면, 건식 분리 동안에 각 폴리스티렌 나노도메인은 변형되고, 나노 스파이크 또는 나노 헤어를 포함하는 필름 표면이 텍스처화된 것을 알 수 있다.

[0102] <특성>

[0103] 제조된 양극산화 알루미늄 층 나노 텍스처화된 중합체 필름의 형태는 주사전자현미경 (SEM, JSM-7610F, JEOL) 및 원자힘 현미경 (AFM, Multimode 8, Bruker)을 이용하여 관찰하였다. 이러한 표면 텍스처화된 고분자 필름 상의 물방울에 대한 접촉각 값은 Nikon D7000을 포함하는 광학 장치를 이용하여 측정하였다. 각 테스트는 10 회 반복하였고, 접촉각 값을 평균화 하였다.

[0105] <결과 및 고찰>

[0106] 고분자 필름 상의 다양한 나노 필라 및 나노 헤어 구조는 다공성 양극산화 알루미늄 템플릿으로부터 효율적으로 제작될 수 있음을 나타낸다. 알루미늄의 시트로부터 고도로 정렬된 양극산화 알루미늄 나노 기공은 0℃ 및 195 V에서 0.1 M 인산(H_3PO_4) 수용액에서 두 단계 알루미늄 양극산화를 이용하여 형성(developed) 하였다. 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 (a) 1차 양극산화 및 후속 식각된 알루미늄 표면 및 (b, c) 다공성 양극산화 알루미늄 층을 포함하는 2차 양극산화 알루미늄 표면의 SEM 현미경 사진이다. 2차 알루미늄 양극산화는, 500 nm의 평균 간격을 가지는 6각형으로(HEX)-채워진 나노 덩이를 가지는 1차 양극산화 알루미늄 층 (도 5의 (a))을 제거한 후 식각된 알루미늄 표면 상에서 수행하였다. 도 5의 (b) 및 도 5의 (c)는 양극산화 및 식각된 알루미늄 표면 상에 생성된 다공성 양극산화 알루미늄 층의 상부 및 단면 SEM 형상을 나타낸다. 평균 직경(Dave)이 200 nm가 될 때까지 2차 양극산화 알루미늄 층의 초기 기공은 0.1 M 인산(H_3PO_4) 용액 (30 ℃에서) 내에서 꾸준히 확대되었다; 이는 양극산화 알루미늄 내의 시간에 의존하는 기공 변화 때문이다 (도 6). 양극산화 알루미늄 템플릿은 200 nm의 직경(Dave) 및 1.6 μm 의 높이(Have)를 가진다.

[0107] 고분자 필름 상에 다양한 나노 구조를 도입하기 위해, 약 300 μm 두께의 폴리스티렌 필름을 양극산화 알루미늄 몰드 상에 배치하고, 폴리스티렌/양극산화 알루미늄 샘플의 양면을 지지용 기판들 사이에 개재하였다. 그 후, 스프링 클램프 (200 N/m의 스프링 상수)를 이용하여 일정한 압력을 샘플에 인가한 후, 그리고 나서 샘플을 튜브 퍼니스 내부에서 가열하였다. 다양한 환경 온도 및 압력 조건 하에서 열간 프레스 한 후에, 1.6 μm 깊이의 양극산화 알루미늄 층과 직접 접촉하는 열적으로 연성 폴리스티렌 필름은, 도 2의 (b)에 도시된 바와 같이, 다공성 나노 컬럼 공간(columnar spaces) 내에 부분적으로 또는 완전히 충전하였다. 마지막으로, 양극산화 알루미늄 층 상에 적층된 폴리스티렌 필름을 화학적으로 또는 물리적으로 분리하였다 (도 4의 (c) 및 도 4의 (d)).

[0108] 도 7의 (a) 및 도 7의 (b)는 일반적 나노 텍스처화된 폴리스티렌 필름은 양극산화 알루미늄/알루미늄 몰드를 화학적으로 분리를 통하여 생성하였다. 알루미늄 및 양극산화 알루미늄 층은, 5 % 수산화나트륨(NaOH) 및 0.1 M 수용성 인산(H_3PO_4) (30 ℃에서)에, 각각, 용해시켰다. 약 500 nm의 인터필라 간격(Δ)을 가지는 처리된 폴리스티렌 필름 상에 폴리스티렌의 수 μm 이하 및 1.6 μm 긴 나노 필라는 고분자 필라들 사이에 나노구조 또는 응집(bundling)의 임의의 군집(clumping)없이 수직적으로 배열되었다. 군집은 물을 반발하도록 텍스처화된 표면의 능력을 저하시키는, 나노텍스처화된 필름의 후면 표면 영역을 급격하게 악화시켰다. 이러한 군집 현상은 수직 한 고분자 도메인의 더 높은 종횡비(AR) 값에 대해 더 심각하였다. 임계 길이(critical length; L_c)를 가지는 나노 도메인 사이의 응집의 거동은 하기의 <식 1>을 사용하여 추정하였다:

[0109] <식 1>

$$L_c = \left(\frac{E\Delta}{W_{ad}} \right)^{1/3} \cdot \frac{D_{poly}}{2} \quad (1)$$

[0110]

[0111] 상기 <식 1>에서 D_{poly} , E, 및 W_{ad} 는, 각각, 원기둥 고분자 도메인의 평균 단면 직경, 도메인 계수 및 인접한 필라들 사이의 접촉 면적당 접촉 에너지이다.

[0112] <식 1>에 기초하여, 시스템 ($\Delta = 500$ nm 및 $D_{poly} = 200$ nm)의 동일한 차원으로 정렬된 폴리스티렌 나노 필라 ($E = 3.0$ GPa 및 $D_{poly} = 80$ mJm⁻²)에 대한 최대 임계 길이(L_c) 값은 약 2.7 μm 이었다. 이것은 매우 높은 종횡비(AR)를 가지는 얇은 헤어가 임의의 응집 또는 축소 없이 화학적 식각 절차를 통해 다루기 어려운지 이유를 설명한다. 처리된 폴리스티렌 필름 상에 높은 종횡비(AR) 필라 (10 초과)는 습식 몰드 분리 방법 동안 군집 및 붕괴되는 경향이 있다 (도 8). 군집 거동은, 몰딩 또는 임프린팅에 사용되는 다공성 양극산화 알루미늄 층 사이의 불완전한 간격 때문에 AR의 값에 관계없이 발생할 수 있다.

[0113] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 부분적으로 및 완전히 양극산화 알루미늄 몰드를 충전함으로써 텍스처화된 폴리스티렌 필름 상의 나노 필라의 추가 AFM 지형 및 상(phase) 이미지를 각각 나타낸다 (AFM 지형 (상부) 및 상 (하부) (a) 6각형으로(HEX)-채워진 양극산화 알루미늄 층, (b) 나노 로드, 및 (c) 폴리스티렌 텍스처 필름 상의 나노 필라).

[0114] 400 nm 내지 450 nm의 높이 나노 필라 (2.0 - 2.25의 중형비)는 N₂-분위기 중 160 °C에서 폴리스티렌 용융 상이 1.6 μm 깊이 양극산화 알루미늄 기공으로 부분적으로 충전된 것을 나타내는, 최상위 볼록 구조 분명하게 나타난다 (도 9의 (a) 및 도 9의 (b)). 추가적으로, 고분자 나노 필라는 알루미늄/양극산화 알루미늄 층의 후속 식각에 따르는 180 °C 이상의 용융 폴리스티렌을 가지는 ODS-처리된 양극산화 알루미늄의 완전한 충진을 통해 제작하였다. 각 필라는 폴리스티렌 및 ODS-처리된 양극산화 알루미늄 표면 (도 9의 (d)) 사이에 계면 접착력이 향상된 최상위 오목 지점을 나타낸다. 예측되지 않은 물리적 연결 지점(interlocking points) 때문에, 물리적 폴리스티렌-몰드 분리는 상온에서 폴리스티렌 도메인을 절단없이 보관하기 어렵다 (도 10); 대부분의 폴리스티렌 도메인은 텍스처화된 필름 상에 불규칙한 크기 나노도메인의 결과로 이어지는 풀링 공정(pulling process) 동안 절단된다.

[0115] 양극산화 알루미늄/알루미늄 몰드의 적절한 열처리의 이점 때문에, 물리적 분리 동안 따뜻한 양극산화 알루미늄 몰드에 내장된 폴리스티렌 나노 도메인은 폴리스티렌의 온도(T)-의존하는 점도에 따라 스파이크 또는 헤어와 같은 다양한 형태를 갖도록 튜닝될 수 있다. 폴리스티렌은 유리 전이 온도(T_g) 이하의 유리 상태에서 일반적으로 깨지기 쉽다. 본 발명에 사용된 100 kDa의 폴리스티렌의 경우, 유리 전이 온도(T_g)가 약 105 °C 이었다 (도 11). 그러나, 유리 전이 온도(T_g) 이하의 60 °C의 공정 온도에서 생산하고 가소성 변형(pseudo-plastic deformation)을 유도하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있다. 추가적으로, 양극산화 알루미늄 내부의 유리 전이 온도(T_g)는 도메인 반경이 약 100 nm이기 때문에, 벌크 폴리스티렌의 도메인의 유리 전이 온도와 유사할 수 있다는 것으로 판단된다; 유리 전이 온도(T_g)의 두께-의존하는 감소는 폴리스티렌 필름 중에서 보고되지 않았다. 양극산화 알루미늄 몰드로부터 적층된 일부 폴리스티렌 필름의 물리적 박리 방법은 따뜻한 양극산화 알루미늄 몰드에서 실시되었다는 것이 주목된다. 40 °C < T < 60 °C에서, 폴리스티렌 나노 도메인은 약 5 mm s⁻¹의 변형 속도로 단축 응력 하에서의 변형할 수 있다. 이 경우, 나노도메인들은 텍스처화된 폴리스티렌 필름 상에 1.0 μm 내지 1.2 μm 높이 폴리스티렌 스파이크를 생성하여 목(necked) (또는 변형된) 영역에서 변형되고, 늘어지고 (elongate) 부서지기 시작한다 (도 7의 (e) 및 도 7의 (f)). 70 °C 보다 큰 온도(T) (벌크 폴리스티렌의 유리 전이 온도(T_g)보다 여전히 낮은 온도)에서, 양극산화 알루미늄 층 내부의 폴리스티렌의 나노도메인은 물리적 제거 방법 과정에서 충분히 변형할 수 있다는 것을 나타낸다. 예를 들어, 폴리스티렌 도메인이 75 °C 및 80 °C에서 7 μm까지의 길이의 헤어 피브릴(hairy fibrils)의 결과로 나타났다 (도 7의 (h) 및 도 7의 (j)). 폴리스티렌 나노 헤어의 직경(D_{poly}) 값은 15 내지 20 nm로 얇아졌다. 중형비 값은 이러한 나노 구조에 대하여 최대 높이의 절반에서 직경(D_{poly})에 대한 높이(L)의 비율에 기초하여 계산되었다. 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 (a-d) 화학적 및 (e-j) 서로 다른 지형 형태를 보여주는, 물리적으로 양극산화 알루미늄 몰드 분리를 통한 텍스처화된 폴리스티렌 필름 상에 폴리스티렌 나노구조의 상부 및 단면 SEM 지형을 나타낸다. 도 7의 (a) 및 도 7의 (b)는 나노 필라 (AR = 2.0 - 2.25), 도 7의 (c) 및 도 7의 (d)는 나노 필라 (AR = 7.5 - 8.5), 도 7의 (e) 및 도 7의 (f)는 스파이크 (AR = 12 - 13), 도 5의 (g) 및 도 5의 (j)는 나노 헤어 (각각, AR = 17 - 23 및 110 - 130)를 나타낸다.

[0116] 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 나노텍스처화된 고분자 구조물의 상이한 유형들에 대한 물방울의 접촉각 (오른쪽) 및 표면텍스처화된 폴리스티렌 필름 상에 나노구조의 접촉각의 변화를 나타내는 디지털 사진 이미지이다 (도 12의 (a)는 필라 (AR = 2.0 - 2.25), 도 12의 (b)는 필라 (AR = 7.5 - 8.5), 도 12의 (c)는 스파이크 (AR = 12 - 13), 도 12의(d) 및 (e)는 헤어 (각각, AR = 17 - 23 및 110 - 130), 도 12의 (f)는 상응하는 중형비에 의존하는 Θ_{water} 변화). 상이한 중형비 나노구조를 가지는 발수 표면 텍스처화된 폴리스티렌 필름은 물방울의 접촉각을 측정하여 조사하고, 그 결과는 도 12의 (f)에 나타내었다. 도 12의 (a) 내지 도 12의 (e)에 도시된 바와 같이, 폴리스티렌 필라, 스파이크 및 헤어는 상이한 접촉각들과 함께 형성되었다. 물 접촉각은 지지하는 필름 상의 매우 긴 폴리스티렌 헤어 상의 160°의 최대 값을 획득하였다 (도 12의 (e)). 도 13은 본 발명의 실시예에 따른 무처리 폴리스티렌 필름 상의 물방울의 디지털 사진 이미지이다. 160°의 물 접촉각은 도 13의 평탄한 폴리스티렌 표면에서 획득한 91°와 비교될 수 있다. 헤어 구조화된 폴리스티렌 필름 상의 물방울의 최고 접촉각은 평평한 표면 상의 접촉각에서 약 80 %의 증가를 보였다.

[0117] 도 14는 본 발명의 실시예에 따른 양극산화 알루미늄 몰드를 이용한 폴리카보네이트 필름의 200 °C-나노텍스처화 후, (a-c) 화학적 및 (d-f) 물리적으로 양극산화 알루미늄이 분리된 폴리카보네이트 필름 표면의 SEM 이미지이다. 도 14의 (a-e)는 나노 필라 및 도 14의 (f) 나노 헤어의 상이한 지형을 유형을 나타낸다. 도 14를 참조하면, 본 발명의 가장 실질적으로 중요한 점은 초소수성 고분자 필름을 모놀리식 다공성 양극산화 알루미늄 몰드로 연성 필름 표면을 제어된 압력을 이용하여 쉽게 재생산하고, 이후 몰드의 화학적/물리적 분리할 수 있다는 것이다.

[0118] 도 15의 (a)는 원형 튜브 타입 탄소 캐소드(음극) 및 고순도 알루미늄 원기둥 막대 애노드(양극)를 포함하는 양극산화 구성의 개략도를 나타낸다. 도 15의 (b)는, 처리 전 및 후 각각의 알루미늄 원기둥 막대의 사진 이미지이다. 도 15의 (c)는 양극산화 원형 알루미늄 표면 상에서 양극산화 알루미늄 층의 상부 및 단면 SEM 현미경 사진이다. 도 15의 (d)는 나노텍처화를 위해 가열된 다공성 양극산화 층을 포함하는 알루미늄 원기둥(드럼)을 이용한 폴리스티렌 필름의 단일 공정 표면 텍스처링의 개략도를 나타낸다. 도 15의 (e)는 180 °C로 가열된 다공성 양극산화 알루미늄 층을 포함하는 알루미늄 원기둥(드럼)을 이용하여 연속 롤-프레스(roll press)된 폴리스티렌 필름의 SEM 이미지이다. 대면적 고분자 필름에 대한 표면 나노 텍스처링 공정을 연장하기 위해, 원형 튜브-타입 탄소 캐소드 및 고도로 정제된 알루미늄 원기둥 막대 애노드를 가지는 양극산화 구성을 설계하였다(도 15의 (a) 참조). 동일한 양극산화 단계는 직경 3 cm 및 높이 5 cm를 가지는 알루미늄 원기둥 막대로 수행하였다. 도 15의 (b)는 각각의 처리 후 알루미늄 원기둥 막대의 모습을 나타낸다. 기공 확대 후, 원형 알루미늄 상에 양극산화 알루미늄 층은 직경(Dave) 500 nm 및 높이(H) 1.5 μm 를 가지는 6각형-채워진 나노 기공을 나타낸다(도 15의 (c)). 폴리스티렌 필름을 연속적으로 롤-프레스하고, 도 15의 (d)에 도시된 바와 같이 180 °C에서 가열된 다공성 양극산화 알루미늄/알루미늄 원기둥 막대를 이용하여 분리하였다; 텍스처링은 양극산화 알루미늄 몰드 플레이트의 열간 프레스 및 물리적 분리와 매우 유사했다(도 4의 (d)). 결과로 생성된 텍스처화된 폴리스티렌 필름은 매우 많이 늘어난 나노 헤어 구조를 나타냈다. 양극산화 알루미늄 기공 내부의 각 폴리스티렌 도메인 박리로부터 발생하였다(도 15의 (e)). 그 결과, 한-단계 양극산화 열간 알루미늄 롤 프레스는 소수성 고분자 필름 텍스처링을 위한 대면적이고, 단시간의 공정을 제공하였다.

[0119] 롤-프레스된 폴리스티렌 필름 상에서 물 접촉각 값을 대표적인 초소수성의 장미 잎 및 연꽃 잎의 물 접촉각 값과 비교하였다. 물-분무된 방울은 3가지 표면 상에 뿌려졌다. 도 16의 (a)는 장미 잎 (b)는 연꽃 잎, 및 (c)는 180 °C로 가열된 다공성 양극산화 알루미늄 층을 포함하는 알루미늄 원기둥으로 롤-프레스된 폴리스티렌 필름 상에서의 물방울의 디지털 사진 이미지이다. 도 16에 도시된 바와 같이, 롤-프레스된 폴리스티렌 필름은 145°에서 160°까지 범위의 θ_{water} 을 가지는 초소수 특성을 나타내는, 장미 잎 및 연꽃 잎과 같이, 비슷한 발수 특성을 나타냈다. 나노 헤어 텍스처화된 폴리스티렌 필름 상에서 초소수성 불지 않는 거동은 도 6에 분명하게 나타난다. 도 16은 시린지로부터 주입된 10 μl 내지 20 μl 물 방울의 나노텍스처화된 표면 상을 가지는 장미 꽃잎, 연꽃 잎 폴리스티렌 필름 위에서의 접촉 형상을 나타낸다.

[0121] <결론>

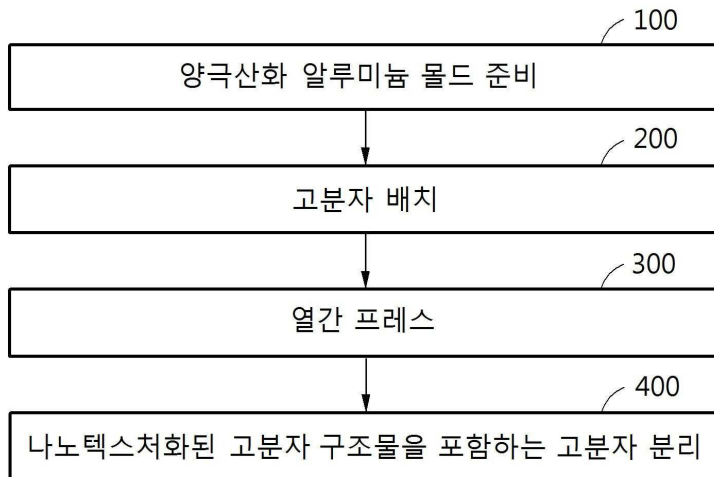
[0122] 고분자 필름 표면 상에 나노 헤어를 제조하기 위한 쉬운 방법을 개발하였다. 이러한 구조의 형성은 다층 다공성 구조 및 나노 생산하는 공정을 이용하여 양극산화 알루미늄 템플릿을 사용하여 제어하였다. 다공성 양극산화 알루미늄 처리된 폴리스티렌(PS) 필름은 수직적으로 서있는 도메인 (500 nm의 비슷한 간격 구간)을 포함하는 다양한 나노텍스처화된 표면을 나타내었다. 이러한 도메인은 다공성 양극산화 알루미늄 몰드의 열간 프레스 및 분리 동안 처리된 폴리스티렌 필름의 점탄성에 따라 1에서 수 십까지의 범위로 다양한 중형비(AR) 값을 나타내는, 나노 로드에서 나노 헤어까지 변화되었다. 나노텍스처화된 폴리스티렌 필름의 물 접촉각 값은 중형비의 증가에 따라 91°에서 160°로 변화하였다. 다공성 양극산화 알루미늄 커버된 알루미늄 원기둥 막대를 이용하여 열간 프레스 및 물리적 박리함으로써, 장미 잎 및 연꽃 잎과 유사한 초소수 특성을 나타내는 원 포트 대면적 나노텍스처화된 폴리스티렌 필름의 제조를 보여주었다. 열간 다공성 양극산화 알루미늄 롤 프레스 방법은 초소수성 고분자 필름을 제조하기에 제조과정이 간단하고, 대면적이면서, 초소수성 표면이 다양한 형태를 지니고 있는 어떠한 물체에도 적용할 수 있는 다목적 경로를 제공한다.

[0124] 본 발명의 실시예를 통하여, (1) 고도로-정렬된 나노 기공 (Dave = 200 nm 및 Lave = 1.6 μm)을 가지는 단일-차원 다공성 양극산화 알루미늄 몰드를 이용한 열간 프레스 및 (2) 고분자-몰드 인터페이스를 화학적 또는 물리적으로 분리함으로써, 나노 필라 및 나노 헤어에 함유된 고분자 필름의 쉽고 고효율의 다양한 나노텍스처링을 입증했다. 다공성 양극산화 알루미늄-처리된 폴리스티렌(PS) 필름은, 2 내지 120 범위의 넓은 중형비 값을 산출하는, 나노 필라에서 나노 헤어까지 변화된 수직으로 서있는 도메인 (500 nm의 유사한 구간 간격)을 포함하는 다양한 나노-텍스처화된 표면을 나타내었다. 나노 텍스처화된 폴리스티렌 필름의 물 접촉각 값은 중형비의 증가에 따라 91° 내지 160°까지 크게 변화하였다. 다공성 양극산화 알루미늄-커버된 알루미늄 원기둥 막대를 이용하여 열간 프레스 및 물리적 박리를 함으로써, 장미 꽃잎 및 연꽃 잎과 유사한 초소수 특성을 나타내는, 원-포트 대면적 나노텍스처화된 폴리스티렌 필름의 제조를 보여 주었다.

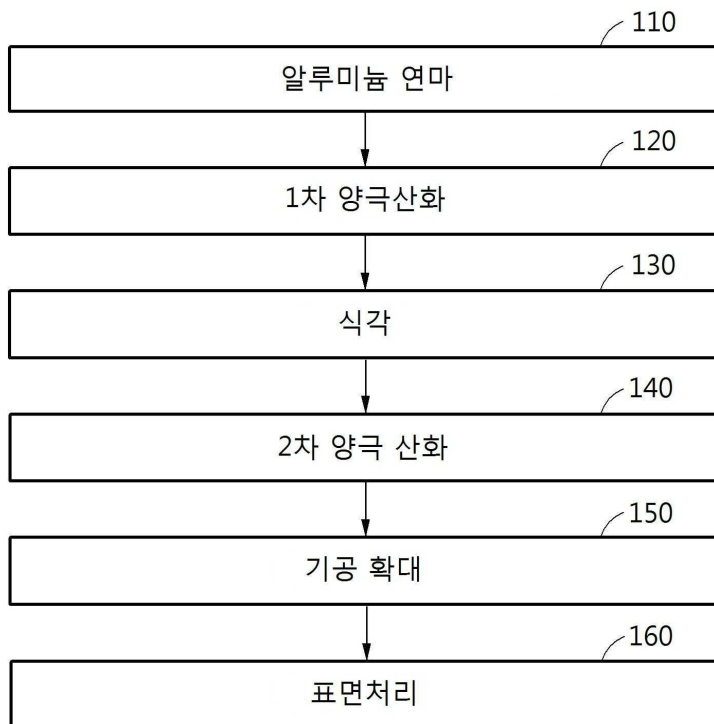
[0126] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 제한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

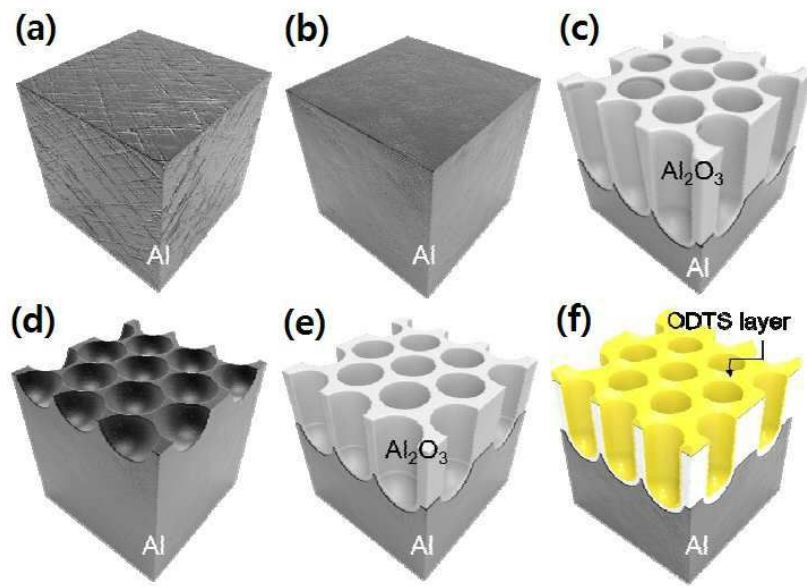
도면1



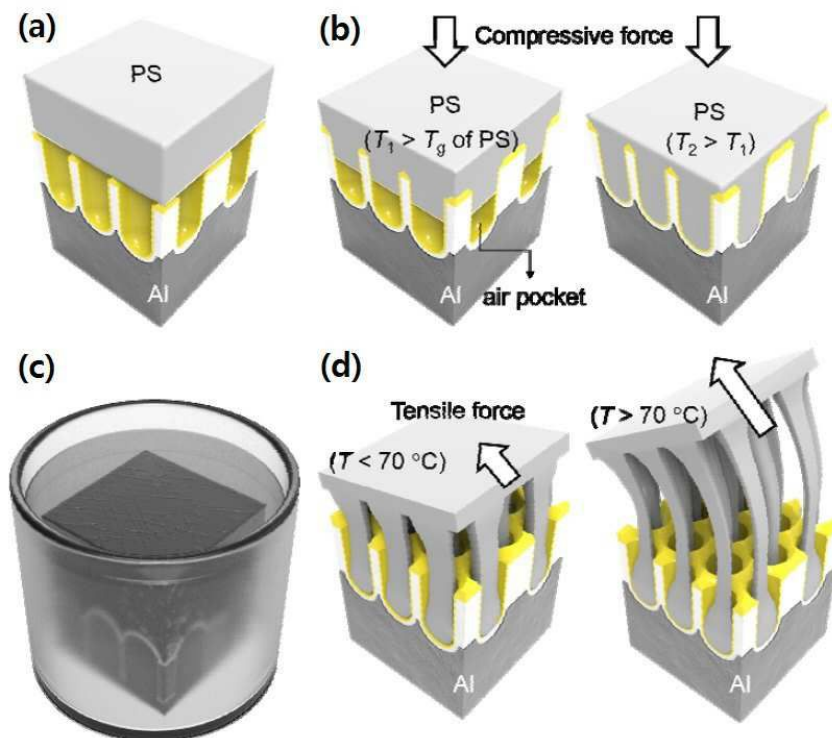
도면2



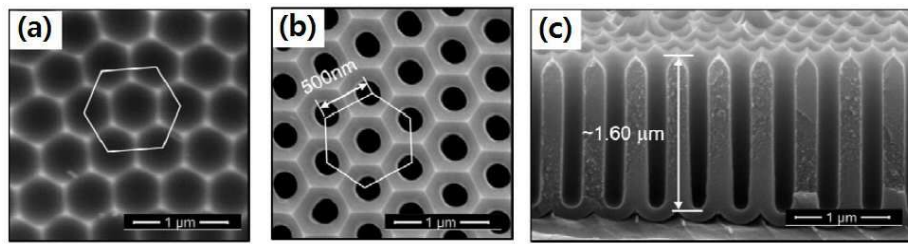
도면3



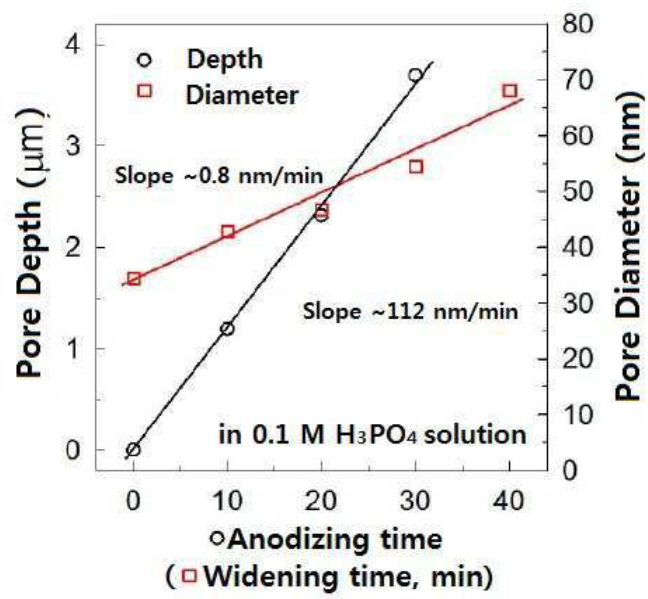
도면4



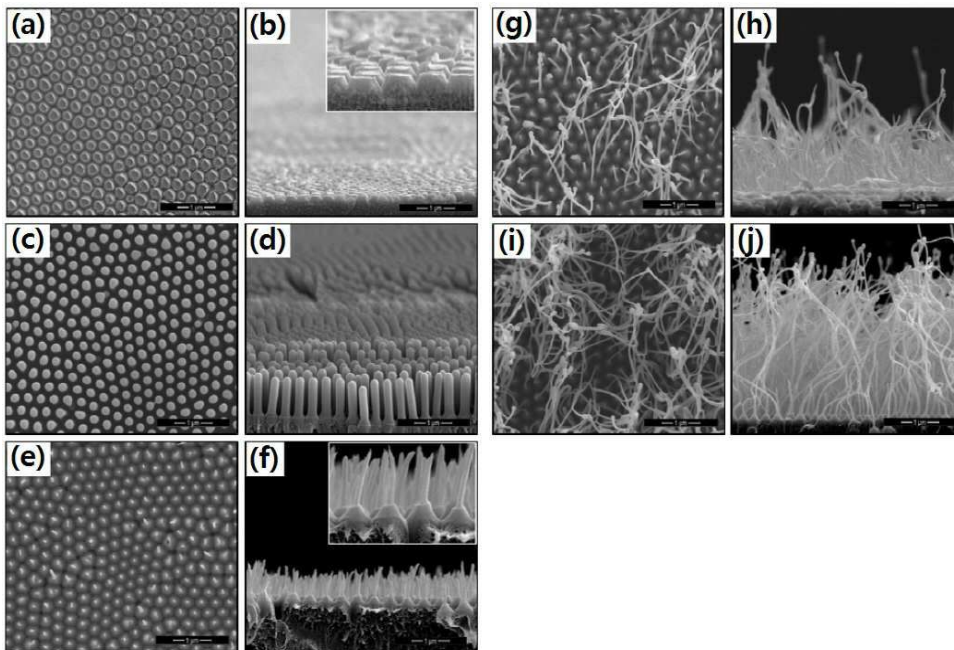
도면5



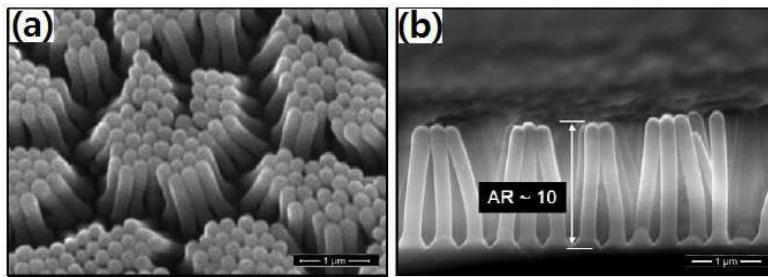
도면6



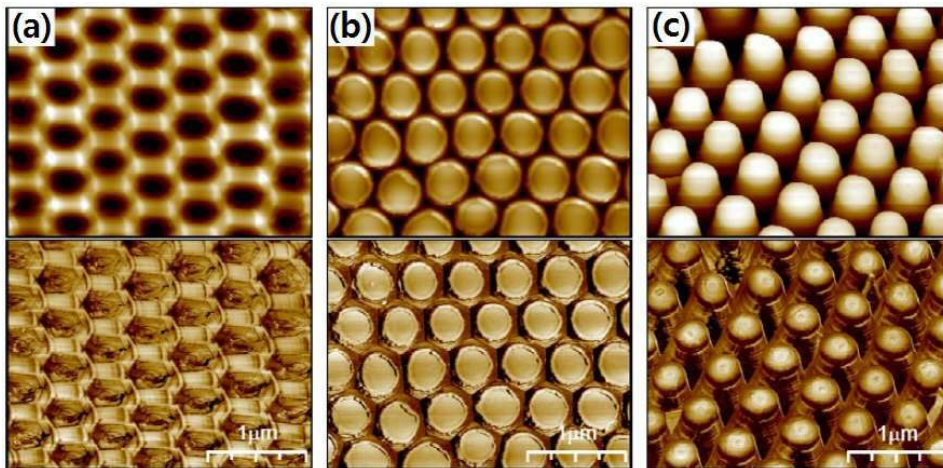
도면7



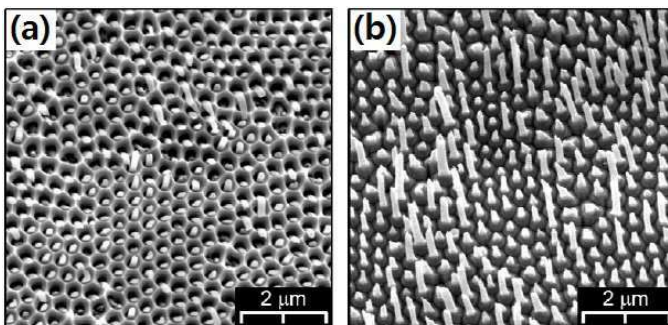
도면8



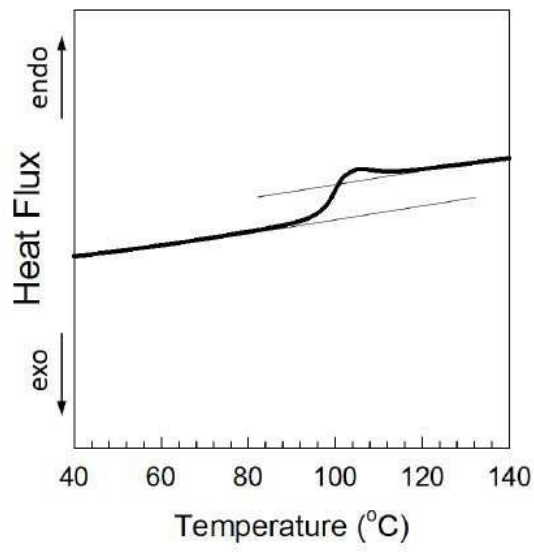
도면9



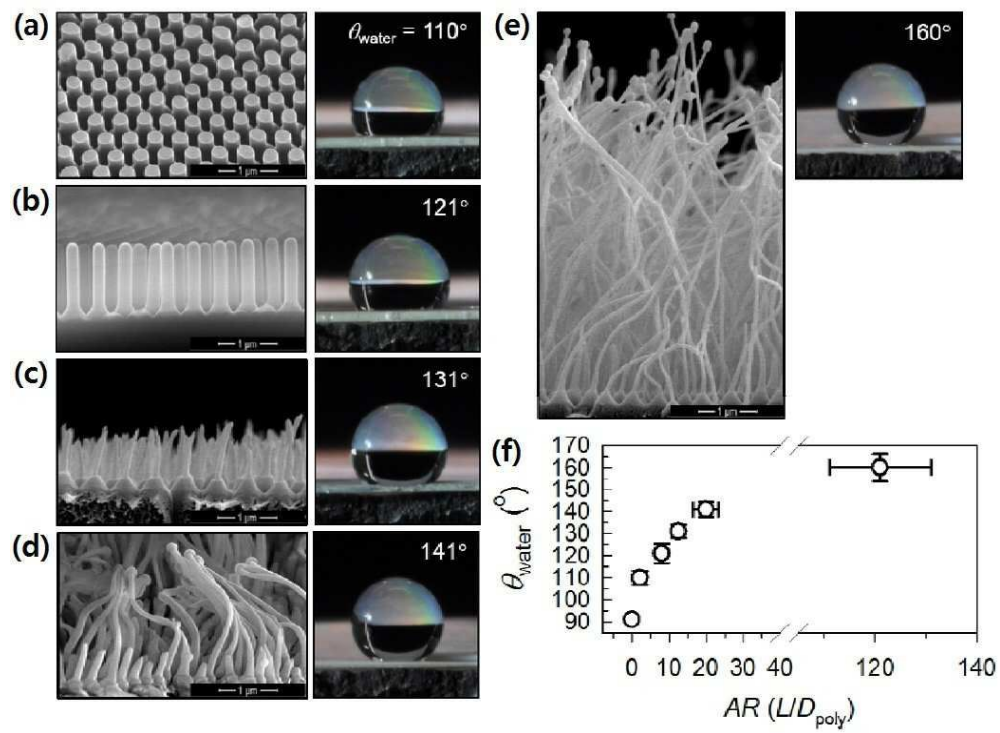
도면10



도면11



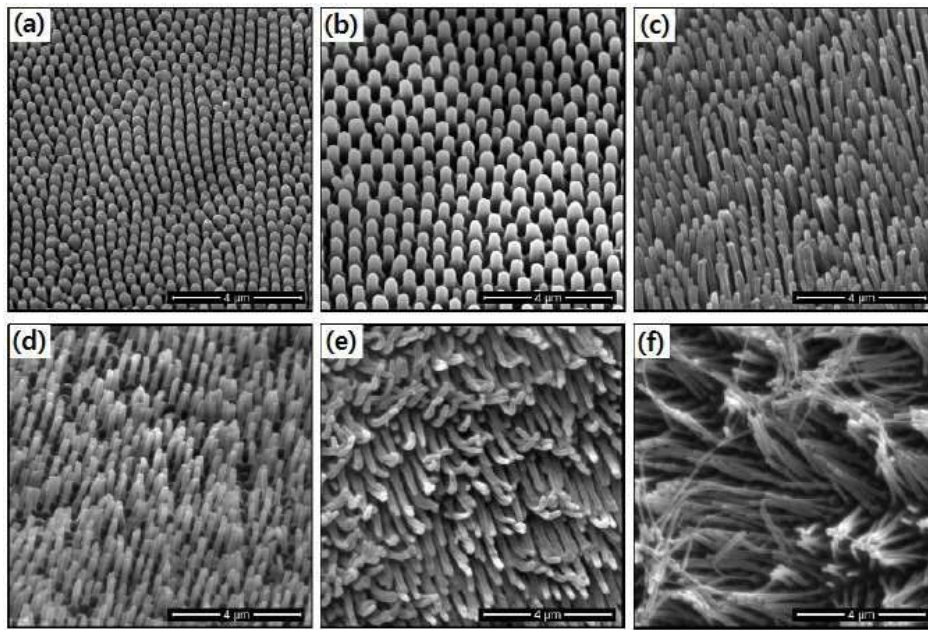
도면12



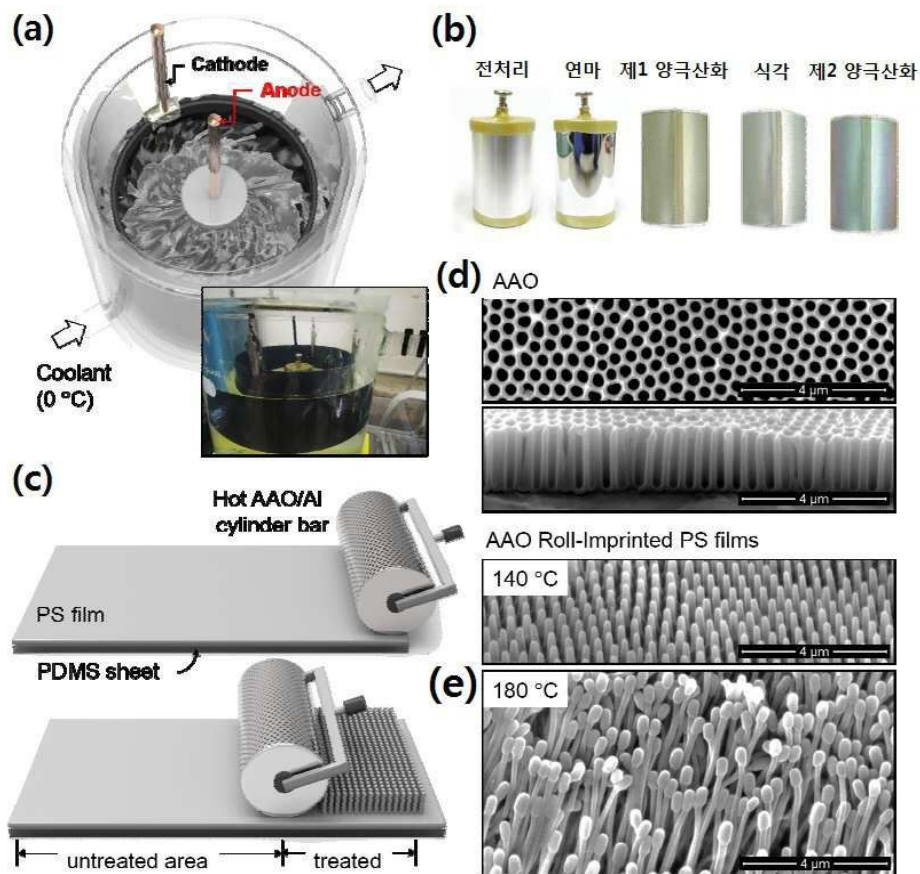
도면13



도면14



도면15



도면16

