



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0082858
(43) 공개일자 2025년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 22/08 (2006.01) C07C 17/275 (2006.01)
C07C 41/01 (2006.01) C07C 43/225 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 22/08 (2013.01)
C07C 17/275 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0171642

(22) 출원일자 2023년11월30일

심사청구일자 2023년11월30일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이재원

대전광역시 유성구 노은로 416 송림마을5단지아파트 504동 902호

이경진

대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 101동 401호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

윤중곤

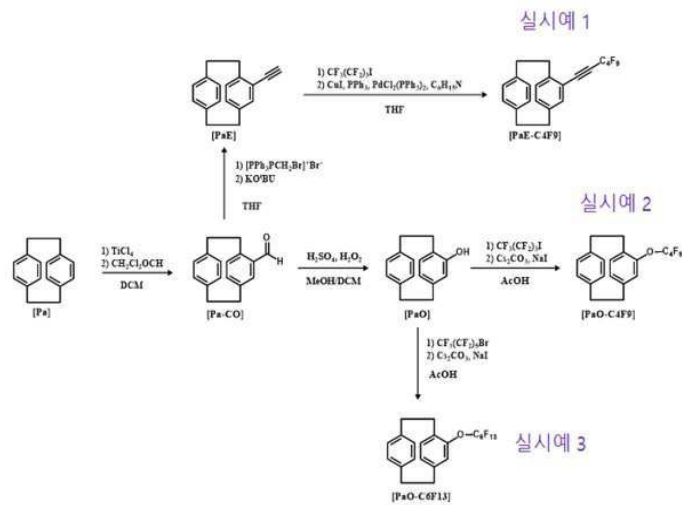
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 불소기가 도입된 파릴렌 고분자용 단량체 합성물과 이를 이용한 필름

(57) 요약

본 발명에서는 불소기가 도입된 파릴렌 고분자용 단량체 합성물과 이를 이용한 필름을 제공하며, 상기 단량체 합성물은 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 41/01 (2013.01)

C07C 43/225 (2013.01)

C08J 5/18 (2021.05)

C08J 2300/102 (2013.01)

(72) 발명자

이희종

대전광역시 대덕구 계족산로 136 선비마을5단지아파트 515동 1601호

양서주

대전광역시 유성구 대학로179번길 8, 401호

이건오

대전광역시 서구 청사로 70 누리아파트 110동 1102호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415186248

과제번호 20017588

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술기획평가원

연구사업명 소재부품기술개발

연구과제명 50% 연신회복 가능한 폴리우레탄 기반 스트레처블 디스플레이용 커버윈도우 소재 개

발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 충남대학교 산학협력단

연구기간 2021.10.01 ~ 2025.12.31

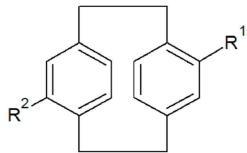
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 및 R^2 중에서 적어도 하나는 각각 독립적으로 $-O-R^a$ 또는 $-C\equiv C-R^a$ 이고,

R^a 는 $(CF_2)_nCF_3$ 및 $0 \leq n$ (정수)이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서,

$2 \leq n \leq 6$ 인 것

을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서,

R^1 은 $-O-(CF_2)_3CF_3$ 또는 $-O-(CF_2)_5CF_3$ 이고,

R^2 는 수소인 것

을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서,

R^1 은 $-C\equiv C-(CF_2)_3CF_3$ 또는 $-C\equiv C-(CF_2)_5CF_3$ 이고,

R^2 는 수소인 것

을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화합물은 ethane, ethyne, ethene, halogen, hydroxy, ketone, carboxylate, amine, diamine 및 amide 중에서 선택되는 적어도 하나의 관능기가 도입된 것

을 특징으로 하는 화합물.

청구항 6

a) 파릴렌 상에 적어도 하나의 알데하이드기를 부착하는 단계;

b) 상기 파릴렌 상에 부착된 알데하이드기를 환원시켜 에티닐기 또는 하이드록실기가 도입된 파릴렌을 생성하는 단계; 및

c) 상기 파릴렌 상에 도입된 에티닐기 또는 하이드록실기 상에 플루오로화 알킬기를 부착하여 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 것

을 특징으로 하는 불소기가 도입된 파릴렌 고분자용 단량체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 a) 단계는 루이스 산 촉매의 존재 하에서 파릴렌을 알데하이드기로 아실화하며,

상기 루이스 산 촉매는 $AlCl_3$, $TiCl_4$ 및 $SnCl_4$ 중에서 선택되는 적어도 하나인 것

을 특징으로 하는 불소기가 도입된 파릴렌 고분자용 단량체의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 b) 단계는 무기산 및/또는 전자 공여체의 존재 하에서 파릴렌 상에 부착된 알데하이드기를 환원시켜 에티닐기 또는 하이드록실기가 도입된 파릴렌을 생성하며,

상기 무기산 및 전자 공여체는 HCl , HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , 포스포늄 염(Phosphonium salt) 및 H_2O_2 중에서 선택되는 적어도 하나인 것

을 특징으로 하는 불소기가 도입된 파릴렌 고분자용 단량체의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 c) 단계는 루이스 산 촉매의 부재 하에서 파릴렌 상에 도입된 에티닐기 또는 하이드록실기 상에 플루오로화 알킬기를 부착하는 것

을 특징으로 하는 불소기가 도입된 파릴렌 고분자용 단량체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 따른 화합물을 포함하는 조성물을 이용하여 형성된 고분자 필름.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 고분자 필름은 화학 기상 증착법(Cheical Vapor Deposition, CVD)을 통해 형성된 것으로, 두께가 30nm 내지 $5\mu m$ 인, 필름.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 고분자 필름은 디스플레이 디바이스의 커버윈도우, 전자소자 및 에너지소자용 봉지막 중에서 선택되는 적

어도 하나에 사용되는 것인, 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 불소기가 도입된 파릴렌 고분자용 단량체 합성물과 이를 이용한 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 정보 통신 기술이 발전하면서 대량의 정보를 처리한 후 이를 표시하는 디스플레이가 급속하게 발전하고 있다. 디스플레이의 발전에 따라 형태에도 많은 발전이 있으며, 구체적으로 접을 수 있는 폴더블 디스플레이, 부피를 최소화할 수 있는 롤러블 디스플레이 등이 시장에 출시되고 있다. 이러한 추세에 따라 차세대 디스플레이로써 화면을 늘렸다 줄일 수 있는 스트레처블 디스플레이에 대한 주목도가 높아지고 있다.

[0003] 현재 시장에서 많은 관심을 받고 있는 폴더블 디스플레이에 사용되는 커버 윈도우 소재로는 주로 초박막 유리(UTG, Ultra Thin Glass)나 투명 폴리이미드(CPI, Colorless Polyimide)가 사용되고 있다.

[0004] 커버 윈도우 소재는 경도와 연신율의 부족으로 스트레처블 디스플레이에 적용되기에는 한계가 있다. 스트레처블 디스플레이는 형태 변형의 자유로운 장점과 함께 스마트워치, 웨어러블 기기, 차량용 디스플레이 등에서 요구될 수 있으나 스트레처블 디스플레이를 구성하는 소재와 기술에 대해서는 국내외적으로 연구가 많이 부족한 실정이다.

[0005] 스트레처블 디스플레이의 커버 윈도우 소재로 고연신율을 갖는 폴리우레탄(PU), 폴리에틸렌(PE) 필름 등이 사용될 수 있으나, 경도가 낮고 끈적함(Tacky)이 있어 단일 소재로는 사용되기 어려워 새로운 소재가 필요한 실정이다.

[0006] 이에, 스트레처블 디스플레이의 상용화를 위한 원천 소재 개발이 필요한 상황이다.

[0007] 또한, 페로브스카이트 태양전지는 저비용으로 고효율을 낼 수 있는 차세대 태양전지로 최근 많은 관심을 받고 있으나, 페로브스카이트는 수분에 매우 취약한 단점이 있고, 이를 해결할 방법으로 여러 가지 봉지재에 관한 연구가 진행중이다.

[0008] 한편, 파릴렌(Parylene) 분자는 화학기상증착법(CVD, Chemical Vapor Deposition)으로 고분자화되어 여러 기관 위에 특정 두께로 균일하게 증착할 수 있고, 물리적, 화학적 특성이 뛰어나며, 경도와 소수성을 향상시킬 수 있고, 슬립 특성을 부여할 수 있는 장점이 있다. 또한, 기관이 열에 약하더라도 증착되는 공정이 상온 범위이기 때문에 기관에 손상이 없으며 핀홀 및 결정구조 결함들을 효과적으로 저하시킬 수 있는 다양한 작용기 도입이 가능해 물리적 특성을 향상시킬 수 있다.

[0009] 이미 상용화에 성공한 파릴렌(Parylene-N, -C, -D) 등은 이미 우수한 물리적, 화학적 특성을 가져 디스플레이 소재, 페로브스카이트 봉지막, 의료기기 등 다양한 산업에 사용되고 있다.

[0010] 다른 측면에서, 경도와 슬립 특성을 향상시키기 위해 분자구조에 불소기를 도입하는 방법이 존재한다. 대표적으로, PTFE(Poly Tetra Fluoro Ethylene) 불소수지 혹은 불소가 함유된 물질을 다양한 표면에 도포하여 마찰계수, 내열성, 소수성, 비점착성 등의 특성을 부여하는 테프론(Teflon) 코팅법은 자동차 부품, 조리기기, 광학장비 등 다양한 산업에 사용되고 있는 대표적인 불소수지 코팅법이다.

[0011] 따라서, 불소기를 도입한 파릴렌 단량체를 이용하여 디스플레이 커버 윈도우용 소재나 페로브스카이트 태양전지 봉지재에 활용하여 유의미한 성능 향상을 볼 수 있을 것으로 기대된다. 본 발명에서는, 화학기상증착법을 통한 필름화 이후의 경도, 슬립 특성, 소수성 등의 물성을 향상시키기 위해 상용화된 파릴렌 이외에 파릴렌 단량체에 다양한 불소기를 도입한 스트레처블 디스플레이의 커버 윈도우용 소재 또는 페로브스카이트 태양전지 봉지재용 소재에 대한 내용을 포함한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 고연신율, 소수성 등을 포함한 물리적 특성과 내화화성이 우수한 파릴렌 분자구조를 제공한다.

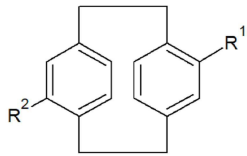
[0013] 구체적으로, 파릴렌 분자구조에 불소기를 포함한 작용기를 도입하여 기존 파릴렌보다 우수한 물리적 특성을 지닐 수 있는 분자 구조를 제공한다.

[0014] 본 발명의 불소기가 도입된 파릴렌은 물리적 특성의 향상으로 스트레처블 디스플레이의 커버 윈도우 소재로 사용될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 일 구현예는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0016] [화학식 1]



[0017]

[0018] 상기 화학식 1에서 R^1 및 R^2 중에서 적어도 하나는 각각 독립적으로 $-O-R^a$ 또는 $-C\equiv C-R^a$ 이고, R^a 는 $(CF_2)_nCF_3$ 및 $0 \leq n$ (정수)이다.

[0019] 상기 화학식 1에서 $2 \leq n \leq 6$ 일 수 있다.

[0020] 상기 화학식 1에서 R^1 은 $-O-(CF_2)_3CF_3$ 또는 $-O-(CF_2)_5CF_3$ 이고, R^2 는 수소일 수 있다.

[0021] 상기 화학식 1에서 R^1 은 $-C\equiv C-(CF_2)_3CF_3$ 또는 $-C\equiv C-(CF_2)_5CF_3$ 이고, R^2 는 수소일 수 있다.

[0022] 상기 화합물은 ethane, ethyne, ethene, halogen, hydroxy, ketone, carboxylate, amine, diamine 및 amide 중에서 선택되는 적어도 하나의 관능기가 도입된 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 일 구현예는 a) 파릴렌 상에 적어도 하나의 알데하이드기를 부착하는 단계; b) 상기 파릴렌 상에 부착된 알데하이드기를 환원시켜 에틸닐기 또는 하이드록실기가 도입된 파릴렌을 생성하는 단계; 및 c) 상기 파릴렌 상에 도입된 에틸닐기 또는 하이드록실기 상에 플루오로화 알킬기를 부착하여 상기 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 불소기가 도입된 파릴렌 고분자용 단량체의 제조방법을 제공한다.

[0024] 상기 a) 단계는 루이스 산 촉매의 존재 하에서 파릴렌을 알데하이드기로 아실화하며, 상기 루이스 산 촉매는 $AlCl_3$, $TiCl_4$ 및 $SnCl_4$ 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0025] 상기 b) 단계는 무기산 및/또는 전자 공여체의 존재 하에서 파릴렌 상에 부착된 알데하이드기를 환원시켜 에틸닐기 또는 하이드록실기가 도입된 파릴렌을 생성하며, 상기 무기산 및 전자 공여체는 HCl , HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , 포스포늄 염(Phosphonium salt), bromoethyl triphenylphosphonium bromide 및 H_2O_2 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0026] 상기 c) 단계는 루이스 산 촉매의 부재 하에서 파릴렌 상에 도입된 에틸닐기 또는 하이드록실기 상에 플루오로화 알킬기를 부착하는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 화합물을 포함하는 조성물을 이용하여 형성된 고분자 필름을 제공한다.

[0028] 상기 고분자 필름은 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)을 통해 형성된 것으로, 두께가 30nm 내지 5 μm 일 수 있다.

[0029] 상기 고분자 필름은 디스플레이 디바이스의 커버윈도우, 전자소자 및 에너지소자용 봉지막 중에서 선택되는 적어도 하나에 사용되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0030] 기존에 상용화된 파릴렌은 이미 뛰어난 물리적 특성으로 다양한 산업에 활용되고 있지만, 본 발명에서 합성된 단량체는 더 높은 불소 함량과 알콕시, 에틸닐 작용기를 보유하여 기판 위에 증착 후 고연신율, 소수성, 슬립

특성, 내화학적 등 물리적/화학적 특성이 더욱 향상될 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명에서는 상기 파릴렌 소재를 스트레처블 디스플레이, 페로브스카이트 태양전지 봉지막, 의료기기 등 다양한 산업에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 실시예 1 내지 3에서 제조된 불소기가 도입된 파릴렌 고분자용 단량체의 합성 scheme이다.

도 2a 내지 2c는 실시예 1 내지 3에 따른 단량체의 구조 확인을 위해 $^1\text{H-NMR}$ 분석한 결과를 나타낸 도면이다.

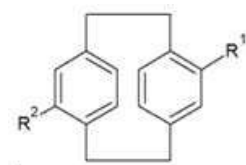
도 3은 실시예 1 내지 3에 따른 단량체의 구조 확인을 위해 FT-IR 분석한 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0034] 본 발명의 일 구현예는 불소기가 도입된 파릴렌 고분자용 단량체 합성물로서, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0035] [화학식 1]



[0036]

[0037] 상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2 중에서 적어도 하나는 각각 독립적으로 $-\text{O}-R^a$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-R^a$ 이고, R^a 는 $(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ 및 $0 \leq n$ (정수)이다.

[0038] 또한, 상기 화학식 1에서 n 은 $2 \leq n \leq 6$ (정수) 또는 $3 \leq n \leq 5$ (정수)인 경우 바람직할 수 있다. 이로 인해, 합성된 단량체에서 더 높은 불소 함량과 알콕시, 에틸닐 작용기를 동시에 보유하여 기판 위에 증착 후 고연신율, 소수성, 슬립 특성, 내화학적 등 물리적/화학적 특성이 더욱 향상될 수 있다. 구체적으로, 에틸닐 적용시에는 탄소-탄소 삼중결합으로 인해 분자간 결합이 강해져 열적 특성, 강도와 내구성을 향상시킬 수 있고, 알콕시기 적용시에는 탄소-탄소 결합보다 입체장애의 완화로 인해 더 유연해지고, 수소결합으로 인해 경도가 향상될 수 있다. 불소 함량의 증가는 슬립특성과 소수성, 내화학적이 향상시킨다.

[0039] 구체적으로, 상기 R^1 은 $-\text{O}-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 또는 $-\text{O}-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 이고, R^2 는 수소일 수 있다. 또는, 상기 R^1 은 $-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 이고, R^2 는 수소일 수 있다. 이에, 상승한 효과를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0040] 한편, 상기 화합물은 ethane, ethyne, ethene, halogen, hydroxy, ketone, carboxylate, amine, diamine 및 amide 중에서 선택되는 적어도 하나의 관능기가 더 도입될 수 있다. 이에, 불소 작용기 이외의 추가적인 작용기 도입을 통해 고분자 필름을 증착한 이후 고연신율, 소수성, 슬립 특성, 내화학적 등 물리적/화학적 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0042] 본 발명의 다른 일 구현예는 불소기가 도입된 파릴렌 고분자용 단량체의 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법은 a) 파릴렌 상에 적어도 하나의 알데하이드기를 부착하는 단계; b) 상기 파릴렌 상에 부착된 알데하이드기를 환원시켜 에틸닐기 또는 하이드록실기가 도입된 파릴렌을 생성하는 단계; 및 c) 상기 파릴렌 상에 도입된 에틸닐기 또는 하이드록실기 상에 플루오로화 알킬기를 부착하여 상기 (화학식 1로 표시되는) 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

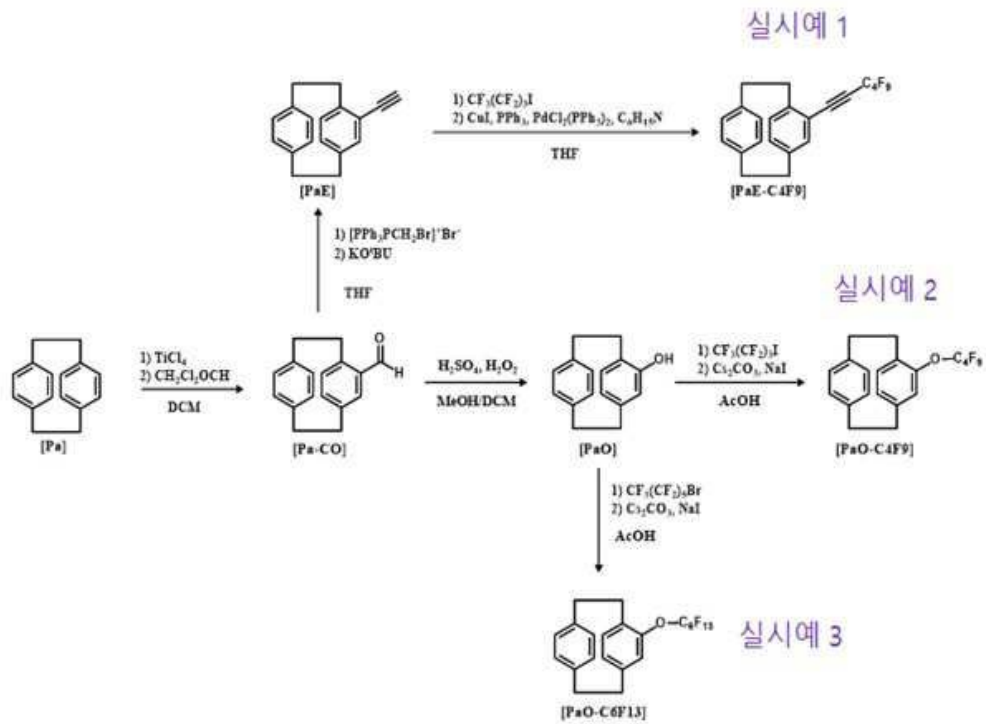
- [0043] 상기 a) 단계는 루이스 산 촉매의 존재 하에서 파릴렌을 알데하이드기로 아실화하는 단계이고, 상기 루이스 산 촉매는 AlCl_3 , TiCl_4 및 SnCl_4 중에서 선택되는 적어도 하나, 일 예로 AlCl_3 또는 TiCl_4 , 바람직하게는 TiCl_4 일 수 있다. 이에, 아실화 반응이 안정적으로 수행될 수 있다.
- [0044] 구체적으로, 파릴렌이 녹아있는 용액에 아실클로라이드 및 루이스 산 촉매를 첨가하고 20 내지 30℃의 온도에서 1 내지 10 시간 동안 반응시키는 것일 수 있으며, 상기 온도 및 시간의 범위를 벗어나는 경우에는 아실화 수율이 저하될 수 있어 바람직하지 않다.
- [0045] 상기 b) 단계는 무기산 및/또는 전자 공여체의 존재 하에서 파릴렌 상에 부착된 알데하이드기를 환원시켜 에티닐기 또는 하이드록실기가 도입된 파릴렌을 생성하는 단계이고, 상기 무기산 및 전자 공여체는 HCl , HNO_3 , H_3PO_4 또는 H_2SO_4 , 및 H_2O_2 , 브로모메틸 트리페닐포스포늄 브로마이드, 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 아실화된 단량체는 케토(Keto)기를 포함하게 되는데 이러한 케토기는 이후 증착된 고분자 필름에서 알칼리 안정성 등 물리적/화학적 특성을 열화시킬 수 있으므로 환원시키는 것이 바람직하다.
- [0046] 구체적으로, 아실화된 파릴렌 단량체가 녹아있는 용액에 무기산 및/또는 전자 공여체를 첨가하고 20 내지 30℃의 온도에서 10 내지 60 시간동안 교반하는 것일 수 있으며, 상기 온도 및 시간의 범위를 벗어나는 경우에는 수율이 저하될 수 있어 바람직하지 않다.
- [0047] 상기 c) 단계는 루이스 산 촉매의 부재 하에서 파릴렌 상에 도입된 에티닐기 또는 하이드록실기 상에 플루오로화 알킬기를 부착하는 단계이다. 이에, 합성된 단량체에서 더 높은 불소 함량과 알콕시, 에티닐 작용기를 동시에 보유할 수 있다.
- [0048] 이어서, 불소기가 도입된 파릴렌 생성물에 건조, 플래쉬 크로마토그래피, 추출, 증류, 재결정화 또는 이들의 조합을 수행하여 정제시킬 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0050] 본 발명의 다른 일 구현에는 상기 불소기가 도입된 파릴렌 고분자용 단량체를 포함하는 조성물을 이용하여 형성된 고분자 필름을 제공한다.
- [0051] 상기 고분자 필름은 화학 기상 증착법(Cheical Vapor Deposition, CVD)을 통해 형성된 것으로, 두께가 30nm 내지 5 μm 일 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 고분자 필름을 제조하는 방법은 일 예로, 고체 상태의 단량체를 0.01 torr 내지 1.0 torr 또는 0.08 torr 내지 0.1 torr의 게이지압력, 100℃ 내지 300℃ 또는 150℃ 내지 200℃의 온도에서 기체로 승화시킨 후, 500℃ 내지 800℃에서 라디칼 형태로 분해시킨 다음, 분해된 라디칼을 30℃ 내지 200℃ 또는 60℃ 내지 80℃의 온도의 챔버에서 -10℃ 내지 20℃ 또는 -10℃ 내지 5℃로 냉각된 기판상에 증착/코팅시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 고분자 필름은 디스플레이 디바이스의 커버윈도우, 전자소자 및 에너지소자용 봉지막 중에서 선택되는 적어도 하나에 사용되는 것일 수 있고, 구체적으로 롤러블 디스플레이, 스트레처블 디스플레이, 스트레처블 센서, 스킨어태처블 센서, 페로브카이트 태양전지 봉지막, 유기 태양전지 봉지막에 적용될 수 있다. 이에, 파릴렌 단량체에 불소의 함량과 그 이외의 작용기 조절을 통해 고분자 필름에 불소화 파릴렌을 증착한 이후 고연신율, 소수성, 슬립 특성, 내화학적 등 물리적/화학적 특성의 향상을 기대할 수 있다.
- [0055] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] **실시예**
- [0057] **(실시예 1) - PaE-C₆F₉ 단량체 합성**
- [0058] [Pa-CO 합성]
- [0059] 1. Paracyclophane (10 g)을 DCM 450mL에 녹인 후 0℃까지 냉각한 후, TiCl_4 (17.6 g) 과 Dichloromethyl methyl ether (4.5 mL)를 넣어준다.

- [0060] 2. 혼합물은 상온까지 천천히 온도를 올린 후 6시간동안 교반시킨다.
- [0061] 3. DI water (450 mL)를 넣어준 후 2시간동안 교반시킨 후 반응을 종료한다.
- [0062] 4. 혼합물을 MC로 분리하여 추출한 후, MgSO_4 로 잔여 수분을 제거한다.
- [0063] 5. 컬럼 크로마토그래피로 혼합물을 분리하여 생성물을 얻었다.
- [0064] [PaE 합성]
- [0065] 1. Toluene (160 mL)에 dibromomethane (39.8 g)과 Triphenylphosphine (30 g)을 녹인다.
- [0066] 2. 혼합물을 95℃에서 72시간동안 교반한 후, 생성물은 필터로 거른 후 ether로 씻는다.
- [0067] 3. Triphenylphosphine dibromide (6.06 g)을 THF (75 mL)에 녹이고, potassium tert-butoxide (3.8 g)을 첨가한 후 -78℃에서 교반한다.
- [0068] 4. Pa-CO (3 g)을 THF (65mL)에 녹인 후 1시간동안 천천히 혼합물에 첨가한다.
- [0069] 5. 혼합물은 60℃에서 1시간동안 교반시킨다.
- [0070] 6. 혼합물을 상온까지 냉각시킨 후, DI water을 추가한 후 1M HCl 용액을 추가한다.
- [0071] 7. Diethyl ether와 Na_2SO_4 로 유기층을 분리한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물을 얻었다.
- [0072] [PaE- C_4F_9 합성]
- [0073] 1. THF (30 mL)에 PaE (1 g), triphenylphosphine (113 mg), copper iodide (40 mg), Nonafluoro-1-iodobutane (2.2 g), triethylamine (7.1 g), (Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (140 mg)을 혼합한다.
- [0074] 2. 혼합물을 75℃에서 20시간동안 교반한다.
- [0075] 3. 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물을 얻었다.
- [0076] **(실시예 2) - PaO- C_4F_9 단량체 합성**
- [0077] [PaO 합성]
- [0078] 1. Pa-CO (2 g)을 DCM (40 mL)와 MeOH (40 mL)에 녹인다.
- [0079] 2. 이후 H_2SO_4 용액 (0.2 mL)를 추가하여 16 시간동안 교반한다.
- [0080] 3. 얻어진 혼합물을 brine과 Na_2SO_4 로 정제한다.
- [0081] 4. 얻어진 혼합물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물을 얻었다.
- [0082] [PaO- C_4F_9 합성]
- [0083] 1. PaO (448 mg), nonafluoro-1-iodobutane (830 mg), calcium carbonate (2.6 g), sodium iodide (1.2 g)를 acetone (120 mL)에 녹인다.
- [0084] 2. 혼합물을 60℃에서 48시간동안 교반시킨다.
- [0085] 3. 혼합물을 DCM으로 희석한 후 필터로 정제한다.
- [0086] 4. 혼합물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물을 얻었다.
- [0087] **(실시예 3) - PaO- C_6F_{13} 단량체 합성**
- [0088] [PaO- C_6F_{13} 합성]
- [0089] 1. PaO (448 mg), tridecafluoro bromide (830 mg), calcium carbonate (2.6 g) sodium iodide (1.2 g)를 acetone (120 mL)에 녹인다.

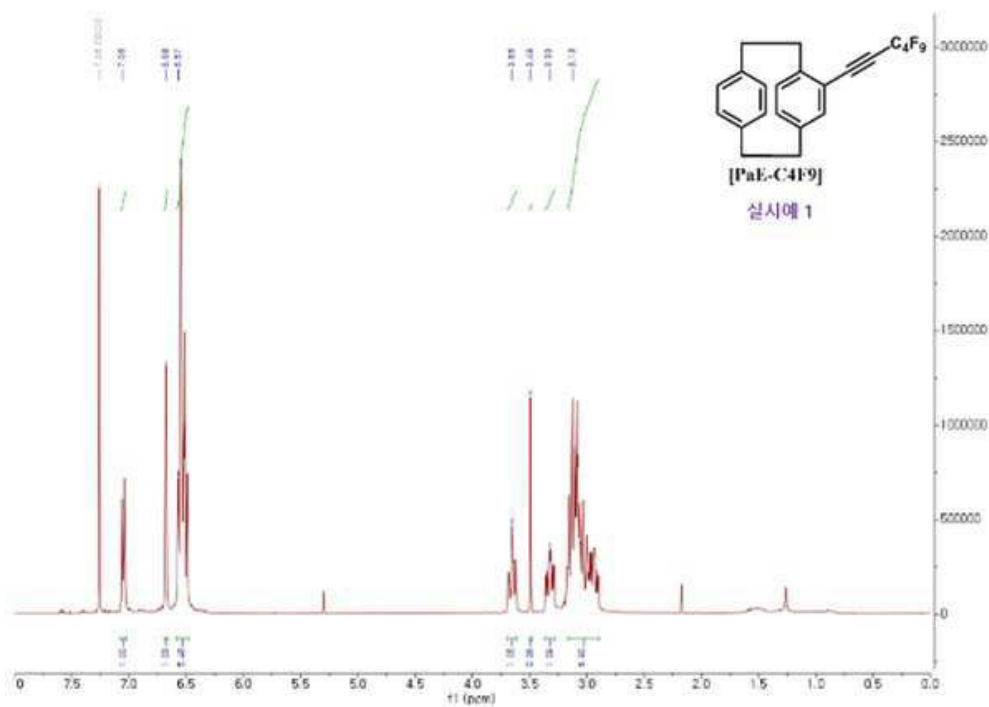
- [0090] 2. 혼합물을 60℃에서 48시간동안 교반시킨다.
- [0091] 3. 혼합물을 DCM으로 희석한 후 필터로 정제한다.
- [0092] 4. 혼합물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물을 얻었다.
- [0093] **(실시예 4 내지 6)**
- [0094] 1. 실시예 1 내지 3에서 합성된 분자를 로딩한 후 20 sccm의 아르곤 분위기 하에서 40~70℃에서 승화시켰다.
- [0095] 2. 승화된 분자를 550~560℃ 조건에서 CVD 챔버 내로 이동시키는 동시에 열분해시켰다.
- [0096] 3. 열분해된 분자는 80℃ 챔버에서 5℃의 기판 위에 증착되었다 (증착 두께(증착두께: 30nm~5μm)).
- [0098] **실험예**
- [0099] **[실험예 1] NMR(Nuclear magnetic resonance) 분석**
- [0100] 실시예 1 내지 실시예 3을 통해 준비한 각 단량체의 구조를 확인하기 위하여 ¹H-NMR 분석하여 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0101] 도 2를 참조하면 H 및 C 원소를 비교함으로써 실시예 1 내지 실시예 3에서 합성된 단량체의 구조를 확인할 수 있었다.
- [0103] **[실험예 2] FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) 분석**
- [0104] 실시예 1 내지 실시예 3을 통해 준비한 각 단량체의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼을 분석하고 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0105] 도 3을 참조하면, C-O기를 갖는 실시예 2 및 3은 1050~1250cm⁻¹에서 피크를 나타내고, C≡C기를 갖는 실시예 1은 2100cm⁻¹에서 피크를 나타냈다.
- [0106] 이를 통해 실시예 1 내지 실시예 3에서 합성된 단량체의 구조를 확인할 수 있었다.
- [0108] 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

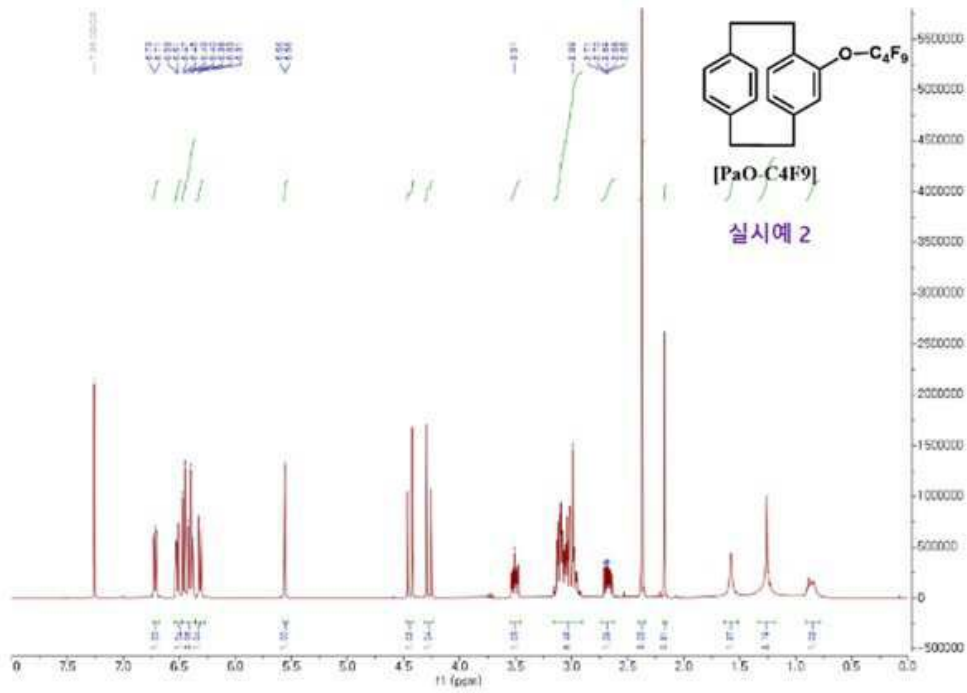
도면1



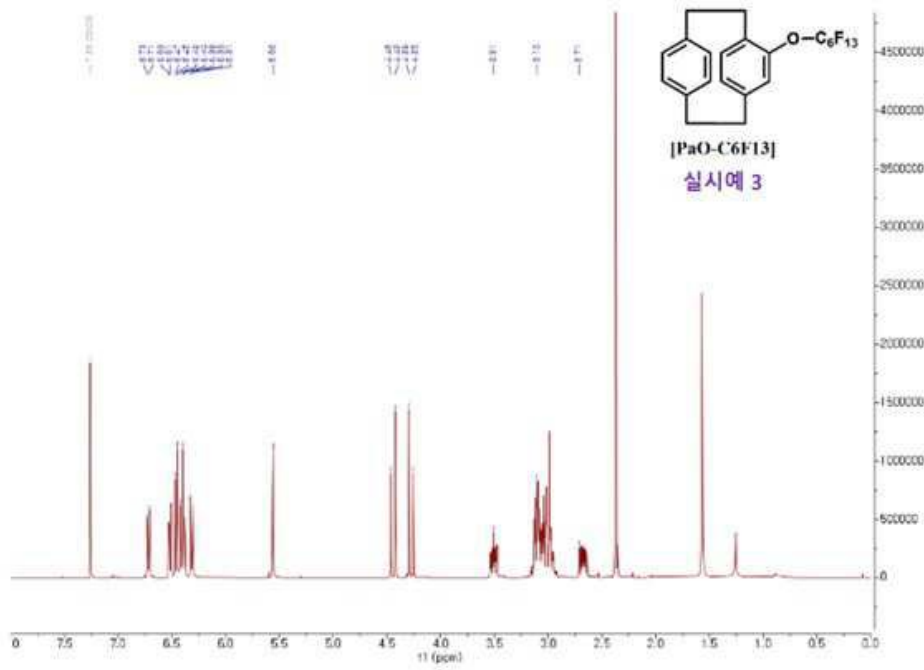
도면2a



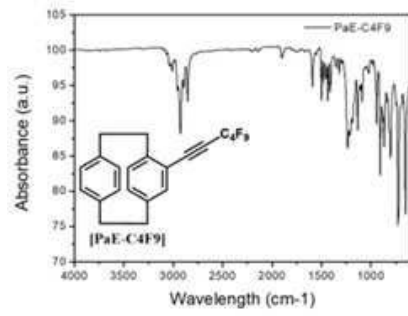
도면2b



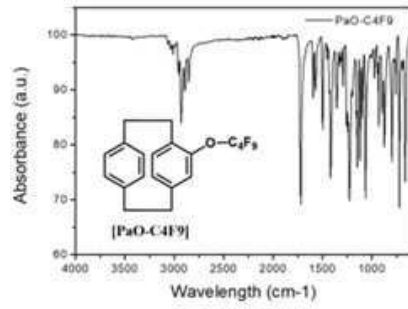
도면2c



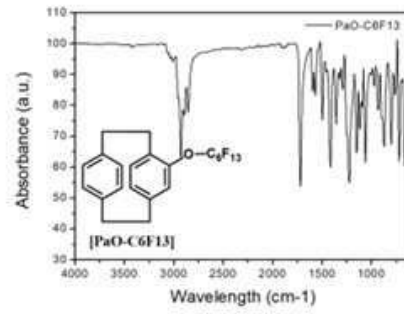
도면3



실시예 1



실시예 2



실시예 3