



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0028340
(43) 공개일자 2020년03월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) C08G 61/02 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) C08J 3/215 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 3/38 (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01) C09D 7/61 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
C08G 61/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7038120
(22) 출원일자(국제) 2018년07월04일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년12월24일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2018/050817
(87) 국제공개번호 WO 2019/006549
국제공개일자 2019년01월10일
- (30) 우선권주장
62/528,579 2017년07월05일 미국(US)
- (71) 출원인
내셔널 리서치 카운실 오브 캐나다
캐나다 온타리오 케이1에이 0알6 오타와 몬트리올
로드 1200
- (72) 발명자
마르티네즈-루비, 야디엔카
캐나다 온타리오 케이1씨 5비4, 오타와, 데 페르
드릭스 1716
데노미, 스테판
캐나다 퀘벡 제이9에이 2엔7, 가티노, 뤼 데 프루
니에르스 33
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김해중

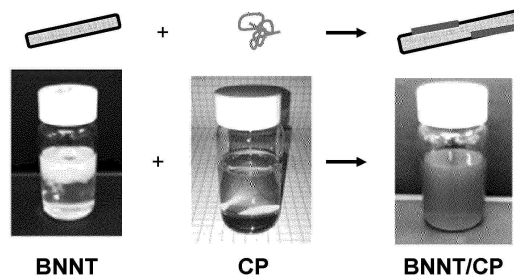
전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 발명의 명칭 초소수성 나노-마이크로 스케일 패터화된 필름을 제조하는 방법

(57) 요약

본 출원은 초소수성 나노-마이크로 스케일 패터화된 필름을 제조하는 방법, 이러한 방법으로부터 제조된 필름 및 초소수성 코팅으로서의 이러한 필름의 용도를 개시한다. 초소수성 나노-마이크로 스케일 패터화된 필름은 고종형 비 나노입자, 예를 들어, 붕소 니트라이드 나노튜브(BNNT) 및/또는 탄소 나노튜브(CNT)를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 61/126 (2013.01)
C08J 3/215 (2013.01)
C08K 3/041 (2017.05)
C08K 3/38 (2013.01)
C08L 65/00 (2013.01)
C09D 5/084 (2013.01)
C09D 5/1618 (2013.01)
C09D 7/61 (2018.01)
C09D 7/70 (2018.01)

(72) 발명자

청, 푸용

캐나다 온타리오 케이4에이 4이2, 오타와, 소쥬른
스트리트 2163

김, 근수

캐나다 온타리오 케이1제이 8제이7, 오타와, 카디
날 씨터 1953

시마드, 베노이트

캐나다 온타리오 케이4에이 3에이치9, 오타와, 아
크 엔 시엘 스트리트 613

명세서

청구범위

청구항 1

초소수성 나노-마이크로 스케일 패턴화된 필름을 제조하는 방법으로서,

습윤 필름을 얻기 위해 요망되는 마이크로 스케일 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인을 통해 유기 용매 중에 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머로 비-공유적으로 작용화된 고종횡비 나노입자를 포함하는 적어도 하나의 현탁액을 여과하는 단계로서, 멤브레인 마이크로 스케일 표면 모폴로지는 습윤 필름의 표면 상에 주형화된 단계; 및 필름을 건조시켜 나노-마이크로 스케일 패턴화된 초소수성 필름을 얻는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 하나의 현탁액이 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머를 포함하는 용액을 고종횡비 나노입자를 포함하는 현탁액과 혼합함으로써 제조되는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기 용매 중에 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머로 비-공유적으로 작용화된 고종횡비 나노입자를 포함하는 하나의 현탁액이 요망되는 마이크로 스케일 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인을 통해 여과되는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 고종횡비 나노입자가 붕소 니트라이드 나노튜브(BNNT)인 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 고종횡비 나노입자가 탄소 나노튜브(CNT)인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기 용매 중에 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머로 비-공유적으로 작용화된 고종횡비 나노입자를 포함하는 2개의 현탁액이 요망되는 마이크로 스케일 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인을 통해 여과되는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 현탁액이 순차적으로 여과되며, 제1 현탁액의 고종횡비 나노입자가 CNT이며, 제2 현탁액의 고종횡비 나노입자가 BNNT인 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 현탁액이 순차적으로 여과되며, 제1 현탁액의 고종횡비 나노입자가 BNNT이며, 제2 현탁액의 고종횡비 나노입자가 CNT인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 용매가 클로로포름 또는 테트라하이드로푸란(THF)인 방법.

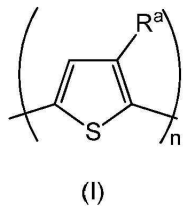
청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 컨쥬게이션된 폴리머가 알킬 측쇄를 지닌 폴리티오펜, 알킬 측쇄를 지닌 폴리플루오렌, 알킬 측쇄를 지닌 폴리(플루오렌-코-피리딘), 또는 알킬 측쇄를 지닌 폴리(티오펜-코-플루오렌)인 방법.

청구항 11

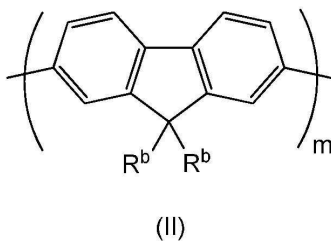
제10항에 있어서, 컨쥬게이션된 폴리머가

(a) 하기 화학식 I의 폴리티오펜:



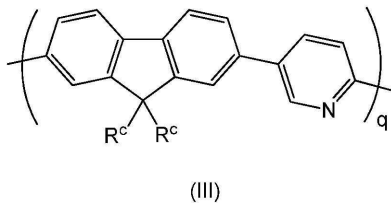
[상기 식에서, R^a 는 C_{4-24} 알킬이며, n 은 화학식 I의 가용성 폴리티오펜에 대한 범위임];

(b) 하기 화학식 II의 폴리플루오렌:



[상기 식에서, R^b 는 독립적으로 C_{6-24} 알킬이며, m 은 화학식 II의 가용성 폴리플루오렌에 대한 범위임];

(c) 하기 화학식 III의 폴리(플루오렌-코-피리딘)



[상기 식에서, 각 R^c 는 독립적으로 C_{6-24} 알킬이며, q 는 화학식 III의 가용성 폴리(플루오렌-코-피리딘)에 대한 범위임]

으로부터 선택된 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, n 이 10 내지 200의 정수이며, m 이 10 내지 100의 정수이며, q 가 10 내지 100의 정수인 방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, R^a 가 n -헥실 또는 n -옥타데실이며, 각 R^b 가 n -옥틸 또는 n -옥타데실이며, 각 R^c 가 n -옥타데실인 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 고중량비 나노입자 대 컨쥬게이션된 폴리머의 중량비가 약 1:0.05 내지 약 1:1인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 고종횡비 나노입자 대 컨쥬게이션된 폴리머의 중량비가 약 1:0.15인 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 현탁액을 여과하는 단계가 멤브레인을 통한 진공 여과를 포함하는 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 멤브레인이 폴리(1,1,2,2-테트라플루오로에틸렌)을 포함하는 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 멤브레인이 약 0.2 μm 내지 약 20 μm 의 공극 크기를 갖는 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 멤브레인이 약 1.2 μm 의 공극 크기를 갖는 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 현탁액을 여과하는 단계에서, 멤브레인이 여과 어셈블리에 하우스징되며, 방법이 건조 전에, 습윤 필름이 부착된 멤브레인을 여과 어셈블리로부터 제거하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 건조시키는 단계가 주변 온도 및 압력에서 평평한 표면 상에서 멤브레인에 부착된 습윤 필름을 건조시키고, 이후에, 멤브레인으로부터 반-건조된 필름을 박리시키고, 상승된 온도 및 감압 하에서 추가로 건조시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에서 규정된 바와 같은 방법으로부터 제조된 초소수성 나노-마이크로 스케일 패턴화된 필름.

청구항 23

제22항에 있어서, 정적 접촉각이 150° 보다 큰, 초소수성 나노-마이크로 스케일 패턴화된 필름.

청구항 24

필름이 150° 보다 큰 접촉각을 갖는, 고종횡비 나노입자를 포함하는 초소수성 나노-마이크로 스케일 패턴화된 필름.

청구항 25

제24항에 있어서, 고종횡비 나노입자가 붕소 니트라이드 나노튜브(BNNT)인 초소수성 필름.

청구항 26

제24항에 있어서, 고종횡비 나노입자가 탄소 나노튜브(CNT)인 초소수성 필름.

청구항 27

제24항에 있어서, 고종횡비 나노입자가 붕소 니트라이드 나노튜브(BNNT)와 탄소 나노튜브(CNT)의 혼합물이며, 나노스케일 피처(nanoscale feature)가 BNNT에서 발생하는 초소수성 필름.

청구항 28

제24항에 있어서, 고종횡비 나노입자가 붕소 니트라이드 나노튜브(BNNT)와 탄소 나노튜브(CNT)의 혼합물이며, 나노스케일 피처가 CNT에서 발생하는 초소수성 필름.

청구항 29

제22항 내지 제28항 중 어느 한 항의 초소수성 나노-마이크로 스케일 패턴화된 필름을 포함하는 코팅.

청구항 30

표면에 제22항 내지 제28항 중 어느 한 항의 초소수성 나노-마이크로 스케일 패턴화된 필름을 적용하는 것을 포함하는 방수, 자가-세정, 성애 방지, 방빙(anti-icing), 생물부착 방지, 탈염화, 낮은-마찰 및/또는 부식방지 표면을 제조하는 방법.

청구항 31

방수, 자가-세정, 성애 방지, 방빙, 생물부착 방지, 탈염화, 낮은-마찰 및/또는 부식방지 표면을 제조하기 위한, 제22항 내지 제28항 중 어느 한 항의 초소수성 나노-마이크로 스케일 패턴화된 필름의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련된 출원에 관한 상호 참조문헌

[0002] 본 출원은 2017년 7월 5일에 출원된 공동 계류 중인 미국출원 제62/528,579호로부터의 우선권의 이익을 주장하며, 이러한 문헌의 내용은 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0003] 분야

[0004] 본 출원은 초소수성 나노-마이크로 스케일 패턴화된 필름을 제조하는 방법, 이러한 방법으로부터 제조된 필름, 및 초소수성 코팅으로서의 이러한 필름의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 방수, 자가-세정, 성애 방지, 방빙(anti-icing), 생물부착 방지, 탈염화, 낮은-마찰 및/또는 부식방지 표면으로서 사용하는 것과 같은(그러나, 이로 제한되지 않음) 상이한 적용을 위한 초소수성 표면의 사용은 상당한 관심이 있다. 현재, 습윤화의 원리 이해를 해결하고 작은 스케일 및/또는 큰 스케일로 초소수성 표면을 제작하는 방법을 규정하기 위한 노력이 여전히 요구되고 있다.

[0006] 초소수성 표면을 달성하는 것은, 예를 들어, 2가지 주요 특징, 즉, 표면의 화학적 조성(예를 들어, 낮은 표면 에너지 물질의 사용) 및 이의 모폴로지 구조(예를 들어, 거친 계층적 마이크로/나노구조의 사용을 포함)에 의존적이다. 불소화된 화합물이 일반적으로 사용되지만, 이러한 물질의 독성에 대한 문제가 존재한다. 표면 거칠기는 CVD 및 리소그래피와 같은(그러나 이로 제한되지 않음) 기술을 이용하여 형성된다. 그러나, 이러한 공정은 비용이 많이 들고, 예를 들어, 대용량화하기에 어려울 수 있다. 공지된 소수성 표면이 갖는 다른 문제는 예를 들어, 접착성, 투명성, 내구성, 나노구조 안정성 및/또는 열 안정성을 포함한다. 안정한 마이크로 및 나노토포그래피는 또한, 폴리머 바닥이 용이하게 무광택화되고 이에 따라 이의 초소수성 거동을 빠르게 잃게 되는 경향이 있기 때문에 달성하기 쉽지 않다. 추가적으로, 일부 초소수성 표면은 물을 밀어낼 수 있지만, 수증기를 밀어내지 못하여, 응축을 일으킬 수 있고, 이는 실질적인 표면 습윤화를 야기시킬 수 있다.

[0007] Boinovich 등의 문헌¹에는 짧은 및 긴 붕소 니트라이드 나노튜브(BNNT)의 코팅이 실리콘 기판 상에서 성장된 초소수성 표면이 개시되어 있다. 수직으로 정렬된 탄소 나노튜브(CNT) 어레이가 또한, 이용되었다. 예를 들어, 미국특허 제9,115,424호에는 수직으로 정렬된 CNT 어레이를 제공하고 초소수성 CNT 어레이를 형성하기 위해 그 위에서 진공 열분해를 수행하는, 초소수성 CNT 어레이를 형성하는 방법이 개시되어 있다.

[0008] 다른 방법은 초소수성 CNT 필름을 제조하지 못한다. 예를 들어, De Nicola 등의 문헌²에는 혼합된 셀룰로오스 에스테르 필터를 통해 수성 분산액을 진공 여과하고 이후에 건식-전사 프린팅 방법에 의해 이러한 필름을 증착 시킴으로써 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT) 필름을 제조하는 것이 개시되어 있다. De Nicola 등의 문헌에서 보고된 이러한 필름에 대한 최대 접촉각은 109.4°로서, 이는 단지 소수성 거동에 해당한다.

[0009] Gao 등의 문헌(2013)³에는 수용성 합성 폴리머로 작용화된 BNNT의 수성 분산액이 개시되어 있다. 폴리(자일릴렌

테트라하이드로티오페늄 클로라이드)(PXT)로 작용화된 BNNT의 분산액은 실리콘 웨이퍼 상에 떨어뜨리고, 240℃에서 6시간 동안 처리하여 PXT를 폴리(p-페닐렌 비닐렌)(PPV)으로 화학적으로 전환시켰다. 열 처리 전에, 접촉각은 단지 $137 \pm 1^\circ$ 인 것으로 측정되었다. 열 처리 후에, 접촉각은 또한 단지 $151 \pm 1^\circ$ 인 것으로 측정되었다. 이러한 연구는 또한, Gao 등에 의한 리뷰 문헌(2014)⁴에 언급되어 있다.

발명의 내용

- [0010] 예를 들어, BNNT의 경우에, 우수한 기계적 성질, 가시광 영역에서의 투명성, 높은 열 안정성 및/또는 전도성을 포함하는, BNNT와 같은 고종형비 나노입자의 성질들은 예를 들어, 초소수성 물질에서 유용할 수 있다. 본원의 하기에서 더욱 상세히 기술되는 연구에서, 유기 용매 중의 현탁액은 BNNT 및 CNT의 표면 에너지를 변경시키는 알킬 사슬을 지닌 컨쥬게이션된 폴리머로 BNNT 또는 CNT의 비-공유 작용화에 의해 얻어졌다. 현탁액은 이후에, 이에 의해 형성된 필름의 표면 거칠기를 주형화한 규정된 마이크로스케일 모폴로지를 갖는 멤브레인을 이용하여 여과되었다. 표면 텍스처, 또는 거칠기는 표면의 고유 초소수성 화학을 향상시켜서, 고도의 비-습윤 표면을 형성시킨다. 이러한 방법은 표면의 마이크로/나노구조 및 낮은 표면 에너지 요건을 설계할 수 있고, 초소수성 표면을 제조하기 위해 사용되었다. 건조된 필름은 150 내지 170°의 수접촉각을 나타내었고, 또한, 폴리카르보네이트 및 유리와 같은 상이한 기판으로 전사될 수 있다.
- [0011] 이에 따라, 본 출원은 초소수성 나노-마이크로스케일 패터닝된 필름을 제조하는 방법으로서,
- [0012] 습윤 필름을 얻기 위해 요망되는 마이크로스케일 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인을 통해 유기 용매 중에 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머로 비-공유적으로 작용화된 고종형비 나노입자를 포함하는 현탁액을 여과하는 단계로서, 멤브레인 마이크로스케일 표면 모폴로지는 습윤 필름의 표면 상에 주형화되는 단계; 및
- [0013] 나노-마이크로스케일 패터닝된 초소수성 필름을 얻기 위해 필름을 건조시키는 단계를 포함하는 방법을 포함한다.
- [0014] 본 출원은 또한, 초소수성 나노-마이크로스케일 패터닝된 필름을 제조하는 방법으로서,
- [0015] 습윤 필름을 얻기 위해 요망되는 마이크로스케일 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인을 통해 유기 용매 중에 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머로 비-공유적으로 작용화된 고종형비 나노입자를 포함하는 적어도 하나의 현탁액을 여과하는 단계로서, 멤브레인 마이크로스케일 표면 모폴로지는 습윤 필름의 표면 상에 주형화되는 단계; 및
- [0016] 나노-마이크로스케일 패터닝된 초소수성 필름을 얻기 위해 필름을 건조시키는 단계를 포함하는 방법을 포함한다.
- [0017] 본 출원은 또한, 고종형비 나노입자를 포함하는 초소수성 나노-마이크로스케일 패터닝된 필름으로서, 150°보다 큰 정적 접촉각을 갖는 필름을 포함한다. 일부 구현예에서, 초소수성 필름은 본 출원의 초소수성 나노-마이크로스케일 패터닝된 필름을 제조하는 방법으로부터 제조된다.
- [0018] 본 출원의 일부 구현예에서, 고종형비 나노입자는 붕소 니트라이드 나노튜브(BNNT)이다. 본 출원의 일부 구현예에서, 고종형비 나노입자는 탄소 나노튜브(CNT)이다. 본 출원의 일부 구현예에서, 고종형비 나노입자는 붕소 니트라이드 나노입자(BNNT)와 탄소 나노튜브(CNT)의 혼합물이다.
- [0019] 본 출원은 또한, 본 출원의 초소수성 나노-마이크로스케일 패터닝된 필름을 포함하는 코팅을 포함한다.
- [0020] 본 출원은 또한, 표면에 본 출원의 초소수성 나노-마이크로스케일 패터닝된 필름을 적용하는 것을 포함하는 방수, 자가-세정, 성애 방지, 방빙, 생물부착 방지, 탈염화, 낮은-마찰 및 부식방지 표면을 제조하는 방법 뿐만 아니라, 방수, 자가-세정, 성애 방지, 방빙, 생물부착 방지, 탈염화, 낮은-마찰 및/또는 부식방지 표면을 제조하기 위한 본 출원의 초소수성 BNNT 나노-마이크로스케일 패터닝된 필름의 용도를 포함한다.
- [0021] 본 출원의 다른 특징 및 장점은 하기 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 그러나, 본 출원의 사상 및 범위 내의 다양한 변경 및 개질이 이러한 상세한 설명으로부터 당업자에게 명백해질 것이기 때문에, 본 출원의 구현예를 명시하는 상세한 설명 및 특정 실시예가 단지 예시로서 제공되는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 본 출원은 도면을 참조하여 더욱 상세히 기술될 것이다.

도 1은 클로로포름 중 붕소 니트라이드 나노튜브(BNNT) 현탁액, 클로로포름 중의 용액 중 컨쥬게이션된 폴리머(CP)(하부 중간) 및 본 출원의 예시적인 구현예에서의 컨쥬게이션된 폴리머(BNNT/CP)로 비-공유적으로 작용화된 붕소 니트라이드 나노튜브의 클로로포름 중 현탁액(하부 우측)의 사진; 뿐만 아니라, 예시적인 BNNT(상부 좌측); 코일형 형태의 예시적인 CP(상부 중간); 및 BNNT를 따라 평면인 CP에 의해 비-공유적으로 작용화된 예시적인 BNNT(상부 우측)를 도시한 상응하는 개략도를 도시한 것이다.

도 2는 본 출원의 구현예에서 사용되는 Teflon™ 필터 멤브레인의 매끄러운 측면(좌측) 및 패턴화된 측면(우측)의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 도시한 것이다. 스케일 막대는 20.0 μm 를 나타낸다.

도 3은 본 출원의 방법의 일 구현예에 따른 BNNT/CP 필름의 제조를 나타낸 개략도뿐만 아니라, BNNT/CP 현탁액(가장 좌측), BNNT/폴리플루오렌 필름(상부 우측) 및 BNNT/폴리티오펜 필름의 벤딩(하부 우측)의 사진이다.

도 4는 본 출원의 일 구현예에 따른 CNT/CP 필름의 SEM 이미지를 도시한 것이다. 스케일 막대는 50.0 μm 를 나타낸다.

도 5는 멤브레인 패턴(백색선)에 의해 생성된 마이크로 스케일 거칠기를 나타낸, 본 출원의 구현예에서 사용된 필터 멤브레인(좌측) 및 주형으로서 필터 멤브레인을 사용하여 제조된 BNNT/CP 필름(우측)의 SEM 이미지를 도시한 것이다. 스케일 막대는 10.0 μm 를 나타낸다.

도 6은 멤브레인 패턴(백색선) 및 개별 나노튜브(검정색 화살표)에 의해 생성된 마이크로 스케일 거칠기를 나타낸, 고배율에서의 예시적인 BNNT/CP 필름의 SEM 이미지이다. 스케일 막대는 2.0 μm 를 나타낸다.

도 7은 멤브레인에 의해 주형화되지 않은 측면의 물 접촉각(하부)과 비교하여 예시적인 BNNT/CP 필름의 멤브레인 측면의 물 접촉각(상부)의 사진을 도시한 것이다.

도 8은 폴리카르보네이트(상부) 및 유리(하부) 상으로 옮겨진 예시적인 BNNT/폴리플루오렌 필름의 사진을 도시한 것이다.

도 9는 본 출원의 예시적인 구현예에 따른 폴리플루오렌 C18 컨쥬게이션된 폴리머로의 작용화 전 및 후 BNNT의 물 흡착 등온선을 도시한 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

I. 정의

달리 명시하지 않는 한, 이러한 및 다른 섹션에 기술되는 정의 및 구현예는 이러한 것이 당업자에 의해 이해되는 바와 같이 적합하게 본원에 기술된 본 출원의 모든 구현예 및 양태에 적용 가능한 것으로 의도된다.

본 출원의 범위를 이해하는 데 있어서, 본원에서 사용되는 용어 "포함하는" 및 이의 파생어는 기술된 특징, 구성요소, 성분, 그룹, 정수, 및/또는 단계의 존재를 명시하지만, 다른 기술되지 않은 특징, 구성요소, 성분, 그룹, 정수, 및/또는 단계를 배제하지 않는 개방 단부 용어인 것으로 의도된다. 상기 기술된 것은 또한, 용어 "포함하는(including)," "갖는" 및 이의 파생어와 같은 유사한 의미를 갖는 단어에 적용한다. 본원에서 사용되는 용어 "...로 이루어진" 및 이의 파생어는 기술된 특징, 구성요소, 성분, 그룹, 정수, 및/또는 단계의 존재를 명시하지만 다른 기술되지 않은 특징, 구성요소, 성분, 그룹, 정수, 및/또는 단계의 존재를 배제하는 폐쇄형 용어인 것으로 의도된다. 본원에서 사용되는 용어 "...를 필수적으로 포함하는(consisting essentially of)"은 기술된 특징, 구성요소, 성분, 그룹, 정수, 및/또는 단계의 존재뿐만 아니라 특징, 구성요소, 성분, 그룹, 정수, 및/또는 단계의 기본적인 및 신규한 특징(들)에 영향을 미치지 않는 것의 존재를 명시하기 위해 의도된다.

본원에서 사용되는 정도의 용어, 예를 들어, "실질적으로," "약" 및 "대략"은 최종 결과가 유의미하게 변경되지 않도록 변형된 항의 적절한 편차의 양을 의미한다. 이러한 정도의 양은 이러한 편차가 변경되는 단어의 의미를 부인하지 않는 경우에 변형된 항의 적어도 $\pm 5\%$ 의 편차를 포함하는 것으로서 해석되어야 한다.

본원에서 사용되는 용어 "및/또는"은 나열된 항목이 개별적으로 또는 조합하여 존재하거나 사용됨을 의미한다. 실제로, 이러한 용어는, 나열된 항목 중 "적어도 하나" 또는 "하나 이상"이 사용되거나 존재함을 의미한다.

본 출원에서 사용되는 단수 형태("a", "an" 및 "the")는 문맥이 달리 명확하게 명시하지 않는 한, 복수 지시대상을 포함한다. 예를 들어, "컨쥬게이션된 폴리머"를 포함하는 일 구현예는 하나의 컨쥬게이션된 폴리머 또는 2개 이상의 추가적인 컨쥬게이션된 폴리머를 갖는 특정 양태를 제시하는 것으로 이해되어야 한다. "추가적인" 또는 "제2" 성분, 예를 들어, 추가적인 또는 제2 컨쥬게이션된 폴리머를 포함하는 구현예에서, 본원에서 사용되는

제2 성분은 다른 성분 또는 제1 성분과는 화학적으로 상이하다. "제3" 성분은 다른, 제1, 및 제2 성분과는 상이하며, 추가의 열거된 또는 "추가적인" 성분은 유사하게 상이하다.

[0029] 본원에서 사용되는 용어 "적합한"은 특정 화합물, 물질, 또는 조건의 선택이 수행되는 특정 조작, 및 변형되는 화합물 또는 물질의 동일성에 의존적이지만, 당해 분야에서 훈련된 당업자의 기술 내에서 잘 선택될 것이라는 것을 의미한다. 본원에 기술되는 모든 공정/방법 단계는 나타낸 생성물을 제공하기에 충분한 조건 하에서 수행되어야 한다. 당업자는 예를 들어, 반응 용매, 반응 시간, 반응 온도, 반응 압력, 반응 비율 및 반응이 무수 또는 불활성 대기 하에서 수행되어야 하는 지의 여부를 포함하는 모든 반응 조건이 요망되는 생성물의 수율을 최적화하기 위해 달라질 수 있으며 이의 기술내에서 이를 수행하는 것으로 이해할 것이다.

[0030] 표면과 관련하여 본원에서 사용되는 용어 "소수성"은 90° 보다 큰 물방울 정적 접촉각을 갖는 물질을 지칭한다.

[0031] 표면과 관련하여 본원에서 사용되는 용어 "초소수성"은 150° 보다 큰 물방울 정적 접촉각을 갖는 물질을 지칭한다.

[0032] 본원에서 사용되는 용어 "정적 접촉각"은 표면 상의 정적 방울의 접촉각을 지칭한다. 예를 들어, 표면 상의 물 방울의 접촉각은 본원에서 Attension Theta Optical Tensiometer를 이용하여 측정된다.

[0033] 본원에서 사용되는 용어 "알킬"은 단독으로 또는 다른 기의 일부로서 사용되든지 간에, 직쇄 또는 분지쇄, 포화 알킬 기를 의미한다. 언급된 알킬 기에서 가능한 탄소 원자의 수는 수치 접두사 " C_{n1-n2} "에 의해 지시된다. 예를 들어, 용어 C_{16-24} 알킬은 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 또는 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 의미한다.

[0034] 나노입자와 관련하여 본원에서 사용되는 용어 "중형비"는 나노입자의 직경에 대한 길이의 비를 지칭한다.

[0035] 본원에서 사용되는 용어 "고중형비 나노입자"는 중형비가 예를 들어, 약 1000 보다 클 수 있도록, 나노미터 스케일(예를 들어, 약 1 nm 내지 약 100 nm)의 평균 직경 및 상당히 더 큰, 예를 들어, 통상적으로, 마이크로미터 스케일(예를 들어, 약 0.5 μm 내지 약 3 mm)의 평균 길이를 갖는 입자를 지칭한다. 본원에서 용어가 사용되는 "고중형비 나노입자"의 예는 붕소 니트라이드 나노튜브(BNNT), 탄소 나노튜브(CNT), 및 금속 디칼코게나이드(예를 들어, WS_2 , MOS_2), 할라이드(예를 들어, $NiCl_2$), 옥사이드(예를 들어, TiO_2 , ZnO), 및 니트라이드(예를 들어, AlN , GaN)의 다른 적합한 무기 나노튜브를 포함한다.

[0036] 본원에서 사용되는 용어 "붕소 니트라이드 나노튜브" 및 약어 "BNNT"는 단일벽, 이중벽, 또는 다중벽일 수 있고 벽이 그래핀-유사 구성에서 함께 연결된 교대하는 붕소 및 질소 원자의 6원 고리로 구성되고 직선 벽 및 대나무 구조 둘 모두를 포함하는 고중형비 중공 나노튜브 형태인 붕소 니트라이드의 다형체를 지칭한다.

[0037] 본원에서 사용되는 용어 "탄소 나노튜브" 및 "CNT"는 단일벽, 이중벽 또는 다중벽일 수 있고 벽이 그래핀-유사 구성에서 함께 연결된 6원 탄소 고리로 구성된 중공 나노튜브 형태인 탄소의 다형체를 지칭한다.

[0038] 이러한 패턴을 갖는 초소수성 필름을 참조하여 본원에서 사용되는 용어 "나노-마이크로스케일 패턴화된"은 마이크로미터 스케일의 적어도 하나의 치수를 갖는 피쳐(feature) 및 나노미터 스케일의 적어도 하나의 치수를 갖는 피쳐를 갖는 패턴을 지칭한다. 본 출원의 방법에서, 마이크로미터 스케일의 적어도 하나의 치수를 갖는 피쳐는 요망되는 마이크로 스케일 표면 모폴로지, 즉, 마이크로미터 스케일의 적어도 하나의 치수를 갖는 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인을 사용하여 필름의 표면 상에 주형화된다. 나노미터 스케일의 적어도 하나의 치수를 갖는 피쳐는 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머에 임베딩된 고중형비 나노입자로부터 발생하며, 즉, 고중형비 나노입자는 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머로 코팅된다(또는 비-공유적으로 작용화된다).

[0039] II. 방법

[0040] BNNT 또는 CNT의 표면 에너지를 변경하는 알킬 사슬을 지닌 컨쥬게이션된 폴리머로 BNNT 또는 CNT와 같은 고중형비 나노입자의 비-공유 작용화에 의해 제조된 유기 용매 중의 현탁액은 이에 의해 형성된 필름 상에 표면 거칠기를 주형화하기 위해 규정된 마이크로 스케일 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인을 사용하여 여과되었다. 표면 텍스처, 또는 거칠기는 표면의 고유 소수성 화학을 향상시켜, 고도의 비-습윤화 표면을 형성시킨다. 이러한 방법은 표면의 마이크로/나노구조의 설계 및 낮은 표면 에너지 요건을 허용하고, 초소수성 표면을 제조하기 위해 사용되었다.

[0041] 이에 따라, 본 출원은 초소수성 나노-마이크로스케일 패턴화된 필름을 제조하는 방법으로서,

[0042] 습윤 필름을 얻기 위해 요망되는 마이크로 스케일 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인을 통해 유기 용매 중에 알킬

측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머로 비-공유적으로 작용화된 고종횡비 나노입자를 포함하는 현탁액을 여과하는 단계로서, 멤브레인 마이크로스케일 표면 모폴로지는 습윤 필름의 표면 상에 주형화되는 단계; 및

[0043] 초소수성 나노-마이크로스케일 패턴화된 필름을 얻기 위해 필름을 건조시키는 단계를 포함하는 방법을 포함한다.

[0044] 본 출원은 또한, 초소수성 나노-마이크로스케일 패턴화된 필름을 제조하는 방법으로서,

[0045] 습윤 필름을 얻기 위해 요망되는 마이크로스케일 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인을 통해 유기 용매 중에 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머로 비-공유적으로 작용화된 고종횡비 나노입자를 포함하는 적어도 하나의 현탁액을 여과하는 단계로서, 멤브레인 마이크로스케일 표면 모폴로지는 습윤 필름의 표면 상에 주형화되는 단계; 및

[0046] 초소수성 나노-마이크로스케일 패턴화된 필름을 얻기 위해 필름을 건조시키는 단계를 포함하는 방법을 포함한다.

[0047] 일 구현예에서, 유기 용매 중의 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머로 비-공유적으로 작용화된 고종횡비 나노입자를 포함하는 하나의 현탁액은 습윤 필름을 얻기 위해 요망되는 마이크로스케일 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인을 통해 여과된다.

[0048] 다른 구현예에서, 유기 용매 중의 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머로 비-공유적으로 작용화된 고종횡비 나노입자를 포함하는 하나 초과와 현탁액은 습윤 필름을 얻기 위해 요망되는 마이크로스케일 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인을 통해 여과된다. 이러한 구현예에서, 각 현탁액에서 고종횡비 나노입자 및/또는 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머의 정체성이 다양한 것으로 인식될 것이다.

[0049] 일부 구현예에서, 현탁액은 동시에 여과된다. 일부 구현예에서, 현탁액은 순차적으로 여과된다. 예를 들어, 현탁액이 순차적으로 여과되는 구현예에서, 제1 현탁액이, 실질적으로 모든 유기 용매가 통과할 때까지(즉, 제1 습윤 필름이 멤브레인 상에 증착됨) 멤브레인을 통해 여과될 수 있으며, 이후에, 제2 현탁액이 실질적으로 모든 유기 용매가 통과할 때까지(즉, 제2 습윤 필름 층이 제1 습윤 필름 층 상에 증착됨), 및 모든 현탁액이 멤브레인을 통해 여과될 때까지 멤브레인을 통해 여과될 수 있다는 것이 당업자에 의해 인식될 것이다. 이에 따라, 이러한 구현예에서, 습윤 필름은 습윤 필름 층으로 구성되며, 각 습윤 필름 층은 현탁액에 상응한다.

[0050] 일부 구현예에서, 유기 용매 중의 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머로 비-공유적으로 작용화된 고종횡비 나노입자를 포함하는 2개의 현탁액은 습윤 필름을 얻기 위해 요망되는 마이크로스케일 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인을 통해 여과된다.

[0051] 일 구현예에서, 현탁액은 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머를 포함하는 용액을 고종횡비 나노입자를 포함하는 현탁액과 혼합함으로써 제조된다. 일 구현예에서, 컨쥬게이션된 폴리머로 비-공유적으로 작용화된 고종횡비 나노입자의 현탁액의 혼합은 현탁액에 얻어질 때까지, 예를 들어, 약 10분 내지 약 12시간, 또는 30분의 시간 동안 고종횡비 나노입자의 현탁액과 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머의 혼합물을 초음파처리하는 것을 포함한다. 일부 구현예에서, 현탁액은 적어도 2시간의 기간 동안 눈에 보이는 고종횡비 나노입자 응집물 및/또는 눈에 보이는 침강이 존재하지 않는다.

[0052] 고종횡비 나노입자는 임의의 적합한 고종횡비 나노입자일 수 있다. 본 출원의 일부 구현예에서, 고종횡비 나노입자는 붕소 니트라이드 나노튜브(BNNT)이다. 본 출원의 일부 구현예에서, 고종횡비 나노입자는 탄소 나노튜브(CNT)이다. 본 출원의 일부 구현예에서, 고종횡비 나노입자는 금속 디칼코게나이드(예를 들어, WS_2 , MOS_2), 할라이드(예를 들어, $NiCl_2$), 옥사이드(예를 들어, TiO_2 , ZnO) 또는 니트라이드(예를 들어, AlN , GaN)의 무기 나노튜브이다.

[0053] 유기 용매 중의 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머로 비-공유적으로 작용화된 고종횡비 나노입자를 포함하는 2개의 현탁액이 습윤 필름을 얻기 위해 요망되는 마이크로스케일 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인을 통해 순차적으로 여과되는 일 구현예에서, 제1 현탁액의 고종횡비 나노입자는 CNT이며, 제2 현탁액의 고종횡비 나노입자는 BNNT이다. 습윤 필름을 얻기 위해 유기 용매 중의 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머로 비-공유적으로 작용화된 고종횡비 나노입자를 포함하는 2개의 현탁액이 요망되는 마이크로스케일 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인을 통해 순차적으로 여과되는 다른 구현예에서, 제1 현탁액의 고종횡비 나노입자는 BNNT이며, 제2 현탁액의 고종횡비 나노입자는 CNT이다.

[0054] BNNT는 유도 열 플라즈마, 아크 방전, 레이저 기화, 화학적 증기 증착(예를 들어, 공급원료로서 보라진, 또는 붕소 분말과 금속 옥사이드의 혼합물을 사용함), 볼 밀링 및 가압된 증기/응축기를 포함하는 것을 포함하지만, 이로 제한되지 않는, 당해 분야에 공지된 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 본 출원의 구현예에서 사용하기 위한 적합한 BNNT는 문헌[Kim, K. S.; Kingston, C. T.; Hrdina, A.; Jakubinek, M. B.; Guan, J.; Plunkett, M.; Simard, B. "Hydrogen-Catalyzed, Pilot-Scale Production of Small-Diameter Boron Nitride Nanotubes and Their Macroscopic Assemblies" ACS Nano 2014, 8, 621 1-6220]에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다.

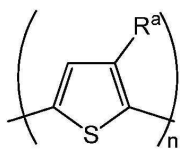
[0055] CNT는 또한, 당업자에게 공지된 표준 방법에 의해 제조될 수 있거나, 대안적으로, 상업적 공급처(commercial source)로부터 얻어질 수 있다. 일 구현예에서, CNT는 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT)이다.

[0056] 금속 디칼코게나이드(예를 들어, WS_2 , MOS_2), 할라이드(예를 들어, $NiCl_2$), 옥사이드(예를 들어, TiO_2 , ZnO) 또는 니트라이드(예를 들어, AlN , GaN)의 무기 나노튜브는 또한, 당업자에게 공지된 표준 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0057] 유기 용매는 임의의 적합한 유기 용매이다. 유기 용매는 예를 들어, 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머의 특성에 의존적일 것이며, 본 출원의 방법을 위한 적합한 유기 용매는 당업자에 의해 선택될 수 있다. 예를 들어, 컨쥬게이션된 폴리머가 유기 용매 중에서 적어도 실질적으로 가용성이고, 바람직하게 가용성이어야 한다는 것이 당업자에 의해 인식될 것이다. 일 구현예에서, 용매는 클로로포름($CHCl_3$) 또는 테트라하이드로푸란(THF)이다. 다른 구현예에서, 컨쥬게이션된 폴리머는 알킬 측쇄를 지닌 폴리티오펜이며, 용매는 클로로포름이다. 추가 구현예에서, 컨쥬게이션된 폴리머는 알킬 측쇄를 지닌 폴리플루오렌 또는 알킬 측쇄를 지닌 폴리(플루오렌-코-피리딘)이며, 용매는 테트라하이드로푸란(THF)이다.

[0058] 컨쥬게이션된 폴리머는 컨쥬게이션된 폴리머로 비-공유적으로 작용화된 고중형비 나노입자가 비-공유 작용화 전에 고중형비 나노입자와 비교하여 낮은 표면 에너지 및 증가된 소수성을 갖도록 알킬 측쇄를 지닌 임의의 적합한 컨쥬게이션된 폴리머일 수 있다. 알킬 측쇄를 지닌 적합한 컨쥬게이션된 폴리머의 선택은 당업자에 의해 이루어질 수 있고, 예를 들어, 고중형비 나노입자의 특성(예를 들어, 반 데르 발스력에 의한 개질제와의 상호작용, 쌍극자-쌍극자, 소수성-소수성 및/또는 정전기적 상호작용의 가능성)에 의존적일 것이다. 일 구현예에서, 컨쥬게이션된 폴리머는 알킬 측쇄를 지닌 폴리티오펜, 폴리플루오렌, 폴리(플루오렌-코-피리딘) 또는 폴리(티오펜-코-플루오렌)이다. 본 출원의 다른 구현예에서, 컨쥬게이션된 폴리머는 알킬 측쇄를 지닌 폴리티오펜, 폴리플루오렌 또는 폴리(플루오렌-코-피리딘)이다. 추가 구현예에서, 컨쥬게이션된 폴리머는 하기로부터 선택된다:

[0059] (a) 화학식 I의 폴리티오펜

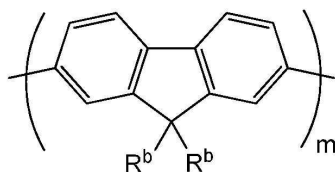


(I)

[0060]

[0061] [상기 식에서, R^a 는 C_{4-24} 알킬이며, n 은 화학식 I의 가용성 폴리티오펜의 범위에 속함];

[0062] (b) 화학식 II의 폴리플루오렌:

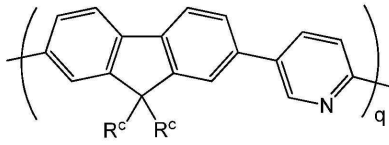


(II)

[0063]

[0064] [상기 식에서, 각 R^b 는 독립적으로 C_6-C_{24} 알킬이며, m 은 화학식 II의 가용성 폴리플루오렌의 범위에 속함];

[0065] (c) 화학식 III의 폴리(플루오렌-코-피리딘):



(III)

[0066]

[0067] [상기 식에서, 각 R^c 는 독립적으로, C_6-C_{24} 알킬이며, q 는 화학식 III의 가용성 폴리(플루오렌-코-피리딘)의 범위에 속함].

[0068]

당업자는 화학식 I의 특정 가용성 폴리티오펜, 화학식 II의 폴리플루오렌 및 화학식 III의 폴리(플루오렌-코-피리딘)를 각각 얻기 위해 n , m 및 q 의 적합한 값을 용이하게 선택할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에서, n 은 10 내지 200의 정수이며, m 은 10 내지 100의 정수이며, q 는 10 내지 100의 정수이다.

[0069]

추가 구현예에서, R^a 는 C_{6-18} 알킬이며; 각 R^b 는 독립적으로, C_{6-18} 알킬이며; 각 R^c 는 C_{6-18} 알킬이다. 또 다른 구현예에서, R^a 는 n -헥실 또는 n -옥타데실이며; 각 R^b 는 n -옥틸 또는 n -옥타데실이며; 각 R^c 는 n -옥타데실이다. 컨쥬게이션된 폴리머가 화학식 I의 폴리티오펜인 일 구현예에서, R^a 는 n -헥실 또는 n -옥타데실이다. 본 출원의 다른 구현예에서, 컨쥬게이션된 폴리머는 화학식 II의 폴리플루오렌이며, 여기서, 각 R^b 는 n -옥틸 또는 n -옥타데실이다. 추가 구현예에서, 컨쥬게이션된 폴리머는 화학식 III의 폴리(플루오렌-코-피리딘)이며, 여기서, 각 R^c 는 n -옥타데실이다.

[0070]

고종횡비 나노입자(예를 들어, BNNT) 대 컨쥬게이션된 폴리머의 중량비는 실질적으로 모든 고종횡비 나노입자 표면이 알킬 측쇄를 지닌 컨쥬게이션된 폴리머에 의해 덮혀지고, 예를 들어, 고종횡비 나노입자의 정체(identity), 컨쥬게이션된 폴리머의 정체 및/또는 고종횡비 나노입자의 순도에 의존적일 수 있게 하는 임의의 적합한 비율이지만, 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 예를 들어, 문헌[Martinez-Rubi et al. J. Phys. Chem. C 2015, 119, 26605-26610]에서는 붕소 니트라이드 나노튜브(BNNT)의 특정 샘플에 대한 커버리지(coverage)가 추정되었다. CNT에 대한 값은 BNNT에 대한 값과 유사한 것으로 추정된다. 일 구현예에서, BNNT 대 컨쥬게이션된 폴리머의 중량비는 약 1:0.05 내지 약 1:1이다. 다른 구현예에서, BNNT 대 컨쥬게이션된 폴리머의 중량비는 약 1:0.12이다. 또 다른 구현예에서, BNNT 대 컨쥬게이션된 폴리머의 중량비는 약 1:0.15이다. 일 구현예에서, CNT 대 컨쥬게이션된 폴리머의 중량비는 약 1:0.05 내지 약 1:1이다. 다른 구현예에서, CNT 대 컨쥬게이션된 폴리머의 중량비는 약 1:0.12이다. 또 다른 구현예에서, CNT 대 컨쥬게이션된 폴리머의 중량비는 약 1:0.15이다.

[0071]

일 구현예에서, 현탁액을 여과하는 단계는 멤브레인을 통한 진공 여과를 포함한다. 멤브레인을 통한 현탁액의 진공 여과를 위한 적합한 조건은 당업자에 의해 선택될 수 있다.

[0072]

멤브레인 물질은 임의의 적합한 멤브레인 물질이다. 적합한 멤브레인이 예를 들어, 사용되는 유기 용매와 상용화 가능하고(즉, 멤브레인은 예를 들어, 용해되고/거나 부풀어 오르지 않는다는 점에서 여과 조건 하에서 유기 멤브레인에 대해 실질적으로 불활성임), 필름이 건조 후에 이로부터 용이하게 제거되지 못하도록 초소수성 나노-마이크로 스케일 패터화된 필름에 접착되지 않는다는 것이 당업자에 의해 인식될 것이다. 일 구현예에서, 멤브레인은 폴리(1,1,2,2-테트라플루오로에틸렌)를 포함하거나, 이를 필수적으로 포함한다.

[0073]

멤브레인 공극 크기는 임의의 적합한 크기이다. 예를 들어, 공극 크기는 나노튜브가 여과 동안 여액이 관통하는 것을 방지하기에 충분히 작다. 일 구현예에서, 멤브레인은 약 0.2 μm 내지 약 20 μm , 약 0.2 μm 내지 약 5 μm , 또는 약 1.2 μm 의 공극 크기를 갖는다.

[0074]

본원의 하기에서 더욱 상세히 기술되는 실험에서, 초소수성 나노-마이크로 스케일 패터화된 필름이 얻어지도록 표면을 주형화하기 위한 적합한 마이크로 스케일 표면 모폴로지를 갖는 기존 멤브레인이 선택되었다. 그러나, 본 출원의 방법은 예를 들어, 고종횡비 나노입자가 차등 압력(예를 들어, 진공)이 여과 단계 동안에 적용될 때 표

면 모폴로지의 오목한 영역을 관통할 수 있는 한 그리고 멤브레인이 필름 상에 마이크로미터 스케일의 적어도 하나의 치수를 갖는 패턴을 주형화하는 한, 광범위한 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인에 적용될 수 있다. 또한, 멤브레인에서 공극이 차등 압력(예를 들어, 진공)의 적용이 표면 모폴로지의 오목한 영역을 관통하는 나노입자를 야기시키도록 적합한 위치에 배치되다는 것이 당업자에 의해 인식될 것이다. 적합한 멤브레인은 상업적 소스로부터 입수 가능할 수 있다. 대안적으로, 일부 구현예에서, 요망되는 크기 및 마이크로스케일 표면 모폴로지의 멤브레인은 본 출원의 방법에 의해 제조된 초소수성 나노-스케일 패턴화된 필름의 특정 최종 용도를 위해 설계될 수 있다.

[0075] 일 구현예에서, 오목한 영역은 약 2 μm 내지 약 30 μm 또는 약 5 μm 내지 약 15 μm 의 폭, 및 약 0.1 cm 내지 약 2 cm 또는 약 0.5 cm 내지 약 1.3 cm의 길이를 갖는다. 다른 구현예에서, 오목한 영역은 약 2 μm 내지 약 30 μm 또는 약 5 μm 내지 약 15 μm 의 폭, 및 멤브레인의 치수와 실질적으로 동일한 길이의 길이를 갖는다. 또한, 예를 들어, 초소수성의 영역 및 덜 소수성인 영역을 갖는 필름을 제조하기 위해 오목한 영역 간의 공간이 달라질 수 있다는 것이 당업자에 의해 인식될 것이다.

[0076] 일 구현예에서, 현탁액을 여과하는 단계에서, 멤브레인은 여과 어셈블리에 하우징되며, 본 방법은 건조 전에, 여과 어셈블리로부터 습윤 필름이 부착된 멤브레인을 제거하는 것을 추가로 포함한다. 일 구현예에서, 건조하는 단계는 주변 온도 및 압력(즉, 필름을 평평하게 유지시키기 위한 충분한 압력)에서 평평한 표면 상에서 멤브레인 상에 부착된 습윤 필름을 건조시키고, 이후에, 멤브레인으로부터 반-건조된 필름을 박리시키고 상승된 온도 및 감압 하에서 추가로 건조시키는 것을 포함한다. 일 구현예에서, 습윤 필름은 먼저, 약 15°C 내지 40°C 또는 약 20°C 내지 약 25°C의 온도에서 약 12시간 내지 약 15시간의 시간 동안 건조되고, 선택적으로, 적합한 물질들 사이에, 예를 들어, 양피지(parchment paper)와 셀룰로오스 필터 페이퍼 사이에 배치되며, 이후에, 반-건조된 필름은 약 60°C 내지 약 90°C 또는 약 75°C의 온도에서 약 1시간 내지 약 24시간 또는 약 2시간의 시간 동안 추가로 건조되며, 선택적으로, 필름은 비-점착성 표면, 예를 들어, 폴리(1,1,2,2-테트라플루오로에틸렌) 필름 상에 배치된다.

[0077] III. 필름, 코팅 및 용도

[0078] 본 출원의 방법에 의해 제조된 건조된 필름은 150 내지 170°의 수접촉각을 나타내었고, 또한, 상이한 기판, 예를 들어, 폴리카르보네이트 및 유리로 옮겨질 수 있다.

[0079] 이에 따라, 본 출원은 150°보다 큰 정적 접촉각을 갖는 초소수성 나노-마이크로스케일 패턴화된 필름을 포함한다. 일부 구현예에서, 초소수성 나노-마이크로스케일 패턴화된 필름은 알킬 측쇄를 지닌 키크게이션된 폴리머로 비-공유적으로 작용화된 고종형비 나노입자를 포함한다. 일부 구현예에서, 초소수성 나노-마이크로스케일 패턴화된 필름의 표면 상에 주형화된 마이크로스케일 모폴로지는 요망되는 마이크로스케일 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인을 사용하여 얻어진다. 알킬 측쇄를 지닌 키크게이션된 폴리머, 고종형비 나노입자 및 요망되는 마이크로스케일 표면 모폴로지를 갖는 멤브레인은 본원의 본 출원의 초소수성 나노-마이크로스케일 패턴화된 필름을 제조하는 방법을 위한 구현예에서 상세하게 기술된 바와 같이 달라질 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 고종형비 나노입자는 붕소 니트라이드 나노튜브(BNNT)이다. 일부 구현예에서, 고종형비 나노입자는 탄소 나노튜브(CNT)이다. 일부 구현예에서, 고종형비 나노입자는 붕소 니트라이드 나노튜브(BNNT)와 탄소 나노튜브(CNT)의 혼합물이다.

[0080] 고종형비 나노입자가 BNNT와 CNT의 혼합물인 일 구현예에서, 나노스케일 피쳐는 BNNT로부터 발생한다. 예를 들어, 이러한 필름이 본 출원의 초소수성 나노-마이크로스케일 패턴화된 필름을 제조하는 방법을 위해 본원에 상세히 기술된 구현예에 따라 순차적으로 BNNT를 포함하는 현탁액을 여과하고 이후에 CNT를 포함하는 현탁액을 여과함으로써 제조될 수 있다는 것이 당업자에 의해 인식될 것이다. 고종형비 나노입자가 BNNT와 CNT의 혼합물인 다른 구현예에서, 나노스케일 피쳐는 CNT로부터 발생한다. 예를 들어, 이러한 필름이, 본 출원의 초소수성 나노-마이크로스케일 패턴화된 필름을 제조하는 방법을 위해 본원에 상세히 기술된 구현예에 따라 순차적으로 CNT를 포함하는 현탁액을 여과하고 이후에 BNNT를 포함하는 현탁액을 여과함으로써 제조될 수 있다는 것이 당업자에 의해 인식될 것이다.

[0081] 일부 구현예에서, 초소수성 나노-마이크로스케일 패턴화된 필름은 본 출원의 초소수성 나노-마이크로스케일 패턴화된 필름을 제조하는 방법으로부터 제조된다. 일 구현예에서, 초소수성 나노-마이크로스케일 패턴화된 필름은 152° 초과인 정적 수접촉각을 갖는다. 일 구현예에서, 초소수성 나노-마이크로스케일 패턴화된 필름은 155° 초과인 정적 수접촉각을 갖는다. 다른 구현예에서, 초소수성 나노-마이크로스케일 패턴화된 필름은 160° 초과인 정적 수접촉각을 갖는다. 추가 구현예에서, 초소수성 나노-마이크로스케일 패턴화된 필름은 165° 초과인 정적

수접촉각을 갖는다. 또 다른 구현예에서, 초소수성 나노-마이크로스케일 패터화된 필름은 170° 미만의 정적 수접촉각을 갖는다. 이는 초소수성 나노-마이크로스케일 패터화된 필름이 약 150° 내지 약 170° 또는 약 152° 내지 약 170° 인 정적 수접촉각을 갖는 구현예이다. 다른 구현예에서, 초소수성 나노-마이크로스케일 패터화된 필름은 약 155° 내지 약 170° 인 정적 수접촉각을 갖는다. 추가 구현예에서, 초소수성 나노-마이크로스케일 패터화된 필름은 약 160° 내지 약 170° 인 정적 수접촉각을 갖는다. 또 다른 구현예에서, 초소수성 나노-마이크로스케일 패터화된 필름은 약 165° 내지 약 170° 인 정적 수접촉각을 갖는다.

[0082] 본 출원은 또한, 본 출원의 초소수성 나노-마이크로스케일 패터화된 필름을 포함하는 코팅을 포함한다. 일 구현예에서, 초소수성 나노-마이크로스케일 패터화된 필름을 포함하는 코팅은 임의의 적합한 열가소성 수지 폴리머(예를 들어, 그러나 비제한적으로, 폴리카르보네이트) 또는 유리를 포함하는 표면 상에 존재한다.

[0083] 본 출원은 또한, 표면에 본 출원의 초소수성 나노-마이크로스케일 패터화된 필름을 적용하는 것을 포함하는, 방수, 자가-세정, 성애 방지, 방빙, 생물부착 방지, 탈염화, 낮은-마찰 및/또는 내부식성 표면을 제조하는 방법을 포함한다. 본 출원은 또한, 방수, 자가-세정, 성애 방지, 방빙, 생물부착 방지, 탈염화, 낮은-마찰 및/또는 부식방지 표면을 제조하기 위한 본 출원의 초소수성 나노-마이크로스케일 패터화된 필름의 용도를 포함한다.

[0084] 하기 비제한적인 실시예는 본 출원을 예시한다:

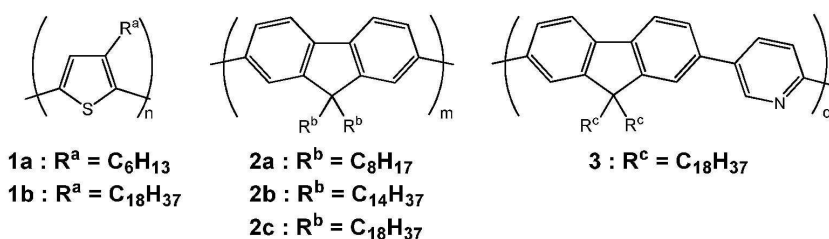
[0085] **실시예**

[0086] **실시예 1: 초소수성 붕소 니트라이드 나노튜브-함유 필름 및 코팅을 제조하는 방법**

[0087] 컨쥬게이션된 폴리머(CP):BNNT를 갖는 작용화된 나노튜브(NT) 현탁액의 일반적인 제조는 문헌[Kim, K. S.; Kingston, C. T.; Hrdina, A.; Jakubinek, M. B.; Guan, J.; Plunkett, M.; Simard, B. "Hydrogen-Catalyzed, Pilot-Scale Production of Small-Diameter Boron Nitride Nanotubes and Their Macroscopic Assemblies". ACS Nano 2014, 8, 6211-6220]에 기술된 바와 같이 제조되었다. CNT:NC7000TM 산업 등급 MWCNT는 Nanocyl SA(Belgium)로부터 획득되었다. NT(붕소 니트라이드 나노튜브 또는 탄소 나노튜브)를 실온에서 30분 동안 초음파처리 배스의 도움으로 클로로포름(CHCl_3) 또는 테트라하이드로푸란(THF) 중에 현탁시켰다. 이후에, CHCl₃ 또는 THF 중 CP의 용액(0.5 mg/mL)을 1:0.12의 NT:CP 중량비로 NT 현탁액에 첨가하고, 이후에, 안정한 NT/CP 현탁액이 얻어질 때까지 30분 동안 배스 초음파처리하였다. 도 1은 클로로포름 중 예시적인 붕소 니트라이드 나노튜브(BNNT) 현탁액(하부 좌측), 클로로포름 중 용액의 예시적인 컨쥬게이션된 폴리머(CP)(하부 중간), 및 컨쥬게이션된 폴리머로 비-공유적으로 작용화된 붕소 니트라이드 나노튜브의 클로로포름 중의 예시적인 현탁액(BNNT/CP; 하부 우측)뿐만 아니라 상응하는 개략적 다이어그램(상부)의 사진을 도시한 것이다.

[0088] 식 1은 본 연구에서 사용되는 폴리티오펜(PT), 폴리플루오렌(PF) 및 폴리플루오렌-피리딘(PFPy) 컨쥬게이션된 폴리머의 일반 구조를 나타낸 것이다. 표 1은 이러한 컨쥬게이션된 폴리머에 대한 추가적인 세부사항을 제공한다.

[0089] **식 1**



[0090]

[0091] NT/CP 초소수성 필름의 일반적인 제조: NT/CP 필름을 진공 여과에 의해 제조하였다. NT/CP 현탁액을 MilliporeTM 진공 여과 어셈블리에서 SartoriusTM로부터의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 멤브레인(11803-47 N, 공극 크기: 1.2 μm)을 사용하여 진공 여과하였다. PTFE 멤브레인의 거친 측면(도 2; 우측 이미지)을 NT/CP 현탁액과 접촉하게 배치시켰다. 다시 말해서, 멤브레인을 NT/CP 현탁액과 접촉되어 있는 매끄러운 측면(도 2; 우측 이미지)에 배치된 진공 여과 어셈블리에서 이의 표준 사용과 비교하여 반전되었다. 테플론 멤브레인의 거친 측면 상의 PTFE 섬유는 표면 상에 밀접하게 패킹되고 분포된 공동의 패턴(길이 약 5 내지 20 μm 및 폭 약 0.2 내지 1 μm)을 생성시킨다. 용액 중의 개별화된 나노튜브는, 임의의 차등 압력(예를 들어, 진공)이 필름의 면으로부터 눈에 띄는 나노튜브의 구역의 조직화된 마이크로스케일 아키텍처(길이 약 5 내지 20 μm 및 폭 약 0.5 내지 2

(μm), 멤브레인의 공동/포어 구조의 네가티브 카피를 생성시키는 여과 동안에 적용된다. 이러한 방식으로, 어셈블링된 NT/CP 필름을 회수하고 NT/CP 필름 표면 모폴로지를 주형화하기 위해 PTFE 멤브레인을 사용하였다(도 3). 반대로, 멤브레인의 매끄러운 측면을 이용한 진공 여과를 이용하여 필름을 회수할 수 있지만, 요망되는 마이크로 스케일 필름 표면 모폴로지를 주형화시키지 못할 것이다.

[0092] 도 3의 개략도를 참조하면, BNNT/CP 현탁액(가장 좌측에 있는 사진)을 PTFE 필터 멤브레인을 통해 진공 여과하고(단계 1), 이후에, 멤브레인 및 여기에 부착된 BNNT/CP 필름을 필터 장치로부터 제거하였다(단계 2). 현탁액의 여과를 완료한 후에, NT/CP 필름을 CHCl_3 또는 THF로 세정하고, PTFE 멤브레인으로 제거하고, 양피지와 셀룰로오스 필터 페이지 사이에서 실온에서 15시간 동안 평평하게 건조시켰다. 미량의 용매를 제거하기 위하여, NT/CP 필름을 필터 멤브레인으로부터 박리시키고, Teflon™ 필름으로 옮기고, 진공 오븐에서 75℃에서 2시간 동안 건조시켰다. 도 3은 BNNT/폴리플루오렌 C18 필름(상부 우측 사진; 다른 폴리플루오렌 필름은 유사하게 보임) 및 폴딩될 수 있는 BNNT/폴리티오펜 C6(P3HT)(하부 우측 사진; 보라색-라일락색)의 예를 도시한 것이다. 도 4는 폴리플루오렌 C18/CNT 필름의 SEM 이미지를 도시한 것이다. 도 4에서, 나노튜브 필름 상에서의 나노/마이크로 스케일 거칠기는 명확하게 관찰될 수 있으며, 즉, 나노튜브는 멤브레인의 거친 측면 상의 공동을 관통하였고(도 2; 우측 이미지), 주형화된 필름으로부터 잘 보인다.

[0093] 도 5는 필터 멤브레인(좌측) 및 주형으로서 필터 멤브레인을 이용하여 제조된 예시적인 BNNT/폴리플루오렌 C18 필름(우측)의 추가적인 SEM 이미지를 도시한 것으로서, 이는 멤브레인 패턴(백색선)에 의해 생성된 마이크로 스케일 거칠기를 도시한다.

[0094] 도 6은 마이크로 스케일 거칠기의 사이트에서 잘 보이는 개별 나노튜브를 도시한 고배율에서의 SEM 이미지이다.

[0095] 접촉각 측정: 정적 수접촉각은 Attension Theta Optical Tensiometer로 획득되었다. 탈이온수(10 내지 12 μl)를 마이크로피펫을 이용하여 필름 상에 놓고, 샘플의 상이한 위치에서 접촉각을 측정하고 적어도 5개의 데이터 포인트를 평균처리함으로써 평균 접촉각을 얻었다. 측정된 접촉각은 표 2에 제공되어 있다.

[0096] 도 7은 BNNT/CP 폴리플루오렌-C18-피리딘 필름의 멤브레인 측면의 수접촉각(평균 = 165°) 및 멤브레인에 의해 주형화되지 않은 측면의 수접촉각(평균 = 약 144°)의 비교를 제공한 것이다. 주형화된 측면은 초소수성인 반면, 주형화되지 않은 측면은 상당히 낮은 접촉각을 가지고 단지 소수성이다.

[0097] 상이한 기판에 대한 필름 전사: 얻어진 독립형 필름은 상이한 기판(예를 들어, 유리 및 열가소성 수지)로 전사될 수 있다. 예를 들어, 도 8의 사진에 도시된 바와 같이, BNNT/폴리플루오렌 C18 필름을 폴리카보네이트(상부 이미지) 및 유리(하부 이미지) 상에 전사하였다.

[0098] 수증기 흡착: 실험을 자동화된 다중-중기 흡착 분석기(DVS Advantage 1, Surface Measurement Systems, SMS)를 이용하여 수행하였다. 도 9는 초기 BNNT 및 폴리플루오렌 C18로 작용화된 BNNT에 대해 얻어진 물 흡착 등온선을 도시한 것이다. 작용화 후에, 수증기 흡수는 작용화 후 표면 에너지의 감소의 결과로서 상당히 감소되었다(예를 들어, 95% 상대 습도에서 약 15%에서 약 7%까지).

[0099] 추가적인 초소수성 및 자가-세정 성질이 예를 들어, 그러나 비제한적으로, 열전도성 전기 절연체, 중성자 차폐, 투명 접착제 및 코팅, 생의학 복합물 및/또는 압전 에너지 수확에 대한 이의 통상적인 작용성을 향상시키는 것이 바람직할 수 있는 BNNT의 여러 적용이 존재한다. 초소수성 BNNT 필름은 또한, 예를 들어, 자가-세정, 비-접착성 표면을 생성시키기 위한(예를 들어, 태양 판넬용) 보호 코팅으로서 사용될 수 있다.

[0100] 본 출원이 현재 바람직한 예로 고려되는 것을 참조하여 설명되었지만, 본 출원이 개시된 예로 제한되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 반대로, 본 출원은 첨부된 청구항의 사상 및 범위 내에 포함된 다양한 변형 및 균등한 구성을 포함하도록 의도된다.

[0101] 모든 간행물, 특허 및 특허 출원은 각각의 개별 간행물, 특허 또는 특허 출원이 상세하게 그리고 개별적으로 전문이 참고로 포함되는 것으로 지시되는 것과 동일한 범위로 전문이 본원에 참고로 포함된다. 본 출원에서의 용어가 본원에 참고로 포함되는 문헌에서 상이하게 규정된 것으로 확인되는 경우에, 본원에 제공된 정의는 그러한 용어에 대한 정의로서 역할을 한다.

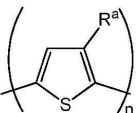
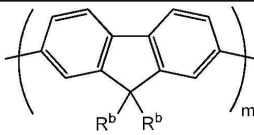
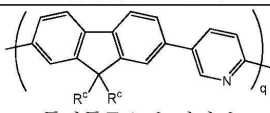
[0102] **설명에서 언급된 문헌에 대한 전체 인용**

[0103] ¹ L.B. Boinovich, A.M. Emelyanenko, A.S. Pashinin, C. H. Lee, J. Drelich, and Y.K. Yap, "Origins of Thermodynamically Stable Superhydrophobicity of Boron Nitride Nanotubes Coatings" *Langmuir*, 2012, 28,

1206-1216.

- [0104] ² F. De Nicola, P. Castrucci, M. Scarselli, F. Nanni, I. Cacciotti and M. De Crescenzi, "Multi-Fractal Hierarchy of Single-Walled Carbon Nanotube Hydrophobic Coatings" *Scientific Reports* 2015, 5:8583, DOI: 10.1038/srep08583.
- [0105] ³ Z. Gao, K. Fujioka, T. Sawada, C. Zhi, Y. Bando, D. Golberg, M. Aizawa and T. Serizawa, "Noncovalent functionalization of boron nitride nanotubes using water-soluble synthetic polymers and the subsequent preparation of superhydrophobic surfaces" *Polymer Journal* 2013, 45, 567-570.
- [0106] ⁴ Z. Gao, C. Zhi, Y. Bando, D. Golberg and T. Serizawa, "Noncovalent functionalization of boron nitride nanotubes in aqueous media opens application roads in nanobiomedicine" *Nanobiomedicine*, 2014, 1 :7, doi: 10.5772/60000.
- [0107] ⁵ (a) J. Ding, Z. Li, J. Lefebvre, F. Cheng, G. Dubey, S. Zou, P. Finnie, A. Hrdina, L. Scoles, G.P. Lopinski, C.T. Kingston, B. Simard and P.R.L. Malenfant, "Enrichment of large-diameter semiconducting SWCNTs by polyfluorene extraction for high network density thin film transistors" *Nanoscale*, 2014, 6, 2328-2339; (b) J. Ding, M. Day, G. Robertson and J. Roovers, "Synthesis and characterization of alternating copolymers of fluorene and oxadiazole" *Macromolecules* 2002, 35, 3474-3483; (c) Y. Li, J. Ding, M. Day, Y. Tao, J. Lu and M. D'iorio, "Synthesis and properties of random and alternating fluorene/carbazole copolymers for use in blue light-emitting devices. *Chem. Mater.*, 2004, 16, 2165-2173.

[0108] 표 1

구조	치환제/ 위치규칙성	M _n [*] (kDa)	PDI ^{**}	공급처
 폴리티오펜(PT)	R ^a =C ₆ H ₁₃ 위치-랜덤	34	1.35	Rieke Metals, Inc.
	R ^a =C ₆ H ₁₃ 위치-규칙적	60	2.3	Rieke Metals, Inc.
	R ^a =C ₁₈ H ₃₇ 위치-규칙적	50.9	1.35	Rieke Metals, Inc.
 폴리플루오렌(PF)	R ^b =C ₈ H ₁₇	22	2.41	***
	R ^b =C ₁₄ H ₂₉	13	3	***
	R ^b =C ₁₈ H ₃₇	59	4.5	***
 폴리플루오린-피리딘(PFPy)	R ^c =C ₁₈ H ₃₇	38.5	3.21	***

* 수평균 분자량

** 다분산도 지수

*** 종래된 공개된 방법에 의해 합성됨; 참고문헌 5(a)-(c) 참조.

[0109]

[0110]

표 2

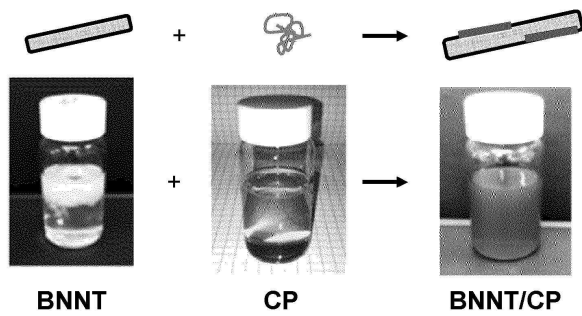
컨쥬게이션된 폴리머(CP)	접착각 * [°]
티오펜 C6	154 ± 5
티오펜 C18	169 ± 3
폴리플루오렌 C8	160 ± 3
폴리플루오렌 C18	163 ± 5
폴리플루오렌-C18-피리딘	165 ± 3

[0111]

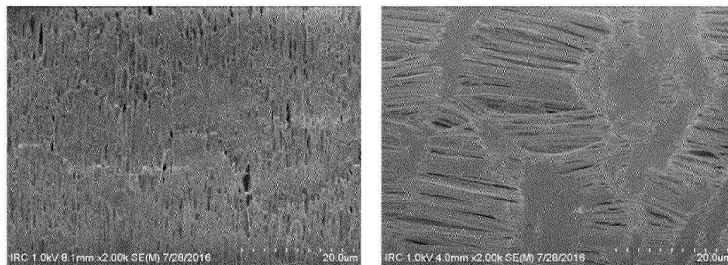
* 평균; 5회 측정치의 평균

도면

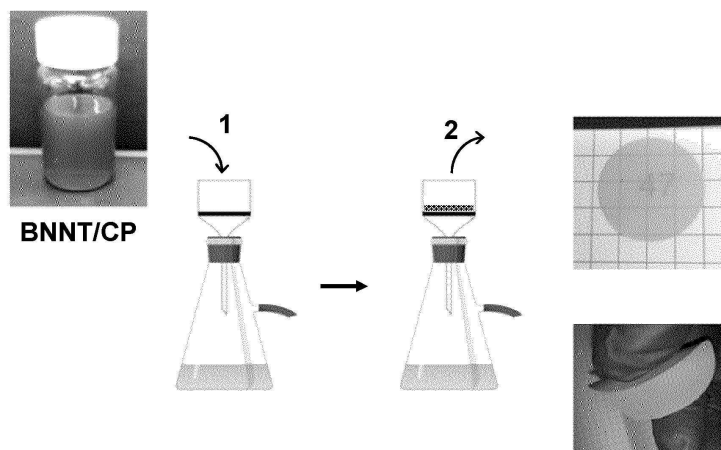
도면1



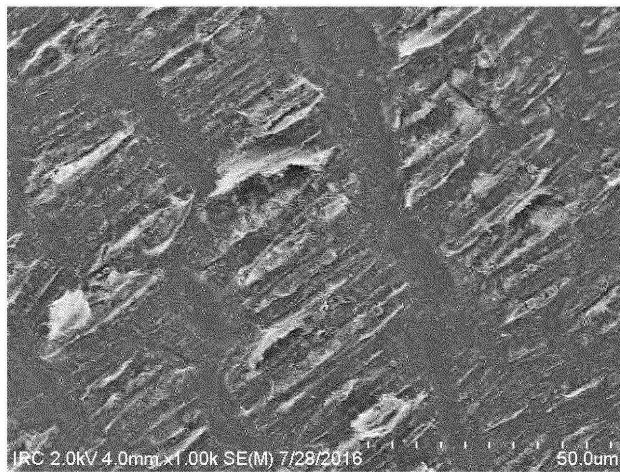
도면2



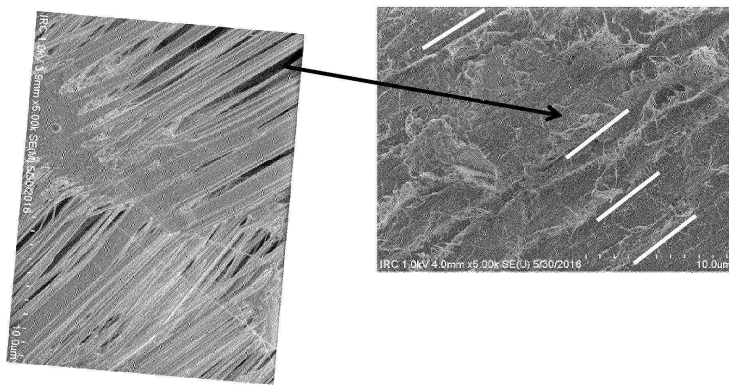
도면3



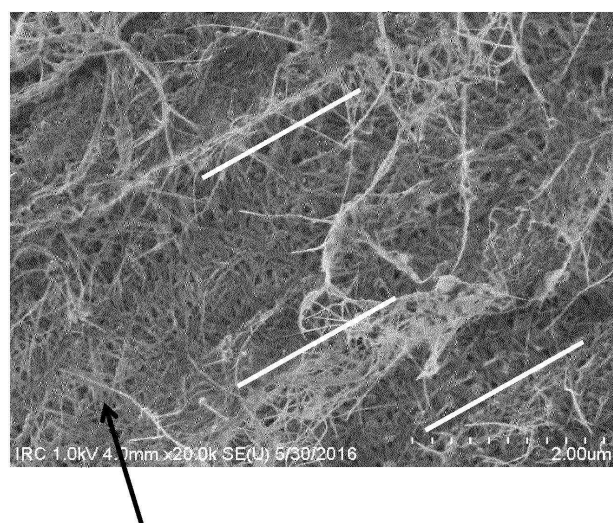
도면4



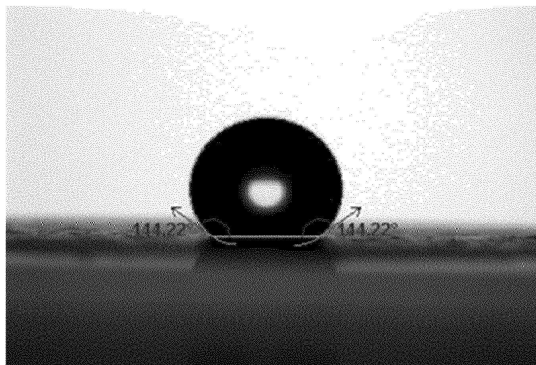
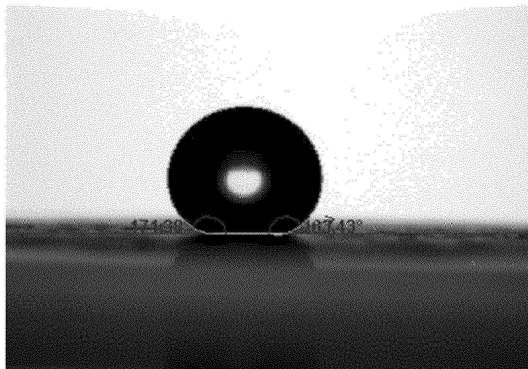
도면5



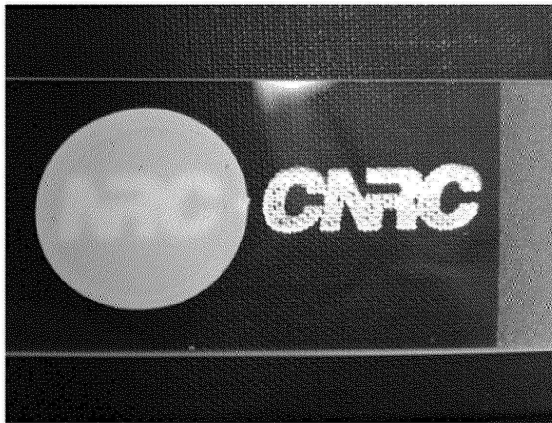
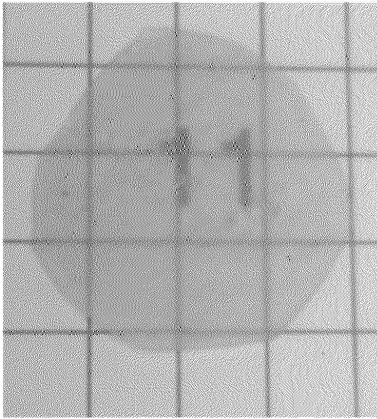
도면6



도면7



도면8



도면9

