

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0061784

(43) 공개일자 2023년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 16/448 (2006.01) C23C 16/452 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C23C 16/4488 (2013.01)

C23C 16/452 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0146369

(22) 출원일자 2021년10월29일

심사청구일자 2021년10월29일

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)

(72) 발명자

곽재복

광주광역시 서구 시청로 97

김창훈

전라남도 여수시 웅천남로 23, 210동 1501호 (웅천동, 포레나 여수 웅천 2단지)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인지원

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 개시제를 이용하는 화학 기상 증착법을 이용한 방오 코팅층의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 방오 코팅층에 관한 것으로, 보다 상세하게는 iCVD를 이용한 빠른 시간 내 증착을 통하여 방오 코팅층을 형성하며 우수한 방오 특성 및 내구성을 갖는 방오 코팅층의 제조방법을 제공하는 것이다.

대표도 - 도2

(a)



(b)



(72) 발명자

이정현

경기도 안양시 동안구 관평로327번길 73 하나하이
즈빌라 b동 b01호

김재열

광주광역시 북구 동문대로86번길 55

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130706
과제번호	2021R1A2C1007016
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)(13111015015512001234301)
연구과제명	차세대 기능성 나노 성막 생산제조 시스템 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	조선대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

불소계 모노머(monomer), 가교제, 개시제는 iCVD 장치에 투입하여 기판 상에 증착하는 단계를 포함하며,
상기 불소계 모노머는 C2FMA, C3FMA, C4FMA, C5FMA, C6FMA, C7FMA 및 C8FMA로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상인 것인,
방오 코팅층 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 가교제는 DVB(divinylbenzene) 또는 GMA(glycidyl methacrylate)인 것인,
방오 코팅층 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 개시제는 TBPO(tert-butyl peroxide)인 것인,
방오 코팅층 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 불소계 모노머는 65 내지 75 ℃로 가열된 것인,
방오 코팅층 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 가교제는 30 내지 40 ℃로 가열된 것인,
방오 코팅층 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 불소계 모노머의 유량은 2.4 내지 2.8 sccm인 것인,
방오 코팅층 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 가교제의 유량은 0.5 내지 2.5 sccm인 것인,

방오 코팅층 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 개시제의 유량은 1.1 내지 1.5 sccm인 것인,

방오 코팅층 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 방오 코팅층에 관한 것으로, 보다 상세하게는 iCVD를 이용한 방오 코팅층의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자율주행 자동차 시스템에서 센서나 렌즈 또는 윈도우의 방오특성은 매우 중요하다. 방오 표면을 구현하는 기술은 매우 다양하며, 특히 초발수 표면은 대표적인 방오 기능의 표면이다.

[0003] 초발수성 표면 특성을 가지면 오염 물질로부터 방오 효과를 가진다는 것이 주목을 끌고 있다. 초발수성 표면은 물이 흘러내리는 원리를 이용하여 생성할 수 있다.

[0004] 초발수 표면 형성에는 Nano structure를 형성하는 방법과 화학적 특성을 이용한 고분자 박막(Thin Film)을 형성하는 방법이 있다. iCVD는 개시제(Initiator)와 단량체(Monomer)를 사용하여 화학 반응을 일으킴으로써 원하는 기체에 박막을 증착 시키는 기상 화학 증착 공정으로써, 캐니스터 안의 모너머와 개시제를 온도를 가하여 기화시킨 후 개시제는 필라멘트에 의하여 라디칼화 되고 기관과 필라멘트의 온도차에 의하여 기체 위에 위치한 단량체(모노머)와 라디칼화된 개시제가 반응하여 고분자 유기 박막을 형성하는 공정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2020-0119548호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 방오 코팅층에 관한 것으로, 보다 상세하게는 iCVD를 이용한 빠른 시간 내 증착을 통하여 방오 코팅층을 형성하며 우수한 방오 특성 및 내구성을 갖는 방오 코팅층의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 방오 코팅층 제조방법은 불소계 모노머(monomer), 가교제, 개시제는 iCVD 장치에 투입하여 기관 상에 증착하는 단계를 포함하며, 상기 불소계 모노머는 C2FMA, C3FMA, C4FMA, C5FMA, C6FMA, C7FMA 및 C8FMA로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상인 것이다.

[0008] 상기 가교제는 DVB(divinylbenzene) 또는 GMA(glycidyl methacrylate)일 수 있다.

[0009] 상기 개시제는 TBPO(tert-butyl peroxide)일 수 있다.

- [0010] 상기 불소계 모노머는 65 내지 75 ℃로 가열된 것일 수 있다.
- [0011] 상기 가교제는 30 내지 40 ℃로 가열된 것일 수 있다.
- [0012] 상기 불소계 모노머의 유량은 2.4 내지 2.8 sccm일 수 있으며, 상기 가교제의 유량은 0.5 내지 2.5 sccm일 수 있으며, 상기 개시제의 유량은 1.1 내지 1.5 sccm일 수 있다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명의 방오 코팅층의 제조방법은 빠른 증착을 통하여 코팅층을 형성할 수 있으며, 우수한 방오 특성을 구비하면서 동시에 우수한 내구성을 갖는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 소재별 증기압 곡선을 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 방오 코팅층의 접촉각 분석 이미지를 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 방오 코팅층의 내마모 분석에 따른 접촉각 분석 결과를 도시한 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 방오 코팅층의 나노 절삭 테스트에 따른 분석 이미지를 도시한 것이다.
- 도 5a 내지 도 5c는 본 발명의 일 실시예에 따른 방오 코팅층의 나노 절삭 테스트에 따른 기계적 강도 분석 결과를 도시한 것이다.
- 도 6a 내지 도 6c는 본 발명의 일 실시예에 따른 방오 코팅층의 나노 절삭 테스트에 따른 SEM 이미지를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 방오 코팅층 제조방법은 불소계 모노머(monomer), 가교제, 개시제는 iCVD 장치에 투입하여 기판 상에 증착하는 단계를 포함한다.

- [0019] 상기 불소계 모노머는 C2FMA(2-methyl tridecafluorooctyl ester), C3FMA(3-tridecafluorooctyl methacrylate), C4FMA(4-tridecafluorooctyl methacrylate; $C_4F_9C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$), C5FMA(5-tridecafluorooctyl methacrylate), C6FMA(6-tridecafluorooctyl methacrylate or 2-(perfluorohexyl)ethyl methacrylate; $C_6F_{13}C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$), C7FMA(7-tridecafluorooctyl methacrylate) 및 C8FMA(8-tridecafluorooctyl methacrylate; $C_8F_{17}C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$)로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상일 수 있다.

- [0021] 상기 불소계 모노머는 65 내지 75 ℃로 가열된 것일 수 있다.

- [0022] 상기 불소계 모노머의 유량은 2.4 내지 2.8 sccm일 수 있다.

- [0023] 상기 불소계 모노머의 압력은 300 내지 360 mTorr일 수 있다.

- [0025] 상기 가교제는 DVB(divinylbenzene) 또는 GMA(glycidyl methacrylate)일 수 있다.

- [0026] 상기 가교제는 30 내지 40 ℃로 가열된 것일 수 있다.

- [0027] 상기 가교제의 유량은 0.5 내지 2.5 sccm일 수 있다.
- [0029] 상기 가교제의 압력은 235 내지 265 mTorr일 수 있다.
- [0031] 상기 개시제는 TBPO(tert-butyl peroxide)일 수 있다.
- [0032] 상기 개시제의 유량은 1.1 내지 1.5 sccm일 수 있다.
- [0034] 상기 기판은 유리 기판, ITO(Indium Tin Oxide) 투명전극 또는 은 나노와이어(AgNW) 투명전극일 수 있으며, 상기 기판의 온도는 10 내지 50 °C일 수 있다.
- [0036] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 본 실시예는 본 발명의 이해를 위한 하나의 실시예일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0038] **실시예 1. 방오 코팅층 제조**
- [0039] 모노머(monomer)로서 C6FMA($C_6F_{13}C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$), 가교제로서 DVB(divinylbenzene), 개시제로서 TBPO(tert-butyl peroxide)를 준비하며, 증착되는 기판으로 유리기판을 준비한다.
- [0040] iCVD(initiated Chemical Vapor Deposition) 공정을 통하여 방오 코팅층을 제조한다.
- [0041] C6FMA는 70 °C 사이에서 가열, DVB는 35 °C 사이에서 가열, TPBO는 40 °C로 가열한다.
- [0043] C6FMA의 유량은 2.66 sccm, DVB의 유량은 0.93 sccm, TPBO의 유량은 1.33 sccm으로 설정한다. 이때, C6FMA의 압력은 333 mTorr, DVB의 압력은 250 mTorr로 설정하며, 챔버의 압력은 500 mTorr으로 설정하여, 기판의 온도는 40 °C, 필라멘트의 온도는 180 °C로 설정하여, 기판 상에 1 시간(hr) 증착하여 780 nm 두께를 갖는 방오 코팅층을 제조한다.
- [0045] **실시예 2. 방오 코팅층 제조**
- [0046] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, C6FMA의 유량은 2.66 sccm, DVB의 유량은 2 sccm, TPBO의 유량은 1.33 sccm으로 설정한다.
- [0048] **실험예 1. 증착소재별 증기압곡선**
- [0049] 상기 실시예 1 및 2에서 이용한 모노머로서 'C6FMA'와, 'C4FMA', 'C2FMA' 및 'PFDMA' 각각에 대하여 증기압곡선을 분석하였으며, 분석결과를 도 1에 도시하였다.
- [0050] 도 1을 참조하면, 기존에 iCVD 공정에서 사용되던 PFDMA는 높은 온도에서 큰 압력이 나오게 되나, 'C6FMA', 'C4FMA', 'C2FMA'의 경우에는 낮은 온도에서도 큰 압력을 얻을 수 있으며, 압력이 클수록 투입량이 커지므로, 보다 빠른 증착(코팅) 속도를 기대할 수 있다.
- [0052] **실험예 2. 접촉각 분석**
- [0053] 상기 실시예 1 및 2에 따른 제조된 방오 코팅층의 접촉각을 접촉각 측정기(PHOENIXP-30)로 분석하였으며, 분석 이미지는 도 2에 도시(도 2의 (a): 실시예 1, 도 2의 (b): 실시예 2)하였다.
- [0054] 상기 실시예 1에 따른 방오 코팅층의 접촉각은 118 °이며, 상기 실시예 2에 따른 방오 코팅층의 접촉각은 117

° 이다.

[0056] **실험예 3. 내마모 분석**

[0057] 상기 실시예 1 및 2에 따른 제조된 방오 코팅층, 대조군으로서 'PFDMA', 'V4D4-PFDMA'에 대하여 전동식 지우개 마모시험기를 통하여 슬라이딩 사이클(Sliding Cycles)(1 kgf, 3000 cycle)에 따른 접촉각 분석을 수행하였으며, 분석 결과를 도 3에 도시하였다.

[0058] 도 3을 참조하면, 'PFDMA'는 사이클이 지속될수록 접촉각이 급격하게 저하되는 것을 확인할 수 있으며, 'V4D4-PFDMA'의 경우에도 다소 접촉각이 저하되는 것을 볼 수 있다. 그러나, 상기 실시예 1 및 2에 따른 방오 코팅층의 경우에는 접촉각이 저하되지 않음을 확인할 수 있다.

[0060] **실험예 4. 나노 절삭 테스트**

[0061] 상기 실시예 1 및 2에 따른 방오 코팅층의 내구성을 평가하기 위해 무진천 팁으로 마모테스트를 하고 코팅층의 전단강도를 나노 절삭 테스트를 통해 측정하였다.

[0063] 대조군으로서 'C6FMA' 와 상기 실시예 2에 따른 방오 코팅층 각각에 대한 1000 cycle 마모 테스트 결과의 표면 이미지를 도 4에 도시하였으며, 도 4의 (a)는 대조군으로서 'C6FMA' 모노머의 1000 cycle 마모 테스트 결과의 표면 이미지이며, 도 4의 (b)는 상기 실시예 2에 따른 방오 코팅층의 1000 cycle 마모 테스트 결과의 표면 이미지이다.

[0065] 또한, 'C6FMA-V4D4', 상기 실시예 1 및 2에 따른 방오 코팅층의 나노 절삭 테스트 데이터를 도 5a 내지 도 5c에 도시하였다. 도 5a는 'C6FMA-V4D4'에 대한 나노 절삭 테스트 결과이며, 도 5b는 상기 실시예 1에 따른 방오 코팅층의 나노 절삭 테스트 결과이며, 도 5c는 상기 실시예 2에 따른 방오 코팅층의 나노 절삭 테스트 결과이다. 또한, 나노 절삭 테스트에 대한 'C6FMA-V4D4', 상기 실시예 1 및 2에 따른 방오 코팅층 각각의 단면 SEM 이미지를 도 6a 내지 도 6c에 도시하였으며, 도 6a는 'C6FMA-V4D4'의 단면 SEM 이미지이며, 도 6b는 상기 실시예 1에 따른 방오 코팅층의 단면 SEM 이미지(도 6b의 (a): 저배율 SEM 이미지, 도 6b의 (b): 고배율 SEM 이미지)이며, 도 6c는 상기 실시예 2에 따른 방오 코팅층의 단면 SEM 이미지(도 6c의 (a): 저배율 SEM 이미지, 도 6c의 (b): 고배율 SEM 이미지)이다.

[0067] 도 5a 내지 도 5b에 따른 분석 결과를 기반으로 각각에 대한 전단강도(τ_s)(MPa) 및 전단각도(θ)(°)를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0068]

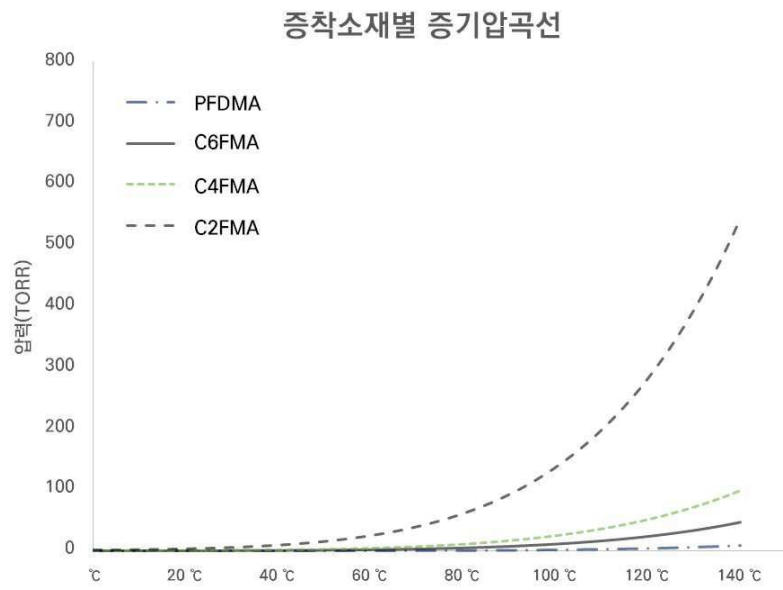
	전단강도(τ_s)(MPa)	전단각도(θ)(°)
'C6FMA-V4D4'	73.6±8.6	18.2±7.3
실시예 1	68.0±12.4	16.9±0.2
실시예 2	104.5±11.7	17.7±4.5

[0069] 도 5a 내지 도 5c, 도 6a 내지 도 6c, 표 1을 참조하면, 상기 실시예 2에 따른 방오 코팅층의 경우 접촉각이 117°를 가지면서 동시에 전단강도가 104.5 MPa를 가지는 것이므로 우수한 방오횜성과 함께 내구성

[0070] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

도면1



도면2

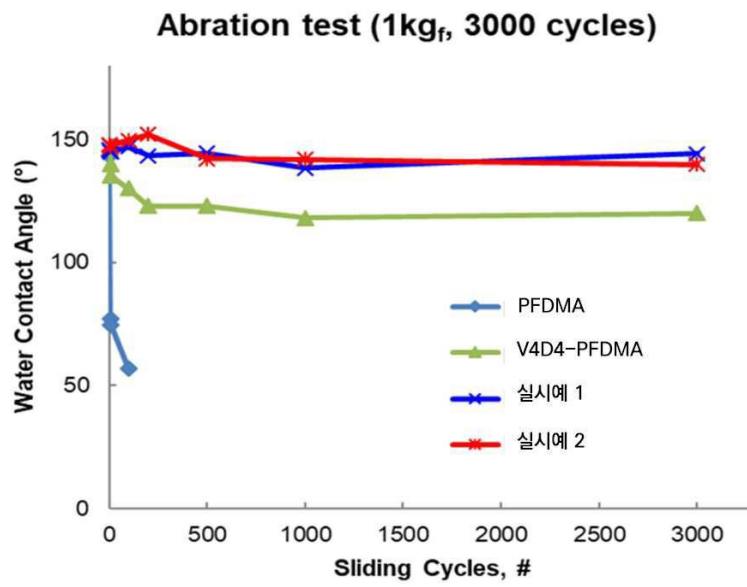
(a)



(b)

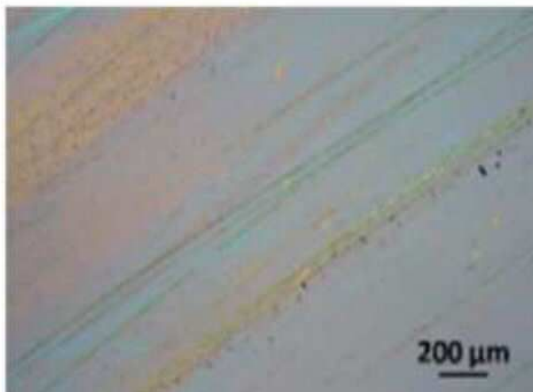


도면3

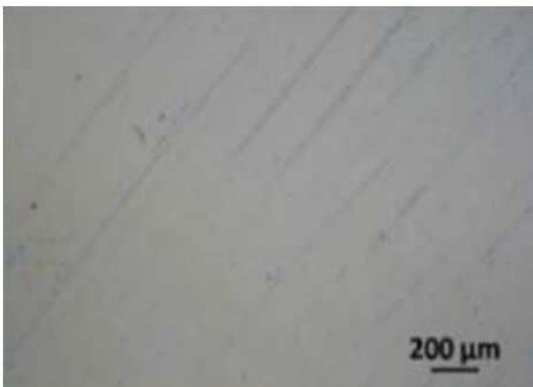


도면4

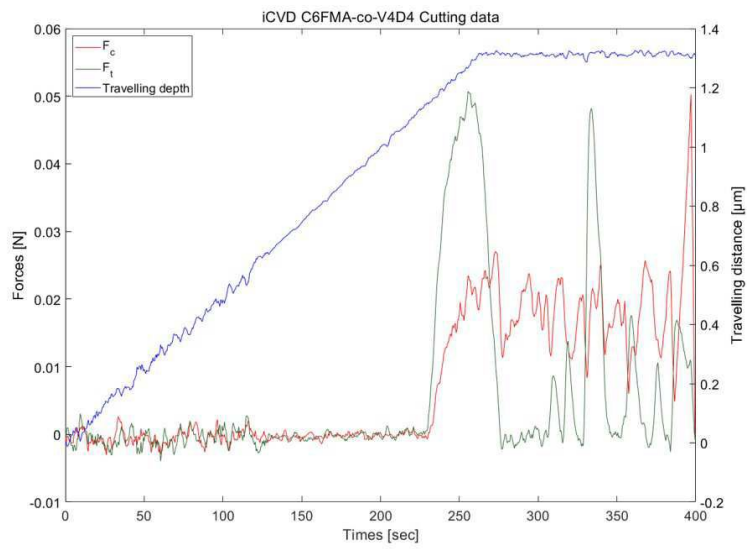
(a)



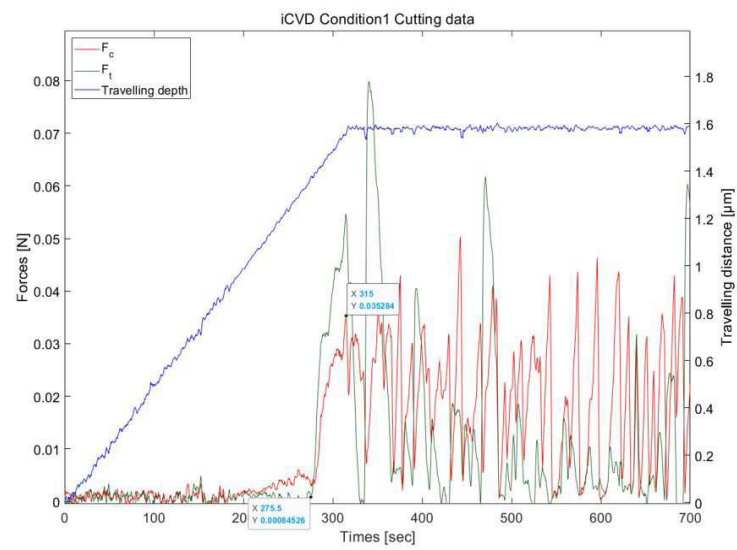
(b)



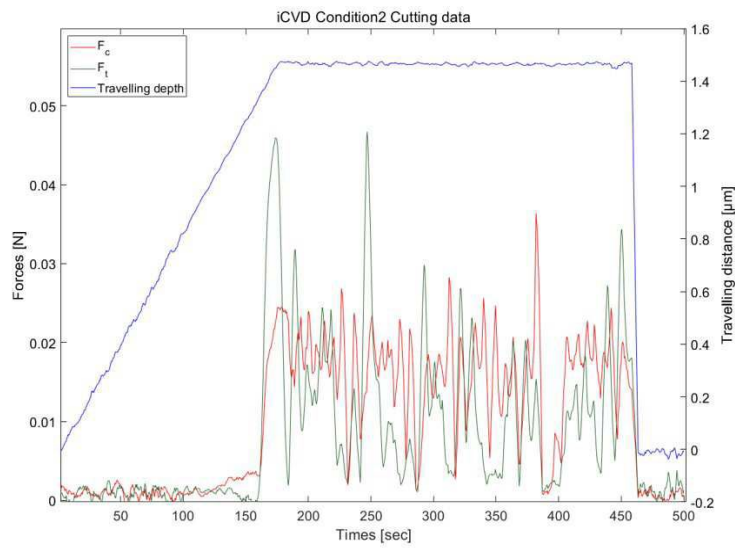
도면5a



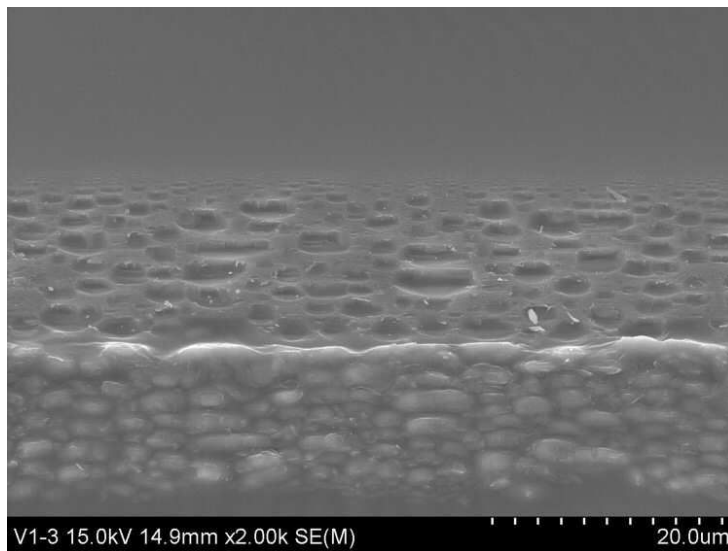
도면5b



도면5c

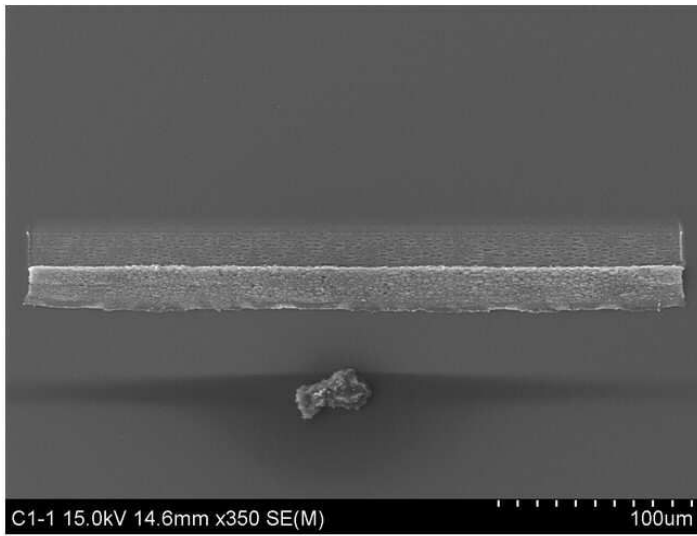


도면6a

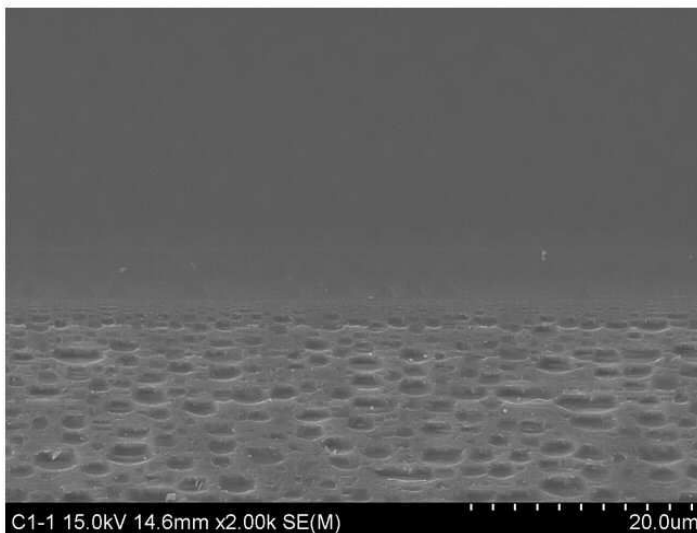


도면6b

(a)

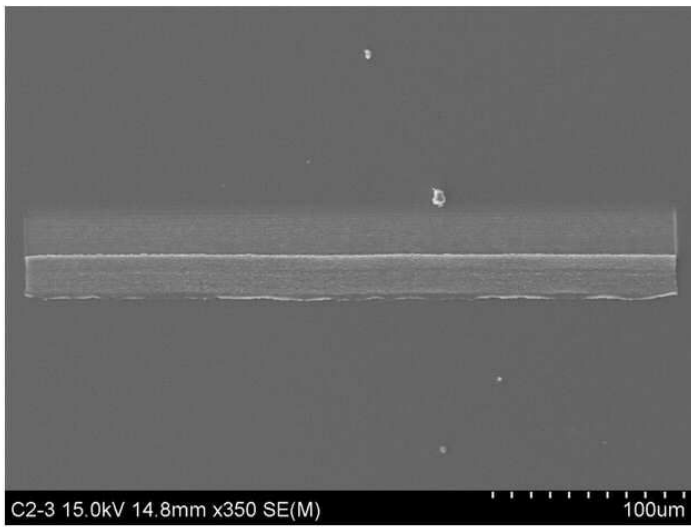


(b)



도면6c

(a)



(b)

