

관인생략
출원번호통지서

출원일자 2010.02.24
 특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(0001)
 출원번호 10-2010-0016826 (접수번호 1-1-2010-0122015-40)
 출원인명칭 한국과학기술연구원(3-1998-007751-8)
 대리인성명 박장원(9-1998-000202-3)
 발명자성명 문명운 이광렬 차태곤 김호영
 발명의명칭 마이크로 기공 및 나노 기공의 복합 기공 구조를 갖는 소수성 표면 소재 및 그 제조방법

특 허 청 장

1. 출원번호통지서 출원 이후 심사진행 상황 등을 확인하실 때에는 출원번호가 필요하오니 출원번호통지서는 출원절차가 종료될 때까지 보관하시기 바랍니다.
2. 2-가. 특허 및 실용신안 출원은 심사청구 후 평균 16개월에 1차 심사처리가 이루어지고, 상표 및 디자인은 출원 후 평균 10개월에 1차 심사처리가 이루어집니다.
 2-나. 특허 및 실용신안은 특허로 홈페이지(<http://www.patent.go.kr>)의 “고객지원서비스-민원처리과정 통지 서비스” 코너에서 1차 심사결과통지 예고서비스를 신청하시면, 1차 심사처리 약 1개월 전에 해당 출원 건의 1차 심사결과통지 예정시기를 SMS 또는 E-mail 서비스로 제공 받을 수 있습니다
 2-다. 상표 및 디자인은 특허청 홈페이지(공지사항)에 류별 1차 심사결과통지 예정시기를 매월 게시하고 있으며, 특허정보검색서비스 시스템(<http://www.kipris.or.kr>)을 통해 개별 출원건에 대한 1차 심사결과통지 예정시기를 알려드립니다. 또한, 출원시 1차 심사결과통지 예정시기 알림 서비스를 신청하시면, SMS 또는 E-mail 서비스로 제공해 드립니다.
 ※ 상기 1차 심사결과통지 예정시기는 사정에 의해 다소 늦거나 빨라 질 수 있습니다.
 2-라. 1차 심사결과통지시(심사관이 특허결정의 등본을 송달하기 전 또는 심사관이 최초로 거절이유를 통지한 후 출원인이 그 거절이유를 받기 전 중 빠른 때)까지 귀하께서는 특허출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 명세서 또는 도면을 보정할 수 있습니다. 특허출원은 출원일로부터 5년 이내에 특허법시행규칙 별지 제24호서식에 의거 심사청구를 하지 않으면 그 출원은 출원취하된 것으로 간주하여 처리됨을 알려드립니다.
3. 우선심사 특허(실용신안등록)출원 또는 디자인등록출원, 상표등록출원에 대해 조기에 심사를 원하시면 “우선심사제도”를 이용하실 수 있습니다
4. 주소 등 변경신고 출원인의 주소 등을 변경하고자 하는 경우에는 특허법 시행규칙 별지 제4호의 2서식에 의한 출원인 정보변경(경정) 신고서를 제출하여야 합니다.
5. 산업재산권 표시, 광고요령 특허 등 산업재산권을 출원 중에 있는 경우에는 해당 산업재산이 출원상태임을 다음과 같이 표시하여야 하며, 이를 위반할 경우 특허법 제224조 및 제227조에 의거 처벌 받게 됩니다.
 예) 특허출원 10-2001-0000001, 실용신안등록출원 20-2001-0000001, 디자인등록출원 30-2001-0000001, 상표등록출원 40-2001-0000001
6. 미성년자 미성년자인 출원인이 만20세에 도달하는 경우 출원인의 부모 등 법정대리인의 대리권은 소멸하게 되므로, 출원인은 직접 또는 대리인을 새로이 선임하여 특허에 관한 절차를 밟을 수 있습니다.
7. 문의처 기타 문의사항이 있으시면 특허고객 콜센터(1544-8080)에 문의하시거나 특허청 홈페이지(www.kipo.go.kr)를 참고하시기 바랍니다.
8. 특허청 주소 302-701 대전광역시 서구 선사로 139 정부대전청사 4동
 특허청 서울사무소 주소 135-911 서울특별시 강남구 역삼동 647-9 한국지식센터
 FAX) 대전 : 042-472-7140, 서울 : 02-566-8454

【명세서】

【발명의 명칭】

마이크로 기공 및 나노 기공의 복합 기공 구조를 갖는 소수성 표면 소재 및 그 제조방법{SUPERHYDROPHOBIC SURFACE MATERIAL WITH MICRO AND NANO HYBRID POROUS STRUCTURE AND A FABRICATION METHOD THEREOF}

【기술분야】

<0001> 본 발명은 마이크로 기공 및 나노 기공이 형성되어 있는 소수성 표면 소재 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 고분자 소재의 표면의 젖음성(wettability)이 현저히 낮을 뿐만 아니라 순수(pure water)와 같은 유체의 접촉각(contact angle)이 큰, 마이크로 기공 및 나노 기공을 가지는 표면 소재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

<0002> 일반적으로 고체 표면의 젖음성은 표면의 화학적 특성에 의존하지만, 고체의 표면에 미세한 패턴을 만들어 주면 젖음성이 현저히 감소하여 소수성 성질을 갖게 된다. 예를 들어, 동일한 화학적 처리가 된 평탄한 표면에 비해 표면에 미세한 돌기 구조나 기공 구조가 형성되어 있는 표면은 순수와의 접촉각(contact angle, 액체가 고체표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때 유체와 고체가 이루는 각)이 150도 내지 170도로 커서 소수성의 성질을 갖게 된다. 이에 따라, 고체 표면의 젖음성은 현저히 낮아지게 된다.

<0003> 미세한 돌기나 기공이 형성된 표면, 즉 거칠기를 갖는 표면에서의 순수의 접



촉각에 대한 이론으로는 두 가지 모델이 알려져 있다. Wenzel [R.N. Wenzel, Ind. Eng. Chem. 28(1936)988]은 물방울 아래의 면적이 완전히 젖어 있는 모델을 가정하였는데, 표면의 거칠기는 고체와 물방울 (유체) 사이의 접촉면적을 증가시킴으로써 결과적으로 겉보기 접촉각이 커지게 된다는 이론이다. 다른 하나의 이론으로서 Cassie-Baxter [A.B.D. Cassie, S. Baxter, S. Trans, Faraday Soc. 40(1944)546]의 이론은 이러한 거친 표면과 물방울 사이에 공기가 갇히게 (trapped)되고, 공기 위에 물방울이 올려져 있는 모양이 되어 접촉각을 증가시킨다고 제안하였다.

<0004>

따라서 소수성 혹은 초소수성 표면을 제작하기 위해서는 화학적으로 표면에 에너지가 낮은 표면층을 형성하여야 하고 동시에 물리적으로 표면 거칠기가 존재하여야 한다. 표면 거칠기의 경우 미세한 돌기나 기공의 크기 분포가 상당히 중요한 역할을 한다. 특히 최근 마이크로 크기의 거칠기 상에 나노 크기의 거칠기가 동시에 존재하는 연잎과 같은 구조가 제안되고 있다. 연잎에는 마이크로 스케일의 기둥 (bump)과 나노미터 스케일의 기둥 (nanopillar)가 존재함이 보고되고 있으며, 동시에 표면에 왁스와 비슷한 표면에너지가 낮은 화학물질이 분포되어 초소수성을 유지한다고 알려져 있다. 또한 이러한 돌출된 형상의 거칠기 뿐 아니라, 함몰된 형태의 기공과 같은 구조 역시 비슷한 특성을 보여준다. 특히 기공이 나노 및 마이크로 크기가 복합적으로 존재하고 표면 화학조성이 조절된다면 소수성 표면, 더 나아가서는 초소수성 표면이 형성될 수 있다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】



<0005> 본 발명의 목적은, 마이크로 기공 및 나노 기공이 형성된 소수성 표면 소재 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

<0006> 이러한 목적은 마이크로 기공 및 나노 기공이 있는 고분자 소재와 상기 고분자 소재의 표면에 형성된 소수성 박막을 포함하는 소수성 표면 소재 및 그 제조방법으로서 (a) 마이크로 기공을 갖는 고분자 소재에 플라즈마 식각을 통하여 나노 기공을 형성시켜, 상기 고분자 소재 상에 마이크로 기공 및 나노 기공의 복합 기공 구조를 형성하는 단계 및 (b) 단계 (a)에서 얻은 상기 고분자 소재의 표면에 소수성 박막을 형성하는 단계를 포함하는 소수성 표면 소재의 제조방법에 의하여 달성될 수 있다.

【발명의 효과】

<0007> 본 발명에 따른 소수성 표면 소재는 접촉각이 큰 초소수성 표면의 성질을 나타낸다. 이와 같은 초소수성 표면은 자기세척 기능을 갖고, 기체를 선택적으로 분리하는 필터나 분리막 등으로 해수 담수화 필터, 연료전지용 분리막 또는 2차 전지용 분리막으로 활용될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

<0008> 도 1a는 본 발명에 따른 소수성 표면 소재의 개념도이다.

도 1b는 본 발명에 따른 마이크로 기공 및 나노 기공을 갖는 소재의 표면을 촬영한 사진이다.

도 2a는 플라즈마 식각 전의 마이크로 기공을 가진 폴리프로필렌 소재의 표



면을 촬영한 사진이다.

도 2b는 CF_4 플라즈마를 이용하여 식각한 폴리프로필렌 소재의 표면을 촬영한 사진이다.

도 3은 전압이 $-400V$ 로 일정할 때 식각 시간에 따른 소재 표면의 기공의 지름의 변화를 나타내는 그래프이다.

도 4a는 마이크로 기공을 가진 폴리프로필렌 소재 표면의 SEM 이미지와 그 표면 상의 물방울의 접촉 상태를 촬영한 사진이다.

도 4b는 마이크로 기공을 가진 폴리프로필렌 소재에 소수성 코팅을 한 표면의 SEM 이미지와 그 표면 상의 물방울의 접촉 상태를 촬영한 사진이다.

도 4c는 마이크로 기공을 가진 폴리프로필렌 소재의 표면을 플라즈마 식각 처리하여 마이크로 기공 및 나노 기공을 갖는 표면의 SEM 이미지와 그 표면 상의 물방울의 접촉 상태를 촬영한 사진이다.

도 4d는 마이크로 기공을 가진 폴리프로필렌 소재의 표면을 플라즈마 식각 처리하여 마이크로 기공 및 나노 기공을 갖는 표면에 소수성 코팅을 한 후 그 표면의 SEM 이미지와 그 표면 위에서의 물방울의 접촉 상태를 촬영한 사진이다.

** 도면의 부호에 대한 설명 **

1: 나노 기공

2: 마이크로 기공

3: 소수성 박막



【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

<0009> 본 발명의 소수성 표면 소재는 마이크로 기공 및 나노 기공이 있는 고분자 소재와 상기 고분자 소재의 표면에 형성된 소수성 박막을 포함한다. 도 1a는 본 발명에 따른 마이크로 기공 (2) 및 나노 기공 (1)이 있는 고분자 소재와 상기 고분자 소재의 표면에 형성된 소수성 박막 (3)을 포함하는 소수성 표면 소재의 개념도이고, 도 1b는 본 발명에 따른 마이크로 기공 및 나노 기공을 갖는 소재의 표면을 촬영한 사진이다. 도 1a에 나타난 바와 같이 나노 기공 (1)은 소재의 표면 및 마이크로 기공 (2) 내에 있을 수 있다.

<0010> 상기 고분자 소재는 막 형태일 수 있고, 박막 및 후막을 포함한다. 다만, 표면 처리가 가능한 형태인 경우, 평면 막에 한정되지 않고, 튜브, 로드 등의 다양한 형태일 수 있다.

<0011> 또한, 고분자 소재는 폴리프로필렌 (polypropylene, PP), 나일론 6, 나일론 66, 폴리카보네이트 (polycarbonate, PC), 폴리아미드 (polyimide, PI), 폴리스티렌 (polystyrene, PS), 폴리에틸렌 (polyethylene, PE), 폴리메틸 메타크릴레이트 아크릴 (polymethyl methacrylate, PMMA), 폴리디메틸실록세인 (polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리 (락트산-글리콜산) (poly-lactic-co-glycolic acid, PLGA), 폴리-L-락타이드 (poly-L-lactide, PLLA), 히드로겔, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate, PET), 폴리비닐리덴플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF), 실리콘 고무를 포함하는 고분자, PC/ABS 혼합물, PC/SAN 혼합물 또는 PC/PBT 혼합물을 포함하는 고분자로 이루어진 것일 수 있



다.

<0012> 고분자 소재 상의 마이크로 기공이란 기공의 직경이 1 내지 1000 마이크로미터 범위 내인 것이고, 표면 기공율이 10 - 70 %인 것이 바람직하다. 다만, 이러한 표면밀도 범위로 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

<0013> 나노 기공은 그 직경이 1 내지 1000 나노미터 범위 내인 것이고, 나노 기공의 형성에 의하여 표면 기공율이 1 - 10 % 만큼 추가적으로 증가되는 것이 바람직하다. 다만 이러한 표면밀도 범위로 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

<0014> 소수성 박막은 규소와 산소를 포함하는 하이드로카본 (a-C:H:Si:O)을 포함하는 박막 또는 불소 (F)를 포함하는 하이드로카본 (a-C:H:F)을 포함하는 박막일 수 있고, 소수성 박막의 두께는 1 내지 1000 nm일 수 있다. 규소와 산소를 포함하는 하이드로카본을 포함하는 박막은 헥사메틸다이실록세인을 전구체로 사용하여 증착한 것일 수 있고, 불소를 포함하는 하이드로카본을 포함하는 박막은 CF₄, SF₆ 등의 불소 함유 가스와 CH₄(메탄), C₆H₆(벤젠), C₂H₂(아세틸렌) 등의 가스의 혼합 가스를 전구체로 사용하여 증착한 것일 수 있다. 또한 테프론과 같이 불소, 탄소 및 수소가 함유된 물질을 스퍼터링 방식을 이용하여 증착한 것일 수 있다.

<0015> 본 발명의 소수성 표면 소재의 표면의 접촉각은 150도 이상이다. 이렇게 큰 접촉각의 특성을 보이는 이유는 종래와 비교하여 마이크로 기공 및 나노 기공의 복합 기공 구조를 형성하였기 때문이다. 복합 기공 구조의 형성에 의하여 표면의 접촉각이 커지는 원리에 대한 명확한 이론은 아직 규명되지 않았으나, 복합 기공 구



조에 의하여 물방울과 고분자 소재 표면의 접촉 면적이 현저히 감소하고, 소수성 코팅을 함으로써 표면에너지가 현저히 작은 상태가 되었기 때문으로 예측할 수 있다.

<0016> 본 발명의 소수성 표면 소재의 제조방법은 (a) 마이크로 기공을 갖는 고분자 소재에 플라즈마 식각을 통하여 나노 기공을 형성시켜, 상기 고분자 소재 상에 마이크로 기공 및 나노 기공의 복합 기공 구조를 형성하는 단계 및 (b) 단계 (a)에서 얻은 상기 고분자 소재의 표면에 소수성 박막을 형성하는 단계로 구성된다.

<0017> 단계 (a)는 마이크로 기공이 존재하는 고분자 소재의 표면을 식각처리 하여 나노 기공을 형성하는 단계이다.

<0018> 단계 (a)의 마이크로 기공을 갖는 고분자 소재는 마이크로 기공이 기 형성되어 있는 고분자 막을 구입하여 사용할 수도 있고, 마이크로 기공이 유효한 정도로 존재하지 않는 고분자 막에 하기의 플라즈마 식각으로 마이크로 기공을 형성할 수도 있다. 즉, 본 발명은 마이크로 기공의 형성 방법에 의하여 한정되지 않는다.

<0019> 단계 (a)의 식각은 PACVD 방식의 플라즈마 식각일 수 있고, CH_4 , HF 또는 SiF_4 를 사용하는 것일 수 있다. 플라즈마 식각을 통하여 마이크로 기공을 가진 고분자 소재의 표면을 식각하고, 식각된 부분을 확대하여 보면 나노 크기의 수많은 기공들이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 플라즈마 식각에 의한 표면 상의 기공 분포의 변화는 도 2a 및 2b를 통하여 확인할 수 있다. 도 2a는 플라즈마 식각 전의 마이크로 기공을 가진 폴리프로필렌 소재의 표면을 촬영한 사진이고, 도 2b는



CF₄ 플라즈마를 이용하여 식각한 폴리프로필렌 소재의 표면을 촬영한 사진이다. 식각 처리 전의 도 2a와 비교할 때, 도 2b와 같이 상대적으로 더 거친 표면이 형성된다.

<0020> 플라즈마의 조사 시간, 가속 전압 및 식각 압력 중 어느 하나 이상을 조절하여 나노 기공의 크기 및 형상을 제어하는 것일 수 있고, 가속 전압은 -100 Vb 내지 -1000 Vb이고, 상기 식각 압력은 1 Pa 내지 10 Pa인 것일 수 있다. 이는 일반적인 플라즈마 화학증착법의 압력 및 전압 조건범위이다.

<0021> 또한, 단계 (a)의 식각은 이온빔 방식, 하이브리드 플라즈마 화학증착 방식 또는 대기압 플라즈마 방식일 수 있다.

<0022> 단계 (b)는 단계 (a)를 통하여 형성된 마이크로 기공 및 나노 기공의 복합 기공 구조가 형성된 고분자 소재 상에 소수성 박막을 형성하는 단계이다.

<0023> 규소 및 산소를 포함하는 하이드로카본을 포함하는 박막을 형성하기 위하여 아르곤 가스 분율이 0 내지 30 부피% 이하인 아르곤 및 헥사메틸다이실록세인 혼합 가스를 이용할 수 있고, 불소를 포함하는 하이드로카본을 포함하는 박막을 형성하기 위하여 CF₄, SF₆ 등의 불소 함유 가스와 CH₄, C₆H₆, C₂H₂ 등의 가스의 혼합 가스를 전구체로 사용하여 증착한 것일 수 있다. 다만, 본 발명이 소수성 박막을 증착에 의하는 경우에 한정되는 것은 아니고, 다양한 막의 형성 방법에 의하는 경우를 포함한다. 예를 들어, 표면에너지가 낮은 폴리테트라플루오로에틸렌 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 또는 테프론과 같이 불소, 탄소, 수소가 함유된



물질을 아르곤 플라즈마로 스퍼터링함으로써 박막을 형성하는 것일 수 있다. 또한 표면에너지가 낮은 액체 상태의 PTFE 또는 테프론을 1 - 1000 nm 두께로 얇게 습식 코팅 방식으로 스핀 코팅함으로써 소수성 박막을 형성할 수도 있다.

<0024>

소수성 박막의 표면 특성은 r.f. 전원과 선구 가스 내의 아르곤 분율에 의존한다. 그러므로, r.f. 전원과 선구 가스 내의 아르곤 분율을 적절히 조절하여 소수성이 향상된 박막을 증착할 수 있다. 이에 대한 구체적인 조건은 참고문헌 (M. Grischke, A. Hieke, F. Morgenweck, H. Dimigen, Diam. Relat. Mater. 7(1998))에서 확인할 수 있다. 다른 공정 조건 및 원하는 소수성 박막의 표면 특성에 따라 아르곤 가스의 분율은 달라질 수 있다. 아르곤 가스의 분율은 0 내지 30 부피 % 범위에서 본 발명의 목적이 달성된다. 즉, 아르곤 가스 분율이 0인 헥사메틸다이실록세인 가스만으로도 본 발명의 목적이 달성될 수 있다. 그러나, 보다 바람직하게는 아르곤 가스 분율이 10 내지 30 부피%로 유지되는 것이 유리하다. 아르곤 가스의 분율이 낮은 경우에는 플라즈마 화학증착 공정에서 산화 규소 입자가 형성될 여지가 있어, 생성된 플라즈마가 불안정해질 가능성이 있기 때문이다. 또한, 아르곤 가스의 분율이 너무 높으면 소수성 박막이 형성되지 못하거나 생성된 소수성 박막의 성능이 좋지 않고, 코팅 시간이 너무 길어지는 문제점이 발생한다.

<0025>

한편, 본 발명은 상기의 소수성 표면 소재를 분리막으로 사용하는 해수 담수화 필터, 연료 전지 및 2차 전지를 제공한다.

<0026>

이하, 도면을 참조하여 본 발명의 구체적인 실시예에 대하여 상세히 설명하도록 한다.



<0027> 실시예

<0028> 마이크로 기공 및 나노 기공이 있는 고분자 소재와 상기 고분자 소재의 표면에 형성된 소수성 비정질 탄소 박막을 포함하는 소수성 표면 소재의 제조과정은 다음과 같다.

<0029> 먼저, 고분자 소재로서 필름 형태의 1 내지 100 마이크로 미터의 기공을 가진 폴리프로필렌 막을 준비하였다. 본 실시예에서는 발포 폴리프로필렌 (microporous PP, LG화학 제품)를 구입하여 사용하였다. 폴리프로필렌 막의 마이크로 기공의 크기는 균일하지 않고 1 내지 100 마이크로 미터의 범위가 혼재하였다. 플라즈마 식각 전의 표면의 형상은 도 2a에 나타나 있다.

<0030> 준비된 폴리프로필렌 고분자 소재의 표면을 r.f. PACVD를 이용한 CF_4 플라즈마 식각 처리하였다. 이때, CF_4 만을 가스로 사용하였고, 식각 압력은 5 Pa, r.f. 전압은 -400 Vb인 조건에서 CF_4 플라즈마 식각을 수행하였다. 이에 따라, 도 2b에 나타난 바와 같이, 마이크로 기공 내부 표면 및 마이크로 기공 사이의 공간에 50 nm 정도의 지름을 갖는 복수의 나노 기공이 형성된다. 도 3에 나타난 것처럼, 플라즈마 식각 시 전압 조건이 -400 Vb에서 10분, 20분, 30분으로 처리 시간을 증가시킴에 따라서 표면의 나노 기공의 크기가 점차 증가하였다. 따라서 나노 기공의 지름 및 형상은 플라즈마 처리 조건에 따라서 조절할 수 있음을 확인할 수 있다.

<0031> 이로써 마이크로 기공 주변 및 마이크로 기공 내부의 표면에 나노 크기의 기공이 형성되어 폴리프로필렌 소재의 표면에 복합 기공 구조가 완성되었다.



<0032> 다음으로, 마이크로 기공 및 나노 기공의 복합 기공 구조가 형성된 폴리프로필렌 소재 상에 소수성 박막을 형성하였다.

<0033> 13.56 Mhz r. f. 플라즈마 화학증착법에 의하여 헥사메틸다이실록세인 (hexamethyldisiloxane, HMDSO)과 아르곤 가스의 혼합가스를 이용하여 소수성 박막을 증착하였다. 선구 가스 내의 아르곤 가스의 분율은 28.6 부피%로 유지하고, r.f. 전원은 -400 Vb로 고정하였다. 소수성 박막의 두께는 약 10 nm로 일정하게 증착하였으며, 챔버 내의 압력은 5 Pa이었다.

<0034> 이하, 상기의 제조방법에 의하여 형성된 소수성 표면 소재의 특성을 분석한 결과를 설명한다.

<0035> 실시예에 의하여 형성된 소수성 표면 소재는, 도 1a에 도시된 바와 같이, 마이크로 기공을 가진 폴리프로필렌 소재 상에 나노 기공이 형성되어 복합 기공 구조를 가진 표면이 형성되어 있으며, 이러한 폴리프로필렌 소재의 표면에 소수성 박막이 형성되어 있다.

<0036> 접촉각의 측정은 Goniometer (Data Physics instrument GmbH, OCA 20L)를 이용하여 수행하였다. 이 장비는 폴리프로필렌 소재의 표면에 고착된 물방울 (sessile droplet)의 광학적 이미지와 접촉각을 측정 가능하게 해준다. 정접촉각 (static contact angle)은 폴리프로필렌 소재의 표면에 5 ml 물방울을 조심스럽게 위치 (gentle landing)시킴으로써 측정하였다.

<0037> 도 4a는 마이크로 기공을 가진 폴리프로필렌 소재 표면의 SEM 이미지와 그 표면 상의 물방울의 접촉 상태를 촬영한 사진이다. 정접촉각은 약 139 도였다. 이



러한 마이크로 기공을 가진 폴리프로필렌 소재의 표면에 소수성 박막(a-C:H:Si:O 박막)이 코팅된 경우, 도 4b와 같이 접촉각은 약 138도 정도로서 소수성 코팅 전에 비해서 변화가 거의 없다.

<0038> 도 4c는 마이크로 기공을 가진 폴리프로필렌 소재의 표면을 플라즈마 식각 처리하여 마이크로 기공 및 나노 기공을 갖는 폴리프로필렌 소재 표면의 SEM 이미지와 그 표면 상의 물방울의 접촉 상태를 촬영한 사진이다. 정접촉각은 131도 정도로 마이크로 기공을 가진 구조에 비해서 약간 감소하였다. 나노 기공이 형성되어서 마이크로 기공 및 나노 기공의 복합 기공 구조임에도 불구하고 마이크로 기공을 가진 구조에 비해서 (도 4a) 접촉각이 작아진 것은 플라즈마 처리에 의하여 폴리프로필렌 소재 표면의 화학특성이 변화하였기 때문으로 예측된다. 하지만 이러한 마이크로 기공 및 나노 기공의 복합 기공 구조를 가진 폴리프로필렌 소재의 표면에 소수성 박막 (a-C:H:Si:O 박막)이 코팅된 경우, 도 4d에 나타난 물방울의 접촉각은 약 151도로서, 소수성 또는 초소수성 특성을 나타내게 된다.

<0039> 상술한 바와 같이 도 4a 내지 4d를 통하여 마이크로 기공 및 나노 기공의 복합 기공 구조를 갖는 표면 상에 소수성 박막을 코팅한 경우에 접촉각이 매우 크게 증가되어 표면이 초소수성을 갖게 됨을 알 수 있다.



【특히청구범위】

【청구항 1】

마이크로 기공 및 나노 기공이 있는 고분자 소재와 상기 고분자 소재의 표면에 형성된 소수성 박막을 포함하는 소수성 표면 소재.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 나노 기공은 상기 고분자 소재의 표면 및 상기 마이크로 기공 내에 있는 것인 소수성 표면 소재.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 고분자 소재는 폴리프로필렌, 나일론 6, 나일론 66, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리메틸 메타크릴레이트 아크릴, 폴리디메틸실록세인, 폴리 (락트산-글리콜산), 폴리-L-락타이드, 히드로겔, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리비닐리덴플루오라이드, 실리콘 고무를 포함하는 고분자, PC/ABS 혼합물, PC/SAN 혼합물 또는 PC/PBT 혼합물을 포함하는 고분자로 이루어진 것인 소수성 표면 소재.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 소수성 박막은 규소 및 산소를 포함하는 하이드로카본 ($a-C:H:Si:O$)을 포함하는 박막 또는 불소를 포함하는 하이드로카본 ($a-C:H:F$)을 포함하는 박막인 것인 소수성 표면 소재.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 소수성 박막의 두께는 1 내지 1000 nm인 소수성 표면



소재.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 소수성 표면 소재의 평형 접촉각이 150도 이상인 소수성 표면 소재.

【청구항 7】

(a) 마이크로 기공을 갖는 고분자 소재에 플라즈마 식각을 통하여 나노 기공을 형성시켜, 상기 고분자 소재 상에 마이크로 기공 및 나노 기공의 복합 기공 구조를 형성하는 단계; 및

(b) 단계 (a)에서 얻은 상기 고분자 소재의 표면에 소수성 박막을 형성하는 단계;

를 포함하는 소수성 표면 소재의 제조방법.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 식각은 플라즈마 화학증착법에 의한 것인 소수성 표면 소재의 제조방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 상기 플라즈마 화학증착법에 의한 식각은 CH_4 , HF 또는 SiF_4 를 사용하는 것인 소수성 표면 소재의 제조방법.

【청구항 10】

제7항에 있어서, 상기 플라즈마 식각은 플라즈마의 조사 시간, 가속 전압 및



식각 압력 중 어느 하나 이상을 조절하여 나노 기공의 크기 및 형상을 제어하는 것인 소수성 표면 소재의 제조방법.

【청구항 11】

제10항에 있어서, 가속 전압은 -100 Vb 내지 -1000 Vb이고, 상기 식각 압력은 1 Pa 내지 10 Pa인 것인 소수성 표면 소재의 제조방법.

【청구항 12】

제7항에 있어서, 상기 식각은 이온빔 방식, 하이브리드 플라즈마 화학증착 방식 또는 대기압 플라즈마 방식을 사용하여 이루어지는 것인 소수성 표면 소재의 제조방법.

【청구항 13】

제7항에 있어서, 단계 (c)는 아르곤 가스 분율이 0 내지 30 부피% 이하인 아르곤 및 헥사메틸다이실록세인 혼합가스를 이용하는 것인 소수성 표면 소재의 제조방법.

【청구항 14】

제7항에 있어서, 상기 나노 기공은 상기 고분자 소재의 표면 및 상기 마이크로 기공 내에 있는 것인 소수성 표면 소재의 제조방법.

【청구항 15】

제7항에 있어서, 상기 고분자 소재는 폴리프로필렌, 나일론 6, 나일론 66, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 아크릴, 폴리디메틸실록세인, 폴리 (락트산-글리콜산), 폴리-L-락타이드,



히드로겔, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리비닐리덴플루오라이드, 실리콘 고무를 포함하는 고분자, PC/ABS 혼합물, PC/SAN 혼합물 또는 PC/PBT 혼합물을 포함하는 고분자로 이루어진 것인 소수성 표면 소재의 제조방법.

【청구항 16】

제7항에 있어서, 상기 소수성 박막은 규소와 산소를 포함하는 하이드로카본을 포함하는 박막 또는 불소를 포함하는 하이드로카본을 포함하는 박막인 것인 소수성 표면 소재의 제조방법.

【청구항 17】

제7항에 있어서, 상기 소수성 박막의 두께는 1 내지 1000 nm인 소수성 표면 소재의 제조방법.

【청구항 18】

제7항에 있어서, 상기 소수성 표면 소재의 평형 접촉각이 150도 이상인 소수성 표면 소재의 제조방법.

【청구항 19】

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 따른 소수성 표면 소재를 분리막으로 사용하는 해수 담수화 필터.

【청구항 20】

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 따른 소수성 표면 소재를 분리막으로 사용하는 연료 전지.

【청구항 21】



제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 따른 소수성 표면 소재를 분리막으로 사용하는 2차 전지.



【요약서】

【요약】

본 발명은 마이크로 기공 및 나노 기공이 있는 고분자 소재와 상기 고분자 소재의 표면에 형성된 소수성 박막을 포함하는 소수성 표면 소재 및 그 제조방법에 관한 것으로서, (a) 마이크로 기공을 갖는 고분자 소재에 플라즈마 식각을 통하여 나노 기공을 형성시켜, 상기 고분자 소재 상에 마이크로 기공 및 나노 기공의 복합 기공 구조를 형성하는 단계 및 (b) 단계 (a)에서 얻은 상기 고분자 소재의 표면에 소수성 박막을 형성하는 단계를 포함하는 소수성 표면 소재의 제조방법을 제공한다.

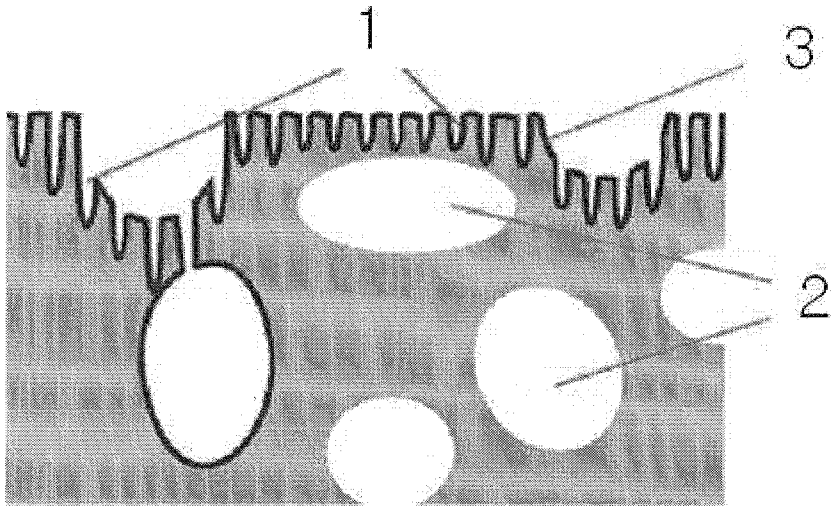
【대표도】

도 1a

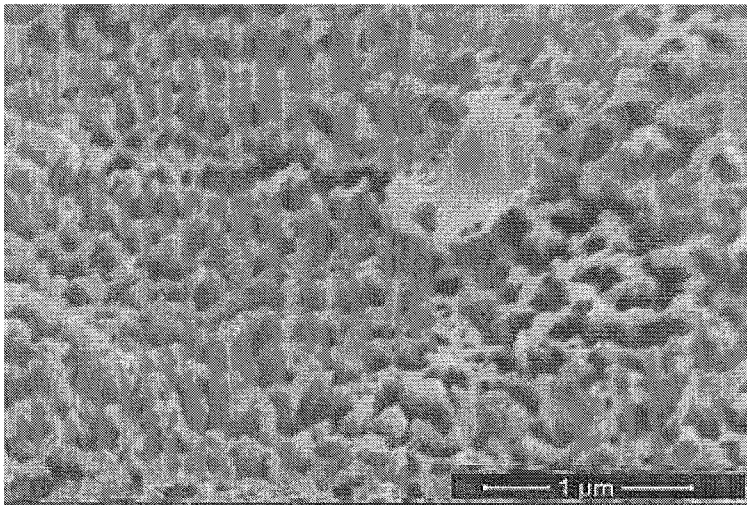


【도면】

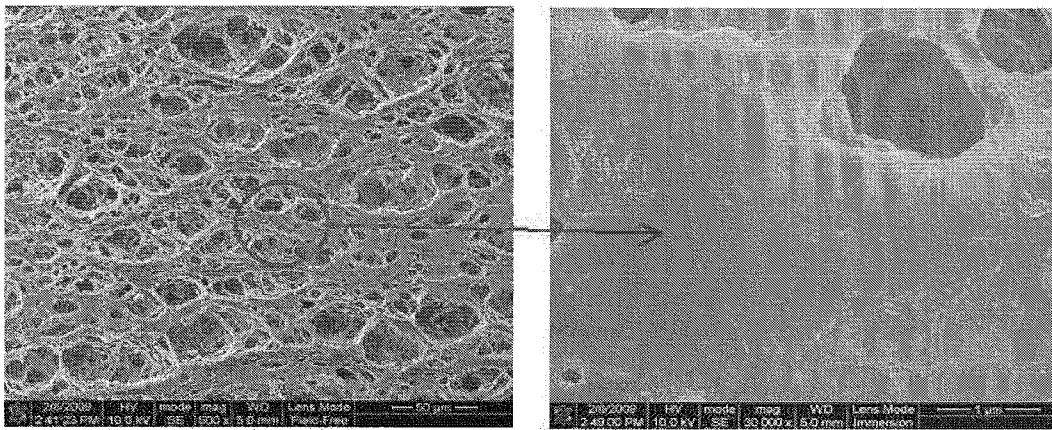
【도 1a】



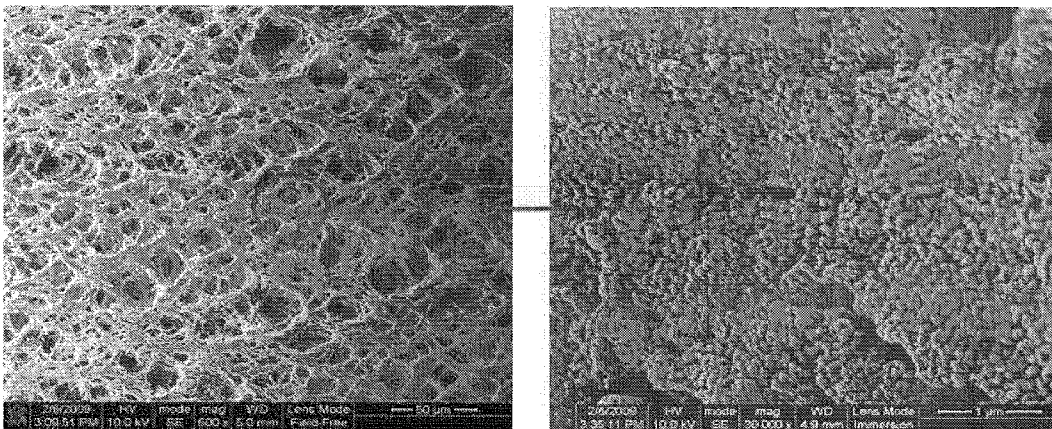
【도 1b】



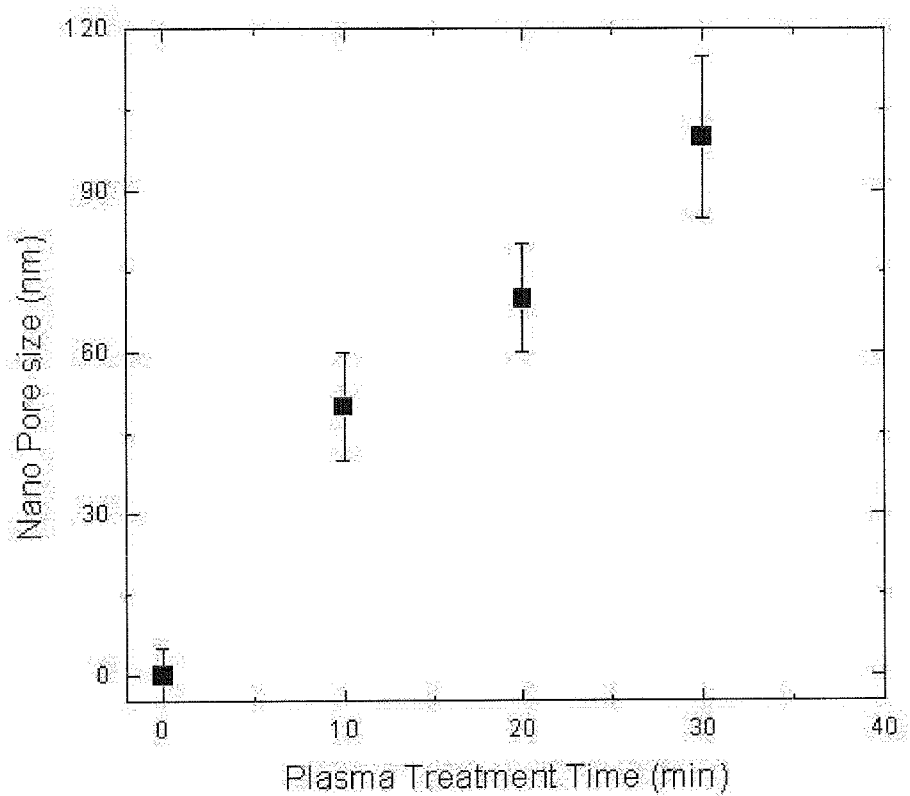
【도 2a】



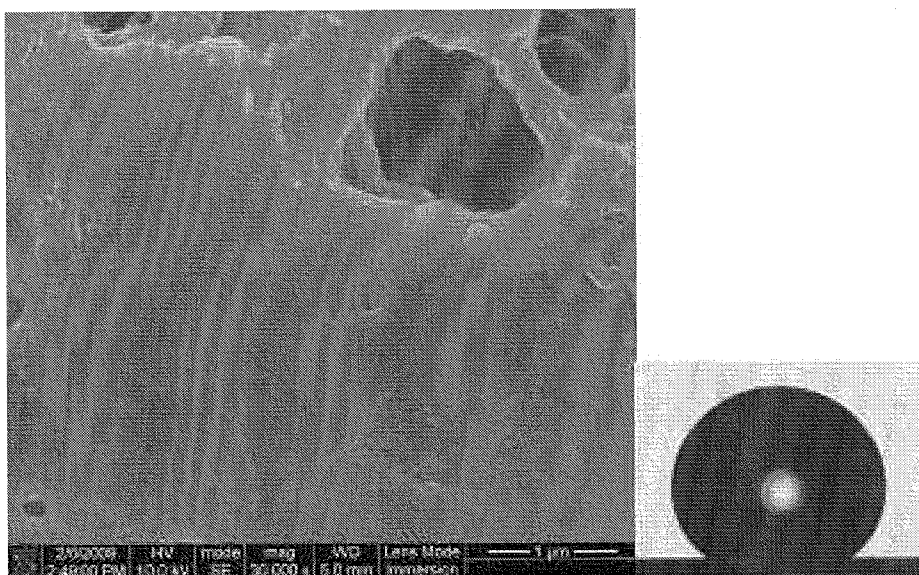
【도 2b】



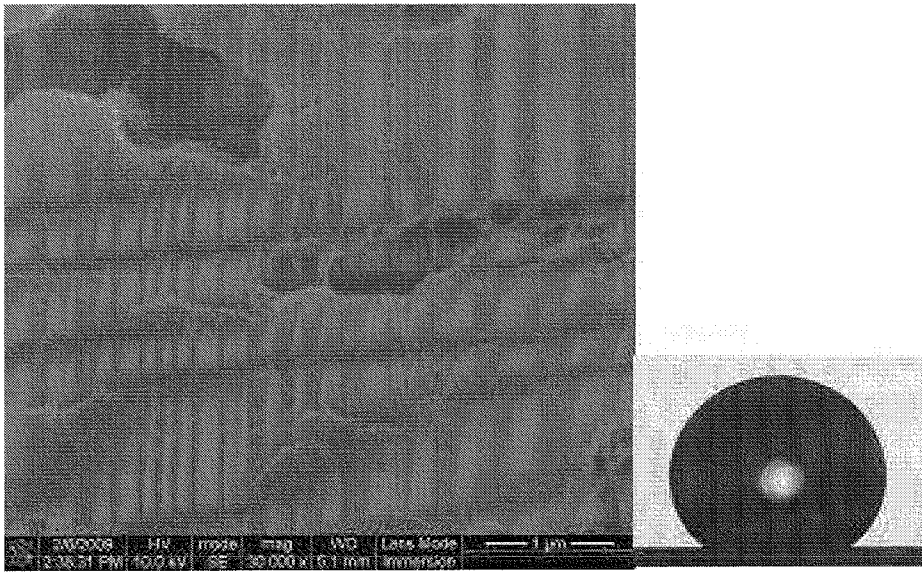
【도 3】



【도 4a】



【図 4b】



【図 4c】

