



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0053741
(43) 공개일자 2023년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 33/157 (2006.01) B05D 1/00 (2006.01)
C01B 33/158 (2006.01) C01B 33/159 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) C08J 9/36 (2006.01)
C23C 16/04 (2006.01) C23C 16/44 (2006.01)
C23C 16/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 33/157 (2013.01)
B05D 1/62 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0136257

(22) 출원일자 2021년10월14일

심사청구일자 2021년10월14일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

변재철

서울특별시 서초구 잠원로 46-38, 101동 301호(잠원동, 브라운스톤잠원)

박형호

서울특별시 강남구 압구정로29길 23, 208동 402호(압구정동, 현대아파트)

(74) 대리인

남진필, 박중수, 정지향, 차상윤

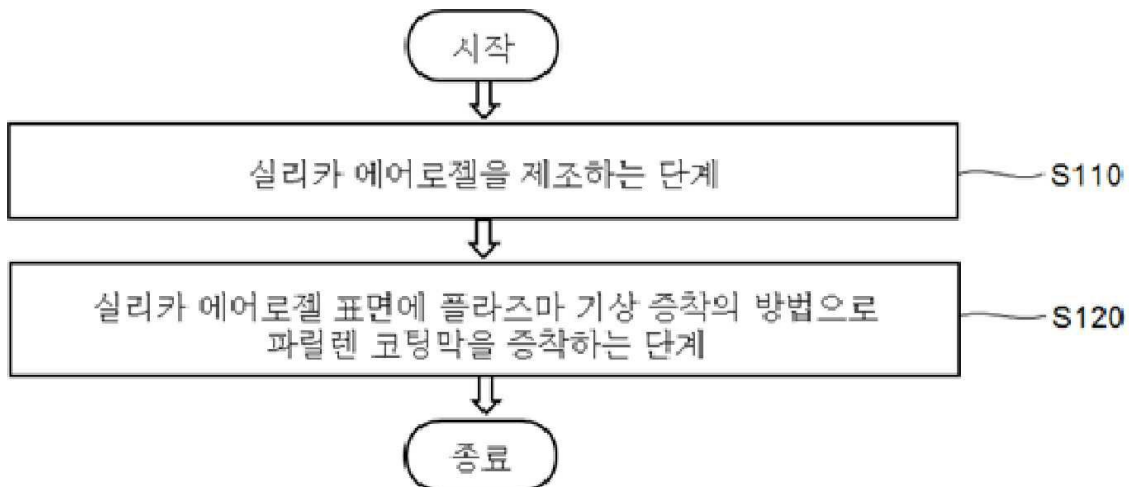
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 단열 특성이 향상된 실리카 에어로젤 기반 단열 재료, 이의 제조방법 및 이를 구비하는 구조물과 기계장치

(57) 요약

실리카 에어로젤 기반 단열재료가 개시된다. 실리카 에어로젤 기반 단열재료는 실리카 에어로젤; 및 상기 실리카 에어로젤의 표면에 형성된 파릴렌 코팅막을 구비하고, 파릴렌 코팅막은 실리카 에어로젤의 표면 기공을 유지시킨 상태에서 실리카 에어로젤의 골격을 따라 내부까지 형성될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 33/1585 (2013.01)
C01B 33/159 (2013.01)
C08J 3/126 (2021.05)
C08J 9/365 (2013.01)
C23C 16/045 (2013.01)
C23C 16/44 (2013.01)
C23C 16/4417 (2013.01)
C23C 16/50 (2013.01)
C01P 2006/32 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711135252
과제번호	2020R1A5A1019131
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	에어로겔소재연구센터
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

실리카 에어로젤; 및

상기 실리카 에어로젤의 표면에 형성된 파릴렌 코팅막을 포함하고,

상기 파릴렌 코팅막은 상기 실리카 에어로젤의 골격을 따라 내부까지 형성되고, 상기 실리카 에어로젤의 표면 기공을 유지시키는 것을 특징으로 하는, 실리카 에어로젤 기반 단열재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 파릴렌 코팅막의 두께는 20 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는, 실리카 에어로젤 기반 단열재료.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 파릴렌 코팅막의 두께는 140 내지 185 nm인 것을 특징으로 하는, 실리카 에어로젤 기반 단열재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 파릴렌 코팅막은 그 두께의 1.5 내지 3배의 깊이까지 상기 실리카 에어로젤의 내부로 침투되어 형성된 것을 특징으로 하는, 실리카 에어로젤 기반 단열재료.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 파릴렌 코팅막은 상기 실리카 에어로젤의 표면으로부터 140 내지 220 nm의 깊이까지 형성된 것을 특징으로 하는, 실리카 에어로젤 기반 단열재료.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 비표면적은 상기 실리카 에어로젤의 비표면적의 85% 이상인 것을 특징으로 하는, 실리카 에어로젤 기반 단열재료.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 파릴렌 코팅막은 카르보닐 그룹($C=O$), 하이드록실 그룹($C-OH$) 및 카르복실 그룹($-COOH$)으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 표면 작용기를 포함하는 것을 특징으로 하는, 실리카 에어로젤 기반 단열재료.

청구항 8

실리카 에어로젤을 제조하는 제1 단계; 및

상기 실리카 에어로젤 표면에 플라즈마 기상 증착의 방법으로 파릴렌 코팅막을 형성하는 제2 단계를 포함하고,

상기 파릴렌 코팅막은 상기 실리카 에어로젤의 골격을 따라 내부까지 형성되고, 상기 실리카 에어로젤의 표면 기공을 유지시키는 것을 특징으로 하는, 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

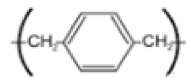
상기 제2 단계는, 증기화 챔버 내에서 파릴렌 이합체를 증기화시키는 단계; 플라즈마 증착 챔버 내에서 상기 증기화된 파릴렌 이합체를 플라즈마를 이용하여 분해한 후 상기 실리카 에어로젤 표면에 증착하는 단계; 및 상기 실리카 에어로젤 표면에 증착된 파릴렌을 중합시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 제조방법.

청구항 10

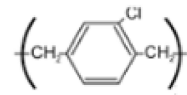
제9항에 있어서,

상기 파릴렌 이합체는 하기 화학식 1 내지 5의 반복단위 및 이들 각각의 유도체 반복단위로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 제조방법:

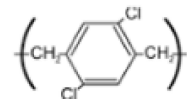
[화학식 1]



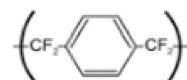
[화학식 2]



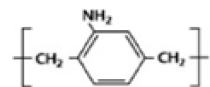
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



청구항 11

제9항에 있어서,

상기 플라즈마는 10 내지 40W의 플라즈마 파워를 갖는 불활성 기체의 플라즈마를 포함하는 것을 특징으로 하는, 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 파릴렌 코팅막의 형성 전에 상기 실리카 에어로젤을 과립화 또는 분말화하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 제조방법.

청구항 13

지지체; 및

지지체의 일면 상에 배치되는 단열층을 포함하고,

상기 단열층은 제1항 내지 제7항 중 선택된 어느 한 항의 실리카 에어로젤 기반 단열재료를 포함하는 것을 특징으로 하는, 구조물.

청구항 14

지지체; 및

지지체의 일면 상에 배치되는 단열층을 포함하고,

상기 단열층은 제1항 내지 제7항 중 선택된 어느 한 항의 실리카 에어로젤 기반 단열재료를 포함하는 것을 특징으로 하는, 기계 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내부에 공기를 포함하고 있어 높은 단열특성을 가지는 실리카 에어로젤 기반 단열 재료, 이의 제조방법 및 이를 적용한 구조물과 기계장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에어로젤은 90% 이상의 높은 기공율로 내부에 공기를 포함하고 있어 높은 단열특성을 가지는 재료로서, 우주항공, 자동차, 기타 기계, 건축 등의 분야에 차세대 단열물질로 개발이 진행 중에 있다.

[0003] 다만, 에어로젤은 구조적으로 매우 약하고 기존 단열재와 복합화하기 어려운 단점이 있다. 종래의 에어로젤 복합화 방법으로는 졸(sol) 상태의 에어로젤을 망상, 섬유상 재료에 함침(Sol-Gel 공정) 및 건조시키는 방법, 분말 상태의 에어로젤을 용매에 혼합하여 망상, 섬유상 재료에 함침 및 건조시키는 방법 및 액상의 에어로젤을 기존 단열재 표면에 코팅 및 건조시키는 방법 등이 있다. 특히, 단열특성이 우수한 폴리우레탄의 기공에 에어로젤을 혼입하여 단열특성을 향상시키는 방식의 복합소재 개발이 많이 이루어지고 있다.

[0004] 하지만, 상기와 같은 종래의 방법들에 의해 제조된 재료들은 여전히 에어로젤 단독의 재료보다 열전도율이 높아서 단열 특성을 향상시키기 위한 추가적인 연구가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 목적은 실리카 에어로젤 및 이의 표면 기공을 유지한 상태로 상기 실리카 에어로젤 표면에 코팅된 파릴렌 코팅막을 구비하여 단열특성이 현저하게 향상된 실리카 에어로젤 기반 단열재료를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 실리카 에어로젤 기반 단열재료가 적용된 구조물을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 실리카 에어로젤 기반 단열재료가 적용된 기계장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 실시예에 따른 실리카 에어로젤 기반 단열재료는, 실리카 에어로젤; 및 상기 실리카 에어로젤의 표면에 형성된 파릴렌 코팅막을 포함하고, 상기 파릴렌 코팅막은 상기 실리카 에어로젤의 골격을 따라 내부까지 형성되고, 상기 실리카 에어로젤의 표면 기공을 유지시킬 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 파릴렌 코팅막의 두께는 약 20 내지 200 nm일 수 있다. 예를 들면, 상기 파릴렌 코팅막의 두께는 140 내지 185 nm일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 파릴렌 코팅막은 그 두께의 약 1.5 내지 3배의 깊이까지 상기 실리카 에어로젤의 내

부로 침투되어 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 파릴렌 코팅막은 상기 실리카 에어로젤의 표면으로부터 약 140 내지 220 nm의 깊이까지 형성될 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 비표면적은 상기 실리카 에어로젤의 비표면적의 85% 이상일 수 있다.

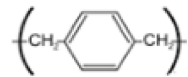
[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 파릴렌 코팅막은 카르보닐 그룹($C=O$), 하이드록실 그룹($C-OH$) 및 카르복실 그룹($-COOH$)으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 표면 작용기를 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 실시예에 따른 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 제조방법은, 실리카 에어로젤을 제조하는 제1 단계; 및 상기 실리카 에어로젤 표면에 플라즈마 기상 증착의 방법으로 파릴렌 코팅막을 형성하는 제2 단계를 포함하고, 상기 파릴렌 코팅막은 상기 실리카 에어로젤의 골격을 따라 내부까지 형성되고, 상기 실리카 에어로젤의 표면 기공을 유지시킬 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계는, 증기화 챔버 내에서 파릴렌 이합체를 증기화시키는 단계; 플라즈마 증착 챔버 내에서 상기 증기화된 파릴렌 이합체를 플라즈마를 이용하여 분해한 후 상기 실리카 에어로젤 표면에 증착하는 단계; 및 상기 실리카 에어로젤 표면에 증착된 파릴렌을 중합시키는 단계를 포함할 수 있다.

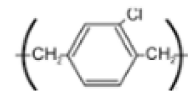
[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 파릴렌 이합체는 하기 화학식 1 내지 5의 반복단위 및 이들 각각의 유도체 반복단위로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0017] [화학식 1]



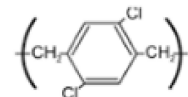
[0018]

[0019] [화학식 2]



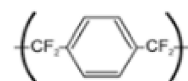
[0020]

[0021] [화학식 3]



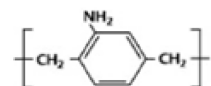
[0022]

[0023] [화학식 4]



[0024]

[0025] [화학식 5]



[0026]

[0027] 일 실시예에 있어서, 상기 플라즈마는 10 내지 40W의 플라즈마 파워를 갖는 불활성 기체의 플라즈마를 포함할 수 있다.

[0028] 일 실시예에 있어서, 상기 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 제조방법은 상기 파릴렌 코팅막의 형성 전에 상기 실리카 에어로젤을 과립화 또는 분말화하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 실시예에 따른 구조물 또는 기계 장치는 지지체; 및 지지체의 일면 상에 배치되는 단열층을 포함하고, 상기 단열층은 상기 실리카 에어로젤 기반 단열재료를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 제조방법 및 이에 의해 제조된 실리카 에어로젤 기반 단열재료에 따르면, 플라즈마 기상 증착의 방법으로 실리카 에어로젤 표면에 파릴렌 코팅막을 형성함으로써 실리카 에어로젤의 골격을 따라 균일한 파릴렌 코팅막을 형성할 수 있고, 그 결과 파릴렌 코팅막이 형성되더라도 실리카 에어로젤의 표면 기공이 유지된 상태로 상기 실리카 에어로젤의 내부까지 상기 파릴렌 코팅막을 형성할 수 있다. 따라서, 이에 의해 제조된 실리카 에어로젤 기반 단열재료는 표면 기공과 연결된 단열재료의 내부 기공이 공기를 트랩할 수 있어서 대류에 의한 열전달(convective heat flow)을 차단할 수 있을 뿐만 아니라, 실리카 에어로젤보다 열전도율이 낮은 파릴렌 코팅막이 실리카 에어로젤 골격 표면에 균일하게 피복하고 있으므로 열전달 속도를 감소시킬 수 있고, 이에 따라 본 발명의 실리카 에어로젤 기반 단열재료는 현저하게 향상된 단열 성능을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 2a는 도 1에 도시된 제조방법에 따라 제조된 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 이미지이며, 도 2b는 본 발명의 실시예에 따른 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 단열 매커니즘을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 사용된 초기 파릴렌-C 이합체 전구체의 양에 따른 파릴렌-C 필름의 두께의 변화를 측정한 그래프이다.

도 4a 내지 도 4c는 플라즈마 파워(10, 20, 30W)에 따른 파릴렌-C 필름의 두께 균일도를 측정한 그래프들이다.

도 5 및 도 6은 열분해 증착 및 10W, 20W, 30W의 서로 다른 플라즈마 파워로 플라즈마 증착을 통해 준비된 파릴렌 필름들에 FR-IR 분석 결과 및 XPS 분석 결과를 각각 나타내는 도면들이다.

도 7은 파릴렌-C 이합체, 열적 증착에 의해 준비된 파릴렌-C 필름, 10W 및 30W의 파워로 플라즈마 증착된 파릴렌-C 필름들에 대해 측정된 XRD 패턴을 나타낸다.

도 8은 열적 증착에 의해 준비된 파릴렌-C 필름(두께=147nm), 플라즈마 증착된 파릴렌-C 필름들(두께=155nm, 130nm, 131nm)에 대해 측정된 UV-vis 스펙트럼을 나타낸다.

도 9 및 도 10은 열적 증착에 의해 준비된 파릴렌-C 필름 그리고 10W, 20W 및 30W의 파워로 플라즈마 증착된 파릴렌-C 필름들에 대해 측정된 표면 거칠기 및 접촉각을 나타내는 도면들이다.

도 11a는 과립화된 실리카 에어로젤과 표면에 플라즈마 증착의 방법으로 80nm 두께의 파릴렌 코팅막을 형성한 단열재료의 단면 SEM 이미지이고, 도 11b는 과립화된 실리카 에어로젤과 표면에 열적 증착의 방법으로 34nm 두께의 파릴렌 코팅막을 형성한 단열재료의 단면 SEM 이미지이다.

도 12a는 과립화된 실리카 에어로젤과 이를 이용하여 플라즈마 증착의 방법으로 제조된 실시예 1, 3의 단열재료들에 대한 기공분포를 측정한 그래프들이고, 도 12b는 분말화된 실리카 에어로젤과 이를 이용하여 열적 증착의 방법으로 제조된 비교예 1, 2의 단열재료들에 대한 기공분포를 측정한 그래프이다.

도 13은 플라즈마 증착의 방법 및 열적 증착의 방법으로 제조된 실리카 에어로젤 기반 단열재료에서 실리카 에어로젤 표면을 피복하는 파릴렌 코팅막의 두께에 따른 단열재료의 열전도율 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예를 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0033] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0034] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

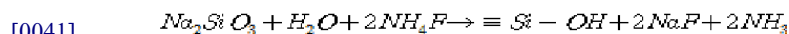
[0036] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이고, 도 2a는 도 1에 도시된 제조방법에 따라 제조된 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 이미지이며, 도 2b는 본 발명의 실시예에 따른 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 단열 매커니즘을 설명하기 위한 도면이다.

[0037] 도 1, 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 제조방법은, 실리카 에어로젤을 제조하는 제1 단계(S110); 및 상기 실리카 에어로젤 표면에 플라즈마 기상 증착의 방법으로 파릴렌 코팅막을 증착하는 제2 단계(S120)를 포함한다.

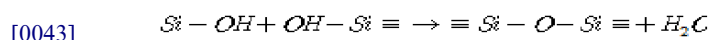
[0038] 상기 제1 단계(S110)에 있어서, 상기 실리카 에어로젤을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 상기 실리카 에어로젤은 실리콘 원소(Si)를 포함하는 유무기 전구체 화합물을 이용하여 제조될 수 있다. 상기 유무기 전구체 화합물은, 예를 들면, 테트라메틸오르소실리케이트(tetra methyl ortho silicate; TMOS), 테트라에틸오르소실리케이트(tetra ethyl ortho silicate; TEOS), 메틸트리에틸오르소실리케이트(methyl triethyl ortho silicate), 디메틸 디에틸오르소실리케이트(dimethyl diethyl ortho silicate), 테트라프로필오르소실리케이트(tetra propyl ortho silicate), 테트라이소프로필오르소실리케이트(tetra isopropyl ortho silicate), 테트라부틸오르소실리케이트(tetra butyl ortho silicate), 테트라세컨더리부틸오르소실리케이트(tetra secondarybutyl ortho silicate), 테트라테르티리부틸오르소실리케이트(tetra tertiarybutyl ortho silicate), 테트라헥실오르소실리케이트(tetra hexyl ortho silicate), 테트라시클로헥실오르소실리케이트(tetra cyclohexyl ortho silicate), 테트라도데실오르소실리케이트(tetra dodecyl ortho silicate), 헥사메틸디실록산(hexamethyldisiloxane), 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane)(MTMS), 소듐실리케이트(sodium silicate) 등으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 실리카 알콕사이드 화합물(alkoxides of silica)을 포함할 수 있다.

[0039] 일 실시예에 있어서, 상기 실리카 에어로젤은 액상 규산나트륨(Na_2SiO_3)을 원료물질로 이용하여 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 실리카 에어로젤은, 하기 반응식 1-1과 같이 상기 액상 규산나트륨(Na_2SiO_3)을 물에 희석한 후 불화암모늄(Ammonium fluoride, NH_4F)와 반응시켜 트리메틸실라놀(Trimethylsilanol) 졸 용액을 형성하는 단계; 하기 반응식 1-2와 같이 염산과 같은 산성 용액을 첨가하여 트리메틸실라놀을 축합(condensation)함으로써 헥사메틸실록산을 형성한 후 겔화시키는 단계; 겔화된 헥사메틸실록산을 에이징하는 단계; 하기 반응식 1-3과 같이 트리메틸실라놀을 트리메틸실릴클로라이드(Trimethylsilyl chloride)와 반응시켜 표면개질시키는 단계; 및 표면개질된 겔을 상압 건조하는 단계를 통해 제조될 수 있다.

[0040] [반응식 1-1]



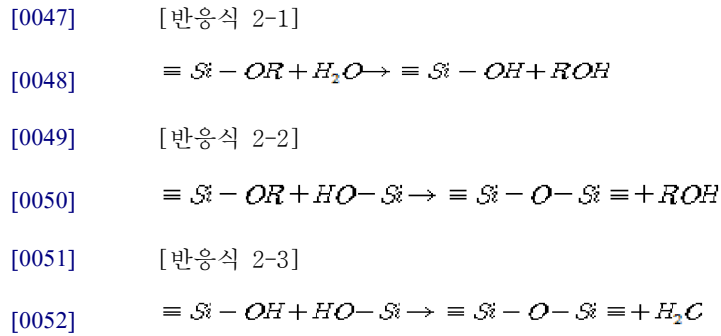
[0042] [반응식 1-2]



[0044] [반응식 1-3]



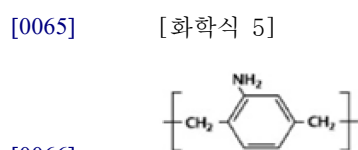
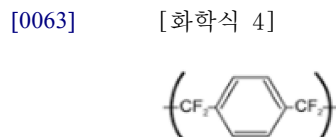
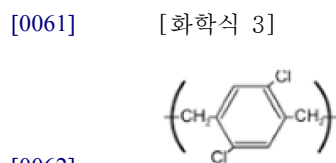
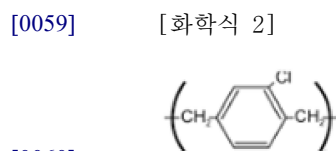
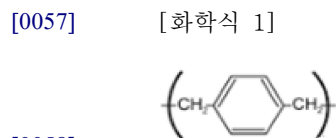
[0046] 다른 실시예에 있어서, 상기 실리카 에어로젤은 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS)을 원료물질로 이용하여 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 실리카 에어로젤은, 하기 반응식 2-1과 같이 TEOS, 메탄올 및 옥살산을 혼합한 전구체 수용액을 교반하여 가수분해함으로써 알코졸을 형성하는 단계; 하기 화학식 2-2 및 2-3과 같이 트리메틸실라놀을 축합(condensation)하여 알코젤을 형성하는 단계; 및 알코젤을 에이징 및 건조하는 단계를 통해 제조될 수 있다.



[0054] 상기 제2 단계(S120)에 있어서, 상기 파릴렌 코팅막은 파릴렌 이합체(parylene dimer)를 플라즈마를 이용하여 분해하여 파릴렌 라디칼을 형성한 후 이를 상기 실리카 에어로젤 표면에 증착 및 중합함으로써 형성될 수 있다. 이와 같이, 상기 파릴렌 이합체를 고밀도 에너지를 갖는 플라즈마를 이용하여 분해한 후 증착하여 코팅막을 형성하는 경우, 종래의 열분해(pyrolysis) 공정을 통한 파릴렌 코팅막을 형성하는 방법보다 상대적으로 저온에서 균일한 파릴렌 코팅막을 형성할 수 있을 뿐만 아니라 상기 파릴렌 코팅막을 형성하기 위한 공정시간을 현저하게 단축시킬 수 있다.

[0055] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계(S120)는 증기화 챔버 내에서 파릴렌 이합체를 증기화시키는 단계; 플라즈마 증착 챔버 내에서 상기 증기화된 파릴렌 이합체를 플라즈마를 이용하여 분해한 후 상기 실리카 에어로젤 표면에 증착하는 단계; 및 상기 실리카 에어로젤 표면에 증착된 파릴렌을 중합시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0056] 일 실시예로, 상기 파릴렌 이합체는 파릴렌 또는 이의 유도체의 반복단위를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 파릴렌 이합체는 하기 화학식 1의 파릴렌-N 반복단위, 하기 화학식 2의 파릴렌-C 반복단위, 하기 화학식 3의 파릴렌-D 반복단위, 하기 화학식 4의 파릴렌-AF4 반복단위, 하기 화학식 5의 파릴렌-A 반복단위, 이들의 유도체 반복단위 등으로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함할 수 있다.



- [0068] 일 실시예로, 상기 증기화 챔버는 약 110 내지 130 °C의 온도로 가열되어 상기 파릴렌 이합체를 증기화할 수 있고, 증기화된 파릴렌 이합체들은 상기 플라즈마 증착 챔버로 이동될 수 있다.
- [0069] 일 실시예에 있어서, 상기 파릴렌 이합체를 분해하기 위한 플라즈마는 아르곤과 같은 불활성 기체의 플라즈마를 포함할 수 있고, 상온의 온도에서 상기 파릴렌 이합체를 분해하여 고반응성의 파릴렌 라디칼을 형성할 수 있다. 이 경우, 상기 플라즈마로는, 예를 들면, 약 10 내지 40 W의 파워를 갖는 아르곤(Ar) 플라즈마가 사용될 수 있다.
- [0070] 일 실시예에 있어서, 상기 파릴렌 코팅막은 약 20 내지 200 nm의 두께로 형성될 수 있다. 상기 파릴렌 코팅막의 두께는 사용되는 파릴렌 이합체의 양, 플라즈마의 에너지밀도, 증착시간 등을 통해 조절할 수 있다. 상기 파릴렌 코팅막의 두께가 20 nm 미만인 경우에는 단일특성 향상이 크지 않은 문제점이 있고, 상기 파릴렌 코팅막의 두께가 200 nm를 초과하는 경우에는 제조된 에어로젤 기반 단열재료의 기공률이 감소되어 단열성능이 저하되는 문제점이 발생될 수 있다. 상기 파릴렌 코팅막이 플라즈마 기상 증착의 방법에 따라 약 20 내지 200 nm의 두께로 형성되는 경우, 상기 파릴렌 코팅막은 상기 실리카 에어로젤의 표면 기공을 유지한 상태에서 내부까지 침투되어 형성될 수 있고, 이에 따라 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 단열특성을 더욱 현저하게 향상시킬 수 있다. 한편, 일 실시예로, 상기 파릴렌 코팅막은 그 두께의 약 1.5 내지 3배의 깊이까지 상기 실리카 에어로젤의 내부로 침투되어 형성될 수 있다. 예를 들면, 실리카 에어로젤에 약 80nm 두께의 파릴렌 코팅막을 형성하는 경우, 상기 파릴렌 코팅막은 상기 실리카 에어로젤의 표면으로부터 약 140 내지 220 nm의 깊이까지 형성될 수 있다.
- [0071] 일 실시예에 있어서, 본 발명의 실시예에 따른 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 제조방법은 상기 파릴렌 코팅막의 형성 전에 상기 실리카 에어로젤을 과립화 또는 분말화하는 단계를 더 포함할 수 있고, 이 경우, 상기 파릴렌 코팅막은 상기 과립화 또는 분말화된 실리카 에어로젤 표면에 형성될 수 있다.
- [0073] 본 발명의 실시예에 따른 실리카 에어로젤 기반 단열재료는 실리카 에어로젤 및 상기 실리카 에어로젤 표면에 형성된 파릴렌 코팅막을 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 실리카 에어로젤은 분말(powder) 또는 과립(granule) 형태일 수 있고, 상기 파릴렌 코팅막은 상기 실리카 에어로젤의 표면 기공을 유지한 상태에서 상기 실리카 에어로젤의 표면 및 이의 내부까지 침투하여 형성될 수 있다.
- [0075] 상기 파릴렌 코팅막은 앞에서 설명한 화학식 1 내지 5의 반복단위 및 이들의 유도체 반복단위 등을 포함하는 파릴렌 중합체로 형성될 수 있고, 약 10 내지 200 nm의 두께로 형성될 수 있다. 그리고 상기 파릴렌 코팅막은 그 두께의 약 1.5 내지 3배의 깊이까지 상기 실리카 에어로젤의 내부로 침투되어 형성될 수 있다. 일 실시예로, 본 발명의 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 비표면적 및 전체 기공 부피는 상기 실리카 에어로젤 골격의 비표면적 및 전체 기공 부피의 85% 이상 및 100% 이상일 수 있다.
- [0076] 상기 파릴렌 코팅막은 결정질, 비정질 또는 이들의 혼합 상태일 수 있고, 약 250~350nm의 파장 영역의 광에 대해 약 80% 이상의 투과도를 가질 수 있으며, 표면에 카르보닐 그룹(C=O), 하이드록실 그룹(C-OH), 카르복실 그룹(-COOH) 등과 같은 산소 중 함유 작용기를 포함할 수 있다.
- [0077] 본 발명의 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 제조방법 및 이에 의해 제조된 실리카 에어로젤 기반 단열재료에 따르면, 플라즈마 기상 증착의 방법으로 실리카 에어로젤 표면에 파릴렌 코팅막을 형성함으로써 실리카 에어로젤의 골격을 따라 균일한 파릴렌 코팅막을 형성할 수 있고, 그 결과 파릴렌 코팅막이 형성되더라도 실리카 에어로젤의 표면 기공이 유지된 상태로 상기 실리카 에어로젤의 내부까지 상기 파릴렌 코팅막을 형성할 수 있다. 따라서, 이에 의해 제조된 실리카 에어로젤 기반 단열재료는 도 2b에 도시된 바와 같이, 표면 기공과 연결된 단열재료의 내부 기공이 공기를 트랩할 수 있어서 대류에 의한 열전달(convective heat flow)을 차단할 수 있을 뿐만 아니라, 실리카 에어로젤보다 열전도율이 낮은 파릴렌 코팅막이 실리카 에어로젤 골격 표면에 균일하게 피복하고 있으므로 열전달 속도를 감소시킬 수 있고, 이에 따라 본 발명의 실리카 에어로젤 기반 단열재료는 현저하게 향상된 단열 성능을 가질 수 있다.
- [0078] 이러한 본 발명의 실시예에 따른 실리카 에어로젤 기반 단열재료는 비행기, 자동차 등의 기계 장치, 건물 등의 구조물 등에 단열재료로 적용될 수 있다. 예를 들면, 상기 실리카 에어로젤 기반 단열재료는 상기 기계 장치, 구조물 등의 지지체의 일면 상에 배치되는 단열층의 재료로 적용될 수 있다.

[0080] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예에 대해 상술한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 일부 실시형태에 불과한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0082] 파릴렌 필름의 제조

[0083] [플라즈마 기상 증착의 방법에 따른 파릴렌-C 필름의 제조]

[0084] 파릴렌-C 필름의 플라즈마 증착은 증기화 챔버(top lid) 및 플라즈마 생성을 위한 전극을 구비하는 플라즈마 증착 챔버로 이루어진 Science Co.의 파릴렌 코팅기를 사용하여 수행되었다. 상기 파릴렌-C 필름은, 120℃의 증기화 챔버(직경: 35mm, 높이: 55mm) 내에서 파릴렌-C 이합체를 증기화시키는 단계; 10~30W의 출력범위 내의 Ar 플라즈마에 의해 파릴렌-C 이합체를 분해하는 단계; 및 상온의 플라즈마 증착 챔버(직경: 95mm, 높이: 200mm) 내에서 파릴렌 필름을 증합하는 단계를 통해 형성되었다. 이 때, 플라즈마는 자동 임피던스 매칭 소자를 구비하고 10~30W의 출력범위의 13.565MHz 주파수의 RF 생성기를 사용하여 생성되었고, 로터리 펌프에 의해 플라즈마 증착 챔버는 26.7 Pa(200 mTorr) 미만의 진공으로 유지되었다. 먼저, 기판이 플라즈마 증착 챔버 내에 위치하는 코팅 테이블 상에 배치되었고, 이후 코팅기의 상부 덮개 상에서 파릴렌-C 이합체 파우더의 증기화가 진행되었으며, 증기화 장치가 210℃의 온도에 도달하였을 때(10분 이내), 플라즈마가 플라즈마 증착 챔버 내부에서 생성되었고, 파릴렌-C는 10분동안 증착되었다.

[0085] 플라즈마 파워는 10~30W의 범위 내에서 제어되었고, 파릴렌-C 프라이머의 양은 10분 내에 완전한 증기화가 가능하도록 30~80 mg의 범위 내에서 사용되었다.

[0087] [열분해 방법에 따른 파릴렌-C 필름의 제조]

[0088] 상업적인 파릴렌 증착 시스템(Kisco, Japan)이 파릴렌-C 필름을 준비하기 위해 사용되었다. 상기 파릴렌-C 필름은, 160℃에서 파릴렌-C 이합체를 증기화하는 단계; 650℃에서 열분해하여 파릴렌-C 이합체를 고도의 반응성을 갖는 자유 라디칼로 변환하는 단계; 및 진공 조건(<5.3 Pa (40 mTorr)) 하의 상온에서 기판 상에 파릴렌-C 필름을 증착 및 증합하는 단계를 통해 형성되었고, 제조되는 파릴렌-C 필름의 두께는 파릴렌-C 이합체의 초기 양을 조절함에 의해 조절되었다.

[0090] [파릴렌-C 필름의 특성 분석]

[0091] 도 3은 사용된 초기 파릴렌-C 이합체 전구체의 양에 따른 파릴렌-C 필름의 두께의 변화를 측정한 그래프이다.

[0092] 도 3을 참조하면, 플라즈마 기상 증착의 방법으로 파릴렌-C 필름이 제조되는 경우, 파릴렌-C 필름의 두께는 파릴렌-C 전구체의 양이 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 것으로 나타났고, 동일한 파릴렌-C 전구체 양을 사용한 경우, 플라즈마 파워가 증가함에 따라 파릴렌-C 필름의 두께가 증가하는 것으로 나타났다. 구체적으로, 파릴렌-C 필름의 두께와 파릴렌-C 전구체의 양 사이의 상호관련성은, 0.85 W min/mg의 W/F(weight flow) 값을 갖는 10W의 플라즈마 파워에서 0.90 nm/mg(n=3, R²=0.99)인 것으로 측정되었다.

[0093] 한편, 플라즈마 기상 증착의 방법으로 파릴렌-C 필름이 제조되는 경우, 열분해 방법으로 파릴렌-C 필름이 제조되는 경우에 비해 동일한 파릴렌-C 전구체 양이 사용되더라도 현저하게 파릴렌-C 필름의 두께가 큰 것으로 나타났다. 이로부터 파릴렌-C 필름의 증착을 위해 요구되는 시간은 플라즈마 기상 증착의 방법의 경우, 플라즈마 에너지를 사용함에 의해 열분해 방법에 비해 현저하게 단축될 수 있음을 확인할 수 있다.

[0095] 도 4a 내지 도 4c는 플라즈마 파워(10, 20, 30W)에 따른 파릴렌-C 필름의 두께 균일도를 측정한 그래프들이다. 파릴렌-C 필름의 두께 변화는 증착 챔버의 중심으로부터의 상대적인 거리의 인자로서 평가되었고, 균일도 측정에서 증착 챔버의 중심으로부터의 거리가 증가할수록 파릴렌-C 필름의 두께는 감소하였다.

[0096] 도 4a 내지 도 4c를 참조하면, 챔버 중심으로부터 거리의 50% 이내에 있는 80~150nm의 두께 영역에서, 파릴렌-C 필름의 균일도에서의 편차는 10% 미만인 것으로 평가되었다. 이러한 결과는, 10, 20, 30W의 플라즈마 에너지에

서의 플라즈마 증착에 의해 형성된 파릴렌-C 필름의 균일도가 종래의 열적 증착을 사용하여 획득된 필름의 보고된 균일도에 비견될 수 있음을 확인시켜 주었다.

[0098]

도 5 및 도 6은 열분해 증착 및 10W, 20W, 30W의 서로 다른 플라즈마 파워로 플라즈마 증착을 통해 준비된 파릴렌 필름들에 FR-IR 분석 결과 및 XPS 분석 결과를 각각 나타내고, 하기 표 1은 XPS 분석을 통해 결정된 표면 원자 조성을 나타내며, 표 2는 C1s 스펙트럼의 피팅에 의해 결정된 파릴렌 필름의 혼성화된 탄소 및 산소 그룹의 원자 조성을 나타낸다.

표 1

[0099]

	C (%)	N (%)	O (%)	Cl (%)
Thermal deposition	88.07	0.00	0.49	11.44
Plasma power 10W	88.30	0.80	9.54	6.36
Plasma power 20W	76.01	2.19	19.26	2.54
Plasma power 30W	73.33	3.24	22.22	1.21

표 2

[0100]

	Thermal deposition (%)	Plasma power 10W (%)	Plasma power 20W (%)	Plasma power 30W (%)
C sp ³	41.20	39.93	27.72	24.85
C sp ²	58.80	50.65	24.28	14.94
C sp ³ -OH	-	9.42	38.72	46.77
C sp ² =O	-	-	9.28	13.44

[0101]

도 5, 도 6, 표 1 및 표 2를 참조하면, 열분해 증착을 통해 제조된 파릴렌-C 필름과 비교하면, 플라즈마 증착을 통해 제조된 파릴렌-C 필름은 3018cm⁻¹에서의 방향족 C-H 스트레치 피크 및 2850 및 2924 cm⁻¹에서의 지방족 CH₂ 및 CH₃ 피크 등에서는 동일한 피크 특성이 관찰되었으나, 산소 종(oxygen species)과 관련된 C=O 스트레칭(1715 cm⁻¹)에서는 피크가 증가한 것으로 관찰되었다. 특히, 플라즈마 증착을 통해 획득된 파릴렌-C 필름의 경우 C=O 스트레칭(1715 cm⁻¹)은 플라즈마 파워가 증가됨에 따라 증가되는 것으로 관찰되었다.

[0102]

이러한 결과는 플라즈마 증착이 필름 표면의 산소 종(oxygen species)을 증가시켰고, 산소 종의 양은 플라즈마 파워가 증가함에 따라 증가되었음을 보여준다. 특히, 800~830 cm⁻¹의 주파수 영역 내에 있는 C₆H₅-Cl, C₆H₅-H, C-H와 관련된 피크들이 플라즈마 증착의 방법으로 제조된 파릴렌-C 필름의 FT-IR 스펙트럼으로부터 사라졌음이 관찰되었다. 이러한 결과는 아르곤의 이온화 에너지(15.8eV)와 비교하여, 800~830 cm⁻¹의 주파수 영역 내에 있는 클로로벤젠 C₆H₅-Cl(4.1eV), 벤젠 C₆H₅-H(4.8eV) 및 C-H의 결합 에너지가 더 작기 때문이다. 특히, 폴리머 체인을 포함하는 주변 환경이 급격하게 무질서하게 됨에 따라, 2924 및 2850 cm⁻¹에서의 C-H, 1491 cm⁻¹에서의 C₆H₅-H 피크들, 880 및 830 cm⁻¹에서의 C-H 피크들과 같은 진동 모드의 피크들이 현저하게 감소되고 넓어지는 것이 알려져 있다.

[0103]

플라즈마 증착을 통해 준비된 파릴렌-C 필름 표면의 산소 종(oxygen species) 형성은 XPS를 사용하여 추가적으로 분석되어 표면 원자 종을 분석하였다. 표 1에 요약된 바와 같이, 플라즈마 증착을 사용하여 획득된 파릴렌-C 필름 표면 상의 산소 함유량은 10, 20 및 30W의 플라즈마 파워를 사용한 경우에 각각 9.5%, 19.3% 및 22.2%이었다. 플라즈마 증착을 통해 획득된 파릴렌-C 필름 표면의 산소 함유량은 열적 증착 방법(0.49%)을 통해 준비된 파릴렌-C 필름보다 현저하게 더 많은 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는, 표면 산소 종이 플라즈마 파워가 증가함에 따라 증가하는 것을 보여주고, 이는 FT-IR 분석 결과와 부합한다.

[0104] 한편, 열적 증착에 의해 준비된 파릴렌-C 필름의 sp^3 혼성화된 탄소 원자에 대한 sp^2 혼성화된 탄소 원자의 비율은 1.43이었다. 표 2에 요약된 바와 같이, 플라즈마 증착에 의해 준비된 파릴렌-C 필름의 경우, sp^2/sp^3 비율이 플라즈마 파워가 10W(도 6(b)), 20W(도 6(c)) 및 30W(도 6(d))일 때, 각각 1.03, 0.51 및 0.40인 것으로 평가되었다. 플라즈마를 사용하여 증착된 파릴렌-C 필름의 sp^2/sp^3 비율이 열적 증착을 통해 준비된 파릴렌-C 필름보다 현저하게 낮았다. 질소를 이용하는 레이저 유도 펄스 아크를 사용하여 증착된 다이아몬드 유사 탄소(테트라헤드랄 비정질 탄소, ta-C)에서 거의 1.0의 sp^2/sp^3 비율이 관찰되었다. 플라즈마 중합된 폴리에틸렌의 경우, sp^2/sp^3 의 비율이 0.1보다 작은 것으로 평가되었다. 일반적으로, 산소 함유량의 증가는 284.1eV에서의 XPS 피크 강도를 감소시키는 것으로 알려져 있고, 이는 sp^2 탄소들의 컨쥬게이션 때문이다. 따라서, 플라즈마 증착 동안의 파릴렌-C 필름의 산화는 sp^2 탄소의 수를 감소시키고, 이 결과 sp^2/sp^3 비율을 감소시키는 것으로 판단된다.

[0105] 표 3은 QCM(quartz crystal microbalance)을 사용하여 분석된 파릴렌-C 필름들의 밀도를 나타낸다. QCM의 표면 질량 변화(Δm)는 하기 수식 1의 사우어브레이 방정식을 이용하여 공명 주파수 쉬프트(Δf)에 연관될 수 있고, 플라즈마 증착으로부터 획득된 파릴렌 필름의 밀도는 QCM의 공명 주파수(f_0)로부터의 주파수 쉬프트(Δf)를 사용하여 계산되었다.

[0106] [수식 1]

[0107]
$$\Delta f = -2f_0 \Delta m / (A \sqrt{\rho_q \mu_q})$$

[0108] 수식 1에서, f_0 는 QCM의 공명 주파수(10MHz)를 나타내고, A는 압전 활성 결정 면적(19.6 mm^2)을 나타내고, ρ_q 는 수정의 밀도(2.648 g/cm^3)를 나타내고, μ_q 는 At-cut crystal에 대한 수정이 전단 탄성계수(shear modulus)($2.947 \times 10^{11} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$)를 나타낸다.

표 3

	Power	Dimer amount (mg)	f_0 (Hz)	Δf (Hz)	Δf (ppm)	Δm (μ g)	Volume (cm ³)	Thickness (nm)	Density (g/cm ³)	Mean density (g/cm ³)
Plasma deposition parylene-C	10 W (1 st)	60	9,967,460	-4090	491	4.27	2.51×10^{-6}	138	1.70	1.70 \pm 0.06
	10 W (2 nd)	60	9,949,006	-5099	510	4.47	2.71×10^{-6}	138	1.65	
	10 W (3 rd)	60	9,903,950	-5620	567	4.90	2.83×10^{-6}	144	1.76	
	20 W (1 st)	60	9,935,769	-5517	555	4.83	2.95×10^{-6}	150	1.64	1.56 \pm 0.06
	20 W (2 nd)	60	9,916,152	-6063	611	5.35	3.50×10^{-6}	170	1.53	
	20 W (3 rd)	60	9,898,330	-6917	699	6.11	4.05×10^{-6}	206	1.51	
	30 W (1 st)	60	9,972,392	-4932	495	4.29	2.77×10^{-6}	141	1.55	1.56 \pm 0.06
	30 W (2 nd)	60	9,921,297	-5145	519	4.51	3.02×10^{-6}	154	1.49	
	30 W (3 rd)	60	9,891,413	-4659	491	4.32	2.63×10^{-6}	134	1.64	
Thermal deposition parylene-C	-	200	9,886,554	-5372	543	4.75	3.93×10^{-6}	200	1.21	1.20 \pm 0.02
	-	200	9,881,182	-5747	582	5.09	4.24×10^{-6}	216	1.20	
	-	200	9,875,435	-5499	556	4.87	4.12×10^{-6}	210	1.18	

[0109]

[0110] 표 3을 참조하면, 60mg의 파릴렌-C 전구체를 사용하여 10, 20 및 30W의 플라즈마 파워로 증착된 파릴렌-C 필름의 밀도가 계산되었다.(n=3) QCM 측정을 통해 계산된 10, 20 및 30W의 파워의 플라즈마로 증착된 파릴렌-C 필름의 밀도는 1.70, 1.56 및 1.56 g/cm³이었다. 이는 열적 증착에 의해 준비된 파릴렌 필름의 밀도 1.20 g/cm³보다 더 높았다.

[0111] 앞에서 설명한 바와 같이, 플라즈마 증착을 사용하여 준비된 파릴렌-C 필름은 동일한 양의 파릴렌 전구체를 사용한 열적 증착으로부터 획득된 필름보다 더 두꺼웠음에도 불구하고, 표 3에 요약된 바와 같이, 플라즈마 증착으로부터 획득된 필름의 밀도(1.56 g/cm³)는 열적 증착으로부터 획득된 필름(1.20 g/cm³)보다 더 높았다. 이러한 결과는, (1) 파릴렌-C 이합체는 열분해 방법보다 플라즈마 에너지에 의해 더 효율적으로 분해되어 파릴렌 라디칼의 농도가 증가되었고, (2) 파릴렌-C 이합체의 효과적인 분해는 종래의 열적 증착 방법과 비교하여 플라즈마 증착 동안의 빠른 필름 성장을 야기함을 나타낸다.

- [0113] 도 7은 파릴렌-C 이합체, 열적 증착에 의해 준비된 파릴렌-C 필름, 10W 및 30W의 파워로 플라즈마 증착된 파릴렌-C 필름들에 대해 측정된 XRD 패턴을 나타낸다. 플라즈마 증착 및 열적 증착에 의해 준비된 파릴렌-C 필름들의 밀도 차이를 XRD를 사용하여 조사하여 결정 구조를 분석하였다. 일반적으로, 폴리머의 결정도는 폴리머 필름의 두께에 영향을 미치고, 폴리머의 유리전이온도는 폴리머의 결정도가 증가함에 따라 감소하는 것으로 관찰된다. 소성 응력 및 초기 탄성도의 기계적 특성들은 폴리머의 결정도에 밀접하게 관련된다. 유전 상수 및 소실 상수(dissipation coefficient)의 유전 특성 또한 폴리머의 결정도와 관련된다.
- [0114] 도 7을 참조하면, XRD 패턴들의 비교는 파릴렌-C 이합체의 피크들(도 7(a))은 10W의 플라즈마 파워에서 플라즈마 증착에 의해 준비된 필름(도 7(c))뿐만 아니라 열적 증착에 의해 준비된 파릴렌-C 필름(도 7(b))에 대해서도 관찰되었고, 이러한 결과는 파릴렌-C 필름이 양쪽 방법에서 성공적으로 증착되었음을 보여준다.
- [0115] 파릴렌-C 필름의 결정도는 두께와 관련이 있고, 결정도를 나타내는 $2\theta=14^\circ$ 에서의 XRD 피크의 강도는 파릴렌-C 필름의 두께가 증가함에 따라 증가하는 것으로 보고되었다. 도 7(b)에 도시된 바와 같이, 열분해 방법으로 준비된 파릴렌-C 필름은 $2\theta=14^\circ$ 에서의 XRD 피크의 강도에서 증명되듯이 우수한 결정도를 가지는 것으로 나타났다. 이러한 피크는 10W의 플라즈마 파워를 사용하여 증착된 파릴렌-C 필름에 대해서도 관찰되었으나, 피크 강도는 현저하게 더 낮았고, 이는 플라즈마를 사용하여 증착된 필름의 결정도는 열적 공정을 사용하여 증착된 필름과 비교하여 훨씬 더 낮음을 나타낸다. 30W로 플라즈마 파워를 증가시키는 것은 $2\theta=14^\circ$ 에서의 XRD 피크가 사라지게 하였고, 비정질 구조($2\theta=20^\circ$)를 나타내는 피크가 대신 관찰되었다.
- [0117] 도 8은 열적 증착에 의해 준비된 파릴렌-C 필름(두께=147nm), 플라즈마 증착된 파릴렌-C 필름들(두께=155nm, 130nm, 131nm)에 대해 측정된 UV-vis 스펙트럼을 나타낸다. 투과도는 200~600nm 영역의 파장에서 측정되었다.
- [0118] 도 8을 참조하면, 10W(도 8(a)), 20W(도 8(b)) 및 30W(도 8(c))의 플라즈마 파워로 플라즈마 증착을 통해 준비된 파릴렌-C 필름들의 투과도는 250~350nm의 파장 영역에서 파장이 증가함에 따라 투과도가 증가되어 최대 투과도가 86.8%, 88.9% 및 86.3%에 각각 도달하였고, 파릴렌-C 필름의 투과도는 플라즈마 파워가 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났다.
- [0119] 글라스의 투과도와 반치폭 비교를 통해, 10W(도 8(a)), 20W(도 8(b)) 및 30W(도 8(c))의 플라즈마 파워로 플라즈마 증착으로부터 준비된 파릴렌-C 필름들의 파장은 304.5, 320.0 및 327.5 nm인 것으로 각각 평가되었다. 글라스의 반치폭과 비교함에 따라, 글라스 투과도의 반치폭 파장은 296.5nm인 것으로 평가되었고, 투과도는 10W(도 8(a)), 20W(도 8(b)) 및 30W(도 8(c))의 플라즈마 파워로 플라즈마 증착으로부터 준비된 파릴렌-C 필름들보다 8.0, 23.5 및 31.0 nm 만큼 증가된 것으로 관찰되었다. 250~350 nm 파장 영역에서 관찰된 투과도 감소의 이유는 파릴렌 필름의 산화때문인 것으로 판단된다. 표면의 자유 라디칼의 생성 및 이의 산소와의 반응의 결과로서, 필름은 높은 파워의 플라즈마에 노출 시에 산화되고, 높은 에너지 플라즈마의 존재로 인한 파릴렌 필름의 산화는 280~320nm의 파장 영역을 흡수하는 카르보닐 그룹(C=O), 하이드록실 그룹(C-OH) 및 카르복실 그룹(-COOH)을 포함하는 산소 종의 생성하기 때문이다. 이는 FR-IR 분석에서 파릴렌 표면의 산소 종을 나타내는 1737 cm^{-1} 에서의 피크 강도가 증가되었고, 288.9 eV에서의 XPS 피크 강도가 증가된 것과 부합된다.
- [0120] 도 8에 도시된 바와 같이, 플라즈마 증착으로부터 획득된 파릴렌 필름의 흡수는 280~320 nm 파장 영역에서 증가되었고, 플라즈마 파워가 증가함에 따라 흡수는 증가하였다. 이러한 결과는 FT-IR 및 XPS에 의해 획득된 결과와 부합한다. 따라서, 파릴렌 필름의 대응하는 파장에서 투과도의 감소는 플라즈마 증착 공정 동안의 파릴렌 필름의 산화의 결과인 것으로 판단된다.
- [0122] 도 9 및 도 10은 열적 증착에 의해 준비된 파릴렌-C 필름 그리고 10W, 20W 및 30W의 파워로 플라즈마 증착된 파릴렌-C 필름들에 대해 측정된 표면 거칠기 및 접촉각을 나타내는 도면들이다. 파릴렌-C 필름의 표면 특성은 AFM을 사용하여 표면 거칠기 및 고니오미터(goniometer)와의 접촉각(contact angle)을 측정함에 의해 평가되었다. 표면 거칠기(R_a)를 측정하기 위해, 약 150nm의 두께를 갖는 파릴렌-C 필름이 10, 20 및 30W의 플라즈마 파워에서 플라즈마 증착에 의해 준비되었다.
- [0123] 도 9를 참조하면, 열적 증착에 의해 획득된 파릴렌 필름의 표면은 플라즈마 증착에 의해 준비된 파릴렌 필름과

비교하여 더 큰 거칠기 값을 갖는 것으로 나타났다. 구체적으로, 열적 증착에 의해 획득된 파릴렌 필름의 R_q 값은 3.762nm이었고, 10W(도 9(b)), 20W(도 9(c)) 및 30W(도 9(d))의 플라즈마 파워에서 플라즈마 증착에 의해 준비된 파릴렌-C 필름들의 R_q 값은 1.670 nm, 1.650 nm 및 1.569 nm인 것으로 측정되었다.

[0124] 일반적으로, 40nm 미만의 두께를 갖는 필름은 3nm 미만의 거칠기를 갖고, 비정질 구조를 갖는 것으로 관찰되기 때문에, 파릴렌-C 필름의 거칠기는 두께와 관련이 있다. 파릴렌-C 필름 두께의 증가는 필름의 거칠기뿐만 아니라 그레인 크기가 3~5 nm까지 증가하게 한다. 따라서, 약 150 nm의 두께를 갖는 플라즈마 증착 파릴렌-C 필름에서 측정된 약 1.6 nm의 거칠기는 필름의 비정질 결정 구조의 결과인 것으로 판단된다.

[0125] 도 10을 참조하면, 열적 증착으로부터 획득된 필름 표면의 접촉각은 88.5° 이었으나, 10, 20 및 30W의 플라즈마 파워에서 플라즈마 증착을 통해 준비된 파릴렌-C 필름들 표면의 접촉각은 각각 77.8° 72.7° 35.2° 인 것(n=3)으로 측정되었다. 앞에서 설명한 바와 같이, 플라즈마 증착을 통해 준비된 파릴렌 필름의 표면에는 산화로 인해 카르보닐 그룹(C=O), 하이드록실 그룹(C-OH) 및 카르복실 그룹(-COOH)을 포함하는 산소 종을 생성되었고, 이러한 작용기들은 표면 친수성이 향상시키는 것으로 판단된다.

[0127] 실리카 에어로젤의 제조

[0128] [제조예 1]

[0129] 액상규산나트륨 (물유리)을 사용하여 300 ml 비커에 물유리 8.23g 및 물 31.5 g을 넣고 5분간 교반하여 희석하여 물유리 용액을 준비하였고, 불화 암모늄(Ammonium fluoride)(1M)을 제조한 후 5 ml를 상기 물유리 용액에 투입 후 2시간 동안 교반하고, 4M 황산 용액 11 ml를 투입하여 2분간 교반하였다. 이어서, 약 10분간 겔화를 진행한 후, 50℃ 오븐에서 3시간 동안 에이징 공정을 진행하였다. 이어서, 물과 IPA 세척을 각각 5회, 2회 진행한 후 IPA를 사용하여 24시간동안 50℃ 오븐에서 에이징 공정을 진행하였다. 이후 n-hexane 세척 3회 진행하였고, 표면개질을 위해 트리메틸실릴 클로라이드(Trimethylsilyl chloride)와 n-헥산(n-hexane)을 약 1:10 부피비로 혼합한 용액을 이용하여 50℃에서 24시간동안 표면개질을 진행하였다. 이렇게 표면개질된 겔을 n-헥산(n-hexane)을 이용하여 1회 세척한 후 상압 건조(50℃ 1시간, 150℃ 2시간)하여 물유리 기반 실리카 에어로젤을 형성하였다.

[0131] [제조예 2]

[0132] TEOS(Tetraethyl orthosilicate), 메탄올 및 옥살산(0.01M)을 5:20:1의 부피비로 혼합한 후 24시간 동안 교반하여 가수분해 반응을 진행하였고, 이어서, 암모니아수(1M)을 상기 옥살산과 같은 부피비를 첨가한 후 1분간 교반을 진행하였다. 이어서, 3시간 이내에 겔화가 진행되었고, 겔을 에탄올에 함침시켜 50℃ 오븐에서 24시간 동안 에이징 공정을 진행하였다. 이어서, 메탄올 또는 이산화탄소 초임계 건조를 통해 TEOS 기반 에어로젤을 형성하였다.

[0134] 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 제조

[0136] [실시예 1 내지 3]

[0137] 제조예 1에 따라 제조된 실리카 에어로젤을 과립화 한 후, 이의 표면에 파릴렌-N 이합체를 아르곤 플라즈마를 이용하는 분해하여 증착시키는 플라즈마 기상 증착의 방법으로 파릴렌 코팅막을 50nm(실시예 1), 80nm(실시예 2) 및 100nm(실시예 3)의 두께로 형성하여 실리카 에어로젤 기반 단열재료를 제조하였다.

[0139] [실시예 4 내지 6]

[0140] 제조예 1에 따라 제조된 실리카 에어로젤을 분말화 한 후, 이의 표면에 실시예 1과 동일한 플라즈마 기상 증착의 방법으로 파릴렌 코팅막을 50nm(실시예 4), 80nm(실시예 5) 및 100nm(실시예 6)의 두께로 형성하여 실리카 에어로젤 기반 단열재료를 제조하였다.

[0142] [비교예]

[0143] 제조예 1에 따라 제조된 실리카 에어로젤을 분말화 한 후, 이의 표면에 열분해 증착의 방법으로 파릴렌 코팅막을 50nm(비교예 1) 및 100nm(비교예 2)의 두께로 형성하여 실리카 에어로젤 기반 단열재료를 제조하였다.

[0145] 실험예(특성분석)

[0146] 도 11a는 과립화된 실리카 에어로젤과 표면에 플라즈마 증착의 방법으로 80nm 두께의 파릴렌 코팅막을 형성한 단열재료의 단면 SEM 이미지이고, 도 11b는 과립화된 실리카 에어로젤과 표면에 열적 증착의 방법으로 34nm 두께의 파릴렌 코팅막을 형성한 단열재료의 단면 SEM 이미지이다.

[0147] 도 11a 및 도 11b를 참조하면, 플라즈마 증착의 방법으로 파릴렌 코팅막을 형성한 경우에는 파릴렌 코팅막이 실리카 에어로젤의 표면을 따라 표면 기공을 유지한 상태에서 균일하게 형성될 뿐만 아니라 파릴렌 코팅막이 과립화된 실리카 에어로젤의 표면으로부터 150 내지 200nm의 깊이까지 침투되어 형성되었음을 확인할 수 있다. 하지만, 열적 증착의 방법으로 파릴렌 코팅막을 형성한 경우에는 파릴렌 코팅막이 실리카 에어로젤의 표면 기공을 막아버림을 확인할 수 있다.

[0149] 도 12a는 과립화된 실리카 에어로젤과 이를 이용하여 플라즈마 증착의 방법으로 제조된 실시예 1, 3의 단열재료들에 대한 기공분포를 측정한 그래프들이고, 도 12b는 분말화된 실리카 에어로젤과 이를 이용하여 열적 증착의 방법으로 제조된 비교예 1, 2의 단열재료들에 대한 기공분포를 측정한 그래프이고, 하기 표 4는 과립화된 실리카 에어로젤과 이를 이용하여 제조된 실시예 1, 3의 단열재료들에 대해 측정된 비표면적, 총 기공 부피 및 평균 기공 크기를 나타내며, 하기 표 5는 분말화된 실리카 에어로젤과 이를 이용하여 열적 증착의 방법으로 제조된 비교예 1, 2의 단열재료들에 대해 측정된 비표면적, 총 기공 부피 및 평균 기공 크기를 나타낸다.

표 4

	Specific surface area [m ² /g]	Total pore volume [cc/g]	Average pore size [nm]
SiO ₂ aerogel	540	1.261	9.3
SiO ₂ aerogel+parylene 50nm [실시예 1]	479	1.378	11.0
SiO ₂ aerogel+parylene 100nm [실시예 3]	506	1.301	10.3

표 5

	Specific surface area [m ² /g]	Total pore volume [cc/g]	Average pore size [nm]
SiO ₂ aerogel	1191	5.291	19.88
SiO ₂ aerogel+parylene 50nm [비교예 1]	127.4	0.578	18.14
SiO ₂ aerogel+parylene 100nm [비교예 3]	75.83	0.266	14.08

[0152] 도 12a, 도 12b, 표 4 및 표 5를 참조하면, 플라즈마 증착의 방법으로 실리카 에어로젤 표면에 50nm 및 100nm 두께의 파릴렌 코팅막을 형성한 실시예 1, 3의 단열재료의 경우, 실리카 에어로젤과 비교하여 비표면적, 전체 기공 부피 및 기공 크기는 크게 변화하지 않았으나, 열적 증착의 방법으로 실리카 에어로젤 표면에 50nm 및 100nm 두께의 파릴렌 코팅막을 형성한 비교예 1, 2의 단열재료의 경우, 실리카 에어로젤과 비교하여 비표면적,

전체 기공 부피가 크게 감소한 것으로 나타났다. 구체적으로, 실시예 1, 3의 단열재료의 비표면적 및 전체 기공 부피는 실리카 에어로젤 골격의 비표면적 및 전체 기공 부피의 85% 이상 및 100% 이상인 것을 측정되었다.

[0153] 이는 열적 증착의 방법으로 실리카 에어로젤 표면에 파릴렌 코팅막을 형성한 비교예 1, 2의 단열재료의 경우에는 파릴렌 코팅막의 두께가 증가함에 따라 기공이 막힘에 반해, 플라즈마 증착의 방법으로 실리카 에어로젤 표면에 파릴렌 코팅막을 형성한 실시예 1, 3의 단열재료의 경우에는 단열 재료 내부의 기공 구조가 실리카 에어로젤 내부의 기공 구조에서 큰 변화가 없음을 나타내고, 이는 파릴렌 코팅막이 에어로젤의 골격을 따라 균일한 두께로 형성되었음을 나타낸다.

[0155] 도 13은 플라즈마 증착의 방법 및 열적 증착의 방법으로 제조된 실리카 에어로젤 기반 단열재료에서 실리카 에어로젤 표면을 피복하는 파릴렌 코팅막의 두께에 따른 단열재료의 열전도율 변화를 나타내는 그래프이다.

[0156] 도 13을 참조하면, 열적 증착의 방법으로 실리카 에어로젤 표면에 파릴렌 코팅막을 형성한 단열재료의 경우 실리카 에어로젤 단독의 재료보다 열전도율이 증가한 것으로 나타났으나, 본 발명에 따라 플라즈마 증착의 방법으로 실리카 에어로젤 표면에 파릴렌 코팅막을 형성한 단열재료의 경우에는 실리카 에어로젤 단독의 재료보다 열전도율이 감소한 것으로 나타났다. 특히, 파릴렌 코팅막의 두께가 약 140 내지 185 nm인 경우에 실리카 에어로젤 기반 단열재료의 열전도율이 가장 낮은 것으로 나타났다.

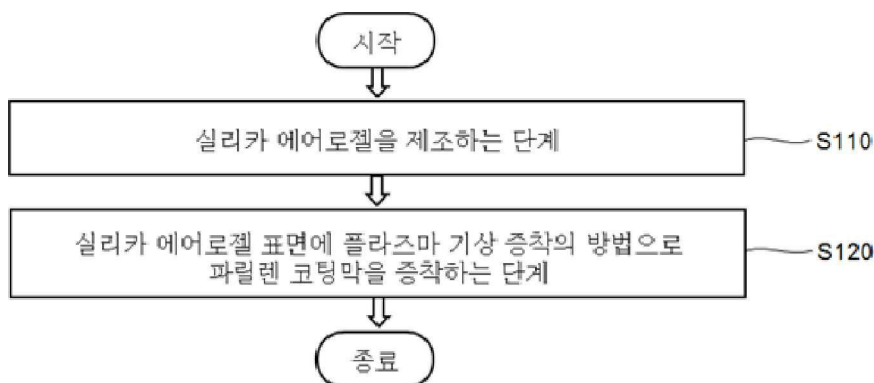
[0157] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

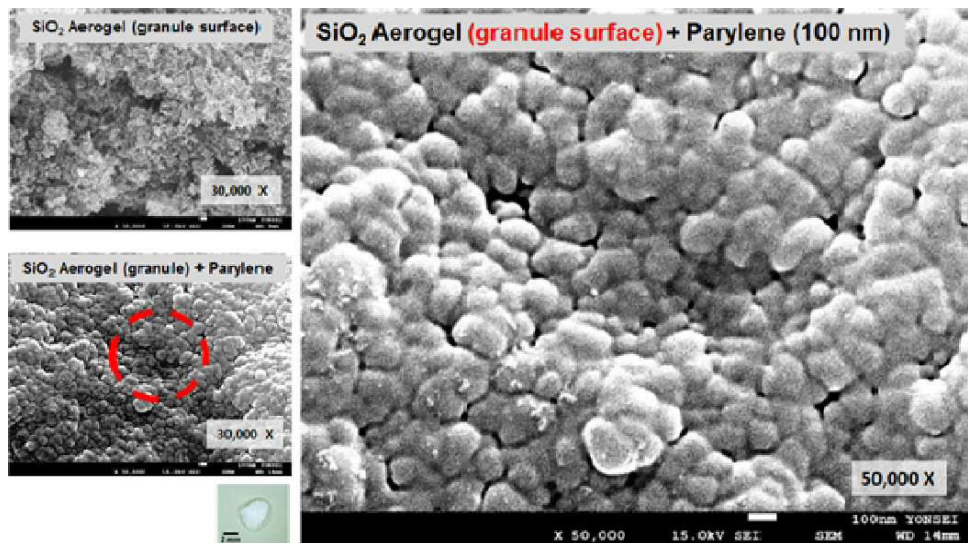
[0158] 없음

도면

도면1



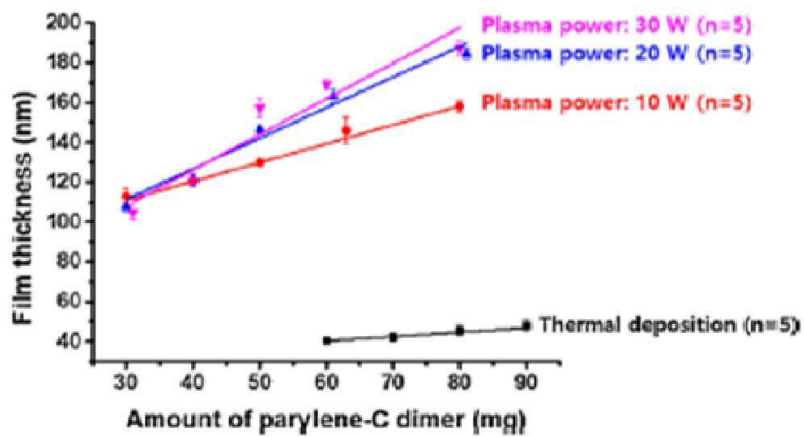
도면2a



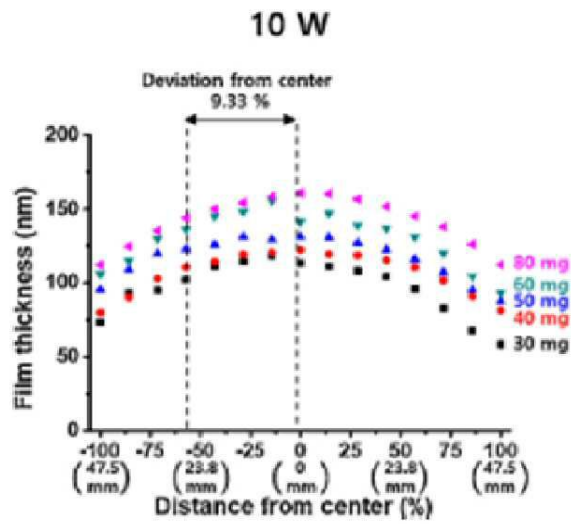
도면2b



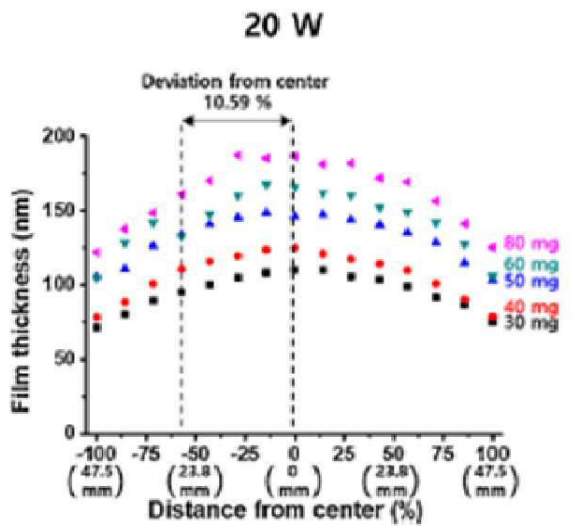
도면3



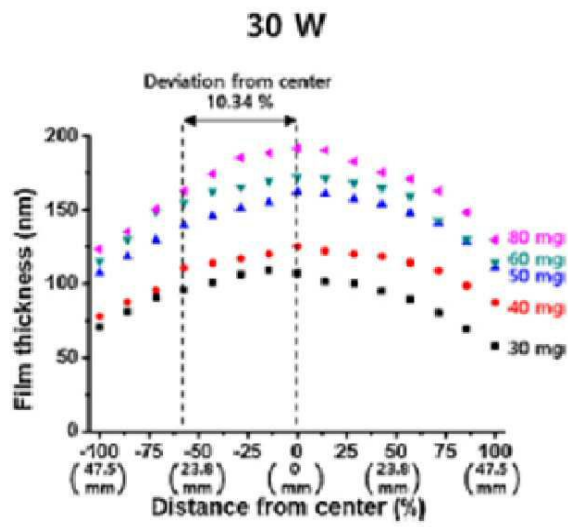
도면4a



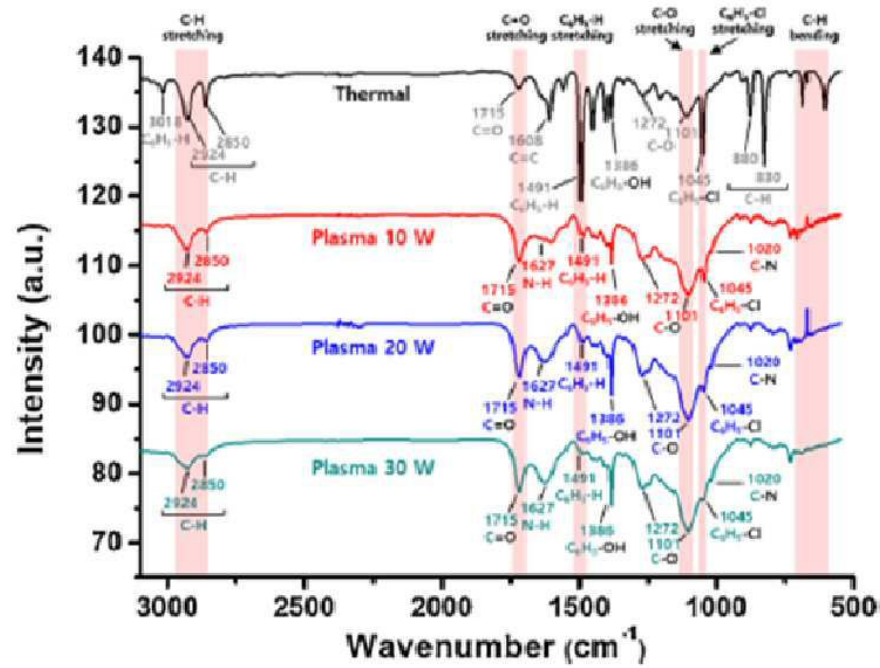
도면4b



도면4c

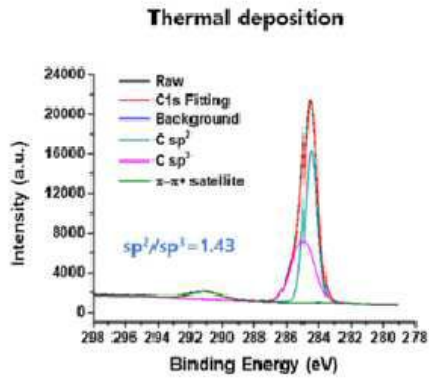


도면5

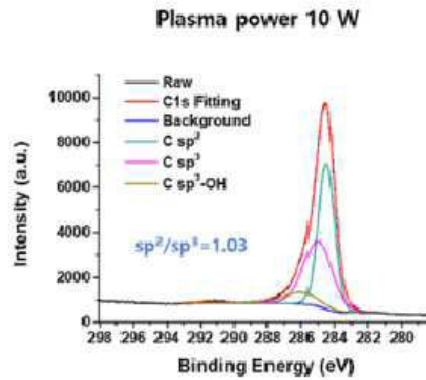


도면6

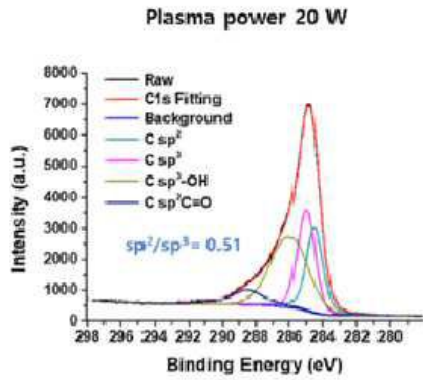
(a)



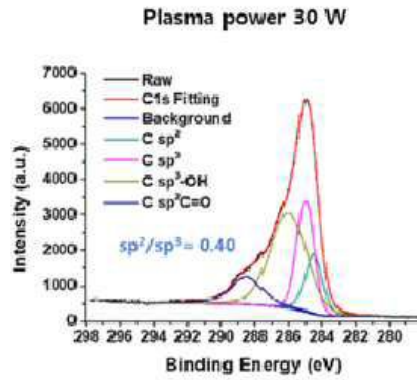
(b)



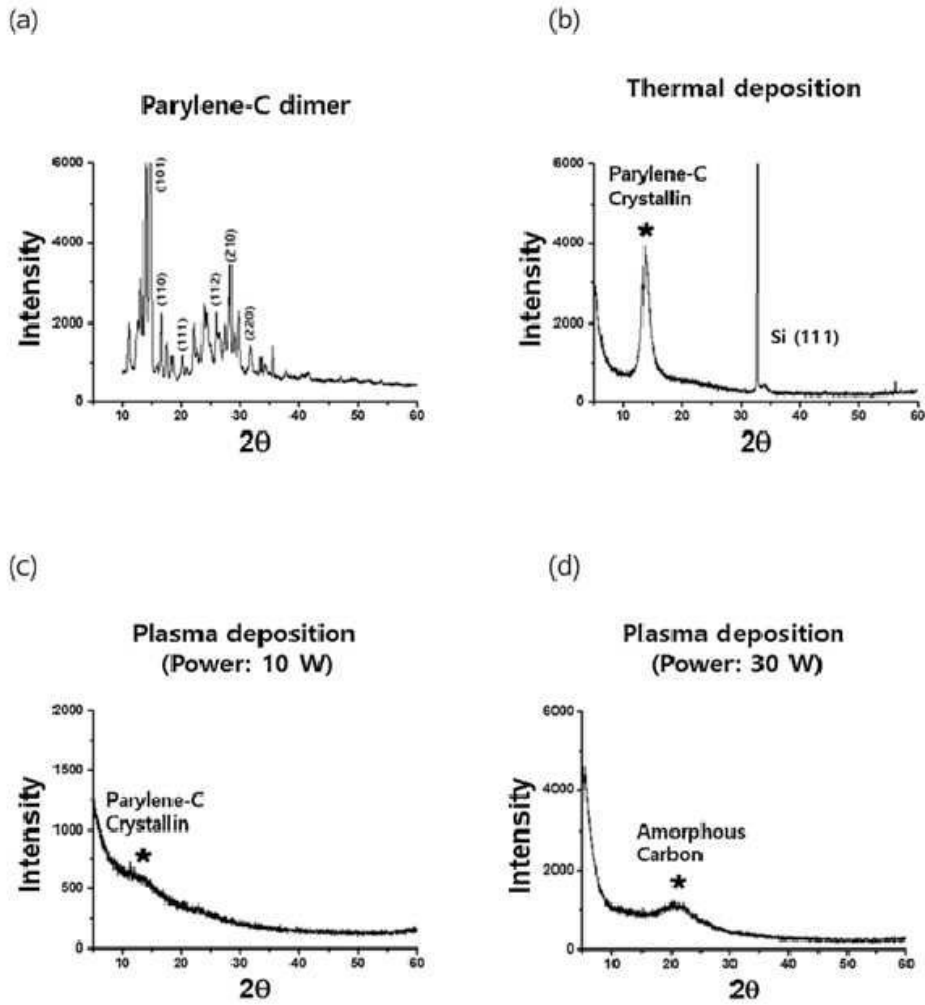
(c)



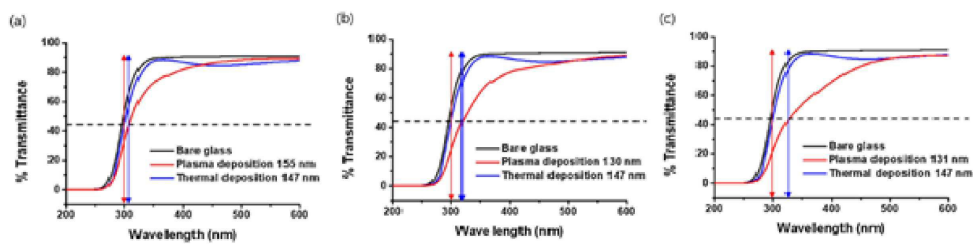
(d)



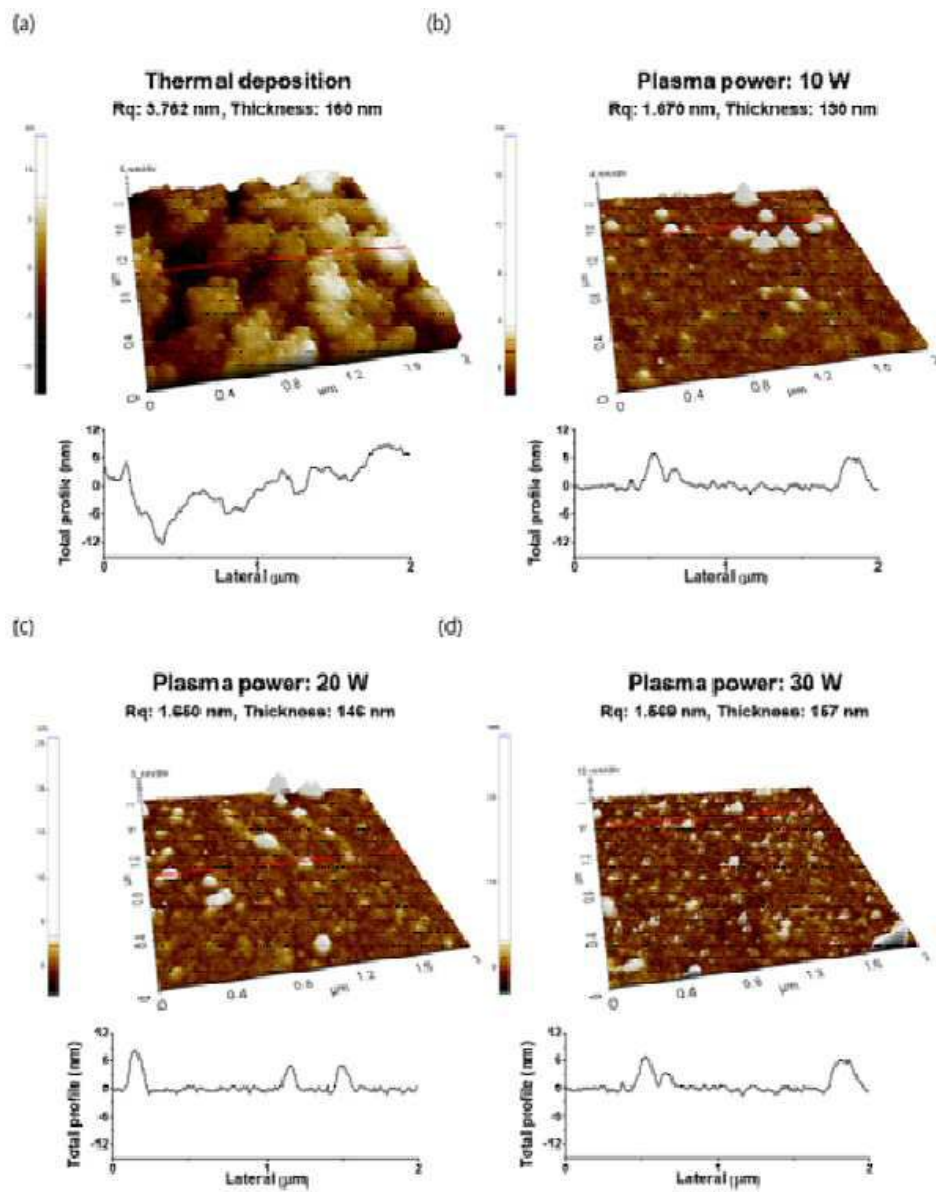
도면7



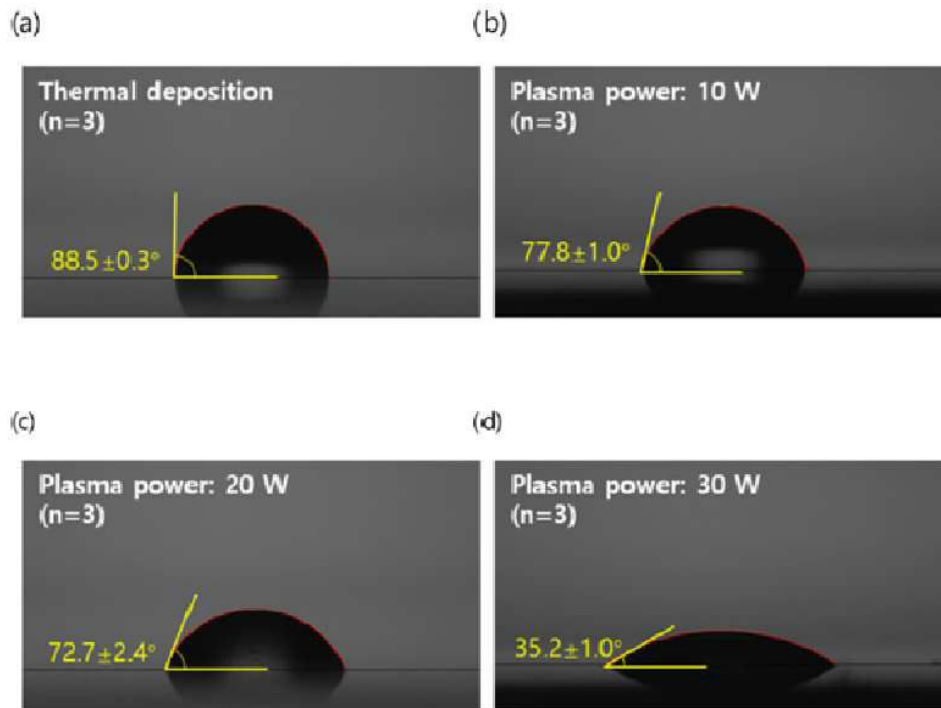
도면8



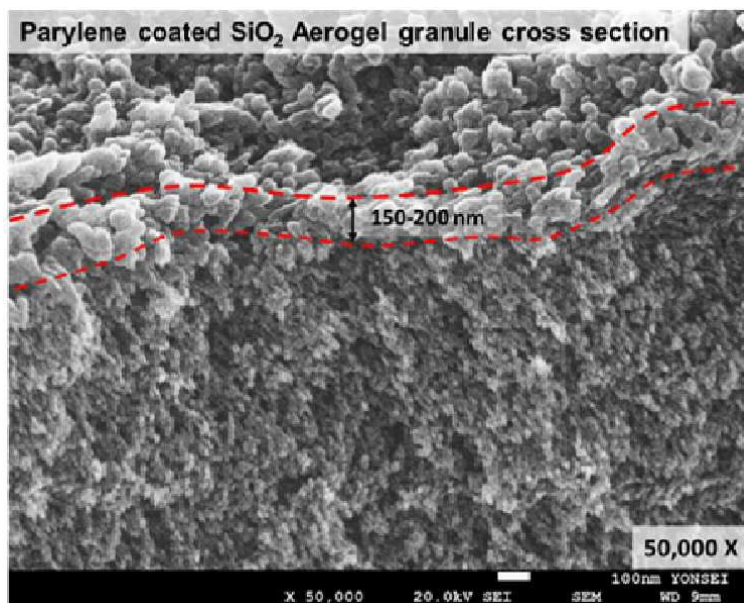
도면9



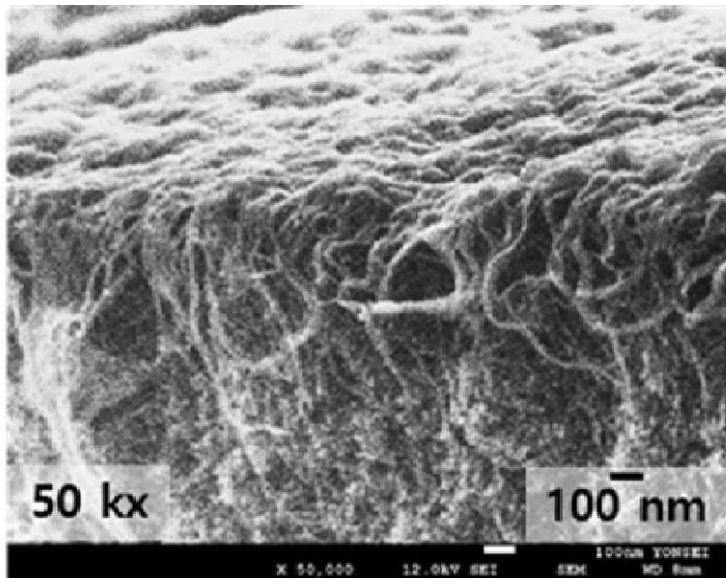
도면10



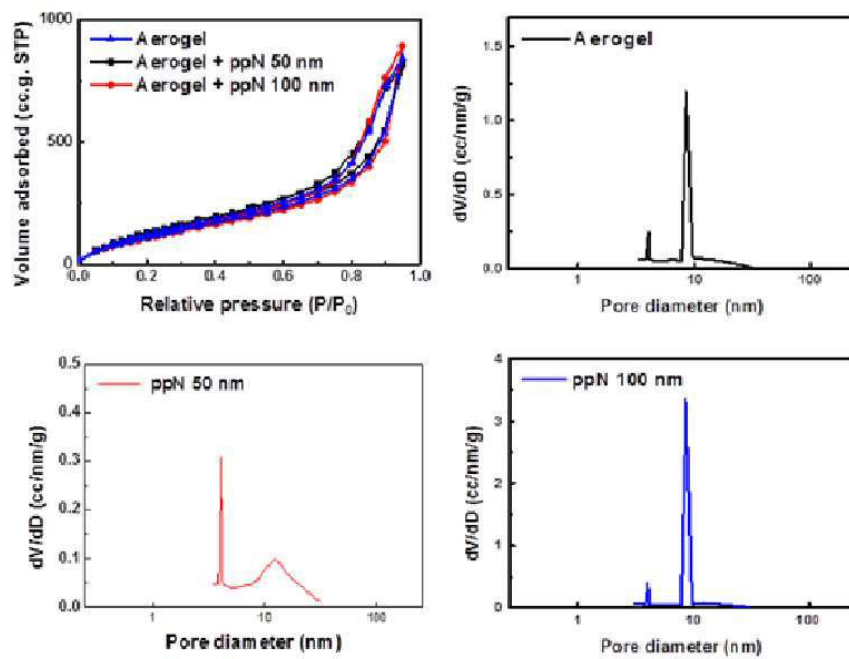
도면11a



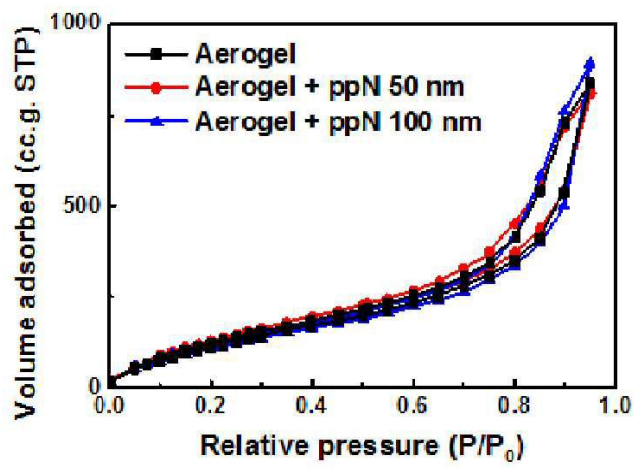
도면11b



도면12a



도면12b



도면13

