

고기능성 실리콘/불소 화합물 소재 합성 및 적용기술 개발

유복렬 · 박인준 · 조성무 · 홍영택

1. 기술의 정의

고기능성 실리콘/불소 화합물 소재 합성 및 적용기술의 정의는 전기/전자, 반도체, 디스플레이, 자동차, 선박, 건축, 바이오, 에너지/환경 등 국가주력산업에서 요구되는, 기존의 소재로는 구현할 수 없는 기능과 성능을 겸비한 이상적인 소재 합성 및 응용관련 기술이다. 실리콘/불소소재는 자체의 분자구조에 기인된 내열성, 내한성, 내후성, 내방오, 내화학적성, 내마모성, 친환경, 생체친화성 등 우수한 물리·화학적 특성을 갖는다. **그림 1**에서 실리콘/불소 화합물(Si/F) 소재의 응용산업 분야를 보여주고 있다.

2. 본 기술개발의 배경

실리콘과 불소 화합물 소재는 그 자체의 분자구조에 기인된 고유한 특성을 갖고 있다. 실리콘 소재는 흙의 주성분인 규소산화물인 실

록산(Si-O-Si) 골격에 유기 치환기를 갖는 유기-무기 하이브리드화 구조로서, 무기물의 우수한 물리·화학적 특성과 유기물의 가공 특성을 겸한 소재이다. 불소소재는 유기물의 탄소-탄소 주골격에 치환된 수소 원소 대신에 불소로 치환된 분자구조를 갖고 있다(**그림 2**). 실리콘/불소 화합물 소재는 일반적인 유기물 소재에서 구현할 수 없는 기능과 성능을 동시에 부여하는 소재이다.

3. 기술 개발의 중요성

3.1 본 사업의 기술적 중요성

본 사업은 새로운 구조의 단일 실리콘과 불소 기능성 소재 합성, 고순도화, 각 소재의 고분자화, 조합과 융합, 그리고 공정융합 등이 고려되어야 한다. 신단량체 제조공정 개발을 통해서 기존 소재의 성능 개선 및 신기능성 부여 등이 가능하고, 소재융합을 통해서 혁신적인 물질 개선 또는 극한 조건을 포함한 다양한 영역에 활용 가능하도록



유복렬

1991 한국과학기술원 화학과(이학박사)
1993~1994 펜실베이니아대학교 화학과(Post-Doc.)
1985~현재 한국과학기술연구원 나노재료센터 책임연구원



조성무

1991 연세대학교 화학과(박사)
1989 한국과학기술연구원 고분자부 연구원
1995 한국과학기술연구원 재료연구부 선임연구원
2000~현재 한국과학기술연구원 재료소재본부 책임연구원



박인준

1996 서울대학교 화공과(박사)
1998 막스프랑크 고분자 연구소 연구원
1988~현재 한국화학연구원 그린화학연구단 책임연구원



홍영택

1999 KAIST 화공과(공학박사)
2001 미국 버지니아 공대 방문연구원
1986~현재 한국화학연구원 에너지소재연구센터 책임연구원

Synthesis and Applications of Advanced Materials Based on Silicon & Fluorine-Containing Compounds

한국과학기술연구원 (Bok Ryul Yoo and Seong Mu Jo, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea) e-mail: bryoo@kist.re.kr

한국화학연구원 (In Jun Park and Young Taik Hong, Korea Research of Chemical Technology, P.O. Box 107, Sinseongno 19, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea)

4. 국내외 기술 개발 동향



그림 1. Si/F 소재의 응용산업 분야.

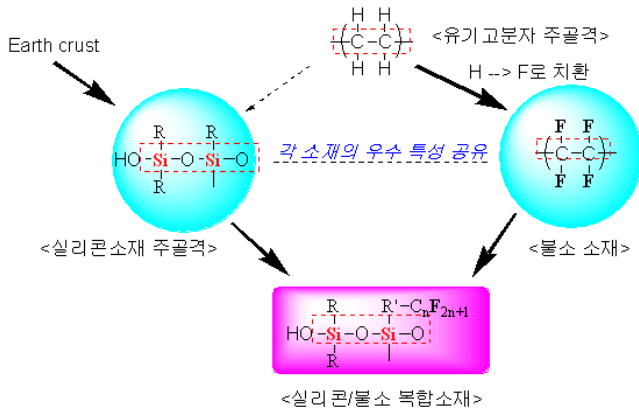


그림 2. 실리콘/불소 화합물 소재의 분자구조 특성.

4.1 고기능성 실리콘 단량체 및 기능제어 나노무기물 소재기술

실리콘은 원소기호 Si로 표시되는 14족 원소로서, 자연 상태에서는 산화물 구조의 실리카(SiO₂), 실리케이트로 존재한다. SiO₂는 지각을 구성하고 있는 주성분으로서 지각의 56 wt%를 차지하고 있다.^{1a} 실리콘소재는 자연상태 원료인 SiO₂(규석, 모래)의 환원공정으로 MG Si (metallurgical grade silicon)를 제조하고, 화학반응공정을 거쳐 다양한 구조의 실리콘화합물이 제조된다. 실리콘-기반 소재의 종류는 금속 실리콘, 유기실리콘화합물(organosilicon compound), 세라믹소재(실리카, Si-C, Si-N 등) 같은 다양한 형태로 상용화되어 있다. 이러한 소재는 전자전자, 반도체, 디스플레이, 조명, 에너지/환경, 바이오, 화학 분야의 국가주력산업에서 핵심 역할을 하고 있다.^{1bc}

특히 화학산업 분야에서 주로 사용되는 유기실리콘 소재는 메틸실리컨(폴리디메틸실록산)과 고기능 실리콘(specialty)으로 분류할 수 있다. 고기능 실리콘은 다양한 기능성 유기기를 포함하는 기능성 소재를 말한다. 이것은 메틸실리컨과 조합시켜 범용제품 또는 다른 소재와 접목시켜 새로운 기능성 하이브리드소재로 전환시킬 수 있다. 특히 고기능성 실리콘소재는 일반적인 소재(특히 무기물 소재)의 기능 또는 성능을 향상시켜 고부가가치의 고급제품의 개발이 가능하다. 유기-무기 복합소재에서 무기물의 친수성, 소수성, 반응성 등을 부여 및 제어 기술을 이용한 기능성 무기물 보강제/필러 등 제품이 개발되고 있다. 현재 실리콘 화합물 소재는 7,000여종(Dow Corning Co. home page)의 제품으로 출시되고 있다. 고기능성 유기실리콘 중심으로 자세히 살펴보면, 유기실리콘 소재는 직접법, 수소규소화반응법, 유기금속시약법 등을 통해서 단량체가 제조된다. 1940년 Rochow에 의해서 금속 규소와 클로로알칸을 구리촉매 하에서 반응시켜 실란 단량체를 합성하는 방법을 개발하였고, 실리콘 산업에서 가장 기본적인 고 폭넓게 사용되는 Si-C 결합을 형성시키는 대표적인 방법으로서 “Rochow process”라고도 한다.² 그리고 수소규소화 반응은 하이드로실란과 불화 탄화수소 화합물의 첨가반응으로 Si-C 결합형성이 용이하기 때문에 유기규소화합물을 합성에 이용되는 대표적인 방법이다. 이 반응은 형틀을 이용한 제품제조 특성이 우수하여 첨단산업에서 많이 이용되고 있다.³ 본 반응에는 백금계 촉매가 폭 넓게 사용되고 있으며, 특히 Speier 촉매와 Karstedt 촉매가 뛰어난 촉매 활성을 보여주고 있다. 이 촉매들은 반응성이 우수한 장점을 갖고 있지만 부반응으로 인해 수율이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 부반응을 억제할 수 있는 새로운 형태의 백금 촉매가 필요하다.^{3de} 본 연구에서는 다양한 치환기(Me, i-Pr, c-Hx)를 가진 새로운 카빈 형태의 포화 NHC-Pt(DVTMS) 화합물을 합성하고, 이것을 사용하여 올레핀과 하이드로실란의 수소규소화 반응 시에 부반응을 줄이고 수율을 높이는 특징을 보여주고 있다. 그 밖에 유기금속시약을 사용할 경우, 다양한 유기실란화합물의 합성이 가능하나 유기 용매를 사용하기 때문에 분리, 정제의 어려움과 화제의 위험성이 큰 단점이 있다. 따라서 본 반응은 주로 실험실에서 소규모 합성에 사용되고 있다.

유기알콕시실란은 유기고분자와 무기물(특히 산화물계)과 반응이 용이하기 때문에 유기-무기 하이브리드화 소재의 바인더로 역할을 한다. 통상 실리콘 커플링제란 용어로 실리코화학 산업계에서 폭 넓게 사용되고 있다. 일반적으로 무기물 입자 표면에는 수산기(M-OH)가 노출되어 있다. 특히 실리카에는 실란올(Si-OH)기를 갖고 있고,



그림 3. 실리콘/불소 소재의 특성.

록 고도의 복합 기능성을 부여하는 것이 가능해질 것이다.

3.2 본 사업의 경제적 중요성

전기/전자, 반도체, 디스플레이, 자동차, 선박, 건축, 바이오, 에너지/환경 등 산업전반에 걸쳐 기술이 첨단화·다양화됨에 따라 새로운 성질과 혁신기능을 갖는 소재에 대한 요구가 급증하고 있다. 고기능성 실리콘/불소 소재는 박막 코팅 또는 분자막 코팅을 통해서 기존 소재의 물성 개선 및 기능부여가 가능하다(그림 3).

이것은 자체 또는 다른 물질의 수산화와 축합반응을 통한 공유결합이 가능하고, 또한 수소결합을 형성할 수 있다(그림 4).⁴ 실란올은 수용액 상태의 생태계에서 무기화합이나 생화학적인 측면에서 역할도 중요하다. 최근 무기-유기 하이브리드화 소재를 적용한 자동차 타이어 분야가 각광을 받고 있다. 자동차의 성능이 높아짐에 따라 고성능 친환경 타이어의 개발이 요구되고 있다. 1992년, 실리카를 보강제로 사용하여 낮은 회전저항, 높은 제동성과 내마모성 등의 특징을 가지는 타이어가 개발된 후, 실리카가 보강제로 사용된 타이어를 그린 타이어라 부르게 되었으며, 친환경 정책에 따라 타이어 산업에서 실리카의 사용량은 점점 더 높아지고 있다. 그린 타이어의 제조에 있어서 실리카만큼 중요한 것이 실란-커플링제이다. 타이어 고무의 제조 시 실리카를 단독 보강제로 사용할 경우, 실리카 표면의 친수성기(Si-OH)에 의해 타이어 고무의 주성분인 소수성 SBR(styrene butadiene rubber)과의 친화도가 좋지 않아 분산이 어려우며, 이로 인해 실리카 타이어의 물리적 특성 및 동적 특성이 크게 상승하지 못하는 원인이 된다. 이것을 해결하고자 본 연구에서는 다양한 실란-커플링제를 합성하고, 이 실란-커플링제를 사용하여 표면 개질된 실리카를 이용하여 고무를 제조하여 변화된 특성을 연구하고 있다. 일반적으로 고기능성 실리카 타이어는 기존 탄소 타이어에 비해했을 때, 타이어의 magic triangle에서 구름저항(rolling resistance), 제동성(wet traction), 내마모성(tread wear)을 동시에 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있다(그림 5).

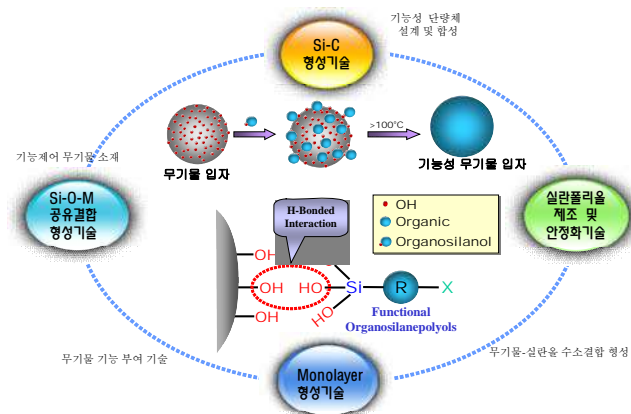


그림 4. 유기실리온 제조 및 이를 이용한 무기물 기능제어 반응공정 싸이클.

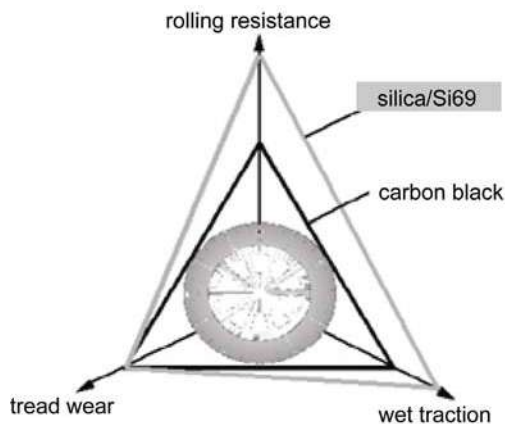


그림 5. 타이어의 magic triangle의 특성.

4.2 한계기능 불소계 박막 소재기술

디스플레이의 반사방지, 광기억매체 표면코팅, 반도체의 페리클, 전자산업의 광섬유, 하드디스크의 표면윤활, 연료전지 격리막 등 첨단 고부가가치 산업에 적용 가능한 화학구조가 C,O,F로 구성된 과불화이썬 보유 박막소재의 상용화를 최종 목표로 하고 있으며, 구체적으로는 IT 산업에 사용할 수 있는 내오염성, 투명성, 저굴절률 복합 보유 불소계 박막 소재를 개발하고 있다. 주요성능 목표로는 저표면에너지, 저흐름각, 고투명성, 저굴절률을 동시에 보유하는 불소계 박막소재를 개발하고자 한다(그림 6).

국내에는 본 연구에서 개발하고자 하는 반사방지와 오염방지를 단일재료로서 성능을 만족시키는 소재에 대한 연구개발 사례가 없으며, 본 연구개발의 주요 기초원료인 과불소폴리이썬 화합물을 상업 생산하는 기업도 없다. 따라서 본 연구에서 개발하고자 하는 소재를 확보하기 위해서는 기본 단량체의 합성, 중합, 정제 등과 같이 불소화학에 최선단 기술들이 모두 복합되어야 가능하다. 오염방지, 저굴절률, 투명 불소계 고분자 소재에 대한 연구는 한국화학연구원을 중심으로 단량체 합성, 정제, 중합 등에 대한 연구가 약 20년간 진행되었다. 그 결과 최근에 μm 두께의 박막을 기준으로 투명도 96%, 굴절률 1.34, 표면에너지 약 14 dyn/cm 정도의 실험실적 단일 박막소재의 개발에 성공하여 현재 박막의 적층, 접착성 및 강도 향상 등과 같은 시작품의 현장실험에 필요한 공정 기술과 더불어 소재 자체의 물성을 좀 더 향상시키기 위한 개량연구에 매진하고 있다.^{6,7}

외국의 경우는 단일소재로서 저굴절률, 투광성, 오염 방지성 등을 만족시키는 소재는 거대 다국적 기업들인 일본의 아사히 그라스의 Cytop, 듀폰의 Teflon-AF 등을 들 수 있으나, 제조공정이 다단계의 반응 및 증류가 포함되는 등 매우 복잡하며 다량의 환경오염물질을 발생하고, 용도에 따른 소재의 구조 및 성능 개량이 어려운 점 등 상업적으로 활발히 사용되기에는 기술적 제약이 많은 상황이다.^{6,9} 본 기술에 가장 근접한 부분기술들을 확보하고 있는 기업은 소재분야에서는 불소 고분자 전문제조기업인 3M, 듀폰, 아사히 그라스, 다이킨, 솔베이 등이며, 부품 분야에서는 sumitomo, 일동전공 등이 거의 세계 시장을 독점하고 있는 상황이다. 상기 기업들은 후방산업인 IT 조립산업이 활발한 국내 대기업들과 부분적인 소재 혹은 완제품의 제공 등과 같은 협력관계를 갖고 소재개발을 진행하고 있다(그림 7).

4.3 나노구조제어를 이용한 초발수 표면기능 부여 기술

초발수 표면기술을 구성하는 세부기술 부문에서 세계적으로 기술수준이 가장 앞서 있는 대표적 연구기관과 연구성과를 정리하면 표 1과 같다.

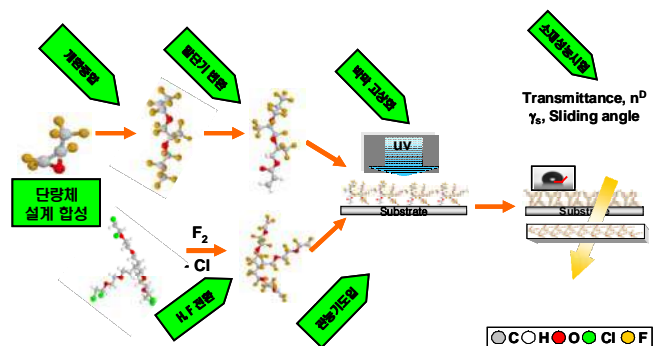


그림 6. 연구개발 내용.

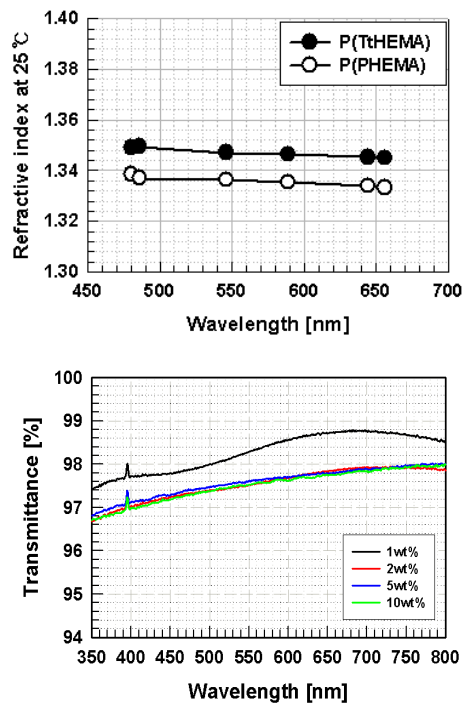
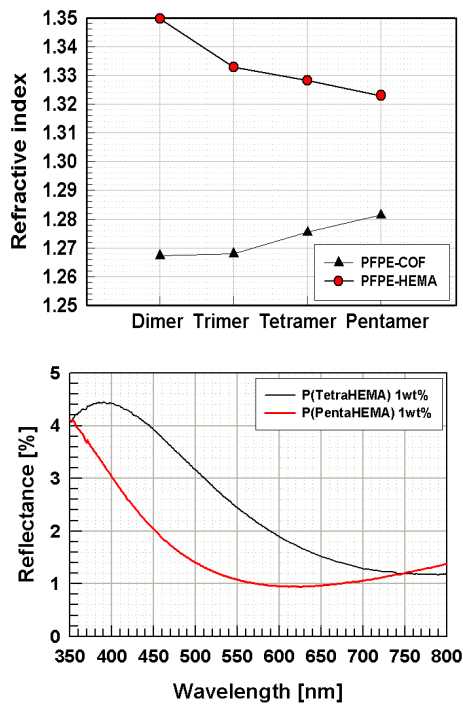


그림 7. 개발된 원료, 단량체 및 박막소재의 굴절률, 반사율 및 투명도.

표 1. 국외 연구기관 현황

연구기관	연구결과
일본 Kao 동경연구소	· AKD와 DKA를 이용한 결정화에 의한 초발수 표면 · 수 접촉각 170° 이상
일본 동경대학 첨단과학기술연구소	· 표면 구조 제어와 광촉매에 의해 오염물질이 분해되는 초발수 표면 · 와이퍼없는 자동차 유리, 적설 방지 지붕 등에 응용
일본 나고야대학 공학연구소	· 마이크로와 플라즈마 CVD 방법에 의한 실리온 초발수 표면 · 낮은 성막온도, 초발수 투명 플라스틱, 초발수 유리 등에 응용
독일 Bonn대학 및 Sto사	· 표면자정 능력을 갖는 실리온계 초발수 도료

기존의 발수·발유기술 개발은 재료 표면의 화학적 구조에 따른 표면물성인 표면에너지가 낮은 소재를 개발하고 활용하기 위한 연구에 집중되었다(Manhattan Project, 3M, DuPont, Daikin 등). 그러나 1990년대 초부터 일본의 연구팀을 중심으로 초발수 발유성을 좌우하는 변수는 표면의 화학적 물성뿐만 아니라, 표면의 공간적 구조를 조절하는 기술이 좀 더 중요한 인자라는 것이 밝혀졌다. 그 결과, 우수한 발수발유 성능을 발휘하기 위해 사용되었던 유일한 소재인 불소화합물의 제한에서 벗어나 다양한 소재를 활용한 초발수 표면 구현기술이 개발되었으며, 탄화수소계 화합물을 이용한 초발수 종이공공제의 상업적 개발에 성공하였다.

국내에서는 포항공과대학교, 한양대학교, 화학연구소, 고려화학(주), 등에서 표면 화학적 물성인 표면에너지가 낮은 박막(예로서, 불소화합물을 포함한 박막)을 형성하기 위한 연구를 중점적으로 수행하여 개별 제품별로 선진국과 대등한 기술수준(접촉각~120°)을 유지하는 성과를 거두고 있다. 반면에 초발수 표면기술의 핵심이 되는 박막 공간구조 제어 및 고정화 기술은 대학과 출연(연)의 3~5개 연구그룹이 중심이 되어 수행하고 있는데, 기초연구 단계에 머물러 있으며 아직 상용화 단계까지 접근한 실적이 없다. 따라서 초발수 표면기술은 현재 연구를 시작하는 단계라고 할 수 있다. 국내 연구 그룹의 기술은 세계적 선두고

를에 비하면 30~40% 정도의 기술수준에 머물러 있다. 선진국에 비하여 열악한 인적자원과 연구비를 감안할 때, 국내에서는 초발수 표면 응용기술 전 분야에 걸쳐 선진국과 경쟁하기 어려울 것으로 보인다. 따라서 시장규모가 막대하며, 선진국의 기술정보 습득이 비교적 용이한 건축용 초발수 도료 개발연구를 5년 정도 중점적으로 수행하여 이 분야의 기술수준을 선진국 수준으로 제고한 다음, 점차적으로 확보된 기술을 활용하여 응용분야를 확대하는 것이 바람직하다. 불소 발수제의 경우, 국내 연구 동향은 주로 실험실 규모의 연구가 진행되고 있으며, 새로운 발수제의 개발은 해외 선진사들의 발수제 원료를 이용하여 응용하고 발수 특성을 측정하는 단계에 있다.

4.4 규소계 고기능성 1차원 나노구조 소재기술

규소계 고기능성 1차원 나노구조소재는 촉매, 멤브레인, 고내열성 및 높은 기계적 강도가 요구되는 구조용 응용분야, 생체재료, 바이오 및 환경 센서, 나노전자, 광학소자 등 광전소자에서 모든 벌크 재료를 대체할 수 있다. 금속나노입자, CNT, 반도체 양자점 및 금속산화물 등의 기능성 나노입자들은 이들의 광학적, 전기적 및 촉매특성 때문에 센서, 광스위치, 생물학적 마커, 나노전자소자, 많은 화학적 생물학적 반응 촉매 등 다양한 응용에 이용되는데,¹⁰ 이러한 나노입자는 쉽게 응집되는 특성 때문에 불활성화 및 괴독현상이 일어나므로 대량으로 사용할 수 없다. 따라서 고분자, 실리카이트, 금속산화물 지지체 등에 나노스케일로 분산시킬 경우 촉매의 안정성, 재사용성 및 우수한 촉매 활성이 유지될 수 있어 많은 관심을 모으고 있다. 이러한 목적의 지지체는 통상 박막이나, 입자상, 섬유상, 텐드램퍼와 같은 형태가 있으나, 현재는 박막이나 입자상의 모폴로지가 주로 이용되고 있어 재사용에 문제가 있다. 따라서 섬유상 촉매는 형태의 유연성, 섬유번들을 통과하는 액체나 가스 흐름에 대한 낮은 저항, 높은 비표면적, 보다 안전한 조작, 손쉬운 scale up 및 재사용 등 섬유상 지지체는 사용에 적합한 특성을 지니고 있어 매우 중요한 장점을 지니므로 가장 바람직하다. 따라서,

폴리 고리화 방향족 및 단일고리 탄화수소, 삼할로젠화 메탄, 살충제 등 유기오염원 고효율 제거를 위한 저가 유-무기복합필터소재가 연구되고 있으며, 미국 Argonide사는 실리카 섬유/나노알루미나 복합 하이브리드 여과능 신규 양친화 필터를 개발하여 상용화하였고,¹¹ 나노알루미나 복합 금속산화물 나노섬유 필터소재에 관한 특허도 출원되었다.

고분자 지지체의 경우는 강한 유기용매 및 고온 환경 하에서의 사용에 제약이 있으며, 내약품성이 요구되거나 고온 등 가혹 환경하에서 사용하기 위해 일반적으로 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 제올라이트 등이 사용되고 있으나 이들은 낮은 열전도도를 지니고 있다. "HOT SPOT"이 존재하게 되는 촉매반응에서는 세라믹 지지체의 열전도가 낮으면 촉매활성의 소실 및 지지체를 붕괴시키게 되므로, 내마모성과 내부식성을 갖는 우수한 기계적 특성과 함께 높은 열안정성을 지니며, 기존 재료보다 우수한 열전도도를 지니며, 촉매 재생 환경인 산이나 알칼리 등에 내약품성을 지닌 새로운 지지체 재료가 요구된다. SiC는 Ag나 Cu와 유사한 높은 열전도도(500 W/mK, 결정상태, 실온)와, 산화성 및 환원성 고온 분위기 하에서 높은 안정성, 우수한 기계적 강도, 그리고 화학적 불활성을 지니므로 실리카, 알루미나 및 탄소 등과 같은 기존 촉매지지체에 비하여 가혹환경에서 진행하는 여러 화학반응을 위한 촉매지지체로 매우 우수한 장점을 지니고 있다. SiC는 촉매가 담지되어 메탄 스팀리포밍, 원유·천연가스정제 공정의 산성가스/황화수소 제거용 지지체와 디젤분진필터(DPF)에 매우 중요하게 사용되는데, 상업적으로 이용될 수 있는 현재 SiC 재료는 비표면적이 너무 낮은 기술적 한계가 있다. 즉, SiC 기반 DPF (IBIDEN사)는 고가의 SiC 입자성형/고온소결(2,300 °C) 공정으로 고가이고, 제품 대형화 문제와, 큰 열팽창 계수 및 저비표면적(1~2 m²/g)으로 촉매고정화 등 문제에 큰 단점을 지니고 있다.¹² 그러므로, 이러한 용도로 사용하기 위하여는 높은 비표면적과 균일한 기공구조를 지닌 메조기공성 SiC 1차원 나노구조재료가 요구된다.

실리카 나노섬유를 제조하는 다른 방법으로 템플레이트¹³ 양이온 계면활성제¹⁴ 및 자기조립체를 이용한 실리카 나노섬유,¹⁵ 및 메조기공성 실리카 나노섬유¹⁶ 등이 이들의 최근 활발히 보고되고 있으나, 고비표면적의 실리카 나노섬유가 성공적으로 합성되고 있다.

SiC 섬유는 일본 Nippon carbon, Ube 및 미국의 Dow corning에서 SiC microfiber를 상용 생산하고 있으나, DPF 필터 및 미래 핵융합로용 복합체 소재 및 고성능 촉매 지지체용을 위해 고비표면적과 균일한 기공성을 지닌 메조기공성 탄화수소 소재가 요구된다. 이러한 고성능 SiC 나노섬유 및 고비표면적의 메조기공 SiC 나노섬유 연구는 최근 연구가 활발히 진행되고 있다. SiC 나노섬유 등 나노재료 합성연구는 다양한 방법으로 시도되었다. Si와 C의 반응에 의해 SiC 나노섬유를 합성하기 위하여 PAN계 탄소섬유와 Si 기체와 반응에 의해 탄소섬유 표면에 SiC 나노섬유를 형성시키거나,¹⁷ MWNT 또는 SWNT와 Si를 직접 가열하여 SiC 나노로드 및 나노튜브를 합성하기도 하였다.¹⁸ 메조기공성 탄소와 Si 분말의 반응으로부터 메조기공을 지닌 고비표면 베타-SiC를 낮은 온도에서 합성하는 방법도 연구되었다.¹⁹

또한, CNT를 템플레이트로 사용하여 SiO와 반응시켜 SiC 나노와이어로 전환시키는 방법이 시도되었으며 탄소나노튜브뿐만 아니라 활성탄 등 다양한 탄소재료와 SiO와의 반응에 의해 SiC 나노와이어가 제조되었다. 또한, 졸-겔반응에 의해 합성된 SiO₂와 고분자의 혼합물로부터 SiC 나노로드를 합성하는 방법이 제시되었고, Fe 촉매 존재 하에서 저순도 SiO₂와 탄소의 혼합물을 carbothermal reduction에

의해 SiC 나노와이어를 합성하기도 하였다.^{20,21}

최근 electrospinning 기술은 고비표면적을 지닌 고분자 나노섬유 web 제조에 최근 이용되고 있으며, 촉매응용을 위한 지지체로 연구가 되어 왔으나,²² 기능성 나노입자의 encapsulation, 촉매이동을 위한 나노입자 분산뿐만 아니라 강한 유기용매 및 고온환경 하에서 사용이 제한받는 고분자 지지체 대신하여 실리콘계 졸-겔 전구체를 이용한 다공성 실리카 나노섬유 연구가 최근 이루어지고 있다.²³ 그리고 세라믹 전구체인 폴리카보실란(PCS) 화합물을 전기방사하여 제조한 PCS 나노섬유를 탄화반응시켜 베타-SiC 나노섬유를 제조하였으며²⁴ PVP/TEOS 전구체 용액을 전기방사하여 제조한 복합섬유를 carbothermal reduction하여 SiC 단결정 나노와이어의 합성이 보고되었다. 그리고, 전기방사에 의해 제조한 PAN 나노섬유의 탄화반응에 의해 제조한 탄소나노섬유와(SiO₂/graphite)와의 반응에 의해 graphite (shell)/SiC(core) 구조를 지닌 나노섬유가 보고되었다.²⁵

4.5 정밀구조 제어를 통한 고온 이온전도 특성

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 높은 온도에서 구동할 경우 양전극의 반응속도가 증가하고 일산화탄소에 의한 백금 촉매의 피독 현상을 줄일 수 있어 성능이 향상된다. 또한 전지와 주변과의 큰 온도 차이에 의해 전지의 냉각효율이 증가하고 이로부터 배출되는 열에너지의 회수율이 높아지게 되며, 산소극에서 발생된 다량의 물에 의한 flooding 문제가 보다 쉽게 해결될 수 있다는 장점이 있다.

현재 대표적인 연료전지용 이온전도체로는 불소계 고분자 전해질인 미국 듀폰(DuPont)사의 상품명 나피온(Nafion®)이 있다. 나피온은 이온 전도도, 화학적 안정성, 이온 선택성 등이 우수하여 현재 상용화되어 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 나피온 막은 우수한 성능에 반하여 높은 가격으로 인해 산업용으로서의 이용에 제약이 있으며, 무엇보다 고온/저기습 환경에서 막에 포함된 수분의 감소에 따라 수소이온 전도성이 저하되므로 앞서 언급한 100 °C 이상의 작동온도에서 사용되기 어렵기 때문에 고온에서도 수소이온 전도성을 유지하는 새로운 이온전도체 개발이 절실히 요구된다.

최근 Nafion을 대체할 수 있는 저가의 새로운 고분자 이온전도체 개발을 위해 방향족 주쇄에 술폰산기(sulfonic acid)가 도입된 구조를 가지는 술폰화 탄화수소계 고분자에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁶ 술폰화 탄화수소계 고분자를 이용한 연구는 고분자의 화학구조에 따라 폴리에테르술폰(poly ether sulfone), 폴리에테르케톤(poly ether ketone), 폴리이미드(polyimide), 폴리페닐렌설파이드계 등 특수 엔지니어링 플라스틱 고분자들을 중심으로 이루어지고 있다. 술폰화 탄화수소계 고분자는 상업적 대량생산 가능성이 높고, 단량체의 선택이 넓기 때문에 다양한 화학구조의 조절이 가능하다. 또한 연료전지의 작동환경에서 열안정성 및 산화 안정성이 매우 높고, 불소계 고분자에 비해 수소, 메탄올과 같은 연료의 투과율이 낮고 가격도 훨씬 저렴하다는 장점이 있다.

일반적으로 술폰화 탄화수소계 이온전도체에 대한 관심은 앞서 언급한 것처럼 낮은 단가, 상업적 생산가능성의 장점을 기반으로 100 °C 이하 저온 PEMFC에서 불소계 이온전도체를 대체하고자 하는 목적에서 시작된 것으로 볼 수 있다. 그러나 술폰화 탄화수소계 이온전도체가 고온에서 Nafion에 비해 상대적으로 개선된 성능을 보임에 따라 고온용으로 적용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 술폰화 탄화수소계 이온전도체는 고온에서 보다 우수한 성능을 유지하기 위해 다양한 유·무기 첨가물을 막 내에 분산시키는 복합화 기술이 광범위하

게 이루어지고 있다. 복합화 기술은 (i) 친수성 무기물을 막 내에 균일하게 분산시킴으로써 막의 수분 보유력을 향상시킬 수 있고, (ii) electro-osmotic drag이 감소함에 따라 anode가 건조되는 현상을 줄일 수 있으며, (iii) 연료(특히 메탄올)의 투과도를 줄일 수 있고, (iv) 수소이온 전도도를 크게 해치지 않으면서 이온전도체의 강도를 증대시킬 수 있다는 장점이 있다.

또다른 중요한 접근 방법으로는 폴리벤즈이미다졸(PBI)을 이용하는 방법이다. 초기에 PBI는 고온에서의 안정성 그리고 화학적 안정성 때문에 난연성 섬유로 사용되었다. 염기성을 갖는 고분자의 특징으로 1995년 미국 Case Western Reserve 대학의 Savinell 교수 그룹이 산과의 착체를 통해 연료전지용 전해질 막으로 사용하기 시작하였다.²⁷ PBI 자체는 전기 절연체(volume resistivity= $8 \times 10^{14} \Omega\text{cm}$)이며 상온에서 10^{-7} S/cm 낮은 수소이온 전도도를 가진다. 그래서 수소이온 전달체로 만들기 위해서는 비휘발성의 산을 전해질 막에 도핑(doping)하는 과정이 필요하다. 도핑으로 인해 착체된 산은 Grotthus mechanism에 따라 수소이온이 전달되므로 수분이 필요치 않지만 수화조건 하에서는 수소이온 전도가 더욱 향상된다. PBI에 도핑되는 산으로는 여러 가지가 사용되었으나 그 중 인산이 고온에서도 가장 좋은 특성을 보여 현재 가장 많이 사용되어지고 있다. 즉, PBI의 열적 안정성과 인산의 비휘발성으로 높은 수소이온 전도도를 유지하면서 200 °C까지 안정하게 사용될 수 있다.

국내에서는 삼성종합기술원은 자체에 전도도가 있는 고온용 무기습 이온전도체 이용 한 1 kW급 고온 무기습형 가정용 연료전지를 개발하였고, 현재 상용화를 위한 내구성 실험을 하고 있으며 기존 80 °C 저온 습형 연료전지와 달리 반응온도를 150 °C로 끌어올려 촉매(백금)의 열화(촉매기능상실) 현상을 절반 수준(5 ppm)으로 줄였다고 보고되고 있으나 실제 상용화되는 많은 거리가 있는 상황이다.

5. 경쟁 기술 현황

5.1 고기능성 실리콘 단량체 및 기능제어 나노무기물 소재기술

표 2. 고분자의 굴절률

No	Polymer	RI	No	Polymer	RI
1	Poly (hexafluoropropylene oxide)	1.3010	18	Poly (trifluorovinylacetate)	1.3750
2	Alginicacid, sodiumsalt	1.3343	19	Poly (octafluoropentyl-acrylate)	1.3800
3	Hydroxypropylcellulose	1.3370	20	Poly (methyl3,3,3-trifluoro-propylsiloxane)	1.3830
4	Poly (tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene)	1.3380	21	Poly (pentafluoropropyl-acrylate)	1.3850
5	Fluorinated Ethylene-Propylene	1.3380	22	Poly (2-heptafluorobutoxy)-ethylacrylate	1.3900
6	Poly (pentadecafluoro-octylacrylate)	1.3390	23	Poly (chlorotrifluoro-ethylene)	1.3900
7	Poly (tetrafluoro-3-(hepta-fluoropropoxy)propyl-acrylate)	1.3460	24	Poly (2,2,3,4,4-hexafluorobutylacrylate)	1.3920
8	Poly (tetrafluoro-3-(pentafluoropropoxy)propylacrylate)	1.3480	25	Poly (methylhydroxiloxane)	1.3970
9	Poly (tetrafluoroethylene)	1.3500	26	Poly (methacrylicacid), sodiumsalt	1.4010
10	Tetrafluoroethylenehexafluoropropylenevinylidene-fluoride	1.3500	27	Poly (dimethylsiloxane)	1.4035
11	Poly (undecafluorohexyl-acrylate)	1.3560	28	Poly (trifluoroethylacrylate)	1.4070
12	Perfluoroalkoxy	1.3400	29	Poly (2-(1,1,2,2-tetrafluoro-ethoxy)ethylacrylate)	1.4120
13	Ethylene Tetrafluoro-ethylene	1.4000	30	Poly (trifluoroisopropyl-methacrylate)	1.4177
14	Poly (nonafluoropentyl-acrylate)	1.3600	31	Poly (2,2,2-trifluoro-1-methyl-ethylmethacrylate)	1.4185
15	Poly (tetrafluoro-3-(trifluoromethoxyl)propyl-acrylate)	1.3600	32	Poly (2-trifluoroethoxyethyl-acrylate)	1.4190
16	Poly (pentafluorovinyl-propionate)	1.3640	33	Poly (vinylidene fluoride)	1.4200
17	Poly (heptafluorobutyl-acrylate)	1.3670	34	Ethylene Chlorotrifluoro-ethylene	1.4470

<출처: http://www.texloc.com/closet/cl_refractiveindex.html>

세계 주요 메틸실리콘 단량체부터 고분자제품까지 생산업체 현황을 보면 실리콘소재 분야는 일본(ShinEtsu), 미국(Dow Corning: 세계주도, PMP), 독일(Wacker Chemi) 등 소재 강국에 본사를 둔 다국적 기업이 주도하고 있다. 최근 들어 에너지 분야에서 폴리실리콘제조 공정에 대규모 투자가 이루어지기 때문에 여기서 이용되는 실란 원료 공급이 용이하고 가격 경쟁력 확보로 새로운 화학분야 소재 및 응용 제품시장이 창출될 것으로 예상된다.

최근 시장이 급격히 성장하는 분야가 유기-무기 하이브리드 소재 분야이다. 특히 타이어 산업에서 카본블랙 타이어 대신에 기능성 실리콘을 이용하여 실리카와 유기고무(SBR, 기타 BR계)를 하이브리드화하여 제품화된 그린타이어도 생산되고 있다. 미국 PPG, 독일 Degussa, 프랑스 Rodia가 주도하는 분야이다. 이때 실리콘 황을 포함하는 유기 실란 커플링제가 사용된다.

그 밖에도 EPDM(ethylene propylene diene monomer)고무와 실리콘 고무의 복합고무, 아크릴 고무와의 복합체인 고무분야뿐 아니라 플라스틱 분야에도 앞으로 확산되는 양상을 보이고 있다. 게다가 위에서 언급된 두 개의 경화시스템을 이용하여 완전히 다른 폴리머를 조합시켜 IPN 구조를 만들어 신재료로 이용하고 있다. GE(현 PMP)-도시바 실리콘은 토스펠이라는 구상실리콘 수지 미분말을 독자적으로 개발하여 제품화하고 있다.

5.2 한계기능 불소계 박막 소재기술

요구되는 물성인 저굴절률, 투명성, 내오염성 등의 소재의 특성 면에서 살펴볼 때 광학물성인 저굴절률, 투명성 등은 무기소재인 MgF2와 과불소폴리이머 화합물을 후보물질로 생각할 수 있으며, 표면 내오염성 코팅소재 면에서는 유기 실리콘 소재 및 과불소알킬기 함유 코팅제를 들 수 있다. MgF2 계열의 무기 불소화합물의 경우 부품에 적용 시 주로 증착과정을 거치기 때문에 대면적, 연속생산 면에서 매우 불리하여 특수응용분야를 제외하고는 시장에서 퇴조하고 있으며, 이를 불소계 소재가 대체하고 있는 상황이다. 현존하는 불소계 소재 중에서는 불소계 이서 화합물이 가장 유력한 대안이 된다(표 2).

반면에 내오염성 측면에서는 유기 실리콘의 경우 기존 탄화수소계 화합물에 비해 적절한 가격과 우수한 성능을 나타내고 있으나, 불소화합

물에 비해 상대적으로 성능이 떨어진다. 또한 불소화합물 중 지금까지 내오염성 코팅제로써 가장 많이 사용하고 있는 과불소알킬기 함유 코팅제의 경우 최근에 PFOA(perfluorooctanoic acid)의 환경 인체축적 문제뿐만 아니라, 초기 오염방지성은 우수하나 오염제거성이 불량하여 산업적으로 이를 개선해야 한다는 요구가 매우 거세다. 이러한 여러 가지 문제점들을 해결할 수 있는 무독성, 저굴절률, 투명성, 오염방지성 등을 갖추고 있는 화합물이 과불소이썬 화합물로 생각되며, 특히 동 분야의 경우 기술 선진국인 일본, 미국, 독일 등에서도 많은 연구가 진행되고 있지 않아 후발주자인 한국에서도 거의 대등하게 경쟁할 수 있는 소재라고 생각되어 진다. 박막 재료로서 활용면에서는 표면 구조, 박막 고상화, 기계적 강도 향상, 다층 박막 형성 여부 등 본 연구에서 추진하고자 하는 내용 등이 해결되어야 할 것으로 생각된다.

5.3 나노구조 제어를 이용한 초발수 표면기능 부여 기술

선진국에서 초발수 표면기술이 응용된 제품은 앞의 예와 같이 상당 부분 상용화되어 있으나, 사용환경에 따라 박막의 파괴 등이 원인이 되어 초발수 성능이 지속적으로 유지되지 못하는 단점이 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 azosilane계 개시제를 사용한 표면중합법 혹은 isocyanate계 가교결합제를 활용해 기능성 박막을 표면에 화학적으로 결합시키는 표면반응기술을 중점적으로 연구하고 있다. 불소계 발수 도료는 전품목에 걸쳐 불소수지를 미분하여 도료에 단순히 섞는 형태의 발수 도료를 만들고 있으며, 초발수도료는 실리콘계를 사용하여 독일의 Sto사가 유일하게 Lutusan이라는 상품명으로 상업화하고 있다. 그러나 이 Lutusan도 초기발수도 140°로 150° 이상의 초발수 특성을 발현하지 못하고 있다.

기존의 초발수 기술은 미세패터닝 또는 전기증착과 같은 방법으로 소재 표면에 roughness를 부여하는 기술로 170° 이상의 수접촉각을 보이나, 대면적에 적용하여 범용으로 사용할 수 있는 기술로는 부적절하다. 최근 신규 기술로는 layer-by-layer 기술로 나노입자와 polycation을 이용한 방법이 제시되었으나 이 기술 또한 도료와 같은

범용의 표면에 적용하기 어렵다. 따라서 표면 roughness를 부여하기 위하여 입자를 표면화하고 내구성을 높이는 신기술이 필요하다.

5.4 규소계 고기능성 1차원 나노구조 소재기술

실리콘, 실리카 및 실리콘 카바이드 등의 나노입자, 나노로드, 나노튜브 소재의 합성 연구가 학술적으로 최근 활발히 진행되고 있다. 기존 소재에 비해 고비표면적과 우수한 성능을 갖고 있으나, 분말성 나노소재이므로, 고비용의 성형공정이 요구되어진다(그림 8).

기능성 나노입자(금속산화물, 금속, 양자점, 효소, 약물, 촉매 등)가 봉입·복합화되어 고기능성을 지닌다. 따라서, 고성능 내열성 필터/화학작용제 방호소재, 디젤분진필터, 약물전달시스템, 나노전자소재, 고내열성 고강도 구조재(우주·항공·군사) 등에 사용되는 미래 국가 신성장 동력 산업의 핵심소재로 응용되고 있다(그림 9).

5.5 정밀구조제어를 통한 고온 이온전도특성 향상기술

현재까지 개발된 숄폰화 탄화수소계 이온전도체는 고온, 저습상태를 비롯한 다양한 조건에서 수소이온 전도도 및 내구성에 한계점을 가지고 있어 미국, 일본 및 유럽을 중심으로 대체 기술개발에 총력을 기울이고 있다.

2006년 미국 DOE는 “선택과 집중”의 개념을 바탕으로 기존에 해오던 연구 과제들을 재평가하여 향후 4년간 10억불의 연구비를 7개 연료전지 분야에 집중적으로 투자할 계획을 발표하였으며, 그중 하나로서 고온 저가습 상태에서 작동할 수 있는 고온 이온전도체 개발이 요구되고 있다(표 3).

3M의 Steven Hamrock는 고온/건조 조건에서 이온 전도도가 우수하고 기계적 물성이 향상된 fluoropolymer, non-fluorinated polymers 및 composite/hybrid system에 대한 연구개발을 추진하고 있다. 특히 fluoropolymer 계열의 3M polymer는 고가습 조건에서는 전도도가 우수하나 저가습 상태에서의 전도도가 감소하는 특성을 보이기 때문에, 이를 향상시키기 위해 숄폰산기를 perfluoro imide나 aromatic imide로 바꾸는 시도를 하였다. 뿐만아니라 그 구조에

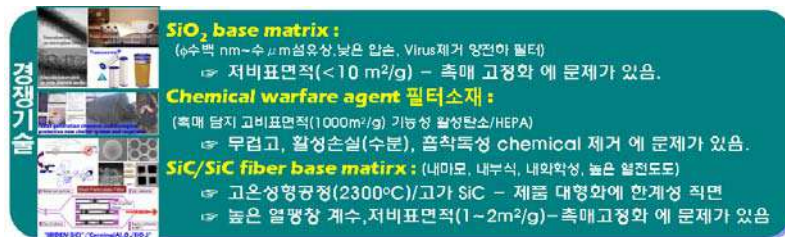


그림 8. 규소계 고기능성 1차원 나노구조소재 경쟁기술.



그림 9. 원천소재기술의 용도.

표 3. 미국 에너지성(DOE) 연구 목표

Characteristic	Units	2005 Status ^a	2010	2015
Inlet water vapor partial pressure	kPa	50	<1.5	<1.5
Oxygen cross-over ^b	mA/cm ²	5	2	2
Hydrogen cross-over ^b	mA/cm ²	5	2	2
Membrane conductivity at inlet water vapor partial pressure and:				
Operating temperature	Siemens/cm	0.10	0.10	0.10
20 °C	Siemens/cm	0.07	0.07	0.07
-20 °C	Siemens/cm	0.01	0.01	0.01
Operating temperature	°C	<80	≤120	≤120
Area specific resistance	Ohm-cm ²	0.03	0.02	0.02
Cost ^c	\$/m ²	25 ^d	20	20
Durability with cycling				
At operating temperature of ≤80 °C	hours	-2,000 ^e	5,000 ^f	5,000 ^f
At operating temperature of >80 °C	hours	N/A ^g	2,000	5,000 ^f
Unassisted start from low temperature	°C	-20	-40	-40
Thermal cyclability in presence of condensed water		Yes	Yes	Yes

^aFirst year for which status was available. ^bTested in MEA at 1 atm O₂ or H₂ at nominal stack operating temperature. ^cBased on 2002 dollars and costs projected to high-volume production (500,000 stacks per year). ^dBased on 2005 TIAX study and will be periodically updated. ^eSteady state durability is 25,000 hours. ^fIncludes typical driving cycles. ^gHigh-temperature membranes are still in a development stage and durability data are not available.

phosphonic acid를 추가하거나 crosslinking을 통해 swelling을 최소화하고 기계적 강도를 향상시킬 수 있음을 보고하였다.²⁸

Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL)의 John Kerr는 Los Alamos National Laboratory (LANL)과의 공동 연구를 통하여 고온/저가습 조건에서 우수한 이온 전도도를 유지하기 위해 물을 요구하지 않는 이온 전도체 개발을 꾀하고 있다. 이를 위하여 Nafion, 3M PFSA과 같은 상용 전해질뿐만 아니라 polystyrene 및 poly(arylene ether)에 imidazole이나 heterocyclic base를 도핑하여 이온 전도도, 기계적/열적 안정성 등이 향상된 전해질 막을 개발하고 있다.

Virginia Tech의 James McGrath 교수는 morphology control에 의한 상분리(phase separation) 개선을 통해 이온 전도도, 물 이동도, 기계적 강도가 향상될 것을 기대하고 멀티블록 공중합체에 대한 연구를 시작하였다.²⁹⁻³¹ 폴리이미드계, 탄화수소계, 혹은 부분 불소계 소수성 블록을 근간으로 하는 멀티블록 공중합체는 친수성 블록과의 말단기 커플링 반응을 통하여 쉽게 합성될 수 있으며, 형성된 필름은 우수한 기계적 강도와 잘 발달된 모폴로지를 가짐을 보고하였다. 이때 전해질막의 이온 전도도와 물 이동도는 블록 길이가 증가할수록 그리고 나노 상분리가 잘 이루어질수록 개선되는 특성을 보인다. 특히 소수성이 높은 블록과 친수성이 높은 블록의 길이 조절을 통해 anisotropic swelling을 확인할 수 있는데, 이를 통해 저가습 상태에서도 상당한 이온 전도도 가짐을 있음을 보고하였다.

본 연구에서는 100 °C 이하의 저온 및 120 °C 고온/저가습과 같은 극심한 환경조건에서 이온전도도를 확보하기 위해 이온전달 능력을 갖는 active silane precursor를 탄화수소계 고분자에 도입하는 내용으로 즉 100 °C 이하 저온에서는 탄화수소계 고분자 내에 존재하는 물을 활용한 vehicle transport를 활용하여 이온 전도도를 확보하고, 고온/저가습 조건에서는 active silane network의 Grotthuss transport를 함께 활용하여 이온전도도 향상을 유도하고자 한다. active silane network는 그 자체로서 Grotthuss transport에 기여하며 또한

hygroscopic한 특성을 갖도록 화학구조를 조절함으로써, 고온/저가습과 같은 극한 환경 속에서 탄화수소계 고분자 내의 물 보지력(water retention)에도 크게 기여를 할 수 있으며 단순한 고분자만으로 구성된 이온전도체보다도 내열성, 내화학적, 기계적 물성이 우수한 무기물 성분이 함께 존재함으로써 내구성과 관련된 추가적인 물성 향상을 기대할 수 있다.

6. 기술개발의 목표 및 내용

6.1 최종목표

실리콘/불소 화합물 소재는 고기능과 고부가가치를 동시에 겸비한 특수 소재로서 기존소재의 성능 한계성을 극복할 수 있으므로 첨단산업 분야에서 반드시 필요한 소재이다. 고성능 실리콘/불소 화합물의 단량체 설계/합성으로부터 고분자 합성 및 적용기술에 이르는 체계적인 핵심기술 확보가 절실히 요구된다. 따라서, 고기능성을 띠는 실리콘/불소 화합물 소재 기술을 개발하기 위해 필요한 핵심기술 요소들을 분석하여 이를 해결하는데 필요한 원천기술을 확보하고 최종적으로는 원천기술을 활용한 응용 소재(목표 사양 이상을 충족하는)를 실제로 제조하는 것을 목표로 하고 있다.

그러므로 1 단계 연구에서는 최종목표는 고기능성 실리콘/불소 소재 기술의 기초소재인 기능성 단량체(구축단위, 기능성 분자)에 관련된 설계 및 제조 기술(제조 및 물질 제어) 개발과 이들 기초소재들을 복합화하는데 필요한 공통 핵심 기술을 개발하고자 한다.

실리콘/불소 소재는 공통된 특징으로 “고기능성”이라는 단량체를 기반으로 중간체 및 이들을 이용한 타소재의 기능부여 및 성능 향상에 필요한 분자의 구조 제어설계 및 제조공정을 확립하며, 제조된 소재의 융합화를 위하여 표면을 제어(개질)하여 분산성(이중 건), 소수성/친수성, 반응성 등을 다양하게 제어할 수 있는 공통 핵심기술을 개발한

표 4. 당해 단계(1단계) 체계도

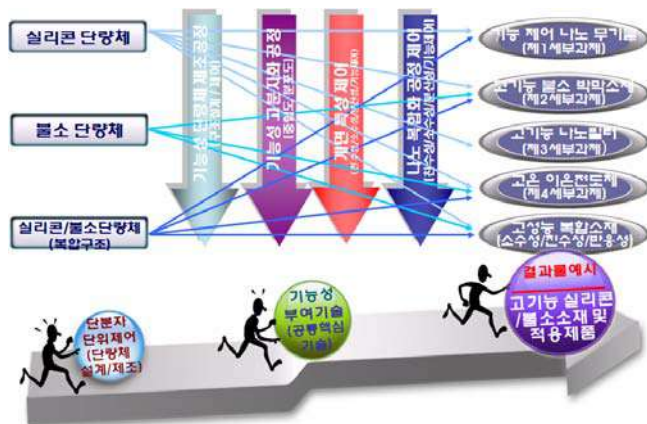
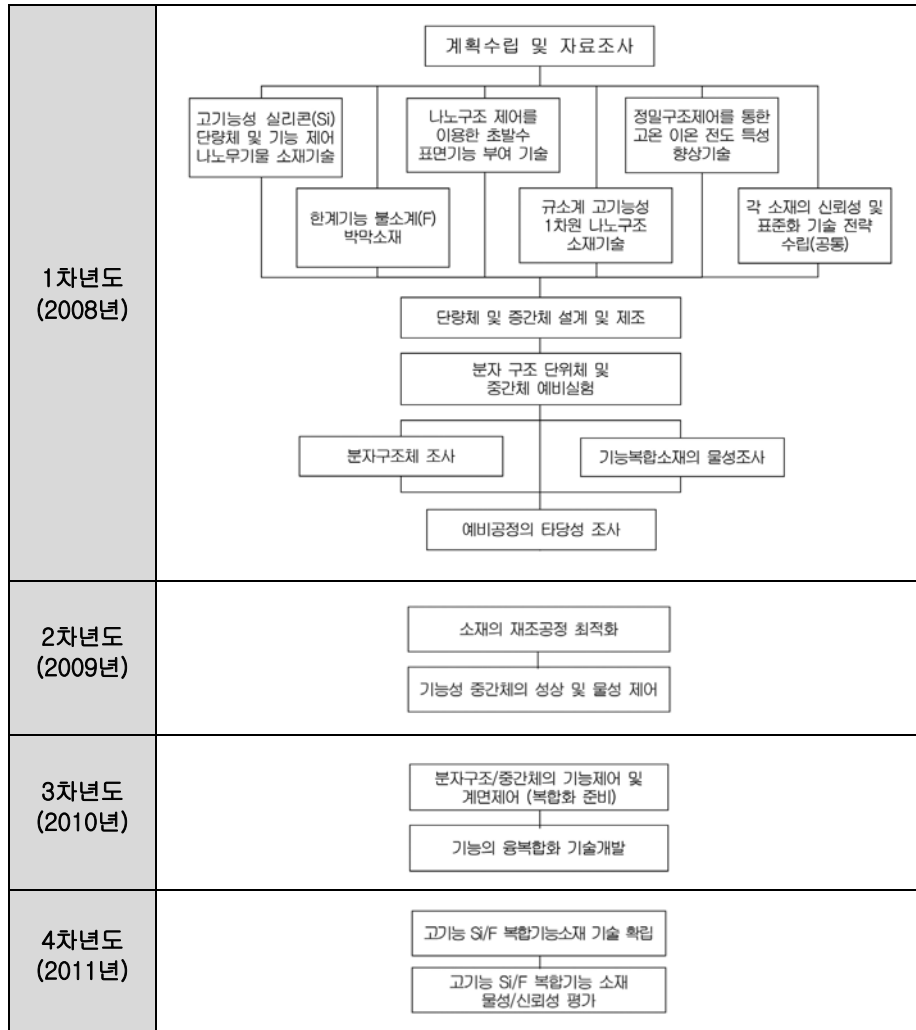


그림 10. 수행 주체별 담당 내용 및 협력.

다. 최종적으로는 융합소재가 응용될 분야(결과물 예시)에 개별적으로 필요한 고기능화, 복합기능화, 표면 특성 제어, 배향 제어 등에 필요한 핵심기술을 개발하고 적용가능성을 확인하고자 한다.

6.2 단계별 연구 목표

각 세부주관 팀은 RFP에 제시된 분야의 수요업체와 사전에 기술개발 목표를 협의하여 본 소재원천기술개발사업이 국내 소재산업체의 국

경쟁력 확보에 기여할 수 있게 준비하였다. 각 분야별로 가장 경쟁력 있는 팀을 주관으로 하고 각각 2~4개의 위탁기관과 참여기업으로 편성함으로써, 새로운 아이디어 발굴과 이를 핵심기술로 연결하여 고기능 소재 개발에 도움이 되도록 하였다(표 4).

6.3 수행주체별 담당내용 및 협력

표 4에서 나타난 것과 같이 기능성 실리콘, 불소, 실리콘-불소 단량체 합성부터 고분자화 반응, 기능제어, 복합화 공정, 응용기술까지 각 세부과제간에 Know-how를 공유하여 4개 과제가 성공적으로 수행할 수 있도록 협력하고 있다(그림 10).

7. 결론 및 기대효과

현재 고성능 실리콘/불소 화합물의 단량체 설계/합성으로부터 고분자 합성 및 적용기술에 이르는 체계적인 핵심기술이 선진국과 특정 기업에만 편중된 상황이며, 이러한 핵심기술의 결여는 국가경제 및 사업시스템 전반에 효율성 저하와 필요이상의 어마어마한 생산비용소모를 야기시키고 있다. 이와 관련한 핵심 기술 확보 시 소재 산업의 국제경쟁력뿐만 아니라 국가기간산업인 전기·전자, 반도체, 디스플레이

이, 자동차, 섬유, 조선, 토목/건축, 바이오(화장품, 의료), 에너지/환경 산업 등 국가기간산업의 파급효과를 고려하면 그 시장 규모는 몇 백 조 원에 이를 것으로 예측된다.

참고문헌

- (a) <http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon>. (b) <http://si.kist.re.kr>. (c) <http://en.wikipedia.org/wiki/Silicone>.
- (a) E. G. Rochow, *Silicon and Silicones*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1987. (b) B. R. Yoo and I. N. Jung, *Adv. Organomet. Chem.*, **50**, 145 (2004).
- (a) B. Marciniak, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, New York, 2008. (b) I. Ojima, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, S. Patai and Z. Rappoport, Editors, Wiley-Interscience, New York, Vol.2, Chap. 25, pp. 1479-1526 (1989). (c) B. R. Yoo and J. S. Han, *Current Org. Chem.*, 2010, in press. (d) J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.*, **17**, 407 (1979). (e) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, and N. J. W. Warhurst, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 438 (1991).
- T. A. Okel, J. R. Hahn, and R. R. Ondeck, USP Appl. 017852 (2005)
- (a) A. V. Rao, M. M. Kulkarni, D. P. Amalnerkar, and T. Seth, *Appl. Surf. Sci.*, **206**, 262 (2003). (b) B. R. Yoo, D. E. Jung, and J. S. Han, *MRS Proceedings*, 1174 (2009).
- S. Takahashi and A. Kuwahara, Japanese Patent 112509 (2007).
- H. H. Chang and M. H. Ahn, Korea Patent 0031009 (2010).
- M. Nakamura, I. Kaneko, G. Kojima, S. Samejima, and M. Kamba, U.S. Patent 4,897,457 (1990).
- T. M. John and E. J. Acosta, Japanese Patent 311436 (2002).
- M.-C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.*, **104**, 293 (2004).
- www.argonide.com.
- 국가지정연구실 DPF 연구실, 한국기계연구원,
- Y. Yang, M. Suzuki, H. Shirai, A. Kurose, and K. Hanabus, *Chem. Commun.*, 2032 (2005).
- J. Wang, C.-K. Tsung, W. Hong, Y. Wu, J. Tang, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **10**, 5169 (2004).
- Y. Yang, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai, and K. Hanabusa, *Chem. Commun.*, 1332 (2004).
- J. Wang, J. Zhang, B. Y. Asoo, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13966 (2003).
- J. Chen, R. Wu, G. Yang, Y. Pan, J. Lin, L. Wu, and R. Zhai, *J. Alloy Compd.*, **456**, 320 (2008).
- R. B. Wu, G. Y. Yang, Y. Pan, and J. J. Chen, *J. Mater. Sci.*, **42**, 3800 (2007).
- Z. Liu, W. Shen, W. Bu, H. Chen, Z. Hua, L. Zhang, L. Li, J. Shi, and S. Tan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **82**, 137 (2005).
- V. Raman, G. Bhatia, P. R. Sengupta, A. K. Srivastava, and K. N. Sood, *J. Mater. Sci.*, **42**, 5891 (2007).
- J.-S. Lee, Y.-K. Byeun, S.-H. Lee, and S.-C. Choi, *J. Alloys Compd.*, **456**, 257, (2008).
- A. C. Patel, S. Li, C. Wang, W. Zhang, and Y. Wei, *Chem. Mater.*, **19**, 1231 (2007).
- C. Shao, H.-Y. Kim, J. Gong, and D.-R. Lee, *Nanotechnology*, **13**, 63 (2002).
- Purdue Uni. PMSE preprint*, **93**, 699 (2005).
- H. Ye, N. Titchenal, Y. Godotsi, and F. Ko, *Adv. Mater.*, **17**, 1531 (2005).
- Y. Yang, A. Siu, T. J. Peckham, and S. Holdcroft, *Adv. Polym. Sci.*, **215**, 55 (2008).
- J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, and M. Litt, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L121 (1995).
- S. J. Hamrock and M. A. Yandrasits, *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.*, **46**, 219 (2006).
- H. Ghassemi, N. Grace, and J. E. McGrath, *Polymer*, **45**, 5855 (2004).
- H. Ghassemi, J. E. McGrath, and T. A. Zawodzinski, *Polymer*, **47**, 4132 (2006).
- E. L. Einsla, Y. S. Kim, M. Hawley, H.-S. Lee, J. E. McGrath, B. Liu, M. D. Guiver, and B. S. Pivovar, *Chem. Mater.*, **20**, 5636 (2008).