

## 불소고분자의 최근 개발동향

원 중 응 · 전 준 표 · 이 범 재

### 1. 서 론

불소고분자란 분자 중에 불소원자를 포함하는 합성고분자의 총괄적인 명칭으로서, 불소고분자는 탄소-불소 결합에너지가 커서 열, 빛 등의 에너지에 대한 저항력이 강하기 때문에 우수한 내후성, 내약품 및 내열성을 나타내며, 원자 간 거리가 짧아 고분자 간 상호인력이 작아져 비점착성, 저표면장력, 저마찰성, 저마모성, 발수 및 발유성이 높은 특성을 갖는다. 또한 불소수지는 낮은 분극율에 기인하여 고절연성, 저유전율, 저굴절율의 특성을 나타내게 된다.<sup>1-13</sup> 그러므로 불소고분자는 위와 같은 성질을 살려 우주항공산업, 전자관련산업을 비롯한 첨단산업에서부터 통기성 의류나 후라이팬 등의 일상 생활에 이르기 까지 광범위하게 이용되고 있다.

불소고분자는 일반적으로 불소화 단량체 (fluoro-olefin)의 중합 (보통 라디칼 중합)에 의하여 합성되며, 일부는 수소화 고분자의 직접적인 불소화 반응에 의하여 제조되기도 한다. 표 1에 나타낸 여러

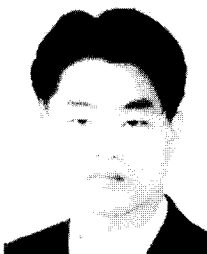
가지 불소화 비닐단량체 중에서 단지 TFE, VDF, VF 및 CTFE 만이 상업적 가치가 있는 고분자량 단일 중합체가 될 수 있으며, 나머지 단량체는 여러 종류의 공중합체 형태로 만들어진다. 이때 비불소화 단량체인 ethylene과 propylene도 성공적으로 불소화 단량체들과 교체 공중합체 형태를 이룰 수 있다.<sup>1-13</sup>

불소고분자의 출현은 1938년 미국 듀폰사의 R. J. Plunket 박사에 의하여 우연히 PTFE가 발견됨으로서 시작된다. 당초에는 2차 세계대전 기간에 미



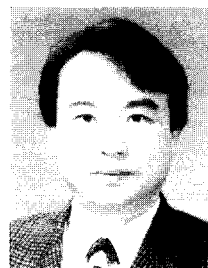
전준표

2001 충남대학교 정밀공업화학과 (학사)  
2001~ 현재 충남대학교 공업화학과 (석사과정)



원중응

2001 충남대학교 정밀공업화학과 (학사)  
2001~ 현재 충남대학교 공업화학과 (석사과정)



이범재

1977 서울대학교 공업화학과 (학사)  
1991 Univ. of Akron, Dept. of Polymer Science (Ph. D.)  
1977~ 1995 국방과학연구소 선임연구원  
1995~ 현재 충남대학교 정밀공업화학과 부교수

### Recent Developments of Fluoropolymers

충남대학교 신소재공학부 (Jong-ung Won, Jun-pyo Joen, and Bum-jae Lee, Dept. of Fine Chemical Eng. & Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

국 국무성의 맨하탄 계획의 원자폭탄 제조의 seal 재료로서 사용되었으며, 그 이후 민간 수요용으로 테프론이라는 상품명으로 시판되기 시작하여 성형품, 코팅재료 (실버스톤<sup>®</sup> 또는 플라티너스톤<sup>®</sup>), 합침재료, 필름 등으로 사용분야가 넓어지게 되었다. 불소고분자는 항상 화학적 환경이 나쁘거나 고온에서 응용되는 곳에서 가장 첫 번째로 선택할 수 있는 재료이며, 아직까지 이를 대체할 만한 다른 재료가 없는 유일한 해결책이다.

현재까지 자주 사용되고 있는 여러 가지 불소고분자들, 즉 단일중합체 형태, 공중합체 형태 및 불소화 기능성 고분자 등의 개발 역사를 표 1에 나열하였고, 그림 1에 대표적인 불소고분자들의 분자구조를 나타내었다. 위와 같은 부류 이외에도 일부 불소화된 polyacrylate, polyurethane, polyimide 등이 쓰여지고 있다.

열가소성 불소고분자는 아래와 같이 불소함량에 따라 크게 두 가지 형태의 종류로 나누어 진다.

1) 주연쇄가 탄소와 불소로만 이루어진 완전불소화 고분자 (perfluoro polymer): PTFE, FEP, PFA 등.

표 1. 불소고분자의 개발 역사

1934~1938	1st Generation : fluorinated homopolymers PCTFE, PTFE
1950	PVDF, PVF, PTrFE(C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> H)
1950~1960	2nd Generation : fluorinated copolymers VDF-CTFE VDF-HFP FEP(Fluorinated ethylene propylene)) PFA(Copolymer of TFE & PPVE)
1980	ETFE(Copolymer of ethylene & TFE) Fluoroelastomers (see Table) Copolymers of fluoro acrylates
1989	Copolymers amorphous transparent : Cytop <sup>®</sup> & Teflon <sup>®</sup> AF (then Hufion <sup>®</sup> AD, 1996)
1980	3rd Generation : Fluorinated Functional Polymers Ion exchange membrane
1995	Room temperature crosslinkable paints Crosslinkable resins & elastomers

Fluorinated monomers : CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>;Vinylidene fluoride (VDF), CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>;Tetrafluoroethylene (TFE), CF<sub>2</sub>=CF-CF<sub>3</sub>;Hexafluoropropylene (HFP), CF<sub>2</sub>=CF-OCF<sub>3</sub>; Perfluoromethylvinylether (PMVE), CF<sub>2</sub>=CF-OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>;Perfluoropropylvinylether (PPVE), CF<sub>2</sub>=CF-Cl;Chlorotrifluoroethylene (CTFE), CH<sub>2</sub>=CHF;Vinylfluoride (VF), CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>;Hexafluoroisobutylene (HFIB).

Non-fluorinated monomers : CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>3</sub>; Propylene (PP), CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>;Ethylene (E).

2) 주연쇄가 탄소와 불소 외에 염소나 수소 등의 다른 원소로 이루어진 부분불소화 고분자 (partially fluorinated polymer): ETFE, PCTFE, PVDF, PVF, ECTFE 등.

이러한 불소화 정도에 따라 불소고분자의 특성과 성능이 달라진다. 일반적으로 완전불소화 고분자가 열적 특성이나 화학적 저항성면에서 부분불소화 고분자보다 우수하며, 한편 부분불소화 고분자는 기계적 특성이나 내마모성면에서 더욱 좋은 성질을 가지게 된다.

현재 세계에서 판매되고 있는 주요 불소고분자의 상품명과 제조회사 및 간단한 특성을 표 2에 나타내었다. 근래 불소고분자의 연구개발에 대한 많은 관심이 증대되고 있으며, 모든 각 회사는 이후의 수요확대를 예견하여 특히 응용수지를 중심으로 생산능력 확대를 계획하고 있다.

1998년도에 PVDF를 제외한 전체 불소고분자의 세계적인 수요계획은 약 8.4만톤으로서, 지역별로는 미국이 45%, 유럽이 28%, 일본이 15%, 중국 6%로 추정된다. 이 중 PTFE 계열의 고분자가 71%를 차지하고 있다. PTFE 계열 불소고분자의 비율은 지역에 따라 크게 다르며, 미국에서는 52%, 유럽에서는 80% 이상, 일본에서는 70%로 추정된다. 특히 미국에서는 프레넨용 통신케이블 피복재로서 FEP, 반도체 분야에서의 약액배관 및 Wafer-Carrier 용도의 PFA 등의 수요가 크며, 이들 응용수지가 55%를 점유하고 있다.<sup>14</sup>

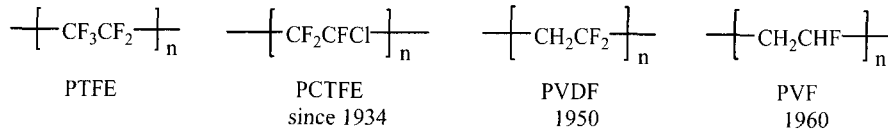
본 고에서는 최근 이용이 증대되고 있는 열가소성 불소고분자 및 불소 유기탄성체의 새로운 연구개발 방향과 응용에 대해서 기술하고자 한다. 특히, 불소고분자의 중요한 응용분야로서 도료, 반도체, 통신 및 자동차 분야에 대해 중점적으로 다루고자 한다.

## 2. 대표적 불소고분자 수지의 최근 기술동향

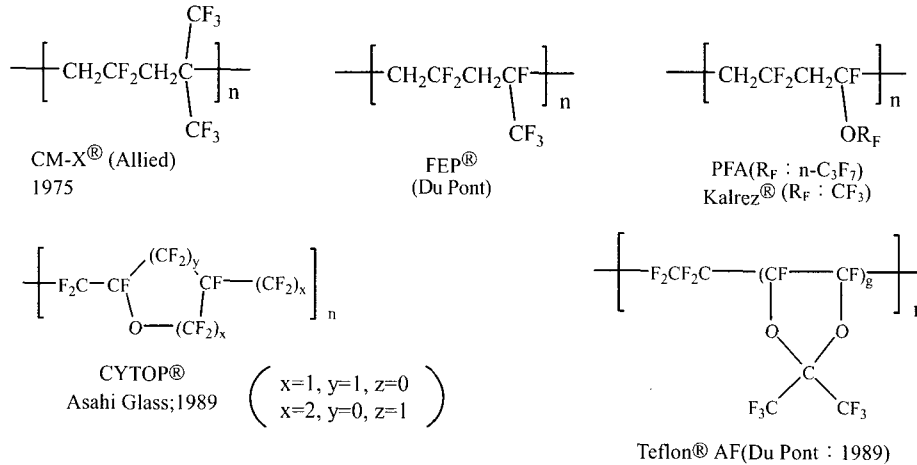
### 2.1 열가소성 불소 수지

불소고분자 수지는 일차적으로 PTFE (polytetrafluoroethylene) 계열로부터 시작된다. 그러나 PTFE는 우수한 화학적 저항성, 내열특성 (사용온도; -240~260 °C), 비점착성, 미끄럼성 (낮은 마찰계수; 0.05~0.15), 내마모성, 전기특성 (전기 절연성, 낮은 유전손실, 내아크성) 등 독특한 특성을 가지고 있다.

### I - Homopolymers



### II - Copolymers of fluoromonomers



### III - Copolymers of fluoromonomers and non-fluoromonomers



그림 1. 불소화된 열가소성 고분자의 구조.

그러나 가공성면에서는 기존의 일반고분자들이 사용하는 압출, 사출 방법으로는 가공할 수 없다. 대신 세라믹이나 금속에 적용되는 방법인 수지입자의 소결 (sintering) 방법이나 미세 수지입자의 ram 압축 방법 등이 쓰여진다. 이러한 원인은 PTFE의 용융 점도가 매우 크기때문이다 (~10<sup>9</sup> poise).<sup>15-17</sup>

그리하여 좀더 가공공정이 쉬운 불소화 고분자의 개발이 필요하게 되었는데, 이러한 문제의 해결 방안으로서 용융점도가 낮으며 기존의 가공장비를 사용할 수 있는 열가소성 불소고분자가 대두되었다. 이는 두가지 부류로 나누어지며, 완전불소화 공중합체 부류와 부분불소화 고분자 부류이다. 부분 불소화 고분자에는 일부 주연쇄에 수소가 존재하며, PVDF를 비롯하여 ECTFE, ETFE 등이 이에 속한다. 완전불소화 고분자로는 TFE와 다른 종류의 완

전불소화 단량체 (HFP, PMVE 등)의 공중합체이며, PFA, FEP, MFA 등이 시판되고 있다. 표 3에 여러 가지 불소고분자들의 물리적, 열적, 전기적, 내구성 및 그의 제반 특성을 비교하였다.

최근 10년 동안의 성과를 포함하는 새로운 차세대 불소고분자의 개발 방향은 다음과 같다.<sup>13</sup>

- 변성 PTFE (modified PTFE)
- 무정형 완전불소 고분자 (amorphous perfluoropolymer)
- 새로운 고성능 공중합체

다음에 위와 같은 내용을 포함한 대표적인 열가소성 불소고분자 수지들의 최근 개발 동향을 기술하였다.

#### 2.1.1 PTFE<sup>15-21</sup>

PTFE는 제조방법에 따라 물딩파우더 (granular

표 2. 불소고분자의 종류와 특성, 용도 및 제조회사

No.	명 칭	특 성	용 도	제조회사(상품명)
1	Polytetrafluoroethylene -(CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - [PTFE]	내열성, 내약품성, 전기특성(고주파특성), 비점착성, 자기윤활성	1) 몰딩파우더(팩킹, 가스켓, 벨브시트, 축수, 전기 부품) 2) 화인파우더(태엽 seal용 생테이프와 튜브, 전선피복) 3) dispersion, 에너멜(석선, 유리직포, 소결합금 등 다공질 물질에 합침하여 기밀성과 윤활성을 가지게 하고 점착방지 목적으로 이용) 4) 충전재삽입(유리섬유, 카본섬유, 브론즈, 그라파이트 등의 분말을 PTFE의 내압축 creep 특성과 내마모성 등이 부족한 특성을 보강한 형태로 이용)	다이킨공업(폴리프론TFE), 미츠이·Du Pont (Teflon TFE) I.C.I. Fluoropolymers (Fluon) Montefluos(Algoflon) Ausimont USA (Halon TFE) Dyneon (Hostafion TF)
2	Tetrafluoroethylene - Perfluoroalkylvinylether copolymer -(CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -(CF <sub>2</sub> -CF)-   OR [PFA]	PTFE에 필적하는 특성을 가지며, 복잡한 형상이라도 열용융 성형이 가능	반도체 공업분야(wafer basket 등), 라이닝, 전선피복, 필름	미츠이·DuPont (TeflonPFA) 다이킨공업(네오폴론PFA) Asahi Glass(아프론PFA) Dyneon (HostafionTFA)
3	Tetrafluoroethylene - Hexafluoropropylene copolymer -(CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -(CF <sub>2</sub> -CF)-   CF <sub>3</sub> [FEP]	PTFE에 비하여 약간 열적특성은 떨어지지만, 다른 특성은 동등. 열용융 성형이 가능	전선피복, 필름(이형필름, 변압기 절연, 과일판커버), 라이닝	다이킨공업(네오폴론FEP) 미츠이·DuPont (Teflon FEP) Asahi Glass(아프론FEP)
4	Tetrafluoroethylene - Ethylene copolymer -(CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - [ETFE]	컷스루 저항 등의 기계적 강도, 전기 절연성, 내방사선성 (가공성 양호)	주로 전선피복재, 컴퓨터 기내배선, 원자력 발전소의 원자로 제어관계 케이블 등	Asahi Glass(아프론COP) 다이킨공업 (네오폴론ETFE) Dyneon (Hostafion ET) DuPont(Tefzel)
5	Polychlorotrifluoroethylene -(CF <sub>2</sub> -CFCl) <sub>n</sub> - [PCTFE]	기계적강도, 우수한 광학적 성질, 극저온에서의 수지 안정성, 내충격성	고압용 가스켓, 투명성이 요구되는 배관과 레벨게이지, LNG수송 탱커의 배관, 벨브의 seal재	다이킨공업(네오폴론CTFE) 3M(Kel-F) Ausimont USA (Akron CTFE) Atochem(Volfalef)
6	Chlorotrifluoroethylene - Ethylene copolymer -(CF <sub>2</sub> -CFCl) <sub>m</sub> -(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - [ECTFE]	기계적강도, 용융가공성 우수	화학적·기계적 성질 등, 성능 밸런스를 취할 수 있는 수지이지만, 미국에서 플레넌 케이블이 주요 용도	Ausimont USA(Halar)
7	Polyvinylidene fluoride -(CF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - [PVDF]	기계적 강도가 커서 내마모성이 우수	벨브 본체, 펌프 등의 성형품과 라이닝, 컴퓨터용 광학 와이어, 항공기, 미사일의 접속전선, 공업용 제어전선 등 마이크로폰, 스피커의 압전스위치, 초음파 탐촉자, 의료기계에 응용	궤뿔화학공업(KFpolymer) 다이킨공업(네오폴론 VDF) Dynamit Nobel(Dyflor) Atochem(Forafion) Atochem North America (Kynar) Ausimont USA(Kynar) Solvay(Solef)
8	Polyvinyl fluoride -(CFH-CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - [PVF]	기계적강도 우수, 내후성	금속, 목재, 플라스틱 등에 맞붙여서 외장 또는 내장건재, 옥상표면재로 사용 (통상 필름 모양으로 시판)	DuPont (Tedlar)

resin)와 미립자 수지(fine powder)로 제조된다.<sup>21</sup> 몰딩파우더로서 쓰여지는 변성 PTFE로서 근래에 개발된 것은 미량(0.1%)의 perfluorovinylether (PPVE)를 분자량이 약간 작은 PTFE 연쇄에 공중합시킨 2세대 PTFE (Hostafion TFM, Hoechst,

1989)가 있다. 변성 PTFE는 낮은 결정성을 가지므로 보다 뛰어난 저creep성, 용접성, 낮은 응력변형, 높은 밀도 및 적은 공극율(void) 등 여러 가지 특성을 가지며, 이러한 특성으로 인해 gasket·packing 등의 밀폐재, 다이어프램, 벨브즈 펌프 등

표 3. 각종 불소고분자의 특성 비교

특성		단위	ASTM 시험법	PTFE	FEP	PFA	ETFE	PVDF	ECTFE	PCTFE	PVF
물리적	융점	℃	—	327	275	310	270	156-178	220-245	220	203
	비중	—	D792	2.14-2.20	2.12-2.17	2.12-2.17	1.70	1.75-1.78	1.68-1.69	2.03-2.2	1.33
기계적	인장강도	kgf/cm <sup>2</sup>	D638	140-350	190-220	280-300	460	250-510	420	315-420	840
	신율	%	D638	200-400	250-330	300	100-400	12-430	200-300	80-250	140
	압축강도	kgf/cm <sup>2</sup>	D695	120	155	—	500	460-980	—	320-520	—
	충격강도(Izod)	kgf cm/cm	D256A	16.3	파괴×	파괴×	파괴×	16.3-38.1	파괴×	13.6-14.7	—
	경도(rock-well)	—	D785	—	—	—	R50	R77-83	R93-95	R75-112	—
	경도(shore)	—	D2240	D50-55	D60-65	D64	D75	D75-77	D55	D75-80	—
	굴곡탄성률	10 <sup>3</sup> kgf/cm <sup>2</sup>	D790	5.6	5.6-6.7	8.4	14	20.4-25.3	6.7-7.0	12.7-18.3	—
	인장탄성률	10 <sup>3</sup> kgf/cm <sup>2</sup>	D638	4.1-5.6	3.5	—	8.4	10.2-30	16.8	10.5-21	19
동마찰계수	—	7 kgf/cm <sup>2</sup> 5 m/min	0.10	0.3	0.2	0.4	0.39	—	0.37	0.21	
열적	열전도율	10 <sup>-4</sup> cal/cm <sup>2</sup> ·sec·℃	C177	6.0	6.0	6.0	5.7	2.4-3.1	3.8	4.7-5.3	—
	비열	cal/℃/g	—	0.25	0.28	0.25	0.46-0.47	0.33	—	0.22	0.26
	선행창계수	10 <sup>-4</sup> /℃	D696	10	8.3-10.5	12	5.9	7-14	8	4.5-7.0	6.7-9.7
	Mole pressure 온도	℃	—	180	170	230	185	—	—	170	—
	열변형온도 18.5 kgf/cm <sup>2</sup>	℃	D648	55	50	47	74	54-115	77	—	—
	4.6 kgf/cm <sup>2</sup>	℃	D648	121	72	74	104	138	116	126	—
최고사용온도(연속)	℃	—	260	200	260	150-180	150	165-180	177-200	100	
전기적	체적저항률	Ω-cm	D257(50% RH, 23℃)	>10 <sup>18</sup>	>10 <sup>18</sup>	>10 <sup>18</sup>	>10 <sup>6</sup>	2×10 <sup>14</sup>	10 <sup>15</sup>	1.2×10 <sup>18</sup>	4×10 <sup>13</sup>
	절연과파강도(단시간)	kV/mm	D149	19	20-24	20	16	10-11	20	20-24	—
	유도율 60 Hz	—	D150	<2.1	2.1	<2.1	2.6	8.4	2.6	2.24-2.8	—
	10 <sup>3</sup> Hz	—	D150	<2.1	2.1	<2.1	2.6	7.72	2.6	2.3-2.7	8.5
	10 <sup>6</sup> Hz	—	D150	<2.1	2.1	<2.1	2.6	6.43	2.6	2.3-2.5	—
	유전정접 60 Hz	—	D150	<0.0002	<0.0002	<0.0002	0.0006	0.049	<0.0005	0.0012	—
	10 <sup>3</sup> Hz	—	D150	<0.0002	<0.0002	<0.0002	0.0008	0.018	0.0015	0.023-0.027	0.3
	10 <sup>6</sup> Hz	—	D150	<0.0002	<0.0005	<0.0003	0.005	<0.015	<0.015	0.009-0.017	—
내야크성	sec	D495	>300	>300	>300	75	50-70	18	>360	—	
내구성	흡수율 24 h	%	D570	<0.01	<0.01	<0.03	0.029	0.03-0.06	0.01	<0.01	6<0.5
	연소성(3.2mm두께)	—	(UL-94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	—
	Oxygen Index	—	D2863	>95	>95	>95	30	44	60	>95	23
	적사일광의 영향	—	—	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
	산	—	D543	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	△
그외	알칼리	—	D543	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
	용제	—	D543	◎	◎	◎	◎	△	◎	○	△

주) 이 표는 Modern Plastics Encyclopedia 86/87 과 일부 DuPont 사 데이터를 보충해서 작성.  
◎ (우) ← ◎ ← ○ ← △ (열)

의 변재 화학 플랜트와 반도체 약액탱크 등의 라이닝재로서 오랜 수명이 요구되는 분야에 그 수요가 확대되고 있다. 변성 PTFE는 소성시에 이른바 상축현상이 일어나서 광폭의 시트를 얻기 어려웠으나, 최근 여러 종류의 소성법이 검토되어 광폭 시트가 가능해져서 변성 PTFE의 저void 특성, 고용접성,

표면평활성 등의 특징이 서로 어울려 반도체 약액 탱크 등의 라이닝재로서 발전이 기대되고 있다.<sup>14</sup>

화인파우더 PTFE는 고분자 중에서 유전율 및 유전손실이 가장 낮아, 고속통신 동축케이블의 절연재로서 이용되고 있다. 근래 휴대전화와 위성통신의 중간기지용 케이블 등 이용이 확대될 것으로

기대되는 IT 산업 등의 확대에 따라서, 수십 GHz의 고주파영역에서 저유전성, 저유전손실을 갖는 전선피복재로서 변성 PTFE의 이용이 기대되고 있으며, 전선피복 성형성과 저유전성·저유전손실의 양쪽 특성을 만족시키는 재료 개발이 진행되고 있다.<sup>14</sup>

### 2.1.2 PFA<sup>21-24</sup>

TFE와 1-5 mol%의 PPVE와의 공중합체인 per-fluoroalkoxy polymer (PFA)는 용융가공성을 가지면서 PTFE와 열안정성과 사용온도 (260 °C)면에서 비슷한 특성을 가지는 완전불소화 고분자이다.<sup>21,22</sup> PFA는 반도체 제조공정에서의 wafer carrier, 튜브 등에 주용도로 쓰이며, 1999년에 1차적으로 반도체 불황으로 인해 수요가 크게 감소하였으나, 이후 이 분야에서의 수요확대는 계속 될 전망이며 특히, 튜브분야에서의 수요확대가 기대된다.<sup>23</sup> 종래의 고순도 제품에 대한 요구와 함께 저약액투과성, 표면평활성, 투명성 등의 특성이 필요해 짐에 따라 그에 대응하는 제품개발이 진행되고 있다. 이들은 결정과 결정단위의 구조를 제어함으로써 실현되고 있다.

또한, 대형 약액용기 (회전성형)와 탱크라이닝 용도의 PFA 분체 도료의 개발도 진행되고 있으며, 이에 따른 고순도화, 고표면 평활요구에 대응하는 원료, 성형법이 검토되고 있다. 프린터의 고속화, 컬러화에 부응하여 레이저 프린터 정착 롤피복재로서, 전도성 카본을 혼합한 PFA에 대한 비점착성 및 전기특성의 안정화 등이 요구되고 있다. 또한 도전성 카본종의 적정화 및 PFA의 개질에 대한 검토가 진행되고 있다.<sup>24</sup>

### 2.1.3 ETFE<sup>21,25</sup>

ETFE 즉, poly(TFE-*alt*-ethylene)은  $-CF_2CF_2-$ 와  $-CH_2CH_2-$ 가 교체된 고분자 주쇄구조를 가지는 부분불소치환 고분자이다. 이러한 공중합체는 물리적, 화학적, 전기적 특성면에서 아주 균일한 균형을 이루고 있다. 그러나 위와 같은 교체공중합체 자체는 고온에서 균열저항성이 약하므로 그 자체로는 쓰이지 않고, 결정성을 낮추기 위하여 제3의 공단량체로서 perfluorobutanyl ethylene, HFP, PPVE, hexafluoroisobutylene 등이 1~10 mol% 정도 도입된 개질 ETFE가 판매되고 있다.

ETFE의 주용도로는 로봇용과 컴퓨터용 전선피복재로 이용되고 있으며, 최근 들어 농업 하우스용 필름으로서의 용도가 확대되고 있다. ETFE 필름은 PVC 필름에 비하여 내후성과 강도가 뛰어나고 긴

수명을 가지며 작물 성장을 촉진하는 자외선의 투과성이 높은 특징을 갖고 있다.

매년 수요가 확대되고 있는 용도로서 폴리아미드계 자동차 연료호스의 연료투과성을 억제하기 위한 내충재료용 ETFE를 들 수 있다. 이 다층튜브는 주로 공압출성형법으로 제작되며, 폴리아미드의 성형온도에 비해 낮은 성형온도를 가진 ETFE (저융점)의 접착재료가 개발되는 등 최근 저연료 투과성을 가진 접착재료로의 이용이 검토되고 있다.<sup>14</sup>

### 2.1.4 FEP

일반 고분자 가공장비로 용융가공이 가능한 최초의 완전불소치환 고분자로서 TFE와 5-6 mol%의 HFP의 공중합체 형태이다. 그러나 PTFE에 비하여 열안정성과 고온 내열성이 크게 떨어지는 단점이 있다.<sup>21</sup>

FEP의 최대 용도는 미국의 LAN 케이블 (프레넌 케이블) 피복재로서 수요가 최근 들어 더욱 확대되고 있다. 이후 정보 전송속도를 한층 증가하게 하는 저유전율화를 위한 발포용 플레이트의 개발이 기대된다. 프레넌 케이블은 이전은 PVC 전선을 화재로부터 지키기 위해 금속관의 가운데를 통과하는 시스템이지만, 피복재로서 난연성의 FEP를 이용하면 금속관을 필요로 하지 않아 공사비를 포함한 전체 경비를 대폭으로 경감시킬 수 있다. 국가별로 건축물의 방재에 관한 법규제가 다르나, 특히 유럽을 중심으로 법 개정 움직임이 있어 본 시스템의 이용이 기대되고 있다.<sup>14</sup>

### 2.1.5 PVDF<sup>21,26-29</sup>

PVDF는 vinylidene fluoride ( $CH_2=CF_2$ ) 단량체를 단일중합하여 얻어지며, 반복단위가  $-(CH_2CF_2)_n-$ 인 고분자 구조로서 탄소-수소 결합과 탄소-불소 결합이 규칙적으로 교체되어 있다. PVDF는 poly-ethylene과 PTFE의 성능을 균형적으로 갖추고 있고 용융가공이 가능하여 다양한 응용에 적합하다.<sup>21</sup> 근래에 PVDF외에 VDF를 기초로하는 공중합체형 열가소성 수지가 **표 4**처럼 많이 개발되어 있다.

PVDF의 주용도로는 내후성 도료, 화학 플랜트 라이닝재 등이지만, 최근 주목되는 용도로서 반도체 제조공정에서의 약액 배관, 리튬이온 2차전지의 정극 활물질, 음극탄소 물질의 결합재, 낚시 계통의 용도로 이용되고 있다. 특히 리튬이온에서의 결합재 용도에서는 전해질액에 대한 팽윤성, NMP 용체에 대한 용해성, 비연소성, 전극재에 대한 밀착성 등에 뛰어난 균형을 이루어 이후의 2차 전지의 수요증가에

표 4. 상업적인 VDF계 공중합체 : 열가소성 플라스틱

Monomer	Composition (mol%)	Trade Name	Producer	Melting Point (°C)
VDF/HFP	95/5 or 85/15	KYNARFLEX; SOLEF	Elf Atochem N.A.; Solvay	135-160
VDF/CTFE	90/10 or 95/5	FORAFLOX; KF POLYMER; SOLEF	Elf Atochem; Kureha; Solvay	165-167
VDF/TFE	80/20	KYNAR SL, 7200	Elf Atochem N.A.	120
VDF/TFE/HFP	72/18/10	KYNAR ADS	Elf Atochem N.A.	90
VDF/TFE/HFP	30/55/15	HOSTAFLOX TFB	Dyneon	160-185
(VDF/CTFE)-g-VDF	(37.5/12.5)/50	CEFRAL SOFT	Central Glass	170

따라 그 이용이 크게 확대될 것으로 기대된다.<sup>14</sup>

2.1.6 무정형 완전불소화 고분자

무정형 불소고분자는 그림 1에 보인 바와 같이 고리형 불소고분자로서, 현재 세계에는 CYTOP® (Asahi Glass, 1988)과 Teflon AF® (DuPont, 1989)이 실용화되고 있다. 무정형 불소고분자는 PTFE와 같은 열적, 화학적, 표면특성을 유지하면서 독특한 전기적, 광학적 (매우 낮은 굴절율; nD = 1.29-1.34) 및 용해특성을 가진다.<sup>21,24</sup>

다른 불소고분자는 고분자 주쇄가 직선적이기 때문에 결정구조를 갖기 쉬우며, 동시에 무정형부분도 존재하여 결정부와 무정형부분의 미세한 계면에서 난반사가 발생하여 불투명해지는 반면, 무정형 불소고분자는 그림 2처럼 고분자 주쇄에 큰 비틀림이 있기 때문에 결정구조를 취할 수 없음으로 투명하게 된다. 표 5에서 처럼 무정형 불소고분자

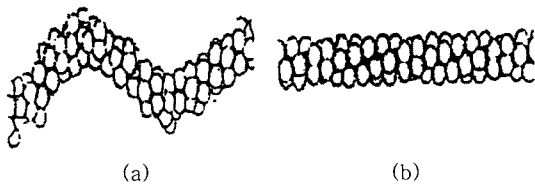


그림 2. 불소고분자의 분자구조. (a) 무정형(투명), (b) 결정성(불투명).

와 결정성 불소고분자는 일반적으로 물성면에서는 거의 동등하다. 그러나, 무정형 불소고분자는 이에 더하여 원적외선 및 UV 영역 (200-2,000 nm)에서 투명성 (광투과율 > 95%)과 불소계 용제에 대한 용해성이라는 특징을 가진다.<sup>30</sup> 응용으로는 사출, 압출이 가능하며, 균일한 두께로 박막 코팅이 가능하며, 반도체 산업과 플라스틱 광섬유의 개발에 사용된다. 이는 다음 장에서 자세히 기술한다.

이외의 여러 가지 불소고분자들의 구조와 특성은 공업화학 전망 제2권 제2호 p. 33-44 (1999)에 자세히 요약되어 있다.

2.2 불소화 유기탄성체<sup>12,31</sup>

불소화 유기탄성체는 일반적으로 유리전이온도가 0 °C 이하인 무정형 고분자로 이루어진다. 무정형을 가진 유연한 불소고분자 연쇄는 여러 가지 조합의 공중합체 형태 (표 6)로 제조되고 있다. 불소탄성체는 결정성이 없는 유연한 불소고분자 연쇄에 약간의 가교결합에 의하여 안정적인 삼차원적 망상구조를 이룬다. 이 경우에도 불소함량이 높을수록 특유의 불소고분자 특성인 내열성, 내화학적 저항성 등이 커지게 된다. 가교결합은 전통적으로 관능기를 가진 불소화 단량체를 소량 공중합시킨 후 화학적 방법에 의하여 형성시키게 된다. 그러나 고순도를 요구하거나 불순물이 문제가 되는 반도체 산업 등의 경우에는 radiation 화학 방법을 이용한다.

표 5. CYTOP®과 결정성 불소고분자의 물성 비교

항 목	CYTOP®	PTFE	PFA	비 고
유리전이온도 (°C)	108	(130)	(75)	DSC
융점 (°C)	-	327	310	DSC
밀도 (g/cm³)	2.03	2.14~2.20	2.12~2.17	25°C
접촉각 (°)	110	114	115	25°C
임계표면장력 (mN/m) $\gamma_c$	19	18	18	25°C
흡수율 (%)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	60 °C 수증
경도	HDD 78	HDD 55	HDD 58~60	ASTM D2240
선팽창계수 (K <sup>-1</sup> )	7.4×10 <sup>-5</sup>	1.0×10 <sup>-4</sup>	1.3×10 <sup>-4</sup>	TMA(40~100 °C)

이외에 재가공이 가능한 함불소 열가소성 탄성체가 등장하고 있는데, soft segment로서 VDF/HFP/TFE 삼원공중합체, hard segment로는 TFE/E/HFP 또는 PVDF로 구성된 triblock 공중합체로서 Dai-El T series (Daikin)가 이에 속한다. 현재 이러한 열가소성 불소화 유기탄성체에 대한 기술과 용도개발은 계속적으로 진행되고 있다.

현재 사용되고 있는 상업적인 함불소 탄성체는 표 6과 같이 여러 가지 조합의 공중합체 유형이 있다. 자세한 불소 유기탄성체의 구조와 특성은 고분자과학과 기술 제10권 제3호 p. 306-318 (1999)에 기술되어 있다.

### 3. 용도분야로 본 불소고분자의 개발동향

#### 3.1 도료분야<sup>32-35</sup>

대부분의 불소고분자 화합물은 열적, 화학적으로 극히 안정하고 내후성도 매우 우수한 고분자 재료이지만, 어떠한 용매에도 용해되기 어려우며 도막의 형성 및 기재와의 밀착이 곤란하기 때문에 도료 재료로 이용하기가 매우 어렵다. 현재까지 도료용 불소수지로 주로 사용되고 있는 것은 PVDF계와 PTFE계 불소고분자이다. 이들 불소고분자들을 이용하여 도료화한 불소수지 도료들은 장기 초내구성 도료로서 각광을 받고 있는데, 내후성, 내약품성, 내

오염성 등이 우수하기 때문에 PCM용은 물론 일반 건축물, 화학 플랜트, 차량, 교량 등 특히 보수유지를 필요로 하는 장소 및 심한 부식 환경하의 상도 도장용으로 그 범위가 확대되어 폭넓게 사용되고 있다.<sup>14,32-35</sup> 본 고에서는 테프론계열 불소수지 도료의 특징 및 최근 새로운 개발물질에 대하여 기술하였다.

#### 3.1.1 불소수지 도료의 특성

##### (1) 비점착성

불소수지 도료는 대단히 얇은 코팅 피막이라도 비점착성을 나타낸다. 엄격한 비점착성을 요구 받을 때와 접도가 낮은 비점착성을 얻기 위해서는 pin-hole 발생이 적은 Teflon FEP (용융점도 10<sup>4</sup> poise @380 °C) 또는 PFA계 도료 (용융점도 10<sup>4</sup> poise @370 °C)를 사용할 필요가 있다. PTFE 도료는 열용융온도가 높기 때문에 pin-hole 발생이 쉽기 때문이다.

##### (2) 내열성

PTFE계, PFA계 및 PTFE/PFA 복합계열 불소수지 도료 (DuPont)는 높은 고온 내열성을 가지면서 동시에 저온 특성도 우수하다. 단시간이면 300 °C까지 사용하는 것이 가능하지만 일반적으로는 260 ~ -240 °C까지 광범위하게 사용할 수 있다.

##### (3) 미끄럼성

테프론은 대단히 낮은 마찰 계수 (0.05~0.15)를 가진다.

표 6. 상업적으로 시판되는 함불소 탄성체

	HFP	PMVE(PAVE)	CTFE	PP	HPFP
VDF	Dai-El 801 (Daikin) Flourel (3M/Dyneon) Technoflon (Ausimont) SKF-26 (Russia) Viton A (DuPont)		Kel F (Dyneon) SKF-32 (Russia) Voltafex (Elf Atochem) Cefral (Central Glass)		Tecnoflon SL (Ausimont)
TFE		Kalrez (DuPont) Perlast (DuPont)		Aflas (Asahi Glass)	
VDF/TFE	Dai-El 901 (Daikin) Flourel (Dyneon) Tecnoflon (Ausimont) Viton B (DuPont) + E; Tecnoflon (Ausimont) + X; Viton GH (DuPont)	Viton GLT (DuPont)			

CTFE: Chlorotrifluoroethylene (F<sub>2</sub>C=CFCl), HFP: Hexafluoropropene (F<sub>2</sub>C=CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), HPFP: 1-hydro-pentafluoro propene (FHC=CF-CF<sub>3</sub>), P: Propene (H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>3</sub>), PMVE: Perfluoromethyl vinyl ether (F<sub>2</sub>C=CFOCF<sub>3</sub>), TFE: tetrafluoroethylene (F<sub>2</sub>C=CF<sub>2</sub>), VDF: Vinylidene fluoride (F<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>), E: Ethylene (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), X: -Br, -I PAVE: Perfluoroalkylvinylether.



(4) 젖지 않는 특성 (wettability)

테프론 코팅의 표면은 기름, 물 또는 화학적 용매에 대하여 적지 않으며 또한 오염되지 않는다. 오염된 경우에도 간단하게 청소할 수 있다.

(5) 내마찰성

테프론 변성도료는 미끄럼성과 함께 높은 피막강도를 겸비함으로써 하중이 높은 마모에서도 우수한 내마모성을 보인다. 복사기와 프린터의 롤 또는 조리기구와 같이 하중이 드는 마모에 대하여는 PTFE/PFA 복합계 도료를 이용함으로써 내마모성과 비점착성 양쪽을 만족할 수 있다.

(6) 전기특성

테프론은 전기절연성, 적은 유전손실 및 내아크성을 가지는 뛰어난 전기특성을 가지고 있다. 이 특성은 내열성과 함께 전자부품으로서의 응용을 가능하게 한다.

(7) 내약품성

이때에는 pin-hole이 없이 두꺼운 피막형성이 중요한데, 내식용으로는 FEP 및 PFA계 도료의 사용이 적합하며, PTFE계 도료는 void를 피할 수 없다.

3.1.2 새로운 테프론 도료<sup>32</sup>

(1) 슬러리 도료

일반적으로 불소수지도료의 정전분체도장에서 대형 탱크 등의 내식 코팅을 할 경우, 500 μm 정도의 막두께를 확보하려고 하면, 몇 번의 도장·소성을 반복할 필요가 있다. 그러나 미쯔이·DuPont Chlorochemicals사가 개발한 슬러리상의 불소수지도료는 1번의 도장으로 500 μm 이상의 도막까지 얻을 수 있다. 결과적으로 소성회수를 줄임으로써 후막 코팅이 가능해지며, 비용이 절감되는 장점이 있다.

(2) 새로운 PFA 분체도료<sup>32</sup>

기존의 테프론 PFA는 뛰어난 내약품성을 가지고 있으며, 화학약품과 용제에 닿았을 경우에도 테프론에서 불순물이 용출되는 일은 거의 없이 비점착성과 이형성에 관해서도 대개 만족할 수 있는 성능을 갖추고 있다. 그러나 고순도의 화학약품을 사용하는 산업, 특히 반도체산업에서는 칩의 고집적

화, 미세화가 진행됨에 따라 반도체의 세정 프로세스 등에 예전부터 널리 이용되고 있는 테프론 PFA에서의 용출 불소이온은 가능한 한 적어지도록 요구하고 있다. 또한, 복사기와 프린터 등의 사무기기에 사용되고 있는 정착롤과 가압롤은 oil-less화에 의해 토너에 대한 보다 나은 이형성이 요구되고 있다. 식품가공기계 등에서도 작업의 고효율화를 위하여 테프론 코팅이 되는 부품도 많이 사용되고 있으며, 높은 비점착성과 이형성이 요구되고 있다.

이들 요구성능을 만족하기 위해서는 불소의 분자구조 속에 불안정한 기존의 말단기, 예를 들면, -CH<sub>2</sub>OH, -COOCH<sub>3</sub>, -COF, -COOH, -CF=CF<sub>2</sub>, -CF<sub>2</sub>H 등을 모두 안정한 -CF<sub>3</sub>기로 바꿈으로써 (DuPont사 특허) 용출 불소이온을 감소하고 보다 높은 비점착성과 이형성을 실현할 수 있었다. 이 새로운 PFA를 도료화한 것은 New PFA 분체도료로서 판매되고 있으며, 반도체산업과 사무기부품 식품공업 용도로 그 응용범위가 확대되고 있다.

이 외에 Super PFA 분체도료로서 앞서 기술한 새로운 PFA 분체도료를 개량하여 결정구정을 극소화 함으로써, 더욱 도막표면의 평활성을 높일 수 있게 한 것이 개발되었다. 이와 동시에 결정화도가 높으므로, 가스와 약액의 투과도를 낮게 하는 잇점도 있다. 따라서, 이후에는 화학공업분야에서 사용되는 탱크와 파이프의 코팅에 용도가 점차 확대될 것으로 기대되고 있다.

3.2 통신분야

최근의 정보통신기술이 진보함에 따라 광학용도로의 이용이 기대되는 플라스틱 신소재가 다수 발표되고 있다. 무정형 불소고분자로서 Asahi Glass사의 CYTOP<sup>®</sup>과 DuPont사의 Teflon AF가 현재 전세계적으로 실용화되고 있으며, 이후 발전에 큰 기대를 갖고 있는 신소재이다.

무정형 불소고분자인 CYTOP<sup>®</sup>의 주요한 광학특성을 표 7에 나타내었다. 결정성 불소고분자는 PMMA와 비교하여 높은 투명성, 낮은 굴곡률 및 높은 Abbe지수 (저분산)를 갖는 특징이 있음을 알 수 있다.

표 7. CYTOP<sup>®</sup>의 광학특성

항 목	CYTOP <sup>®</sup>	PTFE	PFA	PMMA	비 고
굴곡률	1.34	1.35	1.35	1.49	Abbe 굴곡계
광선투과율(%)	95	불투명	반투명	93	가시광영역(200 μm)
Abbe 수	90	-	-	55	Abbe 굴곡계

(1) 광섬유로의 응용<sup>30,36</sup>

CYTOP®의 투명성을 이용하여 플라스틱 광섬유(POF)로의 이용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 기존의 POF 재료는 PMMA가 중심이었지만, C-H 결합에 기인하는 근적외선영역의 광흡수 때문에 광통신에 이용되는 파장(0.8~1.5 μm)을 전송할 수 없었다. 그러나 불소고분자는 C-H 결합을 가지지 않기 때문에 근적외선에서의 광흡수가 없어서 통신용 POF 재료로서 기대된다.

CYTOP®의 응용제품인 플라스틱 광섬유 「루키나」는 1 Gb/sec 이상의 신호를 200~500 m 전송하는 것이 가능하다. 소재가 플라스틱이기 때문에 유연성이 뛰어나며, 석영 광섬유와 비교하여 케이블 부설이 쉽고 비용이 저렴하다.

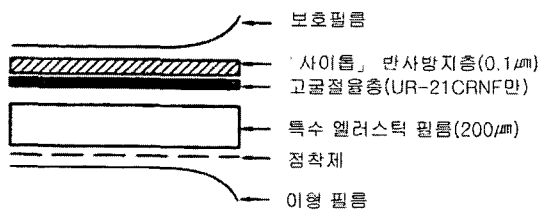
(2) 반사방지코트

불소고분자 특성중 저굴곡율을 이용한 응용으로 반사방지코트(ARC)가 실용화되고 있다. 투명기재의 표면에 저굴곡 재료를 코팅해서 광선 반사율을 억제하게 되면 디스플레이의 화질 향상 등을 도모할 수 있다. 현행 ARC 기술은 무기산화물의 진공 증착이 주류이지만, 쉬운 코팅법으로 제작할 수 있는 비결정성 불소고분자의 응용도 검토되고 있다.

Asahi Glass사에서는 특수 탄성체 필름 위에 CYTOP®을 연속 코팅한 반사방지 필름 「아크톱」을 개발했다. **그림 3**에 그 제품구성을 표시하였다. 4% 이상의 표면반사가 있는 유리·아크릴·폴리카보네이트판 소재에 아크톱을 붙이게 되면 반사율을 0.4%까지 저감시킬 수 있다. 디스플레이 보호 외에 쇼윈도우와 자동차용 instrument 판넬 보호용으로도 기대할 수 있다.

(3) 기타

그 외에도 CYTOP의 광학분야 용도로서 포토마스크 방진 커버 [페리클], 광학셀, 광학도파로, 광학렌즈 등에 대한 개발도 기대되고 있다. 현재, 고순도화 및 각종 과학소자로서의 복합화 기술·성형 기술 개발이 계속되고 있어 이후 광학 분야로의 용



**그림 3.** 아크톱의 제품구성.

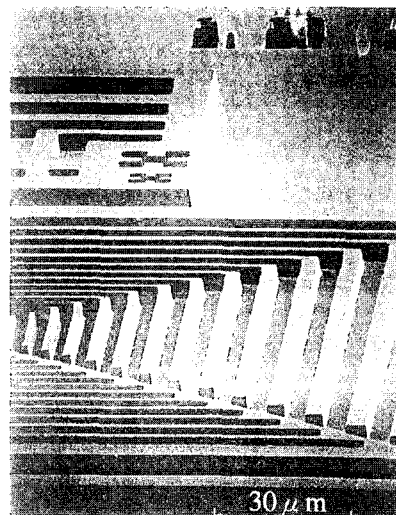
도확대가 기대된다.

3.3 반도체 분야

불소고분자가 갖는 우수한 투명성·유전특성·내열성·내약품성 등의 특성은 반도체 제조장치 부재 및 공정용 재료의 성능 향상에 필수적인 성질이라고 말할 수 있다. 반도체 디바이스 제조공정은 성막 공정·리소그래피 공정·불순물첨가 공정 등으로 크게 구분되며, 300에서 400단계에까지 이르는 엄청난 공정을 가지고 있지만, 이미 실리콘 웨이퍼의 운반, 각종 약액공급을 위한 튜브, 밸브 및 필터 등의 불소고분자(PFA 고분자 등) 제품이 반도체 디바이스 제조공정에 사용되고 있다. 또 리소그래피 공정의 포토맥 방진 커버에는 고투명성 불소고분자(Asahi Glass-CYTOP®)가 사용되고 있다.

본 고에서는 불소고분자의 반도체 용도로의 전개 중에서, 특히 F2 엑시머 레이저를 광원으로 하는 포토레지스트용 불소고분자(F2 레지스트용 불소고분자라고 줄여쓴다)의 개발 동향에 대하여 서술하고자 한다.

각종 반도체 관련기술에서 device의 고밀도화와 고속화가 더욱 요구되고 있으며, 이에 대한 혁신적인 반도체 관련 차세대 신소재의 개발과 도입이 가장 중요한 과제가 되고 있다. 신소재가 요구되는 경우를 보면, 다층배선의 층간 절연막(저유전율화) DRAM의 용량막(고유전율화), 배선재료(RC지연 감소) 및 새로운 리소그래피 관련재료(배선의 미세화) 등을 들 수 있다 (**그림 4**). 유기고분자 재료와



**그림 4.** CYTOP® micropattern for semiconductor fabrication produced by laser microlithography.

관련해서는 F2 엑시머 레이저 (파장 157 nm)를 이용한 차세대 포토리소그래피용 고분자의 개발 및 페리클용 수지의 개발, 저유전율 층간 절연막 재료의 개발 등이 주목되고 있다. 이들은 광투명성과 저유전율 특성이 재료설계상 중요한 요소가 되기 때문에 불소고분자의 사용이 유망시되고 있다.

### 3.3.1 F2 레지스트용 불소고분자의 개발동향<sup>37</sup>

반도체 집적회로의 미세 가공의 치수와 정밀도는 노광광원의 파장에서 일차적으로 규정되기 때문에 최근 노광광원의 단파장화가 진행되고 있다. 리소그래피 기술면에서 노광광원과 설계기준의 미세화에 관한 추이에서 DRAM을 예로 들면 i선 (365 nm)에서 64 M, KrF 엑시머 레이저 (248 nm)에서 256 M으로 집적도가 향상하여, 천천히 ArF 엑시머 레이저 (193 nm)의 차례가 되어왔다. 2004년경 이후부터는 F2 엑시머 레이저 (157 nm)와 축소 X선 노광 (EUV), 전자빔 노광 (EB) 등이 후보로 거론되고 있다. 아직 차세대 기술이 무엇인지에 대한 확실한 결론은 나지 않은 듯 하지만, 종래의 포토리소그래피 기술을 살리는 것과 생산성이 높은 등의 이유로 F2 레지스트의 실현성이 제일 높다고 예견되고 있다.

포토리소그래피 공정 (positive형 레지스트의 예)은 포토레지스트 도포·노광·현상·연소·etching·ashing의 주요 공정으로 이루어지는데, 각각의 공정에 필요한 레지스트(또는 레지스트 원료수)에 요구되는 성능을 아래에 나타내었다.

- ① F2 엑시머 레이저광에 대한 높은 투명성
- ② 알칼리 현상액에 대한 고용해성
- ③ 종래의 레지스트에 비견할 etching 내구성
- ④ 베이킹시 레지스트 형상을 유지할 수 있는 내열성
- ⑤ 저광량에서의 고해상성

### ⑥ 실리콘 기판에 대한 밀착성

### ⑦ 낮은 가스배출량

F2 엑시머 레이저 광에 대해 투명성이 뛰어난 재료는 불소계 재료와 실리콘계 재료로 한정되기 때문에 최근 불소고분자가 F2 레지스트용 고분자로의 활용이 활발히 검토되기 시작했다.

학회, 신문 및 일부 대학에서 F2 레지스트용 고분자의 개발현황과 성능이 발표되고 있으며 대표적인 예를 표 8에 나타내었다.

분자설계 방향으로는 ArF·KrF 세대에서 확립한 고분자 골격의 측쇄에 불소원자를 도입하는 방법과 고분자 주쇄에 불소원자를 도입하는 새로운 고분자의 개발로 크게 나누어지고 있다. 발표된 정보로는 0.1 μm 이하의 미세 패턴이 형성되기 시작하고 있는데, 아직 전술한 주요특성을 만족시키지는 못하는 것이 현재 상황이다. 이후 레지스트의 요구특성을 어떻게 균형잡을 수 있는 지가 과제이지만, 레지스트용 고분자만이 아니라 광산발생제 등의 첨가제에 대해서도 신소재의 개발이 요구될 것이다.

### 3.4 자동차 분야

환경보호에 관련한 규제의 강화로 자동차 분야에 대한 사용재료의 변경이 요구되고 있으며, 특히 가솔린의 대기방출 규제가 더욱 강화되고 있다. 예를 들면 미국에서 탄화수소류의 방출이 2004년에 차한대당 0.5 g/일(현재 2 g/일) 이하로 규제될 전망이다. 유럽, 일본도 조만간 그와 같은 규제가 뒤따를 것으로 예상되고 있다.<sup>19</sup>

자동차 연료계의 호스 및 파이프 재료로서 엔진 탱크 주변의 NBR과 ECO계 고무호스 내층의 연료 barrier층으로 고불소 함량의 불소고무가 사용되고 있는데, 더욱 연료투과를 절감하기 위해 PTFE와

표 8. F2 레지스트용 고분자의 개발현황

	고 분 자	성 능
DuPont	Tetrafluoroethylene/norbornene 계 공중합체	흡광계수=1.3~3.6 etching 내성=1.2~1.6(1/1 비) 유리전이온도=100~150 °C
코넬대학	Vinylalcohol/CF <sub>3</sub> 함유 vinylalcohol 공중합체	흡광계수=3.0~3.2 감광성=약 15 mj/cm <sup>3</sup>
텍사스대학	Tetrafluoroethylene/norbornene 계 공중합체	흡광계수=1.2
스미토모화학	PHS/불소화 아크릴계 공중합체	광투과율=35%(0.1 μm 두께)
동경공업공업	PHS/불소화 아크릴계 공중합체	흡광계수=3.0
IBM	Bis(trifluoromethylcarbinolstyrene)계 수지	흡광계수=3.6
클러리언트	Norbornene 계 수지	흡광계수=2.28

ETFE 등의 불소고분자가 주로 사용되고 있다. 연료 파이프에서는 폴리아미드가 많이 쓰이고 있지만, 알콜 함유 가솔린의 투과가 커서 그 내층의 연료 barrier층의 재료로 PTFE와 PVDF의 이용이 확대되고 있다.

연료의 완전연소를 위해 배기 가스 중의 산소농도를 측정하는 산소 센서용 전선피복재로서 PTFE 미립자가 이용되고 있으며, 응답속도와 정밀도의 상승을 위해 센서의 위치가 보다 엔진에 가까워져야 하기때문에 더욱 PTFE 미립자의 내열성 증가가 요구되고 있다.

전기자동차에서는 대용량 2차 전지인 리튬이온 전지에서의 전극활 물질의 결합재로서의 PVDF와 PTFE가 사용되고 있다. 또한, 연료전지에서는 고분자 전해질로서 perfluoro계의 이온 교환수지와 가스확산 전극에서의 탄소섬유에 대한 폐수성을 부여하는데 PTFE 섬유 이용이 검토되고 있다.

#### 4. 결 론

불소고분자의 새로운 용도 개발은 현재 과학기술의 세계적 관심사인 청정환경과 고도정보사회에 밀접하게 관련될 것이다. 이 분야의 응용에서 불소고분자는 우수한 특성을 가지고 있는 것은 분명하며, 이러한 독특한 특성들을 더욱 발전시켜 복합화합물로서 응용이 증대될 것이다. 내화학적 저항성과 표면 특성으로 초순수 산업에서의 응용과 광학적 또는 전기적인 독특한 성질로부터 반도체를 비롯한 IT산업에서 중요한 정보처리, 전달, 기록, 표시 등에서 불소수지 재료의 응용이 기대되고 있다.

현재의 불소고분자의 개발 추세는 기존의 독특한 불소고분자의 장점들 그대로 유지하면서 새로운 용융가공성 불소고분자와 투명성 불소고분자, 초순수 불소고분자의 개발에 초점을 맞추어 왔으며, 앞으로 creep 저항성, modulus 및 강인성 향상에 연구 개발 주안점을 둘 것이다.

그러나, 국내의 불소고분자 분야에 대한 산업이나 학문적 연구는 여타 선진국에 비하여 초보적인 수준에 그치고 있다. 따라서, 앞으로의 연구와 개발을 통한 불소고분자의 국산화 및 신소재 개발은 학술적 및 기술적 측면뿐만 아니라 경제적 측면에서도 매우 중요할 것이다.

#### 참 고 문 헌

1. L. A. Wall, "Fluoropolymers", Wiley, New York, 1972.
2. A. Eisenberg and H. L. Yeager, ACS Symp. Series, Amer. Chem. Soc., Washington D. C., 1982.
3. D. P. Carlson and W. Schmiegel, "Fluoropolymers", in "Ullmann's Ency. of Ind. Chem.", vol. A11, Verlag Chem., Weinheim, 1988.
4. A. E. Feiring, "Fluoroplastics", in "Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Application", eds. by R. E. Banks, B. E. Smart, and J. C. Tatlow, Plenum, New York, 1994.
5. B. G. Willoughby and R. E. Banks, "Fluoropolymers", in "Ency. of Advanced Materials", eds. by D. Bloor, R. J. Brook, M. C. Flemings, S. Mahajan, and R. W. Cahn, Pergamon Press, Oxford, 1994.
6. J. Scheirs, "Modern Fluoropolymers", Wiley, New York, 1997.
7. A. E. Hougham, P. E. Cassidy, and J. Davidson, "Fluoropolymers: Synthesis and Applications", vols.1 & 2, Plenum Press, New York, 1999.
8. M. Yamabe, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **64**, 11 (1992).
9. B. Ameduri and B. Boutevin, *J. Fluorine Chem.*, **100**, 97 (1999).
10. B. Ameduri and B. Boutevin, *Actualite Chimique*, **2**, 23 (2000).
11. B. Ameduri and B. Boutevin, *J. Fluorine Chem.*, **104**, 53 (2000).
12. B. Ameduri, B. Boutevin, and G. Kostov, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 105 (2001).
13. J. G. Drobny, *Macromol. Symp.*, **170**, 149 (2001).
14. 石割和夫, *プラスチック*, **51**(1), 94 (2000).
15. C. A. Sperati, "Polytetrafluoroethylene: History of Its Development and Some Recent Advances", in "High performance Polymers: Their Origin and Development", eds. by R. B. Seymour & G. S. Kirshenbaum, p. 267, Elsevier, New York, 1986.
16. S. V. Gangal, in "Ency. Polym. Sci. & Eng.", 2nd Ed., eds. by F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Meriges, vol. 16, p. 577, Wiley Interscience, New York, 1989.
17. K. Hintzer and G. Lohr, "Modified Polytetrafluoroethylene—the Second Generation", in "Mo-

- dem Fluoropolymers—High Performance Polymers for Diverse—Applications”, ed. by John Scheirs, p. 239, John Wiley, Excelplas Australia, Moorabbin, Victoria, Australia, 1997.
18. R. B. Putnam, “Development of Thermoplastic Fluoropolymers”, in “High Performance Polymers: Their Origin and Development”, eds. by R. B. Seymour & G. S. Kirshenbaum, p. 279, Elsevier, New York, 1986.
  19. M. Pozzoli, G. Vita and V. Arcella, “Melt Processable Perfluoropolymers”, in “Modern Fluoropolymers—High Performance Polymers for Diverse—Applications”, ed. by John Scheirs, p. 373, John Wiley, Excelplas Australia, Moorabbin, Victoria, Australia, 1997.
  20. E. Giannetti and M. Visa (to Ausimont SpA, Italy), US Pat. 4, 864,006 (1989).
  21. E. S. Han and Lee, *Prospectives of Industry Chemistry*, **2**(2), 33 (1999).
  22. K. Hintzer and G. Löhr, “Melt Processable Tetrafluoroethylene—Perfluoropropylvinyl Ether Copolymers (PFA)”, in “Modern Fluoropolymers—High Performance Polymers for Diverse—Applications”, p. 223, ed. by John Scheirs, John Wiley, Excelplas Australia, Moorabbin, Victoria, Australia, 1997.
  23. C. D. Peter and S. Walter, *Industrial Polymers Handbook*, **1**, 506 (2001).
  24. P. R. Resnick and W. H. Buck, “Teflon® AF amorphous Fluoropolymers”, in “Modern Fluoropolymers—High Performance Polymers for Diverse—Applications”, ed. by John Scheirs, p. 397 John Wiley, Excelplas Australia, Moorabbin, Victoria, Australia, 1997.
  25. D. L. Kerbow, “Ethylene—Tetrafluoroethylene Copolymer Resins”, in “Modern Fluoropolymers—High Performance Polymers for Diverse—Applications”, p. 301, ed. by John Scheirs, John Wiley, Excelplas Australia, Moorabbin, Victoria, Australia, 1997.
  26. J. E. Dohany and J. S. Humphrey, “Vinylidene Fluoride Polymers”, in “Ency. Polym. Sci. & Eng.”, 2nd edition, eds. by H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger & G. Menges, vol. 17, p. 532, Wiley, New York, 1989.
  27. J. E. Dohany, “Development of Kynar Polyvinylidene Fluoride”, in “High Performance Polymers: Their Origin and Development”, eds. by R. B. Seymour & G. S. Kirshenbaum, p. 287, Elsevier, New York, 1986.
  28. D. A. Seiler, “PVDF in the Chemical Process Industry”, in “Modern Fluoropolymers—High Performance Polymers for Diverse—Applications”, ed. by John Scheirs, p. 487, John Wiley, Excelplas Australia, Moorabbin, Victoria, Australia, 1997.
  29. C. Tournut, “Thermoplastic Copolymers of Vinylidene Fluoride”, in “Modern Fluoropolymers—High Performance Polymers for Diverse—Applications”, p. 577, ed. by John Scheirs, John Wiley, Excelplas Australia, Moorabbin, Victoria, Australia, 1997.
  30. Purasuchikkusu, *プラスチック*, **53**(3), 87 (2002).
  31. C. H. Kim and B. J. Lee, *Polymer Science and Technology*, **10**(3), 306 (1999).
  32. 仲庭 晴彦, *塗装技術*, **39**(11), 102 (2000).
  33. 西田 信博, *塗装技術*, **39**(11), 89 (2000).
  34. 西形 嘉之, *塗装技術*, **39**(11), 71 (2000).
  35. M. Vecellio, *Progress in Organic Coatings*, **40**(1–4), 225 (2000).
  36. 尾川 元, *工業材料*, **49**(2), 24 (2001).
  37. 兒玉俊一, *クリーンテクノロジー*, **11**(9), 10 (2001).