(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0019545
(43) 공개일자 2012년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/20 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0082790
(22) 출원일자 2010년08월26일
심사청구일자 2010년08월26일

(71) 출원인
전남대학교산학협력단
광주 북구 용봉동 300
(72) 발명자
이동원
광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동, 전남대학교)
안준형
광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동, 전남대학교)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이은철

전체 청구항 수 : 총 4 항

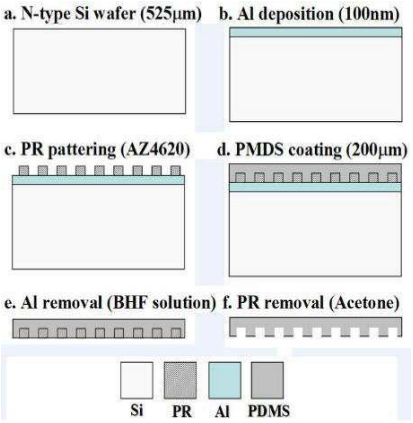
(54) 발명의 명칭 **초발수성 폴리머 필름의 제작방법**

(57) 요 약

본 발명은 초발수성 폴리머 필름의 제작방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 포토리소그래피(phothlithography) 공정을 이용하여 표면에 고종횡비 마이크로 구조물을 갖는 초발수성 필름을 제작하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 제작방법에 따르면, 실리콘을 식각하는 종래 기술에 비하여 간단하고 경제적인 포토리소그래피(phothlithography) 공정을 이용하여 접촉각이 향상된 초발수성 필름을 제작할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

오재원

광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동, 전남대학교)

손중기

광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동, 전남대학교)

이창훈

광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동, 전남대학교)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	R0A-2007-000-10157-0
부처명	교육과학기술부
연구사업명	국가지정 연구실 사업
연구과제명	질량분석기가 집적화된 다기능 원자현미경 시스템 개발
주관기관	전남대학교산학협력단
연구기간	2007.06.25 ~ 2012.06.24

특허청구의 범위

청구항 1

포토리소그래피(phothlithography) 공정을 이용한 초발수성 필름의 제작방법에 있어서,

(1) 실리콘 웨이퍼 위에 희생층으로 알루미늄(Al)을 증착하는 단계;

(2) 상기 알루미늄(Al) 증착층 위에 포토레지스트(photoresist)를 코팅하는 단계;

(3) 상기 포토레지스트 위에 일정한 패턴 홈을 갖는 크롬(Cr) 마스크를 정렬하여 노광(exposure)한 후, 현상하는 단계;

(4) 상기 현상된 포토레지스트 위에 초소수성 폴리머를 코팅하는 단계;

(5) 상기 희생층인 알루미늄(Al)을 제거하는 단계; 및

(6) 상기 포토레지스트를 제거하는 단계;

를 포함하는 고종횡비 마이크로 구조물을 가지는 초발수성 폴리머 필름의 제작방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 패턴 홈은 가로 4 ~ 6 ㎛, 세로 4 ~ 6 ㎛, 간격 45 ~ 55 ㎛인 것을 특징으로 하는 고종횡비 마이크로 구조물을 가지는 초발수성 폴리머 필름의 제작방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 초소수성 폴리머는 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 또는 SU-8 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고종횡비 마이크로 구조물을 가지는 초발수성 폴리머 필름의 제작방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (5) 단계는 BHF(buffered hydrofluoric acid) 용액 또는 알루미늄 식각 용액(Al etchant)를 이용하여 알루미늄(Al) 희생층을 제거하는 것을 특징으로 하는 표면에 고 종횡비 마이크로 구조물을 가지는 고종횡비 마이크로 구조물을 가지는 초발수성 폴리머 필름의 제작방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 초발수성 폴리머 필름의 제작방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 포토리소그래피(phothlithography) 공정을 이용하여 표면에 고종횡비 마이크로 구조물을 갖는 초발수성 필름을 제작하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 연꽃잎 표면은 마이크로 크기의 돌기 위에 마이크로 구조물이 있는 형태로 되어 있고, 이러한 구조가 초발수성 표면으로 만들어 주기 때문에 연꽃잎 표면에서 물방울은 맺혀 있지 않고 구 형태를 이루면서 굴러간다. 초발수성 표면은 물방울의 접촉각이 140㎚ 이상이 되는 표면으로서, 물방울이 표면 위에서 구 형태를 이루면서 쉽게 굴러갈 수 있게 된다. 이러한 초발수성 표면은 물방울이 구 형태를 이룰 경우 표면의 에너지가 높아지면서 이물질이 달라붙음으로써 자유에너지가 감소하는 현상을 통해 자가세정(self-cleaning) 작용이 일어나게 한다.

[0003] 최근 MEMS(Microelecromechanical systems)와 NEMS(Nanoelectromechanical systems) 기술의 발전에 따라 자연을 모방하는 생체모방기술(biomimetics)이 각광 받고 있다. 이와 관련하여 연꽃잎 효과(lutus effect)를 갖는

초발수성 표면을 인위적으로 구현하고자 하는 연구가 많이 진행되었으며, 현재에도 활발히 진행되고 있다.

[0004] 종래 연구는 실리콘 표면을 DRIE(deep reactive-ion etching) 공정을 하여 마이크로 구조물을 형성하고 표면을 PPFC(plasma polymerized fluorocarbon) 박막 코팅 처리하여 웬젤과 캐시 모델의 젖음 특성을 비교하거나, 불규칙적인 거친 표면을 제작하기 위하여 졸겔법이나 소수성을 띠는 PTFE(polytetrafluoroethylene) 기판에 아르곤(Ar) 이온 충돌 및 산소 플라즈마 식각 방법 등을 이용하여 표면 거칠기를 증가시키는 등의 방법을 사용하였다.

[0005] 그러나 소수성 표면개질 공정을 개별적으로 진행하는 종래 기술은 그 공정이 복잡하고 긴 시간을 요하며, 비경제적이라는 단점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하고 상기의 필요성에 의하여 안출된 것으로서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 포토리소그래피(phothlithography) 공정을 이용하여 고종횡비 마이크로 구조물을 갖는 초발수성 필름을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 고종횡비 마이크로 구조물을 가지는 초발수성 폴리머 필름의 제작방법을 제공한다.

[0008] 본 발명에 의하면, 포토리소그래피(phothlithography) 방식을 이용한 초발수성 필름의 제작방법에 있어서, 실리콘 웨이퍼 위에 희생층으로 알루미늄(Al)을 증착하는 단계; 상기 알루미늄(Al) 증착층 위에 포토레지스트(photoresist)를 코팅하는 단계; 상기 포토레지스트 위에 일정한 패턴 홈을 갖는 크롬(Cr) 마스크를 정렬하여 노광(exposure)한 후, 현상하는 단계; 상기 현상된 포토레지스트 위에 초소수성 폴리머를 코팅하는 단계; 상기 희생층인 알루미늄(Al) 증착층을 제거하는 단계; 및 상기 포토레지스트를 제거하는 단계를 포함하는 고종횡비 마이크로 구조물을 가지는 초발수성 폴리머 필름의 제작방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 제작방법에 따르면, 실리콘을 식각하는 종래 기술에 비하여 간단하고 경제적인 포토리소그래피(phothlithography) 공정을 이용하여 접촉각이 향상된 초발수성 필름을 제작할 수 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 초발수성 필름은 초소수성 폴리머의 마이크로 구조체로 이루어져 있으며, 종횡비가 높을수록 접촉각이 높아져 초발수성 효과가 향상된다. 또한, 본 발명의 초발수성 필름은 투과성 및 반사율이 일반 유리와 큰 차이를 나타내지 않고, 탄성이 좋은 소재를 이용함으로써 곡면 유리에 부착하여 사용할 수 있으며, 돌출형 구조임에도 불구하고 외력에 의한 파손의 위험이 적다는 장점이 있다.

[0011] 본 발명의 초발수성 필름은 자동차의 사이드 미러 또는 자동차 창유리 뿐만 아니라 일반 창유리에 부착함으로써 물방울이 맺히지 않아 시야 확보가 용이해 질뿐만 아니라, 자가 세정 효과 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 초발수성 마이크로 구조물을 가지고 있는 PDMS 필름의 계략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 초발수성 마이크로 구조물을 가지고 있는 PDMS 필름의 제작 공정을 나타낸 순서도이다.

도 3은 본 발명에 의해 제작된 초발수성 표면에서 종횡비에 따른 접촉각 차이를 나타낸 사진이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 마이크로 구조물을 가지고 있는 PDMS 필름의 (a) 반사율 및 (b) 투과율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0014] 본 발명은 고종횡비 마이크로 구조물을 가지는 초발수성 폴리머 필름의 제작방법을 제공한다.

[0015] 구체적으로 본 발명은 포토리소그래피(phothlithography) 공정을 이용한 초발수성 필름의 제작방법에 있어서, (1) 실리콘 웨이퍼 위에 희생층으로 알루미늄(Al)을 증착하는 단계; (2) 상기 알루미늄(Al) 증착층 위에 포토레지스트(photoresist)를 코팅하는 단계; (3) 상기 포토레지스트 위에 일정한 패턴 홈을 갖는 크롬(Cr) 마스크를 정렬하여 노광(exposure)한 후, 현상하는 단계; (4) 상기 현상된 포토레지스트 위에 초소수성 폴리머를 코팅하는 단계; (5) 상기 희생층인 알루미늄(Al) 증착층을 제거하는 단계; 및 (6) 상기 포토레지스트를 제거하는 단계; 를 포함하는 초발수성 폴리머 필름의 제작방법을 제공한다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 포토레지스트는 AZ4620인 것을 특징으로 하며, 알루미늄이 증착된 실리콘 웨이퍼 위에 스핀코팅 방식으로 코팅하되, 스핀속도를 조절하거나 적층코팅함으로써 포토레지스트의 두께를 조절할 수 있다.

[0017] 또한 본 발명에 있어서, 상기 크롬(Cr) 마스크의 패턴 홈은 가로 4 ~ 6 ㎛, 세로 4 ~ 6 ㎛, 간격 45 ~ 55 ㎛인 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명의 상기 초소수성 폴리머는 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), SU-8 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한 상기 초소수성 폴리머를 코팅하는 단계는 현상한 실리콘 웨이퍼 위에 초소수성 폴리머를 적층한 후 95℃ 진공오븐에서 60분 동안 경화시키는 단계이며, 본 발명에서 상기 알루미늄(Al)층은 BHF 용액을 이용하여 제거하며 포토레지스트는 아세톤으로 제거하는 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명에 있어서, 희생층으로 사용된 알루미늄(Al) 증착층을 제거할 때는 BHF(buffered hydrofluoric acid) 용액 또는 알루미늄 식각 용액(Al etchant)을 이용할 수 있으며, 알루미늄(Al) 증착층을 더 빠르게 제거하기 위해서는 BHF(buffered hydrofluoric acid) 용액을 이용하는 것이 바람직하다.

[0021] 또한 본 발명에 있어서, 포토레지스트를 제거하는 단계는 아세톤 또는 포토레지스트 리무버(AZ100 remover)를 이용할 수 있으며, 바람직하게는 아세톤을 이용하는 것이 좋다.

[0022] 또한 본 발명은 상기 제작방법에 의하여 제작된 고종횡비 마이크로 구조물을 가지는 초발수성 폴리머 필름을 제공한다.

[0023] 본 발명의 초발수성 표면에 형성되는 마이크로 구조체의 높이는 6 ~ 30 ㎛이며, 초발수성 표면의 접촉각은 130° ~ 170° 인 것을 특징으로 한다.

[0024] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0025] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0026] 연잎의 표면과 가장 유사한 형태의 마이크로 구조물을 제작하기 위해 L-EDIT를 이용하여 포토 마스크를 설계하였으며, 구체적으로 가로 4 ~ 6 ㎛, 세로 4 ~ 6 ㎛, 간격 45 ~ 55 ㎛인 정사각형 기둥 모양의 패턴을 가진 크롬(Cr) 마스크를 제작하였다.

[0027] 초발수성 표면을 가진 마이크로 구조체를 제작하기 위하여 포토리소그래피(phothlithography) 공정과 초소수성 폴리머 코팅 공정을 실시하였다. 본 발명의 실시예에서는 초소수성 폴리머로 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)을 사용하였으나, SU-8 등을 사용할 수도 있다.

[0028] 제작에는 5인치 포토 마스크와 4인치 P-type 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 희생층인 알루미늄(Al)을 증착시킨 후 AZ4620을 포토레지스트로 하여 PDMS를 몰딩하는 공정을 사용하였다.

[0029] **실시예 1. AZ4620을 포토레지스트로 하는 마이크로 구조물의 제작**

[0030] AZ4620(PhotoResist)을 포토레지스트로 하는 마이크로 구조물을 제작하는 전체 공정은 도 2에 나타나 있다. 먼저, 클리닝한 실리콘 웨이퍼 위에 희생층인 알루미늄(Al)을 증착한 후, AZ4620을 스핀코팅한다. 실리콘 웨이퍼를 세척하는 공정은 피라냐(Piranha), RCA-1, RCA-2 공정을 수행하였으며, AZ4620은 2000 rpm에서 40초 간 스

핀코팅하였다.

[0031] 스핀코팅을 마친 실리콘 웨이퍼를 105℃ 핫플레이트(hot-plate) 위에서 60초 간 소프트 베이크(soft-bake) 처리한 후, 실리콘 웨이퍼 위에 포토 마스크를 정렬하고 35초간 노광(exposure) 수행하고, 현상공정액에서 3분간 현상하였다.

[0032] 상기 현상 공정을 마친 실리콘 웨이퍼에 PDMS를 200 ㎛ 적층하고 95℃ 오븐에 1시간 동안 경화하고, BHF(buffered hydrofluoric acid) 용액을 이용하여 알루미늄(Al) 증착층을 제거한 후 아세톤 용액으로 AZ4620을 제거하여 마이크로 구조물을 제작하였다.

[0033] AZ4620을 사용하여 9 ㎛ 높이의 구조물 패턴을 제작하고, PDMS를 약 200 ㎛ 적층코팅하였다. 오븐에서 경화한 후 BHF 용액을 사용하여 알루미늄 증착층을 제거하면, PDMS 층과 포토레지스트 층이 쉽게 분리 되고, 남은 포토레지스트 역시 쉽게 분리되는 장점이 있었다.

[0034] AZ 계열의 포토레지스트를 이용하면 화학작용을 이용할 수 있기 때문에 사이드 미러에 적용할 수 있을 정도의 얇은 막을 얻을 수 있다. 한편, AZ 계열의 포토레지스트는 SU-8에 비해 높이가 낮기 때문에 고종횡비를 얻기 어려우나 이는 적층 코팅을 통해 해결할 수 있다.

[0035] 마이크로 구조체의 종횡비를 달리하기 위하여 AZ4620 몰드 자체의 두께를 조절함으로써 PDMS 구조체의 높이도 변화시킬 수 있었다. 포토레지스트를 코팅할 때 스핀속도를 1000, 2000, 3000, 4000 rpm으로 다르게 하여 높이가 서로 다른 구조체를 제작하였고, 고종횡비의 구조를 제작하기 위하여 2000 rpm에서 3회 적층코팅 실시함으로써 최적화된 공정조건을 수립하였다.

[0036] **실험예 1. 몰드 두께에 따른 마이크로 구조체의 종횡비 측정**

[0037] 구조체의 종횡비를 다르게 하기 위하여 스핀속도 또는 코팅횟수를 다르게 하여 구조체를 제작한 후 Nano-Scan(NVC-10100, 나노시스템, 한국)을 이용하여 구조체의 높이를 측정하는 실험을 수행하였다.

[0038] AZ4620 몰드를 4000, 3000, 2000, 1000 rpm으로 스핀코팅하고, 2000 rpm으로 3회 적층코팅 한 결과 하기 표 1과 같이 구조체의 높이가 각각 6, 7.3, 15.8, 35 ㎛로 제작 되었다.

[0039] [표 1]

[0040]

코팅 조건	스핀속도(rpm)	4000	3000	2000	1000	2000
	시간	40초				40초
	코팅횟수	1회				3회
구조체 높이 (㎛)		6	7.3	10.1	15.8	35

[0041] **실험예 2. 종횡비에 따른 접촉각 측정**

[0042] 종횡비에 따른 구조체의 접촉각을 측정하기 위하여 평판 위에 PDMS 구조체를 올려 놓고 물방울을 5 ㎕ 떨어뜨린 후 CCD 카메라를 이용하여 접촉각을 측정하였다. 정사각형 돌출 형상에서 구한 이론 및 실험 접촉각을 하기 표 2에 나타내었다.

[0043] [표 2]

구조체 크기				이론적 접촉각		실험적 접촉각
a(㎛)	b(㎛)	b/a	h(㎛)	θ_r^W	θ_r^C	θ_r
5	50	10	6	112.70	174.16	126
			8	112.93		135
			10	113.39		138
			15	114.09		155
			30	116.44		165

[0044]

[0045] 상기 표에서 이론적 접촉각은 고체 표면이 평평하지 않고 요철이 있는 경우에 대하여 웬젤(Wenzel)과 카시(Cassie)가 제안한 모델을 따라 계산한 값이다.

[0046] 웬젤(Wenzel)의 모델은 액체방울이 요철의 바닥까지 적시는 경우를 가정한 것이고, 이 때의 접촉각(θ_r^W)은 다음의 식으로 표현된다.

[0047] $$\cos\theta_r^w = r\cos\theta_0$$

[0048] $$r = \frac{A_{SL}}{A_F}$$

[0049] 이 때 r은 액체방울이 실제로 표면에 닿는 면적(A_{SL})과 상부에서 투영된 면적(A_F)의 비율로 나타내며, 거칠기율(roughness factor)로 정의한다.

[0050] 가로, 세로의 길이가 a, 간격이 b, 높이가 h인 형상변수를 가지는 사각형 돌출형상(square pillar)에서 r은 하기 식과 같이 계산된다.

[0051] $$r = \frac{(a+b)^2 + 4ah}{(a+b)^2}$$

[0052] 카시(Cassie) 모델은 액체방울이 요철에 의해 떠받쳐져 있는 경우를 가정한 것이고, 이 때의 접촉각(θ_r^C)은 다음 식과 같이 정의된다.

[0053] $$\cos\theta_r^c = f_s(1+\cos\theta_0)-1$$

[0054] $$f_s = \frac{A_{SL}}{A_C}$$

[0055] 여기서 f_s는 액체방울이 실제로 표면에 닿는 면적(A_{SL})과 상부에서 투영된 면적(A_C)의 비율로 나타내며, 고체비율(solid fraction)로 정의 된다. 상기와 같은 항상변수를 가지는 돌출현상에서 f_s는 아래 식과 같이 계산된다.

[0056] $$f = \frac{a^2}{(a+b)^2}$$

[0057] 실험에서 측정된 접촉각은 종횡비가 증가할수록 커지는 것을 알 수 있었다. 특히 적층코팅으로 구조체의 높이를

최대 35 ㎛까지 올렸을 때 최대 접촉각이 165° 를 나타냄으로써 초발수성 표면이 구현되었다. 상기 표 2에서 접촉각의 변화양상을 살펴보면, 웬젤(Wenzel)의 이론값 보다는 카시(Cassie)의 이론값을 따르는 것을 확인할 수 있다. 따라서 제작한 PDMS 구조체 위에 물방울이 떠 있을 것으로 생각된다.

[0058] **실험예 3. PDMS 구조체의 반사율 및 투과율 측정**

[0059] 본 발명의 상기 실시예 1에서 제시한 방법에 의하여 구조체의 높이가 35 ㎛인 초발수성 PDMS 박막을 제작(2000 rpm, 40초, 3회 적층코팅)한 후, 이를 자동차 사이드미러 또는 일반 창유리에 사용하기 적합한지를 확인하기 위하여 PDMS 박막 부착 전후의 반사율과 투과율을 측정하는 실험을 하였다.

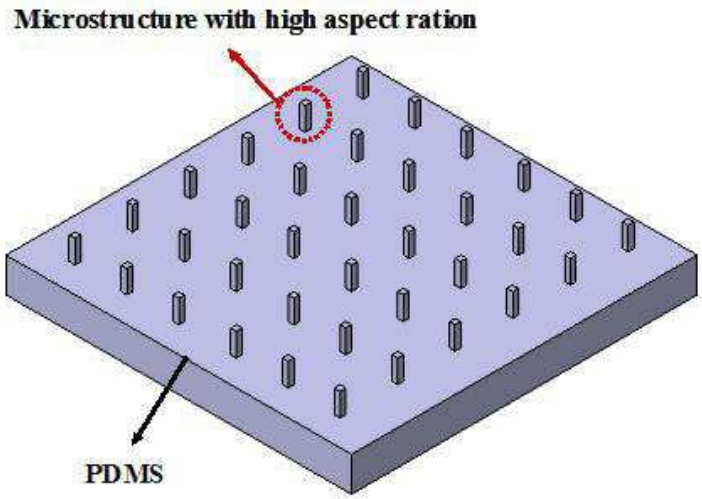
[0060] 본 실험은 UV-visible-NIR 분광광도계 (CARY 500 Scan, VARIAN Co., Australian) 장비를 이용하여 일반 슬라이드 글라스와 본 발명의 구조체가 없는 PDMS 박막 및 본 발명의 PDMS 박막으로 이루어진 세 가지 샘플의 반사율과 투과율을 측정한 결과 도 4와 같이 나타났다.

[0061] 투과율은 UV-visible-NIR 분광광도계(CARY 500 Scan, VARIAN Co., Australian)를 이용하였다. 투과율 특정에는 실리카 유리를 참고 시료로 사용하여 투과율을 자동 보정한 후, 자외선(200 ~ 380 nm), 가시광선(380 ~ 780 nm), 적외선(780 ~ 900 nm) 영역으로 나누어 투과율을 측정하였다. PDMS 마이크로 구조물 필름의 투과율 측정 결과 도 4(b)에서 알 수 있듯이 가시광선 영역에서 90% 이상의 투과율을 보였다.

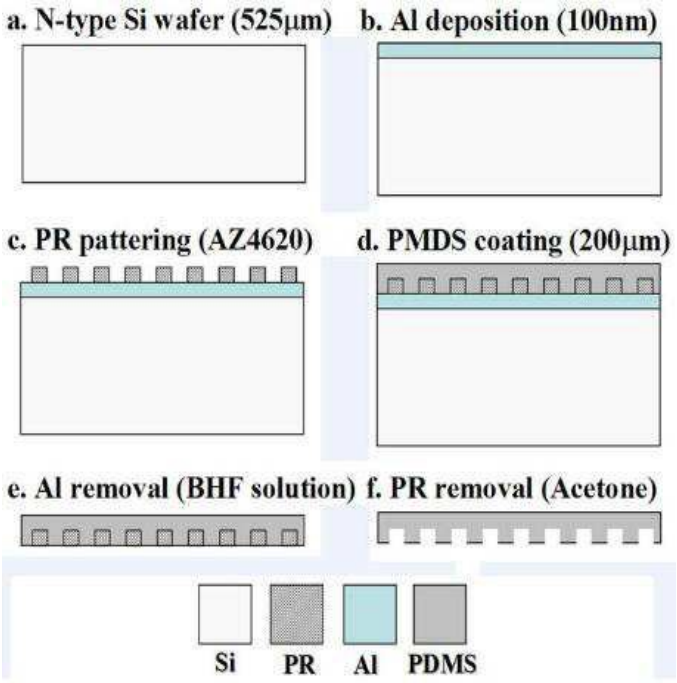
[0062] 결과적으로 본 발명의 초발수성 마이크로 구조체가 있는 PDMS 표면은 사이드 미러 또는 창유리에 부착하여도 문제가 없음을 알 수 있었다.

도면

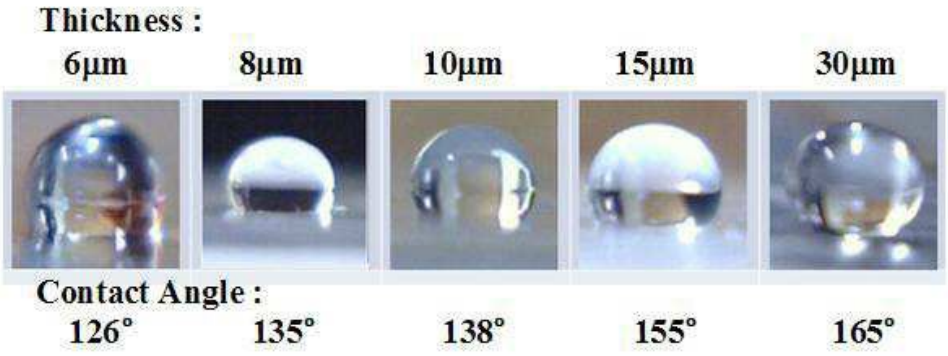
도면1



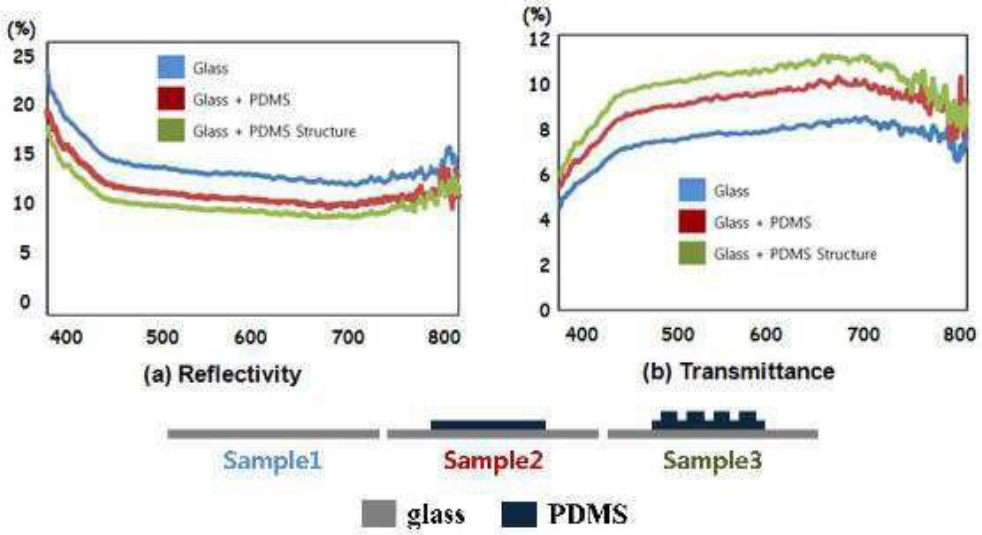
도면2


a. N-type Si wafer (525μm)
b. Al deposition (100nm)
c. PR pattering (AZ4620)
d. PMDS coating (200μm)
e. Al removal (BHF solution)
f. PR removal (Acetone)
Si
PR
Al
PDMS

도면3


Thickness :
6μm
8μm
10μm
15μm
30μm
Contact Angle :
126°
135°
138°
155°
165°

도면4


(%)
25
20
15
10
5
0
400
500
600
700
800
Glass
Glass + PDMS
Glass + PDMS Structure
(a) Reflectivity
(%)
12
10
8
6
4
2
0
400
500
600
700
800
Glass
Glass + PDMS
Glass + PDMS Structure
(b) Transmittance

Sample1
Sample2
Sample3
glass
PDMS