



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월04일
(11) 등록번호 10-1617718
(24) 등록일자 2016년04월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0166294
(22) 출원일자 2014년11월26일
심사청구일자 2014년11월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110015304 A*
KR1020120126213 A*
Journal of the Korean Physical Society, Vol.
65, No. 9, 2014, pp. 1448-1452. (2014. 11.
20).*

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박세근
서울특별시 서초구 반포대로 122 (서초동, 현대ESA2아파트)A-1004
이다혁
서울 관악구 난곡로 55, 221동 402호 (신림동, 관악산휴먼시아2단지아파트)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 조성호

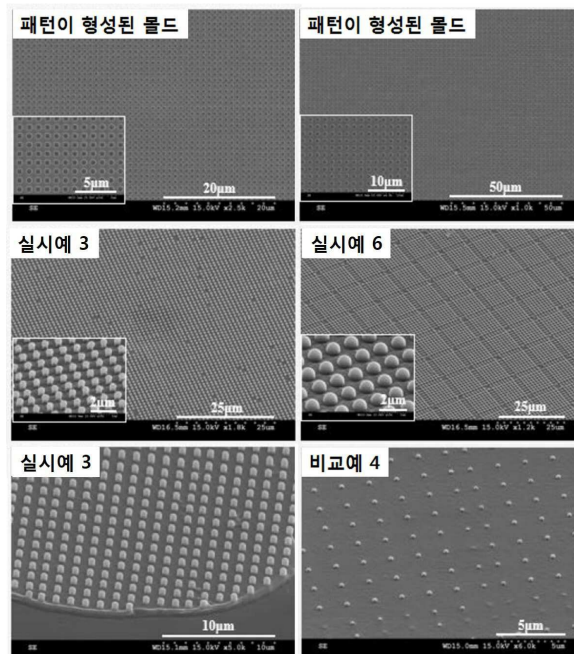
(54) 발명의 명칭 초소수성 박막의 제조방법 및 이를 통해 제조된 초소수성 박막

(57) 요약

본 발명은 패턴이 형성된 몰드를 준비하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 준비된 몰드에 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate)를 포함하는 고분자 용액을 도포하여 고분자 층을 형성하는 단계(단계 2);

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



및 상기 단계 2에서 고분자 용액이 도포된 몰드를 기판에 접촉시켜 고분자 층을 전사하여 고분자 패턴을 형성하는 단계(단계 3);를 포함하는 초소수성 박막의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 초소수성 박막의 제조방법은 미세 인쇄 접촉 기술을 이용하여 간단하게 초소수성 박막을 제조함으로써, 종래 기술에 비하여 매우 빠른 시간에 저비용으로 초소수성 박막을 제조할 수 있는 효과가 있다. 또한, 플루오르계 고분자를 사용하여 표면 처리 없이 패턴을 형성할 수 있고, 상온에서 인쇄가 가능하다. 본 발명에 따른 초소수성 박막은 금속 기판에 형성되었을 경우 우수한 부식 방지 효과가 있으며, 투명 기판에 형성되었을 경우 우수한 투과도를 나타낼 수 있다.

(72) 발명자

이진균

인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30 (송도동, 송도금호어울림아파트) 102동 102호

정석현

인천 남구 인하로91번길 134-1, 리더스캠프 301호 (용현동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 49803-1

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구지원사업(기본연구)

연구과제명 다중 나노임프린트 리소그래피를 이용한 3차원 구조물 제작공정 개발과 이중마이크로렌즈 어레이 응용기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

패턴이 형성된 몰드를 준비하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 준비된 몰드에 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate))를 포함하는 고분자 용액을 도포하여 고분자 층을 형성하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 고분자 용액이 도포된 몰드를 기판에 접촉시켜 고분자 층을 전사하여 고분자 패턴을 형성하는 단계(단계 3);를 포함하는 초소수성 박막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 패턴이 형성된 몰드는 하드-폴리디메틸실록세인(h-PDMS) 몰드 또는 소프트-폴리디메틸실록세인(s-PDMS) 몰드인 것을 특징으로 하는 초소수성 박막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 고분자는 폴리(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 메타크릴레이트)(Poly(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate, PFDMA))인 것을 특징으로 하는 초소수성 박막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 고분자 용액은 플루오르계 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 초소수성 박막의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 플루오르계 용매는 하이드로플루오로에테르(Hydrofluoroether, HFE)인 것을 특징으로 하는 초소수성 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate))의 함량은 전체 고분자 용액에 대하여 1 내지 25 중량%인 것을 특징으로 하는 초소수성 박막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 3에서 형성된 고분자 패턴은 직경이 600 nm 내지 1,000 nm인 것을 특징으로 하는 초소수성 박막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 3에서 형성된 고분자 패턴은 200 nm 내지 1,200 nm의 간격으로 형성된 것을 특징으로 하는 초소수성 박막의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 3에서 형성된 고분자 패턴은 1.0 내지 3.0의 종횡비(aspect ratio)를 가지는 것을 특징으로 하는 초소수성 박막의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 기판은 실리콘 기판, 유리 기판, 폴리 메틸 메타크릴레이트(Poly methyl methacrylate, PMMA) 기판, 폴리 비닐 피롤리돈(Poly vinyl pyrrolidone, PVP) 기판, 폴리스타이렌(Polystyrene, PS) 기판 및 금속 기판으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종인 것을 특징으로 하는 초소수성 박막의 제조방법.

청구항 11

제1항의 제조방법으로 제조되고, 150 ° 이상의 접촉각을 갖는 초소수성 박막.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 초소수성 박막은 직경이 600 nm 내지 1,000 nm인 패턴이 형성된 것을 특징으로 하는 초소수성 박막.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 초소수성 박막은 200 nm 내지 1,200 nm의 간격으로 패턴이 형성된 것을 특징으로 하는 초소수성 박막.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 초소수성 박막의 제조방법 및 이를 통해 제조된 초소수성 박막에 관한 것으로, 과불소 고분자를 나노 스케일로 패턴화하여 초소수성 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 소수성(hydrophobicity)은 물에 친화력을 가지지 않는 특성을 의미하며, 친수성(hydrophilicity)은 물에 친화력을 갖는 특성을 의미한다. 고체 표면의 친/소수 특성을 규명하는 방법의 하나로 접촉각 측정을 들 수 있다. 일반적으로, 고체 표면 위에 물을 떨어뜨렸을 때, 표면 위에 형성되는 물과 표면의 접촉각이 90° 보다 작은 경우에는 친수성 표면, 90° 보다 큰 경우에는 소수성 표면이라고 칭한다. 특히, 상기 접촉각이 10° 보다 작은각을 이루며 넓게 퍼진 경우에는 초친수성(superhydrophilicity), 상기 접촉각이 150° 이상의 큰 각을 이루며 표면에 동그랗게 맺혀있는 경우에는 초소수성(superhydrophobicity)이라고 한다.
- [0003] 초소수성에 대한 연구는 물포 나비(Morpho butterfly), 연잎(Lotus leaf), 스테노카라 딱정벌레(Stenocara beetle) 등의 생물이 가지고 있는 표면 특성을 기반으로 진행되어 왔다. 이것은 기본적으로 Wenzel 이론(Wenzel theory)에 따른 표면 거칠기(surface roughness)와, 트랩드 에어(trapped air)를 포함한 복합현상을 기반으로 한 Cassie-Baxter 이론(Cassie-Baxter theory)에 의해 설명할 수 있다[Ind. Eng. Chem. 28 (1936) 988-994]. 상기 이론에 따르면 표면 거칠기와 트랩드 에어(trapped air)의 양이 접촉각(contact angle)을 높일 수 있다. 특히, 주기적인 패턴을 형성하여 소수성 표면(hydrophobic surface)을 형성하는 방법에서는 접촉각을 높이기 위해 트랩드 에어를 최대한 많이 형성하는 것이 중요하다고 입증된 바 있다[Adv. Mater. 22 (2010) 597-601]. 따라서 이를 근거로 표면처리를 통하여 표면 패턴의 종횡비(aspect ratio)를 높이려는 시도가 다양하게 진행되어 왔다.
- [0004] 소수성 표면을 만들기 위해 불소 성분을 이용하는 표면 처리를 많이 사용하고 있으나, 접촉각을 높이는데 한계가 있는 것으로 알려져 있다. 예를 들어 평평한 표면(flat surface)에 불소 화합물 등으로 표면 처리를 하면 120° 전후의 접촉각만을 가질 수 있다[Langmuir 21 (2005) 937-943]. 따라서 구조적인 변화를 통해 이를 극복하려는 연구가 시도되어 왔다.
- [0005] 구체적으로, 초소수성 박막을 제조하는 선행기술을 살펴보면, 실리콘(Si) 또는 유리(glass)를 식각(etch)하여 주기적인 패턴을 형성하거나 상기와 같은 재료의 기판 상부에 폴리스티렌(polystyrene), 하이드로젠 실세퀴옥산(hydrogen silsequioxane, HSQ) 등 구(sphere) 형태의 고분자 물질(polymer material)을 코팅하는 등의 방법이 소개된 바 있다[Nano Lett. 10 (2005) 2097-2103, Chin. Sci. Bull. 54 (2009) 3613-3616].
- [0006] 또한, 포토리소그래피(photolithography) 공정을 이용하여 소수성 폴리프로필렌 패턴(hydrophobic polypropylene pattern)을 제작하는 방법이 개시된 바 있으나, 이는 수십 마이크로 크기의 고분자 몰드 패턴(polymer mold pattern)만 형성할 수 있다는 제약이 있다[Chem. Commun, 47 (2011) 12005-12007].
- [0007] 한편, 소프트 리소그래피(Soft-lithography) 기술 중의 하나인 미세 접촉 인쇄(Micro-contact printing) 기술은 고분자 물질을 패턴이 형성된 몰드(Mold) 위에 도포한 후, 상기의 몰드를 기판에 접촉시켜 패턴이 형성된 부분의 고분자 물질을 기판으로 전사시키는 기술로, 기판 상에 몰드의 패턴과 동일한 패턴을 구현할 수 있는 기술이다. 상기 미세 접촉 인쇄 기술은 각각의 물질들 사이의 접착력(Adhesion force)의 차이에 의해 수행될 수 있으며, 몰드(Mold)와 고분자 사이의 접착력과 고분자와 기판(Substrate) 사이의 접착력의 차이가 큰 경우에 전사를 수행할 수 있다.
- [0008] 이에, 본 발명자들은 초소수성 박막을 제조하는 방법에 대하여 연구하던 중, 플루오르계 고분자를 사용하여 표면 처리 없이 상온에서 미세 접촉 인쇄 기술을 통해 나노 스케일의 고분자의 패턴을 형성하여 초소수성 박막을 제조할 수 있는 방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 초소수성 박막의 제조방법 및 이를 통해 제조된 초소수성 박막에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0011] 패턴이 형성된 몰드를 준비하는 단계(단계 1);

[0012] 상기 단계 1에서 준비된 몰드에 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate))를 포함하는 고분자 용액을 도포하여 고분자 층을 형성하는 단계(단계 2); 및

[0013] 상기 단계 2에서 고분자 용액이 도포된 몰드를 기판에 접촉시켜 고분자 층을 전사하여 고분자 패턴을 형성하는 단계(단계 3);를 포함하는 초소수성 박막의 제조방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은

[0015] 상기의 제조방법으로 제조되고, 150 ° 이상의 접촉각을 갖는 초소수성 박막을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 초소수성 박막의 제조방법은 미세 인쇄 접촉 기술을 이용하여 간단하게 초소수성 박막을 제조함으로써, 종래 기술에 비하여 매우 빠른 시간에 저비용으로 초소수성 박막을 제조할 수 있는 효과가 있다. 또한, 플루오로계 고분자를 사용하여 표면 처리 없이 패턴을 형성할 수 있고, 상온에서 인쇄가 가능하다. 본 발명에 따른 초소수성 박막은 금속 기판에 형성되었을 경우 우수한 부식 방지 효과가 있으며, 투명 기판에 형성되었을 경우 우수한 투과도를 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 3의 단계 1에서 준비된 몰드, 실시예 3과 실시예 6에서 제조된 초소수성 박막 및 비교예 4에서 제조된 박막을 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 사진이고;

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 2 및 실시예 4 내지 7에서 제조된 초소수성 박막, 비교예 1 내지 3 및 비교예 5 내지 7에서 제조된 박막, 유리 기판 및 유리 기판에 PFDMA를 스핀 코팅한 박막을 접촉각 측정기로 분석한 사진이고;

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 2 및 실시예 4 내지 7에서 제조된 초소수성 박막, 비교예 1 내지 3 및 비교예 5 내지 7에서 제조된 박막, 유리 기판 및 유리 기판에 PFDMA를 스핀 코팅한 박막을 접촉각 측정기로 분석한 그래프이고;

도 4는 본 발명에 따른 실시예 8에서 제조된 초소수성 박막 및 알루미늄(Al) 기판을 염 스프레이 테스트를 사용하여 염수 분무 실험을 수행한 후, 주사 전자 현미경(SEM) 및 원자 힘 현미경(AFM)으로 관찰한 사진이고;

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 2 및 실시예 4 내지 7에서 제조된 초소수성 박막, 비교예 1 내지 3 및 비교예 5 내지 7에서 제조된 박막, 유리 기판 및 유리 기판에 PFDMA를 스핀 코팅한 박막을 자외선-가시광선 분석기(UV-Vis spectrometer)로 분석한 그래프이고;

도 6은 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 초소수성 박막의 자정 능력을 분석한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명은
- [0019] 패턴이 형성된 몰드를 준비하는 단계(단계 1);
- [0020] 상기 단계 1에서 준비된 몰드에 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate)를 포함하는 고분자 용액을 도포하여 고분자 층을 형성하는 단계(단계 2); 및
- [0021] 상기 단계 2에서 고분자 용액이 도포된 몰드를 기판에 접촉시켜 고분자 층을 전사하여 고분자 패턴을 형성하는 단계(단계 3);를 포함하는 초소수성 박막의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 이하, 본 발명에 따른 초소수성 박막의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0023] 먼저, 본 발명에 따른 초소수성 박막의 제조방법에 있어서, 단계 1은 패턴이 형성된 몰드를 준비하는 단계이다.
- [0024] 상기 단계 1은 초소수성 박막 패턴을 형성하기 위하여 원하는 패턴이 형성된 몰드를 준비하는 단계이다.
- [0025] 이때, 상기 단계 1의 패턴이 형성된 몰드는 하드-폴리디메틸실록세인(h-PDMS) 몰드 또는 소프트-폴리디메틸실록세인(s-PDMS) 몰드를 사용할 수 있다. 바람직하게는 하드-폴리디메틸실록세인 몰드를 사용할 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 단계 1의 패턴은 나노 구조인 것이 바람직하다. 추후, 초소수성 박막 패턴을 형성하기 위해서 나노 구조의 패턴을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0027] 나아가, 상기 단계 1의 패턴이 형성된 몰드를 준비하는 방법은 나노 구조의 패턴을 형성할 수 있는 방법이면 제한되지 않고 사용할 수 있다. 구체적인 일례로써, 전자빔 리소그래피(E-beam lithography)를 사용하여 나노 구조의 패턴을 형성할 수 있다.
- [0028] 전자빔 리소그래피로 패턴이 형성된 몰드를 준비하는 방법은, 구체적으로 실리콘 기판 상부에 포토레지스트(photoresist)를 코팅하여 500 nm 내지 1,000 nm 두께의 층을 형성하고, 이를 전자빔 리소그래피로 50 kV 내지 200 kV의 전자빔을 조사하여 원기둥 모양의 패턴을 형성한 후, 형성된 패턴 상부에 몰드로 사용될 소재를 스핀 코팅하는 방법일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0029] 이때, 상기 단계 1에서 형성되는 몰드의 패턴은 직경이 600 nm 내지 1,000 nm인 것이 바람직하다. 만약, 상기 범위를 벗어나는 경우, 추후 플루오르계 고분자로 패턴을 형성하여 초소수성 박막을 제조할 수 없는 문제가 있다.
- [0030] 다음으로, 본 발명에 따른 초소수성 박막의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 준비된 몰드에 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate)를 포함하는 고분자 용액을 도포하여 고분자 층을 형성하는 단계이다.
- [0031] 미세 접촉 인쇄 기술은 각각의 물질들(고분자 몰드, 패턴을 형성할 고분자 및 기판) 사이의 접착력(Adhesion force)의 차이에 의해 수행되는 것으로, 몰드(Mold)와 고분자 사이의 접착력과 고분자와 기판(Substrate) 사이의 접착력의 차이가 큰 경우에 전사를 수행할 수 있다. 상기 접착력은 각각의 물질들의 표면 에너지와 관련이 있으며, 이러한 표면 에너지를 변화시키기 위하여 일례로써, 몰드에 산소 플라즈마 처리를 하거나, 특정 화학 용액을 코팅하기도 한다. 그러나, 유기 기판이 필요한 소자의 경우, 이러한 표면 처리가 유기 기판에 영향을 주어 소자의 특성 저하를 발생시킬 수 있는 문제가 있다.
- [0032] 이를 해결하기 위하여, 본 발명에서는 별도의 표면 처리 없이 패턴을 형성하는 방법을 제공하며, 상기 단계 2에서는 상기 단계 1에서 준비된 몰드와 접착력이 약한 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate) 고분자를 사용하여 고분자 층을 형성한다.

- [0033] 구체적으로, 상기 단계 2의 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate)에서 알킬은 C_3 내지 C_{20} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬일 수 있으며, 바람직하게는 C_6 내지 C_{12} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬일 수 있다. 또한, 플루오르기(-F)를 6 개 이상 포함할 수 있다. 나아가, 적정량의 비불소화 단량체를 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate)와 공중합하여 고불소화 용제와의 용해성을 확보한 공중합체, 상용화되어 있는 비결정성 고분자 재료인 CYTOP, TEFLON AF 등일 수 있다. 일례로써, 폴리(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 메타크릴레이트)(Poly(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate, PFDMA))일 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 단계 2의 고분자 용액은 플루오르계 용매를 포함할 수 있으며, 상기 플루오르계 용매는 하이드로플루오로에테르(Hydrofluoroether, HFE), 하이드로플루오로카본(Hydrofluorocarbon), 퍼플루오로카본(Perfluorocarbon) 및 고불소화 방향족 용매(Highly fluorinated aromatic solvent)를 사용할 수 있으나, 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate)를 용해시킬 수 있는 용매이면 이에 제한되지 않고 사용할 수 있다.
- [0035] 나아가, 상기 단계 2의 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate)의 함량은 전체 고분자 용액에 대하여 1 중량% 내지 25 중량%인 것이 바람직하며, 5 중량% 내지 15 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 단계 2에서 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate)의 함량이 전체 고분자 용액에 대하여 1 중량% 미만일 경우에는 상기 고분자 용액을 몰드에 도포하여 고분자 층을 형성할 때, 고분자 몰드 표면에 고르게 형성하기 어려우며, 수 nm의 두께로 형성되기 때문에 후후 형성되는 고분자 패턴의 중형비가 낮아 초소수성을 나타내기 어려운 문제가 있으며, 25 중량%를 초과하는 경우에는 과량의 고분자 함량으로 인하여 고르게 도포하기 어려우며, 패턴 내부로 고분자가 침투하기 어려운 문제가 있다.
- [0036] 또한, 상기 단계 2에서 고분자 용액을 도포하는 방법은 고분자 물질을 도포할 수 있는 방법이면 제한되지 않고 사용할 수 있으나, 바람직하게는 스핀 코팅(spin coating) 방법으로 도포할 수 있다. 이때, 상기 스핀 코팅은 1,000 rpm 내지 5,000 rpm의 속도로 10 초 내지 120 초 동안 수행할 수 있다.
- [0037] 다음으로, 본 발명에 따른 초소수성 박막의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 고분자 용액이 도포된 몰드를 기판에 접촉시켜 고분자 층을 전사하여 고분자 패턴을 형성하는 단계이다.
- [0038] 상기 단계 3에서는 미세 접촉 인쇄 기술을 사용하여 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate) 고분자 층이 형성된 몰드를 기판에 접촉시켜 몰드에 형성된 고분자 층을 기판에 전사시킴으로써 패턴을 형성한다.
- [0039] 구체적으로, 상기 단계 3의 기판은 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate) 고분자와의 접착력이 우수한 기판이면 제한되지 않고 사용할 수 있으나, 바람직하게는 실리콘 기판, 유리 기판, 폴리 메틸 메타크릴레이트(Poly methyl methacrylate, PMMA) 기판, 폴리 비닐 피롤리돈(Poly vinyl pyrrolidone, PVP) 기판, 폴리스타이렌(Polystyrene, PS) 기판 및 금속 기판 등을 사용할 수 있다.
- [0040] 이때, 상기 단계 3에서 고분자 층의 전사는 몰드와 고분자 층 사이의 접착력과 고분자 층과 기판 사이의 접착력 차이로 인하여 수행될 수 있으며, 접착력 차이가 큰 경우에 전사가 수행되어 상기 기판에 패턴이 형성된다.

- [0041] 상기 패턴을 전사시키고 남은 몰드는 플루오르계 용매로 세척한 후, 재사용할 수 있는 장점이 있다.
- [0042] 또한, 상기 단계 3에서 형성된 고분자 패턴은 직경이 600 nm 내지 1,000 nm인 것이 바람직하고, 200 nm 내지 1,200 nm의 간격으로 형성된 것이 바람직하다. 만약, 상기 범위를 벗어나는 경우에는 초소수성을 나타내지 못하는 문제가 있다.
- [0043] 나아가, 상기 단계 3에서 형성된 고분자 패턴은 1.0 이상의 종횡비(aspect ratio)를 가지는 것이 바람직하고, 1.0 내지 3.0의 종횡비(aspect ratio)를 가지는 것이 더욱 바람직하다. 상기 고분자 패턴에서 말하는 종횡비란, 패턴의 높이/직경을 의미하는 것이며, 만약, 상기 범위를 벗어나는 경우에는 초소수성을 나타내지 못하는 문제가 있다.
- [0044] 또한, 본 발명은
- [0045] 상기의 제조방법으로 제조되고, 150 ° 이상의 접촉각을 갖는 초소수성 박막을 제공한다.
- [0046] 이하, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 초소수성 박막에 대하여 상세히 설명한다.
- [0047] 본 발명에 따른 패턴이 형성된 기판은 미세 접촉 인쇄(Micro-contact printing) 기술을 사용하여 제조된 것으로, 상기 미세 접촉 인쇄 기술은 각각의 물질들(몰드, 패턴을 형성할 고분자 및 기판) 사이의 접착력(Adhesion force)의 차이에 의해 수행될 수 있다. 상기 몰드(Mold)와 고분자 사이의 접착력과 고분자와 기판(Substrate) 사이의 접착력의 차이가 큰 경우에 전사를 수행할 수 있으며, 상기 접착력은 각각의 물질들의 표면 에너지와 관련이 있다. 이러한 표면 에너지를 변화시키기 위하여 일례로써, 몰드에 산소 플라즈마 처리를 하거나, 특정 화학 용액을 코팅하기도 한다.
- [0048] 그러나, 유기 기판이 필요한 소자의 경우, 이러한 표면 처리가 유기 기판에 영향을 주어 소자의 특성 저하를 발생시킬 수 있는 문제가 있다.
- [0049] 본 발명에서는 상기와 같은 문제점을 해결하여, 표면 처리 없이 기판에 패턴을 형성하여 제조된 초소수성 박막을 제공한다.
- [0050] 본 발명에 따른 초소수성 박막에 있어서, 상기 초소수성 박막은 직경이 600 nm 내지 1,000 nm인 패턴이 형성된 것이 바람직하고, 200 nm 내지 1,200 nm의 간격으로 패턴이 형성된 것이 바람직하다. 만약, 상기 초소수성 박막에 형성된 패턴의 구조가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 초소수성을 나타내지 못하는 문제가 있다.
- [0051] 또한, 상기 초소수성 박막은 1.0 이상의 종횡비(aspect ratio)를 가지는 패턴을 포함하는 것이 바람직하고, 1.0 내지 3.0의 종횡비(aspect ratio)를 가지는 패턴을 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 초소수성 박막에 형성된 패턴의 구조가 상기 종횡비 범위를 벗어나는 경우에는 초소수성을 나타내지 못하는 문제가 있다.
- [0052] 본 발명에 따른 초소수성 박막에 있어서, 상기 초소수성 박막은 기판 표면에 형성될 수 있으며, 상기 기판은 플루오르계 고분자와의 접착력이 우수한 기판이면 제한되지 않으며, 바람직하게는 실리콘 기판, 유리 기판, 폴리메틸 메타크릴레이트(Poly methyl methacrylate, PMMA) 기판, 폴리 비닐 피롤리돈(Poly vinyl pyrrolidone, PVP) 기판, 폴리스타이렌(Polystyrene, PS) 기판 및 금속 기판 등일 수 있다.
- [0053] 상기와 같이, 초소수성 박막이 금속 기판에 형성되었을 경우 우수한 부식 방지 효과가 있으며, 투명 기판에 형성되었을 경우 우수한 투과도를 나타낼 수 있다.
- [0054] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.

- [0055] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0056] <실시예 1> 초소수성 박막의 제조 1
- [0057] 단계 1: 실리콘 기판 상부에 전자빔(E-beam)용 포토레지스트(photoresist, ZEON ZEP-520A)를 3000 rpm으로 스핀 코팅(spin coating)하여 800 nm 두께의 층을 형성하였다. 이를 전자빔 리소그래피(E-beam lithography, NANOBEAM NB3)로 80 kV 세기의 전자빔을 조사하여 원기둥 모양의 패턴을 형성하였다. 패턴 형성시 챔버(chamber)의 내부는 상온 및 6×10^{-8} mbar의 진공으로 유지하였으며, 상기 형성된 원기둥 모양의 패턴의 직경은 800 nm이고, 패턴 간의 간격은 300 nm이다.
- [0058] 상기 실리콘 기판에 형성된 패턴 상부에 폴리디메틸실록세인(polydimethylsiloxane, PDMS, DOWCORNING sylgard 184)을 1000 rpm으로 30 초간 스핀 코팅하고, 실리콘 기판을 분리시켜 패턴이 형성된 PDMS 몰드를 준비하였다.
- [0059] 단계 2: 10 중량%의 폴리(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 메타크릴레이트(poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate), PFDMA)를 하이드로플루오로에테르(Hydrofluoroether)에 용해시킨 고분자 용액을 준비하였다.
- [0060] 그 후, 상기 단계 1에서 준비된 PDMS 몰드의 패턴이 형성된 표면 상부에 상기 고분자 용액을 3000 rpm으로 스핀 코팅하여 고분자 층을 형성하였다.
- [0061] 단계 3: 상기 단계 2에서 형성된 고분자 층을 유리 기판 상부에 레플리카 몰딩(replica molding) 방식으로 전사하여 고분자 패턴을 형성하여 초소수성 박막을 제조하였다.
- [0062] 이때, 상기 전사된 고분자 패턴은 직경이 800 nm이며, 패턴 간의 간격은 300 nm인 원기둥 모양이다.
- [0063] <실시예 2> 초소수성 박막의 제조 2
- [0064] 상기 실시예 1의 단계 3에서 전사된 고분자 패턴의 직경이 800 nm이고, 패턴 간의 간격이 500 nm인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 초소수성 박막을 제조하였다.
- [0065] <실시예 3> 초소수성 박막의 제조 3
- [0066] 상기 실시예 1의 단계 3에서 전사된 고분자 패턴의 직경이 800 nm이고, 패턴 간의 간격이 600 nm인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 초소수성 박막을 제조하였다.
- [0067] <실시예 4> 초소수성 박막의 제조 4
- [0068] 상기 실시예 1의 단계 3에서 전사된 고분자 패턴의 직경이 800 nm이고, 패턴 간의 간격이 1,000 nm인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 초소수성 박막을 제조하였다.
- [0069] <실시예 5> 초소수성 박막의 제조 5
- [0070] 상기 실시예 1의 단계 3에서 전사된 고분자 패턴의 직경이 1,000 nm이고, 패턴 간의 간격이 300 nm인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 초소수성 박막을 제조하였다.
- [0071] <실시예 6> 초소수성 박막의 제조 6
- [0072] 상기 실시예 1의 단계 3에서 전사된 고분자 패턴의 직경이 1,000 nm이고, 패턴 간의 간격이 500 nm인 것을 제외

하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 초소수성 박막을 제조하였다.

[0073] <실시예 7> 초소수성 박막의 제조 7

[0074] 상기 실시예 1의 단계 3에서 전사된 고분자 패턴의 직경이 1,000 nm이고, 패턴 간의 간격이 1,000 nm인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 초소수성 박막을 제조하였다.

[0075] <실시예 8> 초소수성 박막의 제조 8

[0076] 상기 실시예 1의 단계 3에서 유리 기판이 아닌, 알루미늄(Al) 기판 상부에 고분자 층을 전사한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 초소수성 박막을 제조하였다.

[0077] <비교예 1>

[0078] 상기 실시예 1의 단계 3에서 전사된 고분자 패턴의 직경이 500 nm이고, 패턴 간의 간격이 300 nm인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 초소수성 박막을 제조하였다.

[0079] <비교예 2>

[0080] 상기 실시예 1의 단계 3에서 전사된 고분자 패턴의 직경이 500 nm이고, 패턴 간의 간격이 500 nm인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 초소수성 박막을 제조하였다.

[0081] <비교예 3>

[0082] 상기 실시예 1의 단계 3에서 전사된 고분자 패턴의 직경이 500 nm이고, 패턴 간의 간격이 1,000 nm인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 초소수성 박막을 제조하였다.

[0083] <비교예 4>

[0084] 상기 실시예 1의 단계 3에서 전사된 고분자 패턴의 직경이 500 nm이고, 패턴 간의 간격이 1,500 nm인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 초소수성 박막을 제조하였다.

[0085] <비교예 5>

[0086] 상기 실시예 1의 단계 3에서 전사된 고분자 패턴의 직경이 500 nm이고, 패턴 간의 간격이 2,000 nm인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 초소수성 박막을 제조하였다.

[0087] <비교예 6>

[0088] 상기 실시예 1의 단계 3에서 전사된 고분자 패턴의 직경이 800 nm이고, 패턴 간의 간격이 2,000 nm인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 초소수성 박막을 제조하였다.

[0089] <비교예 7>

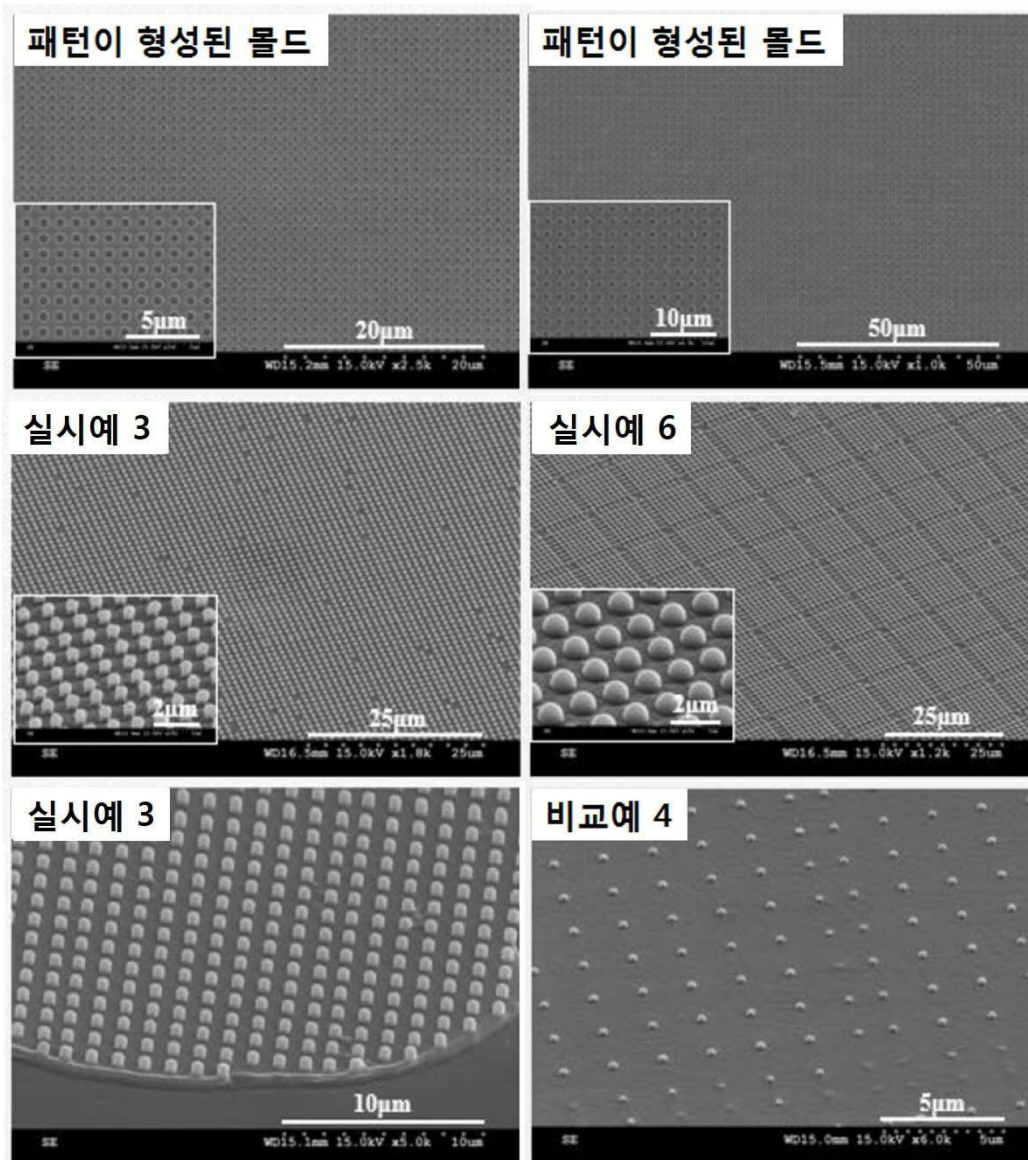
[0090] 상기 실시예 1의 단계 3에서 전사된 고분자 패턴의 직경이 1,000 nm이고, 패턴 간의 간격이 2,000 nm인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 초소수성 박막을 제조하였다.

- [0091] <실험예 1> 주사 전자 현미경(SEM) 분석
- [0092] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 초소수성 박막의 형상을 확인하기 위하여, 상기 실시예 2의 단계 1에서 준비된 몰드, 실시예 3과 실시예 6에서 제조된 초소수성 박막 및 비교예 4에서 제조된 박막을 주사 전자 현미경(FE-SEM, Hitachi S-4300)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.
- [0093] 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 3의 단계 1에서 준비된 몰드의 패턴이 형성된 표면을 확인할 수 있었다. 또한, 상기 실시예 3 및 실시예 6에서 제조된 초소수성 박막의 패턴 형상을 통해, 실시예 3의 경우에는 직경 800 nm의 원기둥 형태의 패턴을 확인할 수 있었으며, 실시예 6의 경우에는 직경 1,000 nm의 원기둥 형태의 패턴을 확인할 수 있었다. 또한, PFDMA의 전사를 통해 형성된 초소수성 박막은 패턴 아래에 잔여층이 형성되는 것을 알 수 있다.
- [0094] 한편, 본 발명의 실시예에서 사용한 10 중량%의 플루오르계 고분자 용액이 스핀 코팅 시 800 nm의 두께를 가지게 되기 때문에 그보다 작은 크기의 몰드 패턴 내부로 파고들어 가는 것은 제한적이다. 이에 따라, 비교예 4의 경우에는 낮은 중형비를 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0095] <실험예 2> 접촉각 분석
- [0096] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 초소수성 박막의 소수성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 2 및 실시예 4 내지 7에서 제조된 초소수성 박막, 비교예 1 내지 3 및 비교예 5 내지 7에서 제조된 박막, 유리 기판 및 유리 기판에 PFDMA를 스핀 코팅한 박막을 접촉각 측정기(contact anglemeter, KSV CAM-200)을 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.
- [0097] 도 2에 나타난 바와 같이, 유리 기판에 플루오르계 고분자인 PFDMA를 스핀 코팅하여 박막을 형성한 경우에는 약 124.16 °의 접촉각을 나타내며, 이는 표면에너지를 낮추기 위한 물질로 표면처리 시 120 °를 전후한 접촉각을 보이게 된다는 기존의 연구와 같은 결과이다.
- [0098] 하지만, 이를 본 발명의 제조방법으로 패터닝하여 800 nm의 직경을 가지고, 300 nm 간격으로 패턴을 형성시킨 실시예 1의 경우에는 174.59 °의 접촉각을 확인할 수 있었으며, 이때, 접촉각 이력(sliding angle)은 20 °를 나타내었다. 이와 같이, 본 발명의 제조방법으로 빠르게 경제적으로 초소수성 박막을 제조할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0099] 도 3에는 패턴의 직경과 간격에 따른 접촉각 그래프를 나타내었다. 500 nm의 직경을 가지는 패턴이 형성된 비교예 1 내지 3 및 비교예 5의 경우에는 적절한 중형비가 확보되지 않아 140 ° 이하의 낮은 접촉각을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 800 nm 및 1,000 nm의 직경을 가지는 패턴이 형성된 실시예 1 내지 2 및 실시예 4 내지 7의 경우에는 150 ° 이상의 높은 접촉각을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 800 nm 및 1,000 nm의 직경을 가지고, 패턴 간의 간격이 300 nm 및 500 nm인 경우에는 약 160 ° 이상의 더욱 우수한 접촉각을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- [0100] 한편, 800 nm 및 1,000 nm의 직경을 가지지만, 패턴 간의 간격이 2,000 nm인 비교예 6 및 비교예 7의 경우에는 약 120 °의 매우 낮은 접촉각을 나타내며, 이는 유리 기판에 플루오르계 고분자인 PFDMA를 스핀 코팅하여 박막을 제조한 경우와 유사한 것을 확인할 수 있었다.
- [0101] <실험예 3> 부식 방지 실험
- [0102] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 초소수성 박막의 부식 방지 성능을 확인하기 위하여, 상기 실시예 8에서 제조된 초소수성 박막 및 알루미늄(Al) 기판을 염 스프레이 테스터(salt spray tester, Jingsung scientific Salt Spray Tester)를 사용하여 염수 분무 실험을 수행하여 부식시킨 후, 이를 주사 전자 현미경(FE-SEM, Hitachi S-4300) 및 원자 힘 현미경(AFM, Olympus OLS4500)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

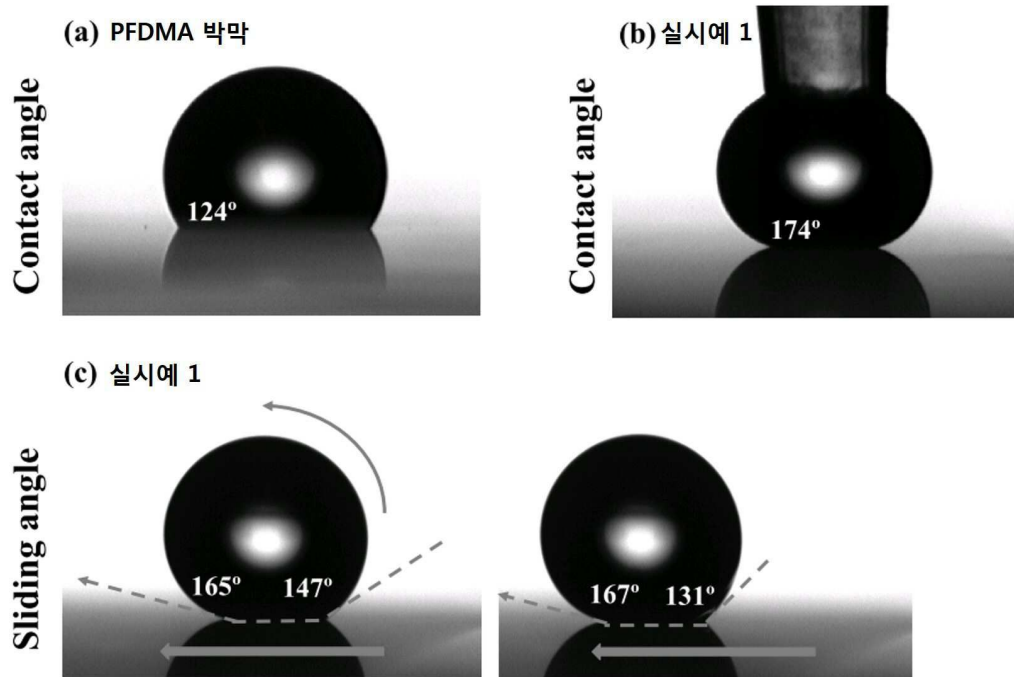
- [0103] 구체적으로, 염수 분무 실험은 35 ℃의 온도에서 5 중량%의 염화 나트륨을 포함하는 증류수를 사용하여 48 시간 동안 수행하였다.
- [0104] 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조되어, 알루미늄 기판 표면에 초소수성 박막이 형성된 실시예 8의 경우에는 48 시간의 부식 테스트 후에도 패틴이 변함없이 그대로 유지되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0105] 정확한 거칠기를 측정하기 위하여 알루미늄 기판 표면에 형성된 초소수성 박막을 제거한 후, 기판을 원자 힘 현미경으로 관찰한 결과, 초소수성 박막으로 표면이 보호된 알루미늄 기판의 표면은 부식되지 않고 3.2 nm의 평균 거칠기(average roughness)를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 초소수성 박막으로 표면이 보호되지 않은 알루미늄 기판의 표면은 부식되어 5.8 nm의 평균 거칠기를 나타내었다. 이를 통해 본 발명에 따른 제조방법으로 제조되는 초소수성 박막은 부식 방지막으로 사용될 수 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0106] <실험예 4> 투과도 분석
- [0107] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 초소수성 박막의 투과 성능을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 2 및 실시예 4 내지 7에서 제조된 초소수성 박막, 비교예 1 내지 3 및 비교예 5 내지 7에서 제조된 박막, 유리 기판 및 유리 기판에 PFDMA를 스핀 코팅한 박막을 자외선-가시광선 분석기(UV-Vis spectrometer, Perkinelmer Lambda 35)로 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0108] 도 5에 나타난 바와 같이, 93 %의 투과도를 가지는 순수한 유리 기판과 비교하였을 때, 플루오르계 고분자인 PFDMA가 코팅된 모든 실시예 및 비교예들의 투과도가 약 95 % 정도로 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는, 1.3의 굴절율을 가지는 플루오르계 고분자인 PFDMA가 1.45의 굴절율을 가지는 유리 기판 위에 형성됨으로써 광 입사각을 줄여 투과율을 높일 수 있기 때문이다.
- [0109] 이를 통해, 반사 방지 코팅으로 사용될 수 있으며, 우수한 투과도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- [0110] <실험예 5> 자정(self-cleaning) 능력 분석
- [0111] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 초소수성 박막의 자정 능력을 확인하기 위하여, 상기 실시예 3에서 제조된 초소수성 박막에 오염 물질을 형성시키고, 물방울을 형성하여 슬라이딩시켰으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0112] 도 6에 나타난 바와 같이, 본 발명의 제조방법으로 제조된 초소수성 박막에 형성된 PFDMA 패틴은 표면이 오염되었을 때 오염 물질과 같이 미끄러지는 자정 효과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- [0113] 이를 통해, 자동차 헤드라이트, 브레이크, CCTV 등과 같이 투명성이 요구되는 유리 또는 플라스틱 내부에 효과적으로 적용할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

도면

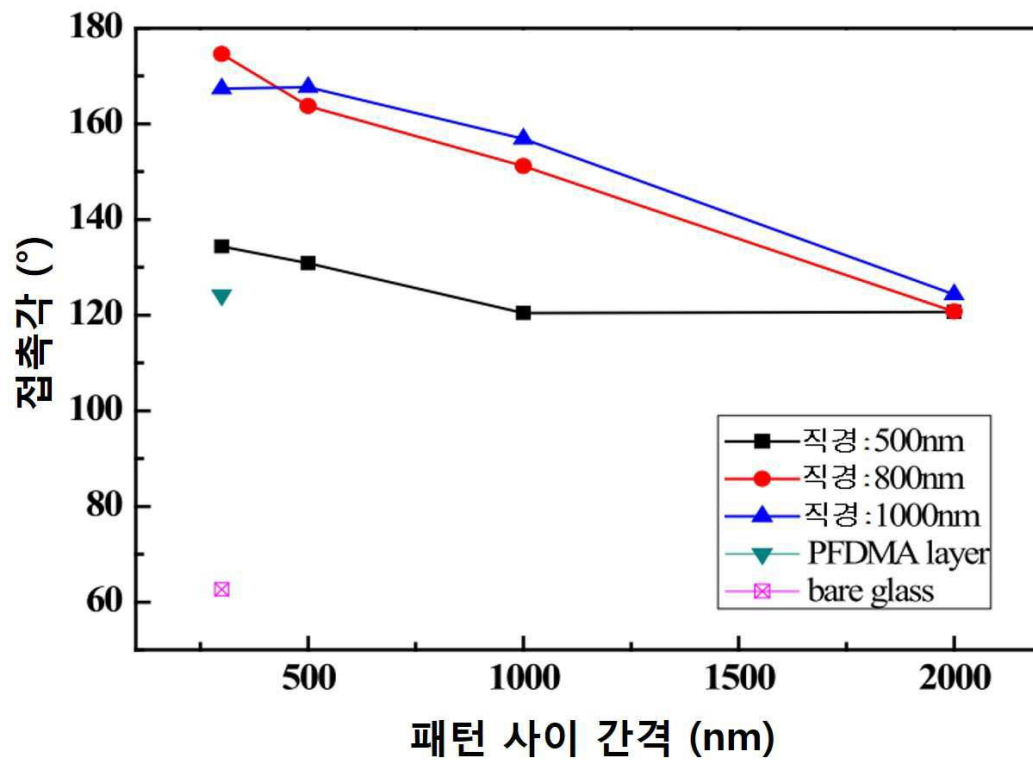
도면1



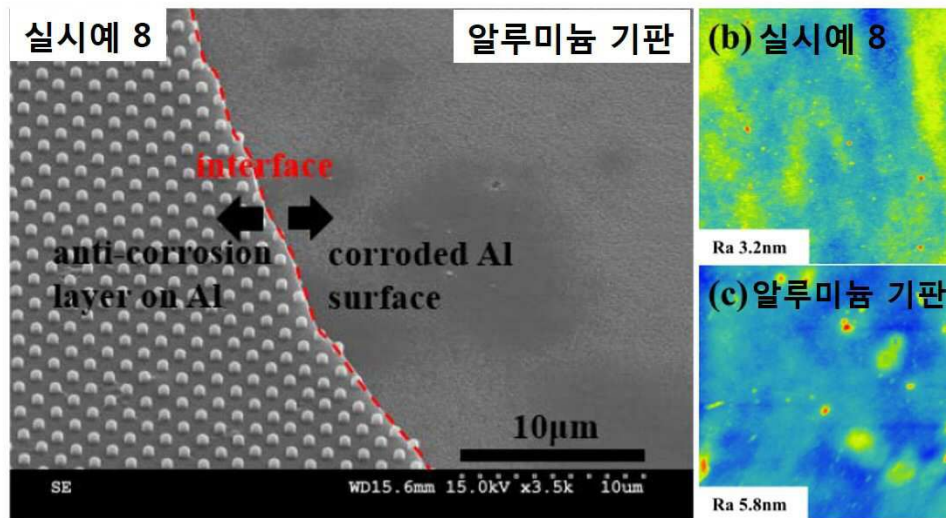
도면2



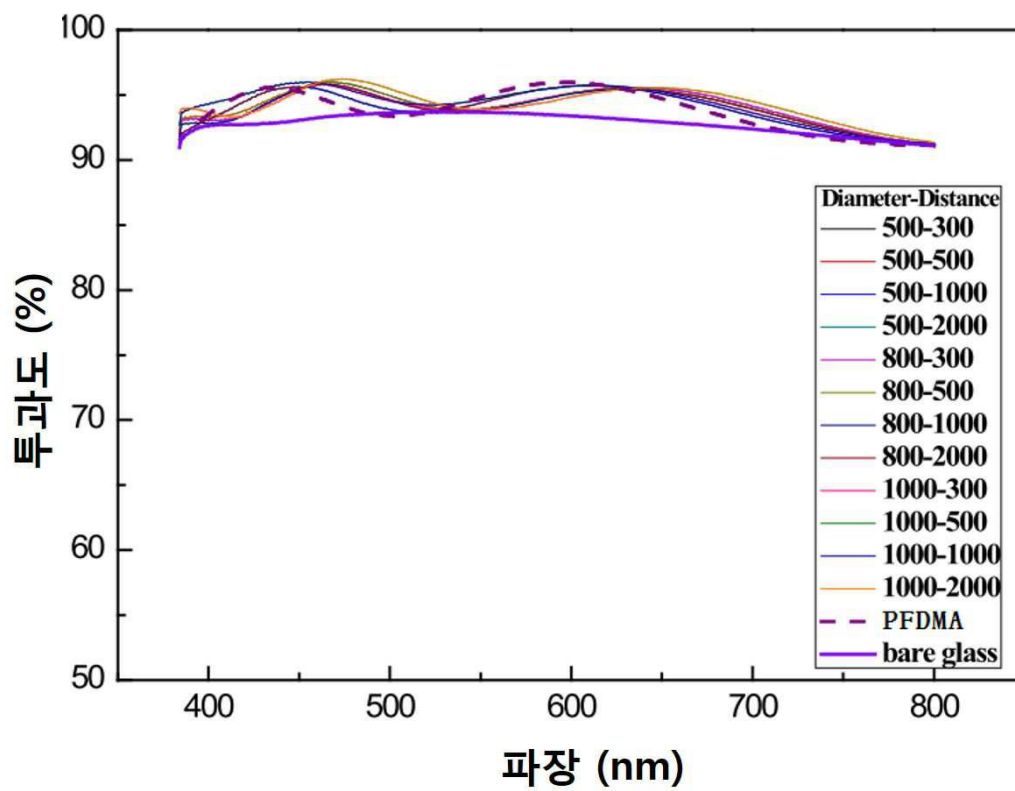
도면3



도면4



도면5



도면6

