

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0055419 (43) 공개일자 2013년05월28일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08J 7/04 (2006.01) B05D 1/00 (2006.01) C08J 3/00 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0121161 (22) 출원일자 2011년11월18일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교) (72) 발명자 최호석 대전광역시 유성구 어은로 57, 123동 404호 (어은동, 한빛아파트) 류옥연 대전광역시 유성구 대학로159번길 67, 207호 (궁동) (74) 대리인 특허법인다나	

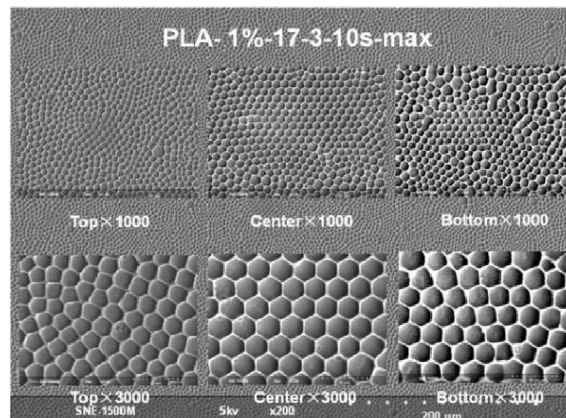
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 다양한 기관 위에 마이크로 폴리머 패턴을 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 다양한 기관상에 마이크로 폴리머 패턴을 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, (a) 용매를 비용매에 희석시켜 혼합 용매를 제조하는 단계; (b) 폴리머 수지를 상기 혼합액에 녹여 폴리머 용액을 제조하는 단계; 및 (c) 기관 위에 폴리머 용액을 코팅한 후 건조시키는 단계; 를 포함하는 기관 위에 대면적 마이크로 폴리머 패턴을 제조하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 용매를 비용매에 희석시켜 혼합 용매를 제조하는 단계; (b) 폴리머 수지를 상기 혼합액에 녹여 폴리머 용액을 제조하는 단계; 및 (c) 기판 위에 상기 폴리머 용액을 코팅한 후 건조시키는 단계;

를 포함하는 기판 위에 마이크로 폴리머 패턴을 제조하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 용매는 아세톤, 아세트산, 아닐린, 알릴아민, 벤젠, 브로모벤젠, 클로로포름, 클로로에탄, 클로로벤젠, 클로로헥사놀, 에틸벤젠, 에톡시에탄, 헥산, 메틸 아세테이트, N-메틸-2-피롤리돈, 2-피롤리돈, 피리딘, p-다이옥센, 테트라하이드로퓨란 또는 톨루엔인 것을 특징으로 하는 기판 위에 마이크로 폴리머 패턴을 제조하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 비용매는 부탄올, 1-부톡시부탄, 1,3-부탄디올, 시클로헥산올, 에탄올, 에틸렌 글리콜, 포름아마이드, 1-펜탄올, 2-이소프로폭시프로판, 이소프로필 알코올, 메탄올 또는 물인 것을 특징으로 하는 기판 위에 마이크로 폴리머 패턴을 제조하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 (a) 단계에서, 1 내지 10 종류의 용매를 1 내지 10 종류의 비용매로 희석하여 1 내지 100 vol% 혼합 용매를 제조하는 것을 특징으로 하는 기판 위에 마이크로 폴리머 패턴을 제조하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 용매 및 비용매의 부피비는 1 내지 100:1 내지 100인 것을 특징으로 하는 기판 위에 마이크로 폴리머 패턴을 제조하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 폴리머 수지는 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리메틸 메타아크릴레이트, 폴리락틱 산, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리카보네이트, 또는 폴리비닐리딘 플로리드 인 것을 특징으로 하는 기판 위에 마이크로 폴리머 패턴을 제조하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서, 폴리머 수지를 혼합액에 녹여 0.01 내지 50 wt% 폴리머 용액 제조하는 것을 특징으로 하는 기판 위에 마이크로 폴리머 패턴을 제조하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 기판은, 알루미늄 기재, 세라믹, 유리, 구리, 폴리머 기재, FTO 유리, 실리콘 웨이퍼, 은 또는 아연 기재인 것을 특징으로 하는 기판 위에 마이크로 폴리머 패턴을 제조하는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 (C) 단계의 코팅은, 닥터 블레이드(doctor blade), 바 코팅(bar coating), 침지 코팅(dip coating) 또는 스핀 코팅(spin coating)인 것을 특징으로 하는 기판 위에 마이크로 폴리머 패턴을 제조하는 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 (C) 단계에서의 건조는 0 내지 100 °C에서 1 내지 48시간인 것을 특징으로 하는 기판 위에 마이크로 폴리머 패턴을 제조하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 다양한 기관 위에 마이크로 폴리머 패턴을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 패턴화 및 기능화된 폴리머 표면 제조는 미세유체공학, 미세전자기계 시스템, 폴리머 전자공학, 다기능 코팅 및 생명공학에 잠재적인 가능성으로 인해 관심이 점차 증가하고 있다. 패턴된 폴리머 표면은 가공이 용이하여 금속이나 세라믹과 같은 다른 종류의 표면을 패턴화시킬 때 사용되는 비용을 절감시켜 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

[0003] 전형적인 반도체와 디스플레이 제조에 필수적인 마이크로 패터닝은 보통 포토리소그래피(photolithography)로 마이크로 패턴화한다. 그러나 포토리소그래피는 고가이고 많은 양의 에너지와 물질이 소비되기 때문에 마이크로 콘택트 프린팅 (Micro contact printing, μ CP), 잉크젯 프린팅 및 스크린 프린팅법과 같은 비포토리소그래픽 기술이 마이크로 패턴을 제조하기 위해 설명되어왔다. 잉크젯 프린팅이나 스크린 프린팅법은 마이크로 패턴을 10 μ m 이하로 제조하는데 적합하지 않다. 마이크로 콘택트 프린팅(μ CP)법은 마이크로 패턴을 최소의 물질로 에칭 없이 10 μ m 이하로 직접적으로 얻어낼 수 있는 기술이다. 마이크로 콘택트 프린팅(μ CP) 기술은 주로 자기조립 단층용(Self-assembled monolayers, SAMs) 패턴닝에 적용되고 있다.

[0004] 많은 출판물 및 특허에 공개된 임프린트 리소그래피 기술은 폴리머로 가능한 레이어 양각 패턴의 형성과 기본 기관에 양각 패턴에 해당하는 패턴을 옮기는 것을 포함한다. 기관은 패턴닝 과정을 가능하게 하는 위치를 구하는 모션 단계와 기관척에 결합 할 수 있다.

[0005] 블록 코폴리머(Block copolymers, BCPs)는 하나의 폴리머 끝에 둘 또는 그 이상 화학적으로 다른 폴리머 체인으로 구성된다. 블록에서 조각간의 비선호되는 작용은 BCP의 마이크로상(micro phase) 분리에서 블록의 부피 비율에 따라 수십 나노미터 사이즈의 구형, 원통형 또는 층상 마이크로 도메인 등의 주기적인 어레이를 만든다. BCP 템플레이트는 편광자, 마이크로 전자공학 적 통합회로를 위한 템플레이트, 자기 미디어 및 광학 도파관 등에 사용되고 있다. 블록 코폴리머(BCPs) 사용의 핵심은 얇은 필름 위에 마이크로 도메인의 래터러오더와 배향(orientation)을 조절하는데 있다. 최근 외부장, 시어(shear), 온도구배(temperature gradients), 그래프에피탁시(graphoepitaxy), 화학적으로 패턴닝된 물질, 제한된 계면 상호작용, 존 캐스팅(zone casting), 광학 얼라인먼트(optical alignment) 또는 용매장 등으로 적용된 마이크로 도메인의 강화된 래터러오더와 과정 제어를 함으로써 많은 접근법이 발전되어 왔으나 대부분의 방법들이 시간이 오래 소요되고 고가이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) U.S. Patent No. 2004-0065976

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이에 본 발명자는 용매와 비용매 시스템을 사용함으로써 적은 시간 안에 다양 기관 위에 마이크로 패턴을 제조하는 방법을 발명하였다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은, 다른 기관상에 마이크로 폴리머 패턴을 단일 단계로 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 (a) 용매를 비용매에 희석시켜 혼합 용매를 제조하는 단계; (b) 폴리머 수지를 상기 혼합액에 녹여 폴리머

용액을 제조하는 단계; 및 (c) 기판 위에 상기 폴리머 용액을 코팅한 후 건조시키는 단계;

[0009] 를 포함하는 기판 위에 마이크로 폴리머 패턴을 제조하는 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 폴리머 패턴은 폴리머의 용해도 상수 값(solubility parameter)에 기반하여 용매와 비용매의 적절한 비율에 따라 조절이 가능하며, 저비용으로 제조될 수 있다.

[0011] 또한, 본 발명은 반도체와 디스플레이 제작에 적용이 가능하며, 생체적합물질 인터페이스 조제를 가능하게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 마이크로 폴리머가 패턴된 기판의 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명은 다양한 기판 위에 마이크로 폴리머 패턴을 단일 단계로 제조하는 간단한 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로,

[0014] (a) 용매를 비용매에 희석시켜 혼합 용매를 제조하는 단계; (b) 폴리머 수지를 상기 혼합액에 녹여 폴리머 용액을 제조하는 단계; 및 (c) 기판 위에 상기 폴리머 용액을 코팅한 후 건조시키는 단계;

[0015] 를 포함하는 기판 위에 마이크로 폴리머 패턴을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0016] 상기 용매로는 이에 제한되지 않으나, 아세톤(acetone), 아세트산(acetic acid), 아닐린(aniline), 알릴아민(allylamine), 벤젠(benzene), 브로모벤젠(bromobenzene), 클로로포름(chloroform), 클로로에탄(chloroethane), 클로로벤젠(chlorobenzene), 클로로헥사놀(cyclohexanol), 에틸벤젠(ethylbenzene), 에톡시에탄(ethoxyethane), 헥산(hexane), 메틸 아세테이트(methyl acetate), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone), 2-피롤리돈(2-pyrrolidone), 피리딘(pyridine), p-다이옥센(p-dioxane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 또는 톨루엔(toluene) 일 수 있다.

[0017] 상기 비용매로는 이에 제한되지 않으나, 부탄올(butanol), 1-부톡시부탄(1-butoxybutane), 1,3-부탄디올(1,3-butanediol), 시클로헥산올(cyclohexanol), 에탄올(ethanol), 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 폼아마이드(formamide), 1-펜탄올(1-pentanol), 2-이소프로폭시프로판(2-isopropoxypropane), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 메탄올(methanol) 또는 물일 수 있다.

[0018] 상기 (a) 단계에서, 1 내지 10 종류의 용매를 1 내지 10 종류의 비용매로 희석하여 1 내지 100 vol% 혼합 용매를 제조하는 것을 포함할 수 있으며, 상기 용매 및 비용매의 부피 비는 1 내지 100:1 내지 100인 것을 포함할 수 있다.

[0019] 상기 용매 및 비용매는 용해도 상수 값(solubility parameter)을 지표로 사용하여 용매와 비용매의 적절한 비율로 제조될 수 있다. 본 발명에서 용해도 상수값은 힐더브랜드(Hildebrand)가 정의한 용해도 상수 값이며, 용매와 비용매를 구분하는 상기의 절대값 $5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 는 항상 적용되는 것이 아닐 수 있으며, 경우에 따라서는 한센(Hansen)이 정의한 3차원 용해도 상수값을 이용하여 용매와 폴리머 용질의 상대적인 에너지 차이를 계산하여 이것이 상호작용반경(interaction radius)이내에 들어오면 용매이고, 그 범위를 넘어가면 비용매로 정의될 수 있다.

[0020] 상기 용매는 폴리머 수지의 종류에 따라서 상대적으로 용매 또는 비용매로 이용될 수 있다. 선택된 용매의 용해도 상수 값과 선택된 폴리머 수지의 용해도 상수 값 차이의 절대값이 $5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 를 초과하여 선택된 폴리머 수지를 용해시키기 어려운 경우에는 상기 선택된 용매는 비용매로써 사용되고, 이와 반대로 선택된 용매의 용해도 상수 값과 선택된 폴리머 수지의 용해도 상수 값의 차이의 절대값이 $5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 이하여서 선택된 폴리머 수지를 용이하게 용해시키는 경우에는 용매로써 사용될 수 있다. 일례로, 폴리머 수지의 용해도 상수 값이 $15 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 인 경우에는 용해도 상수 값이 $17 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 인 용매는 폴리머 수지와 용해도 상수 값의 차이의 절대값이 $5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 이하이므로 용매로 사용될 수 있고, 용해도 상수 값이 $21 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 인 용매의 경우에는 폴리머 수지와

용해도 상수 값의 차이의 절대값이 $5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 를 초과하므로 비용매로 이용될 수 있다.

[0021] 상기 폴리머 수지는 이에 제한되지 않으나, 폴리스티렌(polystyrene, PS), 폴리프로필렌 (polypropylene PP), 폴리에틸렌 (polyethylene, PE), 폴리메틸 메타아크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA), 폴락틱 산 (polylactic acid, PLA), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리비닐 클로라이드 (polyvinyl chloride, PVC), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 일 수 있다.

[0022] 상기 (b) 단계에서 폴리머 수지를 혼합액에 녹여 0.01 내지 50 wt% 폴리머 용액 제조하는 것을 포함할 수 있다.

[0023] 상기 기판은 이에 제한되지 않으나, 알루미늄 기재(aluminum sheet), 세라믹(ceramic), 유리(common glass), 구리(copper), 폴리머 기재(polymer sheet), FTO 유리(FTO glass), 실리콘 웨이퍼(silicon wafer), 은(silver sheet) 또는 아연 기재 (zinc sheet)가 될 수 있다.

[0024] 상기 (c) 단계에서 코팅과 건조 과정이 순차적으로 진행됨에 따라 폴리머 패턴이 제조될 때, 코팅 방법으로는 독터 블레이드(doctor blade), 바 코팅(bar coating), 침지 코팅(dip coating) 또는 스핀 코팅(spin coating) 일 수 있다.

[0025] 상기 독터 블레이드 코팅방법을 사용하는 경우, 0.5 내지 200 mm/sec의 속도로 코팅할 수 있으며, 바 코팅의 경우 코팅층의 두께와 코팅 바 사이의 관계를 표 1에 나타내었다. 상기 침지 코팅의 경우 0.1 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 내지 200 mm/sec의 속도로 1초 내지 30분 동안 코팅하는 것을 포함할 수 있다. 또한 상기 스핀 코팅의 경우 50 내지 5000 rpm의 속도로 코팅할 수 있다.

[0026] 본 발명에 의한 마이크로 폴리머 패턴 웰(well)의 깊이 및 크기는 상층부터 바닥층으로 갈수록 깊어지고 커질 수 있으며, 폴리머 수지의 두께는 코팅 바 넘버가 커질수록 두꺼워질 수 있다.

표 1

NO.	μm	NO.	μm
3#	6.86	12#	27.4
4#	9.14	14#	32.0
5#	11.4	16#	36.6
6#	13.7	18#	41.1
7#	16.0	20#	45.7
8#	18.3	22#	50.3
9#	20.6	24#	54.8
10#	22.9	26#	59.4

[0028] 상기 (c) 단계에서의 건조는 0 내지 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 내지 48시간으로 건조시킬 수 있다.

[0029] 본 발명에 의한 마이크로 폴리머 패턴은, 다른 종류의 템플레이트와 비교했을 때, 폴리머 단일층이 기판 위에서 쉽게 형성 및 조절될 수 있으며, 상기 과정에서 폴리머 패턴은 폴리머의 용해도 상수 값(solubility parameter)에 기반하여 용매와 비용매의 적절한 비율로 제조됨에 따라 쉽게 조절되어 육각 또는 둥근 형상 패턴의 폴리머를 만들 수 있다.

[0030] 본 발명에 의한 마이크로 패턴화된 표면은 단순한 특이성(unique properties)을 제공하는 것이 아니라, 생체적합물질, 표면공학, 광자학 및 센서시스템에 응용이 되는 다양한 기능에 선택적으로 영향을 미칠 수 있는 지능형 표면으로서 역할을 할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일실시예에 따른 도 1은 마이크로 폴리머가 패턴된 기판의 주자전자현미경(SEM) 사진을 나타낸다. 가장 상층의 폴리머 패턴은 폴리머의 종류, 용매와 비용매간의 농도 및 폴리머의 농도에 의해 결정되었다. 용매/비용매 혼합물의 알맞은 조건과 적합한 폴리머를 이용하면 얻고자 하는 폴리머 패턴을 만드는 것이 가능하다.

[0032] 본 발명의 일실시예로 상기 마이크로 폴리머 패턴은 대면적 마이크로 폴리머 패턴일 수 있다. 대면적은 1 mm^2 내지 수 m^2 의 넓은 면적일 수 있다.

[0033] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0034] <실시예>

[0035] 실시예1

[0036] 구리 포일(foil)위에 마이크로 PS 패턴을 제작하는 과정으로, 보다 구체적으로, 3 종류의 용매를 2 종류의 비용매로 희석시켜 20 wt% 혼합 용매를 제조하였다. PS 수지를 상기 혼합액에 용해시켜 20 wt% PS 용액을 제조하였다. 3000 rpm으로 구리 포일 위에 상기 혼합용매를 스핀 코팅 후 70 °C에서 24시간 건조시켰다.

[0037] 이때, 피리딘, 벤젠 및 톨루엔이 용매로써 사용되었고, 에탄올과 포름아마이드가 비용매로 사용되었다. 여기서 용매의 부피비는 1:4:5, 비용매의 부피비는 2:3이었다.

[0038] 실시예2

[0039] 실리콘 웨이퍼 위에 마이크로 PMMA 패턴을 제작하는 과정으로, 보다 구체적으로, 4 종류의 용매를 에탄올로 희석시켜 50 vol% 혼합 용매를 제조하였다. PMMA 수지를 상기 혼합액에 용해시켜 5 wt% PMMA 용액을 제조하였다. 실리콘 웨이퍼를 수직으로 PMMA 용액에 10분간 침지시켰다. 그리고 50 mm/sec의 속도로 상기 실리콘 웨이퍼를 빼낸 다음 50 °C에서 9시간 건조시켰다.

[0040] 이때, 벤젠, p-다이옥센, 테트라하이드로퓨란 및 톨루엔이 용매로써 사용되었고, 여기서 용매의 부피비는 1:5:2:7이었다.

[0041] 실시예3

[0042] FTO 유리 위에 마이크로 PVDF 패턴을 제작하는 과정으로, 보다 구체적으로, 5 종류의 용매를 3 종류의 비용매로 희석시켜 80 vol% 혼합 용매를 제조하였다. PVDF 수지를 상기 혼합액에 용해시켜 25 wt% PVDF 용액을 제조하였다. FTO 유리상에 10# 바(bar)로 PVDF 용액을 코팅하고 100 °C에서 24시간 건조시켰다.

[0043] 이때, 2-피콜리딘, 피리딘, p-다이옥센, 테트라하이드로퓨란 및 톨루엔이 용매로써 사용되었고, 2-이소프로폭시 프로페인, 물 및 에탄올이 비용매로 사용되었다. 여기서 용매의 부피비는 1:7:3:5:2, 비용매의 부피비는 4:6:5이었다.

[0044] 실시예4

[0045] 실버 위에 마이크로 PLA 패턴을 제작하는 과정으로, 보다 구체적으로, 3 종류의 용매를 4 종류의 비용매로 희석시켜 15 vol% 혼합 용매를 제조하였다. PLA 수지를 상기 혼합액에 용해시켜 4 wt% PLA 용액을 제조하였다. 5 mm/sec의 속도로 실버 상에 PLA 용액을 독터 블레이드 코팅 후, 65 °C에서 5시간 건조시켰다.

[0046] 이때, 테트라하이드로퓨란, 브로모벤젠 및 클로로포름이 용매로써 사용되었고, 시클로헥산을, 메탄올, 에탄올 및 물이 비용매로 사용되었다. 여기서 용매의 부피비는 5:2:3, 비용매의 부피비는 2:1:3:5이었다.

[0047] 실시예5

[0048] PET 판 위에 마이크로 PS 패턴을 제작하는 과정으로, 보다 구체적으로, 2 종류의 용매를 2 종류의 비용매로 희석시켜 35 vol% 혼합 용매를 제조하였다. PS 수지를 상기 혼합물에 용해시켜 23 wt% PS 용액을 제조하였다. PET 위에 7# 바(bar)로 PS 용액을 코팅하고, 55 °C에서 10시간 건조시켰다.

[0049] 이때, 테트라하이드로퓨란 및 톨루엔이 용매로 사용되었고, 물과 에탄올이 비용매로 사용되었다. 여기서 용매의

부피비는 1:7, 비용매의 부피비는 4:6이었다.

[0050] 실시예6

[0051] 구리 포일 위에 마이크로 PLA 패턴을 제작하는 과정으로, 보다 구체적으로, 클로로포름과 메탄올을 17:3의 용적 비로 마그네틱바를 이용하여 혼합 용매를 제조하였다. PLA 수지를 상기 혼합물에 용해시켜 1 wt% PLA 용액을 제조하였다. 상기 혼합용매에 10 초 동안 PLA가 코팅된 구리 포일을 수직으로 침지시켰다. 30 mm/sec의 속도로 상기 구리 포일을 빼낸 다음 25 ℃에서 1시간 동안 건조시켰다.

[0052] 상기 실시예의 결과는 도 1에 나타내었다. 폴리머는 다각형으로 패턴을 형성하였다. 이러한 패턴은 추가적인 증착, 스퍼터링 또는 도금의 공정을 거쳐서 다양한 전극소재의 구조 제어 및 합성에 유용하게 사용될 수 있다.

도면

도면1

