



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월13일
 (11) 등록번호 10-1374095
 (24) 등록일자 2014년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0138895
 (22) 출원일자 2012년12월03일
 심사청구일자 2012년12월03일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020120033805 A
 US20110229667 A1
 JP2013052546 A

(73) 특허권자
 한국기계연구원
 대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
 (72) 발명자
 최대근
 대전 유성구 노은로 416, 501동 1303호 (하기동, 송림마을5단지아파트)
 이상은
 서울특별시 서초구 서초중앙로 188 B동 409호(서초동, 아크로비스타)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 남충우, 노철호

전체 청구항 수 : 총 6 항

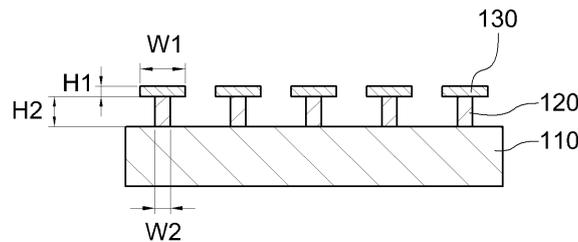
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 **초발수 및 초발유성 표면 구현을 위한 나노 구조물 제조 방법**

(57) 요약

초발수 및 초발유성 표면 구현을 위한 나노 구조물 제조 방법이 개시된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 구조물 제조 방법은 초발수 및 초발유성 표면 구현을 위한 나노 구조물 제조 방법에 있어서, 기판 표면에 중간층을 형성하고 중간층 상부에 나노패턴을 형성하는 1단계; 및 중간층 또는, 중간층 및 나노패턴을 가공하여 중간층의 너비가 나노패턴의 너비보다 작도록 형성하는 2단계를 포함한다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

김한중

대전 서구 월평북로 11, 202동 805호 (월평동, 주공아파트2단지)

이수한

대전 서구 청사로 65, 113동 308호 (월평동, 황실타운)

이지혜

대전 유성구 엑스포로 448, 102동 1002호 (전민동, 엑스포아파트)

최준혁

대전 유성구 어은로 57, 106동 306호 (어은동, 한빛아파트)

정주연

대전 유성구 가정로 43, 110동 806호 (신성동, 삼성한울아파트)

정준호

대전 서구 둔산로 223, 4동 1201호 (둔산동, 청솔아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NK169D

부처명 지식경제부

연구사업명 주요사업

연구과제명 나노/마이크로 복합구조 공정 및 응용 기술개발 (1/3)

기여율 1/1

주관기관 한국기계연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

초발수 및 초발유성 표면 구현을 위한 나노 구조물 제조 방법에 있어서,
 기판 표면에 중간층을 형성하고 상기 중간층 상부에 나노패턴을 형성하는 1단계; 및
 상기 중간층 또는, 상기 중간층 및 나노패턴을 가공하여 상기 중간층의 너비가 상기 나노패턴의 너비보다 작도록 형성하는 2단계를 포함하는 나노 구조물 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
 상기 2단계는 상기 중간층 및 나노패턴의 형태가 상부에서 하부로 갈수록 너비가 작아지는 역테이퍼 형상을 갖도록 형성하는 것인 나노 구조물 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
 상기 1단계의 나노패턴은 나노임프린트 공정, 콜로이드 자기조립 공정, 패턴 전사 공정 또는 나노 몰딩 공정을 이용하여 섬 형상(island form)으로 형성되는 나노 구조물 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
 상기 2단계의 가공은 상기 중간층만 선택적으로 식각 또는 세정시키거나, 상기 중간층의 식각이 상기 나노패턴의 식각보다 빠르게 진행되도록 식각시키는 나노 구조물 제조 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,
 상기 2단계의 가공은 상기 나노패턴보다 상기 중간층의 식각속도가 상대적으로 높은 식각 선택비(Ethching Selectivity)를 갖는 식각 가스 또는 용매를 사용하는 나노 구조물 제조 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 따른 나노 구조물 제조 방법으로 제조되는 초발수 및 초발유성 특성을 갖는 나노 구조물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 나노 구조물 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 초발수 및 초발유성 표면을 구현하기 위한 나노 구조물 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 초발수(superhydrophobic) 및 초발유(superoleophobic) 코팅은 젖은(wetting) 및 표면개질(surface modification) 기술의 한 분야로, 표면을 물리화학적으로 개질하여 고체의 표면에 액체가 접촉할 때의 접촉각(wetting angle)이 150° 이상이 되도록 하는 기술이다.

[0003] 초발수 현상은 자연계에 존재하는 연꽃잎을 통해서 흔히 관찰할 수 있는데, 물방울이 연꽃잎 상에 맺히거나 굴러 떨어지는 것은 연꽃잎 표면에 존재하는 나노 스케일의 미세한 돌기들에 의한 것이다. 이러한 연꽃잎의 표면 특성(초발수 특성)을 모사하는 경우에는 섬유, 건축, 기계, 전자, 유리, 자동차 등 많은 산업에서 다양하게 응

용할 수 있으므로, 이를 달성하기 위한 많은 연구가 진행되고 있는 실정이다.

[0004] 도 1은 종래 초발수 및 초발유성 표면 구현을 위한 나노 구조물을 개략적으로 도시한 도면이다.

[0005] 도 1을 참조하면, 기존의 초발수 및 초발유성 표면 구현을 위한 나노 구조물은 기관(10) 상에 마이크로급 또는 나노급의 컬럼 구조를 갖는 나노 구조물(12)를 복수개 형성하거나(도 1a 참조), 기관(10) 상에 테이퍼 형태를 갖는 나노 구조물(12)을 형성하거나(도 1b 참조), 기관(10) 상에 마이크로급의 컬럼 구조를 갖는 1차 구조물(11)을 형성하고 상기 1차 구조물(11) 상에 다시 나노급의 컬럼 구조를 갖는 나노 구조물(12)를 복수개 형성하였다.

[0006] 이와 같은 종래의 나노 구조물들은 대부분 컬럼 구조를 가지고 있으므로 기본적으로 종횡비가 높도록 형성되어야만 한다. 그러나, 이렇듯 종횡비가 높은 형태를 갖는 나노 구조물들은 초기에는 초발수성 특성을 보이지만, 표면에 접촉한 물(내지 용액, W)이 증발할 때에 발생하는 모세관력(capillarity)에 의해 서로 엉키거나 옆으로 눕게 되어 상기 초발수성 특성을 계속해서 유지할 수 없는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 실시예들은 초발수성 및 초발유성을 유지할 뿐더러, 용이하게 제조가능한 초발수 및 초발유성 표면 구현을 위한 나노 구조물 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 측면에 따르면, 초발수 및 초발유성 표면 구현을 위한 나노 구조물 제조 방법에 있어서, 기관 표면에 중간층을 형성하고 상기 중간층 상부에 나노패턴을 형성하는 1단계; 및 상기 중간층 또는, 상기 중간층 및 나노패턴을 가공하여 상기 중간층의 너비가 상기 나노패턴의 너비보다 작도록 형성하는 2단계를 포함하는 나노 구조물 제조 방법이 제공될 수 있다.

[0009] 이 때, 상기 2단계는 상기 중간층 및 나노패턴의 형태가 상부에서 하부로 갈수록 너비가 작아지는 역테이퍼 형상을 갖도록 형성하는 것일 수 있다.

[0010] 또한, 상기 1단계의 나노패턴은 나노임프린트 공정, 콜로이드 자기조립 공정, 패턴 전사 공정 또는 나노 몰딩 공정을 이용하여 섬 형상(island form)으로 형성될 수 있다.

[0011] 또한, 상기 2단계의 가공은 상기 중간층만 선택적으로 식각 또는 세정시키거나, 상기 중간층의 식각이 상기 나노패턴의 식각보다 빠르게 진행되도록 식각시킬 수 있다.

[0012] 또한, 상기 2단계의 가공은 상기 나노패턴보다 상기 중간층의 식각속도가 상대적으로 높은 식각 선택비(Ethching Selectivity)를 갖는 식각 가스 또는 용매를 사용할 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명의 일 측면에 따른 나노 구조물 제조 방법으로 제조되는 초발수 및 초발유성 특성을 갖는 나노 구조물이 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 실시예들은 나노 구조물을 중간층의 너비가 나노패턴의 너비보다 작도록 형성하거나 역테이퍼 형상으로 형성하여 상대적으로 작은 종횡비로 나노 구조물을 제조함으로써, 초발수성 및 초발유성을 지속적으로 유지할 수 있을 뿐더러 보다 용이한 공정으로 나노 구조물을 제조 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 종래 초발수 및 초발수성 표면 구현을 위한 나노 구조물을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 구조물 제조 방법에서 1단계에 해당하는 모습을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 3은 도 2의 III-III에 따른 단면도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 구조물 제조방법에서 2단계에 해당하는 모습을 개략적으로 도시한 도

면이다.

도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 나노 구조물 제조방법에서 2단계에 해당하는 모습을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 구조물과 종래 나노 구조물을 촬영한 이미지이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 구조물과 종래 나노 구조물에서 물이 접촉되고 60ms 후의 모습을 촬영한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

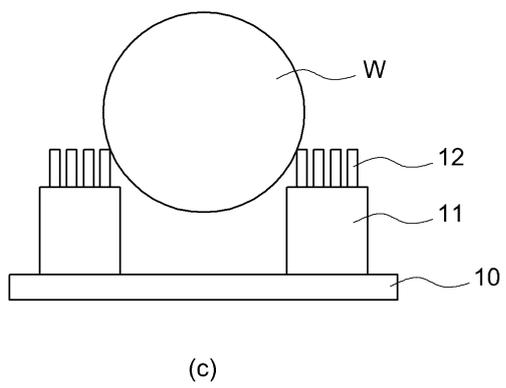
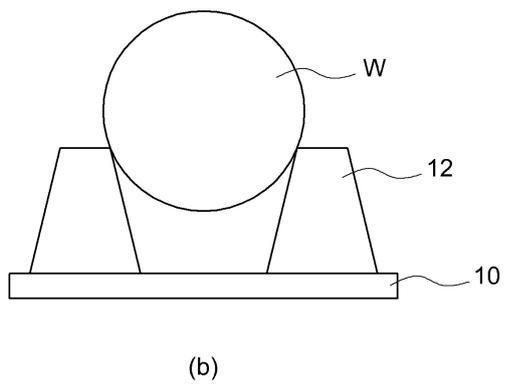
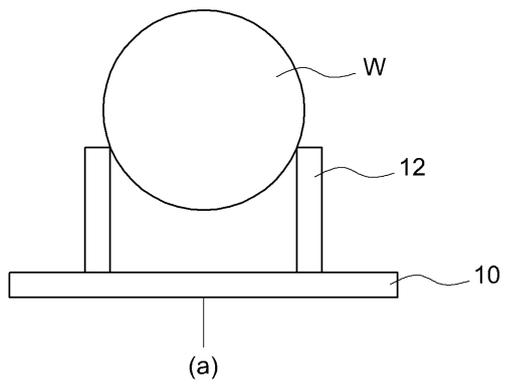
- [0016] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대하여 구체적으로 설명하도록 한다.
- [0017] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 구조물 제조 방법에서 1단계에 해당하는 모습을 개략적으로 도시한 도면이고, 도 3은 도 2의 III-III에 따른 단면도이다.
- [0018] 도 2 및 도 3을 참조하면, 본 발명은 초발수 및 초발수성 표면 구현을 위한 나노 구조물 제조 방법에 있어서 우선 기관(110) 표면에 중간층(120)을 형성하고, 중간층(120) 상부에는 나노패턴(130)을 형성한다.
- [0019] 기관(110)은 특정한 종류로 한정되지 않으며, 예를 들면 기관(110)의 재료로 유리, 석영판, 실리콘 또는 플라스틱을 사용할 수 있다.
- [0020] 중간층(120)은 나노패턴(130)을 하부에서 지지하기 위한 것으로, 기관(110)의 상부 표면에 증착 또는 코팅될 수 있다. 상기 증착 또는 코팅 방법은 특정 종류로 한정되지 않으며 예를 들면, 스펀코팅, 딥코팅, 리프팅 업, 전기영동 코팅, 화학적 또는 전기화학적 코팅, 전기분사, 물리적 또는 화학적 기상 증착, 스퍼터링 증착 등을 사용할 수 있다.
- [0021] 중간층(120) 물질은 특정 종류로 한정되지 않으며, 나노급 크기의 고분자, 실리콘 산화물 등을 사용할 수 있다. 예를 들면, 중간층(120)은 리프트-오프 레지스트(LOR, Lift-off resist), PMMA(폴리메틸메타크릴레이트), SiO₂ 등을 사용할 수 있으며 이는 통상적으로 입수 가능하다(일례로, 리프트-오프 레지스트는 Microchem社의 LOR 1A 계열 상품을 이용 가능함).
- [0022] 나노패턴(130)은 중간층(120) 상부에 형성되는 것으로, 나노입자가 다양한 형태로 패터닝되어 형성될 수 있다. 상기 나노입자는 나노크기의 고분자 입자, 반도체 입자, 금속입자 또는 금속산화물 입자 등을 사용할 수 있으며, 특정 종류로 한정되는 것은 아니다.
- [0023] 나노패턴(130)을 형성하는 방법으로는 통상적으로 이용되는 나노임프린트 공정, 콜로이드 자기조립 공정, 패턴 전사 공정 또는 나노 몰딩 공정 등을 이용할 수 있으며, 상기 나열한 공정으로 한정되는 것이 아니고 나노패턴(130)을 형성 가능한 모든 종류의 공지된 공정을 이용할 수 있다.
- [0024] 나노패턴(130)은 특정 형태로 한정되는 것은 아니고 필요에 따라 적합한 패턴 형상으로 형성될 수 있다. 예를 들면, 나노패턴(130)은 섬 형상(island form)을 이루도록 형성될 수 있다. 초발수 및 초발수성 표면 구현을 위해서는 기관(110) 상부에 수많은 돌기 구조를 형성하여야 하므로, 나노패턴(130)을 도 2, 3에 도시된 바와 같이 복수개의 섬(island) 형상으로 패터닝을 할 수 있다. 설명의 편의를 위하여 이하에서는 나노패턴(130)이 상술한 것과 같은 섬(island) 형상으로 패터닝 된 경우를 중심으로 설명하도록 한다.
- [0025] 또한, 나노패턴(130) 형성시에 압력, 성막 속도, 온도 등의 다양한 인자를 조절하여 섬 형태의 크기 및 간격을 제어할 수 있다(이상 1단계).
- [0026] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 구조물 제조방법에서 2단계에 해당하는 모습을 개략적으로 도시한 도면이다.
- [0027] 도 4를 참조하면, 1단계 이후에는 중간층(120)만을 선택적으로 식각시키거나, 중간층(120)과 나노패턴(130)을 가공하여 중간층(120)의 너비(W2)가 나노패턴(130)의 너비(W1)보다 작도록 형성한다. 따라서, 가공 후에는 중간층(120) 및 나노패턴(130)의 전체 형상이 "T"자 형태로 형성되도록 나노 구조물을 제조할 수 있다.
- [0028] 중간층(120) 및 나노패턴(130)의 높이(H1,H2)는 한정되지 않는다. 예를 들어 나노패턴(130)의 높이(H1)는 50nm 이상을 가지도록 형성할 수 있고, 중간층(120)의 높이(H2)는 10nm 내지 700nm에 해당하도록 형성할 수 있다.
- [0029] 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 구조물 제조 방법에서는 중간층(120) 및 나노패턴(130)의 중형비에 제

약이 없으므로, 상대적으로 작은 중횡비로 중간층(120) 및 나노패턴(130)을 형성하는 경우에는, 기존의 큰 중횡비의 칼럼 구조를 지닌 나노 구조물(도 1 참조)에서 발생하였던 문제점(초발수성 특성이 지속되지 않음)이 발생하지 않는다는 장점이 있다.

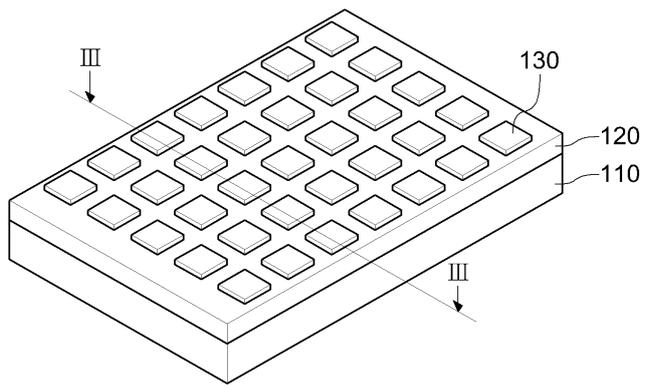
- [0030] 한편, 상기 가공방법으로는 세정(washing) 공정 또는 식각(etching) 공정을 이용할 수 있다. 또한 상기 식각 공정으로는 반응성 습식 식각 또는 건식 식각을 사용할 수 있다.
- [0031] 보다 구체적으로, 상기 가공은 중간층(120)만 선택적으로 식각 또는 세정시키거나, 중간층(120)의 식각이 나노패턴(130)의 식각보다 빠르게 진행되도록 식각시킴으로써 이루어질 수 있다.
- [0032] 중간층(120)만 선택적으로 식각 또는 세정시키기 위해서, 중간층(120)만선택적으로 식각시킬 수 있는 식각 가스(에칭가스) 또는 식각액을 사용할 수 있다. 상기 식각 가스(에칭가스) 또는 식각액(세정액)은 중간층(120)의 물질에 따라 선택될 수 있다.
- [0033] 예를 들어, 중간층(120)의 물질로 리프트-오프 레지스트(LOR)를 사용하는 경우에, 상기 식각 가스 또는 식각액(세정액)으로는 주성분이 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH)를 포함하는 세정액을 사용할 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 언급된 세정액은 통상적으로 입수 가능하다(예를 들어, Microchem社의 AZ300MIF). 한편, 식각가스로는 산소 플라즈마 등이 사용가능하다. 한편, 중간층(120)이 PMMA(폴리메틸메타크릴레이트)인 경우에는 식각가스로 산소 플라즈마, 식각액으로는 아세톤, 톨루엔 등을 사용 가능하다.
- [0034] 구체적으로는 중간층(120) 및 나노패턴(130)이 형성된 기관(110)을 상기 식각 가스에 노출시키거나 식각액에 침지시키고 소정 시간 경과후에 기관(110)을 꺼내면 중간층(120)이 소정 크기 녹아 들어감으로써 중간층(120) 및 나노패턴(130)의 전체 형상이 "T"자 형태로 형성될 수 있다.
- [0035] 한편, 중간층(120)의 식각이 나노패턴(130)의 식각보다 빠르게 진행되도록 식각시키기 위해서, 나노패턴(130)보다 중간층(120)의 식각속도가 상대적으로 높은 식각 선택비(Ethching Selectivity)를 갖는 식각 가스 또는 용매를 이용할 수 있다. 상기 식각 가스(에칭가스) 또는 용매는 중간층(120) 및 나노패턴(130)의 물질에 따라 선택될 수 있다.
- [0036] 예를 들어, 중간층(120)의 물질로 SiO₂를 사용하고 나노패턴(130)의 물질로 우레탄 아크릴레이트 등의 고분자 물질을 사용하는 경우에, 상기 식각 가스(에칭가스) 또는 용매로는 HF 수용액을 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로는 중간층(120) 및 나노패턴(130)이 형성된 기관(110)을 상기 식각 가스(에칭가스)에 노출시키거나 용매에 침지시키는 경우에는, 중간층(120)의 식각 속도가 나노패턴(130)의 식각 속도가 상대적으로 빠르기 때문에 소정 시간이 경과되면 중간층(120) 및 나노패턴(130)의 전체 형상이 "T"자 형태로 형성될 수 있다.
- [0037] 도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 나노 구조물 제조방법에서 2단계에 해당하는 모습을 개략적으로 도시한 도면이다.
- [0038] 도 5를 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 나노 구조물 제조방법에서는 1단계 이후에 중간층(120)과 나노패턴(130)을 함께 가공하여 중간층(120) 및 나노패턴(130)의 형태가 상부에서 하부로 갈수록 너비가 작아지는 역테이퍼 형상을 갖도록 나노 구조물을 제조할 수 있다.
- [0039] 중간층(120) 및 나노패턴(130)의 높이(H1,H2)는 한정되지 않는다. 예를 들어 나노패턴(130)의 높이(H1)는 50nm 이상을 가지도록 형성할 수 있고, 중간층(120)의 높이(H2)는 10nm 내지 700nm에 해당하도록 형성할 수 있다. 본 발명의 다른 실시예에 따른 나노 구조물 제조 방법에서는 중간층(120) 및 나노패턴(130)을 역테이퍼 형상으로 형성함으로써, 초발수성 특성을 가지면서도(접촉각 150° 이상) 상기 초발수성 특성을 지속적으로 유지할 수 있다는 장점이 있다.
- [0040] 상기 가공방법으로는 전술한 실시예에서와 마찬가지로 나노패턴(130)보다 중간층(120)의 식각속도가 상대적으로 높은 식각 선택비(Ethching Selectivity)를 갖는 식각 가스 또는 용매를 이용하는 방법을 사용할 수 있다. 이에 대해서는 상술한 것과 동일 또는 유사하므로 중복 설명은 생략하기로 한다.
- [0041] 상술한 것과 같이, 본 발명의 실시예들은 나노 구조물을 중간층의 너비가 나노패턴의 너비보다 작도록 형성하거나 역테이퍼 형상으로 형성하여 상대적으로 작은 중횡비로 나노 구조물을 제조함으로써, 초발수성 및 초발유성을 지속적으로 유지할 수 있을 뿐더러 보다 용이한 공정으로 나노 구조물을 제조 가능하다.
- [0042] 이하, 본 발명의 구체예에 대하여 설명하도록 한다. 다만, 하기의 구체예가 본 발명을 한정하지 않음은 자명하

도면

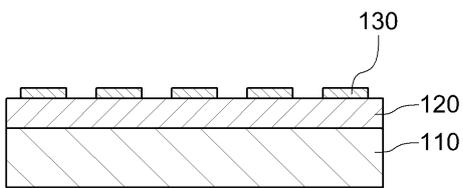
도면1



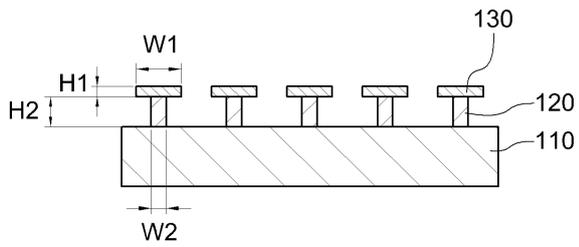
도면2



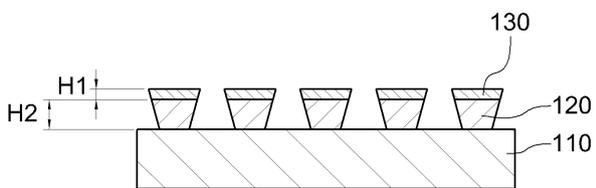
도면3



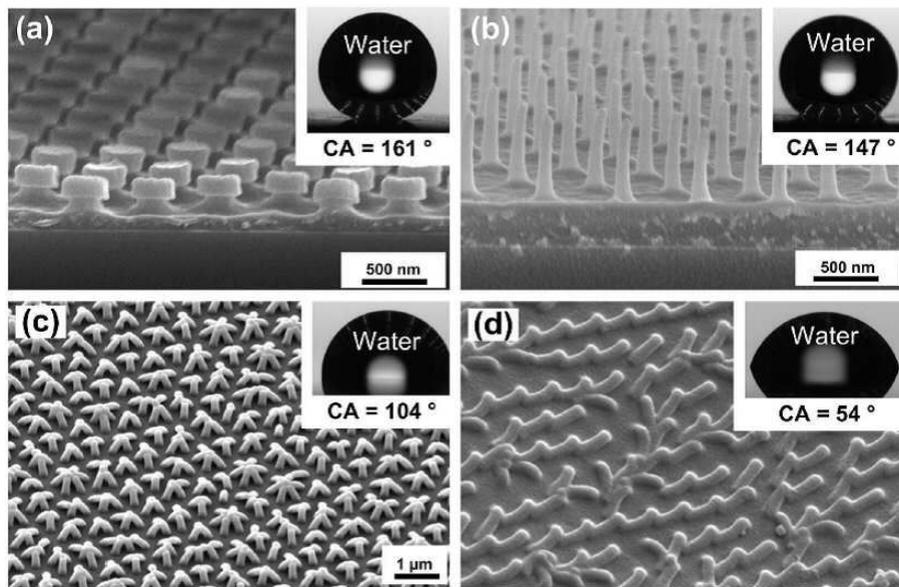
도면4



도면5



도면6



도면7

