

# 셀룰로오스를 이용한 마이크로 몰드 및 나노섬유 제작

## Fabrication of the micro-mold and nanofiber using cellulose solution

조기연\* 임현규\*\* 강광선† 김재환\*\*\*

Ki-Youn Cho, Hyun-Kyu Lim, Kwang-Sun Kang and Jaehwan Kim

**Key Words :** Electro-Active Paper, EAPap, Cellulose acetate, Soft mold, Nanofiber

### ABSTRACT

Cellulose is a beneficial material that has low cost, lightweight, high compatibility and biodegradability. Recently electro-active paper (EAPap) on cellulose base was discovered as a smart material and actuator through ion migration and piezoelectric effect. Furthermore cellulose has a potentiality to apply the display material, because of its high reflectivity, flexibility and high transmittance. The various shapes and height patterns of the Cellulose acetate (CA) solution, such as circle and honeycomb patterns, were fabricated and observed by field emission scanning electron microscope (FESEM, S4300 Hitachi). The resulting pattern showed uniform size in the large area without defect. After stretching the CA film with saponification process in the sodium methoxide in methanol solution, Most of the compositions become one directional ordered nanofibers below 50nm.

## 1. 서론

셀룰로오스는 자연으로부터 얻을 수 있는 생분해능력이 있고 자연친화적이며 낮은 가격과 석유 기반이 아닌 고분자이다. 오늘날 많은 기업과 연구소들은 환경친화적이며 가격적으로도 저렴한 가격의 대체 고분자를 찾아 적용하기 위하여 많은 연구를 진행하고 있다. 셀룰로오스는 이러한 조건에 맞는 최적의 물질이다. 또한 셀룰로오스의 속이 비어있는 된 셀벽(Cell wall)은 생물학적 시스템에서 식물의 유연성과 기계적인 강도를 높여주는 작용을 하고 있다. 구조적으로 강하면서 유연하고 높은 투명도를 가지고 있는 셀룰로오스는 분자구조의 변화를 통해 물리적 성질을 변화시켜 코팅, 의학, 섬유산업, 광학필름 등 다양한 재료에 응용이 가능하다. [1-5] 2004 년에 처음으로 보고된 허니컴 형태의 셀룰로오스 아세테이트 필름은 마이크로 크기의 작은 구멍(porous)을 만들어 의학재료로서 시도되고 있다. [6]

요즘 디스플레이 분야에서 큰 이슈는 얇고 유연한 형태의 디스플레이 제작이다. 기존의 종이를 대체할 전자종이는  $0.1\mu\text{m}$  이하의 구슬이나 캡슐을 이용해 전류를 흘려주면 회전하거나 이동하는 원리로 작동한다. [7]

셀룰로오스에서 일반적으로 생성되는 나노섬유 다발은 2-20nm 정도의 크기를 가지고 있으며 65~95%의 높은 결정구조를 가지고 있다. [8] 이들 나노섬유는 식물의 세포벽 안에서 강한 수소결합으로 연결되어 있으며 이는 식물이 어느 정도 강도를 유지하는데 중요한 작용을 하고 있다. 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical-mediated oxidation [9]이나 초음파 기술[10]에 의해서 천연셀룰로오스로부터 나노섬유를 얻는 방법들이 소개되기도 하였다. 이러한 나노섬유들은 가시광선영역의 빛 파장보다 10분의 1 보다 작은 구경을 가지고 있다면 빛의 산란이 줄어들어 높은 투명도를 가질 수 있다. 따라서 나노섬유 네트워크를 잘 활용한다면 다양한 광학적인 구조물에 적용이 가능하다. [11]

## 2. 실험

### 2.1 포토레지스터 마이크로 패턴 제작

다양한 크기의 마이크로 몰드 패턴을 제작하기 위하여 포토레지스터(Microchem, SU-8)를 이용하였다. 먼저 포토레지스터를 다양한 두께로 웨이퍼 위에 스핀코팅(Laurell, EDC2-100)을 하였다. 그 후 65°C 와 95°C 도로 각각의 두께에 맞는 시간으로 베이킹을 해준다. 이것을 UV (365nm)를 조사하여 주면 포토레지스터의 빛을 받은 부분에는 강한 결합(Cross linking)이 생기게 된다. Figure 1 은 이 실험을 수행하였던 나노임프린팅 장비(신우 MST, NI-80P)를 보여주고 있다. 결합이 생성된 후 다시한번 65°C 와 95°C 로 베이킹을 해준 후 현상액(1-Methoxy-2-propanol acetate)을 이용하여 강한 결합(Cross linking)

† 인하대학교 기계공학과  
E-mail : kkgang@inha.ac.kr  
Tel : (032) 874-7325, Fax : (032) 832-7325  
\* 인하대학교 대학원 기계공학과  
\*\* 인하대학교 대학원 기계공학과  
\*\*\* 인하대학교 기계공학과

이 되지 않은 부분을 제거해준다. 그 후 150°C 에서 15 분간 하드베이킹을 해준다. 이것은 포토레지스트가 다른 용액에 의해서 손상되는 것을 막아주기 위해서 이다.



Fig. 1 Nano imprinting equipment image

## 2.2 셀룰로오스 마이크로 몰드 제작

셀룰로오스 아세테이트는 아세톤, 아세토니트릴, DMAc(dimethylacetamide)와 같은 단일 용액에 잘 녹는 성질을 가지고 있다. 몰드 제작을 위해서 아세톤 100mL 에 셀룰로오스 15%를 녹인다. 이 셀룰로오스 아세테이트 15%용액(CA)을 이미 만들었던 포토레지스터 패턴 위에 부은 후 스핀코팅을 해준다. 스핀코팅을 하는 동안 CA 의 아세톤은 증발하며 필름이 만들어 진다. 다음으로 이 패턴을 웨이퍼 위에서 떼어내면 포토레지스터의 패턴이 그대로 CA 에 전사(Transfer)된다. Figure 2 는 CA 마이크로 몰드 제작방법을 도식화 한 것을 보여주고 있다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1 셀룰로오스 마이크로 몰드

셀룰로오스 속의 미세구멍의 크기는 프리즘 시트나 전자종이와 같은 디스플레이와 관련된 필름을 만들 때 중요한 요소를 차지하고 있다. 투명한 필름을 만들기 위해서는 표면이 일반적으로 미세구멍이 없어야 한다. [7] Figure 3 는 셀룰로오스 아세테이트 몰드의 표면과 단면의 FESEM 이미지를 보여주고 있다. 이 이미지를 살펴보면 넓은 면적에 매끄러운 표면을 가지고 있으며 어떠한 균열도 발견할 수 없었다. 이 필름을 의학분야의 막(Membrane)이나 필터와 같은 분야에 적용을 위

해선 다공구조의 필름을 만들 필요가 있다. 이처럼 다양한 용액에 따른 포러스한 구조를 만드는 많은 연구가 이루어 지고 있다. [12]

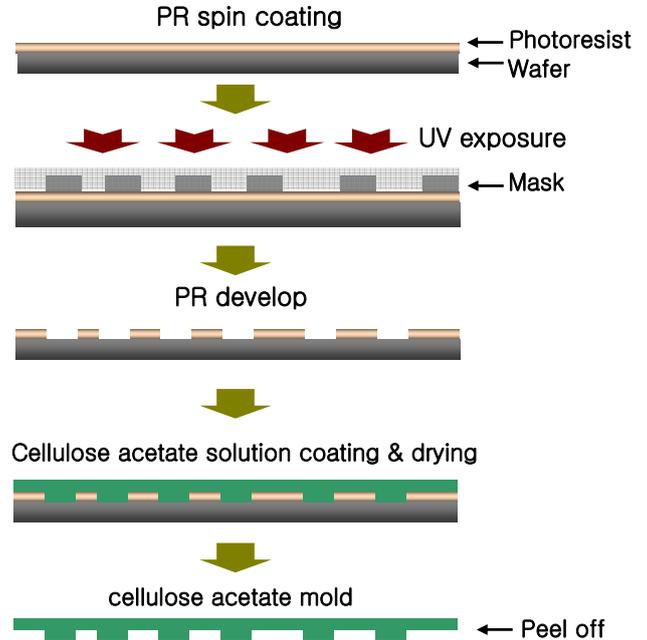


Fig. 2 Schematic of the CA micro mold fabrication process. First, the photoresist was spin-coated onto the si-wafer. The film was exposed by UV-light (365nm) and washed away using developer. The next step, the CA solution was spin-coated and peeled off from the wafer after drying.

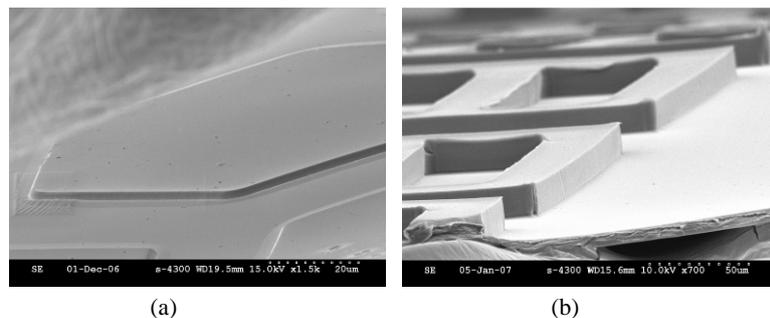


Fig. 3 FESEM cross-section images of the CA films. The left direction image is a part of a honeycomb pattern (a). The right direction image is a part of a shell pattern (b). The depth of the PR pattern is about 2µm and 15µm. and the depth of the CA pattern is 1.9µm 15.1µm. Both images had almost same height and no defect.

### 3.2 셀룰로오스 나노섬유 제작

셀룰로오스 아세테이트 15g 을 100mL 의 아세톤 용액에 녹인다. 이 용액을 스핀코팅한 후 필름을 만들고 기판에서 떼어낸 후 가로세로비가 1:4 가 되도록 자른다. 그 후 필름의 양쪽방향으로 스트레칭을 가한 다음 각각의 필름을 0.05mole 의 수산화나트륨이 녹아있는 3 차 증류수와 0.05

mole 의 나트륨메톡사이드가 녹아있는 메탄올 용액에 각각 담가 둔다. 24 시간이 지난 후 각각의 필름을 3 차 증류수와 메탄올 용액에 3 번 정도 헹군다. 가로방향과 세로방향으로 필름을 자른 후 FESEM 으로 단면을 관찰 하였다. Figure 4 는 NaOH 를 이용한 Saponification 처리의 셀룰로오스 아세테이트의 전과 후의 이미지 비교사진이다. 처리전의 셀룰로오스 아세테이트 필름과 비교해볼 때 수산화나트륨 용액에 담긴 필름의 표면이 거칠어졌음을 확인 할 수 있다.

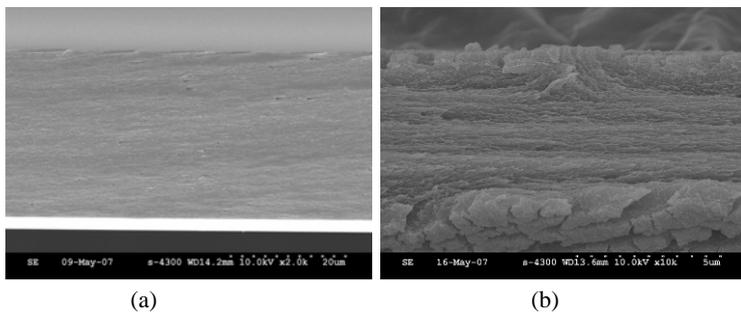


Fig. 4 FESEM cross-section images of the CA films. The left direction image is CA image before treatment (a). The right direction image is regenerate cellulose after saponification process using NaOH in DI water (b). Regenerate cellulose had rough surface morphology.

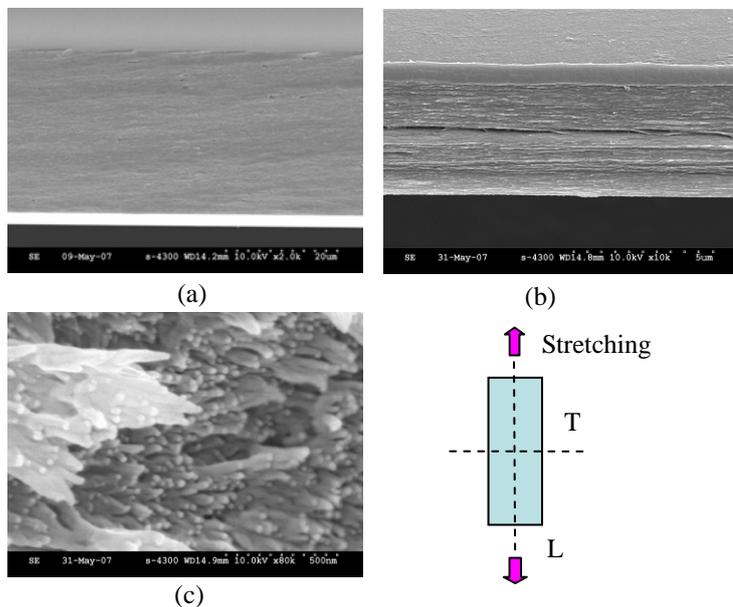


Fig. 5 FESEM cross-section images of the CA films. The left top direction image is CA image before treatment (a). The right top direction image is regenerate cellulose to tearing at transverse direction after saponification process  $\text{NaOCH}_3$  in MeOH (b). The enlarged image of regenerate cellulose shows nanofiber structure at 10000 magnifications.

하지만 Figure 5 에서 보는 바와 같이 나트륨메톡사이드 용액에 담긴 필름의 표면은 기존의 필름과 거의 유사한 표면 상태를 보여주고 있다. 또한 스트레칭 방향으로 자른 필름의 경우 적층구조를 하고 있는 것을 알 수 있다. 가로방향으로 자른 필름의 경우를 확대해 보면 나노섬유들이 생겨난 것을 확인 할 수 있다. 이 필름의 투명도를 초기의 것과 비교해 보아도 거의 유사한 투명도를 나타내는 것을 알 수 있다. Figure 6 은 UV-visible 결과를 보여주고 있다.

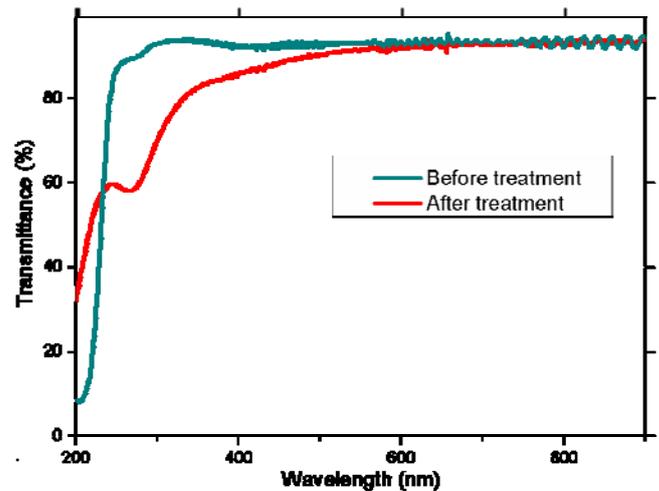


Fig. 6 UV-visible spectra before saponification process and after 24 hours. Both films are almost same transmittance intensity.

#### 4. 결론

셀룰로오스 아세테이트는 특별한 손상 없이 넓은 지역에 완벽한 패턴이 형성되는 것을 알 수 있다. 이는 마이크로 몰드 기술 중 고분자를 이용한 매우 빠르고 정확한 프로세스라 할 수 있다. 또한 셀룰로오스 아세테이트는 나트륨메톡사이드를 이용한 Saponification 프로세스를 통해 30~40nm 크기의 섬유가 생성되는 것을 확인 할 수 있었다. 디스플레이와 광학분야에 적용하기 위하여 많은 연구소와 회사에서 연구를 하고 있는 요즘 셀룰로오스는 이러한 분야에서 가장 적합한 물질 중 하나가 될 수 있다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부/한국과학재단의 창의적연구진흥사업(EAPAP Actuator) 지원으로 수행되었음.

## 참고문헌

- (1) Uhrich, K. E., Cannizzaro, S. M., Langer, R. S. and Shakesheff, K. M., "Polymeric Systems for Controlled Drug Release.", *Chemical Reviews*, 99, 3181-3198, 1999.
- (2) Buchanan, C. M. and Parker, S. W., *World Patent Appl. WO91, 14168*, 1993.
- (3) Ellery, E. E., Mitchell, M. G., Grosswhite C. K. and Monk, D. W., "Films made from paper containing cellulose ester fiber", *US Patent Issued on May 20*, 1997.
- (4) Malm, C. J., Mench, J. W., Kendall, D. L. and Hiatt, G. D., *Ind. Engng. Chem.*, 43, 688, 1951.
- (5) Baker, R.W., "Membrane Technology and Applications.", McGraw-Hill, New York, 2000
- (6) Kasai, W., Kondo, T., "Fabrication of Honeycomb Patterned Cellulose Films.", *Macromolecular Bioscience*, 4, 17-21, 2004.
- (7) Comiskey, B., Albert, J. D., Yoshizawa, H. and Jacobson J., "An electrophoretic ink for all printed reflective electronic displays.", *Nature*, Vol 394(16), July, 1998.
- (8) Saito, S., Kimura, S., Nishiyama, Y. and Isogai, A., "Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO Mediated Oxidation of Native Cellulose.", *Biomacromolecules*, 8, 2485-2491, 2007.
- (9) Zhao, H. P., Feng, X. Q. and Gao, H., "Ultrasonic technique for extracting nanofibers from nature materials.", *Applied Physics Letters*, 90, 073112, 2007.
- (10) Nogi, M., Handa, K. and Nakagaito, A. N., "Optically transparent bionanofiber composites with low sensitivity to refractive index to the polymer matrix.", *Applied Physics Letters*, 87, 243110, 2005.
- (11) Ifuku, S., Nogi, M., Abe, K., Handa, K., Nakatsubo, F. and Yano, H., "Surface Modification of Bacterial Cellulose Nanofibers for Property Enhancement of Optically Transparent Composites: Dependence on Acetyl Group DS.", *Biomacromolecules*, 8, 1973-1978, 2007.
- (12) Y. Chen, J. Au, P. Kazlas, A. Ritenour, H. Gates, M. McCreary, "Flexible active matrix electronic ink display.", *Nature*, 423, 136, 2003.