≪연구논문≫ 한국진공학회지 제19권 4호, 2010년 7월, pp.300~306

금 나노입자 마스크를 이용하여 제작한 초소수성 마이크로-나노 혼성구조

이초연[a,b] · 윤석본[a] · 장건익[b] · 윤완수[a]*

[a]한국표준과학연구원, 대전 305-340

[b]충북대학교 재료공학과, 청주 361-763

(2010년 3월 7일 받음, 2010년 3월 30일 수정, 2010년 3월 31일 확정)

소수성 고분자를 사용하여 제작한 마이크로구조에 금 나노입자를 마스크로 이용하는 반응성이온식각(RIE: Reactive Ion Etching)을 적용하여 초소수성을 갖는 마이크로-나노 혼성구조를 제작하였다. 소수성 고분자로는 PFPE (perfluoropolyether bisurethane methacrylate)를 사용하였으며 마이크로 단일구조는 PDMS (polydimethylsiloxane) 몰드를 사용하는 스탬핑 방식으로 제작하였다. 다양한 형태로 제작한 PFPE 마이크로 단일구조와 마이크로-나노 혼성구조의 표면 접촉각을 측정하여 표면 미세구조에 따른 소수성의 변화를 관찰하였다. 마이크로 단일구조의 경우 접촉각은 안정적인 값을 보이지 못하였으나 단일구조에 나노입자를 사용한 식각을 적용해 나노구조가 형성됨에 따라 150° 이상의 접촉각을 갖는 초소수성 표면이 매우 높은 재현성으로 용이하게 형성되었다.

주제어 : 초소수성, 마이크로-나노 혼성구조, 금 나노입자 마스크, PFPE, 접촉각

I. 서 론

최근 들어 자연계의 기능과 효과를 모방한 재료 기술로서 생체모사에 기초한 방법들이 광범위하게 연구되고 있는데 [1,2], 그 중에서도 마이크로와 나노 크기의 미세한 돌기를 가지고 있는 연잎의 초소수성에 착안한 마이크로-나노 혼성구조의 제조에 많은 관심과 연구가 집중되고 있다 [3-5].

초소수성 표면을 갖는 재료의 개발에 있어 중요한 인자는 물질 자체가 갖는 소수성 정도와 마이크로 및 나노구조에 의해 형성되는 재료의 높은 표면 거칠기이다. 따라서, 초소수성 표면을 얻기 위해서는 소수성 물질을 마이크로-나노 혼성구조로 만들거나 마이크로-나노 혼성구조를 만든 후 소수성 물질로 재료의 표면을 코팅하는 방식이 사용된다. 실제로, 미세 구조의 표면 에너지를 낮추기 위한 화학적인 표면 처리 방법에는 플루오르알킬실란과 같은 소수성을 나타내는 표면 처리제를 이용한 표면 처리 방법과 소수성 특성을 갖는 플루오르화된 고분자 물질을 이용하여 소수성 표면의 특성을 갖는 미세 구조를 제조하는 방법 등이 보고된 바 있다 [6,7].

마이크로-나노 혼성구조를 제작하는 방법으로는 실제 연꽃잎을 주형으로 이용하여 이를 전사한 구조를 만드는 방법 [8], AAO 또는 니켈 주형을 사용하여 구조물을 만드는 방법 [9], 크기가 서로 다른 입자를 쌓아 마이크로구조와 나노 구조의 복합구조를 만드는 layer-by-layer (LBL) 방법 [10,11] 등이 보고되었다. 이밖에도 졸-겔(sol-gel)법 [12], 화학증기증착(chemical vapor deposition) [13], 탄소나노튜브나 ZnO 나노선(nanowire)을 이용하는 방법 [14,15] 등 매우 다양한 방식을 동원하여 마이크로-나노 혼성구조를 제작하고 있다.

본 연구에서는 각각 간단한 마이크로구조 제작 기술과 나노구조 제작 기술인 마이크로 스탬핑과 나노입자 마스크 에칭을 이용하여 유리 기판 표면에 PFPE의 초소수성 박막을 제작하였다. PDMS 몰드를 사용하여 PFPE 고분자 박막의 마이크로 단일구조를 제조한 후, 금 나노입자를 마스크로 사용하고 RIE 공정 [16,17]을 적용하여 150° 이상의 접촉각을 보이는 초소수성 표면을 제작하였다. 또한, 다양한 구조를 갖는 마이크로 단일구조와 마이크로-나노 혼성구조에서의 접촉각을 측정하여 마이크로구조의 형태와 나노구조의 도입이 PFPE 표면의 초소수성에 미치는 영향을 알아보았다.

* [전자우편] wsyun@kriss.re.kr

Ⅱ. 실험방법

1. 소프트 리소그라피를 이용한 마이크로 단일구조의 제작

4.5 μm 높이를 갖는 마이크로 단일구조를 제작하기 위해서는 동일한 구조의 패턴을 제작하여 PDMS 몰드를 사전 제작하는 과정이 필요하다. 이를 위한 첫 과정으로, 실리콘 웨이퍼 위에 negative 감광제인 AZ nLOF 2035를 500 rpm으로 10초, 1,500 rpm으로 30초 동안 스핀 코팅한 후, 110°C에서 1분 동안 열처리하였다. 다음으로 photo mask aligner (MA6, Karl Suss, Deutschland)를 이용하여 80 mJ/cm^2 가량의 자외선에 노광시켜 패턴을 형성한 후, 추가적으로 110°C에서 1분 동안 열처리하였다. 5분 후에 AZ 300 MIF 현상액으로 실온에서 2분 동안 현상한 다음, 증류수로 세척하여 4.5 μm 높이의 감광제 패턴을 얻었다.

30 μm의 높이를 갖는 마이크로 단일구조는 SU8-25 감광제를 사용하여 제작하였다. 앞의 경우와 같은 조건으로 스핀 코팅 한 후, 95°C에서 10분 동안 열처리하였다. 다음으로 photo mask aligner를 사용하여 마스크를 원하는 위치에 두고 300 mJ/cm^2 가량의 자외선에 노광시켜 패턴을 형성시킨 후, 추가적으로 95°C에서 3분 30초 동안 열처리하였다. 마지막으로, SU8 현상액으로 실온에서 5분 동안 현상한 후 증류수로 세척하였다.

제작한 4.5 μm와 30 μm의 높이를 갖는 마이크로 단일구조 위에 PDMS (SylgardTM 184)와 경화제가 10 : 1 (w/w)의 비율로 섞인 용액을 붓고 100°C에서 약 12시간 동안 열처리하여 경화시킨 후, 웨이퍼로부터 떼어내어 음각 형상을 갖는 PDMS 몰드를 제조하였다. 경화된 PDMS 몰드에 PFPE를 채우고 유리 기판에 부착하여 7.8 J/cm^2 자외선에 경화시킨 뒤 PDMS 몰드를 떼어내어 PFPE 마이크로구조를 제작하였다.

2. 금 나노입자의 합성

450 ml의 증류수에 2.86 ml의 40 mM $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ 용액을 넣고 강하게 교반하였다. 이 용액에 5 ml의 34 mM trisodium citrate dehydrate 용액을 첨가하고, 추가로 10분 동안 격렬하게 교반한 후 실온으로 반응 온도를 낮추어 평균 직경이 50 nm인 금 나노입자를 합성하였다. 합성된 금 나노입자는 UV/vis 스펙트럼과 전자현미경 사진으로 확인하였다.

3. 마이크로-나노 혼성구조의 제작

먼저 PFPE 마이크로 단일구조를 20분 동안 O_2 플라즈마로 처리하여 표면의 화학적 활성을 부여하였다. O_2 플라즈마로 처리된 마이크로 단일구조는 메탄올, 1% 아세트산 수용액, 그리고 3-Aminopropyltrimethoxysilane (APTMS)를 9.5/0.5/0.1의 부피 비율로 섞은 용액에 1 시간 동안 넣은 후, 메탄올과 증류수로 세척하고 100°C에서 20분 동안 건조하여 표면에 아민기가 형성되도록 유도하였다. 이렇게 표면이 개직된 PFPE 마이크로구조를 금 나노입자 용액에 넣고 12시간 동안 기다리면, 마이크로구조 표면에 도입된 아민 반응기로 인해 금 나노입자가 PFPE 표면에 고정된다. 나노입자 용액에서 꺼낸 기판은 증류수로 세척하였다. 금 나노입자가 부착된 PFPE 마이크로구조를 RIE 공정을 이용하여 약 500 nm의 깊이로 식각하였다. RIE 공정은 20 mTorr의 진공, 20 W의 RF power, 그리고 300 W self-bias power 하에서 1분 동안 CF_4와 Ar 혼합 기체를 사용하여 수행하였다. RIE 공정 후, 마스크로 사용된 금 나노입자는 10초 동안 AU-5에 넣고 제거한 후 표면은 증류수로 최종 세척하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

PDMS 마이크로 몰드를 이용하여 임의의 기판에 형성된 PFPE 마이크로 단일구조의 표면을 금 나노입자 마스크를 이용하여 RIE 공정으로 마이크로-나노 혼성구조를 제작하는 과정을 Fig. 1(a)에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 다양한 형태를 갖도록 제작한 PDMS 몰드를 사용하여 제작된 PFPE 마이크로구조의 표면을 O_2 플라즈마 및 APTMS 처리를 통해 화학적인 활성을 부여하면 이 표면은 금 나노입자를 효과적으로 고정할 수 있다. 이렇게 금 나노입자가 고정된 구조에 RIE 공정을 적용하면, 금 나노입자로 가려지지 않고 노출된 PFPE 부분은 선택적으로 식각되어 나노구조가 형성된다. 마스크로 사용된 금 나노입자는 간단한 후처리로 제거 할 수 있으며 이러한 방식으로 임의의 기판 상에 마이크로-나노 혼성구조를 갖는 초소수성 박막을 쉽게 제작할 수 있다.

Fig. 1(b)는 PFPE 마이크로 단일구조의 주사전자현미경 사진이다. 그림에 표시한 바와 같이 a는 마이크로 원기둥의 직경, b는 기둥 간의 간격, h는 기둥의 높이를 나타내며

이 경우 a, b, h는 각각 25 μm, 30 μm, 30 μm이다. 이 표면에 Fig. 1(a)에 도시한 과정에 따라 50 nm 직경의 금 나노입자 마스크로 이용하여 제조된 마이크로-나노 혼성구조 표면의 저배율과 고배율 주사전자현미경 사진은 Fig. 1(c)에 나타내었다. 저배율 주사전자현미경 사진을 비교하면 알 수 있듯이 마이크로구조는 나노입자 마스크를 사용한 RIE 공정 과정 동안 의도하지 않은 변형이 유발되지 않고 그 형태가 매우 잘 유지되고 있으며, 그 표면에는 고배율 사진과 같은 미세한 나노구조가 잘 발달되어 있음을 확인할 수 있었다.

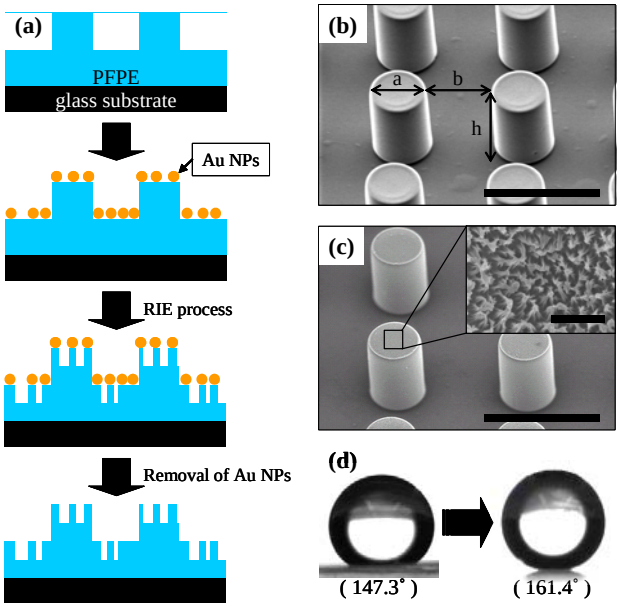

Figure 1. (a) Schematic procedure for the fabrication of micro-nano hybrid structure, (b) SEM (Scanning Electron Microscope) image of the PFPE micro structure, (c) SEM images of the micro-nano hybrid structure, (d) water droplet contact angle on the micro structure (left) and micro-nano hybrid structure (right), respectively. Scale bars in the SEM images represent 50 μm and 500 nm for low and high magnification images, respectively.

이렇게 제조된 마이크로-나노 혼성구조를 갖는 표면과 마이크로 단일구조와의 소수성 특성을 비교하기 위해 물방울의 접촉각을 측정하였다. 그 결과, 마이크로 단일구조 (Fig. 1(d) (좌))에서는 147.3°의 소수성 특성을 보이는 접촉각을 확인할 수 있었던 반면, 마이크로-나노 혼성구조를 갖는 표면(Fig. 1(d) (우))은 161.4°의 초소수성의 특성을 보였다. 이는 나노구조가 마이크로 단일구조의 표면에 도입됨으로써 초소수성 특성을 갖는 표면을 형성하는데 결정적인 역할을 하고 있음을 확인할 수 있었다. 실제로, 나노구조를 제작하기 위한 금 나노입자의 부착 과정에서 플루오로 폴리머인 PFPE의 표면에 친수성 작용기인 -OH와 $-NH_2$ 등의 그룹이 다수 형성되어 PFPE 표면의 소수성이 낮아질 가능성이 매우 큰 점을 고려할 경우 나노구조의 도입은 초소수성의 발현에 결정적인 역할을 하는 것으로 생각할 수 있다.

PFPE 마이크로 패턴의 형상이 소수성 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 Fig. 2와 같이 마이크로 단일구조의 간격(b)과 높이(h)를 달리하여 제작하고, 각각의 표면에 대한 물방울의 접촉각을 측정하여 보았다. Fig. 2(a)는 a×b×h가 25 μm×30 μm×4.5 μm인 구조를 보여 주고 있으며, Fig. 2(b)는 25 μm×5 μm×4.5 μm, 그리고 Fig. 2(c)는 25 μm×30 μm×30 μm의 차원을 갖는 마이크로 단일구조의 주사전자현미경 사진을 보여 주고 있다. 각 그림의 삽도(inset)는 각각의 표면에서 측정한 물방울의 접촉각을 보여주는 광학현미경 사진이다. 각각의 마이크로 단일구조에서 측정한 접촉각은 108.4° (Fig. 2(a)), 143.0° (Fig. 2(b)), 그리고 147.3° (Fig. 2(c))로서, 마이크로 단일구조의 간격이 좁고 높이가 높을수록 접촉각이 더 크게 측정되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 앞서 언급한 마이크로-나노 혼

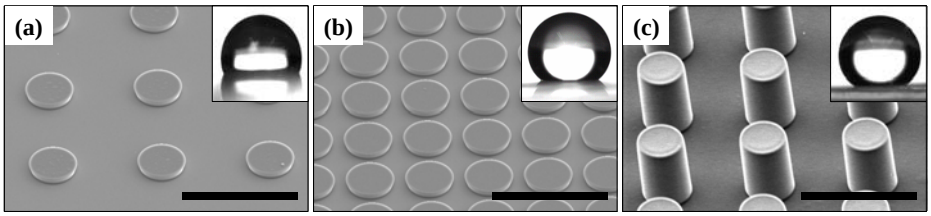

Figure 2. SEM images of PFPE micro structures with dimension of (a) a×b×h=25 μm×30 μm×4.5 μm, (b) a×b×h=25 μm×5 μm×4.5 μm, and (c) a×b×h=25 μm×30 μm×30 μm, respectively. Scale bar represents 50 μm. (Inset) Water droplet contact angle on the micro structures.

성구조를 갖는 초소수성 표면과 비교하여, 마이크로 단일 구조만으로는 초소수성을 갖는 표면을 구현할 수 없었고, 미세한 진동에 의해 물방울이 퍼지는 현상으로 인하여 처음의 접촉각을 유지하지 못하는 불안정한 상태를 보였다. 곧, PFPE 마이크로구조만으로 이루어진 표면은 초소수성의 경계인 150° 이상의 접촉각을 구현하기 어려울 뿐 만 아니라 안정성이 결여된 일시적 소수성을 보여 주는 것을 알 수 있다. 이러한 PFPE의 마이크로 단일구조에 나노구조를 도입하여 마이크로-나노 혼성구조를 제작하면 매우 안정적인 초소수성 표면 특성을 보이게 된다.

Fig. 3은 Fig. 2에 나타낸 PFPE 마이크로 단일구조 하나에 대한 마이크로-나노 혼성구조의 제작 과정의 매 단계에서 얻은 전자현미경 사진이다. Fig. 3(b), 3(c)와 3(d)에 삽입된 그림(inset)은 그림에 표시된 영역에 대한 고배율의 주사현미경 사진이다. 각 단계의 저배율 주사전자현미경 사진에서 볼 수 있듯이 마이크로-나노 혼성구조를 얻기 위한 일련의 과정에서 PFPE 마이크로 단일구조의 모양은 그 형태가 매우 잘 유지되고 있는데, 이것은 금 나노입자를 마스크로 사용하는 RIE 식각 공정이 임의의 형태를 갖는 마이크로구조물에 적용 가능함을 입증한다.

Fig. 3(b)에 삽입된 고배율 주사전자현미경 사진으로부터 금 나노입자가 마이크로구조물에 고르게 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있는데, 이는 나노구조의 형성을 위하여 사용한 금 나노입자의 고정화 과정이 매우 성공적으로 진행되었음을 알 수 있다. 이것은 O_2 플라즈마 및 APTMS의 처리가 마이크로 패턴 상에서도 균일하게 진행되어 citrate에 의해 음의 표면전하를 띠는 금 나노입자의 고정을 효과적으로 진행하도록 도운 것으로 해석할 수 있다. 또한, Fig. 3(c)와 3(d)에 삽입된 사진은 금 나노입자를 마스크로 이용하여 RIE 공정을 한 후 금 나노입자가 제거되기 전과 후의 표면 미세구조를 보여주고 있다. 그림으로부터 알 수 있듯이, 50 nm의 금 나노입자에 의해 가려진 부분은 RIE 과정에서 식각되지 않아 실험조건에서 약 500 nm 정도의 높이를 보이는 나노기둥 형태의 PFPE 나노구조물이 형성되었음을 알 수 있다. RIE 공정은 비등방성 식각을 하는 특성이 있으나 식각이 진행됨에 따라 점차로 길게 제작되는 PFPE 나노기둥은 그 기계적인 연성에 의해 그림에서 볼 수 있듯이 몇 개씩의 나노기둥이 서로 달라붙는 현상이 유도되는 것으로 생각되는데, 이러한

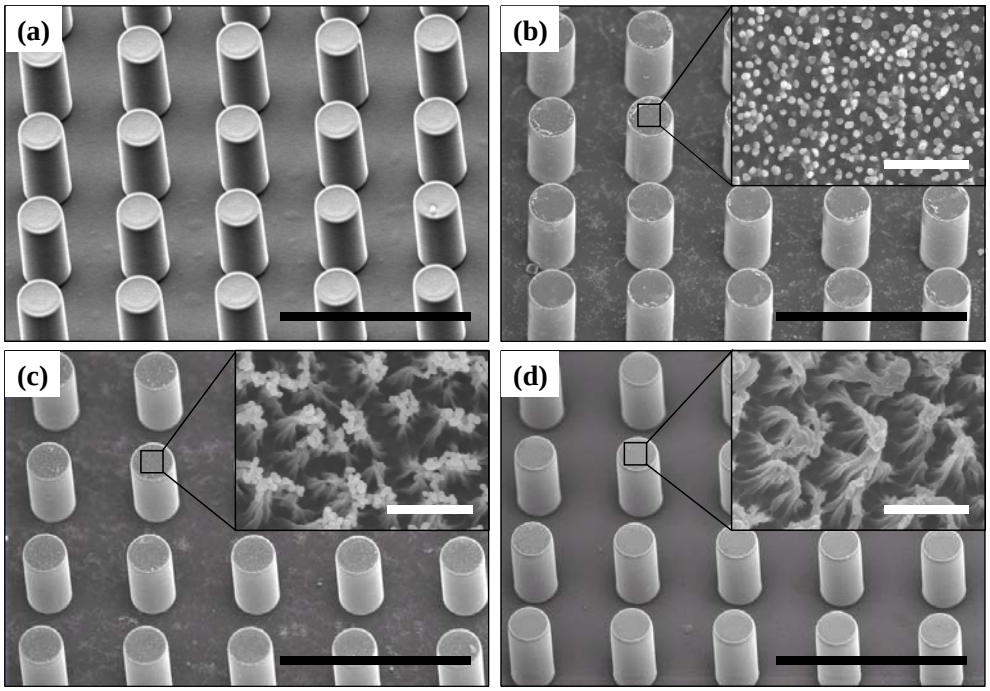

Figure 3. SEM images taken after each steps in the fabrication of the micro-nano hybrid structures starting from a micro structure of a×b×h=25 μm×30 μm×30 μm. (a) PFPE micro structure, (b) Au NPs attached-PFPE micro structure, (c) Au NPs attached-PFPE micro-nano hybrid structure obtained after RIE by gas mixture of CF_4 and Ar, and (d) PFPE micro-nano hybrid structure obtained after removal of Au NPs. Scale bar represents 100 μm and 500 nm for low- and high-magnification SEM images, respectively.

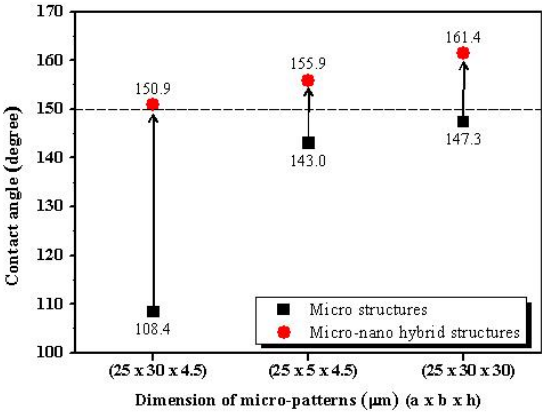

Figure 4. Changes of the contact angle on various PFPE film surfaces: micro structures (square symbol) and micro-nano hybrid structures (circle symbol).

과정을 통하여 제작한 표면이 우수한 초소수성을 보이는 것을 보아, 이러한 부분적인 뭉침 현상이 초소수성 특성의 발현에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 다양한 형태의 마이크로 단일구조들과 각각에 나노구조가 도입된 마이크로-나노 혼성구조를 갖는 표면에 대하여 측정한 나노구조 형성 전과 후의 접촉각을 보여주고 있다. 모든 마이크로 단일구조는 나노구조의 도입에 따라 물방울의 접촉각이 150° 이상인 초소수성 표면의 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 각각의 마이크로 단일구조에 나노기둥 모양의 나노구조가 도입될 때, 약 39.2 %, 약 9.0 %, 그리고 약 9.6 %의 접촉각 증가를 보여 주었다. 우리는 이러한 결과로부터 마이크로 단일구조의 형상을 제어하는 것보다는 나노기둥 구조를 도입하여 마이크로-나노 혼성구조를 만드는 것이 PFPE의 초소수성 표면 형성에 결정적인 역할을 하는 것을 알 수 있었다.

IV. 결 론

초소수성 표면을 갖는 마이크로-나노 혼성구조는 마이크로 단일구조의 표면에 금 나노입자를 도입한 후, 이들 금 나노입자를 마스크로 이용하는 RIE 공정을 통해 성공적으로 제작할 수 있었다. 다양한 형태의 마이크로 단일구조와 이들의 표면에 나노구조를 형성한 마이크로-나노 혼성구조를 갖는 표면의 초소수성을 체계적으로 조사하였다. PFPE 마이크로 단일구조의 경우 간격이 좁고 높이가 높을수록 접촉각이 커지지만 형태의 변화만으로는 초소수성 특성을 보이기 어려웠으며, 소수성 특성도 매우 불안정하게 관측되었다. 그러나 마이크로 단일구조의 표면에 나노기둥을 제작하여 얻어진 마이크로-나노 혼성구조의 경우는 모든 경우에서 안정적인 초소수성을 보여 주었다. 금 나노입자를 마스크로 사용하는 식각공정은 마이크로구조 등에 변형을 유발하지 않으면서 매우 간단하게 대면적의 나노기둥 형태의 나노구조를 제작할 수 있어 초소수성 표면 형성 이외에도 표면 나노구조의 적용을 요구하는 다양한 분야에 활용될 가능성이 높은 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 지식경제부의 "나노바이오측정제어기술 개발사업"과 한국표준과학연구원의 "나노물질 안전성 평가기술 개발사업"의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

[1] B. Cortese, S. D'Amone, M. Manca, I. Viola, R. Cingolani, and G. Gigli, Langmuir **24**, 2712-2718 (2008).

[2] X. Song, J. Zhai, Y. Wang, and L. Jiang, J. Phys. Chem. B **109**, 4048-4052 (2005).

[3] L. Feng, S. Li, Yi. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, and D. Zhu, Adv. Mater. **14**, 1857-1860 (2002).

[4] W. Barthlott and C. Neinhuis, Planta **202**, 1-8 (1997).

[5] X. Feng and L. Jiang, Adv. Mater. **18**, 3063-3078 (2006).

[6] Z.-Z. Gu, H. Uetsuka, K. Takahashi, R. Nakajima, H. Onishi, A. Fujishima, and O. Sato, Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 894-897 (2003).

[7] J. Zhang, J. Li, and Y. Han, Macromol. Rapid Commun. **25**, 1105-1108 (2004).

[8] S.-M. Lee and T. H. Kwon, J. Micromech. Microeng. **17** 687-692 (2007).

[9] W. Lee, M.-K. Jin, W.-C. Yoo, and J.-K. Lee,

Langmuir **20**, 7665-7669 (2004).

[10] M. Jin, X. Feng, J. Xi, J. Zhai, K. Cho, L. Feng, and L. Jiang, Macromol. Rapid Commun. **26**, 1805-1809 (2005).

[11] C.-H. Xue, S.-T. Jia, J. Zhang, and L.-Q. Tian, Thin Solid Films **517**, 4593-4598 (2009).

[12] K. K. S. Lau, J. Bico, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, G. H. McKinley, and K. K. Gleason, Nano Lett. **3**, 1701-1705 (2003).

[13] D. Öner and T. J. McCarthy, Langmuir **16**, 7777-7782 (2006).

[14] T. T. Truong, R. Lin, S. Jeon, H. H. Lee, J. Maria, A. Gaur, F. Hua, I. Meinel, and J. A. Rogers, Langmuir **23**, 2898-2905 (2007).

[15] B. Liu, Y. He, Y. Fan, and X. Wang, Macromol. Rapid Commun. **27**, 1859-1864 (2006).

[16] 강길범, 김성일, 한일기, 한국진공학회지 **16**, 366 (2007).

[17] 최춘기, 한상필, 정명영, 한국진공학회지 **12**, 288 (2003).

≪Research Paper≫ Journal of the Korean Vacuum Society Vol.19 No.4, July 2010, pp.300~306

Fabrication of Superhydrophobic Micro-Nano Hybrid Structures by Reactive Ion Etching with Au Nanoparticle Masks

C. Y. Lee[a,b], S. B. Yoon[a], G. E. Jang[b], and W. S. Yun[a*]

[a]*Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS), Daejeon 305-340*
[b]*Department of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763*

(Received March 7, 2010, Revised March 30, 2010, Accepted March 31, 2010)

Superhydrophobic micro-nano hybrid structures were fabricated by reactive ion etching of hydrophobic polymer micro patterns using gold nanoparticles as etch masks. Micro structures of perfluoropolyether bisurethane methacrylate (PFPE) were prepared by soft-lithographic technique using polydimethylsiloxane (PDMS) molds. Water contact angles on the surfaces of various PFPE micro structures and corresponding micro-nano hybrid structures were compared to examine the effects of micro patterning and nanostructure formation in the manifestation of superhydrophobicity. The PFPE micro-nano hybrid structures exhibited a very stable superhydrophobicity, while the micro-only structures could not reach the superhydrophobicity but only showed the unstable hydrophobicity.

Keywords : Superhydrophobicity, Micro-nano hybrid structure, Gold nanoparticle mask, PFPE, Contact angle

* [E-mail] wsyun@kriss.re.kr