

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2020-0084568
(43) 공개일자 2020년07월13일

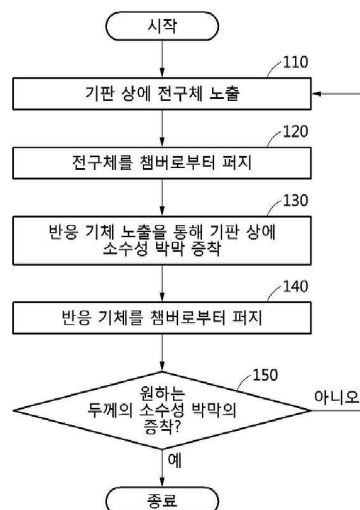
(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/455 (2006.01) **C23C 16/40** (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/45553 (2013.01)
C23C 16/401 (2013.01)
(21) 출원번호 **10-2019-0000628**
(22) 출원일자 **2019년01월03일**
심사청구일자 **2019년01월03일**

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(주)원익머트리얼즈
충청북도 청주시 청원구 오창읍 양청3길 30
(72) 발명자
김형준
서울특별시 영등포구 국제금융로 79, E동 201호(여의도동, 한양아파트)
남태욱
서울특별시 송파구 가락로 187, 6동 305호(송파동, 한양아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김연권

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **아미노실란계 전구체 기반의 소수성 박막 형성 방법****(57) 요약**

본 발명은 소수성 박막의 형성 방법에 관한 것으로서, 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 기판 상에 적어도 둘 이상의 실리콘(Si, Silicon) 원소를 포함하는 아미노실란계 전구체 기체를 노출시키는 단계와, 아미노실란계 전구체 기체를 챔버로부터 퍼지시키는 단계와, 기판 상에 반응 기체를 노출시켜 기판 상에 소수성 박막을 증착 시키는 단계 및 반응 기체를 챔버로부터 퍼지시키는 단계를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

C23C 16/45527 (2013.01)

(72) 발명자

조병욱

충청북도 청주시 청원구 오창읍 2산단4로 45, 302
동 304호(오창모아미래도와이드파크)

최윤정

서울특별시 서대문구 연희로 38-20, 102동 2203호
(연희동, 연희 대우 아파트)

정현중

서울특별시 도봉구 도봉로104길 147-9, 201호(
창동)

명세서

청구범위

청구항 1

기판 상에 적어도 둘 이상의 실리콘(Si, Silicon) 원소를 포함하는 아미노실란계 전구체 기체를 노출시키는 단계;

상기 아미노실란계 전구체 기체를 챔버로부터 퍼지시키는 단계;

상기 기판 상에 반응 기체를 노출시켜 상기 기판 상에 소수성 박막을 증착 시키는 단계 및

상기 반응 기체를 상기 챔버로부터 퍼지시키는 단계

를 포함하는 소수성 박막의 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아미노실란계 전구체 기체는 실리콘(Si)-질소(N) 결합 및 실리콘(Si)-실리콘(Si) 결합을 포함하는

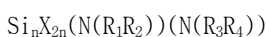
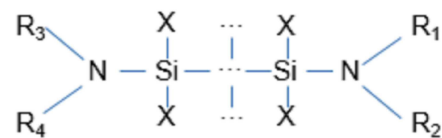
소수성 박막의 형성 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 아미노실란계 전구체 기체는 하기의 화학식 1로 표현되는 기체인

[화학식 1]



여기서, n 은 2 이상의 자연수이고, X 는 H, F, Cl, Br, I 및 CF_3 중 적어도 하나를 포함하며, R_1 내지 R_4 는 $\text{C}_a\text{H}_{2a+1}$ 를 포함하고, a 는 1 이상의 자연수인

소수성 박막의 형성 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 소수성 박막을 증착 시키는 단계는

28°C 내지 100°C 의 온도에서 상기 기판 상에 상기 소수성 박막을 증착시키는

소수성 박막의 형성 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 소수성 박막을 증착 시키는 단계는

상기 기판 상에 상기 소수성 박막을 1nm 내지 20nm 두께로 형성하는

소수성 박막의 형성 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 아미노실란계 전구체 기체를 노출시키는 단계, 상기 아미노실란계 전구체 기체를 챔버로부터 퍼지시키는 단계, 상기 소수성 박막을 증착 시키는 단계 및 상기 반응 기체를 상기 챔버로부터 퍼지시키는 단계가 순차적으로 수행되는 증착 사이클을 적어도 1회 이상 반복 수행하는

소수성 박막의 형성 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기판은 실리콘(Si, Silicon), 산화알루미늄(Al_2O_3 , aluminium oxide), 산화마그네슘(MgO, Magnesium oxide), 탄화규소(SiC, Silicon carbide), 질화규소(SiN, Silicon nitride), 유리(Glass), 석영(Quartz), 사파이어(Sapphire), 그래파이트(Graphite), 그래핀(Graphene), 폴리이미드(PI, Polyimide), 폴리에스테르(PE, Polyester), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, Poly(2,6-ethylenenaphthalate)), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA, Polymethyl methacrylate), 폴리우레탄(PU, Polyurethane), 플루오르폴리머(FEP, Fluoropolymers), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate, PET), 면(Cotton), 셀룰로오스(Cellulose), 실크(Silk) 울(Wool), 케블러(Kevlar), 나일론 (Nylon), 탄소섬유, 탄소가 함유된 전도성 섬유(conductive textile), 3차원 구조체의 나노선(Nano wire), 3차원 구조체의 나노점(Nano dot), 3차원 구조체의 분말(Powder), 플라스틱 및 바이오 생체 소자 중 적어도 하나를 포함하는

소수성 박막의 형성 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 반응 기체는 오존(O_3 , Ozone)을 포함하는

소수성 박막의 형성 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 소수성 박막은 소수성 특성 또는 초소수성 특성을 갖는 산화규소(SiO_x) 박막인

소수성 박막의 형성 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 소수성 박막은 액체와 상기 소수성 박막 사이의 접촉각이 90° 내지 149° 이면 상기 소수성 특성을 갖고, 상기 접촉각이 150° 이상인 경우에는 상기 초소수성 특성을 갖는

소수성 박막의 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 소수성 박막 형성 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 아미노실란계 전구체를 이용하여 소수성 박막을 형성하는 기술적 사상에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 액체가 고체 표면과 만날 때 일어나는 현상을 젖음(Wettability)이라고 하는데, 이때 크게 두 가지 현상이 일어난다. 구체적으로, 액체가 물인 경우 표면에 젖어 표면과의 접촉각이 낮게 되는 성질을 친수성(Hydrophilicity)이라 하고, 젖지 않고 물방울이 형성되어 표면과의 접촉각이 커지는 성질을 소수성(Hydrophobicity)이라 한다.
- [0003] 소수성 특성과 관련한 기술은 도료, 접착제, 섬유, 정밀화학, 전기전자, 자동차 및 금속, 유리 등 각종 전통 산업에서 발수성, 발유성, 방오성, 윤활성, 비점착성, 저 표면장력 등 기능성 부여를 목적으로 널리 사용되고 있으며, 전술한 산업분야에서는 소수성 특성을 지닌 고체 표면을 구현하고 응용하려는 노력을 지속하고 있다.
- [0004] 한편, 보다 우수한 소수성을 나타내는 초소수성은 일종의 초발수, 초발유라는 개념으로 산업적으로는 제지 산업의 내유(Oil Repellent) 가공제, 화장품 산업의 기능성 섬유 및 피혁 산업 등과 같이 일상 생활용품의 제조 기술로 활용될 뿐만 아니라 금속 소재의 부식 방지, 항공기 운항 시 동체의 결빙 방지, 막대한 비용이 투자되는 토목 및 건설 구조물의 풍화 방지, 조선공업에서 선박의 어패류 부착 방지, 자동차 외장 코팅, 열 교환 기계류의 착상 방지(Anti-frost), 고분자 가공분야의 정밀 이형 기술 등에 다양하게 응용되고 있다.
- [0005] 지금까지 초소수성 특성과 관련한 기술은 대부분 건축, 기계, 조선 등 공업 분야에 응용되는 것이 일반적이었으나, 최근 반도체, LCD, MEMS, 광학 등 초정밀 전기전자분야에 대한 초소수성 박막의 중요성이 대두되면서 전자 부품의 품질 및 성능 개선, 안정성 확보 등 그 응용분야가 더욱 확대되고 있다.
- [0006] 현재까지 표면 에너지 조절을 위해 진행된 연구는 코팅이 용이하며 값싼 소수성 폴리머를 중심으로 활발히 진행되어 왔다. 그러나 폴리머 소재의 젖음성 조절은 친수 및 소수성을 구현할 뿐, 미세한 젖음성 조절이 불가능한 한계가 있었다.
- [0007] 특히, 폴리머 사용이 어려운 특수 환경에서는 금속 산화물(Metal oxide)과 같은 무기물 소재의 도입이 불가피하다. 그러나 산화 규소 (SiO_x , Silicon oxide)를 비롯한 대부분의 금속 산화물은 친수성 특성을 가지며, 소수성 특성을 가진 금속 산화물은 매우 한정적이다. 또한 고온 및 자외선 노출 등 거친 환경 하에서는 소수성 특성이 상실된다는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0618804호 "소수성화 처리를 이용한 선택적 원자층 증착막 형성방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상온을 포함하는 저온 영역대에서 용이하게 소수성 박막을 형성할 수 있는 소수성 박막의 형성 방법을 제공하고자 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 상대적으로 저렴한 산화규소(SiO_x)를 통해 저비용으로 인체에 무해한 소수성 표면을 형성할 수 있는 소수성 박막의 형성 방법을 제공하고자 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 매우 얇은 두께로 형성 되어도 우수한 소수성 특성을 나타내는 소수성 박막의 형성 방법을 제공하고자 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 바이오 소재 또는 나노구조체에 균일하게 소수성 코팅을 수행할 수 있는 소수성 박막의 형성 방법을 제공하고자 한다.

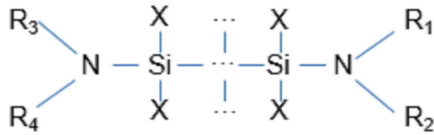
과제의 해결 수단

- [0013] 일 실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 기판 상에 적어도 둘 이상의 실리콘(Si, Silicon) 원소를 포함하는 아미노실란계 전구체 기체를 노출시키는 단계와, 아미노실란계 전구체 기체를 챔버로부터 퍼지시키는 단계와, 기판 상에 반응 기체를 노출시켜 기판 상에 소수성 박막을 증착 시키는 단계 및 반응 기체를 챔버로부터 퍼지시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0014] 일측에 따르면, 아미노실란계 전구체 기체는 실리콘(Si)-질소(N) 결합 및 실리콘(Si)-실리콘(Si) 결합을 포함할 수 있다.

[0015] 일측에 따르면, 아미노실란계 전구체 기체는 하기의 화학식 1로 표현되는 기체일 수 있다.

[0016] [화학식 1]



[0017]

[0018] $\text{Si}_n\text{X}_{2n}(\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2))(\text{N}(\text{R}_3\text{R}_4))$

[0019] 여기서, n은 2 이상의 자연수이고, X는 H, F, Cl, Br, I 및 CF_3 중 적어도 하나를 포함하며, R1 내지 R4는 C_aH_{a+1} 를 포함하고, a는 1 이상의 자연수일 수 있다.

[0020] 일측에 따르면, 소수성 박막을 증착 시키는 단계는 28° C 내지 100° C의 온도에서 기판 상에 소수성 박막을 증착시킬 수 있다.

[0021] 일측에 따르면, 소수성 박막을 증착 시키는 단계는 기판 상에 소수성 박막을 1nm 내지 20nm 두께로 형성할 수 있다.

[0022] 일측에 따르면, 소수성 박막의 형성 방법은 아미노실란계 전구체 기체를 노출시키는 단계, 아미노실란계 전구체 기체를 챔버로부터 퍼지시키는 단계, 소수성 박막을 증착 시키는 단계 및 반응 기체를 챔버로부터 퍼지시키는 단계가 순차적으로 수행되는 증착 사이클을 적어도 1회 이상 반복 수행할 수 있다.

[0023] 일측에 따르면, 기판은 실리콘(Si, Silicon), 산화알루미늄(Al_2O_3 , aluminium oxide), 산화마그네슘(MgO , Magnesium oxide), 탄화규소(SiC , Silicon carbide), 질화규소(SiN , Silicon nitride), 유리(Glass), 석영(Quartz), 사파이어(Sapphire), 그래파이트(Graphite), 그래핀(Graphene), 폴리이미드(PI, Polyimide), 폴리에스테르(PE, Polyester), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, Poly(2,6-ethylenenaphthalate)), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA, Polymethyl methacrylate), 폴리우레탄(PU, Polyurethane), 플루오르폴리머(FEP, Fluoropolymers), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate, PET), 면(Cotton), 셀룰로오스(Cellulose), 실크(Silk) 울(Wool), 케블라(Kevlar), 나일론(Nylon), 탄소섬유, 탄소가 함유된 전도성 섬유(conductive textile), 3차원 구조체의 나노선(Nano wire), 3차원 구조체의 나노점(Nano dot), 3차원 구조체의 분말(Powder), 플라스틱 및 바이오 생체 소자 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0024] 일측에 따르면, 반응 기체는 오존(O_3 , Ozone)을 포함할 수 있다.

[0025] 일측에 따르면, 소수성 박막은 소수성 특성 또는 초소수성 특성을 갖는 산화규소(SiO_x) 박막일 수 있다.

[0026] 일측에 따르면, 소수성 박막은 액체와 소수성 박막 사이의 접촉각이 90° 내지 149° 이면 소수성 특성을 갖고, 접촉각이 150° 이상인 경우에는 초소수성 특성을 갖을 수 있다.

발명의 효과

[0027] 일실시예에 따르면, 상온을 포함하는 저온 영역대에서 용이하게 소수성 박막을 형성할 수 있다.

[0028] 일실시예에 따르면, 상대적으로 저렴한 산화규소(SiO_x)를 통해 저비용으로 인체에 무해한 소수성 표면을 형성할 수 있다.

[0029] 일실시예에 따르면, 매우 얇은 두께로 형성 되어도 우수한 소수성 특성을 나타내는 소수성 박막을 형성할 수 있다.

[0030] 일실시예에 따르면, 바이오 소재 또는 나노구조체에 균일하게 소수성 코팅을 수행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 2a 내지 도 2c는 일실시예에 따른 소수성 박막의 성장률 특성을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 3a 내지 도 3b는 일실시예에 따른 소수성 박막의 기판 변화에 따른 소수성 특성을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 4a 내지 도 4b는 일실시예에 따른 소수성 박막의 온도 및 두께 변화에 따른 소수성 특성을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 5a 내지 도 5b는 일실시예에 따른 소수성 박막의 액체 변화에 따른 접촉 특성을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 6은 일실시예에 따른 소수성 박막의 저온 소수성 특성을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 7은 일실시예에 따른 소수성 박막의 열적 안정성을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 8a 내지 도 8b는 일실시예에 따른 소수성 박막의 빛 투과도 특성을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 9는 일실시예에 따른 소수성 박막의 거칠기와 소수성 특성 사이의 상관 관계를 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 명세서에 개시되어 있는 본 발명의 개념에 따른 실시예들에 대해서 특정한 구조적 또는 기능적 설명들은 단지 본 발명의 개념에 따른 실시예들을 설명하기 위한 목적으로 예시된 것으로서, 본 발명의 개념에 따른 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있으며 본 명세서에 설명된 실시예들에 한정되지 않는다.
- [0033] 본 발명의 개념에 따른 실시예들은 다양한 변경들을 가할 수 있고 여러 가지 형태들을 가질 수 있으므로 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명의 개념에 따른 실시예들을 특정한 개시형태들에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 변경, 균등물, 또는 대체물을 포함한다.
- [0034] 제1 또는 제2 등의 용어를 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만, 예를 들어 본 발명의 개념에 따른 권리 범위로부터 이탈되지 않은 채, 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소는 제1 구성요소로도 명명될 수 있다.
- [0035] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어" 있다거나 "직접 접속되어" 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다. 구성요소들 간의 관계를 설명하는 표현들, 예를 들어 "~사이에"와 "바로~사이에" 또는 "~에 직접 이웃하는" 등도 마찬가지로 해석되어야 한다.
- [0036] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함으로 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0037] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 본 명세서에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0039] 이하, 실시예들을 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 그러나, 특허출원의 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0041] 도 1은 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법을 설명하기 위한 도면이다.

[0042] 도 1을 참조하면, 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 상온을 포함하는 저온 영역대에서 용이하게 소수성 표면을 형성할 수 있고, 상대적으로 저렴한 산화규소(SiO_x)를 통해 저비용으로 인체에 무해한 소수성 표면을 형성할 수 있다.

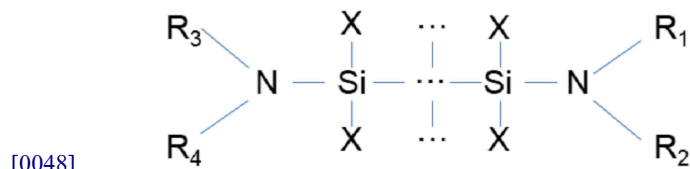
[0043] 또한, 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 매우 얇은 두께로 소수성 박막이 형성 되어도 우수한 소수성 특성을 나타낼 수 있으며, 바이오 소재 또는 나노 구조체에 균일하게 소수성 코팅을 수행할 수 있다.

[0044] 이하에서 도 1을 통해 설명하는 소수성 박막의 형성 방법은 전구체 (Precursor) 기체와 반응(Reactant) 기체를 순차적으로 분사하여 박막 표면에서 자기 제한적 성장(Self-limiting growth)을 수행하는 원자층 증착법(ALD, Atomic layer deposition)을 통해 수행될 수 있다.

[0045] 구체적으로, 110 단계에서 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 기판 상에 적어도 둘 이상의 실리콘(Si, Silicon) 원소를 포함하는 아미노실란계 전구체 기체를 노출시킬 수 있다.

[0046] 일측에 따르면, 아미노실란계 전구체 기체는 실리콘(Si)-질소(N) 결합 및 실리콘(Si)-실리콘(Si) 결합을 포함하는 하기 화학식 1로 표현되는 기체일 수 있다.

[0047] [화학식 1]



[0049] $\text{Si}_n\text{X}_{2n}(\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2))(\text{N}(\text{R}_3\text{R}_4))$

[0050] 여기서, n은 2 이상의 자연수이고, X는 H, F, Cl, Br, I 및 CF_3 중 적어도 하나를 포함하며, R1 내지 R4는 $\text{C}_a\text{H}_{2a+1}$ 를 포함하고, a는 1 이상의 자연수일 수 있다.

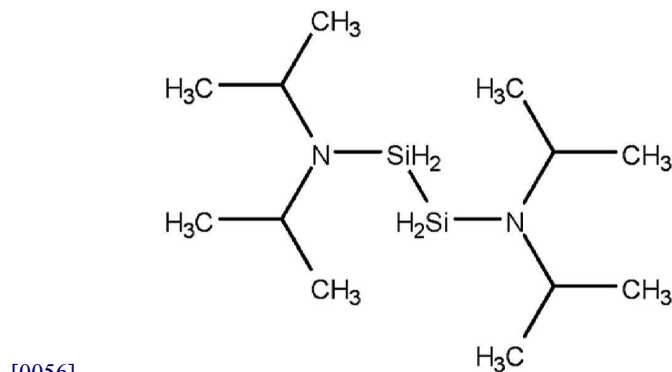
[0051] 예를 들면, R1 내지 R4는 CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 중 적어도 하나일 수 있고, R1 내지 R4는 서로 동일할 수 있으나, 서로 동일하지 않을 수도 있다.

[0052] 일측에 따르면, 화학식 1을 통해 설명한 일실시예에 따른 아미노실란계 전구체 기체는 반응이 가능한 아미드(Amide) 그룹을 제외한 나머지 종(Species)들을 100°C 이하의 저온 영역대에서 오존(O_3)과의 반응성이 없고 물과의 친화력이 없어 높은 접촉각을 유발하는 요소(Element)로 구현할 수 있다.

[0053] 한편, 화학식 1을 통해 설명한 일실시예에 따른 아미노실란계 전구체 기체는 실란(Silane) 구조체 이외의 실란 구조체를 적용하여 소수성 특징을 확보할 수도 있다.

[0054] 바람직하게는, 아미노실란계 전구체 기체는 하기의 화학식 2로 표현되는 아미노디실란(Aminodisilane) 전구체 기체일 수 있다.

[0055] [화학식 2]



- [0057] 한편, 기판은 실리콘(Si, Silicon), 산화알루미늄(Al_2O_3 , aluminium oxide), 산화마그네슘(MgO , Magnesium oxide), 탄화규소(SiC , Silicon carbide), 질화규소(SiN , Silicon nitride), 유리(Glass), 석영(Quartz), 사파이어(Sapphire), 그래파이트(Graphite), 그래핀(Graphene), 폴리이미드(PI, Polyimide), 폴리에스테르(PE, Polyester), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, Poly(2,6-ethylenenaphthalate)), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA, Polymethyl methacrylate), 폴리우레탄(PU, Polyurethane), 플루오르폴리머(FEP, Fluoropolymers), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate, PET), 면(Cotton), 셀룰로오스(Cellulose), 실크(Silk) 울(Wool), 케블러(Kevlar), 나일론(Nylon), 탄소섬유, 탄소가 함유된 전도성 섬유(conductive textile), 3차원 구조체의 나노선(Nano wire), 3차원 구조체의 나노점(Nano dot), 3차원 구조체의 분말(Powder), 플라스틱 및 바이오 생체 소자 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0058] 다음으로, 120 단계에서 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 아미노실란계 전구체 기체를 챔버로부터 퍼지시킬 수 있다.
- [0059] 다음으로, 130 단계에서 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 기판 상에 반응 기체를 노출시켜 기판 상에 소수성 박막을 증착시킬 수 있다.
- [0060] 일측에 따르면, 130 단계에서 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 28°C 내지 100°C 의 온도에서 기판 상에 소수성 박막을 증착시킬 수 있다.
- [0061] 다시 말해, 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 상온을 포함하는 저온 영역대에서 용이하게 소수성 박막을 형성할 수 있다.
- [0062] 또한, 반응 기체는 산소(O_2), 오존(O_3), 일산화 질소(NO) 및 아산화 질소(N_2O) 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 바람직하게는, 반응 기체로서 오존을 사용할 수 있다.
- [0063] 보다 구체적으로, 본 발명은 ALD 공정을 통해 프리커서에 달려있는 아미드(Amide) 리간드를 오존을 이용하여 전부 제거하고, 기존의 H termination 되어있는 것은 그대로 유지하여 박막의 소수성을 유지할 수 있다.
- [0064] 한편, 소수성 박막은 소수성 특성 또는 초소수성 특성을 갖는 산화규소(SiO_x) 박막일 수 있으며, 바람직하게는 소수성 박막은 소수성 특성 또는 초소수성 특성을 갖는 이산화규소(SiO_2) 박막일 수 있다.
- [0065] 다음으로, 140 단계에서 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 반응 기체를 챔버로부터 퍼지시킬 수 있다.
- [0066] 일측에 따르면, 소수성 박막은 액체와 소수성 박막 사이의 접촉각이 90° 내지 149° 이면 소수성 특성을 갖는 박막일 수 있고, 접촉각이 150° 이상인 경우에는 초소수성 특성을 갖는 박막일 수 있다.
- [0067] 일측에 따르면, 150단계에서 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 기판 상에 증착된 소수성 박막이 기설정된 두께에 도달하지 못하면 110 단계를 재수행할 수 있다.
- [0068] 보다 구체적으로, 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 아미노실란계 전구체 기체를 노출시키는 110단계, 아미노실란계 전구체 기체를 챔버로부터 퍼지시키는 120단계, 소수성 박막을 증착시키는 130단계 및 반응 기체를 챔버로부터 퍼지시키는 140단계가 순차적으로 수행되는 증착 사이클을 적어도 1회 이상 반복 수행할 수 있다.
- [0069] 다시 말해, 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 증착 사이클을 반복 수행함으로써 소수성 박막의 증착 두께를 점진적으로 증가시킬 수 있으며, 기판 상에 증착된 소수성 박막의 증착 두께가 기설정된 두께에 도달할 때까지 증착 사이클을 반복 수행할 수 있다.
- [0070] 바람직하게는, 소수성 박막은 기판 상에 1nm 내지 20nm 두께로 형성될 수 있으나, 소수성 박막의 두께는 전술한 예시에 한정되지 않고, 1nm 이상의 두께로 형성될 수 있다.
- [0072] 도 2a 내지 도 2c는 일실시예에 따른 소수성 박막의 성장률 특성을 설명하기 위한 도면이다.
- [0073] 도 2a 내지 도 2c를 참조하면, 참조부호 210 내지 230은 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법을 통해 형성되는 소수성 특성을 갖는 산화 규소 박막에 대한 실험 결과를 나타낸다.

- [0074] 구체적으로, 참조부호 210은 전구체 노출 시간에 따른 소수성 박막의 성장률을 나타내고, 참조부호 220은 증착 사이클 횟수에 따른 소수성 박막의 두께를 나타내며, 참조부호 230은 증착 온도에 따른 소수성 박막의 성장률을 나타낸다.
- [0075] 보다 구체적으로, 참조부호 210 내지 230에 따르면, 일실시에에 따른 소수성 박막의 형성 방법을 통해 박막을 성장시킨 결과, 50° C 내지 100° C의 저온 영역대에서 표면 포화(Saturation) 반응을 확인할 수 있었다.
- [0076] 또한, 일실시에에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 선형성(Linearity)를 확보하여 초기 핵 성장 지연(Nucleation delay)이 없는 공정임을 확인할 수 있었으며, 증착 온도가 올라감에 따라 박막의 성장률이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0078] 도 3a 내지 도 3b는 일실시에에 따른 소수성 박막의 기판 변화에 따른 소수성 특성을 설명하기 위한 도면이다.
- [0079] 도 3a 내지 도 3b를 참조하면, 참조부호 310 내지 320은 일실시에에 따른 소수성 박막의 형성 방법을 통해 기판 상에 성장된 소수성 특성을 갖는 산화 규소 박막 표면에 물(Water) 10 uL를 떨어트리고, 박막과 물 사이에 접촉각을 확인하는 실험의 결과를 나타낸다.
- [0080] 구체적으로, 참조부호 310은 실리콘(Si) 기판 상에 50° C 및 150° C의 증착 온도에서 각각 성장된 박막의 접촉각 실험 결과를 나타내고, 참조부호 320은 나노선(Nano wire) 기판 상에 50° C 및 150° C의 증착 온도에서 각각 성장된 박막의 접촉각 실험 결과를 나타낸다.
- [0081] 보다 구체적으로, 참조부호 310에 따르면, 50° C의 증착 온도에서 성장된 박막의 경우 표면 접촉각이 95° 로 우수한 소수성 특성을 확인할 수 있었으나, 150도에서 성장된 박막의 경우 접촉각이 40° 내지 50° 로 일반적인 친수성 박막의 표면 특성을 확인할 수 있었다.
- [0082] 한편, 참조부호 320에 따르면, 3차원 구조체인 나노선 기판 위에 성장된 박막의 경우에는 50° C의 증착 온도에서 표면 접촉각이 160° 를 넘는 우수한 초소수성 특성을 확인할 수 있었다.
- [0083] 즉, 일실시에에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 저온 공정을 통해 소수성 특성을 갖는 박막을 형성할 수 있는 것으로 나타났다.
- [0085] 도 4a 내지 도 4b는 일실시에에 따른 소수성 박막의 온도 및 두께 변화에 따른 소수성 특성을 설명하기 위한 도면이다.
- [0086] 도 4a 내지 도 4b를 참조하면, 참조부호 410은 일실시에에 따른 소수성 박막의 형성 방법을 통해 형성되는 소수성 박막의 두께 변화에 따른 접촉각 특성을 나타내고, 참조부호 420은 소수성 박막의 온도 변화에 따른 접촉각 특성을 나타낸다.
- [0087] 보다 구체적으로, 참조부호 410에 따르면, 박막이 증착되지 않은 기판 표면에서의 접촉각은 약 40° 로 일반적인 실리콘 기판의 친수성 특성을 나타내었으나, 박막을 0.3 nm 가량 증착하였을 때는 접촉각이 80° 이상으로 급격히 증가하였으며, 박막의 두께가 1 nm 이상으로 증가하였을 때는 접촉각이 95° 이상이 되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0088] 다시 말해, 일실시에에 따른 소수성 박막은 최소 1nm 이상의 두께 영역에서 소수성의 특성을 갖는 것으로 나타났다.
- [0089] 한편, 참조부호 420에 따르면, 상온인 28° C, 50° C 및 75° C의 증착 온도에서 형성된 박막은 90° 이상의 높은 접촉각을 나타내었으나, 100° C 이상의 증착 온도에서 형성된 박막은 접촉각이 현격하게 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 150° C 이상의 증착 온도에서 형성된 박막은 약 50° 의 접촉각을 나타내어 친수성 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.
- [0090] 즉, 일실시에에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 100° C 이하의 저온에서 증착 공정을 수행할 때, 높은 소수성 특성을 갖는 박막을 형성할 수 있는 것으로 나타났다.
- [0092] 도 5a 내지 도 5b는 일실시에에 따른 소수성 박막의 액체 변화에 따른 접촉 특성을 설명하기 위한 도면이다.

- [0093] 도 5a 내지 도 5b를 참조하면, 참조부호 510은 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법을 통해 50° C의 증착 온도에서 약 20nm 두께로 나노선 기관 상에 형성되는 산화규소 박막과 혈액 사이의 접촉각 특성을 나타내고, 참조부호 520은 전술한 박막과 10 중량%의 에탄올 수용액 사이의 접촉각 특성을 나타낸다.
- [0094] 보다 구체적으로, 참조부호 510 내지 520에 따르면, 두 액체 모두 접촉각 160° 이상의 접촉 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.
- [0095] 일반적으로 알려져 있는 것과 같이, 물의 경우 약 72 mN/m의 표면장력을 갖고 있으나, 이보다 낮은 표면장력을 갖는 액체는 160° 이상의 접촉 특성을 확보하기 위해서 보다 낮은 표면에너지를 갖는 표면 코팅을 필요로 한다.
- [0096] 한편, 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법을 통해 생성되는 박막은 물보다 표면장력이 작은 혈액(~55mN/m)과 10 중량%의 에탄올 수용액(~47 mN/m) 모두에서 160° 이상의 접촉 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 일실시예에 따른 소수성 박막이 낮은 표면에너지를 통해 우수한 접촉 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.
- [0098] 도 6은 일실시예에 따른 소수성 박막의 저온 소수성 특성을 설명하기 위한 도면이다.
- [0099] 도 6을 참조하면, 참조부호 600은 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법을 통해 50° C의 증착 온도에서 친수성 특성을 지니는 슬라이드 유리 기관 위에 형성되는 소수성 특성을 갖는 산화규소 박막과 물 사이의 접촉각 특성을 확인하는 실험의 결과를 나타낸다.
- [0100] 보다 구체적으로, 참조부호 600에 따르면, 슬라이드 유리 기관은 박막으로 코팅 전에는 높은 친수성으로 인해 용액이 넓게 퍼지는 것을 확인할 수 있었으나, 코팅 이후에는 물의 접촉각이 높아지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0101] 즉, 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법은 저온의 증착 온도에서 공정을 통해 소수성 박막을 형성함으로써, 일반적으로 사용되는 실리콘 기관과 유리 기관 뿐만 아니라, 열에 약한 플라스틱이나 바이오 생체 소재 등 다양한 분야에서 소수성 코팅이 가능하며, 기존 기술과 대비하여 상대적으로 저렴하고 우수한 소수성 특성을 갖는 박막을 코팅할 수 있는 것으로 나타났다.
- [0103] 도 7은 일실시예에 따른 소수성 박막의 열적 안정성을 설명하기 위한 도면이다.
- [0104] 도 7을 참조하면, 참조부호 700은 서로 다른 가열 조건과 진공 및 대기 환경에서, 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법을 통해 형성되는 소수성 특성을 갖는 산화 규소 박막의 열적 안정성을 확인하는 실험의 결과를 나타낸다.
- [0105] 보다 구체적으로, 참조부호 700에 따르면, 박막은 진공 및 대기 상태에서 350° C 까지도 접촉각이 유지되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0106] 즉, 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법으로 형성되는 박막은 열적 안정성이 우수한 것으로 나타났다.
- [0108] 도 8a 내지 도 8b는 일실시예에 따른 소수성 박막의 빛 투과도 특성을 설명하기 위한 도면이다.
- [0109] 도 8a 내지 도 8b를 참조하면, 참조부호 810 내지 820은 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법을 통해 슬라이드 유리 기관 위에 20nm 두께로 형성되는 소수성 특성을 갖는 산화 규소 박막의 투과도를 확인하는 실험의 결과를 나타낸다.
- [0110] 보다 구체적으로, 참조부호 810 내지 820에 따르면, 일실시예에 따른 소수성 박막은 투과도가 우수할 뿐만 아니라, 기존 유리 기관 보다 투과도가 약 0.5% 개선된 것을 확인할 수 있었으며, 이는 박막 증착을 통해 표면 거칠기가 개선되어 박막의 투과도가 보다 증가된 것이 원인으로 나타났다.
- [0111] 즉, 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법으로 형성되는 박막은 소자의 색 또는 투명도에 따른 특성을 저해하지 않으면서도 우수한 소수성 코팅 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.
- [0113] 도 9는 일실시예에 따른 소수성 박막의 거칠기와 소수성 특성 사이의 상관 관계를 설명하기 위한 도면이다.

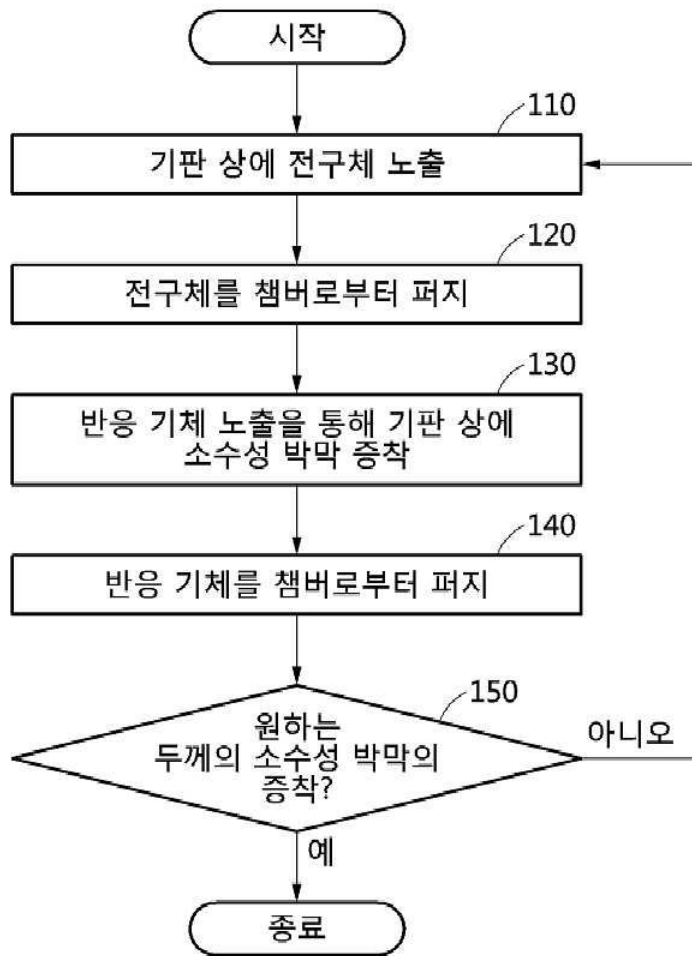
- [0114] 도 9를 참조하면, 참조부호 900은 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법을 통해 50° C, 100° C 및 150° C의 증착 온도에서 각각 형성되는 소수성 특성을 갖는 산화 규소 박막의 표면 거칠기(Surface roughness) 특성을 확인하는 실험의 결과를 나타낸다.
- [0115] 보다 구체적으로, 참조부호 900에 따르면, 일반적으로 친수성을 띄는 물체에 소수성 특성이 나타나는 경우는 박막 표면의 거칠기가 급격히 증가하여 물과 기판 표면간의 Cassie-baxter 모델을 따르는 경우가 존재한다.
- [0116] 따라서, 해당 박막이 지니는 소수성 특성이 표면 거칠기에 의한 특성인지를 확인하기 위하여 Atomic force microscopy (AFM) 분석을 통하여 박막의 표면 거칠기를 확인해 본 결과, 일실시예에 따른 소수성 박막은 공정 온도에 상관없이 0.23 nm의 거칠기를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- [0117] 즉, 일실시예에 따른 소수성 박막의 형성 방법으로 형성되는 박막의 소수성 특성은 박막의 거칠기에 의한 것이 아니라, 박막 표면의 소수화(Hydrogen termination)로 인한 특성임을 확인할 수 있었다.
- [0119] 결국, 본 발명을 이용하면, 상온을 포함하는 저온 영역대에서 용이하게 소수성 박막을 형성할 수 있다.
- [0120] 또한, 본 발명은 상대적으로 저렴한 산화규소(SiO_2)를 통해 저비용으로 인체에 무해한 소수성 표면을 형성할 수 있다.
- [0121] 또한, 본 발명은 매우 얇은 두께로 형성 되어도 우수한 소수성 특성을 나타내는 소수성 박막을 형성할 수 있다.
- [0122] 한편, 본 발명은 바이오 소재 또는 나노구조체에 균일하게 소수성 코팅을 수행할 수 있다.
- [0124] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.
- [0125] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

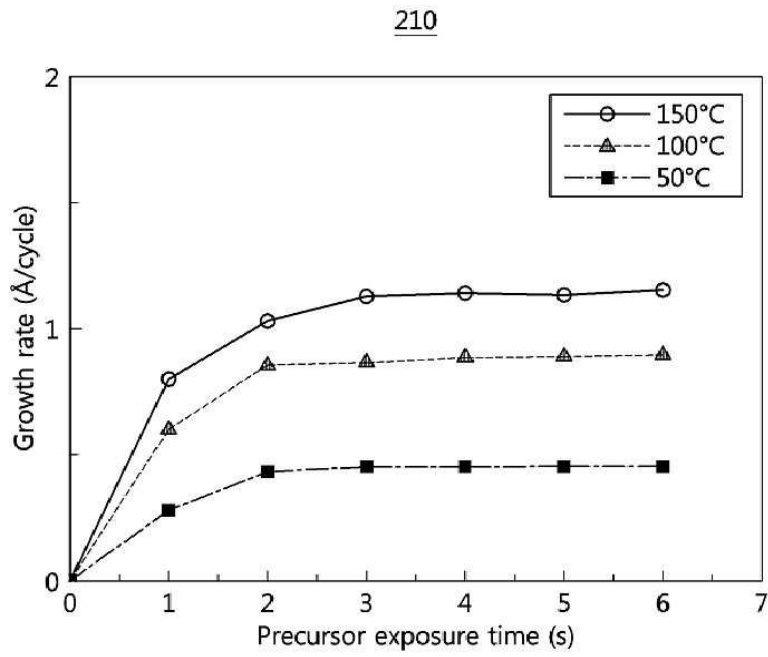
- [0127] 110: 아미노실란계 전구체 기체를 노출시키는 단계
- 120: 아미노실란계 전구체 기체를 챔버로부터 퍼지시키는 단계
- 130: 소수성 박막을 증착 시키는 단계
- 140: 반응 기체를 챔버로부터 퍼지시키는 단계

도면

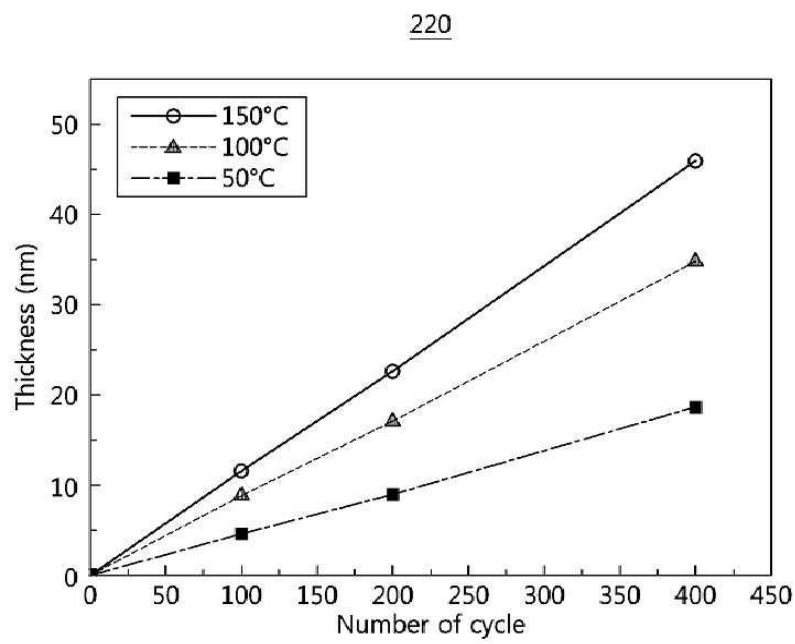
도면1



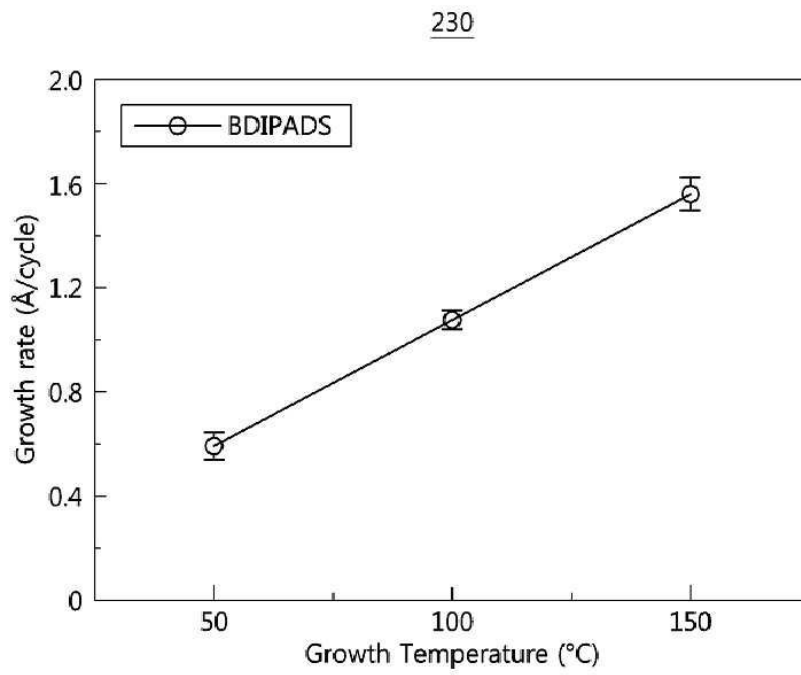
도면2a



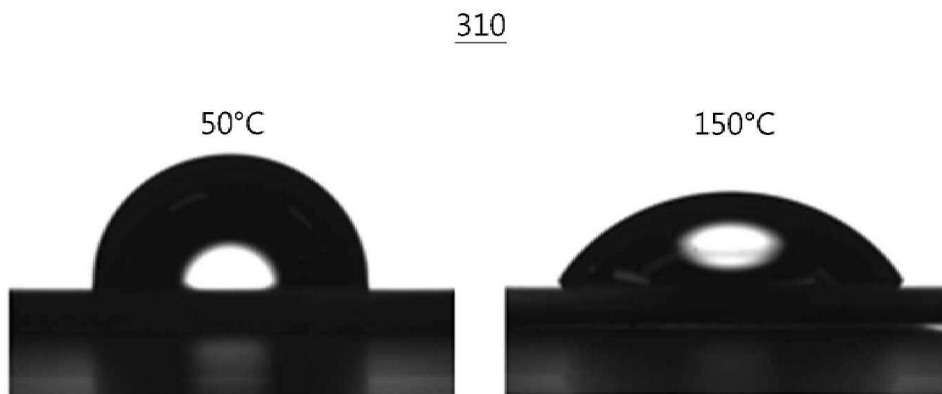
도면2b



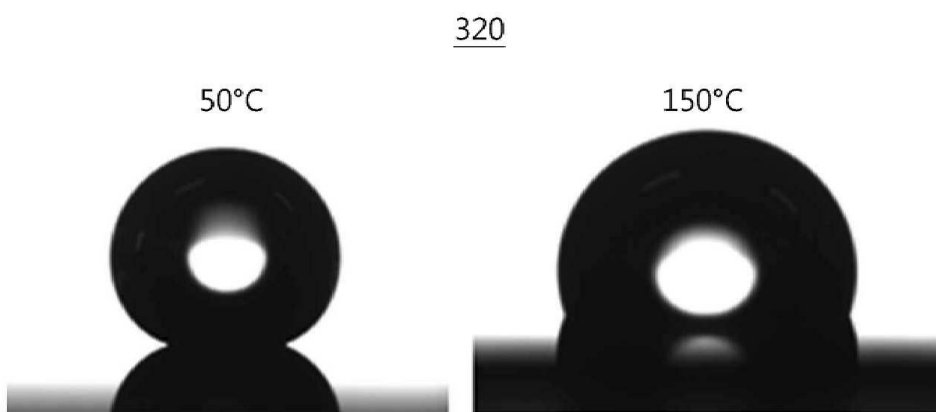
도면2c



도면3a

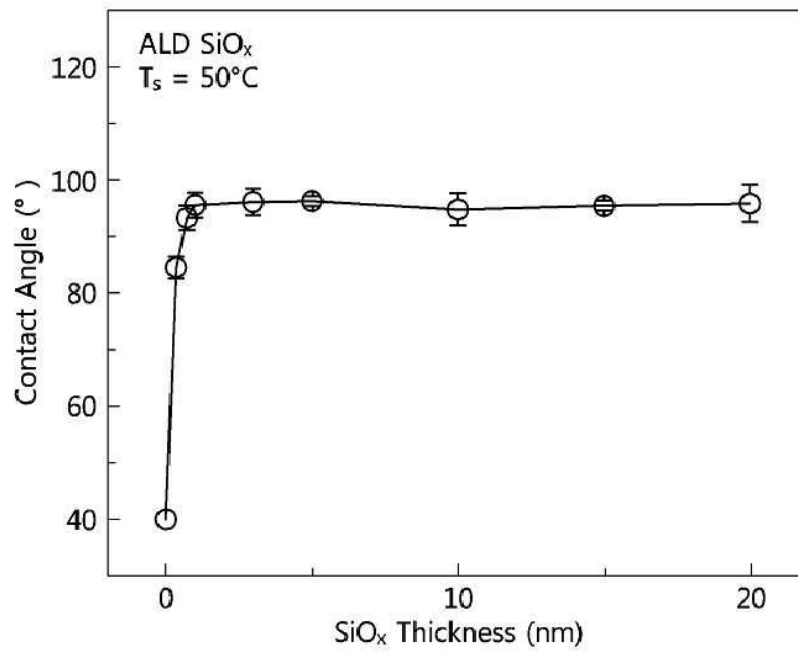


도면3b



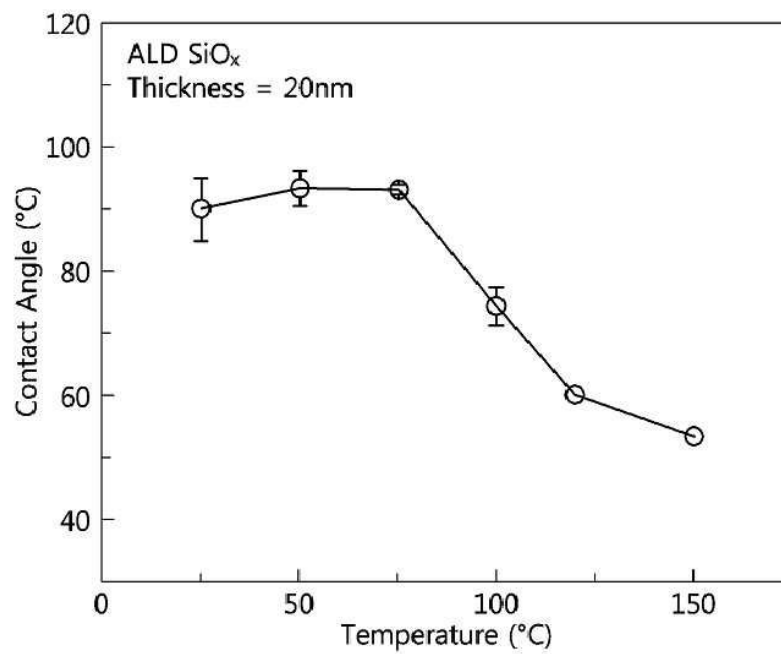
도면4a

410



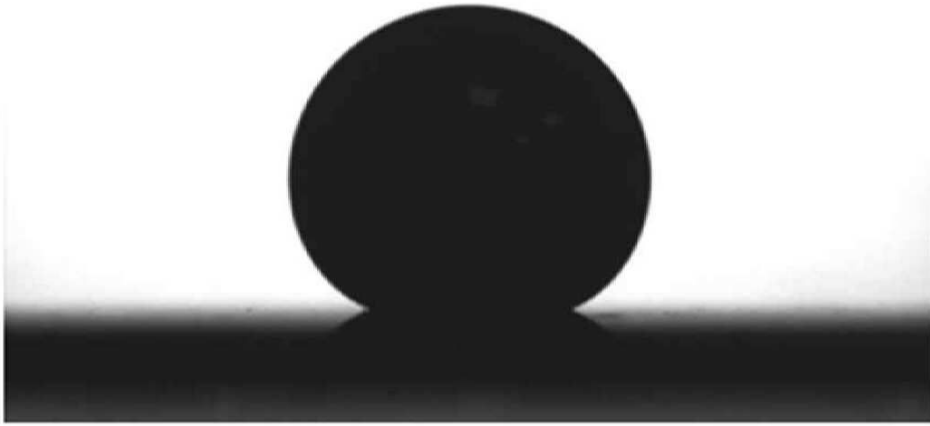
도면4b

420



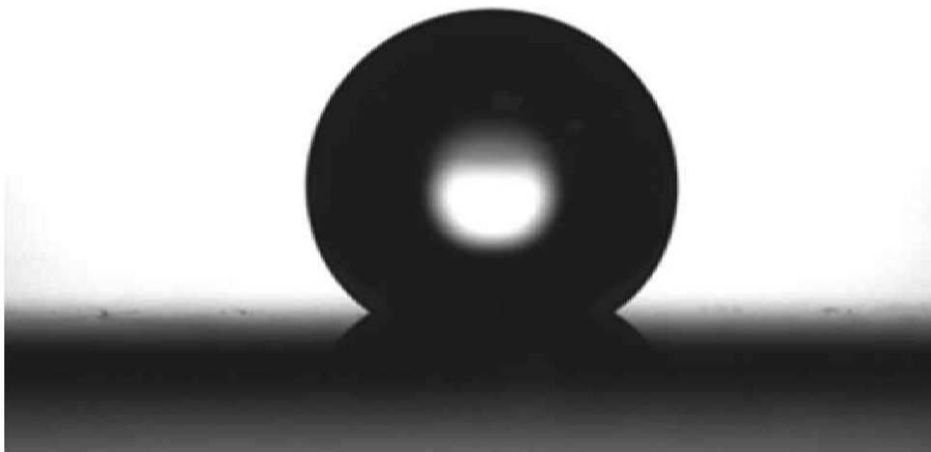
도면5a

510



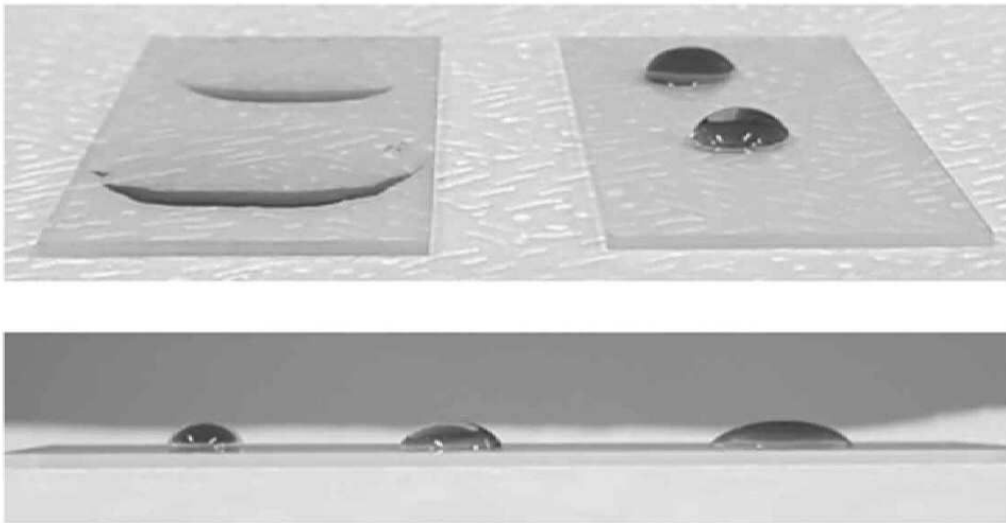
도면5b

520



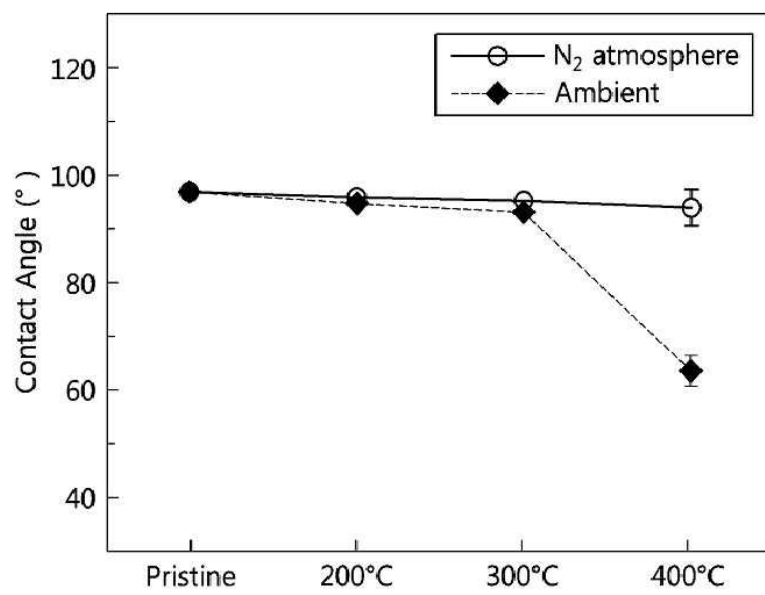
도면6

600

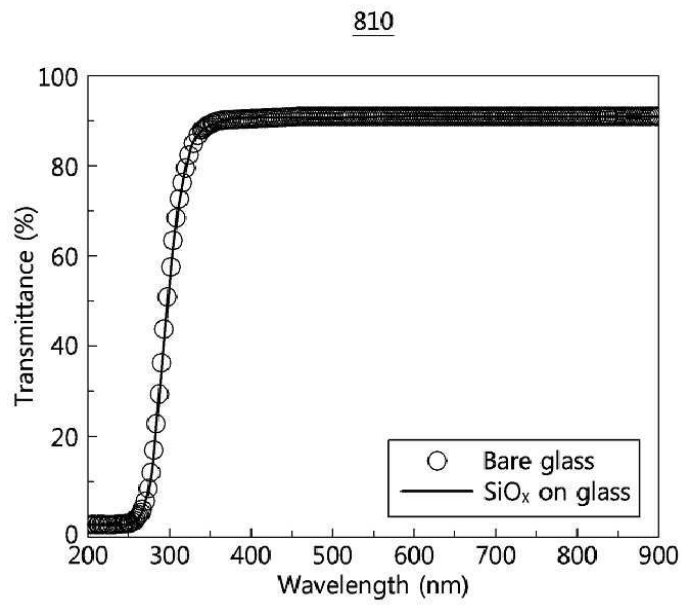


도면7

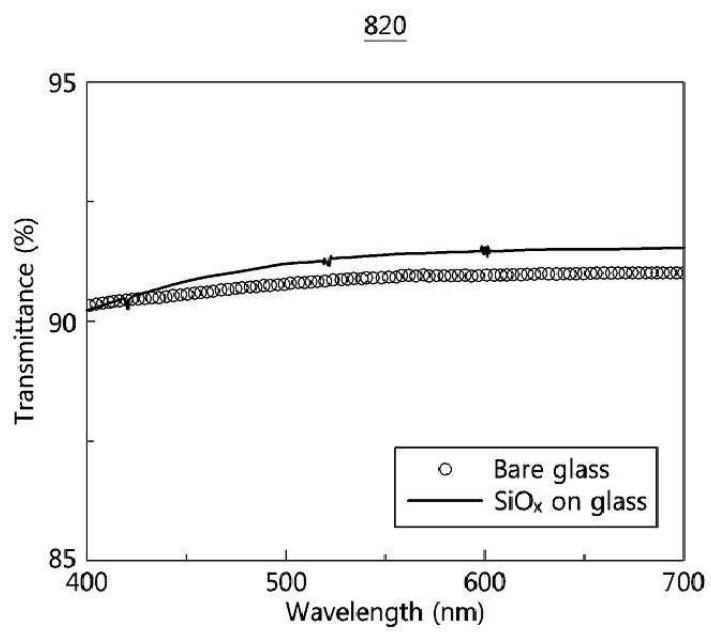
700



도면8a



도면8b



도면9

900

