

방전가공면을 복제한 실리콘수지 표면의 발수특성연구

김영훈^{1,3} · 홍석관¹ · 이상용² · 이성희² · 김권희⁴ · 강정진[#]

Hydrophobic Characteristics of a Silicone Resin Surface Produced by Replicating an Electric Discharge Machined Surface

Y. H. Kim, S. K. Hong, S. Y. Lee, S. H. Lee, K. H. Kim, J. J. Kang

(Received December 6, 2012 / Revised January 7, 2013 / Accepted January 16, 2013)

Abstract

In this study, a micro/nano-random-pattern-structure surface was machined by electric discharge machining (EDM) followed by replicating the EDM surface with a silicone elastomer having low energy and greater hydrophobicity. The variation of hydrophobicity was of prime interest and was examined as a function of the surface roughness of the replicated silicone elastomer. The hydrophobicity was evaluated by the water contact angle (WCA) measured on the relevant surface. For the experiments, the original surfaces were machined by die sinking electric discharge machining (DS-EDM) and wire cutting electric discharge machining (WC-EDM). The ranges of surface roughness were Ra 0.8~19 μm for the DS-EDM and Ra 0.5~4.7 μm for the WC-EDM. In order to fabricate a hydrophobic surface, the EDM surfaces were directly replicated using a liquid-state silicone elastomer, which was thermally cured. The measured WCA on the replicated surfaces for DS-EDM was in the range of 115~130° and for WC-EDM the WCA was in the range of 123~150°. Additionally, the dynamic hydrophobicity was evaluated by measuring an advancing and a receding WCA on the replicated silicone elastomer surfaces.

Key Words : Hydrophobicity, Die Sinking EDM, Wire Cutting EDM, Silicone Elastomer, Replication

1. 서론

연꽃잎 표면은 수많은 마이크로/나노 계층구조로 형성되어 있어 발수성(hydrophobicity)이 있으며, 이로 인해 항상 청정상태를 유지한다[1]. 마이크로/나노 계층구조의 이러한 특성을 응용하여 청정표면이 요구되는 제품에 자가세정(self-cleaning)기능을 부여하여 친환경적이면서 부가가치가 높은 제

품을 개발하기 위한 연구가 여러 분야에서 진행 중이다.

기존의 초발수표면 제작에 관한 여러 연구들을 조사해보면 보통 반도체공정에서 쓰이는 노광방식, 레이저, 전자빔, 금속양극산화 등을 이용한 물리적인 방법과 코팅제를 이용한 화학적인 방법 등으로 제작되어 왔다[2]. 최근 초발수표면에 대한 요구가 다양화됨과 동시에 양산에 대한 수요가

1. Advanced Convergent Technology R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology

2. Smart Mold Technology Center, Korea Institute of Industrial Technology

3. School of Mechanical Engineering, Korea University Graduate School

4. School of Mechanical Engineering, Korea University

Corresponding Author : Advanced Convergent Technology R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, E-mail: doublej@kitech.re.kr

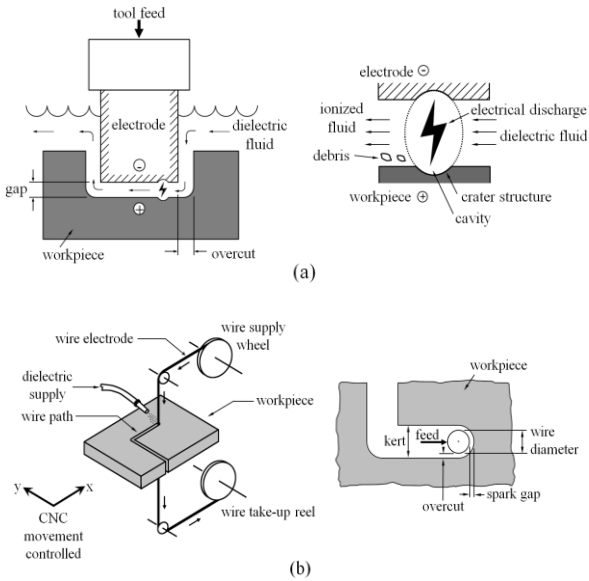


Fig. 1 Schematics of (a) DS-EDM, (b) WC-EDM[4]

증가하게 되면서 기존 연구는 양산화 생산기술의 개발로 확장하고 있는 추세이다. 따라서 기존의 초발수표면 제작연구에서 겪고 있는 표면마찰 및 외부환경의 진동에 의한 구조 강건성과 내구성 측면에서의 문제점들을 해결해야 할 뿐만 아니라 상용제품으로 적용하기 위하여 기하학적 형상, 지속성, 유해성, 생산성 등의 이해타산을 고려할 필요가 있다.

본 연구에서는 기계적 특수가공 중 하나인 방전가공(EDM, electric discharge machining)을 기반으로 초발수표면을 제작하고자 한다. 방전가공의 원리는 전극공구와 금속공작물 사이에 단속적인 전기방전 시 발생하는 스파크에 의해 공작물의 표면이 급격히 가열되면서 재료가 국부적으로 용융되거나 기화되면서 제거되는 가공방식이다. 방전가공된 표면을 관찰해보면 마이크로 및 나노크기의 랜덤 크레이터(crater)구조가 복잡하게 형성되어 있다[3]. 이러한 구조는 보통 연꽃잎 표면에서 관찰되는 마이크로/나노 복합구조로 모사되어 발수성 표면으로 응용될 수 있고, 기존에 고가의 반도체 공정 등으로 제작된 wafer기판 위주의 구조물 제작에서 벗어나 3차원의 기하학적 형상으로 응용될 수 있다는 장점을 가지고 있다.

방전가공은 일반적으로 최종형상이 가공된 전극공구를 사용하는 형조방전가공(DS-EDM, die sinking electric discharge machining)과 와이어전극을

사용하는 와이어방전가공(WC-EDM, wire cutting electric discharge machining)으로 분류된다. 본 연구에서는 두 가공방식을 사용하여 금속금형에 여러 범위의 표면거칠기를 가공하고, 표면에너지가 낮은 액상의 열경화성 실리콘수지를 몰딩한 후 경화시킴으로써 방전가공면을 실리콘수지 표면에 복제하고자 한다. 그리고 복제된 실리콘표면에 대하여 여러 범위의 표면거칠기에 따른 정적 및 동적 발수특성을 규명하고자 한다.

2. 방전가공면 제작 및 복제실험

2.1 방전가공 금형제작

방전가공은 방전전류와 주파수 등의 파라미터를 조합하여 공작물의 표면정도를 제어할 수 있다. 본 실험에서는 표면거칠기를 금형표면에 가공하기 위해서 스위스 Agie charmille사의 AGIETRON EXACT3모델을 사용하여 DS-EDM을 수행했으며, PEOGRESS-2모델을 사용하여 WC-EDM을 수행하였다. 표면거칠기를 가공한 금형의 면적은 DS-EDM의 경우 8mm×12mm, WC-EDM의 경우 20mm×20mm이며, 사용된 재료는 NAK80금형강(일본 도이도社)이다. 방전가공 파라미터를 제어하여 가공할 수 있는 전 영역의 표면거칠기를 얻은 결과 DS-EDM을 사용하여 형성된 표면거칠기는 Ra 0.830~19.241 μm 이며, WC-EDM의 경우는 Ra 0.520~4.716 μm 범위로 시편이 가공되었다. WC-EDM을 사용하여 Ra 5 μm 이상을 얻기 위해선 더 높은 전류를 인가해야 하지만 전극와이어가 소실되는 한계점이 있다.

2.2 방전가공면 복제

방전가공면을 복제하기 위해 사용된 실리콘 소재로 PDMS(polydimethylsiloxane)을 사용하였다. PDMS의 특징은 광학적으로 우수한 투명성과 강한 내구성을 가지며, 마이크로 및 나노구조를 쉽게 복제할 수 있을 뿐만 아니라 다른 고분자재료에 비해 낮은 표면에너지[5]로 인해 패턴이 없는 편평한 표면에서 물접촉각(water contact angle)은 약 112°의 소수성을 가진다. 본 실험에 사용된 PDMS는 Dow coming사의 Sylgard 184제품을 사용하였으며, Fig. 2에 PDMS casting 실험방법을 나타내었다. 먼저 (a)는 주체와 경화제로 구성된 PDMS를 10:1의 중량비로 충분히 혼합하고, 이때 발생한 기포를 제거하기 위하여 진공챔버에 넣어 30분 이상

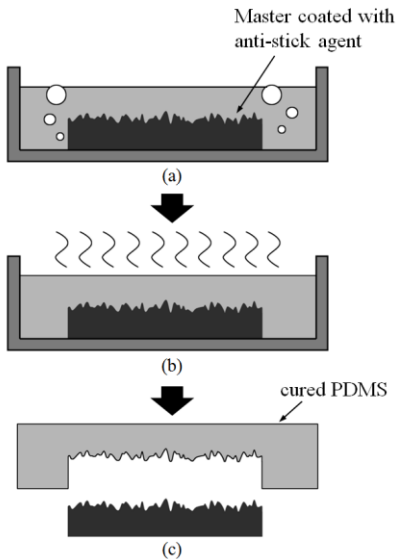


Fig. 2 Process of PDMS casting on master ; (a) casting PDMS and degassing, (b) heat-curing, (c) demolding

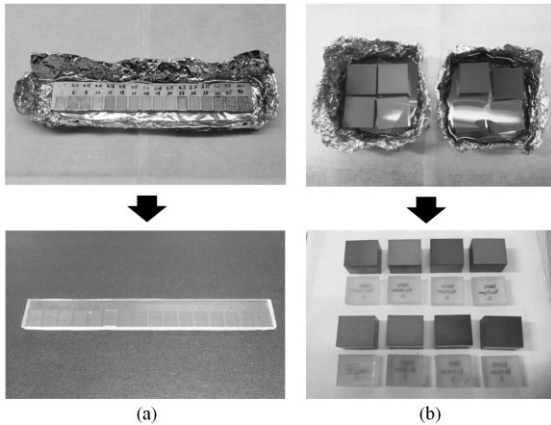


Fig. 3 Photos of NAK80 molds and replicated silicone surfaces by using (a) DS-EDM and (b) WC-EDM

진공처리한다. 마스터(master)인 방전가공면을 페트리 접시(petridish)에 넣고, 탈포된 액상의 PDMS를 천천히 부어준 후 마스터와 PDMS의 접촉면에 있는 미세 기포를 제거하기 위해 다시 진공처리를 해준다. (b)는 진공처리 후 70℃ 온도의 오븐에 넣어 5시간 동안 액상의 PDMS를 가교경화(cross-linking)시킨다. 그리고 (c)와 같이 마스터와 경화된 PDMS를 분리한다. 하지만 두 계면간 강한 접착력으로 인해 분리가 쉽지 않거나 국부적인 파괴가 일어나며 이형성의 문제가 될 수 있다. 따라

서 액상의 PDMS를 몰딩하기 이전에 이형을 용이하게 하기 위한 처리로서 마스터의 표면을 70℃의 챔버 내에서 Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane(FOTS)를 20분간 기상증착하였다. Fig. 3은 DS-EDM과 WC-EDM을 사용하여 제작된 각각의 방전가공면과 복제실리콘표면의 결과물을 나타내었다.

2.3 표면분석

최종결과물의 전사성 평가는 미세패턴에 대한 성형공정에서 일반적으로 실시된다. 전사성 평가는 규칙적인 미세패턴의 경우 패턴에 성형물이 충전된 양의 비로 나타낼 수 있지만, 방전가공면과 같이 미세구조가 불규칙한 랜덤표면(random surface)의 경우 정량적인 수치분석을 수행하는데 간단하지 않다.

앞서 제작된 두 유형의 방전가공면과 각각 복제된 실리콘표면에 대한 표면거칠기를 비교분석하기 위해서 비접촉 광학Confocal방식의 3D profiler (μ Surf, Nanofocus Co.)를 사용하여 표면을 측정하였다. 측정된 형상은 Fig. 4에 나타내었고, 표면거칠기 측정값은 Fig. 5에 나타내었다. 측정된 표면거칠기를 비교해보면 방전가공면을 복제한 실리콘표면은 평균 $Ra \pm 0.320\mu\text{m}$ (DS-EDM), $Ra \pm 0.070\mu\text{m}$ (WC-EDM) 수준의 비교적 낮은 복제 오차가 나타나므로 표면이 양호하게 복제되었음을 간접적으로 확인할 수 있다. 그러나 표면거칠기 파라미터인 Ra값은 표면의 높이편차에 관한 데이터만 제공할 뿐 미세구조의 형상에 관한 정보를 제공해 주는데 한계가 있다.

Bhushan. B는 다양한 기계가공기술을 사용하여 가공된 표면에서 나타나는 미세구조를 통계적기법인 Skewness와 Kurtosis 분포로 나타내었다[6]. Skewness(Rsk)는 도수분포의 비대칭 방향과 정도를 나타내는 특성값이며, Kurtosis (Rku)는 도수분포가 뾰족하거나 완만한 정도를 나타낸다. 두 파라미터를 특정한 랜덤표면에 적용하면 특정한 분포로 집중되어 나타나게 된다. 따라서 기계가공기술로 형성되는 랜덤표면에 대하여 고유의 Skewness와 Kurtosis 분포를 갖게 된다. 특히 방전가공면은 Rsk가 양의 값에서 나타나는 산(peak)타입의 구조를 가지고 있으며, Fig. 7의 측정값과 같이 Rku가 약 3값에 집중분포함으로써 정규분포와 유사함을 보여주었다[6]. Fig. 6은 앞의 실험에서 제작된 방전가공면과 복제실리콘표면의 도수분포그래프이며,

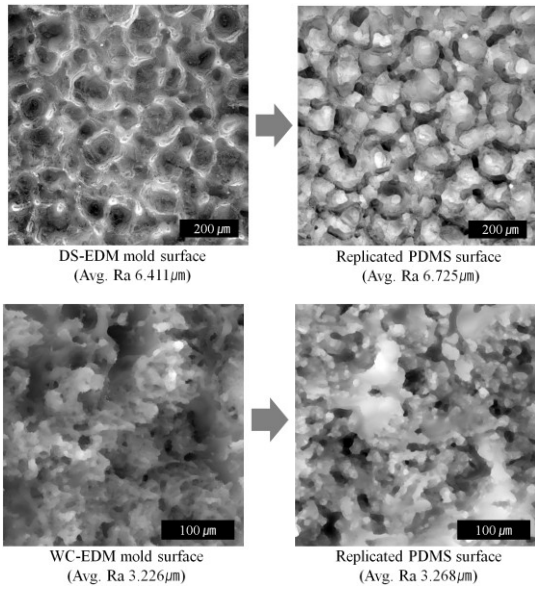
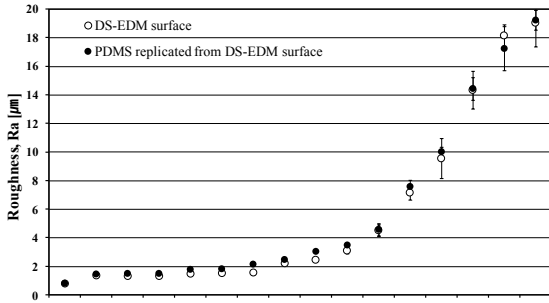
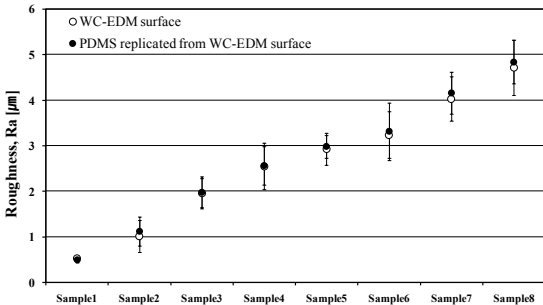


Fig. 4 3D profiles of electric discharge machined NAK80 surface and replicated silicone surface



(a) DS-EDM surface and replicated silicone surface



(b) WC-EDM surface and replicated silicone surface

Fig. 5 Comparison of surface roughness between DS-EDM&WC-EDM surface and each replicated silicone surfaces

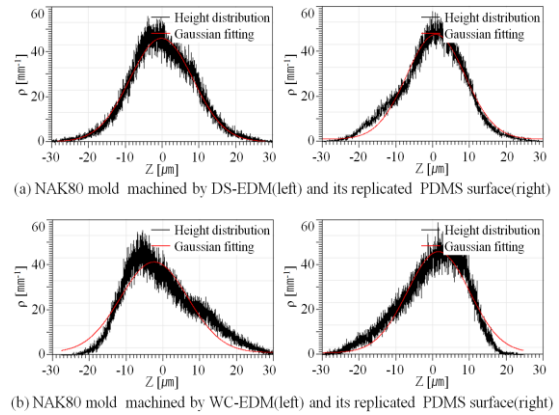
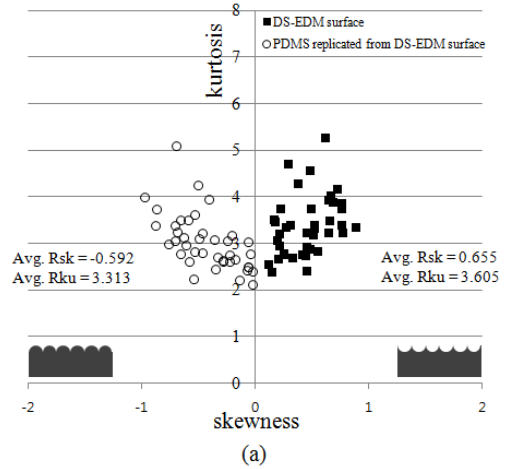
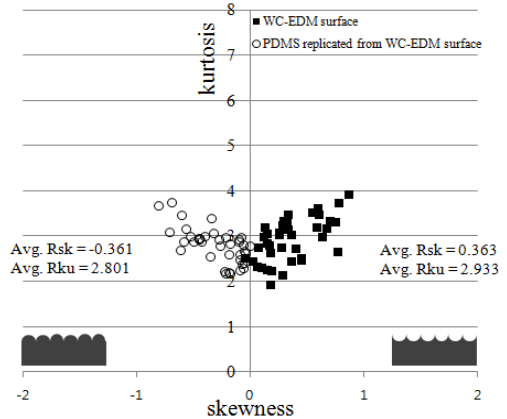


Fig. 6 Comparison of height distribution between NAK80 mold and replicated silicone



(a)



(b)

Fig. 7 Skewness vs kurtosis of (a) DS-EDM surface and replicated silicone surface, (b) WC-EDM surface and replicated silicone surface

각각 시편표면에 대한 그래프는 한쪽방향으로 기울어져 있는 것을 확인할 수 있다. 그래프를 수치적인 데이터로 분석하기 위해 각 시편당 40 포인트를 측정하여 Skewness와 Kurtosis분포로 나타내어 Fig. 7에 도시하였다. DS-EDM의 경우 방전가공면과 복제실리콘표면의 Rsk는 각각 평균 0.655, -0.592이며, Rku는 각각 평균 3.605, 3.313으로 측정되었다. 또한 WC-EDM의 경우 방전가공면과 복제실리콘 표면의 Rsk는 각각 평균 0.363, -0.361이며, Rku는 각각 평균 2.933, 2.801으로 나타났다. Rsk는 0을 기준으로 비교적 대칭적인 분포로 나타나며, Rku는 그 값이 유사하게 나타났다. 이러한 결과는 Skewness가 양(+)의 값을 갖는 산(peak)타입의 방전가공면이 실리콘표면에 복제되어 음(-)의 값을 갖는 곡(valley)타입의 구조로 복제되었음을 나타낸다. 본 연구에서는 위와 같은 통계적 기법을 적용하여 랜덤표면의 미세구조에 대한 복제 특성을 살펴보았으며, 표면 거칠기(Ra)와 더불어 미세구조의 전사성을 검토하였다.

3. 발수특성평가

방전가공면을 복제한 실리콘 표면의 발수특성을 평가하기 위해서 접촉각측정기(Phoenix 300, SEO Co.)를 사용하였다. 정접촉각은 5 μ l의 액적을 5포인트에서 측정한 평균값을 사용하였으며, 그 결과를 Fig. 8~9에 나타내었다. DS-EDM복제실리콘표면은 Ra 0.830~19.241 μ m범위에서 최대 정접촉각은 평균 130.1 $^{\circ}$ 로 측정되었으며, WC-EDM복제실리콘표면은 Ra 0.520~4.718 μ m 범위에서 최대 정접촉각이 평균 150.4 $^{\circ}$ 로 측정되었다. 두 경우 모두 표면거칠기가 커짐에 따라 정접촉각이 증가하는 경향을 보이지만, 각 가공방식에 따라 형성되는 표면 모폴로지(morphology)의 차이로 인해 발수특성에 큰 영향이 미치는 것으로 판단된다.

WC-EDM복제실리콘표면은 약Ra 4.7 μ m이상에서 정접촉각 150 $^{\circ}$ 이상의 초발수 특성이 나타났으며, 해당 시편에 대해 Captive drop method기법으로 동접촉각을 평가하였다. 평가방법은 액적의 체적을 0~15 μ l의 범위에서 300초 동안 증감함으로써 접촉각 히스테리시스(hysteresis)로 나타났으며, 패턴이 없는 실리콘표면과 비교분석하였다.

Fig. 11(a)는 표면거칠기가 Ra 4.716 μ m로 가공된

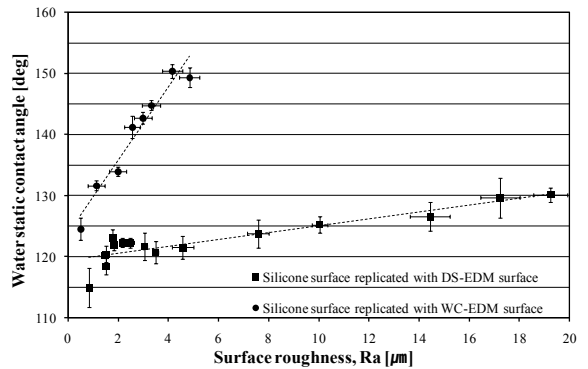


Fig. 8 Static water contact angle of silicone surface replicated from (a) DS-EDM, (b) WC-EDM

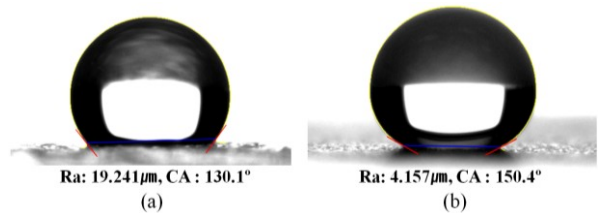


Fig. 9 Maximum contact angle of silicone surface replicated from (a) DS-EDM, (b) WC-EDM

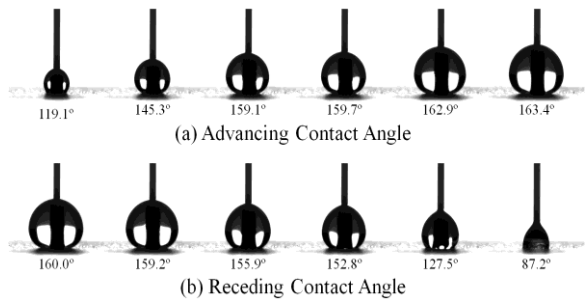
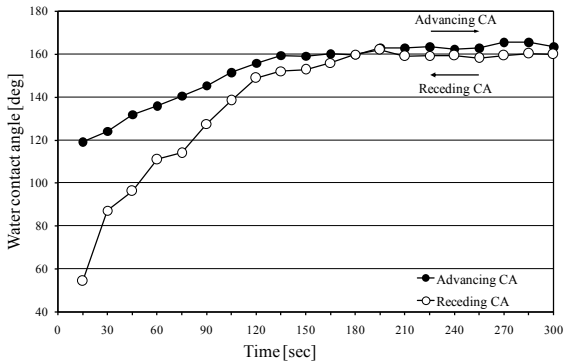
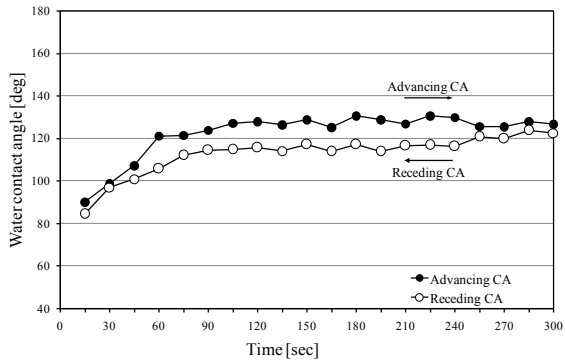


Fig.10 Photos of (a) advancing CA and (b) receding CA on silicone surface replicated from WC-EDM surface of Ra 4.157 μ m

WC-EDM 복제실리콘표면이며, (b)는 무패턴 실리콘표면에 대해 각각 전진각과 후진각을 측정할 것이다. 액적의 체적이 10 μ l 이상에서 안정적인 전진각과 후진각이 나타나며, 이 값을 취하여 히스테리시스로 사용하였다. Table 1은 각 실리콘 표면에서 나타난 히스테리시스의 결과이며, 무패턴 실리콘표면은 12.1 $^{\circ}$ 로 측정되었다. 한편 WC-EDM가공면의 복제실리콘표면은 3.8 $^{\circ}$ 의 낮은 히스테리시스 결과값으로 측정되었다.



(a) Silicone surface replicated from WC-EDM surface (Ra 4.716 μm)



(b) Flat silicone surface

Fig.11 Comparison of advancing and receding CA

Table 1 Measurement of dynamic contact angle

	Non-patterned silicone	Silicone replicated from WC-EDM
Advancing CA	127.7±1.8°	163.5±1.2°
Receding CA	115.6±1.3°	159.7±1°
Hysteresis	12.1°	3.8°

4. 결론

본 연구에서는 형조방전가공(DS-EDM)과 와이 어방전가공(WC-EDM)을 사용하여 NAK80 금형강 표면에 여러 범위의 표면거칠기를 형성하였으며, 그 표면을 실리콘수지로 복제했다. 그리고 표면거칠기 파라미터인 Ra, Rsk, Rku 를 통해 방전가공면과 복제실리콘표면의 전사성을 평가했다. 특히 Rsk 와 Rku 는 랜덤미세구조를 산(peak) 및 곡(valley) 타입의 통계적 값으로 나타낼 수 있지만, 젖음성 평가 시 특정한 규칙성을 가지지 않으므

로 발수특성과는 상관성이 없는 것으로 평가되었다. 한편 실험을 통해 방전가공면을 복제한 실리콘표면에서 나타나는 Ra 값은 발수특성과 상관성이 있음을 밝혔다.

복제된 실리콘표면에 대하여 정접촉각을 측정 한 결과, 각 표면은 표면거칠기(Ra)가 커짐에 따라 선형적으로 접촉각이 높아졌다. 그리고 DS-EDM복제실리콘표면은 Ra 0.830~19.241μm범위에서 최대접촉각이 평균 130.1°, WC-EDM복제실리콘표면은 Ra 0.520~4.716μm 범위에서 최대접촉각이 평균 150.4°로 측정되었다. 이러한 결과는 각 가공방식에 따라 형성되는 표면 모폴로지의 차이로 인해 표면거칠기와 접촉각의 상관관계가 다르게 반응하는 것으로 판단된다. 특히 WC-EDM 복제실리콘표면이 Ra 4.157μm에서 정접촉각150.4°의 초발수(superhydrophobic)특성을 보이는데, 무패턴 실리콘표면의 정접촉각이 112°인 것과 비교하면 약 38° 향상된 결과이다. 한편 정접촉각 150.4°의 실리콘 시편에 대해 동적 발수특성을 평가한 결과, 전진각과 후진각을 측정한 그 차이는 3.8°로 낮은 접촉각 히스테리시스를 보여주었다. 본 연구결과가 향후 임프린팅 및 사출성형 등의 양산화 복제성형기술을 적용한 초발수표면 제작의 기초자료로 활용될 것으로 기대한다.

후 기

본 연구는 지식경제부와 한국산업기술평가관리원의 지원(Project No. KC000610)과 기획재정부 및 한국생산기술연구원의 지원(Project No. EO-12-0007)을 받은 연구 과제로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] B. Bhushan, Y. C. Jung, 2011, Natural and Biomimetic Artificial Surfaces for Superhydrophobicity, Self-cleaning, Low Adhesion, and Drag reduction, Prog. Mater Sci. Vol. 56, No. 1, pp. 1~108.
 [2] H. E. Lim, J. S. Park, W. D. Kim, 2009, Micro/nanostructured Superhydrophobic Surface, Elastomers and Composites, Vol. 44, No. 3, pp. 244~251.
 [3] W. G. Bae, K. Y. Song, U. Rahmawan, C. N. Chu, D. K. Kim, D. K. Chung, K. Y. Sub, 2012, One-Step Process for Superhydrophobic Metallic Surfaces by

- Wire Electric Discharge Machining, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 44, No. 7, pp. 3685~3691.
- [4] Mikell P. Groover, 2002, Fundamentals of Modern Manufacturing, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, pp. 723~727.
- [5] S. W. Youn, C. G. Kang, 2004, Maskless Fabrication of the Silicon Stamper for PDMS Nano/Micro Channel, Trans. Mater. Process., Vol. 13, No. 4, pp. 326~332.
- [6] B. Bhushan, 2002, Introduction to Tribology, John Wiley & Sons, New York, pp. 29~34.