

마이크로 기둥 구조의 크기가 소유성 특성 발현에 미치는 영향

김남경*, 김해지*.#

*경남과학기술대학교 자동차공학과

The Effect of Dimensions of Micro-post on Oleophobic Property

Nam-Kyung Kim*, Hae-Ji Kim*.#

*Department of Automotive Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology

(Received 2 August 2018; received in revised form 9 August 2018; accepted 16 August 2018)

ABSTRACT

The oleophobic property of surfaces modified with micro-post structures are investigated for a range of micro-post diameter (11-23 μm) and pitch (20-40 μm). The contact angle of an oil droplet on surfaces with various micro-post dimensions was calculated using the Cassie-Baxter model and did not show a good agreement with the measured contact angle. From measurement, the micro-post with diameter of 23 μm and pitch of 32 μm was found to have the highest contact angle (134.3°).

Key Words : Oleophobic(소유성), Micro-post(마이크로 기둥), Surface Tension(표면장력), Wetting Theory (습윤 이론), Cassi-Baxter Model (Cassie-Baxter 모델)

1. 서 론

최근 스마트폰, 태블릿 PC, 키오스크 등 터치스크린 기반 디스플레이의 수요가 사회 전반으로 급증하고 있다. 대부분의 터치스크린의 작동은 인체의 손가락에 의해 이루어지며, 이때 터치스크린과 맞닿는 손가락의 지문에 존재하는 지방질 오일(sebaceous oils)이 터치스크린에 잔류하여 외관의 미려함을 저하시킬 뿐만 아니라, 기기의 오작동을 유발하기도 한다^[1].

초기의 소유성 표면(oleophobic surface)은 대부분 코팅 방식으로 구현되어 왔다. 여기서 소유성 표면이란 기름에 친화력이 없는 표면을 의미하며, 코팅 방식은 물체 표면에 알킬실란, 실리콘, 솔벤트 등이 함유된 화학 물질을 도포 또는 기상 증착(vapor deposition)하여 표면에 소유성 특성을 부여하는 것을 의미한다. 이러한 화학적 코팅 방식의 소유성 특성 발현 원리는 물체의 최외곽 표면의 극성(polarity)을 개질시켜, 극성을 갖거나 또는 갖지 않는 물 또는 기름 등을 밀어내는 것이다. 하지만 이러한 코팅 방식은 손가락이 접촉 또는 문대어 작동하는 터치스크린의 특성상 기계적인 마모로 인하여 장기적인 성능 유지가 어렵다. 또한, 해당 기술은 독성의 화학 물질을 이용하는 방식으로 현시점 친

Corresponding Author : khji@gntech.ac.kr

Tel: +82-55-751-3647, Fax: +82-55-751-3649

환경기술의 중요성이 나날이 증가하고 있는 점을 미루어볼 때 적절한 소유성 표면 구현기술로 보기 어렵다. 전술한 바와 같이 화학적 방식의 소유성 표면 구현 방식의 한계로 인하여 다양한 연구자들을 통해 표면에 미세 구조를 형성하여 표면에너지를 낮추는 방식이 제안되었다. 미세 구조를 이용한 초기의 연구들은 대부분 자연계에 존재하는 다양한 식물들의 잎에 존재하는 미세구조를 생체모방 또는 직접 복제하는 방식으로 소유성 표면을 구현하였다^[2-3]. 하지만, 생체 모방형 미세 구조는 자연계가 제공하는 미세 구조 디자인을 그대로 활용하는 것일 뿐, 소유성 발현을 위하여 최적화된 미세 구조를 제공하는 것은 아니다. 따라서, 다양한 연구자들을 통해 생체 모방 미세구조물을 기반으로 소유성 특성을 최적화하기 위하여 다양한 형태의 미세 구조물이 제안되었다^[4-9]. 제안된 미세 구조물 중 버섯 형태의 미세구조물이 액적(liquid droplet)과 맞닿을 때 re-entrant curvature를 제공하기 때문에 소유성 효과가 향상될 수 있음이 확인되었다.

상기와 같이 소유성 특성을 향상시키기 위하여 미세구조물의 기하학적 형태에 대한 연구가 진행된 바 있으나, 미세구조물의 크기 및 간격 등의 치수에 대한 연구가 미비한 상황이다. 현재 까지 알려진 최적의 소유성 효과를 나타내는 버섯 형태의 미세구조물은 보편적으로 원기둥의 끝단에 반구 형태의 구조물이 결합된 형태로 이루어진다. 이러한 버섯 형태의 미세구조물은 포토리소그래피, 트랜스퍼프린팅, 전기화학 증착 등의 공정으로 제작될 수 있는데^[6,10], 이들의 공통점은 미세구조물의 근간이 되는 기둥 또는 홀을 선 제작한 후 후 공정을 통해 반구 형태의 구조물을 형성시킨다. 이때 기둥 또는 홀의 크기 및 간격은 추후 소유성 특성을 발현하는데 있어 중요한 역할을 수행한다.

본 연구에서는 버섯 형태의 미세구조물의 근간이 되는 마이크로 기둥의 지름 및 피치 등이 소유성 효과 구현에 미치는 영향을 살펴보았다. 지름 및 피치가 소유성 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여, 다양한 지름 및 피치를 갖는 마이크로 기둥을 포토리소그래피(photolithography)로 제작하고 설정된 변수 내에서의 최적의 소유성 효과를 나타내는 지름 및 피치 변수를 확인하였다.

2. 배경 이론 및 실험 방법

2.1 Wetting theory

습윤(wetting)이란 액체가 고체 표면과에 접촉해 있을 때, 액체와 고체사이의 분자간 상호 작용으로 접촉을 유지할 수 있는 능력이다. 습윤도(degree of wetting)는 adhesive와 cohesive사이의 힘의 균형에 의해 결정된다. 액체와 고체 사이의 adhesive force는 표면에 액체 방울이 퍼지게 하는 반면에, 액체 내의 cohesive force에 의해 물방울이 위로 올라가고 표면과의 접촉이 방지된다. 습윤도는 접촉각을 통해 측정될 수 있으며, 일반적으로 접촉각이 낮을수록 표면의 습윤이 유리(favorable)하여 유체가 표면의 넓은 영역에 퍼진다. 반대로 접촉각이 높을수록 유체가 표면과의 접촉을 최소화하고 소형 액체 방울을 형성한다. 이상적인 표면(ideal surface)은 평평하고 단단하며 완벽하게 매끄럽고 화학적으로 균질하여 접촉각의 변화가 없고, 열역학적으로 안정한 접촉각이 하나만 존재한다. 이러한 ideal surface에 대한 접촉각은 Young's equation에 의해 계산할 수 있다. 하지만 많은 부분의 표면은 매끈하지 못하며 표면의 요철을 갖고 있다. 고체 표면이 매끈하지 않고 구조물 때문에 요철이 있을 경우 접촉각은 Fig. 1과 같이 Wenzel 이나 Cassie-Baxter 에 의해 설명 된다.

Wenzel 상태에서의 접촉각 θ_w 는 식 1에 의해 정의된다.

$$\cos\theta_w = r\cos\theta_0 \tag{1}$$

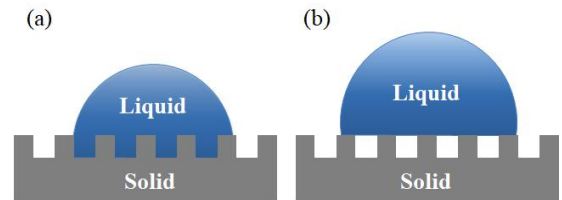


Fig. 1 Liquid droplet behavior in (a) Wenzel state, and (b) Cassie-Baxter state

이때 r 은 거칠기 요소(roughness factor)로 요철로 인한 실제 면적과 수직으로 투영되어진 면적의 비이며, θ_0 는 표면에 요철이 없는 이상적인 면에서의 접촉각을 의미한다. Fig. 1(b)와 같이 Cassie-Baxter 모델은 표면에너지가 낮아 유체 액적(liquid droplet)이 표면에서 떠있고, 미세 요철의 끝부분에만 닿아 있을 때를 의미한다. Cassie-Baxter 상태에서 접촉각은 식 2와 같이 정의된다.

$$\cos\theta_c = \Phi_s(\cos\theta_0 + 1) - 1 \quad (2)$$

이때, θ_c 는 Cassie-Baxter 상태에서의 접촉각이며, Φ_s 는 고체 표면으로 인한 면적과 수직에서 본 투영된 면적의 비율이다. 상기의 수식에서 알수 있듯이 표면의 거칠기 요소 및 투영 면적 등으로 표면의 젖음성(wettability)이 달라진다. 이외에도 젖음성은 물질의 표면에너지에 따라 달라지는데 이는 재료의 성질에 따라 달라진다.

2.2 마이크로 기둥 크기 선정

Wenzel 모델과 Cassie-Baxter model은 표면에 존재하는 유체에 대한 평형 상태를 나타내며, 이 두 가지 평형상태는 원기둥에 따라 지름, pitch 및 높이 등에 따라 달라진다. 2.1절에서 살펴본 Cassie-Baxter model이 표면에 미세구조물이 원기둥 형태일 때는 식 3과 같이 수식을 정의할 수 있다 [11].

$$\cos\theta_c = \frac{\pi D^2}{4P^2}(\cos\theta_0 + 1) - 1 \quad (3)$$

본 연구에서는 마이크로 기둥의 피치가 50 μ m 이하인 영역에서 오일에 대한 접촉각 변화 추이를 살펴보았다. 이때, 마이크로 기둥의 높이는 30 μ m로 고정하고, 지름을 최소 11 μ m에서 3 μ m 간격으로 최대 23 μ m 까지, 기둥간의 pitch는 최소 20 μ m에서 3 μ m 간격으로 최대 44 μ m 까지 변화시켜가며 지름 및 pitch에 따른 표면의 소유성 특성을 살펴보았다.

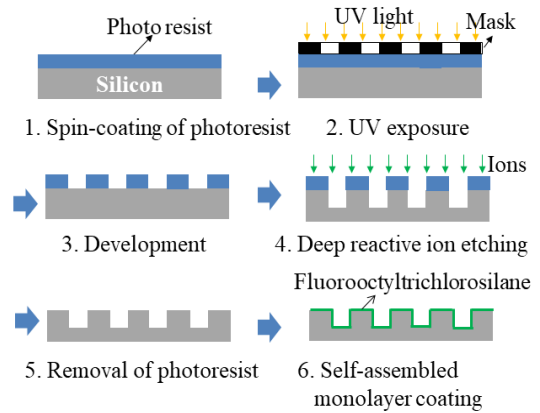


Fig. 2 Fabrication processes for oleophobic surface with micro-post

2.3 마이크로 기둥을 갖는 소유성 표면 제작

마이크로 기둥을 갖는 표면 제작은 Fig. 2와 같이 포토리소그래피 공정으로 제작할 수 있다. 먼저 4인치 실리콘 웨이퍼에 스펀코팅 공정으로 photoresist(PR) 층을 형성시킨다. 그 후 quartz 마스크를 형성된 PR층 위에 밀착하여 위치시키고 UV light를 조사한다. 이때 PR층의 극성(polarity)에 따라 빛이 조사된 영역이 잔존하거나 용해된다. 본 연구에서는 Positive 극성의 PR을 사용하여 UV가 조사된 영역이 현상(development)공정에서 용해되었다. 현상공정 후 형성된 PR 패턴을 etch-barrier로 사용하여 deep reactive ion etching(DRIE) 공정을 통하여 실리콘에 패턴을 전사하였다. DRIE 공정 후 실리콘 패턴 위에 존재하는 PR 패턴을 Plasma ashing 공정으로 제거하고 Fluoroocetyltrichlorosilane(FOTS) 물질을 기상증착법으로 자기조립 단분자막(self-assembled monolayer)을 형성하였다. 제작된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)의 실리콘 소유성 표면은 좌측 상단으로부터 우측 하단까지 25개의 사각형 내에(사각형 사이즈:10mm x 10mm) 서로 다른 피치 및 지름을 갖는 마이크로 기둥이 존재한다.

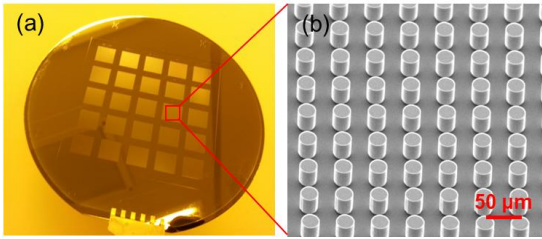


Fig. 3 Fabrication results of oleophobic surface with micro-post (a) photograph of fabricated silicon oleophobic surface, (b) SEM image of micro-post

2.4 접촉각 측정

제작된 표면의 소수성 특성을 확인하기 위하여 접촉각 측정 실험을 수행하였다. 접촉각 측정은 Phoenix 150/300(SEO)으로 동적 접촉각을 측정하였으며 측정 유체는 물과 유채씨유(rapeseed oil)로 선정하였으며 300 μ m 지름의 니들을 이용하여 약 6 μ m의 유체를 2mm의 지름을 갖도록 유체 액적을 형성하여 접촉각을 측정하였다. 여기서 물을 이용한 접촉각 측정 실험은 기존의 Cassie-Baxter 모델의 검증 실험을 위하여 수행되었다. 물의 표면장력(surface tension)은 72.1 mN/m 이고, 유채씨유의 표면장력은 35.5 mN/m 이다. 다양한 지름 및 pitch를 갖는 마이크로 기둥에 대한 유채씨유의 접촉각 측정을 위하여 Fig. 4와 같이 유채씨유 액적을 형성시켜 접촉각을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 물을 이용한 Cassie-Baxter 접촉각 예측 및 측정 실험결과

2.2절에서 살펴본 바와 같이, Cassie-Baxter model 이 표면에 미세구조물이 원기둥 형태일 경우 지름 및 pitch에 따라 접촉각이 변화된다. Fig. 5에서는 물에 대하여 원기둥 사이의 간격과 예측 및 측정 접촉각 사이의 관계를 나타낸 그래프이다. 여기서 간격은 원기둥

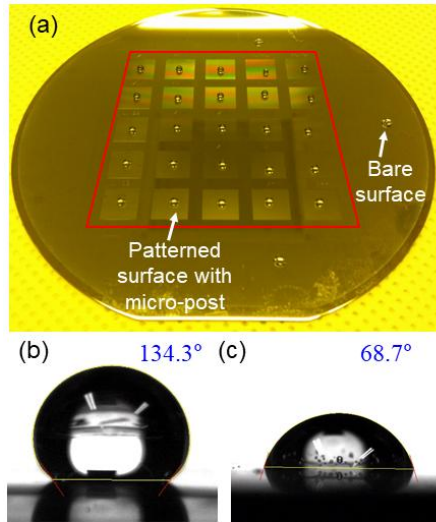


Fig. 4 Photograph of (a) oil droplets on the fabricated oleophobic surface with micro-post. Contact angle measurement images of (b) oil droplet on patterned surface with micro-post(diameter: 23 μ m, pitch: 32 μ m, and (c) on bare silicon surface

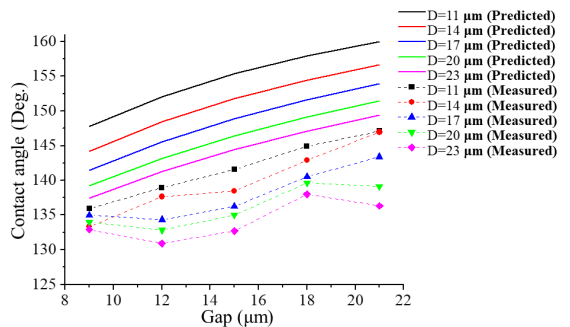


Fig. 5 The predicted and measured contact angle of functional surface with water droplet as a function of diameter of micro-post

간의 pitch와 지름의 차이로 구한다. Cassie-Baxter 모델로 예상한 접촉각은 점선으로 나타내었으며, 실제 측정한 접촉각은 실선으로 나타내었다. Cassie-Baxter 모델에 따라 예측한 접촉각 데이터를 보면 원기둥의 간격이 증가하면서 접촉각의 크기도 점점 증가하는 양상을 나타내며, 이는 실제로 측정

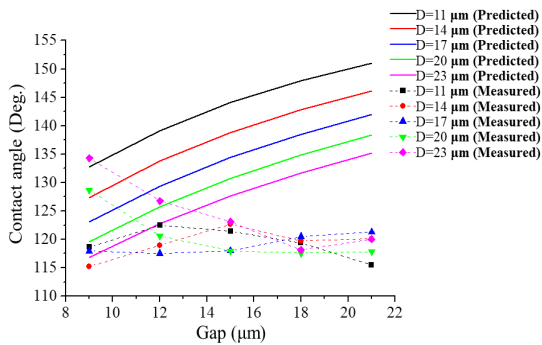


Fig. 6 The predicted and measured contact angle of functional surface with oil droplet as a function of diameter of micro-post

한 접촉각의 경우에도 절대적인 수치는 10~15도 가량 차이가 나지만, 전체적인 경향성은 일치한다. 절대적인 수치의 차이는 기존의 Cassie-Baxter 모델에 한계를 나타내며, 이는 표면에서 생기는 liquid films에 따라 달라지는 disjoining pressure에 기인한 것으로 설명될 수 있다^[12].

3.2 유체싸유를 이용한 Cassie-Baxter 접촉각 예측 및 측정 실험결과

Fig. 6에서는 유체싸유에 대하여 원기둥 사이의 간격과 예측 및 측정 접촉각 사이의 관계를 나타낸 그래프이다. 물에 대한 그래프와 마찬가지로 Cassie-Baxter 모델로 예상한 접촉각은 점선으로 나타내었으며, 실제 측정한 접촉각은 실선으로 나타내었다. 유체싸유의 경우 물에 대한 접촉각과는 달리 Cassie-Baxter 모델로 예측한 접촉각과는 반대의 양상을 나타내었다. 지름이 23μm pitch가 32μm일 때 유체싸유의 접촉각이 134.3°로 가장 크게 측정되었으며 물의 경우 지름이 11μm, pitch가 32μm 일 때 147.09°로 가장 크게 나타났다. 오일의 경우, 지름은 가장 크고 선폭이 가장 작을 때 최대값이 측정되었으며, 물의 경우 지름이 가장 작고 선폭이 가장 클 때 가장 큰 접촉각이 측정되었다. 특히, 오일의 경우 마이크로 기둥의 지름이 20μm 보다 작을 때는 선폭에 따른 접촉각 변화가 일정하지 않았고, 20μm

이상일 때 선폭의 증가에 따른 접촉각 감소 경향을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 마이크로 기둥 구조를 갖는 소유성 표면 설계 방법에 대하여 제안하였다. 표면에 마이크로 기둥이 존재할 때 Cassie-Baxter 수식의 유효성을 검증하기 위하여, 다양한 지름 및 pitch를 갖는 마이크로 기둥을 제작하고 물과 오일에 대한 표면의 습윤도를 측정하였다. 물의 경우 Cassie-Baxter 모델로 예측되는 접촉각과 실제 측정된 접촉각이 약 10% 정도 예측 접촉각이 높게 나타났다지만, 선폭에 따라 접촉각이 증가하는 경향성은 일치하였다. 오일의 경우 마이크로 기둥의 선폭에 따른 접촉각의 변화 양상이 Cassie-Baxter 모델로 예측되는 접촉각과 실제 측정값의 선폭에 대한 변화 추이가 반대의 양상을 나타내었다.

이 결과를 통해 기존의 Cassie-Baxter 모델은 물에 대한 접촉각 예측에 유효함을 알 수 있고, 오일에 대한 접촉각 예측은 한계가 있음을 알 수 있다. 오일에 대한 접촉각 측정 결과를 살펴볼 때 지름이 23μm, pitch가 32μm일 때 오일의 접촉각이 134.3°로 가장 크게 측정되었다.

본 연구에서 실험적으로 최적화된 지름 및 피치를 갖는 마이크로 기둥을 가시광 영역에서 높은 투과도를 갖는 폴리머 필름에 형성하고, 디스플레이에 붙이거나 디스플레이의 최외곽 면에 직접 성형하는 방법 등으로 디스플레이 표면에 소유성 특성을 부여할 수 있다 또한, 마이크로 기둥 위 나노 구조를 형성하는 계층 구조물 (hierarchical structures) 또는 마이크로 기둥 위 반구 구조를 형성하는 버섯 형태의 구조물을 형성한다면 표면에 마이크로 기둥이 단일로 존재할 경우보다 소유성 효과가 향상될 수 있다.

후 기

"이 논문은 2017년도 경남과학기술대학교 연구비 지원에 의하여 연구되었음."

REFERENCES

1. Nakashima, T., Tenjimbayashi, M., Matsubayashi, T., Manabe, K., Fujita, M., Kamiya, T., Honda, T. and Shiratori, S., "Oleophobic/Adhesive Janus Self-Standing Films Modified with Bifurcated Short Fluorocarbon Chains as Transparent Oil Stain-Free Coating with Attachability," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 56, No. 14, pp. 3928-3936, 2017.
2. Hoefnagels, H. F., Wu, D., De With, G. and Ming, W., "Biomimetic superhydrophobic and highly oleophobic cotton textiles," *Langmuir*, Vol. 23, pp. 13158-13163, 2007.
3. Cheng, Q., Li, M., Zheng, Y., Su, B., Wang, S. and Jiang, L., "Janus interface materials: superhydrophobic air/solid interface and superoleophobic water/solid interface inspired by a lotus leaf," *Soft Matter*, Vol. 7, No. 13, pp. 5948-5951, 2011.
4. Nosonovsky, M., Bhushan, B., "Why re-entrant surface topography is needed for robust oleophobicity," *Phil. Trans. R. Soc. A*, Vol. 374, No. 2073, pp. 1-13, 2016.
5. Im, M., Im, H., Lee, J. H., Yoon, J. B. and Choi, Y. K., "A robust superhydrophobic and superoleophobic surface with inverse-trapezoidal microstructures on a large transparent flexible substrate," *Soft Matter*, Vol. 6, No. 7, pp. 1401-1404, 2010.
6. Chen, X., Weibel, J. A. and Garimella, S. V., "Water and ethanol droplet wetting transition during evaporation on omniphobic surfaces," *Scientific reports*, Vol. 5, No. 17110, pp. 1-11, 2015.
7. Chen, L., Guo, Z. and Liu, W., "Outmatching superhydrophobicity: bio-inspired re-entrant curvature for mighty superamphiphobicity in air," *J. of Materials Chemistry A*, Vol. 5, No. 28, pp. 14480-14507, 2017.
8. Hwang, N. S., "A Study on Friction Characteristics According to Micro-dimple Patterns," *Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers*, Vol. 14 No. 3, pp. 124~130, 2015.
9. An, J. E., Lee, J. H. and Kwak, J. S., "Tool Wear Rate and Accuracy of Patterns in Micro Prismatic End-milling," *Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers*, Vol. 17 No. 3, pp. 1~6, 2018.
10. Choi, H. K., Yang, Y. J. and Park, O. O., "Hemispherical Arrays of Colloidal Crystals Fabricated by Transfer Printing," *Langmuir*, Vol. 30, No. 1, pp. 103-109, 2013.
11. Bhushan, B. and Jung, Y. C., "Wetting, adhesion and friction of superhydrophobic and hydrophilic leaves and fabricated micro/nanopatterned surfaces," *J. of Physics: Condensed Matter*, Vol. 20, No. 22, pp. 1-24, 2008.
12. Hejazi, V., Moghadam, A. D., Rohatgi, P. and Nosonovsky, M., "Beyond Wenzel and Cassie-Baxter: second-order effects on the wetting of rough surfaces," *Langmuir*, Vol. 30, No. 31, pp. 9423-9429, 2014.