

광경화성 하이드로겔 액적의 노광 조건에 따른 표면 충돌 거동 변화에 대한 실험적 연구

이상현* · 강동관** · 이상민**,*†

*삼성전자

31086 충청남도 천안시 서북구 변영로 465

**동의대학교 기계자동차로봇부품공학부

47340 부산광역시 부산진구 업광로 176

(2021년 12월 23일 접수, 2022년 1월 20일 수정본 접수, 2022년 1월 24일 채택)

Experimental Study on Surface Impact Behavior Changes of Photocurable Hydrogel Droplets According to Exposure Conditions

Sanghyun Lee*, Dong Kwan Kang** and Sangmin Lee**,*†

*Test & System Package, Samsung Electronics, 465 Beonyeong-ro, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31086, Korea

**Division of Mechanical, Automotive, Robot Component Engineering, Dong-Eui University, Busan, 47340, Korea

(Received 23 December 2021; Received in revised from 20 January 2022; Accepted 24 January 2022)

요 약

3D 프린팅 기술은 다양한 재료를 적층하여 구조물을 제작할 수 있으며, 다양한 장점을 바탕으로 최근 제조분야에 널리 활용되고 있다. 특히 고해상도의 액적 기반 3D 프린팅 기술은 주로 광경화성 물질을 사용하여 액적을 증착해 나가며 최종 구조물을 형성한다. 물질의 광경화 특성으로 인해 프린팅 과정에서 발생할 수 있는 빛 노출에 따라 액적의 물성 및 증착 특성이 달라질 수 있다. 이에 본 연구에서는 광경화성 하이드로겔 액적의 빛에너지 조사 조건에 따른 액적의 점도변화 및 표면과의 퍼짐 거동에 대해 실험적으로 관찰 및 분석을 수행하였다.

Abstract – 3D printing technology, which creates a physical object by various material deposition, has been widely used in recent years in the manufacturing field because of its advantages. Among the various printing technologies, droplet-based 3D printing technology (e.g., Polyjet®) enables a high-resolution printing using photocurable materials such as hydrogels. Depending on the degree of light exposure, ejected photocurable droplets may have different properties (e.g., viscosity) until they collide with the substrate and it leads to the different spreading behaviors of the droplets (i.e., impact, spreading, and recoiling) during deposition on the substrate. In this study, experimental observation and analysis of the changes in hydrogel droplet viscosity and spreading behavior according to the light exposure were carried out based on high-speed image processing.

Key words: Photocurable hydrogel, 3D printing, Drop-on-demand, Viscosity, Spreading behavior

1. 서 론

3D 프린팅 기술은 3D 모델링 데이터를 기반으로 하여 재료를 첨삭해가며 다양한 형상의 구조물을 만들어내는 방식인 적층 제조 (additive manufacturing) 기술로 최근 많은 주목을 받고 있다[1,2]. 3D 프린팅 기술은 고분자화합물(polymer), 세라믹(ceramic), 금속

(metal) 등의 다양한 재료를 활용할 수 있으며, 재료를 한 층씩 쌓아 올려(layer-by-layer deposition) 최종적으로 원하는 형태의 부품을 만들어내는 방법으로써, 복잡한 형상을 가지는 구조물을 서로 다른 소재를 이용하여 효과적으로 제작할 수 있는 장점을 가지고 있다[3-5]. 또한, 3D 프린팅 기술은 제품의 설계부터 생산에 이르는 과정이 간단하며, 시제품(prototype) 제작이나 고객맞춤형 소량생산에 유리하며, 절삭가공(subtractive manufacturing) 기법에 비해 재료비를 절감할 수 있는 장점을 갖는다. 이러한 장점으로 인해 3D 프린팅 기술은 최근 여러 산업분야에서 매우 각광받는 제조기술로 널리 활용되며 관련 연구가 활발히 이루어지고 있다. 전도성 잉크(conductive ink)를 이용하면 캐패시터(capacitor), 인덕터(inductor), 다이오드

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: thinking@deu.ac.kr

‡ 이 논문은 포항공과대학교 강인석 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(diode), 트랜지스터(transistor) 등 전자소자 제조가 가능하며[6], 바이오 잉크(bio ink)를 활용하여 인공적인 생체조직(tissue) 및 장기(organ) 생산에 또한 적용되고 있다[7,8].

다양한 3D 프린팅 기술들 중 잉크젯 프린팅(inkjet printing) 기술을 바탕으로 한 액적(droplet) 기반 3D 프린팅 기술들(e.g., Polyjet®)에서는 액적의 안정적인 증착이 프린팅 성능에 중요한 영향을 미친다. 프린팅 표면과 액적의 증착 과정은 표면의 기계적 특성들 외에도 액적의 물리적 특성에 따라 증착 특성이 달라지게 되는데, 이때 용액의 표면장력(surface tension)과 점성(viscosity)이 증착 특성에 영향을 미치는 주요한 물성으로 알려져 있다. 액적 기반 3D 프린팅에 사용되는 용액들은 대부분 광경화성(photocurable) 물질들을 주로 사용하고 있으며, 광경화성 물질들은 빛에 의해 경화(curing)되며, 경화가 진행됨에 따라 유동성이 줄어들게 된다. 따라서, 용액 준비 과정을 포함한 전체 프린팅 과정에서 광경화성 물질이 빛에 노출되는 수준에 따라 프린팅 액적 물성이 달라질 수 있으며, 이로 인해 증착 특성이 달라질 수 있어 많은 주의가 필요하다.

또한, 일반적인 3D 프린팅 기법은 최종적인 구조체 형상을 제작하는 과정에서 돌출부(overhang structure)가 존재하는 파트가 존재하는 경우 희생층(sacrificial layer) 역할로 사용될 서포트(support)가 같이 프린팅 되어야 하며, 이후 후처리 과정에서 서포트를 제거하는 공정이 필수적으로 수반되어야 한다. 서포트 제거 공정은 주로 물리적(physical)으로 재료를 떼어내거나 화학약품(chemical reagent) 처

리를 통해 재료를 선택적으로 녹여내는 방식을 사용하는데, 이러한 제거 공정으로 인해 최종 구조물에 데미지를 주거나 서포트가 완벽히 제거되지 않는 문제가 발생하게 된다. 또한, 서포트 제거 공정의 필요성으로 인해 재료 소모량의 증가 및 공정 시간의 증가에 따른 제작비용의 증가와 같은 단점 또한 필연적으로 수반될 수밖에 없다.

이러한 단점을 극복할 수 있는 프린팅 방법으로, 광경화성 하이드로겔(photocurable hydrogel)을 사용하여 자립형(freestanding) 구조를 만드는 연구가 최근 소개되었다[9, 10]. 드롭온디맨드(drop-on-demand, DOD) 토출 방식 기반 액적 형태로 광경화성 하이드로겔을 토출시킨 후, 소재의 경화 파장에 맞는 빛으로 노광(exposure)하여 경화시키는 과정을 반복적으로 진행하여 서포트 없이도 돌출부를 포함한 최종적인 구조물 형상을 제작할 수 있다. 이러한 기법을 적용함에 있어, 반복적인 액적의 토출 및 이를 적층하고 경화하는 과정에서의 소재의 표면충돌 및 퍼짐 거동(spreading behavior) 특성은 최종 제작 구조물의 품질과 연관된 핵심 요소이다. 따라서 빛을 조사하는 환경에서의 광경화성 소재의 퍼짐 거동 특성을 분석하는 것은 필수적이며, 이에 본 연구에서는 토출 후 노광 조건에 따른 광경화성 하이드로겔 액적의 표면 충돌거동에 관해 실험적으로 관찰 및 분석을 수행하였다. 토출 후 기판에 도달하기까지 빛에너지 조사에 따라 하이드로겔 액적이 경화되며 액적의 점도가 증가하며 이로 인해 기판에서의 표면충돌 및 퍼짐 거동이 달라지는 현상을 실험적으로 관찰하고 분석하였다.

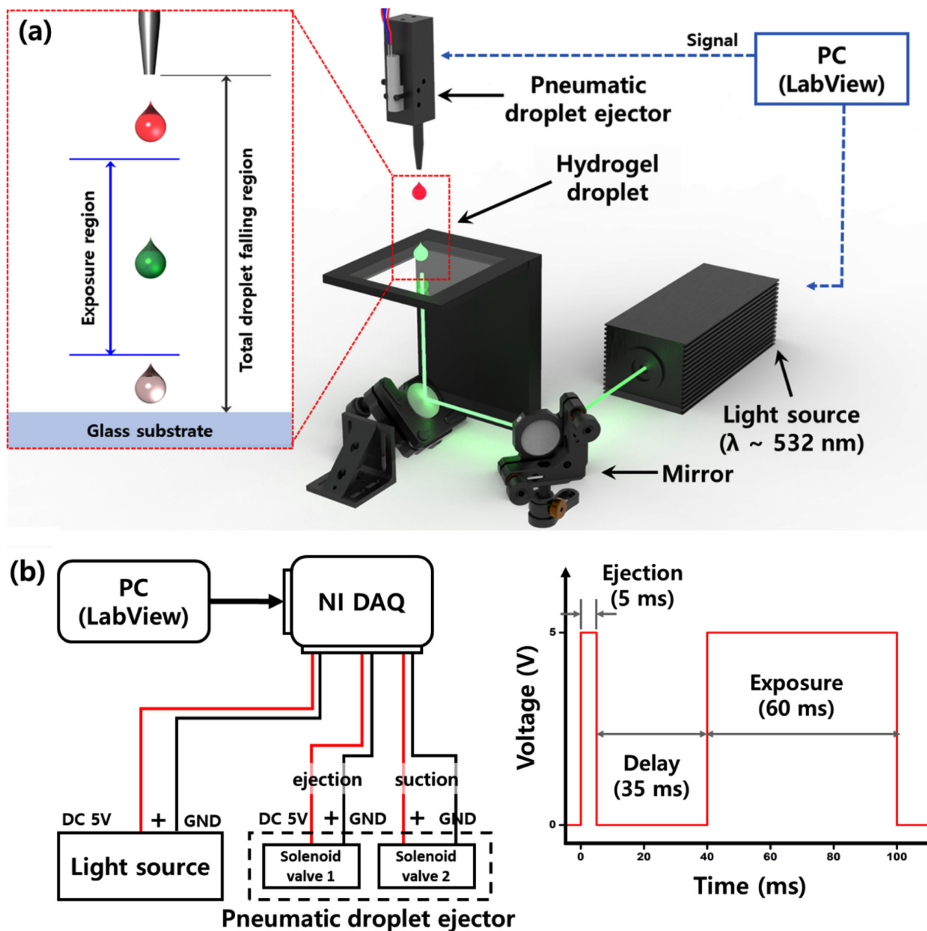


Fig. 1. Schematics of (a) experimental setup for hydrogel droplet impact behavior analysis, and diagram of (b) signal control for solenoid valve and laser.

2. 실험

본 연구에서 사용한 실험 장치의 구성은 Fig. 1(a)와 같다. 광경화성 하이드로겔 단일 액적을 토출하기 위한 공압 방식의 액적 토출 장치(pneumatic droplet ejector)와 하이드로겔 경화를 위한 532 nm 파장의 레이저(MGL-FN-532-1W, CNI), 광 경로(optical path)를 구성하기 위한 광학 거울(PF10-03-P01, THORLABS)과 마운트(KM100CP, THORLABS), 토출된 액적이 증착되는 유리 기판(glass substrate)으로 구성하였다.

액적 토출 장치는 양압(positive pressure), 음압(negative pressure), 그리고 대기압(atmosphere pressure)을 2개의 솔레노이드 밸브(LHDA1223311H, The Lee Company)를 이용하여 원하는 순간에 밸브들을 스위칭(switching)하여 해당 압력을 출구(outlet)으로 전달하며, 출구에는 일회용 피펫 팁(Finntip flex 10, Thermo Scientific)을 결합하여 노즐로 사용하였다. 토출 장치는 음압을 적용하여 노즐을 통해 용액을 흡입(suction)하고, 이후 원하는 순간에 양압을 가해 용액을 토출하는 방식으로 작동한다[11]. 본 실험에서는 미리 준비한 하이드로겔 용액을 -0.2 kPa의 음압을 5 ms 동안 가하여 용액을 흡입하였고, 이후 11 kPa 양압을 5 ms 동안 가하여 하이드로겔 액적을 토출하였다. 이때, 액적의 부피는 1.1~1.3 μL 범위로 측정되었으며, 기판으로부터 약 50 mm 위의 위치에서 토출된 액적이 유리 기판에 충돌할 때 속도는 약 1.0 m/s로 측정되었다.

토출된 액적은 유리기판에 도달하기 전까지 유리기판을 투과한 레이저의 빛 에너지를 흡수하며 경화 반응이 발생하게 된다. 빛 에너지의 흡수에 따른 경화 정도(degree of cure)가 달라지며, 이는 액적이 기판상에 충돌하는 거동이 다르게 나타나는 주요 인자로 작용한다. 본 실험에서 투명 유리 기판을 통해서 조사된 레이저 세기와 조사 시간은 각각 600 mW, 60 ms로 설정하였다. 액적 토출 후 노

광 시간의 정밀한 제어를 위해서 솔레노이드 밸브 및 레이저 신호는 디지털 신호 프로그램(LabView™, National Instruments®)을 이용하여 제어하였으며, 자세한 내용은 Fig. 1(b)에 나타내었다.

토출 액적의 기판과의 충돌 거동을 정밀하게 관찰하기 위해 초고속 이미징(high-speed imaging) 시스템을 구성했으며, 이미지는 20000 frames/s 속도로 저장하였으며, 이후 매트랩(MATLAB, Mathworks) 기반의 코드를 활용한 이미지 프로세싱(image processing)을 통해 충돌 액적의 거동분석에 필요한 데이터들을 정량화 하였다.

본 실험에서는 90% 농도의 폴리에틸렌 글라이콜다이아크릴레이트(PEGDA) 하이드로겔 용액을 인산완충식염수(phosphate-buffered saline, PBS) 기반한 용액으로 사용하였으며, 여기에 광계시제(photoinitiator)로 트리에틸아민(TEA)과 에오신-Y(eosin-Y) 2가지를 첨가하였으며, 자세한 하이드로겔 용액의 구성은 Table 1에 정리하였다. 용액은 코니칼 튜브(conical tube)에 해당비율로 조합하여 볼텍스 믹서(Vortex mixer, VXMNAL, OHAUS)로 60초 이상 충분히 혼합하여 사용하였다. 하이드로겔 용액의 상온에서 점도와 표면장력은 각각 45~60 mPa*s, ~38 mN/m으로 측정되었다[9].

3. 결과 및 고찰

3-1. 하이드로겔 액적의 토출 후 충돌거동 분석

하이드로겔 액적의 토출, 노광, 충돌 과정은 Fig. 2와 같다. 노즐에서 토출된 하이드로겔 액적은 기판과의 충돌 전 기상(in-flight)에 머무는 동안 레이저 노광에 의해 경화반응이 발생하게 된다. 경화반응이 발생한 하이드로겔 액적은 점도가 증가하게 되며, 점도 증가에 따라 기판과의 충돌 거동이 다르게 발생하게 된다. 액적의 충돌 거동을 정량적으로 분석하기 위해 최대 퍼짐 지수(maximum spreading factor, β_{\max})를 활용하였다[12]. 액적의 최대 퍼짐 지수(β_{\max})는 다음

Table 1. Composition of the photocurable hydrogel

Solvent (wt%)	Monomer (wt%)	Initiator (mM)	Co-initiator (w/v)	Catalyst (w/v)
Dulbecco's phosphate buffered saline (DPBS)	Poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA)	eosin Y	Triethanolamine (TEA)	1-Vinyl-2-pyrrolidinone (NVP)
10	90	0.1	1	1.5

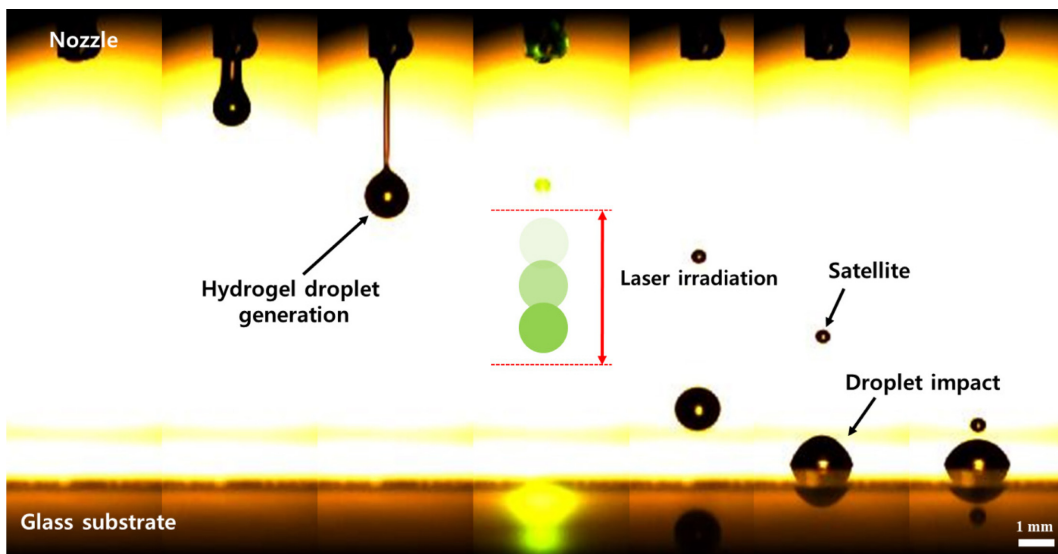


Fig. 2. Snapshots of a hydrogel droplet impacting on the glass substrate with laser irradiation.

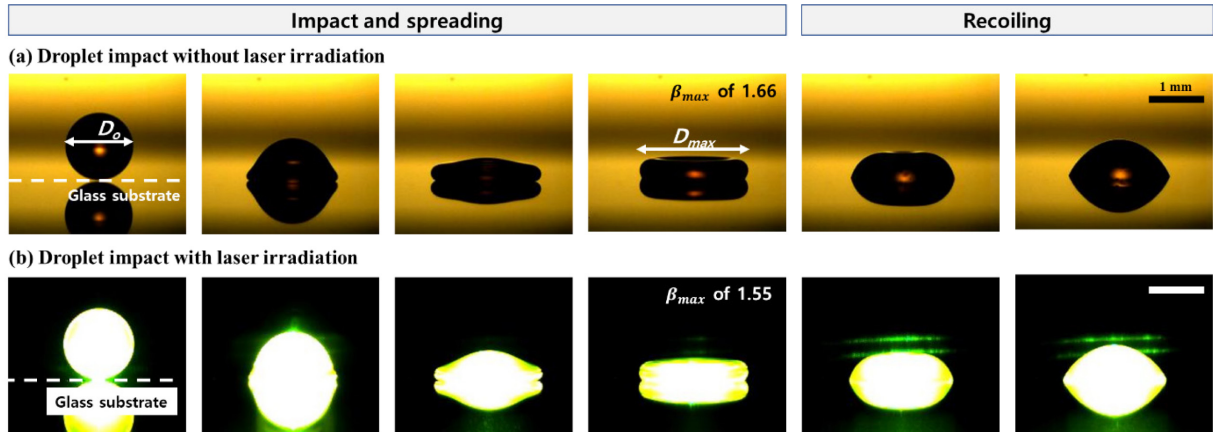


Fig. 3. Sequential images of droplet impact, spreading, and recoiling motion; droplet impact (a) without and (b) with laser irradiation.

과 같이 정의된다.

$$\beta_{max} = \frac{D_{max}}{D_0}$$

D_{max} 와 D_0 는 각각 액적 충돌 후 최대 직경(maximum droplet diameter) 및 충돌 전 최초 직경(initial droplet diameter)을 의미한다. 최대 퍼짐 지수가 클수록 액적이 기판 표면과 충돌 후 상대적으로 표면 위에서 더욱 잘 퍼진다는 것을 의미한다.

토출된 하이드로겔 액적은 기판과의 충돌 후 시간에 따라 퍼짐(spreading) 및 움츠러들(recoiling) 거동을 나타낸다(Fig. 3). 충돌 액적은 기판의 표면을 따라 방사형(radial)으로 퍼져 나가며, 액적이 보유한 운동에너지(kinetic energy)가 기판과의 충돌 후 액적의 퍼짐 현상을 발생시킨다. 액적이 퍼져나가는 과정을 통해 증가한 액체의 표면 에너지(surface energy)는 다시 액적의 표면적을 줄이기 위해 구형(spherical shape)으로 움츠러들게 되며, 충돌 표면과의 젖음성(wettability)에 따라 최종적인 액적의 형태가 결정된다. 레이저 노광 조건의 변화에 따른 액적-기판의 충돌 직후의 시간에 따른 액적의 퍼짐 거동은 Fig. 3의 초고속카메라 이미지를 통해 형상변화를 확인할 수 있으며, 정량적인 거동을 Fig. 4에서 확인할 수 있다. 레이저

미노광 조건(Fig. 3a)에서 하이드로겔 액적은 기판과의 충돌 후 퍼지기 시작하여 1.66의 최대 퍼짐 지수를 기록하였다. 반면, 레이저 노광 조건(Fig. 3b)이 적용된 경우 기판과의 충돌 후 최대 퍼짐 지수가 1.55로 상대적으로 낮게 나타났다. 이는 노광에 의해 액적의 점도가 증가하게 되며, 용액의 점도가 높을수록 점성에너지 소산(viscous energy dissipation)에 의해 액적의 운동에너지 손실 정도가 증가하게 되어 결론적으로 액적의 퍼짐 정도가 줄어드는 것으로 해석할 수 있다[13]. 충돌 직후 최대 직경까지 도달하는데 걸린 시간은 두 조건 모두 ~1 ms 수준으로 유의미한 차이를 나타내지 않았다(Fig. 4). 이는, 액적이 퍼지는 속도가 레이저 미노광 조건에서 상대적으로 빠르다는 것을 의미한다. 레이저 미노광 조건에서 액적의 퍼짐 속도는 평균 약 0.768 m/s 수준이었으며, 레이저 노광 조건에서는 평균 약 0.707 m/s의 속도로 충돌 후 액적이 기판상에서 퍼져나갔다. 최대 직경 도달 이후 액적이 더 이상의 움직임이 없는 안정화 상태까지 도달하는 평균속도는 레이저 미노광 조건에서 약 0.0278 m/s, 레이저 노광 조건에서 약 0.025 m/s 수준이었다. 즉, 충돌 액적 용액의 점도가 높을수록 최대 퍼짐 수준의 감소 및 퍼짐-움츠러들 거동에서의 평균 속도 또한 감소한다는 사실을 정량적으로 확인할 수 있었다.

3-2. 토출 액적의 높이 및 종횡비 변화 분석

앞서 기판과 충돌 후 액적의 거동을 최대 퍼짐 지수 기반으로 정량적으로 분석해보았다. 실질적으로 광경화성 하이드로겔 액적을 기판상에 반복적으로 토출하여 수직방향(vertical direction)으로 쌓아 올리는 것을 통해 프리스텐딩 3D 구조물을 제작해 나가는데, 이에 토출된 단일 액적의 높이 변화에 관한 분석 또한 필요하다. 레이저 노광 유무에 따라서 초기 직경 대비 상대적인 액적의 높이 변화(H/D_0) 및 종횡비(aspect ratio, D/H)를 Fig. 5에 나타내었다. 레이저 노광이 된 액적은 미노광 액적에 비해 기판상에서 퍼짐 정도가 작기 때문에, 상대적으로 수직방향으로는 길게 형성된다(노광 액적: $H/D_0=0.27$, 미노광 액적: $H/D_0=0.24$). 충돌 후 종횡비의 변화를 실시간으로 분석해 보았을 때, 미노광 액적과 노광 액적은 각각 6.89 및 5.70의 최대 종횡비를 가졌다. 이와 같이 레이저 노광 여부에 따른 액적의 점도 변화에 따라 토출 후 기판과의 충돌거동 과정에서 높이 및 종횡비가 변하게 된다. 따라서 다양한 종횡비를 갖는 액적을 레이저 노광 조건을 조절하는 것을 통해 복잡하게 변화하는 단면적을 갖는 구조물 제작에 활용할 수 있다.

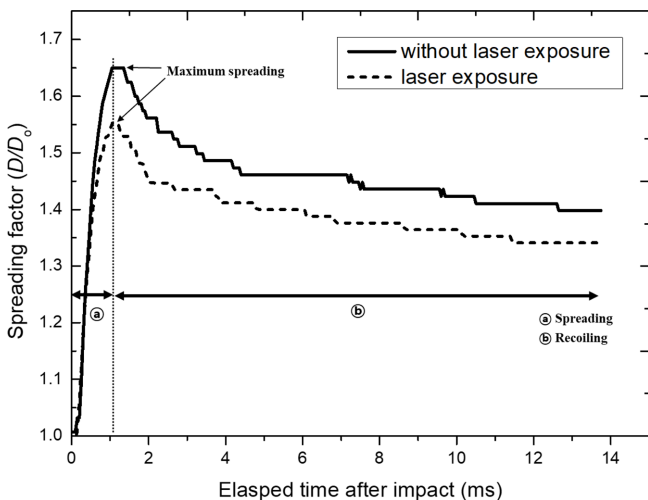


Fig. 4. Time-varying spreading factor (D/D_0) after hydrogel droplet-substrate impact under different laser exposure conditions.

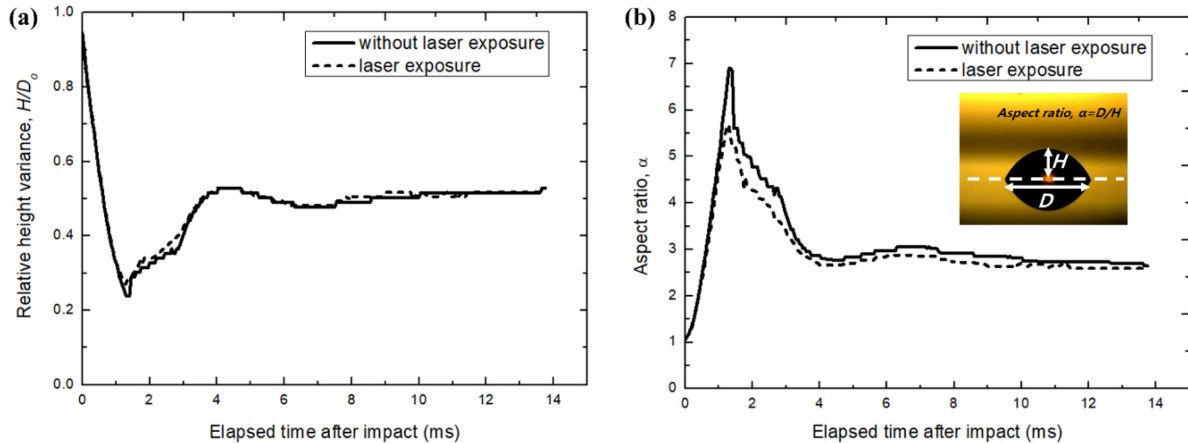


Fig. 5. Time-varying (a) relative height (H/D_0) and (b) aspect ratio.

4. 결 론

본 연구에서는 광경화성 하이드로겔 재료의 단일 액적 형태의 토출 후 레이저 노광 유무에 따른 표면기판과의 충돌거동 특성 변화를 실험적으로 검증하였다. 초고속카메라를 통해 이미지를 획득하고 이미지 프로세싱을 바탕으로 액적 거동에 관한 정량적 인자(최대 피침지수, 상대적 높이, 종횡비)를 통해 거동분석을 수행했다. 액적은 토출 후 기판의 충돌과정(토출-충돌-피침-움츠러들)을 통해 기판에 최종 형상으로 증착되었으며, 레이저 노광에 따른 점도 변화에 의해 액적의 실시간 충돌 거동 및 기판상에 증착된 최종 형태가 다르게 나타남을 확인할 수 있었다. 광경화성 하이드로겔 재료는 반응과장에 맞는 빛에너지를 흡수하면 경화반응이 발생하면서 점도가 증가하며 이로 인해 충돌 후 수평방향으로의 피침 정도가 줄어들었으며, 상대적으로 높이방향(수직방향)으로 길이가 크게 형성되었다. 노광 조건에서 액적의 피침 수준이 감소한 것은 증가한 토출재료 점도에 의해 점성에너지 소실이 크게 나타났기 때문이다. 즉, 광경화성 재료의 드롭온디맨드 토출기법을 활용하여 원하는 형태의 3D 구조물을 형성하기 위해서는, 외부의 노광 조건을 제어해야 할 필요성이 있으며, 더 나아가 노광 조건의 의도적인 변화를 통해 단면적이 변하는 형태의 복잡한 구조물을 제작하는 분야에 활용할 수 있는 기초 연구로 그 의의가 있다.

감 사

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2020R1F1A1050735).

References

1. Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K. T. Q. and Hui, D., "Additive Manufacturing (3D printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges," *Compos. B. Eng.*, **143**, 172-196(2018).
2. Bae, S. J. and Im, D. J., "Comparison of Surface Characteristics According to 3D Printing Methods and Materials for the Fabrication of Microfluidic Systems," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(5), 706-713(2019).
3. Chen, Z., Li, Z., Li, J., Liu, C., Lao, C., Fu, Y., Liu, C., Li, Y., Wang, P., and He, Y., "3D Printing of Ceramics: A Review", *J.*

Eur. Ceram. Soc., **39**(4), 661-687(2019).

4. Wang, X., Jiang, M., Zhou, Z., Guo, J. and Hui, D., "3D Printing of Polymer Matrix Composites: A Review and Prospective," *Compos. B. Eng.*, **110**, 442-458(2017).
5. Yan, Q., Dong, H., Su, J., Han, J., Song, B., Wei, Q. and Shi, Y., "A Review of 3D Printing Technology for Medical Applications," *Engineering*, **4**(5), 729-742(2018).
6. Park, Y.-S., Lee, J.-Y. and Kang, S.-K., "3D Printed Electronics Research Trend," *J. Microelectron. Electron. Packag.*, **28**(2), 1-12(2021).
7. Murphy, S. V. and Anthony, A., "3D Bioprinting of Tissues and Organs," *Nat. Biotechnol.*, **32**(8), 773-785(2014).
8. Eom, T. Y., "3D Bioprinting Technology in Biochemical Engineering," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(3), 285-292(2016).
9. Lim, J., Kim, Y. K., Won, D. J., Choi, I. H., Lee, S. and Kim, J., "3D Printing of Freestanding Overhanging Structures Utilizing An In Situ Light Guide," *Adv. Mater. Technol.*, **4**(8), 1900118(2019).
10. Lim, J., Lee, S. and Kim, J., "Structural Dimensions Depending On Light Intensity in a 3D Printing Method That Utilizes in situ Light as a Guide," *Micro Nano Syst. Lett.*, **8**, 1-5(2020).
11. Kim, H., Lee, S., Lee, C., Kim, M. H. and Kim, J., "Fabrication of a Micro/Nano-scaled Super-water-repellent Surface and Its Impact Behaviors of a Shooting Water Droplet," *J. Korean Soc. Precis.*, **19**(9), 1020-1025(2012).
12. Zhao, B., Wang, X., Zhang, K., Chen, L. and Deng, X., "Impact of Viscous Droplets on Superamphiphobic Surfaces," *Langmuir*, **33**(1), 144-151(2017).
13. Raiyan, A., Mclaughlin, T. S., Annavarapu, R. K. and Sojoudi, H., "Effect of Superamphiphobic Macrottextures on Dynamics of Viscous Liquid Droplets," *Sci. Rep.*, **8**(1), 1-14(2018).

Authors

Sanghyun Lee: Test & System Package, Samsung Electronics, 465 Beonyeong-ro, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31086, Korea; sh0106.lee@samsung.com

Dong Kwan Kang: Senior, Division of Mechanical, Automotive, Robot Component Engineering, Dong-Eui University, Busan, 47340, Korea; austc101@naver.com

Sangmin Lee: Assistant Professor, Division of Mechanical, Automotive, Robot Component Engineering, Dong-Eui University, Busan, 47340, Korea; thinking@deu.ac.kr