

비정형 기둥 형상을 가진 나노구조에서의 가스 투과성 실험 연구

김혜원¹ · 임혜원² · 박정우³ · 이상민⁴ · 김형모^{5*}

¹경상국립대학교 대학원 기계항공우주공학부 석사과정생

²경상국립대학교 기계공학부 학부생

³동의대학교 기계자동차로봇부품공학부 석사과정생

⁴동의대학교 기계자동차로봇부품공학부 부교수

⁵경상국립대학교 기계공학부 조교수

Permeability of the Lateral Air Flow through Unstructured Pillar-like Nanostructures

Hyewon Kim¹, Hyewon Lim², Jeong Woo Park³, Sangmin Lee⁴ and Hyungmo Kim^{5*}

¹M.S. Student, School of Mechanical and Aerospace Engineering, Gyeongsang National University

²Undergraduate Student, School of Mechanical Engineering, Gyeongsang National University

³M.S. Student, Division of Mechanical, Automotive, Robot Component Engineering, Dong-eui University

⁴Associate Professor, Division of Mechanical, Automotive, Robot Component Engineering, Dong-eui University

⁵Assistant Professor, School of Mechanical Engineering, Gyeongsang National University

(Received August 29, 2023; Revised October 8, 2023; Accepted October 20, 2023)

Abstract – Recently, research on experimental and analytical techniques utilizing microfluidic devices has been pursued. For example, lab-on-a-chip devices that integrate micro-devices onto a single chip for processing small sample quantities have gained significant attention. However, during sample preparation, unnecessary gases can be introduced into the internal channels, thus, impeding device flow and compromising specific function efficiency, including that of analysis and separation. Several methods have been proposed to mitigate this issue, however, many involve cumbersome procedures or suffer from complexities owing to intricate structures. Recently, some approaches have been introduced that utilize hydrophobic device structures to remove gases within channels. In such cases, the permeability of gases passing through the structure becomes a crucial performance factor. In this study, a method involving the deposition and sintering of diluted Ag-ink onto a silicon wafer surface is presented. This is followed by unstructured nano-pattern creation using a Metal Assisted Chemical Etching (MACE) process, which yields a nanostructured surface with unstructured pillar shapes. Subsequently, gas permeability in the spaces formed by these surface structures is investigated. This is achieved by experiments conducted to incorporate a pressure chamber and measure gas permeability. Trends are subsequently analyzed by comparing the results with existing theories. Finally, it can be confirmed that the significance of this study primarily lies in its capability to effectively evaluate gas permeability through unstructured pillar-like nanostructures, thus, providing quantitative values for the appropriate driving pressure and expected gas removal time in practical device operation.



© Korean Tribology Society 2023. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License(CC BY, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction of the work in any medium, provided the original authors and source are properly cited.

Keywords – Degassing(기체 제거), Gas permeability(가스 투과성), Unstructure nanostructures(비정형 나노구조물), Metal assisted chemical etching(금속을 촉매로 한 화학적 식각 방법)

Nomenclature

A : Effective flow rate for experimental values (mm/s)
(실험값의 유효유속)

*Corresponding author: Hyungmo Kim

Tel:*** - **** - **** Fax.: +82-55-772-1577

E-mail: hyungmo@gnu.ac.kr

<https://orcid.org/0000-0003-4765-6835>

- R : Ideal gas constants (kJ/(kg·K)) (기체 상수)
 S : Surface area (빈 공간 비중과 구조의 표면적 비율)
 T : Temperature (K)
 V : Total pipe volume (m³) (파이프 총 부피)
 c : Kozeny coefficient (코제니 계수)
 d : Gap between nanopillars (nm)
 (나노 기둥 사이의 간격)
 dP : Pressure change rate (kPa) (압력 변화량)
 dt : Time change rate (min) (시간 변화량)
 ε : Porosity (공극률)
 k : Permeability (m²) (투과성)
 μ : Air viscosity (kg/(m·s)) (가스 점도)
 ρ : Air density (kg/m³)
 τ : Tortuosity (굴곡비)
 \dot{m} : Mass flow rate (kg/s)
 h : Nanopillar height (μ m) (나노기둥 높이)
 l_1 : Length of a 4π tube (m)
 r_1 : Radius of a 4π tube (m)
 l_2 : Length of a 2π tube (m)
 r_2 : Radius of a 2π tube (m)
 q_e : Effective flow rate for experimental values (mm/s)
 (실험값의 유효유속)
 q_t : Effective flow rate for theoretical values (mm/s)
 (이론값의 유효 유속)
 w_n : Gas out distance of nano (m)
 (나노표면에서의 가스 배출 거리)
 w_p : Gas out distance of PDMS (m)
 (PDMS에서의 가스 배출 거리)

1. 서 론

랩온어칩(Lab-On-a-Chip)과 같은 미세 유체 소자를 이용한 실험 및 분석 기술은 미세 장치를 단일 칩에 집적화 하여 소량의 시료를 처리 할 수 있으나 시료 준비 과정에서 내부에 불필요한 가스가 유입 될 수 있다. 이러한 가스는 장치의 흐름을 방해하고 분석 및 분리 등 특정 기능의 효율을 저하시키는 원인이 되며 이를 방지하기 위해 가스유입 방지를 위한 연구가 국내외적으로 활발하게 진행되고 있다. 최근에는 디바이스 자체 구조물을 이용해 채널 내부의 가스를 제거하는 방식이 일부 소개되고 있으며[1], PDMS를 사용하여 채널 벽을 투과하는 가스 버블 제거 속도를 예측 하는 분석 모델에 대한 연구 역시 진행되어 왔다[2]. 이는 구조물 사이를 통과하는 가스의 투과성을 중요한 성능 인자로 한다. 좋은 투과성은 장치의 성능을 향상시킬 수 있으며, 마이크로미터 스케일의 미세구조 및 표면이 투과성에 영향을 주

도 한다[3]. Kang은 실리콘 마스터 제작방식을 통해 마이크로 기둥 구조를 제작하여 투과도를 높이는 방안을 제시하였으며[4] 그 외에도 나노 스케일의 구조를 사용하여 수처리 또는 이온이나 분자, 이산화탄소를 분리하는 등 다양한 연구가 진행되었다[5-7]. 하지만 기술적 진보에도 불구하고 여러 기술들은 번거로운 과정을 동반하거나 복잡한 구조나 추가적인 장치를 요구하는 등의 한계점이 여전히 존재하며 이에 좀 더 경제적이면서도 간단한 공정 확립이 필요한 실정이다.

본 연구에서는 비 습윤 구조물을 이용해 가스를 제거하기 위한 적절한 구동압력과 시간을 제시하고자 한다. 실리콘 웨이퍼 표면에 회석한 Ag-ink를 코팅 후 소결하여 생성된 비정형의 Nano pattern으로 금속 촉매를 이용한 화학적 식각 방법(Metal assisted chemical etching)을 사용해 비정형 기둥 형상을 가진 나노 구조 표면을 제작하여 이 표면 구조 사이의 가스 투과성에 관한 연구를 제시하고 있다. PDMS는 저렴하며 제작이 용이하고 재료 비용의 감소 및 빠른 시제품 제작 등 다양한 특성을 가지고 있는데, 그 중 채널 배출 기법(Channel outgas technique)은 복잡한 유체 채널에 사용하기 적합하다[8]. 이러한 특성 덕분에 이를 기체 투과 펌프 제작에 사용하기도 하며[9], 본 논문에서는 가스가 이동하기 위한 채널 형상을 만들기 위해 PDMS를 사용하였다. 나노 스케일로 제작된 표면의 관측을 위해 SEM 및 Image-J 프로그램을 사용하였다. 본 연구의 결과는 비정형 기둥 패턴의 측면으로 통과하는 가스 투과성을 평가함으로써 실제 디바이스 구성 시 적절한 구동 압력과 가스 제거를 위한 기대 시간에 대한 정량적인 값을 제시하였고, Kozeny 이론을 사용하여 일정하지 않은 형상일 때의 Kozeny 계수를 함께 제시하였다. 본 연구를 통해 얻은 결과는 랩온어칩과 같은 미세 유체 장치에 응용할 수 있다.

2. 제작 및 실험방법

2-1. 나노 구조를 가진 시편 제작

본 연구에서 사용된 비정형 기둥 형상을 가진 나노 구조를 제작하기 위해 포토리소그래피 공정 및 금속 촉매를 이용한 화학적 식각 방법을 사용하였다. 나노 구조를 제작하기 위한 재료로는 실리콘 웨이퍼를 선택하였으며 식각 전 다이아몬드 커터를 이용해 약 1.5 cm × 4 cm의 크기로 커팅하였고 Nano pattern이 생성될 중간 1 cm를 제외한 모든 부분에 테프론 테이프를 사용해 테이핑을 한 시편을 준비하였다. 식각 이전의 실리콘 웨이퍼 위에는 1 : 1로 희석된 Ag-ink와 IPA를 2000 rpm으로 Spin coating

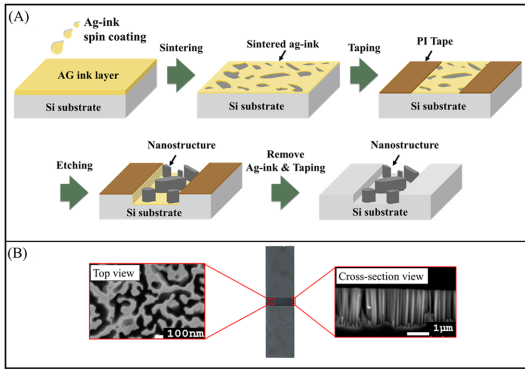


Fig. 1. (A) Illustration of nanostructure fabrication process and (B) specimen appearance.

하여 Sintering하였다. 그 후, 금속 촉매를 이용한 화학적 식각 방법을 이용해 시편을 식각 한 뒤 남은 Ag-ink를 제거하면 Nano pattern을 얻을 수 있다.

금속 촉매를 이용한 화학적 식각 방법의 과정은 하기와 같다. 49.0%의 HF(50 mL, Samchun Chemicals)와 34.5%의 H₂O₂(8mL, Samchun Chemicals)을 600 mL의 증류수(deionized water)에 희석시킨다. 만들어진 Etching 용액에 시편을 10분 및 20분간 담근 뒤 남아있는 Ag-ink를 제거하기 위해 35%의 HNO₃ (400 mL, Samchun Chemicals)를 증류수(200 mL)에 희석해 만든 Ag-ink Removal 용액에 10분간 담궜다. 모든 실험 과정에서 시편은 오염을 최소화하기 위하여 테프론으로 제작된 zig에 놓고 진행되었다. 웨이퍼 위에 도포된 Ag-ink는 Etching 용액과 반응하여 웨이퍼를 파고들며 비정형 기둥을 형성하였다. Fig. 1의 (A)에서는 금속 촉매를 이용한 화학적 식각 방법의 과정을 볼 수 있으며 Removal 용액을 통해 남은 Ag-ink가 제거된 시편의 모습은 Fig. 1의 (B)에 나타나있다. 사진에 나타난 시편의 진한 부분이 나노 패턴을 나타내며, 양 옆의 사진은 SEM을 사용해 촬영한 Nano pattern의 Top view 및 Corss-section view이다.

2-2. 나노구조의 가스 투과성 측정방법

구조물을 이용해 채널 내부의 가스를 제거할 때는 구조물 사이를 통과하는 가스의 투과성이 중요한 성능 인자이므로 비정형 기둥 형상의 나노 구조의 가스 투과성을 측정하였다. 실험은 약 20°C의 상온에서 이루어졌다. Fig. 2의 구조를 가진 가압기를 포함한 실험 장치가 사용되었으며, 실험 장치는 Regulator, Diaphragm pump, Pressure sensor로 이루어져 있다. Diaphragm pump에서 나온 공기는 Regulator에 의해 조절되고 튜브를 통해

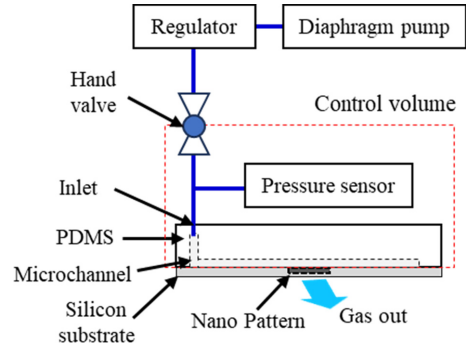


Fig. 2. Schematic of a pressurizer's structure.

PDMS의 채널로 주입되어 전체 튜브 및 PDMS 내부 채널을 가득 채운 후 Hand valve를 통해 차단된다. PDMS에는 Punching된 Inlet과 튜브가 연결되는 Microchannel이 음각으로 새겨져 있으며, 이는 플라즈마를 통해 Silicon substrate와 부착되어있다. PDMS 안의 Microchannel에 가득 찬 공기는 시편의 중간에 위치한 Nano pattern을 지나가며 나노 기둥 사이로 빠져나가게 된다. 이때 공기의 초기값 및 빠져나가는 값은 Pressure sensor 상에서 확인할 수 있다. 실험에 사용된 튜브의 총 부피는 0.00000218 m³로 이는 식 (1)에 의해 계산되었으며 초기압력은 15 kPa로 35 min간 측정되었다.

$$V = ((l_1 r_1^2) + (l_2 r_2^2))\pi \tag{1}$$

실험에 사용된 시편은 총 4 가지이며 시편들의 Nano pattern length, Nano pillar height, Porosity, Pressure way length 그리고 PDMS length와 같이 실험값 계산에 사용된 값들은 Table 1 및 Fig. 3에서 확인할 수 있다. 이 값들은 나노 구조의 투과성을 검증하기 위한 실험값 계산을 위해 측정되었다. Nano pattern length는 나노 패턴 상에서 공기가 기둥 사이를 빠져나가는 길이이며 실제 측정된 값이다. Nano pillar height, Porosity 그리고 Pressure way length는 각각 나노 기둥의 높이, 공극률, 공기가 지나가는 나노 기둥 사이의 간격을 의미하며 SEM

Table 1. Specimen characteristics

	A	B	C	D
Nano pattern length (mm)	17.6	16.8	14.8	2.42
Nano pillar height (µm)	1.7	1.5	3	3.2
Porosity (%)	0.61	0.65	0.71	0.68
Pressure way length (nm)	108	230	295	250
PDMS length (m)	0.0096/2			

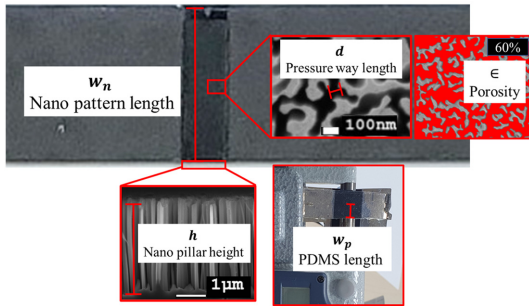


Fig. 3. Specimen characteristics appearance.

과 Image-J 프로그램을 사용하여 측정되었다. PDMS length는 공기가 빠져나가는 부분의 PDMS 길이를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 비정형 기둥 형상의 나노 구조 투과성 측정

Fig. 4는 시편의 조건 별로 시간 당 빠져나간 압력값을 나타낸다. 시편 A와 B의 최종 압력은 각각 14.7 kPa, 14.6 kPa으로, 13.8 kPa와 13.4 kPa인 시편 C와 D에 비해서는 공기가 거의 빠져나가지 않았다. 이는 시편의 구조 및 실험 조건과 관련이 있다.

시편 A와 B의 식각 시간은 10분, 시편 C와 D의 식각 시간은 20분이기 때문에 시편 C와 D에 비해 시편 A와 B의 빠져나간 압력 양이 비교적 작다. 또한 A,C는 Ag-ink와 IPA의 비율이 1:1이며, 시편 B와 D는 1:1.5이기 때문에 시편 B와 D가 시편 A와 C에 비해 식각이 더 잘 이루어져 압력이 더 많이 감소해야 한다. 압력이 빠져나가는 속도에는 Nano pattern width가 영향을 미치는데, 시

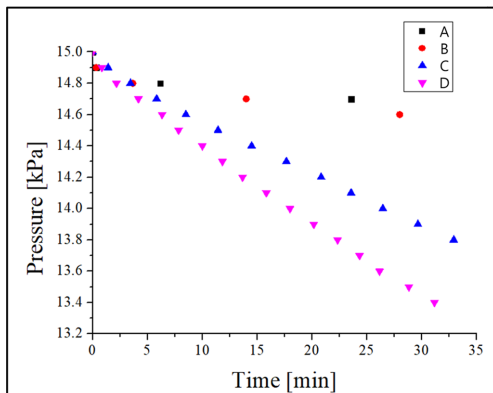


Fig. 4. Pressure change over time in exp.

편을 손으로 자르는 과정에서 시편 D가 비교적 큰 값을 가지게 되었고, 이로 인해 시편 C보다 압력이 더 적게 빠져나가게 되었을 것이라 예측할 수 있다. 시편의 형상이 정형화 되어 있지 않고 Nano pattern 역시 비정형을 띄고 있기 때문에 유효유속을 사용해서 Kozeny 계수를 구하였다.

3-2. 비정형 기둥 형상의 나노구조 투과성 검증

가압기를 통해 측정된 값의 신뢰성을 판단하기 위해 앞서 구한 실험값과 이론값을 비교하였다. 실험에서 투과성 측정은 가장 중요한 문제이며, 이는 공극률 및 표면적과 관련이 있다. Koponen 등은 Darcy's law를 기반으로 하여 고유 투과성 식을 수립하였다.[10] 비정형 기둥과 비슷한 형상을 가지는 원통형 기둥의 kozeny 계수는 2이며[11] 이 값은 형상에 따라 바뀔 수 있다[12]. Kozeny 방정식은 다공성 매체의 유체 흐름과 관련된 지표를 설명하는 수식이며, 이것은 다공성 매체 내부의 유체 흐름에 영향을 주는 다공성 특성과 속도 간의 관계를 나타낸다. 유효유속 자체가 kozeny 방정식에 들어가는 것은 아니지만 특정 형상과 유효유속을 통해 kozeny 계수를 설명할 수 있으며, 본 연구에서는 시간당 빠져나간 압력을 실험적으로 구하였기 때문에 유효유속을 지표로 사용해 kozeny 계수를 추정할 수 있다[13]. 유효유속값은 식 (1)-(4)를 사용하여 계산하였다.

$$q_e = \frac{\dot{m}}{A\rho} * 1000 \quad (2)$$

$$\dot{m} = \frac{V}{60RT} \left(\frac{dP}{dt} \right) \quad (3)$$

$$A = w_n \times h \times \epsilon \quad (4)$$

본 실험에서 이론값을 위해 계산한 투과성, 유효유속, 굴곡비, 표면적은 식 (5) ~ (8)에 의해 결정된다[14].

$$k = \frac{\epsilon^3}{c\tau^2 S^2} \quad (5)$$

$$q_t = \frac{k}{\mu} \frac{dP}{w_p} \quad (6)$$

$$\tau = 0.8(1 - \epsilon) + 1 \quad (7)$$

$$S = 6(1 - \epsilon)/d \quad (8)$$

그 외 식을 통해 얻을 수 없는 값들은 SEM을 통해 촬영한 사진과 Image-J 프로그램을 통해 측정되었다. 투과

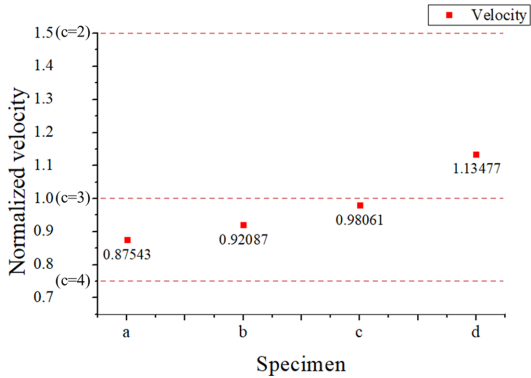


Fig. 5 Specimen effective flow rate compared to Kozeny coefficient.

성을 판단하기 위해 중요한 값으로 유효유속에 비교될 수 있으며 기둥의 형상과 투과성에 따라 값이 달라지는 특징을 가진다.

Fig. 5는 실험한 시편들의 유효 유속과 $c=3$ 일때의 normalized 유효유속을 비교한 그래프이다. 본 실험에서 사용한 형상은 비정형 형상을 가진 나노 패턴이기 때문에 기존의 이론으로는 kozeny 계수를 파악하기 어렵다. kozeny 계수는 유효유속으로 비교할 수 있기 때문에 실험을 통해 얻어낸 유효유속을 normalized된 이론값과 비교하였다. 유효유속은 장치의 구조와 구동 압력 및 시간에 의해 구해지며 본 실험에서 구동 압력 및 가스 제거를 위한 기대 시간은 통일되었다. 같은 압력 및 시간 조건에서 다른 조건을 가진 시편들을 사용하여 실험을 하였고 평균적으로, 비슷한 구조를 가진 원통형 구조의 kozeny 계수인 $c=2$ 와 유사한 $c=3$ 의 값을 가지는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 비정형 기둥 나노 구조물을 통과하는 가스 투과성을 실험적으로 분석하였다. Nano pattern의 형상이 정형화 되어 있지 않기 때문에 Kozeny 계수의 유효유속을 normalized하여 비교함으로써 평균적으로 $c=3$ 일때의 유효유속을 보임을 확인하였다. Kozeny 계수는 원통형일때 2를 가지며 이는 형상에 따라 값이 달라진다. 원통형과 비슷하지만 일정하지 않은 모양을 가지는 비정형 기둥 형상은 $c=3$ 정도의 Kozney 값을 가짐을 확인하였다. 이 값은 유효유속을 통해 구해졌으며 이는 실험에 적용한 압력값과 시간값으로 계산할 수 있다. 실험을 통해 나온 결과는 랩온어칩과 같은 실제 미세 유체 장

치 구성 시 적절한 구동 압력과 가스제거를 위한 기대 시간에 대한 정량적인 값을 제시하기 위해 이용될 수 있다.

Acknowledgements

이 논문은 2023년도 정부(산업통상자원부, 과학기술정보통신부)의 재원으로 한국에너지기술연구원과 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(20212050100010, 20214000000520, 2022R1F1A1065553).

References

- [1] Lochovsky, C., Yasotharan, S., Günther, A., "Bubbles no more: in-plane trapping and removal of bubbles in microfluidic devices," *Lab Chip*, 2012, <https://doi.org/10.1039/C1LC20817A>
- [2] Kang, J. H., Kim, Y. C., Park, J-K., "Analysis of pressure-driven air bubble elimination in a microfluidic device," *Lab chip*, 2007, <https://doi.org/10.1039/B712672G>
- [3] Jeong, J., Lim, H., Kim, H., Lee, S., Kim, H., "Surface Modification of Screen-Mesh Wicks to Improve Capillary Performance for Heat Pipes," *Tribol. Lubr.*, Vol.38, No.5, pp.185-190, 2022, <https://doi.org/10.9725/kts.2022.38.5.185>
- [4] Kang, S. M., "Theoretical and Experimental Analysis to Make Transparent Superhydrophobic Surfaces with Different Pitches of Micropillars," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, 2018, 10.3795/KSME-B.2018.42.6.405
- [5] Song, Q., Lin, Y., Zhou, S., Istirokhatun, T., Wang, Z., Shen, Q., Mai, Z., Guan, K., Matsuyama, H., "Highly permeable nanofilms with asymmetric multilayered structure engineered via amine-decorated interlayered interfacial polymerization," *J. Membr. Sci.*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121377>
- [6] Ranjbar, F., Abedini, R., Ghorbani, M., Ghasemi, M., "The experimental/theoretical study over the effect of using the POP-NH2 nanostructures into the membrane selective layer on the CO2 permeability and selectivity," *Chem. Eng. Sci.*, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.08.057>
- [7] Zhang, X., Chen, T-H., Chen, F-F., Wu, H., Yu, C-Y., Liu, L-F., Gao, C-J., "Structure adjustment for enhancing the water permeability and separation selectivity of the thin film composite nanofiltration membrane based on a dendritic hyperbranched polymer," *J. Membr. Sci.*, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118455>
- [8] Monahan, J., Gewirth, A., Nuzzo, R. G., "A Method for Filling Complex Polymeric Microfluidic Devices

- and Arrays,” *Anal. Chem.*, 2001, 10.1021/ac001426z
- [9] Eddings, M. A., Gale, B. K., “A PDMS-based gas permeation pump for on-chip fluid handling in microfluidic devices”, *J. Micromech. Microeng.*, 2006, 10.1088/0960-1317/16/11/021
- [10] Koponen, A., Kataja, M., Timonen, J., “Permeability and effective porosity of porous media,” *Phys. Rev. E*, 1997, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.56.3319>
- [11] Koponen, A., Kataja, M., Timonen, J., “Tortuous flow in porous media,” *Phys. Rev. E*, 1996, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.54.406>
- [12] Ozgumus, T., Mobedi, M., Ozkol, U., “Determination of Kozeny Constant Based on Porosity and Pore to Throat Size Ratio in Porous Medium with Rectangular Rods,” *Eng. Appl. Comput. Fluid Mech.*, 2014, <https://doi.org/10.1080/19942060.2014.11015516>
- [13] Chen, X., Papathanasiou, T. D., “On the variability of the Kozeny constant for saturated flow across unidirectional disordered fiber arrays,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.01.018>
- [14] Lysenko, V., Vitiello, J., Remaki, B., Barbier, D., “Gas permeability of porous silicon nanostructures,” *Phys. Rev. E*, 2004, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.017301>