

속보

고 세장비 표면주름을 가진 마이크로 폴리머 헤어 제작

박상후[†] · 김성진* · 박희진* · 이주철* · 신보성**

부산대학교 기계공학부/정밀정형 및 금형가공연구센터

*부산대학교 기계공학부 대학원

**부산대학교 정밀정형 및 금형가공연구센터

(2012년 10월 8일 접수, 2012년 11월 5일 수정,
2012년 11월 6일 채택)

Fabrication of High-Aspect-Ratio Microscale Polymer Hairs Having Surface Wrinkles

Sang-Hu Park[†], Seong-Jin Kim*, Hee-Jin Park*,
Joo-Chul Lee*, and Bo-Sung Shin**

*School of Mechanical Eng./ERC NSDM, Pusan Nat'l Univ.,
Busandaehak-ro, 63Beon-gil, Busan 609-735, Korea*

**Graduate School of Mechanical Eng., Pusan Nat'l Univ.,
Busandaehak-ro, 63Beon-gil, Busan 609-735, Korea*

***ERC/NSDM, Busandaehak-ro, 63Beon-gil,
Busan 609-735, Korea*

(Received October 8, 2012; Revised November 5, 2012;
Accepted November 6, 2012)

초록: 본 연구에서는 스탬프와 레진의 접촉-인장 방법을 이용하여 고 세장비를 가지는 폴리머 마이크로 헤어를 제작하는 공정을 제안하였다. 또한 광경화시 수축방향에 따라 마이크로 헤어에 표면주름이 다르게 생성되는 것을 실험적으로 관찰하였으며, 헤어의 직경이 20 μm 부근일 때, 일정한 패턴을 가진 표면주름이 제작되었다. 이 직경에서 스탬프와 레진의 접합력보다 수축력이 더 크게 되어 광경화 도중에 레진이 스탬프에서 분리되면서 단방향의 수축을 유도하게 되어 일정한 간격의 주름이 발생하는 것으로 사료된다. 본 연구의 기초결과를 이용하여, 향후 균일한 표면주름을 가지는 다양한 형태의 마이크로 폴리머 헤어를 제작할 수 있을 것으로 사료되며, 생체모사, 열전달 및 촉매 촉진과 같은 표면적과 관련된 기술 등 다양한 분야에 응용이 가능할 것으로 사료된다.

Abstract: We proposed a new process to fabricate a high-aspect-ratio microhair having surface wrinkles using the contact-and-tension of a microstamp. Through this work, we observed that regular surface wrinkles were generated on the hair with a

diameter of around 20 μm due to the uni-directional compressive stress during the photocuring process by ultraviolet light. To do this, we conducted an experimental system setup for contact-and-tension process. From the preliminary test results, we believed that the proposed method can be applied to make a long polymer hair having surface wrinkles for special applications to biomimetics, and some research fields related on surface area such as heat transfer and catalyst enhancement.

Keywords: contact-and-tension method, high aspect ratio microhair, surface wrinkles, control of wrinkling direction.

서 론

표면에 있는 마이크로 주름구조는 자연계에서 흔히 볼 수 있는 형태이다. 오래된 바위와 같은 곳에서는 박테리아나 미생물의 활동에 의하여 생성될 수 있다. 또한 공학적 구조물에서도 반복되는 하중이나 박판과 같은 표면에서 좌굴(buckling)이 발생하고 페인트와 같은 표면코팅 부분에서 경화되는 과정에서 응력 불균일이 발생하여 주름이 생성되기도 한다.¹

최근에는 이러한 주름구조를 인위적으로 제작하여 공학적 응용에 관한 연구결과들이 많이 발표되고 있다.²⁻⁶ 일반적으로 주름구조는 표면적을 증대시키기 때문에 열전달이나 촉매 현상을 촉진하는데 효과가 있다. 따라서 현재까지 다양한 소재를 이용하여 표면주름을 제작하기 위한 연구가 많이 발표되어 왔다. Huang 등은 표면에서 생성되는 주름구조를 줄무늬형, 미로형 등 다양한 주름 형태를 분류하여 주름 생성 메커니즘을 분석하였고,⁷ Yang 등은 주름의 최종 형상은 열역학적 에너지를 최소화하는 형태로 만들어 짐을 해석적으로 밝혔다.⁸ 그 이외에도 여러 가지 공정을 제안하고 개발하여 주름구조를 제작하는 시도가 많았다. 하지만 이러한 주름구조는 주로 평판이나 약간의 곡률을 갖는 형상 위에 생성되는 주름에 국한되어 왔다.

또한 표면적을 최대화 올리거나 초소수성 특성(superhydrophobicity)을 가지는 구조로 생체모사공학 분야에서 각광받고 있는 마이크로 기둥형태의 헤어구조(micro- or nanoscale hair)에 대한 제작방법이 최근 많은 연구되고 있다.⁹⁻¹¹ 그러나 이러한 마이크로 헤어의 기능을 향상시키기 위한 표면주름 제작에 대한 사례는 지금까지 보고된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 고 세장비를 가지는 마이크로 폴리머 헤어의 표면에 주름을 제작할 수 있는 방법을 제안하고자 한다. 또한 주름의 방향과 형태를 어느 정도 제어하기 위하여 직경이 다른 마이크로 기둥을 가진 스탬프를 사용하였다. 이러한 마이크로 헤어에 생성된 주름구조는 향후 생체모사 연구분야나 표면적 증대 효과와 관계된 응용분야에서 활용이 가능할 것으로 사료된다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sanghu@pusan.ac.kr

실 험

물질. 실험에 사용된 자외선 광경화 레진(ultraviolet photo-curable resin)은 상용으로 구할 수 있는 NOA68T(Norland Co.)이다. 점성(viscosity)은 25 °C 조건에서 약 20000~25000 cps 정도이다. 자외선에 경화되는 조건은 약 4.5 J/cm² 정도이고 자외선 흡수는 350~380 nm 파장에서 잘 일어난다. 따라서 본 연구에서 사용하는 자외선의 출력이 약 400 mW/cm² 이므로 이론적 계산에서 cm² 면적당 약 11초 이상의 경화시간이 걸린다. 또한 실리콘 웨이퍼와 접촉각은 32.6°로 나타났다. NOA68T 레진의 경우 광경화 접착제로도 많이 활용되기 때문에 일반적으로 다른 물질과 친화성이 다소 높은 특성을 가진다.

제작장치 및 프로세스. 본 연구에서 마이크로 헤어를 제작하기 위하여 접촉-인장 공정(contact-and-tension process)을 위한 실험장치를 Figure 1과 같이 구성하였다.

투명한 유리기판에 레진을 스핀코팅(spin-coating)하여 도포하고 진공을 이용하여 유리기판을 상부에 고정하였다. 또한 그 아래쪽에는 실리콘 웨이퍼를 포토리소그래피(photo-lithography) 공정과 이온식각(reactive ion etching) 공정으로 만든 마이크로 원기둥 형태의 구조물이 있는 스탬프를 스테이지 위에 고정시켰다. 여기서 스탬프 위에 있는 마이크로 원기둥의 형상은 3가지 종류로 각각 다른 스탬프로 제작하였으며, 직경은 20, 100, 500 μm이고 높이는 100 μm로 동일하게 하였다. 스테이지는 이중형태로 구성되어 있으며 수동으로 3축(x, y, z축)으로 대변위를 조절할 수 있고 그 위에 서보모터를 이용하여 40~400 μm/sec 범위에서 속도조절이 가능하도록 하였다.

Figure 2에 전체 프로세스를 나타낸 것처럼 레진이 올려진 유리기판은 고정하고 스테이지를 이용하여 스탬프를 천천히 올리면서 CCD 카메라로 육안으로 관찰하여 레진과 스탬프가 접촉이 발생하도록 한 뒤에 다시 스탬프를 40 μm/sec 속도로 아래로 당기면서 레진의 점성에 의하여 세장비가 긴 헤

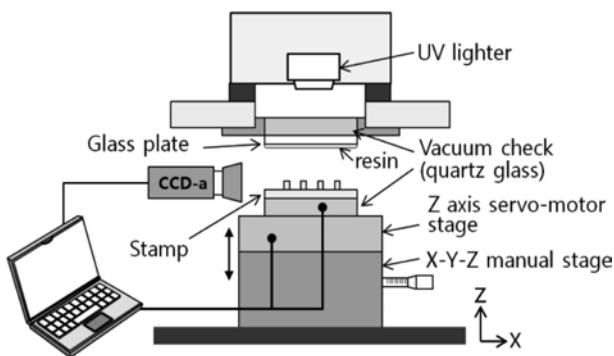


Figure 1. Schematic diagram of experimental setup for the contact-and-tension process.

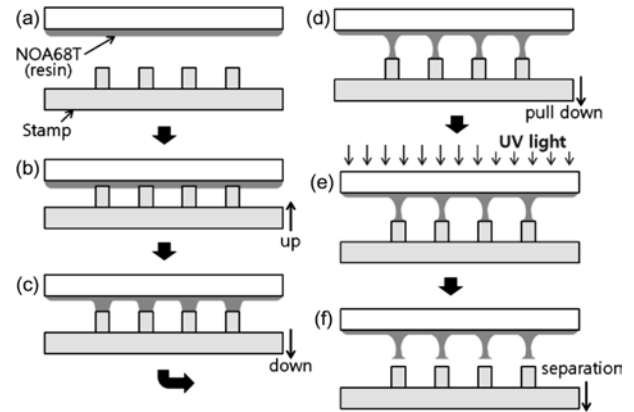


Figure 2. Contact-and-tension process: (a) initial state; (b) contact between resin and stamp; (c) pull-down of stamp; (d) elongation of liquid-state microhair by pulling the stamp downward; (e) UV exposure to cure the microhairs; (f) separation.

어형태가 만들어지도록 하였다. 원하는 길이만큼 세장비를 만든 다음에 자외선을 약 10분 정도 조사하여 레진을 완전히 경화시킨다. 레진이 경화되면 스탬프를 분리시켜서 최종적으로 마이크로 폴리머 헤어를 얻게 된다.

결과 및 토론

마이크로 원기둥 형태의 스탬프를 이용하여 균일하게 도포된 레진 층에 접촉하게 되면 모세관 현상(capillary action)에 의하여 스탬프 주변으로 레진이 스며들어서 본 연구에서 제안하는 접촉-인장시에 마이크로 폴리머 헤어가 생성되지 않을 수 있다. 모세관 현상에 의하여 스며드는 높이(h)는 스탬프 기둥 사이 간격(d)에 반비례한다($h \propto 1/d$). 또한 접촉각(contact angle)을 증가시켜서 h 값을 줄여 여러 가닥의 마이크로 헤어를 동시에 제작할 수도 있지만 본 연구에서는 스탬프의 마이크로 기둥 단면크기에 따라 접촉-인장 공정에서 나타나는 마이크로 폴리머 헤어의 형태와 표면주름을 관찰하는 것이 주 목적이기 때문에 기둥 사이의 간격을 1 mm로 두었다.

앞서 기술한 바와 같이 스탬프의 마이크로 기둥 직경은 세 가지 종류로 하였다. 이것은 Figure 2의 (e)에 나타낸 것처럼 인장된 폴리머 헤어에 자외선이 조사되어 광경화가 일어날 때 스탬프와 레진의 접촉력과 레진의 광경화로 인한 수축력의 상관관계와 표면주름 형태를 개략적으로 분석하기 위한 것이다. 스탬프 직경이 작을수록 레진과 접촉면적이 감소하여 결과적으로 접촉력이 작아진다. 따라서 광경화시 이러한 접촉력에 비하여 수축력이 더 크게 되면 수축 도중에 스탬프와 분리가 되어 단일 방향의 수축이 발생하면서 표면주름이 균일하게 발생하는 것을 유도할 수가 있다.

Figure 3(a)와 3(b)에 나타낸 것처럼, 접촉-인장 공정을 이용하여 고 세장비(최소단면적 대비 높이 비율 최대 1:50)의

폴리머 헤어를 제작하는 것이 가능함을 보였다. 또한 Figure 3(a)에 나타난 것처럼 스탬프 기둥 단면이 $20\ \mu\text{m}$ 에서는 자외선이 조사되어 광경화가 일어나면서 부피가 감소하게 된다. 따라서 길이방향으로 수축을 받게 되는데, 스탬프와 레진의 접착력(F_a)보다 수축력(f_c)이 더 크게 되어 수축도중에 스탬프와 분리가 되면서 표면에 균일한 주름을 만들면서 경화가 발생하게 된다. 만들어진 주름은 나사(screw) 형태를 가지며, 주름과 주름 사이의 피치(pitch) 간격이 평균적으로 $1.98\ \mu\text{m}$ 정도로 관찰되었다.

접촉-인장 공정에서 경화되는 순서를 기술하면 다음과 같

다. 자외선 투입방향이 유리기판 위에서 아래로 조사되기 때문에 레진층 전체와 마이크로 폴리머 헤어의 아랫부분은 자외선을 바로 맞이하는 부분이므로 가장 먼저 경화가 발생하게 된다. 또한 유리기판과 근접한 마이크로 헤어 부분은 동시에 경화가 되지만, 점차로 스탬프 쪽으로 갈수록 마이크로 헤어의 표면에서부터 경화되어 내부로 경화가 진행하게 된다. 따라서 일정시간 동안 스탬프 쪽에 위치한 헤어 부분의 내부는 불완전한 경화가 발생하여 졸-겔(sol-gel)상태가 된다. 이때에 경화가 진행되는 과정에서 계속적인 수축이 발생하게 되고, 스탬프와의 접착력을 수축력이 넘어서게 되면 스탬프와 분리가 되면서 주름이 발생하게 된다. 그런데 이미 표면은 경화가 된 상태이기 때문에 수축에 의하여 표면은 좌굴이 연속적으로 발생하게 되어 규칙적인 주름이 만들어지게 된다. 주름이 발생하는 부분은 스탬프 기둥과 접하는 부분 부근에서 발생하며 본 연구에서는 약 $200\ \mu\text{m}$ 길이부분에서 균일한 주름이 발생하였다.

그러나 Figure 3(b)와 같이 스탬프의 기둥 직경이 100, $500\ \mu\text{m}$ 인 경우는 스탬프와의 접촉 단면적이 크기 때문에 수축력보다 접착력이 더 크게 되어 경화가 완전히 끝날 때까지 스탬프와 분리가 되지 않는다. 이러한 경우에는 수축이 헤어 축의 반경방향으로 진행이 되어 표면에서는 양축 방향으로 압축응력이 발생하여 복잡한 주름구조를 만들게 된다. 이때에도 초기 광경화가 발생한 레진층이나 그에 가까운 마이크로 헤어 부분에서는 주름이 발생하지 않았으며, 표면경화 후에 내부경화가 발생하는 스탬프 쪽의 기둥부분에서만 수축에 의한 잔류응력에 의해서 주름이 발생함을 알 수 있었다. 따라서 이러한 원리를 잘 조절하고 응용하게 되면, 마이크로 헤어 구조에서 원하는 특정부분만 주름을 만들 수 있을 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서 접촉-인장 공정을 통하여 고 세장비의 폴리머 마이크로 헤어를 제작하는 방법을 제안하여 공정상 제작이 가능함을 예비실험을 통하여 확인하였다. 또한 마이크로 헤어의 표면에 단면적 증대를 통한 특성을 향상시키기 위하여 주름을 제작하는 방법에 대하여 제안하였다. 스탬프의 원형 기둥의 직경이 $20\ \mu\text{m}$ 수준에서는 접촉-인장 공정에서 광경화시 접착력이 수축력보다 더 작아서 경화도중에 스탬프와 분리가 되면서 균일한 분포를 가지는 주름이 발생하였다. 또한 스탬프의 기둥 직경이 $100\ \mu\text{m}$ 이상에서는 접착력의 증가로 완전히 경화가 될 때까지 스탬프와 레진이 분리가 되지 않으며, 스탬프와 접촉부 부근에서 복잡한 형태의 표면주름이 발생하였다. 따라서 제안된 방법을 응용하여 표면적 증대를 통한 열전달, 촉매촉진 등 다양한 적용이 가능한 기능성 마이크로 헤어 제작이 가능할 것으로 판단된다.

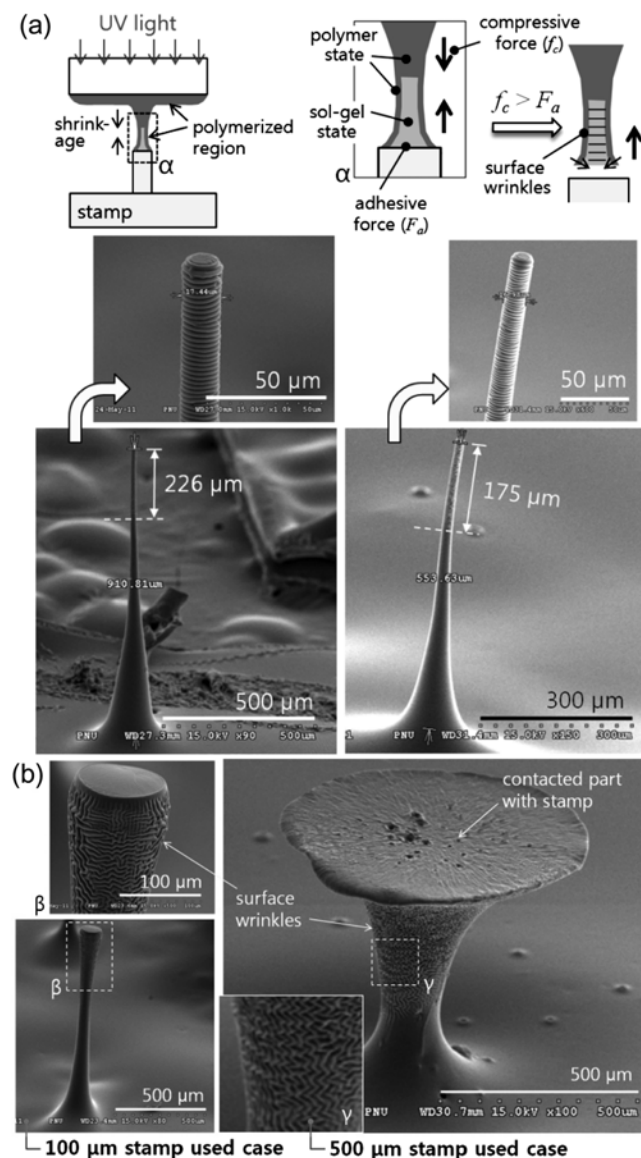


Figure 3. (a) SEM images of regular surface wrinkles generated on the microscale polymer hair having a diameter of $20\ \mu\text{m}$; (b) SEM images of irregular surface wrinkles on the pillars having the diameters of 100 and $500\ \mu\text{m}$, respectively.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단의 일반연구지원사업 (No. 2011-002692)으로 수행되었으며, 또한 교육과학기술부의 선도연구센터육성사업 학제간융합분야(NCRC, No. 2012-0000-965) 사업과 해외우수연구기관유치사업(No. K20701002274-12E0100-05710)의 지원으로 수행됨을 알려드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Porada and E. H. Bouougri, *Earth-Science Reviews*, **81**, 199 (2007).
2. D. Y. Khang, H. Jiang, Y. Huang, and J. A. Rogers, *Science*, **311**, 208 (2006).
3. P. C. Lin and S. Yang, *Soft Matter*, **5**, 1011 (2009).
4. K. Khare, J. Zhou, and S. Yang, *Langmuir*, **25**, 12794 (2009).
5. J. Y. Chung, A. J. Nolte, and C. M. Stafford, *Adv. Mater.*, **23**, 349 (2011).
6. C. Harrison, C. M. Stafford, W. Zhang, and A. Karim, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4016 (2004).
7. Z. Y. Huang, W. Hong, and Z. Suo, *J. Mech. Phys. Solids*, **53**, 2101 (2005).
8. S. H. Im and R. Huang, *J. Mech. Phys. Solids*, **56**, 3315 (2008).
9. M. Schaefer, P. Jacobs, and D. Bauer, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **51**, 935 (2010).
10. H. E. Jeong, J. K. Lee, M. K. Kwak, S. H. Moon, and K. Y. Suh, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 043704 (2010).
11. L. Ge, L. Ci, A. Goyal, R. Shi, L. Mahadevan, P. M. Ajayan, and A. Dhinojwala, *Nano Lett.*, **10**, 4509 (2010).