2 단계 모세관 리소그라피 기술을 이용한 마이크로/나노 병합구조 공정 기술 및 수학적 모델을 통한 표면 특성 분석

서갑양*, 정훈의, 이성훈, 김재관 (서울대학교 기계항공공학부)

Fabrication of polymer hierarchical structures by two-step temperature-directed capillary lithography

H. E. Jeong, S. H. Lee, J. K. Kim and K. Y. Suh* (Mechanical and Aerospace Eng. Dept., SNU)

ABSTRACT

A simple method for fabricating micro/nanoscale hierarchical structures is presented using a two-step temperature-directed capillary molding technique. This lithographic method involves a sequential application of molding process in which a uniform polymer-coated surface is molded with a patterned mold by means of capillary force above the glass transition temperature of the polymer. Using this approach, multiscale hierarchical structures for biomimetic functional surfaces can be fabricated with precise control over geometrical parameters and the wettability of a solid surface can be designed in a controllable manner.

Key Words : Micro/nanscale hierarchical structures (마이크로/나노 병합구조), Capillary lithography (모세관리소그라피), Contact angle (접촉각), Wettability (소수성/친수성)

1. 서론

최근 들어 자연계를 모방한 초소수성, 초접착성 등 각 종 기능성 표면의 제조에 대한 연구가 많은 관심을 끌고 있다. 특히 고체표면의 소수성 및 친수성 성질은 매우 중요한 물리적 특성으로써, 표면의 화학적 조성과 표면의 물리적 구조에 의해 결정된다. 이에 따라, 초소수성 표면을 만들고자 하는 노력은 크게 두 가지 방식으로 이루어져왔는데, 첫째는 물체의 표면을 낮은 표면에너지를 갖는 화학물질로 코팅처리 하는 방식이며, 둘째는 물체 표면에 일정한 마이크로 또는 나노 구조물을 인위적으로 형성시키는 방식이다.

물체 표면에 인공적으로 구조물을 형성시키는 경우, 구조물 사이에 존재하는 공기층이 일종의 소수성 쿠션 역할을 함으로써, 물방울이 표면상에서 높은 접촉각을 유지하게 된다. 대표적인 예로써, 연꽃잎을 들 수 있는데, 연꽃잎의 경우 표면에 수 많은 마이크로 크기의 섬모돌기가 존재하며 동시에 왁스 성분이 코팅되어 있다. 또한 최근에는 코팅된 왁스 또한 일정한 나노 구조를 이루고 있음이 확인되었으며, 이러한 마이크로/나노 병합 구조로 인하여 초소수성 성질을 갖게 되어 항상 깨끗한 표면상태를 유지할 수 있음이 확인되었다. 이러한 마이크로/나노 병합구조는 연꽃잎 뿐 아니라 자연환경에 최적화 되어온 많은 생명체에서 찾아볼 수 있다. 따라서, 자연계에 존재하는 기능성 표면을 모사하여 유용한 성질을 구현하기 위해서는 마이크로/나노 병합 구조물의 제조 공정 기술이 필수적이다. 마이크로/나노 병합 구조물 형성을 위해서 많은 연구가 이루어져 왔는데, 대표적으로 vapor-induced phase separation, crystallization of polyethylene 및 탄소나노튜브의 수직 배향 등의 방법이 개발되었다. 이러한 방식은 대개 화학적인 방식으로써, 초소수성 표면을 만들기 위한 매우 유용한 방식이지만, 동시에 마이크로/나노 구조체가 화학반응에 의해 임의적으로 형성됨으로써 일정한 형상을 의도된 크기로 제어하기가 어렵고, wettability 에 대한 제어 역시 어렵다는 단점이 있다.

본 논문은 2 단계 모세관 몰딩 공정을 통해서 원

하는 크기 및 형상의 마이크로/나노 병합 구조물 제조를 위한 간단한 공정 기술을 소개한다. 또한, 제조된 구조물상에서의 wettability 를 실험적으로 분석하였으며, 이의 예측을 위한 간단한 수학적 모델을 제시하였다.

2. 실험방법

2.1 2 단계 모세관 몰딩 공정

마이크로/나노 병합 구조물 제조를 위해서 2 단계 모세관 몰딩 방식이 사용되었다. 이를 위해 먼저 기판 위에 스핀코팅을 하여 균일한 고분자 박막을 형성하고, 형성된 고분자 박막 위에 음각의 패턴을 가진 PDMS 몰드를 접촉시킨다. 그 후 온도를 고분자의 유리전이 온도 이상으로 가해줌으로써 모세관 현상을 유발하여 마이크로 구조물을 형성시키고 (120 °, 1 hr), 뒤이어 형성된 마이크로 구조물 상에 나노크기의 음각 패턴을 가진 PUA 몰드를 접촉시킨 후 다시 2 차 가열을 통해 나노 구조물을 형성시킨다 (120 °, 5 min). 본 실험에서는 PS, PMMA 두 종류의 폴리머를 사용하였다. PDMS 몰드의 경우 낮은 탄성 계수 (~ 1.8 MPa)로 인하여 100 nm 이하의 구조물을 만들기가 어렵다는 단점을 가지기 때문에, 나노 구조물 형성을 위하여 PUA 몰드가 사용되었다. PUA 몰드의 경우 두께가 50 μm 로써 유연함과 동시에 PDMS 몰드보다는 높은 기계적 강도 (tensile modulus of ~ 40 MPa)를 가지고 있어, PUA 몰드를 사용할 경우 대면적 나노패터닝이 가능하게 된다.

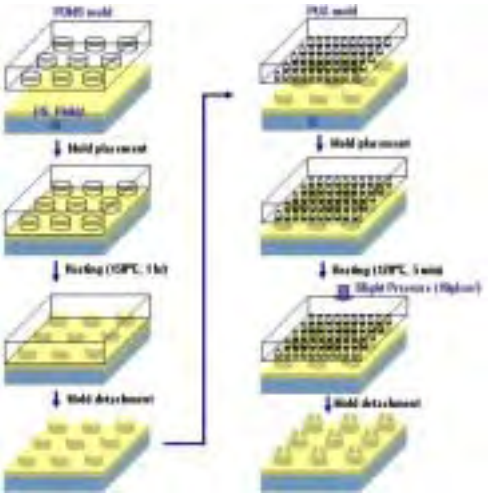

Fig. 1 A schematic diagram of the two-step temperature-directed capillary molding process

2.2 SEM 측정 및 접촉각 측정

제조된 마이크로/나노 병합 구조물은 전자현미경 (SEM, XL30FEG)을 통해 측정되었으며, 형성된 마이크로/나노 병합 구조물의 표면 성질의 분석을 위해 다양한 병합구조물 표면상에서 물방울의 접촉각이 측정되었다 (Phoenix 150, SEO Co., Korea).

3. 실험결과 및 분석

공정 결과, 미세 나노 구조물 (nanolines, nanopiallr) 이 마이크로 구조물 상에 매우 정밀하게 형성되었으며, 형성된 나노 구조물의 크기는 70 나노 에서 700 나노 까지 전 범위에 걸쳐 매우 정교하게 제어되었다 (그림 2 참조)

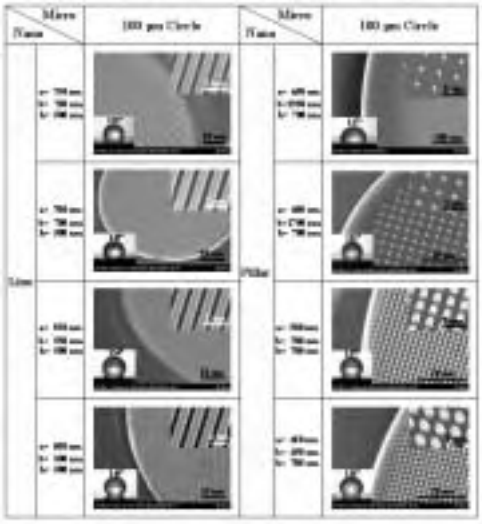

Fig. 2 SEM images of various nanolines and nanopillars with different sizes on the same pre-formed microstructure (100 μm cylinders)

한편, 측정된 접촉각에 대한 이론적 분석을 위해 2 가지 가정이 제시되었다. 첫 번째 가정은 물방울이 마이크로 구조물 상에서는 Cassie state 를 따르나, 마이크로 구조물 상에 형성된 나노 구조물과는 Wenzel state 를 따른다는 가정('Cassie-Wenzel state') 이며, 두 번째 가정은 물방울이 마이크로 및 나노 구조물 상 모두에서 Cassie state 를 따른다는 가정 ('Cassie-Cassie state')이다. 먼저, 'Cassie-Wenzel state' 가정의 검증을 위해 Cassie-Baxter 방정식과 Wenzel 방정식을 동시에 고려한 간단한 수학적 모델을 유도하였으며, 이는 아래의 식으로 표현된다.

$$\cos\theta_2 = r\cos\theta_1 = r\left[f(1+\cos\theta)-1\right] \qquad (1)$$

여기서 r 은 나노 구조물의 roughenss factor (구조물의 실제면적과 정사면적의 비율)이며, f 는 마이크로 구조물이 물방울과 접촉하는 비율, θ 는 구조물이 없는 평평한 고분자 평면 위에서의 접촉각을 나타낸다. 그림 3 은 앞서 가정한 2 가지 가정에 의한 접촉각 시뮬레이션의 결과와 측정값과의 비교 결과를 나타낸다. 그 결과, 측정값이 제시된 수학적 모델과 최대 8.1%의 오차 범위 내에서 일치하는 경향성을 확인하여 제시된 모델의 타당성을 확인하였다.

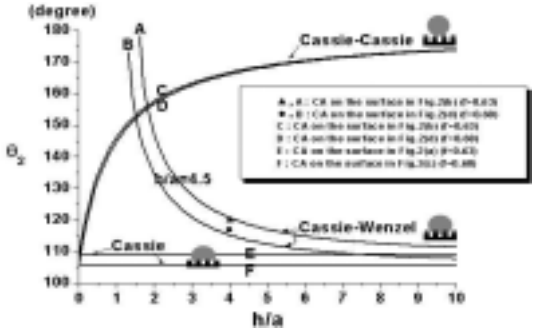

Fig. 3 Comparison of the measured contact angles with the theoretical predictions

한편, 본 연구에서 제시한 병합 구조물 공정 기술의 wettability 제어 능력에 대한 검증을 위하여 초소수성 성질을 가지는 마이크로/나노 병합 구조물을 제조하였다. 마이크로 구조물은 직경 30 μm, 높이 50 μm 이며, spacing 은 40 μm 이다. 한편 구조물은 PMMA (θ ~66°) 를 사용하였다. 그림 4 는 제조된 병합구조물의 SEM 사진이며 마이크로 구조물 위에 밀집한 나노 섬모가 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한 표면의 접촉각은 약 160° 로써 초소수성 성질을 가짐을 확인할 수 있다.

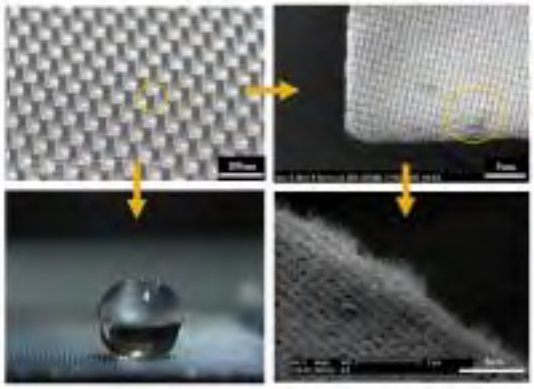

Fig. 4 SEM images of a super-hydrophobic surface consisting of a combination of micro/nanoscale structures along with a image of a water droplet

4. 결론

2 단계 모세관 몰딩 기술을 이용하여 정밀하게 제어된 마이크로/나노 병합 구조물을 제조할 수 있음을 확인하였다. 70 nm 에서 700 nm 에 이르기 까지 다양한 크기의 nanoline 및 nanopillar 가 원하는 크기의 마이크로 구조물 상에서 정밀하게 구현되었다. 또한 제조된 구조물의 크기를 조절함으로써 표면의 wettability 를 간단히 제어할 수 있음을 확인하였으며, 이에 대한 이론적 분석을 위해 제시된 수학적 모델을 통하여 wettability 의 예측이 가능하였다.

본 논문에서 제시한 마이크로/나노 병합 구조물 공정 기술과 병합 구조물 표면상에서의 접촉각 분석 모델은 원하는 형상의 기계적 나노 구조물을 특정 마이크로 구조물 상에 형성하고, 해당 표면의 wettability 예측 및 제어를 위한 유용한 방법이 될 것이다.

후 기

본 연구는 서울대학교 Micro Thermal System Research Center 에 의해 지원되었습니다.

참고문헌

1. Madou M J 2001 *Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization* 2nd ed., (FL Boca Raton: CRC Press)
2. Menz W, Mohr J and Paul O 2001 *Microsystem Technology* 2nd ed., (Germany Weinheim: Wiley-VCH)
3. Feng L, Li S H, Li Y S, Li H J, Zhang L J, Zhai J, et al. 2002 Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial *Adv. Mater*. **14** 1857-60
4. Chou S Y, Krauss P R and Renstrom P J 1996 Imprint lithography with 25-nanometer resolution *Science*. **272** 85-7
5. Lu X Y, Zhang C C and Han Y C 2004 Low-density polyethylene superhydrophobic surface by control of its crystallization behavior *Macromol. Rapid Comm*. **25** 1606-10
6. Suh K Y, Kim Y S and Lee H H 2001 Capillary force lithography *Adv. Mater*. **13** 1386-9
7. Wenzel R N 1936 *Ind. Eng. Chem.* **28** 988
8. Cassie A B D, Baxter S, 1944, *Trans. Faraday Soc.* **40** 546
9. Lafuma A and Quere D 2003 Superhydrophobic states *Nat. Mater.* **2** 457-60