

실리콘 웨이퍼를 이용한 이방성의 젖음성을 가지는 초소유성 표면 제작

이동기^a, 이은행^b, 조영학^{b*}

Fabrication of Superoleophobic Surface with Anisotropic Wettability Using Silicon Wafer

Dong-Ki Lee^a, Eun-Haeng Lee^b, Younghak Cho^{b*}^a Graduate School of NID Fusion Technology, Seoul National University of Science & Technology,
232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea^b Department of Mechanical System Design Engineering, Seoul National University of Science & Technology,
232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea

ARTICLE INFO

Article history:

Received	25	July	2014
Revised	16	October	2014
Accepted	21	October	2014

Keywords:

Grooved mushroom structure
Anisotropic wettability
Anisotropic wet etching
Contact angle (CA)
Superoleophobic wetting

ABSTRACT

We fabricated grooved mushroom structures with anisotropic wettability on silicon substrates using basic MEMS processes. The geometry of these grooved mushroom structures could be changed by controlling the additional IPA solution during Si etching by TMAH solution. To understand anisotropic wettability, contact angles (CAs) of hexadecane droplets were measured in the orthogonal and parallel directions to grooved lines. The CA measurement results displayed anisotropic wetting on the grooved mushroom structures. However, specimens with 80 μm distance between top layers displayed isotropic and superoleophobic wetting. This study demonstrates that the thickness of the top layer is more critical than the width or height of the ridge when determining the wettability of organic solvent. Despite the wide distance between top layers (80 μm), the specimen with a thin top layer (100 nm) showed highly anisotropic wetting and low CA due to the pinning of droplets at the edge of the top layer.

1. 서론

고체 표면 위에서 액체가 반발하는 성질을 응용한 연구는 미세 유체공학(Microfluidics), 자기정화 표면(Self-cleaning surface), 바이오 재료, 인쇄 시스템, 표면의 김 서림방지(Anti-fogging surface), 지문방지(Anti-fingerprint) 등에 사용될 수 있기 때문에 그 중요성이 점점 커지고 있다. 액체의 젖음성은 고체 표면의 화학적 성질의 변화와 기하학적 구조물의 형상 등 복합적인 요인에 의하여 달라질 수 있다. 고체 표면의 화학적 성질 개질만을 이용하여

액체의 접촉각을 향상시키는 방법은 150° 이상의 초소수성 및 초소유성을 구현하는 것이 어렵다. 따라서 많은 그룹들은 표면의 기하학적 변화와 화학적 성질의 변화를 복합적으로 이용하여 접촉각을 150° 이상으로 구현하는 연구들을 발표하였다¹⁻⁴⁾.

일반적인 기둥 형태의 구조물을 가지는 초소수성 표면의 경우 물방울이 Cassie 상태로 존재하여 접촉각이 높게 나타난다. 하지만 유기성 용매는 물에 비해 표면장력이 낮으며, 액체-고체 간의 강한 상호 작용력으로 인한 강한 흡착이 발생한다. 이러한 성질로 인해 초소수성 표면과 같은 일반적인 기둥 형태의 구조물 제작으로는

* Corresponding author. Tel.: +82-2-970-6361
Fax: +82-2-974-8270

E-mail address: yhcho@seoultech.ac.kr (Younghak Cho).

유기성 용매가 내부로 쉽게 스며들어 접촉각의 향상이 어려운 문제가 존재한다. 단순한 기둥 형상을 가진 초소유성 표면의 제작 방법과는 달리 버섯 구조와 같은 형상이 요구되는 초소유성 표면의 제작은 그 방법이 복잡할 뿐 아니라 많은 노력이 필요하여 일반적인 방법으로는 구현이 쉽지 않다. 최근 들어 이를 구현할 수 있는 여러 제작 방법이 발표되고 있으나, 초소유성 표면을 보다 간단하게 제작할 수 있는 방법에 대한 연구는 여전히 요구되고 있다¹⁵⁻¹⁴.

구조물의 방향성에 의해서도 액체의 젖음 특성은 변화할 수 있다. 예를 들어 자연에서 나비, 오리나 거위의 깃털, 벼의 잎 등과 같이 방향성을 가지는 자기정화가 가능한 그루브 표면은 매우 일반적이다. 이러한 방향성을 가진 그루브 표면은 그루브 방향을 따라서 물방울이 젖어 가는 이방성의 젖음 특성을 보이는 것으로 보고되었다¹⁵. 마찬가지로 초소유성 표면에 대해서도 일반적인 기둥 형상의 버섯 구조물과는 달리 그루브 형상의 버섯 구조물은 유기성 용매가 흘러가는 방향을 조절할 수 있다. Zhao 등의 논문에서 초소유성의 성질을 가지며 이방성의 젖음 특성을 보이는 표면을 구현하기 위해 상대적으로 고가의 DRIE(Deep Reactive Ion Etching) 공정을 사용하여 구조물을 제작하였지만 초소유성 접촉각에 미치는 영향인자에 대한 분석에는 한계가 존재하였다¹⁶. 따라서 초소유성의 표면 구조물의 형상 변화에 따른 유기성 용매의 접촉각 변화와 이방성 젖음과의 관계에 대한 연구가 여전히 필요하다.

본 연구에서는 이방성 젖음을 소유성 표면에서도 가질 수 있도록 하기 위하여 그루브 형상 위에 버섯 형상의 상단층(Top layer)을 가지는 구조물을 제작하였고, 이는 실리콘 웨이퍼 위에 일반적인 MEMS(Micro-Electro-Mechanical System) 공정을 이용하여 제작하였다. 상단층의 간격과 상단층의 두께 및 기둥의 높이가 접촉각에 미치는 영향을 파악하기 위해서 다섯 가지의 상단층의 간격, 두 가지의 상단층 두께, 두 가지의 기둥의 높이를 가지는 시편들을 제작한 후, 그루브 구조물의 길이 방향과 평행 및 수직인 방향에서 접촉각을 측정하였다.

2. 본 론

2.1 버섯 형상을 가지는 그루브 구조물의 기하학적 변수

초소유성 표면을 구현하기 위한 버섯 구조물의 기하학적 변수를 Fig. 1에 도시하였다. a는 기둥의 폭(width of ridge), b는 상단층의 두께(thickness of top layer), c는 기둥의 높이(height of ridge), d는 상단층의 간격(distance between top layers)을 의미한다. 상단층의 폭은 산화막과 질화막 시편 모두에 대해 11 μm 로 고정하였다. 구조물의 기하학적 변수의 변화가 접촉각에 미치는 영향을 확인하기 위하여 다양한 치수를 가지는 4가지 type의 시편들을 제작하였다. Table 1에 각각의 type의 시편이 가지는 값들을

나타내었다.

2.2 버섯 형상을 가지는 그루브 구조물 제작

실리콘 웨이퍼 위에 버섯 형상을 가지는 마이크로 구조물을 제작하기 위하여 포토리소그래피(Photolithography), 반응성 이온 식각(RIE; Reactive Ion Etching), 이방성 습식 식각 공정을 순차적으로 진행하였다. 본 연구에서 제안하는 제작과정은 Fig. 2에 도시하였으며, 다음과 같은 공정을 진행하였다.

(110) 4인치 단결정 실리콘 웨이퍼에 두께가 다른 두 종류의 버섯 구조물 상단층 형성을 위하여, 한 웨이퍼는 열산화(Thermal

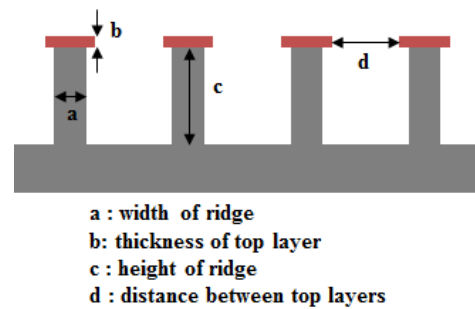


Fig. 1 Schematic view of grooved mushroom structures

Table 1 Geometric parameters on mushroom structures

structure type	structure size			
	width of ridge (a) [μm]	thickness of top layer (b) [μm]	height of ridge (c) [μm]	distance between top layers (d) [μm]
type 1	5.5	0.9	35	5, 10, 20, 40, 80
type 2	9	0.9	35	
type 3	9	0.1	35	
type 4	9	0.1	1	

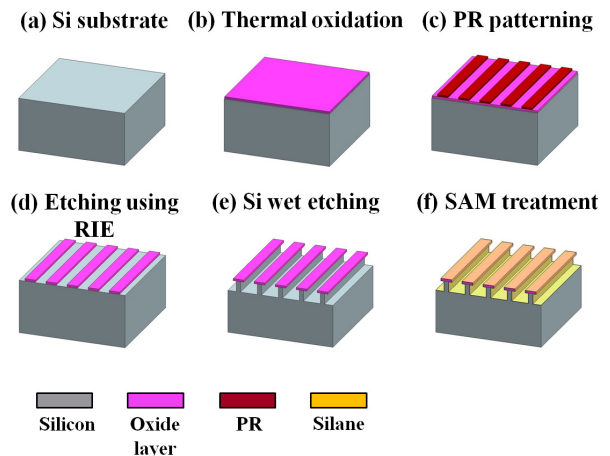


Fig. 2 Schematic view of fabrication processes for grooved mushroom structures

oxidation) 공정을 통해 900 nm 두께의 산화막을 성장시켰고, 다른 한 웨이퍼는 감압 화학기상 증착(LPCVD; Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 공정을 통해 100 nm 두께의 질화막을 증착하였다. 각각의 웨이퍼에 포토리소그라피 공정을 진행하였는데, HMDS(Hexamethyldisilazane) 용액을 스핀 코팅한 후 산화막이 성장된 웨이퍼는 양성 감광제인 AZ 4330 PR을, 질화막 웨이퍼의 경우 AZ gxr 601 PR을 스핀 코팅하였다. 웨이퍼의 초벌 구이(Soft bake)는 각각 100°C에서 2분 45초와 50초간 진행한 후 노광 공정과 현상공정을 진행하였다. 전사된 감광제 패턴 이외의 산화막층 및 질화막층은 반응성 이온 식각공정을 통해 식각한 후 아세톤 용액을 이용하여 남아있는 감광제를 제거하였다.

실리콘 웨이퍼의 이방성 습식 식각(Anisotropic wet etching) 공정은 TMAH(Tetramethyl ammonium hydroxide) 용액을 이용하였다. 이때 IPA(Isopropyl alcohol) 용액의 첨가 비율을 변화시킴으로써 실리콘 웨이퍼의 결정 방향에 따른 식각비 (110)/(111)를 조절할 수 있었다. 따라서 기둥의 폭과 기둥의 높이를 조절하여 원하는 값들을 가지는 버섯 형상의 그루브 구조물을 제작할 수 있었다. TMAH 용액에 첨가된 IPA의 비율에 따른 식각비는 Table 2에 나타내었다. IPA 용액이 첨가됨에 따라서 (110)면을 35 μm 식각 할 때 (111)면의 식각이 3.3 μm 까지 증가하였다. 이방성 습식 식각 과정에서 사용된 TMAH 용액의 온도는 85°C로 고정하였다. 완성된 구조물의 표면이 화학적으로 소수성 성질을 가지도록 하기 위해 실레인(Tridecafluoro-1,1,2-tetrahydrooctyltrichlorosilane) 코팅을 진행하였다. 5 μl 의 실레인을 시편과 함께 진공 챔버에 넣은 후 로터리 펌프를 이용하여 5분간 진공을 유지시키며 코팅을 하였다.

이와 같이 제작이 완료된 시편의 주사전자현미경(SEM: Scanning Electron Microscopy) 사진을 Fig. 3에 나타내었다. SEM 사진에서 각각의 시편들은 5 μm 의 상단층 간격과 10 μm 의 상단층 간격을 가지는 시편들을 보여주고 있다. 첨부된 사진은 상단층 간격이 10 μm 인 시편들의 확대 사진이다.

2.3 접촉각 측정

제작된 버섯 형상을 가지는 그루브 구조물의 접촉각 측정은 측각

Table 2 Etch ratio (111)/(110) in accordance with additional IPA

Etcant		Etching width (μm)		Etch ratio
TMAH (40 wt.%), 85°C	additional IPA (%)	(111)	(110)	(110)/(111)
	0	1.1	35	31.8
	5	1.5	35	23.3
	10	3.3	35	10.6

기(KSV CAM-200)를 사용하였고, 측정 시 사용된 유기성 용매는 hexadecane을 사용하였다. 마이크로 피펫을 이용하여 hexadecane 액적의 용량을 5 μl 로 고정하여 시편 위에 떨어뜨린 후 측면에서 측정된 광학현미경 사진을 측정 프로그램을 이용하여 접촉각 측정을 진행하였다.

본 연구에서 hexadecane 액적은 버섯 형상의 그루브 구조물의 방향에 따라 이방성 젖음 특성을 보이기 때문에 그루브 구조물의 길이 방향과 평행 및 수직인 방향에 대해 각각 접촉각을 측정하였다. 또한 액적 형상의 이방성 젖음을 확인하기 위하여 hexadecane 액적의 위쪽에서 측정된 광학현미경 사진을 통해 각 type의 시편의 액적 형상을 비교하였다. Fig. 4에 접촉각 측정 방향에 대한 도식적인 그림을 나타내었다.

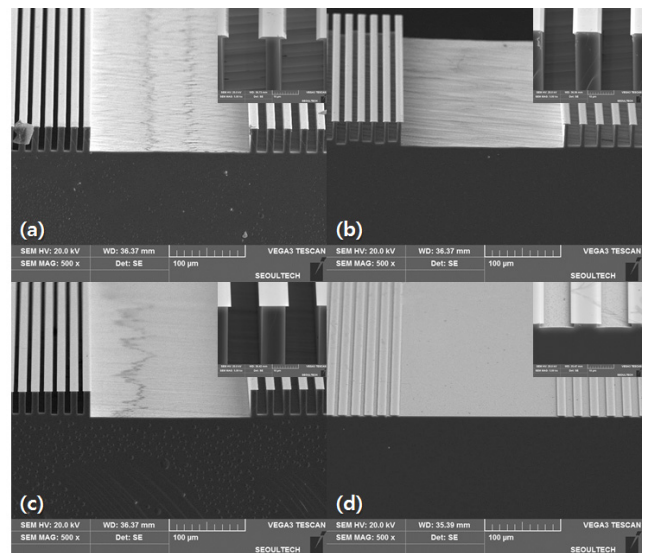


Fig. 3 SEM images of grooved mushroom structures with different parameters. (a) type 1 specimens, (b) type 2 specimens, (c) type 3 specimens, (d) type 4 specimens

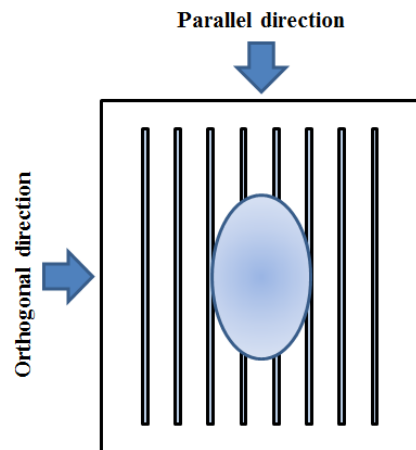


Fig. 4 Schematic view of the measurement method for contact angle of droplets

3. 실험 결과 및 고찰

버섯 형상에 관여하는 변수인 상단층의 간격, 기둥의 폭, 상단층의 두께, 기둥의 높이가 유기성 용매인 hexadecane 액적의 접촉각에 미치는 영향을 파악하기 위하여 type별 시편의 접촉각 결과를 비교 분석하였다. 각 결과는 동일조건의 시편 위에서 임의의 3지점에 대한 접촉각을 측정하여 평균값으로 하였다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 실리콘 산화막과 질화막의 평탄 표면에 화학적 처리방법과 기하학적 구조물을 형성하는 방법이 접촉각에 미치는 영향을 확인하였다. 산화막과 질화막의 평탄 표면에서의 접촉각은 각각 39°, 15°로 차이가 있었지만 표면에 실레인을 이용한 화학적 처리를 진행한 결과 두 표면 모두 약 100° 정도의 같은 접촉각을 나타내었다. 또한 버섯 형상을 가지는 구조물을 형성하였을 때 0.9 μm 두께의 산화막 상단층을 가지는 시편의 경우 최대 161.7°의 접촉각을 나타냈으며 0.1 μm 두께의 질화막 상단층을 가지는 시편의 경우 역시 최대 150° 이상의 접촉각의 나타내어 초소유성 성질이 나타났다.

기둥의 폭이 5.5 μm인 type 1 시편과 기둥의 폭이 9 μm인 type 2 시편에서 상단층의 간격 (d)이 5 μm, 10 μm, 20 μm, 40 μm, 80 μm으로 증가하였을 때 접촉각의 변화를 나타낸 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 기둥의 폭 (a)이 5.5 μm인 경우 9 μm인 경우보다 수직 방향 및 평행한 방향에서 측정된 접촉각이 각각 평균 2.88°, 2.32° 상승한 것을 확인할 수 있었다. 기둥의 폭이 작은 경우 내부에서 차지하는 공기의 공간이 증가하게 되고, hexadecane 이 구조물의 안으로 침투하는 것을 방지하게 되어 접촉각이 약간 상승한 것으로 보이나 접촉각에 미치는 영향은 작았다. 하지만 상단층의 간격이 증가할 때 접촉각에 미치는 영향은 수직, 수평 방향에서 각각 최대 46.5°, 23.6° 증가하였다. 이는 초소수성 패턴들과 마찬가지로, 상단층의 간격이 증가하면 액체와 고체간의 접촉 면적이 줄어들게 되고 Cassie state에 있는 액체는 접촉각이 상승하는 결과^[13]와 유사한 결과이다. 또한 그루브 구조물의 길이 방

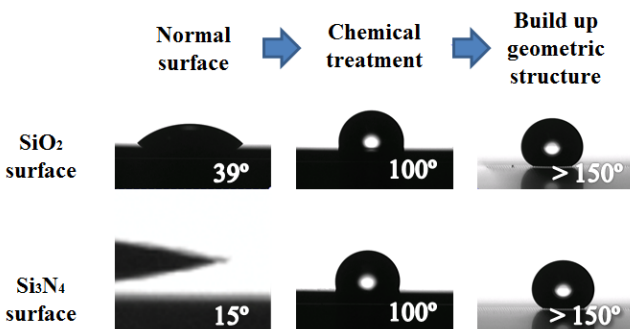


Fig. 5 Reference contact angle for specimens with silicon dioxide and silicon nitride top layer

향과 수직인 방향에서 접촉각을 측정한 결과가 수평한 방향에서 접촉각을 측정한 결과보다 낮게 나타났는데, 이는 표면에너지가 높은 그루브 구조물의 길이 방향을 따라 hexadecane이 젖어가게 되는 이방성 젖음 특성 때문인 것으로 판단된다. 한편, 상단층의 간격이 5 μm일 때 수직 방향과 수평 방향에서 측정된 접촉각의 차이가 약 36°를 보이지만 상단층의 간격이 80 μm일 때 측정 방향에 따른 접촉각의 차이가 약 13°를 보였다. 상단층의 간격이 증가할수록 액체-고체 간의 접촉 면적이 줄어들게 되면 결국 고체가 가지는 단위면적당 표면에너지가 줄어든다^[15]. 즉, hexadecane은 고체 표면을 따라 젖어 드는 힘이 줄어들고, 그루브 구조물의 길이 방향을 따라 젖어가는 이방성 젖음 특성이 역시 줄어들게 되어 수직 방향에서 측정된 접촉각이 상승하였기 때문에 수직 방향과 수평 방향에서의 접촉각의 차이가 줄어든 것으로 판단된다.

Fig. 7은 기둥의 폭을 고정했을 때 상단층의 두께에 따른 접촉각

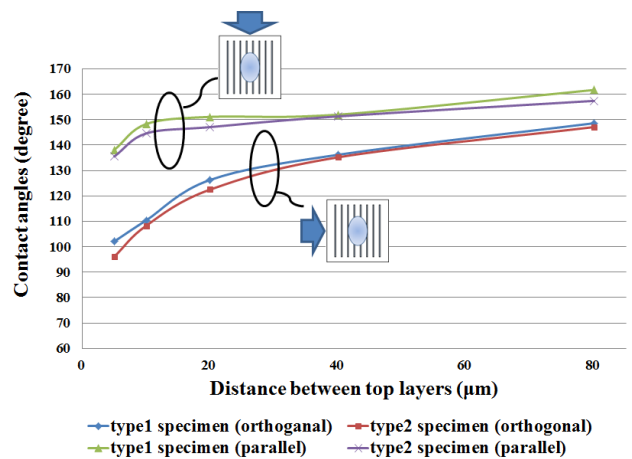


Fig. 6 Contact angles of specimens (type 1 and type 2) as function of distance between top layers

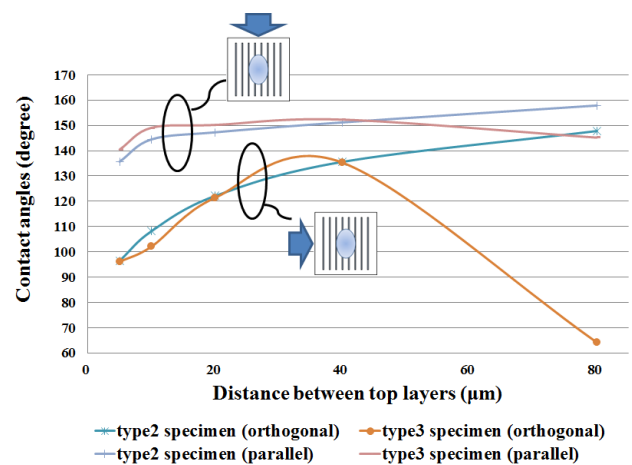


Fig. 7 Contact angles of specimens (type 2 and type 3) as function of distance between top layers

의 변화를 나타낸다. 상단층의 간격이 5~40 μm 까지는 type 2와 type 3 시편 간의 접촉각 차이는 수평한 방향과 수직인 방향에서 크게 차이가 발생하지 않았으나 상단층의 간격이 80 μm 일 때 상단층의 두께가 0.1 μm 인 type 3 시편의 경우 접촉각이 수평한 방향과 수직인 방향 모두 낮아졌다. 특히, 수직인 방향에서의 접촉각은 64.2°로 급격하게 낮아졌다. Dufour 등과 Tuteja 등은 상단층이 있는 구조물의 경우 유기성 용매가 내부로 젖어들지 못하고 준평형 상태로 존재할 수 있음을 보였다^[26]. 위 논문들은 상단층의 형상이 유기성 용매가 준평형 상태로 존재하게 하는 인자로 작용하며 pinning되는 정도를 결정한다고 보고하였다. 본 연구에서의 결과에 따르면 상단층의 간격이 넓어질 경우 유기성 용매가 중력의 영향으로 처지는 힘이 상승하게 되고, 이때 상단층의 두께가 100 nm 이하일 경우 상단층과 유기성 용매 사이에서 준평형 상태가 유지되지 못하고 접촉각이 급격하게 낮아지는 현상을 보였다. 즉, 유기성 용매는 고체면을 따라서 pinning이 발생하고, 구조물의 내부로 침투하여 접촉각이 크게 낮아지는 현상이 발생한 것으로 판단된다.

상단층의 두께가 충분히 얇은 시편에서 유기성 용매의 처지는 힘이 pinning 현상을 발생시키는 원인이 되는 것을 확인하기 위하여 상단층의 두께가 0.1 μm 시편 중 기둥의 높이가 35 μm 인 type 3 시편과 기둥의 높이가 1 μm 인 type 4 시편의 상단층의 간격에 따른 접촉각의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 기둥의 높이가 35 μm 인 type 3 시편의 경우 상단층의 간격이 80 μm 이 되었을 때 pinning 현상이 발생하였지만 기둥의 높이가 1 μm 인 type 4 시편의 경우 상단층의 간격이 40 μm 에서부터 pinning 현상이 발생하여 접촉각이 급격히 낮아졌다. 이는 표면에 형성된 기하학적 구조에 의해서 hexadecane은 준평형 상태로 유지되지 못하고 공기와 이루는 계면이 구조물의 길이 방향으로 1 μm 이상 처지고, 이로 인해 type 4 시편에서는 바닥면에 hexadecane이 젖어들어 표면

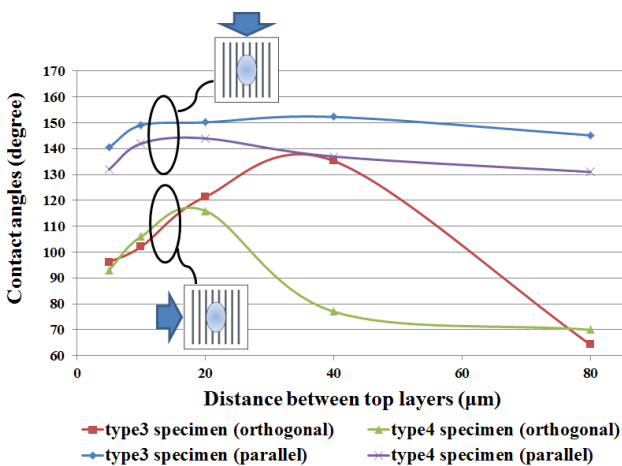


Fig. 8 Contact angles of specimens (type 3 and type 4) as function of distance between top layers

에너지가 높은 고체를 따라서 내부로 침투하기 때문인 것으로 판단된다^[4].

Type 2, type 3, type 4 시편에 대해 hexadecane의 이방성 젖음 특성을 확인하기 위하여 액적의 형상을 위에서 측정한 광학현미경 사진을 Fig. 9에 나타내었다. 상단층의 간격이 증가함에 따라 이방성 젖음 특성이 작아져 액적의 형태가 타원형에서 점차 구형으로 변하고 있다. 그러나 상단층의 두께가 0.1 μm 인 시편 중 type 3 시편의 경우 상단층의 간격이 80 μm 일 때, type 4 시편의 경우 상단층의 간격이 40 μm 일 때부터 hexadecane이 구조물 내부로 침투하여서 그루브 구조물의 길이 방향을 따라 액체가 젖어들어 접촉각이 급격하게 낮아지는 것을 볼 수 있다. 초소수성과 관련된 이전 연구 결과^[13]와 비교하게 되면 물방울의 경우 단순 그루브 형상에서는 300 μm 이상의 간격에서 액체의 pinning 현상이 발생하였으나, hexadecane과 같이 유기성 용매의 경우는 버섯 형상의 구조물에서 상단층의 두께가 얇고, 기둥의 높이가 작을 때 상단층의 간격이 40 μm 인 경우에도 pinning 현상이 발생하였다. 이는 물방울보다 낮은 표면 장력을 가진 유기성 용매인 hexadecane의 경우, 버섯 형상의 구조물이 있음에도 불구하고 더 좁은 구조물의 간격에서도 내부로 쉽게 젖어들게 되기 때문인 것으로 보인다. 유기성 용매의 초소유성을 유지하기 위해서는 버섯 구조물의 두꺼운 상단층 두께와 충분한 기둥의 높이를 가지는 경우에만 상단층의 간격을 넓혔을 때 접촉각을 향상시킬 수 있다는 것을 본 연구 결과로 확인할 수 있었다.

상단층의 간격이 증가할수록 액체의 형상 이방성 젖음 특성은 사라지며 접촉각이 향상되었지만 형상 이방성 특성이 가장 작게 나타나는 초소유성 구조물 위에 hexadecane 액적을 떨어뜨린 후 기울였을 때 액적의 흐름 특성은 여전히 그루브 구조물의 길이 방향에 따라 차이를 나타내었다. 이와 관련하여 동일 시편들에 대해 동적 접촉각의 측정을 통해서 이방성 흐름의 특성을 비교 분석하고, 방향성을 가지는 자가 세정효과를 가진 표면을 구현할 수 있는 연구를 계속 진행할 예정이다.

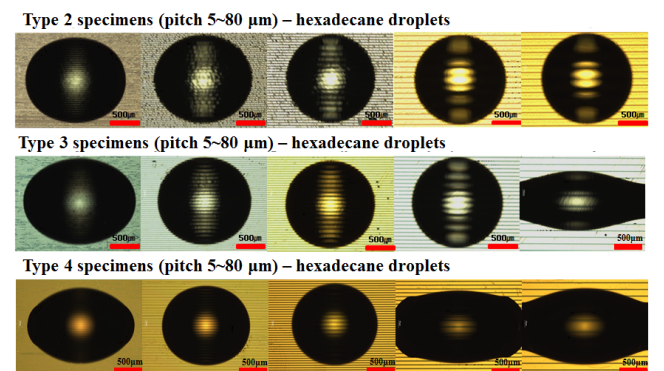


Fig. 9 Microscopic images (top view) of droplets with anisotropic wettability

4. 결론

본 연구에서는 산화막과 질화막의 버섯 형상 상단층을 가지는 그루브 구조물을 일반적인 MEMS 공정을 이용하여 실리콘 기판 위에 제작하였다. 기둥의 폭이 hexadecane의 접촉각에 미치는 영향은 크지 않았다. 그러나, 버섯 형상의 상단층 간격이 넓어질수록 고체와 액체간의 접촉 면적이 줄어들어 소수성 패턴의 연구결과와 마찬가지로 Cassie 상태에 있는 hexadecane의 접촉각은 크게 증가하여 최대 161.7°의 초소유성을 보여주었으며, 액적 형상의 이방성 젖음 특성이 줄어들었다. 또한, 상단층 두께가 얇은 경우 기둥의 높이가 1 μm 일 때 상단층의 간격이 40 μm 이상에서 hexadecane이 내부로 침투하여 그루브 구조물의 길이 방향을 따라 젖어 들어갔다. 이와 같이 초소유성을 잃게 되는 원인은 상단층의 두께가 나노 단위로 얇아져 hexadecane 액적의 처짐 현상을 준평형 상태로 유지하지 못하고 pinning 현상이 발생하여 유기성 용매가 고체 구조물로 침투하기 때문으로 판단된다.

후 기

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] Dufour, R., Perry, G., Harnois, M., Coffinier, Y., Thomy, V., Senez, V., Boukherroub, R., 2013, From micro to nano reentrant structures: hysteresis on superomniphobic surfaces, *Colloid Polym Sci.* 291 409-415.
- [2] Dufour, R., Harnois, M., Coffinier, Y., Thomy, V., Boukherroub, R., Senez, V., 2010, Engineering sticky superomniphobic surfaces on transparent and flexible PDMS substrate, *Langmuir* 26:22 17242-17247.
- [3] Kim, J., Lin, P. Y., Kim, W. S., 2012, Mechanically robust super-oleophobic stamp for direct stamping of silver nanoparticle ink, *Thin Solid Films* 520 4339-4343.
- [4] Ahuja, A., Taylor, A., Lifton, V., Sidorenko, A. A., Salamon, T. R., Lobaton, E. J., Kolodner, P., Krupenkin, T. N., 2008, Nanonails: a simple geometrical approach to electrically tunable superlyophobic surfaces, *Langmuir* 24 9-14.
- [5] Tuteja, A., Choi, W., Ma, M., Marby, J.M., Mazzella, S. A., Rutledge, G. C., McKinley, G. H., Cohen, R. E., 2007, Designing Superoleophobic Surfaces, *Science* 318 1618-1622.
- [6] Tuteja, A., Choi, W., McKinley, G. H., Cohen, R. E., Rubner M. F., 2008, Design Parameters for Superhydrophobicity and Superoleophobicity, *MRS Bulletin* 33 752-758.
- [7] Wong, T. -S., Kang, S. H., Tang, S. K. Y., Smythe, E. J., Hatton, B. D., Grinthal, A., Aizenberg, J., 2011, Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity, *Nature* 477 433-447.
- [8] Nosonovsky, M., 2011, Materials science: Slippery when wetted, *Nature* 477 412-413.
- [9] Cegniz, U., Avci, M. Z., Erbil, H. Y., Sarac, A. S., 2012, A superoleophobic textile repellent towards impacting drops of alkanes, *Applied Surface Science* 258 3835-3840.
- [10] Hsieh, C. -T., Cheng, Y. -S., Hsu, S. -M., Lin, J. -Y., 2010, Water and oil repellency of flexible silica-coated polymeric substrates, *Applied Surface Science* 256 4867-4872.
- [11] Wu, T., Suzuki, Y., 2011, Engineering superlyophobic surfaces as the microfluidic platform for droplet manipulation, *Lab chip* 11 3121-3129.
- [12] Wu, T., Suzuki, Y., 2011, Design, microfabrication and evaluation of robust high-performance superlyophobic surfaces, *Sensors and Actuators B* 156 401-409.
- [13] Kang, S. M, Kim, S. M, Kim, H. N., Kwak, M. K., Tahk, D. H., Suh, K. Y., 2012, Robust superomniphobic surfaces with mushroom-like micropillar arrays, *Soft Matter.* 8 8563-8568.
- [14] Kim, S., Cheung, E., Sitti, M., 2009, Wet self-cleaning of biologically inspired elastomer mushroom shaped microfibrillar adhesives, *Langmuir* 25 7196-7199.
- [15] Lee, D. -K., Cho, Y. H., 2013, Effects of Grooved Surface with Nano-ridges on Silicon Substrate on Anisotropic Wettability, *Journal of the Korean Society of Manufacturing Technology Engineers* 22:3-1 544-550.
- [16] Zhao, H., Law, K. Y., 2012, Directional Self-Cleaning Superoleophobic Surface. *Langmuir* 28 11812-11818.