

모세관법을 이용한 나노 복합재료 마이크로 구조 제작

한수호* · 황희윤*†

Fabrication of Microstructures with Nanocomposites by Capillary Effect

Soo-Ho Han*, Hui-Yun Hwang*†

ABSTRACT: We proposed new and easy fabrication method of micro-nano hierarchical structures for synthetic dry adhesives and conducted feasibility tests of alignment characteristics of nano-materials in the microstructures by capillary effect. Candidates of fabrication conditions were selected based on the degree of cure and viscosity of mixtures of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) and polydimethylsiloxane (PDMS), which were measured with respect to the fabrication conditions. Scanning electron microscopy images of cross sections of MWCNT-PDMS microstructures were analyzed. MWCNT alignment in microstructures was better when fabrication temperature and degree of cure at fabricating start were lower, but areal density of MWCNTs was little affected by fabrication conditions.

초 록: 인공 건식 접착 구조를 위한 새로운 마이크로-나노 계층구조 제작기법을 제안하였으며, 모세관법을 활용한 마이크로 구조 내 나노 소재 정렬에 대한 기초 연구를 수행하였다. 다중 벽 탄소나노튜브(MWCNT)와 폴리디메틸실록산(PDMS) 혼합물의 제작 조건에 따른 경화도 및 점도 특성을 분석하고, 이로부터 몇 가지 제작 조건을 결정하였다. MWCNT-PDMS 마이크로 구조 제작 후 단면 분석을 통해 PDMS내 MWCNT의 정렬 특성을 분석한 결과, 제작 온도와 상대 경화도가 낮을 경우 MWCNT의 정렬도가 우수하며, 단위 면적당 MWCNT의 밀도는 제작 온도나 상대 경화도에 영향을 적게 받는 것으로 확인되었다.

Key Words: 모세관 현상(Capillary effect), 마이크로-나노 계층구조(Micro-nano hierarchical structures), 정렬(Alignment), 다중 벽 탄소나노튜브(Multiwall carbon nanotubes), 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane)

1. 서 론

20세기부터 자연계의 공학적 요소를 접목하여 기존 시스템을 효율적으로 개선하고자하는 연구가 다양한 분야에서 진행되고 있다. 자연유래 공학시스템의 대표적인 분야 중 하나가 게코도마뱀 발바닥을 모사한 인공 건식 접착구조를 들 수 있는데, 게코도마뱀 발바닥은 직경이 마이크로 수준의 강모와 나노 수준의 섬모가 계층구조를 이루고 있

어 큰 접착 강도를 보인다고 알려져 있다[1-4]. 따라서 인공 건식 접착구조의 접착 강도 향상을 위한 마이크로-나노 계층구조 구현은 다양한 방법으로 시도되었는데, 특히 MEMS와 같은 정밀한 공정이 주로 활용되어 왔다. 하지만, MEMS와 같은 정밀 공정은 대면적을 가지는 구조에 활용이 어려울 뿐만 아니라 마이크로 구조의 상부를 식각하기 위한 마스크 정렬 등의 공정 비용 증가 등의 단점이 있었다[5-9].

이상에서 언급한 단점을 보완하기 위하여 본 연구팀에

Received 6 July 2018, received in revised form 22 August 2018, accepted 24 August 2018

*Department of Mechanical Engineering, Andong National University

*†Department of Mechanical Engineering, Andong National University, Corresponding author (E-mail: hyhwang@anu.ac.kr)

서는 Fig. 1과 같은 비교적 간단하면서도 대면적의 마이크로-나노 계층구조 제작 공정을 제안하였다[10,11]. 제안한 공정은 나노 소재가 정렬된 마이크로 구조를 제작한 후에 마이크로 구조를 이루는 소재만을 선택적으로 식각하여 정렬된 나노 소재를 마이크로 구조 밖으로 노출시켜 마이크로-나노 계층구조를 제작하는 방법이다. 제안한 공정을 통하여 마이크로-나노 계층구조를 제작하기 위해서는 마이크로 구조 내 나노 소재 정렬과 마이크로 구조용 소재의 선택적 식각과 관련된 연구가 선행되어야 한다. 본 논문에서는 모세관 기법을 이용하여 마이크로 구조 내 나노 소재를 정렬시키는 기법을 다루고자 한다.

시차주사 열량측정법(differential scanning calorimetry, DSC)을 이용하여 나노 소재 함유 고분자 소재의 경화온도 및 시간에 따른 경화도 분석과 점도 분석을 통하여 마이크로 구조 제작 조건을 결정하였으며, 모세관 내 나노 소재 함유 고분자 소재의 유동을 통하여 나노복합재료 마이크로 구조를 제작한 후 단면 관찰을 통하여 나노 소재 정렬도 및 면 밀도를 비교하였다. 이를 통하여 최적의 제작 조건을 결정할 수 있었다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

인공 건식 접착 구조에 제작에 사용되는 소재는 Polydimethylsiloxane (PDMS), Polypropylene (PP), Polyurethane (PU) 등이 있으며, 많은 연구에서 제작 및 금형으로부터 분리가 용이하며 소재의 유연성 등의 장점 때문에 PDMS가 많이 활용되었다. 나노 구조의 인공 건식 접착 구조 연구 결과에서는 고분자 필름 위에 일방향으로 성장시킨 탄소나노튜브(CNT)를 이용한 경우가 가장 높은 접착 강도 및 내구성을 가지는 것으로 보고되었다. 이러한 연구 결과를 기

초로 하여 본 연구에서는 마이크로 구조 제작을 위해 PDMS (Sylgard 184, Dow Corning)를 사용하였고, 다중 벽 탄소나노튜브(MWCNTs, Carbon Nano-material Tech)를 이용하였다. 자세한 소재 사양은 Table 1과 2에 제시하였다.

MWCNT와 PDMS의 혼합물은 3롤 밀(EXAKT50)을 이용하였다. 먼저 1 wt%의 MWCNT를 Sylgard 184 주체에 넣은 후 3롤 밀의 간격 20 μm 에서 4회, 간격 10 μm 에서 5회 통과하여 분산시켰으며, 회전속도는 1:1.8:3.3으로 50:90:165 (RPM)에서 진행하였다. 그 다음 Sylgard 184 경화제를 추가하고 고속회전교반기(ARM-310)를 이용하여 2,000 rpm에서 2분간 혼합하였다. 혼합물은 진공에서 10분간 탈포를 진행하여 준비하였다.

2.2 경화도-점도 상관 분석

탄성중합체인 PDMS는 액상 상태에서 MWCNT와 혼합된 후 온도 및 압력 등의 분위기에서 중합 반응을 통하여 경화가 진행되며, 온도 프로파일에 따른 경화도 및 점도 등의 특징이 변하게 된다. 이로 인해 모세관 내 유동 특성이 달라지게 되며, 유동에 의한 MWCNT의 정렬에도 영향을 주게 된다. 따라서 경화 온도 및 시간에 따른 경화도 및 점도 데이터를 이용하여 적절한 공정 조건을 결정해야 한다.

본 연구에서는 온도 변화에 따른 MWCNT-PDMS 혼합물의 경화도 측정을 위하여 시차주사 열량측정법 (differential scanning calorimetry)을 이용하였다. 경화 온도 60도, 70도, 80도에서 등온시차주사 열량측정시험을 수행하였다. 특정 온도에서의 상대 경화도는 등온시차주사 열량측정시험을 통해 측정된 발열량 데이터를 이용하여 아래 식으로 계산할 수 있다[12].

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{1}{H_T} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_T \quad (1)$$

여기서 β , t , H_T , Q 는 각각 상대경화도(relative degree of cure), 시간(time), 등온 반응열(isothermal heat of reaction) 및 발열량(heat generation)을 의미한다.

특정 온도에서의 경화도에 따른 점도 변화는 유변물성 측정장치(rotational rheometer, MCR302, Anton Paar)를 이용하여 분석하였다. 등온시차주사 열량측정시험과 동일하게 60도, 70도, 80도에서 측정을 수행하였다.

2.3 모세관법을 이용한 마이크로 구조 제작

본 연구에서는 모세관에 유체가 빨려 들어가는 것과 같은 현상을 활용하여 유체의 흐름을 통해 혼합된 나노 소재를 정렬하고자 하였다. 이 방법은 Chemically-patterned substrate 이용법, Liquid-crystalline processing, Liquid flow channel 이용법을 변형한 것으로 실제 구현이 가능하다면 저비용으로 대면적 제조가 가능할 것으로 판단된다.

모세관법을 이용하여 MWCNT-PDMS 복합재료 마이크로

Table 1. Specification of Sylgard 184

Property	Unit	Value
Viscosity (Part A)	cP	5175
Viscosity (Mixed)	cP	3500
Specific Gravity (Cured)	-	1.04
Cure Time at 25 °C	hrs	48
At 100 °C	min	35

Table 2. Specification of MWCNTs

Property	Unit	Value
Diameter	nm	5~20
Length	μm	~10
Density	g/cm^3	1.04
Specific surface area	m^2/g	1.30

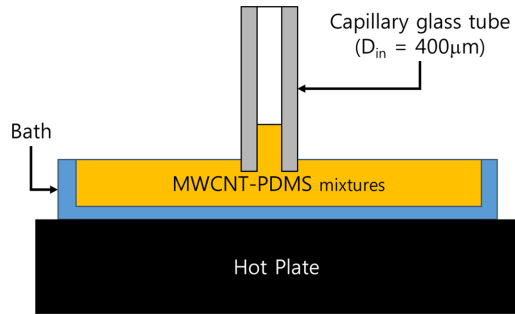


Fig. 1. Set up for fabricating MWCNT-PDMS microstructures

로 구조 제작을 위하여 Fig. 1과 같은 장치를 구성하였다. 핫 플레이트 위의 유리 용기에 MWCNT-PDMS 혼합물을 담고 공정 조건(온도 및 경과 시간)이 만족되면 유리 모세관을 혼합물에 넣어 모세관 속으로 MWCNT-PDMS가 주입되도록 하였다. MWCNT-PDMS 혼합물의 경화가 완료되면 모세관으로부터 분리하여 MWCNT-PDMS 복합재료 마이크로 구조를 제작하였다.

2.4 나노 소재 정렬 특성 분석

2.3절의 공정을 통하여 제작된 MWCNT-PDMS 복합재료 마이크로 구조의 MWCNT 정렬 특성을 분석하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 활용하였다. 마이크로 구조를 초저온 초박편절편기를 이용하여 영하 100도에서 길이방향으로 절단하여 단면을 준비하였으며, 백금 코팅을 한 후 표면을 관찰하였다. SEM 이미지 분석을 통하여 MWCNT의 정렬 각 틀어짐과 면 밀도를 계산하였다.

3. 결과 및 분석

3.1 경화도-점도 상관분석 결과

경화 온도별 DSC 결과(Fig. 2의 점선)를 보면 60도의 경우 13분에 최대 발열을, 27분에 발열 종료를 확인할 수 있으며, 70도와 80도의 경우도 각각 7분 및 1분 30초에서 최대 발열을, 14분 및 3분에 발열 종료를 관찰하였다. 발열 데이터와 식 (1)을 이용하여 상대 경화율($d\beta/dt$)를 구한 후, 이를 시간에 따라 적분하여 계산한 상대 경화도(Fig. 2의 실선)를 보면, 발열 종료 시점에서 상대 경화도가 1이 되어(다시 말해 각 온도에서의 최대 경화도에 도달하여) 경화가 종료됨을 알 수 있었다. 또한, 경화온도가 높을수록 최대 발열 및 발열 종료 시간이 짧아졌는데, 이는 높은 온도에서 PDMS의 경화반응이 촉진되기 때문으로 판단된다.

Fig. 3은 각 경화온도에서의 경화시간에 따른 점도 측정 결과이다. 일정 온도 조건 하에서 PDMS의 경화가 진행됨에 따라 MWCNT-PDMS 혼합물의 점도는 완만히 상승하다가 급격히 상승하는 경향을 보이고 있다. 온도에 따른 점도

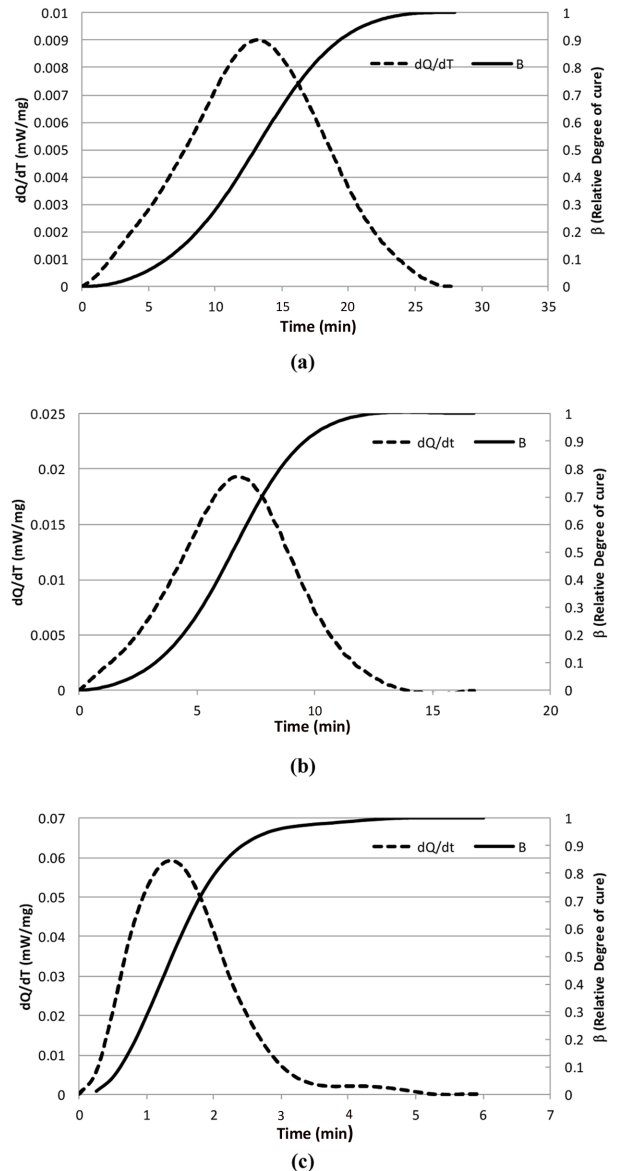


Fig. 2. Results of DSC and relative degree of cure w.r.t the curing temperatures of (a) 60°C, (b) 70°C, and (c) 80°C

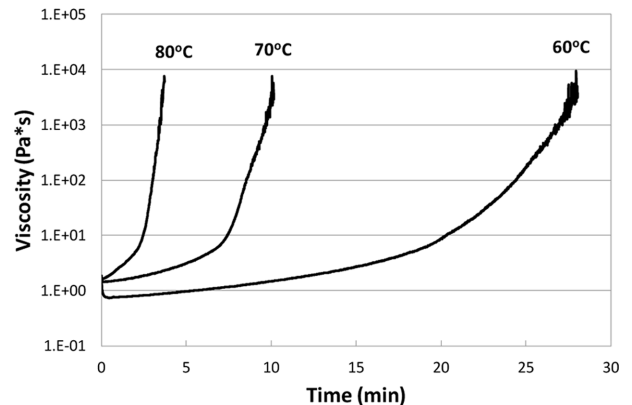


Fig. 3. Measured viscosities w.r.t the curing temperatures

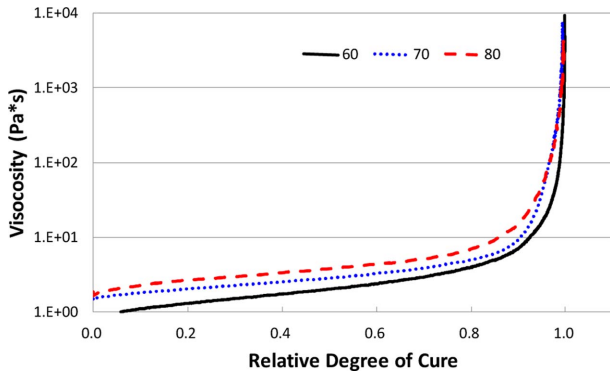


Fig. 4. Relationship between relative degree of cure and viscosity of MWCNT-PDMS mixtures w.r.t the curing temperatures

변화의 경향이 조금 다르게 관찰되었는데, 상대적으로 낮은 온도(60도)의 경우 초기에 점도가 떨어진 후 완만한 점도 상승 구간이 길게 관찰되었으나, 상대적으로 높은 온도(80도)의 경우 비교적 짧은 시간 동안의 완만한 점도 상승 구간 후에 급격히 점도가 높아졌다. 이는 일정 온도에서의 시간에 따른 상대 경화도 변화의 차이에 의한 것으로 판단된다.

등온 조건에서 온도별 상대 경화도에 따른 점도 변화는 Fig. 4와 같다. 낮은 온도에서 경화를 진행 한 경우(60도) 상대 경화도가 1에 가까워져서야 점도의 급격한 상승이 나타났지만, 상대적으로 높은 온도에서 경화를 진행한 경우(80도) 상대 경화도가 조금만 바뀌어도 점도 변화가 크게 나타났다. 상대 경화도가 동일하더라도 경화 온도가 높은 수록 절대 경화도가 높기 때문에 점도 변화도 상대적으로 낮은 상대 경화도에서 나타난 것으로 보인다. 상대 경화도의 경우도 0.9 이상이 되어야 점도의 급격한 상승이 관찰되었다.

이상과 같이 상대 경화도 및 점도 분석 결과를 토대로 MWCNT-PDMS 복합재료 마이크로 구조 제조는 각 경화 온도별 상대 경화도가 0.5 / 0.7 / 0.9가 되는 시점을 기준으로 수행하였다.

3.2 MWCNT-PDMS 복합재료 마이크로 구조 제작 결과

Fig. 5는 일반 주조공정 및 모세관법을 이용하여 제작된 MWCNT-PDMS 복합재료 마이크로 구조의 단면 SEM 사진을 나타낸다. 일반 주조 공정으로 제작된 경우 MWCNT가 무작위 배열을 가지는데 비하여 모세관 활용법을 이용하여 제작된 경우 화살표(모세관 주입 방향) 방향으로 MWCNT가 배열된 것을 확인할 수 있었다. 이미지 분석 프로그램(Olympus Stream)을 이용하여 나노 소재 정렬도(MWCNT 배향각 오차) 및 나노 소재 밀집도($5 \times 5 \mu\text{m}$ 면적 내 CNT 개수)를 분석해 보면 일반 주조 공정의 경우 $\pm 85^\circ$ 및 평균 65개인데 비하여 모세관 활용법을 이용하여 제작된 경우 $\pm 12^\circ$ 및 평균 77개로 나노 소재 정렬도 및 밀집도 모두 크게 향상되었음을 알 수 있다.

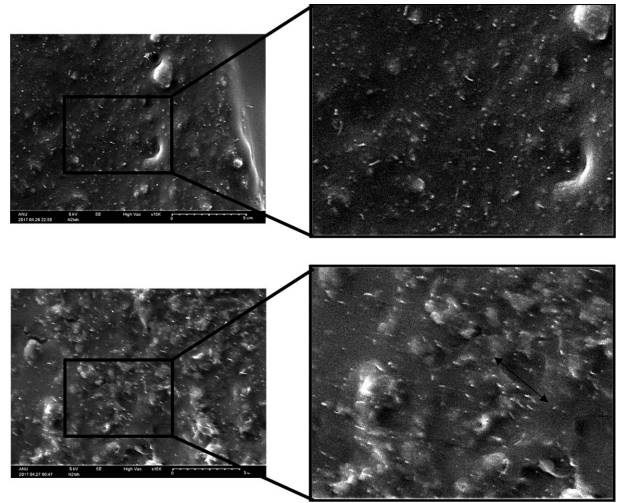


Fig. 5. SEM images of cross-section of MWCNT-PDMS microstructures fabricated by casting (upper) and capillary effect (lower) with the curing temperature of 60°C and fabrication beginning at 0.5 of β

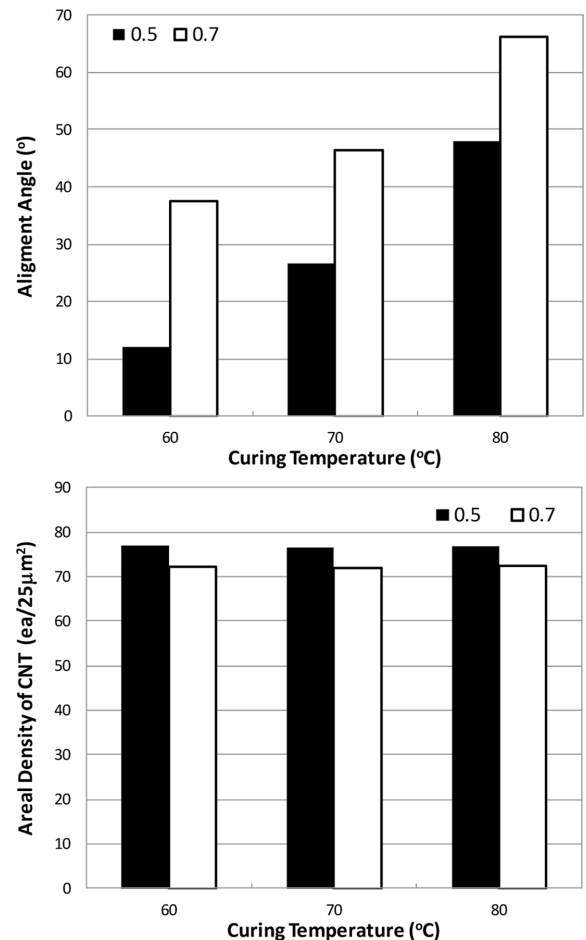


Fig. 6. Alignment and areal density of MWCNTs of MWCNT-PDMS microstructures w.r.t the curing temperature and relative degree of cure

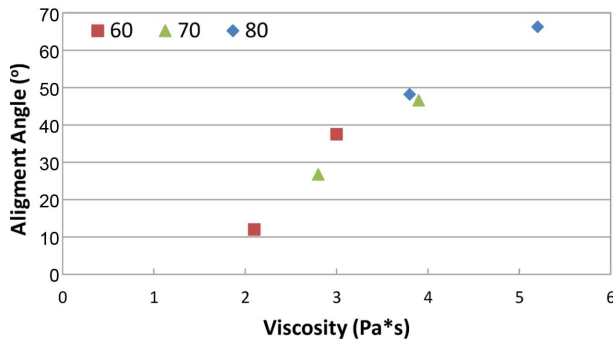


Fig. 7. Alignment angles of MWCNTs within MWCNT-PDMS microstructures w.r.t. viscosities of fabrication beginning

Fig. 6은 모세관법을 이용하여 제작된 MWCNT-PDMS 복합재료 마이크로 구조의 경화 온도 및 상대 경화도에 따른 나노 소재 정렬도 및 밀집도 측정 결과를 나타낸다. 상대 경화도가 0.9일 때는 급격한 점도 상승으로 인하여 모세관 내부로 CNT-PDMS 혼합물이 주입되지 않아 생략되어 있다. 나노 소재 정렬도(정렬 각 오차)의 경우 경화 온도 및 상대 경화도가 증가할수록 크게 나타났다. 다른 조건이 동일하며 두 가지 변수(경화 온도 및 상대 경화도)의 차이로 인하여 발생할 수 있는 요인은 모세관법에 의한 마이크로 구조 제작 시작 시점의 점도일 것으로 예상되어 점도별 나노 소재 정렬도를 확인한 결과(Fig. 7) 점도와 나노 소재 정렬도 사이에 선형적인 관계가 관찰되었다. 물론, 일정 이상의 점도(실험으로 확인한 제조 가능 한계 점도 7.1 Pa·s)에서는 모세관으로 주입되지 않기 때문에 선형적인 관계 사이에 한계점이 존재할 것으로 예측된다.

나노 소재 밀집도의 경우 큰 차이를 보이지 않았는데, 나노 소재 함량이 일정한 상태에서 정렬에 의한 밀집도 차이는 거의 없었기 때문으로 판단된다.

모세관 주입 시 MWCNT-PDMS 혼합물의 점도가 낮을수록 모세관 내 유동이 빨라질 것이고, 이로 인하여 높은 유체유동력이 분산된 MWCNT가 유동방향으로의 정렬을 촉진시키기 때문에 낮은 점도에서 제작된 MWCNT-PDMS 마이크로 구조 내 MWCNT 정렬도가 우수한 것으로 추정된다. 따라서, 모세관법을 이용하여 MWCNT-PDMS 복합재료 마이크로 구조를 제작할 경우 낮은 점도에서 모세관 주입을 시작하는 것이 MWCNT의 정렬도 향상에 도움이 될 것으로 판단된다. 다만, MWCNT-PDMS 혼합물의 점도를 낮추면서도 공정 시간을 줄일 수 있도록 제작 온도 및 시간, 최종 경화 온도의 최적화와 관련된 연구가 수반되어야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 건식 접착제 적용을 위한 새로운 마이크로

로-나노 계층구조 제작 기법을 제안하였으며, 마이크로 구조 내 나노 소재 정렬을 위한 모세관법을 활용하였다. MWCNT-PDMS 혼합물의 DSC와 점도 측정을 통하여 모세관법에 의한 제작 조건을 결정하였으며, 제작된 MWCNT-PDMS 복합재료 마이크로 구조의 단면 관찰을 통하여 제작 조건에 따른 MWCNT의 정렬도 및 면 밀도를 분석하였다. MWCNT 정렬도 및 면 밀도는 경화온도가 낮고 제작 시점의 상대 경화도가 낮을수록 우수한 결과를 보였으며, 특히 MWCNT 정렬도는 제작 시점의 MWCNT-PDMS 혼합물의 점도에 의해 크게 영향을 받음을 확인하였다.

후 기

이 논문은 안동대학교 기본연구 지원사업에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- Boesel, L., Greiner, G., Arzt, E., and del Campo, A., "Hierarchical Gecko-Like Adhesives," *Advanced Materials*, Vol. 21, No. 4, 2009, pp. 479-482.
- Kwak, M.K., Pang, P., Jeong, H.E., Kim, H.N., Yoon, H., Jung, H.S., and Suh, K.Y., "Towards the Next Level of Bioinspired Dry Adhesives: New Designs and Applications," *Advanced Functional Materials*, Vol. 21, No. 19, 2011, pp. 3606-3616.
- Autumn, K., Liang, Y.A., Hsieh, S.T., Zesch, W., Chan, W.P., Kenny, T., Fearing, R.S., and Full, R.J., "Adhesive Force of a Single Gecko Foot-Hair," *Nature*, Vol. 405, 2000, pp. 681-685.
- del Campo, A., Greiner, C., Alvarez, I., and Arzt, E., "Patterned Surfaces with Pillars with Controlled 3D Tip Geometry Mimicking Bioattachment Devices," *Advanced Materials*, Vol. 19, No. 15, 2007, pp. 1973-1977.
- Murphy, M.P., Kim, S., and Sitti, M., "Enhanced Adhesion by Gecko-Inspired Hierarchical Fibrillar Adhesives," *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 1, No. 4, 2009, pp. 849-855.
- Ge, L., Sethi, S., Ci, L., Ajayan, P.M., and Dhinojwala, A., "Carbon nanotube-based synthetic gecko tapes," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 104, No. 26, 2007, pp. 10792-10795.
- Kustandi, T.S., Samper, V.D., Ng, W.S., Chong, A.S., and Gao, H., "Fabrication of a Gecko-Like Hierarchical Fibril Array using a Bonded Porous Alumina Template," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 17, No. 10, 2007, Article ID 75.
- Sameoto, D., and Menon, C., "Deep UV Patterning of Acrylic Masters for Molding Biomimetic Dry Adhesives," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 20, No. 11, 2010, Article ID 115037.
- Kim, S., and Sitti, M., "Biologically Inspired Polymer Microfibers with Spatulate Tips as Repeatable Fibrillar Adhesives," *Applied Physics Letters*, Vol. 89, No. 26, 2006, Article ID 261911.
- Kim, G.H., Ahn, T.C., and Hwang, H.Y., "Durability Improve-

- ment of Synthetic Dry Adhesives by Metal Coatings,” *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2017, 2017, Article ID 1696038.
11. Kim, G.H., Ahn, T.C., and Hwang, H.Y., “Method for Preparing Artificial Cilia Structure and Artificial Cilia Structure Prepared Thereby,” Korea Patent No. 10-1814692, 2017.
 12. Kamal, M.R., and Sourour, S., “Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure,” *Polymer Engineering & Science*, Vol. 13, No. 1, 1973, pp. 59-64.