



## 저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

이학석사 학위논문

형태에 따른 가변적 젖음성을 갖는  
초발수·초발유 형상기억 고분자 마이크로  
구조체 제작에 관한 연구

**A study on fabrication of superomniphobic  
shape memory polymer microstructures  
with shape-induced tunable wettability**

울산대학교 대학원

화 학 과

정 안 우

**A study on fabrication of  
superomniphobic shape memory polymer  
microstructures with shape-induced  
tunable wettability**

지도교수 이 승 구

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함

2022년 2월

울 산 대 학 교 대 학 원

화 학 과

정 안 우

정안우의 석사학위 논문을 인준함

심사위원 하지원 (인) 

심사위원 이승구 (인) 

심사위원 김범진 (인) 

울산대학교 대학원

2022년 2월

## 목차

목차 .....	4
List of Scheme .....	5
List of Figure .....	6
초록 .....	7
1. 서론 .....	8
2. 실험 .....	10
3. 결과 및 고찰 .....	15
4. 결론 .....	24
참고문헌 .....	25

## List of Scheme

- Scheme 1 - Schematic illustration of photolithography and fabrication of SMP microstructures. ....
- Scheme 2 - Schematic illustration of deformation and restoration of SMP microstructures. ....

List of Figure

Fig. 1 - (a) Sem images of SMP microstructures. (b) Optical microscopy images of SMP microstructures. Deformed structures are recovered after about 2 min. ....

Fig. 2 - (a) Schematic illustrations of possible liquid-vapor interfaces. In the re-entrant structure,  $\psi$  is smaller than  $\theta$ . (b) Contact angles of water on a flat SMP surface before and after fluoroalkyl silane treatment (c) Contact angle hysteresis depending on the shape of SMP structures. ....

Fig. 3 - (a) Optical microscopy images of deformed microstructures. (b), (c) Images and results of contact angle hysteresis measurement according to the moving direction of liquid droplets. (d) Results of roll-off angle measurement according to the volume and moving direction of water droplets. ....

## 초 록

형상기억 고분자 (SMPs)는 열, 빛, 전류, 자기장, 수분, 전파 등 다양한 외부 자극에 의해 가역적인 형태 변화를 보인다. 형상기억 고분자는 의료계, 센서, 전자제품 등 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다. 초발수 및 초발유 표면은 낮은 표면 에너지와 re-entrant 표면 구조체로 인해 높은 contact angle과 낮은 contact angle hysteresis를 가진다. 이러한 표면들은 self-cleaning, non-fouling, stain-free clothing, drag reduction 등 다양한 분야에 사용되고 있다. 본 연구에서는 열감응성 형상기억 고분자를 이용해 가변적인 젖음 거동을 보이는 초발수 및 초발유 표면에 대해 연구하였다. Epoxy 기반의 형상기억 고분자와 레플리카 몰딩을 통해 초발수 및 초발유 구조체를 제작하였다. Contact angle과 contact angle hysteresis 측정을 통해 만들어진 구조체의 초발수성과 초발유성을 확인하였다. 열과 압력으로 구조체의 형태를 변형시키고 재가열을 통해 변형된 구조체를 복원하며 가변적인 젖음성 및 비등방적 젖음 거동을 확인하였다. 이러한 구조체는 biosensors, liquid transport systems 등 다양한 분야에 적용 가능할 것으로 예상된다.

## 서론

수많은 식물, 곤충, 물갈퀴 등 자연에서 볼 수 있는 초발수 현상은 수십년간 학계와 산업계 모두에서 많은 관심을 끌었으며, 현재도 중요한 연구대상 중 하나이다.<sup>1, 2</sup> 자연에 존재하는 초발수 표면의 가장 널리 알려진 예로는 연잎(*Nelumbo nucifera*)의 표면이 있다.<sup>3</sup> 연잎의 경우, 물방울이 구슬처럼 뭉쳐 쉽게 굴러 떨어진다. 이 과정에서 먼지 입자가 물방울에 달라붙어 잎 표면에서 떨어지게 되는데 이를 자가세정 효과(self-cleaning effect)라고 한다.<sup>1, 4</sup> 이러한 현상은 잎 표면에 있는 마이크로 사이즈의 돌기 형태 계층 구조와 그 위를 덮고 있는 왁스 층으로 인해 일어난다.<sup>5</sup> 자가세정 효과와 그 메커니즘에 대한 인식 이후, 다양한 방식과 물질을 이용한 초발수 표면이 개발되었다.<sup>1, 6-13</sup> 그러나 이러한 표면들은 낮은 표면장력을 가지는 기름이나 유기 용매에 대해 쉽게 젖게 된다. 표면장력이 낮은 액체에 반발하는 초발유 표면은 2007년 Tuteja와 연구진들의 화학적 표면 개질 및 거친 표면을 포함한 re-entrant 표면 곡률 설계를 통해 처음 개발되었다.<sup>14, 15</sup> 이후 초발유 표면에 대한 연구가 지속적으로 이어졌으며 잉크젯 프린팅,<sup>1</sup> 제로그래피(xerography),<sup>16</sup> 가전제품<sup>17</sup> 등 다양한 응용 분야에 적용되어 왔다.<sup>18</sup>

일시적으로 변형된 형태를 유지하며 외부 자극에 의해 원래의 형태로 회복할 수 있는 형상기억 고분자(Shape Memory Polymers, SMPs)는 과학계에서 매력적인 물질 중 하나이다.<sup>19</sup> 변형 및 회복 과정은 열,<sup>20, 21</sup> 빛,<sup>21-24</sup> 전류,<sup>25, 26</sup> 자기장,<sup>27</sup> 수분,<sup>28, 29</sup> 또는 전파<sup>30</sup> 등 다양한 자극에 의해 일어날 수 있지만 그 중 열로 인한 자극을 통해 회복되는 형상기억 고분자가 일반적으로 많이 쓰인다.<sup>19</sup> 형상기억 고분자는 다양한 의료기기, 스마트 직물 및 자가 치유 구조 재료 등으로 연구되어 왔으며<sup>31</sup> 보다 최근에는 마이크로 테크놀로지, 특히 센서나 부착물 등의 응용 분야에 관심을 갖게 되었는데,<sup>32</sup> 여기서 거시적 혹은 미세기하학적 변화는 젖음성<sup>32-35</sup>이나 광학반응<sup>36, 37</sup>의 차이를 초래한다는 사실이 연구를 통해 확인되었다.<sup>38</sup> 이를 토대로 발수성 표면의 비등방적인 젖음<sup>39</sup> 거동, 초발수성 및 초발유성 표면의 젖음성의 변화<sup>32</sup> 등에 대한 다양한 연구들이 진행되었다. 그러나 초발유성을 갖는 re-entrant 구조체 젖음 거동의 변화에 대한 연구가 부족한 상황이며, 특히 형상기억 고분자를 이용한 re-entrant 구조체의 변형에 따른 비등방적인 젖음 거동에 대한 연구는 아직 보고된 바가 없다. 따라서 re-entrant 구조체의 변형에 따른 젖음 거동에 대한 심도 있는 연구가 필요한 상황이다.

본 연구에서는 광경화성 polyurethane acrylate (PUA), 광학현미경, digital micromirror device(DMD)를 이용한 포토리소그래피 공정, 레플리카 몰딩 기법과 epoxy 기반의 형상기억 고분자를 이용해 열 감응성 형상기억 고분자 초발수 및 초발유 구조체를 제작하였다. Re-entrant 구조체 표면에는 fluoroalkyl silane 을 진공 상태에서 증착시켜 발수성과 발유성을 개선하였다. 표면 개질 된 구조체에 열과 압력을 가해 형태를 변형시키고, 재가열을 통해 형태를 복원시켜 형상기억 효과가 잘 나타남을 확인하였다. 구조체의 기본 형태, 변형 형태, 복원 형태에서의 static contact angle 과 contact angle hysteresis 측정을 통해 형상기억 고분자 구조체의 초발수성 및 초발유성과 가변적인 젖음성을 확인하였다. 또한 변형 형태에서의 roll-off angle 측정을 통해 물방울 부피, 물방울의 진행 방향에 따른 젖음성의 차이를 확인하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. 시약 및 재료

광경화형 polyurethane acrylate (PUA)는 미뉴타텍의 311RM을 사용하였고 Polydimethylsiloxane은 Dow corning 사의 sylgard 184를 사용하였다. Hexadecane, trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silane, 3-(trimethoxysilyl)propyl acrylate, Bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), Poly(propylene glycol) bis(2-aminopropyl ether)(Jeffamine D-230)는 Sigma-Aldrich 사에서 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. n-Decylamine은 Acros Organics 사에서 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. Absolute ethanol은 Fisher Scientific 사에서 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 물은 A.F.Lab 사의 B-Roup15를 사용하여 제조된 3차 증류수를 사용하였다. spacer는 Sigma-Aldrich사의 glass beads (직경 9 ~13  $\mu\text{m}$ )와 polyimide 테이프(두께 50  $\mu\text{m}$ )를 사용하였다. 포토리소그래피 실험에 사용한 장비는 inverted optical microscopy (Nikon, Eclipse Ti2-E), digital micromirror devices (DMD, Andor, Mosaic 3) 이며, 광원은 Prior사의 Lumen 200을 사용하였다.

### 2. 2. 실험방법

#### 2. 2. 1. 글라스 표면의 실란 처리

슬라이드 및 커버 글라스를 1M 수산화 나트륨 용액에서 1시간 동안 표면의 불순물을 제거한 뒤, 증류수로 세척한다. 세척된 글라스는  $\text{O}_2$  플라즈마 처리(Harrick Plasma PDC-32G-2, 30초)를 통해 표면의 수산기를 활성화시킨 후, 3-(trimethoxysilyl)propyl acrylate 가 ethanol에 5 % (v/v) 희석된 용액에 담가 2시간 동안 반응시킨다. 반응이 끝난 글라스는 ethanol을 사용하여 세척한 뒤, 80  $^{\circ}\text{C}$  오븐에서 15분간 열처리한다.  $\text{O}_2$  플라즈마 처리를 한 또다른 글라스는 진공 데시게이터에 30  $\mu\text{l}$ 의 trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silane과 같이 넣고 진공상태에서 2시간동안 반응시킨다. 실란 처리 후 글라스는 ethanol로 세척한다.

#### 2. 2. 2. 포토리소그래피를 이용한 구조체 제작 및 마스터 몰드 제작

Fluoroalkyl silane 처리된 글라스에 PUA를 올린 뒤 기포가 생기지 않게 acrylate silane 처리된 글라스 덮는다. 이 때 glass beads를 spacer로 사용하여 머리 부분 높이를 확보한다. 글라스에 inverted optical microscopy와 DMD를 이용하여 구조체의 머리 모양으로 UV light를 노출시킨다. Fluoroalkyl silane 처리된 글라스를 제거한 후 물과 소량의 ethanol을 이용하여 미반응물을 제거한다. 다시 PUA를 올리고 기포가 생기지 않게 글라스를 덮는다. 이 때 PI 테이프를 spacer로 사용하여 구조체의 기둥 높이를 확보한다. 글라스에 머리보다 더 작은 크기의 빛을 노출시켜 기둥을 만든다. fluoroalkyl silane 처리된 글라스와 spacer를 제거한 후, 물과 소량의 ethanol을 사용하여 미반응물을 제거한다. 슬라이드 글라스에 PUA를 스핀 코팅한 후, 구조체의 기둥 아랫부분을 PUA와 접촉시키고 UV light (365 nm, Unitec, LF-215.L)를 사용하여 30분동안 경화시킨다. 경화가 끝난 구조체의 머리 부분과 결합하여 있는 글라스를 제거하고 구조체에 fluoroalkyl silane 처리를 한다. PDMS와 curing agent를 10 : 1 (w/w) 비율로 혼합하여 구조체에 붓고 80 °C에서 2시간동안 경화시켜 몰드를 제작한다.

### 2. 2. 3. 형상기억 고분자를 이용한 구조체 제작 및 실란 처리

준비된 마스터 몰드에 BADGE : Jeffamine D-230 : n-Decylamine을 4 : 1 : 2의 물 비로 혼합한 형상기억 고분자 전구체를 부은 후 진공 데시게이터에 넣고 15분간 기포를 제거한다. 기포를 제거한 후 오븐에 넣고 100 °C에서 2시간, 130 °C에서 1시간 동안 충분히 경화시킨다.<sup>40</sup> 경화가 끝난 형상기억 고분자 구조체는 몰드에서 떼어낸 후 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리(1분)를 통해 표면의 수산기를 활성화시킨 후 진공 데시게이터에 30 μl의 trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silane과 같이 넣고 진공상태에서 2시간 동안 반응시킨다.

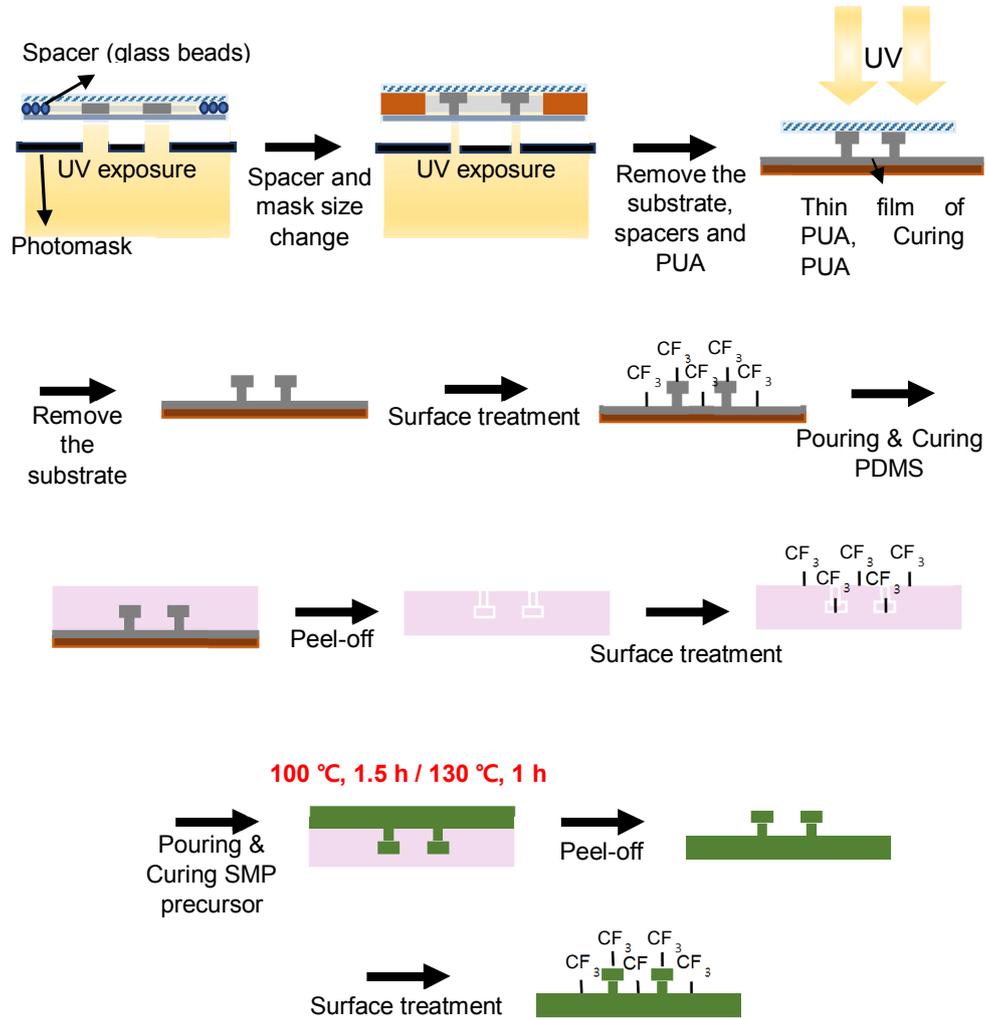
### 2. 2. 4. 구조체의 형태 변형과 복원

구조체 위에 슬라이드 글라스를 덮은 후 핫 플레이트에서 80 °C 로 가열한다. 가열한 구조체에 압력을 가하여 형태를 변형시킨 후 상온에서 냉각시킨다. 변형된 구조체는 핫 플레이트에서 80 °C 로 2분간 가열하여 형태를 복원시킨 후 상온에서 냉각시킨다.

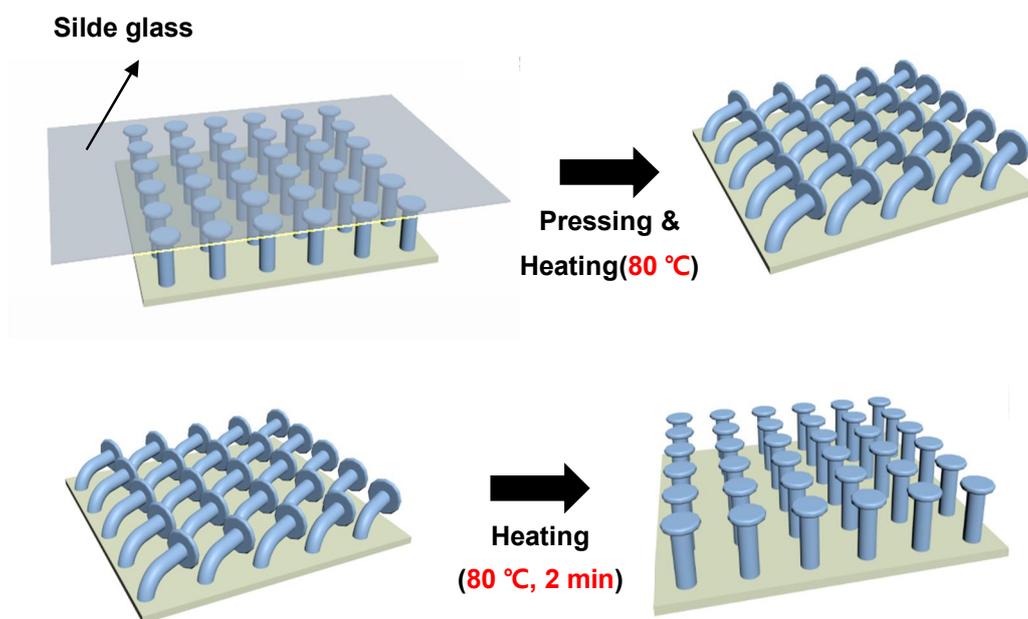
### 2. 3. 분석

포토리소그래피로 만든 구조체는 scanning electron microscopy (SEM, JEOL-7610F)와 optical microscopy (Nikon, Eclipse LV100ND)를 사용하여 확인하였다. Contact angle 및 contact angle hysteresis는 contact angle meter (Femtobiomed, SmartDrop)를 사용하여 측정하였고, 기기에 부착된 초고속 카메라를 사용하여 동영상을 촬영하였다. Contact angle 및 contact angle hysteresis의 측정은 액체 방울의 부피를 7  $\mu\text{L}$ 로 고정하여 진행하였으며 contact angle hysteresis의 경우 3회 측정 후 평균값을 사용하였다. Roll-off angle은 contact angle meter의 tilting stage를 이용하여 측정하였다. Tilting speed는 0.8  $^{\circ}/\text{s}$ 로 고정하고 물방울의 부피를 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30  $\mu\text{L}$ 로 각각 3회씩 진행하여 평균값을 사용하였다.

**Scheme 1.** Schematic illustration of photolithography and fabrication of SMP microstructures.



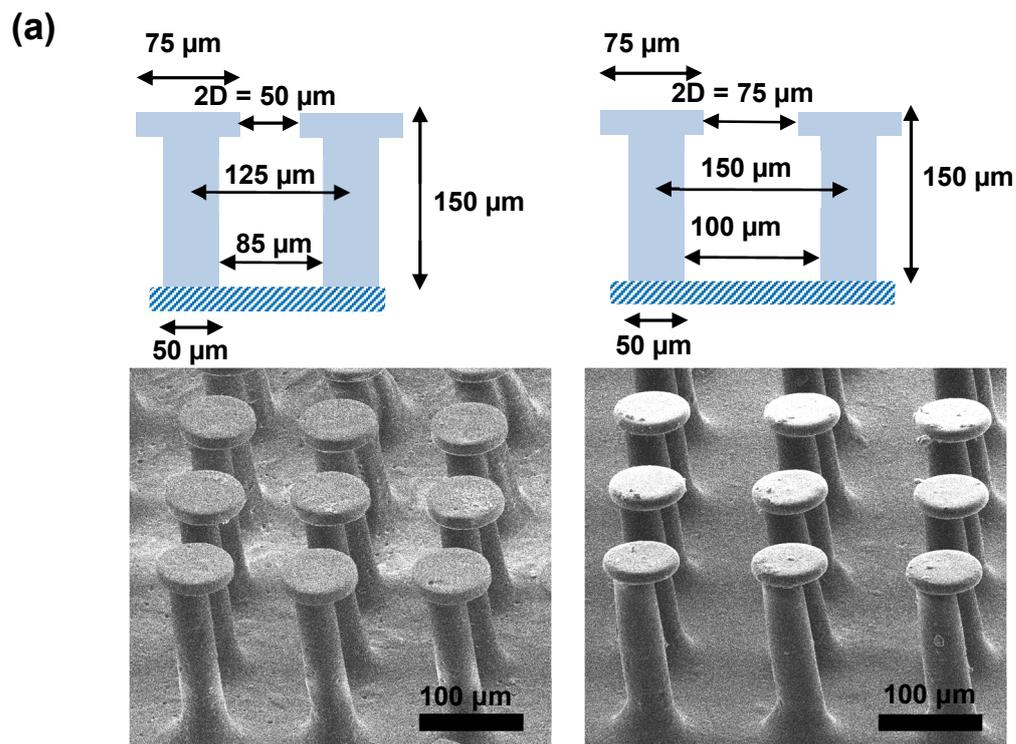
**Scheme 2.** Schematic illustration of deformation and restoration of SMP microstructures.



### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. 형상기억 고분자 re-entrant 구조체의 제작 및 형상기억 효과 확인

광학현미경을 이용한 포토리소그래피를 통해 중심간 거리 (Center-to-center distance, CTC)가 다른 두가지의 microhoodoo 구조체의 몰드를 제작한 후, 몰드에 epoxy 기반의 열감응성 형상기억 고분자 전구체를 붓고 경화시켜 구조체를 제작하였다. 만들어진 구조체는 SEM image를 통해 확인하였다 (Fig 1.(a)). 열감응성 형상기억 고분자는 열과 압력에 의해 형태가 변형되고, 다시 열에 반응하여 원래의 형태로 복원되는 고분자이다. 열감응성 형상기억 고분자는 물리적 가교 결합 구조, 결정형/무정형 hard phase 혹은 화학적 가교 결합 구조 등의 hard segment와 함께 스위치 역할을 하는 낮은 전이 온도 ( $T_{trans}$ )를 갖는 결정형, 무정형 혹은 liquid-crystal phase 등의 soft segment로 이루어져 있다. 일반적으로 영구적인 형태에서는 내부 응력 (internal stress)이 0이거나 매우 낮다.  $T_{trans}$  이상에서는 soft segment가 rubbery state가 되어 쉽게 형태 변형이 일어나게 된다. 이 때 고분자 구조 내에 큰 내부 응력이 생기게 되는데 고분자를  $T_{trans}$  이하로 냉각시키면 soft segment에 이 응력이 저장된다. 다시  $T_{trans}$  이상으로 고분자를 가열하게 되면 soft segment에 저장되어 있던 응력이 감소하면서 원래의 형태를 회복하게 된다.<sup>41</sup> 본 연구에서 사용한 형상기억 고분자의  $T_{trans}$ 는 80 °C로,<sup>40</sup> 완성된 형상기억 고분자 구조체를 핫 플레이트에서 80°C로 가열한 뒤 슬라이드 글라스로 덮고 압력을 가해 형태를 변화시키고 상온에서 냉각시켰다. 이후 다시 80°C로 가열한 후 냉각시켜 형태를 복원시켰다. 형태 변형 전, 형태 변형 후, 형태 복원 후의 고분자 구조체를 각각 현미경을 통해 관찰한 결과 고분자 구조체의 형태 변형과 복원이 잘 일어나는 것을 확인할 수 있었다 (Fig 1.(b)). 현미경에 부착된 핫 플레이트 위에 형태가 변형된 형상기억 고분자 구조체를 올리고 80 °C로 가열하면서 동영상을 촬영하였다. 형상기억 고분자의 형태 복원 과정을 관찰한 결과 변형된 형상기억 고분자 구조체가 원래의 형태로 복원되는데 약 2분 정도가 소요되는 것을 확인하였다.



(b)

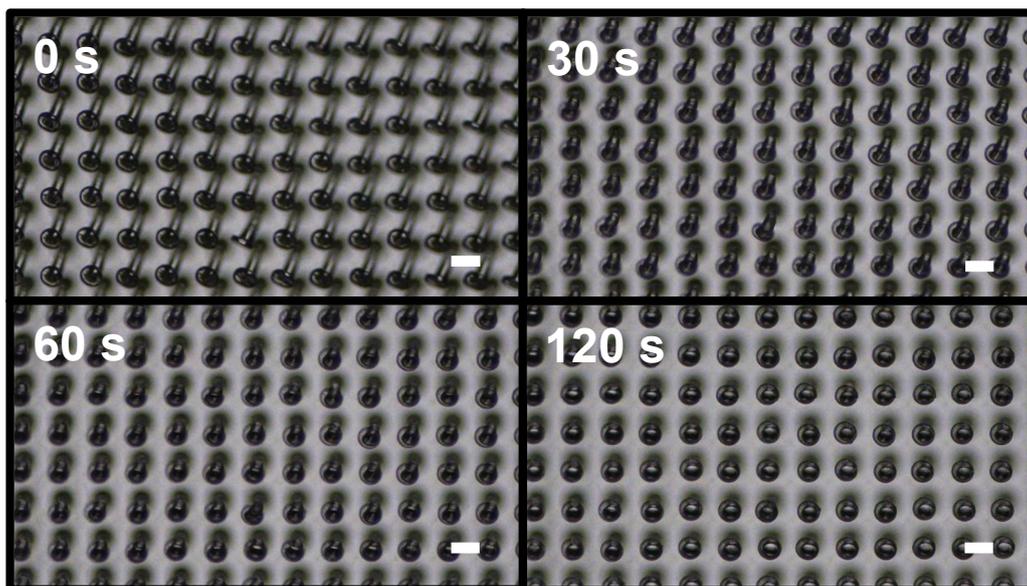
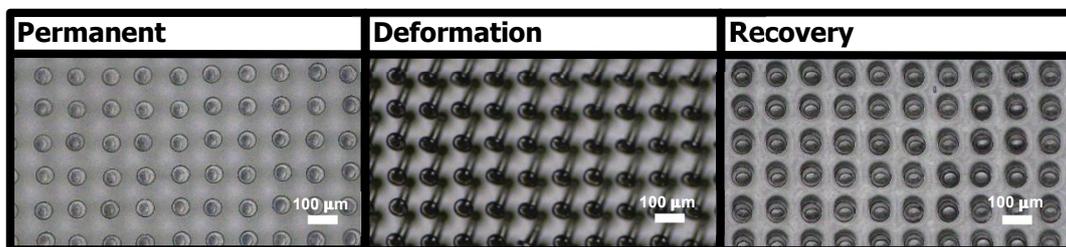


Figure 1. (a) Sem images of SMP microstructures. (b) Optical microscopy images of SMP microstructures. Deformed structures are recovered after about 2 min.

### 3. 2. 초발수 및 초발유 형상기억 고분자 구조체의 형태 변화에 따른 가변적인 젖음성 확인

초발수 및 초발유 표면은 높은 contact angle ( $\theta > 150^\circ$ )과 낮은 contact angle hysteresis를 갖는다. Contact angle hysteresis는 액체 방울이 흐를 때 흐르는 방향의 contact angle (advancing contact angle,  $\theta_a$ )와 반대 방향의 contact angle (receding contact angle,  $\theta_r$ )의 차이로 나타낸다. 발수성 및 발유성을 갖는 표면 위에 존재하는 액체 방울의 상태는 Wenzel state<sup>42</sup>와 Cassie state<sup>43</sup> 두 가지로 나눌 수 있다. Wenzel state에서 액체 방울은 표면 구조체 사이로 침투해 접촉 면적이 넓으며 표면에 쉽게 고정되어 움직이지 않는 특징을 갖는다. Cassie state는 액체 방울과 표면 구조체 사이 공간에 air trap이 형성되어 접촉 면적이 좁고 표면에서 쉽게 움직일 수 있으며, 이는 곧 낮은 contact angle hysteresis를 의미한다. 따라서 초발수성 및 초발유성을 갖기 위해서는 Cassie state를 유지하여야 한다. 물의 경우 표면장력이 커서 쉽게 Cassie state를 유지할 수 있지만 Hexadecane과 같이 표면장력이 작은 액체의 경우 Cassie state를 유지하기 어렵다. 초발유성을 갖는 표면은 상부가 하부보다 큰 re-entrant 구조체가 필요하다. Re-entrant 구조체에서 local geometric angle  $\psi$ 는 apparent contact angle  $\theta$  보다 작아서 net force가 위쪽을 향하게 되어 Cassie state를 유지할 수 있다(Fig 2.(a)).<sup>3, 44</sup>

표면이 초발유성을 갖기 위해서는 re-entrant 구조체 외에 낮은 표면에너지가 필요하다. 낮은 표면에너지는 표면에 fluoroalkyl silane 처리를 하여 얻을 수 있다. 먼저 평평한 형상기억 고분자 표면에  $O_2$  plasma 처리를 한 후 trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silane을 진공증착 시켰다. 표면 처리를 하기 전과 후의 형상기억 고분자 각각의 물에 대한 접촉각을 측정하였다 (Fig 2.(b)). 측정 결과 실란 처리 전 표면에서의 물 접촉각은  $85^\circ$ , 실란 처리 후 표면에서의 물 접촉각은 약  $116^\circ$ 로 표면 개질이 잘 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

형상기억 고분자 microhoodoo 구조체에 fluoroalkyl silane 처리를 한 후 형태 변형 전후와 형태 복원 후의 구조체에 대해 각각의 contact angle hysteresis를 측정하였다 (Fig 2.(c)). 물의 경우 낮은 표면에너지와 거친 표면 구조를 통해 쉽게 Cassie state를 유지할 수 있으므로 구조체 형태가 변형된 후에도 contact angle hysteresis의 값이 유지되는 것을 확인하였다. 그러나 hexadecane의 경우 변형된 구조체에서 contact angle hysteresis가 커지는 것을 확인하였는데 이는 구조체의 형태가 변하면서 re-entrant 형

태의 구조를 띄지 않아 hexadecane에 대해 Cassie state가 아닌 Wenzel state를 보이며 발유성이 감소한 것을 의미한다. 형태 복원 후에 hexadecane의 contact angle hysteresis가 다시 감소하는 것을 통해 구조체의 형태 복원이 잘 일어나며, 구조체의 형태가 변함에 따라 구조체 표면의 젖음성이 변할 수 있는 것을 확인하였다.

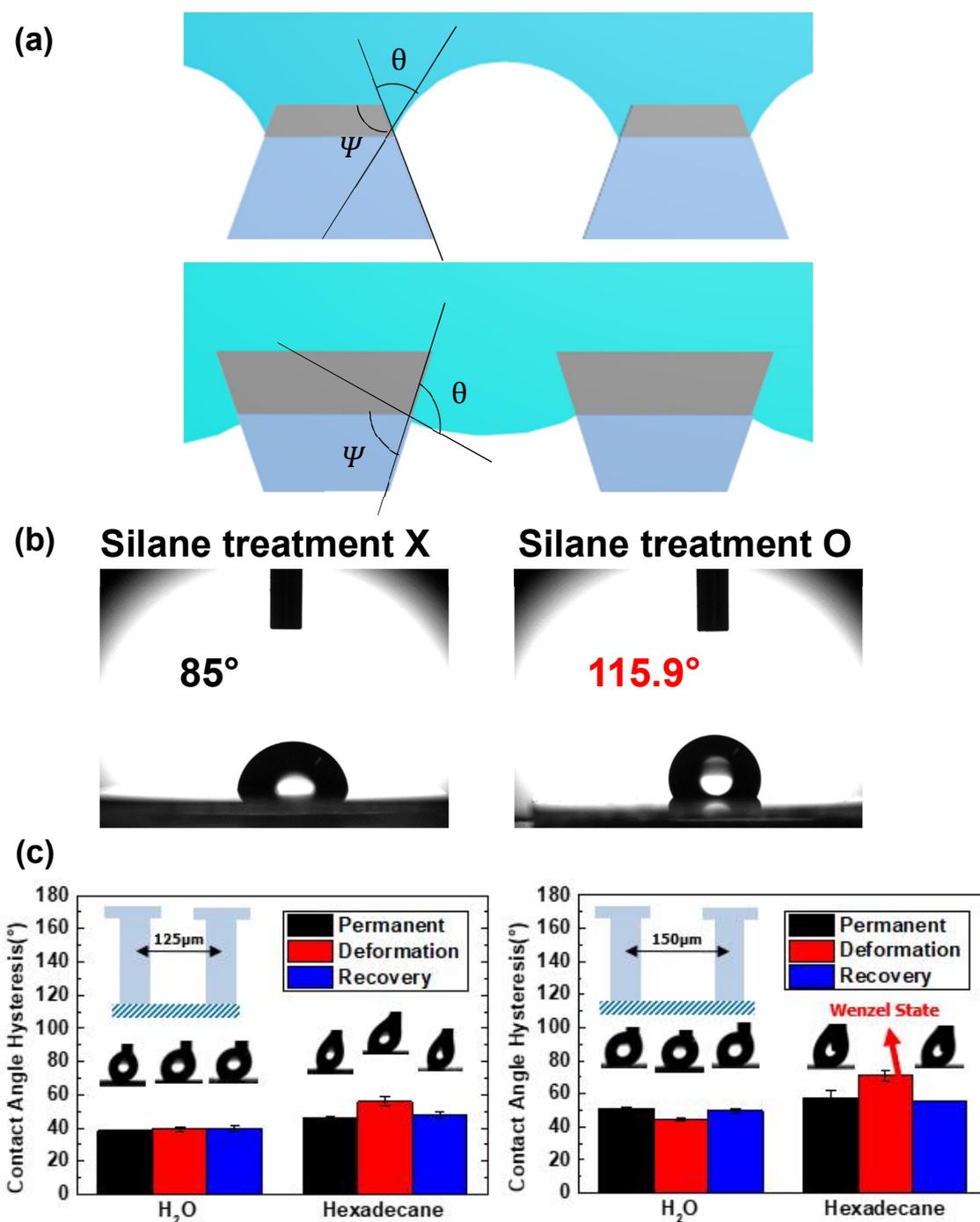


Figure 2. (a) Schematic illustrations of possible liquid-vapor interfaces. In the reentrant structure,  $\psi$  is smaller than  $\theta$ . (b) Contact angles of water on a flat SMP surface before and after fluoroalkyl silane treatment (c) Contact angle hysteresis depending on the shape of SMP structures.

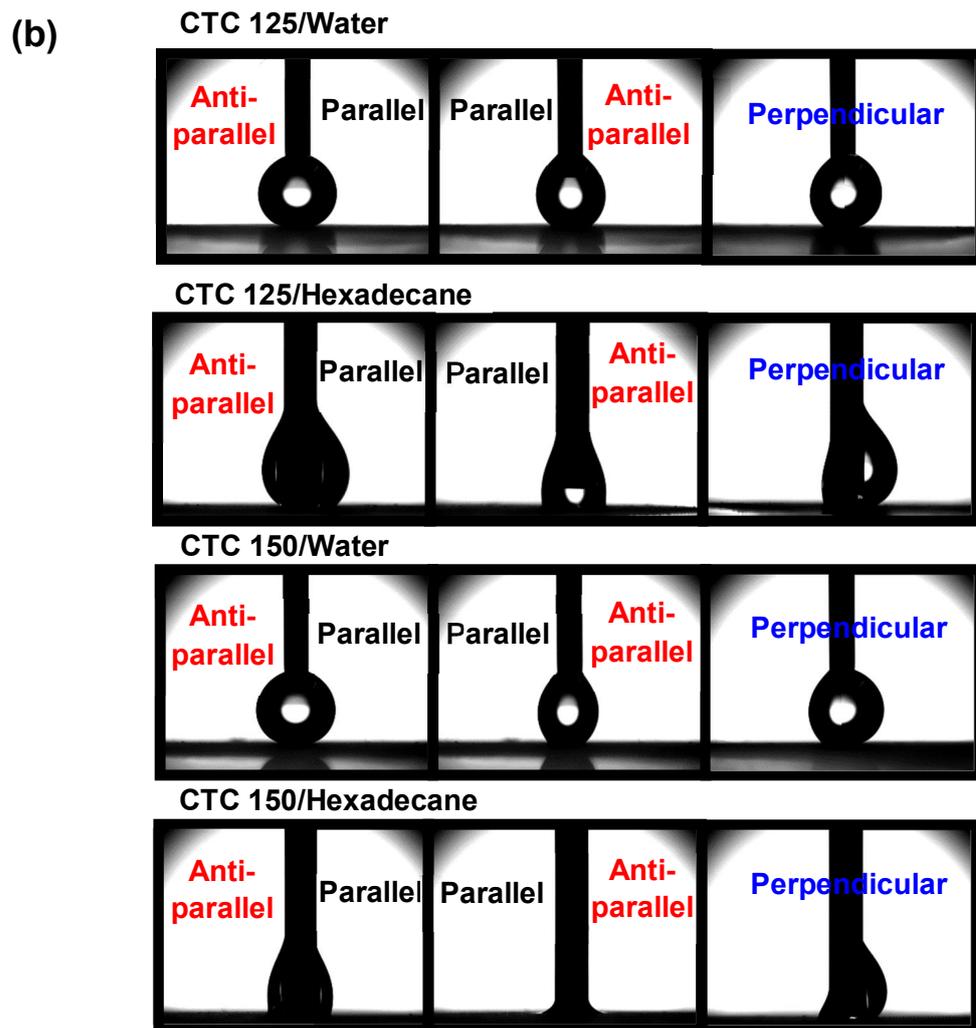
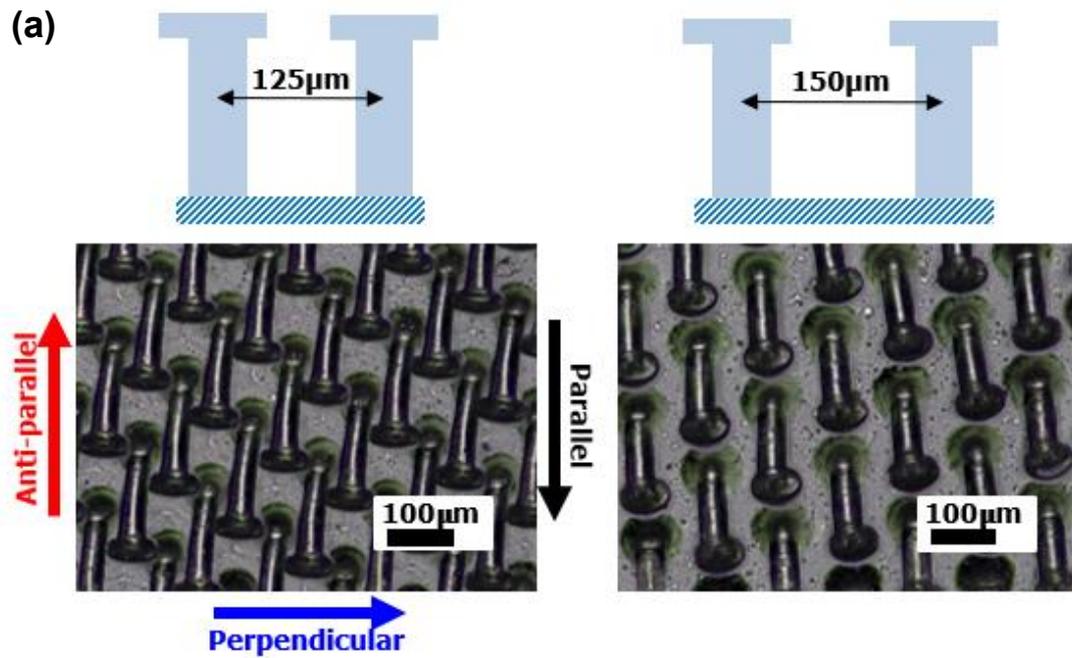
### 3. 3. 변형된 형상기억 고분자 구조체의 비등방적 젖음성 확인

형태가 변형된 형상기억 고분자 microhoodoo 구조체를 위에서 관찰하면 구조체가 누워있는 방향 (parallel), 역방향 (anti-parallel), 수직방향 (perpendicular)의 구조체의 배열 상태가 다른 것을 확인할 수 있다(Fig 3.(a)). 각각의 방향으로 물과 hexadecane의 contact angle hysteresis를 측정하였다(Fig 3.(b)). 표면장력이 높은 물은 세 방향에 대한 contact angle hysteresis가 모두 낮은 것을 보았을 때 모든 방향에 대해 Cassie state를 유지하는 것을 확인할 수 있다. 반면에 표면장력이 낮은 hexadecane은 세 방향에 대한 contact angle hysteresis가 높아 Wenzel state인 것을 알 수 있다. Cassie state를 유지하는 물은 모든 방향으로 쉽게 흐를 수 있지만 Wenzel state인 hexadecane은 흐르지 않고 구조체 표면에 고정된다(Fig 3.(c)).

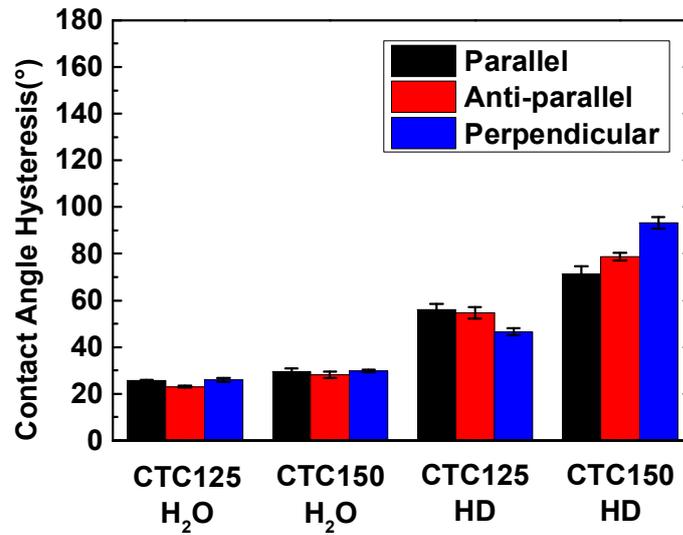
형태가 변형된 구조체의 세 방향에 대한 물의 roll-off angle을 측정하였다(Fig 3.(d)). Roll-off angle을 계산하는 식은 다음과 같다.<sup>45</sup>

$$\sin \alpha = \frac{w\gamma_{LV}}{mg} (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (1)$$

$\alpha$ 는 roll-off angle,  $w$ 는 액체 방울의 폭,  $\gamma_{LV}$ 는 액체와 증기 사이의 표면 장력,  $mg$ 는 액체 방울의 질량에 의한 중력,  $\theta_a$ 는 advancing contact angle,  $\theta_r$ 는 receding contact angle이다. 액체 방울의 부피가 커질수록 폭 또한 커지지만 부피가 커질수록 증가하는 중력의 영향을 더 많이 받게된다. 따라서 위 식에서  $mg$  값이 커질수록, 즉 액체 방울의 부피가 커질수록 roll-off angle은 감소하게 된다. 반대로 액체 방울의 부피가 작아질수록 roll-off angle은 증가하게 된다. 이 때 액체 방울의 부피가 너무 작으면 물방울이 흐르지 않고 표면에 고정될 수 있다. 모든 방향에 대해서 물의 부피가 커질수록 roll-off angle이 작아지는 것을 실험을 통해 확인하였다. 물의 부피가 3  $\mu\text{L}$  일 때 정방향과 역방향에 대한 roll-off angle의 차이는 약 10°로 역방향으로 물방울이 더 잘 흐르는 비등방적인 젖음 거동을 보인다. 물의 부피가 커질수록 roll-off angle 값이 작아지는 동시에 방향에 따른 roll-off angle의 차이도 작아지는 것을 확인할 수 있다. 또한 물의 부피가 30  $\mu\text{L}$  이상 일 때 모든 방향에 대해 roll-off angle이 차이가 거의 없는 것을 보아 물의 부피가 30  $\mu\text{L}$  이상이 되면 모든 방향으로 물방울이 잘 흐르는 등방적인 젖음 거동으로 변한다는 것을 확인할 수 있다.



(c)



(d)

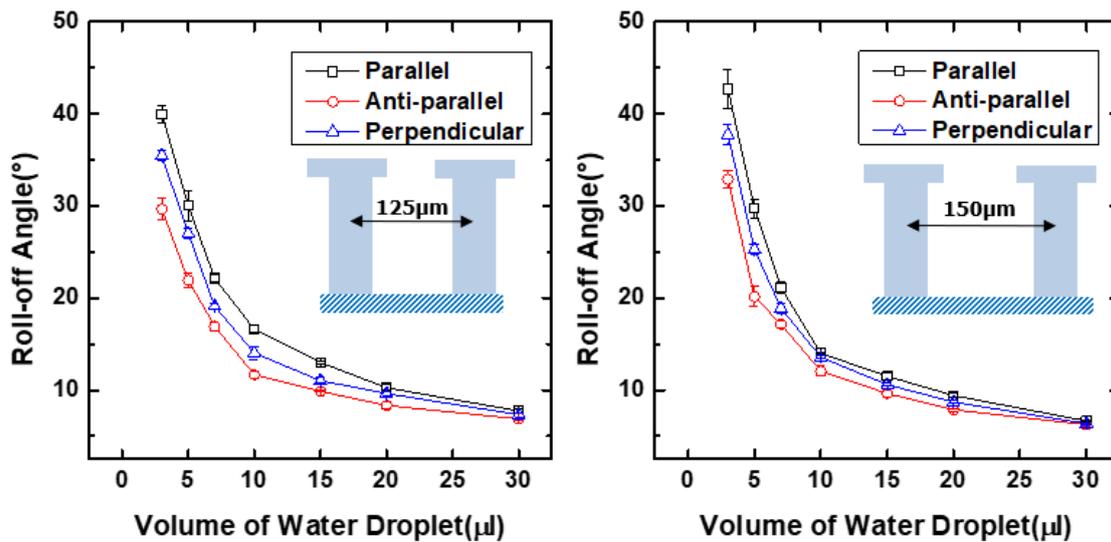


Figure 3. (a) Optical microscopy images of deformed microstructures. (b), (c) Images and results of contact angle hysteresis measurement according to the moving direction of liquid droplets. (d) Results of roll-off angle measurement according to the volume and moving direction of water droplets.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 광학현미경을 이용한 포토리소그래피를 통해 초발수성 및 초발유성 구조체의 몰드를 제작하고 epoxy 기반의 형상기억 고분자를 이용해 초발수 및 초발유 형상기억 고분자 구조체를 제작하였다. 열과 압력에 의한 형태 변형과 복원 과정을 통해 형상기억 고분자의 형상기억 효과를 확인하고 각각의 형태에 대한 contact angle hysteresis와 변형된 고분자 구조체에서 물방울의 진행 방향에 따른 roll-off angle 측정을 진행하였다. 실험 결과 본 연구에서 제작한 초발수성 및 초발유성 형상기억 고분자 구조체는 hexadecane에 대해 형태 변화에 따른 가변적인 젖음 특성을 명확하게 나타내었으며, 물방울의 부피 및 진행 방향에 따라 다른 젖음 거동을 보이는 것을 확인하였다. 본 연구에서 제작한 구조체는 바이오센서, 액체 전달 시스템 등 다양한 분야에 적용할 수 있을 것으로 예상된다.

## 참고문헌

1. Zhao, H.; Law, K. Y.; Sambhy, V., Fabrication, Surface Properties, and Origin of Superoleophobicity for a Model Textured Surface. *Langmuir* **2011**, *27* (10), 5927-5935.
2. Roach, P.; Shirtcliffe, N. J.; Newton, M. I., Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter* **2008**, *4* (2), 224-240.
3. Tuteja, A.; Choi, W. J.; McKinley, G. H.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F., Design parameters for superhydrophobicity and superoleophobicity. *Mrs Bull* **2008**, *33* (8), 752-758.
4. Neinhuis, C.; Barthlott, W., Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Ann Bot-London* **1997**, *79* (6), 667-677.
5. Ensikat, H. J.; Ditsche-Kuru, P.; Neinhuis, C.; Barthlott, W., Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf. *Beilstein J Nanotech* **2011**, *2*, 152-161.
6. Artus, G. R. J.; Jung, S.; Zimmermann, J.; Gautschi, H. P.; Marquardt, K.; Seeger, S., Silicone nanofilaments and their application as superhydrophobic coating. *Adv Mater* **2006**, *18* (20), 2758-2758.
7. Erbil, H. Y.; Demirel, A. L.; Avci, Y.; Mert, O., Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface. *Science* **2003**, *299* (5611), 1377-1380.
8. Feng, L.; Li, S. H.; Li, Y. S.; Li, H. J.; Zhang, L. J.; Zhai, J.; Song, Y. L.; Liu, B. Q.; Jiang, L.; Zhu, D. B., Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Adv Mater* **2002**, *14* (24), 1857-1860.
9. Lai, Y. K.; Lin, C. J.; Huang, J. Y.; Zhuang, H. F.; Sun, L.; Nguyen, T., Markedly controllable adhesion of superhydrophobic spongelike nanostructure TiO<sub>2</sub> films. *Langmuir* **2008**, *24* (8), 3867-3873.
10. Lau, K. K. S.; Bico, J.; Teo, K. B. K.; Chhowalla, M.; Amaratunga, G. A. J.; Milne, W. I.; McKinley, G. H.; Gleason, K. K., Superhydrophobic carbon nanotube forests. *Nano Lett* **2003**, *3* (12), 1701-1705.
11. Puukilainen, E.; Rasilainen, T.; Suvanto, M.; Pakkanen, T. A., Superhydrophobic polyolefin surfaces: Controlled micro- and nanostructures. *Langmuir* **2007**, *23* (13), 7263-7268.
12. Wang, S. T.; Song, Y. L.; Jiang, L., Microscale and nanoscale hierarchical structured mesh films with superhydrophobic and superoleophilic properties induced by long-chain fatty acids. *Nanotechnology* **2007**, *18* (1).
13. Zhai, L.; Cebeci, F. C.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F., Stable superhydrophobic coatings from polyelectrolyte multilayers. *Nano Lett* **2004**, *4* (7), 1349-1353.
14. Chu, Z.; Seeger, S., Superamphiphobic surfaces. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (8), 2784-2798.
15. Tuteja, A.; Choi, W.; Ma, M. L.; Mabry, J. M.; Mazzella, S. A.; Rutledge, G. C.;

McKinley, G. H.; Cohen, R. E., Designing superoleophobic surfaces. *Science* **2007**, *318* (5856), 1618-1622.

16. Ellinas, K.; Tserepi, A.; Gogolides, E., From Superamphiphobic to Amphiphilic Polymeric Surfaces with Ordered Hierarchical Roughness Fabricated with Colloidal Lithography and Plasma Nanotexturing. *Langmuir* **2011**, *27* (7), 3960-3969.

17. Im, M.; Im, H.; Lee, J.-H.; Yoon, J.-B.; Choi, Y.-K., A robust superhydrophobic and superoleophobic surface with inverse-trapezoidal microstructures on a large transparent flexible substrate. *Soft Matter* **2010**, *6* (7), 1401-1404.

18. Kang, S. M.; Kim, S. M.; Kim, H. N.; Kwak, M. K.; Tahk, D. H.; Suh, K. Y., Robust superomniphobic surfaces with mushroom-like micropillar arrays. *Soft Matter* **2012**, *8* (33), 8563-8568.

19. Zheng, N.; Fang, G. Q.; Cao, Z. L.; Zhao, Q.; Xie, T., High strain epoxy shape memory polymer. *Polym Chem-Uk* **2015**, *6* (16), 3046-3053.

20. Koerner, H.; Strong, R. J.; Smith, M. L.; Wang, D. H.; Tan, L. S.; Lee, K. M.; White, T. J.; Vaia, R. A., Polymer design for high temperature shape memory: Low crosslink density polyimides. *Polymer* **2013**, *54* (1), 391-402.

21. Lendlein, A.; Jiang, H.; Jünger, O.; Langer, R., Light-induced shape-memory polymers. *Nature* **2005**, *434* (7035), 879-882.

22. Zhang, H.; Xia, H.; Zhao, Y., Light-Controlled Complex Deformation and Motion of Shape-Memory Polymers Using a Temperature Gradient. *ACS Macro Letters* **2014**, *3* (9), 940-943.

23. Zhang, H.; Xia, H.; Zhao, Y., Optically triggered and spatially controllable shape-memory polymer-gold nanoparticle composite materials. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (3), 845-849.

24. Zhang, X.; Zhou, Q.; Liu, H.; Liu, H., UV light induced plasticization and light activated shape memory of spiropyran doped ethylene-vinyl acetate copolymers. *Soft Matter* **2014**, *10* (21), 3748-3754.

25. Leng, J. S.; Lan, X.; Liu, Y. J.; Du, S. Y.; Huang, W. M.; Liu, N.; Phee, S. J.; Yuan, Q., Electrical conductivity of thermoresponsive shape-memory polymer with embedded micron sized Ni powder chains. *Appl Phys Lett* **2008**, *92* (1).

26. Luo, X.; Mather, P. T., Conductive shape memory nanocomposites for high speed electrical actuation. *Soft Matter* **2010**, *6* (10), 2146-2149.

27. Mohr, R.; Kratz, K.; Weigel, T.; Lucka-Gabor, M.; Moneke, M.; Lendlein, A., Initiation of shape-memory effect by inductive heating of magnetic nanoparticles in thermoplastic polymers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, *103* (10), 3540-3545.

28. Huang, W. M.; Yang, B.; An, L.; Li, C.; Chan, Y. S., Water-driven programmable polyurethane shape memory polymer: Demonstration and mechanism. *Appl Phys Lett* **2005**,

86 (11).

29. Yang, B.; Huang, W. M.; Li, C.; Li, L., Effects of moisture on the thermomechanical properties of a polyurethane shape memory polymer. *Polymer* **2006**, *47* (4), 1348-1356.
30. He, Z. W.; Satarkar, N.; Xie, T.; Cheng, Y. T.; Hilt, J. Z., Remote Controlled Multishape Polymer Nanocomposites with Selective Radiofrequency Actuations. *Adv Mater* **2011**, *23* (28), 3192-+.
31. Reddy, S.; Arzt, E.; del Campo, A., Bioinspired surfaces with switchable adhesion. *Adv Mater* **2007**, *19* (22), 3833-+.
32. Wang, W.; Salazar, J.; Vahabi, H.; Joshi-Imre, A.; Voit, W. E.; Kota, A. K., Metamorphic Superomniphobic Surfaces. *Adv Mater* **2017**, *29* (27).
33. Garcia-Huete, N.; Cuevas, J. M.; Laza, J. M.; Vilas, J. L.; Leon, L. M., Polymeric Shape-Memory Micro-Patterned Surface for Switching Wettability with Temperature. *Polymers-Basel* **2015**, *7* (9), 1674-1688.
34. Lee, W. L.; Low, H. Y., Geometry- and Length Scale-Dependent Deformation and Recovery on Micro- and Nanopatterned Shape Memory Polymer Surfaces. *Sci Rep-Uk* **2016**, *6*.
35. Turner, S. A.; Zhou, J.; Sheiko, S. S.; Ashby, V. S., Switchable Micropatterned Surface Topographies Mediated by Reversible Shape Memory. *Acs Appl Mater Inter* **2014**, *6* (11), 8017-8021.
36. Meier, T.; Bur, J.; Reinhard, M.; Schneider, M.; Kolew, A.; Worgull, M.; Holscher, H., Programmable and self-demolding microstructured molds fabricated from shape-memory polymers. *J Micromech Microeng* **2015**, *25* (6).
37. Wang, Z.; Hansen, C.; Ge, Q.; Maruf, S. H.; Ahn, D. U.; Qi, H. J.; Ding, Y. F., Programmable, Pattern-Memorizing Polymer Surface. *Adv Mater* **2011**, *23* (32), 3669-+.
38. Kennedy-Hoyland, C.; Aboud, D. G. K.; Guernonprez, P.; Kietzig, A.-M., Recovery behaviour of shape memory polymer with laser-inscribed hierarchical micro/nanoscale features. *Applied Surface Science* **2021**, *538*, 147863.
39. Lin, Y. C.; Hu, Z. Y.; Gao, C. L.; Guo, Z. Y.; Li, C.; Zheng, Y. M., Directional Droplet Spreading Transport Controlled on Tilt-Angle Pillar Arrays. *Adv Mater Interfaces* **2018**, *5* (22).
40. Chen, C. M.; Chiang, C. L.; Lai, C. L.; Xie, T.; Yang, S., Buckling-Based Strong Dry Adhesives Via Interlocking. *Adv Funct Mater* **2013**, *23* (30), 3813-3823.
41. Meng, Q. H.; Hu, J. L., A review of shape memory polymer composites and blends. *Compos Part a-Appl S* **2009**, *40* (11), 1661-1672.
42. Wenzel, R. N., RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Industrial & Engineering Chemistry* **1936**, *28* (8), 988-994.
43. Cassie, A. B. D.; Baxter, S., Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society* **1944**, *40* (0), 546-551.
44. Tuteja, A.; Choi, W.; Mabry, J. M.; McKinley, G. H.; Cohen, R. E., Robust omniphobic

surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2008**, *105* (47), 18200-18205.

45. Lee, S. G.; Lim, H. S.; Lee, D. Y.; Kwak, D.; Cho, K., Tunable Anisotropic Wettability of Rice Leaf-Like Wavy Surfaces. *Adv Funct Mater* **2013**, *23* (5), 547-553.