

## 고분자 패턴 필름의 초발수 효과에 관한 연구

정민희<sup>\*,\*\*\*,\*\*\*\*</sup> · 육지호<sup>\*\*</sup> · 정재현<sup>\*\*\*</sup> · 이승준<sup>\*,†</sup>

\*서원대학교 제약공학과 공정개발연구소, \*\*인하대학교 화학공학과,

\*\*\*숭실대학교 화학공학과, \*\*\*\*티오케이첨단재료(주)

(2023년 7월 30일 접수, 2023년 9월 10일 수정, 2023년 9월 22일 채택)

## Study on the Superhydrophobic Effect of Polymer Pattern Film

Min-Hui Jeong<sup>\*,\*\*\*,\*\*\*\*</sup>, Ji-Ho Youk<sup>\*\*</sup>, Jae-Hyun Jeong<sup>\*\*\*</sup>, and Seung-Jun Lee<sup>\*,†</sup>

\*Process Development Lab., Department of Pharmaceutical Science and Engineering, Seowon University, Chungju 28674, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 22121, Korea

\*\*\*Department of Chemical Engineering, Soongsil University, Seoul 06978, Korea

\*\*\*\*TOK Advanced Materials Co., Ltd., Incheon 21990, Korea

(Received July 30, 2023; Revised September 10, 2023; Accepted September 22, 2023)

**초록:** 접촉각이 150° 수준을 가지는 초발수성의 표면은 발수성, 윤활성, 자기세정성, 방오성 등과 같은 우수한 특성으로 인하여 많은 산업 분야에서 연구되어 오고 있다. 다양한 패턴 형태를 설계하고 표면의 화학 조성물과 결합하는 것은 초발수성 표면 특성을 구현하는데 있어 중요한 부분이다. 본 연구에서는 접촉각을 개선하기 위해 trimethylsilyl group의 혼합과 다양한 고분자 패턴을 설계하여 제작하였다. Bulk polyethylene terephthalate 필름 위에 UV-imprint lithography process(UV-ILP)을 사용하여 육각과 pillar honeycomb 패턴 구조를 가지는 고분자 패턴 필름을 제조하였다. 결론적으로 접촉각이 약 150°인 초발수성의 패턴 필름을 제작하였고, 제조된 패턴 필름에서 80% 이상의 세포 생존율을 가짐을 확인하였다. 또한 고분자 패턴 필름의 형상, 밀착성 및 발수성 같은 다양한 특성들을 조사하였다.

**Abstract:** Superhydrophobic surfaces, with contact angle about 150° have been widely studied and used in research and industrial fields owing to their fabulous physical properties, such as water repellency, lubricity, self-cleaning, antifouling and so on. Designing suitable form of pattern combined with chemical compositions of the surface, is crucial for preparing superhydrophobic surfaces. In this study, mixing of trimethylsilyl group and various polymer pattern film were tried in an effort to improve water-contact angle about 150°. Special pattern structures of honeycomb and pillar honeycomb morphology were achieved using UV-Imprint lithography process (UV-ILP) on the bulk polyethylene terephthalate film. In conclusion, superhydrophobic pattern film, with contact angle about 150° was fabricated and cell viability was confirmed more than 80%. Also, we investigated various properties of polymer pattern film such as morphology, adhesion and water repellency.

**Keywords:** superhydrophobicity, imprint lithography, polymer pattern film, trimethylsilyl group.

## 서론

일반적으로 초발수성의 특성을 가지는 표면은 발수 및 방습을 위한 하나의 시스템이며, 이러한 특성을 가지는 소재의 설계와 표면의 패턴을 형성하기 위한 공정개발 및 고품질 표면을 위한 쉬운 박막제작 등의 기술발전이 이루어짐으로써 전자산업, 제약바이오산업, 의료기기산업, 정보통신산업분야 및 얼룩방지 섬유 등 많은 산업 분야에 적용되기 위한 중요

한 측면 중 하나가 되어 지난 수십년 동안 광범위하고, 다양하게 연구되어왔다.<sup>1-10</sup>

특히 표면의 자가 세척 및 오일과 수분 분리 등 다양한 분야로 확대하여 적용할 수 있기에 더 많은 관심을 받아왔으며, 이러한, 초발수 현상을 효과적으로 구현하기 위해서는 표면 에너지가 낮은 물질이 표면에 존재해야 하거나, 표면의 거칠기를 증가시킬 수 있는 마이크로나노 크기의 형상 구조가 형성되어 있어야 한다. 사람들은 자연에 존재하는 마이크로, 나노 구조의 자연 모방 형태에 대한 구현과 구조에 대하여 관심을 가지게 되었으며, 실제로 주기적인 마이크로 구조를 가진 연꽃잎은 표면의 성분과 그러한 구조로 인해 초발수성을 나타낸다고 알려져 있다. 고체의 표면과 액체사이 간의 접촉

†To whom correspondence should be addressed.  
finedaddy@seowon.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0001-8677-7053  
©2023 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

각을 측정함으로써 초발수성을 나타낼 수 있는데, 일반적으로 물에 대하여 약 150도 정도의 표면 접촉각의 특성을 가지는 것을 의미한다. 수많은 연구자들은 초발수 현상을 구현하기 위한 연구들을 수행해 왔으며 다양한 소재의 표면에 연꽃잎 표면의 돌기와 같은 구조를 모사함과 동시에 발수성의 특성을 낼 수 있는 화학적 코팅을 통해서 초발수성의 특징을 구현했으며, 마이크로/나노 크기의 구조 표면과 표면 자유 에너지가 낮은 소수성 물질의 조합은 물방울을 구형의 모양으로 배열하게 만들며, 표면을 약간 기울었을 때, 물방울은 쉽게 굴러 떨어질 수 있고, 먼지와 같은 미세한 이물질과 함께 흘러내려 세정 효과까지 기대할 수도 있다.<sup>11-16</sup>

우리는 이전의 논문에서 초발수 특성 표면을 구현하기 위해서는 전문적인 장비 혹은 고가의 설비와 공정을 이용하여 특성을 나타내는 표면으로 바꾸거나, 소재에 소수성이 높은 불소화합물을 적용하여 발수 특성의 효과를 극대화되는 기술들이 적용되어지고 있다고 설명하였으며, 동시에 불소성분이 없는 친환경적인 초발수 표면을 구현하기 위해 아크릴계를 적용하여 레진 설계를 수행하였으며, 레진 소재만으로 나타낼 수 있는 발수성의 특성 한계를 극복하기 위해 UV-Imprint lithography process(UV-ILP) 방법을 적용하여 삼각(triangle), 사각(square), 육각(honeycomb) 같은 패턴 형상에 따른 발수 효과에 대하여 연구한 결과를 발표하였으며, 120도 이상의 높은 발수 효과를 확인 확인하였다.<sup>3</sup>

본 연구에서는 trimethylsilyl group(TMS)이 포함된 고분자 레진을 배합 적용하여 UV-ILP 공정을 통해 육각 패턴 필름과 pillar구조가 포함된 pillar-honeycomb 패턴 필름을 제조하여 초발수성의 특성과 패턴 필름의 생체적합성 및 다양한 특성을 평가 분석하였다.

## 실 험

**재료 및 시약.** UV-ILP을 위한 액상 레진 배합 제조에 사용된 단량체(monomer)인 di(ethylene glycol) dimethacrylate (DEGDMA), diethylene glycol ethyl ether acrylate(DEGEEA), 2-Hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate(HPPA), Pentaerythritol (PETIA)와 trimethylsilyl group(TMS)이 포함된 3-[Tris(trimethylsiloxy)sily] propyl methacrylate(TMPMA)는 Sigma-Aldrich사 시약을 구입, 사용하였고, 2-Hydroxyethyl methacrylate (HEMA)는 JUNSEI사 시약을 구입하여 사용하였다.

또한, 개시제는 IRGACURE 379(2-dimethylamino-2-(4-methyl-benzyl)-1-(4-morpholin-4-yl-phenyl)-butan-1-one, Ciba Specialty Chemicals, Switzerland)와 IRGACURE 819 (bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide, Ciba Specialty Chemicals, Switzerland)을 사용하였다. UV-ILP에 사용된 몰드 레진(mold resin)은 MINUTA Technology(Korea) 사의 MINS-311RM을 이용하였고, 몰드(Mold) 표면에 사용하는 표

면처리 레진은 Sigma-Aldrich사의 hexamethyldisilazane(HMDS)을 구입하여 사용하였다. UV 경화기는 (주)레이닉스 사의 (handcure400, RX-H40R, Korea) 램프형의 경화기를 사용하여 진행하였다.

**광경화성 액상레진 배합.** 단관능기 HEMA 1.5 g, DEGEEA 1 g, HPPA 3.5 g, 이관능기 DEGDMA 2 g, 다관능기 PETIA 1.25 g과 광 개시제 IRGACURE 819 0.1 g, IRGACURE 379 0.15 g 그리고 TMS의 영향을 확인하기 위해 trimethylsilyl 그룹이 포함된 TMPMA 0.5 g를 mixing한 후, 상온 환경에서 회전속도 450 rpm, 4시간 동안 magnetic bar를 이용하여 Stirring 공정을 통하여 교반을 진행하여 배합한다. 모노머의 함량비 및 UV-ILP 후의 패턴 필름의 특성은 Table 1에 나타내었다.

**몰드 및 패턴 필름 제조.** Flat, honeycomb(H), pillarhoneycomb (PH) 패턴이 형성된 4 inch SI wafer(Changwon National University, Korea) 마스터(master)를 사용하여 임프린트 몰드를 제작하였다. 마스터 표면 위에 몰드 레진인 MINS-311RM을 1 mL dropwise method로 dispensing하였고, 그 위에 polyethylene terephthalate(PET) 필름을 laminating 방식으로 덮은 후, 자외선(UV-A zone, 320-390 nm)을 10초 동안 조사하여 경화를 진행하였다. 경화 진행 후, 마스터와 PET 필름을 demolding하여 다양한 패턴 이 형성된 몰드를 제작하였다. 제작한 몰드의 표면에 소수성을 나타내기 위해 몰드 표면에 hexamethyldisilazane (HMDS)를 3 mL dropwise method로 dispensing 및 wiping한

**Table 1. Recipe of Materials for UV-Imprinting Resin and Water-Contact Angle Before & After Rubbing Test at Honeycomb Pattern**

Component	Sample 1	Sample 2	
1.379	0.15 g	0.15 g	
1.819	0.1 g	0.1 g	
HEMA	1.5 g	1.5 g	
DEGEEA	1.0 g	1.0 g	
HPPA	3.5 g	3.5 g	
DEGDMA	2.0 g	2.0 g	
PETIA	1.25 g	1.25 g	
TMPMA	-	0.5 g	
Contact angle (°) at honeycomb	Before rubbing	124.4°	135.2°
Pattern	After rubbing	122.2°	131.3°

\*IRGACURE 379: 2-dimethylamino-2-(4-methyl-benzyl)-1-(4-morpholin-4-yl-phenyl)-butan-1-one

\*IRGACURE 819: bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide

\*DEGEEA: Di ethyl metharylate

\*HEMA: 2-Hydroxy ethyl metharylate

\*HPPA: 2-Hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate

\*DEGDMA: Di(ethylene glycol) di methacrylate

\*PETIA: Pentaerythritol triacrylate

\*TMPMA: 3-[Tris(trimethylsiloxy)sily] propyl methacrylate

후, 1시간 동안 반응 진행하여 소수성을 부여한 표면처리된 몰드를 제작하였다. 제작된 몰드는 이전의 논문을 참조하여 제작을 진행하였다.<sup>3</sup> Hexamethyldisilazane(HMDS)를 사용하여 표면처리가 된 몰드의 패턴 표면이 소수화가 되어 낮은 계면 에너지를 갖게 되어, UV-ILP을 진행 시에 경화가 진행된 광 경화성 레진 패턴으로부터 몰드와의 분리(demolding)를 더욱 용이하게 진행할 수 있다. 분리된 몰드 표면에 isopropyl alcohol(IPA) 또는 di-water(증류수)와 같은 용매를 이용해 세정하여 이물질과 미 반응 물질을 제거한다.

UV-ILP에 사용되는 패턴 필름을 제작하기 위해서는 첫번째, 표면처리가 진행된 몰드의 표면에 광 경화성 액상 레진을 3 mL 정도 도포한다. 두번째, 도포 진행된 광 경화성 액상 레진 위에 PET 필름을 올리고 UV를 6초 이내로 조사하여 1차 경화인 가경화를 진행한다. 마지막으로, PET 필름을 분리하고 몰드의 패턴이 전사 진행된 임프린트 패턴 필름(PET 필름)에 다시 UV를 11초 이내로 추가 조사하여 2차 경화인 본경화를 진행한다. UV-ILP를 통한 패턴 필름의 제조공정의 개략도는 Figure 1에 나타내었다.

**패턴 필름의 밀착성과 표면 경도의 평가 분석.** UV-ILP(sample 2)로 형성된 패턴과 하부 bulk-PET 필름 간의 밀착성을 확인하기 위해 rubbing test(ABRASION TESTER, YASUDA SEIKI SEISAKUSHO, LTD., Japan)를 수행하였다. rubbing test는 유리판 위에 경화가 완전히 된 임프린트 패턴 필름위에 tapping으로 고정시킨 후, isopropyl alcohol(IPA, 99.9%) 용매를 도포하여 마이크로 와이퍼(micro wiper, Kmbiz, WW-3009N, Cleanroom)로 10 Cycle 정도 진행한 rubbing test 전과 후의 필름 표면 위에 패턴의 형상을 SEM(Scanning Electron Microscope, FC-SM30, Hitachi, Japan)을 통해 확인하였다.

**패턴 필름의 발수 특성 분석.** TMS group이 포함되지 않은

sample 1 레진과 포함된 sample 2 레진을 각각 배합 제조하여 UV-ILP 공정을 통해 평탄(flat) 표면, 육각 패턴 표면 그리고 pillar-honeycomb 패턴 표면 필름의 발수 특성을 분석하기 위해 접촉각 측정(water-contact angle, Model OCA 25, Dataphysics, Germany)을 수행하여 확인하였다. 평탄표면은 임프린트된 패턴의 평평한 부분이며, 각 평탄, 육각 패턴 및 pillar-honeycomb 패턴 위에 각각 2 μL씩 di-water(증류수)를 dropping하여 접촉각을 5회이상 측정해 평균값을 산출하여 비교하였다.

**패턴 필름의 친환경성 및 생체적합성 분석.** UV-ILP(sample 2)에 사용된 패턴 필름들 중, 육각 패턴의 필름으로 진피세포인 HDFn cell으로 세포배양실험(cell culture)을 진행하여 임프린트 패턴 필름이 bulk PET 필름과 유사하게 세포가 성장함을 평가 분석하였고, 임프린트 패턴 필름과 임프린트 하지 않은 bulk PET 필름, 그리고 세포독성시험(cytotoxic test, MTT-assay)에 사용되는 대조군 Pb를 사용하여 임프린트 패턴 필름의 생체적합성 분석을 수행하였다.

### 결과 및 토론

**몰드 및 패턴 필름 제조.** UV-ILP(sample 2)을 통해 육각 패턴과 pillar-honeycomb 패턴이 형성된 필름이 제조되었다. Figure 2에 패턴 몰드와 패턴의 SEM images를 나타내었다. 패턴 mold의 형상이 PET 필름 위에 잘 형성되었으며, 육각 패턴의 높이는 5 um 수준이며, pillar-honeycomb의 높이는 pillar 포함하여 10 um 수준임을 SEM을 통해 확인하였다.

**패턴 필름의 밀착성과 표면 경도의 평가 분석.** UV-ILP(sample 2)로 형성된 패턴과 하부 bulk-PET 필름 간의 밀착성을 확인하기 위해 rubbing test를 수행하였다. 레진의 경화 특성 혹은 경도에 따라 임프린트 패턴 필름의 표면 경도가 적용되는

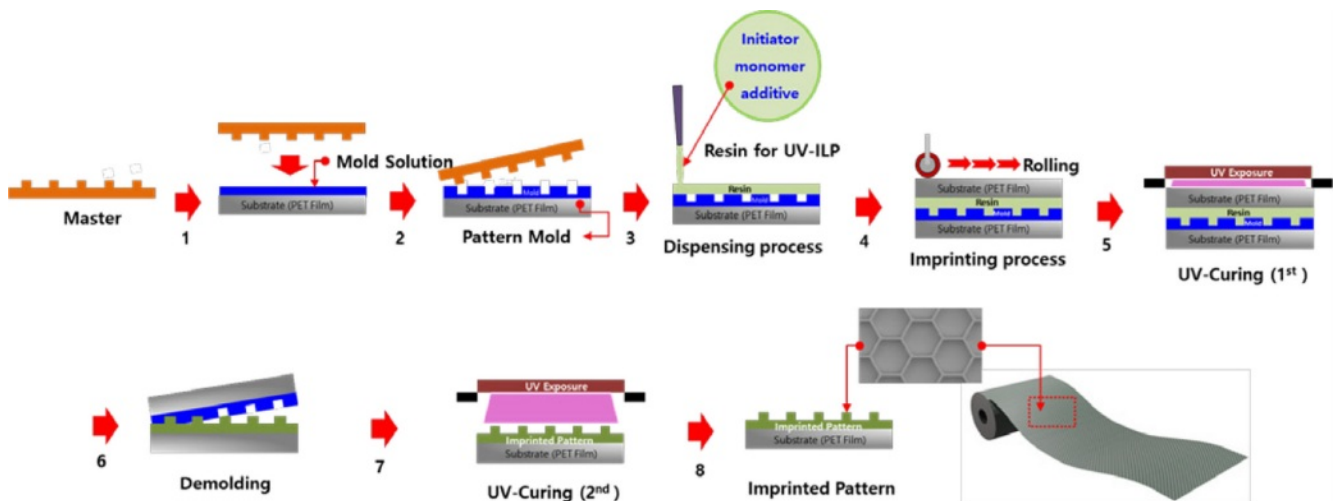


Figure 1. Schematic diagram for the fabrication process of UV imprint lithography process.

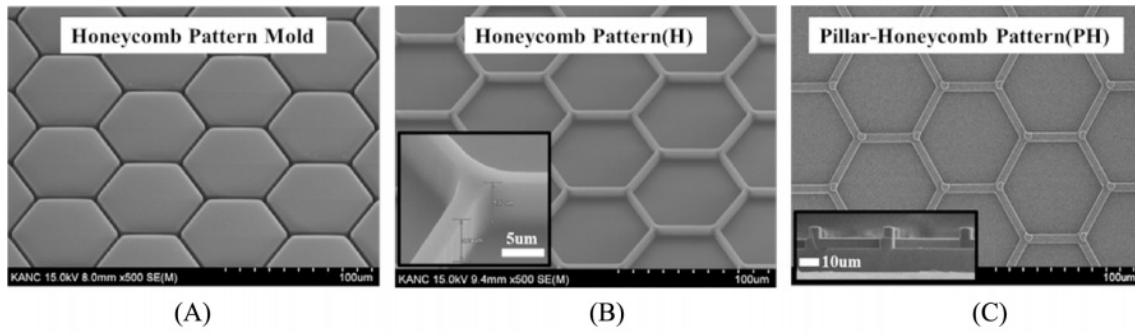


Figure 2. SEM images of pattern morphologies as various pattern (A) honeycomb mold; (B) honeycomb pattern; (C) pillar-honeycomb pattern.

응용적인 분야가 결정될 수 있기 때문에 패턴의 밀착성과 표면경도의 유지는 품질 신뢰성 면에서 중요한 부분이라 할 수 있어 패턴 필름 형상의 하부 기판과의 밀착성의 확인을 하기 위해 유기 용매를 사용하여 내마모성 평가인 rubbing test를 수행하였다. 형성된 임프린트 패턴 필름이 유기 용매로 인해 패턴의 형상이 변화되거나 혹은 패턴이 무너진 모습과 같이 발생하게 되면 임프린트 리소그래피 공정으로 통해 구현하려는 패턴과 패턴의 형상으로 물성을 기대하기 힘들어지거나 특성 혹은 특징이 경감될 수 있기 때문에 패턴의 안정성은 아주 중요한 부분이라고 말할 수 있다. 이와 같이 패턴의 rubbing test를 위해 유리판 위에 광 경화성 액상 레진으로 임프린트 리소그래피 공정을 진행한 임프린트 패턴 필름을 tapping하여 고정된 후, isopropyl alcohol(IPA, 99.9%) 용매를 도포하여 마이크로 와이퍼(micro wiper, WW-3009N, Kmbiz, Cleanroom)를 10 Cycle정도 rubbing test의 전과 후로 나누어 임프린트 패턴 필름의 패턴의 형상과 접촉각 측정을 통해 표면의 변화를 확인하였다. 패턴 형상의 변화는 SEM을 사용하

여 rubbing test 전과 후의 모폴로지를 확인하였고 형상의 Figure 3에 나타내었다.

Rubbing test 전과 후의 패턴 표면 형상의 유의차가 확인되지 않아 기판과의 패턴 밀착성과 전사성이 우수한 것으로 판단된다. 또한, honeycomb 패턴에 대하여 Rubbing test 전과 후의 표면 접촉각의 변화를 확인할 때, Table 1에 나타내었듯이 표면 접촉각의 유의차는 확인되지 않아 표면 특성의 변화는 없는 것으로 판단된다. 그러나, Figure 4에 결과에서처럼, honeycomb 패턴 간의 거리(pitch)가 2배이상 증가한 pillar-honeycomb 패턴에서는 rubbing test 후에 pillar가 손상되어 분리되는 현상을 확인할 수 있어, 패턴에 pillar 적용시에는 패턴 간의 최적의 pitch 간격을 고려하여 패턴을 형성하여야 할 것으로 판단된다. pitch 간격이 크면 rubbing시 pillar에 가해지는 순간 강도(strength)가 증가하여 pillar에 가해지는 응력으로 인한 피로(fatigue)의 증가로 손상이 발생할 수 있는 것으로 추정된다. 이 부분에 대한 pillar의 fatigability에 대한 추가적인 연구는 계속적으로 수행되어야 할 것으로 판단된다.

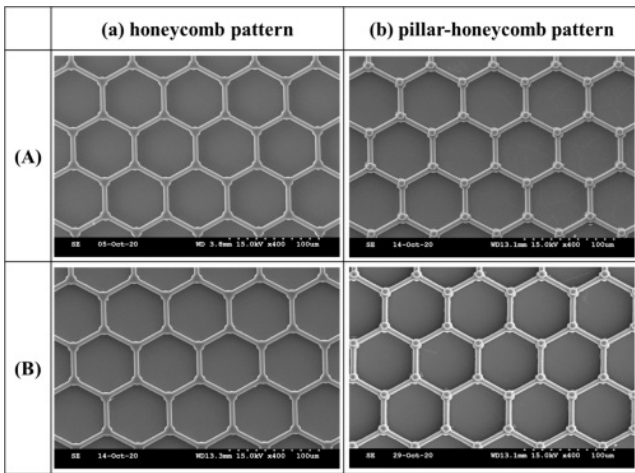


Figure 3. SEM images of pattern morphologies as various pattern (a) honeycomb pattern (pitch 40 um); (b) pillar-honeycomb pattern (pitch 40 um); (A) before rubbing test; (B) after rubbing test.

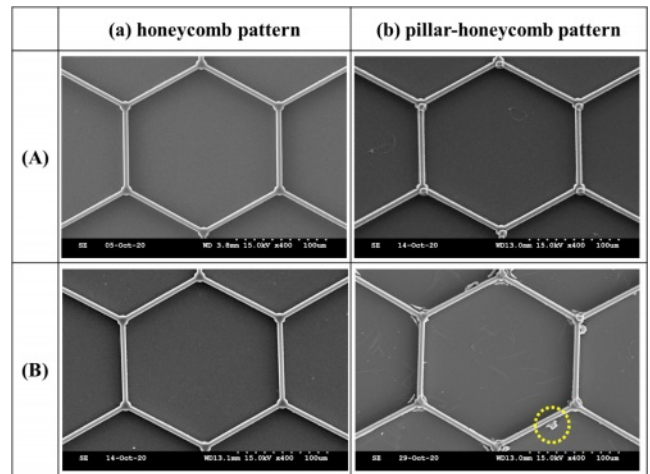
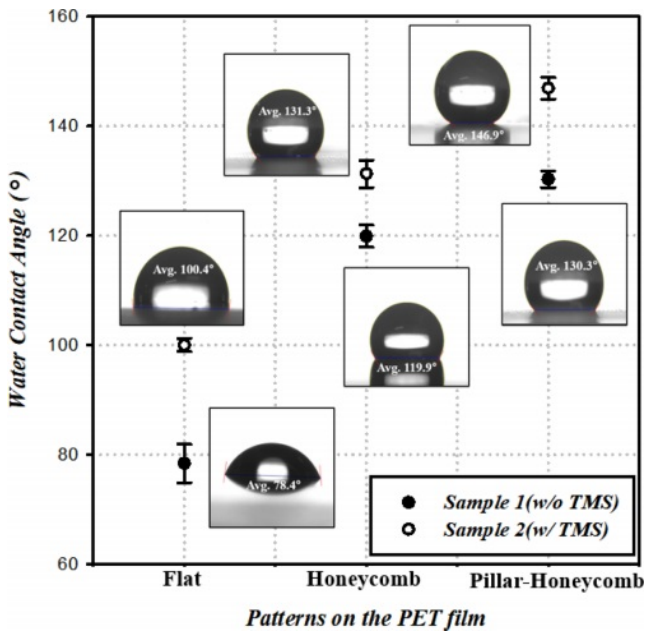


Figure 4. SEM images of pattern morphologies as various pattern (a) honeycomb pattern (pitch 100 um); (b) pillar-honeycomb pattern (pitch 100 um); (A) before rubbing test; (B) after rubbing test.



**Figure 5.** Water contact angle (°) of sample 1 and sample 2 on the flat, honeycomb, and pillar-honeycomb pattern films.

**패턴 필름의 발수 특성 분석.** TMS group이 포함되지 않은 sample 1 레진과 포함된 sample 2 레진을 각각 배합 제조하여 UV-ILP 공정을 통해 평탄 표면, 육각 패턴 표면 그리고 pillar-honeycomb 패턴 표면 필름의 발수 특성을 접촉각 측정기로 통해 분석하였고, Figure 5에 그 결과를 나타내었다.

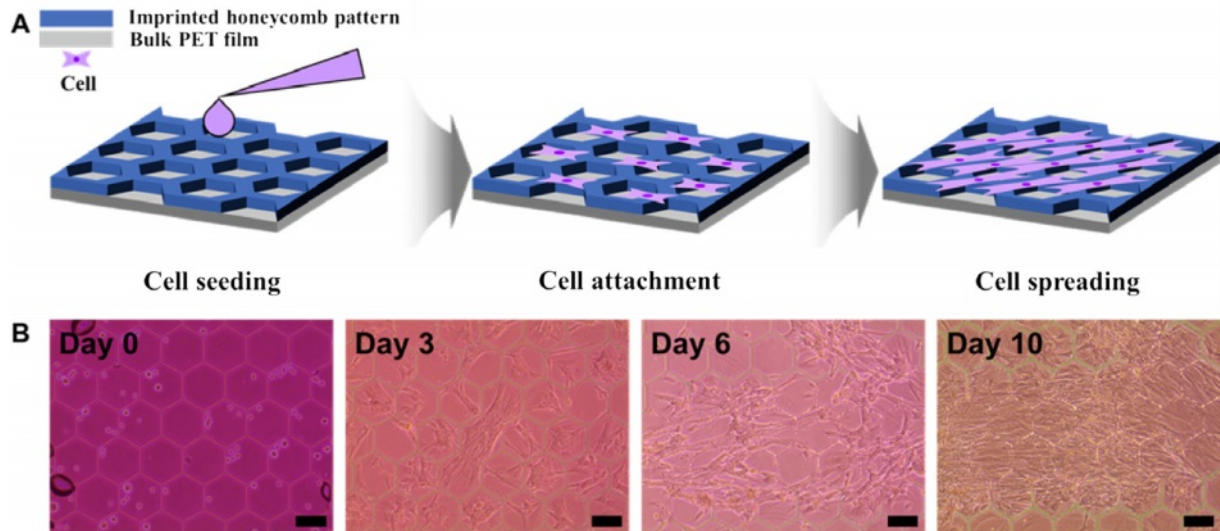
Figure 5를 확인할 수 있듯이, 샘플 1과 샘플 2의 표면에서의 접촉각 특성이 상이함을 알 수 있으며, 평균적으로 평탄 표면에서는 샘플 1은 78.4°, 샘플 2는 100.4°, 육각 패턴 표면에서는 샘플 1은 119.9°, 샘플 2는 131.3° 그리고 pillar-honeycomb 패턴 표면에서는 샘플 1은 130.3°, 샘플 2는 146.9°로 측정되었다. 전체적으로 TMS 그룹이 포함되지 않은 샘플 1 보다 포함된 샘플 2에서 높은 표면 접촉각을 확인할 수 있어 TMS 그룹이 포함된 레진이 상대적으로 더 높은 발수성 가질 것으로 판단된다. 또한, 샘플 2 레진이 적용된 pillar-honeycomb 패턴 표면에서는 150° 수준의 초발수성을 확인할 수 있어 패턴의 형상 구조에 따라 발수성에 영향을 줄 수 있음을 확인하였다. 이는 초발수성에 영향을 미치는 부분이 화학적인 특성 뿐만 아니라, 물리적인 특성도 영향을 줄 수 있음을 알 수 있으며, 그 중에서도 필러가 있는 패턴에서 발수특성이 제일 높게 측정된 이유는 패턴 필름의 평면 표면보다 패턴 필름의 다양한 패턴의 표면의 낮은 표면 에너지와 거칠기로 인해 나타나는 현상과 접촉한 표면과 물과의 표면적 차이 혹은 패턴 표면 형상에 따른 단위면적 당 부피의 차이로 인한 현상으로 추정된다. 본 연구에서는 유기실란계인 TMS를 첨가하여 연구를 수행하였지만, 플루오르실란계나  $\text{TiO}_2$  같은 광촉매 물

질을 적용하면 표면 거칠기를 향상시키면서 표면에너지 저하와의 효과로 초발수 기능이 향상 될 것으로 기대된다.<sup>17</sup> 패턴 필름 표면에 초발수 특성을 나타내기 위해서는 표면적으로 낮은 젖음성의 특성을 가지도록 표면에 화학적으로 표면 처리 기술을 적용하거나 혹은 발수 특성의 재료로 쓰이는 임계 표면 장력을 낮게 갖고 있는 고성능의 불소 화합물을 대체하는 재료적인 방식과 함께 패턴의 표면 형상에 따른 발수 특성의 변화에 대한 연구가 계속적으로 수행되어야 될 것으로 생각된다.

본 연구에서는 이와 같은 결과를 통해 패턴 필름의 형상에 따라 발수 특성이 높아진다는 것은 패턴을 설계로 인해 단위면적당 표면적의 차이, 그리고 그 면적에 차지하는 공기구멍 (air hole)의 부피 차이, 다양한 패턴의 높이와 간격의 종횡비, 패턴 간의 pitch 등과 같은 이유들로 패턴 필름의 표면에 발수 특성의 영향을 주는 부분이라 추정된다. 그러나, 이러한 언급된 인자들 간의 상관관계 부분은 더 많은 다양한 추가적인 연구와 분석이 계속 수행되어야 할 것으로 판단된다. 또한, UV-ILP 기술은 패턴이 형성된 몰드를 이용하여 쉽게 패턴을 복제할 수 있으며 마이크로 패턴 뿐만 아니라 나노 패턴까지도 복제가 가능하고, step-and-repeat 공정을 적용한다면 roll to roll(R2R) 공정을 통한 4 m<sup>2</sup> 이상의 대면적에 패턴 형성이 가능할 것으로 기대된다.<sup>18,19</sup>

**패턴 필름의 친환경성 및 생체적합성 분석.** UV-ILP(sample 2)를 진행한 honeycomb 패턴 필름의 생 적합성 평가 실험을 진행하였다. 먼저, 세포 배양 실험(cell culture)을 진행하기 위해서 세포의 밥이라 불리는 media를 만든다. Media를 만드는 방법은 이와 같다. DEME(영양분, 아미노산) 500 mL, Pen/Strep(항생제 역할, P/S), FBS(단백질 역할, 소 혈청) 10%을 배합한다. 그 다음 액체 질소에 보관되어진 HDFn cell(사람의 진피세포)와 media를 항온수조(water bath), 37 °C의 환경에서 10~15분 동안 얼려져있던 세포를 녹인다. 그리고 나서 클린벤치(clean bench)안에서 세포 배양 실험을 진행하는데 이때, 주의사항은 클린벤치 안에 들어가기 전, 모든 장비 및 기구들을 알코올로 소독한 후 진행한다. 필터 플라스크인 조직 배양플라스크(tissue culture flask)에 media 10 mL를 도포 후, HDFn cell(진피세포)를 1 mL 넣고 세포가 골고루 잘 퍼지게끔 피펫팅을 한다. 그 후, 세포가 성장하는 것을 기다려야 하기 때문에 37 °C, CO<sub>2</sub> Incubator에 보관한다. 세포의 성장 크기를 관찰하기 위해 0, 3, 6, 10 Day마다 광학현미경 관찰하였다. 세포 배양 실험을 진행한 후, 육각 패턴 필름 위에 cell seeding 하고, cell attachment 그리고 cell spreading의 과정을 진행하여 육각 패턴 필름위에서 HDFn cell이 사멸하지 않고 생존하는지를 확인하였고, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다.

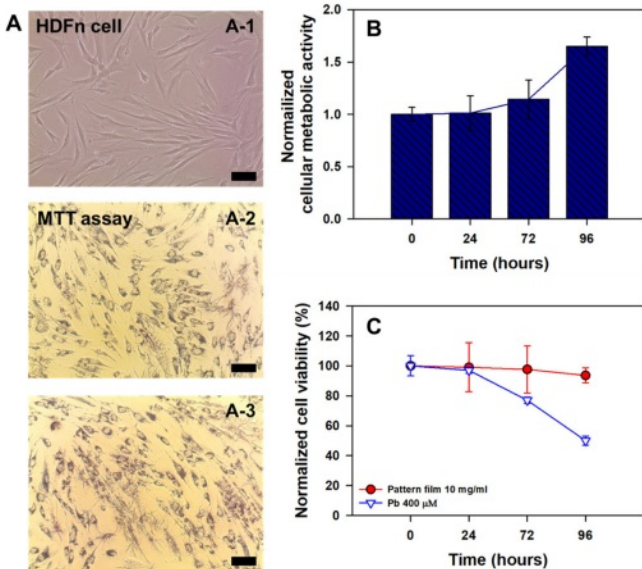
또한, MTT-assay를 통해 세포독성시험(cytotoxicity)을 확인하였으며, lysis buffer로 blank 역할을, media는 control 역할로 진행하였다. 육각 패턴 필름을 media에 3시간 정도 담근 후



**Figure 6.** (A) Schematic description of cultivation of human dermal fibroblasts (HDFs) on the imprinted honeycomb pattern film; (B) bright images are proliferation of HDFs on the imprinted honeycomb pattern film.

의 용출액과 substrate인 bulk PET 필름도 동시에 3시간 정도 media에 담가 용출액을 채취하였고, 이와 대조군인 Pb 400  $\mu\text{M}$ 으로 사용했다. 세포 배양 실험과 동일한 조건인 클린 벤치(clean bench)에서 진행하였고, 100만 정도의 HDFn cell을 15 mL 튜브에 1 mL 도포하여 원심분리기를 진행하였고

media를 3.2 mL를 도포하였다. 그 후에 550  $\mu\text{L}$ 를 채취하여 새로운 15 mL 튜브에 media 10 mL와 같이 넣어 흔든 후, 96 Well plate의 1 Well에 100  $\mu\text{L}$  정도 도포하였다(1 Well 당 5 천마리 정도의 진피세포가 존재하는 것이다). 그 후의 과정은 37  $^{\circ}\text{C}$ 의 CO<sub>2</sub> incubator에 3시간 정도 보관 후, 육각(honeycomb) 패턴 필름에서 용출한 media, control media, bulk PET 필름에서 용출한 media, 마지막으로 대조군으로 진행된 Pb 400 Mm를 제거한다. 클린벤치(clean bench) 안의 조명을 끄고 빛이 없는 상태에서 media와 MTT solution을 9:1 비율로 배합된 100  $\mu\text{L}$ 를 위 과정에서 진행한 96 Well plate에 도포한다. 그리고 제조한 lysis buffer 100  $\mu\text{L}$ 를 추가하여 플레이트에 채우고 그 후에 2시간 정도 빛이 없는 공간에서 보관한다. 2시간 후에는 흡광도를 측정하는 ELSA 장비로 570 nm에서 생존한 HDFn cells, crystallization cells의 %을 구하여 Figure 7에 결과를 나타내었고, 제조된 패턴 필름에 대한 MTT-assay 방법을 통한 96시간까지의 생존율을 확인한 결과 80%이상의 cell viability 특성을 보이고, 시간이 경과에 따라 세포 활성도가(1.5배/at 99 h) 증가됨을 확인할 수 있어 96시간까지의 생존율이 확인되어 세포 생존율의 미세한 변화는 관찰되나 명확한 세포독성을 나타내지는 않는 것으로 판단된다.



**Figure 7.** (A) Bright images are MTT assay for cytotoxicity by imprinted honeycomb pattern film extract; 0 h (A-1), 24 h (A-2), and 72 h (A-3). (scale bar : 100  $\mu\text{m}$ ); (B) The cellular metabolic activity measured at each time was normalized to the metabolic activity characterized right after cell stabilization on well; (C) The cell viability measured at each time was normalized to the characterized pure medium group at each time, comparing to that of Pb.

## 결론

본 연구에서는 TMS group이 포함된 고분자 레진을 배합하여 UV-ILP 공정을 통해 고분자 육각 패턴 필름과 pillar구조가 포함된 고분자 pillar-honeycomb 패턴 필름을 제조하여 고분자 패턴 필름의 초발수성 특성과 생체적합성 및 다양한 특성을 평가 분석하였다. 결론적으로 TMS 그룹이 포함된 레

진에서 높은 표면 접촉각을 확인할 수 있었으며, 특히, pillar-honeycomb 패턴 표면에서는 150° 수준의 초발수성을 확인할 수 있어 패턴의 형상 구조에 따라 발수성에 영향을 줄 수 있음을 확인하였다. 고분자 패턴 필름의 형상에 따라 발수 특성이 상이한 것은 패턴 구조 설계에 따라 단위 면적당 표면적의 차이와 그 면적에 차지하는 공기구멍 부피의 차이, 다양한 패턴의 높이와 간격의 중횡비, 패턴 간의 pitch 등과 같은 이유들로 패턴 필름의 표면에 발수 특성의 영향을 주는 부분이라 판단된다. 또한, 고분자패턴 필름의 세포독성 및 세포활성도 평가를 통해 생체적합성의 특성을 확인하였다. 이러한 결과는 생체적합한 초발수성의 특성을 요구하는 제약바이오산업분야의 의약품/의약외품 포장 및 물류, 의료기기산업분야의 혈액 검사 체외진단 키트 및 의료기기, 전자산업분야의 휴대폰/정보기기 코팅필름, 자동차부품산업분야의 초발수성 코팅 필름 등에 요소 기반 기술로 활용되어 기여할 것으로 판단된다.

**감사의 글:** 본 연구 결과물은 2023년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다(2021RIS-001). 또한, 본 연구의 분석을 위해 도움을 주신 창원대학교 조영태 교수님, 최수현 연구원, 한국기계연구원 권 신 박사님, 아주대학교 이문구 교수님, 전영호 교수님, 숭실대학교 신성규 연구원님, 서원대학교 제약공학과 공정개발연구실 김범기 연구원님에게 감사드립니다.

**이해상충:** 저자(들)는 이해상충이 없음을 선언합니다.

## 참 고 문 헌

- Lee, C. J.; Choi, H. K.; Sohn, I. B.; Ha, J. S. Laser Micro-Structuring of Super-Hydrophobic Surface for Lotus Effect. *Korean Soc. Precis. Eng.* **2023**, *40*, 291-299.
- Park, T. W.; Kim, S.; Kang, E. B.; Park, W. I. Room Temperature Imprint Lithography for Surface Patterning of Al Foils and Plates. *J. Microelectron. Packag. Soc.* **2023**, *30*, 65-70.
- Jeong, M. H.; Youk, J. H.; Lee, S. J. Preparation and Characterization of Environment Friendly Various Pattern Film via UV Imprint Lithography Process. *Polym. Korea*, **2020**, *44*, 527-534.
- Erbil, H. Y.; Demirel, A. L.; Avci, Y.; Mert, O. Transformation of a Simple Plastic Into a Superhydrophobic Surface, *Science* **2003**, *299*, 1377-1380.
- Zhu, T.; Cai, C.; Duan, C.; Zhai, S.; Liang, S.; Jin, Y.; Zhao, N.; Xu, J. Robust Polypropylene Fabrics Super-repelling Various Liquids: a Simple, Rapid and Scalable Fabrication Method by Solvent Swelling. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 13996-14003.
- Zhang, X.; Zhao, N.; Liang, S.; Lu, X.; Li, X.; Xie, Q.; Zhang, X.; Xu, J. Facile Creation of Biomimetic Systems at the Interface and in Bulk. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2938-2946.
- Schlaich C.; Yu L.; Camacho LC.; Wei Q.; Haag R.; Fluorine-free Superwetting Systems: Construction of Environmentally Friendly Superhydrophilic, Superhydrophobic, and Slippery Surfaces on Various Substrates. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 7446-7454.
- Hao, C.; Liu, Y.; Chen, X.; Li, J.; Zhang, M.; Zhao, Y.; Wang, Z. Bioinspired Interfacial Materials with Enhanced Drop Mobility: From Fundamentals to Multifunctional Applications. *Small* **2016**, *12*, 1825-1839.
- Wen, L.; Tian, Y.; Jiang, L. Bioinspired Super-Wettability from Fundamental Research to Practical Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3387-3399.
- Su, B.; Tian, Y.; Jiang, L. Bioinspired Interfaces with Superwettability: From Materials to Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *138*, 1727-1748.
- Cho, H. J.; Kim, Y. S.; Lee, H.; Sohn, S. H.; Jung, Y. C.; Han, S. C.; Lee, S. Y. A Study on Fabrication and Property of Icephobic Materials Using Hydrophobic Fumed Silica. *Polym. Korea* **2019**, *43*, 946-951.
- Jun, J.; Jeong, K. S. Physical Properties of Silicone Hydrogel Contact Lens with Chemical Structure of Silicone Monomers. *Korean J. Vis. Sci.* **2022**, *24*, 179-187.
- Yuan, S.; Luan, S.; Yan, S.; Shi, H.; Yin, J. Facile Fabrication of Lubricant-Infused Wrinkling Surface for Preventing Thrombus Formation and Infection. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2015**, *7*, 19466-19473.
- Zhang, X.; Li, Z.; Liu, K.; Jiang, L. Bioinspired Multifunctional Foam with Self-Cleaning and Oil/Water Separation. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 2881-2886.
- Chu, Z.; Feng, Y.; Seeger, S. Oil/Water Separation with Selective Superantiwetting/Superwetting Surface Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2328-2338.
- Zhao, J.; Song, L.; Yin, J.; Ming, W. Anti-bioadhesion on Hierarchically Structured, Superhydrophobic Surfaces. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9191-9193.
- Jeong, E.; Woo, H.; Cho, S.; Bae, J. S. Preparation and Evaluation of Self-cleaning Fabrics using Photocatalyst and Superhydrophobic Finishing. *Text. Color. Finish.* **2018**, *30*, 288-293.
- Kim, G. E.; Kim H.; Lee, S. H.; Kang, Y.; Jeon, Y.; Lee, M. G.; Kwon, S. Development of Roll-to-roll Nanoimprint System Uniform Pressing Module. *J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng.* **2021**, *30*, 316-322.
- Lee, S. J.; Park, D. J.; Bae, J. H.; Lee, S. H.; Kim, J.; Kim, K.; Bae, J.; Kim, B. S.; Lim, S.; Lee, Kwon, S.; Seo, J.; Kim, K.; Cho, J. W.; Chang, J. Fabrication of an All-Layer-Printed TFT-LCD Device via Large-AreaUV Imprinting Lithography. *J. Inf. Disp.* **2010**, *11*, 49-51.

**출판자 공지사항:** 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.