

다양한 습윤성 표면에서의 액적 증발

송현수* · 이용구** · 진승완*** · 김호영**** · 유정열†

Droplet Evaporation on Surfaces of Various Wettabilities

Hyunsoo Song*, Yongku Lee**, Songwan Jin***, Ho-Young Kim**** and Jung Yul Yoo†

Keywords : Droplet(액적), Contact angle(접촉각), Evaporation(증발), Hydrophilicity(친수성), Hydrophobicity(소수성)

Abstract

We experimentally investigate the evaporation characteristics of water droplet on surfaces of various wettabilities in the range of contact angle from 30° to 150°. When a liquid droplet on a solid surface evaporates, the contact angle generally decreases with time and the evaporation rate varies with the droplet geometry such as the contact angle and the radius of curvature. Experimental data on the contact angle as a function of the droplet volume obtained by digital image analysis techniques cannot be explained by the existing theories. By measuring the temporal evolutions of the droplet radius and contact angle, we find the qualitative difference between the evaporation patterns on the hydrophilic surfaces where the contact radius remains constant initially and those on the superhydrophobic surfaces where the contact angle remains constant. Also, the evaporation rate is observed to depend on the surface material although the currently available models assume that the rate is solely determined by the droplet geometry. Despite the fact that the theory to explain this dependence on the surface remains to be pursued by the future work, we give the empirical relations that can be used to predict the droplet volume evolution for each surface. It is expected that the present study will contribute to interpreting the effect of droplet geometry on the evaporation.

1. 서론

액적의 증발은 오래 전부터 현상학적으로 매우 흥미로운 문제로 다루어져 왔을 뿐만 아니라 공학적으로도 많은 분야에 응용되고 있다. 선박이나 자동차와 같은 제품에 염료를 페인팅할 때 미세 액적이 스프레이(spray) 형태로 분사되는데 표면에 얼룩이 남지 않도록 균일하게 증발시키는 것이 중요하다. 최근에는 DNA 칩을 포함한 Lab-on-a-chip 기술에서 증발하는 액적을 이용하여 DNA 용액을 균일하게 침전시키고[1] DNA 분자를 잡아당기는 연구가 활발히 적용되고 있다[2]. 표면 위에서 증발하는 액적에 관한 연구에서 주된 관심사는 시간에 따른 액적의 모양과 부피를 예측하는 것이다. 액적의 모양과 부피는 대기의 온도, 습도와 같은 물리적 특성과 액체와 고체 표면 사이의 물리화학적 성질에 의해 결정된다. 이전 연구에서 증발율은 수증기 분자가 무한한 매개체로 확산 이동한다는 가정 하에 수학적으로 모델링 되었고 실험 결과와 비교되었다[3-5]. 본 연구에서는 친수성 표면과 소수성 표면뿐만 아니라 140° 이상의 접촉각을 갖는 초소수성 표면 위 액적 증발 실험을 수행하였다. 또한 실험 결과를 기존의 이론과 비교하여 그 모델의 유효성을 토의하였다.

2. 실험 장치 및 방법

친수성 표면으로 유리, 백금, 실리콘 웨이퍼 등을 사용하였고, 소수성 표면으로는 octadecyltrichlorosilane(OTS)과 poly-tetrafluoroethylene(PTEE)을 사용하였다. 또한 chloroform-AKD(alkyldimer) 혼합물을 유리판에 분사하여 AKD 코팅 표면을, 실리콘 웨이퍼에 미세 구조물을 만들어 초소수성 표면을 제작하였다(Fig. 1). 다양한 습윤성 표면 위에 초순수(deionized water)로 만든 미세 액적을 떨어뜨린 후 역광을 비춘 상태에서 액적이 모두 증발할 때까지 20 s 간격으로 액적의 단면을 촬영하였다(Fig. 2). 이 때 대기의 온도와 습도 측정의 정확도는 각각 0.1°C와 1%이며, 증기 확산계수와 포화증기압도는 각각 Vargaftic[6] 과 Kimball[7] 의 공식에 의해 계산되었다.

촬영된 이미지로부터 액적의 접촉 반경과 높이를 측정하기 위해 자체 개발한 이미지 분석 프로그램을 이용하여 액적과 대기 사이의 5개의 경계점, 고체 표면과 대기 사이의 6개의

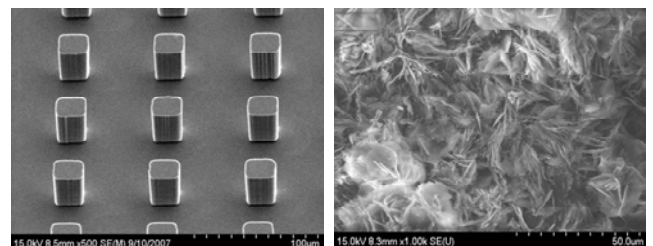


Fig. 1 SEM images of the superhydrophobic AKD (left) and microfabricated surface (right).

† 서울대학교 기계항공공학부

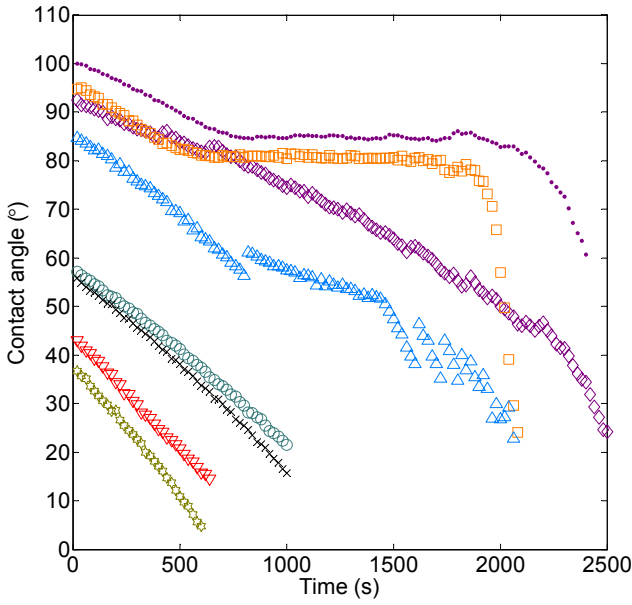
Corresponding author, jyyoo@snu.ac.kr

* 서울대학교 대학원 기계항공공학부

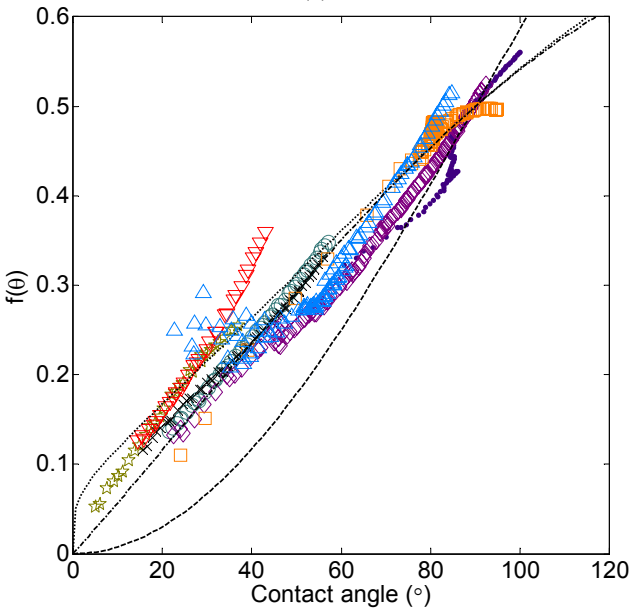
** University of Calgary, Canada

*** University of California, San Francisco, USA

**** 서울대학교 기계항공공학부



(a)



(b)

Fig. 2 The temporal evolutions of (a) the contact angle and (b) the $f(\theta)$ versus θ on various surfaces. -----, Rowan et al. [3]; ·····, Bourges-Monnier et al. [4]; -·-·-·, Picknett and Bexon [5]; ·, water droplet on OTS surface; □, Pt; ◇, PTEE; △, Au; ○, glass; ×, sandblasted glass; ▽, thermal oxide; ☆, bare Si wafer.

경계점을 얻었다. 본드 수(Bond number)가 1보다 작을 경우, 표면장력으로 인해 액적의 모양은 구의 일부분이라 가정할 수 있다. 측정된 액적의 접촉 반경과 높이를 이용하여 시간에 따른 액적의 접촉각과 부피를 계산한 후, 그 변화를 3차 다항식의 회귀 곡선으로 근사하고 이를 미분하여 증발율을 구하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

액적의 증발을 분자의 확산이라는 관점에서 볼 때, 증발율

Table 1 Empirically determined linear relationship of $f(\theta) = a \cdot \theta + b$, where θ is in radian.

Surface	a	b
Glass	0.338	$6.4 \cdot 10^{-3}$
OTS	0.418	$-172.4 \cdot 10^{-3}$
Si wafer	0.372	$24.1 \cdot 10^{-3}$
Sandblasted	0.286	$38.2 \cdot 10^{-3}$
Teflon	0.327	$-21.3 \cdot 10^{-3}$
Thermal oxide	0.464	$-5.3 \cdot 10^{-3}$
Platinum	0.315	$21.3 \cdot 10^{-3}$
Gold	0.286	$38.8 \cdot 10^{-3}$

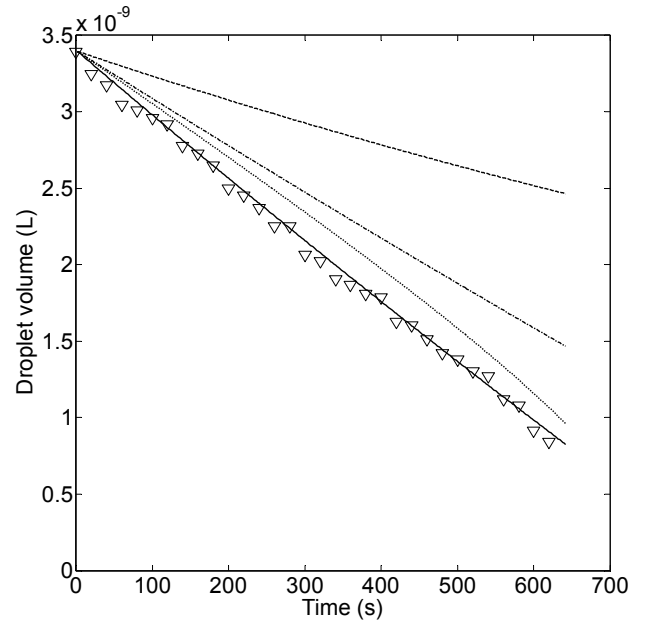


Fig. 3 Comparison of the predictions of the droplet volume change with time and the experimental results on the thermal silicon oxide. The solid line is from the current linear relationship of $f(\theta)$.

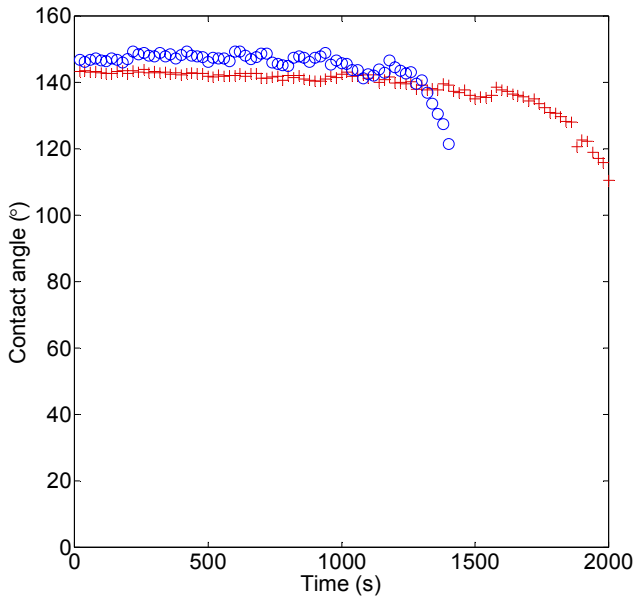
은 Fick의 법칙에 의하여 결정된다.

$$Q = -D \cdot A \cdot \nabla c \quad (1)$$

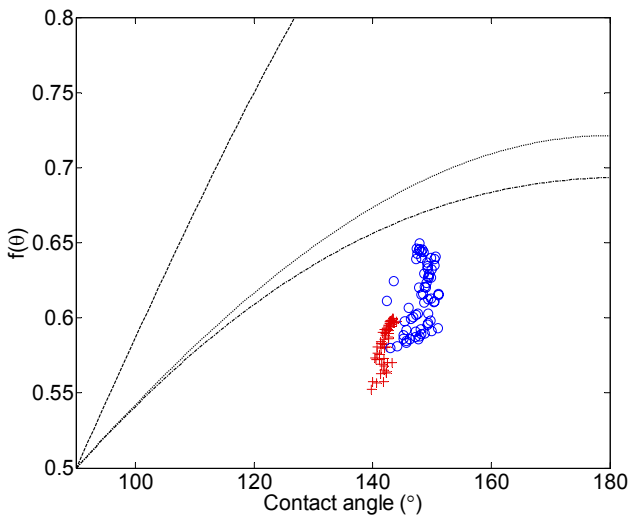
여기서 D 는 확산계수, A 는 확산면적, c 는 수증기 밀도이다. 실온에서 액적은 매우 천천히 증발하므로 준평형 과정이라 가정하고 식 (1)을 액적 표면으로부터 무한대까지 적분하면 다음과 같은 식 (2)를 얻을 수 있다.

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{4\pi DR}{\rho}(c_s - c_\infty)f(\theta) \quad (2)$$

여기서 V 는 액적의 부피, t 는 증발 시간, R 은 액적 반경, ρ 는 액체 밀도, c_s 는 포화 수증기 밀도, c_∞ 는 대기의 수증기 밀도, θ 는 접촉각이고, $f(\theta)$ 는 액적의 모양이 증발에 미치는 영향을 보여주는 접촉각의 함수이며, 이 값이 클수록 증발이 활발히 일어남을 의미한다.



(a)



(b)

Fig. 4 The temporal evolutions of (a) the contact angle and (b) the relationship of $f(\theta)$ vs. θ on various surfaces. ———, Rowan et al. [3]; ·····, Bourges-Monnier et al. [4]; - · - · -, Picknett and Bexon [5]; ○, water droplet on the microfabricated surface; +, AKD coating surface.

3.1 친수성/소수성 표면

Figure 2(a)는 여러 친수성 표면과 소수성 표면 위에서 액적이 증발하는 동안 측정된 접촉각의 변화를 나타낸다. 액적을 표면에 떨어뜨린 직후에는 평형 접촉각을 갖지만, 액적이 증발함에 따라 접촉각은 후진접촉각(receding contact angle)이 될 때까지 천천히 감소한다. 이 때, 초기 접촉각이 같더라도 일정 시간이 지났을 때의 접촉각은 다른 값을 갖는 경우가 있는데, 이는 고체 표면이 화학적으로 이질성을 갖기 때문이다. 또한 접촉각이 클수록 접촉각을 일정하게 유지하는 구간이 길며, 접촉각이 작을 때는 액적 가장자리 부근이 고정(pinning)되어 접촉각이 지속적으로 감소함을 알 수 있다.

Figure 2(b)는 액적 증발의 실험 결과와 기존의 Rowan 그

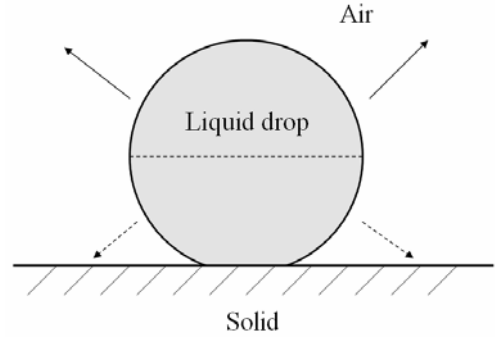


Fig. 5 Diffusion paths of water molecules on a superhydrophobic surface. The solid arrowed line extends to infinity, but the dotted arrowed line is blocked by the substrate.

룹 [3], Shanahan 그룹 [4], Picknett과 Bexon [5]의 이론을 비교한 그래프이다. 대부분의 실험값이 이론값에 근접하지만 접촉각 $20^\circ \sim 40^\circ$ 사이의 열 산화막(thermal oxide)에 대한 실험값은 Shanahan 그룹의 이론값보다 더 크다. 이는 동일한 크기, 동일한 모양의 액적이라 하더라도 표면에 따라 증발율이 다를 수 있음을 의미하며, 고체 표면과 액체 사이의 상호작용이 증발에 영향을 주는 것으로 예상된다. 이 경우 기존의 이론으로는 액적의 증발율을 정확히 예측할 수 없으므로 고체 표면 각각의 실험값 $f(\theta)$ 를 선형으로 근사하여 Table 1에 나타내었다. 특히, 기존의 이론과 잘 맞지 않는 열 산화막의 경우에 대해 근사한 일차식을 적용하면 액적이 증발하는 동안 부피 변화를 비교적 정확히 예측할 수 있음을 확인하였다(Fig. 3).

3.2 초소수성 표면

Figure 4(a)는 초소수성을 지닌 AKD 코팅 표면과 미세 구조물을 가진 실리콘 웨이퍼 위에서 액적이 증발하는 경우에 접촉각의 변화를 나타내는 그래프이다. 접촉각 140° 이상의 초소수성 표면 위에서 액적이 증발하는 경우, 친수성 표면과 달리 접촉 반지름은 감소하는 반면에, 접촉각은 액적이 모두 증발될 때까지 거의 일정하게 유지됨을 관찰하였다. 이는 액적의 크기만 변화할 뿐 형태는 거의 변화하지 않음을 의미하며, 접촉각의 이력현상(hysteresis)이 작다고 할 수 있다.

Figure 4(b)는 초소수성 표면 위에서 액적 증발 실험 결과로 얻은 $f(\theta)$ 를 기존의 이론과 비교한 그래프이다. 이 경우 액적이 증발하면서 초기의 접촉각을 유지하기 때문에 고정된 접촉각에 대한 $f(\theta)$ 만 얻을 수 있다. 따라서 AKD 코팅 표면에 대한 $f(\theta)$ 의 평균값은 0.58, 미세 구조물을 가진 실리콘 웨이퍼에 대한 $f(\theta)$ 의 평균값은 0.61로 일차식이 아닌 상수값으로 결정된다. AKD 코팅 표면과 미세 구조물을 가진 실리콘 웨이퍼 두 경우 모두 기존의 이론값보다 작게 측정되었는데, 이는 액적 하단의 수증기 분자가 액적 표면의 법선 방향으로 확산될 때, 진행 경로가 바닥의 고체 표면에 의해 막히기 때문이다(Fig. 5). Fig. 6은 친수성 표면과 마찬가지로 측정된 $f(\theta)$ 를 이용하여 AKD 표면 위 액적의 부피를 예측한 결과 실험값과 잘 일치함을 확인할 수 있다.

4. 결론

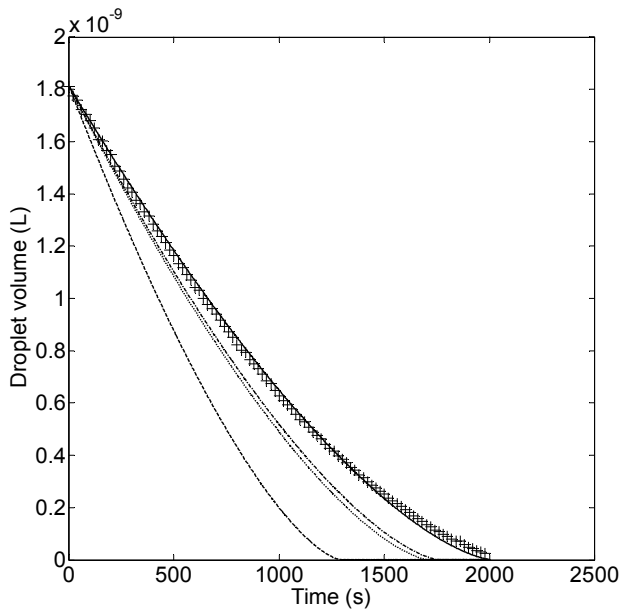


Fig. 6 Comparison of the predictions of the droplet volume change with time and the experimental results on the AKD surface. The solid line is calculated using the constant value of $f(\theta)$ as obtained by this work.

본 연구에서는 넓은 접촉각의 범위를 갖는, 여러 습윤성 표면 위에서 액적의 증발에 관한 실험을 수행하였다. 액적과 대기 사이의 분자 확산만을 고려한 기존의 모델들로는 실험 결과를 완전히 설명할 수 없으며, 고체 표면과 액적, 그리고 대기가 만나는 3상계면(three phase interface)에서의 증발도 중요한 역할을 한다는 사실을 예상할 수 있다. 본 연구진은 여러 표면 위에서 실험한 액적의 증발율에 대한 선형적인 경험식을 얻었고, 이를 이용하여 액적의 증발에 따른 부피 변화

를 계산하였다. 초소수성 표면의 경우, 액적이 증발하면서 접촉 반경은 감소하는 반면에 접촉각은 일정하게 유지함을 확인하였다. 본 연구 결과는 액적 가장자리 근처 3상계면의 물리 화학적 메커니즘이 액적의 증발율에 미치는 영향을 밝히는 데 중요한 역할을 할 것이라 기대된다.

후 기

이 연구는 한국과학재단 지정 마이크로열시스템연구센터의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Dugas, V., Broutin, J., and Souteyrand, E., "Droplet evaporation study applied to DNA chip manufacturing," *Langmuir*, 21 (2005), pp. 9130-9136.
- [2] Abramchuk, S. S., Khokhlov, A. R., Iwataki, T., Oana, H., and Yoshikawa, K., "Direct observation of DNA molecules in a convection flow of drying droplet," *Europhys. Lett.*, 55(2) (2001), pp. 294-300.
- [3] Rowan, S. M., Newton, M. I., and McHale, G., "Evaporation of microdroplets and the wetting of solid surfaces," *J. Phys. Chem.*, 99 (1995), pp. 13268-13271.
- [4] Bourges-Monnier, C., and Shanahan, M. E. R., "Influence of evaporation on contact angle," *Langmuir*, 11 (1995), pp. 2820-2829.
- [5] Picknett, R. G., and Bexon, R. J., "The evaporation of sessile of pendant drops in still air," *J. Colloid Interface Sci.*, 61 (1977), pp. 336-350.
- [6] Vargaftik, N. B., "Tables on Thermophysical Properties of Liquids and Gases," Hemisphere, Washington D.C. (1975)
- [7] Kimball, B. A., Jackson, R. D., Reginato, R. J., Nakayama, F. S., and Idso, S. B., "Comparison of field-measured and calculated soil-heat fluxes," *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 40 (1976), pp. 18-25.