

제작 공정에 따른 표면의 초발수 특성 연구

박성우,¹ 표중선,¹ 장지혜,² 김효정,² 장준경^{1,2*}

¹부산시 금정구 부산대학로 63번길 2(장전동), 부산대학교 나노소재공학과

²부산시 금정구 부산대학로 63번길 2(장전동), 부산대학교 나노융합기술학과

E-mail: jkjang@pusan.ac.kr

최근 자연의 기능성 표면이 갖는 특성을 모방하고, 이를 과학 기술에 적용하는 연구가 세계적으로 증가하는 추세다. 특히, 초발수 표면은 여러 산업 분야에서 많은 관심을 받고 있으며, 그 활용 분야도 다양하다. 초발수 특성의 광범위한 응용을 위해서, 우리는 최적화된 표면 구조를 효율적으로 제작할 필요가 있다. 본 연구에서는 다양한 제작 공정에 따라 만들 수 있는 표면의 형태를 찾아보고 격자 기체 기반의 몬테카를로 방법을 사용하여 제작 공정에 따른 표면의 초발수 특성을 살펴보았다. 각 공정을 통해 제작된 표면의 초발수 특성을 비교하고, 가장 그 특성이 좋은 구조 및 제작 공정을 제시하였다.

핵심어 : 초발수, 나노 공정, 표면 구조, 격자기체, 몬테카를로

서론

3

최근 자연의 기능성 표면으로부터 그 특성을 모방하고 응용하려는 연구가 세계적으로 증가하고 있다. 자연의 특성을 모방해 실제 제품에 적용하게 되면, 우리가 사용하는 제품의 기능 향상에 도움을 줄 수 있으며, 결국 생활의 편리함과 효율성을 높일 수 있다.

우리는 그림 1과 같은 자연의 다양한 초발수 표면 구조를 모사한 나노 표면의 초발수 (Superhydrophobic) 특성에 관한 연구를 수행할 것이다.

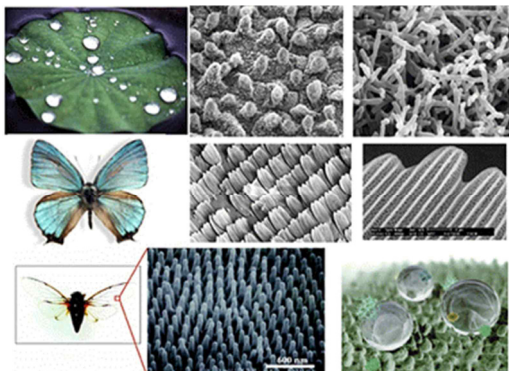


그림 27. 자연의 다양한 초발수 표면의 구조

초발수 특성은 표면 과학뿐만 아니라, 자동차 유리, 건축 외장재, 페인트, 화장품, 섬유, 전자 부품 등 여러 산업 분야에서 많은 관심을 받고 있다.^{1,2}

표면에 돌기가 있는 경우 (거친 표면), 돌기 사이의 공간에 물의 존재 여부에 따라 Wenzel (WZ) 상태와 Cassie-Baxter (CB) 상태로 구분할 수 있다 [그림 2]. 일반적으로 이상적인 초발수 특성을 갖는 표면에서 물방울은 CB상태로 존재하며 WZ 상태에 비해 상대적으로 높은 접촉각을 갖는다. 거친 표면에서 WZ 상태와 CB 상태는 분자 간 응집력과 계면 에너지에 의해서 결정된다.⁴

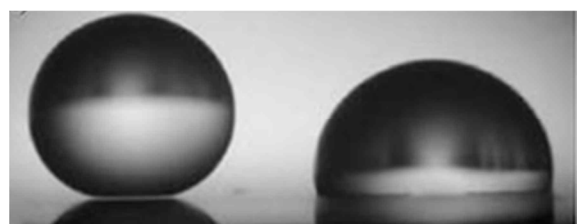


그림 28. Cassie-Baxter (CB) 상태(왼쪽)와 Wenzel (WZ) 상태(오른쪽)⁵

돌기 간 간격 (Spacing, S)이 줄어들어 따라 돌기 사이에서 액체 상태로 존재하던 물 분자가 기체 상태로 상전이 (Phase transition) 되고, 임계 간격 (Critical Spacing, S_c)보다 S 가 작아지면 돌기 사이에서 액체 상태로 있던 물이 모두 기체 상태로 바뀌게 된다.

우리는 본 연구를 통해 실제 산업 현장에서 제작되고 있는 표면의 초발수 특성을 알아보고자 한다. 그림 3과 같은 다양한 나노 공정들을 통해 만들어질 수 있는 표면의 형태들을 찾아보고, 그 형태에 따른 표면의 초발수 특성을 비교해 볼 것이다.

이론 및 계산방법

돌기가 있는 표면 위에서 물방울은 돌기와 돌기 사이 공간에 물의 존재 여부에 따라 WZ

과 CB 상태로 구분할 수 있다. WZ 상태의 경우에는 물이 돌기 사이 공간을 파고들어서 표면과 물이 밀접하게 접촉하고 있고, CB 상태의 경우 물은 돌기 사이의 공간에 들어오지 못하고 돌기의 윗부분에 있다. 이상적인 초발수 표면에서 물은 CB 상태로 존재하며 WZ 상태보다 더 높은 접촉 각을 가진다.

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (1)$$

식 (1)은 WZ 상태일 때 표면과 접촉각의 관계를 나타낸다. 이 때 θ_w 는 돌기가 있는 표면에서의 WZ접촉각, θ 는 평평한 표면에서의 접촉각, r 은 실제 면적과 도식화된 면적의 비율이다. 접촉각이 90°보다 작으면 친수성 표면, 90°보다 크면 소수성 표면이라 하며, 특히 접촉각이 150°보다 클 경우 초발수 표면이라고 부른다.

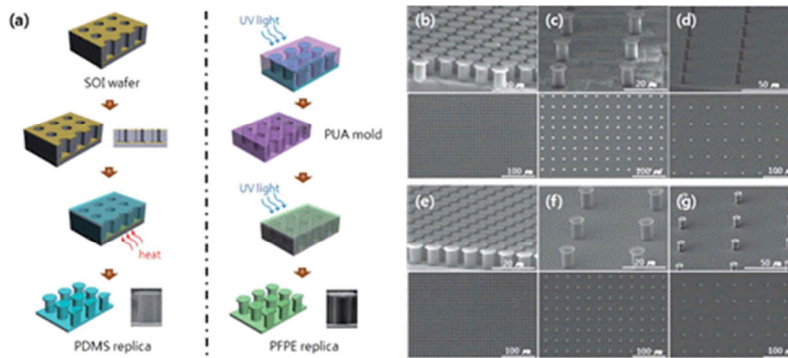


그림 29. (a) 나노 공정의 대표적인 예⁶
(b-d) Polydimethylsiloxane (PDMS)와 (e-g) Perfluoropolyether (PFPE)로 만들어진 돌기

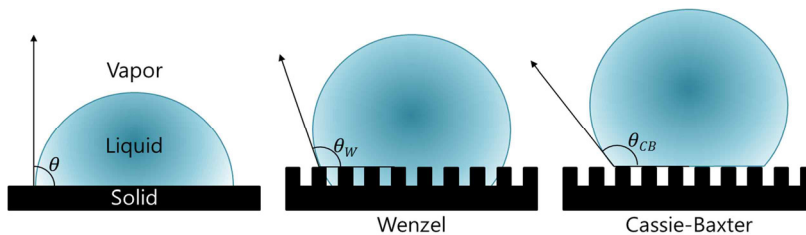


그림 30. 고체 표면 위에 존재하는 물방울

$$\cos \theta_{CB} = \varphi(\cos \theta + 1) - 1 \quad (2)$$

물이 돌기 아래쪽으로 파고 들지 못하고 돌기 윗부분에 있을 경우, θ_{CB} 는 식 (2)를 통해 구할 수 있다. 여기에서 φ 는 물에 접촉하는 고체의 면적 비율이다.

우리는 격자 기체 기반의 몬테카를로 방법을 사용하여 표면 구조가 초발수 특성에 미치는 영향을 알아볼 것이다. 몬테카를로 방법은 초기 상태에서 다음 상태로 변할 때 시스템의 에너지를 비교한 뒤, 그 결과를 확률적으로 받아들이며 최종적으로 에너지가 가장 낮은 상태를 구하는 방법이다. 격자 기체 모형은 분자가 일정한 격자 자리에만 존재할 수 있고, 분자들 사이의 인력은 최근접 이웃쌍 일 때만 작용한다고 가정한다. 격자 간 거리 l 은 물 분자 직경 $0.37nm$ 로 정의한다. 물 분자는 가장 가까운 물 분자와 인력 ϵ 으로 상호작용하고 이때 화학 포텐셜 μ 를 갖는다. 만약 물 분자와 가장 가까운 격자 자리에 표면이 존재하면 그때의 물 분자는 표면으로부터 결합 에너지 ϵ_s 를 느끼게 된다. 이때 시스템의 해밀토니안 E 는 식 (3)과 같이 주어지며, 이를 사용하여 격자 기체 기반의 대정규(μVT) 몬테카를로 시뮬레이션을 수행하였다.

$$E = -\epsilon \sum_{i,j=n,m} c_i c_j - \epsilon_s \sum_{\substack{i=surf \\ bound}} c_i - \mu N \quad (3)$$

여기에서 c_i 는 i 번째 위치에서의 occupancy (1 또는 0)를, N 은 시스템의 전체 분자 수를 나타낸다.

일반적으로 세밀한 공정일수록, 뛰어난 초발수 특성을 나타낸다. 그러나 세밀한 공정을 위해서 많은 비용이 필요하다. 우리는 돌기의 너비와 높이, 돌기 간 거리의 비를 고정하고, 돌기 크기를 변화시키면서 초발수 특성이 시작

되는 가장 경제적인 조건을 알아 볼 것이다.

결론 및 토의

우리는 실제 제작 공정을 통해 만들어지는 초발수 표면의 형태를 조사하였으며, 그 중에 시뮬레이션을 수행할 다섯 종류의 표면을 선택하였다 [표 1].⁷⁻¹⁰

표1 (a) 는 초 미세 레이저 공정을 사용해 제작한 돔 형태의 구조로써, 자연에 존재하는 초발수 표면의 형태를 가장 비슷하게 구현한 형태이다.⁷ (b)와 (c)는 일본에서 개발한 고분자 필름으로, 콜로이달 실리카가 랜덤하게 분포되는 형태이다.⁸ 콜로이달 실리카에 의한 효과를 더 살펴보기 위해 매끈한 표면과 표면 위에 돌기가 분포된 두 가지 형태를 구현해 비교하였다. (d) 는 BCH-lauric acid를 이용해 만든 나노 핀막 표면으로, 뾰족한 원뿔로 만들어진다.⁹ (e)는 전기 도금을 이용해 만든 금 표면으로, 기판 위에 전기 도금을 사용해 구형 모양의 속이 빈 금 구조물을 제작하는 공정이다.¹⁰ 특히 이번 시뮬레이션에서는 높이를 돌기 너비 대비0.8배로 설정해, 표 1 (e)의 설계 모형과 같이 위쪽이 조금 깎인 속이 빈 구 형태의 홀을 만들어 비교하였다.

그림 5는 다양한 공정을 통해 제작된 표면 구조의 돌기 크기에 따른 물 밀도 변화를 나타낸 것이다. 표면 돌기의 너비와 높이, 돌기 간 거리의 비를 모두 1:1:0.1 의 비로 고정하고 (전기 도금의 경우, 돌기 높이 0.8), 돌기 크기를 변화시키면서 제작 공정에 따른 표면의 초발수 특성을 비교하였다. 각각을 레이저, 고분자(평평), 고분자(돌기), BCH, 전기도금이라 부르겠다. 그림 5를 살펴보면 전기 도금 공정을 통해 제작된 표면이 모든 크기에서 가장 뛰어난 초발수 특성을 보였다.

표 1. 각 제작 공정 및 공정 별 구조 단면도, 돌기 설계 모형

공정	결과	구조 단면도	설계 모형
(a) 레이저 공정 ⁷			
(b) 고분자 필름 ⁸ (평평)			
(c) 고분자 필름 ⁸ (돌기)			
(d) BCH 핀막 ⁹			
(e) 전기 도금 ¹⁰			

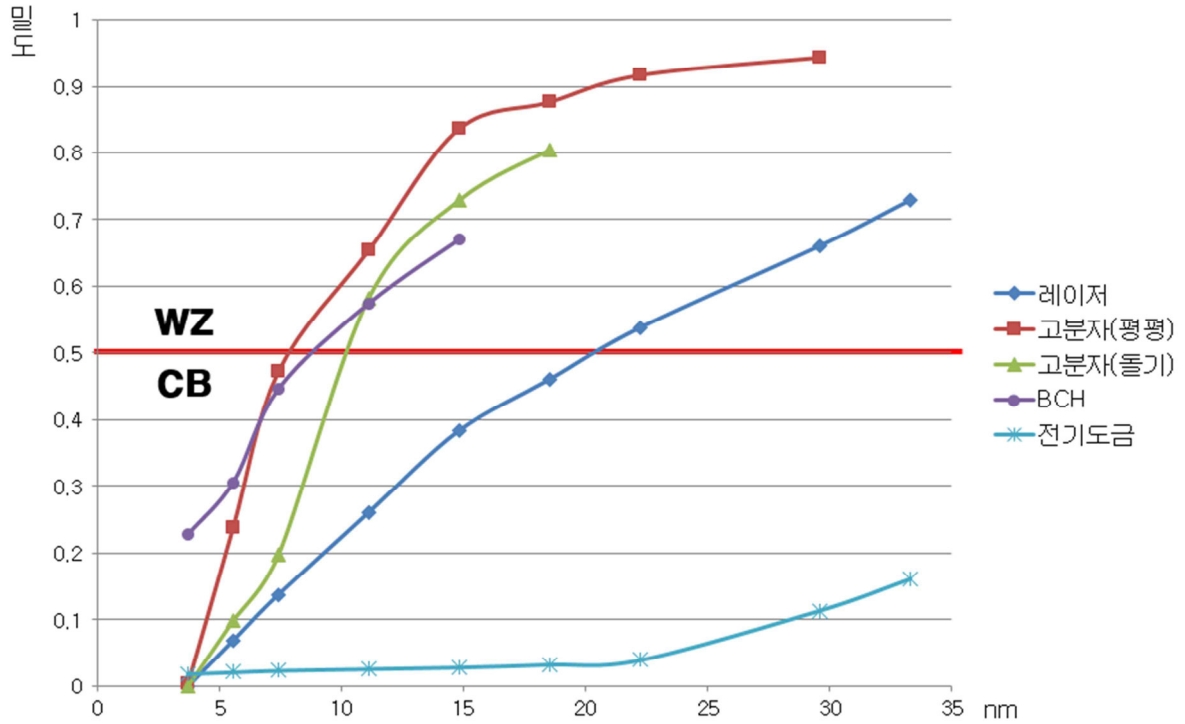


그림 31. 다양한 제작 공정을 통해 만들어진 표면의 돌기 크기에 따른 물 밀도

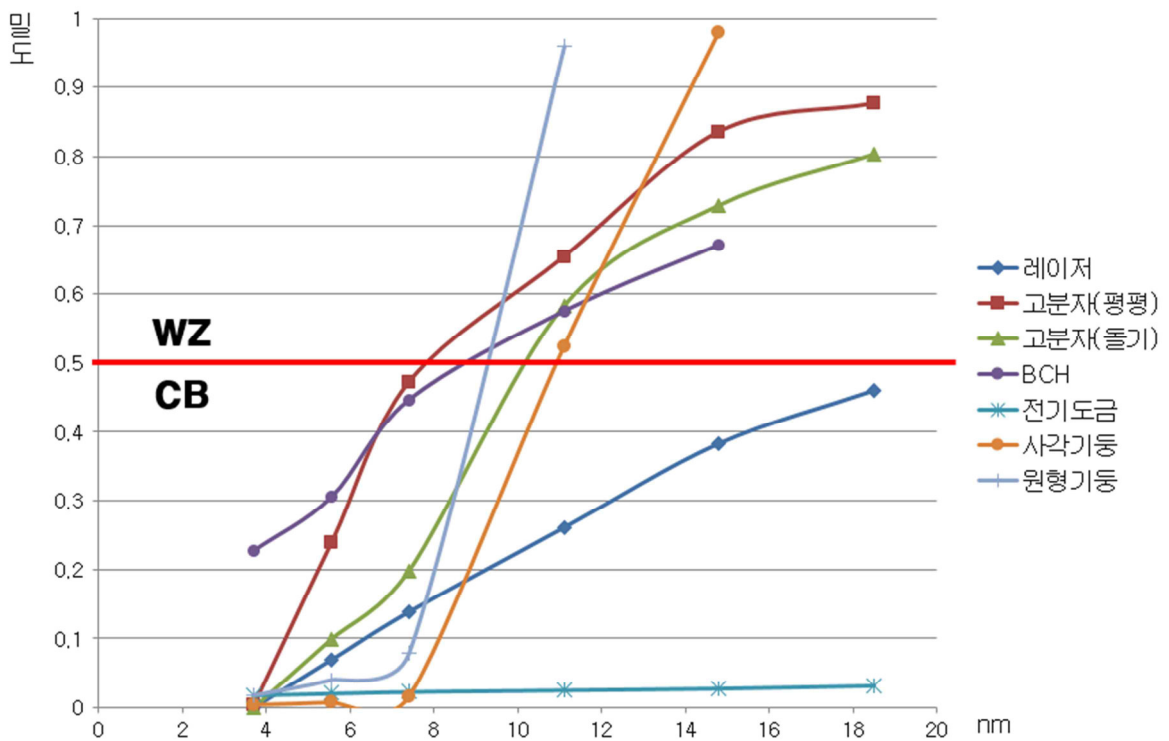


그림 32. 기본적인 사각 및 원형 돌기와 초발수 특성 비교

레이저 공정으로 만들어진 돔 형태의 돌기 또한 다른 공정에 비해 상대적으로 초발수 특성이 좋았으며, 약22nm 까지 초발수 특성을 나타냈다. 이외의 다른 공정들은 비슷한 경향을 보였으며, 돌기가 있는 고분자 필름이 돌기가 없는 평평한 고분자 필름보다 초발수 특성이 우수함을 알 수 있다.

그림 6은 기본적인 모형인 사각 및 원통형 돌기와의 초발수 특성을 비교한 결과를 보여준다. 레이저 공정을 통해 제작된 돔형 돌기와 전기 도금을 이용한 표면의 경우, 사각 및 원형 돌기보다 훨씬 더 좋은 초발수 특성을 보이는데 비해 다른 공정을 통해 만들어진 돌기는 사각 및 원형 돌기에 비해 오히려 초발수 특성이 떨어짐을 알 수 있다.

결론

우리는 격자 기체 기반의 몬테카를로 방법을 사용하여 제작 공정에 따른 표면의 형태와 각 형태별 초발수 특성을 알아보았다. 자연에 존재하는 초발수 표면의 한 예인 연잎의 표면과 흡사한 형태인 레이저 공정으로 만든 돔형 돌기의 초발수 특성이 다른 공정(고분자 필름, BCH-핀막)들에 비해 뛰어났다. 그보다 더 좋은 결과를 보인 것은 전기 도금으로 제작된 표면에 구멍을 내는 형태로, 이는 그 동안 많이 만들던 돌기 형태가 아닌, 다른 형태로도 초발수 표면의 제작이 가능함을 나타낸다. 향후 이와 관련된 추가 연구가 더 필요할 것이라 생각된다.

감사의 글

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허

브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. NRF-2012-M3C1A6035357)

참고문헌

1. R. Blossey, R. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 301.
2. Solga, A.; Cerman, Z.; Striffler, B. F.; Spaeth, M.; Barthlott, W. *Bioinspir. Biomim.* **2007**, *2*, S126.
3. 전기신문 2008년 제2423호 11면
4. Kim, H.; Saha, J. K.; Jang, J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19233.
5. Verplanck, N.; Coffinier, Y.; Thomy, V.; Boukherroub, R. *Nanoscale Research Letters* **2007**, *2*, 577.
6. Kang, S. M.; Kim, S. M.; Kim H. N.; Kwak M. K.; Tahk D. H.; Suh, K. Y. *Soft Matter*, **2012**, *8*, 8563.
7. 이제훈; 서정; 신동식; 김선원 *한국레이저가 공학회지*, **2007**,*10*, 1.
8. Kawase, T. *Sen'i Gakkaishi* **2009**, *65*, 200.
9. Ming, W.; Wu, D.; Benthem, R.; With, G. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2298.
10. Abdelsalam, M. E.; Bartlett, P. N.; Kelf, T.; Baumberg, J. *Langmuir* **2005**, *21*, 1753.