

# 나노 기술을 이용한 초발수 표면 제조 기술

최근 연꽃잎의 초소수성이 표면에 존재하는 마이크로와 나노구조의 계층적 병합 구조와 밀접한 관련이 있음이 발견되었고 이를 모사하여 각종 초발수 표면을 제작하려는 연구들이 활발히 진행 중이다. 이 글에서는 이러한 계층적 구조를 만드는 대표적인 화학적 방법(bottom-up approach) 및 물리적 방법(top-down approach)에 대해서 고찰하고 앞으로의 전망에 대해 간략히 살펴보고자 한다.

최근 들어 자연계를 모사하여 초발수(초소수성), 초접착성 등 각종 기능성 표면을 제조하려는 연구가 많은 관심을 끌고 있다. 특히 고체표면의 소수성 및 친수성 성질은 그 자체만으로도 매우 중요한 물리적 특성일 뿐 아니라, 우리의 일상생활과도 밀접한 연관을 가지고 있다. 예를 들어 건물 외벽 및 실내 장식, 자동차 외관, 의류 및 식기 등의 표면을 수요자가 원하는 방식으로 제조할 수 있다면 보다 쾌적하고 편리한 생활환경을 제공할 수 있을 것이다. 이 외에도 최근 급격하게 발전하고 있는 마이크로 유체역학과 더불어 미세소자 내 유체의 흐름을 제어하기 위한 기술로서 초소수성 표면에 대한 연구가 활

발히 이루어지고 있다.

초소수성 표면의 대표적인 모델로서 연꽃잎을 들 수 있는데, 연꽃잎의 경우 표면에 수많은 마이크로 크기의 섬모돌기가 존재하며 동시에 왁스성분이 코팅되

어 있다. 또한 최근에는 코팅된 왁스 또한 일정한 나노 구조를 이루고 있음이 확인되었으며, 이러한 마이크로/나노 병합 구조로 인하여 초발수 표면을 갖게 되어 항상 깨끗한 표면상태를 유지할

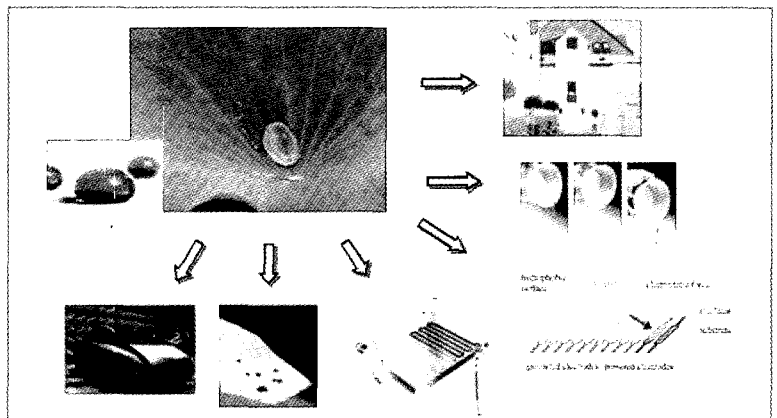


그림 1 초소수성 기능의 응용 범위

정 훈 의 | 서울대학교 기계항공공학부, 박사과정  
서 갑 양 | 서울대학교 기계항공공학부, 조교수

\_e-mail : bror98@snu.ac.kr  
\_e-mail : sky4u@snu.ac.kr

수 있음이 확인되었다. 이러한 마이크로/나노 병합구조는 비단 연꽃잎뿐 아니라 토란잎에서부터 게코도마뱀에 이르기까지 자연환경에 최적화 되어온 많은 생명체에서 찾아볼 수 있으며, 이에 따라 최근에는 단순히 마이크로 구조 또는 나노 구조의 제조를 넘어서서 자연계에 존재하는 마이크로/나노 병합 구조물을 모사함으로써 보다 향상된 고기능성 표면을 제조하고자 하는 연구가 많은 관심을 끌고 있다.

### 이론적 배경

고체표면의 소수성 및 친수성 성질은 표면의 화학적 조성 and 표면의 물리적 구조에 의해 결정된다. 만일 표면이 그림 3과 같이 매끄러운 경우 고체표면에 대한 액체의 접촉각  $\theta$ 는 역학적, 열역학적 평형 관계에 의해 다음과 같은 'Young의 방정식'에 의해 결정된다.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \text{ (Young's equation)}$$

반면 고체 표면에 물리적 요철이 있을 경우는 크게 두 가지 경우로 설명할 수 있는데, 첫째는 액체가 고체 표면의 빈 공간을 채움으로써 균일한 젖음(homogeneous wetting)을 하는 경우이며, 다른 경우는 표면의 빈 공간을 공기가 채움으로써 비균일한 젖음 (heterogeneous wetting)을 하는 경우로서, 각각 'Wenzel 방정식'과 'Cassie-

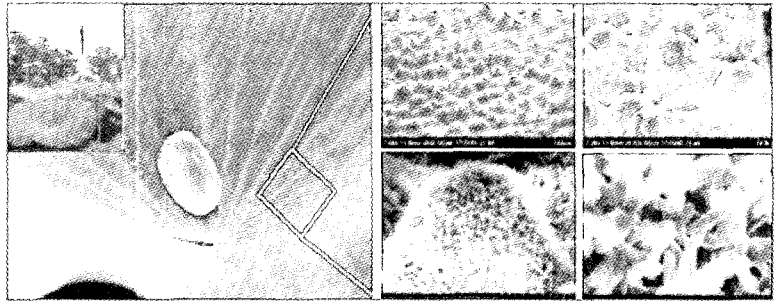


그림 2 초소수성 특징을 가지는 연꽃잎의 마이크로/나노 병합 구조

Baxter 방정식'에 의해 기하학적 형상과 초기접촉각 및 결과 접촉각의 상관관계를 예측할 수 있다.

$$\cos\theta_a = r \cdot \cos\theta \text{ (Wenzel's equation)}$$

$$\cos\theta_a = f_1(1 + \cos\theta) - 1 \text{ (Cassie-Baxter's equation)}$$

여기서 r은 구조물의 Rough-

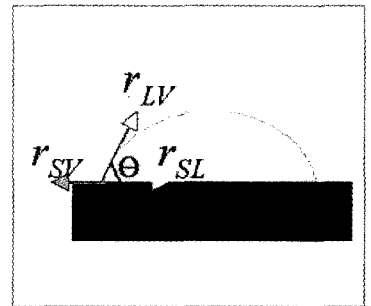


그림 3 매끄러운 고체 표면상의 액체

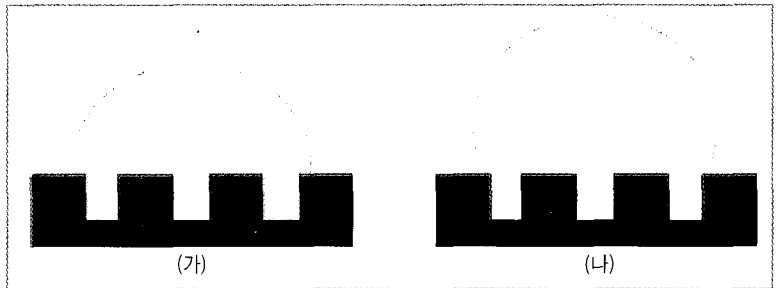


그림 4 Homogeneous wetting(가)과 heterogeneous wetting(나)

ness factor(구조물의 실제면적과 정사면적의 비율)이며, f는 구조물이 물방울과 접촉하는 비율,  $\theta$ 는 구조물이 없는 평평한 평면 위에서의 접촉각을 의미한다.

한편 초소수성 표면이란 물체 표면상에서 액체의 접촉각이

150° 이상일 경우를 의미하며, 이 경우 자정작용을 통해 물체 표면이 항상 깨끗하게 유지될 수 있다.

이상과 같이 살펴본 이론적 고찰에 의거하여, 초소수성 표면을 만들고자 하는 노력은 크게 두

가지 방식으로 이루어져왔는데, 첫째는 물체의 표면을 낮은 표면에너지를 갖는 화학물질로 코팅 처리 하는 방식이며, 둘째는 물체 표면에 일정한 마이크로 또는 나노 구조물을 인위적으로 형성시키는 방식이다. 물체 표면에 인공적으로 구조물을 형성시키는 경우, 에너지가 낮은 상태가 되기 위하여 경우에 따라 그림 4의 (가) 또는 (나)와 같은 형태를 취하게 되는데, (나)와 같은 형태를 갖도록 구조물을 설계할 경우 구조물 사이에 존재하는 공기층이 일종의 소수성 쿠션 역할을 함으로써, 물방울이 표면상에서 매우 높은 접촉각을 유지하게 된다.

### 초소수성 표면 제조 기술

초소수성 표면 제조의 대표적인 방법은 물체 표면을 테플론과 같이 낮은 표면에너지( $\sim 14$  mJ/m)를 갖는 화학물질로 코팅하는 방식으로서, 매우 간단한 방법이나  $150^\circ$  이상의 높은 접촉각을 얻기에는 한계가 있으며, 이에 따라 표면에 물리적 구조를 형성시키는 것이 필요하다. 이때 초발수 표면의 구현은 마이크로/나노 병합 구조가 아닌 단순 마이크로 구조물 또는 나노구조물을 통해서도 가능하며, 이는 'Cassie-Baxter 방정식'을 통해 기하학적 형상 설계가 가능하다. 이에 대한 대표적인 방법은 탄소나노튜브

의 수직성장, 알루미늄 템플릿을 이용한 몰딩, MEMS 공정을 통한 마이크로 구조물 제조, 노광 공정 및 전자빔을 통한 마이크로 또는 나노 구조 제조법 등이 있다.

한편 최근 들어 자정 능력을 가지는 초소수성 표면 제조를 위해서는  $150^\circ$  이상의 높은 접촉각 뿐 아니라  $5^\circ$  이하의 낮은 미끄러짐 각도(sliding angle) 특성을 동시에 가지고 있어야 함이 밝혀졌는데, 이를 위해서는 마이크로 구조와 나노 구조가 함께 존재하는 복합 구조가 필수적인 것으로 밝혀지고 있으며, 이에 따라 최근의 초소수성 표면 제조에 관한 연구는 자연의 복합구조를

모사하고자 하는 새로운 방향으로 이루어지고 있다.

지금까지 연꽃잎을 모사한 마이크로/나노 복합구조의 제조는 주로 화학적 방식으로 이루어져왔다. 예를 들면 2003년에 Science에 발표된 내용에 의하면 폴리프로필렌(PP)과 같이 아주 간단한 고분자를 적당한 용매 하에서 조건을 맞추어주면 마이크로/나노 구조를 형성하는 것으로 밝혀졌으며 이때 표면 접촉각이 초소수성의 기준인  $160^\circ$ 를 넘는 것으로 밝혀졌다. 이는 아주 간단한 공정으로도 초소수성을 얻을 수 있었다는 점에서 주목받을 만한 결과이다.[그림 5(가)]

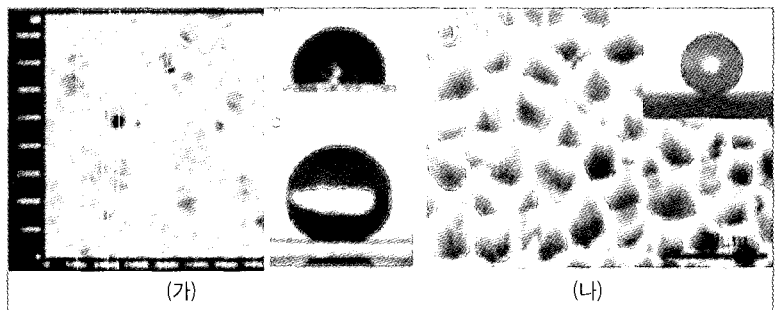


그림 5 폴리프로필렌의 병합구조(가)와 CNT를 이용한 병합구조(나)

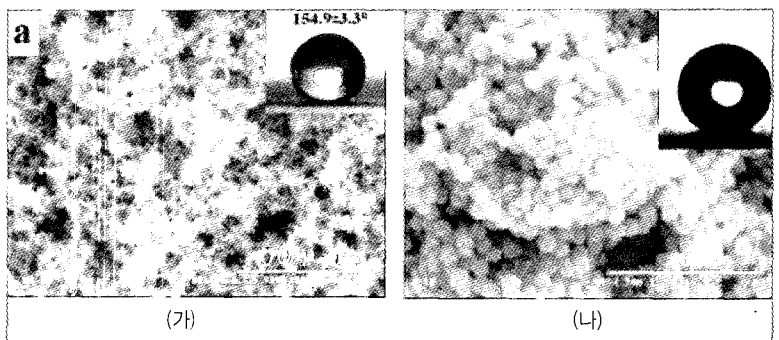


그림 6 상분리를 통한 복합구조 제조(가)와 Micelle 뭉침현상을 통한 복합구조(나)

한편 마이크로/나노 복합구조를 가지는 탄소나노튜브 필름 제조 기술이 2002년 J. Phys. Chem. B에 발표되었다. 탄소나노튜브를 수직으로 배향, 나노 구조를 형성시킴으로써 초소수성 표면을 제조하는 기술은 이전에도 수차례 발표된 바 있으나, 2002년 논문에서 중국의 Jiang 그룹은 철프탈로시아닌(iron phthalocyanine)을 열분해(pyrolysis)함으로써 벌집형태의 초소수성 CNT 복합구조를 만들 수 있음을 보여주었다.[그림 5(나)]

이외에도 Micelle 뭉침현상을 통하여 마이크로/나노 복합 구조를 제조하는 기술(Adv. Mater, 2004)과 상분리(Macro. Rapid Comm, 2005) 등을 이용한 복합구조 제조 기술 등이 발표되었는데, 기존에 발표된 기술들은 모두 화학적 혹은 자기조립(self-assembly) 과정을 이용한 기술들이라는 점에서 공통점을 가지고 있다.

이러한 화학적 방식의 경우, 공정이 용이하다는 장점을 지니며, 초발수 표면을 만들기 위한 매우 유용한 방식이지만, 마이크로/나노 구조체가 화학반응에 의해 임의적으로 형성됨으로써 일정한 형상을 의도된 크기로 제어하기가 어려우며, 또한 이러한 형상을 원하는 위치에 선택적으로 형성시키는 것 역시 불가능하다는 단점을 가지고 있으며, 이에 따라 고체 표면상 액체의 접촉각(wettability)에 대한 제어 역시

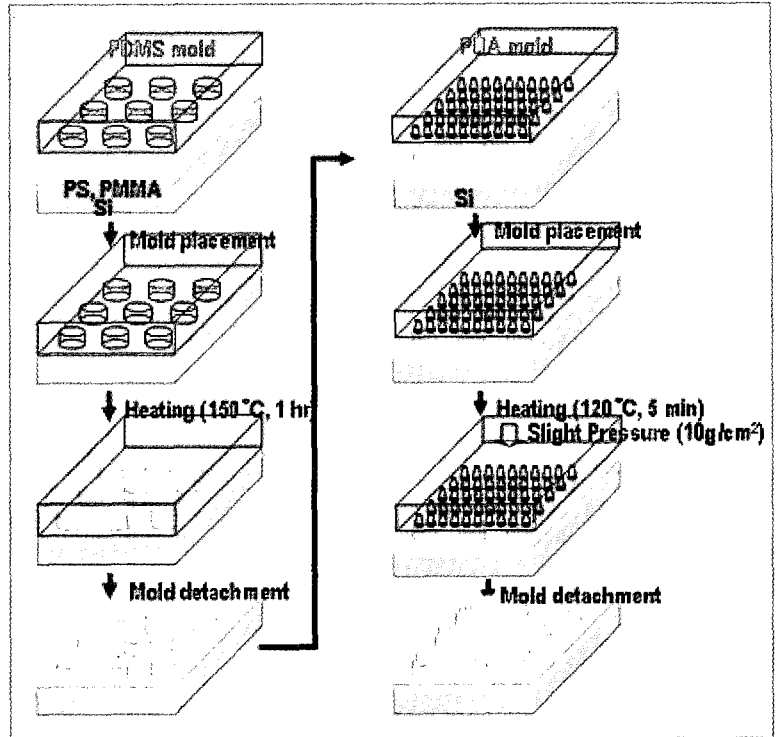


그림 7 2단계 모세관리소그라피 공정 개요

어렵다는 단점이 있다. 결과적으로 이는 시스템의 설계라는 측면에서 디자인 능력의 부족으로 이어지게 된다는 점에서 한계점으로 지적되고 있다.

이에 따라 최근에 화학적 방식에서 벗어나 기계적 몰딩 방식에 의한 마이크로/나노 복합구조 제조 기술이 소개된 바 있다. 이 기술은 2단계 모세관리소그라피 방식에 의한 것으로서, 먼저 기판 위에 스펀코팅을 하여 균일한 고분자 박막을 형성하고, 형성된 고분자 박막 위에 음각의 패턴을 가진 PDMS 몰드를 접촉시킨다. 그 후 온도를 고분자의 유리전이 온도 이상으로 가해줌으로써 모

세관현상을 유발하여 1차 마이크로 구조물을 형성시키고, 뒤이어 형성된 마이크로 구조물 상에 나노 크기의 음각 패턴을 가진 PUA 몰드를 접촉시킨 후 다시 2차 가열을 통해 기형성된 마이크로 구조물 상에 나노 구조물을 형성시키는 방법이다.

이 방법의 경우 앞서 소개한 화학적 방식에 비교할 때, 공정은 정밀하게 제어된 마이크로/나노 병합 구조물을 원하는 위치에 형성시킬 수 있다는 장점을 가지고 있어 초소수성 표면의 제조뿐 아니라 wetting 정도를 제어할 수 있다는 장점 역시 지니고 있다.

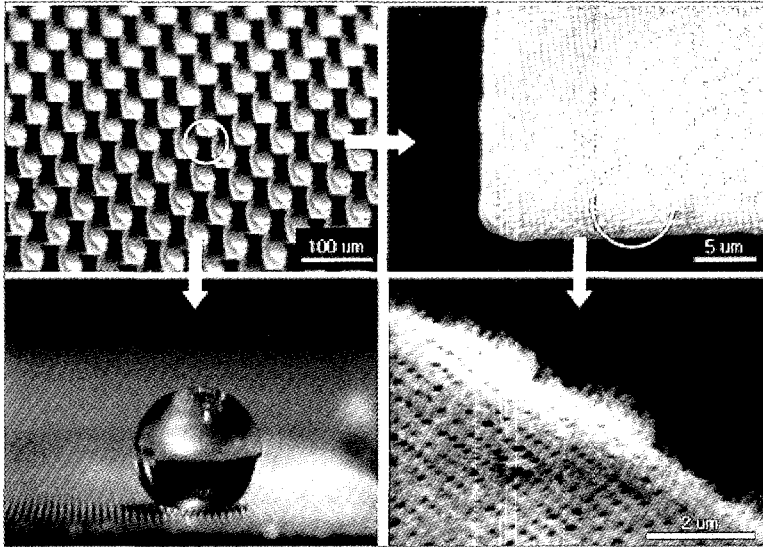


그림 8 2단계 모세관리소그라피 기술에 의한 복합구조 및 초소수성 표면

## 맺 음 말

아직까지 전세계적으로 나노기술의 실질적 산업화 및 응용 사례는 그리 많지 않은 실정이다. 그 이유는 최근까지 나노기술이 산업화보다는 그 중요성과 미래 가능성에 관심을 집중하였기 때문이다. 이러한 때에 자연 모사를 통한 고기능성 표면 제조 기술의 경우, 이미 자연에 존재하는 우수한 기능을 재현함으로써 보다 빠른 시일 내에 우리 생활 및 산업 전반에 유용한 새로운 부가가치의 탄생을 가능하게 할 것으로 예상된다.

이미 미국을 비롯한 나노기술 분야의 선도국가들은, 자연모사공학을 이용한 기술개발을 통해 기존 기술이 가지고 있지 않은 새로운 개념의 신 기능성 소재를

개발함으로써 이를 우주산업 및 국방산업으로 응용하고자 하는 노력을 현재 활발히 진행하고 있다. 이는 이 분야의 연구가 현 기술에 새로운 돌파구를 마련해 줄 커다란 가능성을 가지고 있음과 동시에 큰 경제적 잠재력 역시 가지고 있음을 반영하는 것이라 할 수 있다. 나아가 직접적인 경제적 이익뿐만 아니라 자연모사 기술은 나노기술 및 바이오테크놀로지와 밀접한 관계를 가지며 향후 미래 기술과 관련한 기술 확보 및 제품 개발에 큰 도움을 줄 것이다.

### 참고문헌

(1) Lee J, Kim CJ, 2000 Surface Tension Driven Microactuation Based on Continuous Electrowetting (CEW) Journal of Micro-

electromechanical Systems. 9(2) 171-180.

(2) Madou M J 2001 Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization 2nd ed., (FL Boca Raton: CRC Press).

(3) Menz W, Mohr J and Paul O 2001 Microsystem Technology 2nd ed., (Germany Weinheim: Wiley-VCH).

(4) Feng L, Li S H, Li Y S, Li H J, Zhang L J, Zhai J, et al. 2002 Super-hydro-phobic surfaces: From natural to artificial Adv. Mater. 14 1857-60.

(5) Chou S Y, Krauss P R and Renstrom P J 1996 Imprint lithography with 25-nanometer resolution Sci-ence. 272 85-7.

(6) Lu X Y, Zhang C C and Han Y C 2004 Low-density polyethylene superhydrophobic surface by control of its crystallization behavior Macromol. Rapid Comm. 25 1606-10.

(7) Suh K Y, Kim Y S and Lee H H 2001 Capillary force lithography Adv. Mater. 13 1386-9.

(8) Wenzel R N 1936 Ind. Eng. Chem. 28 988.

(9) Cassie A B D, Baxter S, 1944, Trans. Faraday Soc. 40 546.

(10) Lafuma A and Quere D 2003 Superhydrophobic states Nat. Mater. 2 457-60 70.