

발수코팅된 표면에서의 수적의 동적 전락거동

송정환[†] · 中島 章^{***}

배재대학교 정보전자소재공학과, *동경공업대학 이공학연구과 재료공학전공, **카나가와 과학기술아카데미

Dynamic Sliding Behavior of Water Droplets on the Coated Hydrophobic Surfaces

Jeong-Hwan Song[†] and Akira Nakajima^{***}

Dept. of Information and Electronic Materials Engineering, PaiChai University, Daejeon 302-735, Korea

*Dept. of Metallurgy and Ceramic Science, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8552, Japan

**Kanagawa Academy of Science and Technology, Kawasaki, 213-0012, Japan

(2007년 8월 27일 접수 : 2007년 10월 17일 채택)

Abstract The static and dynamic hydrophobicities of the water droplets placed on a hydrophobic surface coated using a fluoroalkylsilanes monolayer with different molecular chain lengths were investigated through direct observation of the actual droplet motion during the sliding process. The surface roughness of both was found to be less than 1 nm. The static contact angles of the coated FAS-3 and FAS-17 were respectively 80° and 108° at 150°C, 1 h. The slope of sliding acceleration against the water droplet mass exhibited an inflection point, thus suggesting the switching of the dominant sliding mode from slipping to rolling. While their sliding angles were similar in value, notable differences were exhibited in terms of their sliding behavior. This can be understood as being due to the contribution of the shear stress difference at the interface between the solid surface and water during the sliding process. These results show that the sliding acceleration of the water droplets depends strongly on the balance between gravitational and retentive forces on the hydrophobic surface.

Key words Sliding behavior, Hydrophobic surface, Fluoroalkylsilane, Sliding acceleration.

1. 서 론

발수성 코팅은 표면기능성 부여와 생산프로세스 등의 모든 공업분야에 있어서 가장 기초적이고 중요한 기술이다. 예를 들면 방수적(anti-wetting), 방설(anti-snow), 방청(anti-rusting), 누전방지, 마찰저항 감소 등 각종 발수 용도에 관한 재료설계의 기본적인 지침에 채용되고 있다.¹⁻⁴⁾ 일반적으로 고체표면의 발수성 평가는 크게 정적 발수성과 동적 발수성으로 나눌 수 있다. 표면의 정적 발수성은 접촉각(contact angle)에 의해 평가되고 화학적인 인자인 표면에너지와 물리적 인자인 표면 거칠기, 형상에 의해 의존하는 것으로 보고되고 있다.^{5,6)} 표면오염이나 분자 물질의 흡착에 대한 영향이 무시될 때, 평탄한 고체표면의 젖음성은 그 표면에너지에 의해서 지배된다. 따라서 고체표면의 발수성은 표면에너지를 낮춤으로써 향상시킬 수 있다.⁵⁻¹¹⁾ 지금까지 알려진 가장 낮은 표면에너지 (6.7 mJ/m²)를 가지는 표면은 규칙적으로 최밀육방충진배열된 CF₃ 로부터 얻어졌다.¹²⁾ 또한 동적 발수성을 평

가하는데 이용되고 있는 것은 전락각(sliding angle)과 히스테리시스이며 전락각은 서서히 경사각을 주어 고체표면 위에 소정의 액적이 흐르기 직전의 최소 각도, 이때의 전진각(advancing contact angle)과 후진각(receding contact angle)의 차이인 히스테리시스를 계측함으로써 고체표면에서의 동적 발수성을 평가하고 있다.^{8,13-16)}

그러나, 이러한 전락각은 시간 함수나 액적의 제거 속도에 관한 정보는 포함되어 있지 않다. 최근에는 실질적인 관점에서, 건축이나 수송기계 등 각종의 공업 재료들은 크거나 기능 등에서 표면의 경사각이 정해져 있는 경우가 대부분이기 때문에, 엄밀한 동적 발수성을 평가하는 것은 전락하는 경사각이 아니고 어느 일정한 경사각에 있어서 어느 정도의 속도로 액적을 제거할 수 있는 가이다. 발수성 표면에 있어 액적의 제거 성능은 전락을 개시하는 경사각과 더불어 일정한 경사각에 있어서의 액적의 전락 (가)속도(sliding velocity or acceleration)도 중요한 평가 항목으로 인식되고 있다. 일부 고체표면의 성질과 액적의 전락속도 또는 가속도에 대한 보고가 있지만 아직까지 전반적인 전락 (가)속도에 미치는 요인에 대한 기초지식이 불충분하다.^{10,17-19)}

[†]Corresponding author

E-Mail : song_jeonghwan@pcu.ac.kr (J. H. Song)

본 논문에서는 Si 기판상에 단분자 길이가 다른 불소계 발수성 실란을 이용하여 코팅막을 제조하고 직접적인 관찰에 의해 발수처리된 균일한 표면에서 물에 대한 정적 접촉각 및 동적 발수성(전락각, 전락가속도)에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 발수성 표면을 제조하기 위해 Hepta-decafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyltri-methoxysilane ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, TSL8233; GE 도시바 실리콘; FAS-17)과 3,3,3-trifluoropropyltrimethoxysilane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, KBM7103; Shinetsu 화학사; FAS-3)을 이용하였다 (Fig. 1). 코팅된 표면에서의 발수성을 평가하기 위해 가능하면 기판의 표면 거칠기에 의한 영향을 무시할 수 있는 Si 기판($15\text{ mm} \times 40\text{ mm}$)을 이용하였다. 평탄한 기판을 아세톤, 메탄올의 순서로 초음파 세정 후 질소가스로 건조시켰다. 세정된 Si 기판의 산화물층을 광세정하기 위해 진공자의(vacuum ultraviolet) 램프(대략 7 mW/cm^2 의 전력밀도를 가지는 파장 172 nm 의 크세논-엑시머 램프, UER20-172; Ushio)를 이용하여 공기 중에서 10분간 조사하였고 광조사된 Si 기판은 5도미만의 접촉각을 가지는 친수성 표면이 되었다. 유리용기에 단분자 불소계 실란의 원액 0.2 ml 와 친수처리된 Si 기판을 넣어 전기로에서 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 1시간씩 유지하여 발수코팅된 표면을 제조하였다. 미반응의 불소계 실란을 제거하기 위해 코팅된 표면을 아세톤과 에탄올로 세정 후 건조하여 발수성 평가를 하였다.

제조한 발수표면의 형상 및 거칠기는 원자력간 현미경 (SPM, JSPM-5200, JEOL)에 의해 관찰하였다. 각 표면에서의 접촉각은 Sessile drop법에 의해 4 mg 의 물방울을 이용하여 측정하였고 각기 다른 5포인트를 측정하여 평균치로 하였다(Dropmaster DM-500). 전락각은 30 mg

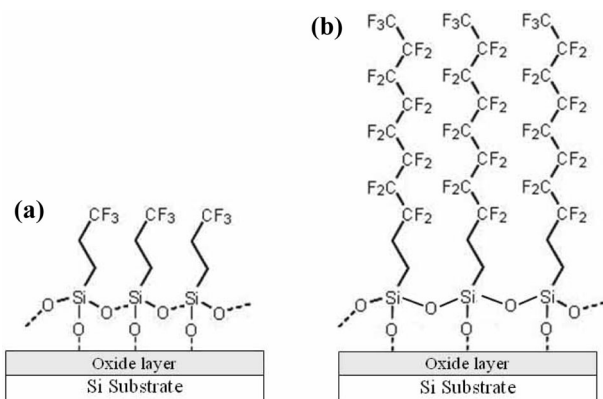


Fig. 1. Schematic representation of both fluoralkylsilane monolayers: (a) FAS-3 and (b) FAS-17.

의 물방울을 이용하여 DM-500 자동시스템에 의해 $2^\circ/\text{s}$ 의 기울기 속도로 기울이면서 측정하여 5번의 값의 평균치를 사용하였다. 경사각을 35° 고정하고 $20\sim 45\text{ mg}$ 의 물방울을 가지고 고속 디지털카메라 시스템(HAS200R)을 이용하여 직접 관찰로부터 발수표면에서의 동적인 전락거동을 평가하였다.²⁰⁾ 기록된 전락거동은 물방울과 발수표면의 접촉선의 전단(즉, 고액-기 삼중점)을 기준으로 시간의 단위에 대한 전락하는 거리를 측정하여 분석하였고 전락가속도는 2차 방정식에 의한 최소 자승법을 사용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 친수 처리된 Si 기판상에 단분자 길이가 다른 두 불소계 실란을 각각의 온도조건에서 1시간 코팅하여 제작한 발수표면상에서의 정적 접촉각을 측정한 결과를 나타내었다. FAS-3와 FAS-17로 코팅된 발수표면에서는 코팅온도가 증가할수록 모두 접촉각이 증가하였다. 그러나 각각의 성장 온도에서 제조된 발수표면의 거칠기를 관찰하여 보면, 200°C 이상의 코팅조건에서는 기판과 반응하지 않은 실란 또는 코팅된 실란이 이런 온도조건에서 재증발에 의해 서로 응집이 되어 표면에 응집체들을 형성시켜 불균일한 표면형상을 가지는 것이 관찰되었다. 따라서 200°C 이상의 조건에서 코팅된 발수표면에서의 접촉각은 크지만 표면이 거칠고 불균일하기 때문에 본 연구에서의 균일한 발수표면에서의 동적 전락거동을 살펴보기 위해서는 최적 조건인 150°C 에서 코팅된 발수표면을 이용하였다.

Fig. 3은 FAS-3와 FAS-17의 최적 조건인 150°C , 1시간 동안 코팅된 표면의 AFM 이미지를 나타낸 것이다.

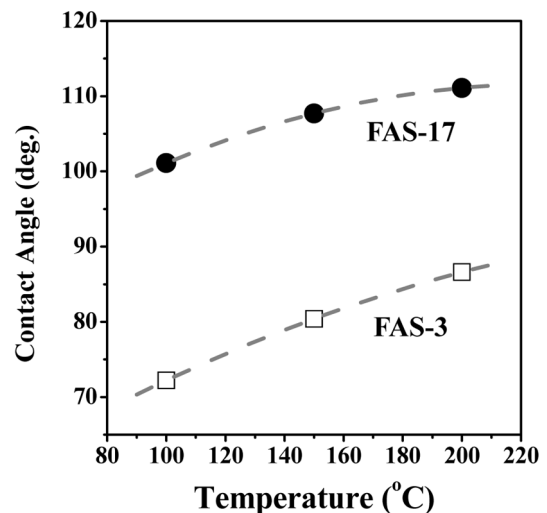


Fig. 2. Static contact angles of a 4 mg water droplet on both fluoralkylsilane surfaces.

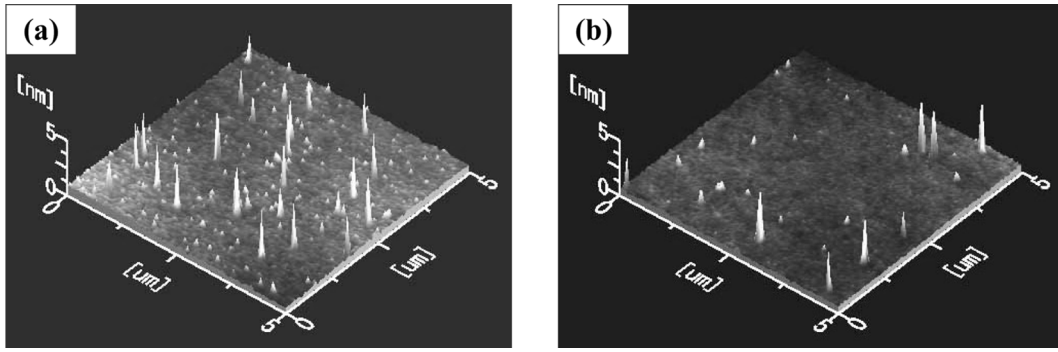


Fig. 3. AFM images of hydrophobic surfaces coated by (a) FAS-3 and (b) FAS-17 at 150°C for 1 h. Lateral and vertical scales of each images are $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ and 5 nm, respectively.

양쪽 모두의 코팅된 발수표면은 단분자들이 거의 균일하게 배열되어 있는 것처럼 대략 1 nm 미만의 표면 거칠기를 가지는 것을 확인하였다.

최적 조건인 150°C, 1시간 동안 코팅된 FAS-17와 FAS-3 발수표면에서의 정적 접촉각은 108°와 80°였다. 그리고 양 발수표면에서의 전락각(α), 전진각(θ_a), 그리고 후진각(θ_r)은 각각 $\alpha_{\text{FAS-17}} = 16^\circ$ 와 $\alpha_{\text{FAS-3}} = 16^\circ$, $\theta_{a, \text{FAS-17}} = 120^\circ$ 와 $\theta_{a, \text{FAS-3}} = 85^\circ$, 그리고 $\theta_{r, \text{FAS-17}} = 102^\circ$ 와 $\theta_{r, \text{FAS-3}} = 72^\circ$ 의 동적 발수성을 가졌다. FAS-17와 FAS-3 표면에서의 정적 접촉각은 다르지만, 양 코팅표면의 전락각은 거의 동일하다. Yoshida 등에 의해 다른 분자장 길이를 가지는 공중합체인 methylmethacrylate-fluoroalkylmethacrylate의 평탄한 박막 중에서도 유사한 경향이 보고되었다.¹⁹⁾ 전락각은 단분자 길이 및 불소계·비불소계에 관계없이 적어도 실란계 자기조직화 단분자막 상에서는 주로 표면구조의 균일성에 영향을 받는 것을 나타내고 있다. 균일한 표면일 경우, 화학구조의 영향은 거의 없지만 만약 있어도 수 도정도일 것으로 시사하고 있다.²¹⁾ 발수코팅된 각각의 표면에서의 표면에너지는 Owens-

Wendt's 법으로 3 mg의 물과 CH_2I_2 의 서로 다른 액체의 정적 접촉각에 의해 계산할 수 있다.²²⁾ CH_2I_2 의 액체에 대한 FAS-17와 FAS-3 발수표면에서의 정적 접촉각은 78°와 60°였다. 따라서 FAS-3와 FAS-17의 발수표면에서 각각 31.4 mJ/m^2 와 18.4 mJ/m^2 의 표면에너지가 얻어졌다.

Fig. 4는 경사각 35°에서 FAS-3와 FAS-17의 발수표면 위에 각기 다른 물방울의 무게에 대한 전락거동을 나타낸 것이다. FAS-3의 발수표면에서는 작은 무게의 물방울은 대부분 등속도를 가지고 아주 천천히 전락하는 것을 볼 수 있고 측정 물방울의 무게가 40 mg 이상에서 약간의 가속도로 전락하는 것을 볼 수 있었다. FAS-17 발수 표면에서는 아주 작은 20 mg일 때는 등속도로 전락하다가 그 이상의 무게에서는 물방울의 무게에 의존하여 가속도의 값이 증가하는 것을 나타내었다.

경사각 35°C와 물방울의 무게 45 mg의 조건에서, FAS-3와 FAS-17의 발수표면상에서 전락하는 물방울의 전락거동을 직접적으로 관찰한 영상을 통해 같은 간격으로 처리한 연속 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 같은 측정 조건에서 발수성이 다른 표면에서의 동적 전락거동을 이런 직

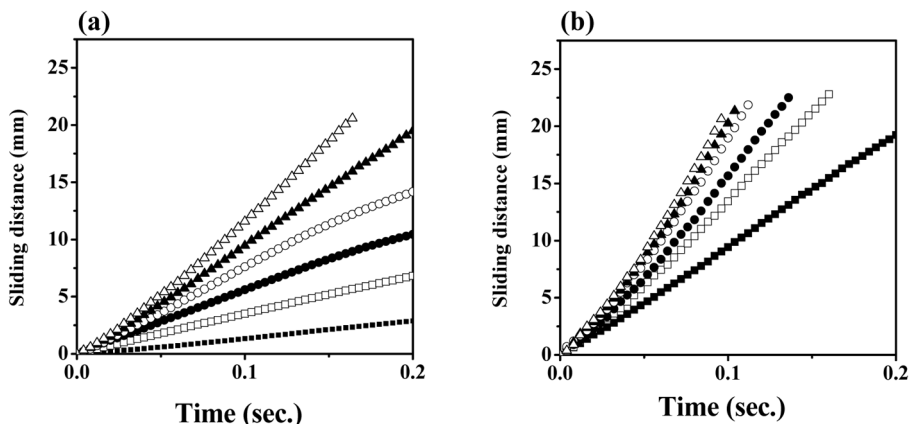


Fig. 4. Sliding distance against time of water droplets on (a) FAS-3 and (b) FAS-17 surfaces tilted at 35°. ■, 20 mg; □, 25 mg; ●, 30 mg; ○, 35 mg; ▲, 40 mg; and △, 45 mg.

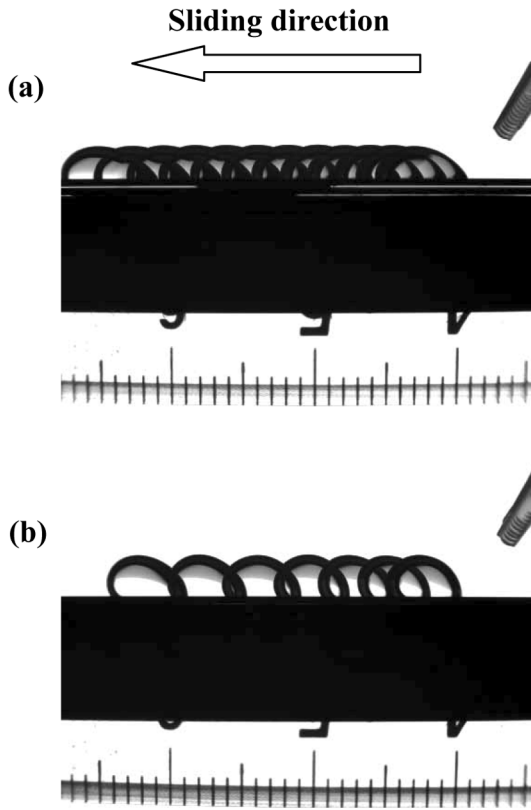


Fig. 5. Photographs of the sliding of a 45 mg water droplet on (a) FAS-3 and (b) FAS-17 surfaces tilted at 35°.

접적인 관찰에 의해 FAS-17로 코팅된 발수표면이 FAS-3 표면에서 보다 빠른 가속도로 전락하는 것을 확인하였다. 지금까지 전락각을 발수성 표면에서의 동적 거동으로 표현하고 있지만 본 실험에서와 같이 서로 다른 표면에너지를 가지는 발수표면에서 비슷한 전락각을 가져도 본 연구에서 제안한 실질적인 시간의 함수가 포함된 전락가속도 면에서는 다른 동적 전락거동을 나타내고 있

다는 것을 확인하였다.

Fig. 6(a)는 FAS-3와 FAS-17의 발수표면상에서 각각의 물방울 무게의 역수 값과 그 때의 전락 가속도에 대한 관계를 나타낸 것이다. 보다 큰 물방울 무게에서는 보다 큰 가속도를 나타내었고 모든 물방울 무게에 대해 FAS-17 발수표면에서의 전락 가속도는 FAS-3 표면의 전락 가속도보다 큰 것을 알 수 있었다.

경사각 α 의 경사면에서 물방울이 전락하는 동안 작용하는 외부의 힘 F 는

$$F = ma = mg \sin\alpha - R, \quad a = -R(1/m) + g \sin\alpha \quad (1)$$

$$R = \frac{1}{2}\pi r \gamma_{LV}(\cos\theta_r - \cos\theta_a) \quad (2)$$

로 표현할 수 있다. 여기서 a 는 전락 가속도, g 는 중력 가속도, m 은 물방울의 중량, 그리고 R 은 전락하는 동안 반대방향으로 작용하는 모든 저항력(retention force)으로 나타낸 것이다. 그리고 r 은 물방울이 고체 발수표면에 놓여 있을 때의 반경, γ_{LV} 는 물의 표면장력(72.8 mN/m)을 표현한 것이다. 식 (1)의 우측의 첫 번째 항은 경사진 표면에서의 물방울에 작용하는 중력이고 두 번째 항은 저항력을 나타내고 있다.¹⁴⁾

물방울 무게의 역수에 대한 전락 가속도의 기울기를 살펴보면 어느 점에서 변곡점을 나타내고 있는 것을 볼 수 있었다. 이러한 변곡점이 나타나는 현상은 유사한 높은 레이놀드수 상태하에서 알킬계 실란인 ODS(octadecyltrimethoxysilane) 발수표면을 통해 그 위에서 전락하는 물방울의 거동이 표면의 거칠기, 표면의 화학조성 그리고 경사각 등에 의해 경사면에서 물방울이 전락하는 동안 미끄러짐에서 회전으로 바뀌는 전락 mode의 변화에 의한 것으로 설명하였다.¹⁷⁾

직접 관찰에 의해 얻어진 전락 가속도와 식 (1)에서 계

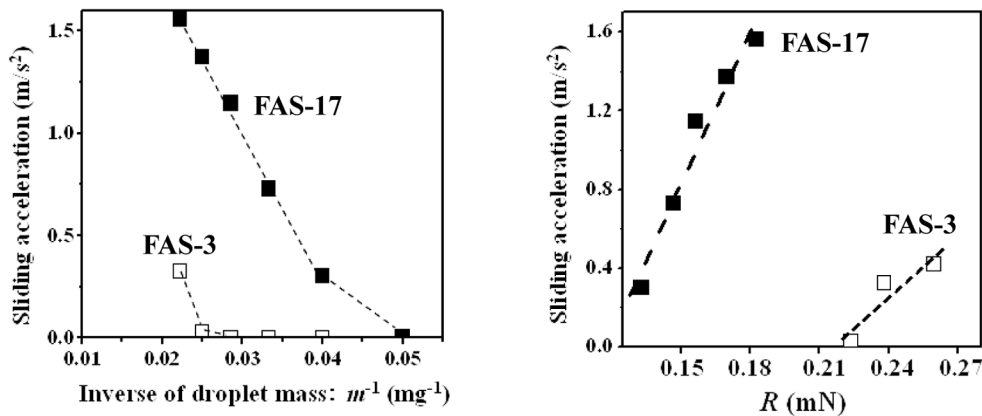


Fig. 6. Plots of sliding acceleration against the inverse of water droplet mass on FAS-3 and FAS-17 surfaces (a) and the relation between the sliding acceleration obtained by direct observation and the retention force obtained from Eq. (1) (b).

산된 저항력의 관계를 Fig. 6(b)에 나타내었다. 위 식에서 물방울의 증력은 물방울의 무게 즉, 부피에 의존하기 때문에 물방울의 크기는 저항력에 대한 것보다 증력에 의한 것에 영향을 받고 저항력은 식 (2)에서 나타낸 것처럼 고체 표면과 액체와의 접촉선(면)에 의존하게 된다. 따라서 FAS-3의 발수표면에서의 전락가속도가 FAS-17의 발수표면보다 느리다는 것은 정적 발수성이 작아 저항력에 영향을 주는 인자인 발수 표면과 액체와의 접촉선이 커서 전락에 대한 저항력이 FAS-3가 FAS-17 표면보다 큰 것으로 판단된다. 또한, 식 (1)에 의해 Fig. 6(a)의 기울기는 저항력 R 성분을 나타낸 것으로 FAS-17 보다 FAS-3의 발수표면에서의 기울기가 크다는 것은 저항력이 FAS-3의 발수표면에서 보다 크다는 것을 의미한다. 이것은 Fig. 6(b)의 결과와도 일치하는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

Si 기판에 분자 길이가 다른 FAS-3와 FAS-17를 표면의 거칠기가 1 nm미만인 균일한 발수표면을 제조하였고 정적 접촉각과 동적 발수성인 전락각, 전락 가속도의 전락 거동에 대해 직접 관찰을 통해 조사하였다. 경사진 발수 표면에서 액체가 전락하는 동안, 물방울 무게의 역수에 대한 전락 가속도의 기울기를 살펴보면 어느 점에서 물방울이 미끄러짐에서 회전으로 전락하는 전락 mode의 스위칭 현상의 변곡점이 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한 동적 발수성인 전락각이 두 실란 표면에서 비슷한 값을 가졌지만, 발수표면에서의 실질적인 동적 전락거동인 액체의 제거성능은 단순 비교로는 불가능하다는 것을 증명하였고 이런 전락 가속도에 영향을 주는 인자에 대해 보다 자세한 검토가 필요하다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. W. A. Zisman, Ind. Eng. Chem., **55**, 19 (1963).
2. R. E. Baier and P. E. Meyer, Chemtech, **16**, 178 (1986).

3. P. L. Nostro, Adv. Colloid. Interf. Sci., **56**, 245 (1995).
4. G. Yamauchi, K. Takai and H. Saito, IEICE Trans. Electron., **E83-C**, 1139 (2000).
5. M. Morra, E. Occhiello and F. Garbassi, Langmuir, **5**, 872 (1989).
6. R. N. Wenzel, J. Phys. Colloid Chem., **53**, 1466 (1949).
7. N. Ogawa, M. Soga, Y. Takada and I. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 614 (1993).
8. H. Murase, K. Nanishi, H. Kogure, T. Fujibayashi, K. Tamura and N. Haruta, J. Appl. Polym. Sci., **54**, 2051 (1994).
9. K. Tsujii, T. Yamamoto, T. Onda and S. Shibuichi, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **36**, 1011 (1997).
10. M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, Langmuir, **16**, 5754 (2000).
11. O. Takai, A. Hozumi, Y. Inoue and T. Komori, Bull. Mater. Sci., **20**, 817 (1997).
12. T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita and Y. Ueda, Langmuir, **15**, 4321 (1999).
13. R. E. Johnson Jr. and R. H. Dettre, Surface and Colloid Science, Vol. 2, p. 85, ed. E. Matijevic, Wiley, New York, (1969).
14. A. Carre and M.E.R. Shanahan, J. Adhes., **49**, 177 (1995).
15. E. Wolfram and R. Faust, Wetting, Spreading and Adhesion, p. 213, ed. J. F. Paddy, Academic Press Inc., New York, (1978).
16. J. P. Youngblood and T. J. McCarthy, Macromolecules, **32**, 6800 (1999).
17. A. Nakajima, S. Suzuki, Y. Kameshima, N. Yoshida, T. Watanabe and K. Okada, Chem. Lett., **32**, 1148 (2003).
18. D. Richard and D. Quere, Europhys. Lett., **48**, 286 (1999).
19. N. Yoshida, Y. Abe, H. Shigeta, A. Nakajima, H. Ohsaki, K. Hashimoto and T. Watanabe, J. Am. Chem. Soc., **128**, 743 (2006).
20. M. Sakai, A. Hashimoto, N. Yoshida, S. Suzuki, Y. Kameshima and A. Nakajima, Rev. Sci. Instrum., **78**, 045103 (2007).
21. K. Honda, M. Morita, H. Otsuka and A. Takahara, Macromolecules, **38**, 5699 (2005).
22. D. K. Owens and R. C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci., **13**, 1741 (1969).