특 집

광 응답형 지능형 표면

이지훈

1. 서론

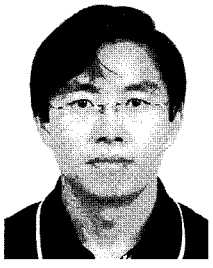
화학, 화학 공학, 재료 공학의 연구 분야에서 어떠한 재료가 smart하다는 것은 우선 외부의 자극에 의하여 물리적/화학적 변화를 일으키는 것을 주요소로 한다. 그 다음으로 필요한 요소로는 원래의 상태로 가역적으로 변환될 수 있어야 한다는 것이 부수적으로 필요하겠다. 특히 smart(지능형) 재료를 이용하여 smart surface(지능형 표면)을 제작하는 것은 고분자 재료의 smart engineering의 꽃이라고 할 수 있는데 이는 우선 용액에서와 달리 그 제작과 특성 평가가 용이하고 아마도 다양한 기질 표면 위에 필름 형태로 고분자가 가장 많이 사용되기 때문이 아닐까 생각한다. 물론 self-assembly로 대변되는 용액에서의 smart 고분자 재료들도 많은 연구가 진행되어오고 있지만 본 총설에서는 지능형 표면(smart surface) 만에 국한하여 설명하고자 한다. 실제로 이와 같은 지능형 표면을 구현하는 데는 고분자 이외에 SAM(self-assembled monolayer), 유기 나노 패턴, 무기 나노 패턴 등이 많이 사용되고 있다. 총설의 전반부에서는 기질의 표면에서 초소수성과 초친수성이 가역적으로 변환되는 시스템의 예를 들어 설명할 것이고 후반부에서는 이와 유사한 개념을 이용하여 물방울을 이동시키는 시스템에 대하여 설명할 것이다.

특히 표면에서의 지능형이 관심을 받는 이유는 표면 내부의 화학적 조성에 관계없이 표면 코팅 물질의 조성과 나노 구조에 의하여 표면 성질이 결정된다는 것이다. 점차적으로 이와 같은 지능형 코팅들은 단순히 자동차 윈도우에 물방울이 맺히지 못하게하는 용도에서부터 마이크로유체역학 시스템에 까지 다양한 분야에 이용되고 있다. 특히 나노밸브, 나노모터 등의 형태로 Lab-on-a-chip과 인공근육 연구가 결합된다면 다양한 형태의 진단 모듈, 합성 모듈 등 관련 연구 분야에 큰 기여를 할 것으로 생각된다.

2. 초소수성 표면

초소수성이란 물방울에 표면에 전혀 젖지 않고 침투할 수 없어서 물방울이 180°의 접촉각을 나타내는 경우를 말한다. 특히 비오는 날, 연꽃이 있는 시골 논두렁에서 이와 같은 초소수성을 쉽게 발견할 수 있고 미국 국방성에서는 이와 같은 초소수성의 원리를 이용하여 초소수성 섬유를 제작하여 차세대 미국 육군의 군복을 만드는 연구를 Dupont과 같이 수행하고 있다. 초소수성을 친소수성으로 가역적으로 변환의 연구는 물론 다양한 응용이 있을 수 있겠지만 결과적으로 초소수성의 원리를 규명하고 분자 수준에서 이를 제어하기 위한 연구라고 볼 수 있다. 초소수성에 영향을 미치는 것은 크게 표면 코팅의 조성과 구조이다. 우선 많은 실리콘 화합물과 불소 화합물이 소수성이 크다는 것은 널리 알려져 있다. 이들과 같이 낮은 표면 에너지를 가지는 재료의 표면을 거칠게 하면 손쉽게 초소수성 표면을 얻을 수 있다. **그림 1**에서는 불소 고분자 용액을 습기가 존재하는 상태에서 필름을 제작하고 결과적으로 생성된 벌집 구조의 다공성 필름이 접촉각 160° 정도의 초소수성을 나타내는 것을 보여주고 있다. 불소 기반에서 더 높은 접촉각은 Teflon 필름을 플라즈마 처리로 거칠게 제작하여 168°의 접촉각을 보여준 연구가 있다. 하지만 불소를 함유하는 고분자는 유기용매에서의 용해도가 제한됨으로써 자체 필름 연구에는 한계가 있고 주로 다른 고분자와 블렌딩해서 초소수성 표면을 제작하는데 많이 사용되어왔다. 실리콘을 함유한 고분자나 파라핀과 구조적으로 유사한 고분자들도 역시 초소수성을 보여주는데 이들의 필름을 초소수성으로 제작하기 위해서는 더 많은 표면 거칠기가 필요하다. Electrospinning이라는 섬유 제작 방법이 주로 사용되었는데 **그림 2**와 같이 PS-PDMS/PS 복합체를 나노 섬유로 표면에서 제작하여 바로 코팅할 경우 150° 이상의 접촉각을 보여주었다. 특히 주목할 것은 TiO_2나 ZnO와 같은 무기물들도 **그림 3**과 같이 표면 거칠기가 충분하면 초소수성을 나타낼 수 있다는 것인데 nanorod 형태의 필름을 제작할 경우 낮은 표면 에너지를 나타내는 (001) 평면이 필름 표면으로 나오기 때문으로 알려졌다.[1]

앞서서 낮은 표면 에너지를 가지는 물질로 거친 표면 구조의 필름을



이지훈

1990	부산대학교 화학과(학사)
1993	한국과학기술원 화학과(석사)
1996	한국과학기술원 화학과(박사)
1996~1998	The Univ. of Michigan 화학과/재료공학과 (Post-Doc.)
1998~2004	삼성 SDI 책임연구원 및 삼성종합기술원 전문연구원
2004~현재	충주대학교 나노고분자공학과 조교수

Photo-Responsive Smart Surface

충주대학교 나노고분자공학과 (Ji Hoon Lee, Department of Polymer Science and Engineering, Chungju National University, 72 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea) e-mail : jihoonli@cjnu.ac.kr

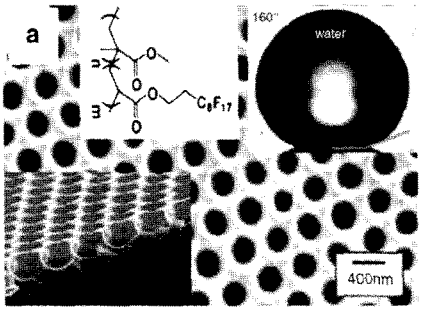


그림 1. 벌집 모양의 기공을 가지는 불소고분자 코팅의 초소수성.

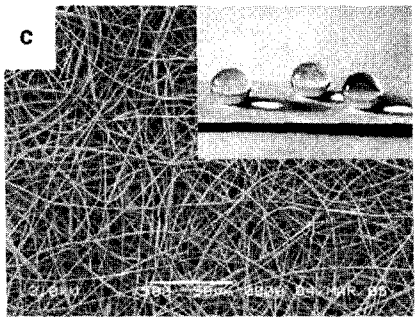
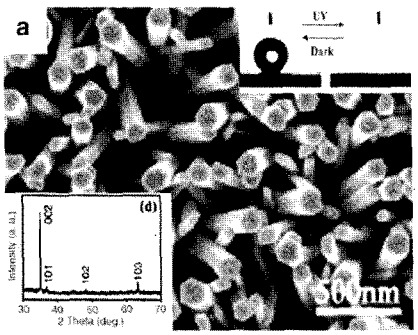


그림 2. PDMS/PS 전기방사 섬유가 도포된 표면의 초소수성.



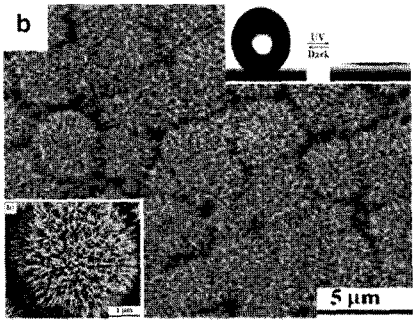


그림 3. 나노 기공 구조의 (a) ZnO와 (b) TiO_2 필름의 SEM 사진과 초소수성-초친수성 변환.

만드는 방법에 대하여 설명하였지만 우선 거친 표면 구조를 만들고 낮은 표면 에너지를 가지는 물질을 도입하는 방법으로도 초소수성 표면을 구현할 수 있다. 이 방법은 특히 재료의 선택에 제한이 없이 어떠한 재료를 사용하여서도 초소수성을 구현할 수 있기 때문에 그 활용이 전자의 방법보다 더 높다고 할 수 있겠다. 거친 표면을 만드는 방법에는 여러 가지가 있는데 대표적으로 기계적 스트레칭, 플라즈마/레이저 에칭, 리쏘그래피, 솔-젤 프로세싱, 용액 캐스팅, layer-by-

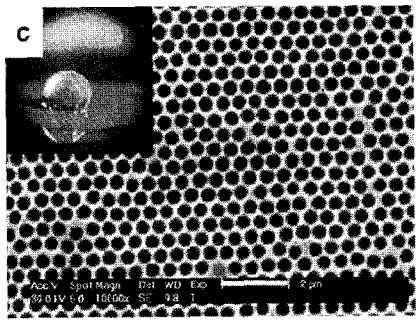
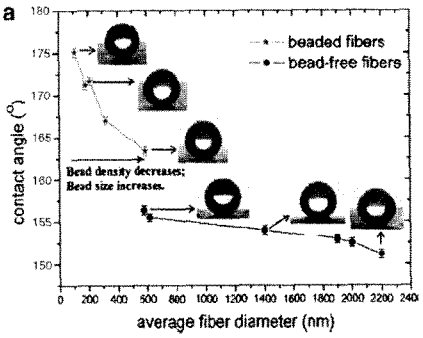


그림 4. 구형 마이크로 입자를 template로 사용한 후 증착시킨 금 필름의 초소수성.



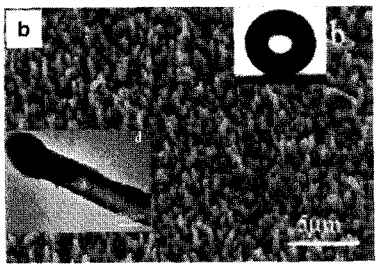


그림 5. 전기방사로 제작한 불소고분자가 도포된 필름과 초소수성.

layer, 콜로이드 어셈블리, 전기/화학적 방법, 증착, 전기방사 등 다양한 방법이 존재한다. 특히 리쏘그래피와 전기방사법은 간단한 공정으로 초소수성 표면을 만들 수 있는 방법으로 널리 애용되고 있다. **그림 4**에서는 마이크로미터 크기의 구형 템플레이트를 사용하여 골드를 증착한 표면이 초소수성을 나타내는 것을 보여주고 있고 **그림 5**에서는 불소고분자를 전기 방사하여 섬유형태로 필름 가공할 경우 접촉각 175°에 이르는 높은 초소수성을 나타내는 것을 보여주고 있다.[1]

3. 초소수성 필름과 초친수성 필름 사이의 변환

초소수성과 초친수성 필름 사이의 변환은 무기 나노 입자의 필름에서 먼저 보고되었다. 앞서 언급된 ZnO 나노막대의 필름의 경우 초소수성을 나타내는 이유로 큰 표면 거칠기와 낮은 에너지를 가지는 (100) 면을 이야기했다. 여기에 UV가 조사되면 ZnO 표면에서 전자-홀 쌍이 생성되고 이들 중 몇몇의 홀은 산소와 반응하여 산소 결핍을 유발한다. 이때 산소와 물 분자가 경합하는데 결함 싸이트가 산소 흡착보다 하이드록시 흡착을 더 동역학적으로 선호하기 때문에 표면에 하이드록시 그룹이 생성되고 결과적으로 표면 거칠기에 관계없이

필름 모든 곳이 물 분자와의 접촉을 더 용이하게 함으로써 초친수성으로 변화한다. **그림 6**에서는 UV를 조사한 후 초친수성으로 변환된 ZnO 나노막대 필름 위에서의 물방울의 접촉각을 보여주고 있고 또한 반복적인 빛의 조사/차단으로 가역적으로 초소수성과 초친수성이 반복되는 것을 보여준다.[2]

두 번째의 예로서 layer-by-layer 방식으로 적층된 필름의 표면에 광응답형 분자를 도포하는 방식이 포항공대의 조길원 교수님 팀에서 발표되었다. 주목할 점은 표면 필름의 거칠기를 조절하기 위하여 양이온 고분자와 실리카 나노입자를 교대로 적층하였다는 것이다. 생성된 필름의 표면은 아주 높은 거칠기를 보여주었고 표면 처리후 아조벤젠을 함유한 그룹을 도포한 후에 아주 높은 초소수성을 보여주었다. 역시 표면 거칠기가 증대된 여러 번의 고분자/실리카 나노 입자 도포 후에 초소수성이 증대되었고 **그림 7**과 같이 UV 조사에 의하여 표면에 존재하는 아조벤젠이 cis 형태로 전환되면서 물분자가 침투하고 3D 모세관 효과에 의하여 초친수성 표면으로 전환되게 된다. 즉 고분자/실리카 나노 입자의 나노 기공에 물분자가 침투하는 밸브 역할을 표면에 위치한 아조벤젠이 하게 된다는 것인데 특히 포토마스크를 이용하여 물방울 접촉각 패터닝이 가능하였고 다시 가시광선을 조사하여 패턴을 지우는 것 또한 가능하다는 것을 보여주었다.[3]

최근에는 electrowetting이라는 방법을 이용하여 MWNT paper가 초소수성에서 초친수성으로 변환되는 연구가 발표되었다. MWNT를 ozonolysis 처리하여 초소수성 bucky film을 제작하였고

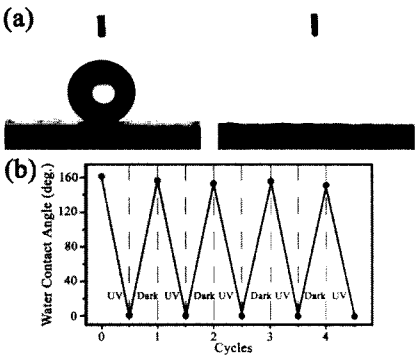


그림 6. 수직으로 정렬된 ZnO 나노 rod가 코팅된 표면의 초소수성-초친수성 변환.

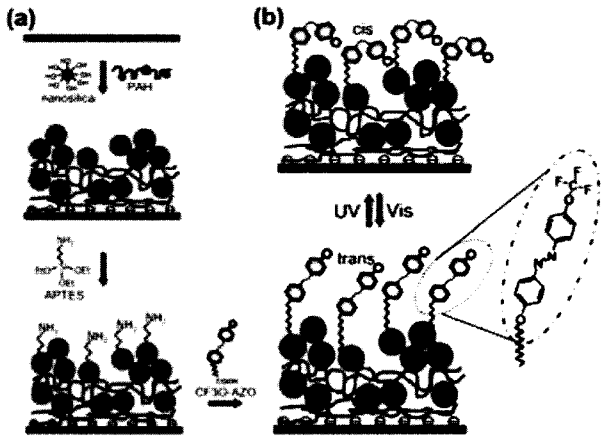


그림 7. LBL로 도포한 고분자/실리카 나노 입자 코팅에 아노벤젠을 처리하여 얻은 광응답형 나노 기공 필름의 모식도.

이와 같이 제작된 MWNT film은 **그림 8**과 같이 접촉각 156°의 초소수성을 나타내었다. 이 필름을 electrowetting 처리를 하면 표면에서 산소 함량이 증가되는 것을 XPS로 확인할 수 있었고 결과적으로 친수성이 증대되어 약 50 V의 전압을 가해줄 경우 초소수성으로 전환되었다.[4]

4. 광응답형 유체 제어 시스템

앞서서 초소수성 필름과 초친수성 필름 사이의 변환은 주로 빛에 의하여 이루어졌다. 이는 빛이 가장 손쉽게 사용될 수 있는 에너지이고 리쏘그래피를 이용한 패터닝이 가능하기 때문이다. 최근에는 이와 같이 빛에 의하여 실시간으로 필름의 표면 에너지를 변화시켜 필름 위에 존재하는 유체를 이동시키거나 이들 유체가 이동하는 채널을 on/off 시키는 연구가 많이 수행되고 있다. 처음 표면에서 유체의 이동을 제어하는 기술을 발표한 것은 Ichimura 연구팀으로 아조벤젠이 치환된 링구조의 양극성 화합물을 실리콘 표면 위에 코팅하여 아조벤젠이 trans의 상태에 있을 때 낮은 surface 에너지가 되게 하고 cis 상태에 있을 때 높은 극성이 되게 분자 디자인을 **그림 9**와 같이 수행하였다. 이 표면은 UV를 조사하면 cis로 이성질체화가 진행하여 친수성이 되고 파란색의 가시광선을 조사하면 trans로 돌아와 소수성이 증가한다. 특히 재미있는 것은 **그림 10**과 같이 비대칭적인 가시광선을 조사할 경우 가시광선의 세기가 큰 부분부터 가시광선의 세기가 약한 쪽으로 표면의 올리브 오일 방울이 이동한다는 것이다. 이는 약한 극성의 올리브 오일이 극성이 높은 cis가 많은 블루의 가시광선을 덜 조사받은 쪽으로 더욱더 wetting 하기 때문인데 다시 대칭적인 가시광선 조사를 하면 이 올리브 오일의 움직임은 정지된다.[5]

Jeffrey S. Moore 그룹은 Photosensitive Self-Assembled Layer (SAM)를 이용하여 마이크로 채널 내부에서 유체의 움직임을 제어하는 연구를 발표하였다. **그림 11**과 같은 nitrobenzyl ester 구조의 분자를 표면 코팅할 경우 UV 조사시에 이 결합이 깨어져서 친수성인 카르복실산으로 변화된다. 따라서 마이크로 채널위에 포토마스크로 친수성 유체가 이동할 공간에만 친수성 SAM을 형성하게 되면 효율적으로 친수성 유체의 움직임을 제어할 수 있었다. 이 연구는 후에 채널

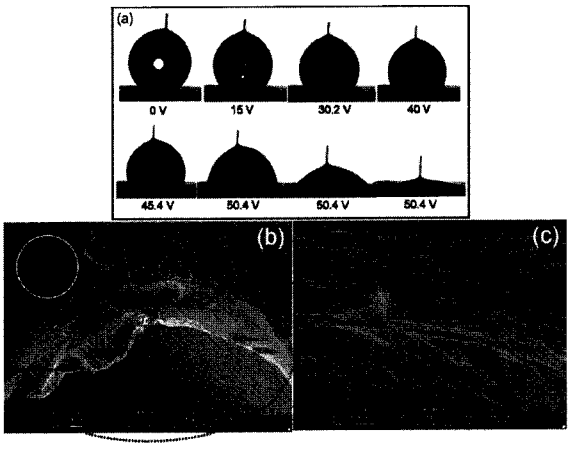
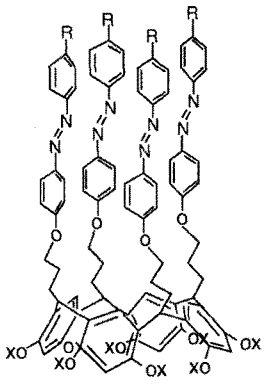


그림 8. Bucky 페이퍼를 electrowetting 하여 구현되는 초소수성-초친수성 MWNT 필름.



X = $-CH_2COOH$
R = $-(CH_2)_7CH_3$

그림 9. Trans-cis 변환에 의하여 극성이 현저히 변화되는 광응답형 단분자.

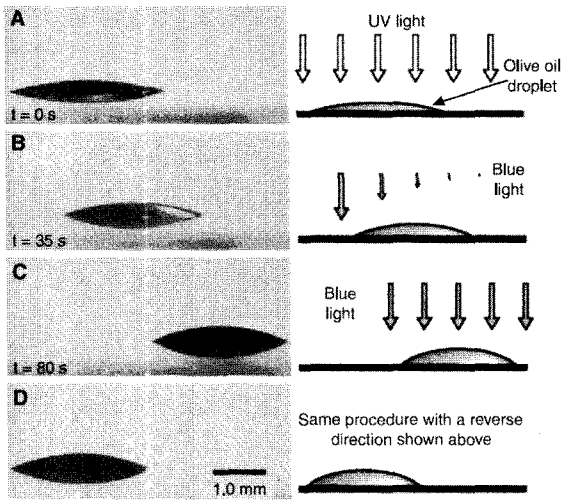


그림 10. 비대칭적 가시광선 조사에 의한 올리브 오일의 이동.

단백질에 응용되어 나노 밸브 제작에 응용되었다.[6]

5. 결론

지능형 표면은 단순한 외부의 자극을 이용하여 표면 에너지를 제어하는 기술이다. 초기의 초소수성-초친수성 변환 연구는 이제는 마이크로 채널을 따라서 유체의 이동을 제어하거나 나노 밸브 등의 연구에 활용되고 있다. 현재 대부분의 논문에서 아조벤젠과 같은 광응답형 분자 그룹의 파장에 따른 이성질체화를 대부분 사용하고 있는데 이는 간편한 실험실적 방법으로서 단순한 기초연구에는 유리하지만

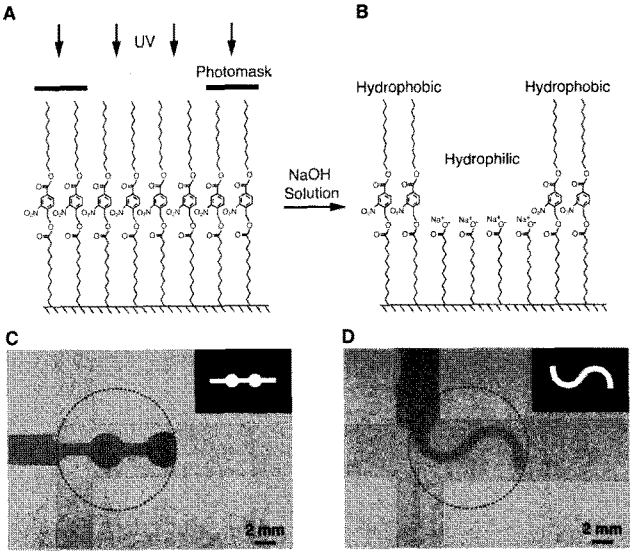


그림 11. 표면 패터닝을 통한 마이크로 채널에서의 친수성 유체의 이동 조작.

마이크로 채널 시스템의 실용화를 위해서는 기존의 전지 기판과 같이 전기적으로 구동되는 시스템의 개발이 필수적일 것으로 보인다. 마이크로 혹은 나노 채널의 연구에서 기존의 전기 모터는 더 이상 사용되지 못할 것으로 보여지고 따라서 인공 근육과 같은 새로운 개념의 기술이 융합되어 마이크로/나노 유체의 움직임을 제어하고 활용하게 되지 않을까 생각되어진다. 현재 인공 근육 분야에서 사용되는 고분자 재료는 소형화 또한 용이하다. 나노 인공 모터나 나노 인공 셔틀 등이 나노 유체 시스템과 결합되어 다양한 분야에 활용되는 모습을 기대해본다.

참고문헌

1. M. Ma and R. M. Hill, *Curr. Opin. in Colloid & Interfac. Sci.*, **11**, 193 (2006).
2. X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang, and D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 62 (2004).
3. H. S. Lim, J. T. Han, D. Kwak, M. Jin, and K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14458 (2006).
4. B. Kakade, R. Mehta, A. Durge, S. Kulkarni, and V. Pilai, *Nano Lett.*, **8**, 2693 (2008).
5. K. Ichimura, S.-K. Oh, and M. Nakagawa, *Science*, **288**, 1624 (2000).
6. B. Zhao, J. S. Moore, and D. J. Beebe, *Science*, **291**, 1023 (2001).