

# Self-cleaning 및 초발수 가공

이명선, 박원호<sup>1</sup> · 충남대학교 신소재연구소, <sup>1</sup>충남대학교 유기소재·섬유시스템공학과

## 1. 서론

최근에 젖지 않으면서 물방울이 쉽게 미끄러지는 표면, 즉 초발수성(superhydrophobic 혹은 ultrahydrophobic) 표면에 대한 관심이 집중되고 있다. 초발수성 표면은 발수성(water-repellency), 자기세정력(self-cleaning) 및 anti-fouling과 같은 기능을 동시에 얻을 수 있기 때문에 연구자들의 많은 관심을 끌고 있다. 고체 표면의 초발수성은 학문적인 관심뿐만 아니라 우리의 일상생활과도 밀접한 연관이 있다. 즉, 건물 외벽 및 실내 장식, 자동차 내외장, 의류 및 식기 등의 표면을 수요자가 원하는 방식으로 제조할 수 있어 보다 쾌적하고 편리한 생활환경을 제공할 수 있다는 면에서 활발히 연구가 진행되고 있다. 우리의 일상생활에서 요구되는 초발수성 표면은 자연에서 그 기본원리를 찾을 수 있으며, 자연의 다양한 생물체 및 생체물질의 기본구조, 원리 및 메커니즘을 모방 및 응용하여 공학적으로 활용하고자 하는 '자연모사기술'의 모티브가 되기도 한다.

Neinhuis와 Barthlott은 연꽃잎이 진흙과 같은 불순물에 대해 표면을 깨끗하게 유지함을 보고하였으며[1], 연꽃잎과 같이 불순물로부터 표면을 깨끗하게 유지하는 유기체는 도마뱀 발바닥(Gecko feet)[2], 곤충의 날개를 비롯하여 식물은 200여 종 이상이라고 한다. 이러한 유기체의 이상적인 모델이 연꽃잎이며, 연꽃잎에 물방울이 떨어졌을 때 물방울이 연꽃잎의 표면에 퍼지지 않고 구형으로 뭉쳐져 먼지나 부스러기와 함께 굴러 내리므로 표면을 항상 깨끗하게 유지하게 된다. 연꽃잎이나 토란잎과 같이 먼지로부터 잎의 표면을 항상 깨끗하게 유지하는 것을 자기세정력이라 한다. 이들 표면에는 마이크로나 나노크기의 돌기가 존재하며 이에 따른 표면요철(rough surface)에 의해 초발수성과 자기세정력이 나타나는 것으로 알려져 있다[3,4]. 본 총설에서는 초발수성과 자기세정(self-cleaning)의 원리를 연꽃잎을 비롯한 식물에서 찾아보았으며, 연꽃잎과 같이 초발수성을 부여하는 새로운 방법들을 소개하고자 한다.

## 2. 자기세정 효과

### 2.1. 자기세정 표면

자연계에 존재하는 생체물질의 표면은 현재 공업적으로 많이 사용하는 엔지니어링 소재로부터 제작한 표면에 비해 매우 뛰어난 성능을 가지는 경우가 있는데, 그 대표적인 예가 연꽃잎의 초발수성 표면을 들 수 있다[5,6]. Figure 1을 살펴보면 연꽃잎은 발수성이 있을 뿐만 아니라 미립자 오염물질에 대해 점착성이 없으며 (a), 오염입자들이 연잎에 묻으면 입자들과 연잎 표면 사이의 물리적 응집력이 약하기 때문에 오염입자들은 연잎에 떨어지는 물방울에 의해 물방울 표면에 응집하게 되어 물방울과 함께 흘러내리므로 표면이 깨끗하게 된다(b,c). 이러한 현상은 오염입자들과 연잎 표면 사이에는 약한 반데르 발스 결합이 작용하기 때문이며, 이 결합력 보다

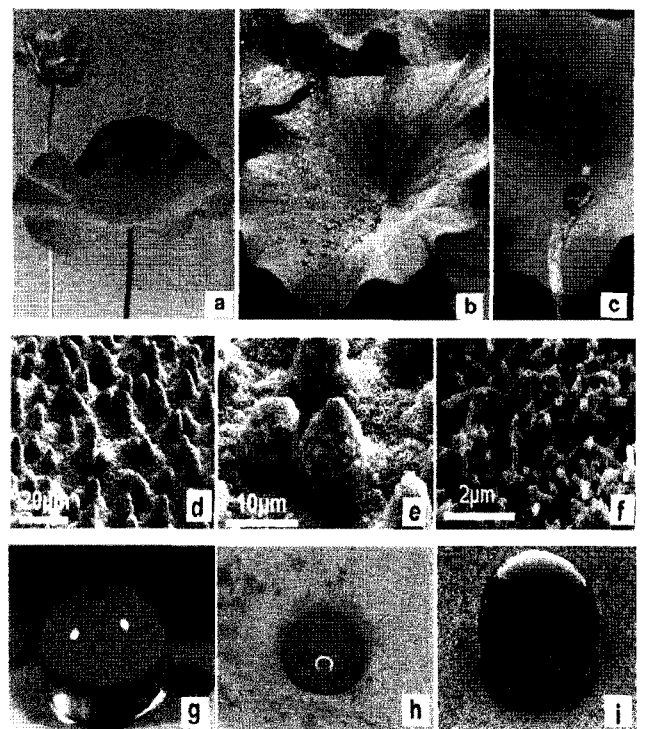


Figure 1. 초발수성과 자기세정력의 연꽃잎[21].

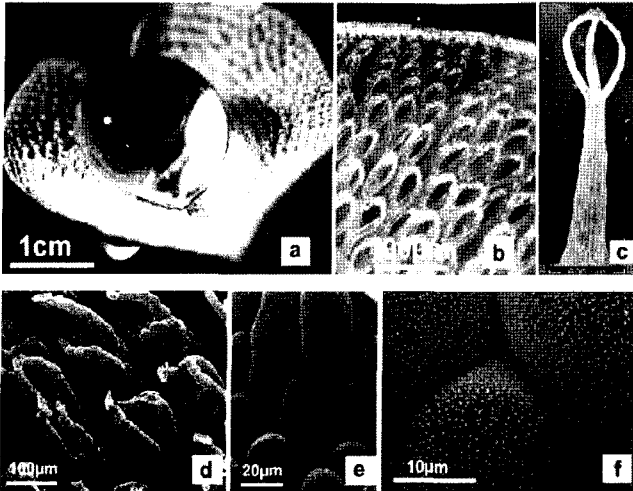


Figure 2. 양치식물 salvinia (생이가래)의 표면구조[21].

오염입자들이 물방울 표면에 응집하는 응집력이 더 강하기 때문에 일어난다. 즉, 물방울이 움직일 때 표면의 오염입자들을 제거하는 자기세정력은 초발수성 표면에서 발생한다.

전자현미경으로 연잎 표면을 관찰하면 Figure 1의 d~f와 같이 수많은 미세한 돌기들로 이루어져 있으며, 이 돌기들은 직경 1 nm 가량의 수소성 밀랍 결정으로 덮여 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 특성은 연잎 표면에 초발수성을 부여하게 된다. 또한, 연잎의 표면에너지가 낮아 연잎에서 물방울은 구형을 형성하며(g-i), 호지성의 입자인 sudan-red를 연잎 표면에 뿌려 물방울을 떨어뜨렸을 때 연잎과 sudan-red 사이의 결합력보다 물방울과 sudan-red의 결합력이 더 크므로 sudan-red가 물방울에 응집되어 연잎 표면이 깨끗해지는 자기세정력을 나타내며(h), Figure 1(i)의 경우에는 먼지 입자들이 물방울 표면에 응집된 사진이다[7-11].

Figure 2는 우리나라를 비롯한 아시아와 유럽지역에 분포하는 연꽃과 같이 연못이나 논에 떠서 서식하는 양치식물인 salvinia (생이가래)이다. Neinhuis와 Barthlott의 연구에 의하면 salvinia 역시 그 표면에 나노 크기의 돌기(hair) 구조로 이루어져 있어 발수성과 자기세정력이 있다. salvinia의 돌기구조는 끝이 왕관처럼 생겼으며(Figure 2(c)), 끝부분에 공기를 포함하고 있어 초발수성을 가진다고 한다[21].

Figure 3은 여러 가지 식물의 잎을 SEM 사진으로 관찰한 것으로 a-h 식물의 이름은 Table 1에 표기한 순서와 동일하며, Table 1에 이들 식물의 물 접촉각을 나타내었다. Barthlott와 Neinhuis가 관찰한 8가지의 식물 중에 친수적인 잎 (WCA < 110°)은 대체로 잎 표면에 돌출된 구조체가 없는 매끄러운 편이다 (a-d). 반면에 발수성(water-repellence)이 있는 잎은 다

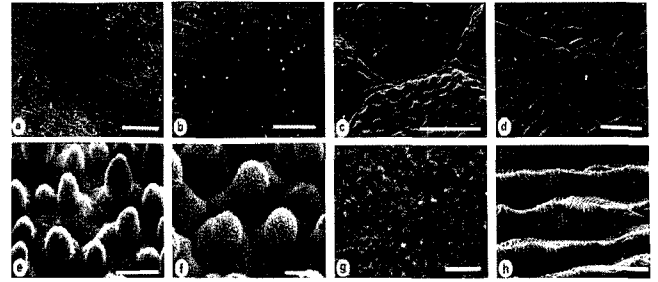


Figure 3. 요철이 있는 식물의 잎의 SEM images[1].

Table 1. 여러 식물 잎의 물에 대한 접촉각[1]

Plant species	WCA
<i>Gnetum gnemon</i>	55.4±2.7
<i>Heliconia densiflora</i>	28.4±4.3
<i>Fagus sylvatica</i>	71.7±8.8
<i>Magnolia denudata</i>	88.9±6.9
<i>Nelumbo nucifera</i>	160.4±0.7
<i>Colocasia esculenta</i>	159.7±1.4
<i>Brassica oleracea</i>	160.3±0.8
<i>Mutisia decurrens</i>	128.4±3.6

양한 형태의 구조체가 잎 표면에 존재하며 돌기 최외층은 밀랍 결정으로 덮여 있다(e~h). 이들의 접촉각은 150° 이상이다. 또한, Figure 3(h) *mutisia decurrens*와 같이 돌출구조가 존재하지 않지만 표피의 주름에 의한 요철에 의해서도 표면이 매끄러운 표면과 돌기구조에 의한 요철이 있는 잎의 접촉각의 중간 정도를 나타낸다[1,13,21].

Figure 4는 잎의 돌출구조에 의한 요철이 입자와 표면 사이의 접촉면적을 감소시키는 영향(a), 수은방울은 밀랍 결정으로 덮여 있는 돌출구조의 끝부분에 정지함으로써 토란잎과의 접촉면적을 최소화하는 것을 알 수 있으며(b), 토란잎과의 최소 접촉면적을 가지며 수은방울이 움직임에 따른 오염입자들이 수은방울에 묻쳐지는 lotus effect에 의한 자기세정 효과를 나타낸 것이다(c). 지금까지 여러 가지 식물의 잎을 살펴본 것과 같이 식물 표면에 존재하는 돌출기구의 최외각 표피에 밀랍 결정으로 덮여 있다는 것은 계면현상에서 언급되는 극성기가 부족하거나 극성기가 없는 표면은 계면장력이 낮아서 물과 고체표면의 계면을 최소화하여 Figure 4(b)와 같은 모습으로 접촉한다. 따라서, 낮은 표면에너지의 거친 고체표면에서 물방울은 고체와의 접촉면적을 최소화하며 이 과정에서 물방울은 퍼지지 않고 구형을 형성하게 되며, 이와 같은 표면 위의 오염입자와 표면 사이의 응집력이 오염입자와 물방울과의 응집력보다 더 강하다면 자기세정력을 기대하기는 어렵다. 오염입자와 고체표면 사이의 계면이 최소화되어 (Figure 4(a)) 오염입자와 표면 사이의 응집 또한



(a) 매미의 날개 위의 오염 (b) 토란잎 위의 수은 (c) 토란잎의 Lotus effect

Figure 4. 요철이 있는 표면에서의 오염입자[1].

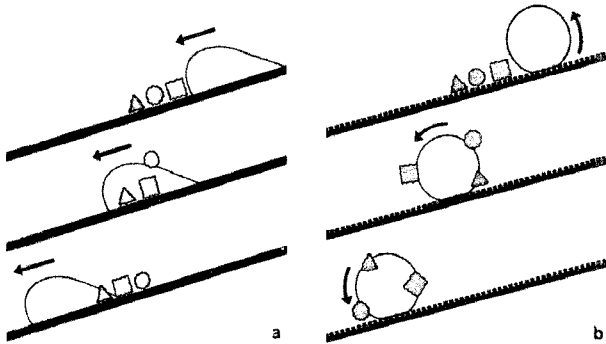


Figure 5. 고체 표면 요철과 자기세정 사이의 관계[1].

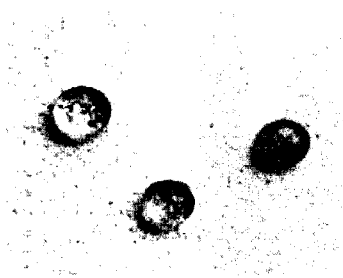


Figure 6. 초발수성 표면에서 관찰할 수 있는 자기세정 효과.

최소화되면, 오염입자는 물방울에 의해 뭉치게 되며 물방울이 움직임에 따라 고체표면에서 제거된다. 매끄러운 표면에서 제거되는 많은 입자들은 고체 표면의 젖음성에 영향을 받는다. 즉, 큰 접촉각의 고체표면에서는 물방울이 퍼

지지 않고 고체표면을 구르는 속도가 상대적으로 느리기 때문에 오염입자들은 물방울 쪽으로 옮겨지게 되며 물방울이 움직임에 따라 물방울의 뒤편에 위치하여 고체표면에서 제거된다(Figure 5(b)). 그러나 접촉각이 낮은 고체 표면에서는 물방울이 빠르게 퍼지며 현저히 빠른 속도로 물방울이 매끄러운 표면을 미끄러진다. 따라서, 오염입자들은 움직이는 물방울의 앞쪽에 위치하게 되며 고체표면에 남게 된다(Figure 5(a))[1].

## 2.2. 초발수성

고체표면에 물방울을 떨어뜨리면 고체표면과 어느 정도의 각도를 형성한다. 표면의 젖음 정도를 물방울과 고체표면의 접촉각으로 표현할 수 있으며, 큰 접촉각을 형성한다는 것은 물이 구형을 형성하고 있음을 의미하며(Figure 7(b)), 물방울과 표면 사이의 실제적인 접촉은 젖음성이 좋은 표면에 비해

아주 작다. 즉, 젖음성이 좋은 표면에서 물방울은 쉽게 퍼지며 그 접촉각은 90° 미만이다(Figure 7(a)). 일반적으로 고체 표면과 물과의 접촉각이 90° 미만이면 친수성, 90° 이상을 소수성 표면이라고 한다. 젖음성이 좋은 표면, 즉 친수성 표면에는 물방울이 넓게 퍼지며, 접촉각이 10° 미만인 경우를 초친수성 표면이라고 한다. 접촉각이 10° ~ 89° 인 표면을 친수성, 90° ~ 150° 의 접촉각을 형성하는 표면을 초소수성 표면이라고 하며, 접촉각이 150° 이상이면서 기울임각(tilt angle, TA, Figure 8 참조)이 10° 미만인 경우를 초발수성 표면이라고 한다[15]. 친수성 고체의 표면이 요철이 있으면 친수성이 커지며, 반대로 소수성 고체의 표면이 요철이 있다면 더욱 소수성이 강하게 된다. 따라서, 고체 표면이 친수성인가 소수성인가에 대한 영향은 고체 표면의 화학적 특성에 의한 표면 에너지의 영향을 받지만, 또한 고체 표면의 거칠음, 즉 요철에 의해서도 영향을 받음을 알 수 있다.

고체표면이 매끄러울 경우(Figure 7(a)) 고체표면에 대한 액체의 접촉각  $\theta$ 는 역학적, 열역학적 평형 관계에 의해 다음과 같은 Young의 방정식 ( $\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$ )에 의해 결정된다. Figure 7(c)와 같이 표면에 2 가지의 물질이 미세복합구조를 이루고 있을 때의 접촉각을 Cassie 식 ( $\cos \theta_c = A_1 \cos \theta_1 + A_2 \cos \theta_2$ )으로 나타낼 수 있다.  $\theta_1$ 과  $\theta_2$ 는 물질 1과 물질 2의 물에 대한 고유의 접촉각이며,  $A_1$ 과  $A_2$ 는 물질 1과 2가 표면을 차지하는 비율이다. 물질 2가 액체일 때 균일한 젖음으로 인한 친수성 표면이 되며, 물질 2가 공기인 경우,  $\theta_2 = 180^\circ$  이며, 물질 1의 비율  $A_1$ 을 매우 작게 하면  $\theta_c$ 가 커져서 초발수성 물질이 된다 (Figure 7(d)). 초발수성을 부여하는 방법은 고체의

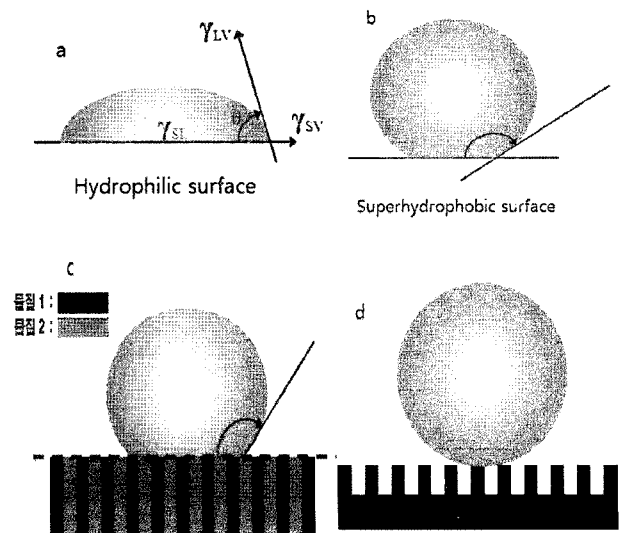


Figure 7. 고체 표면과 물과 접촉.

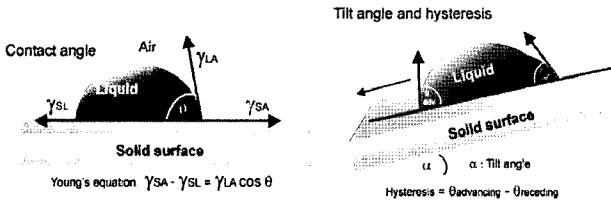


Figure 8. 고체 표면과 물과 접촉각과 기울임각 (TA).

낮은 표면에너지와 표면 요철을 제어함으로써 가능하다. 전통적인 발수기공법이나 최근에 새롭게 제시되고 있는 초발수성 발현 방법에는 소수성 재료를 이용하였으나, 친수성 재료를 물질 1로 이용하며 그 비율  $A_1$ 을 극단적으로 작게 하면 초발수성 표면이 된다[6,16,21].

최근에는 피리딘계, 실리콘 수지계, 플루오르 화합물 등의 발수제와 섬유를 화학결합시켜 발수성을 부여하는 전통적인 기공법보다는 물질 1의 비율을 극단적으로 감소시켜 표면 요철을 형성시켜 초발수성을 부여하는 방법에 연구자들의 이목이 더 집중되고 있다.

따라서, Figure 7(d)와 같은 초발수성 표면 발현을 위한 선행연구를 제시하고자 한다. 초발수성 표면을 부여하는 방법은 두 가지가 있다. 첫 번째는 물체의 표면을 낮은 표면에너지를 가지는 화학 물질로 코팅처리하는 방법이며, 두 번째는 낮은 표면에너지를 가지는 재질에 요철을 직접 부여하는 방법과 거친 기질을 만들고 그것을 낮은 표면에너지를 가지도록 개질하여 나노구조물을 인위적으로 형성하는 방법이다. 고체표면에 인공적으로 구조물을 형성시키는 경우는 표면에너지가 낮은 상태가 되기 위해서 Figure 7(d)와 같은 형태를 취하게 되는데, 이때 구조물 사이에 존재하는 공기층이 물질의 소수성 쿠션 역할을 하게 되며 물방울이 표면상에서 매우 높은 접촉각을 유지하게 된다[16,22].

### 3. 초발수성 표면 형성기술

연꽃잎의 표면구조와 같이 마이크로/나노 크기의 요철을 부여하는 방법으로 고분자와 용매 사이의 반응을 이용하여 벌집형태나 자기조립 과정을 통한 돌기구조를 형성하는 화학적 방식이 유용하게 사용되어 왔지만, 마이크로/나노 구조체가 화학반응에 의해 임의적으로 형성됨으로써 일정한 형태의 의도된 크기로 제어하기 어려우며, 원하는 위치에 선택적으로 형성시키는 것 역시 불가능하다는 단점을 가지고 있어 다양한 기술을 이용한 방법이 제시되었다.

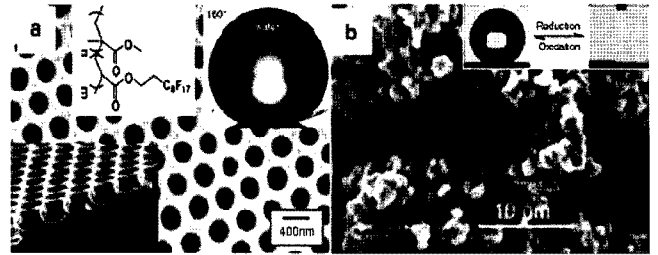


Figure 9. 낮은 표면에너지를 가지는 고분자의 표면에 요철을 부여한 SEM 사진[14]; (a) The honeycomb-patterned film cast from a solution of the polymer shown in the inset under humid[24], (b) The PPy porous film made by electro- and chemical polymerization and transition of hydrophobic state[25].

#### 3.1. 낮은 표면에너지 재료에 대한 요철부여

poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) 필름을 연신하면 필름 표면에 넓게 기공이 분포하게 되며 이 기공으로 인해 초발수성을 부여하는 방법[15], 테프론 필름을 산소플라즈마 처리하여 168°의 물 접촉각 (WCA)을 나타내는 초발수성 부여[16], Figure 9(a)에 나타난 것처럼 플루오르계 공중합체 고분자 용액을 캐스팅하여 아주 작은 기공으로 이루어진 초발수성 멤브레인 [24], 전기 고분자중합(electropolymerization)과 화학적 고분자중합에 의한 친수성 고분자인 polypyrrole 필름에 소수성인 perfluorooctanesulfonate (PFOS)를 겹겹이 적층하여 hill-and-valley의 표면구조를 형성하여 표면 요철에 의한 초발수성을 부여할 수 있으며, 소수성과 친수성 고분자의 위치를 바꾸어 요철 표면을 나타낸다면 초발수성을 부여할 수 있다 (Figure 9(b))[25].

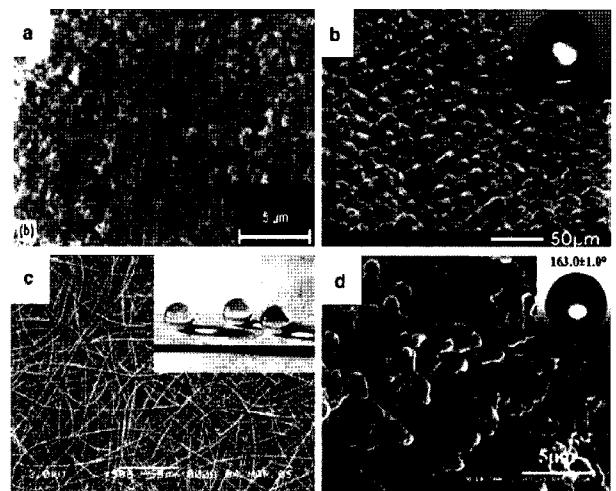


Figure 10. 실리콘계 고분자에 요철을 부여한 초발수성 표면의 SEM 사진[14]; (a) PDMS surface treated by CO<sub>2</sub>-pulsed laser[26], (b) lotus leaf-like PDMS surfaces by nanocasting[27], (c) PS-PDMS/PS electrospun fiber mat and the droplets on it[28], (d) PS-PDMS surface cast film from a 5 mg/ml solution in DMF in humid air[29].

또 다른 낮은 표면에너지 재료로는 polymethylsiloxane (PDMS)이 있다. PDMS는 본질적으로 변형하기 쉬운 특성을 가지며 소수성으로 인하여 다양한 방법으로 초발수성 표면을 형성할 수 있다. PDMS 필름에 CO<sub>2</sub>-pulsed 레이저 처리하여 기공성과 사슬배향의 변형으로 WCA가 175°까지 향상됨[26]과 나노캐스팅 방법을 통하여 초발수성의 PDMS 표면이 형성 가능하다. 즉, 연꽃잎의 돌기구조를 응용한 음의 PDMS 템플레이트를 통하여 양의 PDMS 템플레이트를 복제하여 얻은 PDMS는 Figure 10(b)에 나타난 것처럼 연꽃잎과 같은 돌기구조를 가지므로 초발수성을 발현할 수 있다[27]. PS-PDMS 공중합체를 전기방사하여 만들어진 나노웹은 초발수성 멤브레인이며, 공중합체의 PDMS 성분을 증가시킴으로써 또한 섬유직경을 감소시킴으로써 표면요철을 증가시켜 WCA를 163°까지 향상시킨 예도 있다[28].

### 3.2. 요철표면의 형성 및 낮은 표면에너지 물질로 개질

거친 표면을 형성하는 방법에는 다양한 방법이 있다. 기계적 인장, 레이저/플라즈마/화학적 에칭(etching), 리소그래피(lithography), 졸-겔법, 전기적/화학적 반응, 전기방사 및 화학적 기상증착법 등 여러 가지가 있다.

#### 3.2.1. 에칭 및 리소그래피(etching and lithography)

에칭은 거친 표면을 형성하는 직접적이면서 효과적인 방법이다. 플라즈마 에칭, 레이저 에칭 및 화학적 에칭은 과거에 초발수성 직물을 형성하기 위해 사용되어 왔던 방법들이다.

poly(ethylene terephthalate) (PET) 기질에 산소 플라즈마 에칭 후에 tetraethylsilane을 이용하여 화학적 기상증착하여 초발수성 표면을 얻을 수 있다. 알루미늄과 같이 다형태결정의 금속에 단층 선택적 화학 에칭과 같은 방법으로 표면에 요철을 부여 후에 fluoroalkylsilane 처리하면 초소수성을 나타내게 된다[30]. photolithography, electron beam lithography, X-ray lithography, soft lithography, nanosphere lithography 등과 같은 리소그래피 방식은 먼저 기판 위에 스피닝코팅을 하여 균일한 고분자 박막을 형성하고, 형성된 고분자 박막 위에 음각의 패턴을 가진 몰드를 접촉시킨다. 그 후 온도를 고분자의 유리전이 온도 이상으로 가해줌으로써 모세관현상을 유발하여 1차 마이크로 구조물을 형성시키고, 뒤이어 형성된 마이크로 구조물 상에 나노 크기의 음각 패턴을 가진 몰드를 접촉시킨 후 다시 2차 가열을 통해 이미 형성된 마이크로 구조물 상에 나노 구조물을 형성시키는 방법이다. 이 방법은 정밀하게 제어된 마이크로/나노범위 구조물을 원하는 위치에 형

성시킬 수 있다는 장점을 가지고 있어 초발수성 표면의 제조 뿐만 아니라 젖음성 정도도 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있다[31,32].

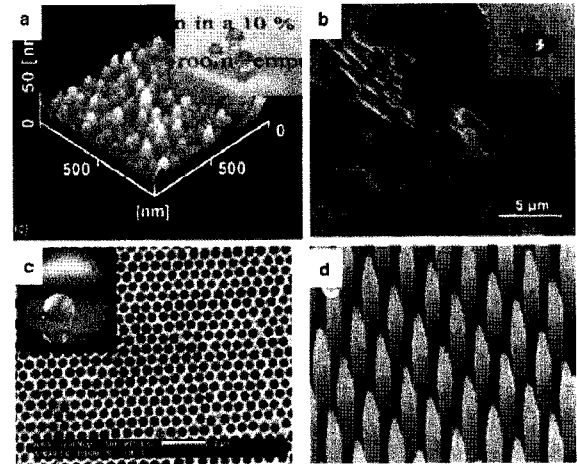


Figure 11. 에칭과 리소그래피에 의한 초발수성 표면[14]; (a) AFM image of the PET surface coated with TMS layer after the oxygen plasma treatment[39], (b) SEM image of the aluminum surfaces etched with a Beck's dislocation etchant for 15s at room temperature and the shape of a droplet on the surface after fluoroalkylsilane coating[41], (c) SEM image of a gold film electrodeposited through a submicrometer sphere template[32], (d) SEM image of the nanopillars hydrophobization the base diameter of the pillars is about 120 nm[23].

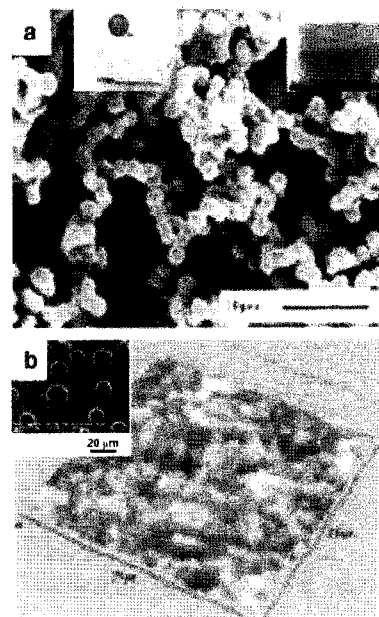


Figure 12. 졸-겔 공정에 의한 초발수성 표면 제조[14]; (a) SEM image of the methyltriethoxysilane (MTEOS) sol-gel foam[39], (b) AFM image of sol-gel foam film containing 30 wt % colloidal silica[36].

3.2.2. 졸-겔법

졸-겔법은 다양한 재료에 초발수성 표면을 부여하는 일반적인 방법이다. 졸-겔 공정 중에 이미 낮은 표면에너지로 가지는 재질로 만들어지기 때문에 더 이상의 초발수성을 얻기 위한 공정이 필요하지 않은 방식이다[35-38]. organotriethoxysilanes으로 노출되는 온도에 따라서 초친수성과 초발수성을 가지는 다공성의 졸-겔 발포체를 제조할 수도 있고, 교질의 실리카 입자와 fluoroalkylsilane을 이용하여 alkoxy silane 성분을 가수분해와 축합으로 super-liquid-repellency을 가지는 졸-겔 필름도 제조 가능하다. 또한, 낮은 표면에너지의 물질을 졸 단계에서 혼합하는 것 대신에 silica-base 겔 필름을 개질하여 투과성의 초발수성 표면을 제조하기도 한다[37].

3.2.3. Layer-by-layer(LBL) and colloidal assembly

LBL 자기조립은 정전기 상호작용과 수소결합을 이용하여 필름 두께와 화학적 특성을 제어할 수 있는 방식으로 얇은 필름을 코팅하는 것이다. pH에 민감한 poly(allylamine hydrochloride)/poly(acrylic acid) (PAH/PAA) 다층을 제조하기 위해 LBL 기술이 이용되기도 한다. 이는 적절한 산처리에 의해 벌집모양의 요철 표면이 형성되며, tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)-1-trichlorosilane의 화학적 기상증착 처리 후 2시간 열처리에 의해 초발수성을 나타내게 된다. 콜로이드계에서 조립은 초발수성 부여를 위한 표면을 직접적으로 부여하는 방식이다. 에폭시와 아민기 사이의 반응을 통해 에폭시 개질된 silica 입자에 70 nm의 아민 개질된 silica 입자를 공유결합으로 그래프트하여 나무딸기와 같은 입자를 처리하여 이중 표면요철을 부여하는 연구도 진행되었다[40-42].

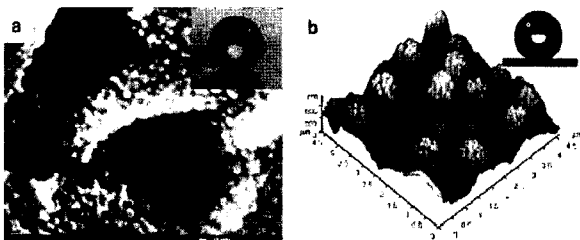


Figure 13. Double-roughened superhydrophobic surfaces made by (a) layer-by-layer assembly[51] and (b) colloidal assembly[52].

3.2.4. 전기화학적 반응과 침착(electrochemical reaction and deposition)

전기화학적 반응과 침착은 초발수성 표면을 형성하는 일반적인 방법 중의 하나이다. 고분자 전해질 다층으로 개질한

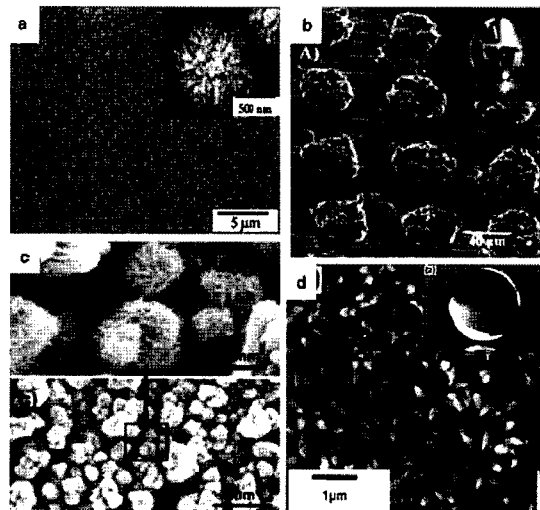


Figure 14. SEM images of the superhydrophobic surfaces made by electrochemical reaction and deposition or chemical bath deposition[14]. (a) Dendritic gold cluster formed on an ITO electrode modified with a polyelectrolyte multilayer[43] (b) Copper surface with dual-scale roughness and the droplet on it[46] (c) The copper surface after electrochemical reaction with sulfur gas[47] (d) The BCH-LA nanopin films and the contact angle[45].

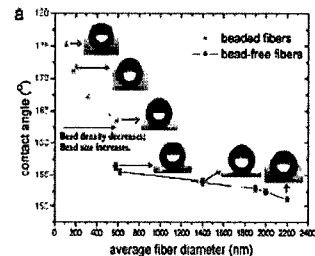


Figure 15. Superhydrophobic surfaces by modifying electrospun fiber mats with fluorinated polymer. The plot shows the effect of fiber morphology on the contact angle[14].

indium tin oxide(ITO) 전극에 전기화학적 침착에 의해 dendritic gold clusters로 덮여 있는 표면을 n-dodecanethiol 단층의 침착한 이후에 초발수성을 나타낸다[43]. 또한 전기침착(electrodeposition)에 의해 초코렛 칩 쿠키를 닮은 이중 요철의 구리표면은 CF<sub>4</sub>를 처리하여 160° WCA의 초발수성을 나타내는 방법이 있다.

전기화학 반응법으로 Cu 혹은 Cu-Sn을 철판에 합금하여 perfluorosilane을 처리하여 연꽃잎과 같은 표면구조를 가지는 초소수성의 금속 표면을 형성한 예도 있다[44]. 나노구조 표면을 형성할 수 있는 또 다른 방법은 염화코발트에 요소를 더한 수용액에 유리 기판을 넣어서 기판 표면에 brucite-type의 수산화코발트(BCH)을 석출시키고, 석출된 BCH는 나노핀 필름을 형성하여 라우린산으로 개질하였을 때 178°의 높은 WCA를 얻을 수 있다(Figure 14 (d))[45].

3.2.5. 그 밖의 방법

전기방사는 나노섬유를 형성할 수 있는 효과적인 방법인 동

시에 초발수성을 위한 충분한 요철표면을 부여할 수 있는 방법이다. 소수성 재질을 전기방사하여 초발수성을 유도할 수 있다[48-50]. 그 한 예로 iCVD(initiated chemical vapor deposition)에 의해 전기방사한 웹에 플루오르계 고분자를 코팅하여 얇은 층을 형성하는 방법으로 175°의 WCA를 가지는 초발수성을 부여할 수 있다[14].

### 참고문헌

1. W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta*, **202**, 1, (1997).
2. W. R. Hansen, K. Autumn, *Proceedings of the National Academy of Science*, **102**, 385, (2005).
3. C. Neinhuis, W. Barthlott, *Annal of Botany*, **79**, 667, (1997).
4. M. Ma, Y. Mao, M. Gupta, K. K. Gleason, G. C. Ruturidge, *Macromolecules*, **38**, 9742, (2005).
5. 황선일, 서민호, "생체모방산업의 창출동향", 한국과학기술정보원, 2005
6. 김두완, 김정엽, *기계와재료*, **17**, 13, (2005).
7. O. Pitois, X. Chateau, *Langmuir*, **18**, 9751, (2002).
8. T. S. Chow, *J. Phys:Condens Matter.*, **15**, 83, (2003).
9. T. S. Chow, *Nanotechnology*, **18**, 1, (2007).
10. L. Raibeck, J. Reap, B. Bras, *CIRP J. Manufacturing Science and Technology*, **1**, 230, (2009).
11. A. Marmur, *Langmuir*, **20**, 3517, (2004).
12. W. Barthlott, K. Riede, M. Wolter, *Amazoniana*, **13**, 47, (1994).
13. B. Bhushan, J. C. Jung, *Nanotechnology*, **17**, 2758, (2006).
14. M. Ma, R. M. Hill, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **11**, 193, (2006).
15. A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Monatsh Chem.*, **132**, 31, (2001).
16. E. Hosono, H. Zhou, *AIST*, **106**, 26, (2006).
17. B. Bhushan, Y. C. Jung, *Ultramicroscopy*, **107**, 1033, (2007).
18. C. W. Extrand, *Langmuir*, **18**, 7991, (2002).
19. Y. C. Jung, B. Bhushan, *Nanotechnology*, **17**, 4970, (2006).
20. Y. C. Jung, B. Bhushan, *J. Microsc.*, **229**, 127, (2008).
21. K. Kerstin, B. Bhushan, W. Barthlott, *Prog. Materials Sci.*, **54**, 137, (2009).
22. 정훈의, 서갑양, *기계저널*, **46**, 75, (2006).
23. E. Martinez, K. Seunarine, H. Morgan, N. Gadegaard, C. D. W. Wilkinson, *Nano. Lett.*, **5**, 2097, (2005).
24. L. Feng, S. Li, J. Zhai, Y. Song, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1221, (2002).
25. T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir*, **12**, 2125, (1996).
26. T. L. Sun, L. Feng, X. F. Gao, L. Jiang, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 644, (2005).
27. D. Quere, *Rep. Prog. Phys.*, **68**, 2495, (2005).
28. R. N. Wenzel, *Am. Dyest. Report*, **25**, 505, (1936).
29. S. Baxert, A. B. D. Cassie, *J. Tex. Inst.*, **36**, 67, (1945).
30. K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai, A. Takano, *Appl. Surf. Sci.*, **244**, 619, (2005).
31. R. Furstner, W. Barthlott, C. Neinhuis, P. Walzel, *Langmuir*, **21**, 956, (2005).
32. M. Callies, Y. Chen, F. Marty, A. Pepin, D. Quere, *Microelectron Eng.*, **78**, 100, (2005).
33. M. E. Abdelsalam, P. N. Bartlett, T. Kelf, J. Baumberg, *Langmuir*, **21**, 1753, (2005).
34. H. Notsu, W. Kubo, T. Shitanda, T. Tsuma, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1523, (2005).
35. X. J. Feng, L. Feng, M. H. Jin, J. Zhai, L. Jiang, D. B. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 62, (2004).
36. M. Hikita, K. Tanaka, T. Nakamura, T. Kajiyama, A. Takahara, *Langmuir*, **21**, 7299, (2005).
37. H. M. Shang, Y. Wang, S. J. Limmer, T. P. Chou, K. Takahashi, G. Z. Cao, *Thin Solid Films*, **472**, 37, (2005).
38. X. Wu, L. Zheng, D. Wu, *Langmuir*, **21**, 2665, (2005).
39. N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, C. C. Perry, P. Roach, *Chem. Commun.*, 3135, (2005).
40. L. Zhai, F. C. Cebeci, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Nano. Lett.*, **4**, 1349, (2004).
41. F. Shi, Z. Q. Wang, X. Zhang, *Adv. Mater.*, **17**, 1005, (2005).
42. N. Zhao, F. Shi, Z. Q. Wang, X. Zhang, *Langmuir*, **21**, 4713, (2005).
43. X. Zhang, F. Shi, X. Yu, H. Liu, Y. Fu, Z. Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3064, (2004).
44. N. J. Shirtcliffe, G. McHal, M. I. Newton, G. Chabrol, C. C. Perry, *Adv. Mater.*, **16**, 1929, (2004).
45. E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H. S. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13458, (2005).
46. J. Y. Shiu, C. W. Kuo, P. L. Chen, C. Y. Mou, *Chem. Mater.*, **16**, 561, (2004).
47. J. T. Han, Y. Jang, D. Y. Lee, J. H. Park, S. H. Song, D. Y. Ban, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3089, (2005).
48. A. Singh, L. Steely, H. R. Allcock, *Langmuir*, **21**, 11604, (2005).
49. M. Ma, R. M. Hill, J. L. Lowery, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge, *Langmuir*, **21**, 5549, (2005).
50. H. M. Shang, Y. Wang, K. Takahashi, G. Z. Cao, D. Li, Y. N. Xia, *J. Mater. Sci.*, **40**, 3587, (2005).
51. L. Zhai, F. C. Cebeci, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Nano. Lett.*, **4**, 1349, (2004).
52. W. Ming, D. Wu, R. Benthem, *Nano. Lett.*, **5**, 2298, (2005).

### ● 이 명 선 -----

1997. 동의대학교 생활과학대학 의류학과 졸업  
 1999. 부산대학교 대학원 섬유공학과(석사)  
 2002. 부산대학교 대학원 섬유공학과(박사)  
 2008-현재. 충남대학교 신소재연구소 전임연구교수  
 e-mail : mslee9993@cnu.ac.kr

### ● 박 원 호 -----

1985. 서울대학교 공과대학 섬유공학과 졸업  
 1987. 서울대학교 공과대학 섬유공학과(석사)  
 1993. 서울대학교 공과대학 섬유공학과(박사)  
 1996-1997. 미국 University of Massachusetts at Amherst (Post-Doc.)  
 1993-1999. 금오공과대학교 고분자공학과 부교수  
 2009-2010. 미국 North Carolina State University(방문교수)  
 1999-현재. 충남대학교 유기소재·섬유시스템전공 교수  
 e-mail : parkwh@cnu.ac.kr