

## 주기적 줄무늬 구조물 위의 물 액적에 관한 연구

최 호 진, 홍 승 도, 하 만 영<sup>†</sup>, 윤 현 식<sup>\*</sup>

부산대학교 기계공학부, <sup>\*</sup>부산대학교 첨단조선공학연구센터

### A Study for the Water Droplet on a Stripe-patterned Surface

Ho Jin Choi, Seung Do Hong, Man Yeong Ha<sup>†</sup>, Hyun Sik Yoon<sup>\*</sup>

School of Mechanical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

<sup>\*</sup>Advanced Ship Engineering Research Center, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received November 13, 2009; revision received December 7, 2009)

**ABSTRACT:** We investigated the variation in contact angle of a nano-sized water droplet on a nano stripe-patterned surface using molecular dynamics simulation. By changing the height and width of the stripe pillar, and the gap width of the stripes, we observed the contact angle of water droplet in equilibrium. When the surface energies were 0.1 and 0.3 kcal/mol, the calculated contact angles were in good agreement with the Cassie and Baxter equation. However, when the surface energy is 0.5 kcal/mol, the contact angles are observed to be perturbed along the Cassie and Baxter equation.

**Key words:** Stripe-patterned surface(줄무늬 패턴 표면), Water droplet(물 액적), Contact angle(접촉각), Hydrophilic(친수성), Molecular dynamics simulation(분자동역학)

#### 기 호 설 명

$f$  : 면적 분율  
 $H$  : 줄무늬 기둥 높이 [Å]  
 $L_{cont}$  : 액적의 접촉 길이 [Å]  
 $r$  : 거칠기율  
 $r_{ij}$  : 두 원자간의 거리 [Å]  
 $W_g$  : 줄무늬 사이 폭 [Å]  
 $W_s$  : 줄무늬 기둥 폭 [Å]  
 $U$  : 포텐셜 에너지

$\epsilon_s$  : 표면 에너지 [kcal/mol]  
 $\sigma$  : 특성 길이 [Å]  
 $\theta_0$  : 매끈한 표면 위의 접촉각 [°]  
 $\theta$  : 구조물 위 접촉각 [°]

#### 그리스 문자

$q_i, q_j$  : 각 원자의 전자기적 에너지  
 $\epsilon_0$  : 진공 유전율

#### 1. 서 론

액체가 높은 표면장력을 가지거나 고체 표면이 소수성인 경우 고체 표면과 액체는 높은 접촉각을 가지며, 액적은 거의 구와 같은 형상을 가진다. 반면, 낮은 표면장력을 가지는 액체와 친수성의 표면에서는 고체 표면을 따라 액적이 퍼지며, 만약 고체 표면이 구조물이나 거칠기를 가지는 경우 액체가 구조물의 간극으로 침투하는 현상이 발생한다.<sup>(1)</sup> 표면이 완전히 매끈하다고 가정하면, 고체 표면 위의 물액적 특성은 Young's equation으로 설명이 가능하다. 하지만 구조물을 가지는 표면의 경우에는 접촉각이 변한다고 알려져 있다. 고체

<sup>†</sup> Corresponding author

Tel.: +82-51-510-2440; fax: +82-51-515-3101

E-mail address: myha@pusan.ac.kr

표면의 화학적, 물리적 가공을 통하여 표면의 친수성 성질을 바꿀 수 있으며, 이는 여러 산업분야에 응용되고 있다. 특히 응축기나 증발기와 같은 열교환기등에 초친수성, 초소수성 처리를 통하여 열교환기의 착상, 발수성을 제어할 수 있다.

구조물을 가지는 표면 위 액적의 접촉각에 관한 이론식으로 Wenzel<sup>(2)</sup>과 Cassie and Baxter<sup>(3)</sup>가 다음과 같이 정리하였다.

$$\cos \theta = r \cos \theta_0 \quad (1)$$

$$\cos \theta = f(\cos \theta_0 + 1) - 1 \quad (2)$$

식(1)과 식(2)는 각각 Wenzel equation<sup>(2)</sup>, Cassie and Baxter equation<sup>(3,4)</sup>이라 불리우며, 이 외에도 Patankar<sup>(5)</sup>, Kim et al.<sup>(6)</sup>과 같은 많은 연구자들은 복잡한 형상이나 특수한 경우에 적용할 수 있는 수식을 개발하여, 실험적인 연구에서는 연일 효과와 같은 초소수성 표면을 제작하는데 중점을 가지고 진행되어왔다. Öner and McCarthy<sup>(7)</sup>는 다양한 모양의 구조물을 가지는 표면 위의 물액적에 관한 연구를 수행하였다. Spori et al.<sup>(8)</sup>은 거칠기가 있는 표면 위 액적에 관하여 이론적인 수식들을 정리하여, 실험결과를 수식과 비교하였다. 전산해석적인 방법에서는 Yang et al.<sup>(1)</sup>은 거친 표면에서의 물액적에 관한 연구를 수행하였고, Lundgren et al.<sup>(4)</sup>은 정사각형 기둥 모양의 구조물을 가지는 표면 위의 물액적에 관한 연구를 분자동역학을 이용하여 수행하였다. Yong and Zhang<sup>(9)</sup>은 줄무늬 기둥을 가지는 표면 위의 수은 액적에 관한 연구를 수행하였다.

일반적으로 구조물의 크기와 액적의 크기가 비슷한 경우에는 접촉각이 구조물의 크기에 따라 크게 변하는 것으로 알려져 있다. 전산해석을 통

한 줄무늬 구조물의 특성에 관한 연구가 최근 활발히 진행되어왔으나, 아직 줄무늬 구조물의 다양한 형상변수 크기에 따른 물 액적의 접촉각 변화에 관한 연구는 부족한 편이다. 본 연구에서는 분자동역학을 이용하여, 줄무늬 기둥 위 물 액적의 접촉각 변화에 관한 연구를 수행하였다. 또한 기둥의 크기가 다를 때의 접촉각과 이론식과 비교하였으며, 기둥 사이로 젖음 현상이 진행될 때 접촉각 변화에 영향을 주는 요소들에 대하여 알아보았다. 본 연구에서 사용되어진 줄무늬 기둥의 형상변수는 Fig. 1과 같다.

## 2. 전산해석 방법

본 연구에서는 일리노이 주립대학교(UIUC)에서 개발한 NAMD를 사용하여 계산을 수행하였다.<sup>(10)</sup> NAMD는 CHARMM force field를 이용하여 원자간 상호작용을 계산하며, 식(3)과 같이 5가지 포텐셜 함수를 계산한다.

$$U_{total} = U_{bond} + U_{ang} + U_{dih} + U_{vdw} + U_{cmb} \quad (3)$$

식(3)에서  $U_{bond}$ 는 두 원자간 인장에 의한 포텐셜,  $U_{ang}$ 은 세 가지 원자간 굽힘에 의한 포텐셜을,  $U_{dih}$ 은 네 원자간 비틀림에 의한 포텐셜 에너지를 의미한다.  $U_{vdw}$ 와  $U_{cmb}$ 는 두 원자간의 레나드 존스 포텐셜과 쿨롱 포텐셜을 의미하며, 각각의 식은 다음과 같다.

$$U_{vdw}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4)$$

$$U_{cmb}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (5)$$

물 분자와 관련된 변수들은 TIP3P 모델에서 사용하는 값들을 적용하였다. 물 분자들은 초기에 Fig. 2와 같이 구조물 위에 사각 박스의 형태로 존재하며, 이는 실제 실험에서의 구조물 위에 액적을 스포일러와 같은 도구를 이용하여 떨어뜨리는 것과 같다. 시뮬레이션에 사용된 수액적의 부피는 약  $150 \text{ nm}^3$  정도이다.

계산에 사용되어진 고체 표면은  $3 \text{ \AA}$ 의 원자간 거리를 유지하는 FCC 구조를 가진다. 고체 표면은 약 40,000개의 원자들을 사용하여 생성되었으며, 크기는  $120 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA} \times 28 \text{ \AA}$ 이다. 사용되어진 고체의 표

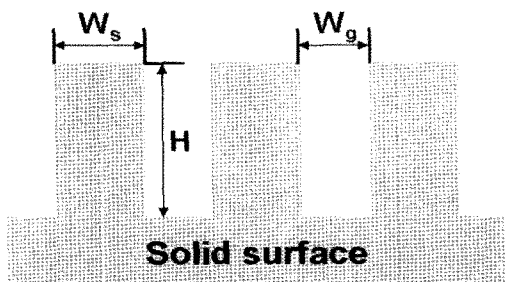


Fig. 1 Schematic description of the stripe patterned surface.

면 에너지( $\epsilon_s$ )는 0.1, 0.3, 0.5와 1.0 kcal/mol이다.

계산중에 시스템은 상온인 298K로 Langevin thermostat을 이용하여 고정시켰다. 분자동역학에서 사용하는 뉴턴 방정식의 적분은 velocity Verlet algorithm을 사용하였으며, 각 계산 간격은 2 fs이다. 물 액적의 열역학적 평형상태를 유도하기 위하여 5 ns동안 계산을 수행하였으며, 이 후 1 ns 동안 2 ps의 간격으로 물분자들의 위치를 저장하여 접촉각과 같은 결과를 얻기 위하여 후처리에 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 매끈한 표면

식(1)이나 식(2)와 같이 구조물 위 물액적의 접촉각을 예측하기 위해서는 매끈한 표면에서의 접촉각이 필요하다. 접촉각을 구하기 위해서 1 ns 동안의 각 분자들의 위치를 이용하여 밀도장(density field)을 구하였다. 밀도장은 0~1까지 값을 가지도록 무차원화 하였으며, 0.5의 값을 액체와 기체의 경계라고 가정하고, 0.5의 밀도를 원으로 fitting하여 접촉각을 계산하였다.<sup>(11)</sup>

고체가 매끈한 표면일 때는 고체의 표면에너지에 의해 접촉각이 크게 영향을 받는다. 본 연구에서는 표면에너지를 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 kcal/mol로 변

하시켰으며, 각 경우에서의 접촉각은 133.3°, 108.7°, 93.7°, 55.6°이다. 보통 표면이 친수성과 소수성을 나누는 기준을 90°로 정하기 때문에 본 연구에서 사용되어진 표면에너지가 0.1, 0.3 kcal/mol일 때는 표면이 소수성이며, 0.5 kcal/mol일 때는 소수성과 친수성의 경계, 1.0 kcal/mol인 경우에는 친수성이라고 할 수 있다.

#### 3.2 줄무늬 구조를 가지는 표면

##### 3.2.1 높이(H)에 의한 영향

구조물을 가지는 표면에서의 접촉각 예측은 기둥 사이 간극에서의 물액적 젖음 현상 여부가 중요한 요소로 작용한다. 간극 사이로의 젖음 현상이 발생할 때는 식(1)과 같은 Wenzel 식을, 젖음 현상이 생기지 않고 구조물 위에 물액적이 생성되어 있을 때는 식(2)와 같이 Cassie and Baxter equation으로 예측이 가능하다.

Fig. 3은 기둥의 높이가 12.72Å인 경우에서 각 표면 에너지에 따르는 젖음 현상에 대한 그림이다. Fig. 3(a)와 같이 표면에너지가 0.1 kcal/mol일 때는 간극 사이로 유입되는 물분자가 거의 없으며, 표면에너지가 0.3 kcal/mol이 되면 부분적인 젖음 현상이 발생한다. 표면에너지가 0.5 kcal/mol 이 되면 전체적으로 기둥의 옆면이나 아래 부분에 젖음 현상이 발생하고, 1.0 kcal/mol이 되면 많은 물

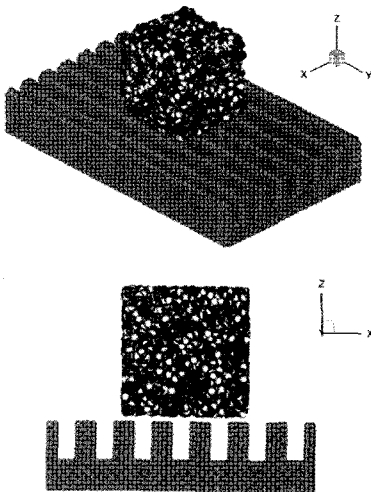


Fig. 2 View of initialized water box on the stripe-patterned surface.

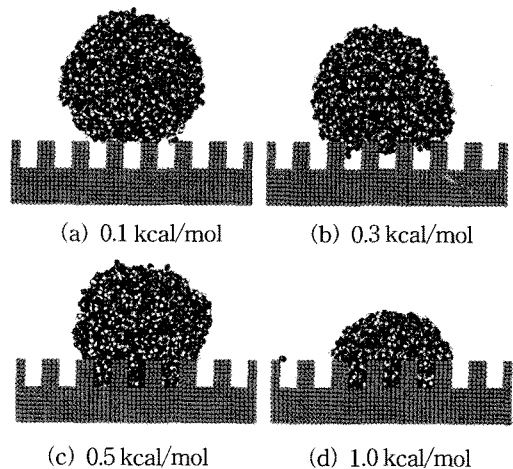


Fig. 3 The snapshots for different surface energies when the height of stripe pillar is 12.72 Å.

분자의 유입으로 인해 구조물 위 물액적의 부피가 감소한다. 표면에너지가 0.3 kcal/mol인 경우에는 25.44 Å에서 전체 물분자수의 약 3% 미만이 유입되었으며, 0.5 kcal/mol에서는 28.9%, 1.0 kcal/mol에서는 74.5%까지 유입되었다.

Fig. 4는 기둥 높이에 따른 접촉각 변화를 나타낸 그림이다. 표면에너지가 0.1 kcal/mol과 0.3 kcal/mol에서는 유입되는 물분자의 양이 극히 작기 때문에, 접촉각은 높이에 상관없이 동일하게 나왔으며, 이는 식(2)의 이론식과 동일한 결과를 보였다. 표면에너지가 0.5 kcal/mol로 증가하면 높이가 12.72 Å까지 접촉각이 소폭 상승하였다가 감소하는 것을 볼 수 있다. 표면에너지가 1.0 kcal/mol이 되면 이러한 현상은 더욱 커진다. 높이가 8.48 Å가 되면서 접촉각이 증가하는 이유는 Fig. 5(e), Fig. 5(f)와 같이 높이가 높아지면서 기둥 사이의 간극이 에너지 장벽(energy barrier)으로 작용해 옆으로 퍼질려는 물액적의 성질을 차단하기 때문이다. 식(1)의 Wenzel equation에서의 거칠기율인  $r$ 은 항상 1보다 크기 때문에 이론에 의하면 접촉각이 감소하여야 하나, 나노 크기에서 기둥이 물의 퍼짐을 막기 때문에 좁은 구역에 물분자들이 모이면서 접촉 길이 또는 접촉 면적의 감소로 인하여 접촉각이 증가한다. 하지만 높이가 8.48 Å보다 높아지면 젖음 면적이 증가하고 기둥 위 물액적의 부피가 Fig. 5(f)와 같이 줄어들면서, 접촉각은 감소한다.

3.2.2 면적 분율에 의한 영향

줄무늬 기둥을 가지는 표면에서는 면적 분율(fractional area)은  $f = W_s / (W_s + W_g)$ 로 정의된다. 물액적이 기둥의 높이나 폭과 같은 형상적인 변수보다 충분히 크지 않을 때는 접촉각이 초기위치나 물분자들의 크기에 따라 크게 영향을 받는다고 알려져 있다.<sup>(12, 13)</sup> 특히, 친수성에 가까우면 Fig. 5와 같이 물액적의 가장자리가 기둥의 끝단에 위치하게 되면서, 이러한 현상은 더욱 커지는 것으로 알려져 있다.<sup>(9)</sup>

Fig. 6은 표면에너지가 0.5 kcal/mol이고 면적분율이 0.5로 고정되었을 때 기둥의 크기 변화에 따른 물액적 형상의 변화를 보여준다. 같은 분율임에도 기둥의 크기 변화에 따라 물액적의 모양이 바뀌는 것을 알 수 있다. 기둥의 크기가 커지면, 즉 물액적의 크기와 기둥의 크기가 비슷해지면, Fig. 6(d)와 같이 물액적이 럭비공의 형태를

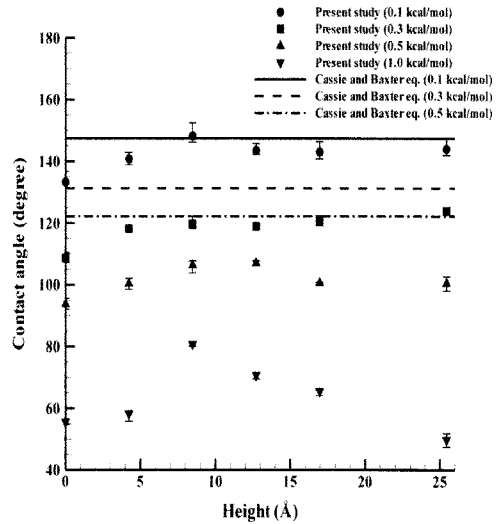


Fig. 4 Variation of contact angle as a function of the stripe pillar height.

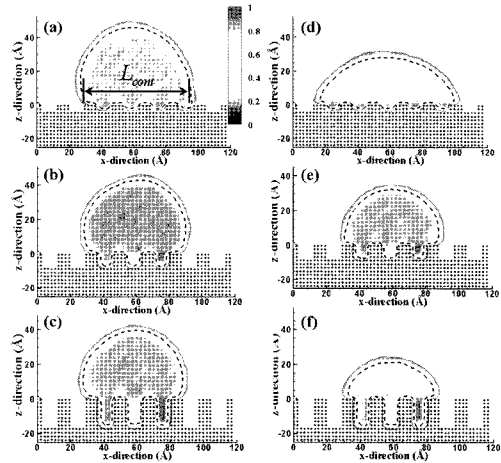


Fig. 5 Density fields of water molecules for different height of stripe pillar when the surface energies are 0.5(left) and 1.0 kcal/mol(right).

떠어가는 것을 볼 수 있다. 그래서 본 연구에서는 이러한 효과에 대한 에러를 줄이기 위해 기둥의 폭을 2.12 Å에서 16.96 Å, 기둥 사이의 폭을 4.24 Å에서 16.96 Å까지 변화 시켜가면서 접촉각을 측정하였다. 기둥의 높이는 16.96 Å로 고정시켰다.

Fig. 7은 표면에너지가 0.3 kcal/mol 일 때 면적 분율에 따른 접촉각 변화이다. 분율이 증가하면 기

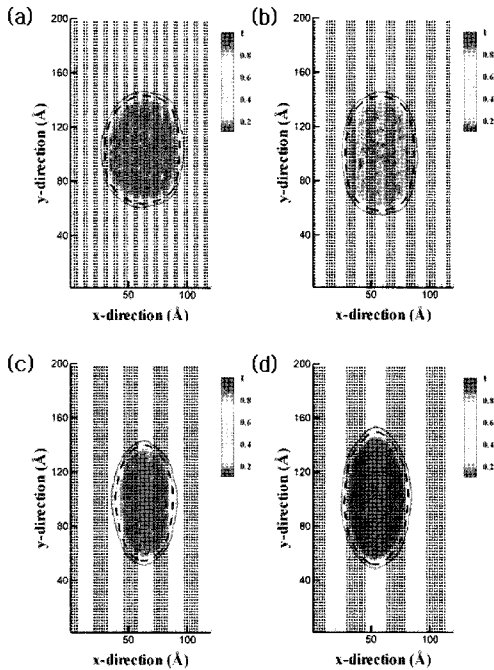


Fig. 6 Density fields on top of stripe pillars at same fractional area for  $\epsilon S = 0.5$  kcal/mol.

등의 폭이 기둥 사이의 간극에 비해 작아지기 때문에 접촉각은 감소한다. 전체적인 결과들은 식(2)와 상당히 비슷했으며, 특히 분율이 0.5를 넘어가면서 식(2)의 결과와 거의 같아지는 것을 관찰할 수 있었다. 전체적으로 접촉각이 이론식에 비해 감소하는 것을 관찰할 수 있는데 이는 Fig. 3 (b)와 같이 부분적인 젖음현상에 의한 것으로 보인다. 표면이 소수성일 때, 매크로 크기의 액적 접촉각을 예측하는 식(2)와 본 연구의 나노 크기 액적의 접촉각이 비슷한 이유는 기둥의 크기와 간극 또한 나노 크기로 액적의 크기에 비해 상대적으로 작기 때문이다.

Fig. 8은 표면에너지가 0.5 kcal/mol일 때의 면적 분율에 따른 접촉각 변화이다. 앞에서 언급하였듯이 친수성에 가까워지면 기둥의 끝단에 물액적의 가장자리가 위치하는 효과에 의해 접촉각이 일부 경우에서 증가한다. Fig. 8에서도 접촉각이 면적 분율에 따라 식(2)와 비슷한 패턴을 보이긴 하지만 섭동을 일으키는 것을 볼 수 있다. 또한 Fig. 7의 표면에너지가 0.3 kcal/mol인 경우에 비해 식(2)보다 접촉각이 작게 나오는 것을 알 수 있

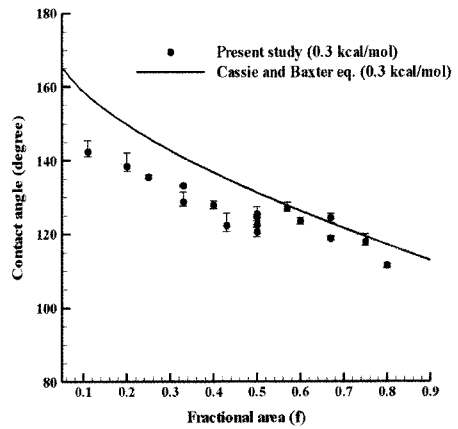


Fig. 7 Variation of contact angle as a function of the fractional area for  $\epsilon S = 0.3$  kcal/mol.

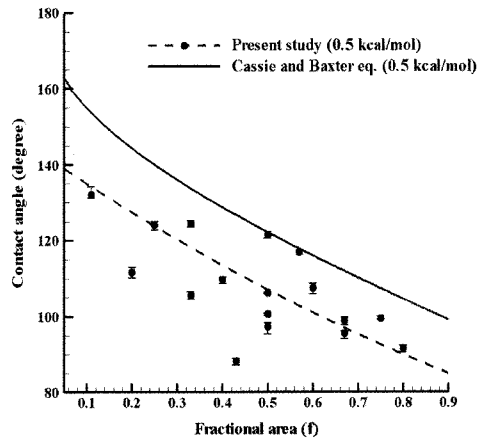


Fig. 8 Variation of contact angle as a function of the fractional area for  $\epsilon S = 0.5$  kcal/mol.

는데, 이는 표면에너지가 0.5 kcal/mol에서는 Fig. 3(c)처럼 기둥 사이의 간극으로 유입되는 물분자들에 의한 젖음 현상에 의해 접촉각이 감소하기 때문이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 줄무늬 형상을 가지는 구조물 위 물액적을 분자동역학을 이용하여 계산하였다. 표면에너지가 작을 때는 기둥 높이에 의한 접촉각 변화는 Cassie and Baxter equation과 같이 거의 없었으며, 간극 사이로 젖음 현상이 발생하지 않았다.

또한 면적 분율에 따른 접촉각 변화도 Cassie and Baxter equation과 거의 같음을 관찰할 수 있었다. 표면에너지가 증가하여 표면이 친수성이 되면, 기둥의 높이에 따라 접촉각이 증가하였다가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 면적 분율에 따른 접촉각은 물액적이 기둥의 끝단에 위치하는 효과에 의해 접촉각이 섭동을 일으키면서 Cassie and Baxter equation과 비슷한 패턴을 보이는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, 표면바닥부분까지의 젖음 현상에 의해 접촉각이 이론식에 비해 감소하였다.

### 후 기

이 논문은 2008년도 교육과학기술부의 재원으로 국제과학기술협력재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. K20702000013-07E0200-01310).

### 참고문헌

1. Yang, C., Tartaglino, U. and Persson, B. N. J., 2006, Influence of surface roughness on superhydrophobicity, *Physical Review Letters*, Vol. 97, p. 116103.
2. Wenzel, R. N., 1936, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 28, No. 8, pp. 988-994.
3. Cassie, A. B. D. and Baxter, S., 1944, Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 40, pp. 546-551.
4. Lundgren, M., Allan, N. L. and Cosgrove, T., 2003, Molecular dynamics study of wetting of a pillar surface, *Langmuir*, Vol. 19, pp. 7127-7129.
5. Patankar, N. A., 2003, On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces, *Langmuir*, Vol. 19, pp. 1249-1253.
6. Kim, D., Kim, J. and Hwang, W., 2006, Prediction of contact angle on a microline patterned surface, *Surface Science*, Vol. 600, pp. L301-304.
7. Öner, D. and McCarthy, J., 2000, Ultrahydrophobic surfaces, Effects of topography length scales on wettability, *Langmuir*, Vol. 16, pp. 7777-7782.
8. Spori, D. M., Drobek, T., Zürcher, S., Ochsner, M., Sprecher, C., Mühlebach, A. and Spencer, N. D., 2008, Beyond the lotus effect: Roughness influences on wetting over a wide surface-energy range, *Langmuir*, Vol. 24, pp. 5411-5417.
9. Yong, X. and Zhang, L. T., 2009, Nanoscale Wetting on Groove-Patterned Surfaces, *Langmuir*, Vol. 25, pp. 5045-5053.
10. Phillips, J. C., Braun, R., Wang, W., Gumbart, J., Tajkhorshid, E., Villa, E., Chipot, C., Skeel, R. D., Kalé, L. V. and Schulten, K., 2005, Scalable molecular dynamics with NAMD, *Journal of computational chemistry*, Vol. 26, pp. 1781-1802.
11. Hong, S. D., Ha, M. Y. and Balachandar, S., 2009, Static and dynamic contact angles of water droplet on a solid surface using molecular dynamics simulation, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 339, pp. 187-195.
12. Brandon, S., Haimovich, N., Yeager, E. and Marmur, A., 2003, Partial wetting of chemically patterned surfaces: The effect of drop size, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 263, pp. 237-243.
13. Marmur, A., 2003, Wetting on hydrophobic rough surfaces: To be heterogeneous or not to be?, *Langmuir*, Vol. 19, pp. 8343-8348.