

마이크로/나노 구조를 갖는 초발수성 표면의 제작 및 분사 액적의 충돌 특성 연구

Fabrication of a Micro/Nano-scaled Super-water-repellent Surface and Its Impact Behaviors of a Shooting Water Droplet

김형모¹, 이상민¹, 이찬¹, 김무환², 김준원^{1,✉}

Hyungmo Kim¹, Sangmin Lee¹, Chan Lee¹, Moo Hwan Kim², and Joonwon Kim^{1,✉}

¹ 포항공과대학교 기계공학과 (Department of Mechanical Engineering, POSTECH)

² 포항공과대학교 첨단원자력공학부 (Division of Advanced Nuclear Engineering, POSTECH)

✉ Corresponding author: joonwon@postech.ac.kr, Tel: 054-279-2185

Manuscript received: 2012.3.8 / Accepted: 2012.6.29

In this study, we fabricated the superhydrophobic and super-water-repellent surface with the micro/nano scale structures using simple conventional silicon wet-etching technique and the black silicon method by deep reactive ion etching. These fabrication methods are simple but very effective. Also we reported the droplet impact experimental results on the micro/nano-scaled surface. There are two representative impact behaviors as "rebound" and "fragmentation". We found the transition Weber number between "rebound" and "fragmentation" statements, experimentally. Additionally, we concerned about the dimensionless spreading diameters for our super-water-repellent surface. The novel characterization method was introduced for analysis including the "fragmentation" region. As a result, our super-water-repellent surface with the micro/nano-scaled structures shows the different impact behaviors compared with a reference smooth surface, by some meaningful experiments.

Key Words: Super-water-repellency (초발수성), Surface Modification (표면개질), Droplet Impact Behaviors (액적 충돌 특성), Micro/Nano Surface Structures (마이크로/나노 표면 구조)

기호설명

γ_{LV} = surface energy of the water at the liquid-vapor interface

θ_A = advancing contact angle

D = spacing between the nanoposts of the surface

ρ = density (kg/m^3)

σ = surface tension (N/m)

μ = dynamic viscosity (Pa·s)

R = radius of a droplet

V_i = impact velocity

D_0 = initial diameter of a droplet

D_{max} = maximum spreading diameter in the impact

$D_{0.5}$ = spreading diameter after 0.5 ms from the impact

1. 서론

속도를 가진 액적이 고체 표면에 충돌하는 액적 충돌 현상에 대한 연구는 잉크젯 프린팅이나 스프레이 페인팅 등의 대표적인 산업 분야에서의 현상 분석 등으로 인해 오랫동안 중요한 이슈로 연구되어 왔다.¹⁻⁸

이러한 액적 충돌 현상은 표면의 특성에 크게 좌우되게 되는데, 특히 표면에 소수성의 미세 구조물을 형성할 경우 발수 특성을 얻을 수 있다는 연구 내용이 널리 알려지면서, 많은 연구자들에 의해서 다양한 미세 표면 구조를 가지는 소수성 표면에서의 액적 충돌 현상에 대한 연구가 활발히 진행되었다.⁹⁻¹⁷

이들 연구에 따르면 미세 구조를 가진 고체 표면에서의 액적 충돌 현상은 표면에서의 충돌 시의 조건에 따라 크게 고체 표면에 wetting (sticking) 되는 경우와 그렇지 않고 rebound 하는 경우로 나눌 수 있지만, 소수성 표면의 경우에는 wetting 이 일어나는 Wenzel regime 이 아닌 Cassie-Baxter regime 이 되기 쉽고, 일로 인해 rebound 가 더 쉽게 일어난다.¹⁷

특히, 표면에 균일한 나노포스트 구조를 가지고 있는 경우, 그 간격을 D 라고 하면 wetting state 로 가기 위해 극복해야 하는 antiwetting pressure (P_a)의 최대값, 즉 Laplace pressure 가

$$P_a = \frac{-2\sqrt{2}\gamma_{LV} \cos\theta_A}{D} \quad (1)$$

와 같이 정의되고, 이 경우 D 가 작을 수록, 그리고 advancing contact angle (θ_A)가 클 수록 P_a 의 값은 크게 할 수 있어 발수 특성을 향상 시키는 데 유리할 수 있다.^{14,18}

본 논문에서는 마이크로/나노 구조를 이용하여 초소수성 표면을 구현함은 물론, 나노스케일 구조물의 간격 역시 매우 작아 초발수 특성을 갖는 실리콘 기반의 표면을 제작했다. 또한 실험을 위해 자체 제작한 공압 방식의 디스펜서를 이용하여 직접 다양한 웨버 수 (We), 레이놀즈 수 (Re)에서의 자체 제작한 초발수성 표면에서의 액적 충돌 특성에 대해 분석하였다.

2. 표면 구조 제작 및 특성 분석

2.1 마이크로/나노 구조 표면의 제작

마이크로/나노 스케일의 구조를 갖는 초발수성 표면을 만들기 위해 실리콘(Si) wet-etching technique 과 black silicon 제작 방법을 사용하였으며, 대략적인 공정 흐름도는 Fig. 1(a)에 도시한 바와 같다. 먼저 (100) 방향의 Si 웨이퍼에 wet-etching 시에 마스

크 역할을 할 oxide 층을 형성하고, 포토리소그래피 방법으로 마이크로 스케일의 oxide 마스크를 패터닝했다. 그리고 나서 tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) 용액을 이용하여 12 분 동안 90°C 를 유지하면서 식각 공정을 진행하였다. 이렇게 마이크로 스케일의 경사진 옆면을 가지는 포스트 구조를 표면에 형성한 후에는 마스크로 사용 된 oxide 층을 제거했으며, 그 다음에 deep reactive ion etching (DRIE) 장비를 이용하여 Si 표면에 마스크 없이 nanograss 구조를 만들 수 있는 black silicon 제작 기법을 이용하여 나노 스케일의 구조를 경사진 옆면을 포함하여 전 웨이퍼 표면에 형성할 수 있었다.¹⁹

이렇게 형성된 마이크로/나노 스케일 표면에 충분한 시간 동안 0.1% HDFS (heptadeca-fluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl trichlorosilane) 용액 속에 담궈 두어 표면에 SAM (self-assembled monolayer)가 형성 되도록 함으로써 소수성 특성을 갖도록 만들었다.

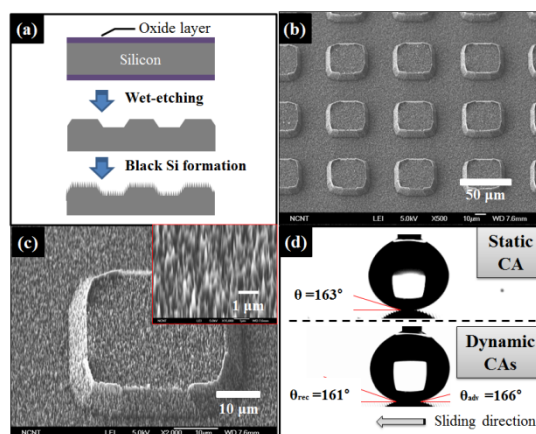


Fig. 1 (a) Schematic drawing of fabrication process, ((b), (c)) SEM images of the micro/nano-scaled surface structures, (d) the water contact angle images of the fabricated surface (including static contact angle and dynamic contact angles)

2.2 마이크로/나노 구조 표면 특성 분석

앞서 제시한 방식으로 만들어진 표면 구조 형상은 Fig. 1(b)와 Fig. 1(c)에 제시된 SEM 사진을 통해서 확인할 수 있다. 마이크로 구조물이 가지는 경사진 옆면 덕분에 전체 표면에 고르게 nanograss 구조가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 액적 충돌 시에 표면에 균일하지 못한 부분이 있으면 이 부

분에서 pinning 이 일어날 수 있기 때문에, 이처럼 전면이 고르게 형성된 nanograin 구조는 제작된 표면이 초발수 특성을 가지는 데에 큰 도움을 줄 것으로 예상할 수 있다.

제작된 표면의 물에 대한 접촉각을 측정해 본 결과는 Fig. 1(d)에서 확인할 수 있다. 3 μl의 물액적으로 여러 번 반복 측정한 결과, 정지 접촉각은 163° 정도가 나왔으며, 액적을 바늘로 잡고 있는 상황에서 천천히 표면을 한 방향으로 이동시킴으로써 측정된 advancing contact angle 과 receding contact angle 의 값은 각각 166°, 161° 로 그 차이가 약 5° 정도의 매우 낮은 hysteresis 를 가지는 초소수성 표면임을 확인할 수 있었다.

3. 액적 충돌 거동

3.1 실험 방법

액적 충돌 거동을 관찰하기 위하여, 공압 방식의 디스펜서와 초고속카메라를 이용하였다. 다이어프램 펌프와 솔레노이드 밸브를 이용하여 액적이 분사되는 초기 속도를 조절하고, 충돌 순간을 초고속카메라로 촬영하여 분석함으로써 다양한 조건에서의 액적 충돌 거동을 직접 관찰할 수 있었다. 전체적인 실험 셋업의 개념도 및 사용된 자체 제작 디스펜서의 디자인 및 작동 방식은 Fig. 2 에

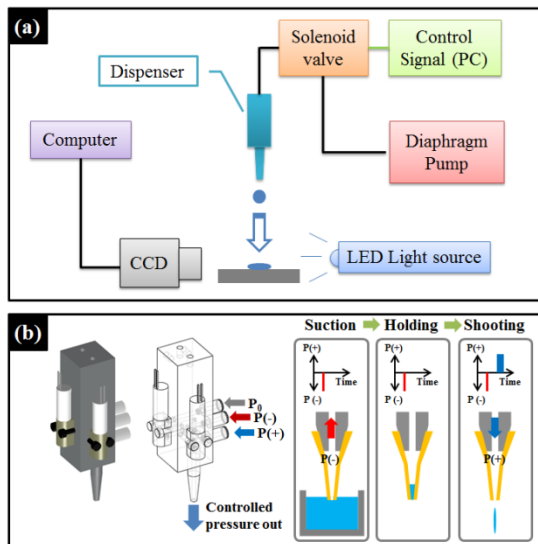


Fig. 2 (a) Schematic drawing of the whole experimental set-up, (b) design and mechanism of our dispensing module

도시되어 있다. 초고속카메라는 20000 frames/sec 로 촬영되었으며, 다이어프램 밸브의 압력은 최대 1 kPa 부터 최대 16 kPa 까지의 값으로 본 실험에서 사용되었다.

3.2 액적 충돌 거동 분석

일반적으로 액적 충돌에 중요한 영향을 끼치는 요소로는 We, Re 를 꼽을 수 있다. 각각의 식은 (2) 와 같이 정의된다.

$$We = \frac{\rho R V_i^2}{\sigma}, \quad Re = \frac{\rho R V_i}{\mu} \quad (2)$$

특히 We 는 표면 에너지 대비 운동 에너지의 비를 나타내는 값으로 일반적으로 그 값이 커질수록 운동 에너지가 커져 pinning 이 일어나 Wenzel regime 을 나타내기 쉽다. 그러나 본 연구에서 제작한 표면의 경우 앞서 언급한 바와 같이, pinning 이 일어나기 위해 극복해야 하는 wetting pressure 가 매우 크게 디자인되어 있어, 실험 결과 We 가 커져도 pinning 이 일어나는 현상을 관찰할 수 없었다.

실제 실험을 통해 액적 충돌 거동을 분석해본 결과 본 연구에서 제작된 표면에서는 두 가지 패턴의 액적 충돌 거동을 관찰할 수 있었다. 상대적으로 낮은 We 에서는 액적이 완전히 rebound 하는 거동을 보였으며, We 가 일정 수준 이상의 값을 가지게 되면서는 액적이 충돌하는 과정에서 fragmentation 되

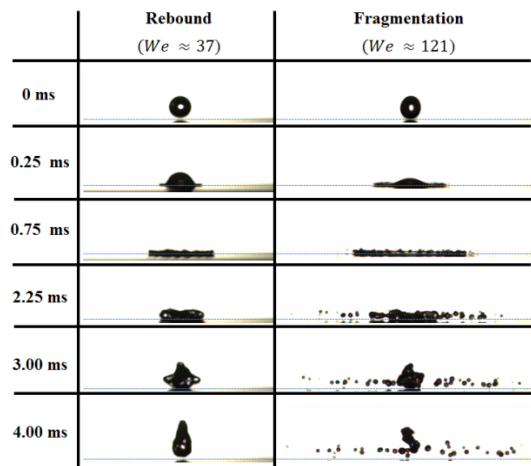


Fig. 3 The sequential and representative images of the conditions with the rebound/fragmentation droplet

는 거동이 관찰되었다. Fig. 3 은 각각의 대표 거동의 순차적 이미지를 나타내고 있다.

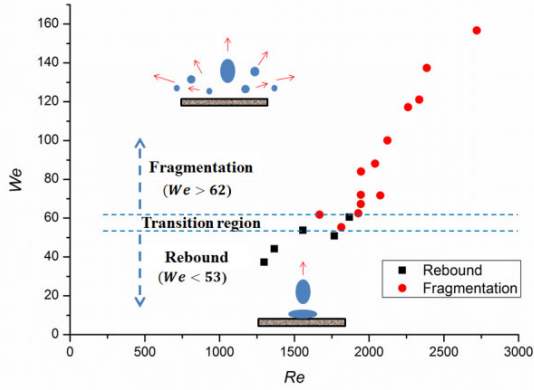


Fig. 4 The experimental results of droplet impact (eg. rebound or fragmentation) in the graph of We versus Re

Fig. 4 에서는 이러한 대표적인 거동 특성이 We 에 따라서 어떻게 다르게 나타났는지에 대해 나타내고 있다. 실험 결과, We 가 약 53 미만인 영역에서는 모두 rebound 거동을 보인 반면, We 가 약 62 가 넘는 영역에서는 모두 Fragmentation 이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. Fragmentation 이 일어나게 되는 경계는 충돌이 일어나는 표면의 구조와 밀접한 관련이 있는데, 본 실험을 통해 직접 제작한 마이크로/나노 구조 표면의 Rebound / Fragmentation 경계를 실험적으로 찾아낸 것은 물론, 상대적으로 pinning 이 일어나기 쉬운 높은 We , 높은 Re 영역에서도 우수한 초발수 특성을 보임을 검증할 수 있었다.

액적 충돌 거동에서 또 하나의 중요한 요소로 충돌 중에 펼쳐진 액적의 지름을 들 수 있다. 특히, 액적 충돌 과정 중에서 최대로 퍼진 지름을 초기 액적의 지름으로 나눈 최대 dimensionless spreading diameter (ξ_{max})의 경우, 여러 연구자들에 의해 논의되어 왔는데 그 이론적인 접근 방식에 따라, 식 (3)과 같은 형태로 나타낼 수 있다.^{3,6,20}

$$\xi_{max} = \frac{D_{max}}{D_0} \sim (We)^k \quad (3)$$

기존 연구에 따르면 간단한 에너지 보존 법칙

의 관점에서 접근할 경우의 k 의 값은 0.5 가 되지만, 여러 연구에서 실험값과 잘 맞지 않으며 오히려 실험적인 결과는 k 의 값이 0.25 인 경우에 잘 맞는 것으로 보고되고 있다.^{6,20}

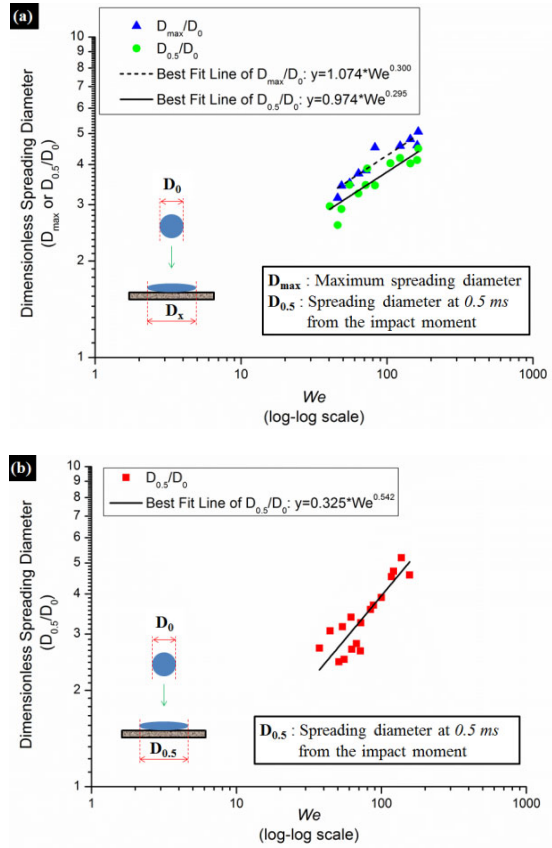


Fig. 5 Dimensionless spreading diameter of (a) a smooth surface as a reference and (b) the micro/nano structured surface including the each best fit line

Fig. 5(a)는 본 연구에서 제작한 마이크로/나노 구조 표면과 동일하게 SAM 코팅을 하되, 표면에 아무 구조가 없는 평면 Si 표면에서의 액적 충돌 거동시의 ξ_{max} 를 로그 스케일로 표현한 그래프이다. 이 경우, 최적 피팅 라인의 식을 살펴보면 k 의 값이 0.300 이 나오는 것을 확인할 수 있다. 그러나 Fig. 4 의 결과에서 알 수 있듯이 본 연구에서 제작한 초발수성 마이크로/나노 구조 표면의 경우에는 rebound 뿐만 아니라 fragmentation 역시 일어나게 되는데, 이 경우 ξ_{max} 의 최대값을 구하는 것이 불가능하다. 그리하여 본 연구에서는 fragmentation 이 일어

나는 시점을 분석한 결과, 본 연구에서 행해진 실험군에서는 0.5 ms 까지는 fragmentation 없이 퍼짐만 일어난다는 점에 착안하여 최대 지름 대신에 액적 충돌 시점으로부터 0.5 ms 가 지난 시점의 액적의 지름을 이용하여 ξ_{\max} 를 계산하는 방식을 도입하였다. Fig. 5(a)에 따르면, 이 경우 k 값은 0.295 로 최대 지름을 도입하였을 때와 비교해 offset 이 관찰되는 것을 제외하면 거의 유사한 거동을 보임을 확인할 수 있었다.

Fig. 5(b)는 이러한 해석 방법을 도입하여 ξ_{\max} 가 We 에 대해 어떤 특성을 보이는지를 로그 스케일로 나타낸 그래프이다. 일반적인 최대 지름 대신에 충돌 후 0.5 ms 가 되는 순간의 액적의 지름 값을 도입함으로써, fragmentation 이 일어나는 영역을 포함한 전 영역에서의 실험 결과를 반영할 수 있었으며, 놀랍게도 실험적으로 구해진 k 의 값은 0.542 로 레퍼런스 사용된 평면 표면에 비해 매우 큰 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 본 연구에서 제작한 마이크로/나노 구조 표면이 매우 낮은 hysteresis 값을 가지고, 이로 인해 액적 퍼짐이 일어나는 동안의 에너지 손실을 최소화할 수 있기 때문으로 생각되며, 향후 추가적인 연구를 통해 표면 구조와 k 값의 관계에 대해 규명할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

액적 충돌 현상은 산업 전반에 걸쳐 다양한 형태로 일어남은 물론, 학술적으로도 많은 가치를 지니고 있다. 본 연구에서는 효과적으로 초발수성을 가지는 표면을 디자인하고 제작하였으며, 공압방식의 디스펜서를 이용하여 다양한 조건에서의 액적 충돌 실험을 진행하였고, 그 결과를 여러 방면으로 분석해보았다. 제작된 마이크로/나노 구조 표면은 매우 높은 접촉각을 가지는 초소수성 표면이며, 액적 충돌 실험을 통해 매우 우수한 초발수성을 가지는 것으로 검증되었다. 본 연구를 통하여 이러한 표면 구조가 액적 충돌 거동에 있어서 매우 큰 영향을 미치는 것을 확인하였으며, 향후 추가적인 연구를 통해 표면 구조와 액적 충돌 거동 사이의 관계를 규명하기 위한 연구 역시 진행할 예정이다.

후 기

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하

는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다 (연구과제 관리코드: MZ0706000050-08M0600-05010).

참고문헌

- Huang, Y. C., Hammitt, F. G., and Yang, W.-J., "Hydrodynamic Phenomena During High-Speed Collision Between Liquid Droplet and Rigid Plane," *Journal of Fluids Engineering*, pp. 276-292, 1973.
- Chandra, S. and Avedisian, C. T., "On the Collision of a Droplet with a Solid Surface," *Proc. R. Soc. Lond. A*, Vol. 432, pp. 13-42, 1991.
- Pasandideh-Fard, M., Qiao, Y. M., Chandra, S., and Mostaghimi, J., "Capillary effects during droplet impact on a solid surface," *Phys. Fluids*, Vol. 8, No. 3, pp. 650-659, 1996.
- Richard, D. and Quéré, D., "Bouncing water drops," *Europhys. Lett.*, Vol. 50, No. 6, pp. 769-775, 2000.
- Richard, D., Clanet, C., and Quéré, D., "Contact time of a bouncing drop," *Nature*, Vol. 417, No. 20, p. 811, 2002.
- Clanet, C., Béguin, C., Richard, D., and Quéré, D., "Maximal deformation of an impacting drop," *J. Fluid Mech.*, Vol. 517, pp. 199-208, 2004.
- Yarin, A. L., "Drop Impact Dynamics: Splashing, Spreading, Receding, Bouncing..." *Annu. Rev. Fluid Mech.*, Vol. 38, pp. 159-192, 2006.
- Xu, L., "Liquid drop splashing on smooth, rough, and textured surfaces," *Physical Review E*, Vol. 75, Paper No. 056316, 2007.
- Varanasi, K. K., Deng, T., Hsu, M. F., and Bhate, N., "Design of Superhydrophobic Surfaces for Optimum Roll-off and Droplet Impact Resistance," *Proc. of the ASME IMECE*, 2008.
- Kannan, R. and Sivakumar, D., "Drop impact process on a hydrophobic grooved surface," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 317, pp. 694-704, 2008.
- Jung, Y. C. and Bhushan, B., "Dynamic Effects of Bouncing Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces," *Langmuir*, Vol. 24, No. 12, pp. 6262-6269, 2008.
- Brunet, P., Lapierre, F., Thomy, V., Conffinier, Y., and Boukherroub, R., "Extreme Resistance of

- Superhydrophobic Surfaces to Impalement: Reversible Electrowetting Related to the Impacting/Bouncing Drop Test,” *Langmuir*, Vol. 24, No. 19, pp. 11203-11208, 2008.
13. Tsai, P., Pacheco, S., Pirat, C., Lefferts, L., and Lohse, D., “Drop Impact upon Micro- and Nanostructured Superhydrophobic Surfaces,” *Langmuir*, Vol. 25, No. 20, pp. 12293-12298, 2009.
 14. Kwak, G., Lee, M., Senthil, K., and Yong, K., “Impact dynamics of water droplets on chemically modified WO_x nanowire arrays,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 95, Paper No. 153101, 2009.
 15. Deng, T., Varanasi, K. K., Hsu, M., Bhate, N., Keimel, C., Stein, J., and Blohm, M., “Nonwetting of impinging droplets on textured surfaces,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, Paper No. 133109, 2009.
 16. Lee, J. B. and Lee, S. H., “Dynamic Wetting and Spreading Characteristics of a Liquid Droplet Impinging on Hydrophobic Textured Surfaces,” *Langmuir*, Vol. 27, pp. 6565-6573, 2011.
 17. Rioboo, R., Voué, M., Vaillant, A., and Coninck, J. D., “Drop Impact on Porous Superhydrophobic Polymer Surfaces,” *Langmuir*, Vol. 24, No. 24, pp. 14074-14077, 2008.
 18. Reyssat, M., Pépin, A., Marty, F., Chen, Y., and Quéré, D., “Bouncing transitions on microtextured materials,” *Europhys. Lett.*, Vol. 74, No. 2, pp. 306-312, 2006.
 19. Cho, S. J., An, T., Kim, J. Y., Sung, J., and Lim, G., “Superhydrophobic nanostructured silicon surfaces with controllable broadband reflectance,” *Chem. Commun.*, Vol. 47, pp. 6108-6110, 2011.
 20. Bartolo, D., Josserand, C., and Bonn, D., “Retraction dynamics of aqueous drops upon impact on non-wetting surfaces,” *J. Fluid Mech.*, Vol. 545, pp. 329-338, 2005.