

실리콘 기판 위에 제작된 나노 크기의 구조물을 가진 그루브 표면이 이방성 젖음에 미치는 영향

이동기^a, 조영학^{b*}

Effects of Grooved Surface with Nano-ridges on Silicon Substrate on Anisotropic Wettability

Dong-Ki Lee^a, Younghak Cho^{b*}

^a Graduate School of NID Fusion Technology, Seoul National University of Science & Technology, Seoul, Korea

^b Department of Mechanical System Design Engineering, Seoul National University of Science & Technology,
232 Gongneung-ro, Nowon-gu, 139-743, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 March 2013
Revised 8 May 2013
Accepted 14 May 2013

Keywords:

Anisotropic wettability
Contact angle
Grooved surface
Nano-ridge

ABSTRACT

A grooved surface with anisotropic wettability was fabricated on a silicon substrate using photolithography, reactive ion etching, and a KOH etching process. The contact angles (CAs) of water droplets were measured and compared with the theoretical values in the Cassie state and Wenzel state. The experimental results showed that the contact area between a water droplet and a solid surface was important to determine the wettability of the water. The specimens with native oxide layers presented CAs ranging from 71.6° to 86.4°. The droplets on the specimens with a native oxide layer could be in the Cassie state because they had relatively smooth surfaces. However, the CAs of the specimens with thick oxide layers ranged from 33.4° to 59.1°. This indicated that the surface roughness for a specimen with a relatively thick oxide layer was higher, and the water droplet was in the Wenzel state. From the CA measurement results, it was observed that the wetting on the grooved surface was anisotropic for all of the specimens.

1. 서론

물방울의 젖음성을 조절하는 기술은 미세 유체공학(Microfluidics), 자기정화 표면(Self-cleaning surface), 바이오 재료, 인쇄, 표면의 김 서림 방지(Anti-fogging surface) 등에 응용될 수 있기 때문에 최근 들어 그 중요성이 점점 커지고 있다. 물방울의 젖음성은 미시적인 고체 표면의 구조, 화학적 성분, 표면에너지 등에 의하여 거시적으로 나타난다^[1-3]. 많은 논문에서 졸겔(Sol-gel), 전기화학증착,

플라즈마 기술 등을 이용하여 표면에 구조적인 변화 혹은 화학적 조성의 변화를 주어 초소수성 표면 및 초친수성 표면을 제작한 연구들이 발표되었다^[4-7]. 그러나 표면의 화학적 조성을 변화시키거나 불규칙한 구조물을 형성한 표면은 원하는 젖음성의 재현성이 떨어지며 정확한 젖음성의 조절도 어려운 단점이 존재한다. 따라서 응용 목적에 맞는 젖음성을 가진 적절한 표면을 정확하게 제작할 수 있는 편리하고 경제적인 기술들을 찾는 노력이 요구되고 있으며 규칙적인 구조물을 형성한 표면을 제작하는 것이 젖음성의 높은

* Corresponding author. Tel.: +82-2-970-6361

Fax: +82-2-974-8270

E-mail address: yhcho@seoultech.ac.kr (Younghak Cho).

재현성 발현과 정확한 젖음성 조절에 적합하다.

물방울은 고체 위에 형성된 구조물의 형상이나 고체의 표면에너지에 의해서 두 가지 상태의 젖음 특성을 보인다. 일반적으로 표면 에너지가 낮은 소수성 고체 표면 위의 미세 구조물은 물방울이 미세 구조물 위에 부유하게 만들어 Cassie 모델과 같은 상태에 있도록 만들고, 액체와 고체 간 접촉면적을 줄임으로 인해 접촉각을 크게 상승시킬 수 있다. 따라서 표면에너지가 낮은 고체의 표면 위에 미세 구조물이 있는 경우에는 평탄한 표면보다 물방울의 접촉각이 커져 더욱 더 소수성을 나타낸다^[8]. 하지만 표면 에너지가 높은 친수성 고체 표면 위의 미세 구조물은 구조물 안으로 물방울이 젖어드는 Wenzel 모델과 같은 상태의 젖음 특성을 보이고, 따라서 구조물이 많을수록 고체 위의 구조물들 사이로 액체가 더욱 젖어들게 되어 평탄한 표면보다 물방울의 접촉각이 작아져 더욱 더 친수성 성질을 보인다^[9].

구조물의 형상뿐 아니라 방향성에 의해서도 물방울의 젖음 특성은 변화할 수 있다. 예를 들어 자연에서 나비, 오리나 거위의 깃털, 벼의 잎 등과 같이 자기정화가 가능한 방향성을 가지는 그루브 표면은 매우 일반적이다. 이러한 방향성을 가진 그루브 표면은 그루브 방향을 따라서 물방울이 젖어 가는 이방성의 젖음 특성을 보인다고 보고되고 있다^[1,10-11]. 이러한 특성은 특정 방향으로의 액체와 고체 간의 접촉을 가능하게 하고, 또한 물이 한쪽 방향으로만 흘러가게 만들어 물을 포집할 수 있는 기능을 수행할 수 있게 된다. 따라서, 현재 이방성의 젖음성이나 접촉성 및 물의 포집 해석을 위한 방향성 표면에 대한 다양한 연구가 활발하게 이루어지고 있다^[12,13].

본 연구에서는 포토리소그래피(Photolithography) 공정 및 반응성 이온 식각(RIE; Reactive Ion Etching) 공정을 이용하여 다양한 간격을 가지는 그루브 형상을 실리콘 기판 위에 패터닝한 후, 이방성 습식 식각(Anisotropic wet etching)을 통해 원하는 크기의 나노 구조물을 실리콘 표면 위에 제작하였다. 실리콘 산화막 두께의 영향을 분석하기 위하여 준비된 시편의 일부는 열산화 공정(Thermal oxidation)을 이용하여 다양한 두께의 산화막을 형성시켰다. 시편 위의 실리콘 산화막 두께가 물방울의 젖음 특성에 어떤 영향을 미치는지를 접촉각 측정을 통하여 고찰하였으며, 이방성의 젖음 특성을 보이는 정도를 구조물간의 간격과 산화막 두께에 따라 비교 분석하였다.

2. 본 론

2.1 고체 위에서 물방울의 젖음 특성

평탄한 고체 표면에서의 젖음성은 물방울이 고체 표면에 놓여있을 때 고체-기체, 고체-액체, 액체-기체 간에 작용하는 힘의 열역학적 평형 상태에 있게 되는 결과로 나타나고, 이때의 접촉각 θ_0 을

측정하여 젖음성을 평가할 수 있다. Young의 공식에 따르면 고체-기체, 고체-액체, 액체-기체의 계면에너지를 γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} 라고 할 때 경계선에서의 국부 에너지의 상태는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다^[14].

$$dE = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma_{LV}dx \cos\theta_0 \quad (1)$$

식 (1)에서 힘의 평형을 이루려면 dE/dx 가 0이 되어야 하며 이때의 상태를 구하면 아래의 식이 유도된다.

$$\cos\theta_0 = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

하지만 고체의 표면 위에 구조물이 형성되어 있다면 더 이상 Young의 공식으로 접촉각을 구할 수 없으며, Cassie 또는 Wenzel에 의해 제안된 공식에 따라 접촉각을 결정할 수 있다.

Cassie 모델에서는 Fig. 1(a)와 같이 구조물 위에 물방울이 부유하여 물방울 아래에 기체가 공간을 가지는 상태를 가정한다. 이때 접촉각 θ^c 는 다음과 같은 식으로 나타낸다^[8].

$$\cos\theta^c = f(1 + \cos\theta_0) - 1 \quad (3)$$

$$f = \frac{A_c}{A_p} \quad (4)$$

여기에서 θ_0 는 평탄한 표면 위에서 물방울의 접촉각을 나타내며 f 는 고체 분율(solid fraction)을 나타내는데 상부에서 투영된 면적($A_{Projection}$)대비 물방울이 고체표면에 접촉한 면적($A_{Contact}$)을 의미한다. 식 (4)에서 보면 알 수 있듯이 Cassie 상태에 있는 물방울의 경우 액체와 고체간의 접촉 면적이 줄어들면 f 값은 작아지게 되고, 식 (3)에 의해 접촉각 θ^c 는 커지게 된다. 본 연구에서 사용된 시편의 경우 f 는 아래의 식으로 표현할 수 있다.

$$f = \frac{a}{(a+b)} \quad (5)$$

여기에서 a 와 b 는 구조물의 형상변수를 나타내며 a 는 나노 구조물의 폭을, b 는 나노 구조물 간의 간격을 의미한다.

Wenzel 모델의 경우 물방울이 구조물 안으로 젖어 들어가는 상태를 가정한 것이다. Fig. 1(b)에서 Wenzel 상태에 놓인 물방울의 형상을 나타내었다. 이때 접촉각 θ^w 를 구하는 식은 다음과 같이 표현할 수 있다^[9].

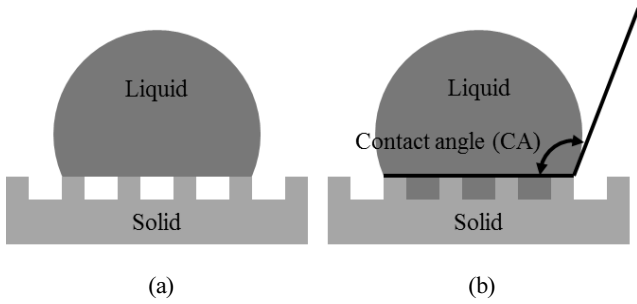


Fig. 1 Schematic diagram of water droplets on solid surface with micro-nano structures: (a) droplet in Cassie state and (b) droplet in Wenzel state

$$\cos\theta^w = r \cos\theta_0 \quad (6)$$

$$r = \frac{A_c}{A_p} \quad (7)$$

여기에서 θ_0 는 평탄한 표면 위에서 물방울의 접촉각을 의미하며, r 은 거칠기율(roughness factor)을 나타내는데 상부에서 투영된 면적($A_{\text{Projection}}$) 대비 물방울이 고체표면에 접촉한 면적(A_{Contact})을 의미한다. Wenzel 모델에 따르면 r 값은 항상 1보다 높으므로 θ_0 가 90° 보다 작고 구조물이 존재할 때에는 그 접촉각이 평탄한 표면에서의 접촉각보다 작게 된다. 반대로 θ_0 가 90° 보다 클 때에는 평탄한 표면에서의 접촉각보다 구조물이 존재할 때의 접촉각이 커지게 된다. 본 연구에서는 모든 시편들이 가지는 평탄 표면에서의 접촉각은 90° 보다 작기 때문에 물방울이 Wenzel 상태에 있다면 접촉각은 평탄표면 대비 접촉각이 작아진다. 또한 구조물의 간격이 좁으면 물방울과 접촉하는 고체 표면이 많아져서 r 값이 커지게 되므로 접촉각은 더욱 작아진다. 본 연구에서 사용된 시편에 해당하는 r 값은 아래와 같은 식으로 구할 수 있다.

$$r = 1 + \frac{2h}{(a+b)} \quad (8)$$

여기에서 h 는 구조물의 높이를 의미하며 a 는 나노 구조물의 폭을, b 는 나노 구조물 간의 간격을 의미한다.

2.2 그루브 형상의 나노 구조물 제작 및 측정

실리콘 기판 위에 그루브 형상의 나노 구조물을 제작하기 위하여 $525\mu\text{m}$ 의 두께를 가지는 4인치 단결정 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 먼저 감압 화학기상 증착(LPCVD; Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 공정을 통하여 $1,000\text{\AA}$ 의 Si_3N_4 층을 실리콘 웨이퍼 위에 증착하였다. 다음으로 그루브 형상의 패턴을 웨이퍼에 전사하기 위해 포토리소그라피(photolithography) 공정을 진행하

였다. 먼저 감광제(photoresist)와 웨이퍼의 접착강화를 위하여 HMDS (Hexamethyldisilazane)를 웨이퍼 위에 스핀 코팅한 후, 양성 감광제(Positive photoresist)인 gxr601을 $1\mu\text{m}$ 두께로 스핀 코팅하였다. 감광제의 초벌구이(soft bake)를 95°C 에서 5분간 진행한 후, 노광(Exposure) 공정과 현상(Development) 공정을 진행하였다. 그 후 전사된 패턴 형상만 남기고 반응성 이온 식각 공정을 통해 패턴 이외 부분의 Si_3N_4 층을 식각한 후, 남아있는 감광제를 아세톤을 이용하여 제거하였다. 원하는 나노 크기의 폭을 가진 구조물을 얻기 위하여 KOH 용액에서 웨이퍼의 이방성 습식 식각을 진행하였다. 나노 단위의 식각 조절을 위하여 낮은 온도(50°C)에서 공정을 진행하였고, 이 때 식각율(etch rate)은 약 150 nm/min 이었다. KOH 습식 식각 후 피라냐 용액($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 4 : 1$)에서 20분간 클리닝 후 웨이퍼에 남아있는 Si_3N_4 층은 300°C 의 인산 용액을 이용하여 제거하였다. 본 연구에서 제안하는 간단한 나노 구조물의 제작 공정은 Fig. 2에 나타나 있다.

위와 같은 공정을 진행한 또 다른 3장의 웨이퍼는 열산화 공정을 이용하여 각각 85 nm , 135 nm , 185 nm 두께의 실리콘 산화막을 형성시켰다. 열산화 공정을 진행한 후 증가되는 산화막의 두께를 고려하여 공정 전 실리콘 구조물의 두께를 85 nm , 135 nm , 185 nm 씩 좁게 제작하여, 최종적으로 완성된 시편의 두께는 일정하게 유지되었다. 나노 구조물의 간격(b)이 물방울의 젖음 특성에 어떤

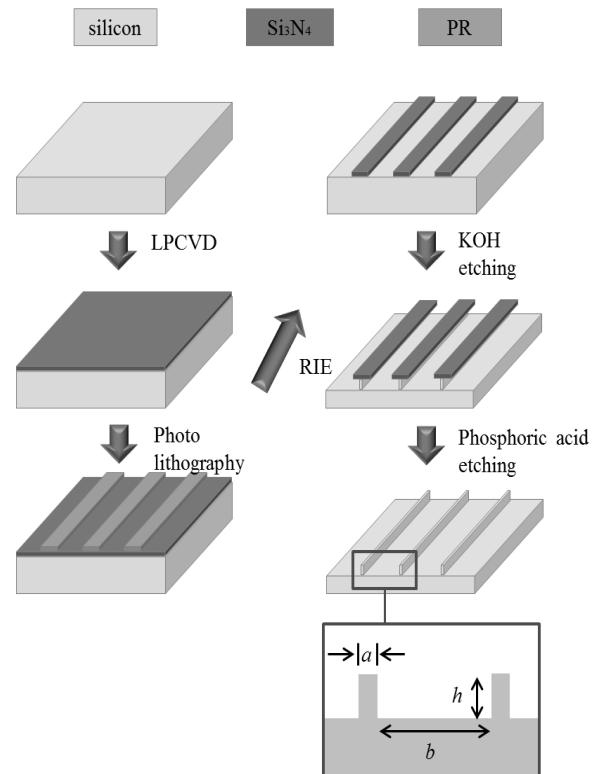


Fig. 2 Schematic view of the fabricating processes for nano-patterned surface

영향을 미치는지를 파악하기 위하여 b 는 10.5 μm (type1), 25.5 μm (type2), 40.5 μm (type3), 55.5 μm (type4)가 되도록 제작하였고, a 는 400 nm, h 는 2.5 μm 로 고정하였다. Fig. 3에 제작된 시편의 SEM 사진을 나타내었다. (a)~(d)그림은 type1 시편에서 type4 시편까지의 패턴 모양을 나타내며 (e)그림은 type1 시편의 45° 방향으로의 파단면을 나타내어 나노크기의 구조물을 잘 보여주고 있다.

제작된 그루브 형상의 나노 구조물을 가진 시편에 대해 접촉각의 측정을 통해 물방울의 젖음 특성을 파악하였다. 접촉각은 접촉각 측정기(KSV CAM-200)를 사용하여 측정하였다. 물방울의 용량은 2 μL 로 고정하였으며 자동 디스펜서를 통해 물방울을 시편 위에 떨어뜨려 카메라로 사진을 저장 후, 프로그램을 이용하여 접촉각을 측각하였다.

본 연구에서 시편 위에 떨어진 물방울은 이방성 젖음성을 보이기 때문에 구조물의 길이 방향과 수직인 방향에서 물방울의 사진을 촬영하였고, Fig. 4에 접촉각 측정 방향에 대한 도식적인 그림을 나타

내었다. 이렇게 측정된 접촉각과 이론적인 접촉각을 비교 분석하였으며, 물방울이 시편의 표면 위에서 젖어 드는 과정을 초고속 카메라를 이용하여 촬영, 이를 통해 이방성 젖음 정도를 평가하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Table 1에서 그루브 형상의 나노 크기 구조물을 가지는 실리콘 기판 위에 자연산화막이 형성된 시편과 열산화 공정을 통해 85 nm, 135 nm, 185 nm의 산화막이 형성된 시편들의 이론적인 접촉각과 측정된 접촉각을 비교하였다. 이론적인 접촉각의 계산을 위해 필요한 평탄한 표면에서의 접촉각을 우선 측정하였고, 그 평균값은 각각 자연산화막 시편에서 69.1°, 85 nm의 산화막이 형성된 시편에서 55.3°, 135 nm의 산화막이 형성된 시편에서 53.0°, 185 nm의 산화막이 형성된 시편에서 50.7°로 나타났다.

약 3 nm 두께의 자연산화막이 존재하는 시편들의 경우 type1에서 71.6°의 접촉각을 보였으며, type4에서는 86.4°의 접촉각을 나

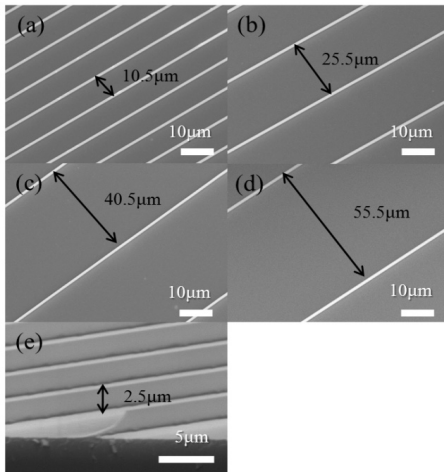


Fig. 3 SEM images of the grooved surface with different groove widths: (a) 10.5 μm , (b) 25.5 μm , (c) 40.5 μm , (d) 55.5 μm and (e) nano-ridge with width of 400 nm and height of 2.5 μm

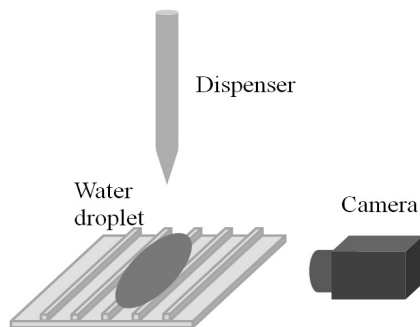


Fig. 4 Schematic view of the measurement method for contact angles of water droplets

Table 1 Theoretical and experimental CAs of specimens with different thickness of oxide layer

width of groove [μm]	specimens with native oxide layer.		specimens with 85nm thick oxide layer.	
	Wenzel contact angles. [deg.]	Experimental contact angles [deg.]	Wenzel contact angles. [deg.]	Experimental contact angles [deg.]
10.5 (type1)	58.7	71.6	33.8	41.5
25.5 (type2)	64.8	76.9	47.2	48.8
40.5 (type3)	66.4	80.5	50.3	53.5
55.5 (type4)	67.1	86.4	51.6	59.1
width of groove [μm]	specimens with 135 nm thick oxide layer.		specimens with 185 nm thick oxide layer.	
	Wenzel contact angles. [deg.]	Experimental contact angles [deg.]	Wenzel contact angles. [deg.]	Experimental contact angles [deg.]
10.5 (type1)	28.6	35.6	22.5	33.4
25.5 (type2)	44.1	48.8	40.9	41.1
40.5 (type3)	47.5	52.4	44.7	47.6
55.5 (type4)	49.0	54.7	46.4	50.3

타냈다. 물방울의 접촉각은 전체적으로 이론적인 Wenzel 상태의 접촉각보다 큰 접촉각을 가졌다. 자연산화막이 존재하는 평탄한 표면에서의 접촉각 θ_0 는 69° 인데 구조물이 있는 시편에서 Wenzel 상태로 물방울이 젖어 들게 되려면 접촉각은 평탄 표면에서의 접촉각보다 더 작아져야 하는데 접촉각이 평탄 표면에서보다 커졌으므로 자연산화막이 존재하는 시편의 경우 물방울이 Cassie 상태의 젖음 특성을 보인다는 것을 알 수 있다.

Lee, D. et al.^[15]의 연구에 따르면 같은 조건의 시편에서의 접촉각을 구조물의 길이 방향에서 측정하면 type1 시편의 경우 149.8° , type4 시편의 경우 171.9° 의 접촉각을 보이고, Cassie 상태에서의 이론적인 접촉각과 거의 일치하며 초소수성 성질을 나타낸다고 보고되고 있다. 본 연구에서 구조물의 길이 방향과 수직인 방향으로 측정된 접촉각이 Cassie 상태에 있는 이론적인 접촉각보다 매우 작게 나타나는 이유는 구조물 사이에 존재하는 그루브 안으로 물방울이 직접적으로 스며들지 못하여 Cassie 상태에 놓여있지만 구조물의 길이 방향을 따라서 고체에 물방울이 젖어드는 이방성 젖음 특성을 나타내기 때문에 물방울을 촬영하는 방향에 따라 접촉각의 결과가 달라진다고 해석된다. 즉, 고체와 액체가 접촉하는 계면의 표면에너지는 기체와 액체가 접촉하는 계면의 표면에너지보다 매우 높기 때문에 액체는 고체와 접촉하려 하고, 구조물의 길이 방향으로 물방울이 고체를 따라 젖어 들어 Cassie 상태의 접촉각보다 작은 접촉각을 나타낸 것으로 판단된다.

열산화 공정을 통해서 산화막을 형성한 시편들은 물방울이 Wenzel 상태에 있는 친수성의 젖음 특성을 보였으며 물방울의 접촉각은 이론적인 Wenzel 상태에서의 접촉각과 비슷한 결과를 나타냈다. 산화막의 두께가 85 nm, 135 nm, 185 nm인 평탄한 표면에서의 접촉각은 각각 55.3° , 53° , 50.7° 로 친수성의 젖음 특성이 아니지만 구조물이 형성되어 있을 때에는 Wenzel 상태의 물방울이 구조물 안으로 젖어 들어 친수성의 접촉각을 가졌다. 또한 산화막의 두께가 두꺼울수록 같은 type의 시편이라도 물방울의 접촉각이 작아지는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 열산화 공정이 진행될수록 표면거칠기가 증가하기 때문으로 해석된다. Lin, Z. et al.^[16]는 박막의 증착시간이 길어질수록 박막의 표면은 점차 거칠어져 물방울의 접촉각은 점점 줄어든다는 결과를 보고하였다. Fig. 5는 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 정사각형 영역 내에서 수행한 AFM 측정 결과이다. AFM 측정 결과에서 알 수 있듯이 실제로 상대적으로 두꺼운 산화막을 얻기 위해 오랜 시간 동안 열산화 공정을 진행한 시편들의 경우 표면의 거칠기가 증가하였다. 평균 표면거칠기(R_a)는 자연산화막에서 $0.4\ \text{nm}$ 를 나타내었고, 가장 두꺼운 185 nm 두께의 산화막이 생성 되었을 때에는 $1.6\ \text{nm}$ 를 나타내었다. Wenzel 상태에 있는 물방울은 평탄한 표면에서의 접촉각이 90° 보다 낮을 때 식 (6)에서 알 수 있듯이 표면거칠기가 거칠어질수록 r 값이 커지게

되므로 물방울의 접촉각은 작아지게 된다. 즉, 본 연구에서 두꺼운 산화막을 형성할수록 표면거칠기가 커져 물방울의 접촉각이 작아진다는 것을 확인할 수 있었다.

산화막의 두께와 상관없이 측정된 접촉각은 type1 시편들의 경우가 type4 시편들보다 접촉각이 작은 것을 Fig. 6에서 확인할 수 있다. 이는 구조물 간의 간격이 좁아지게 되면 액체와 고체의 접촉하는 면적이 늘어나기 때문이다. 실제로 Cassie 모델의 수식 (5)를 따르면 구조물간의 간격이 좁아질수록 f 값이 점점 커지게 되어 접촉각 θ^c 가 커지는 것을 알 수 있다. 또한 Wenzel 모델의 수식 (8)을 따라서도 간격이 좁아지면 r 값이 상승하므로 θ_0 가 90° 이하일 때 접촉각 θ^w 가 작아지는 것을 알 수 있다. 따라서 Cassie 상태에 존재하는 자연산화막이 형성된 시편들 위의 물방울과 Wenzel 상태에 존재하는 상대적으로 두꺼운 산화막이 형성된 시편들 위의

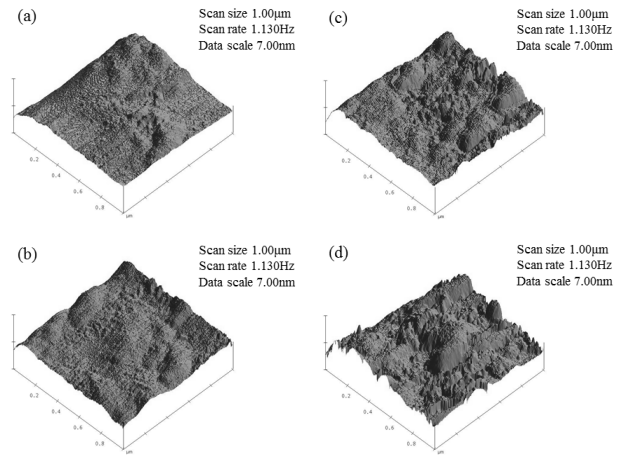


Fig. 5 AFM images of specimens with different oxide layer thickness: (a) native oxide layer, (b) 85 nm thick oxide layer, (c) 135 nm thick oxide layer, (d) 185 nm thick oxide layer

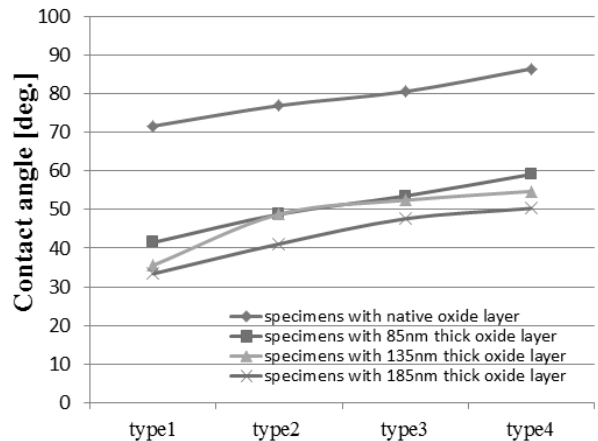


Fig. 6 Contact angles of specimens with different surface condition as a function of groove width

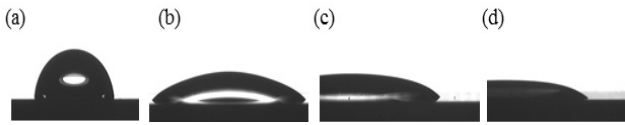
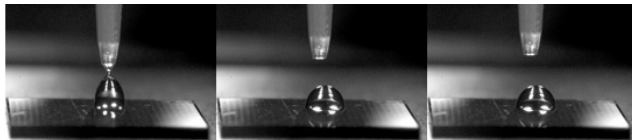
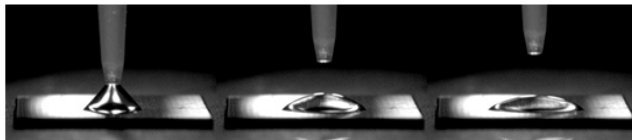


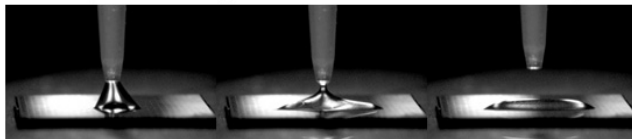
Fig. 7 Microscopy images of droplet on type1 specimens with different oxide layer thickness: (a) native oxide layer, (b) 85 nm thick oxide layer, (c) 135 nm thick oxide layer, (d) 185 nm thick oxide layer



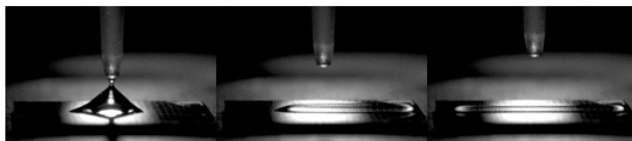
(a) Droplet on the specimen with native oxide layer



(b) Droplet on the specimen with 85nm thick oxide layer



(c) Droplet on the specimen with 135nm thick oxide layer



(d) Droplet on the specimen with 185nm thick oxide layer

Fig. 8 Sequence of high-speed camera images of the water droplets motion on the different oxide layer thickness: (a) native oxide layer, (b) 85 nm thick oxide layer, (c) 135 nm thick oxide layer, (d) 185 nm thick oxide layer

물방울 모두 구조물 간의 간격이 좁은 type1 시편들의 경우에서 접촉각이 작게 나타났다고 해석할 수 있다. 접촉각이 작은 type1 시편들에 대해 물방울의 접촉각을 측정된 결과가 Fig. 7에 나타나 있고, 산화막의 두께가 두꺼울수록 물방울이 고체에 더욱 쉽게 젖어 드는 것을 확인할 수 있었다.

산화막 두께에 따른 물방울의 이방성 젖음 특성 변화를 평가하기 위해서 초고속 카메라를 이용하여 물방울의 움직임을 촬영한 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 구조물 사이의 간격이 좁아서 액체와 고체가 접촉하는 면적이 넓기 때문에 친수성 젖음 특성이 가장 크게 나타나는 type1 시편들을 사용하였다. 자연산화막이 형성되어 있는 시편 위에 물방울을 떨어뜨렸을 때 물방울은 소수성을 띠었으며 이방성 젖음 특성도 크게 나타나지 못하였다. 하지만 산화막의 두

께가 두꺼울수록 물방울의 젖음성은 친수성으로 변화하였고, 이방성 젖음 특성이 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 산화막 두께와 상관없이 구조물의 길이 방향에 수직한 방향으로의 물방울 길이는 2 mm 이내였다. 그러나 산화막의 두께가 3 nm(자연 산화막), 85 nm, 135 nm, 185 nm일 때 구조물의 길이 방향에 평행한 방향으로의 길이는 각각 2 mm, 4.5 mm, 6 mm, 9 mm로 확인되었다 (Fig. 8). 이 결과는 산화막의 두께가 물방울의 이방성 젖음에 영향을 미쳤다는 것을 보여준다.

두꺼운 산화막을 얻기 위하여 열산화 공정이 오래 지속 될수록 표면거칠기는 나빠지게 되고, 이로 인해 Wenzel 상태에서의 물방울은 고체의 표면으로 더욱 젖어들기 쉬운 친수성 특성을 보인다. 이는 물방울이 Wenzel 상태에 있을 때, 표면거칠기가 표면 위에 수 나노 크기의 구조물이 존재하는 것과 동일한 상태로 만들어서 액체와 고체가 닿을 수 있는 면적을 증가시키기 때문이라고 판단된다. 본 연구에서 제작된 그루브 형태의 구조물이 있는 표면에서는 구조물의 길이 방향으로는 고체의 면이 연속적으로 이어져 있으나, 수직한 방향으로 구조물과 구조물 사이에 기체가 존재하는 공간이 존재한다. 물방울은 기체보다 고체에 접촉하려 하므로 구조물과 구조물 사이에 존재하는 기체 쪽으로 젖어 들지 않고, 구조물의 길이 방향으로 이어진 고체의 면을 따라서 젖어들게 된다. 산화막의 두께가 185 nm인 시편은 표면거칠기가 매우 크기 때문에 산화막의 두께가 약 3 nm 정도인 자연산화막 시편에서보다 고체로 물방울이 젖어들기 쉬워지며, 이로 인하여 물방울의 이방성 젖음 특성이 더욱 뚜렷하게 나타나는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 구조물의 제작 및 산화막 형성 후 접촉각을 측정하였다. 그 결과 나노 크기의 구조물 간격이 좁을수록 액체와 고체 간의 접촉 면적이 넓어지기 때문에 물방울의 접촉각이 낮았으며, 구조물 간 간격이 넓으면 상대적으로 물방울의 접촉각이 상승하는 양상을 보였다. 시편의 표면에 열산화 공정을 통해 형성된 산화막의 두께에 따라서 물방울의 형상은 소수성 또는 친수성으로 조절이 가능하였고, 산화막이 두꺼울수록 평균 표면거칠기(R_a)가 상승하여 물방울의 젖음 특성이 Cassie 상태에서 Wenzel 상태로 변화하였다. 또한 그루브 형태의 나노 구조물에서는 구조물의 길이 방향과 수직한 방향보다는 구조물의 길이 방향으로 고체의 표면을 따라 물방울이 젖어 들어가기 용이하므로 이방성의 젖음 거동을 보였다. 산화막의 두께가 두꺼울수록 높은 표면거칠기(R_a)로 인해 Wenzel 상태에서의 물방울이 고체와 더욱 접촉하기 쉬워져 이방성 젖음 특성이 더욱 뚜렷하게 나타난 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 지식경제부에서 시행한 2011년 글로벌전문 기술개발 사업의 지원으로 수행되었음을 밝힙니다.

References

- [1] Chen, Y., He, B., Lee, J., Patankar, N. A., 2005, Anisotropy in the wetting of rough surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, 281:2 458-464.
- [2] Russell, T. P., 2002, Surface-responsive materials, *Science*, 297:5583 964-967.
- [3] Sun, T. L., Feng, L., Gao, X. F., Jiang, L., 2005, Bioinspired surfaces with special wettability, *Acc. Chem. Res.*, 38:8 644-652.
- [4] Takagi, K., Makimoto, T., Hiraiwa, H., Negishi, T., 2001, Photocatalytic, antifogging mirror, *Technol., Part A: Vac. Surf. Films*, 19:6 2931-2935.
- [5] Feng, X. J., Jiang, L., 2006, Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces, *Adv. Mater.* 18:23 3063-3078.
- [6] Fernandez-Blazquez, J. P., Fell, D., Bonaccorso, E., Campo, A. del, 2011, superhydrophilic and superhydrophobic nano-structured surfaces via plasma treatment, *J. Colloid Interface Sci.*, 357:1 234-238.
- [7] Horiuchi, Y., Ura, H., Kamegawa, T., Mori, K., Yamashita, H., 2010, Design of superhydrophilic surfaces on metallic substrates by the fabrication of Ti-containing mesoporous silica thin film, *Appl. Catal. A: General*, 387:1-2 95-99.
- [8] Cassie, A. B. D. Baxter, S., 1944, Anisotropy in the wetting of rough surfaces *Trans. Faraday Soc.* 40 546-551.
- [9] Wenzel, R. N., 1936, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.*, 28:8 988-994.
- [10] Choi, W., Tuteja, A., Mabry, J. M., Cohen, R. E., Mckinley, G. H., 2009, A modified Cassie-Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, 339:1 208-216.
- [11] Meng, X., Wan L., Xu, Z., 2011, Insights into the static and advancing water contact angles on surfaces anisotropised with aligned fibers: Experiments and modeling, *J. Colloid Interface Sci.*, 281 458-464.
- [12] Liu, M., Zheng, Y., Zhai, J., Jiang, L., 2010, Bioinspired super-antiwetting interfaces with special liquid-solid adhesion, *Acc. Chem. Res.*, 43:3 368-377.
- [13] Hancock, M., Sekeroglu, K., Demirel, M. C., 2012, Bioinspired directional surfaces for adhesion, wetting and transport, *Adv. Funct. Mater.*, 22:11 2223-2234.
- [14] Young, T., 1805 An Essay on the Cohesion of Fluids, *Philos. Trans. Roy. Soc. Lond.*, 95 65-87.
- [15] Lee, D., Lee, J., Cho, Y., 2013, Effects of grooved surface with nano-ridges on amplification of hydrophobic property, *Adv. Mater. Research*, 684 26-31.
- [16] Lin, Z., Lee, G., Liu, C., Lee, I., 2010, Control in wettability of TiOx films for biomedical applications, *Surface & Coatings Tech.*, 205 s391-s397.