

# 수막을 가지는 선형 젖음성 패턴 표면에서의 액적 거동 특성

## The Behavioral Characteristics of a Droplet on the Line Patterned Surface Including Water Film

이창우<sup>1</sup>, 박진영<sup>1</sup>, 조한동<sup>1</sup>, 황운봉<sup>1,✉</sup>  
Changwoo Lee<sup>1</sup>, Jinyoung Park<sup>1</sup>, Handong Cho<sup>1</sup>, and Woonbong Hwang<sup>1,✉</sup>

<sup>1</sup> 포항공과대학교 (Department of Mechanical Engineering, Pohang Univ. of Science and Technology.)  
✉ Corresponding author: whwang@postech.ac.kr, Tel: +82-54-279-2174

Manuscript received: 2013.10.16 / Revised: 2013.11.7 / Accepted: 2013.11.14

*Herein the water film was introduced to the hydrophilic area on the line patterned surface to solve the contradiction caused by surface roughness (high different wettability has advantage to control the droplet but high roughness for that high wettability difference causes obstruction of droplet moving). Thus the droplet on the water film could not be hindered to line direction but restricted to orthogonal direction, effectively. In addition, droplet behaviors according to droplet volume and line thickness were studied. Droplet fell off the line with narrowing the interface between the droplet and the water film on the line. When the droplet fell off the line, the plate angle was designated as a critical plate angle and it used as an indicator of surface capability to control the droplet. As a result critical plate angle increases as droplet volume decreases and line thickness increases.*

Key Words: Line patterned surface (선형 패턴), Wettability Patterning (젖음성 패턴링), Water film (수막)

### 1. 서론

표면 접촉각은 고체와 액체, 기체 사이에 작용하는 힘의 평형으로 결정된다.<sup>1,2</sup> 하나의 액적(Droplet)에서 발생하는 접촉각 차이는 힘의 차이를 의미하며 이를 통해 액적에 힘을 가할 수 있다. 전기 에너지나<sup>3</sup> 열에너지<sup>4</sup>와 같은 외부 에너지를 통해 액적의 표면 에너지를 조절할 수 있으며, 표면 접촉각 패턴을 통해 움직이는 액적의 방향을 조절하기도 한다.<sup>5</sup> 다른 접촉각을 지니는 패턴 표면은 물 포집,<sup>6,7</sup> 미세 유체 조절,<sup>5,8,9</sup> 세포 배양<sup>10</sup>과 같은 분야에 적용할 수 있다.

표면 거칠기는 표면 접촉각 보다 더 높거나 낮은 접촉각을 얻기 위해 필수적인 요소이다. 이러한 거친 표면에는 크게 두 가지 젖음 현상이 존재

하는데, 하나는 표면 구조 내부에 공기를 포함하고 액적이 그 위에 있는 형상으로 초소수성 표면이 이러한 현상을 통해 구현된다. 두 번째 현상은 표면 구조에 공기 대신 물을 포함하는 것으로서 접촉각 이력(전진 각과 후진 각의 차이)이 큰 경향을 보이는데, 이 때문에 액적이 움직이지 않고 표면에 들러붙는 현상이 발생하기도 한다.<sup>11,12</sup>

한편, 액적은 두 접촉각을 지니는 표면의 경계 위에 있을 때 영향을 받는데,<sup>13,14</sup> 두 접촉각 차이가 벌어질수록 더 큰 영향을 받는다.<sup>14</sup> 이러한 관점에서 패턴을 이루는 접촉각 차이가 벌어질수록 액적을 조절함에 유리하다고 볼 수 있다. 하지만 이상적인 표면의 접촉각보다 크거나 작은 접촉각을 위해 표면을 거칠게 하는 것은 필수적이며 이 때문에 발생하는 큰 접촉각 이력은 액적의 움직임

을 방해한다. 액적을 조절하기 위해 접촉각 차이는 클수록 유리하지만, 접촉각 차이를 크게 하기 위해 표면을 거칠게 하는 것은 액적의 움직임을 방해하는 모순의 문제점을 해결하기 위해 우리는 서로 다른 접촉각을 지니는 패턴 표면에서 친수성 표면에만 수막을 형성하고자 한다. 소수성 표면에는 물이 잘 묻지 않는다. 이렇게 되면 패턴의 수막이 존재하는 부분에서는 액적의 움직임을 방해하지 않으면서 수막이 존재하지 않는 방향으로는 액적의 움직임을 효과적으로 제한할 수 있을 것이다.

산업에서 널리 쓰이는 알루미늄을 이용해 초소수성 표면을 제작하는 여러 방법이 보고되었다. 양극 산화 알루미늄에 플라즈마 처리를 하거나,<sup>15</sup> 알루미늄의 선택적 화학 에칭,<sup>16</sup> 수산화나트륨을 이용한 화학적 에칭,<sup>17</sup> 알루미늄이나 나노 와이어를 생성하는 양극산화 법,<sup>18</sup> 그리고 알칼리 처리에 기반을 둔 방법<sup>19</sup> 등이 이에 포함된다. 여기서 우리는 다른 젖음성을 지니는 패턴을 만들기 위해 알루미늄에 화학적 에칭과 알칼리 처리<sup>19</sup>를 할 것이다. 그리고 자가 증착 분자(Self-assembled monolayer)을 코팅하여 기본 표면을 제작할 것이다. 이 기본 표면에 컴퓨터 라우팅 시스템을 통해 조절되는 레이저를 조사하여 원하는 부분의 표면을 변화시켜 한 표면에 다른 젖음성이 존재하는 패턴 표면을 제작하였다.

본 논문에서는 여러 패턴 형상 중 줄무늬 형상이 효과가 가장 크기 때문에<sup>20</sup> 줄무늬 패턴의 기본 구성 요소인 선형 패턴의 친수성 부분에 수막을 형성하고 어떠한 요인들이 액적의 움직임에 영향을 미치는지 실험을 통해 알아보하고자 한다.

다음 단원에서는 본 연구에서 사용된 시편의 제작 방법에 대해 간략하게 설명하고 3단원에서 실험 방법을 보여줄 것이다. 그리고 마지막으로 여러 변수에 따른 액적의 거동을 살펴보고 결과에 대해 논하고자 한다.

## 2. 시편 제작

시편 제작은 크게 초소수성인 기본 표면을 제작하는 단계와 기본 표면에 레이저로 패턴을 형성하는 두 단계로 이루어진다. 기본 재료로서 산업용 알루미늄 [Fig. 1(a)]을 사용한다. 먼저 상온에서 알루미늄을 0.5 M의 NaOH 용액에 담가 표면의 산화 층과 이물질을 제거한다. 세척된 알루미늄 시편은 1 M, 80 °C의 HCl 용액에 3분 동안 담가 마이

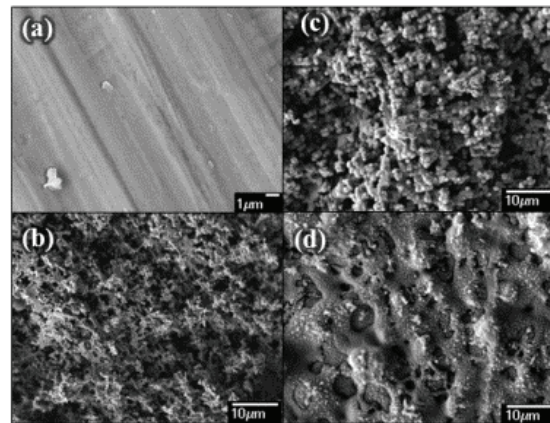


Fig. 1 SEM images: (a) Untreated aluminum surface, (b) Micro structure, (c) Nano structure, (d) Laser irradiated surface

크로 구조물을 형성한다[Fig. 1(b)]. 다음으로 마이크로 구조물을 지닌 알루미늄을 상온의 0.5 M NaOH 용액에 10초간 담가 나노 구조물을 형성한다. 그리고 이 시편을 95 °C의 증류수에 담가 표면을 안정시킨다. 여기까지 제작된 시편은 자가증착 분자로 코팅하기 전까지 초친수성이다. 알루미늄 시편의 계층 구조에 자가 증착 분자의 일종인 heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyltrichlor-silane (HDFS, Gelest Inc.)를 코팅한다. 이를 위해 알루미늄 시편을 HDFS와 n-hexane을 부피 비 1: 1000으로 섞인 용액에 10분간 담근다. 마지막으로 이 시편을 증류수로 씻고 120 °C의 오븐에서 건조한다. 이 과정을 거치면 표면은 164°의 접촉각을 지니는 초소수성 표면이 된다.

다음 단계는 앞서 제작한 초소수성 표면을 레이저를 통해 패터닝 하는 과정이다. 레이저 조사 후, 표면은 국부적으로 녹는 동시에 이전에 생긴 나노 구조와 다른 형상의 나노 구조가 형성된다 [Fig. 1(d)]. 게다가 플루오르 그룹의 C-F 결합이 높은 온도에서 사라지면서 소수성 역시 사라진다.<sup>21</sup> 레이저와 컴퓨터 라우팅 시스템을 포함하는 컴퓨터 수치제어 산업용 레이저 시스템(HLM49, Hanter Technology Co. Ltd.)이 패터닝에 사용되었다. 레이저의 최고 출력은 200 W (Radio frequency type)이며 작업 최고 속도는 300 mm/s이다. 레이저 폭은 250 μm, 렌즈의 초점거리는 127 mm이며 작업 영역은 1300 × 2500 mm이다. 레이저의 강도와 작업 속도는 모두 조절 가능하며 본 실험에 쓰인 시편 제작에는 2000 mm/min의 작업 속도와 100 W의 레이저

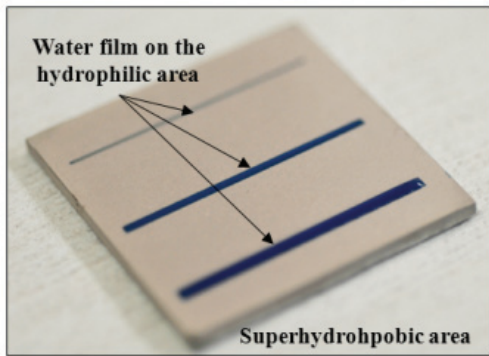


Fig. 2 Line patterned surface with dyed water film

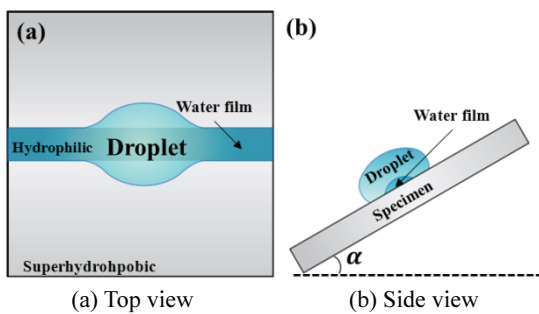


Fig. 3 Schematic diagram for experiment

강도를 사용하였다. 접촉각 측정을 위해 8 × 8 mm의 면적에 레이저를 조사하였으며 그 결과 16°의 접촉각을 보였다.

Sessile Drop 방법을 통한 패턴 표면의 접촉각 측정을 위해 표면 분석기 (SmartDrop, Femtofab)가 사용되었다. 접촉각은 상온에서 3 μl의 증류수를 떨어뜨려 적어도 5번 이상 측정하였다. 전자 주사 현미경 (SEM) (JSM-7401FEM-SEM, JEOL Ltd.)이 표면 형태를 살펴보기 위해 사용되었다. 특정 각도에서의 정면 이미지는 디지털 흑백 카메라 (UI-1220-M/C, uEye)를 사용하였고 떨어지는 순간의 이미지는 High Speed Camera(MotionproY7, IDT)를 사용하여 촬영하였다.

실험을 위해 선형 패턴 두께가 0.5 mm, 1.0 mm, 그리고 1.5 mm인 세 종류의 선형 패턴을 제작하였다. Fig. 3은 수막이 형성된 시편을 나타낸다. 가시성을 높이기 위해 남색으로 염색한 물에 수직으로 담근 후 빼낸 시편이다. 레이저가 조사된 부분의 젖음성이 친수성으로 변하여 물이 묻었으나 다른 부분은 초소수성이므로 물이 묻지 않았음을 확인할 수 있다.

### 3. 실험 방법

Fig. 3은 시편의 방향 및 표면 기울기( $\alpha$ )를 나타낸 실험 개략도의 정면도 (a)와 측면도 (b)이다. 시편은 증류수에 담근 후 수직으로 빼내어 수막을 형성하고 선형 패턴이 회전축과 수평을 유지하게 고정했다. 그 후 일정량의 물을 패턴 가운데 떨어뜨리고 난 후 바닥을 일정 각속도(0.73°/s)로 기울여 액적이 떨어지는 순간의 기울기를 측정했다. 증발에 의한 영향을 최소화하기 위해 물에 담근 후 수직으로 빼내어 수막을 형성하고 곧바로 실험을 실시하였다. 만약 액적이 축과 수평으로 회전했을 때 임의의 기울기에서 떨어지지 않는다면 그 기울기에서는 선형 패턴의 기울기와 관계없이 액적은 패턴을 따라 이동한다. 따라서 축과 수평으로 패턴을 기울기로 결정하였다. 또한 액적이 수막에서 떨어질 때의 기울기를 임계 기울기 ( $\alpha_c$ )라 정한다.

### 4. 결과 및 토의

표면 기울기에 따른 액적의 모양을 Fig. 4에 나타내었다. 사용한 시편의 패턴 두께는 1.0 mm이며 액적 부피는 70 μl이다. 실험은 증류수를 사용하였으나, 이미지는 구분을 용이하게 하기 위해 남색으로 염색한 증류수를 사용하여 촬영하였다. 표면이 수평 ( $\alpha = 0^\circ$ )일 때 액적은 패턴을 기준으로 대칭이지만 [Fig. 4(a)], 표면 기울기가 증가할수록 액적의 대부분이 아래의 중력 방향으로 모이는 경향을 보인다[Fig. 4(b-d)]. 표면 기울기가 증가할수록 패턴에 수직인 방향으로 중력 성분이 증가하기 때문이다. 결국, 표면 기울기 ( $\alpha$ )가 증가하다 임계 각도에서는 Fig. 4(e)와 같이 접하는 부분이 가늘어지며 순간적으로 떨어진다. Fig. 4(e)에서 각 이미지의 시간 간격은 0.01초이다.

Fig. 5는 패턴 두께가 1.0 mm 일 때 액적 부피에 따른 표면 임계 기울기 ( $\alpha_c$ )와 표면과 평행한 방향으로 액적에 작용하는 힘을 나타낸다. 표면 임계 기울기 ( $\alpha_c$ )와 액적의 부피 ( $V$ )를 이용해 액적이 움직이는 방향으로 작용하는 힘 ( $F$ )을  $F = \rho g V \sin \alpha_c$ 의 식으로 계산 하였다. 여기서  $\rho$ 는 상온 (25 °C)에서의 물의 밀도 (997.4 kg/m<sup>3</sup>)이고  $g$ 는 중력 가속도 (9.81 m/s<sup>2</sup>)이다. 그 결과 표면 임계 기울기는 액적의 부피 증가에 따라 감소하나, 표면과 평행한 방향으로 액적에 작용하는 힘은  $3.58 \pm 0.33$

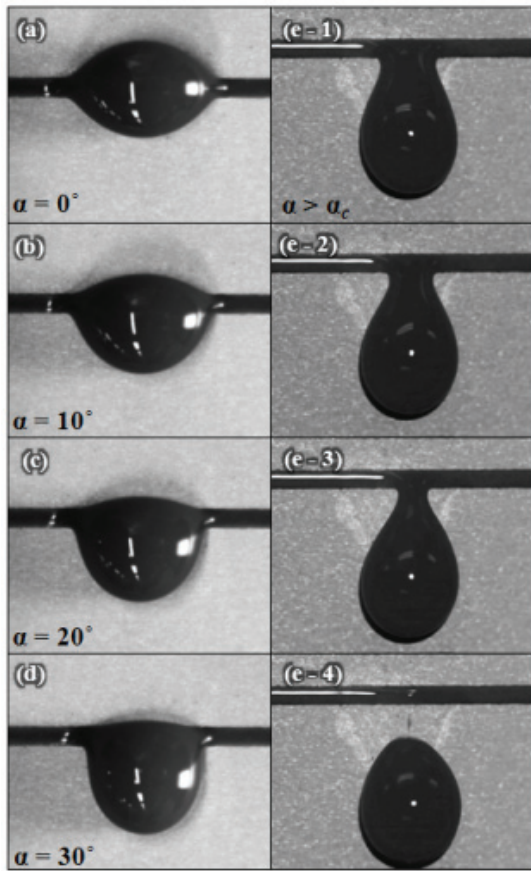


Fig. 4 Droplet shapes according to plate angle

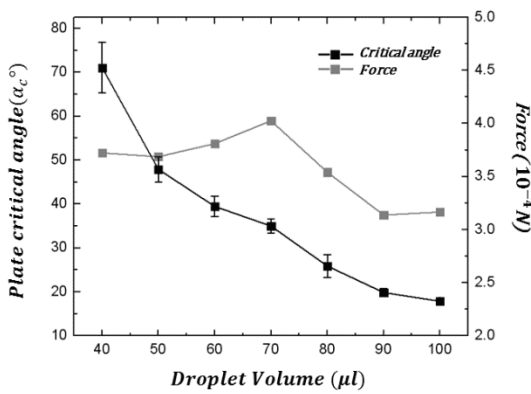


Fig. 5 Critical plate angle ( $\alpha_c$ ) and external force according to droplet volume

$\times 10^{-4}$  N의 범위를 지니고 어떠한 경향을 보이지 않는다.

Fig. 6은 선형 패턴 두께에 따른 표면 임계 기

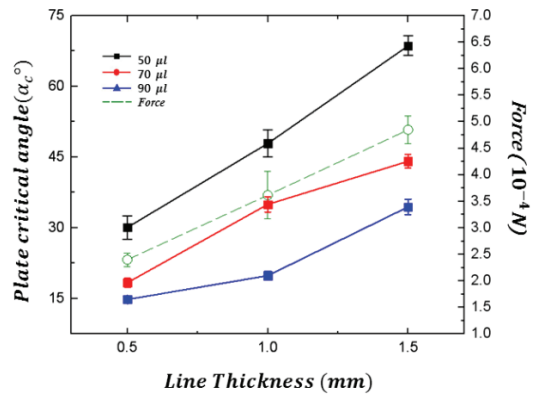


Fig. 6 Critical plate angle ( $\alpha_c$ ) and external force according to line thickness. Straight line and dotted line indicate critical plate angle and averaged external force, respectively

울기 ( $\alpha_c$ )와 표면과 평행한 방향으로 액적에 작용하는 힘을 보여준다. 실선은 표면 임계 기울기를 의미하고 점선은 액적에 작용하는 평균 힘을 나타낸다. 패턴의 두께가 두꺼울수록 표면 임계 기울기 ( $\alpha_c$ ) 및 액적에 작용하는 힘 모두 증가한다. 각 패턴 두께에서의 외력은 0.5 mm인 경우  $2.40 \pm 0.127 \times 10^{-4}\text{N}$  이고 1.5mm인 경우  $4.85 \pm 0.261 \times 10^{-4}\text{N}$ 로서 패턴 두께가 두꺼워지면 증가하였다.

표면 임계 기울기 및 외력을 살펴 본 결과, 표면 패턴 두께가 정해지면 액적에 작용하는 힘은 한계가 있지만, 패턴 두께가 증가할수록 액적에 미치는 영향은 커짐을 알 수 있다.

### 5. 결론

액적을 조절하기 위해 접촉각 차이는 클수록 유리하지만, 접촉각을 변화시키기 위해 표면을 거칠게 하는 것은 액적의 움직임을 방해하는 모순의 문제를 해결하기 위해 수막을 포함하는 선형 패턴을 제작하고, 물의 부피와 패턴 두께에 따른 경향을 표면 임계 기울기를 통해 살펴보았다. 그 결과 액적 부피가 감소할수록, 선형 패턴의 두께가 증가할수록 표면 임계 기울기는 증가하는 경향을 보였다. 또한 표면 임계 기울기에서 액적에 작용하는 외력을 계산한 결과, 패턴 두께가 정해지면 액적에 작용하는 힘은 한계가 있으나, 패턴 두께가 증가할수록 액적에 미치는 영향은 증가함을 확인하였다.

수막에서 액적이 떨어진다 해도 추가적인 선형 패턴이 존재하는 경우, 액적의 방향을 조절할 수 있는 장점이 존재하기 때문에 여러 개의 선형 패턴이 존재할 때의 추가적인 실험이 수행된다면 최적의 줄무늬 패턴을 결정할 수 있을 것이며 이러한 표면은 액적을 모으거나 원하는 곳으로 이동시킬 수 있는 기능성 표면의 제작에 응용 가능할 것이다.

## 후 기

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No.2013R1A2A1A01016911).

## 참고문헌

1. Wenzel, R. N., "Surface Roughness and Contact Angle," *J. Phys. Colloid Chem.*, Vol. 53, pp. 1466-1467, 1949.
2. Cassie, A. B. D. and Baxter, S., "Wettability of Porous Surfaces," *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 40, pp. 546-551, 1944.
3. Xu, X. and Qian, T., "Droplet Motion in One-Component Fluids on Solid Substrates with Wettability Gradients," *Phys. Rev. E*, Vol. 85, Paper No. 051601, 2012.
4. Sun, T., Wang, G., Feng, L., Liu, B., Ma, Y., Jiang, L., and Zhu, D., "Reversible Switching between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 43, No. 3, pp. 357-360, 2004.
5. Suzuki, S., Nakajima, A., Tanaka, K., Sakai, M., Hashimoto, A., Yoshida, N., and et al., "Sliding Behavior Of Water Droplets On Line-Patterned Hydrophobic Surfaces," *Applied Surface Science*, Vol. 254, No. 6, pp. 1797-1805, 2008.
6. Garrod, R. P., Harris, L. G., Schofield, W. C., McGettrick, J., Ward, L. J., Teare, D. O., and Badyal, J. P., "Mimicking a Stenocara Beetle's Back for Microcondensation using Plasmachemical Patterned Superhydrophobic-Superhydrophilic Surfaces," *Langmuir*, Vol. 23, No. 2, pp. 689-693, 2007.
7. Zhai, L., Berg, M. C., Cebeci, F. C., Kim, Y., Milwid, J. M., Rubner, M. F., and Cohen, R. E., "Patterned superhydrophobic surfaces: toward a synthetic mimic of the Namib Desert beetle," *Nano Lett*, Vol. 6, No. 6, pp. 1213-1217, 2006.
8. Abate, A. R., Thiele, J., Weinhart, M., and Weitz, D. A., "Patterning Microfluidic Device Wettability using Flow Confinement," *Lab on a Chip*, Vol. 10, No. 14, pp. 1774-1776, 2010.
9. Xu, Q. F., Wang, J. N., Smith, I. H., and Sanderson, K. D., "Directing the Transportation of a Water Droplet on a Patterned Superhydrophobic Surface," *Applied Physics Letters*, Vol. 93, No. 23, Paper No. 233112, 2008.
10. Geyer, F. L., Ueda, E., Liebel, U., Grau, N., and Levkin, P. A., "Superhydrophobic-Superhydrophilic Micropatterning: Towards Genome-on-a-Chip Cell Microarrays," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 50, No. 36, pp. 8424-8427, 2011.
11. Dorrer, C. and Ruhe, J., "Drops on Microstructured Surfaces Coated with Hydrophilic Polymers: Wenzel's Model and Beyond," *Langmuir*, Vol. 24, No. 5, pp. 1959-1964, 2008.
12. Costacurta, S., Falcaro, P., Malfatti, L., Marongiu, D., Marmiroli, B., and et al., "Shaping Mesoporous Films using Dewetting on X-ray Pre-patterned Hydrophilic/hydrophobic Layers and Pinning Effects at the Pattern Edge," *Langmuir*, Vol. 27, No. 7, pp. 3898-3905, 2011.
13. Dupuis, A. and Yeomans, J. M., "Lattice Boltzmann Modelling of Droplets on Chemically Heterogeneous Surfaces," *Future Generation Computer Systems*, Vol. 20, No. 6, pp. 993-1001, 2004.
14. Kusumaatmaja, H., Léopoldès, J., Dupuis, A., and Yeomans, J. M., "Drop dynamics on chemically patterned surfaces," *EPL (Europhysics Letters)*, Vol. 73, No. 5, Paper No. 740, 2006.
15. Kim, D., Lee, S., and Hwang, W., "Complete Wetting Characteristics of Micro/nano Dual-scale Surface by Plasma Etching to Give Nanohoneycomb Structure," *Current Applied Physics*, Vol. 12, No. 1, pp. 219-224, 2012.
16. Qian, B. and Shen, Z., "Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates," *Langmuir*, Vol. 21, No. 20, pp. 9007-9009, 2005.

17. Guo, Z., Zhou, F., Hao, J., and Liu, W., "Stable Biomimetic Super-hydrophobic Engineering Materials," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 45, pp. 15670-15671, 2005.
18. Kim, Y., Lee, S., Cho, H., Park, B., Kim, D., and Hwang, W., "Robust Superhydrophilic/hydrophobic Surface Based on Self-aggregated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires by Single-step Anodization and Self-assembly Method," *ACS Appl Mater Interfaces*, Vol. 4, No. 10, pp. 5074-5078, 2012.
19. Cho, H., Kim, D., Lee, C., and Hwang, W., "A Simple Fabrication Method for Mechanically Robust Superhydrophobic Surface by Hierarchical Aluminum Hydroxide Structures," *Current Applied Physics*, Vol. 13, No. 4, pp. 762-767, 2013.
20. Long, C. J., Schumacher, J. F., and Brennan, A. B., "Potential for Tunable Static and Dynamic Contact Angle Anisotropy on Gradient Microscale Patterned Topographies," *Langmuir*, Vol. 25, No. 22, pp. 12982-12989, 2009.
21. Monde, T., Fukube, H., Nemoto, F., Yoko, T., and Konakahara, T., "Preparation and Surface Properties of Silica-gel Coating Films Containing Branched-Polyfluoroalkylsilane," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 246, No. 1-2, pp. 54-64, 1999.