

발수 코팅된 이중 조도 표면에서의 초발수 특성 발현

허은규* · 차태곤** · 신봉수** · 김호영** · 오규환* · 이광렬*** · 문명운***

*서울대학교 재료공학부, **서울대학교 기계항공공학부, ***한국과학기술연구원 융복합기술본부

Development of Superhydrophobic Surfaces on Dual Rough Structures Using Hydrophobic Coating

E. K. Her*, T.-G. Cha**, B. Shin**, H.-Y. Kim**, K. H. Oh*, K.-R. Lee***, M.-W. Moon***

*Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University

**Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University

***Interdisciplinary and Fusion Technology Division, Korea Institute of Science and Technology

1. 서론

고체 표면의 물과의 젖음성(wettability)은 표면의 화학적 처리와 표면 구조를 제어함으로써 조절 가능하다고 알려져 있다. 일반적으로 발수 특성을 가진 표면에서의 물과의 접촉각은 매끄러운 표면에서 화학적 처리를 통하여 100°에서 120°까지 도달 가능하다. 이러한 화학적 특성을 가진 표면이 마이크로나 나노 패턴의 표면 조도가 증가하는 경우 접촉각이 150°에서 170°까지 도달하는데 이것을 초발수성 표면이라고 한다.¹⁻⁸⁾ 초발수성 표면에서는 물방울이 표면에 맺히지 못하고 접촉하는 경우 미끄러져 표면을 이탈하게 된다. 이러한 과정중에 자동적으로 표면이 세척될 수 있게 되는데 이를 자기정화(self-cleaning)이라고 하고 그림 1의 연잎 표면에서 쉽게 관찰되고 많은 연구가 진행되고 있다.^{2,3)} 이러한 특성은 미세유체 장치에 응용되어 유체 및 물방울의 흐름에 대한 저항성이 적은 채널 내벽 표면으로도 사용 될 수 있다.^{3,9,10)} 물 등의 유체를 고

체 표면에서 흘릴 때 많은 에너지가 필요하게 되면 그 표면의 응용에, 특히 유체의 유동을 포함하는 응용에 커다란 제약 요소가 된다. 대부분의 응용에서 표면 위로 흐르는 물방울의 정접촉각 (Static Contact Angle) 과 접촉각이력 (Contact Angle Hysteresis) 특성은 중요한 지표가 된다.

거친 표면의 접촉각이 증가하는 것은 다음 두 모델을 이용하여 설명이 가능하다. Wenzel¹¹⁾는 물방울 아래의 면적이 완전히 젖었다고 가정한다. 이 경우에서 거친 표면은 고체와 액체 사이의 접촉면적을 증가시키는 효과를 가져와 접촉각을 증가시킨다. 반면에 Cassie와 Baxter¹²⁾는 물방울 아래 공기가 표면에 갇힌 상태로 남아 있다고 가정한다. 그 결과 고체와 물방울 사이의 접촉 면적이 감소하고 접촉각이 증가한다. 여기서 이중 조도를 갖는 표면은 같은 원리로 공기 중에서 물방울의 접촉각을 증가시킨다. 접촉각이력은 열역학적 모델에 토대를 두고 여러 연구보고가 있었다. Lafuma와 Quéré¹³⁾은 젖은 표면의 접촉각 이력이 액

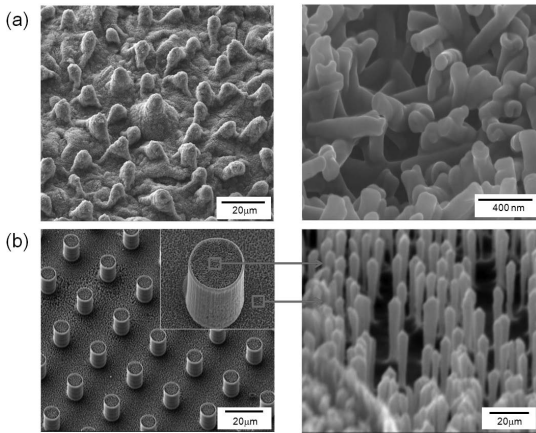


그림 1. (a) 연일 표면의 저배율 이미지(왼쪽)와 고배율 이미지(오른쪽) (b) 이중구조화된 실리콘 웨이퍼 표면의 저배율 이미지(왼쪽)와 이의 확대된 고배율 이미지(오른쪽)

체를 고정시키는 효과를 가진 합성 표면에서 보다 크다는 것을 보였다. McHale et al.¹⁴⁾는 이론적으로 젖은 표면은 흡착성이 뛰어나고 반면에 합성 표면은 미끌리는 성질을 가진다고 예견했다. 이전의 연구들은 접촉각이 작은 초발수성 표면을 얻기 위하여 고체와 액체 사이의 접촉면적을 줄이는 것을 제안했다.

최근에, 많은 연구자들은 자기정화 효과를 갖는 표면을 얻기 위하여 연꽃잎을 모방한 이중조도 표면 연구에 초점을 맞춘다. Patankar⁹⁾은 접촉각이력에 대한 충분한 언급이 이루어져 있지 않지만, 이론적으로 이중조도 표면은 단일조도 표면보다 발수성을 보인다는 결과를 제안하였다. 실험에서 여러 방법을 이용하여 이중조도 표면에서 접촉각이력을 이용하여 초발수성을 측정하였다. 그러나 적당한 표면처리를 한 단일조도 표면 또한 미끄러운 표면과 유사한 특성을 나타냈다.^{2,3)} 그러므로 초발수성의 미끄러운 표면이 오로지 이중의 표면 조도 때문이라고 결론짓기에는 아직 명확하지 못한 부분이 존재한다.

발수성을 갖는 C:H:Si:O 코팅과 나노 크기 표면 조도를 합성한 근래의 연구에서, 우리는 다양한 표면구

조에서의 접촉각 현상을 연구하였다.^{2,3)} CF₄와 O₂ 기체를 이용한 r.f 글로우 방전으로 단일 조도를 갖는 실리콘 표면을 제작하였고 연꽃잎을 모방한 이중조도 구조의 표면은 플라즈마 에칭과정을 적용한 나노 크기의 금속 돌기를 이용하였다. 발수 특성의 C:H:Si:O 박막은 hexamethyldisiloxane(HMDSO)과 Ar 가스를 합성한 나노구조 표면 위에 증착하였다. 초발수성의 접촉각은 이중조도 표면에서 160°이고 접촉각 이력은 5° 미만으로 나타난다. 나노 구조 단일조도 표면은 접촉각의 최대값이 150°이며, 접촉각 이력은 50°에서 15°로 변화하였다.

2. 실험 조건

초발수성을 가진 이중조도 표면을 제작하기 위하여 그림 2와 같은 공정을 진행하였다.³⁾ 실리콘(Si, 100)기판의 표면에 마이크로 필라를 제작하기 위해 PR (Photo Resist, Cr mask)을 200nm 두께로 증착한다. 이후 DRIE 공정을 통해 마이크로 필라를 만들고 PR을 제거한다. 마이크로 필라의 높이와 직경은 각각 10, 8μm로 이는 실제 연꽃잎 표면의 마이크로 구조체의 크기를 모사하였다. 나노 구조를 포함한 이중조도의 표면을 형성하기 위하여 마이크로 필라가 형성된 표면에 CF₄ 가스 플라즈마를 이용하여 13.56MHz r.f 글로우 방전에 의해 에칭시켰다 (PACVD (plasma-assisted chemical vapor deposition)). 기판은 r.f power의 음극에 위치하며, 리액터의 압력은 2-5Pa이고 r.f power는 150-300W이다. 이러한 공정을 응용하여 마이크로 필라 단일구조, 나노필라 단일구조, 마이크로 필라 단일구조, 전체적인 이중구조 등 4가지 서로 다른 구조를 갖는 표면이 제작 가능하다. 에칭된 표면은 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관측한다.

화학적으로 발수성을 갖는 표면을 형성하기 위해 실리콘 시편 위에 C:H:Si:O 박막을 증착하였다. 박막은 HMDSO (Hexamethyl- disiloxane)와 Ar 기체가 혼합

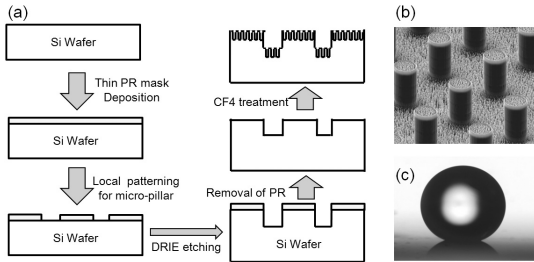


그림 2. (a) 실리콘 웨이퍼 위에서 이중구조 형성 과정에 대한 계략도 (b) 형성된 이중구조 이미지 (c) 이중구조 형성 후 발수 코팅된 표면에서의 물방울의 광학 이미지

하여 13.56MHz r.f 플라즈마에 의해 증착하였다. C:H:Si:O 박막의 표면 성질은 증착시 r.f power와 Ar 비율에 독립적이다. 분해 과정과 C:H:Si:O 박막의 성질의 좀 더 자세한 내용은 Grischke¹⁵⁾의 보고를 참고하였다. 실험적으로, 평면의 발수성 C:H:Si:O 박막이 갖는 접촉각은 101.8°라는 것을 확인하였으며, 기체의 아르곤 비율은 28.6%, r.f power는 30W로 고정했다. 10nm 두께의 박막은 5Pa의 압력에서 증착되었다. 물방울 접촉각 측정은 시편표면에 올라간 이미지를 광학으로 측정하고 분석 해주는 측각기 (Data Physics instrument GmbH, OCA 20L)를 이용하였다. 정접촉각은 시편표면에 5 μ l의 물방울을 떨어뜨려 측정하였다. 동접촉각을 측정하기 위하여 주사기를 이용하여 물방울의 부피를 계속적으로 자동 조절하였다. 전진각은 물의 부피를 0.053 μ l/s 로 2 μ l 에서 5 μ l로 증가시켜 측정하였다. 후진각은 같은 부피의 물방울이 이동하는 것을 측정하였다. 물방울의 증발 실험을 통하여 Cassie 모드에서 Wenzel 모드로의 전이를 관찰하였다.

3. 결과 분석 및 토의

그림 1a는 실제 연꽃잎 표면을 SEM으로 관찰한 이미지이다. 잎의 표면은 전면적에 걸쳐 수 마이크로미터 크기의 기둥형태 패턴으로 덮여 있으며 마이크로

기둥(micro-pillar)은 불규칙한 방향성을 갖는 나노 크기의 기둥 패턴으로 덮여 있다. 또한 나노 패턴은 왁스(epicuticular wax)와 유사한 물질로 구성되어 있음이 보고되고 있다^{3,16)}. 15개의 마이크로 기둥(micro-pillar)을 무작위로 선정하여 사이즈를 측정한 결과 평균 직경이 8 μ m, 높이는 11 μ m 내외로 측정되었다. 그림 1b는 이중조도를 갖는 인공적인 실리콘 표면의 SEM 이미지이며, 시편의 마이크로 구조는 실제 연꽃잎을 모사하고자 유사한 크기로 제작하였다. CF₄ 플라즈마에 의하여 형성된 나노 구조는 필라의 표면과 바닥면에 모두 존재하여 이중구조를 갖도록 하였다.

그림 2a는 이중구조를 갖는 표면을 제작하는 과정을 간략하게 나타낸 것으로 마이크로 필라를 형성하기 위한 DRIE 공정과 나노 구조를 형성하기 위한 CF₄ 플라즈마 에칭 공정이 적용되었다. CF₄ 플라즈마 에칭을 통하여 표면에 나노 구조가 형성되는 현상은 에칭 과정 중 표면에 탄소 박막이 국부적으로 코팅되어 자체 마스크 (self-mask) 효과를 가져오기 때문으로 알려져 있다.^{2,3)} 그리고 탄소박막이 형성된 지점에서 실리콘의 에칭 반응은 감소된다. CF₄는 플라즈마에 의해 챔버 내부에서 CF₃ 와 F로 분해되고 실리콘은 F와 낮은 결합에너지를 갖기 때문에 에칭반응이 발생한다. 하지만 공정 중 축적되는 탄소는 실리콘 표면에 흡착되어 일종의 mask와 같은 작용을 하여 에칭속도를 늦

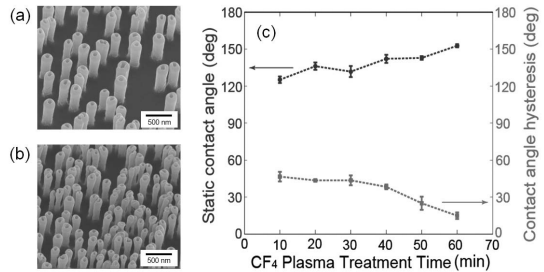


그림 3. 나노 구조를 가진 표면에서의 젖음 특성 (a) 플라즈마 10분 처리된 나노 구조 (b) 플라즈마 60분 처리된 나노 구조 (c) 플라즈마 처리 시간에 따른 접촉각 및 접촉각이력 변화

취 나노 기둥 형태의 구조를 남기게 된다.

그림 2b는 형성된 이중구조의 표면과 그 위에 발수성 코팅을 한 후 물방울을 올린 이미지이다. 마이크로 필라와 바닥면에 모두 나노 구조가 형성되어 있으며 연꽃잎 표면의 마이크로 범프 크기를 재현한 마이크로 필라 구조에 나노 구조가 더해진 구조이다. 이중구조의 표면에서 물방울과의 접촉각은 고체와 액체 사이의 접촉면적 감소로 인해 150°로 증가한다.

그림 3a, b는 나노 구조만으로 형성된 단일 구조의 SEM 이미지이다. 평판 실리콘에 CF₄ 플라즈마 에칭만으로 제조된 표면이며 플라즈마 시간에 따라 나노 필라의 사이즈와 간격이 변하게 된다. 나노 필라는 플라즈마 시간이 증가함에 따라 직경, 높이, 간격이 모두 증가한다. 플라즈마를 10분 처리 시 나노 필라의 높이는 60nm에 직경은 40nm, 간격은 100nm 정도로 매우 작아 접촉각 증가에 기여도는 작은 상태이다.(그림 3a) 플라즈마 시간을 60분으로 늘리면 나노 필라의 높이는 860nm, 직경은 300nm, 간격은 450nm로 변하는데 이는 10분 처리한 상태와 비교하여 높이는 약 14.3배, 직경은 7.5배, 간격은 4.5배 증가한 것이다.(그림 3b) 그림 3c는 이러한 변화가 접촉각과 접촉각이력에 미치는 영향을 보여준다. 플라즈마 시간의 증가에 따라 나노 필라도 변하지만 직경과 간격의 증가보다 높이의 증가가 주도적이기 때문에 바닥면에 액체가 젖는 경향을 줄여주는 방향으로 변하고 있음을 알 수 있고 이는 Cassie 상태로 근접하는 상황임을 의미한다.

그림 4는 이중구조 및 평판 표면에서 물방울이 증발하는 과정에 따라 변하는 형태를 나타낸다. 각각의 표면은 이중구조 또는 평판상에 발수성 C:H:Si:O 박막이 코팅된 상태이다. 그림 4a는 이중구조의 표면에서 물방울이 증발하는 과정을 나타내는데 초기 상태에서 접촉각 150°를 나타내며 Cassie 상태를 유지하며 증발이 진행된다. 하지만 24분이 경과하자 접촉각이 90°까지 급격히 감소하며 Wenzel 상태로 전환이 발생한다. 그림 4b는 평판위의 물방울이 증발하는 과정을 나타

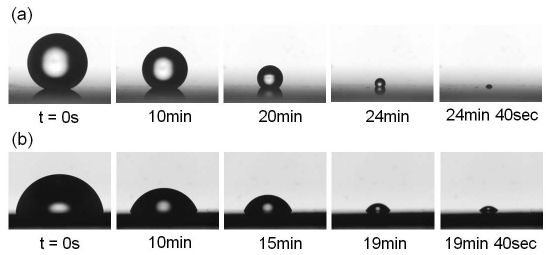


그림 4. 서로 다른 표면에서의 물방울 증발 과정 비교 (a) 이중구조 표면 (b) 평판 실리콘

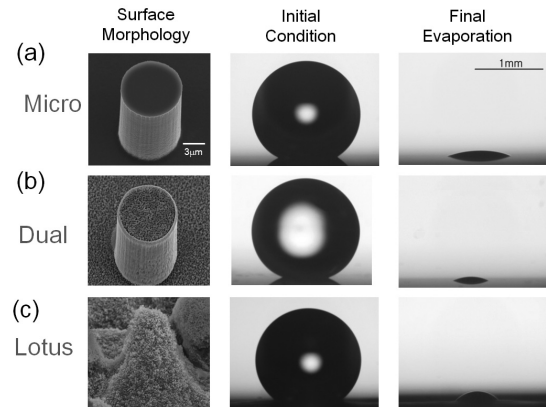


그림 5. 표면 특성에 따른 증발시 젖음면적 비교 (a) 마이크로 구조 표면 (b) 이중구조 표면 (c) 실제 연잎 표면. SEM 이미지의 스케일은 동일

낸다. 시간의 경과에 따라 접촉각의 급격한 변화는 관찰되지 않으며 Wenzel 상태를 유지하였음을 알 수 있다. 이중구조와 평판에서의 증발 과정을 비교하면 이중구조에서 Wenzel 상태로의 전환이 일어나기 전까지 표면과 물방울간의 젖음면적이 평판에서의 경우에 비해 매우 적음을 알 수 있다.

물방울에서 물분자가 공기 중으로 증발시 젖음면적의 차이는 표면의 특성에서 기인함을 그림 5에서 보여준다. 마지막 증발 단계의 젖음면적을 비교해 보면 마이크로 구조만으로 이루어진 표면에서는 448µm, 마이크로-나노 이중구조 표면에서는 254µm으로 나타나서 실제 연꽃잎 표면에서는 312µm보다 인공적으로 제작

된 이중 조도 표면이 조금 더 발수성을 가짐을 예측할 수 있다.

4. 결론

본 연구는 단일구조 및 이중구조를 갖는 실리콘 표면을 제조하고 표면 구조에 따른 젖음 특성의 변화에 대해 고찰하였다. 자연계의 연꽃잎 표면 구조를 모사하여 이중구조를 갖는 초발수성의 실리콘 표면을 구현하고 나노 필라로 구성된 단일구조의 표면에서 필라 사이즈의 변화가 접촉각 및 접촉각이력에 미치는 영향을 분석하였다. 증발 시험을 통하여 과정중에 젖음 상태의 전환이 발생하는 영역을 관찰하였고 최종 젖음면적은 표면 구조에 의해 영향을 받게 됨을 확인하였다.

제작된 표면구조는 자연적인 초발수성 표면인 연잎의 표면구조를 모하였으며 현재 결과는 연잎 효과를 이론적으로 분석하기 위해 얻을 수 있는 정보를 입증하고, 다양하게 움직이는 물방울의 특성을 이해하는데 도움을 줄 것이다. 또한 내지문성, 내소착성, 자기정화 특성 등이 요구되는 다양한 응용을 가능케 디자인된 효율적인 초발수 표면구조로 이용될 수 있을 것이다.

후기

본 논문은 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Nakae, R. Inui, Y. Hirata, H. Saito, *Acta Mater.* 7, 2313 (1998)
2. T-Y Kim, B. Ingmar, K. Bewilogua, K. H. Oh, K-R Lee, *Chem. Phys. Lett.*, 436, 199-203 (2007)
3. T-G Cha, J. W. Yi, M-W Moon, K-R Lee and H-Y Kim, *Langmuir* 2010, 26(11), 8319-8326
4. Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Langmuir* 18, 5818 (2002)
5. D. Quéré, *Physica A* 313, 32 (2002)
6. R. Füstner, W. Barthlott, *Langmuir* 21, 956 (2005)
7. N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, C.C. Perry, *Langmuir* 21, 937 (2005)
8. J. Zhang, L. Xue, Y. Han, *Langmuir* 21, 5(2005).
9. N. A. Patankar, *Langmuir* 20, 8209 (2004)
10. C. Cottin-Bizonne, J.-L. Barrat, L. Bocquet, E. Charlaix, *Nat. Mater.* 2, 237 (2003)
11. R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* 28, 988 (1936)
12. A. B. D. Cassie, S. Baxter, *S. Trans, Faraday Soc.* 40, 546 (1944)
13. A. Lafuma, D. Quéré, *Nat. Mater.* 2, 457 (2003)
14. G. McHale, N. J. Shirtcliffe, M. I. Newton, *Langmuir* 20, 10146 (2004)
15. M. Grischke, A. Hieke, F. Morgenweck, H. Dimigen, *Diam. Relat. Mater.* 7, 454 (1998)
16. W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* 202, 1 (1997)