

직접프린팅 및 수열합성 방법을 이용한 초소수성 TiO₂표면 제작 및 젖음 특성 변화

최학중^{a*}, 신주현^a, 이 현^a

^{a*}고려대학교 신소재공학과(E-mail:ddambread@korea.ac.kr)

초 록: 최근 연잎의 표면과 같은 자기세정효과의 인공적인 제작을 위한 연구가 다방면으로 진행되고 있다. 이러한 자기세정효과는 초소수성 표면 제작 및 젖음 특성 분석을 통해 형성 및 해석이 가능하다. 본 연구에서는 나노임프린트 리소그래피 공정 및 수열합성법을 이용하여 주기적으로 배열된 계층구조의 TiO₂ 패턴을 형성 및 표면 개질을 통한 초소수성 구현하였다. 그 결과, 표면 개질된 계층구조의 TiO₂ 패턴은 deionized water에 대해 160° 이상의 정적 접촉각을 갖는 초소수성 표면을 형성하였다.

1. 서론

자연계에 존재하는 다양한 동·식물 표면이 갖는 독특한 기능에 대한 관심이 증가하고 있다. 대표적으로 연잎의 표면에서 발생하는 자기세정효과(Self-cleaning effect)가 있는데, 이는 연잎 표면에 존재하는 마이크로 크기의 돌기와 나노 크기의 왁스(wax)가 혼합된 계층구조(Hierarchical structure)로 인하여 발생하는 150° 이상의 높은 정적 접촉각과 낮은 접촉각 히스테리시스에 의해 물이 연잎의 표면에서 물방울 형태로 이동하는 현상에 의해 나타난다.^{1,2} 이러한 연잎의 자기세정효과를 다양한 표면에 적용하기 위해, 기상화학 증착법을 통한 CNT 정렬, 소수성 고분자의 전기방사를 통한 표면 제작, 콜로이드 입자의 3차원 정렬, 복합 리소그래피를 이용한 복합구조 제작 등의 다양한 방법이 연구되고 있다.^{3,4} 하지만 이러한 기술들은 초소수성 제작을 위해 높은 제작비용이 발생하거나 대면적화에 어려움이 존재한다. 이에 본 연구에서는 대면적 패턴 제작이 가능한 나노임프린트 리소그래피 기술과 수열합성 방법을 이용하여, 규칙적인 계층구조의 초소수성 표면을 형성하고자 한다.

2. 본론

2.1 나노임프린트 리소그래피 공정을 통한 마이크로급 TiO₂ 패턴 제작

본 연구에서는 TiO₂ sol을 기반으로 한 나노임프린트 리소그래피 공정과 수열합성방법을 이용하여 실리콘 기판 및 유리 기판 위에 규칙적인 TiO₂ 계층구조를 제작하였으며, 소수성 자기조립 단분자막(self-assembled monolayer)를 이용한 표면 개질을 통해 초소수성 TiO₂ 표면을 제작하였다. 먼저 나노임프린트 리소그래피를 위해 고분자 몰드와 TiO₂ sol을 준비하였다. 고분자 몰드는 마이크로급 크기의 큰 패턴을 갖는 사파이어 스탬프를 PDMS(polydimethylsiloxane)를 이용하여 복제하였으며, TiO₂ sol은 titanium butoxide, ethanol, diethanolamine, deionized water를 혼합하여 제작하였다.⁵ 제작한 TiO₂ sol은 PDMS 몰드 위에 4000rpm 30s의 조건으로 스핀코팅을 진행하였으며, TiO₂ sol이 코팅된 PDMS 몰드 위에 Si기판을 완전히 밀착시켰다. PDMS와 밀착한 Si기판은 나노임프린터를 이용하여 5bar의 압력과 200°C의 온도로 공정을 진행하여 Si기판 위에 마이크로급 TiO₂ 큰 패턴을 제작하였다. Fig. 1-(a)에서 마이크로급 TiO₂ gel 패턴을 확인하였다. 이후 TiO₂ gel 패턴이 형성된 Si기판을 600°C에서 1시간동안 열처리를 진행하여 Fig. 1-(b)와 같은 다결정 TiO₂ 큰 패턴을 형성하였다.

2.2 수열합성법 및 액상 자기조립 단분자막 형성법

이와 같이 형성된 마이크로급 다결정 TiO₂ 큰 패턴을 연잎과 같은 계층구조로 제작하기 위해, 추가적인 수열합성 공정을

진행하였다. Deionized water, 염산, titanium butoxide로 구성된 수열합성용액과 나노임프린트 리소그래피 공정을 통해 제작한 마이크로급 다결정 TiO₂ 콘 패턴이 형성된 기판을 수열합성장치에 넣은 후, 120℃ 온도에서 2시간 동안 TiO₂ 나노와이어의 수열합성을 진행하였다.⁶ TiO₂ 나노와이어가 기판은 DI water를 이용한 세정 및 N₂ gas를 이용하여 건조시킨다. 나노임프린트 리소그래피와 수열합성법을 이용하여 제작한 계층구조(hierarchical structure)의 TiO₂ 패턴은 Fig. 1-(c)와 같이 나타났다. 제작한 TiO₂ 계층구조의 초소수성 발현을 위해, 액상 자기조립 단분자막 형성법을 이용하여 TiO₂ 계층구조 위에 (hetpadecafluoro-1,1,2,2-tetra-hydrodecyl) trichlorosilane 단분자 막을 형성하였다. Fig. 1-(d)는 소수성 단분자막이 형성된 TiO₂ 계층구조의 정적 접촉각 사진으로 160° 이상의 초소수성 표면이 형성됨을 확인하였다.

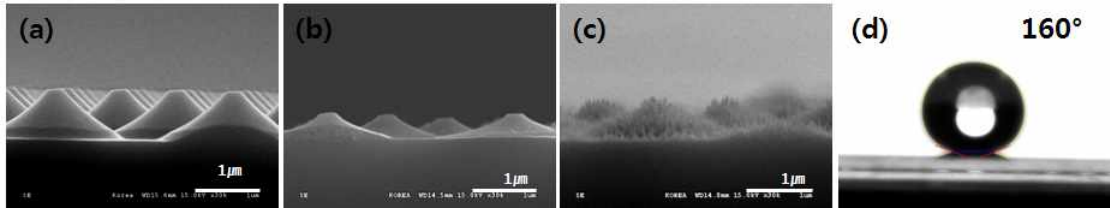


Fig. 28 scanning electron microscopic image of (a) TiO₂ gel pattern, (b) TiO₂ polycrystalline pattern and (c) TiO₂ hierarchical pattern and (d) static contact angle of superhydrophobic TiO₂ hierarchical pattern

3. 결론

규칙적으로 정렬된 TiO₂ 계층구조 제작 및 초소수성 표면 구현을 위한 방법으로 나노임프린트 리소그래피 공정과 수열합성법을 이용하였다. 나노임프린트 리소그래피 공정을 이용하여 규칙적인 마이크로 콘 패턴을 갖는 TiO₂구조의 제작이 가능하였으며, 수열합성법을 이용하여, TiO₂ 나노와이어를 TiO₂ 마이크로 패턴 위에 형성하였다. 제작된 TiO₂ 계층구조는 소수성 자기조립 단분자막 형성을 통해 Deionized water에 대해 160°이상의 접촉각을 형성하는 초소수성 표면을 형성하였다.

참고문헌

1. Bharat. Bhushan, Langmuir, 25 (2009) 3240-3248.
2. Vassilia Zorba, Adv. Mater. 20 (2008) 4049-4054.
3. M. Ma, Current Opinion in Colloid & Interface Science. 11 (2006) 193-202
4. Chien-Te Hsieh, Carbon 46 (2008) 1218-1224
5. Kyung-min Yoon, Thin Solid Films 518 (2009) 126-129
6. Bin Liu, J. AM. CHEM. SOC. (2009) 3985-3990