

외부 자극을 이용한 초발수-초친수 표면 특성 제어 기술

임호선

1. 서론

21세기 소비사회의 특징은 건강한 몸과 마음을 중요시하는 심신 안정과 편의주의를 추구하는 웰빙(well-being)이 새로운 트렌드의 핵심으로 자리잡아가고 있다. 이와 같이 편의성 추구에 대한 욕구가 증대됨에 따라 디지털 가전과 하이브리드 자동차, 스마트 코팅 소재 등 첨단 기기 및 소재의 성능 향상에 대한 기대치도 급격하게 높아지고 있다. 또한 삶의 질이 향상됨에 따라 현대 산업 사회에서는 고기능성 스마트 소재의 중요성이 날로 증가하고 있으며, 그 중에서 10억분의 1이라는 초미세 세계를 다루는 나노 기술이 접목된 기능성 소재는 향후 인류 복지에 크게 기여할 것으로 기대된다. 나노 기술은 원자나 분자 수준에서 물질들을 조작하고 형태를 제어하여 전혀 새로운 성질과 기능을 가지는 소자나 시스템을 구현하는 미래 첨단 산업의 핵심기술로 많은 관심을 받고 있다.

자연에 존재하는 동·식물들은 고유한 기능성 표면 나노 구조를 가지고 있어 주변의 포식자로부터 안전하게 그들의 삶을 영위할 수 있다. 더러운 연못에 사는 연잎의 표면은 항상 깨끗하다.¹ 이는 연잎 표면을 덮고 있는 소수성의 왁스 성분과 미세 돌기에 의해 오염물이 표면에 강하게 붙지 못 할뿐만 아니라 내리는 비에 의해 쉽게 제거되기 때문이다. 또한 문어·오징어의 피부에 있는 광자결정 구조는 반사되는 빛의 파장을 자유자재로 변화시켜 몸 색깔을 주변환경과 유사하게 바꿀 수 있다.² 이것은 오징어·문어가 피부 조직에 리플렉틴(reflectin)이라는 단백질이 층층이 겹쳐져 있는 다층 구조로 되어 있어 선택적으로 빛을 반사하는 광자결정 역할을 하기 때문이다. 오래 전부터 많은 과학자들은 이러한 흥미로운 자연의 기능성 표면 구조를 연구하여 구조와 기능 및 특성 사이의 상관관계를 규명하고, 인공적으로 유사한 구조를 모사하여 실생활에 응용하고자 많은 노력을 기울여 왔다. 앞으로 각종 기능성 나노 소재 및 부품 소재의 기술 개발은 기존의 기술 수준을 뛰어 넘는 우수한 성능이 요구되고 있으며, 생체의 원리는 새로운 스마트 소재 제조 기술의 근간이 될 것으로 기대된다.

기본적으로 생체의 기작은 pH, 온도, 화학물질과 같은 외부 환경 변화에 의해 영향을 받아 움직이며, 이는 외부 자극에 대해 안정화하기 위한 분자들이 반응하는 것에 기인하는데 이때 발현되는 특성을 효과적으로 이용하면 첨단 스마트 소재 산업에 유용하게 응용할 수 있을 것이다.

본 기고에서는 이러한 점에 착안하여 다양한 외부 자극에 응답하는 소재를 표면 미세 구조가 제어된 표면에 도입하여 소재의 표면 특성을 초발수에서 초친수 상태로 가역적으로 변화시킬 수 있는 고기능성 스마트 표면의 연구에 대한 최근의 연구결과를 소개하고자 한다. 먼저, 외부 자극에 응답하여 특성이 변화하는 스마트 소재에 대해 설명하고, 이어서 이를 이용한 스마트 나노 표면에 관한 대표적인 연구결과를 알아보고자 한다. 이런 초발수-초친수로 표면 특성의 극단적인 변화는 연잎 효과와 유사하게 표면 미세 구조에 의해 극대화할 수 있으며, 나노 구조가 이 표면 특성의 변화에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 마지막으로 외부자극을 이용하여 초발수-초친수로 표면 특성을 가역적으로 제어할 수 있는 이 기술이 상용화되면 마이크로유체기기, 바이오센서, 광학기기, 투과막 등의 성능 향상에 큰 진전이 있을 것으로 기대되며, 앞으로 연구 개발의 발전 방향에 대해 고찰해 보고자 한다.

2. 외부 자극에 응답하는 스마트 소재

외부 자극에 응답하는 재료는 인텔리전트 소재와 유사한 개념으로 빛, 온도, pH, 전기장, 용매 등 외부 환경의 작은 변화에도 반응하여 공간적 형태나 집합상태가 바뀌는 특이한 응답 특성을 보인다. 외부 자극 응답성 재료는 환경에 따라 움직이며, 적응하는 생명체의 특징을 모방한 것으로 기존의 재료들이 단지 주어진 환경 변화를 수동적으로 견디는 한계를 넘어서 생물체처럼 환경에 반응한다는 점에서 앞으로 급격한 산업 환경 변화에 따른 요구를 만족시킬 수 있는 특성을 가질 것으로 기대하고 있다. 따라서 이러한 외부 자극 응답성 재료들을 소재 표면에 도입



임호선

2002 서울시립대학교 환경공학부(학사)
 2004 포항공과대학교 환경공학부(석사)
 2008 포항공과대학교 화학공학과(박사)
 2008 포항공과대학교 고분자연구소 박사후 연구원
 2009~2011 Massachusetts Institute of Technology, Materials Science and Engineering (Postdoctoral Associate)
 2011~현재 전자부품연구원 전자소재융합연구센터 선임연구원

Stimuli-Responsive Smart Surfaces with Superhydrophobic-Superhydrophilic Wetting Transition

전자부품연구원 전자소재융합연구센터 (Ho Sun Lim, Electronic Materials and Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute, #68 Yatap-dong, Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do 463-816, Korea)
 e-mail: hslim@keti.re.kr

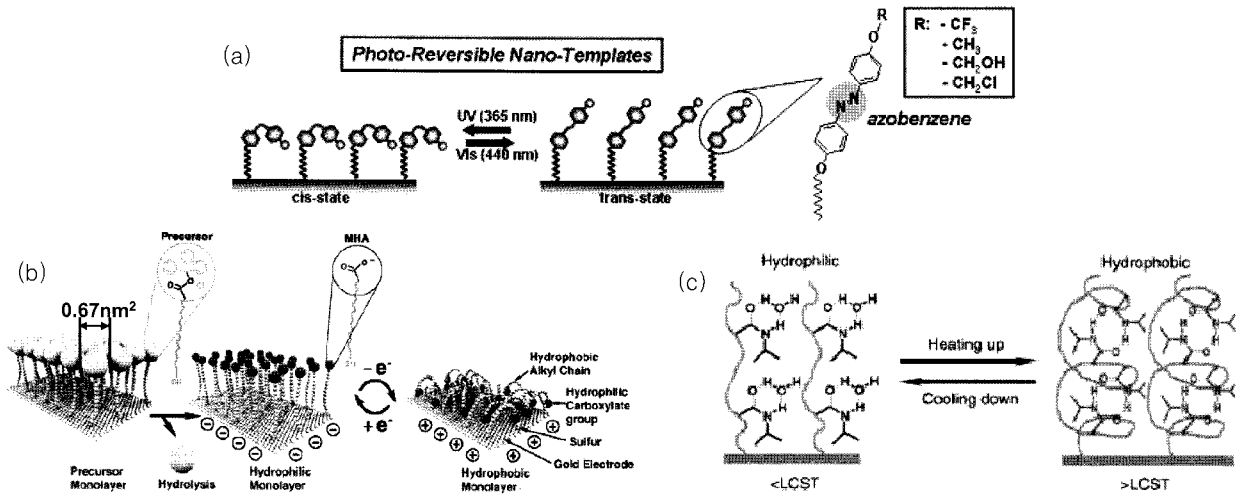


그림 1. 다양한 외부자극에 응답하는 스마트 표면 소재; (a) UV 응답성 아조벤젠, (b) 전기 자극 응답성 SAM 단분자막,⁵ (c) 온도 자극 응답성 PNIPAAm 고분자 브러쉬.

하게 되면 기존에는 볼 수 없었던 새로운 특성을 지니는 기능성 스마트 표면을 구현할 수 있을 것으로 주목받고 있다. 그림 1은 대표적인 외부 자극 응답성 표면 소재에 대해 나타내었다.

아조벤젠 화합물은 빛에 반응해서 cis-trans 이성질화 반응을 하는 것으로 알려진 대표적인 자극 응답성 소재이다.³ 자외선($\lambda=365$ nm)을 조사하면 trans 구조에서 cis 구조로 변화하고, 가시광선($\lambda=440$ nm)을 조사하면 안정한 trans 구조로 돌아오는 것을 관찰할 수 있다. 이런 구조의 변화는 아조벤젠의 기하구조를 변화시켜 소재에서의 젖음성(wettability) 변화를 유도할 수 있다(그림 1(a)). 또한 ZnO나 TiO₂와 같은 전이 금속 산화물(transition metal oxide)의 경우도 자외선을 조사하면 표면에 oxygen vacancy를 생성하여 물방울이 완전히 퍼지는 초친수의 특성을 보인다.⁴

빛과 더불어 전기적인 자극 또한 금과 같이 전도성을 갖는 금속인 경우의 표면에 쉽게 가해질 수 있다. Langer 그룹에서는 이러한 전기적 신호를 가해 주어 자기조립 단분자막의 구조적 변화를 유도할 수 있다는 것을 발표하였다.⁵ 말단 작용기가 음전하를 띠는 self-assembled monolayer(SAM)는 전압의 조절을 통해 금속표면에 음전하를 유도하면 전기적 반발로 말단 작용기가 표면에 노출되어 친수성 표면을 형성한다. 하지만 금속 표면에 양전하를 유도하면 정전기적 인력에 의해 말단이 표면과 접촉하면서 구부러져 중간의 탄소사슬이 표면에 노출되기 때문에 표면은 소수성으로 변화한다(그림 1(b)). 이런 변화는 전기적 신호를 가해 줌에 따라 가역적으로 변화를 유도할 수 있으며, 이때 이러한 구조적 변화를 용이하게 하기 위해 단분자막을 뽀뽀하지 않게 만드는 것이 중요하다. Polyaniline과 polypyrrole 같은 고분자의 경우도 전기장을 가했을 때 유사한 현상을 관찰할 수 있다.⁶

한편, 열에 의해 스위칭이 가능한 재료로는 물과 혼합되었을 때 lower critical solution temperature(LCST) 거동을 보이는 시스템이 대표적이다. LCST 아래의 온도에서는 고분자와 물이 완전히 섞이므로 물을 흡수하여 팽윤되어 있다가 LCST 이상의 온도에서는 상분리가 일어나면서 고분자는 수축되고 물은 고분자 필름 밖으로 방출된다. LCST가 약 32 °C인 poly(*N*-isopropylacrylamide)(PNIPAAm)은 이러한 현상을 보이는 대표적인 고분자 소재이다(그림 1(c)). 따라서 이런 종류의 온도 자극 응답성 고분자가 물에 팽윤된 상태는 그렇지 않을 때보다 친수성을 더 가지게 되며, LCST가 전 후로 일어나는 친수-소수성 스

위치는 세포의 흡착/탈착을 조절하여 세포의 회수 등에 효과적으로 이용될 수 있다.⁷

사슬에 전하를 띠는 고분자 전해질(polyelectrolyte)의 입체적 형태는 정전기적 상호작용에 의해 지배되는데, 이는 pH, 온도, 이온농도, 용매, 전기장 등에 의해 조절될 수 있다. 특히 poly(acrylic acid)(PAA)와 같이 카르복실기(COOH)를 다양 함유하고 있는 poly(acids) 류는 pH에 따라 고분자 사슬의 입체적 형태가 스위칭되는 특성을 보인다.⁸ 또한 poly(vinyl pyridine)(PVP)와 같은 고분자도 pH 값의 변화에 따라 고분자 사슬의 구조와 이에 따른 특성이 변화하는 대표적인 pH 자극 응답성 소재이다.⁹

이런 외부자극 응답성 소재는 미세구조를 가지는 표면과 조합하여 초발수-초친수로 특성을 제어할 수 있는 스마트 표면을 다음의 2가지 방법으로 구현할 수 있다.¹⁰ 1) 리소그래피와 같은 top-down 또는 다양한 bottom-up 방법을 이용하여 미세 구조를 가지는 나노 구조 표면을 제조하고, 자극 응답성 소재를 표면에 코팅하는 방법, 2) 자극 응답성 소재를 직접 이용하여 미세구조가 제어된 표면을 제조하는 방법이다.

3. 초발수-초친수 표면 특성 제어 기술

빛, 온도, 전기장, 용매, pH 등의 외부자극을 이용하여 표면의 화학구조를 변화시키는 것은 스마트 표면의 젖음성과 같은 다양한 계면 현상을 제어하기 위해 사용될 수 있다.¹¹ 일반적으로 평평한 표면에서 제조된 자극 응답성 스마트 표면은 외부자극의 변화에 의해 작은 접촉각(contact angle)의 변화를 보이는데 반해, 마이크로와 나노 수준의 고차 구조를 가지는 스마트 표면에서의 젖음성은 표면의 나노 구조에 의해 크게 영향을 받아 큰 접촉각의 변화를 보인다.¹² 따라서, 표면의 기하학적 구조와 표면 에너지를 적절히 조절하면 물이 완전히 맺히지 않는 초발수(superhydrophobicity)에서 물을 완전히 빨아들이는 초친수(superhydrophilicity) 상태를 가역적으로 제어할 수 있는 스마트 표면을 구현할 수 있다. 여기서 기억해야 할 가장 중요한 것은 외부자극 응답성 스마트 표면을 구현하기 위해 표면의 화학적 조성 및 기하학적 구조를 어떻게 제어할 것인가이다.

스마트 표면의 초발수-초친수 전이 거동을 설명하기 위해 Wenzel과

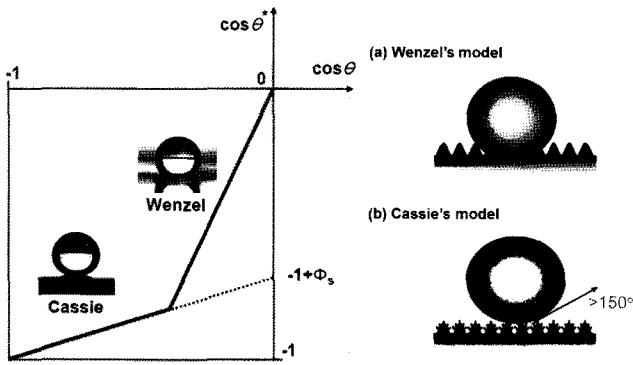


그림 2. 초발수-초친수 전이 거동을 설명하기 위한 두 가지 이론; (a) Wenzel 과 (b) Cassie-Baxter 모델.¹³⁻¹⁵

Cassie-Baxter는 표면의 나노 구조가 스마트 표면의 젖음성에 어떻게 영향을 미치는 지에 대한 두가지 서로 다른 관점을 제시하였다(그림 2). Wenzel은 물과 표면이 완전히 밀착한다는 가정에 입각, 다공성의 나노 구조 때문에 물과 표면 사이에 3차원 모세관 현상(capillary effect)이 작용하여 임계 접촉각(critical contact angle) 이하에서는 물이 표면에 스며들게 된다고 발표하였다.¹³ 반면에 Cassie-Baxter는 고체와 접촉하는 액체 사이에 공기의 층이 섞여 있다고 가정하여 Young의 접촉각이 임계값보다 높은 경우 물은 표면에 쉽게 스며들지 못하는 소수의 특성을 보인다고 설명하였다.¹⁴ 일반적으로 스마트 표면은 임계 접촉각 부근에서 초발수-초친수의 전이가 발생하며, 초발수의 특성을 보이는 경우는 Cassie-Baxter의 모델이, 초친수의 특성을 보이는 경우는 Wenzel의 이론으로 설명할 수 있다.¹⁵ 그러나 실제 시스템에서 초발수-초친수의 전이 거동은 단순히 표면 미세 구조의 형태, 표면과 물의 상호 작용 등에 의한 영향뿐 아니라 다른 복합적인 요인이 추가적으로 작용하여 변화를 주기 때문에 정확한 임계 접촉각에 대한 정의를 내리기는 현실적으로 어려우며, 아직까지 이에 대한 연구가 미미한 실정으로 추가적인 연구가 필요하다.

3.1 빛(Light)

많은 외부 환경 자극 중에서 광응답 소재(photoresponsive materials)는 빛을 이용하여 표면 특성을 변화시키는 스마트 표면의 개발을 위해 사용된다. 아조벤젠, spiropyran, diarylethene, pyrimidine과 같은 광발색성(photochromic) 분자들이 잘 알려진 빛에 응답하는 소재들이다.¹⁶ 특히 아조벤젠 유도체는 자외선(365 nm)을 조사하면 분자 구조가 trans로부터 cis로 변화하고, 이때 쌍극자 모멘트가 증가하게 된다. 또한 가시광선(>440 nm)을 조사하면 다시 cis로부터 trans로 가역적으로 돌아간다. 아조벤젠의 이 특이한 특성을 이용하여 광발색성 아조벤젠을 함유한 calix[4] resorcinarene이 자기 조립된 표면에 비대칭적으로 자외선 또는 가시광선을 조사하면 액체는 서서히 움직이기 시작한다.¹⁷ 이는 아조벤젠 단분자 층이 빛의 조사에 따라 광이성질화하게 되는데, 이때 조사되는 빛의 세기에 의존하여 강한 자외선에 노출된 표면은 cis 형태의 아조벤젠이 많아지게 되고, 반대로 약한 빛에 노출된 표면은 trans 형태의 아조벤젠이 많아져 표면에서 국부적인 표면 에너지의 차이가 발생하기 때문에 나타나는 현상이다. 이로부터 액체의 양쪽 모서리간 표면 장력의 불균형이 발생하게 되고 이로 인해 액체가 스스로 움직이게 되는 것이다. 빛에 의한 액체의 자발적인 이동은 표면 에너지 차이의 크기에 강하게 의존하며, 특히 액체의 접촉각이 cis 형태 일 때의 전진각(advancing contact angle)보다 trans 이성질체일 때

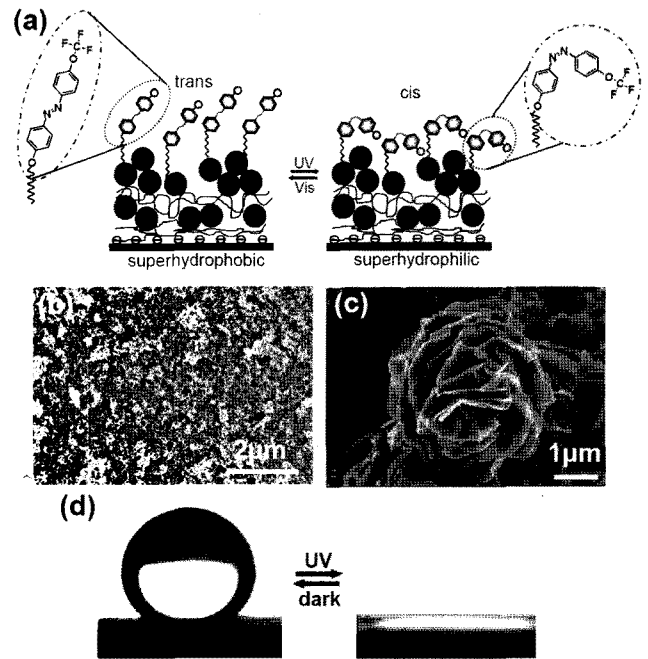


그림 3. (a) 빛에 의해 물에 대한 표면 특성이 초발수-초친수로 크게 변화하는 아조벤젠이 코팅된 나노 표면의 원리를 나타낸 모식도. (b) 아조벤젠이 코팅된 나노 구조 표면과 (c) 장미 모양의 V_2O_5 미세 구조 표면의 SEM 사진. (d) 자외선의 조사에 따른 물에 대한 접촉각의 가역적인 변화.^{18,21}

의 후진각(receding contact angle)이 더 클 때 이런 현상이 발생한다. 특히 낮은 접촉각 이력현상(hysteresis)을 가지는 액정(nematic liquid crystals), 올리브 오일 등이 이런 자발적인 이동을 보이는 대표적인 액체의 예이다. 그러나 빛을 이용하여 액체를 자발적으로 이동시킬 수 있는 것은 매우 흥미로운 사실이지만, 불행히 대부분의 액체가 자발적으로 움직일 수 있는 것은 아니기 때문에 아조벤젠이 코팅된 스마트 표면의 이런 류의 응용에는 한계가 있다.

또한 아조벤젠이 코팅된 스마트 표면은 표면 미세 구조가 제어된 나노 구조 표면과 결합하여 초발수에서 초친수로 빛에 의해 전이될 수 있다.¹⁸ 전해질 고분자(polyelectrolytes)와 실리카 나노 입자의 정전기적 상호 작용에 의해 자기 조립된 나노 구조 표면에 불소가 함유된 아조벤젠 분자를 코팅한 스마트 표면은 초발수의 특성을 보이지만 자외선 조사에 의해 초친수로 변화된다(그림 3). 이는 자외선의 조사에 의해 아조벤젠 분자가 구부러짐에 따라 표면의 불소가 사라지고 표면이 약한 친수의 특성을 띠기 때문이다. 흥미로운 사실은 편평한 표면에서 자외선 조사에 따라 표면의 접촉각이 $76 \pm 1^\circ$ 에서 $71 \pm 1^\circ$ 로 약간 감소하는 데 반해 나노 구조를 가지는 표면은 초발수에서 초친수로 스위칭 효과가 매우 커진다는 것이다(그림 3(d)). 이는 표면의 거칠기가 커질수록 심화되며, 특히 편평한 표면에서의 trans에서 cis로 전이될 때 쌍극자 모멘트의 변화보다 나노 구조 표면에서의 차이가 4배 정도 크다는 것을 확인했다.¹⁹ 이 두 표면 사이에서의 쌍극자 모멘트의 큰 차이는 빛을 조사하였을 때 나노 구조를 가지는 표면의 아조벤젠 분자들이 더 많이 이성질화할 수 있는 충분한 공간을 확보할 수 있기 때문이다. 또한 빛을 사용한다는 것은 빠르게 특성 제어를 할 수 있다는 장점 외에 선택적인 노광 처리를 통해 다른 특성을 가지는 패턴을 형성하고, 지우고, 쓰기를 반복할 수 있다는 장점이 있다. 아조벤젠과 유사하게 spiropyran이 코팅된 스마트 표면은 편평한 표면에서 12° 의 젖음성 변화를 보이는 데 반해, 나

노 구조 표면에서 23°의 접촉각의 변화를 보인다.²⁰ 이는 spirocyan 분자가 빛을 조사하면 neutral spiro 형태로부터 zwitterionic merocyanine 형태로 분자 구조가 변화하기 때문이다.

ZnO, TiO₂, WO₃, V₂O₅와 SnO₂ 등의 전이 금속 산화물(transition metal oxides)은 자외선을 조사하면 친수성으로 변화하는 특성을 보인다.⁴ 유기계 광발색성 분자보다 느린 응답 속도는 단점으로 지적되지만, 보다 뛰어난 열적, 기계적, 화학적 안정성은 전이 금속 산화물의 스마트 소자로의 응용가능성을 높여준다. 전이 금속 산화물 또한 편평한 표면에서는 작은 젖음성의 차이를 보이지만, 고차 미세 구조를 가지는 표면은 아조벤젠의 표면에서처럼 큰 전이 거동을 보인다. 전이 금속 산화물에서의 초발수-초친수 전이 거동은 자외선 조사에 의해 표면에 oxygen vacancy가 생성되고 공기 중의 산소보다 하이드록실기(OH)나 물 분자가 흡착되려는 성질이 강하기 때문에 초친수로 변화된다. 이런 이유로 장미 모양의 나노 구조를 가지는 V₂O₅ 입자는 자외선을 조사하면 초친수성을 보이고, 어두운 곳에 장시간 보관하면 초발수의 특성을 보인다(그림 3(c),(d)).²¹ 여기서 순수한 V₂O₅ 표면은 약 50°의 접촉각으로 친수의 특성을 보이지만, V₂O₅ 결정 구조 사이에 소수성의 알킬 아민을 intercalation 시킴을 통해 나노 구조를 가지는 V₂O₅ 표면이 초발수의 특성을 가지도록 구현하였다. ZnO와 SnO₂ 나노 막대로 구성된 스마트 표면 또한 비슷한 전이 거동을 보이는 데 이는 가장 낮은 표면 에너지를 가지는 결정면의 방향으로 나노 막대가 자라기 때문이다.^{22,23}

3.2 온도(Temperature)

온도 응답성 소재는 약물 전달, 바이오 센서, 세포 배양, 단백질 흡착, 조직공학과 같은 바이오 분야에서 많이 연구되고 있다. PNIPAAm은 대표적인 온도 응답성 소재로서 32 °C 부근에서 LCST 거동을 보이기 때문에 LCST 이하에서는 친수성을, 이상에서는 소수성을 나타내며, 이를 이용해 제조된 표면의 젖음성 또한 온도에 따라 변화한다.⁷ 여기서는 온도 응답성 전해질 고분자의 정전기적 상호 작용에 의해 자기 조립하는 “grafting to”와 표면 유도 원자 전이 라디칼 중합법(surface-initiated atom transfer radical polymerization, SI-ATRP)으로 제조하는 “grafting from”의 두 가지 방법을 이용해 구현한 스마트 표면에 대해 소개하였다. 먼저 poly(allylamine hydrochloride)-*g*-poly(*N*-isopropylacrylamide) (PAH-*g*-PNIPAAm) 전해질 고분자를 다공

성 유기/무기 하이브리드 필름 표면에 다층 침지법(layer-by-layer)으로 코팅하였으며, 온도를 상온에서 40 °C까지 상승시킴에 따라 편평한 표면에서 71.2±1°에서 75.6±1°까지 변화하던 편평한 표면의 젖음성이 나노 구조 표면에서 64.5°에서 102.6°까지 크게 증가하였다.²⁴ 이는 LCST보다 높은 온도로 증가함에 따라 PNIPAAm이 고분자 사슬간 수소결합에 의해 수축하면서 가역적인 탈수가 발생하기 때문이다. 이 때 유기/무기 하이브리드 필름의 표면 거칠기 및 다공도의 증가는 친수-소수의 전이 효과를 크게 향상시킨다. 또한 SI-ATRP로 온도 응답성 PNIPAAm을 표면으로부터 그래프팅시킬 수 있으며, 이때 온도가 22 °C에서 40 °C로 상승함에 따라 편평한 표면의 접촉각은 62±1°에서 75±1°까지 증가한다(그림 4).²⁵ 반면에 양극산화 알루미늄(AAO) 템플레이트에 코팅하여 만든 스마트 표면은 38±1°에서 150±2°로 접촉각이 변화하는 특성을 보인다. 특히 이 스마트 표면은 온도 변화에 따른 극단적인 젖음성의 변화를 관찰하였을 뿐만 아니라 PNIPAAm 고분자 사슬의 팽창과 수축 현상을 나노 수준에서 소개하였다.

이와는 반대로 upper critical solution temperature(UCST)를 보이는 고분자를 미세 고차 구조를 가지는 표면에 그래프팅하여 초발수에서 초친수로 스위칭할 수 있는 스마트 표면을 구현할 수 있다. 편평한 표면에 분자량 10,000 g/mol의 poly(ϵ -caprolactone) (PCL)이 코팅된 표면의 접촉각은 온도 변화에 의해 고분자가 결정화함에 따라 고분자 사슬이 채매치되어 온도가 25 °C에서 60 °C로 상승할 때 88.1±2.2°에서 60.8±1.3°로 감소한다.²⁶ UCST 이하에서 PCL 표면은 소수성의 -(CH₂)₅- 이 표면에 나타나게 되어 낮은 표면 에너지를 가지게 되지만, 온도가 상승하면 물과 접촉하여 친수성의 카복실기와 하이드록실기가 표면으로 이동하게 되어 표면 에너지가 높아진다. PNIPAAm 표면과 마찬가지로 PCL 표면도 거칠기가 증가할수록 젖음성의 변화가 커지게 되어 온도가 25 °C에서 60 °C로 상승함에 따라 초발수에서 초친수로 변화한다. 또 다른 UCST 거동을 보이는 온도 응답성 소재로 sulfobetaine를 가지는 zwitterionic polyelectrolyte가 있으며, 온도 증가에 따라 소수에서 친수로 표면 특성이 변화한다.²⁷

3.3 전기장(Electric Field)

전기장을 이용한 표면 특성 제어 기술은 다른 자극에 비해 강한 에너지를 부여할 수 있기 때문에 액체의 동적인 제어를 가능하게 하는 장점

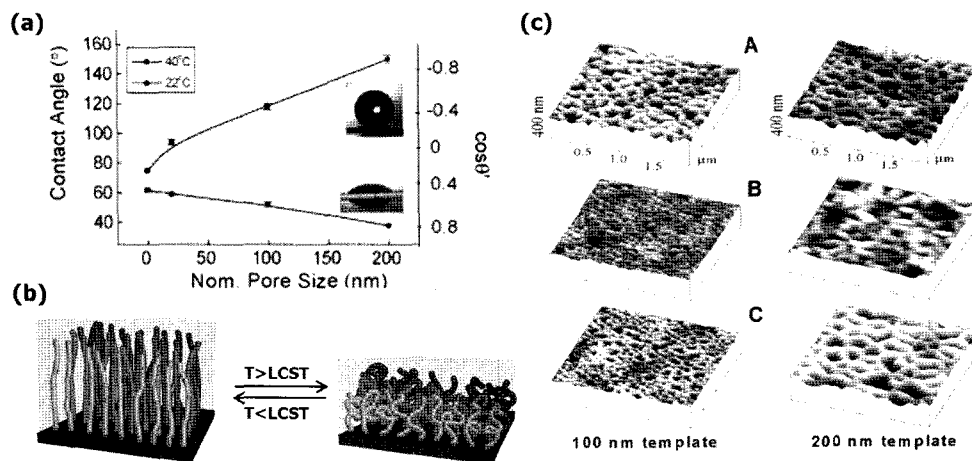


그림 4. (a) PNIPAAm 고분자 브러시가 코팅된 AAO 표면에서 온도 변화와 나노 기공 크기가 표면의 젖음성에 미치는 효과. (b) LCST를 기준으로 온도 변화에 따른 PNIPAAm 사슬의 응답 거동 모식도. (c) 온도 변화에 따라 PNIPAAm 고분자 사슬의 상 변이를 관찰한 AFM 사진. PNIPAAm이 코팅되지 않은 AAO 표면 (A), 25 °C (B)와 40 °C (C)에서 측정된 PNIPAAm 이 그래프팅된 AAO 표면.²⁵

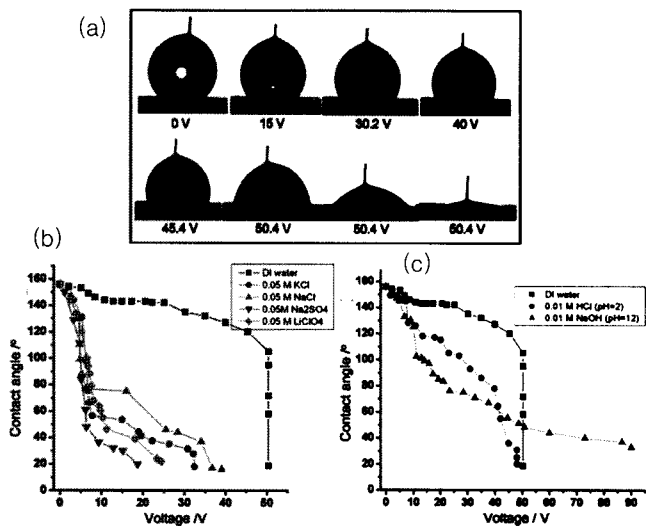


그림 5. (a) 50 V 전기를 인가했을 때 나타나는 bucky paper에서의 초발수에서 초친수로의 가역적인 전기 습윤 현상. (b) 전해질과 (c) pH의 변화에 따른 접촉각의 변화.²⁸

이 있다. 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT)로 만들어진 다공성 bucky paper는 전기장을 인가함에 따라 초발수에서 친수로 특성이 변화하는 전기 습윤 현상(electrowetting)을 보인다(그림 5).²⁸ 이 탄소 나노튜브는 낮은 표면 에너지를 가지는 소수의 특성을 보이기 때문에 스마트 표면의 초기 접촉각은 156°로 초발수의 특성을 나타낸다. 그러나 전기장을 가해주면 물의 전기 분해에 의한 bucky paper와 물의 계면 장력이 크게 감소하여 젖음성은 연속적으로 감소하게 된다. 특히 이 표면은 특정 입계 전압에서 전기 모세관(electrocapillary) 현상에 의해 산소를 더 가지고 있는 CNT 벽면을 따라 서서히 이동하게 되어 물이 다공성 bucky paper 내부로 스며들게 된다. 또한 매우 작은 양의 전해질(electrolyte)을 첨가하여 CNT의 표면 에너지를 상당히 증가시킬 수 있으며, 극성 변화에 의해 적절한 전압을 인가했을 때 물방울의 젖음성이 크게 변화한다.

자기 조립 박막(SAMs)의 전기 기하학적 변이 또한 스마트 표면을 구현하기 위해 사용할 수 있다. 카르복실기로 이온화된 mercaptohexadecanoic acid(MHA) 유도체의 저밀도 자기 조립 박막(LD-SAM)은 외부 전기장에 반응하여 분자 사슬의 구조가 구부러지게 되고, 계면 특성이 친수에서 약한 소수로 바뀌게 된다.⁵ 아조벤젠 구조와 유사하게 MHA 유도체는 사슬이 곧게 뻗어 있는 상태에서 구부러지기 위해 충분한 공간이 필요하고, 고밀도의 자기 조립 박막(HD-SAM) 층에서는 분자 구조의 변화가 어렵기 때문에 표면 특성의 큰 변화를 유도하기 어렵다. 따라서, 부피가 큰 triphenyl기를 말단기로 가지는 MHA 유도체를 금 표면에 자기 조립하고, 말단기를 제거하여 충분한 자유 공간을 가질 수 있는 LD-SAM을 형성하였으며, 전기장을 인가하여 쉽게 분자 사슬이 구부러질 수 있도록 제어하였다. 이 때 전기장을 인가하면 표면이 양전하로 하전되고 음전하를 띠는 MHA의 말단기가 기판 쪽으로 루프 형태로 구부러져 소수성의 일길 사슬이 표면에 드러나게 된다.

Polypyrrole(PPy), polyaniline(PANI), polythiophene, 그리고 polyfluorene과 같은 전도성 고분자를 이용하여 전기 자극에 응답하는 스마트 표면을 구현할 수 있다.⁶ 전기 중합(electropolymerization)으로 제조한 다공성의 PPy 필름은 양전하를 가지는 PPy 주사슬(backbone)과 dopant로서 음전하를 가지는 counterions으로 구성되며, 전기장을 가해주면 PPy의 산화를 제어하여 초발수에서 초친수로 표면 특성

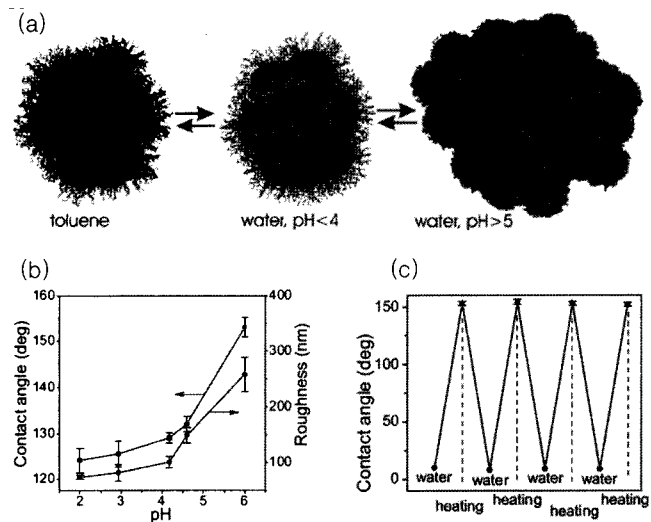


그림 6. (a) 용매와 pH의 변화에 따라 다르게 응집된 PS-*b*-P4VP 하이브리드 입자의 모폴로지 모식도. 톨루엔에서 하이브리드 입자는 수축된 P4VP 사슬과 뻗어있는 PS 사슬로 구성된 1차 응집 입자를 형성하고(왼쪽), pH 4 이하에서는 반대로 PS가 수축하고 P4VP가 뻗어 있는 1차 응집입자를 형성(가운데). pH 5 이상에서는 2차 응집 입자를 형성(오른쪽). (b) 다른 pH에서 코팅한 스마트 표면의 접촉각과 표면 거칠기의 변화. (c) pH 3 용액과 톨루엔에 의한 하이브리드 스마트 표면의 가역적인 젖음성 전이 거동.²⁹

이 변화할 수 있다. 낮은 표면 에너지를 가지는 dopant로 perfluorooctanesulfonate(PFOS)기와 결합한 다공성 PPy 필름은 152±2°의 접촉각을 가지는 초발수의 특성을 보이지만, -0.6 V의 전기장을 가해주면 산화된 PPy 필름이 중성(neutral form)으로 환원(dedoped)되어 초발수에서 초친수로 가역적인 표면 특성의 변화가 일어난다. 역으로 양전하를 인가하면 초친수의 PPy 필름은 다시 PFOS와 결합하여 초발수의 특성을 보인다.

3.4 pH와 용매(Solvent)

고차 구조로 뭉쳐진 나노 입자의 분산액으로부터 만들어진 초발수 표면은 pH 변화에 따라 초발수에서 초친수로 특성을 제어할 수 있는 특이한 젖음 거동을 보인다(그림 6).²⁹ 실리카 나노 입자의 표면에 poly(styrene-*block*-4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP)가 그래프트된 하이브리드 입자는 P4VP의 pH 변화에 따른 입자간 인력(attractive forces)과 반발력(repulsive forces)의 균형을 조절하여 분산된 입자의 응집 상태를 제어한다. pH 2에서 PS-*b*-P4VP가 코팅된 하이브리드 입자는 1차 응집 구조를 형성하지만 pH 4.8에서는 2차 응집 구조로 변화한다. 이 때 2차 응집 구조가 스마트 표면의 초발수-초친수 전이 거동을 유도하는 결정적인 역할을 하며, 하이브리드 입자를 함유한 분산액으로부터 미세 구조를 가지는 초발수-초친수 스위칭 표면을 구현할 수 있다.

대표적인 pH 자극 응답성 소재는 PAA이다. Polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA)의 양친성 블록공중합체가 코팅된 표면은 pH 또는 유기 용매에 응답하여 외부로 노출되는 블록의 조성을 변화시킬 수 있다.³⁰ 일반적으로 PS 블록은 낮은 표면 에너지에 기인하여 소수성 표면을 구현하지만 PAA 블록은 카르복실산의 높은 표면 에너지에 기인하여 친수성 표면을 형성한다. 따라서 PS-*b*-PAA 블록공중합체가 그래프트된 나노 구조 표면은 pH 13의 염기성 용액과 톨루엔에 교대로 침지함에 따라 표면의 접촉각을 14°에서 153°까지 변화시킬 수 있다. 이 결과는 PS-*b*-PAA가 코팅된 표면을 염기성 용액이나 톨

루엔과 접촉시켰을 때 고분자 사슬의 재배열에 의해 최외각 표면을 PAA 또는 PS 사슬이 각각 덮게 되기 때문이다. 특히 용액의 pH가 점차 증가할 때 스마트 표면은 PAA의 카르복실기가 탈수소화(deprotonation)됨에 따라 PAA 사슬이 팽윤되기 때문에 점점 친수성으로 변화한다. 반대로 pH를 낮추게 되면 PAA 사슬간의 응집이 발생하여 표면에 PS가 풍부해 지기 때문에 소수성으로 변화한다.

3.5 화학 물질(Chemical)

이온 교환은 이온이 양이온과 음이온 또는 그들의 결합체 사이에서 교환되는 가역적인 과정으로 간단한 이온 교환에 의해 표면 특성을 제어할 수 있다. Poly[2-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride] (PMETAC)와 같이 4차 암모늄기(quaternary ammonium groups(QA⁺))를 가지는 전해질 고분자는 결합하고 있는 이온(co- counterions)의 교환에 의해 고분자의 화학 구조 및 조성을 재조합할 수 있다.³¹ 이 때 함유하는 이온의 수화 에너지(hydration energy)에 의존하여 스마트 표면은 초친수 혹은 초발수를 가질 수 있다(그림 7). 음이온으로 낮은 수화 에너지를 가지는 bis(trifluoromethane) sulfonamide(TFSI)를 함유한 PMETAC가 코팅된 스마트 표면은 접촉각 171 ± 3°의 초발수 특성을 보이지만, TFSI를 높은 수화 에너지를 가지는 thiocyanate(SCN)로 교환하면 물이 완전히 퍼지는 초친수의 상태로 변화한다. 이 경우도 마찬가지로 평평한 표면에서의 접촉각의 변화는 크지 않으나 마이크로 수준의 고차 구조를 가지는 표면의 특성에 의존하여 극단적인 표면 특성의 전이 거동을 보인다.

DNA 나노 소자의 집합적인 거동으로부터 엔탈피(enthalpy) 변화

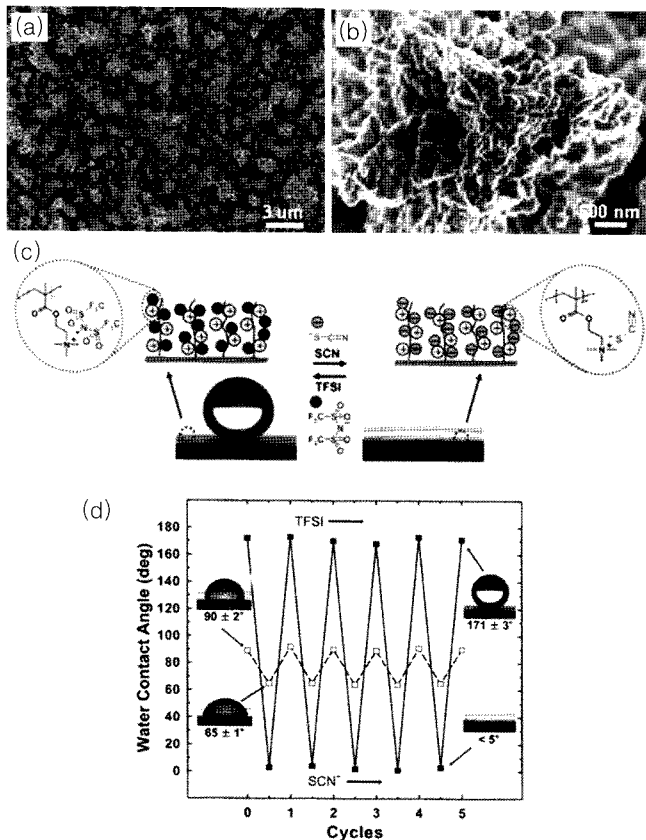


그림 7. (a), (b) PMETAC가 코팅된 마이크로/나노 구조 표면의 SEM 사진. (c) 이온 교환에 의해 젖음성이 변화하는 나노 구조 표면의 모식도. (d) 이온 교환에 따른 PMETAC 코팅된 표면의 가역적인 젖음성의 변화.³¹

에 의해 유도된 초발수와 초친수 사이의 세 가지 상 변화 거동을 보이는 흥미로운 스마트 표면을 구현할 수 있다.³² Oligonucleotide, DNA와 같은 생체 분자들은 하나의 정렬된 상태에서 다른 정렬된 상태로 엔탈피에 의해 변형되는 특성을 가지고 있다. 소수성의 관능기를 함유한 DNA로 코팅된 스마트 표면은 상보적인 염기의 분자간 상호작용의 변형에 의해 낮은 pH에서는 8.8 ± 3.4°의 초친수의 특성을 보이다가 높은 pH에서는 148.3 ± 2.6°의 초발수의 특성을 보인다. 이 연구에서 사용한 DNA는 pH 변화에 따라 folded i-motif 구조를 가지기 때문에 낮은 pH에서는 친수성의 주사슬이 노출이 되고, 반대로 염기성 상태에서는 쭉 뻗어 있는 single-stranded 형태를 취하거나 상보적인 염기와 duplex 구조를 형성한다. 흥미롭게도 single-stranded DNA의 형태를 가지는 스마트 표면을 장시간 물방울에 노출시키면 서서히 물이 스며드는 metastable 초발수 상태가 존재한다. 그러나 다시 상보적인 DNA를 첨가하면 double-stranded DNA의 단단한 duplex 구조를 형성하여 물이 쉽게 스며들지 못하는 초발수의 상태를 보인다. 게다가 다시 pH를 낮추면 스마트 표면의 초발수성은 초친수성으로 가역적으로 전이한다.

3.6 다중 자극(Multiple Stimuli)

많은 자연의 생체 시스템은 한 가지 자극에 응답하여 작동하는 것이 아니라 다양한 자극이 복합적으로 작용하여 이루어진다. 첨단 나노 소자가 복잡 다양해짐에 따라 다중 자극에 응답하는 스마트 표면에 대한 표면 제어 기술은 매우 중요하다. 그러나 대부분의 경우 한 가지 자극에 대한 효과가 상대적으로 매우 크기 때문에 다양한 자극에 효과적으로 반응하는 스마트 표면을 구현하기 위해서는 적절한 자극을 선택하고 각 자극 사이의 균형을 적절히 조합해야 할 필요가 있다. 그런 가운데 malachite green 유도체는 pH 또는 자외선의 조사에 의해 전기적으로 중성인 형태에서 양이온의 triphenylmethyl 형태로 이온화하기 때문에 표면 젖음성을 가역적으로 제어할 수 있는 좋은 소재이다(그림 8).³³ pH 13인 물방울을 malachite green이 코팅된 나노 구조 표면에 떨어뜨리면 접촉각은 148.6°의 초발수의 특성을 보이지만, pH 1의 물방울을 떨어뜨리면 0°의 매우 작은 접촉각을 가지는 초친수의 상태로 변화한다. 또한 malachite green이 코팅된 스마트 표면에 자외선을 조사하면 초발수에서 초친수로 표면 특성이 가역적으로 변화한다. 이 결과는 자외선을 조

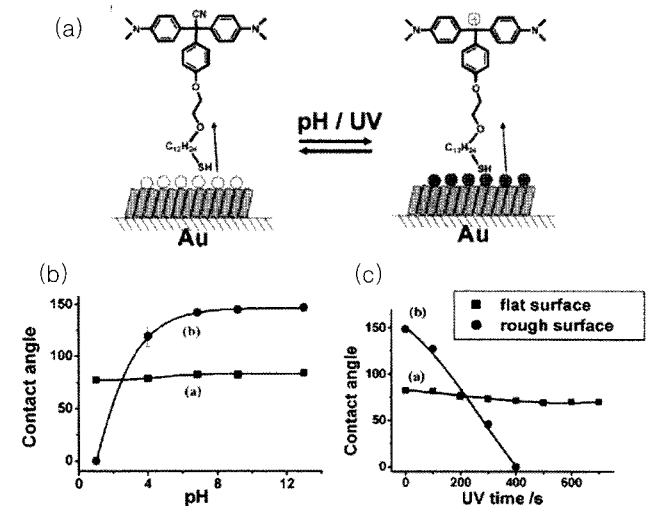


그림 8. (a) Malachite green 유도체가 말단에 있는 alkanethiol(MG-CN-SH) 자기 조립 박막의 pH 또는 자외선 노출에 의한 특성 변화 모식도. (b) pH 변화와 (c) 자외선의 조사에 따른 MG-CN-SH 자기 조립 표면의 젖음성의 변화.³³

사하면 cyanide 음이온이 제거되어 carbocation이 형성되는 광이온화(photoionization)가 발생하기 때문이며, 자외선 조사를 제거하면 tri-phenylmethyl 양이온이 전기적으로 중성인 형태로 회복되는 현상에 기인한다.

Malachite green 유도체가 pH와 자외선 두 가지 자극에 복수로 응답하는 거동을 보이는 특성을 스마트 표면에 이용할 수 있는 반면에 한 가지 자극에 응답하는 소재를 조합하여 다중 자극 응답성 스마트 표면을 구현할 수 있다. 대표적으로 온도자극 응답성 PNIPAAm과 pH 응답성 PAA로 구성된 공중합체를 SI-ATRP를 이용하여 나노 구조 표면에 그래프팅시키면 pH와 온도의 두 자극에 각각 응답하여 초친수에서 초발수 상태로 가역적인 제어가 가능한 스마트 표면을 만들 수 있다.³⁴ pH 7에서 이 표면은 PNIPAAm으로 코팅된 표면처럼 온도 증가에 따라 초친수에서 초발수로 특성이 변화하며, pH 2와 11에서는 온도 변화와 상관없이 각각 초발수, 초친수의 특성을 보인다. 이 결과는 PNI-PAAm과 PAA의 분자간 상호작용에 의존해 나타나는 현상이다. 유사하게 poly(*N*-isopropylacrylamide)-*co*-poly(acrylamidophenyl boronic acid) (PNIPAAm-*co*-PPBA) 공중합체가 코팅된 스마트 표면은 포도당(glucose), pH, 그리고 온도 자극에 복수로 응답하여 표면 특성을 자유자재로 제어할 수 있다.³⁵ 이 때 PNIPAAm은 온도 자극에 응답하는 특성을 보이며, PPBA는 pH가 증가함에 따라 소수성의 trigonal 형태(neutral)로부터 친수성의 tetrahedral 구조(charged)로 변형됨과 동시에 전하를 가지는 borate 음이온은 당과 안정한 화합물을 형성하고 당의 농도에 의존하여 소수성의 특성을 보인다. 이런 원리로 pH, 온도, 당에 응답하는 다중 자극 응답 특성을 보이게 되는 것이다.

4. 결론

최근 각종 스마트 전자 기기 및 부품 소자의 성능이 높아짐에 따라 외부 자극을 이용하여 소재의 표면 특성을 제어할 수 있는 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 자연에서 볼 수 있는 생체의 거동은 이런 기능성 스마트 표면을 구현하기 위한 유용한 정보를 제공하고 있으며, 초발수-초친수로 표면 특성을 효과적으로 제어하기 위해서는 표면 에너지와 표면 미세구조를 정교하게 제어할 수 있는 기술의 확보가 선행되어야 한다. 특히 기능성 스마트 표면은 다음과 같은 분야에 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

- 1) 건물 외벽, 자동차 내·외장재, 전자기기용 광학 필름 등에 적용되는 자기 정화(self-cleaning), 내반사(anti-reflective coating) 코팅 소재
- 2) 사막과 같은 물 부족 지역에서 안개와 비를 효과적으로 집수하기 위한 물 응축 시스템(water condensation system)
- 3) 미세 유체 기기(microfluidic devices)의 유체 이동 및 마찰 감소
- 4) 물과 오일의 분리를 위한 액츄에이터 및 스마트 멤브레인 필터
- 5) 전자기기, 수술용 의료기기, 스마트 창 등에 적용되는 습기 방지 코팅 소재

그러나 스마트 표면 제어 기술이 이처럼 다양한 산업 분야에 적용될 수 있음에도 불구하고 표면 미세구조에 의한 약한 기계적 강도 등은 스마트 소재의 실제적인 응용을 저해한다. 또한 지금까지 스마트 표면에 관한 연구는 현상학적인 기초 연구에 한정되어 있었기 때문에 구체적인 응용 사례가 보고되지 않았다. 따라서 기계적·열적 안정성을 향상시키

고 실제 응용 기술에 대한 연구를 집중하면 새로운 기능성 스마트 나노 소재를 개발할 수 있을 뿐만 아니라 첨단 산업 분야로의 응용 가능성이 높아질 것으로 기대된다.

참고문헌

1. W. Barthlott and C. Neinhuis, *Planta*, **202**, 1 (1997).
2. R. Hanlon, *Curr. Biol.*, **17**, R400 (2007).
3. L. M. Siewierski, W. J. Brittain, S. Petrash, and M. D. Foster, *Langmuir*, **12**, 5838 (1996).
4. M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *Chem. Mater.*, **14**, 2812 (2002).
5. J. Lahann, S. Mitragotri, T. Tran, H. Kaido, J. Sundaram, I. S. Choi, S. Hoffer, G. A. Somorjai, and R. Langer, *Science*, **299**, 371 (2003).
6. J. Isaksson, C. Tengstedt, M. Fahlman, N. Robinson, and M. Berggren, *Adv. Mater.*, **16**, 316 (2004).
7. A. Kikuchi, M. Okuhara, F. Karikusa, Y. Sakurai, and T. Okano, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **9**, 1331 (1998).
8. Y. S. Park, Y. Ito, and Y. Imanishi, *Chem. Mater.*, **29**, 6338 (1997).
9. S. Minko, M. Müller, M. Motornov, M. Nitschke, K. Grundke, and M. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3896 (2003).
10. T. Sun, L. Feng, X. Gao, and L. Jiang, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 644 (2005).
11. X. Feng and L. Jiang, *Adv. Mater.*, **18**, 3063 (2006).
12. B. Xin and J. Hao, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 769 (2010).
13. R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988 (1936).
14. A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546 (1944).
15. A. Lafuma and D. Quéré, *Nat. Mater.*, **2**, 457 (2003).
16. G. Möller, M. Harke, H. Motschmann, and D. Prescher, *Langmuir*, **14**, 4955 (1998).
17. K. Ichimura, S. Oh, and M. Nakagawa, *Science*, **288**, 1624 (2000).
18. H. S. Lim, J. T. Han, D. Kwak, M. Jin, and K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14458 (2006).
19. H. S. Lim, W. H. Lee, S. G. Lee, D. Lee, S. Jeon, and K. Cho, *Chem. Commun.*, **46**, 4336 (2010).
20. R. Rosario, D. Gust, A. A. Garcia, M. Hayes, J. L. Taraci, T. Clement, J. W. Dailey, and S. T. Picraux, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 12640 (2004).
21. H. S. Lim, D. Kwak, D. Y. Lee, S. G. Lee, and K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 4128 (2007).
22. X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang, and D. B. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 62 (2004).
23. W. Zhu, X. Feng, L. Feng, and L. Jiang, *Chem. Commun.*, 2753 (2006).
24. D. Kwak, J. T. Han, J. H. Lee, H. S. Lim, D. H. Lee, and K. Cho, *Surf. Sci.*, **602**, 3100 (2008).
25. Q. Fu, G. V. R. Rao, S. B. Basame, D. J. Keller, K. Artyushkova, J. E. Fulghum, and G. P. López, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8904 (2004).

26. S. Hu, X. Cao, Y. Song, C. Li, P. Xie, and L. Jiang, *Chem. Commun.*, 2025 (2008).
27. O. Azzaroni, A. A. Brown, and W. T. S. Huck, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 1770 (2006).
28. B. Kakade, R. Mehta, A. Durge, S. Kulkarni, and V. Pillai, *Nano Lett.*, **8**, 2693 (2008).
29. M. Motornov, R. Sheparovych, R. Lupitskyy, E. MacWilliams, and S. Minko, *Adv. Mater.*, **20**, 200 (2008).
30. Y. Zhua, M. Shia, X. Wua, and S. Yang, *J. Colloid Inter. Sci.*, **315**, 580 (2007).
31. H. S. Lim, S. G. Lee, D. H. Lee, D. Y. Lee, S. Lee, and K. Cho, *Adv. Mater.*, **20**, 4438 (2008).
32. S. Wang, H. Liu, D. Liu, X. Ma, X. Fang, and L. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3915 (2007).
33. Y. Jiang, P. Wan, M. Smet, Z. Wang, and X. Zhang, *Adv. Mater.*, **20**, 1972 (2008).
34. F. Xia, L. Feng, S. Wang, T. Sun, W. Song, W. Jiang, and L. Jiang, *Adv. Mater.*, **18**, 432 (2006).
35. F. Xia, H. Ge, Y. Hou, T. Sun, L. Chen, G. Zhang, and L. Jiang, *Adv. Mater.*, **19**, 2520 (2007).