

전도성 초발수 코팅 기술

한중탁 · 정희진 · 정승열 · 이건웅

1. 서론

초발수 표면은 물접촉각이 150도 이상이며 접촉각 히스테리시스도 5도 이하로 매우 발수성이 우수한 표면을 일컫는다. 이러한 초발수 표면은 자연에서 많이 관찰할 수 있는데, 특히, 연잎의 경우 항상 깨끗한 표면을 유지하는 것은 표면에 존재하는 마이크로-나노미터 크기의 고차구조의 소수성 표면 때문이며, 물위에서 자유롭게 지나다니는 소금쟁이의 경우에도 다리에 소수성의 거친 돌기를 지니고 있기 때문이다. 이러한 초발수 특성은 방수, antifouling, 자가세정 섬유, 기타 microfluidic device 등의 응용이 가능하기 때문에 최근 10년 동안 많은 연구가 진행되어 왔다.¹⁻⁹

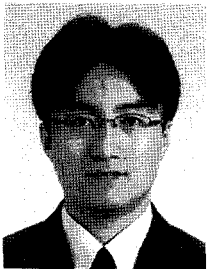
본 특집에서는 전도성을 지니는 탄소나노튜브(CNT)를 기반으로 하는 초발수 코팅기술에 대해 소개하고자 한다. CNT를 기반으로 하는 투명 전도성 필름은 기존 디스플레이, 태양전지, 터치패널 등에 사용되는 투명 전극인 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide, ITO)를 대체할 수 있을 뿐만 아니라 대전방지, 전자파 차폐용으로 활용이 가능하여 그동안 많은

연구가 진행되어져 왔다. 이러한 전도성 필름에 초발수 특성이 부여될 경우 우수한 전도성을 지니고 있어 코팅면에 먼지가 묻지 않는 대전방지 기능을 동시에 부여할 수 있어 자가세정이 필요한 응용부에 매우 적합한 소재이다.

따라서, 본 특집에서는 CNT를 이용한 초발수 코팅에 대한 연구 히스토리과 전도성 CNT와 고분자 또는 세라믹 졸을 혼합한 CNT 복합체 구조의 전도성 초발수 코팅기술에 대한 일련의 연구내용을 소개하고자 한다.

2. 본론

CNT의 젖음성에 대한 연구는 1991년 CNT가 발견된 후 3년 뒤인 1994년 나노미터 스케일에서의 응용가능성에 주목하면서 NEC corporation에서 시작되었으며, CNT의 표면장력은 40~80 mN/m로 소수성을 지님을 발표하였다.¹⁰ 그 후 2000년대 초반 초발수 현상에 대



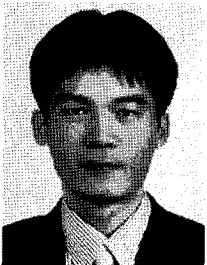
한중탁

2000 단국대학교 고분자공학과(학사)
2002 포항공과대학교 화학공학과(석사)
2005 포항공과대학교 화학공학과(박사)
2005 포항공과대학교 화학공학과 박사후 연구원
2006 미표준연구소(NIST) Guest researcher
2007~ 한국전기연구원 나노카본소재연구그룹 선임연구원
현재



정승열

2001 전북대학교 재료공학(학사)
2003 성균관대학교 물리학과(석사)
2006 성균관대학교 물리학과(박사)
2006~ 성균관대학교 기초과학연구소 박사후 연구원
2007 미-러커스대학교(Rutgers Univ.) 재료공학 박사후 연구원
2008 한국전기연구원 나노카본소재연구그룹 선임연구원
현재



정희진

2001 전북대학교 물리학(학사)
2003 성균관대학교 물성물리학(석사)
2006 성균관대학교 물성물리학(박사)
2006~ 프랑스 에콜폴리테크닉 박사후 연구원
2008~ 한국전기연구원 나노카본소재연구그룹 선임연구원
현재



이건웅

1992 전남대학교 고분자공학과(학사)
1994 서울대학교 화학공학과(석사)
1999 서울대학교 화학공학과(박사)
2000~ 한국과학기술연구원(KIST) 연구원
2003 Research Scientist, Georgia Institute of Technology
2005 한국전기연구원 나노카본소재연구그룹 책임연구원
현재

Conductive and Superhydrophobic Coating Technology

한국전기연구원 나노카본소재연구그룹(Joong Tark Han, Hee Jin Jeong, Seung Yol Jeong, and Geon-Woong Lee, Nano Carbon Materials Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute, 28-1 Sungju-dong, Changwon, Gyeongsang-nam-do 641-120, Korea) e-mail: gwleephd@keri.re.kr

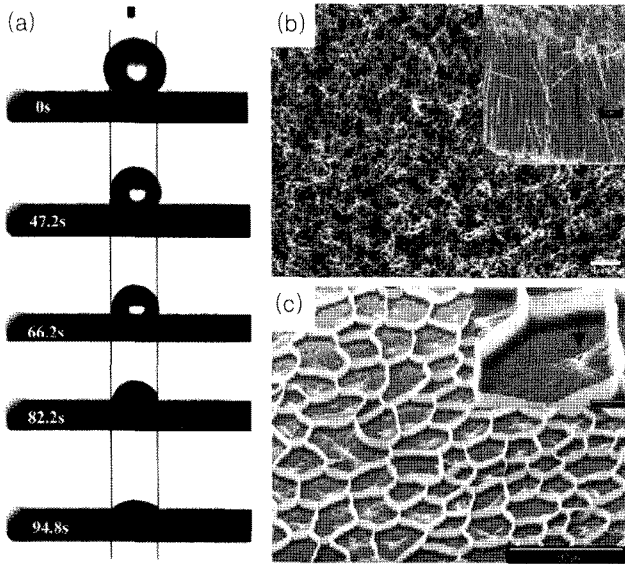


그림 1. (a) Optical microscope images of contact angle change with time, recorded by CCD camera at 0, 47.2, 66.2, 82.2, and 94.8 s, respectively. During the whole permeating process, the contact area between water droplet and ACNTs remained constant, indicated by two parallel lines. The initial water contact angle was 132.0 u. (b) Scanning electron microscope(SEM) image of densely packed ACNT films(top view), and cross-sectional view(inset). (c) SEM image of patterned CNTs induced by water spreading. The patterns are mostly irregular polygons with of sizes ranging from 30 to 60 nm. The inset is an enlarged oblique view of an individual polygon with the 'wall' vertical to the substrate.¹¹

한 표면과학자들의 관심이 집중되면서 2001년 중국 화학연구소의 Jiang 교수에 의해 수직성장시킨 정렬된 CNT forest의 초발수 현상을 발표하면서 CNT를 이용한 초발수 표면에 대한 연구가 시작되었다.¹¹ 그 이후 CNT와 고분자 복합체 필름이 초발수 특성을 보임을 보고하면서 많은 연구가 진행되고 있다. 따라서, 본론에서는 CNT forest를 이용한 초발수 표면부터 그 후 연구된 CNT/고분자, CNT/전도성 고분자, CNT/고분자 자기조립, CNT/세라믹 등 복합체를 이용한 초발수 코팅기술에 대한 전반적인 연구내용에 대해 살펴보고자 한다.

2.1 CNT Forest를 이용한 초발수 코팅

그림 1(a)와 같이 등방성으로 정렬된 CNT forest의 경우 물이 초기에 접촉했을 때는 발수성을 보이지만 시간이 지남에 따라 젖음특성을 보이게 된다. 물이 표면에 접촉하는 순간에는 CNT의 소수성 때문에 발수성을 보이지만 시간이 지나면서 CNT의 유연성과 모세관효과에 의해 물이 CNT 사이로 침투하여 물이 스며들게 된다. 이때 정렬된 CNT가 눕게 되고 **그림 1(c)**와 같이 서로 누운 CNT들이 만나서 벽을 형성하고 30~60 μm 크기의 micro-polygon이 형성된다. 이러한 자기조립에 의한 패턴의 모양은 CNT의 밀도와 관계되며 CNT의 밀도를 조절하여 물과 접촉시킬 경우 패턴을 이루는 CNT 벽의 두께와 패턴 사이즈를 조절할 수 있다. 이처럼 등방성으로 균일하게 정렬된 CNT forest의 발수성이 저하되는 현상을 방지하기 위해 CNT 촉매 패턴을 통해 **그림 2**와 같이 이방성으로 정렬된 CNT forest를 형성시킬 경우 CNT가 무너지지 않고 지탱하게 되어 초발수성을 유지할 수 있게 된다.

또한 촘촘히 정렬된 CNT의 경우 물의 침투에 의해 정렬이 무너지면서 초발수성을 상실하게 되는 현상을 방지하기 위한 노력으로 표면에너지

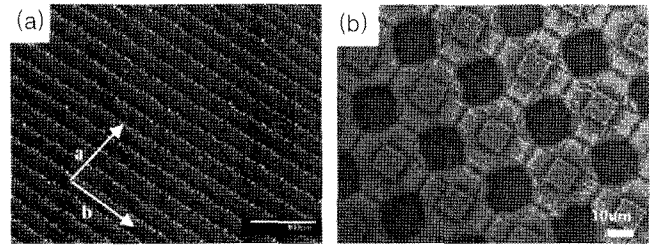


그림 2. SEM images of anisotropically aligned CNT forests.¹²

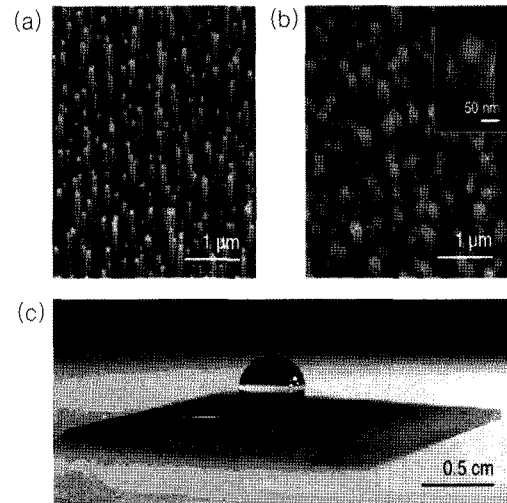


그림 3. SEM images of carbon nanotube forests. (a) As-grown forest prepared by PECVD with nanotube diameter of 50 nm and a height of 2 μm, (b) PTFE-coated forest after HFCVD treatment, and (c) an essentially spherical water droplet suspended on the PTFE-coated forest.¹³

지가 매우 작은 불소화합물을 정렬된 CNT 끝부분에 코팅함으로써 초발수 특성을 유지시킬 수 있다. **그림 3**은 정렬된 CNT 팁에 PTFE를 코팅하여 물접촉각을 극단적으로 증가시킨 결과를 보여주고 있다. 이러한 사실로부터 추측하기로 화학증기중착법(CVD)법으로 CNT를 성장시켜 forest를 제조할 때 CNT 팁 끝에는 사용되는 촉매인 금속산화물이 존재할 수 있는데, 이러한 잔류물에 의해 CNT 자체의 표면에너지보다 더 큰 표면에너지를 보이는 것으로 판단된다. 따라서, 물의 접촉에 의해 쉽게 모세관현상에 의해 정렬된 CNT가 무너지고 자기조립되는 현상을 나타내는 것으로 추측된다.

2.2 CNT/고분자 복합체 초발수 코팅기술

CNT가 혼합된 복합체는 CNT의 전기전도도와 열전도도뿐만 아니라 기계적 물성 향상 등 다양한 가능성을 발휘할 수 있어 활발한 연구가 진행되어 왔다. 이와 더불어 CNT와 고분자를 혼합하여 유연한 나노복합체 필름을 제조할 경우 **그림 4**와 같이 CNT 함량에 따라 전도도를 변화시킬 수 있고 유연하면서 초발수 특성을 지니는 필름을 제조할 수 있다. 이러한 전도성 나노복합체는 바이오센서의 전극으로 활용이 가능하다고 보고하고 있다.

CNT와 소수성 또는 $\pi-\pi$ interaction을 할 수 있는 고분자를 지니는 블록공중합체는 CNT의 용액내 분산제로 활용이 가능하다. **그림 5**는 폴리티오펜-*b*-폴리스티렌 블록공중합체(P3HT-*b*-PS)를 이용하여 CNT를 용액 내 분산시키고 이를 다양한 기체에 drop casting하고 빠르게 건조할 경우 발현되는 전도성 초발수 코팅기술을 나타낸다. 벌집모

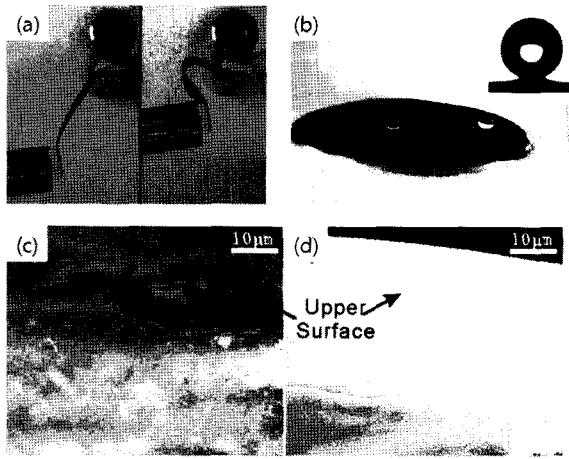


그림 4. (a) A piece of nanocomposite film under fatigue test. (b) water droplets on nanocomposite film (left) and lotus leaf (right). SEM images of the cross-sections of (c) pure CNT film, and (d) the nano-composite film heavily mixed with Nafion.¹⁴

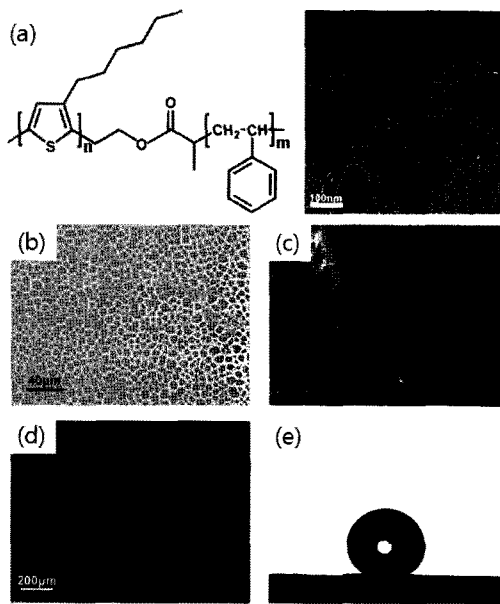


그림 5. (a) Chemical structure of rrP3HT-*b*-PS and TEM image of CNTs dispersed by block copolymer. SEM images ((b) and (c)) and fluorescence image (d) of the honeycomb structures formed by solvent casting of rrP3HT-*b*-PS/CNT dispersions. (e) water droplet on a superhydrophobic surface.¹⁵

양의 구조를 나타내는 것은 rod-coil 형태의 블록공중합체가 습기가 있는 조건에서 용매가 건조할 때 나타나는 현상이다. 용매 건조시 CNT의 분산성이 저하되면서 CNT는 바닥에 가라앉게 되므로 벌집구조 패턴 아래 부분에 CNT가 주로 존재하여 전도성을 띠게 된다.

최근에 한국전기연구원에서는 CNT와 그래핀이 분산된 용액에 고분자 시트를 매우 짧은 시간 침지시키고 비용매로 처리할 경우 고분자의 용액 결정화를 유도함으로써 다양한 모양의 초발수 표면을 구현하였다. 폴리카보네이트의 경우 용매인 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone, MEK)에 침지시켜 표면을 팽윤시킨 후 비용매인 알콜에 침지시킬 경우 용액결정화가 유도되면서 결정특유의 구조를 형성하게 된다. 이때 용매에 결정의 기핵역할을 할 수 있는 CNT와 그래핀을 첨가해줄 경우 그림 6과 같이 기핵제의 형상과 유사한 모폴로지가 형성되게 된다. 이러한 방법은 때

Effects of Immersion time on surface morphology			
Time (sec)	SWNTs in MEK/IPA (8/1)	MWNTs in MEK/IPA (8/1)	RGO in MEK/IPA (8/1)
30	A	B	C
60	D	E	F

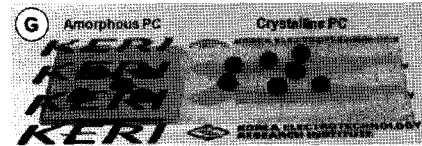


그림 6. (A-F) SEM images of PC surfaces after immersion in the MEK/IPA solution containing 20 mg/L NCs for different periods of time. Insets in D-F: TEM image of NCs incorporated in the crystalline PC structures. The optical image in part (G) shows ink droplets on an amorphous PC surface (left) and on an NC-induced crystalline PC surface (right).¹⁶

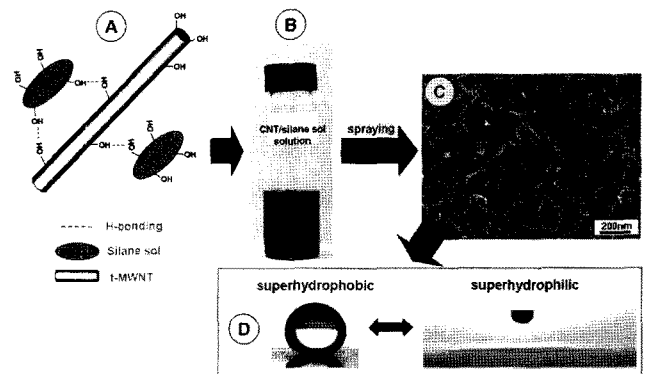


그림 7. (A) Scheme of the hydrogen-bond-driven stabilization of a CNT solution. (B) Image of a stabilized CNT/silane sol solution. (C) FE-SEM image of a spray-coated CNT/silane hybrid film. (D) Water droplets on this film.¹⁷

우 빠른 시간에 고분자 표면을 초발수화시킬 수 있을 뿐만 아니라 CNT의 함침에 의해 전도성을 부여할 수 있는 장점을 지니고 있다.

2.3 투명 전도성 초발수 코팅기술

CNT 필름은 기본적으로 전도성을 지니고 있어 면저항이 높더라도 대전방지 기능을 충분히 부여할 수 있다. 이러한 코팅막에 물이 묻지 않는 초발수성이나 물이 순식간에 퍼지는 초친수 특성을 부여한다면, 대전방지에 의해 먼지가 묻지 않으면서 초발수성에 의해 물에 의해 쉽게 먼지가 제거되는 자가세정 능력을 부여할 수 있게 된다. 자연에서, 많은 식물의 잎들은 물이 묻지 않는 초발수성을 지니고 있어 비가 오면 자신의 표면을 깨끗하게 만드는 자가세정 능력을 지니고 있다. 이러한 초발수성은 표면의 마이크로 또는 나노구조와 표면의 화학물질의 젖음특성에 의존하게 된다. 따라서, CNT와 같은 나노구조물질을 활용하고 실관 줄과 같이 다양한 관능기를 도입하여 젖음성을 제어할 수 있는 바인더 물질을 활용한다면 투명하면서 전도성을 지니고 초발수성에 의해 자가세정 능력이 있는 코팅막을 형성시킬 수 있다. 최근에 한국전기연구원

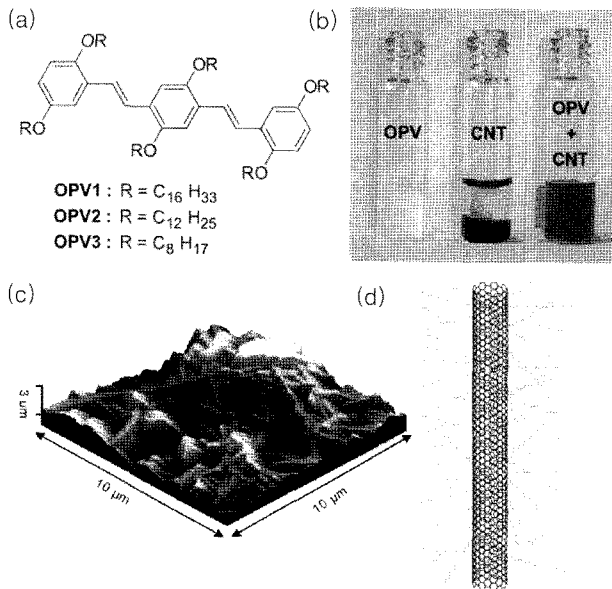


그림 8. (a) Chemical structure of the OPV derivatives. (b) Photo images of solutions of OPV-assisted CNT dispersion. (c) AFM images of OPV-CNT composite film. (d) A schematic representation of OPV molecules adsorbed on a CNT, showing the hairy alkyl chains projecting outwards.¹⁸

에서는 실란올과 상호작용력을 좋게 하기 위해 CNT를 과산화수소로 처리하여 히드록시기를 도입하고 표면에너지를 조절할 수 있는 불소화 실란을 바인더로 사용하여 기체에 코팅함으로써 상기 특성을 지니는 코팅기술을 소개하였다. 또한 실리카 나노입자를 도입하여 초발수 특성을 극대화하였다(그림 7).

2.4 자기조립에 의한 CNT/고분자 복합체 초발수 코팅기술

Oligo(*p*-phenylenevinylene) (OPV) 과 같이 π -공명구조를 지니는 물질은 유기전자소자 제작에 많은 연구가 진행되어 왔다. 이러한 구조체는 CNT와 π - π 상호작용에 의해 CNT를 용액 내에 분산시킬 수 있는 분산제로 활용이 가능하다. 그림 8(b)는 OPV에 의해 분산된 CNT 분산액을 보여주고 있다. 아울러, OPV분자에 hairy alkyl chain을 도입할 경우 그림 8(d)와 같이 OPV가 CNT 표면에 자기조립할 경우 CNT에 소수성을 부여할 수 있다.

CNT의 나노구조를 활용할 경우 표면 나노구조를 제어할 수 있는데, 층층(layer-by-layer) 자기조립법을 이용할 경우 전도성 초발수 표면을 구현할 수 있다. 그림 9와 같이 CNT 표면에 양이온성을 지니는 고분자를 도입하고 음이온성 고분자와 교대로 적층할 경우 마이크로와 나노미터 스케일의 거칠기를 지니는 표면을 구현할 수 있으며 최외곽 표면에 소수성을 지니는 고분자가 도입된 CNT를 적층할 경우 초발수성이 구현된다.

2.5 Electrowetting 특성

전해질 용액이 표면에서 전하를 흘려줄 경우 electrocapillarity에 의해 접촉각이 변화할 수 있다는 사실은 이미 1875년에 그 현상이 Lippman에 의해 밝혀졌다.²⁰ 그 후 100년 이상 지난 시점에서, lab-on-a-chip 소자에 사용되는 용액은 전도성을 띠고 있기 때문에 전압을 전도성 기체에 인가할 경우 dielectric layer 위에서 dewetting 현상을 발생시켜 용액을 특정부분에 가두어 둘 수 있다는 아이디어로 발전하였다. 이러한 아이디어는 liquid lens와 같은 광학부품 등에 응용이 가능하다는 보

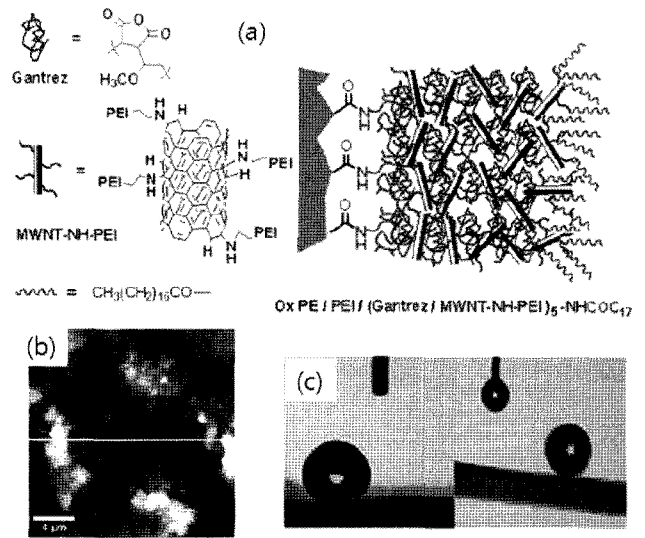


그림 9. (a) Structure, (b) AFM image of a layer-by-layer assembled CNT/polymer film, and (c) water droplet image on that surface.¹⁹

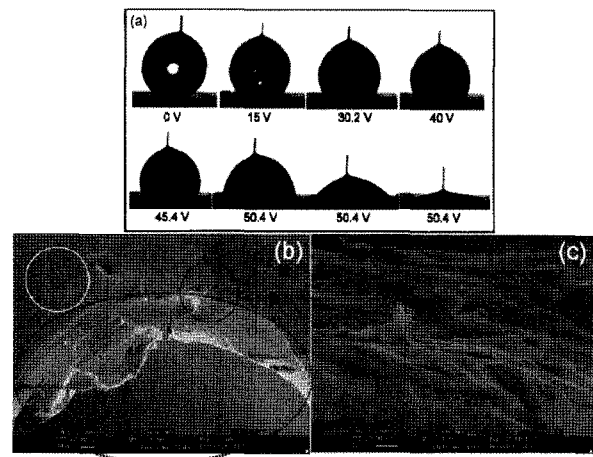


그림 10. (a) Electrowetting of bucky paper using deionized water, indicating oxygen evolution after 15 V and SEM images of bucky paper (b) showing both regions of before(white circled) and after electrowetting (dotted region); (c) magnified portion of electrowetted area indicated as black circle in (b), revealing the surface corrugation effects after electrowetting.²¹

고가 있으며, 특히, 초발수 표면이 전도성을 지니고 있을 경우 전기장이 나 자기장에 의해 젖음성을 극단적으로 제어할 수 있다는 장점이 있다. CNT의 경우 나노구조화된 전도성 표면을 제조하기 쉽다는 장점이 있어 이러한 사실을 이용하여 CNT bucky paper의 electrowetting 현상을 보고한 바 있다. 그림 10은 CNT의 ozonolysis 후에 필터링을 통해 제조된 CNT bucky paper의 물접촉각 사진과 전압을 가함에 따라 변화하는 물접촉각 사진을 보여주고 있다.

3. 결론

본 특집에서는 CNT를 기반으로 하는 초발수 코팅기술에 대해 소개하였다. CNT는 우수한 전도성을 지닌 나노소재로 잘 알려져 있고 기체에 도포할 경우 CNT에 의한 나노구조를 형성시킬 수 있다는 장점과

고분자 및 세라믹 줄과 혼합이 용이하여 표면에너지를 제어할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 이러한 특성들을 조합하여 코팅할 경우 CNT의 전도성은 전극이나 대전방지의 기능을 하며, 표면의 나노 혹은 마이크로크기의 구조와 제어된 표면에너지에 의한 초발수 특성은 자가세정이나 antifouling, 내부식성 등의 기능성을 부여하는 스마트 기능을 지니게 된다. 이와 같이 전도성 소재를 응용한 초발수 코팅기술은 각 재료간의 계면을 적절히 조절함으로써 다양한 기능을 발휘할 수 있으므로 다양한 응용분야에 적용을 위한 지속적인 연구가 필요하다.

참고문헌

1. W. Barthlott and C. Neinhuis, *Planta*, **202**, 1 (1997).
2. L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, and D. Zhu, *Adv. Mater.*, **14**, 1857 (2002).
3. R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988 (1936).
4. A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546 (1944).
5. S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda, and K. Tsujii, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19512 (1996).
6. T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii, *Langmuir*, **12**, 2125 (1996).
7. Y. Xu, W. H. Fan, Z. H. Li, D. Wu, and Y. H. Sun, *Appl. Opt.*, **42**, 1 (2003).
8. A. Lafuma and D. Quéré, *Nat. Mater.*, **2**, 457 (2003).
9. A. Marmur, *Langmuir*, **20**, 3517 (2004).
10. E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, and K. Tanigaki, *Science*, **265**, 1850 (1994).
11. H. Li, X. Wang, Y. Song, Y. Liu, Q. Li, L. Jiang, and D. Zhu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1743 (2001).
12. T. Sun, G. Wang, H. Liu, L. Feng, L. Jiang, and D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14996 (2003).
13. K. K. S. Lau, J. Bico, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, G. H. McKinley, and K. K. Gleason, *Nano Lett.*, **3**, 1701 (2003).
14. C. Luo, X. Zuo, L. Wang, E. Wang, S. Song, J. Wang, J. Wang, C. Fan, and Y. Cao, *Nano Lett.*, **8**, 4454 (2008).
15. J. Zou, H. Chen, A. Chunder, Y. Yu, Q. Huo, and L. Zhai, *Adv. Mater.*, **20**, 3337 (2008).
16. J. T. Han, J. S. Kim, S. H. Kim, H. S. Lim, H. J. Jeong, S. Y. Jeong, and G.-W. Lee, *ACS Appl. Mater. & Interf.*, **2**, 3378 (2010).
17. J. T. Han, S. Y. Kim, J. S. Woo, and G.-W. Lee, *Adv. Mater.*, **20**, 3724 (2008).
18. S. Srinivasan, V. K. Praveen, R. Philip, and A. Ajayaghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 5750 (2008).
19. K.-S. Liao, A. Wan, J. D. Batteas, and D. E. Bergbreiter, *Langmuir*, **24**, 4245 (2008).
20. G. Lippmann, *Ann. Chim. Phys.*, **5**, 494 (1875).
21. B. Kakade, R. Mehta, A. Durge, S. Kulkarni, and V. Pillai, *Nano Lett.*, **8**, 2693 (2008).