

<학술논문>

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-B.2015.39.5.449>

ISSN 1226-4881(Print)
2288-5324(Online)

마이크로-나노 구조가 있는 표면에서의 액적 계면 거동 현상에 대한 연구[§]

곽호재*·유동인**·김무환***·박현선***·키요후미 모리야마**·안호선****·김동역*****

* 포항공과대학교 기계공학과, ** 포항공과대학교 첨단원자력공학부, *** 한국원자력안전원, **** 인천대학교 기계시스템공학부, ***** 경북대학교 정밀기계공학과

Interfacial Behavior of Water Droplet on Micro-Nano Structured Surfaces

Ho Jae Kwak*, Dong In Yu**, Moo Hwan Kim***, Hyun Sun Park***, Kiyofumi Moriyama**, Ho Sun Ahn**** and Dong Eok Kim*****

* Dept. of Mechanical Engineering, POSTECH,

** Division of Advanced Nuclear Engineering, POSTECH, *** Korea Institute of Nuclear Safety(KINS),

**** Division of Mechanical System Engineering, Incheon Nat'l Univ.,

***** Dept. of Mechanical Engineering, Kyungpook Nat'l Univ.

(Received February 2, 2015 ; Revised March 9, 2015 ; Accepted March 10, 2015)

Key Words: Wettability(젖음성), Spreading(퍼짐), Droplet(액적), Super-hydrophilic(초친수성), Microstructure (마이크로구조), Nanostructure(나노구조)

초록: 최근 표면개질을 통한 젖음성 향상을 위하여, 마이크로와 나노 구조가 계층적(hierarchical)으로 존재하는 표면에 대한 연구가 공학 및 다양한 연구 분야에서 활발하게 진행되고 있다. 계층적구조가 존재하는 표면에서 초친수성(super-hydrophilic)은 대개 물방울(water droplet)의 계면 거동에 의해 그 특성이 확인된다. 따라서, 본 연구에서는 초친수성 표면위에서의 물방울 계면 거동에 대한 실험적 연구를 수행하였다. 포토리소그래피(photo lithography)공정과 건식 식각공정을 이용하여, 정량적으로 표면을 제작하였으며, 실험 표면에서의 계면 거동은 초고속카메라로 가시화하였다. 가시화 자료를 바탕으로, 물방울 계면거동은 표면에 존재하는 마이크로 및 나노구조의 지형학적 특성에 의해 영향을 받음을 확인하였다.

Abstract: Recently, surfaces with micro and nano structures are the focus of various research and engineering fields to enhance wetting characteristics of the surfaces. Hydrophilic surfaces with hierarchical structures are generally characterized by the interfacial behavior of water droplets. In this study, the interfacial behavior of water droplets is experimentally investigated considering the scale of structures. Using the dry etching and conventional lithography method, quantitative hierarchical structured surfaces are developed. The behavior of the liquid-vapor interface on the test sections is visualized using an automatic goniometer and a high-speed camera. On the basis of the visualized data, the interfacial behavior of water droplets is intensively investigated according to surface geometrical characteristics.

- 기호설명 -

c : 실험계수($\pi/2$) (-)
d : 구조의 직경 [m]

D : 확산상수(diffusion coefficient) [m^2/s]
F : 계면 에너지(interfacial energy)
h : 구조의 높이 [m]
I : 구조의 간격 [m]
p : 구조의 중심간 거리 [m]
r : 마찰비(roughness ratio) (-)
 Δx : 외란에 의한 액적 거동의 변위 [m]

§ 이 논문은 대한기계학회 2014년도 추계학술대회(2014. 11. 11.-14., 김대중컨벤션센터) 발표논문임.

† Corresponding Author, hejsunny@postech.ac.kr

© 2015 The Korean Society of Mechanical Engineers

- γ : 표면 장력
 θ : 접촉각 [°] or [rad]
 ϕ : 고상분율(solid fraction) (-)

하첨자

- SL : 고체-액체
 SV : 고체-기체
 m : 마이크로 구조
 n : 나노 구조
 mn : 마이크로-나노 구조

1. 서론

표면 젖음성(surface wettability) 및 액적 거동은 일반적으로 삼중선(triple-line)에서 나타나는 겉보기 접촉각(apparent contact angle)으로 그 특성이 표현된다. 접촉각이 90°보다 큰 표면을 소수성(hydrophobic) 표면이라 하고, 90°보다 작은 표면을 친수성(hydrophilic) 표면이라고 한다. 겉보기 접촉각은 표면 특성에 의해 영향을 받는다. 표면 특성은 크게 화학적 특성과 지형적 특성이 있으며, 화학적 특성과 지형적 특성은 각각 본질적 접촉각(intrinsic constant angle)과 마찰비(roughness ratio)에 의해 정의된다.⁽¹⁻⁶⁾ 최근까지 마이크로, 나노, 마이크로-나노 표면과 같이 지형적 특성을 극대화하여 표면 특성을 향상시키는 젖음성에 대한 연구가 진행되어왔고, 이는 다양한 응용분야와 접목이 되고 있다.⁽⁷⁻¹¹⁾ 하지만, 기존 연구는 마이크로-나노 구조가 존재하는 표면에서의 젖음성 성능 향상에 집중되고 있으며 각 구조의 스케일에 따른 계면(interface) 거동 현상에 대한 심층적인 연구 결과는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 표면의 지형적 특성에서 마이크로 및 나노 구조가 액적 계면 거동에 미치는 영향에 대한 실험적 연구를 수행하였다. 동일한 화학적 특성 조건하에(silicon wafer), 지형적 특성을 다양하게 (flat, micro, nano, micro-nano structure) 설계하여 실험을 수행 하였다. 또한, 계면의 거동을 가시화하기 위해 액적의 겉보기 접촉각을 측정하였고, 초고속카메라(high speed camera)를 이용하여 액막의 퍼짐 속도를 측정하였다. 본 가시화 결과를 통해 표면의 지형적 특성에 따른 계면 거동 현상을 분석하였다.

2. 시편제작 및 실험 수행

2.1 표면제작

마이크로, 나노, 마이크로-나노 구조 표면의 젖

음성 차이를 관찰하기 위해 본 연구에서는 표면의 지형적 형태를 정량화 할 수 있는 표면을 제작하였다. 표면의 마찰비나 고상분율을 용이하게 정의하기 위해 미세전자기계시스템(Micro-Electro-Mechanical-System) 기술을 이용하여 Fig. 1과 같은 마이크로 기둥 구조 및 나노 구조(black silicon)가 있는 표면을 제작하였다.

본 실험에서 참조표면은 20x20mm² 크기의 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼 위에 포토리소그래피(photolithography)로 마이크로 구조를 패터닝(patterning)하고, 고종형비 반응성이온식각장치(Deep Reactive Ion Etcher, DRIE)로 실리콘 건식 식각을 하여 마이크로 기둥 구조표면을 제작하였다. 또한 DRIE의 black silicon 공정을 통해 랜덤하게 분포되어 있는 나노구조를 제작하였다.

2.2 실험준비 및 측정

표면 젖음성은 표면의 화학적 특성에 민감하게 반응하기 때문에 본 연구에서는 실험에 들어가기 앞서 추가로 표면 세척 및 준비과정을 수반하였다. 먼저, 제작된 표면에 O₂ 플라즈마 처리를 수행하였고, 이후 황산 수용액을 이용하여 Piranha 세척공정을 진행하였다. 마지막으로 진공오븐(vacuum oven)에 시편을 120℃에서 24시간 보관한 뒤, 실험을 진행하였다. 최종제작 된 시편은 3차원 프로파일러(3D-profiler)와 전계 방사 주사

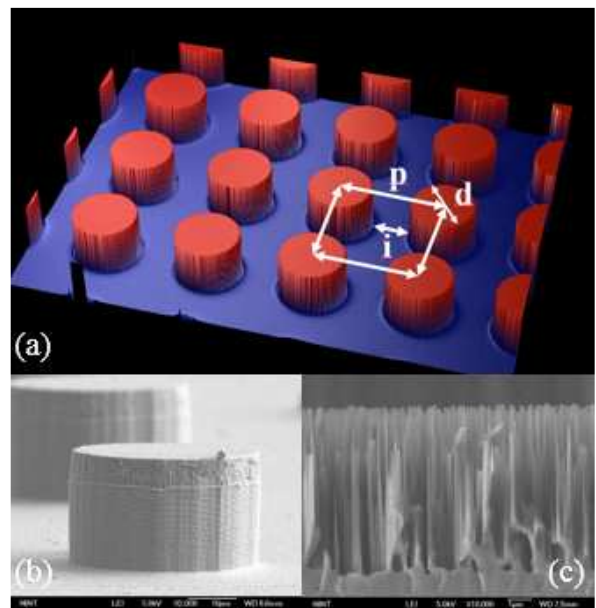


Fig. 1 3D-profiler & FE-SEM images of (a),(b) micro-pillar structure and (c) nano-structure (black silicon)

Table 1 Measurement value of the micro & nano structure by using 3-D profiler and FE-SEM

structure	d[μm]	i[μm]	p[μm]	h[μm]	r[-]	ϕ [-]
Plain(flat)	-	-	-	-	1.00	1.00
Micro	62.86	26.67	89.53	17.55	1.68	0.39
Nano	0.065	0.30	0.365	6	15.45	0.025
Hierarchical	-	-	-	-	16.13	0.0098

전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 이용하여 마이크로 기둥 및 나노 구조의 크기를 측정하였으며 랜덤한 나노 구조의 경우 평균값을 적용하였다. 자세한 시편에 대한 지형적 정보는 Table 1에 기술하였다.

본 연구에서는 각 구조의 용이한 해석을 위해 마찰비를 단위 면적에서 정의하였고, 측정된 마이크로 및 나노 구조 정보를 토대로 마찰비와 고상분율을 정의에 따라 아래 식 (1)-(4)와 같이 도출하였다.

– 마이크로구조 / 나노구조

$$r_{m,n} = 1 + c \frac{\pi dh}{p^2}, \quad \text{where } c = \frac{\pi}{2} \quad (1)$$

$$\phi_{m,n} = \frac{\pi d^2}{4p^2} \quad (2)$$

– 마이크로-나노구조(Hierarchical)

$$r_{mn} = r_n + c \frac{\pi d_m h_m}{p_m^2}, \quad \text{where } c = \frac{\pi}{2} \quad (3)$$

$$\phi_{mn} = \phi_m \cdot \phi_n = \frac{\pi d_m^2}{4p_m^2} \cdot \frac{\pi d_n^2}{4p_n^2} \quad (4)$$

2.3 실험수행

위의 표면 제작 과정을 통해 참조 표면을 포함한 4개의 지형적 특성이 다른 표면을 제작하여 접촉각을 측정하였다. 각 표면에는 마이크로 주사기를 이용하여 6.3 μl 부피의 3차 증류수 액적을 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다(자동측각기, goniometer, SDLab - 200TEZD, FEMTOFAB).

또한, 각 표면의 젖음성을 관찰하여 비교하기 위해 초고속 카메라(high speed camera)를 이용하여 2 μl 부피의 액적의 거동을 촬영하였고, 그때의 실험결과를 분석하여 각 표면에서의 젖음성을 비교하였다.

Table 2 Measurement value of contact angle

Surface	Contact Angle
Silicon wafer	58°
Micro-pillar structure surface	73°
Nano-structure surface	~0°(spreading)
Hierarchical surface	~0°(spreading)

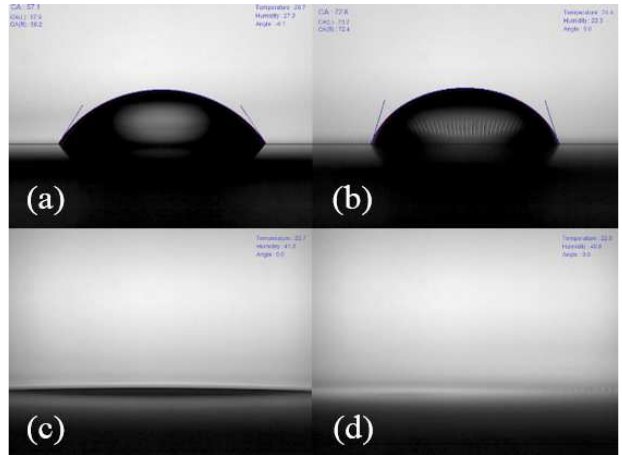


Fig. 2 Contact angle images on the surfaces; (a) silicon wafer, (b) micro-pillar structure, (c) nano structure, (d) micro-nano structure

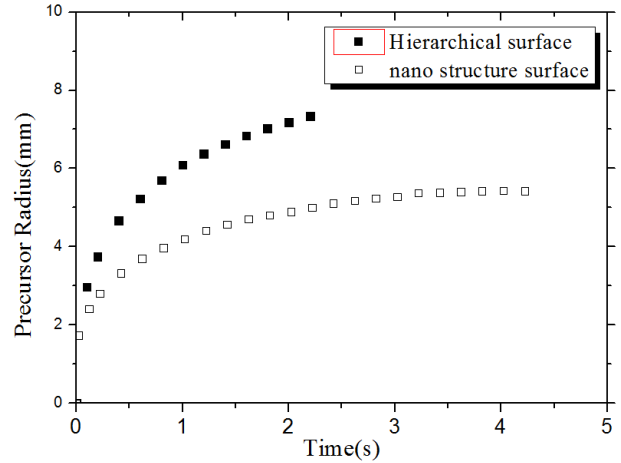


Fig. 3 Measurement value of precursor radius on micro-nano structure and nano structure

3. 실험결과 및 분석

3.1 실험 결과

본 연구에서는 서로 다른 4개의 표면에 대하여 접촉각을 측정하였다. 실리콘 웨이퍼 표면에서는 접촉각이 58°로 측정되었고, 마이크로 기둥 구조를 갖는 표면에서는 접촉각이 73°로 증가한 것이

관찰되었다(Fig. 2). 반면, 나노 구조 및 마이크로-나노 구조를 갖는 표면에서는 액적이 나노 구조 사이로 흡수(imbibition) 되면서 접촉각이 0°에 가까운 액적의 퍼짐 현상이 관찰되었다(Table 2).

나노 구조 표면과 마이크로-나노 구조 표면의 액적 퍼짐 현상을 초고속 카메라로 촬영하여 비교한 결과, 나노 구조 표면보다 마이크로-나노 구조 표면에서의 액적 흡수력이 증가되어 퍼짐 현상이 더 빠르게 일어나는 것을 Fig. 3과 같이 확인하였다. 또한, 시간이 지남에 따라서 액적 계면이 2가지(Precursor & Contact Line)로 구분되어 각각 다른 속도로 퍼져나가는 현상을 Fig. 4에서 확인할 수 있었다.

3.2 실험 분석

위의 실리콘 웨이퍼와 마이크로 구조 표면에서의 접촉각 실험결과는 마이크로 구조에서 접촉각이 증가하였다. 이는 에너지 관점에서 Kang & Jacobi⁽¹³⁾의 모델을 고려했을 때, 마이크로 구조가 계면 거동 중에 부착 에너지(work of adhesion)로 손실을 야기했기 때문이다. 힘의 관점에서 현상을 분석했을 때, 마이크로 구조 사이로 액적을 흡수하는 모세관력(capillary force)보다 점성력(viscous force)이 더 크기 때문에 구조가 액적 거동을 방해하여 접촉각의 증가를 야기한 것으로 이해할 수 있다.

나노 구조에서는 마이크로 구조와는 다른 젖음성 형태 즉, 퍼짐현상이 나타났다. 이는 Jose Bico⁽¹⁴⁾의 모델을 고려하면, 초친수성(super-hydrophilic) 표면에서 외란(Δx)이 발생하였을 때의 액적 거동은 열역학적 에너지에 의해 결정된다.

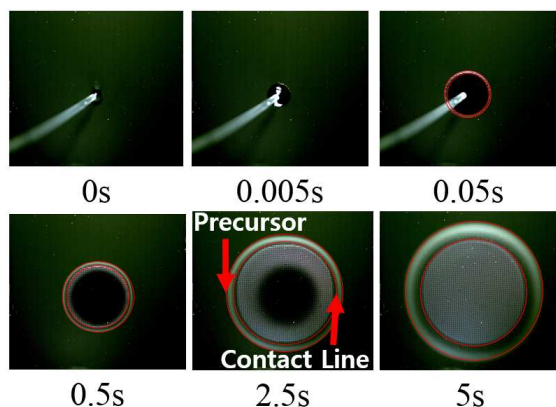


Fig. 4 Contact line & precursor(liquid film) movement of water droplet on micro-nano structure surface

$$\frac{\Delta F}{\Delta x} = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})(r - \phi_S) + \gamma(1 - \phi_S) \quad (5)$$

$$\theta < \theta_c(\text{criterion}), \quad \text{with} \quad \cos \theta_c = \frac{1 - \phi_S}{r - \phi_S} \quad (6)$$

즉, 표면의 구성이 $\theta_c < \theta < \frac{\pi}{2}$ 와 같이 주어 진다면, 표면은 Dry한 상태로 유지되어 접촉면을 유지할 것이다. 하지만, 반대로 $\theta < \theta_c$ 의 조건이라면 접촉면은 더 이상 유지하지 못하고 액적이 퍼지게 될 것이다. 실험에 사용한 나노 및 마이크로-나노 구조의 경우, $r \gg 1$ 이기 때문에 $\theta_c \approx \frac{\pi}{2}$ 식 (5)이고, 결국 $\theta < \theta_c$ 인 조건과 부합하므로 액적이 퍼지게 되는 것으로 이해할 수 있다. 힘의 관점에서 현상을 분석했을 때, 구조 사이로 액적을 당기는 모세관력(capillary force)이 점성력(viscous force)보다 크기 때문에 구조 사이로 퍼짐현상을 야기한 것으로 볼 수 있다.

나노 구조와 마이크로-나노 구조 표면에서의 액적의 계면 거동(반지름)은 기공물질(porous material)내에서의 모세관흐름(capillary flow)의 거동을 묘사하는 washburn 식(washburn's equation⁽¹⁵⁾: $X^2 = Dt$)과 같은 포물선형태를 가짐을 Fig. 3을 통해 확인할 수 있다. 즉, 나노 구조가 형성되어 있는 표면에서 액적의 precursor 이동거리 제곱은 시간에 비례해서 증가하고, 나노 구조만 있을 때보다 마이크로 구조와 혼합되어 있을 때 그 퍼짐 현상이 더 극대화 되어 나타남을 확인하였다.

동일한 부피의 액적이 표면 위에서 퍼짐 현상이 나타났을 때, 마이크로-나노 구조 표면의 경우 나노 구조 표면에 비해 동일한 퍼짐 직경에 대해서 마이크로 구조로 인해 상대적으로 작은 액막 부피를 필요로 하게 된다. 따라서 열역학적으로 접촉각 0°에 도달하는 퍼짐 현상이 선호되는 상태에서 마이크로-나노 구조와 나노 구조의 퍼짐의 차이는 액막 안의 마이크로 구조의 부피에 기인한 것으로 예상할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 실리콘 웨이퍼, 마이크로 구조, 나노 구조, 마이크로-나노 구조를 갖는 4가지 표면에 대하여 젖음성 정도를 비교하는 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 도출하였다.

(1) 실리콘 웨이퍼보다 마찰비가 큰 마이크로 구조에서의 접촉각이 증가하였다. 이는 액적이 표면 위에서 평형상태에 이르는 동안 발생하는 부착에너지(work of adhesion)에 의해 계면 거동을 억제했기 때문이다. 또한, 구조사이에서 액적을 흡수하는 모세관력보다 점성력이 더 크기 때문에 액적 거동이 제한되어 접촉각이 증가한 것으로 이해할 수 있다.

(2) 나노, 마이크로-나노 구조 표면에서의 퍼짐성은 높은 마찰비로 인해 열역학적으로 퍼짐현상이 우호적이기 때문이다. 또한 나노, 마이크로-나노 구조의 경우 모세관력이 점성력보다 크기 때문에 액적이 구조 사이로 흡수되는 것을 예측할 수 있다. 나노 구조표면과 마이크로-나노 구조 표면 간의 퍼짐의 차이는 동일한 퍼짐 액막 직경에 대해서 마이크로-나노 구조 표면의 마이크로 구조로 인한 액막 부피 차이에 기인한 것으로 예상할 수 있다.

후 기

이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단-나노·소재기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임.(2009-0082580)

본 논문은 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (NRF-2013M2A8A1040987)

참고문헌
(References)

(1) Young, T., 1805, "Analysis of Interfacial Forces, London," *Philos Trans Roy Soc.*, 95, 65~73.
 (2) Wenzel, R.N., 1936, "Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water," *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 28, No. 8, pp. 988~993.
 (3) Cassie, A. and Baxter, S., 1944, "Wettability of Porous Surfaces," *Transaction of the Faraday Society*, vol. 30, pp. 546~551.
 (4) Dettre, R. and Johnson, R., 1963, "Study of an idealized Heterogeneous Surface," *The Journal of Physical Chemistry*, 107, 43, pp. 1744~1750.
 (5) Kim, D.H., Kim, J.W. and Hwang, W.B., 2006, "Prediction of Contact Angle on a Microline Pattereded Surface," *Surface Science*, Vol. 600,

Issue 22, pp. 301~304.
 (6) Marmur, A., 2008, "From Hygrophilic to Superhydrophobic: Theoretical Conditions for Making High-contact-angle Surfaces from Low-contact-angle Materials," *Langmuir*, 24.14, pp. 7573~7579.
 (7) Love, J.C., Gates, B.D., Wolfe, D.B., Paul, K.E. and Whitesides, G.M., 2002, "Fabrication and Wetting Properties of Metallic Half-shells with Submicron Diameters," *Nano Letters*, Vol. 2, No. 8, pp. 891~894.
 (8) Lau, K.K.S., Bico, J., Teo, K.B.K., Chhowalla, M., Amaratunga, G.A.J., Milne, W.I., McKinley, G.H. and Gleason, K.K., 2003, "Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests," *Nano Letters*, Vol. 3, No. 12, pp. 1701~1705.
 (9) Fan, J.G., Tang, X.J. and Zhao, Y.P., 2004, "Water Contact Angles of Vertically Aligned Si Nanorod Arrays," *Nanotechnology*, 15, pp. 501~504.
 (10) Fan, J.G., Dyer, D., Zhang, G. and Zhao, Y.P., 2004, "Nanocarpet Effect: Pattern Formation during the Wetting of Vertically Aligned Nanorod Arrays," *Nano Letters*, Vol. 4, No. 11, pp. 2133~2138.
 (11) Fan, J.G. and Zhao, Y.P., 2007, "Spreading of a Water Droplet on a Vertically Aligned Si Nanorod Array Surface," *Applied physics letters*, Vol. 90, 013102.
 (12) Chu, K.H., Enright, R. and Wang, E.N., 2012, "Structured Surfaces for Enhanced Pool Boiling Heat Transfer," *Applied Physics Letters*, 100
 (13) Kang, H.C. and Jacobi, A.M., 2011, "Equilibrium Contact Angles of Liquid Droplets on Ideal Rough Solids," *Langmuir*, Vol. 27, No. 24, pp. 14910~14918.
 (14) Bico, J., Thiele, U. and Quere, D., 2002, "Wetting of Textured Surfaces," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 206, issues 1~3, pp. 41~46.
 (15) Washburn, E.W., 1921, "The Dynamics of Capillary Flow," *Physical review*, 17, pp. 273~283.