

다층박막법을 이용한 표면 젖음성 제어 기술 동향

성충현[†]

동의대학교 고분자소재공학 전공
(2017년 10월 31일 접수, 2017년 12월 3일 수정, 2017년 12월 13일 채택)

Technology Trend of surface Wettability Control Using Layer-by-Layer Assembly Technique

Chunghyun Sung[†]

*Polymeric Materials Engineering Major, Dong-eui University 176 Eomgwangno Busan jin_gu,
Busan 47340, Korea*

(Received October 31, 2017; Revised December 3, 2017; Accepted December 13, 2017)

요약: 최근 들어, 다층박막법(Layer-by-Layer(LbL) assembly)을 이용한 표면 젖음성 제어 기술이 큰 관심을 받고 있다. 다층박막법은 고분자, 계면활성제, 나노 입자 등과 같은 다양한 재료를 이용하여 수직 구조와 표면 특성을 나노 및 마이크로 스케일로 제어할 수 있는 다기능적이며 친환경적인 제조 방법이다. 본 논문에서는 다층박막법을 이용하여 표면 특성을 제어하는 기술의 최근 동향을 살펴보고자 한다. 특히, 초발수, 초친수, 초발유/초친수 LbL 표면의 제조와 응용에 대한 기술 동향과 연구 결과를 기술한다. 또한, omniphobic, 자가-치유, 지능형 및 외부 반응형 표면 등 최근 각광을 받고 있는 분야의 기본적인 원리와 제조 방법 등에 대해 소개하고자 한다.

Abstract: Recently, layer-by-layer (LbL) assembly has emerged as a promising fabrication technique in controlling surface wetting properties. LbL assembly technique is eco-friendly versatile technique to control the hierarchical structure and surface properties in nano- and micro-scale by employing a variety of materials (e.g., polymers, surfactants, nanoparticles, etc.). This article reviews recent progress in controlling the surface wetting using LbL technique. In particular, technical trends and research findings on fabrication and the applications of superhydrophobic, superhydrophilic, and superoleophobic/superhydrophilic LbL surfaces are extensively explained. Additionally, basic principles and fabrication methods in emerging areas such as omniphobic, self-healing, intelligent and responsive LbL surfaces are discussed.

Keywords: *Layer-by-Layer, Superwetting, Superantiwetting*

[†] Corresponding author: Chunghyun Sung (chsung@deu.ac.kr)

1. 서 론

고체 표면의 젖음성을 조절하는 것은 과학적이나 산업적인 응용 측면에서 많은 관심을 받아왔다. 특히 초발수, 초발유, 초친수, 초친유 표면 등이 자가 세정, 방빙(anti-icing), 김서림 방지, 방오(anti-fouling) 등의 다양한 용도로 응용되고 있다. 이러한 연구들은 자연계에 존재하는 많은 생체들을 모사하여 진행되었다. 가령, 초발수 특성을 가지는 연잎 표면의 경우, 마이크로 스케일의 papilla 구조와 나노 스케일의 epicuticular 왁스 결정 구조를 가진다. 이는 표면의 에너지와 나노/마이크로 스케일 수직 구조의 중요성을 의미한다. Wenzel 모델에 의하면, 표면의 거칠기가 증가하는 경우, 물방울이 표면의 수직 구조 사이를 채우며, 기존의 표면이 가지고 있는 젖음 또는 반젖음(anti-wetting) 특성은 더욱 증가되고, 통상 물방울이 표면에 부착되는 현상이 나타난다. 한편, Caxie-Baxter 모델에 따르면, 공기가 물방울과 고체의 수직 구조 사이를 채워, 물방울이 표면으로 완전히 스며들지 못하고 부유하는 상태가 되어, 물방울이 쉽게 미끄러진다.

나노/마이크로 스케일의 수직 구조와 낮은 표면 에너지를 구현하기 위해 에칭, 솔젤, 전기 방사, 화학 증착, 스핀 코팅 등 다양한 방법이 사용되었다. 그러나 이러한 방법들은 공정이 복잡하고, 친환경적이지 못하며, 비용이 높은 단점이 있다. 이에 여러 나노 제조 공정 중의 하나로, 간단하면서도 다양한 소재를 복합화할 수 있는 다층 박막 적층법(layer-by-layer (LbL) assembly)이 큰 관심을 받아왔다. 이 방법은 정전기적 인 인력, 수소 결합, 공유 결합 등을 이용하여 고분자, 유무기 나노 입자 등을 적층할 수 있다. 이러한 LbL 기술을 활용하면 다양한 나노/마이크로 스케일의 수직 구조를 용이하게 구현할 수 있다. 또한 LbL 기술은 수용액을 기반으로 하기 때문에 친환경적이며, 공정이 단순하고 평평하지 않은 표면도 쉽게 코팅할 수 있는 장점이 있다. 그리고 여러 물질을 이용하여, 전기 전도도 및 난연성 등 다기능을 도입하기에도 용이하다. 본 논문에서는 LbL 기술을 이용한 초젖음(superwetting) 및 초반젖음(superantwetting) 표면의 구현 및 제어와 관련된 연구 동향을 살펴 고자 한다.

2. LbL 기술을 이용한 초젖음 표면의 구현

2.1. 초발수 및 초발수/초친유 LbL 표면

초발수 표면은 물과의 접촉각이 150° 이상이고, 미끄러짐각이 5° 이하인 표면을 말한다. LbL을 이용한 초발수 표면을 구현하기 위해 사용되어온 방법은 고분자 전해질과 나노 입자를 이용하여 나노/마이크로 스

케일의 수직 구조를 만들고 소수성 분자로 표면을 처리하는 방법이다. 고분자 전해질과 실리카를 교대로 적층하여 필름을 형성하고 소결 공정을 통해 고분자를 제거하거나 [1], 고분자 / 나노 입자[2-4], 나노 입자 / 나노 입자 적층 구조를 그대로 사용한다. 표면 처리용 소수성 분자로는 fluorinated alkyl silane(FAS)이나 이온성 불소화 계면활성제가 널리 사용되며, 나노 입자로는 SiO_2 , TiO_2 , CNT, Wax 등이 많이 사용되었다.

고분자만을 이용하여 수직 구조를 제조하는 방법도 제안되었다. Rubner 등은 poly(allylamine hydro-chloride) (PAH) / poly(acrylic acid) (PAA) LbL 필름을 적층한 후, 2단계 산처리를 통해서 마이크로 크기의 기공 구조를 형성하고, SiO_2 나노 입자를 코팅 하여 나노 크기의 구조를 형성하였다[5]. 최근에는 PAH / PAA의 분자량 조절을 통하여 1단계 산처리를 통해 별도의 SiO_2 코팅 없이 나노 / 마이크로 스케일의 기공 구조를 동시에 구현할 수 있는 방법이 보고되었다[6]. Zhang 등은 diazoresin (DAR)과 PAA로 구성된 고분자 복합체(polymer complex)를 활용하여 수직 구조를 형성하였다[7]. 최근 별도의 FAS 처리를 사용하지 않는 방법도 소개되었다. 일례로, 고분자 전해질과 긴 소수성 사슬을 가진 ligninsulfonate[8]이나 Wax 나노 입자 [9]를 이용하여 LbL 코팅을 제조한 후, 열처리 하는 경우 초발수 성질을 나타내었다.

Lynn 그룹은 가지형 poly(ethylene imine) (PEI)과 아민과 반응성을 가지는 poly(vinyl-4,4-dimethyl-lactone) (PVDMA)의 공유 결합을 통하여 나노와 마이크로 스케일의 기공을 동시에 가진 고분자 다층막을 제조하였다[10]. 이 코팅은 나노 입자 없이 고분자만으로 구성되어 구부러도 초발수 특성이 손상되지 않았으며, 공유 결합된 가교 구조로 인해 가혹한 pH나 이온 세기에서도 안정적으로 초발수성을 유지하였다. 또한 이 고분자 다층막은 초발수성과 더불어 초친유 특성을 나타 내었으며, 물/오일 분리막 및 오일 흡수 패드로의 적용 가능성을 보여주었다.

최근 Yoo 등은 LbL 필름의 불균일한 부피 팽창을 이용하여 수직 구조를 만드는 방법을 발표하였다[11]. LbL 필름을 형성하고, Ag 이온을 흡착시키면, 두께 방향으로 Ag의 농도 차이가 발생한다. 그리고 Ag 이온을 환원시키면 팽창률의 차이로 마이크로 크기의 주름이 발생한다. 이후 표면을 에칭하면, Ag 나노 플레이크의 수직 구조가 드러나며, FAS 처리를 통해 초발수 표면을 얻을 수 있다(Figure 1).

초발수 코팅은 마이크로 크기의 거칠기나 기공 구조로 인해 내구성과 투명성이 떨어지는 경우가 많다. 최근 Hong 등은 silsesquioxane/ SiO_2 나노입자 복합체(F-SiSQ)와 가지형 PEI를 이용하여 LbL 필름을 만들고

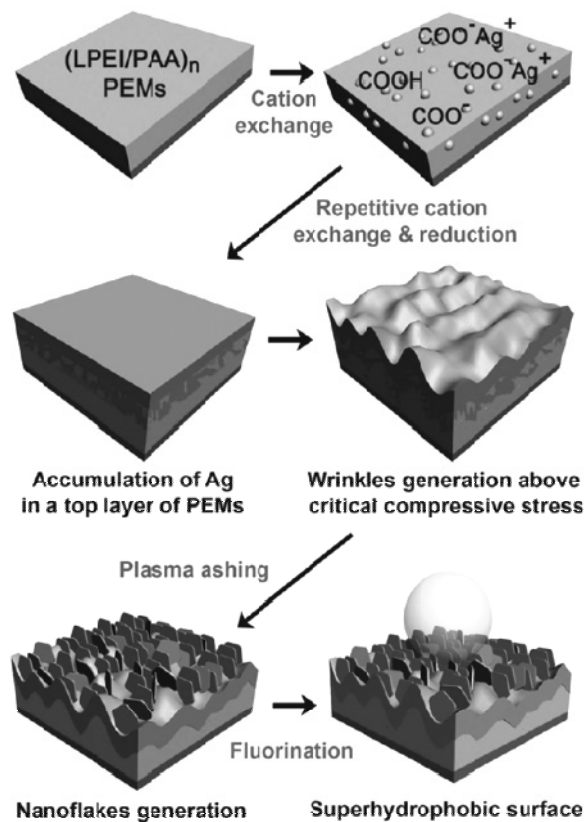


Figure 1. Schematic illustration of generation of hierarchical nanoflake structure using surface wrinkling of polyelectrolyte/Ag complexed thin films. Reprinted from ref [11] with permission from American Chemical Society.

FAS처리를 통해 내구성과 투명성이 우수한 초발수 표면을 구현하였다[12].

이 코팅은 강한 고분자성 silsequioxane의 Si-O 결합으로 인해 SiO₂ 나노 입자만을 사용한 경우에 비해 3 배 높은 경도를 나타내었고 우수한 구부림 특성을 나타냈다. 일반적인 LbL 코팅은 코팅 내부가 친수성을 갖지만, 이 코팅은 불소 처리된 silsequioxane의 영향으로 소수성을 나타내었다. 이에 따라 표면의 FAS가 부분적으로 제거된 경우에도 우수한 초발수 특성을 유지하였다. 이와 더불어 나노 기공 구조와 fluoroalkyl 사슬의 영향으로 반사 방지 기능과 함께 우수한 투명성을 보였다.

2.2. 초친수 표면

초친수 표면은 물의 접촉각이 5° 또는 10° 이하인 표면을 일컫는다. 초친수 표면은 김서림 방지, 자가 세정, 물 포집, 물/오일 분리, 생체 오염 방지 등의 분야에서 큰 관심을 받아왔다. 통상 초친수 표면은 조도 지수가

1.0 이상으로 물이 표면 아래의 기공 구조로 침투되어 완전한 젖음을 나타낸다. LbL 초친수 필름은 무기 나노 입자만을 사용하거나, 나노 입자와 고분자 전해질을 이용하여 제조된다. 나노 입자로 SiO₂ 또는 TiO₂ 나노 입자가 주로 사용되었다[13,14]. 또한, 초기에는 순수한 구형의 나노 입자가 사용되었으나 이후에는 디스크, 중공 [15,16], 메조포로스[17,18], 산딸기 모양 [19-21]의 무기 입자를 이용한 초친수 표면이 발표되었다. 특히, silica-titania 코어셸 입자를 형성한 후 소결하는 경우, silica 코어 주변에 titania 나노 입자가 부착된 산딸기 모양의 입자가 생성된다. 이 산딸기 모양의 입자와 실리카 입자를 LbL 방식으로 적층하여 산란 방지 및 TiO₂의 UV조사에 기인한 자가 세정 기능을 가지는 표면이 생성되는 것이 확인되었다[19]. 무기 입자를 직접 이용하는 것이 아니라, LbL 필름이 형성되면서 in-situ로 무기 입자가 합성되는 방법도 고안되었다. Calcium acetate을 가진 PEI와 sodium silicate를 함유한 poly(styrene sulfonate) (PSS)를 교대로 적층하여 LbL 코팅을 제조하였으며, PEI/PSS 필름 내부에 침전에 의해 calcium silicate hydrate (CSH) 입자가 생성되었다 [22]. 이 LbL 필름이 코팅된 poly(acrylonitrile) 막은 자가 세정과 방오 성능을 가진 나노 여과막으로의 활용 가능성을 보였다. 막 표면에 소혈청 알부민의 흡착이 감소하였으며, 장시간의 운전으로 흡착된 소혈청 알부민도 증류수 린싱을 통해 쉽게 탈착이 가능하였다.

최근, 자연에서 얻을 수 있는 소재를 이용한 친환경적이고 저렴한 초친수 LbL 코팅에 대한 관심이 커져가고 있다. Choi 등은 쌀 껍질을 태워서 얻은 나노 실리카와 생체 적합성 키토산을 이용하여 초친수 코팅을 제조하였다[23]. 이는 우수한 김서림 방지와 박테리아 부착 방지 성능을 나타냈으며, 의료 기기 코팅 분야로의 응용이 전망된다. 기계적 안정성의 향상을 위해 UV 경화가 도입된 초친수 LbL 코팅도 발표되었다[24]. 폴리우레탄아크릴레이트/SiO₂ 나노 입자와 PEI를 수소 결합을 이용하여 교대로 흡착시켜 LbL 코팅을 형성한 후, UV 경화를 수행하여 가교 구조를 얻었다. 이 코팅은 열적, 기계적, 산(acid) 안정성과 더불어, 방오 성능을 나타내었으며, 실린더 기공을 가진 분리막에 코팅된 경우, 우수한 물/오일 분리 성능을 나타내었다.

초친수 표면은 물과 오일의 분리에도 응용되고 있다. 물/오일 분리의 초기 연구는 초발수 표면을 이용한 연구가 많이 이루어졌다. 이는 통상적으로 초발수 LbL 필름이 친유성을 나타내기 때문이다. 최근에도 poly(diallyldimethyl ammonium chloride) (PDDA)와 질화 붕소 나노 시트를 교대로 적층하여 수직 구조를 만들고 PDMS 표면 처리한 코팅이 물/오일 분리막과 오일 흡수 스폰지에 적용되었다[25]. 그러나 이러한 초발수/초

친유 특성의 오일/물 분리막은 오일이 표면에 쉽게 달라 붙는 문제로 분리 효율이 감소되는 문제가 있다. 따라서 이는 과량의 물에 오일이 분산된 경우에 적용이 부적합하다.

Jiang 등은 어류 비늘이 수중에서 오일을 밀어내는 특성을 가지는 것에 착안하여, 수중에서 초발유 특성을 가지는 초친수 표면을 제안하였다[26]. 이 표면은 공기 중에서는 나노/마이크로 수직 구조를 가진 초친수성을 보이거나, 수중에서는 물이 오일과 수직 구조 사이에 침투함으로써 초발유 특성을 나타낸다. 이후 초친수 하이드로젤을 이용한 연구가 많이 진행되었으나 이러한 하이드로젤 기반의 재료는 상대적으로 강도가 낮고, 수중에서 박리되는 경우가 종종 발생하였다. Wang 등은 이러한 단점을 보완하고자 처음으로 LbL 기술을 이용하여 진주를 모사한 수중 초발유 코팅을 발표하였다[27]. 이 코팅은 montmorillonite clay 마이크로 입자와 PDDA를 교대로 적층하여 제조되었다. 이 표면의 특성 조절에는 PDDA의 NaCl 농도가 중요하였다. NaCl 농도가 0.5 M로 증가된 경우, 조도가 145 nm로 증가하면서, 초발유 특성을 나타내었다. Xu 등은 비슷한 개념으로 PDDA/halloysite 나노 튜브(HNT)를 이용하여 초친수/수중 LbL 초발유 표면을 제조하였다. HNT는 친수성을 가지고, 저렴하며, 튜브 모양을 가지고 있어 쉽게 나노/마이크로 구조를 얻을 수 있는 장점이 있다[28].

2.3. 초발유/초친수 표면

대부분의 초발유 표면은 오일의 접촉각이 150° , 접촉각 이력(hysteresis)이 4° 이하인 표면을 말한다. 초발유 표면은 방오, 자가 세정, 얼룩 방지 및 항력(drag force) 저감 등의 응용에 적합하다. 초발유 표면은 표면 에너지와 거칠기와 더불어 특별한 재진입(re-entrant) 구조가 필요하다. 불소 처리된 polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)의 재진입 구조를 이용한 초발유 표면이 많이 연구되었다[29]. 그러나 LbL 기술을 이용한 초발유 표면에 대한 보고는 거의 없다.

일반적으로 초발유 표면은 공기 중에서는 초발수 성질을 가진다. 그러나 최근 LbL 기술과 불소화 계면활성제를 이용하여 초발유와 초친수를 동시에 가지는 표면들이 발표되었다. Brown 등은 PDDA/SiO₂/PDDA를 스프레이 LbL 방식으로 코팅하여 초친수 층을 형성한 후, 불소화 계면활성제를 흡착시켜 초발유 특성을 동시에 갖는 LbL 필름을 제조하였다[30]. 이를 통해 물과 오일의 분리가 가능하였으며, 공기 중에서도 분리 후 남아 있는 오일에 의한 오염을 막을 수 있었다.

Sun 그룹도 동일한 개념으로 발유성과 친수성을 동시에 갖는 LbL 코팅을 보고하였다[31]. 친수성을 가지

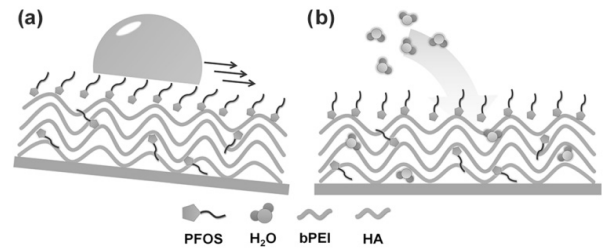


Figure 2. Schematic illustration of the mechanism of (a) oil repellency and (b) antifogging ability. Reprinted from ref [31] with permission from American Chemical Society.

는 코팅층은 가지형 PEI와 hyaluronic acid (HA)를 이용하여 LbL 층을 형성하였다. 그리고 필름 표면에 perfluorooctanesulfonic acid potassium salt (PFOS)를 흡착시켜 발유성을 확보하였다. 이 필름은 수직 구조가 없는 비교적 평탄한 표면으로 인해 오일의 접촉각이 $20 \sim 60^\circ$ 수준으로 매우 낮은 편이나, 미끄러짐각은 7° 이하의 발유 특성을 나타내었다. 적절한 농도의 불소화 알킬 사슬이 저에너지의 액체와 같은 성질을 나타내어, 접촉각이 낮음에도 낮은 미끄러짐각을 갖는 것으로 생각되고 있다. 또한 물의 접촉각은 49° 로 초친수는 아니었으나, 물방울이 밀도가 낮은 불소화 계면활성제 층을 통과하여 친수층에 흡수되어 김서림 방지 기능을 나타냈다(Figure 2). 또한 550nm 파장에서 99% 이상의 높은 투과율과 얼룩 방지 특성을 나타내었다.

2.4. Omniphobic LbL 표면

Omniphobic 표면은 물과 오일을 동시에 밀어내는 성질을 가진 표면을 말한다. 그러나 기존의 연잎의 표면을 모사한 초발수 표면은 통상 표면 에너지가 낮은 오일의 흡착이 동반되는 경우가 많다. 초발유의 특성을 동시에 나타내기 위해서는 매우 복잡한 재진입(re-entrant) 구조의 설계가 요구된다. 최근, Aizenberg는 표면에 미끄러운 액체를 분비하여 곤충을 잡아먹는 Nepenthes 피쳐 식물(pitcher plant)에서 영감을 얻어 새로운 Omniphobic 표면인 Slippery Liquid-Infused Porous Surface (SLIPS)를 제조하였다[32]. 이 표면은 나노 또는 마이크로 구조를 가진 기체에 표면 에너지가 낮은 윤활액(lubricant)을 침투시켜 제조된다. 윤활액이 효과적으로 침투하기 위해서는 기체 내부의 표면 에너지도 낮게 유지되어야 하며, 윤활액이 대상 액체와 섞이지 않아야 한다. 이러한 SLIPS는 물, 오일, 혈액 등을 매우 효과적으로 밀어내며, 적절한 윤활유, 기체 및 구조를 통해서, 투과도를 향상시킬 수 있다.

Zacharia 등은 처음으로 LbL 방법을 이용하여 SLIPS를 구현하였다 [33]. 먼저 가지형 PEI/PAA LbL 필름을 적층한 후, 산처리를 통해서 다공성 필름을 제조하였

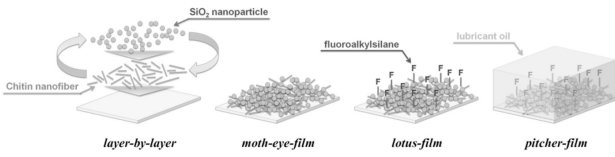


Figure 3. Schematic illustration of the omniphobic surface prepared using chitin nanofiber and SiO₂ nanoparticles. Reprinted from ref [34] with permission from American Chemical Society.

다. 이후, SiO₂ 나노 입자를 적층하고, FAS 처리를 통하여 소수성 다공성 구조를 형성하고, 윤활액을 침투시켜 omniphobic 표면을 형성하였다. 그러나, 이 필름은 마이크론 크기의 기공 구조와 두꺼운 필름 두께로 인하여 투명하지 않은 단점이 있다. Manabe 등은 50nm 이하의 Chitin 나노 섬유와 SiO₂ 나노 입자를 이용하여 나노 기공 구조를 가진 필름을 형성한 후, FAS 처리 및 윤활액 침투를 통하여 SLIPS를 제조하였다(Figure 3)[34]. 이 표면은 나노 크기만의 구조를 통하여 가시광선 영역에서 91~97.5%의 높은 광투과율과 0.41 %의 낮은 헤이즈를 나타내었다. 이는 나노 스케일의 기공 구조와 1.23 수준의 낮은 굴절율에 기인한 것이다.

Aizenberg는 PDDA와 SiO₂ 나노 입자를 이용하여 제조된 LbL 필름을 소결하여, 나노 기공을 가진 SiO₂ 코팅을 제조하고, FAS 처리 후, 윤활액을 침투시켜 SLIPS를 제조하였다[35]. 이 다층막은 물과 octane에 대해서 2° 수준의 우수한 미끄러짐 특성을 나타내었다. 또한 500°C의 열처리에도 안정하였으며, 100 ml/L 유속의 물에 24시간 동안 표면이 노출되어도 미끄러짐각이 증가되지 않았다.

2.5. 초발수 특성의 자가 치유

수직 구조를 이용한 초발수 표면은 내구성이 떨어져 실제적인 적용에 제한을 받아왔다. 특히, 외부 환경에 노출되는 경우, 나노/마이크로 구조에 코팅된 소수성 물질들이 UV 조사에 의해 파괴되거나, 물 또는 모래 등의 기타 외부 물질과의 마찰에 의해서 제거되는 문제가 있다.

이에 대한 해결책으로 Sun 등은 젖음 특성의 자기 치유력을 가진 LbL 초발수 코팅을 개발하였다. 약 527nm 크기의 PAH와 sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)의 고분자 복합체를 PAA와 교대로 적층하여 나노 기공을 가진 LbL 표면을 제조한 후, FAS 처리하였다[36]. 이 때, FAS는 코팅 표면뿐만 아니라, 다공성 코팅 내부에도 치유제로서 존재하게 된다. 표면의 FAS가 분해되거나 스크래치가 발생되면, 코팅 내 FAS가 표면으로 이동하여 초발수 특성을 다시 복원하게 된다. 코팅을 산소 플라즈마로 에칭한 직후는 초친수

성의 성질을 보이나 상대 습도 40%에서 4시간 방치된 후에는, 초발수 특성이 복원되었다. 공유 결합된 FAS가 고분자 사슬의 재배열 과정에서 코팅 표면으로 노출되고, 플라즈마 에칭으로 생성된 산소 함유 친수성 분자들이 코팅 안으로 묻히는 데 긴 시간이 소요되는 것으로 판단되었다. Sun 그룹은 위의 PAH-SPEEK-PAA LbL 코팅의 생산 속도를 향상시키기 위해서, 스프레이 방식의 LbL 어셈블리를 시도하였다[37]. 이 경우, FAS 흡착이 효과적이지 못해, 먼저 짝이온 교환을 통하여 음이온성 perfluorooctane sulfonate (PFOS)로 코팅을 소수성 처리하는 것이 필수적이었다.

최근, PDDA-PSS LbL 코팅의 perfluorooctanoate (PFO) 수용액 처리를 통하여 발유 (oil-repellent) 특성을 가진 필름이 제조되었다[38]. PFO 수용액하에서, LbL 코팅 내의 대다수 PSS는 같은 음이온 전하의 PFO로 치환되어 LbL 코팅에 PFO가 균일하게 분포된다(Figure 4). 이는 PFO가 최외각 PDDA에만 흡착될 것이라는 이전의 이해와는 상반된 결과이다. 이러한 필름의 구조로 인해, 플라즈마 에칭을 통하여 상층의 PFO가 제거되어도, 공기 중에 방치된 경우, 하층의 PFO가 상부로 노출되어 발유 특성이 다시 복원되었다. 그러나 이러한 발유 특성이 완전히 회복되기까지는 10시간 이상의 회복 시간이 필요하였다.

위의 자가 치유 코팅들은 주로 FAS나 이온성 불소화 계면활성제를 사용하여 자가 치유를 구현하였다. 그러나, 이러한 불소 화합물 등은 가격이 비싸고, 독성이 있으며 분해가 안 되는 단점이 있다. 이에 Sun 그룹에서는 불소 화합물 대신 계면활성제/고분자 전해질 복합체를 이용해 자가 치유가 가능한 초발수 코팅을 구현하였다[39]. 구체적으로 PSS-octadecylamine (ODA)

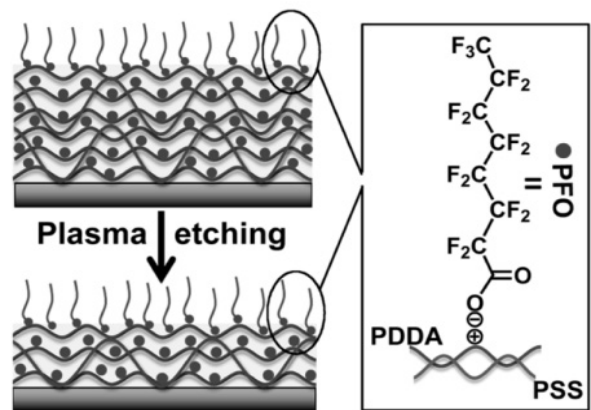


Figure 4. Schematic illustration of LbL film structure exhibiting superhydrophobicity after plasma etching. Reprinted from ref [38] with permission from American Chemical Society.

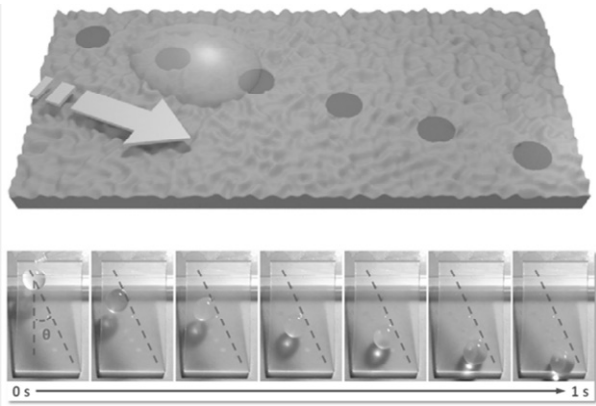


Figure 5. A water droplet sliding along flat circular areas patterned on an LbL-assembled SLIPS. Reprinted from ref [42] with permission from American Chemical Society.

복합체와 PAH-sodium dodecyl sulfonate (SDS) 복합체를 교대로 적층하여 코팅을 형성하였다. 코팅이 형성되는 과정에서 계면활성제가 고분자 전해질에 의해서 둘러 싸여 있기 때문에, 코팅이 제조된 직후에는 친수성을 나타내지만, 대기 중에서 약 3시간이 경과 후 초발수 특성을 나타내었다. 이는 필름 내부에 존재하는 계면활성제가 표면으로 이동하여 초발수 특성을 나타내기 때문이다. 코팅 표면을 산소 플라즈마 에칭하여 ODA와 SDS가 제거된 경우에도, 대기 중에서 일정 시간이 경과한 후, 초발수성이 복원되었다.

2.6. 지능형 및 외부 반응형 표면

최근 들어 표면의 성질을 가역적 또는 비가역적으로 전환할 수 있는 기술과 발수와 친수 영역을 동시에 갖도록 표면을 패터닝하는 기술에 대한 관심이 증가하고 있다. 예를 들어, 표면 패터닝을 이용하여 습도가 높은 곳에서 물방울이 친수 영역에 응축하고 큰 액적으로 성장하여 무게가 친수 영역의 접착력을 넘어서면, 초발수 영역을 지나 흘러가게 할 수 있다.

이온성 계면활성제는 LbL 필름의 젖음성을 조절할 수 있는 좋은 방법 중 하나이다. 이온성 계면활성제는 LbL 필름에 정전기적 상호 작용을 통하여 쉽게 도입될 수 있다. LbL 코팅 표면에 불소화 계면활성제의 흡착과 탈착을 통하여 젖음성을 전환할 수 있다[40]. Zhang 등은 짝이온 교환을 통해 초친유/초발유로 전환할 수 있는 표면을 보고하였다[41]. 이 표면은 알루미늄 표면을 산으로 에칭하여 미세 수직 구조를 형성한 후, PDDA/PSS LbL 필름을 코팅한 후, PFO를 흡착시켜 제조하였다. PFO가 흡착된 경우 초발유 특성을 나타내고, 이를 SDS 용액에서 이온 교환시키면, 초친유성을 나타냈다.

SLIPS 표면의 패터닝을 통하여 물방울의 이동을 조

절하는 방법도 제안되었다[42]. PEI/PAA LbL 필름은 고분자 전해질의 흡착 후 세척 단계를 생략하고 빠르게 성장시키면, 고분자 사슬의 확산에 기인한 벌레 모양의 마이크로 구조를 나타낸다. 이 마이크로 구조를 물 속에 일정 시간 담그면 그 구조가 사라지고 평평한 표면으로 변한다. 이러한 현상을 이용하여 패터닝된 표면을 윤활액으로 처리하면, 마이크로 구조를 가진 영역은 물방울이 쉽게 미끄러지고, 평평한 표면은 물방울이 달라 붙는다. 마이크로 구조 표면에 원형의 평평한 영역을 주기적으로 패터닝하고 경사각을 조절하면, 물방울은 원형의 평평한 영역을 따라서 이동하였다(Figure 5).

한편, 온도 및 pH에 의해 전환될 수 있는 LbL 표면은 상대적으로 연구가 많이 부족한 편이다. Zhai 등은 poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM)을 이용하여 온도에 의해 젖음 특성이 전환되는 표면을 보고하였다[43]. 코팅은 PAH/SiO₂ 적층하여 LbL 필름을 형성하고, PNIPAM을 그래프트 중합하여 부착시켰다. 이후 표면에 접착 향상층을 매개로 SiO₂를 부분적으로 흡착시키고 FAS 처리를 하였다. 평가 결과, 70°C에서는 접촉각이 150° 이상으로 초발수성을 보였으나, 상온에서는 70° 정도로 초친수를 나타내지는 못하였다. 이 코팅을 이용하여 마이크로 밸브를 구현하였으며, 상온의 친수 표면에서는 물이 흐르다가, 온도가 상승한 영역에서는 초발수 표면으로 바뀌어 흐름이 억제되었다. 최근, Avincola 등은 저온에서도 초친수로 변환할 수 있는 코팅을 소개하였다[44]. 이들은 셀룰로오스 아세

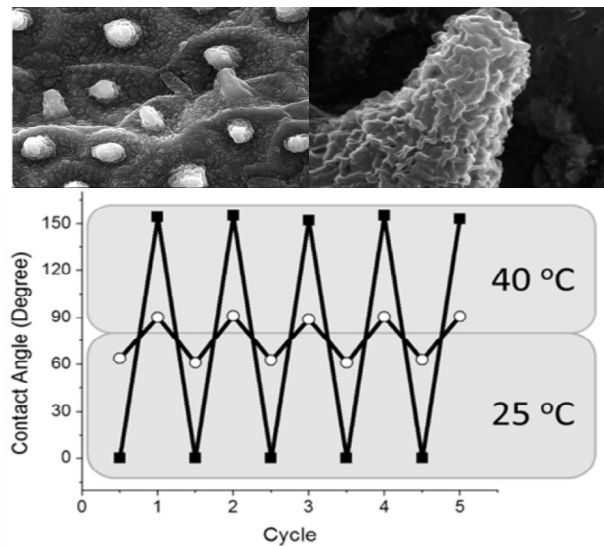


Figure 6. Reversible thermal switching of surface wettability of LbL films between superhydrophilicity and superhydrophobicity. Reprinted from ref [44] with permission from American Chemical Society.

테이트 몰딩에 연외의 수직 구조를 전사시킨 후, 그 위에 개시제와 공중합한 고분자 전해질인 매크로 개시제를 LbL 방식으로 적층하고 PNIPAM을 중합하여 표면을 제작하였다. 이 표면은 별도의 FAS 처리 없이도 초친수/초발수 변환을 나타내었다(Figure 6).

pH 반응형 표면도 제시되었다. 실리콘 기판을 이온에칭을 통하여 마이크로 기둥(pillar) 구조를 만들고, poly(2-alkyl acrylic acid) (PAAC) 와 polyvinylpyrrolidone (PVPON)을 이용하여 LbL 필름을 만들고, 이후 PAAC를 가교하고 PVPON을 제거하여 PAAC 하이드로젤을 형성하였다[45]. 이 표면은 높은 pH에서는 아크릴산의 이온화로 초친수성을 나타내었으며, 낮은 pH에서는 접촉각 120°를 가지는 물방울 접촉 표면을 나타내었다. PAAC 알킬기의 길이 조절을 통해서, 전이 pH를 조절할 수 있다.

3. 결 론

이상으로 LbL 기술을 이용한 초젖음 및 초반젖음 표면의 제조 기술에 대해 알아 보았다. 초기에는 고분자와 나노 입자를 기반으로 수직 구조를 형성하였으나 고분자 LbL 필름의 산처리를 통한 기공 구조나 팽창을 통한 표면 주름 구조를 만드는 등의 다양한 시도가 진행되고 있다. 그러나 아직도 응용이나 재료에 따라 투명성이나 내구성에 대한 이슈가 존재한다. 최근 들어 윤활액을 이용한 Omniphobic SLIPS 표면, 불소화 계면활성제를 이용한 초발유 표면, 젖음 특성의 자가 치유 표면에 대한 연구가 증가하고 있다. 그러나 불소 화합물의 독성 이슈와 자가 치유 표면의 긴 복원 시간은 해결해야 할 과제이다. 또한 LbL 기술을 이용한 외부 반응형 표면이나 액정의 이동성 조절에 대한 연구는 아직 많이 부족한 실정이다. 향후 LbL 기술과 무기입자 및 고분자 합성 기술 등의 접목을 통해 보다 도전적이고 창의적인 연구가 활성화되기를 기대해 본다.

References

1. T. Soeno, K. Inokuchi and S. Shiratori, *Applied Surface Science*, 237, 543 (2004).
2. B. Jiang, H. J. Zhang, Y. L. Sun, L. H. Zhang, L. D. Xu, L. Hao and H. W. Yang, *Applied Surface Science*, 406, 150 (2017).
3. X. J. Guo, C. H. Xue, M. Li, X. Li and J. Z. Ma, *Rsc Advances*, 7, 25560 (2017).
4. X. Lu and Y. C. Hu, *Bioresources*, 11, 4605 (2016).
5. L. Zhai, F. C. Cebeci, R. E. Cohen and M. F. Rubner, *Nano Letters*, 4, 1349 (2004).
6. J. Yu, S. Y. Han, J. S. Hong, O. Sanyal and I. Lee, *Langmuir*, 32, 8494 (2016).
7. L. Zhang and J. Q. Sun, *Macromolecules*, 43, 2413 (2010).
8. L. C. Peng, Y. H. Meng and H. Li, *Cellulose*, 23, 2073 (2016).
9. N. Forsman, A. Lozhechnikova, A. Khakalo, L. S. Johansson, J. Vartiainen and M. Osterberg, *Carbohydrate Polymers*, 173, 392 (2017).
10. M. J. Kratochvil, U. Manna and D. M. Lynn, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 55, 3127 (2017).
11. Y. H. Kim, Y. M. Lee, J. Y. Lee, M. J. Ko and P. J. Yoo, *ACS Nano*, 6, 1082 (2012).
12. S. Hwangbo, J. Heo, X. Lin, M. Choi and J. Hong, *Scientific Reports*, 6 (2016).
13. L. B. Zhang, Y. Li, J. Q. Sun and J. C. Shen, *Langmuir*, 24, 10851 (2008).
14. Z. Wu, D. Lee, M. F. Rubner and R. E. Cohen, *Small*, 3, 1445 (2007).
15. B. Peng, L. F. Tan, D. Chen, X. W. Meng and F. Q. Tang, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 4, 96 (2012).
16. X. M. Liu, X. Du and J. H. He, *Chemphyschem*, 9, 305 (2008).
17. X. Du, X. Y. Li and J. H. He, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2, 2365 (2010).
18. X. Y. Li, X. Du and J. H. He, *Langmuir*, 26, 13528 (2010).
19. X. Y. Li and J. H. He, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 5282 (2013).
20. X. Du, X. M. Liu, H. M. Chen and J. H. He, *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 9063 (2009).
21. X. M. Liu and J. H. He, *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 341 (2007).
22. H. X. Guo, Y. W. Ma, P. Z. Sun, S. P. Cui, Z. P. Qin and Y. C. Liang, *RSC Advances*, 5, 63429 (2015).
23. M. Choi, L. Xiangde, J. Park, D. Choi, J. Heo, M. Chang, C. Lee and J. Hong, *Chemical Engineering Journal*, 309, 463 (2017).
24. X. Lin, M. Yang, H. Jeong, M. Chang and J. Hong, *Journal of Membrane Science*, 506, 22 (2016).
25. D. Liu, M. W. Zhang, L. He, Y. Chen and W. W. Lei, *Advanced Materials Interfaces*, 4 (2017).
26. Z. X. Xue, S. T. Wang, L. Lin, L. Chen, M. J. Liu, L. Feng and L. Jiang, *Advanced Materials*, 23, 4270 (2011).
27. L. P. Xu, J. T. Peng, Y. B. Liu, Y. Q. Wen, X. J. Zhang, L. Jiang and S. T. Wang, *ACS Nano*, 7, 5077 (2013).
28. K. Hon, Y. C. Zeng, C. L. Zhou, J. H. Chen, X. F. Wen, S. P. Xu, J. Cheng, Y. G. Lin and P. H. Pi, *Applied Surface Science*, 416, 344 (2017).

29. A. Tuteja, W. Choi, M. L. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley and R. E. Cohen, *Science*, 318, 1618 (2007).
30. P. S. Brown and B. Bhushan, *Scientific Reports*, 5 (2015).
31. F. C. Xu, X. Li, Y. Li and J. Q. Sun, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 27955 (2017).
32. T. S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal and J. Aizenberg, *Nature*, 477, 443 (2011).
33. X. Y. Huang, J. D. Chrisman and N. S. Zacharia, *ACS Macro Letters*, 2, 826 (2013).
34. K. Manabe, S. Nishizawa, K. H. Kyung and S. Shiratori, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 13985 (2014).
35. S. Sunny, N. Vogel, C. Howell, T. L. Vu and J. Aizenberg, *Advanced Functional Materials*, 24, 6658 (2014).
36. Y. Li, L. Li and J. Q. Sun, *Angewandte Chemie-International Edition*, 49, 6129 (2010).
37. Y. Li, S. S. Chen, M. C. Wu and J. Q. Sun, *Advanced Materials*, 26, 3344 (2014).
38. L. Yu, G. Y. Chen, H. L. Xu and X. K. Liu, *ACS Nano*, 10, 1076 (2016).
39. M. C. Wu, N. An, Y. Li and J. Q. Sun, *Langmuir*, 32, 12361 (2016).
40. L. M. Wang, B. Peng and Z. H. Su, *Langmuir*, 26, 12203 (2010).
41. J. Yang, Z. Z. Zhang, X. H. Men, X. H. Xu, X. T. Zhu, X. Y. Zhou and Q. J. Xue, *Journal of Colloid and Interface Science*, 366, 191 (2012).
42. X. C. Chen, K. F. Ren, J. Wang, W. X. Lei and J. Ji, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 1959 (2017).
43. A. Chunder, K. Etcheverry, G. Londe, H. J. Cho and L. Zhai, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 333, 187 (2009).
44. A. de Leon and R. C. Advincula, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 6, 22666 (2014).
45. Y. M. Lu, M. A. Sarshar, K. Du, T. M. Chou, C. H. Choi and S. A. Sukhishvili, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 12617 (2013).