

# 이동하는 소수성 및 친수성 표면에서 액적의 동접촉각 측정

송준규\* · 김형대\*<sup>†</sup>

## Measurement of Dynamic Contact Angle of Droplet on Moving Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces

Jungyu Song\* and Hyungdae Kim\*<sup>†</sup>

**Abstract** This study investigates dynamic wetting behaviors of a water droplet placed on surfaces with different wettability and nano-structures. Hydrophobic and hydrophilic properties on as-received silicon wafers were prepared by fabricating thin films of hydrophobic polymer and hydrophilic nanoparticles via layer-by-layer coating. Dynamic advancing contact angle of droplets on the prepared surfaces was measured at various moving velocities of triple contact line with a high-speed video camera. As advancing velocity of triple contact line increased, dynamic advancing contact angle on the as-received silicon and hydrophobic surfaces sharply increased up to 80° in the range of order of mm/sec whereas the SiO<sub>2</sub> nanoparticle-coated hydrophilic surface maintained low contact angles of about 30° and then it gradually increased in the velocity range of order of hundred mm/sec. The improved dynamic wetting ability observed on the nanostructured hydrophilic surface can benefit the performance of various phase-change heat transfer phenomena under forced convective flow.

**Key Words** : Dynamic Contact Angle(동접촉각), Wettability(젖음성)

### 1. 서론

임계열유속과 급랭 현상들이 가열된 고체 표면과 냉각 유체의 상호작용에 의해 크게 영향을 받을 수 있음은 이전에 수행된 연구들에 의해 잘 알려진 사실이다. 이러한 상호작용에 영향을 주는 표면인자들로써는 표면 거칠기와 젖음성 특성이 대표적이다. 그러나 마이크로/나노 단위의 구조적 특성을 고려하지 않은 단순한 표면 거칠기는 임계열유속 향상 효과가 증가된 결과와 증가되지 않은 결

과가 모두 보고 되어 임계열유속 현상과의 연관성이 뚜렷하지 못하다.<sup>[1][2]</sup> 반면 표면의 젖음성은 임계열유속을 변화시키는 대표적 인자로 여러 가지 실험 결과들이 보고된 바 있다. 표면 젖음성은 표면과 유체와의 접촉각을 이용하여 정량화할 수 있는데, 접촉각이 감소함에 따라 임계열유속이 향상되는 것으로 알려져 있다.<sup>[3][4]</sup>

최근 급속도로 발달된 나노기술들은 원하는 표면의 미시적 구조를 원하는 마이크로/나노 구조들을 가지도록 제작하는 것을 가능케 하였다. 이를 상변화 열전달 표면에 적용하는 경우 나노단위 표면구조의 변화에 의해 임계열유속 및 급랭 현상의 성능을 기존과 비교하여 크게 증가시킬 수 있다는 연구 결과들이 최근 보고 되었다.<sup>[5][6]</sup> 이러한 결과

<sup>†</sup> Kyung Hee University, Department of Nuclear Engineering  
E-mail: hdkims@khu.ac.kr

\* Kyung Hee University, Graduate School

들이 발생하는 물리적 메커니즘에 대하여 나노구조에 의해서 표면에 대한 유체의 젖음성이 향상되고 열전달 현상의 변화를 가져온다는 정성적 해석은 가능하나, 정확한 물리적 메커니즘을 이해하기 위하여 유체와 열전달 표면의 상호작용을 실시간으로 분석하는 것은 상변화 열전달 현상의 복잡성으로 말미암아 여러 가지 어려움들이 존재한다.

본 연구의 목적은 상변화 열전달에 영향을 주는 표면 나노구조와 젖음성의 연관 관계를 단일 물방울을 이용하여 단순화하여 실험적으로 분석하기 위하여 젖음 특성에 관련된 물리 인자들을 정량적으로 분석하는 측정 장치 및 가시화 기술을 개발하는 것이다. 특히, 실제 상변화 열전달 현상이 발생하는 동적 상황에서 표면의 유체에 대한 젖음 특성을 정량화함으로써 향후 나노구조 표면개질에 의한 상변화 열전달 성능 향상 결과의 해석을 위한 기초 자료로 활용하고자 한다.

## 2. 이론: 표면 젖음성과 접촉각

유체의 고체 표면에 대한 젖음의 정도는 액체-기체-고체가 동시에 만나는 접점에서 액체-기체 표면이 고체 면과 이루는 각인 접촉각에 의해 정량화할 수 있다. 접촉각은 고체표면에서부터 액체상을 통과하여 액체-기체 표면에까지 이르는 각의 크기를 말한다. 접촉각이 작은 경우 액체의 고체 표면에 접촉하려는 특성이 크다고 하며 이러한 성질을 일컬어 친수성(hydrophilic)이라고 하며, 반대로 접촉각이 큰 경우 소수성(hydrophobic)이라고 한다. 이런 친수성 및 소수성 접촉각은 운동 상태에 따라 각각 정접촉각(static contact angle)과 동접촉각(dynamic contact angle)로 나뉘며, 동접촉각은 운동의 방향에 따라서 전진각(advancing contact angle)과 후진각(receding contact angle)으로 나뉜다.

정접촉각은 식(1)과 같이 Young-Laplace 식에 의해 표현될 수 있다.

$$\cos \theta_0 \gamma_{lv} = \gamma_{vs} - \gamma_{sl} \quad (1)$$

여기서  $\theta_0$ 는 평면에서의 접촉각이며,  $\gamma_{lv}$ ,  $\gamma_{vs}$ ,  $\gamma_{sl}$ 은 각각 액체-기체, 기체-고체, 고체-액체 간의 계면에너

지를 나타낸다. 하지만 위 식은 표면이 부드럽고, 균질하고, 평평하고, 불활성, 불용성, 비다공성, 비변형의 조건을 만족하는 상황에서 성립하는 식이다.

동접촉각은 유체 점성, 표면 장력, 관성력, 구성 물질의 속도와 전진/후진각에 의해 결정되는 인자 등에 의해서 변화된다. 식(2)는 Tanner's Law를 기반으로 동접촉각과 모세관 상수(Capillary Number, Ca)와의 관계를 보여준다.

$$Ca = k(\theta_d - \theta_e)^3 \quad (2)$$

여기서  $k$ 는 물질의 실험적 결과 값 상수,  $\theta_d$ 는 동적 접촉각이며  $\theta_e$ 는 평형 접촉각이다. Ca는 식 (3)과 같이 표현되며,  $\mu$ 는 액체의 점성,  $U_d$ 는 접촉선의 속도,  $\sigma$ 는 액체의 표면장력을 나타낸다.

$$Ca = \mu \frac{U_d}{\sigma} \quad (3)$$

모세관 효과가 지배적인 낮은 Ca 경우에는 Ca 수와  $k$  값은 실험적 결과에 의해 결정되는 반면, 관성 효과가 지배적인 Ca 수가 높을 때는 최대 동적전진각( $\theta_{mda}$ )과 최소 동적후진각( $\theta_{mdr}$ )을 사용하게 되며, 이때는 식 (4)와 같이 표현된다.<sup>[7,8]</sup>

$$\theta_d(U_{CL}) = \begin{cases} \theta_{mda} & \text{if } U_{CL} > 0 \\ \theta_{mdr} & \text{if } U_{CL} < 0 \end{cases} \quad (4)$$

산업적 응용 분야에서 일반적으로 관찰되는 상변화 열전달 현상은 유체가 빠르게 유동하는 조건에서 발생하는 반면, 학계에서의 접촉각 관련 연구는 대부분의 정접촉각 측정값을 기반으로 유동 상황에서의 상변화 열전달 실험 결과를 정성적으로 해석하고 있다. 그러나 전술한 바와 같이 동일한 표면에서 접촉각은 유체가 유동하는 속도에 따라 다르게 나타나므로 동적인 상황에서의 접촉각 측정 실험 연구가 수행되어야 할 필요성이 크다. 따라서 본 연구에서는 서로 다른 젖음성을 가지는 표면에서 액체-기체-고체 삼중점의 이동속도를 변화시키면서 가시화를 통해 동접촉각을 측정하는 실험 연구를 수행하였다.

### 3. 실험 시편

본 연구에서는 서로 다른 젖음성을 가지는 시편 시편을 준비하기 위하여 각각 +와 - 전하를 가지는 두 종류의 나노입자들을 전기적 특성을 이용해서 고체 표면에 번갈아 가면서 한 층씩 쌓아가는 다층초박막(Layer-by-Layer) 기술을 사용하였다.

다층초박막 기술은 나노입자간 전하의 차를 이용해서 서로 다른 극의 나노입자를 교대로 적층시키는 자기조립현상을 이용한다. 표면에 적층시킬 서로 다른 극을 가진 나노구조물은 선형태고분자인 폴리머를 +입자로 사용하고, 입자형태인 실리카를 -입자로 사용한다. 폴리머의 경우 선형태를 가지는데 중심이 되는 선형줄기에 붙어있는 가지의 전기적 반발력에 따라 분자의 길이를 조절가능하여 이 가지에 자신과 다른 극을 붙여 전기적 성질을 교체할 수 있다. 실리카의 경우는 구 모양으로 구 중심이 밀집해 있고 구 표면 바깥으로 나온 줄기에 의해 전기적 성질이 결정된다. 실리카의 경우도 폴리머와 같은 방법으로 줄기를 이용한 전기적 성질 교체가 가능하다. 표면의 성질이 입자가 잘 붙지 않는 경우에는 PAH (Poly-allylamine hydrochloride), PEI(poly-ethylene imine)과 PSS(poly-styrene sulfonate) 등과 같은 잘 붙는 +와 - 입자를 교대로 다층초박막 기술을 이용해서 사전층(pre-layer)을 만들면 표면에 원하는 입자를 적층시킬 수 있다.

Fig. 1은 본 연구에서 다층초박막 기술을 이용하여 100 mm 실리콘 웨이퍼에 소수성 또는 친수성 나노구조표면을 제작하는 과정을 보여준다. 실리콘 웨이퍼(Silicon Wafer) 위에 적층시킬 분자량 15000의 PAH 폴리머를 기본 용액인 순수에 용해시킨 40 mM PAH 용액과 12 nm의 나노실리카 용액을 각각 250 ml씩 만들었다. PAH 용액은 pH에 따라 극의 성질이 변하기 때문에 PAH 용액의 pH를 중성인 pH 7으로 맞춰 PAH 폴리머가 +극을 나타내도록 하였다. 수산화(OH-)기가 표면에 나와 있어 - 극성을 가지는 실리콘 웨이퍼에 박막을 적층하기 위해 처음 + 극성을 가지는 PAH 용액에 웨이퍼를 5 분간 담근 후 꺼냈다. 순수에 순서대로 3-1-1

분정도 담근 후 꺼낸 후 표면을 질소(N<sub>2</sub>)를 이용하여 부드럽게 불어 물기를 제거하였다. 다음으로 실리콘 웨이퍼를 나노실리카 용액에 5분간 담근 후 꺼내서 순수에 순서대로 3-1-1분 정도 담근 후 꺼내어 질소를 이용하여 물기를 제거하였다. 동일한 과정을 20회 반복하여 PAH-나노실리카를 단위로 한층 20층의 다층초박막을 제작하였다. 마지막으로 실리콘 웨이퍼를 폴리머의 기화 온도보다 높은 60 0°C에서 약 20분간 가열시켜 폴리머를 제거하고 실리카 나노입자들만을 남겨 초친수성을 가지는 표면을 제작하였다.

총 세 가지 종류의 시편들을 제작하였다. 첫 번째 시편은 접촉각의 표면처리를 하지 않은 실리콘 웨이퍼 표면(실리콘 시편), 두 번째 시편은 소수성 고분자인 PAH를 한 층 올려 낮은 젖음성을 가지는 표면(PAH 소수성 시편), 마지막 시편은 다층초박막 기술을 이용하여 제작한 실리카(SiO<sub>2</sub>) 나노입자 다층초박막 표면(SiO<sub>2</sub> 나노구조 친수성 시편)이다. Fig. 2는 실리콘 시편의 표면(a)과 SiO<sub>2</sub> 나노구조 친수성 표면(b)을 20만배 확대한 SEM (Scanning Electron Microscope) 촬영 화면이다. 실리콘 시편의 표면은 깨끗한 반면, SiO<sub>2</sub> 나노구조 친수성 표면은 작은 입자들이 표면 위에 올라가 있는 것을 확인 할 수 있다.

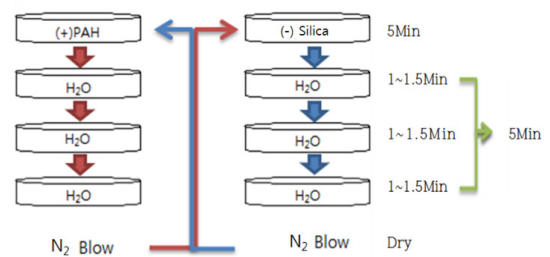


Fig. 1. Fabrication process of LBL coating surfaces.

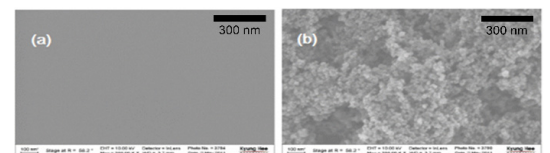


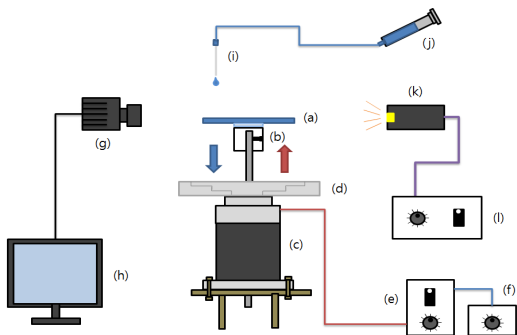
Fig. 2. SEM images: (a) as-received silicon wafer, (b) hydrophilic nanoparticle coated surface.

### 4. 실험 과정

액체-기체-고체의 접점인 삼중점의 이동 속도를 변화시키면서 여러 가지 표면구조 위에서 물방울의 거동을 가시화하고 동적접촉각을 측정하였다.

Fig. 3은 실리콘 웨이퍼를 이용하여 제작한 시험 시편들이 다양한 속도로 회전하는 상태에서 동적접촉각의 변화를 측정하기 위한 실험장치 구성 개략도를 보여준다. 실리콘 웨이퍼를 동적상태로 만들어 줄 모터는 상대적으로 저속구간을 측정에 맞는 소형 모터를 사용하였다. 모터 조절기를 이용하여 속도를 조절하며 속도조절기에 가변저항을 연결해서 저항값의 변화로 속도의 최소값과 최대값을 조절할 수 있게 하였다.

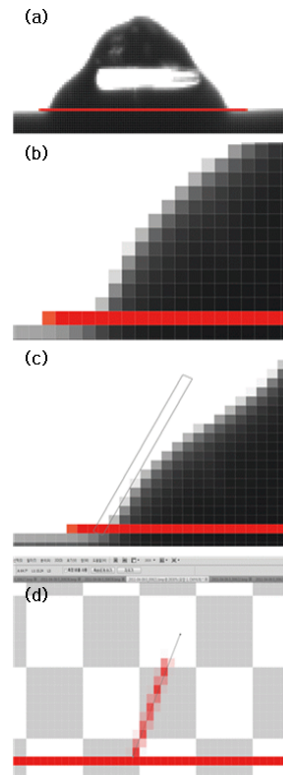
회전하는 웨이퍼 시편에 일정량의 액적을 낙하시키기 위하여 나사산 주사기(Threaded Plunger)를 사용하였으며, 낙하하는 액적의 양을 최소화하기 위하여 바늘 끝이 평평한 내경 0.41 mm 바늘을 사용하였다. 스레드 플런저와 바늘 사이는 테프론 튜브로 연결하여 주사기의 구동 시 발생하는 진동이 액적에 전달되지 않도록 방지하였다.



**Fig. 3.** Schematic diagram of the test apparatus for measurement of dynamic advancing contact angle. (a) silicon wafer sample, (b) sample mounter, (c) motor, (d) sample positioner, (e) motor controller, (f) variable resistor, (g) high speed video camera, (h) personal computer, (i) needle, (j) syringe, (k) lightening, (l) lightening controller

낙하 후 액적의 시편위에서의 동적 거동을 가시화하기 위하여 초당 최대 930 프레임까지 촬영할 수 있는 V-Works(Model: VH-V264) 제품 고속카메라를 사용하였으며, 초점거리 140 mm의 C-Mount 렌즈를 사용하였다. 명시한 카메라와 렌즈의 조합을 이용하여 최대 40 mm의 공간 분해능을 가지면서 액적의 거동을 가시화하였다.

획득한 가시화 이미지로부터 충돌하는 액적의 동적 접촉각을 Fig. 4와 같은 방법으로 측정하였다. 액적이 표면과 접촉한 이미지에 기준을 위한 평행선을 표시한 후, 삼중점 부분을 확대하여 액적의 표면에 대해 접선을 그린다. 마지막으로 이미지 배경을 삭제하고 평행선과 접선의 끼인각을 측정한다.



**Fig. 4.** Contact angle measurement procedure: (a) draw a horizontal base line, (b) magnify a triple contact line point, (c) draw a tangential line at liquid-vapor interface, (d) measure contact angle

## 5. 실험 결과

### 5.1 정접촉각

정지 상태에서의 각 시편들의 접촉각을 측정하여 표 1에 나타내었다. SiO<sub>2</sub> 나노구조 친수성 시편이 11°로 가장 작은 정접촉각을 보였고, 실리콘 시편이 42°로 중간 크기의 정접촉각, PAH 소수성 시편이 63°로 가장 큰 정접촉각을 보였다.

일반적으로 정접촉각이 90°보다 큰 표면을 소수성이라고 일컬으나 본 연구에서 제작한 PAH 시편의 경우 접촉각이 63°로 기준보다 낮은 값을 보였다. 이는 PAH 시편이 제작 후 접촉각 실험 시까지 보관 동안 불순물의 침적으로 인해 소수성이 약화된 것이 원인인 것으로 예상된다. 이러한 불순물의 영향은 모든 시편에 대해 일관되게 발생하였을 것으로 예상되며, 따라서 친수성과 소수성 특징을 가지는 표면에서의 동적 접촉각 특성에 대한 상대 비교를 위한 시편으로 활용 가능하다.

### 5.2 동접촉각

Fig. 5는 324 mm/sec 속도로 실리콘 웨이퍼가 우측으로 움직일 때 시간에 따른 물방울 모양 변화를 보여주는 그림이다. 물방울 기준으로 좌측 접촉각이 전진각(advancing contact angle), 우측이 후진각(receding contact angle)이다. Fig. 5의 (a), (b)에서 전진각의 이동 속도가 음수(왼쪽 방향)를 보이는 이유는 물방울이 떨어져 표면과 접촉하는 초반에 물방울의 퍼짐에 의해 전진각은 상대적으로 웨이퍼의 진행 방향 뒤로 밀려나고, 후진각은 진행 방향 앞으로 가속되는 것으로 보이기 때문이다. 이후 전진각의 겉보기 속도가 0 mm/sec에 근접하는 구간이 Fig. 5(b)와 (c)사이에서 나타나는데, 이러한 동적 평형상태의 전진각을 동적 전진각으로 정의하고 측정하였다.

Table 1. Measured static contact angles.

시편 종류	정접촉각 (degree)
실리콘 시편	42 (±1.13)
PAH 소수성 시편	63 (±0.64)
SiO <sub>2</sub> 친수성 시편	11 (±1.41)

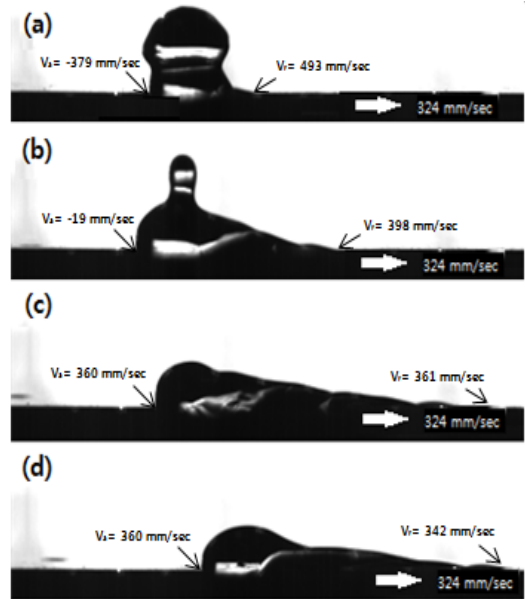


Fig. 5. Dynamic wetting behaviors of a water droplet placed on a moving silicon substrate at 324 mm/sec: (a) 2.150 ms, (b) 7.525 ms, (c) 16.13 ms, (d) 20.43 ms

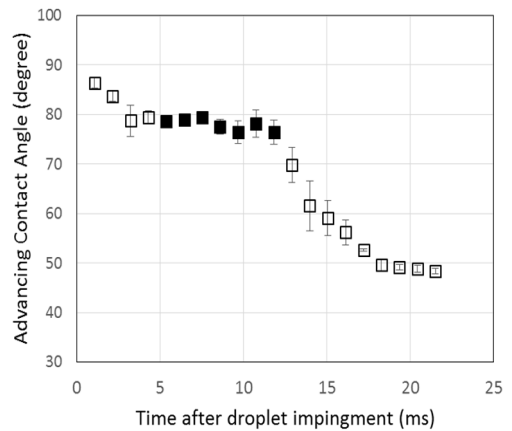


Fig. 6. History of advancing contact angle of a water droplet placed on a moving silicon wafer.

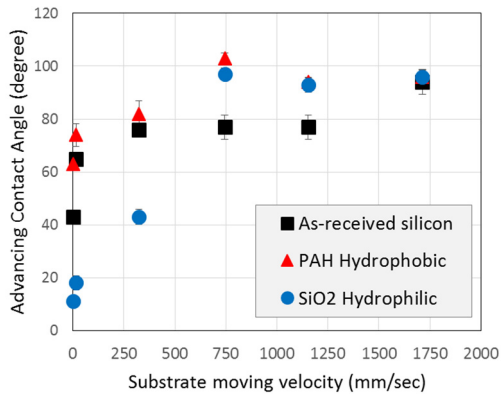


Fig. 7. Comparison of dynamic advancing contact angles on the as-received silicon, PAH hydrophobic, SiO<sub>2</sub> hydrophilic surfaces.

Fig. 6는 시간에 따른 전진각의 변화를 보여준다. 시간 5~12 ms 구간이 앞에서 정의한 동적 평형 상태이며, 동적 전진각은 80°정도의 값을 보인다. 반면, 후진각은 일정 시간이 지나 실리콘 웨이퍼의 회전에 의해 후진각이 동적 평형 상태를 이루기 전에 촬영 화면 밖으로 벗어나기 때문에 측정할 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 속도에 따라 변화하는 동적 전진각의 변화를 각 시편에 대해서 비교하였다.

Fig. 7은 각 시편별 동적 평형상태의 동적 전진 접촉각을 그린 그래프이다. 모든 시편은 정접촉각과 접촉각 증가의 절대값 차이는 있지만 저속도구간에서 상대적으로 빠른 증가를 보이다 속도가 증가함에 따라 최대 전진각으로 수렴하는 경향성을 보였다. 실리콘 시편과 PAH 소수성 표면 시편은 속도 16 mm/sec에서 동적 전진 접촉각의 급격한 증가 후 속도 324 mm/sec부터 일정한 전진각을 보였다. 이러한 접촉점의 느린 이동속도에서 동적 접촉각의 급격한 증가 후 이동속도가 증가되면 일정한 접촉각을 보이는 현상은 문헌상의 결과들과 비교적 잘 일치한다.<sup>[8],[9]</sup> 반면 SiO<sub>2</sub> 나노구조 친수성 표면 시편은 16 mm/sec 속도에서 소폭의 급격한 접촉각 증가를 보인 후 속도 324 mm/sec부터 선형 동적 전진 접촉각 증가를 보였고, 속도 744 mm/sec 이후 일정한 전진 접촉각을 보였다. 1713 mm/sec에서는 세 시편 모두 비슷한 전진 접촉각을 보였다.

SiO<sub>2</sub> 나노구조 친수성 표면 시편에서 동적 전진 접촉각이 일반 표면에 비해 더 높은 속도구간에서 이르렀을 때 비로소 증가하는 특성은 일반적으로 열수력 현상들이 속도가 존재하는 강제 대류 상황에서 발생함을 감안할 때 열수력 시스템들에서 빈번하게 일어나는 상변화 열전달 현상의 성능 향상에 주요한 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 이러한 나노구조표면에서의 특이한 동적 접촉각의 특성에 대한 물리적 설명은 본 연구를 통해서 충분히 설명되기 어려운 문제로 향후 이 부분에 대한 추가적인 연구가 진행되어야 할 필요성이 있다.

## 6. 결론

본 연구는 상변화 열전달의 특성에 영향을 주는 표면 나노구조와 젖음성의 연관 관계를 단일 물방울을 이용하여 단순화하여 실험적으로 분석하였다. 그 결과 일반 표면과 소수성 표면은 접촉점의 속도를 증가시키기에 따라, 저속 구간에서 급격한 전진 접촉각의 증가를 보이다 고속에서 일정한 동적 전진 접촉각을 가졌다. 반면 상대적으로 작은 초기 전진각을 가지는 SiO<sub>2</sub> 나노구조 친수성 시편은 이동 속도의 증가에 따라 전진각이 상당히 서서히 증가하는 경향성을 보였다. 이런 동적 전진각 증가의 다른 경향성은 나노구조에 의한 표면과 유체의 상호작용 변화에 의해 발생한 결과라고 판단된다. 이러한 동적 속도 조건에서의 나노구조 친수성 표면의 우수한 젖음 특성은 다양한 상변화를 활용한 열전달 기기의 임계열유속과 급랭 성능 향상에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 후 기

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.(No. 20151520101000)

**REFERENCE**

- 1) Roy Chowdhury, S. K. and Winterton, R. H. S., "Surface Effects in Pool Boiling," *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 28, pp. 1881-1889(1985).
- 2) Golobič, I. and Ferjančič, K., "The Role of Enhanced Coated Surface in Pool Boiling CHF in FC-72," *Heat and Mass Transfer*, Vol. 36, pp. 525-531(2000).
- 3) Costello, C.P. and Frea, W.J., "The Roles of Capillary Wicking and Surface Deposits in the Attainment of High Pool Boiling Burnout Heat Fluxes," *AIChE J.*, Vol. 10, pp. 393-398(1965).
- 4) Takata, Y., Hidaka, S., Masuda, M. and Ito, T., "Pool Boiling on a Superhydrophilic Surface," *Int. J. Energy Res.*, Vol. 27, pp. 111-119(2003).
- 5) Kim, H., Kim, J., and Kim, M.H., "Effect of nanoparticles on CHF enhancement in pool-boiling of nanofluids," *Int. J. Heat Mass Transfer* 49, pp. 5070-5074(2006).
- 6) Kim, H., Buongiorno, J., Hu, L.W., McKrell, T., "Nanoparticle deposition effects on the minimum heat flux point and quench front speed during quenching in water-based alumina nanofluids," *Int. J. Heat and Mass Transfer* 53, pp. 1542-1553(2010).
- 7) Bayer, I.S., Megaridis, C.M., "Contact angle dynamics in droplets impacting on flat surfaces with different wetting characteristics," *J. Fluid Mech.* 558, pp. 415-449 (2006).
- 8) Yokoi, K., Vadhilo, D., Hinch, J., and Hutchings, L., "Numerical studies of the influence of the dynamic contact angle on a droplet impacting on a dry surface," *Phys. Fluids* 21 (2009).
- 9) Schwartz, A.M., Tejada, S.B., "Studies of dynamic contact angles on solid," *J. Colloid Interface Sci.* 38 (1972).