

## 論文

### 나노하니컴 구조물을 이용한 산업용 극소수성 표면 제작

김동현\*, 황운봉\*\*+, 박현철\*, 이건홍\*\*

### Superhydrophobic Engineered Surface Based on Nanohoneycomb Structures

Donghyun Kim\*, Woonbong Hwang<sup>\*\*+</sup>, Hyun Chul Park\*, and Kun-Hong Lee<sup>\*\*</sup>

#### ABSTRACT

Superhydrophobic polytetrafluoroethylene (Teflon<sup>®</sup>, DuPont) sub-micro and nanostructures were fabricated by the dipping method, based on anodization process in oxalic acid. The polymer sticking phenomenon during the replication creates the sub-microstructures on the negative polytetrafluoroethylene nanostructure replica. This process gives a hierarchical structure with nanostructures on sub-microstructures, which looks like the same structures as lotus leaf and enables commercialization. The diameter and the height of the replicated nano pillars were 40 nm and 40 um respectively. The aspect ratio is approximately 1000. The fabricated surface has a semi-permanent superhydrophobicity, the apparent contact angle of the polytetrafluoroethylene sub-micro and nanostructures is about 160°, and the sliding angle is less than 1°.

#### 초 록

Oxalic acid를 이용한 양극산화기법과 텤플론 담금법을 이용하여 극소수성 나노/마이크로 구조물을 복제하였다. 이때 nanoscale hole의 사이즈는 양극산화시의 전압과 양극산화시간에 의해 결정된다. nanoscale에서 분자들 사이에 영향을 미치는 Van der Waals interactions에 의해서 복제 중 polymer sticking 현상이 발생한다. 이는 복제된 나노 구조물들이 서로 들러붙고 구부러지고 침강시키는 작용을 하게 된다. 이러한 현상이 microstructures위에 nanostructures가 존재하는 hierarchical structure가 생성되게 하며, 이러한 구조물은 연꽃잎의 미세구조물과 유사한 특성을 보인다. 즉 제작된 극소수성 나노/마이크로 구조물 표면은 접촉각이 160° ~ 170°정도로 나타내고 또한 1°미만의 sliding angle을 나타낸다.

**Key Words :** 나노하니컴(Nanohoneycomb), 양극산화알루미늄(AAO), 극소수성(Superhydrophobic), 나노/마이크로구조물(Nano/Micro Structures)

#### 1. 서 론

최근 고체 표면의 젖음특성에 관한 연구는 학계와 산업계 전반에서 활발히 진행되고 있다[1-4]. 연꽃 잎과 같은 극소수성 재료에 관한 연구 역시 이론적, 실험적으로 많은 성과를 나타내고 있다[5-10]. 그러나 이러한 연구는 MEMS/NEMS 기법을 그 바탕으로 하고 있다. 이는 제작공정이 복잡하고 비용이 높으며 대면적화가 힘들어 산업화가 힘들다는 단점을 가지고 있다[11-24].

양극산화알루미늄(AAO)은 최근 나노구조물 제조 방법으로 제안된 기술로서 별집구조물의 형태를 띠고 있어 나노하니컴으로 불린다. 이러한 나노하니컴 구조물은 기존의 MEMS 기술로는 제작하기 힘든 수준의 높은 종횡비의 구조물 제작이 가능하고, 또한 황산, 인산, 옥살산 등의 전해액 종류에 따라 구멍의 지름(Hole diameter) 및 구멍 사이의 거리(Interpore distance)의 제어 가능하다는 장점을 가지고 있다.

본 논문에서는 나노하니컴 구조물인 양극산화 알루미늄(AAO,

\* 포항공과대학교 기계공학과

\*\* 포항공과대학교 화학공학과

+ 포항공과대학교 기계공학과, 교신저자(E-mail:whhwang@postech.ac.kr)

Anodic Aluminum Oxide)과 고분자 담금법(Dipping Method), 그리고 고분자 들리붙음현상(Polymer Sticking Phenomenon)을 이용하여 극소수성 나노구조물을 제작하였다. 고분자 들리붙음 현상은 나노 및 마이크로 스케일에서 가장 지배적인 힘인 Van der Waals 힘에 의한 것으로, 본 논문에서는 이를 인위적으로 이용하여 나노 스케일의 구조물들이 서로 들리붙게 하여 마이크로 스케일의 구조물을 생성토록 하였다. 이를 통하여 제작된 극소수성 표면은 듀얼스케일 즉 나노스케일과 마이크로 스케일의 구조가 동시에 존재하는 구조물로써 자연계에 존재하는 극소수성 표면인 연꽃 잎과 유사한 구조물을 형성하게 된다.

## 2. 실험

### 2.1 양극산화 알루미나 및 복제 시편 준비

준비된 산업용 알루미늄(99.5 %) 시편의 크기는 50 mm x 40 mm이다. 준비된 알루미늄 시편은 0.3 M 옥살산 용액에서 양극산화를 진행하였다. 이 때, 음극에서의 카운터 전극으로는 백금을 이용하였고 카운터 전극과 양극에서의 시편과의 거리는 50 mm를 유지하였다. 두 전극간 40 V 정전압을 power supply (Digital electronics Co., LTD, DRP-92001DUS)로부터 공급받아 circulator (Lab. Companion, RW-0525G)를 이용하여 15°C의 일정온도 아래에서 진행하였으며 용액 농도의 국부적인 편향을 막기 위하여 stirrer (Global Lab. GLHRS-G)를 이용하여 교반시켜 주었다. 양극산화가 마무리 된 시편을 꺼내어 탈 이온수에서 약 15분간 세척한 후 60°C의 오븐에서 약 1시간 동안 건조 시켰다. 양극산화 알루미늄 흘의 깊이는 양극산화시간에 따라 제어되며 이는 1분에 약 100 nm 두께로 알루미늄이 양극산화 된다. 본 논문에서는 3, 6, 8, 10 시간의 양극산화 알루미늄 시편을 준비했다.

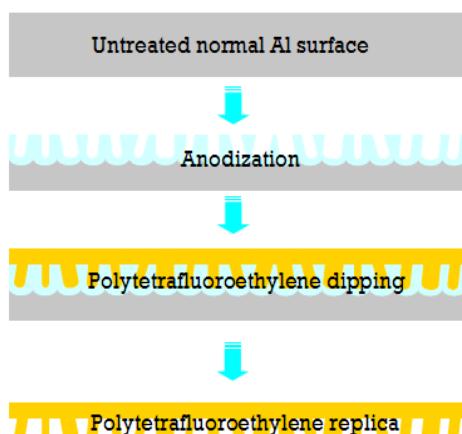


Fig. 1 Overall process scheme for superhydrophobic Teflon nanostructured replicas.

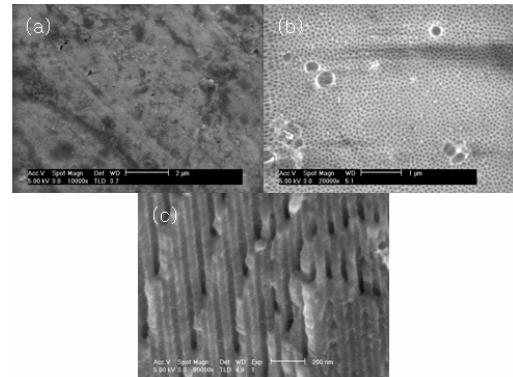


Fig. 2 Field-emission SEM top images of untreated normal aluminum and AAO template.

- (a) Untreated normal aluminum surface.
- (b) AAO template. Anodizing is carried out at 40 V in a 0.3 M oxalic acid solution at 15°C for 6 hr.
- (c) Cross section of AAO template.

위에서 제작된 나노하니컴 구조물 (양극산화알루미늄, AAO) 틀(Template)로 이용하여 복제과정을 실시하였다. 제작된 template 을 6% Teflon (Polytetrafluoroethylene, DuPont Teflon<sup>®</sup> AF: Amorphous Fluoropolymer Solution)과 solvent(ACROS, FC-75)를 섞은 0.3 % Teflon 용액에 담근 후 상온에서 curing한다. curing 동안 혼합 Teflon 용액의 solvent 성분은 증발되고 Teflon thin film 만이 남게 된다.

마지막으로 제작된 나노하니컴 틀 (AAO template)의 제거한다. 먼저 HgCl<sub>2</sub> 용액을 이용하여 알루미늄 층을 습식식각한 후 65°C의 1.8 wt% 크롬산과 6 wt% 인산 혼합용액에서 다공성 알루미나 층을 5시간 동안 습식식각한다. Fig. 1은 이와 같은 Teflon 나노구조물의 제작 과정을 보여준다.

### 2.2 표면 분석

고체표면에서 물방울의 접촉각을 측정하기 위하여 표면 분석 기기인 DSA-100 (Krüss Co.)의 sessile drop method 가 사용되었고, 이를 통하여 극소수성 나노구조물의 표면을 분석하였다. 3 μL의 탈이온수 물방울의 정상상태 접촉각을 측정하였고, 상온에서 한 시편당 최소 5 point 이상의 접촉각을 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 토의

### 3.1 양극산화 알루미늄 및 복제 시편의 표면

Fig. 2는 일반 산업용 알루미늄과 양극산화 알루미늄 틀의 SEM images를 보여준다. Fig. 2(a)는 일반 산업용 알루미늄 표면을 나타낸다. Fig. 2(b)에서 양극산화 알루미늄 표면에 나노스케일의 구멍들이 생성된 것을 볼 수 있다. 이 때 양극산화는 0.3 M 옥살산과

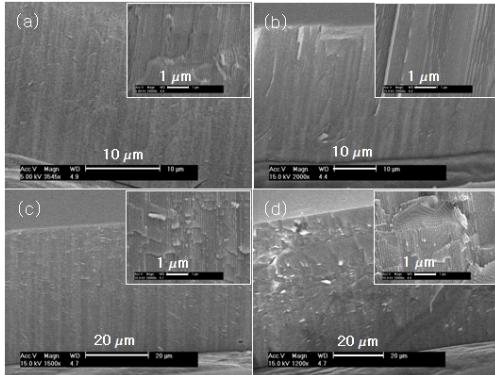


Fig. 3 Field-emission SEM cross section images of AAO templates.

- (a) The cross section of AAO template with 3 hr anodizing time.
- (b) The cross section of AAO template with 6 hr anodizing time.
- (c) The cross section of AAO template with 8 hr anodizing time.
- (d) The cross section of AAO template with 10 hr anodizing time.

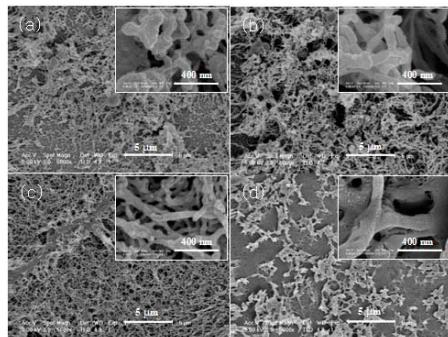


Fig. 4 Field-emission SEM surface images of the Teflon nanostructured replicas.

- (a) Sp. 1 is the replica of 3 hr anodizing time AAO template.
- (b) Sp. 2 is the replica of 6 hr anodizing time AAO template.
- (c) Sp. 3 is the replica of 8 hr anodizing time AAO template.
- (d) Sp. 4 is the replica of 10 hr anodizing time AAO template.

40 V의 정전압 그리고 15°C 하에서 진행 되었다. Fig. 2(c)는 양극 산화 알루미늄의 단면 사진을 보여준다. 3, 6, 8, 10 시간의 4가지 양극산화 알루미늄시편의 top view와 cross section view는 Fig. 3(a)-(d)에 나타나 있고, 각각의 단면의 두께는 각각 22, 33, 45, and 66 μm 이다. hole의 지름은 40 nm이고, interpore distance는 100 nm 이다. 복제과정에서 위 양극산화 템플릿의 제어된 각각의 두께에 따라 복제된 nanowire의 길이 및 밀도가 결정된다. 제작된 양극산화 알루미늄 틀은 고 종횡비를 가지는 구조물로서 고분자 들러붙음 현상을 유발시킨다.

Fig. 4는 양극산화 알루미늄 틀로부터 복제된 극소수성 Teflon 나노구조물의 표면을 나타낸다. 3, 6, 8, 10 시간의 양극산화 시간에

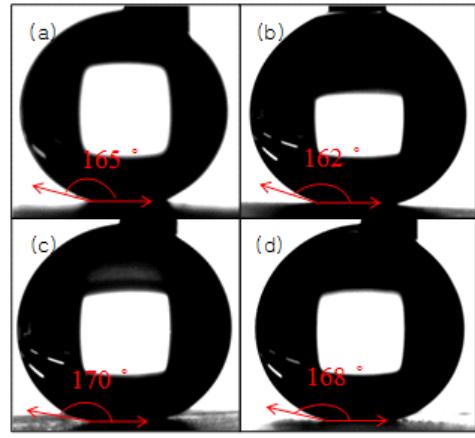


Fig. 5 Water droplets and contact angle (CA) on the surfaces shown in Fig. 4.

- (a) CA is 165° on the sp. 1 surface shown in Figure 4 (a).
- (b) CA is 162° on the sp. 2 surface shown in Figure 4 (b).
- (c) CA is 170° on the sp. 3 surface shown in Figure 4 (c).
- (d) CA is 168° on the sp. 4 surface shown in Figure 4 (d).

따른 시편들을 각각 sp.1, sp.2, sp.3, sp.4로 정의하였고, Fig. 4 (a)-(d)에 각각 그 표면이 나타났다. Fig. 4로부터 Teflon 복제가 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있다. 양극산화 알루미늄 틀이 고종횡비를 갖는 구조물로 이의 복제를 통하여 복제된 Teflon구조물은 nanopillar 구조물을 이루게 된다. 그러나 각 시편의 nanopillar 구조물의 wire들의 길이가 sp.1~sp.4까지 각각 22, 33, 45, 66 μm로 고 종횡비를 이루어 고분자 들러붙음 현상을 유발한 것을 볼 수 있다. 이러한 고분자 들러붙음 현상이 각 nanowire들을 서로 들러붙고 붕괴시켜 마이크로 스케일의 구조물을 이루게 되었다.

### 3.2 젖음 특성 분석

Fig. 5는 접촉각 측정 결과를 보여준다. 제작된 극소수성 Teflon 나노구조물, sp.1, sp.2, sp.3, sp.4의 접촉각은 각각 165°, 162°, 170°, 168°이고 이는 평균 측정값을 나타낸다. 오차는 2°이내이다. Teflon재료가 가지는 재료특성으로서의 접촉각은 120°이다. 그러므로 본 연구결과에서 보이는 165° 이상의 접촉각들은 고분자 들러붙음 현상에 의해 마이크로스케일과 나노스케일의 구조를 동시에 갖는 듀얼스케일 구조물이 소수성을 증가시켰음을 알 수 있다. 이러한 듀얼스케일의 나노구조물 위에 물방울을 떨어뜨리면, 물방울은 듀얼스케일의 나노구조물 꼭지점과 접촉하게 되고, 꼭지점 아래 구조물 내로는 물방울이 침투할 수 없게 된다. 즉 물방울과 고체표면과의 접촉면적이 극소로 감소하게 되고, 이는 극소수성으로 나타나게 된다. 자연계에 존재하는 연꽃 잎의 미세 구조 역시 이와 같은 원리에 의해 극소수성을 나타내게 된다. 본 연구에서는 이와 같은 극소수성 특성의 구조물을 산업화가 가능한 방법으로 저렴한 재료와 간단한 공정을 통하여 자연 현상을 mimicking 하였다.

Sp. 3의 접촉각이  $170^{\circ}$ 로 가장 높은 측정치를 보였다. 이는 Fig. 4(a)-(d)에서 설명될 수 있다. Fig. 4(c)에서 sp.3구조물이 가장 조밀한 나노구조물을 가지고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 물방울과 공기의 접촉면적이 가장 크고, 물방울과 고체 표면 즉 나노구조물과 물방울의 접촉면적이 가장 작은 것을 나타낸다. 그러므로 이를 통하여 극소수성이 가장 크게 나타나게 된다.

또한 극소수성 Teflon 나노구조물표면에서 물방울이 정상적으로 서있을 수 없음을 발견하였다. 이는 표면과 물방울 사이의 저항이 최소임을 나타내고 극소수성을 나타내는 또 다른 변수인 roll off angle이  $1^{\circ}$  미만임을 측정 할 수 있었다. 이에 정상상태의 접촉각은 주사기 바늘(Syringe)을 이용하여 물방울을 고정시킨 후 syringe-water droplet-replica surface의 평형상태에서 측정하였다.

#### 4. 결 론

산업용 재료와 간단한 공정을 통하여 극소수성 나노구조물을 제작하였다. 첫 번째 공정으로 양극산화를 통하여 알루미늄 표면에 나노스케일의 hole을 가지는 나노구조물을 제작하였고, 이를 틀로 사용하고, 담금법을 적용하여 Teflon 복제를 실시하였다. 복제과정에서 고 종횡비의 양극산화알루미늄 틀은 고분자 들러붙음 현상을 유발시켜 복제된 nanopillar 구조물의 각 nanowire들이 서로 들러붙고 붕괴되어 마이크로 스케일의 구조물을 형성시켰다. 이를 통하여 마이크로스케일과 나노스케일을 동시에 가지는 듀얼 스케일 구조물이 제작되었고 이는 자연계에 존재하는 극소수성 물질인 연꽃 잎과 유사한 구조이다. 제작된 나노구조물의 젖음성 평가 결과  $160^{\circ}\sim170^{\circ}$ 의 접촉각을 가지는 극소수성 특성을 나타내었다.

#### 감사의 글

이 연구는 한국과학재단의 국책 연구과제 R01-2006-000-10585-0(2006)에 의해 수행되었으며, 지원에 감사 드립니다.

#### 참고문헌

- 1) Young T., Philosophical Transaction of the Royal Society of London, Vol. 95, 1805, pp. 65-87.
- 2) Wenzel R.N., J. Phys. Colloid Chem., Vol. 53, 1949, pp. 1466.
- 3) Cassie A.B.D., Baxter S., Trans. Faraday Soc., Vol. 40, 1944, pp. 546.
- 4) Johnson R.E., Dettre R.H., Adv. Chem. Ser., Vol. 43, 1964, pp. 112.
- 5) Marmur A., Langmuir, Vol. 20, 2004, pp. 3517-3519.
- 6) Barthlott W., Neinhuis C., Planta, Vol. 202, 1997, pp. 1-8.
- 7) Zhai L., Cebeci F. Ç., Cohen R. E., and Rubner M. F., Nano Letters, Vol. 4, No. 7, 2004, pp. 1349-1353.
- 8) Fürstner R. and Barthlott W., Langmuir, Vol. 21, 2005, pp. 956-961.
- 9) Kim J., Kim C.-J., IEEE Conf. MEMS, Las Vegas, NV, Jan. 2002, pp. 479-482.
- 10) Sun M., Luo C., Xu L.; Ji H., Ouyang Q., Yu D., Chen Y., Langmuir, Vol. 21, 2005, pp. 8978-8981.
- 11) Bico J., Tordeux C., Que're D., Europhys. Lett., Vol. 55, 2001, pp. 214.
- 12) Bico J., Marzolin C., Que're D., Europhys. Lett., Vol. 47, 1999, pp. 220.
- 13) Tadanaga K., Morinaga J., Matsuda A., Minami T., Chem. Mater., Vol. 12, 2000, pp. 590-592.
- 14) Öner D., McCarthy T.J., Langmuir, 2000, 16, 7777-7782.
- 15) Youngblood J.P., McCarthy T.J., Macromolecules, Vol. 32, 1999, pp. 6800-6806.
- 16) Chen W., Fadeev A.Y., Hsieh M.C., Öner D., Youngblood J.P.; McCarthy T.J., Langmuir, Vol. 15, 1999, pp. 3395-3399.
- 17) Redo'n R., Olmos A.V., Zamora M.E.M., Medrano A.O., Torres F.R., Saniger J.M., J. Colloid and Interface Sci., Vol. 287, 2005, pp. 664-670.
- 18) Feng L., Song Y., Zhai J., Liu B., Xu J., Jiang L., Zhu D., Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 42, 2003, pp. 800-802.
- 19) Ramos S.M.M., Charlaix E., Benyagoub A., Surface Science, Vol. 540, 2003, pp. 355-362.
- 20) Ramos S.M.M., Charlaix E., Physical Review E, Vol. 67, 2003, pp. 031604.
- 21) Liu H., Feng L., Zhai J., Jiang L., Zhu D., Langmuir, Vol. 20, 2004, pp. 5659-5661.
- 22) Hemmerle' J., Roucoules V., Fleith G., Nardin M., Ball V., Lavalle Ph., Marie P., Voegel J.-C., Schaaf P., Langmuir, Vol. 21, 2005, pp. 10328-10331.
- 23) Jiang. Y., Wang Z., Yu X., Shi F., Xu H., Zhang X., Langmuir, Vol. 21, 2005, pp. 1986-1990.
- 24) Kanai N., Nuida T., Ueta K., Hashimoto K., Watanabe T., Ohsaki H., Vacuum, Vol. 74, 2004, pp. 723-727.