

이온빔을 이용한 표면 미세구조 제어를 통한 발수 표면 제조

김 동 현 · 이 동 훈[†]

위덕대학교 그린에너지 공학부, 경상북도 경주시 강동면 동해대로 261로
(2018년 5월 23일 접수, 2018년 6월 12일 수정, 2018년 6월 19일 채택)

Fabrication of Hydrophobic Surface by Controlling Micro/Nano Structures Using Ion Beam Method

Dong-Hyeon Kim and Dong-Hoon Lee[†]

Department of Green Energy Engineering, Uiduk University, 261 Donghae-daero, Gangdong-myeon, Gyeongju-si, Gyeongsangbuk-do 38004, Korea

(Received May 23, 2018; Revised June 12, 2018; Accepted June 19, 2018)

The fabrication of a controlled surface is of great interest because it can be applied to various engineering facilities due to the various properties of the surface, such as self-cleaning, anti-bio-fouling, anti-icing, anti-corrosion, and anti-sticking. Controlled surfaces with micro/nano structures were fabricated using an ion beam focused onto a polypropylene (PP) surface with a fluoridation process. We developed a facile method of fabricating hydrophobic surfaces through ion beam treatment with argon and oxygen ions. The fabrication of low surface energy materials can replace the current expensive and complex manufacturing process. The contact angles (CAs) of the sample surface were 106° and 108° degrees using argon and oxygen ions, respectively. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy were used to determine the chemical composition of the surface. The morphology change of the surfaces was observed by scanning electron microscopy (SEM). The change of the surface morphology using the ion beam was shown to be very effective and provide enhanced optical properties. It is therefore expected that the prepared surface with wear and corrosion resistance might have a considerable potential in large scale industrial applications.

Keywords: Ion beam irradiation, Surface morphology, Hydrophobic, Contact angle

1. 서 론

최근 전자기기를 비롯한 생활 방수 기능의 탑재와 같은 방수, 방진 기능의 강화로 인한 기능성 발수특성 표면에 관한 관심이 급증하고 있다. 이런 발수 표면기술은 스마트 기기의 방수, 방진 기능 이외에도 건축 유리창, 태양광 패널의 눈이나 비 부착 방지, 아웃도어용품의 얼룩방지, 선박 선체나 배관 같은 부식되기 쉬운 표면의 부식 방지 등 자기 정화 기능을 활용한 에너지 절감, 효율 향상 및 방오 기능에 이르기까지 다양한 응용에 적용되고 있다 [1-3]. 자연에서 이러한 특성을 가지는 표면을 쉽게 찾을 수 있는데 연꽃잎이 가장 대표적인 예이다. 이처럼 자연에서 물방울에 젖지 않

고 더러워지지 않는 현상을 “연잎 효과” 라고도 하며 실제 연잎의 접촉각은 150° 이상으로 알려져 있다. 물방울이 표면에 닿았을 때 물방울의 측면과 표면의 각도가 90° 이상일 때 발수성이라고 하며 150° 이상일 때는 초발수성이라고 한다. 연잎이 초발수성을 띠는 이유는 연잎에 형성되어있는 마이크로/나노 크기의 돌기 와 겉면에 코팅되어있는 발수성을 가지는 기름성분 때문이다 [4,5]. 발수성을 가지는 물질이 표면에 존재하고 마이크로 위에 형성된 나노 크기의 돌기로 인해 연잎의 발수성은 초발수성을 띠게 된다고 알려져 있다. 이러한 사실에 기인하여 연구자들은 연잎구조를 모방하여 초발수를 구현하는 연구를 진행하고 있다 [6-9].

일반적으로 표면에 발수특성을 증가시키기 위해서는 두 가지 방법이 필요하다고 알려져 있다. 첫 번째로는 기존의 발수특성을 가지고 있는 표면에 거칠기를 증가시키거나 두

[†] Corresponding author: dhlee@uu.ac.kr

번째로는 거친 표면에 표면에너지를 낮추는 물질을 코팅 코팅하는 방법이 있다. 많은 연구자는 표면에 거칠기를 증가시키기 위해 화학 기상 증착법 [10,11], 플라즈마 식각 공정 [12,13], 졸-겔 공정 [8,14,15], 템플릿 공정 [16,17], 층상 자기 조립법 [18,19], 등 다양한 방법을 사용하였다.

이러한 방법 중 이온빔 조사기법은 표면에 거칠기를 생성하기 위한 방법으로 널리 사용되고 있다. 또한, 이 방법은 간단하고 빠르며 친환경적이며, 이온빔 특성상 기체의 종류, 에너지의 크기 등의 변수를 주어 미세하게 조절할 수 있어 많은 분야에서 사용되고 있다 [20-24].

본 연구에서는 소수성 표면을 제작하기 위해 polypropylene을 *p*-xylene으로 용해하여 기판 위에 dip coating 방법을 사용하여 박막을 제조하였다. 제조 후 박막 표면의 거칠기 증가를 위해 이온빔을 조사하였다. 이온빔 공정에서 아르곤과 산소 두 가지 기체를 이용하였다. 조사가 완료된 시편에 표면에너지를 낮추는 물질을 도포 함으로써 소수성 표면 제작을 완료하였다. 박막제조와 이온빔 조사 조건을 제시하여 만들어진 소수성 표면의 화학적 변화와 표면형상변화를 확인하였으며 제조된 표면의 접촉각 변화를 분석하였다.

2. 연구방법

2.1 Materials

본 연구에서 사용한 유리기판은 MARIENFELD-SUPERIOR사에서 구매한 후 세척하여 사용하였다. 기판을 코팅하기 위한 고분자 물질인 Polypropylene (PP, $M_w \sim 250,000$, $M_n \sim 67,000$)과 이온빔 조사 후 불소기가 함유되어 표면에너지를 낮춰 발수특성을 가지게 하는 trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silane (TFOS)은 Sigma-Aldrich사에서 구매하여 사용하였다. 균일한 고분자 용액을 만들기 위한 용매인 *p*-xylene과 세척용 용매인 acetone, toluene, ethanol은 TCI사에서 구매하여 사용하였다.

2.2 Preparation of hydrophobic coating

이온빔 조사 전 polypropylene을 코팅하기 위한 유리기판은 $2.00 \times 2.00 \text{ cm}^2$ 의 크기로 준비하였으며 오염물 제거를 위해 acetone, 증류수, ethanol, 순으로 세척 한 후 80°C 에서 건조하여 사용하였다. Polypropylene은 *p*-xylene을 이용하여 용해 시켰다. Polypropylene은 상온에

서는 균일한 용액을 얻기 힘들고 용매인 *p*-xylene은 휘발성이 크기 때문에 용량플라스크를 이용하여 용해한 후 비커에 부어 사용하였다.

Polypropylene의 균일한 박막 형성을 위해 dip-coating 방식을 사용하였다. 박막 형성을 위한 용액은 1.2 g의 polypropylene을 40 ml의 *p*-xylene에 넣고 120°C 에서 2시간 이상 교반 하여 제조하였다. 이후 완전히 용해된 용액을 비커에 부은 후 유리기판을 수직으로 넣어 인상속도는 120 mm/min 고정하여 dip-coating 하였다. 제조된 코팅막의 용매 제거를 위해 60°C 에서 진공 오븐을 이용하여 건조하였다. 건조가 완료된 막의 두께는 $3 - 5 \mu\text{m}$ 로 유리기판 균일하게 박막이 형성되었다.

준비된 시편은 이온빔 내부의 왕복이 가능한 레일 위에 고정된 후 속도는 10 mm/s로 고정하였다. 이온빔 조사 시 가속화된 이온이 장비 내부의 잔여 기체와의 충돌을 줄이기 위해 초기압력은 9.7×10^{-5} Torr로 유지하였다. 이온빔에 사용된 기체는 아르곤(Ar)과 산소(O_2)이며 이들의 기체량은 각각 30 sccm, 80 sccm 이다. 실제 장비가 구동되면 압력은 아르곤(Ar)과 산소(O_2)의 경우 0.6 mTorr 와 2.7 mTorr 변하며 전압과 전류는 각각 1.8 kV, 140 ± 10 mA (Ar)와 0.8 kV, 100 ± 10 mA (O_2)이며 레일의 왕복횟수는 10번(Ar), 20번(O_2)이다. 표면처리조건은 Table 1에 나타내었다.

이온빔 조사가 완료된 시편의 표면에 표면에너지를 낮추기 위해 불소기를 다량 함유한 trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silane (TFOS)를 사용하였다. $30 \mu\text{L}$ 의 TFOS을 표면 전체에 균일하게 잘 퍼트리기 위해 파스퇴르 피펫을 사용하였으며, UV laser pulse를 대기하에서 사용하여 15-30분 건조하였다. 본 실험에서 시편의 제조 과정들은 Fig. 1에 나타내었다. 각 과정에 완성된 시편들의 약어는 유리기판 위에 PP가 코팅된 시편 thin film (TF), 이온빔 조사 후 시편 irradiation thin film (ITF), 조사 후 불소기를 함유한 시편은 fluoridation-irradiation thin film (F-ITF)이다.

2.2 Measurements

제작이 완료된 시편의 이온빔 조사 후 표면의 변화를 관찰하기 위하여 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy, JSM-7000F, JEOL, Ltd.)를 사용하였으며,

Table 1 Ion beam irradiation condition for surface modification

Source	Gas flow (sccm)	Base pressure (Torr)	Working pressure (mTorr)	Ion energy (kV)	Current intensity (mA)	Rotating roll speed (mm/s)	Repeat count (ea)
Ar	30	9.7×10^{-5}	0.6	1.8	140 ± 10	10	10
O_2	80	9.7×10^{-5}	2.7	0.8	100 ± 10	10	20

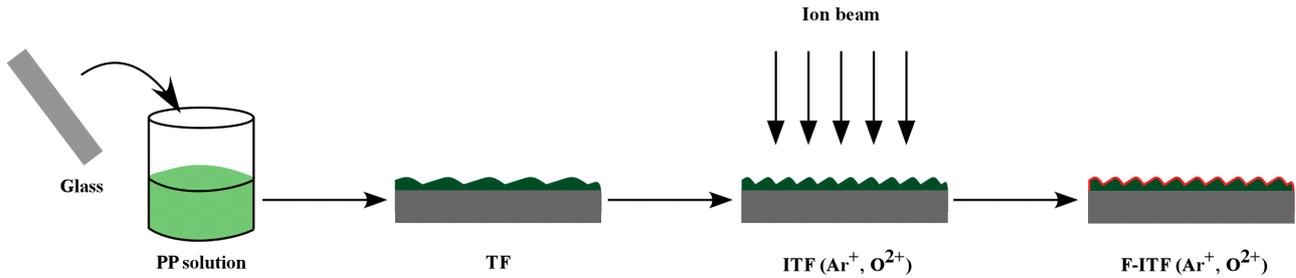


Fig. 1 Schematic diagram for the preparation of hydrophobic surfaces.

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, K-Alpha, Thermo Fisher, Ltd.)를 사용하여 발수 처리 후 표면의 불소기를 확인하였다. 표면의 물 젖음성을 확인하기 위해 contact angle meter(DSA 100, Kruss, Ltd.)를 사용하여 측정하였다. 표면 접촉각 측정은 3 mL의 물방울을 표면 위에 떨어트린 후 측정하였으며, 각 시편 당 다른 위치로 10번 측정하여 평균값을 계산하였다. 시편의 화학 조성변화를 관찰하기 위해 FT-IR(Fourier transform infrared, VERTEX-70, Bruker Optics, Ltd.)을 사용하였다. 시편의 광학적 특성은 Ultraviolet-visible spectrometer(Agilent, Ltd.) 사용하여 측정하였다.

3. 연구결과 및 고찰

제작된 표면의 성분 분석을 위해 XPS와 FT-IR를 사용하여 분석하였다. XPS는 표면의 화학적 변화를 측정하는 기술 중 하나로 유리기판, 이온빔 조사전과 후, 불소가 코팅된 기판으로 나누어 측정하였으며 Fig. 2에 나타내었다. 스펙트럼 결과 표면의 주된 성분은 불소(F), 산소(O), 탄소(C)이다. TF에서 한 개의 피크만 나타나는데 탄소(C1s)에

해당하는 피크로 280 eV 부근에서 관찰할 수 있다. 이는 유리기판에서 관찰되지 않는 피크로 PP-코팅으로 인해 나타난다. ITF에서 관찰되는 산소(O1s) 피크는 Ar⁺, O²⁺ 이온빔을 표면에 조사함으로써 나타난 결과인데 이때 산소의 피크가 강하게 늘어나는 것으로 PP 표면에 이온빔이 잘 조사된 것으로 확인하였다. F-ITF에서는 688 eV부근에서 F 1s 피크의 강도가 강하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 이온빔이 조사된 표면에 TFOS가 잘 코팅되었음을 의미한다.

Fig. 3 에서는 표면의 작용기 여부를 확인하기 위해 FT-IR를 측정하여 스펙트럼으로 나타내었다. PP 코팅과 이온빔이 조사된 시편에서 1450 - 1460, 2830 - 2840, 2910 - 2920, 2950 cm⁻¹ 영역의 흡수 피크를 관찰할 수 있다. 2910 - 2920 cm⁻¹ 와 2950 cm⁻¹에서 나타나는 흡수 피크는 PP의 말단이 그룹인 -CH₃에 해당하는 피크이다. 또한, 1450 - 1460 cm⁻¹ 와 2830 - 2840 cm⁻¹ 영역대에서 나타나는 흡수 피크는 각각 CH₂의 알킬 사슬에서 대칭적 확장진동(symmetric stretching vibration)과 비대칭적 확장진동(asymmetric stretching vibration) 때문에 나타난다. TFOS로 코팅된 표면의 작용기 존재 여부는 F-ITF

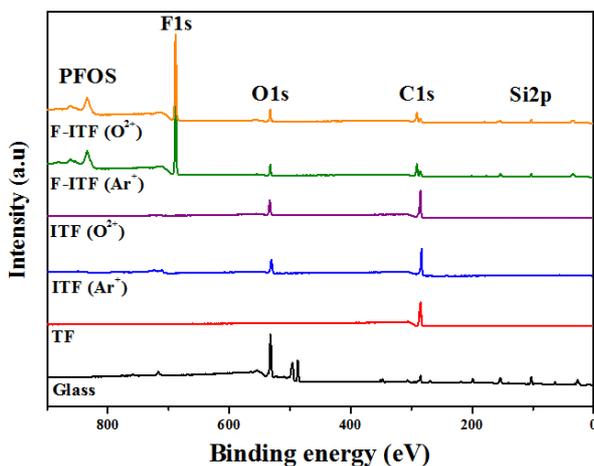


Fig. 2 XPS spectra of Glass, TF, ITF(Ar⁺), ITF(O²⁺) F-ITF(Ar⁺), F-ITF(O²⁺).

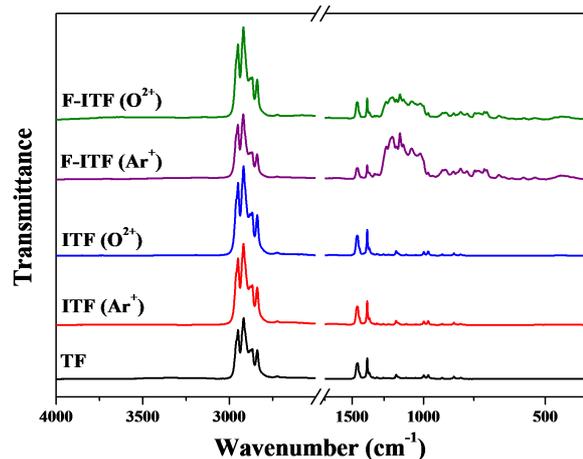


Fig. 3 FT-IR spectra of TF, ITF(Ar⁺), ITF(O²⁺) F-ITF(Ar⁺), F-ITF(O²⁺).

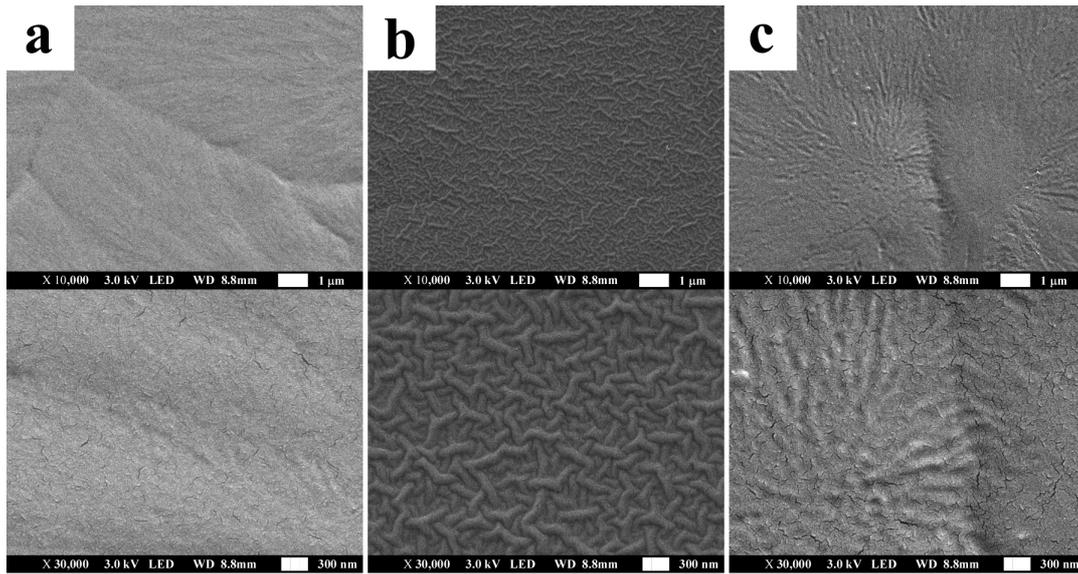


Fig. 4 SEM images showing the surface morphologies of (a) TF, (b) IIF(Ar⁺), (c) IIF(O²⁺).

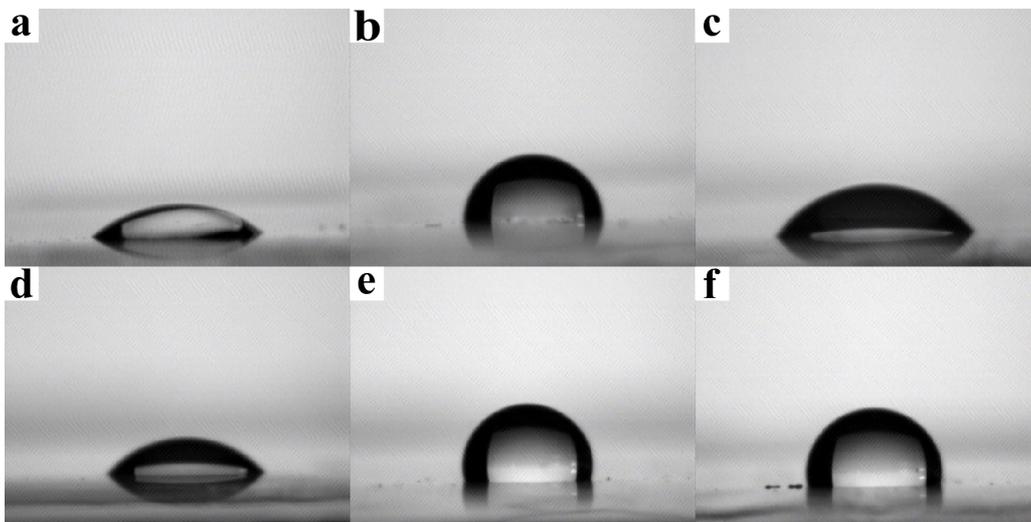


Fig. 5 Water contact angle of (a) Glass, (b) TF, (c) IIF(Ar⁺), (d) IIF(O²⁺) (e) F-IIF(Ar⁺), (f) F-IIF(O²⁺).

에서 확인할 수 있다. 1142cm⁻¹와 1192cm⁻¹의 피크는 각각 TFOS의 CF₂에 과 불소 알킬 체인의 대칭적 확장진동과 비대칭적 확장진동에 의한 것이며, 이 흡수 피크들은 TFOS 코팅이 잘되었음을 확인할 수 있다. 모든 시편에서 관찰되는 1068cm⁻¹와 840cm⁻¹ 흡수 피크는 Si-C 결합으로 인한 것이다.

두 가지의 다른 이온 조사를 통한 표면 형상변화를 관찰하기 위해 FE-SEM을 이용하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4a는 이온빔을 조사하기 전으로 박막의 표면이 전체적으로 매끄러운 것을 관찰할 수 있다. 그러나 이온빔 조사 후에는 나노 크기의 거칠기가 형성되어 표면의 거칠기가 증가했음을 확인할 수 있으며, 이는 고배율에서 더욱 잘 관찰할 수

있다. 이러한 거칠기의 증가는 표면에 Ar⁺ 이온과 O²⁺ 이온이 조사되어 나타난 결과이다. 이는 이온빔 조사 방법으로 발수특성을 증가시키는 요인 중 하나인 거칠기를 증가시킬 가능성을 보여주었다. 그러나 발수 현상을 증가시키는 요인 중 거칠기는 증가하였지만, 접촉각은 오히려 줄어들게 된다. 이는 이온빔 조사 후 표면 조성의 변화로 인해 나타난 결과이다. XPS 결과 표면에 산소의 결합을 확인할 수 있으며, 결합한 산소로 인해 표면에너지의 변화가 일어나며 결과적으로 친수현상을 띄게 된다.

새로운 거칠기를 형성한 표면에 발수특성을 증가시키기 위해서는 표면에너지를 낮추는 것 또한 중요한 요소이다. 이를 해결하기 위해 본 실험에서는 불소기를 함유한 TFOS

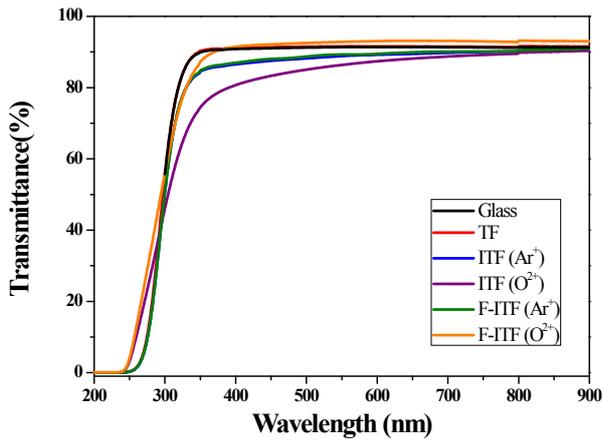


Fig. 6 UV-vis. transmittance of Glass, TF, ITF(Ar⁺), ITF(O²⁺), F-ITF(Ar⁺), F-ITF(O²⁺).

를 이용하여 코팅하였다. Fig. 5 에서는 시편의 이온빔 조사 전과 조사 후 접촉각 변화와 TFOS 코팅 후 접촉각을 나타내었다. 아무 처리 하지 않은 유리기판(Fig. 5a)과 PP를 코팅한 유리기판(Fig. 5b)을 비교했을 때 접촉각은 35°에서 102°로 증가하였다. 하지만 (Ar⁺, O²⁺)이온을 조사(Fig. 5c, d)하였을 때 접촉각은 72°와 50°로 낮아지게 된다. 그러나 TFOS 코팅 후(Fig. 5e, f)에는 106°와 108°로 향상되었다. 이것으로 이온빔 조사로 인해 PP 표면의 나노 크기의 거칠기를 형성하고 불소기를 함유한 TFOS를 코팅함으로써 표면에너지를 제어함으로써 발수 코팅의 효과를 증가시킬 수 있다.

발수특성을 설명할 때 Cassie-Baxter 모델을 사용한다. 이는 거친 표면 위에 물방울이 존재하고 구조물 사이에 공기층이 존재하여 물방울이 떠 있는 형태의 형상일 때를 얘기하며, 이때 표면의 거칠기가 증가하면 물방울과 표면의 접촉이 줄어들게 되어 접촉각이 커진다.

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta - f_2 \quad (1)$$

$$f_1 + f_2 = 1 \quad (2)$$

$\cos \theta_{CB}$ 는 이온빔 조사 후 불소기를 함유한 TFOS를 코팅하여 얻어진 표면의 접촉각이며, $\cos \theta$ 는 아무리 처리하지 않은 유리기판의 접촉각이다. f_1 과 f_2 는 각각 표면상의 TFOS와 공기의 면적 분율을 의미한다. Fig. 5f의 경우 $\cos \theta_{CB}$ 와 $\cos \theta$ 는 각각 108°와 35°이며 이때 f_1 값은 0.3798로 얻어진다.

제작된 시편의 광학적 특성은 UV-vis. 측정기를 사용하여 Fig. 6에 나타내었다. 자외선 및 가시광선에 영역에 해당하는 200-900 nm 범위에서 투과율 특성변화를 분석하였

다. 모든 시편의 초기 투과도 값은 250 nm였으며, 가시광선 영역인 400 - 800 nm에서는 투과율이 80% 이상이었다. 유리기판에 PP를 코팅한 후 투과율 변화는 거의 변함이 없으나 이온빔을 조사한 후 감소하는 경향을 볼 수 있으며, 특히 O²⁺ 이온을 사용한 경우 투과율이 80%로 떨어지지만 TFOS를 코팅하면 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 결과 F-ITF 시편은 가시광선 영역대에서 90%에 근접하는 투과율로 우수한 광학적 성질을 나타내었다.

4. 결론

본 실험에서는 이온빔 조사기법을 통해 자연에서 미세구조를 제어하여 발수표면을 제조하였다. 이온빔 조사 시 두 가지 이온(Ar⁺, O²⁺)을 사용하였으며 FE-SEM을 이용하여 이온빔 조사에 의한 표면 형상변화를 확인하였다. FE-SEM 결과는 조사전과 조사 후로 비교하였으며, 조사전보다 조사 후 표면의 나노 크기의 거칠기가 생성되었음을 확인하였다. 이온빔 조사와 TFOS코팅에 의한 화학적 변화는 XPS와 FT-IR로 확인하였으며 새로운 피크의 생성으로 인해 잘 코팅이 되었음을 확인하였다. 아무 처리하지 않은 유리기판의 경우 접촉각은 35°였으며, PP 코팅 결과 102°로 증가하였다. 이후 이온빔 조사 후 Ar⁺와 O²⁺ 접촉각 결과는 각각 72°와 50°로 감소하였다. 이는 연일에서 서도 알 수 있듯이 발수 현상을 증가시키기 위해서는 마이크로/나노 구조물과 동시에 표면에너지를 낮추는 물질이 필요하다. 그러나 이온빔 조사 후 나노 크기의 거칠기는 생성되었지만, 조사과정 중 표면에 산소결합으로 인해 친수 현상이 나타난다. 이를 해결하기 위해 표면에너지를 낮출 수 있는 TFOS를 코팅하였으며, 그 결과 접촉각은 106°와 108°로 증가한다. 또한, UV-Vis. 측정기를 이용하여 광학적 특성측정 결과 가시광선 영역에서의 투과율은 90%에 근접한 투명도를 확인하였다.

이온빔을 이용한 미세구조 제어를 통한 발수 표면제작은 성공적으로 이루어졌으며, 투과도 또한 매우 높음을 확인하였다. 이온빔을 이용한 발수 표면제조는 건축용 유리 자재 및 태양광 패널과 같은 높은 투과도와 발수특성이 동시에 요구되는 분야 외에도 부식 방지 및 다양한 산업에 적용될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 국토교통부 국토교통기술촉진연구사업의 연구비지원(17CTAP-C115012-02)에 의해 수행되었습니다.

References

1. M. J. Suriani and W. B. Wan Nik, *Corros. Sci. Tech.*, **16**, 85 (2017).
2. M. Y. shon, *Corros. Sci. Tech.*, **8**, 103 (2009).
3. M. Y. shon and H. S. Kwon, *Corros. Sci. Tech.*, **7**, 344 (2008).
4. M. Zhang, S. Feng, L. Wang, and Y. Zheng, *Biotribology*, **5**, 31 (2016).
5. H. J. Ensikat, P. D. Kuru, C. Neinhuis, and W. Barthlott, *Beilstein J. Nanotech.*, **2**, 152 (2011).
6. S. S. Latthe, C. Terashima, K. Nakata, and A. Fujishima, *Molecules*, **19**, 4256 (2014).
7. W. Ma, Q. Zhang, D. Hua, R. Xiong, and J. Zhao, *RSC Adv.*, **6**, 12868 (2016).
8. S. A. Mahadik, P. D. Fernando, N. D. Hegade, P. B. Wagh, and S. C. Gupta, *J. Colloid Interf. Sci.*, **405**, 262 (2013).
9. L. Wang, M. Wen, M. Zhang, L. Jiang, and Y. Zheng, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 3312 (2014).
10. X. Zhang, F. Shi, X. Yu, H. Liu, Y. Fu, Z. Wang, L. Jiang, and X. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3064 (2004).
11. B. Balu, V. Breedveld, and D. W. Hess, *Langmuir*, **24**, 4785 (2008).
12. H. C. Barshilia and N. Gupta, *Vacuum*, **99**, 42 (2014).
13. K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai, and A. Takano, *Appl. Surf. Sci.*, **244**, 619 (2005).
14. S. A. Mahadik, M. S. Kavale, S. K. Mukherjee, and A. V. Rao, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 333 (2010).
15. A. caldarelli, M. Raimondo, F. Veronesi, G. Boveri, and G. Guarini, *Surf. Coat. Technol.*, **276**, 408 (2015).
16. P. Peng, Q. Ke, G. Zhou, and T. Tang, *J. Colloid Interf. Sci.*, **395**, 326 (2013).
17. L. Feng, Y. Song, J. Zhai, B. Liu, J. Xu, L. Jiang, and D. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 800 (2003).
18. T. Ogawa, B. Ding, Y. Sone, and S. Shiratori, *Nanotechnology*, **18**, 165607 (2007).
19. S. Amigoni, E. T. de Givenchy, M. Dufay, and F. Guittard, *Langmuir*, **25**, 11073 (2009).
20. S. H. Lee, E. Y. Byun, J. K. Kim, and D. G. Kim, *Curr. Appl. Phys.*, **14**, S180 (2014).
21. G. M. Shanthini, C. A. Martin, N. Sakthivel, S. C. Veerla, K. Elayaraja, B. S. Lakshmi, K. Asokan, D. Kanjilal, and S. N. Kalkura, *Appl. Surf. Sci.*, **329**, 116 (2015).
22. W. Y. Ding, D. Y. Ju, and W. P. Chai, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 6876 (2010).
23. J. H. Lee, S. H. Lee, D. Y. Kim, and Y. S. Park, *Thin Solid Films*, **546**, 94 (2013).
24. E. Francisco, I. C. Sanchez, B. L. Espana-Sanchez, M. Josue D, C. Salvador, P. Fabienne, and L. Gabriel, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **362**, 49 (2015).