creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

생활과학석사 학위논문

ZnO 나노로드와 DTMS를 처리한 나일론 직물의 초소수성 분석

- 표면거칠기의 영향을 중심으로 -

2014 년 2 월

서울대학교 대학원

의류학과

박 예 원

ZnO 나노로드와 DTMS를 처리한 나일론 직물의 초소수성 분석

- 표면거칠기의 영향을 중심으로 -

지도교수 박 정 희

이 논문을 생활과학석사 학위논문으로 제출함

2013 년 11 월

서울대학교 대학원

의류학과

박 예 원

박예원의 석사 학위논문을 인준함

2014 년 2 월

위 원 장 柳 孝 仙 (인)

부위원장 金 株 延 (인)

위 원 朴 貞 姬 (인)

국 문 초 록

본 연구의 목적은 ZnO 나노로드를 성장시키고 n-dodecyltrimethoxysilane으로 처리한 나일론 직물의 초소수성과 Cassie-Baxter 이론에서의 solid area fraction (f_1)으로 나타낸 표면 거칠기의 정량적 관계를 분석하는 것이다.

이를 위해, 수열합성법을 통하여 나일론 직물 위에 육각기둥 모양의 ZnO 나노로드를 균일하게 성장시켰으며, 성장 용액의 농도를 달리하여 다른 크기와 밀도를 갖는 ZnO 나노로드를 표면에 처리할 수 있었다. ZnO 나노로드의 너비, 길이, 밀도를 측정하여 f_1을 계산하였다.

ZnO 나노로드의 구조가 달라짐에 따라 각 시료 표면에서 정적접촉각은 거의 비슷한 값으로 나타났으나, 동적접촉각 (sliding angle과 shedding angle)은 변별력 있게 측정되었다. Sliding angle과 shedding angle이 초소수성 직물의 소수성을 측정하는데 더 적합하다고 사료되어 ZnO 나노로드를 성장시킨 직물의 f_1과 sliding angle/ shedding angle로 측정된 소수성의 관계를 분석하였다.

그 결과 f_1으로 측정한 표면거칠기와 동적접촉각으로 측정한 소수성 간에 높은 상관관계가 나타났다. 이를 통하여, ZnO 나노로드의 구조가 표면 소수성에 큰 영향을 끼치는 것을 확인하였으며, f_1을 계산하기 위해 설정한 ZnO 나노로드 틈 사이로 물이 침투하지 않는다는 가정 역시 유효한 것으로 나타났다.

한편, f_1을 계산하는 방법에 따라서 f_1으로 표현되는 표면

거칠기와 소수성 간의 관계가 다르게 분석됨을 확인하였다. 따라서 적절한 f_1 계산 방법을 이용하여 초소수성 직물 개발을 위한 나노구조 설계를 할 필요성이 있다.

주요어 : 초소수성, solid area fraction (f_1), Cassie-Baxter model, ZnO 나노로드, sliding angle, shedding angle

학 번 : 2012-21506

목 차

Ⅰ. 서 론 ····· 1
1. 연구의 필요성 ····· 1
2. 연구의 목적 ····· 4

Ⅱ. 이 론 적 배 경 ····· 5
1. 초소수성 표면 ····· 5
1.1. 고체의 젖음현상에 대한 기본 이론 ····· 5
1.2. 자연계의 초소수성 표면 ····· 13
1.3. 초소수성 표면 제작 방법 ····· 15
1.4. 초소수성 표면의 거칠기 계산 ····· 17
2. 산화아연 ····· 19
2.1. 결정 구조 ····· 19
2.2. 합성방법 ····· 21

Ⅲ. 실 험 ····· 22
1. 시료 및 시약 ····· 22
2. 실험 방법 ····· 23
2.1. 정련 ····· 23
2.2. ZnO seed 코팅 ····· 23
2.3. ZnO 나노로드 성장 ····· 24
2.4. 소수화 ····· 24
3. 시료 특성 분석 및 평가 ····· 26
3.1. 표면 특성 분석 ····· 26
3.2. 결정 구조 분석 ····· 26
3.3. 시료 무게 측정 ····· 27

3.4. 표면 화학 조성 분석 ····· 27
3.5. 초소수성 분석 ····· 27

Ⅳ. 결과 및 고찰 ····· 30
1. ZnO 나노로드를 성장시킨 직물의 표면 특성 ····· 30
2. 시료의 표면 거칠기 (f_1) 계산 ····· 40
3. 시료의 표면 거칠기와 초소수성 관계 ····· 45

Ⅴ. 결 론 ····· 61

참고문헌 ····· 63
Abstract ····· 68

List of Tables

Table 1. Classification and summary of methods in preparation superhydrophobic surfaces..... 16
Table 2. Characteristics of nylon fabrics..... 22
Table 3. Geometric characteristics of ZnO nanorods: average and standard deviations (S.D.) of width, length, and aspect ratio of ZnO nanorods on specimens..... 34
Table 4. Weight increase of specimens treated with ZnO seed or ZnO nanorods with different [G]..... 37
Table 5. Measurements of dimension and density for nanorods on fabric surface and f_1 calculated by equation 10. 44

List of Figures

Figure 1. Scheme of the study..... 4
Figure 2. Schematic illustrations of different cases of wetting states on rough surfaces and calculation of f_1, f_2, and f (retrieved from Milne & Amirfazli [2])..... 9
Figure 3. Different wetting states on solid substrates (a) a liquid drop on a flat surface (Young's model) (b) fully wetted rough surface (Wenzel's model) (c) a liquid drop sits on top of asperities of rough surface (Cassie-Baxter's model) (d) intermediate state between the Wenzel and the Cassie-Baxter state (retrieved from Feng & Jiang[1])..... 10
Figure 4. Schematic illustration of water sliding angle (a) Profile of a water droplet when the substrate is tilted α° γ: surface tension, γx: surface tension which acts to x axis (parallel to the surface) θmin: minimum contact angle observed when the water droplet is sliding from the substrate, θmax: maximum contact angle observed when the water droplet is sliding from the substrate, mg: gravity force, mgx: gravity force which acts to x axis (parallel to the surface) (b) Top view of the surface tension force distribution, γx: surface tension which acts to x axis (parallel to the surface), $\gamma\varphi$: surface tension which acts to perpendicular direction to the axis of inclination (c) Different shape of water droplet when different methods of tilting plate were

applied. (retrieved from Pierce 등[3]) 12
Figure 5. Natural superhydrophic surfaces (a) photograph of a water strider standing on water surface (b) SEM image of the leg with binary structure (retrieved from Feng & Jiang [1]) (c) photography of water droplet placed on a lotus leaf (d) SEM image of the binary structure of lotus leaf surface (retrieved from Li 등 [4]). 14
Figure 6. An example of rough surface to calculate surface roughness indicated by r (Wenzel's model) and f_1 (Cassie-Baxter's model) (retrieved from Lee & Michielsen [18]) 17
Figure 7. Liquid penetration into gaps between asperities for the depth of h' depicted in Figure 4 (transitional state). 18
Figure 8. The wurzite structure model of ZnO. Shaded gray and black spheres denote Zn and O atoms (retrieved from Morkoç [26]) 20
Figure 9. Process of ZnO nanorods growth and additional hydrophobicization.....25
Figure 10. Experimental settings of (a) sliding angle measurements and (b) shedding angle measurements. 29
Figure 11. Surface structure of nylon fabric treated with ZnO or DTMS: (a) DTMS alone, (b) seed solution alone, (c) ZnO nanorods at [G]=25 mM, (d) ZnO nanorods at [G]=50 mM, (e) ZnO nanorods at [G]=75 mM, (f)

ZnO nanorods at [G]=100 mM..... 32
Figure 12. Cross-sectional image of nylon fabric treated with ZnO: (a) ZnO nanorods at [G]=25 mM, (b) ZnO nanorods at [G]=50 mM, (c) ZnO nanorods at [G]=75 mM, (d) ZnO nanorods at [G]=100 mM..... 33
Figure 13. XRD patterns of the ZnO nanorods on the nylon. 36
Figure 14. Weight of specimens treated with ZnO seed or ZnO nanorods with different [G].....37
Figure 15. EDX analysis for the treated fabrics.....39
Figure 16. Schematic illustration of ZnO nanorods grown fabrics in contact with water: (a) woven fabric with micro and nano-scale roughness, (b) Flat surface with nanorods, (c) Surface in step height with nanorods.....42
Figure 17. Measurement of width (left), length (center), and the number of nanorods (right)..... 44
Figure 18. Static contact angle measurement with and without DTMS treatment..... 47
Figure 19. Wetting behavior of nylon film, nylon fabric, and ZnO nanorods grown fabric..... 48
Figure 20. Sliding angle and shedding angle measurements of DTMS treated specimens..... 51
Figure 21. Evolvement of sliding and shedding angles as a function of f_1 calculated by equation 13. 54
Figure 22. Solid area fraction (f_1) calculated by equation 13 (□ and solid area fraction (f_1) calculated by equation 9 (●).....57
Figure 23. Correlation between the level of hydrophobicity

measured by shedding angle and f_1 estimated by Equation 13 that is calculated by d, n, A (□ and Equation 8 that is calculated by **θc** and **θ1** (●).
.....58

I. 서 론

1. 연구의 필요성

최근 연잎, 소금쟁이 등 독특한 젖음 특성을 갖는 자연의 표면 구조를 모사하여 초소수성 표면을 개발하는 연구가 다수 진행되었다. 특히 초소수성 직물 개발은 학계와 산업계에서 큰 관심을 받았는데, 이는 초소수성 직물이 셀프클리닝 직물, 보호복, 아웃도어웨어 등 다양한 용도로 사용될 수 있기 때문이다[1,4].

초소수성 직물 개발에 대한 연구는 최근에 시작되었으나, 직물 위에서 물방울의 거동에 대한 연구는 1940년대부터 시작되었다. Young[5]은 편평한 표면에서의 젖음성을 이론적으로 고찰하였다. 그러나 Young[5]의 식은 편평한 표면에서만 적용이 가능하기 때문에 이후 Wenzel[6]과 Cassie & Baxter[7]가 표면 거칠기가 표면의 젖음성에 끼치는 영향을 이론적으로 설명했다. 특히 Cassie & Baxter는 기공이 있는 표면에서의 접촉각은 액체와 고체가 만나는 부분의 넓이의 액체 방울을 아래로 투영한 넓이에 대한 비율인 f_1과 액체와 기체가 만나는 부분의 넓이의 액체 방울을 아래로 투영한 넓이에 대한 비율인 f_2로 표현되는 거칠기에 의해 크게 달라진다고 설명하였다.

Cassie & Baxter의 이론적 연구 이후, 많은 연구자들이 이 이론을 실험적으로 입증하고, 원하는 정도의 소수성을 갖는 표면 설계에 대한 연구를 진행하였다. 이들 연구에서 표면에 규칙적인 모양의 거칠기를 만들기 위하여 다이싱[8], 리소그래피[9-11], 나노 물질의 코팅[12, 13], 또는 여러 방법을 혼합[14]하였으며, 개발한 표면의 소수성을 평가하였다.

Yoshimoto 등[8]은 다이싱을 이용하여 실리콘 웨이퍼 위에 다양한 직사각형 기둥 모양의 돌기를 형성하였으며, Cassie-Baxter

모델에서의 f_1 뿐만 아니라 돌기의 모양 역시 표면을 기울였을 때 물방울이 굴러 떨어지는 각도인 sliding angle에 중요한 역할을 한다는 것을 밝혔다. Martines 등[9] 과 Zhao 등[10]은 그들이 디자인한 거친 표면의 f_1과 정적접촉각, 동적접촉각 간의 관계를 조사하였으며, Cassie-Baxter 모델과 Wenzel 모델이 거친 표면에서의 젖음 특성을 설명하는 데 적합함을 보였다. Han & Gao[12]와 Sakai 등[13]은 ZnO 나노로드를 구조를 다르게하여 실리콘 웨이퍼 위에 성장시켜 표면에 거칠기를 부여하였으며, ZnO 나노로드의 길이, 밀도, 너비 등이 표면 소수성에 영향을 끼친다는 것을 알아냈다. 특히 Sakai 등[13]은 f_1을 이용하여 표면의 정적접촉각 뿐만 아니라 물방울이 표면에서 굴러 떨어질 때의 가속도와 물방울과 표면의 마찰력까지 설명하였다. Kim 등[14]은 실리콘 웨이퍼 위에 습식 식각법을 이용하여 마이크로 단위의 거칠기를 형성하고 이 위에 ZnO 나노로드를 성장시켜 마이크로-나노 단위의 이중 거칠기를 갖는 표면을 만들었다. 이중 거칠기로 인해 표면의 초소수성이 향상되었으며, ZnO 나노로드의 모양이 표면 초소수성의 크기에 중요한 영향을 끼치는 것으로 나타났다.

이외에도 수학적 방법으로 표면의 초소수성을 예측하고 표면 구조를 제안한 연구들도 수행되었다[2, 15]. 이러한 연구에 따르면, 초소수성 표면의 설계에서 중요하게 고려해야 할 점으로는 돌기 간 거리, 돌기의 모양, 액체가 돌기 틈 사이로 투과하는 정도 등이 있다.

이와 같이 초소수성 표면 설계에 대한 많은 연구들이 수행되었음에도 불구하고, 초소수성 직물에서 표면 거칠기와 소수성 간의 관계를 정량적으로 분석하는 연구가 거의 수행되지 않았다. 이는 거친 직물 표면 위에 규칙적인 모양의 구조를 형성하는 것이 매우 어렵고, 직물 위에서 젖음 특성은 직물 조직 구조[16, 17], 실의 구조[17], 표면 에너지[16-18], 나노 물질 코팅[19-21] 등 매우 다양한 요인에 의해 영향을 받기 때문으로 생각된다.

직물 표면 구조에 따른 직물의 젖음 특성을 조사한 연구를 살펴보면

다음과 같다. Michielsen & Lee[16]는 직물 단면 사진을 관찰하여 직물 조직 구조로 인한 거칠기를 Cassie-Baxter 모델을 이용하여 계산하였다. Shim 등[17]은 Michielsen & Lee[16]의 계산 방법을 적용하여 다양한 폴리에스터 직물 구조에 따른 소수성을 예측하였으며, 예측값은 실측값과 잘 맞아떨어짐을 확인하였다. 그러나 이들의 연구는 직물 구조 자체에 의한 마이크로 스케일의 거칠기만을 계산했다는 한계가 있다. 한편, Lee & Michielsen[18]은 나일론-6,6 섬유 (직경: 7~10㎛, 높이: 500~1000㎛)을 플록가공을 이용하여 폴리에스터 직물 표면에 부착하였고, Wenzel과 Cassie-Baxter 모델을 이용해서 시료의 소수성을 예측하였다. 이는 표면에 규칙적인 구조를 형성하고 개발한 초소수성 직물의 젖음 특성을 양적으로 설명한 거의 첫 번째 연구이나, 돌기의 크기가 마이크로 스케일 단위여서, 나노 스케일의 거칠기를 갖는 초소수성 직물의 젖음 특성을 설명하는 데 한계가 있을 것으로 사료된다.

최근에 초소수성 직물을 개발하는 가장 주된 원리는 직물 표면에 나노사이즈의 파티클을 코팅하여 이중구조의 거칠기 즉, 직물 구조로 인한 마이크로 스케일의 거칠기-나노 파티클로 인한 나노 스케일의 거칠기를 형성하는 것이다[19-21]. 나노 스케일의 거칠기를 갖는 직물의 초소수성을 연구한 사례가 몇 개 있으나, 대부분 거칠기를 제작하는 조건과 직물의 소수성 간의 관계를 살펴보는데 그쳤다. 이와 같이, 나노스케일 거칠기가 직물의 초소수성에 어떤 영향을 끼치는지 양적으로 분석한 연구가 부족한 실정이다.

2. 연구의 목적

본 연구의 목적은 ZnO 나노로드를 성장시킨 직물의 표면 거칠기와 소수성 간 관계를 정량적으로 분석하는 것이다. ZnO 나노로드를 나일론 직물 위에 수열합성법을 통하여 성장시켰으며, 성장 용액 농도를 다르게 하여 나노로드의 크기와 밀도를 조절하였다. 나노로드의 구조, 직물 자체의 거칠기 영향, 물이 나노로드 틈 사이로 통과해 들어가는 정도 등을 고려하여 f_1 계산식을 고안했다. 이 식에 ZnO 나노로드의 너비, 높이, 밀도를 측정한 값을 대입하여 f_1을 계산하였다. 각 시료의 소수성을 평가하기 위해서 정적접촉각과 동적접촉각 (sliding angle, shedding angle)을 측정하였다. 계산한 f_1과 시료 표면 소수성 간의 관계를 분석하였다. 연구의 순서는 Figure 1에 보기 쉽게 표현하였다.

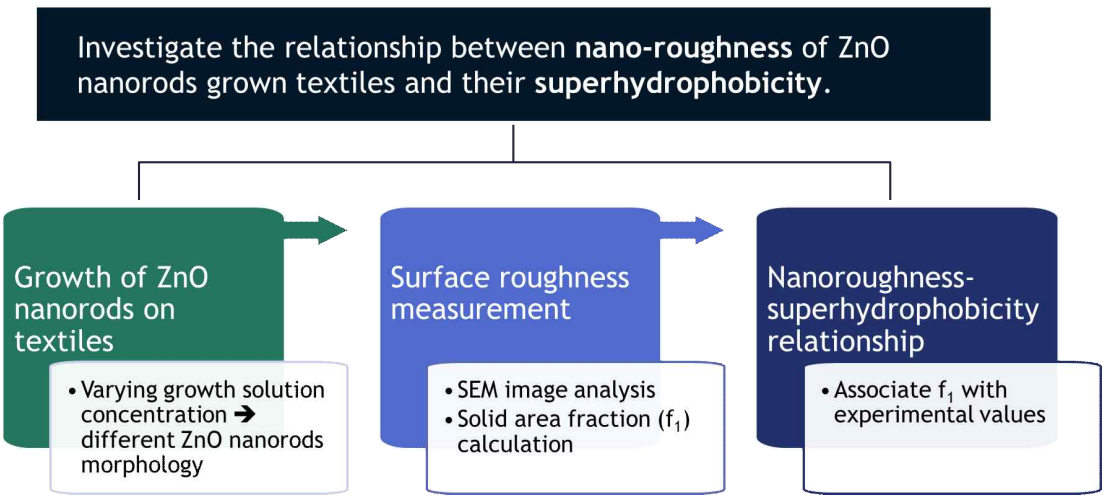


Figure 1. Scheme of the study.

II. 이 론 적 배 경

1. 초소수성 표면

1.1. 고체의 젖음 현상에 대한 기본 이론

Young[5]은 편평한 표면에서의 젖음성을 식(1)과 같이 이론적으로 고찰하였다.

$$\gamma_{lv}\cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1)$$

θ: 정적접촉각

γ_{lv}: 액체와 기체 간 계면장력 (액체의 표면장력)

γ_{sv}: 고체와 기체 간 계면장력 (고체의 표면에너지)

γ_{sl}: 고체와 액체 간 계면장력

Young[5]에 따르면, 고체-액체-기체 계면의 표면에너지가 평형에 도달하는 점에서 정적접촉각 θ가 형성된다. θ>90°인 표면을 소수성, θ<90°인 표면을 친수성이라고 한다. 특히, θ가 150° 이상인 표면을 초소수성 표면이라고 정의하며 최근에는 정적접촉각 이 150° 이상일 뿐만 아니라 접촉각 히스테리시스(전진접촉각과 후진접촉각의 차이)가 10° 이하인 표면을 초소수성 표면으로 정의하기도 한다[4].

Lee & Owens[22]는 그들의 저서에 초소수성 직물 개발에 필요한 기본 이론을 잘 정리해놓았다. 다음은 고체 젖음 현상을 설명하는 중요한 이론 중 하나인 Dupre-Young식에 대한 그들의 설명을 요약 정리한 것이다. 식(1)에서 θ와 γ_{lv}는 실험을 통하여 얻을 수 있는 값이지만, γ_{sv}와 γ_{sl}는 실험적으로 측정할 수 없는 값이다. 한편,

Dupre는 고체와 액체간 부착일 W_{sl}을 식(2)와 같이 설명하였다.

$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \qquad (2)$$

식(5)와 식(1)을 합쳐서 간단히 하면 Dupre-Young 식이 유도되며 식(3)과 같다.

$$W_{sl} = \gamma_{lv}(1 + \cos\theta) \qquad (3)$$

Fowkes에 따르면, 고체와 액체 간에 반데르발스 힘만 작용한다면 고체-액체 계면장력은 식(4)과 같다.

$$\gamma_{sl}{}^{LW} = (\sqrt{\gamma_{sv}{}^{LW}} - \sqrt{\gamma_{lv}{}^{LW}})^2 \qquad (4)$$

$\gamma_{sl}{}^{LW}$: 반데르발스 인력 (Lifshitz-van der Waals: LW)만 작용할 때의 고체와 액체 간 계면장력

$\gamma_{sv}{}^{LW}$: 반데르발스 인력 (Lifshitz-van der Waals: LW)만 작용할 때의 고체와 기체 간 계면장력

$\gamma_{lv}{}^{LW}$: 반데르발스 인력 (Lifshitz-van der Waals: LW)만 작용할 때의 액체와 기체 간 계면장력

즉, 반데르발스 힘만 작용할 때의 고체-액체 간 부착일 $W_{sl}{}^{LW}$은 식(5)과 같이 정리될 것이다.

$$W_{sl}{}^{LW} = 2\sqrt{\gamma_{sv}{}^{LW} \cdot \gamma_{lv}{}^{LW}} \qquad (5)$$

반데르발스 힘에는 영구 쌍극자-영구 쌍극자 힘, 영구 쌍극자-유도 쌍극자 힘, 유도 쌍극자-유도 쌍극자 힘(런던 분산력) 등이 있으나 고분자 표면에서는 주로 런던 분산력이 작용하기 때문에 식(5)은 식(6)와 같이 간단히 하여 사용하기도 한다.

$$W_{sl} = \gamma_{lv}(1+\cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_{sv}{}^{d} \cdot \gamma_{lv}{}^{d}} \quad (6)$$

$\gamma_{sv}{}^{d}$: 런던 분산력만 작용할 때 고체-기체 간 계면장력

$\gamma_{lv}{}^{d}$: 런던 분산력만 작용할 때 액체-기체 간 계면장력

Young의 식과 Dupre-Young 식은 고체-액체-기체 계면에서 분자간 작용하는 힘과 접촉각에 대한 관계를 고찰할 때 매우 중요한 이론들이지만, 이들은 모두 편평한 표면에서만 적용이 가능하다는 한계가 있다. 이후 Wenzel[6]과 Cassie-Baxter[7]가 표면 거칠기가 표면의 젖음성에 끼치는 영향을 이론적으로 고찰하였다.

Wenzel[6]은 거친 표면에서의 젖음 특성을 다음 식(7)와 같이 설명하였다.

$$\cos\theta_{w} = r\cos\theta \quad (7)$$

θ_{w}: 거친 표면에서 측정한 정적접촉각

r : 실제로 젖은 표면 넓이의 물방울을 아래로 투영한 넓이에 대한 비율

Wenzel의 이론에 따르면 θ>90°인 표면은 거칠기가 커질수록 접촉각이 증가하며, θ<90°일 때는 거칠기가 커질수록 접촉각이 오히려 감소할 것이다. 이후 Cassie & Baxter[7]는 Wenzel의 이론을 수정하여 기공이 있는 표면, 즉 액체가 고체뿐만 아니라 기체와 맞닿아있는 상태에서의 젖음 특성을 식(8)과 같이 설명하였다.

$$\cos\theta_{c} = f_1\cos\theta - f_2 \quad (8)$$

θ_{c}: 거친 표면에서 측정한 정적접촉각

f_1: 액체와 고체가 만나는 부분의 넓이의 액체 방울을 아래로 투영한 넓이에 대한 비율

f_2: 액체와 기체가 만나는 부분의 넓이의 액체 방울을 아래로 투영한 넓이에 대한 비율

한편 많은 연구자들은 식(8)을 변형하여 식(9)와 같이 사용하기도 한다.

$$\cos\theta_c = f_1 \cos\theta_1 - (1 - f_1) \qquad (9)$$

즉, 식(9)는 원래 Cassie-Baxter가 주장한 식(8)에서 $f_2 = 1 - f_1$ 이라고 가정하여 계산이 편리하도록 식을 변형한 것이다. 그러나 Milne & Amirfazli[2]의 연구에 따르면 식(9)를 사용하여 고체 표면에서의 접촉각 측정값을 해석하거나 예측할 때 오류가 생길 가능성이 크므로 주의해야 한다. Figure 2에서 볼 수 있듯이, $f_2 = 1 - f_1$ 이라는 가정은 고체-액체 계면과 액체-기체 계면이 모두 편평하고 액체가 돌기 틈 사이로 들어가지 않는 경우에만 성립되기 때문이다.

또한, Milne & Amirfazli[2] 는 중요한 점을 지적하였는데, 거친 표면의 돌기 틈 사이로 물방울이 완전히 스며들어 고체 표면을 다 적시면 Cassie-Baxter 모델의 f_1은 Wenzel 모델의 r과 동일한 값을 갖는다는 것이다. Cassie & Baxter[7] 도 이 점을 그들의 논문에서 지적하였으며 f_2=0인 표면에서 식(8)은 Wenzel 모델인 식(7)로 유도된다고 하였다. 즉, Wenzel 모델과 Cassie-Baxter 모델의 중간 정도의 젖음 특성(transitional state)을 가질 수도 있다는 것이다. 고체의 젖음 특성을 설명한 Young, Wenzel, Cassie-Baxter, transitional state를 각각 Figure 3에 표현하였다.

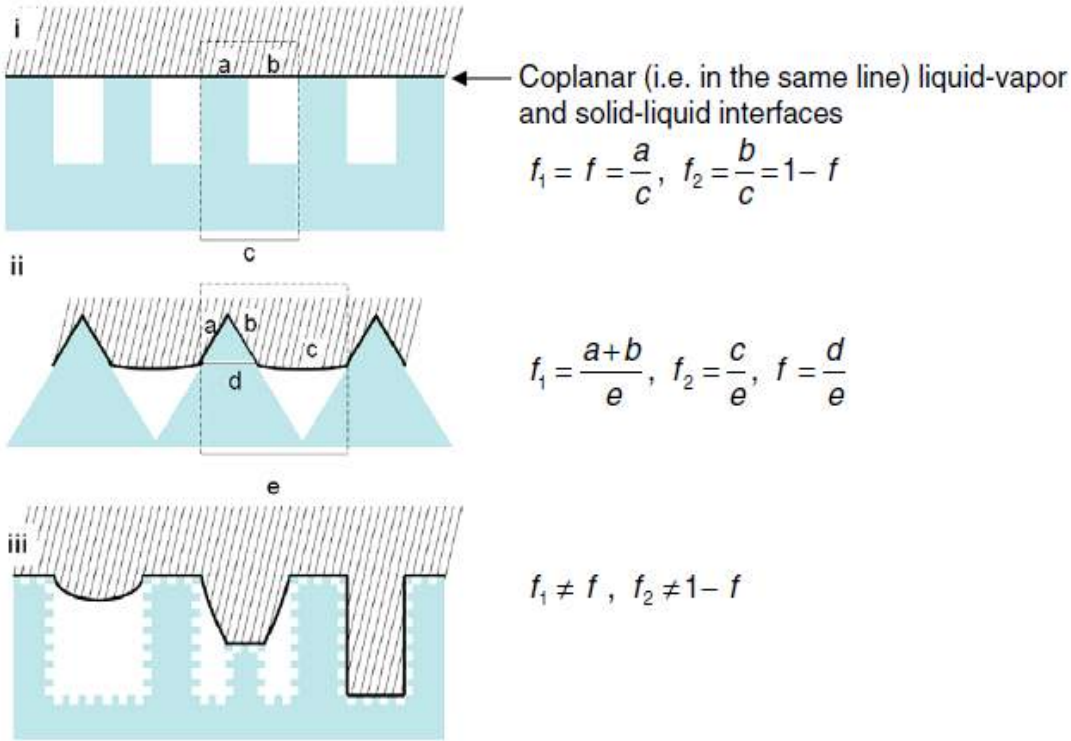


Figure 2. Schematic illustrations of different cases of wetting states on rough surfaces and calculation of f_1, f_2 (retrieved from Milne & Amirfazli [2]).

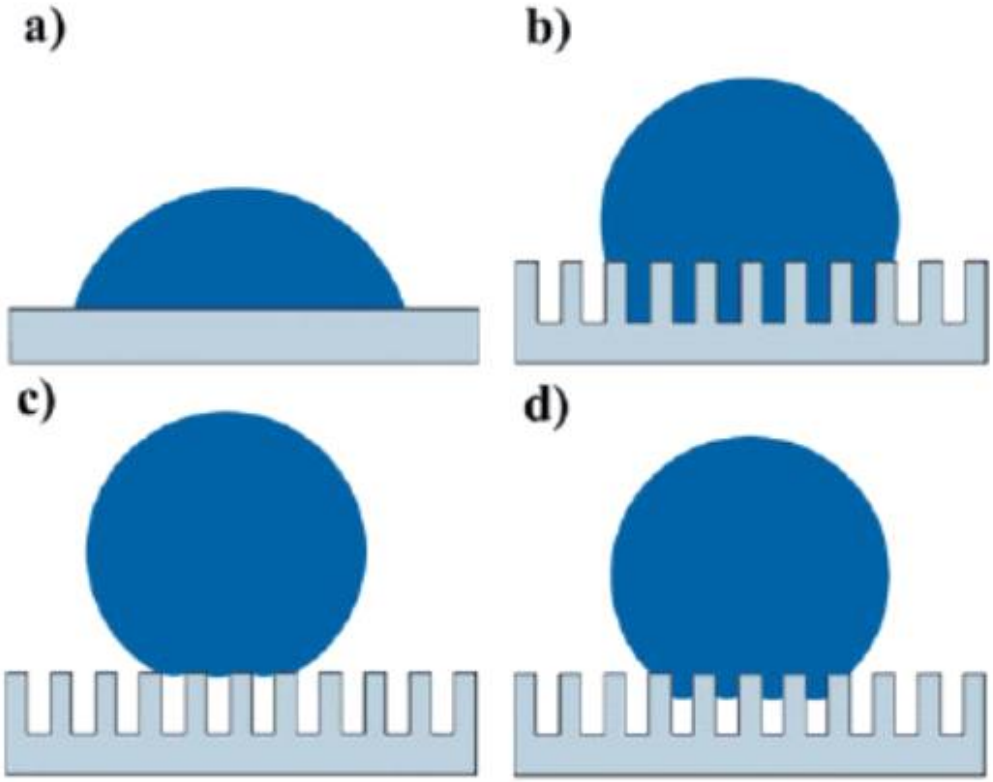


Figure 3. Different wetting states on solid substrates (a) a liquid drop on a flat surface (Young's model) (b) fully wetted rough surface (Wenzel's model) (c) a liquid drop sits on top of asperities of rough surface (Cassie-Baxter's model) (d) intermediate state between the Wenzel and the Cassie-Baxter state (retrieved from Feng & Jiang[1]).

지금까지 살펴본 이론들은 표면의 정적접촉각을 고려하여 설계된 이론들이다. 그러나 최근에는 표면에서의 동적접촉각의 중요성이 높아지고 있다. 동적접촉각에는 sliding angle, 접촉각 히스테리시스 등이 있다. 여러 가지 측정방법이 있지만, 일반적으로 sliding angle은 시료 표면을 기울였을 때 물방울이 굴러 떨어지기 시작하는 각도를 의미하며, 접촉각 히스테리시스는 물방울이 굴러 떨어질 때 전진각과 후진각의 차이를 의미한다. 대체로 고체 표면에서 액체가 Wenzel 상태를 형성하고 있으면 물방울이 굴러 떨어지지 않고, Cassie-Baxter 상태를 형성하면 작은 각도로 시료를 기울여도 물방울이 잘 굴러 떨어지는 것으로 여겨진다[1]. 여러 연구에 따르면 표면의 거칠기가 변하면 젖음 특성이 다른 상태로 변한다[2, 23].

고체-액체-기체 간 계면장력의 방향이 물방울이 굴러 떨어지는 데에 유리한 방향으로 형성되면 sliding angle이 더 잘 발생한다는 주장도 있다[1, 3]. 물방울이 표면에서 굴러 떨어질 때, 물방울의 3차원적인 모양에 따라서 물방울에 작용하는 계면장력의 방향과 분포가 달라진다(Figure 4 (a), (b)). 중력을 분해하면 물방울이 굴러 떨어지려는 방향으로 중력의 일부가 작용하고 이 힘에 의해서 물방울이 굴러 떨어진다. 한편, 액체-기체 계면장력을 분해했을 때 중력과 반대되는 방향의 힘은 물방울이 굴러 떨어지는 것을 막을 것이고, 계면장력을 분해한 힘이 물방울이 굴러 떨어지려는 방향으로 많이 가해질수록 물방울이 잘 굴러 떨어지도록 도와줄 것이다. 즉, 물방울의 형태가 계면장력을 분해한 힘의 분포에 큰 영향을 끼치고, 표면의 sliding angle 측정값을 다르게 한다는 것이다(Figure 4 (c)).

종합해보면 표면의 거칠기에 따라서 표면의 동적접촉각이 큰 영향을 받을 것임을 알 수 있다.

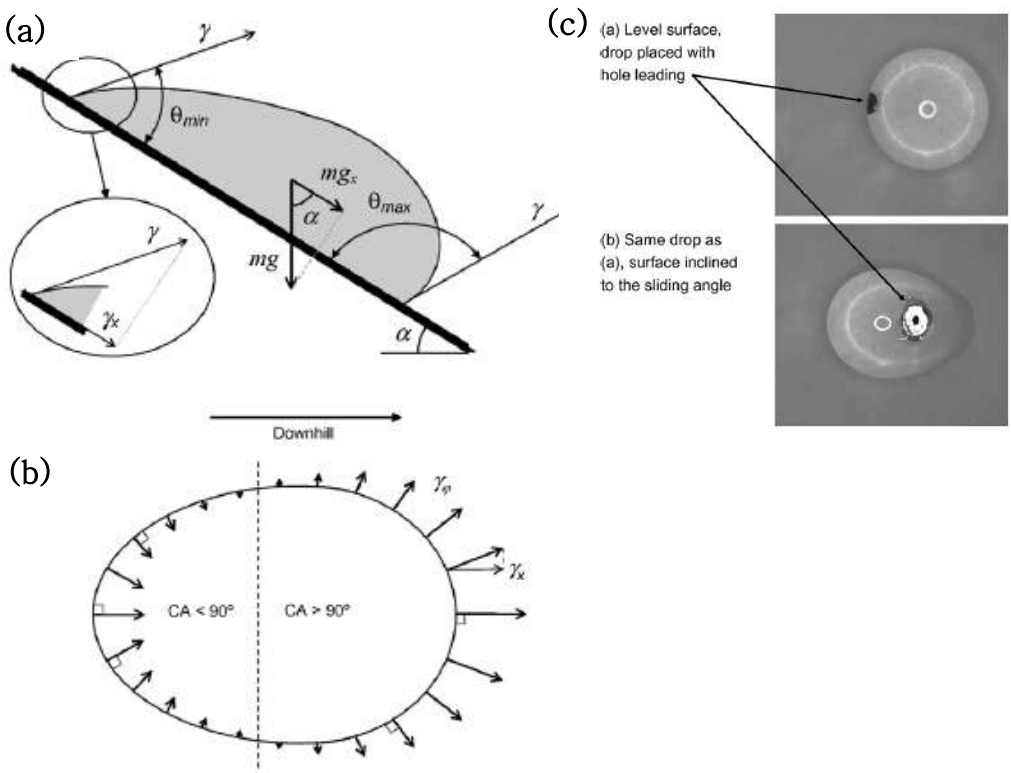


Figure 4. Schematic illustration of water sliding angle (a) Profile of a water droplet when the substrate is tilted α°. γ: surface tension, γ_x: surface tension which acts to x axis (parallel to the surface) θ_{min}: minimum contact angle observed when the water droplet is sliding from the substrate, θ_{max}: maximum contact angle observed when the water droplet is sliding from the substrate, mg: gravity force, mg_x: gravity force which acts to x axis (parallel to the surface) (b) Top view of the surface tension force distribution, γ_x: surface tension which acts to x axis (parallel to the surface), γ_φ: surface tension which acts to perpendicular direction to the axis of inclination (c) Different shape of water droplet when different methods of tilting plate were applied. (retrieved from Pierce 등[3])

1.2. 자연계의 초소수성 표면

연잎은 자연계에서 가장 유명한 초소수성 표면 중 하나이다. 연잎 위에서 물방울의 접촉각은 160° 이상, 접촉각 히스테리시스는 2° 이하로 알려져 있다. 연잎의 초소수성은 표면에 분비되는 소수성 왁스와 5~9㎛ 크기의 돌기 위에 평균 120㎚의 작은 돌기가 형성되어 있는 이중 구조 때문으로 생각된다. 연잎의 왁스 자체의 접촉각은 110°로 소수성이 크지 않지만, 이중 구조의 거칠기가 부여되어 연잎 표면에서 물방울이 잘 굴러 떨어지는 등 초소수성을 갖게 되는 것으로 사료된다. 연잎과 더불어 소금쟁이의 다리도 초소수성 표면의 유명한 사례 중 하나이다. 소금쟁이의 다리 역시 표면에 소수성 물질이 분비되고, 마이크로-나노 돌기로 구성된 이중구조를 갖기 때문에 초소수성을 띄는 것으로 알려져 있다[1, 4]. Figure 5에 연잎과 소금쟁이 다리의 SEM 사진을 나타냈다.

직물은 직물 조직이나 실의 구조로 인해 자체에 마이크로 거칠기를 갖고 있어 초소수성을 부여하기에 매우 적합한 물질로 알려져 있으며, 연잎의 구조를 모사하여 초소수성 직물을 개발하는 연구가 다수 진행되었다.

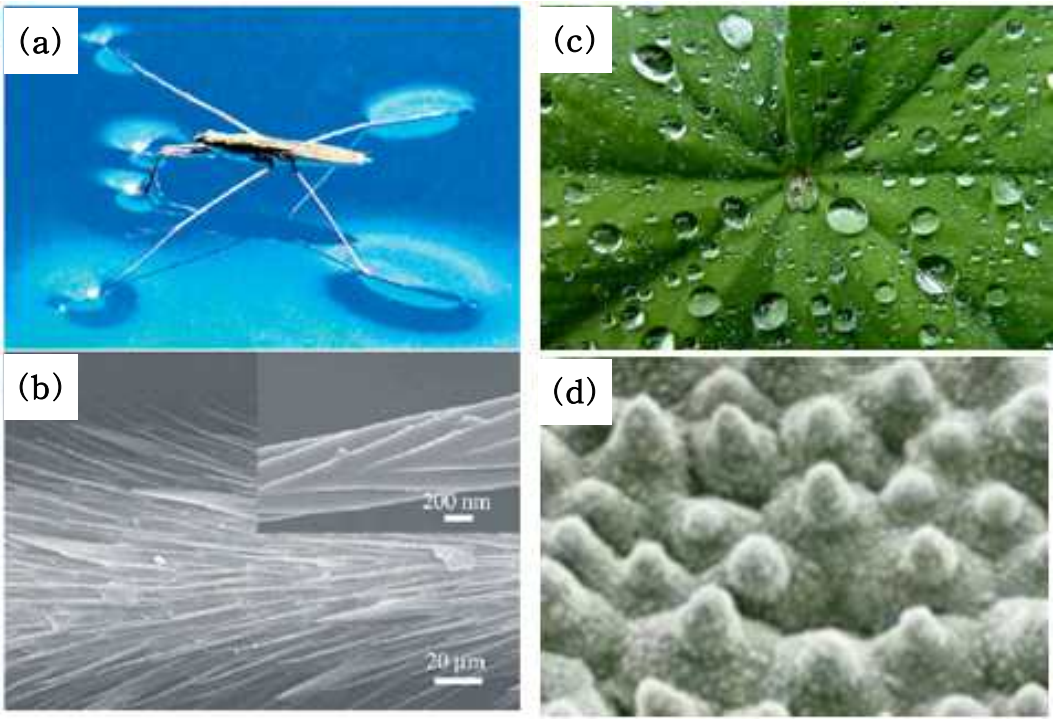


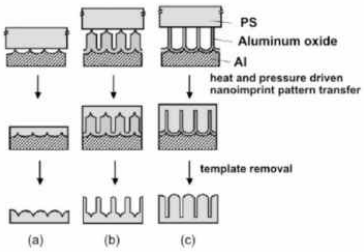
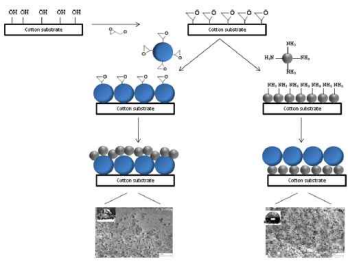
Figure 5. Natural superhydrophic surfaces (a) photograph of a water strider standing on water surface (b) SEM image of the leg with binary structure (retrieved from Feng & Jiang [1]) (c) photography of water droplet placed on a lotus leaf (d) SEM image of the binary structure of lotus leaf surface (retrieved from Li 등 [4]).

1.3. 초소수성 표면 제작 방법

Li 등[4]은 그들의 리뷰 논문에 초소수성 표면 제작 방법을 잘 정리해놓았으며 다음 Table 1은 그들의 초소수성 표면 제작 방법에 대한 고찰을 요약, 정리한 것이다. 각 제작방식에 대한 이해를 돕기 위해서 Table 1에 제작 방법을 잘 표현한 대표적인 모식도를 삽입하였다.

Li 등[4]은 초소수성 표면 제작 방법을 크게 하향식 접근방법, 상향식 접근방법, 혼합 방법으로 분류하였다. 단순히 표면에너지를 낮추는 것만으로는 초소수성 표면을 만들기 어렵기 때문에 표면에 거칠기를 매우 다양한 방법으로 부여하는 것을 확인할 수 있다. 하지만 모든 방법을 초소수성 직물 개발에 응용할 수 있는 것은 아니다. Yao 등[24]에 따르면, 초소수성 직물 개발에 가장 활발히 사용되는 방법은 졸겔법과 플라즈마 처리 방법이다. 졸겔법은 직물 표면에 처리가 쉽고, 다양한 기능을 부여할 수 있다는 장점이 있고, 플라즈마 처리는 화학물질을 많이 사용하지 않기 때문에 친환경적이고 간편하다는 장점이 있기 때문이다.

Table 1. Classification and summary of methods in preparation superhydrophobic surfaces

분류	설명
하향식 접근방법 (Top-down approaches)	도구나 레이저 등을 이용해 표면에 특정한 모양 형성하는 방법 [e.g.] templation, photolithography, plasma treatment  (retrieved from Li 등[4])
상향식 접근방법 (Bottom-up approaches)	기질 표면에서 작은 물질을 조합하여 큰 구조를 형성하게 하는 방법 [e.g.]chemical deposition, colloidal assemblies, layer by layer deposition, sol-gel methods  (retrieved from Athauda & Ozer[19])
복합방법 (Combination of Top-down and Bottom-up approaches)	하향식과 상향식 접근방법을 혼합한 것으로, 두 방법의 장점을 모두 살릴 수 있는 방법. 일반적으로 하향식 접근방법을 사용하여 표면에 큰 구조를 만들고 이후 상향식 접근방법을 사용하여 작은 구조를 형성. 연꽃잎의 이중구조를 모사하는데 유리함 [e.g.] combination methods based on chemical vapor deposition (CVD), micelles, electrospinning

1.4. 초소수성 표면의 거칠기 계산

Wenzel 모델에서 roughness factor(r)는 실제로 젖은 표면 넓이의 물방울을 아래로 투영한 넓이에 대한 비율로 정의한다. Cassie-Baxter 모델에서 solid area fraction (f_1)은 액체와 고체가 만나는 부분의 넓이의 액체 방울을 아래로 투영한 넓이에 대한 비율로 정의한다. 이를 이해하기 위해서 Figure 6와 같이 반지름이 R이고 높이가 h인 원통모양의 돌기가 d의 간격으로 균일하게 서있는 표면에서의 r과 f_1를 계산해보자.

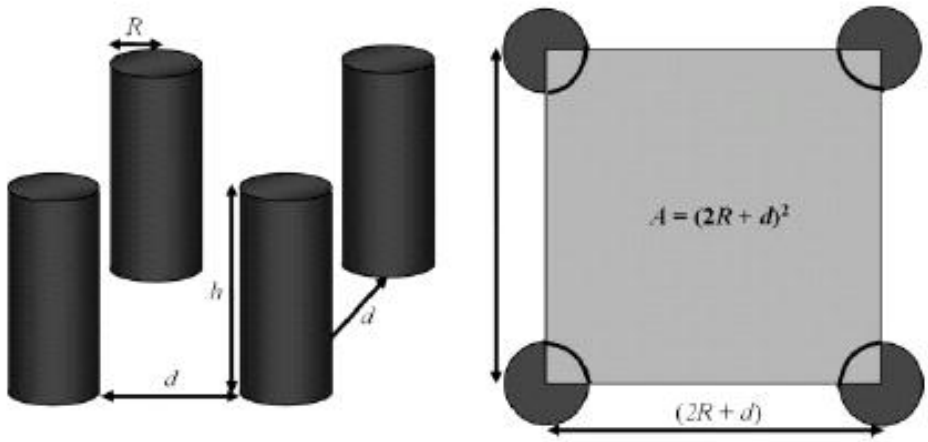


Figure 6. An example of rough surface to calculate surface roughness indicated by r (Wenzel's model) and f_1 (Cassie-Baxter's model) (retrieved from Lee & Michielsen [18]).

$$\mathbf{r} = \frac{(2R+d)^2 + 2\pi Rh}{(2R+d)^2} \qquad \text{(Wenzel state)} \quad (10)$$

$$f_1 = \frac{\pi R^2}{(2R+d)^2} \qquad \text{(Cassie -Baxter state)} \quad (11)$$

물방울이 Wenzel 모델과 같이 돌기를 완전히 다 적신 상태라면 물

방울이 올라가 있는 윗면의 넓이뿐만 아니라 물이 적시는 돌기 옆면의 넓이까지 모두 고려해서 식(10)과 같이 계산해야 한다. 한편, 물방울이 Cassie-Baxter 모델과 같이 물방울이 돌기 윗부분에만 살짝 올라가 있는 상태라면 물방울과 원통돌기 윗면이 만나는 넓이만을 고려하여 식(11)과 같이 계산하면 된다. Figure 7와 같이 물방울이 돌기 틈 사이로 h'(0<h'<h)의 깊이만큼 투과해 들어가는 Wenzel과 Cassie-Baxter의 중간상태(transitional state)로 존재할 때는 f_1 계산이 식(12)와 같이 약간 더 복잡해진다.

$$f_1 = \frac{\pi R^2 + 2\pi R h'}{(2R+d)^2} \qquad \text{(transitional state)} \quad (12)$$

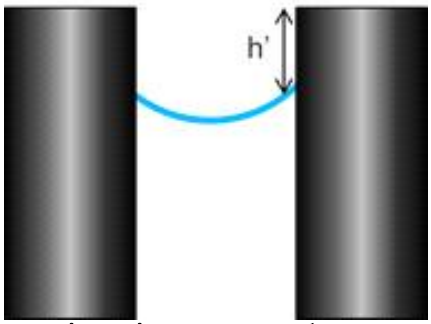


Figure 7. Liquid penetration into gaps between asperities for the depth of h' depicted in Figure 4 (transitional state).

Figure 7의 구조에서 h'=0일 때 Cassie-Baxter state 인 것이고 h'이 h에 가까워질수록 Wenzel state에 더 가까워지는 것이다.

2. 산화아연

2.1. 결정 구조

산화아연(ZnO) 결정은 울자이트 결정 구조로 되어있다. 울자이트 결정 구조는 육방결정계의 종류 중 하나이다. 결정계수는 a=0.3296nm, c=0.52065nm이다. 이상적인 울자이트 구조의 c/a = 1.633으로 알려져 있으며, ZnO 결정의 c/a 비율은 1.5796으로 거의 이상적인 울자이트 결정구조를 갖는다고 할 수 있다.[25]

울자이트 결정구조의 내부를 들여다보면 Zn^{2+}이온과 O^{2-}이온이 정사면체를 이루며 배열되어 있다. 즉, Figure 8에서 볼 수 있듯이 Zn^{2+}이온(O^{2-}이온)을 O^{2-}이온(Zn^{2+}이온)이 감싸고 있는 구조인 것이다. 정사면체 모양으로 결합하는 것은 전형적인 sp^3 공유결합의 형태이지만, 이온결합의 특성도 보인다. 정사면체 형태를 이루며 결합을 하기 때문에 산화아연 결정은 c축 방향으로 Zn^{2+}이온과 O^{2-}이온이 번갈아 가며 배열되어있다. 이러한 배열 때문에 산화아연 결정의 c축 방향 표면은 극성을 띄어 다른 방향의 표면보다 더 높은 표면에너지를 갖는다. 산화아연 결정의 방향마다 다른 표면에너지를 갖기 때문에, 방향별 반응속도를 실험적으로 조절하여 독특한 구조를 만들 수 있다[25, 26].

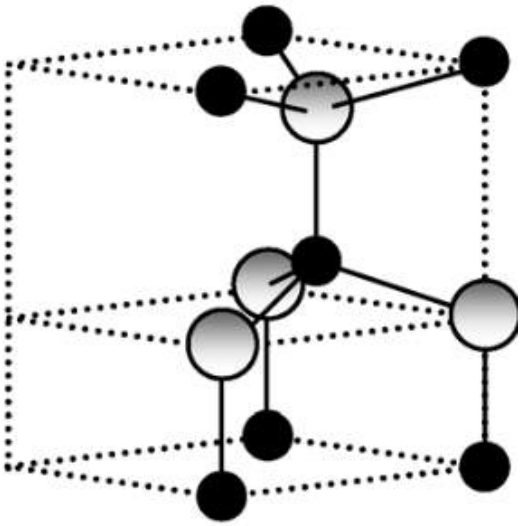


Figure 8. The wurzite structure model of ZnO. Shaded gray and black spheres denote Zn and O atoms (retrieved from Morkoç [26]).

2.2. 합성방법

ZnO 나노구조는 주로 아연과 산소, 혹은 산소화합물 기체를 챔버 안으로 이동, 반응시켜 ZnO 나노구조를 합성하는 방법인 기상법에 의해 합성된다[27]. 그러나 이러한 방법은 350℃ 이상의 고온에서 진행되고, 고가의 장비가 필요하며 합성되는 물질의 구조를 완벽하게 통제 못 한다는 단점이 있다[28]. 따라서 많은 연구자들이 화학 용액을 기본으로 하여 ZnO 나노구조를 저온에서 합성하는 수열합성법에 대한 연구를 진행하였으며, 나노벨트, 나노니들, 나노로드 등 다양한 구조[29, 30]와 합성 촉진방법[31], 합성원리[32, 33] 등이 제안되었다.

특히, 수열합성법을 통하여 실리콘 웨이퍼[13, 32, 33], Zn foil[30, 34], 직물[31, 35] 등 다양한 기질 위에 ZnO 나노로드 구조를 합성한 연구가 다수 진행되었다. 이러한 연구를 종합해보면, 수열합성법은 대체로 두 단계로 나누어 진행된다. 화학반응에서 반응이 시작될 핵의 합성에 에너지가 가장 많이 들기 때문에 첫 번째 단계에서 기질 위에 seed를 코팅하여 ZnO 나노로드가 합성될 핵을 만든다. 두 번째 단계에서 기질을 성장용액에 충분히 처리하여 seed 위에 (001) 방향으로 ZnO가 달라붙어 ZnO 나노로드가 합성되도록 한다. Seed의 크기, 성장용액의 농도, pH, 반응온도, 반응시간 등에 따라서 ZnO 나노로드의 모양, 길이, 너비, 밀도 등이 달라진다.

종합해보면, 직물 위에 ZnO 나노구조를 성장하는 방법으로 낮은 온도에서 합성이 가능하고, 고가의 장비 없이 일반 실험실에서 사용하는 장비와 화학약품으로 실험진행이 가능한 수열법이 많이 쓰이고 있다. 특히, 용액의 농도와 같이 간단하고 수치화 할 수 있는 실험조건을 변화하여 ZnO 나노로드 구조를 변화할 수 있다는 장점이 있어 직물 관련 연구에 수열법이 적합하다고 할 수 있다.

Ⅲ. 실 험

1. 시료 및 시약

나일론 필름과 직물을 기질로 사용하였으며, 필름과 직물 모두 나일론-6로 구성되어있다. 필름은 한교IC(한국), 직물은 영풍필텍스(한국)에서 구입하여 사용하였다. 직물의 특성은 아래 Table 2와 같다.

Table 2. Characteristics of nylon fabrics

Yarn count (Denier)	210
Weight (g/㎡)	106.54
Thickness (mm)	0.176
Weave type	plain

Zinc acetate dihydrate (>99.5%), trietylamine (>99.0%), sodium hydroxide (>96.0%), citric acid (>99.5%), Triton X-100, isopropyl alcohol (>99.5%), zinc nitrate hexahydrate (>98.0%), hexamethylenetetramine (>98.5%), ethyl alcohol(>99.9%)은 모두 대정케미컬(한국) 제품을 사용했으며 n-Dodecyltrimethoxysilane (>93.%)는 세진 씨아이(한국) 제품을 구입하여 사용했다.

2. 실험 방법

2.1. 정련

나일론 직물은 2cm x 5cm의 직사각형 모양으로 자른 후 정련하였다. 정련 용액은 5.0g의 NaOH, 1.5g의 Triton™ X-100, 0.75 g의 citric acid를 500 mL 증류수에 용해하여 준비하였다[28]. 나일론 직물을 정련용액에 넣고 100 ° C 에서 1 시간 동안 교반하였다. 정련한 나일론 직물은 증류수로 잘 헹군 후 공기 중에 건조하였다.

2.2. ZnO seed 코팅

정련한 나일론 직물 위에 ZnO seed를 코팅하고 ZnO 나노로드 성장하는 과정은 Athauda 등[28]의 연구를 참고하여 진행하였다. 1.10 g (5.0mmol)의 zinc acetate dihydrate를 50.0mL의 isopropyl alcohol에 용해하여 100mM zinc acetate dihydrate 용액을 제조했다. 이 용액을 85℃ 에서 15분 동안 교반기를 이용하여 격렬하게 저어줬다. 이후, 700㎕의 triethylamine (5.0mmol)를 용액 속에 한 방울씩 떨어뜨려 주었다. 투명하게 변한 용액을 85℃에서 10분간 더 저어주었다. 용액을 교반기에서 뺀 후 실온에서 3시간 방치하였다. 이와 동일한 방법으로 zinc acetate dihydrate의 양을 1.37g, 0.83 g, 0.55g으로 달리하고, triethylamine의 양을 875㎕, 525㎕, 350㎕로 달리하여 125mM, 75mM, 50mM의 seed 용액을 준비하였다.

정련한 직물을 ZnO seed 용액에 8분간 침지하여 코팅한 후, ethanol로 헹구었다. 코팅한 직물을 120℃에서 1시간 동안 오븐에 넣고 건조하였으며, 12시간 동안 실온에서 더 건조하였다.

2.3. ZnO 나노로드 성장

성장용액 준비는 다음과 같은 과정을 통하여 실시하였다. 7.71g (0.05mol) hexamethylenetetramine을 550mL 증류수에 용해하여 100mM 용액을 준비하였다. 이 용액에 16.4 g의 zinc nitrate hexahydrate (0.05mol)를 넣고 교반기를 이용하여 24시간 동안 실온에서 저어주었다. ZnO 나노로드의 구조를 변화시키기 위해서 다른 농도의 성장용액에 처리하였고, 준비한 100mM 용액을 희석하여 75mM, 50mM, 25mM 용액을 만들었다.

나일론 직물 위에 ZnO 나노로드가 균일하게 성장할 수 있도록, 슬라이드 글라스 위에 나일론 직물을 스카치™ 테이프 (3M, 한국)을 이용하여 고정하였다. 이 시료를 100mL의 성장용액 속에 수직으로 고정시킨 후, 95℃ 오븐에서 8시간 동안 처리하였다. 시료와 성장용액이 든 용기를 오븐에서 꺼낸 후, 실온에서 12시간 동안 놔두어 반응이 충분히 일어나도록 하였다. 이후 시료를 성장용액 속에서 꺼내고 증류수로 충분히 헹군 뒤 실온에서 공기 중에 건조하였다.

2.4. 소수화

Ashiraf 등[20]의 방법을 이용하여 시료의 표면 소수화를 진행하였다. 200 ㎕의 n-dodecyltrimethoxysilane를 세라믹 용기에 넣은 후, 이 용기를 광구병의 바닥에 위치하도록 한다. 광구병 속에 나노로드를 성장시킨 시료 4개를 수직이 되도록 넣은 후 150℃ 진공오븐에서 3시간동안 처리하여, 기화된 DTMS가 시료 표면에 달라붙는 기상 증착법이 진행되도록 하였다.

실험 과정의 전반적인 진행은 Figure 9에 나타내었다.

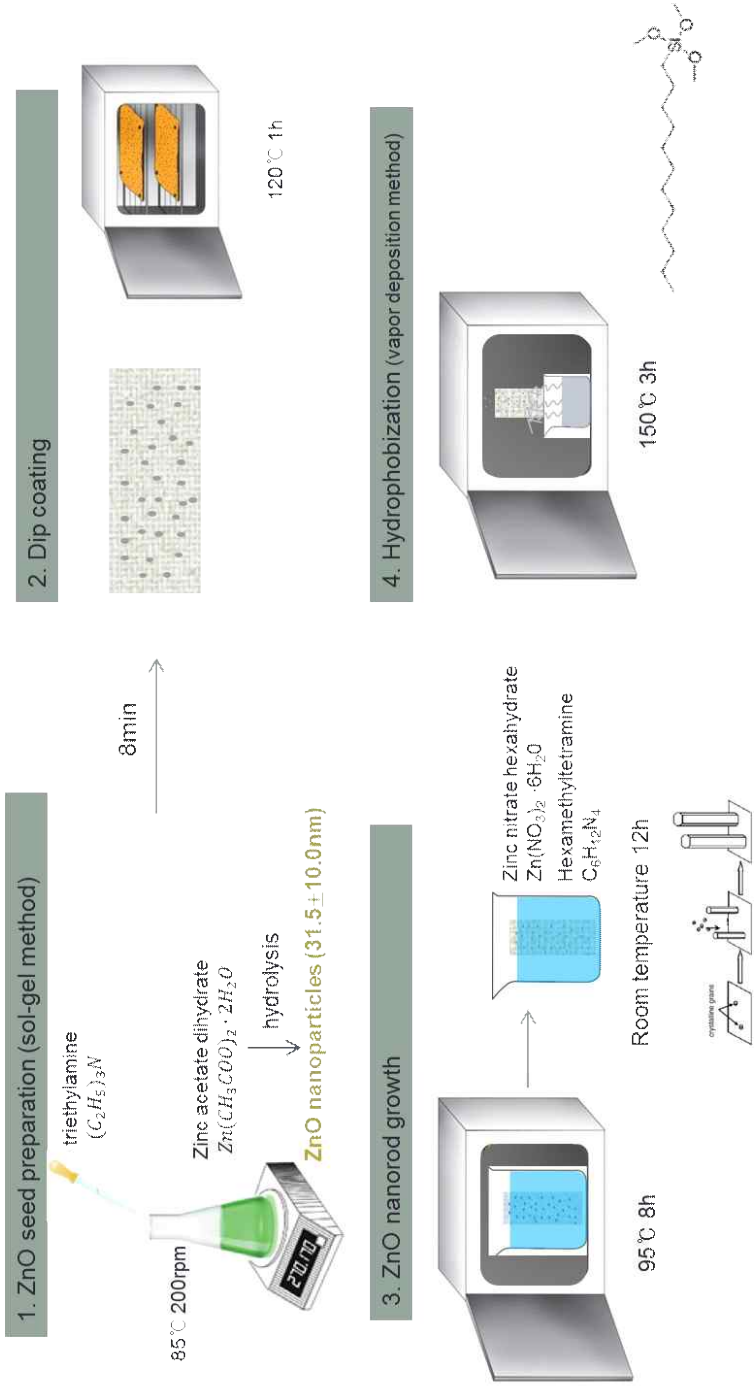


Figure 9. Process of ZnO nanorods growth and additional hydrophobicization.

3. 시료 특성 분석 및 평가

3.1. 표면 특성 분석

ZnO 나노로드를 성장시킨 나일론 직물의 표면 특성은 전자주사현미경 (Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM, JSM-7600F, JEOL, Germany)을 이용해 관찰하였다.

이미지 처리 프로그램인 Image J (Image J 1.47v, National Institute of Health, USA)을 이용하여 FE-SEM 이미지를 분석하여 ZnO 나노로드의 너비, 길이, 밀도를 측정하였다. SEM이미지 하단에 나오는 척도의 길이를 image J로 측정한 뒤, 나노로드의 구조를 측정하여 척도에 대한 비율을 계산해서 실제 크기를 환산하는 방법으로 측정하였다. 10개 이상의 나노로드를 선택하여 너비와 길이를 측정했고, 이 값들을 평균하여 대표 값으로 보였다. 각 시료 당 5개의 FE-SEM 이미지에 보이는 ZnO 나노로드 개수를 세었고 이 값을 평균하여 ZnO 나노로드 밀도로 보였다.

3.2. 결정 구조 분석

직물 표면에 성장한 ZnO 나노로드의 결정 구조는 X-ray Diffractometer (XRD) with General Area Detection Diffraction System (GADDS) (Bruker, Germany)로 분석하였다. Cu Kα선을 300초 조사하였으며, step size는 0.02로 하였고 2Θ=0-40°로 설정하였다. Generator는 40kV, 45mA로 작동하였으며 Cu Kα선의 파장 λ(Radiation)=1.5406 이었다.

3.3. 시료 무게 측정

2㎝ x 5㎝ 크기의 시료를 전자저울을 이용하여 소수점 넷째 자리까지 무게를 측정하였다. 모든 시료의 무게는 3회 측정 후 평균하였다. 이를 통해서 ZnO seed 코팅 및 ZnO 나노로드가 표면에 얼마나 처리되었는지 확인하고자 했다. 무게증가율은 미처리 나일론 시료의 무게에 비해서 ZnO 처리 후 시료의 무게가 어떻게 변했는지 계산한 것이며 다음 식과 같이 계산하였다.

$$\text{weight increase (\%)} = \frac{W_s - W_n}{W_n} \cdot 100$$

W_s: weight of specimen

W_n: weight of untreated nylon fabric

3.4. 표면 화학 조성 분석

표면 화학 조성은 Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX, Aztec, Oxford Instruments, UK)를 통하여 분석하였다. EDX는 FE-SEM 기기 안에 설치되어 있기 때문에 SEM이미지를 찍으면서 동시에 측정할 수 있다.

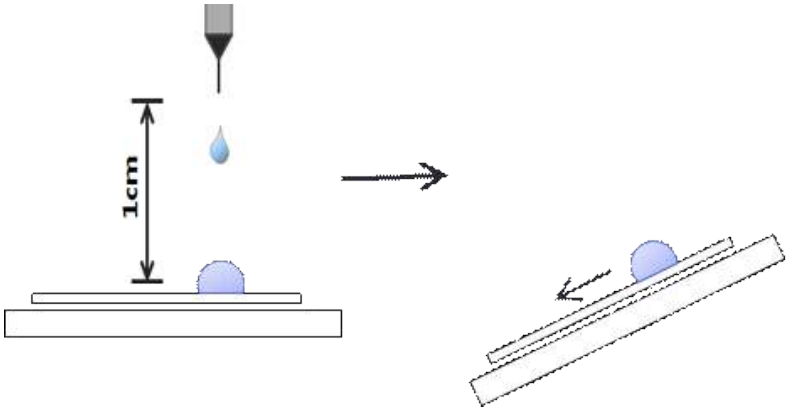
3.5. 초소수성 분석

직물의 초소수성을 측정하기위해서 정적접촉각, 동적접촉각으로는 sliding angle과 shedding angle을 contact angle meter (Theta Lite Optical Tensiometer, KSV Instruments, Finland)를 이용해 실온에서 측정하였다. 접촉각을 측정할 시료는 슬라이드 글래스 위에 스카치™ 테이프를 이용하여 편평하게 고정시켰고, 3μl 증류수를 각기 다른 다섯 군

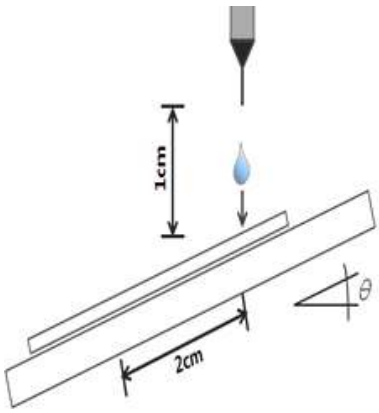
데에 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다. 물방울을 떨어뜨린 후 1초 뒤에 정적접촉각을 측정하였다.

시간에 따른 접촉각 변화를 살펴보기 위해서 정적접촉각 측정과 같은 방법으로 시료 위에 물방울을 떨어뜨리고 1초 간격으로 접촉각 이미지를 취하였으며, 물방울을 떨어뜨리고 600초 이후까지 측정하였다.

Sliding angle과 shedding angle을 측정하기 위해서, 시료를 슬라이드 글래스 위에 스카치™ 테이프로 고정시켰고, 슬라이드 글래스 뒷면에 양면테이프를 붙여서 주문 제작한 장치에 고정하였다. 자세한 실험 조건 설정은 Zimmerman 등[36]의 연구에 따랐다. 증류수를 떨어뜨릴 주사바늘을 시료의 1㎝ 위에 고정시키고, 13㎕ 물방울을 시료 표면에 떨어뜨린 뒤 시료를 1°씩 기울였다. Sliding angle 측정 시에는 시료가 편평한 상태일 때 물방울을 떨어뜨리고, 시료를 1°씩 기울여서 물방울이 2㎝ 굴러 떨어지기 시작하는 각도를 측정하였다. Shedding angle은 이미 기울어져있는 시료에 물방울을 떨어뜨리는데, 물방울이 2㎝ 굴러 떨어질 때, 가장 작게 시료를 기울인 각도를 측정하였다. 모든 실험은 5회씩 반복하여 측정하였다. Sliding angle과 shedding angle 측정 방법은 Figure 10에 표현하였다.



(a)



(b)

Figure 10. Experimental settings of (a) sliding angle measurements and (b) shedding angle measurements.

Ⅳ. 결 과 및 고 찰

1. ZnO 나노로드를 성장시킨 직물의 표면 특성

ZnO 나노로드를 직물 위에 균일하면서도 실험조건에 따라 다른 구조로 성장시킬 수 있는 조건을 탐색하기 위해서 예비실험을 실시하였다. seed 용액의 농도[S]가 25, 50, 75, 100mM일 때 다양한 농도의 성장 용액에 처리하고, SEM이미지를 분석하여 나노로드의 구조를 확인하여 본 연구의 목표에 가장 적합한 실험 조건을 선택하고자 했다. 예비실험 결과 [S]=100mM, 성장용액 농도[G]는 25, 50, 75, 100mM로 하였을 때 가장 나노로드가 균일하게 성장하였고 [G]를 달리하였을 때 ZnO 나노로드의 구조가 명확하게 달라졌다. Figure 11, Figure 12과 Table 3에서 알 수 있듯이, 성장용액의 농도가 커질수록 나노로드의 너비는 커지고 길이는 짧아졌다. 이러한 경향은 반응의 평형 매커니즘을 통해 설명할 수 있다.[32, 33] 성장용액의 Zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)가 Zn^{2+} 이온을, 물 분자는 O^{2-} 이온을 제공하며, 이 두 이온이 반응하여 ZnO 나노로드를 합성하는 것이다. 자세한 화학반응은 아래 반응식과 같다. [G]가 증가할수록, 성장용액의 hexamethylenetetramine($C_6H_{12}N_4$)의 양이 증가하기 때문에 아래 화학식에서 반응은 오른쪽 방향으로 이동한다. 울자이트 ZnO 결정은 (001)과 같은 세로방향 표면은 극성을 갖고 (101), (100) 방향과 같이 가로방향 표면은 비극성을 띈다. ZnO가 합성되는 반응은 흡열반응이기 때문에, 극성을 갖는 표면에서 ZnO가 합성되면 더 강한 극성결합이 생겨서 비극성 표면에서 ZnO가 합성될 때보다 열을 더 많이 방출한다. 따라서 흡열반응을 하는 방향으로 반응이 움직일 때는 세로방향 보다는 가로방향으로 ZnO나노로드가 성장하는 것이다. 즉, [G]가 커질수록 나노로드의 너비는 커지고 길이는 짧아진다.

$$C_6H_{12}N_4 + 6H_2O \rightarrow 6HCHO + 4NH_3$$

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4{}^{+} + OH^{-}$$

$$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Zn(NH_3)_4{}^{2+}$$

$$Zn^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Zn(OH)_2 \; or \; Zn(NH_3)_4{}^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Zn(OH)_2(NH_3)_4$$

$$Zn(OH)_2/Zn(OH)_2(NH_3)_4 \rightarrow ZnO + H_2O$$

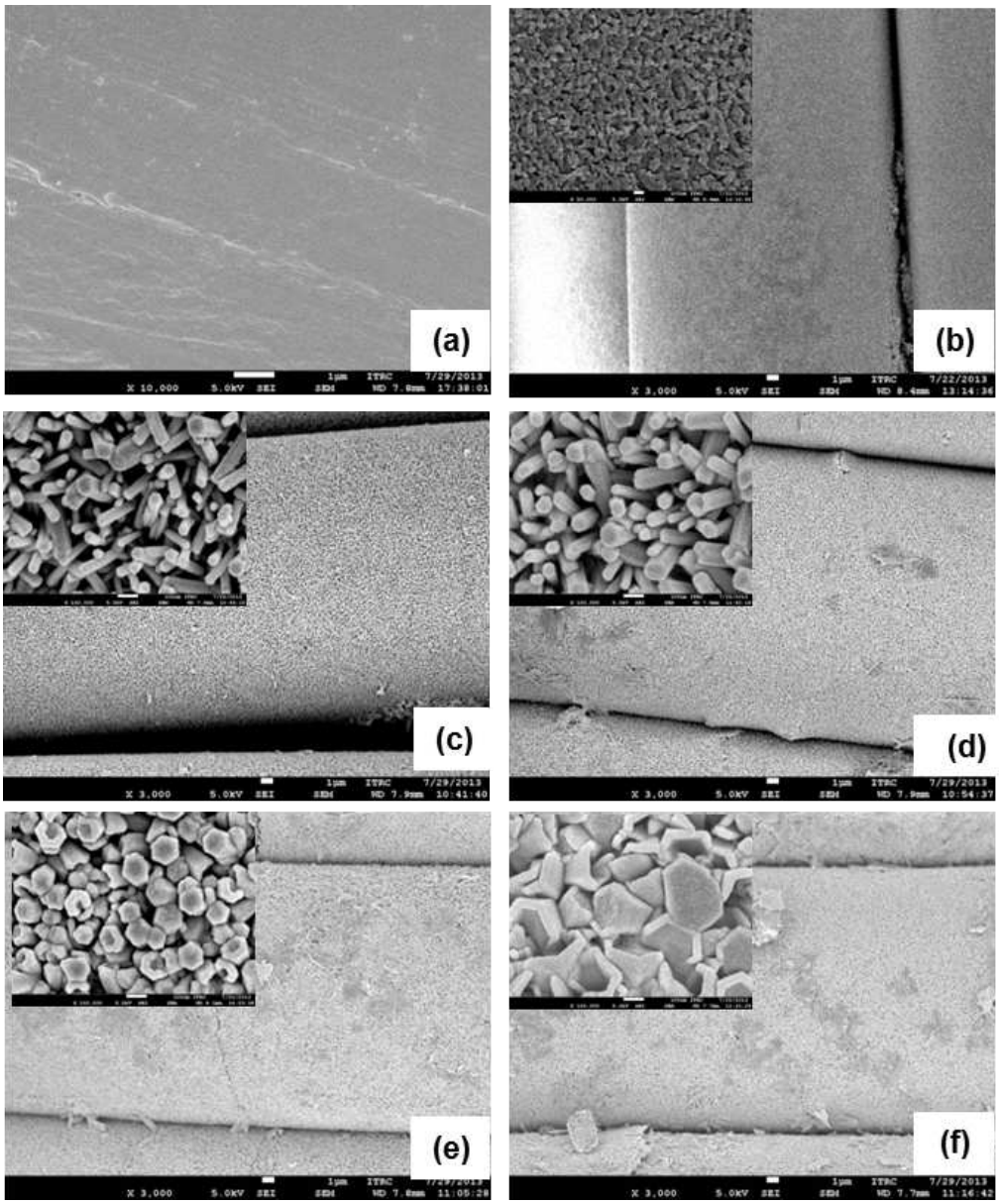


Figure 11. Surface structure of nylon fabric treated with ZnO or DTMS: (a) DTMS alone, (b) seed solution alone, (c) ZnO nanorods at [G]=25 mM, (d) ZnO nanorods at [G]=50 mM, (e) ZnO nanorods at [G]=75 mM, (f) ZnO nanorods at [G]=100 mM.

Note: For all nanorod-grown fabrics, seed solution concentration was 100 mM.

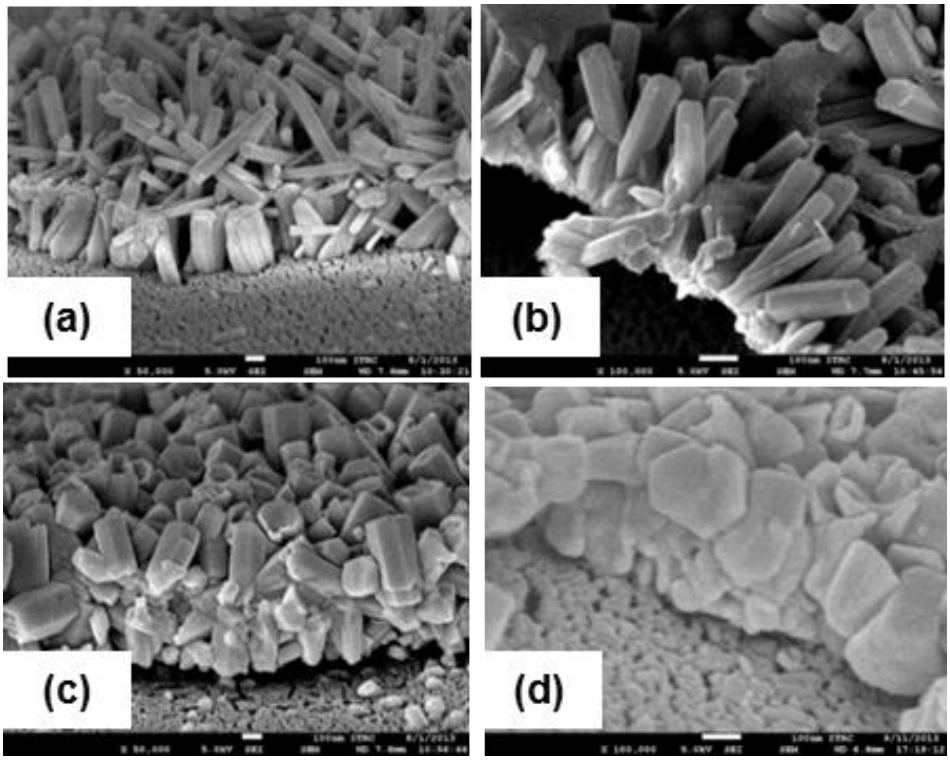


Figure 12. Cross-sectional image of nylon fabric treated with ZnO: (a) ZnO nanorods at [G]=25 mM, (b) ZnO nanorods at [G]=50 mM, (c) ZnO nanorods at [G]=75 mM, (d) ZnO nanorods at [G]=100 mM.

Note: For all nanorod-grown fabrics, seed solution concentration was 100 mM.

Table 3. Geometric characteristics of ZnO nanorods: average and standard deviations (S.D.) of width, length, and aspect ratio of ZnO nanorods on specimens

	25G	50G	75G	100G
Width(nm) (S.D.)	58.54 (13.52)	62.45 (23.75)	112.23 (12.03)	212.55 (59.32)
Length(nm) (S.D.)	900.63 (77.79)	368.54 (49.30)	374.75 (55.46)	236.55 (58.81)
Aspect ratio	15.38	5.90	3.34	1.11

XRD 측정을 통해서 ZnO 나노로드의 결정구조를 살펴보았다. 미처리 나일론 시료는 nylon, ZnO seed만 코팅한 시료는 seed, 나노로드를 성장한 시료는 처리한 성장용액의 농도에 따라서 각각 25G, 50G, 75G, 100G라고 표기하였다. Figure 13에서 확인할 수 있듯이 나노로드를 성장시킨 모든 시료에서는 특징적인 울자이트 ZnO 나노로드 피크가 나타났으며 이는 31.9° (100), 34.6° (002), 36.5° (101)이다[28]. 이 세 개의 뚜렷한 피크를 통해서 나일론 직물 위에 성장시킨 ZnO 나노로드의 결정을 확인할 수 있었다. (101) 피크가 가장 강하게 나타나는 것은 기질로 사용한 직물 자체의 거칠기 때문으로 생각된다[31]. 또한 ZnO 나노로드를 성장시킬 때 사용한 성장용액의 농도가 커질수록 3개의 울자이트 피크가 강해졌다. Seed 시료의 경우 nylon 시료의 XRD 측정결과와 다르지 않았는데 이것은 아주 적은 양의 ZnO seed가 처리되어서 XRD로 측정이 되지 않은 것으로 생각된다. Figure 14과 Table 4에 2x5㎝ 크기의 나일론 직물에 seed코팅 및 ZnO 나노로드를 각기 다른 성장용액 농도에서 성장시킨 시료의 무게를 3회 측정한 뒤 평균 낸 값을 나타내었다. Seed 시료는 nylon 시료에 비해 무게 변화가 크게 없었지만, 나노로드를 성장시킨 시료들은 무게가 미처리 나일론 시료에 비해 무게가 27% 이상 증가하였다. 대체로 [G]가 커질수록 시료의 무게도 커졌으며 이것은 위에서 설명한 것과 같이 [G]가 커질수록 ZnO가 합성되는 방향으로 화학반응이 이동하기 때문에 [G]가 증가하면 ZnO 나노로드가 더 많이 성장하여 무게가 증가하기 때문으로 생각된다.

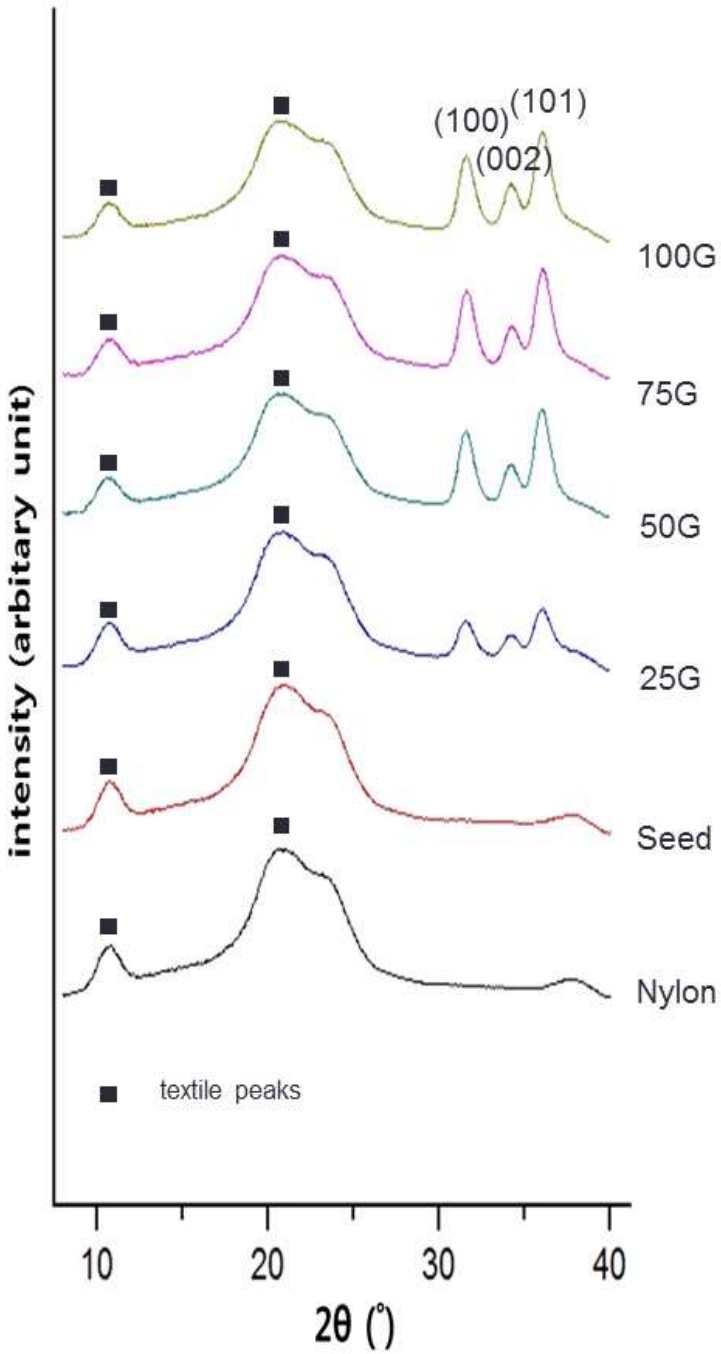


Figure 13. XRD patterns of the ZnO nanorods on the nylon.

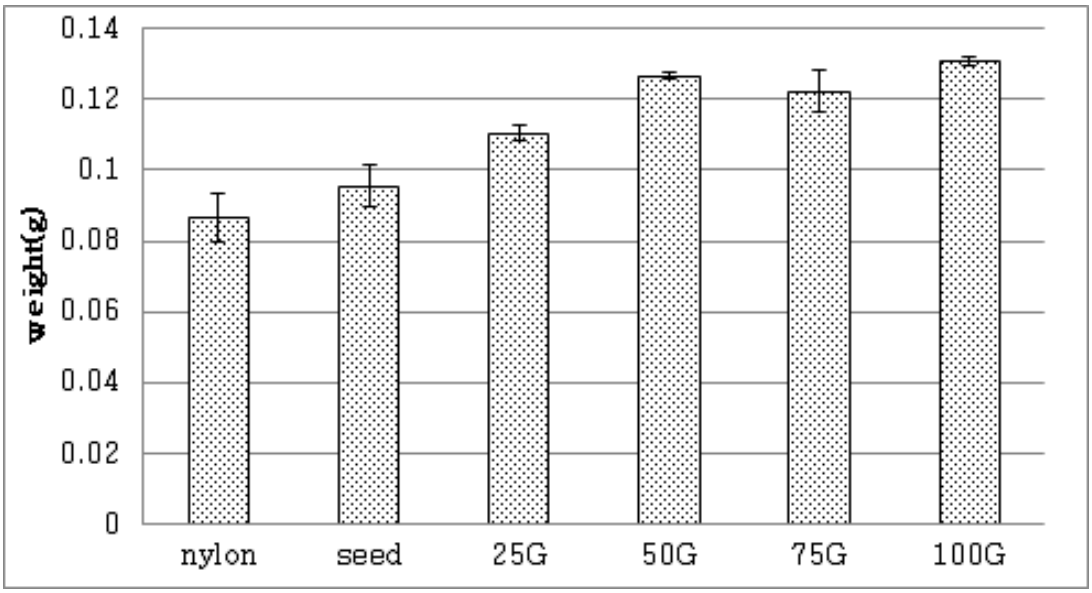


Figure 14. Weight of specimens treated with ZnO seed or ZnO nanorods with different [G].

Table 4. Weight increase of specimens treated with ZnO seed or ZnO nanorods with different [G]

Specimen	Nylon	Seed	25G	50G	75G	100G
Weight (g) (S.D.)	0.0865 0.0070	0.0955 0.0058	0.1106 0.0022	0.1267 0.0010	0.1225 0.0059	0.1309 0.0012
Weight increase (%)	–	10.4	27.9	46.4	41.6	51.4

EDX 측정을 통해서 시료의 화학적 조성을 살펴보았다(Figure 15), DTMS를 처리하기 전 nylon, seed, 25G 시료를 측정한 결과 seed 시료에서 Zn 성분이 검출되어 ZnO seed가 표면에 잘 코팅되었음을 확인하였다. 또 ZnO 나노로드를 성장한 시료(25G)는 seed만 코팅한 시료에 비해서 Zn 성분이 시료 표면에서 훨씬 많이 검출되었다. 이는 앞선 무게 측정결과와 일치하는 것이며, seed 시료의 XRD가 nylon의 XRD 그래프와 크게 다르지 않은 것도 설명할 수 있다. DTMS를 처리한 nylon, seed, 25G 시료에서 모두 Si 성분이 검출되었다. 이를 통해 알킬실레인인 DTMS 분자가 표면에 잘 증착된 것을 확인하였다.

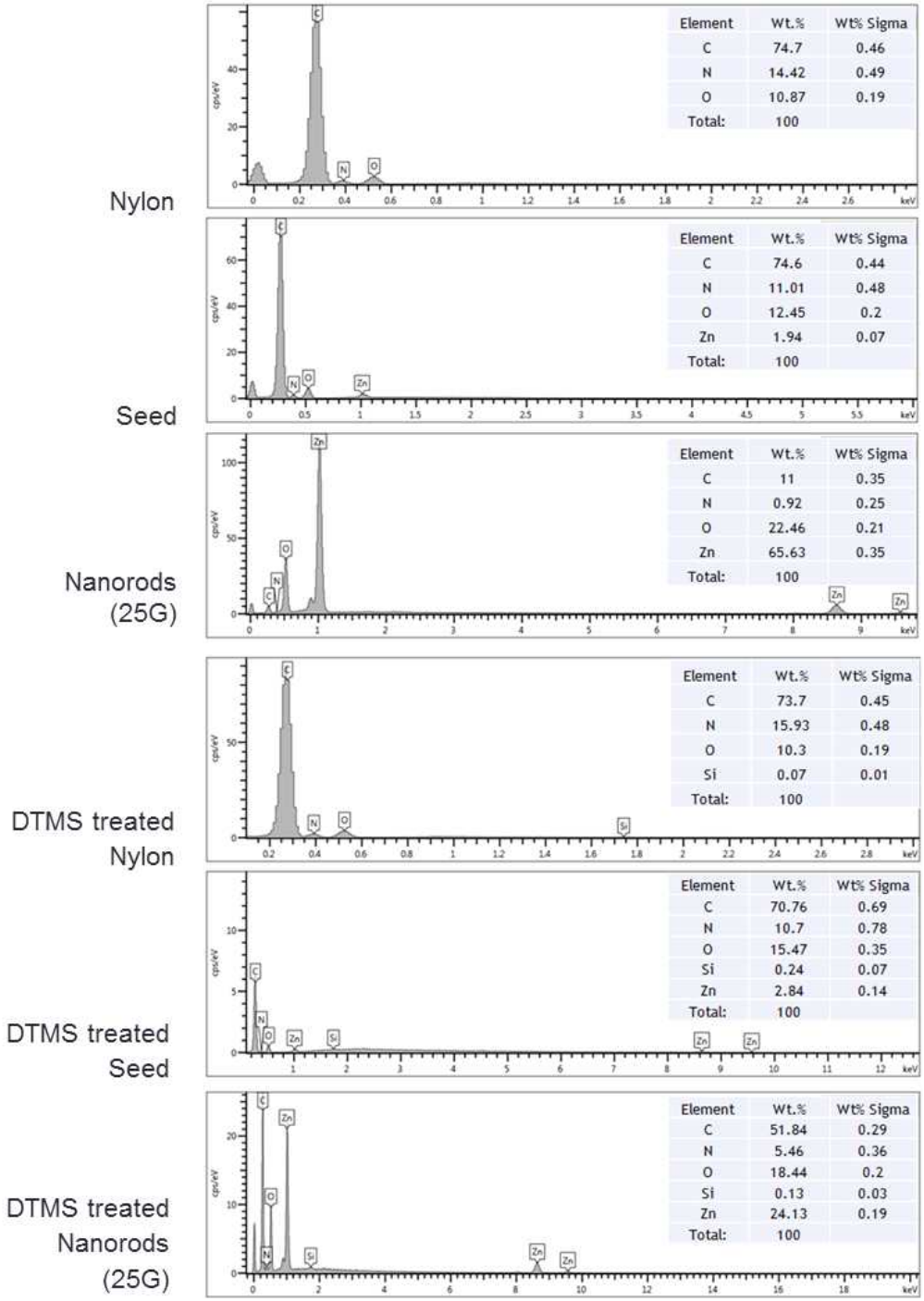


Figure 15. EDX analysis for the treated fabrics.

2. 시료의 표면 거칠기 (f_1) 계산

Han & Gao[12]는 실리콘 웨이퍼 위에 ZnO 나노로드를 성장시키고 개발한 표면의 f_1을 계산하는 식을 제안하였다. 이들은 Cassie-Baxter의 정의에 따른 f_1 뿐만 아니라 나노로드 틈 사이에 물방울이 투과해 들어간 깊이도 고려하는 식을 제안하였다. 이들의 연구에서는 나노로드를 직사각기둥으로 가정하고 식을 제안하였으며, f_1을 구하는 식을 제안하였으나, 개발한 표면의 초소수성을 f_1을 이용해 해석하는데 까지는 연구를 진행하지 않았다.

본 연구에서는 Han & Gao가 제안한 f_1 계산식을 한 단계 발전시켜서, ZnO 나노로드의 본래 특성을 더 잘 반영할 수 있도록 나노로드의 단면을 정육각형으로 가정하고, 직물의 거친 표면을 반영하여 f_1을 계산하였다. 직물에 ZnO 나노로드를 성장시킨 표면의 f_1 계산식을 식(13)과 같이 제안하고자 한다.

$$f_1 = \frac{\sqrt{3}/_2 d^2 + \sqrt{3} d h'}{A/n} \qquad (13)$$

f_1: solid area fraction of a surface in contact with liquid drop

d: width of the cross-sectional sides

h' : the depth that water penetrates into the gaps between adjacent rods

A: projected area of the water droplet on the ZnO nanorod grown fabric surface

n: the number of nanorods in the area A

ZnO 나노로드는 균일하게 직물 표면 위에 성장하였고, 모든

나노로드 윗면은 편평하고, 너비가 d인 정육각형 모양의 단면을 가지며, 길이는 h인 기둥 모양이고, 같은 시료 표면 위에 성장한 나노로드는 모두 같은 구조 갖는다고 가정하였다. ZnO 나노로드를 성장시킨 직물의 f_1은 나노로드 한 개가 전체 표면에서 차지하는 단위 면적(A/n)안에서 물방울이 나노로드의 윗면과 만나는 넓이, 즉 나노로드의 윗면의 넓이($\frac{\sqrt{3}}{2}d^2$)와 물방울이 나노로드 틈 사이로 h'만큼 들어갔을 때 나노로드의 옆면과 물방울이 만나는 넓이 ($\sqrt{3}dh'$)를 의미하는 것이다. Figure 16에 이 정의를 그림으로 표현해 놓았다.

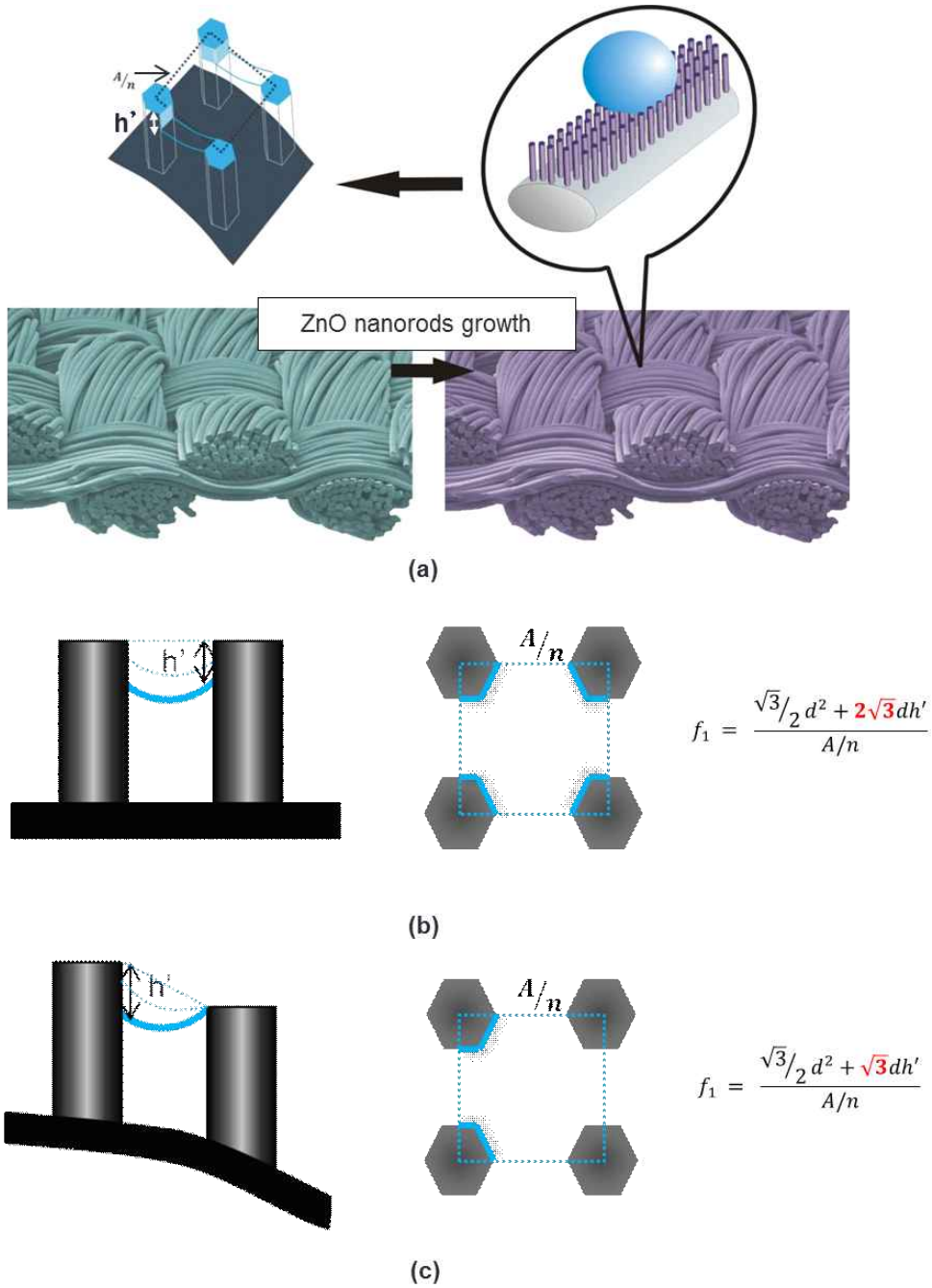


Figure 16. Schematic illustration of ZnO nanorods grown fabrics in contact with water: (a) woven fabric with micro and nano-scale roughness, (b) flat surface with nanorods, (c) surface in step height with nanorods.

편평한 표면 위에 ZnO 나노로드가 서있으면 물이 나노로드 틈 사이로 통과해 들어갈 때 양 쪽 나노로드를 같은 정도로 적시며 들어가지만, 직물은 자체에 거칠기가 있기 때문에 나노로드의 높이가 같지 않을 것이고, 따라서 물이 나노로드 틈 사이로 통과해 들어갈 때 한 쪽 나노로드를 더 많이 적시며 들어갈 가능성이 크다고 생각하였다(Figure 16). 이와 같은 가정에 따라서 식(13)에서는 정육각형 나노로드의 윗면 중 3개 모서리를 물방울이 적시면서 들어간다고 생각하여 $\sqrt{3}dh'$라는 식을 고안한 것이다.

식(13)의 d와 A/n은 시료 표면을 100,000배 확대한 SEM이미지를 분석하여 직접 측정한 값을 대입하여 계산할 수 있으며, 나노로드의 SEM 이미지 분석은 이미지 처리 프로그램인 Image J를 이용하여 실시했다. 나노로드의 너비 d는 SEM이미지에서 적어도 10개 이상의 나노로드를 선택하여 측정하고 평균한 값을 취하였다. 1.05㎛^{2}의 SEM이미지 (A)에서 보이는 나노로드의 숫자(n)를 모두 세어서 표면에 성장한 나노로드의 밀도(n/A)를 측정하였으며, 5개 SEM 이미지에서 측정한 값을 평균한 값을 취하였다. Figure 17에는 SEM이미지에서 나노로드의 너비(d), 길이(h), 밀도(n/A)를 측정한 방법을 보였고, Table 5에는 각 시료 별 측정값을 나타내었다.

Wenzel은 물방울이 돌기 틈 사이로 완전히 통과해 들어갈 때, 즉 h'=h인 젖음 상태를 설명하였고, Cassie-Baxter는 물방울이 돌기 틈 사이로 전혀 들어가지 않을 때, 즉 h'=0인 젖음 상태를 설명하였다. 최근에는 Wenzel과 Cassie-Baxter의 중간 정도로 표면이 젖는 상태도 있다는 주장이 제기되고 있으며, 이는 0<h'<h인 상태이다. 식(13)에서 h'을 고려하면 Cassie-Baxter 상태의 젖음 특성뿐만 아니라 다른 젖음 특성도 같이 고려하여 ZnO 나노로드를 성장한 직물 표면에 젖음에 대해서 분석할 수 있다는 이점이 있다. 즉, 표면의 소수성이 증가할수록 h'=0에 가까워진다고 생각할 수 있다.

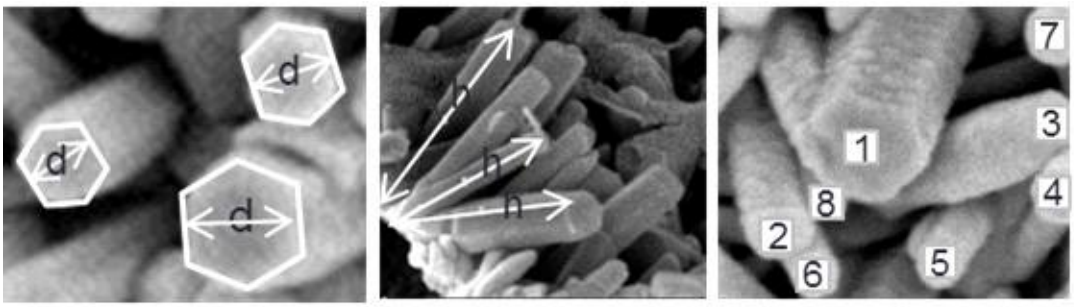


Figure 17. Measurement of width (left), length (center), and the number of nanorods (right).

Table 5. Measurements of dimension and density for nanorods on fabric surface and f_1 calculated by equation 13

	25G	50G	75G	100G
Width (d) [nm] (S.D.)	58.54 (13.52)	62.45 (23.75)	112.23 (12.03)	212.55 (59.32)
Length (h) [nm] (S.D.)	900.63 (77.79)	368.54 (49.30)	374.75 (55.46)	236.55 (57.81)
Number of nanorods per 1μm^2 (n/A) (S.D.)	76.19 (3.35)	107.05 (5.61)	62.86 (4.39)	20.48 (2.18)
f_1 (assume h' =0)	0.23	0.36	0.69	0.80

3. 시료의 표면 거칠기와 초소수성 관계

각 시료의 정적접촉각 측정결과를 Figure 18에 정리하였다. 미처리 나일론 필름의 접촉각은 84.2±3.5° 였으나 DTMS로 처리한 나일론 필름은 표면에너지가 더 낮아졌기 때문에 접촉각이 103.9±0.9° 로 측정되었다.

나일론 직물은 나일론 필름과 같은 화학적 조성(nylon 6)를 갖지만 상당히 다른 젖음 특성을 보였다. 미처리 나일론 직물의 접촉각은 59.1±2.9 ° 로 측정되었으며 이는 미처리 나일론 필름의 접촉각 보다 훨씬 작은 값이다. 또한 나일론 직물에서는 물방울이 14초 내로 다 흡수되었으나, 나일론 필름에서는 이러한 현상이 보이지 않았다(Figure 19). 나일론 직물은 필라멘트사로 구성되어 있어 물방울이 필라멘트사 틈 사이로 퍼져나가기 때문으로 생각된다.[37, 38]

DTMS 처리 하지 않고 ZnO seed만 코팅하거나 ZnO 나노로드를 성장한 직물은 미처리 나일론 직물에 비해서 더 높은 소수성을 보였다. 나일론6의 표면에너지 (45.3mN/m)[39]보다 ZnO의 표면에너지 (71mN/m)[40]가 더 높지만, ZnO seed나 나노로드에 의해서 형성된 거칠기가 시료의 소수성에 끼치는 영향이 표면에너지 증가가 끼치는 영향보다 더 크기 때문으로 사료된다. Yin 등[41]의 연구에 따르면 순수한 ZnO 단결정의 (001)방향 표면에서 측정한 접촉각은 93° 이다. 따라서 Wenzel의 이론, 식(2)에 따르면 $\Theta>90°$인 경우 표면의 거칠기가 증가할수록 접촉각이 증가하기 때문에 ZnO의 거칠기가 증가할수록 표면 접촉각이 증가할 가능성이 있다.

DTMS를 처리하면 모든 시료의 정적접촉각이 증가하였다. Bulliard 등[40]에 따르면 순수한 ZnO 표면에너지는 71mN/m지만 알킬실레인을 처리함에 따라 표면에너지가 30mN/m로 감소한다. DTMS 처리하지 않은 경우 나일론 직물의 접촉각이 필름의 접촉각 보다 작았지만,

DTMS 처리한 나일론 직물의 접촉각은 DTMS 처리한 나일론 필름의 접촉각 보다 커졌다. 이는 DTMS를 처리하면 물방울이 나일론 직물의 필라멘트사 사이로 퍼져나가는 현상이 줄어들고 (Figure 19), 직물 자체의 거칠기가 DTMS 처리한 나일론 직물의 소수성 증가에 도움을 주기 때문으로 사료된다.

ZnO seed를 코팅한 시료에 DTMS를 처리하면, 시료의 정적접촉각이 137.1±4.0° 로 되어, DTMS 처리한 나일론 직물 시료에 비해 소수성이 급격하게 증가하였다. ZnO 나노로드를 성장하고 DTMS 처리한 시료는 모두 접촉각이 150° 이상으로, 초소수성을 갖게 되었으나, 시료 간 정적접촉각은 큰 차이가 없었다.

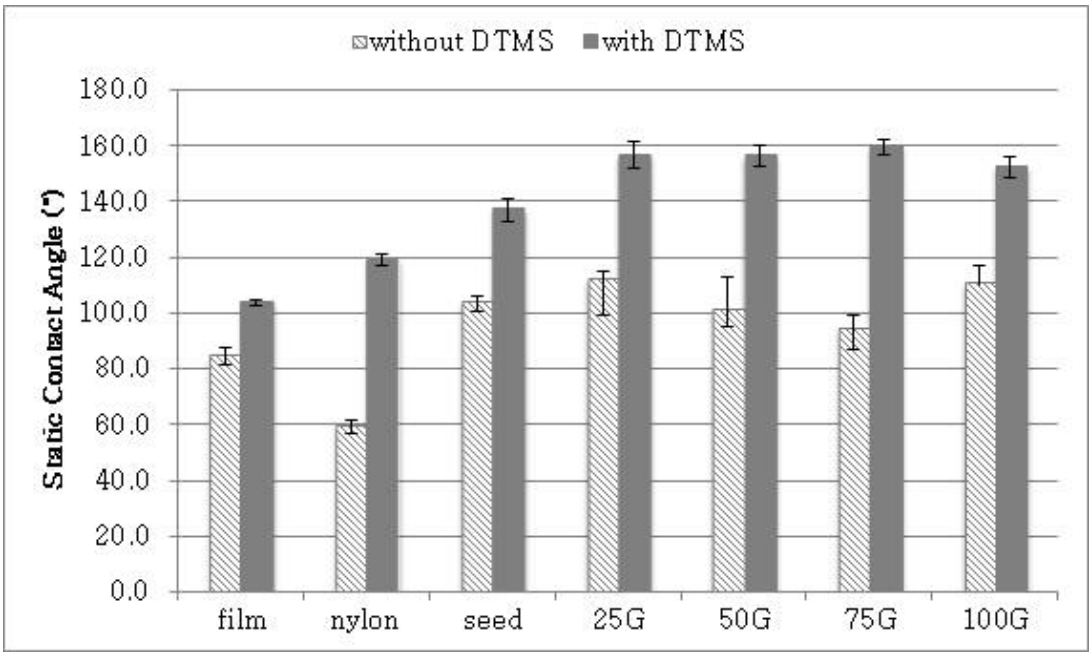


Figure 18. Static contact angle measurement with and without DTMS treatment.

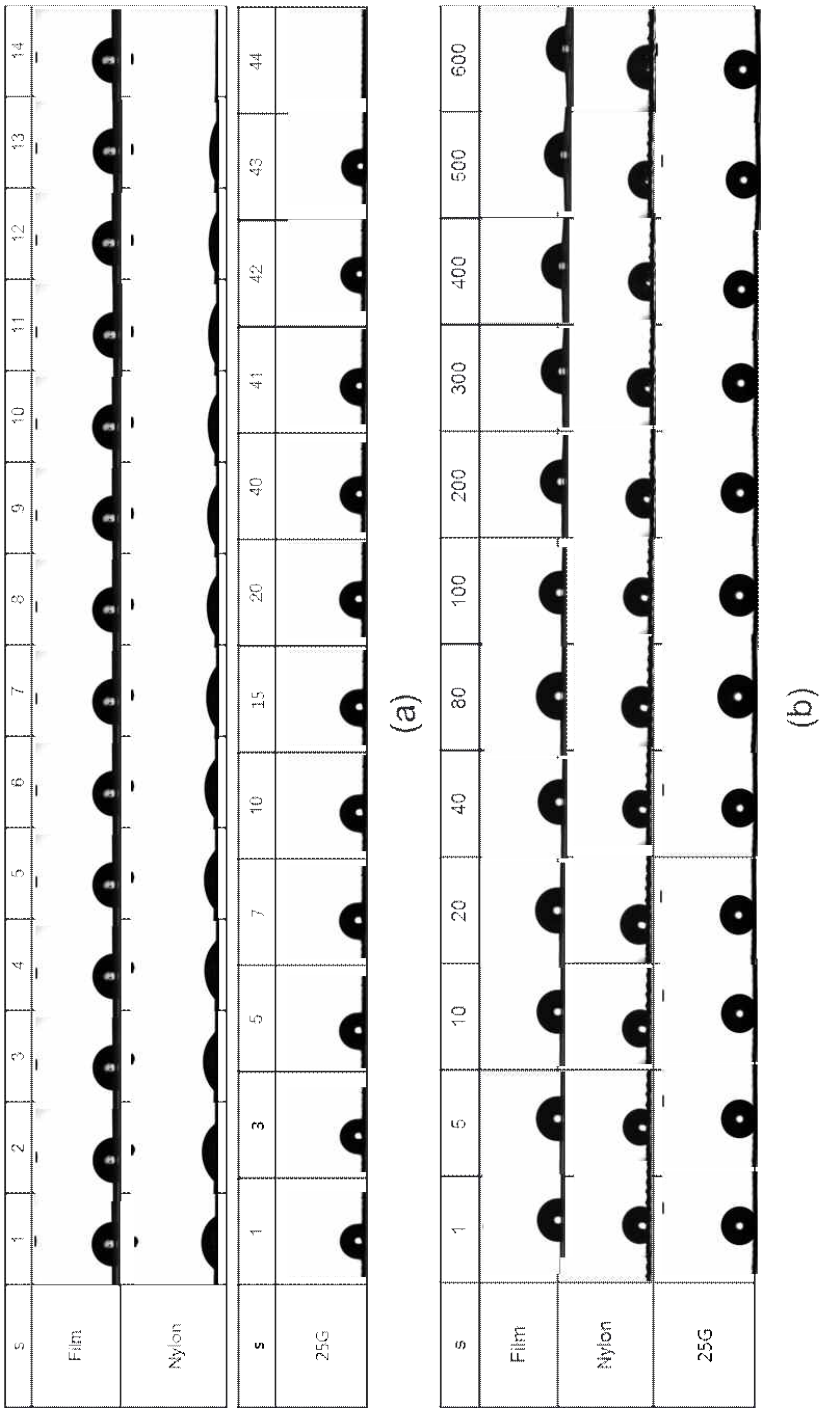


Figure 19. Wetting behavior of nylon film, nylon fabric, and ZnO nanorods grown fabric ([G]=25) with time lapse: (a) untreated (b) DTMS treated.

같은 구조의 ZnO 나노로드를 갖는 시료여도 DTMS를 처리하여 표면에너지를 낮춰주면 정적 접촉각이 20°이상 증가하였다. 이는 DTMS를 처리하지 않은 ZnO 나노로드 시료의 경우 물방울이 나노로드 틈 사이로 통과하였기 때문에, 즉, Figure 16에서의 h'>0인 상태이기 때문으로 생각된다. 한편 DTMS를 처리하면 나노로드 틈 사이로 물방울이 거의 들어가지 않기 때문에 초소수성을 나타내는 것으로 생각되며, h'≈0인 젖음 상태, 즉 Cassie-Baxter 상태에 가까울 것으로 생각된다.

Figure 19에서 일정한 시간이 증가하면 DTMS 처리하지 않은 25G 시료의 나노로드 틈 사이로 물방울이 완전히 흡수되는 현상이 나타나지만 DTMS를 처리한 25G 시료는 600초가 지나도 물방울이 공기 중에 증발하는 양을 제외하고는 물방울 크기가 거의 변하지 않는 것도 이 때문인 것으로 나타난다.

ZnO 나노로드를 성장하고 DTMS 처리한 시료 모두 정적접촉각이 비슷하게 측정되었기 때문에, 이들 시료 간 소수성을 변별하기 위해서 sliding angle과 shedding angle을 측정하였다(Figure 20). 초소수성 표면에 대한 많은 연구가 진행되었지만, 초소수성 측정 방법과 측정 방법의 명칭에 대해서는 아직 확실한 규정이 없어, 혼란스러운 면이 있다. 대부분의 연구자들은 시료를 기울였을 때 물방울이 떨어지는 각도를 sliding angle[8-12, 17, 36]이라고 하지만, roll-off angle[21, 42] 등의 이름으로 표현하기도 한다. 또한 sliding angle을 측정할 때, 물방울의 무게, 시료를 놓는 방법, 물방울을 떨어뜨리는 주사기의 크기 등 여러 가지 실험조건이 통일되어 있지 않다. 본 연구에서 말하는 sliding angle과 shedding angle은 Zimmerman 등[36]의 연구에서 말한 정의에 따랐다. Sliding angle은 편평한 시료 위에 물방울을 떨어뜨리고, 시료를 기울여서 물방울이 굴러 떨어지기 시작하는 각도를 측정한 것이고, shedding angle은 이미 시료를 기울인 상태에서 물방울을 떨어뜨려 물방울이 굴러 떨어지는 시료를 기울인

가장 작은 각도를 측정한 것이다. Sliding angle과 shedding angle의 측정방법은 Figure 10에 나타내었다.

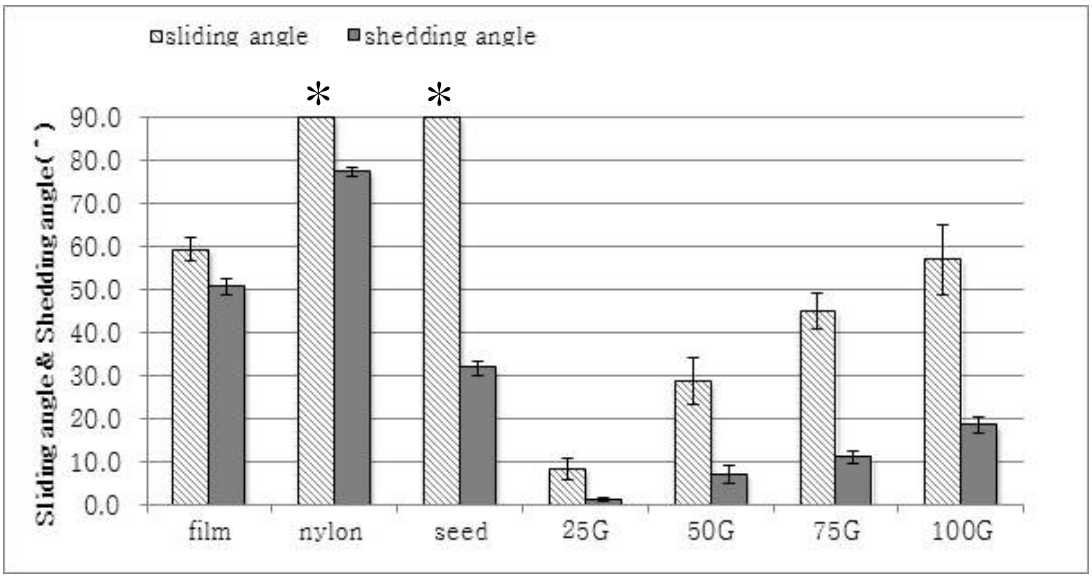


Figure 20. Sliding angle and shedding angle measurements of DTMS treated specimens.

Note: Data include the specimens treated with DTMS, for their SCA was too large to be differentiated.

*indicates that sliding did not occur at this specimen.

ZnO 나노로드를 성장하고 DTMS를 처리한 경우 sliding angle과 shedding angle이 시료마다 매우 다르게 측정되었다. Sliding angle과 shedding angle이 증가하는 경향은 비슷하게 나타났으나 sliding angle이 shedding angle보다 항상 더 크게 측정되었다. Sliding angle은 DTMS를 처리하지 않은 나일론 직물과 ZnO seed 코팅한 시료를 90° 이상 기울여도 발생하지 않았다. 이는 필라멘트사 사이의 틈에 물방울이 달라붙기 때문으로 생각된다.

본 연구에서 나타난 sliding angle과 shedding angle간의 차이는 Pierce 등[3]의 alkyl ketene dimmer를 코팅한 스테인레스 스틸 표면에서 동적 접촉각 측정 방법에 따라서 결과가 어떻게 달라지는지 확인한 선행연구 결과와도 일치한다. 이 연구에 따르면 측정 방법에 따라서 시료에서 굴러 떨어지는 물방울 형태가 달라지며, 고체-액체-기체 계면에 작용하는 계면장력의 분포가 달라진다. 즉, 물방울이 굴러 떨어지는 방향으로 계면장력이 더 많이 작용할 때 물방울이 시료 표면에서 더 잘 굴러 떨어지는 것이다. 이론적 배경의 Figure 4에서 이에 대해 자세히 설명하였다. Shedding angle 측정 시 물방울에 작용하는 계면장력이 물방울이 시료에서 굴러 떨어지는 방향에 더 유리하기 때문에 sliding angle 보다 shedding angle이 더 작게 측정되는 것이다. 또한 sliding angle 측정에 걸리는 시간이 shedding angle 측정에 걸리는 시간보다 더 길기 때문에, 즉 물방울이 시료 표면과 접하는 시간이 더 길기 때문에 시료의 필라멘트 틈 사이나 나노로드 틈 사이에 물방울이 부착되어 sliding angle이 더 크게 측정될 가능성도 있다.

최근 초소수성 표면에서 동적접촉각의 중요성이 높아지고 있으나, 초소수성 직물의 동적 접촉각 측정 결과에 대해서는 아직 많은 논의가 되지 않았다. 본 연구에서는 다른 동적접촉각 측정 방법에 따라 결과가 어떻게 달라지는지 확인하고 고찰하였다. 따라서 연구자들은 동적접촉각 측정방법에 대해서 명확히 기술할 필요가 있으며, 초소수성 표면을

판별하기 위한 정확한 기준을 확립할 필요가 있다.

지금까지의 결과를 종합해보면, 초소수성 직물의 표면 소수성을 평가하는 데에는 정적접촉각 보다 sliding angle이나 shedding angle 측정 결과가 더 적합한 것을 알 수 있다. ZnO 나노로드를 성장시키고 DTMS 처리한 초소수성 직물의 f_1을 식(13)을 이용하여 계산한 값과 sliding angle과 shedding angle로 측정된 소수성의 관계를 Figure 21에 나타내었다.

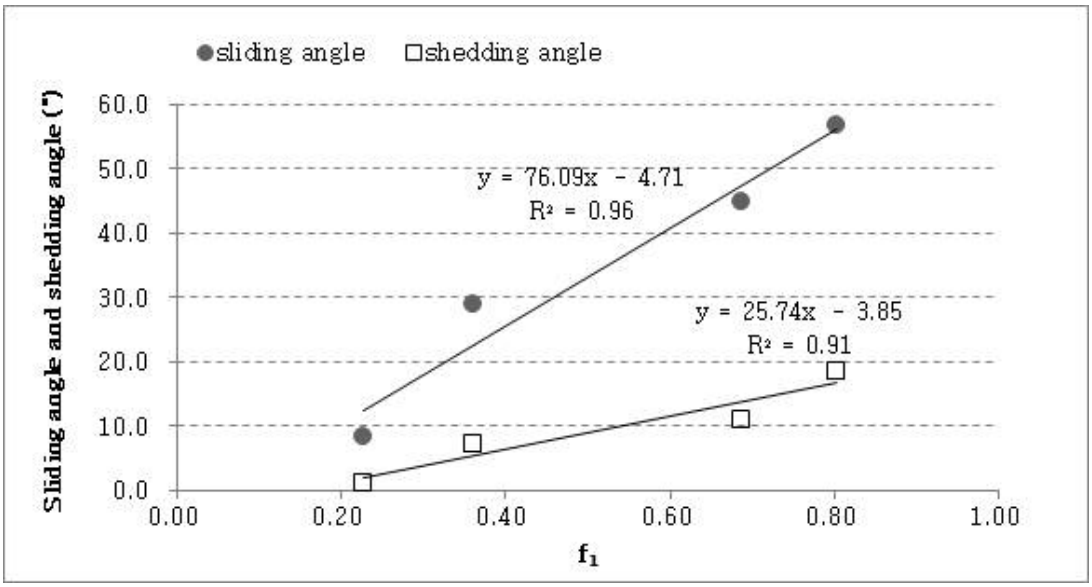


Figure 21. Evolvement of sliding and shedding angles as a function of f_1 calculated by equation 13.

앞선 정적접촉각 측정결과를 통하여 ZnO 나노로드를 성장시키고 DTMS를 처리한 직물의 h'=0일 것이라고 가정하였다. 측정한 각 시료별 나노로드 너비 d와 밀도 A/n을 식(13)에 대입해서 25G, 50G, 75G, 100G의 f_1을 계산하였다. 그 결과 sliding angle과 shedding angle 측정치는 모두 f_1과 높은 상관관계를 나타내었다 (R-square > 0.9). 이를 통해서 ZnO 나노로드의 구조와 밀도가 시료의 소수성에 큰 영향을 끼친다는 것을 확인하였다. 또한, h'=0이라는 가정이 본 연구의 시료에서 성립함을 확인하였다. 즉, ZnO 나노로드를 성장시키고 DTMS를 처리한 시료는 매우 초소수성을 나타내어 h'=0인 Cassie-Baxter 상태에 가깝다는 것이다. 이 결과를 통해서 직물의 초소수성을 설계하기 위해서 표면의 나노 구조를 조절하는 것이 중요함을 확인하였다. 특히 물방울과 직물 표면의 나노 구조가 만나는 면적을 의미하는 f_1을 작게 할수록 직물 위에서 물방울이 쉽게 굴러 떨어지고, f_1을 크게 하면 정적 접촉각은 150° 이상이지만 물방울은 직물 표면에서 쉽게 굴러 떨어지지 않는 직물을 설계할 수 있다. 즉, f_1 계산을 통해서 원하는 정도의 소수성을 갖는 직물 디자인할 수 있을 것이다.

한편, Ashraf 등[20]은 Cassie-Baxter 식의 변형된 식인 식(4)를 이용하여 f_1을 계산하고 표면 초소수성을 분석하였다. 이론적 배경에서 다룬 바와 같이 식(9)은 돌기의 윗면이 편평하고, 물방울이 돌기 틈 사이로 통과해 들어가지 않는 경우에 성립한다. 본 연구에서 f_1을 계산할 때의 가정과 식(9)를 사용할 수 있을 때의 가정이 비슷하기 때문에, ZnO 나노로드를 성장하고 DTMS를 처리한 시료의 정적접촉각을 아래 식 (9)에 대입하여, 25G, 50G, 75G, 100G 시료의 f_1을 계산하였다.

$$\cos\theta_c = f_1 \cos\theta_1 - (1 - f_1) \qquad (9)$$

같은 시료여도 계산 방법에 따라서 f_1이 크게 다르게 계산되었으며 이를 Figure 22에 표현하였다. 본 연구에서는 ZnO 나노로드의 구조를 측정하여 f_1을 계산했기 때문에 시료 별로 f_1이 크게 다르게 측정되었다. 그러나 선행연구와 같이 정적접촉각 측정 결과를 식(9)에 대입해서 f_1을 계산하면, 각 시료별 정적접촉각의 크기가 비슷했기 때문에 f_1이 크게 다를 수 없다. 각 방법으로 계산한 f_1과 shedding angle 간 관계를 Figure 23에 나타내었다.

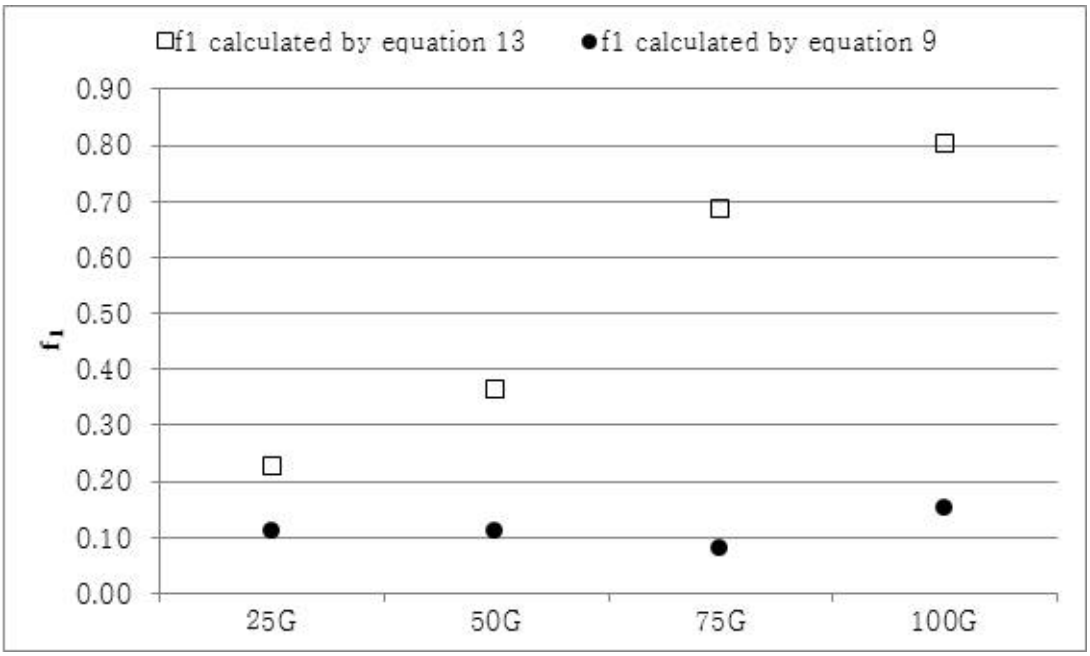


Figure 22. Solid area fraction (f_1) calculated by equation 13 (□) and solid area fraction (f_1) calculated by equation 9 (●).

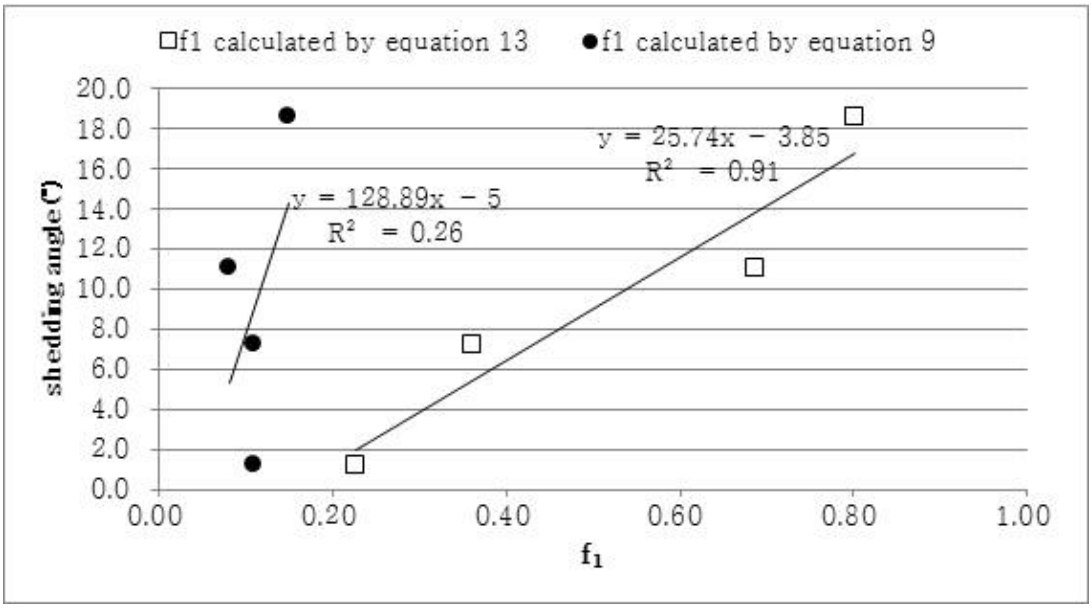


Figure 23. Correlation between the level of hydrophobicity measured by shedding angle and f_1 estimated by Equation 13 that is calculated by d, n, A (□) and Equation 8 that is calculated by θ_c and θ_1 (●).

Figure 23을 보면, ZnO 나노로드를 성장하고 DTMS를 처리한 시료의 shedding angle과 식(9)를 이용해 계산한 f_1의 상관관계보다 shedding angle과 식(13)을 이용해 계산한 f_1과의 상관관계가 훨씬 더 강하게 나타났다. 이와 같이 f_1의 계산 방법에 따라서 표면 소수성에 대한 f_1의 설명력이 다르게 나타나는 이유는 초소수성 직물 표면에서 정적접촉각을 정확하게 측정하기 힘들기 때문이다. 직물 자체의 표면이 울퉁불퉁하기 때문에 접촉각 측정하기 위한 기준선을 잡기가 힘들어 오차가 발생하기 쉽다[36]. 또한, 표면에너지가 낮고 표면구조가 매우 복잡한 표면에서는 정적 접촉각이 변별력 있게 측정되지 않기 때문에[8, 10, 17] 이와 같은 결과가 나타난 것으로 생각된다.

식(9)를 이용해서 계산하면 모든 시료에서 f_1이 0.2이하로 측정되는데, 이것은 측정한 SEM 이미지의 4/5이상이 빈 공간으로 보여야 된다는 뜻이나, 시료의 SEM 이미지를 육안으로 봐도 납득이 잘 되지 않는 결과이다. Cassie-Baxter 모델인 식(8)을 식(9)로 변형할 때 한 가정을 다시 한 번 생각해보자.

$$\cos\theta_c = f_1 \cos\theta_1 - f_2 \qquad (8)$$

식(9)는 원래 Cassie-Baxter가 주장한 식(8)에 $f_2 = 1 - f_1$ 을 대입한 것이다. 이 $f_2 = 1 - f_1$이라는 가정이 성립하려면 Figure 2을 통해 설명한 바와 같이 돌기의 윗면이 편평해야 될 뿐만 아니라 액체-기체 계면의 모양도 일직선으로 편평해야 한다. 그러나 Figure 16에서 지적하였듯이 거친 직물 표면 위에 나노로드를 성장시키면 액체-기체 계면이 편평한 모양으로 될 수 없을 것이다. 따라서 초소수성 직물의 젖음 특성을 해석할 때 식(9)를 사용하는 것은 오류가 발생할 가능성이 크므로 매우 주의해야 한다. 하지만 식(9)는 계산과 적용이 용이해서 많은 연구자들이 초소수성 직물에서의 실험 결과 해석에 응용하고 있어, 올바

른 Cassie-Baxter 식의 적용에 대해서 활발한 논의가 필요할 것으로 사료된다.

V. 결 론

본 연구에서는 ZnO 나노로드를 성장한 직물의 solid area fraction (f_1)과 표면 소수성 간의 이론적 관계를 입증하고자 하였다. 이를 위해서 ZnO 나노로드를 직물에 수열합성법을 이용하여 성장하였고, 성장용액의 농도를 조절하여 다른 구조를 갖는 ZnO 나노로드를 직물 표면에 처리할 수 있었다. 성장한 나노로드의 너비, 높이, 밀도를 SEM이미지를 통해 측정하였고, f_1 식에 대입하여 시료의 f_1을 계산하였다.

ZnO 나노로드를 성장한 시료에 DTMS를 처리하면 표면에너지가 낮아져서 정적접촉각이 150° 이상이 되었다. 이는 DTMS가 시료의 표면에너지를 낮추어줬기 때문이며, 이 때 시료는 h’=0인 상태라고 가정했다. 한편 같은 구조의 나노로드가 표면에 서있더라도, DTMS를 처리하기 전 시료의 접촉각은 훨씬 낮았으며, 이는 h’>0인 상태, 즉 Cassie-Baxter와 Wenzel의 중간 상태라고 가정하였다.

ZnO 나노로드를 성장하고 DTMS를 처리한 시료의 경우, 정적접촉각이 매우 비슷하게 측정되었지만 sliding angle과 shedding angle은 시료 간 소수성 차이를 잘 변별하였다. 한편 동적접촉각 측정방법에 따라서도 결과가 상이하게 나타났다.

ZnO 나노로드를 성장하고 DTMS를 처리한 시료의 f_1과 sliding angle 및 shedding angle로 측정한 표면 소수성 간에 매우 높은 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 이를 통해 ZnO 나노로드의 구조가 표면 소수성에 큰 영향을 끼치기 때문에, 직물 표면의 나노 구조를 조절하면 원하는 정도의 초소수성을 얻을 수 있음을 확인하였다. 또한, f_1을 계산하기 위해서 한 h’=0이라는 가정이 적합한 것을 알 수 있었다.

한편, 같은 시료에서도 f_1 계산방법에 따라서 f_1 계산 값이 크게 달라졌으며, f_1과 표면소수성 간의 상관관계도 매우 다르게 분석되었다. 직물에서 초소수성 표면을 제작하면 액체-기체 계면이 더 복잡해지기 때문에 Cassie-Baxter 이론을 이용한 해석 시 주의를 기울여야 하며 적절한 f_1 계산방법을 이용하여 초소수성 직물 개발을 위한 나노구조 설계를 할 필요성이 있다.

본 연구에서는 h'을 직접 측정하거나 계산하지는 못하였으나 앞으로 h'에 대한 심도 깊은 논의가 필요할 것으로 사료된다. 편평한 시료에서의 h'과 직물에서의 h'이 실제로 다른지 확인할 필요가 있으며, 정적접촉각은 150°이상이지만 h'>0인 시료의 젖음 특성을 분석할 필요가 있다. 이러한 논의를 통해서 더 다양한 용도의 직물 표면을 제안할 수 있을 것이며, 직물의 복잡한 젖음 특성에 대한 새로운 해석에 도움이 될 것이다.

참고 문헌

1. Feng, X.J. and Jiang, L. *Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces.* Advanced Materials, 2006. **18**(23): p. 3063-3078.

2. Milne, A.J. and Amirfazli, A. *The Cassie equation: how it is meant to be used.* Adv Colloid Interface Sci, 2012. **170**(1-2): p. 48-55.

3. Pierce, E., Carmona, F.J., and Amirfazli, A. *Understanding of sliding and contact angle results in tilted plate experiments.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. **323**(1-3): p. 73-82.

4. Li, X.M., Reinhoudt, D., and Crego-Calama, M. *What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces.*Chem Soc Rev, 2007. **36**(8): p. 1350-68.

5. Young, T., *An Essay on the Cohesion of Fluids.* Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805. **95**(0): p. 65-87.

6. Wenzel, R.N., *Resistance of solid surfaces to wetting by water.* Industrial and Engineering Chemistry, 1936. **28**(8): p. 988-994.

7. Cassie, A.B.D., Baxter, S. *Wettability of Porous Sufaces.* Transactions of the Faraday Society 1944. **40**: p. 546-551.

8. Yoshimitsu, Z., Nakajima, A., Watanabe, T., and Hashimoto, K. *Effecs of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets.* Langmuir, 2002. **18**(15): p. 5818-5822.

9. Martines, E., Seunarine, K., Gadegaard, N., Wikinson, C.D.W.,

and Riehle, M.O. *Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns.* NanoLetters, 2005. **5**(10): p. 2097-2103.

10. Zhao, H., Park,K.C., and Law, K.Y. *Effect of surface texturing on superoleophobicity, contact angle hysteresis, and "robustness".* Langmuir, 2012. **28**(42): p. 14925-34.

11. Shieh, J., Hou, F.J., Chen, Y.C., Chen, H.M., Yang, S.P., Cheng, C.C., Chen, H.L. *Robust airlike superhydrophobic surfaces.* Adv Mater, 2010. **22**(5): p. 597-601.

12. Han, J. and Gao, W. *Surface Wettability of Nanostructured Zinc Oxide Films.* Journal of Electronic Materials, 2008. **38**(4): p. 601-608.

13. Sakai, M., Kono, H., Nakajima, A., Zhang, X., Sakai, H., Abe, M., Fujishima, A. *Sliding of water droplets on the superhydrophobic surface with ZnO nanorods.* Langmuir, 2009. **25**(24): p. 14182-6.

14. Kim, H., Kim,M.H., and Kim, J. *Wettability of dual-scaled surfaces fabricated by the combination of a conventional silicon wet-etching and a ZnO solution method.*Journal of Micromechanics and Microengineering, 2009. **19**(9): p. 095002.

15. Nosonovsky, M. and Bhushan, B. *Hierarchical roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces.* Ultramicroscopy, 2007. **107**(10-11): p. 969-79.

16. Michielsen, S., and Lee, H.J. *Design of a Superhydrophobic Surface Using Woven Structures.* Langmuir, 2007. **23**: p. 6004-6010.

17. Shim, M.H., Kim, J., Park, C.H., *The effects of surface energy and roughness on the hydrophobicity of woven fabrics.* Textile Research Journal, accpeted.

18. Lee, H.J. and Michielsen, S. *Preparation of a superhydrophobic rough surface.* Journal of Polymer Science

Part B: Polymer Physics, 2007. **45**(3): p. 253-261.

19. Athauda, T.J. and Ozer,R.R. *Investigation of the effect of dual-size coatings on the hydrophobicity of cotton surface.* Cellulose, 2012. **19**(3): p. 1031-1040.

20. Ashraf, M., Campagne, C., Perwuelz, A., Chanpagne, P., Leriche, A., Courtois, C. *Development of superhydrophilic and superhydrophobic polyester fabric by growing zinc oxide nanorods.* J Colloid Interface Sci, 2013. **394**: p. 545-53.

21. Athauda, T.J., Hari, P. and Ozer, R.R. *Tuning physical and optical properties of ZnO nanowire arrays grown on cotton fibers.* ACS Appl Mater Interfaces, 2013. **5**(13): p. 6237-46.

22. Lee, H.J., Owens, J. *Superhydrophobic Superoleophobic Woven Fabrics*, in *Advances in Modern Woven Fabrics Technology*, S. Vassiliadis, Editor. 2011, InTech.

23. Roth, K.M., Roberts,K.G., and Hyde,G.K. *Effect of Weave Geometry on Surface Energy Modification of Textile Materials via Atomic Layer Deposition.* Textile Research Journal, 2010. **80**(18): p. 1970-1981.

24. Yao, X., Song, Y., and Jiang, L. *Applications of bio-inspired special wettable surfaces.* Adv Mater, 2011. **23**(6): p. 719-34.

25. Wang, Z.L., *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications.* Journal of Physics: Condensed Matter, 2004. **16**(25): p. R829-R858.

26. Morkoç H, Özgür, U., *General Properties of ZnO Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology.* 2009, New York: Wiley.

27. Fan, Z., Lu, J.G., *Zinc oxide nanostructures synthesis and properties.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2005. **5**(13): p. 1561-1573.

28. Athauda, T.J. and Ozer, R.R. *Nylon Fibers as Template for the Controlled Growth of Highly Oriented Single Crystalline ZnO Nanowires.* Crystal Growth & Design, 2013. **13**(6): p. 2680-2686.

29. Zhang, J., Sun, L., Yin, J., Su, H., Liao, C., and Yan, C. *Control of ZnO morphology via a simple solution route.* Chem. Mater., 2002. **14**: p. 4127-4177.

30. Zikun, L., Xintang, H., Jinping, L., Yuanyuan, L., Guangyun, L. *Morphology control and transition of ZnO nanorod arrays by a simple hydrothermal method.* Materials Letters, 2008. **62**(10-11): p. 1503-1506.

31. Ates, E.S. and Unalan, H.E. *Zinc oxide nanowire enhanced multifunctional coatings for cotton fabrics.* Thin Solid Films, 2012. **520**(14): p. 4658-4661.

32. Qingwei, L., Jiming, B., Jingchang, S., Jingwei, W., Yingmin, L., Kaitong, S., Dongqi, Y. *Controllable growth of well-aligned ZnO nanorod arrays by low-temperature wet chemical bath deposition method.* Applied Surface Science, 2010. **256**(6): p. 1698-1702.

33. Yang, L.L., Zhao, Q.X. and Willander, M. *Size-controlled growth of well-aligned ZnO nanorod arrays with two-step chemical bath deposition method.* Journal of Alloys and Compounds, 2009. **469**(1-2): p. 623-629.

34. Li, J., Xiaohong, L., Yinping, Y., Huidi, Z., and Jianmin, C. *Gecko-inspired synthesis of superhydrophobic ZnO surfaces with high water adhesion.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011. **384**(1-3): p. 109-114.

35. Azam, K., Mazhar, A.A., Mushatque, H., Zafar, H.I., Jonas, W., Omer, N., Magnus, W. *Piezoelectric nanogenerator based on zinc oxide nanorods grown on textile cotton fabric.* Applied Physics Letters, 2012. **101**(19): p. 193506.

36. Zimmermann, J., Seeger, S. and Reifler, F.A. *Water Shedding Angle: A New Technique to Evaluate the Water-Repellent Properties of Superhydrophobic Surfaces.* Textile Research Journal, 2009. **79**(17): p. 1565-1570.

37. Calvimontes, A, Dutschk, V. and Stamm, M. *Advances in Topographic Characterization of Textile Materials.* Textile Research Journal, 2009. **80**(11): p. 1004-1015.

38. Hasan, M.M.B., Calvimontes, A., Synytska, A., Dutschk, V. *Effects of Topographic Structure on Wettability of Differently Woven Fabrics.* Textile Research Journal, 2008. **78**(11): p. 996-1003.

39. Mittal, K.L. Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, ed. K.L.Mittal. Vol. 3. 2004, VSP: Utrecht.

40. Bulliard, X., Ihn, S., Yun, S., Kim, Y., Choi, D., Choi, J., Kim, M., Sim, M., Park, J., Choi, W., Choi, K. *Enhanced Performance in Polymer Solar Cells by Surface Energy Control.* Advanced Functional Materials, 2010. **20**(24): p. 4381-4387.

41. Yin, S. and Sato, T. *Mild solution synthesis of zinc oxide films with superhydrophobicity and superhydrophilicity.* Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(43): p. 4584.

42. Xu, B., Cai, Z., Wang, W., Ge, F. *Preparation of superhydrophobic cotton fabrics based on SiO2 nanoparticles and ZnO nanorod arrays with subsequent hydrophobic modification.* Surface and Coatings Technology, 2010. **204**(9-10): p. 1556-1561.

Abstract

A quantitative analysis on the surface roughness and the level of hydrophobicity for superhydrophobic ZnO nanorod-grown textiles

Park, Yaewon
Department of Textiles, Merchandising, and Fashion Design
The Graduate School
Seoul National University

The purpose of this study is to identify the quantitative relationship between the level of hydrophobicity and the surface roughness, represented by f_1, of superhydrophobic nylon fabrics treated with ZnO nanorods and n-dodecyltrimethoxysilane.

To this end, ZnO nanorods were uniformly grown in the varied particle dimensions on nylon fabrics by hydrothermal process at different growth solution concentrations. ZnO

nanorods, in unique hexagonal-sectioned rod-like structure, were analyzed for their dimension and density to estimate the solid area fraction, f_1, in the Cassie-Baxter model.

While the static contact angle did not discriminate the level of hydrophobicity of superhydrophobic surfaces (ZnO nanorods/ DTMS treated nylon fabrics), sliding angle and shedding angle differentiated the level of hydrophobicity.

The estimated f_1 was quantitatively associated with the hydrophobicity measured by sliding and shedding angles for the superhydrophobic fabrics. The assumption of zero h' (depth of penetrated water into gaps between nanorods) appeared valid for superhydrophobic textile surface, as seen from the strong correlation that exhibited the increased sliding and shedding angles with the increased f_1. The validation of this relationship is crucial because most of the earlier studies regarding superhydrophobic fabrics mainly focused on the relationship between f_1 and the static contact angle, where the measurement of differentiated static contact angles for rough surface is very challenging.

The relationship identified from this study can be utilized to optimize the fabricating process of superhydrophobic fabrics, by tuning the dimensions of roughness-producing patterns or particles so as to minimize f_1 value and enhance the sliding of water droplet. But calculation methods of f_1 should be carefully chosen, because the correlation between surface roughness represented by f_1 and the level of hydrophobicity is dependent on the calculated f_1 value.

Further studies to examine the h' of the model would be

informative particularly for the hydrophobic surface whose static contact angle is lower than 150° (not superhydrophobic), where some level of liquid penetration may occur and the assumed h' of zero is not valid any more. The verification of h' would expand the utilization of the model in associating the measured hydrophobicity with f_1 for hydrophobic surface in a broader range.

Keywords: superhydrophobicity, solid area fraction (f_1), Cassie-Baxter model, ZnO nanorods, sliding angle, shedding angle

Student Number : 2012-21506