

## 표면 처리된 anodic aluminum oxide(AAO)의 젖음성 변화와 초소수성

김대현, 최혜선<sup>1</sup>, 신경, 안동준<sup>2</sup>, 이규백\*

고려대학교 의과대학 한국인공장기센터, <sup>1</sup>LG 생활건강 기술연구원,

<sup>2</sup>고려대학교 공과대학 화공생명공학부

(kblee@korea.ac.kr\*)

## Wettability change and superhydrophobicity of surface-modified anodized aluminum oxide(AAO)

D.H. Kim, H.S. Choi<sup>1</sup>, K. Sun, D.J. Ahn<sup>2</sup>, K.B. Lee\*

Department of Biomedical Engineering, College of Medicine and

Korea Artificial Organ Center, Korea University, <sup>1</sup>LG Household & Health Care Ltd.,

<sup>2</sup>Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University

(kblee@korea.ac.kr\*)

### 서론

“Lotus effect”는 연꽃 잎 등의 식물 잎에서 나타나는 초소수성 현상을 뜻한다. 자연계에서 나타나는 이러한 현상의 원인은 잎의 표면에 소수성의 특성을 지닌 epicuticular wax로 코팅되어 있다는 점과 마이크로미터 사이즈의 돌출된 구조물 형태로 표면이 이루어져 있다는 점을 들 수 있다.<sup>[1]</sup> 반도체 공정 기술의 발전에 따라 인공적으로 표면에 마이크로미터 단위의 구조물을 제작하여 이러한 표면에서도 lotus effect가 나타남을 관찰한 바 있으며 최근에는 마이크로 단위를 넘어 나노미터 단위의 가공기술이 개발됨에 따라 이를 이용한 lotus effect 연구가 이루어지고 있다. 표면에 규칙적인 나노미터 단위 구조물을 가진 AAO는 생산 비용이 적게 들면서 대면적으로 만들기 쉽고, 산업적으로도 상당히 많은 응용이 이루어지고 있다. 본 연구에서는 다양한 표면 모양을 가진 AAO 표면에 소수성 자가조립막을 형성하여 초소수성을 포함한 다양한 소수성을 띤 표면을 제작하고 그 특성을 분석하고자 하였다.

## 실험

Anodized Aluminum Oxide(AAO)를 제작하는 방법은 이미 여러 선행 그룹에서 연구되었다.<sup>[2]</sup> AAO를 제작하기 위해 길이 5cm, 폭 2cm, 두께 1 mm, 순도 99.999%의 aluminum을 사용하였고 (GoodFellow, England), oxalic acid를 전해질로 사용하여 15°C, 40V의 조건으로 2차례에 걸친 양극산화 (1차 양극산화: 11시간, 2차 양극산화: 3분) 과정을 거쳐 aluminum의 양쪽 면에 중심 간격 110 nm, 지름 약 30 nm 크기의 구멍이 벌집모양으로 정렬된 다공성 AAO를 제작하였다. 양극산화를 통하여 제작된 AAO는 5 wt.-% 인산용액을 이용하여 0 ~ 85분까지 식각하여 다양한 구멍 크기를 갖는 시료로 제작하였으며 식각된 표면모양은 SEM(scanning electron microscopy, Hitach 4700, Japan)으로 관찰하였다. 소수성 SAM (Self Assembled Monolayer)을 형성하기 위해 각각의 AAO와 사파이어 단결정 웨이퍼(사파이어텍, Korea)를 진한 황산용액에서 초음파 세척한 후, HDFS(heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl trichlosilane)를 5분간 처리하고<sup>[3]</sup>, 최종적으로 HFE 7100 (3M, 미국) 용액으로 초음파 세척하였다. AAO의 동적 접촉각 (Dynamic contact angle) 측정을 위해 Wilhelmy plate method를 원리로 한 Tensiometer(KRÜSS Measuring Instruments, Germany)를 사용하였으며, 비교 실험을 위해 AAO와 동일한 성분이지만 표면이 완전한 평면에 가까운 사파이어 단결정 웨이퍼(SW)의 Young 평형 접촉각(equilibrium contact angle)을 측정하였다.

## 결과 및 토론

Wet etching 시간에 따른 AAO의 표면은 다음과 같은 SEM 이미지로 확인할 수 있다.

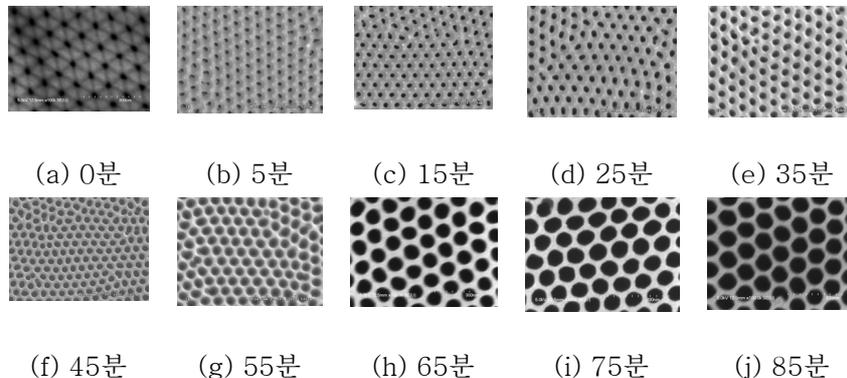


Fig.. 1. wet etching 시간이 0분에서 85분까지 증가 함에 따라서 나타나는 AAO의 구멍 크기 변화.

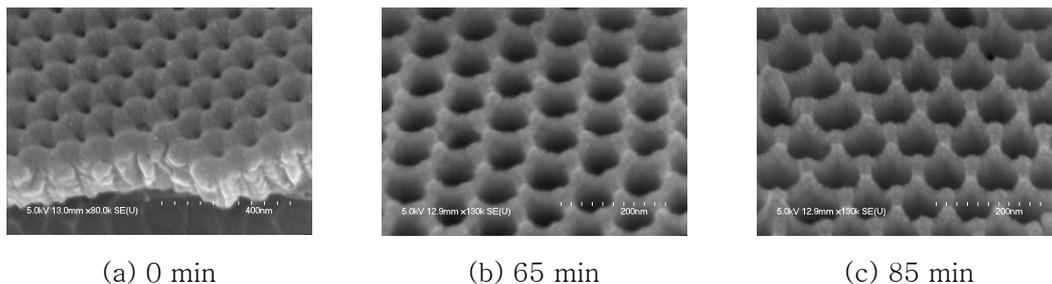


Fig. 2. 45° 기울인 AAO의 SEM 이미지.

AAO는 습식식각 시간이 증가함에 따라 구멍 크기의 변화와 함께 다른 표면 형상을 가지게 된다. 그러나, 정면에서 촬영한 SEM 이미지만으로는 구멍의 크기와 모양만을 알 수 있을 뿐(Fig. 1) 정확한 표면의 상태는 알기 어렵기 때문에 45° 기울인 SEM 이미지를 획득하여 AAO의 표면 형상을 관찰하였다(Fig. 2). 이로부터 식각 시간이 지남에 따라 구멍 크기는 30 nm에서 90 nm까지 증가하며(Fig.1.), 식각을 하기 전 비교적 부드러운 표면이 식각 시간이 지남에 따라 벌집 모양의 구멍을 형성하는 육각형의 꼭지점 부분이 점차 기둥형태로 높아짐을 관찰할 수 있었다(Fig.2.).

Goniometer를 이용한 정적 접촉각 측정은 표면에 대한 정보를 극히 제한적으로 제공하며, 측정과정에서 측정자의 자의성이 많이 개입될 수 있고, 측정 환경에 따라서 측정값의 변화가 심하다. 이러한 문제점들로 인해 본 연구에서는 Wilhelmy plate method를 이용하는 Tensionmeter로 동적 접촉각을 측정하였다. 소수성 SAM이 형성된 AAO는 식각 시간의 증가에 따라 전진 접촉각(advancing contact angle)이 전반적으로 증가하였으며 특히 85분에서는 초소수성을 나타내었다. 접촉각 증가 현상은 다음과 같은 Cassie-Baxter 모델로 설명이 가능하다.<sup>[4]</sup>

$$\cos \theta_{CB} = \phi(\cos \theta + 1) - 1 \quad (\phi: \text{물과 닿는 부분 표면적} / \text{전체 표면적})$$

AAO와 같은 다공성 표면일 경우 표면과 공기가 공존하는 혼합 구조물이라 가정할 수 있고, 식각시간이 지남에 따라 높아지는 육각형 꼭지점 부분의 기둥이 SAM 처리에 의하여 소수성을 띄게 되어 물과의 접촉면적을 최소화하는 것으로 해석된다.

초소수성 현상은 hysteresis 값의 변화에서도 확인할 수 있는데, Fig. 3의 그래프를 보면 식각 시간이 지남에 따라 전진접촉각과 후퇴접촉각 값의 차이 즉 hysteresis가 점차 감소함을 확인할 수 있다 (정확한 수치는 Table 1. 참조). 일반적으로 초소수성이라 표현할 수 있는 기준은 150° 이상의 접촉각과 최소화된 hysteresis이므로 본 결과는 이를 만족시키는 결과라 할 수 있다.

	SW	0분	5분	15분	25분	35분
Advancing Contact angle	77,58	133,01±1,98	138,94±5,52	140,43±5,36	142,64±7,25	148,88±5,94
Receding Contact angle	39,92	60,21±3,49	66,83±7,03	69,40±4,60	65,30±7,04	66,85±4,80
Hysteresis	37,66	72,80±3,03	72,11±9,82	71,02±5,19	77,34±10,70	82,03±10,04
	45분	55분	65분	75분	85분	
Advancing Contact angle	155,56±2,36	161,38±0,23	160,84±1,24	161,80±0,98	173,82±5,36	
Receding Contact angle	62,71±3,62	69,62±15,43	88,88±1,27	98,09±3,17	133,27±7,51	
Hysteresis	92,85±5,84	91,75±15,41	71,96±1,00	63,71±2,39	40,55±2,51	

Table 1. Wet etching한 AAO의 Dynamic contact angle hysteresis 측정. (SW : Sapphire Wafer)

초소수성 표면에 이르는 과정에서 식각 시간이 55분에서 75분 사이로 변화됨에 따라 전진접촉각은 증가되지 않고 거의 일정하게 유지되는 반면 후퇴접촉각은 점차 증가한다. 이 현상의 정확한 원인은 알 수 없으나 육각형 꼭지점 위치의 산화알루미늄 밀도가 치밀하기 때문에,<sup>[5]</sup> 다른 부위에 비하여 식각에 비교적 잘 견디게 되어 식각시간이 지나면서

기둥을 형성하며, 식각의 초기에는 기둥의 모양이 불규칙 했다가 식각이 진행되면서 일정해지기 때문에 나타나는 현상인 것으로 추정된다.

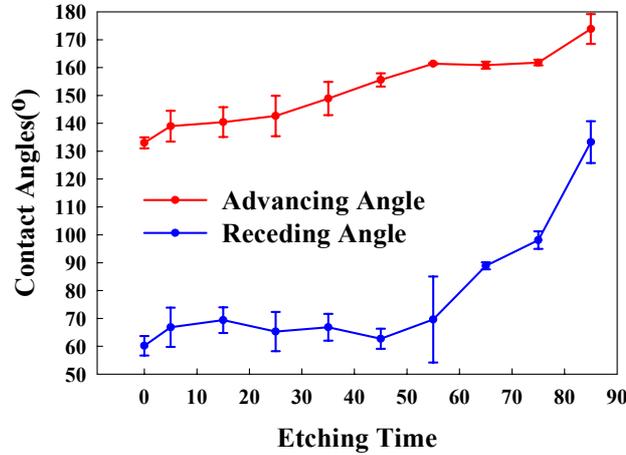


Fig. 3. Tensionmeter를 이용한 동적 접촉각 측정.

## 결론

나노 바이오 응용분야에서 젖음성은 상당히 중요한 특성이다. 본 연구에서는 AAO의 습식 식각 시간을 적절히 조절함으로써 상당한 접촉각의 차이를(133.01°~173.82°) 갖는 AAO 표면을 제작 할 수 있었다. 특히 85분 동안 습식 식각을 수행한 AAO의 경우에는 초소수성의 특성을 보였다. 이와 같은 결과들은 나노 바이오 응용 분야뿐만 아니라 MEMS, 생체모방 응용기술 등 다른 여러 분야에서 AAO의 응용 가능성을 높여준다.

**감사의 글** : 본 연구는 보건복지부 보건의료기술진흥사업(A05075)과 서울시 산학연 협력사업 그리고 2006년도 두뇌한국 21 사업의 지원에 의하여 이루어졌으므로 이에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. C. Neinhuis, W. Barthlott, "Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces", *Annals of Botany*(1997), 79, 667-677.
2. Hideki Masuda, Kenji Fukuda, "Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina", *Science*(1995), 268, 1466-1468.
3. Rajinder P. Singh, J. Douglas Way, Ken C. McCarley, "Development of a model surface flow membrane by porous vycor glass with a fluorosilane", *Ind. Eng. Chem. Res.*(2004), 43, 3033-3040.
4. Cassie ABD, Baxter S., "Wettability of porous surfaces", *Faraday Soc Trans*(1944), 40, 546-551.
5. D.H. Choi, P.S Lee, W. Hwang, K.H. Lee, H.C. Park, "Measurement of the pore sizes for anodic aluminum oxide(AAO)", *Current Applied Physics*(2006), e125-e129.