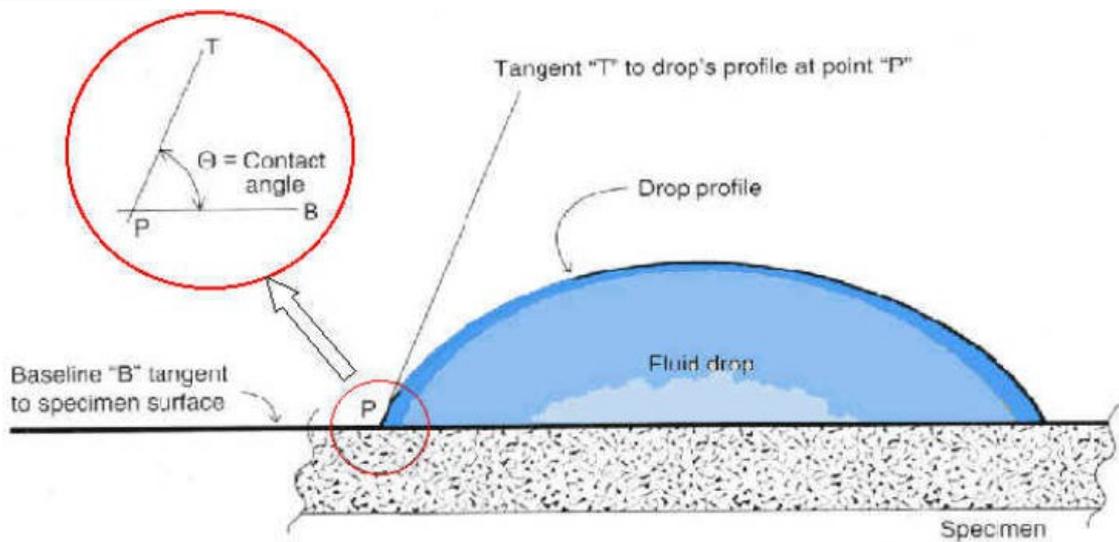


접촉각 이론

1. 접촉각이란 무엇인가? (What is Contact Angle?)

접촉각이란 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰때 이루는 각을 말합니다. 표면과 액체 사이에서 이루는 접촉각의 측정은 접착 (adhesion), 표면처리 그리고 폴리머 표면 분석과 같은 많은 분야에서 잘 알려진 분석 기술로서, 수Å 단위의 단일층 변화에도 민감한 표면 분석기술입니다.



- A. 접촉각(θ)은 고체표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도로서, 대부분 고착된(sessile) 물방울에 의해 측정됩니다.
- B. 낮은 접촉각 : 높은 젖음성(친수성, hydrophilic)과 높은 표면에너지를 나타냅니다.
- C. 높은 접촉각 : 낮은 젖음성(소수성, hydrophobic)과 낮은 표면에너지를 나타냅니다.

평평한 고체표면에 접촉한 액체의 접촉각은 액체-고체-기체 접합점에서 물방울 곡선의 끝점과 고체 표면의 접촉점에서 측정됩니다.

2. 접촉각의 종류

A. 정접촉각 (Static Method)

- a. 정접촉각은 일반적으로 젖음성 측정을 위해 사용되어지며 주로 Sessile

drop 방법을 이용하여 측정됩니다. 용액을 바꾸어 가면서 표면의 특성을 알아낼 수 있다.

- 장 점 : - 물체의 한쪽면 만을 측정이 용이
- 사용하는 시약의 양이 매우 적어서 경제적
- 시편의 크기에 대체적으로 제한을 받지않음
- Sessil Drop

베이스 라인(base line)인 'B'와 접선(tangent)을 이루는 'T'사이의 각인 theta 는 접촉각을 나타냅니다. 작용하는 힘은 각각 액체-기체, 고체-기체, 고체-액체 상호간 크기와 방향을 가지는 벡터로 계면 에너지를 나타내게 됩니다.

이러한 관계를 성립하게 하는 방정식이 Young의 방정식인데, Young의 방정식은 평탄하고(smooth) 균질하며 변형되지 않는 이상적인 표면에서 유도된 식으로 하나의 안정된 접촉각을 갖습니다.

그러나 실제표면에서는 표면 거칠기(surface roughness), swelling현상, 고체 표면의 화학적 불균질성 때문에 하나 이상의 접촉각을 나타내게 됩니다. 똑같은 물방울을 가지고도 측정 각도나 측정 방법에 따라서 약간의 오차가 생깁니다. (+/- 2도)

b. 동접촉각이란?

- Wilhelmy plate method

☞ 장 점 ;

- 매우 정확하게 동접촉각을 측정해 낼 수 있다.
- 시편이 시약에 들어갈 때의 각이 전진각이고 시편이 빠져나올 때의 각이 후진각입니다.
- 용액의 표면장력을 측정할 경우 주로 사용됩니다.

☞ 단 점 : 시편의 모양이 작은 직사각형의 형태를 유지 양면이 균일해야 한다
(시편을 정확하게 만든다는게 어렵다)

☞ Tilting method

*장 점

- 판을 기울임으로써 물방울이 기울여진 판에서 흐르기 직전의 값을 읽어냅니다.
- 흐르기 직전의 앞에 각을 전진각, 뒤쪽의 각을 후진각이라고 합니다. 전진각과 후진각을 동시에 알아낼 수 있다.

- 조작성이 단순합니다.

*단 점

- 판을 기울임으로 높이 차이가 생기고 이로 말미암아 중력에 기인한 오차가 증가할 수 있다.
- 판을 기울일 경우 정확한 각도를 얻기가 힘듭니다.

c. Captive drop method

액체를 기판 위에 떨어뜨린 다음 바늘을 통해 액체의 양을 서서히 증가 시키면서 고체-기체-액체의 3상의 계면을 관찰합니다. 이때 계면이 움직이기 바로 직전의 각을 전진각(advancing angle), 그와 반대로 바늘을 통해 서서히 액체의 양을 감소시킴에 따라 3상의 계면이 움직이기 바로 직전의 각을 후진각(receding angle)이라고 합니다.

* 장 점:

- 시편이 움직일 염려가 없어서 좋은 방법입니다
- 기존 Sessil Drop 방법으로 가능하다.

3. 히스테리시스 (Hysteresis) ?

- 동접촉각에서 전진각과 후진각의 차이를 히스테리시스라고 합니다.
- 히스테리시스는 이상적인 것과 비 이상적인 것의 편차를 알려주는 도구입니다.
- 이상적인 완벽한 표면이 있다면(균질하고 단상이고 깨끗하고, 열역학적으로 안정) 히스테리시스는 나타나지 않는다.
- 대부분 물질의 표면은 다 히스테리시스를 가집니다.
- 같은 물체에 있어서 히스테리시스는 정성적인 비교 데이터가 될 수 있습니다.
- 크게 나타난 히스테리시스가 줄어들었다면 표면의 거칠기가 줄어들었다든지, 표면의 덮힘성이 좋아졌든지, 표면이 좀더 균질해 졌다는 의미 또는 반대로도 생각할 수 있다.

*히스테리시스가 증가

- 표면이 좀더 울퉁불퉁 하다던지

- 표면의 덮힘성이 나쁘다든지, 표면이 비균질해졌다든지
- 표면이 0.1 마이크로 이하의 거칠기를 가진다면 표면의 히스테리시스는 화학적인 불균질성에 기인할 가능성이 크다.

* 전진각은 소수성 성분에 민감하고, 후진각은 친수성 성분에 민감합니다.

Contact Angle에 영향을 미치는 변수들

1. 온도

접촉각은 온도에 영향을 받습니다. 실제로 온도가 올라가거나 내려가면 각도가 변합니다.

이러한 이유로 결과의 재현성을 보장하기 위해서 측정시 다른 실험들처럼 표준 온도를 반드시 지켜야 할 필요가 있습니다. 또한, 개방된 공간에서 평형상태의 접촉각을 측정하려면, 온도는 시험체의 증발을 유발 시키기 때문에 더욱 온도 관리가 필요합니다. 즉 액체의 증기압을 고려해야 한다는 것인데 일반적으로 접촉각은 접촉 후 수초이내에 그 영상을 얻기 때문에 증기압에 의한 손실은 없다고 가정합니다. 그러나 표면장력의 측정의 경우엔 온도가 올라가면 표면장력값이 일반적으로 떨어집니다.

2. 시간

표면과 닿아 있는 방울의 접촉각은 시간이 지나감에 따라 액체의 증발 또는 표면과 액체 사이에 존재하는 힘의 변화에 의해서 변하게 됩니다. 표면 자체의 품질은 표면의 준비 상태에 따라 변하는 시간 의존 함수이며 시간이 지날수록 표면은 점점 더 낡은 상태로 바뀌게 됩니다.

3. 부피, 밀도 및 중력

접촉각에 미치는 중력의 영향은 사용한 액체의 밀도와 방울 체적과 밀접한 관계가 있습니다. 이러한 영향 인자들은 높이/너비-방법으로 방울의 이미지를 평가하는데 절대적으로 필요합니다. 따라서 실험에 임할 때 가능한 같은 부피의 용액을 떨어뜨리는게 좋습니다.

참고로 축을 중심으로 대칭 모양을 하고 있는 방울의 분석은 실제 접촉각에 영향을 주는 최적방울부피 기법으로 분석합니다.

최적 부피와 각도에 대한 평가는 일반적으로 다음과 같습니다.

5 - 10 μl with $\theta < 40^\circ$

20 - 50 μl with $40^\circ < \theta < 90^\circ$

50 - 100 μl with $\theta > 90^\circ$

만일 방울 부피가 2 - 200 μl 의 범위를 벗어나게 되면 이들 접촉각으로부터 계산된 표면장력의 값은 정확하지 않게 됩니다. 일반적으로 가장 추천하는 값은 약 10 μl 입니다. 이 값을 벗어나면 친수성의 표면인 경우 그 값이 정확하게 읽히지 않기 때문입니다.

또다른 이유는 다음에 말씀드릴 방울 크기와의 관련되기 때문입니다.

4. 방울 크기

방울의 크기는 접촉각에 영향을 미치는 매우 중요한 변수입니다. 높이/너비법에 의한 접촉각의 측정시 방울의 크기에 의해 접촉각을 평가하기 때문이기도 합니다. 가장 중요한 이유는 중력의 고려라고 할 수 있습니다. Foister는 방울의 지름이 최대 1mm 정도면 중력의 영향을 최소화 할 수 있다고 하였습니다. 그는 중력과 모세관 힘과의 상대적인 효과에 대해서 정량적인 접근을 시도한 사람입니다.

Gaydos와 Newmann 은 테플론 위에 5 n-alkanes가 접촉한 경우의 접촉각을 방울 크기를 변수로 조사하였습니다. 그들은 방울의 지름이 접촉선에서 1mm 부터 4mm 까지 변하는 동안 접촉각은 약 5도 정도 감소하는 것을 관찰 하였습니다. 이러한 관계는 그들의 논문에 그래프로 나타나 있습니다.

Li와 Neumann은 신중하게 준비한 표면들(FC-721, Zonyl FSC, DDOA)과 접촉하는 dodecane 과 ethylene-glycol의 접촉각을 축을 중심으로 대칭인 방울 모양으로 만들어 조사하였습니다. 접촉각은 공기중에서 측정하였는데, 방울의 지름이 1mm부터 5mm까지 증가하자 각도는 3도에서 5도로 감소하는 것을 관찰하였습니다. 이유는 간단하게 생각할 수 있습니다. 방울의 지름이 증가하면 무거워집니다. 방울이 무거워지면 중력의 영향을 더 받게 됩니다. 따라서 당연히 접촉각이 감소하게 되는 것입니다.

5. 방울 환경

방울 주변 환경의 영향은 방울을 감싸고 있는 기체상과 고체표면을 검증하려고 할 경우 매우 중요한 변수가 됩니다. 평형상태의 접촉각을 측정할 경우 액체와 기체상 사이의 분자 교환은 가장 중요한 영향을 미치게 됩니다. 예를 들어 액체

는 기체상이 포화될 때 까지 증발을 합니다. 따라서, 증발은 접촉각에 영향을 미치게 됩니다. 측정이 닫힌계에서 이루어지거나, 초기에 액체 증발에 의해 기체상이 바로 포화가 되었을 경우, 증발은 최소화 될 수 있습니다.

고체 표면에서 시험용 액체의 흡수과정 역시 접촉각에 영향을 미칩니다. 흡수과정은 측정하기 전에 표면이 액체 증기에 의해 포화되었을 경우 최소화 될 수 있습니다. 따라서, 고체표면을 이와같은 상황으로 유지하기 위하여 수시간 동안 액체 증기로 유지시키기를 권하기도 합니다.

요즘엔 종이나 분말형태의 제품의 흡수성을 평가하는데도 응용되고 있습니다. 표면위에서 물방울의 변화를 연속적으로 카메라로 촬영한 후 시간에 따른 분석을 하기도 하고 최대 확산 지점을 찾아내기도 합니다.

6. 표면 거칠기

접촉각은 표면의 상태 특히, 거칠기에 따라 영향을 받습니다.

Busscher 등은 이것에 대해 광범위하게 조사를 하였습니다.

이들은 12가지 다른 표면 거칠기를 갖는 고분자에 대해 5개의 액체를 적용하여 동적, 정적 접촉각을 조사하였습니다.

표면 거칠기를 측정하기 위하여 표면에 돌아난 돌기의 평균 거칠기 값(RA)을 측정하였습니다. 놀랍게도, 접촉각의 변화는 다음과 같이 여러 가지로 변하는 것을 알 수 있었습니다.

$RA < 0.1 \mu m \rightarrow$ 변화없음

$RA > 0.1 \mu m$ and $\Theta > 86^\circ \rightarrow \Theta$ 증가

(표면이 소수성일 경우 물방울이 물방울끼리 응집하려는 효과 때문에 오히려 값이 올라가는 것 같습니다.)

$RA > 0.1 \mu m$ and $\Theta < 60^\circ \rightarrow \Theta$ 감소

(표면이 친수성일 경우 물방울이 표면과 더 달라붙으려고 해서 값이 감소하는 것 같습니다. 또한 표면에 rough할 수록 표면적이 늘어나는 효과)

$RA > 0.1 \mu m$ and $60^\circ < \Theta < 86^\circ \rightarrow$ 변화없음(!)

즉 매우 미세한 거칠기에는 영향을 받지 않고 $0.1 \mu m$ 를 기준으로 값의 변동이 큼을 알 수 있습니다. 이 거칠기 효과에 대한 논문도 정말 많이 나와 있습니다.

60도 이하면 친수성 경향이 있다고 여겨지고 70도 이상이면 소수성 경향이 있

다고 말하곤 합니다. (사람마다 친수성과 소수성의 기준은 매우 다릅니다)

7. 정량 공급율

동적 접촉각을 측정하는 경우 방울 체적은 액량이 감소함에 따라 체적이 변합니다. 방울의 가장자리가 움직이기 시작하면서 이들 움직임의 속도가 접촉각에 영향을 미치게 됩니다. 문헌에 의하면 정량 공급 속도는 분당 0.01부터 0.1ml/m 정도가 적당하다고 되어있습니다. 또한, 공급속도에 대해서는 정량공급 비율과 방울 동작사이에는 비례관계가 성립하지 않는다고 보고되어 있습니다.

일반적인 경우 정량공급의 양은 분당 $5 \mu\text{l} \sim 20 \mu\text{l}$ 정도입니다.

8. 장비의 카메라의 기울기 정도

장비의 카메라의 기울기도 접촉각의 변화를 유발합니다. 정확하게 구별 될 정도의 값이 주어지지 않는지만 장비 회사의 카달로그를 잘 보시면 어느정도의 변화량인지 아실수 있습니다.

기울기정도가 1도 증가하면 약 0.2도정도의 오차를 보입니다.

그렇지만 이 값도 측정하고자 하는 물방울의 각도에 따라 다른데 낮은 접촉각의 경우가 더 큰 영향을 받습니다.

실제 측정시에는 5도를 넘기지 않는것이 접촉각측정에 있어서 좋을 것 같습니다.

9. 렌즈의 영향과 백그라운드 라이트 효과

렌즈는 그 특성상 빛의 굴절을 유발합니다. 따라서 많은 대물렌즈를 거쳐서 들어오는 영상은 그 자체가 일그러짐을 가지고 있을 수 있습니다. 특히 렌즈의 끝으로 갈수록 더욱 심해집니다. 그래서 어떤 장비의 경우는 렌즈가 없이 그냥 원통만을 사용하기도 합니다.

또한 측정 시 뒤쪽의 배경광의 강도가 매우 중요한데 너무 강도가 세면 빛의 굴절을 유발하여 측정오차를 증가시키고 너무 빛이 약하면 노이즈가 증가하고 측정을 불가능하게 합니다. 적당한 빛의 밝기는 사용자가 경험적으로 터득하는 경우가 많으며 측정하고자 하는 시편의 반사율과도 영향을 가집니다.

다음은 전형적인 접촉각 측정의 활용분야 입니다

Cleanliness

실리콘 웨이퍼나 하드디스크의 청정도 조사 (Silicon wafers, Hard disk), 청결한 표면의 Organic contamination의 조사

Wettability

친수성-소수성 확인 (Hydrophobic and hydrophilic determination)

페인트의 점착특성 확인 (Paint and adhesive application)

Surfactant Dynamics

확산속도나 CMC 조사 (Diffusion rates and Critical Micelle Concentration (CMC) determination)

Biological Studies

생의학품이나 생의용품 검사 및 단백질의 거동 조사 (Biological compatibility, Behavior and detection of proteins)

Absorption and Spreading

종이나 섬유의 디자인 및 농약성능 평가 (Paper and Fabric Design, Agricultural chemicals)

잉크나 코팅제의 성능평가 (Ink and Coatings Formulation)

Conversion of Contact Angle Data to Surface Energies

낮은 표면에너지의 소수성 박막의 성분 유추 (Supposition of chemical structure on low energy surfaces) 재료의 특성평가 Material characterization

Powder characterization

분말의 흡습률 및 패킹 밀도 조사 (Adsorption rate, packing density)

Surface treatment

플라즈마 표면처리후 표면의 특성 검사 (Plasma treatments to increase wettability on polymers)

표면의 친수성 성분증가 확인 (Oxidation of silicon wafers)

용융 납의 유동성 및 점착성 평가 (Surfaces prepared for soldering and solder flux efficacy)

Surface Tension

펜던트 드랍, 세실 드랍, 버블등을 이용한 표면장력 또는 계면장력 측정

(Pendant and sessile drop and bubbles, Interfacial tension)

형성된 드랍의 동적인 표면장력 변화 측정 (Dynamic change in surface tension in drop)

Dynamic contact angle

표면의 텃힘성, 거칠기, 화학적 균일 분포 확인 (To find Surface coverage, Surface roughness, Surface heterogeneity)

