



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](#)

2024 년 2 월
석사학위 논문

표면 오염을 저감하기 위한
성막 기술에 관한 연구

조선대학교 대학원

기계공학과

김 창 훈

표면 오염을 저감하기 위한
성막 기술에 관한 연구

Research of Thin Film Technology for
Mitigating Surface Contamination

2024년 2월 23일

조선대학교 대학원

기계공학과

김 창 훈

표면 오염을 저감하기 위한 성막 기술에 관한 연구

지도교수 곽재복

이 논문을 공학 석사학위 신청논문으로 제출함

2023년 10월

조선대학교 대학원

기계공학과

김창훈

김창훈의 석사학위논문을 인준함

위원장 김 창 래 (인)

위 원 이 정 원 (인)

위 원 곽 재 복 (인)

2023 년 12 월

조선대학교 대학원

목차

ABSTRACT	ix
제 1 장 서 론	1
1. 연구 배경	1
2. 연구 목표	5
제 2 장 이론적 배경	8
1. Hydrophobic	8
2. Hydrophilic.....	9
제 3 장 initiated Chemical Vapor Deposition을 사용한 Durable한 Hydrophobic and Omniphobic Surface	
1 1	
1. iCVD 소개	1 1
2. iCVD 증착 Mechanism	1 4
3. 단량체 선정	1 7
4. 제작 및 응용	1 9
5. 결과 및 고찰	2 8
제 4 장 Electro-Chemical Deposition을 사용한 Super-Hydrophilic Surface	3 0
1. Electro-Chemical Deposition 소개	3 0
2. Super-Hydrophilic Surface 제작 Mechanism	3 2
3. 제조 및 표면 분석	3 5
4. 결과 및 고찰	4 1

제 5 장 결론 4 4

REFERENCES 4 7

표목차

TABLE 1-1 ANALYSIS OF NiFeCoSe COMPOUND WITHOUT LiCl.....	3 8
TABLE 1-2 ANALYSIS OF NiFeCoSe COMPOUND WITH LiCl.	3 9

도목차

FIG. 1-1 STATUS OF AUTONOMOUS VEHICLE SENSOR INTEGRATION.	2
FIG. 1-2 AUTOMOBILE CONTAMINATION CAUSED BY MICROSCALE DROPLETS [3],[4].	2
FIG. 1-3 ROTATOR CAM OF HYUNDAI MOTOR GROUP [5].	3
FIG. 1-4 UNDERFILL PROCESS [7].	3
FIG. 1-5 DISPENSER NOZZLE CONTAMINATION CAUSED BY MICROSCALE DROPLETS.	4
FIG. 1-6 HEAT EXCHANGER CONTAMINATION CAUSED BY MICROSCALE DROPLETS [8],[9].	5
FIG. 2-1 CONTACT ANGLE RANGE OF HYDROPHOBIC AND SUPER-HYDROPHOBIC.	8
FIG. 2-2 CONTACT ANGLE RANGE OF HYDROPHILIC AND SUPER-HYDROPHILIC.	10
FIG. 3-1 CHARACTERISTICS OF THIN FILM.	13
FIG. 3-2 SCHEMATIC OF ICVD PROCESS PRINCIPLES.	15
FIG. 3-3 COMPARISON OF THIN FILM BASED ON P_M/P_{SAT} RANGE.	16
FIG. 3-4 MONOMERS OF FLUORINATED COMPOUNDS CAPABLE OF FORMING HYDROPHOBIC AND OMNIPHOBIC SURFACES.	17
FIG. 3-5 COMPARISON OF SATURATION VAPOR PRESSURES OF MONOMERS.	18
FIG. 3-6 CROSS-LINKING AGENTS FOR ENHANCED DURABILITY.	19
FIG. 3-7 PREPARATION OF HYDROPHOBIC AND OMNIPHOBIC SURFACE ON VARIOUS SUBSTRATES.	20
FIG. 3-8 SEM ANALYSIS OF THIN FILMS (A) BARE SUS303 SUBSTRATE; (B) P(C6FMA) AND (C) P(C6FMA-co-DVB).	21
FIG. 3-9 AFM 3D topography scans (A) p(C6FMA) with Ra roughness and (B) p(C6FMA-co- DVB) with Ra roughness.	
FIG. 3-10 BENDING MOMENT ANALYSIS USING FEA.	22
FIG. 3-11 FTIR SPECTRUM OF P(C6FMA) AND P(C6FMA-co-DVB).	23
FIG. 3-12 COMPARISON OF ABRASION RESISTANCE TEST OF P(C6FMA) AND P(C6FMA-co- DVB).	24
FIG. 3-13 SCHEMATIC DIAGRAM OF AN ANTIPOLLUTION NOZZLE.	25
FIG. 3-14 EPOXY PASTE IMAGE.	26
FIG. 3-15 RESULT OF THE REPEATED DISCHARGE TEST.	27
FIG. 3-16 COMPARISON OF THE DISCHARGE PART IN (A) BARE AND (B) COATED NOZZLES. ...	28
FIG. 4-1 COMPONENTS OF ECD PROCESS.	31
FIG. 4-2 CONSTANT CHRONOAMPEROMETRY	31

FIG. 4-3 SCHEMATIC DIAGRAM OF ECD PROCESS PRINCIPLES.	3 4
FIG. 4-4 SCHEMATIC OF HYDROGEN BONDING.	3 5
FIG. 4-5 MANUFACTURING PROCESS OF SUPER-HYDROPHILIC SURFACE: (A) SOLUTION PREPARATION (B) ECD (C) SUPER-HYDROPHILIC SURFACE FORMATION.	3 6
FIG. 4-6 MEASUREMENT OF CONTACT ANGLES FOR WATER, ACETONE, AND ETHANOL.	3 7
FIG. 4-7 SEM IMAGES OF TOP VIEW MORPHOLOGY (A) NiFeCoSe WITHOUT LiCl (B) NiFeCoSe WITH LiCl.....	3 7
FIG. 4-8 SEM IMAGES OF SIDE VIEW MORPHOLOGY (A) NiFeCoSe WITHOUT LiCl (B) NiFeCoSe WITH LiCl.....	3 8
FIG. 4-9 WEAR TEST AND CONTACT ANGLE MEASUREMENT RESULTS.	4 0
FIG. 4-10 COMPARISON OF PERSISTENCE TEST OF NiFeCoSe AND NiFeCoSe+LiCl.....	4 1

기호 설명

iCVD	initiated Chemical Vapor Deposition
ECD	ElectroChemical Deposition
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
HDPCVD	High-Density Plasma Chemical Vapor Deposition
MFP	Mean Free Path
PFDA	Perfluorodecanoic acid
PFDMA	1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate
C6FMA	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyl methacrylate
TBPO	Tert-butyl peroxide
V4D4	1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetram ethylcyclotetrasiloxane
DVB	Divinybenzene
EGDMA	Ethylene glycol dimethacrylate
Copolymer	p(C6FMA-co-DVB)
M	Monomer
I	Initiator
R	Radical

FTIR	Fourier transform infrared
AFM	Atomic Force Microscope
WE	Working electrode
CE	Counter electrode
RE	Reference electrode
Co	Cobalt
Ni	Nickel
Fe	Iron
SeO ₂	Selenium dioxide
LiCl	Lithium chloride

아래 첨자

F_M	Monomer input flow[mTorr/min]
F_I	Initiator input flow[mTorr/min]
P_{chamber}	Total pressure of the deposition chamber[mTorr]
T_{sub}	temperature of substrate[°C]
P_M	The partial pressure of the monomer in the chamber [mTorr]
P_{SAT}	The saturated vapor pressure[mTorr]
R	Universal gas constant
θ	Contact angle[°]

ABSTRACT

Research of Thin Film Technology for Mitigating Surface Contamination

Chang Hoon Kim

Advisor: Prof. Jae B. Kwak.

Dept. of Mechanical Engineering.

Graduate School of Chosun University

Surface contamination can appear in various forms and states on surfaces. Among them, preventing surface contamination caused by the undesired adhesion of substances to the surface of objects or living organisms poses significant challenges in diverse industrial applications. Accidents, malfunctions, and performance degradation often result from surface contaminations in industrial settings. Consequently, technologies aimed at mitigating surface contamination have become pivotal for industrial advancements. This study explores thin film technologies to reduce surface contamination, focusing on durable hydrophobic and omniphobic. Additionally super-hydrophilic films manufactured through deposition techniques.

In the first approach, durable hydrophobic and omniphobic films were fabricated using iCVD (initiated chemical vapor deposition). The process involved the deposition of p(C6FMA-co-DVB) films with a thickness of 800nm on diverse substrates such as PCB, glass, sand, and fabrics. The resulting films exhibited contact angles greater than 120° , confirming their hydrophobic and omniphobic nature. Mechanical durability tests revealed the films maintaining a contact angle of approximately 120° even after 500 cycles of friction. Additionally, coated

nozzles demonstrated improved resistance to clogging during industrial processes, illustrating the effectiveness of these films in practical industrial applications.

In the second approach, super-hydrophilic films were fabricated on a nickel sheet using ECD (ElectroChemical Deposition). The process involved preparing a solution using Ni, Fe, Co, SeO₂, and LiCl, which was introduced into a three-electrode cell for deposition through constant chronoamperometric methods. Consequently, the films exhibited a contact angle of 0° on water, ethanol, and acetone, confirming their super-hydrophilic properties. EDX analysis revealed the abundant presence of oxygen atoms within the film, enabling hydrogen bonding and contributing to the removal of surface contaminants. However, in durability tests, the contact angle increased from 0° to 45° after a single friction cycle, indicating a decrease in mechanical durability.

In conclusion, this study investigates two distinct approaches durable hydrophobic and super-hydrophilic films for surface contamination reduction. While durable hydrophobic films proved effective in industrial applications, the super-hydrophilic films exhibited challenges related to mechanical durability. The research highlights the promising potential of thin film technologies in addressing surface contamination issues, paving the way for further advancements in industrial practices.

제 1 장 서 론

1. 연구 배경

표면 오염이란 물체 또는 인체의 표면에 원하지 않는 물질이 부착된 것을 말한다. 특히, 산업계에서 미세액적에 의한 오염으로 성능이 떨어지거나, 고장이 나거나, 사고가 일어나고 있다.

미세액적에 의한 오염으로 사고가 일어나는 사례는 자율주행자동차에서 찾아볼 수 있다. 자율주행자동차의 레벨이 상승함에 따라 자동차에 부착되는 센서들이 늘어나고 있다. 자율주행자동차의 주요한 사물인식센서는 카메라 센서, 레이더 센서, 라이다 센서가 있다. Fig. 1-1에 제시되어 있는 Waymo 안전보고서와 우리금융 연구소에서 제시한 자료에 따르면, 자율주행 레벨이 상승함에 따라 자동차에 부착되는 센서들도 많아졌다. [1],[2]



자료: Waymo 안전보고서

업체(브랜드명)	자율주행 단계	총 개수	카메라	레이더	라이다
테슬라(FSD)	2.5	8	8(100%)		
바이두(아폴로)	3	15	6(40%)	4(27%)	5(33%)
구글(웨이모)	3	18	8(44%)	6(33%)	4(22%)
현대차(아이오닉5)	4	30	13(43%)	10(33%)	7(23%)
바이두(아폴로RT6)	4	38	12(32%)	18(47%)	8(21%)
GM(크루즈)	4	40	14(35%)	21(53%)	21(53%)
합계		149	61(41%)	59(40%)	29(18%)

현대차 아이오닉5는 2023년 출시예정으로 공개된 로보택시 제한 기준. [자료=우리금융경영연구소]

Fig. 1-1 Status of autonomous vehicle sensor integration.

만약 Fig. 1-2 처럼 카메라센서가 미세액적에 의해 오염되면 신호등, 보행자, 주위에 주행하는 차량을 인식을 하지 못해 사고로 유발될 수 있다.



Fig. 1-2 Automobile contamination caused by microscale droplets [3],[4].

이러한 문제점을 해결하기 위해 현대차그룹은 Fig. 1-3 처럼 로테이터캠 장비를 개발해 센서표면이 오염되면 오염을 제거하는 장비를 만들었다. 로테이터캠의 작동 과정은 AI 가 카메라 센서상 오염을 감지하게 되면 워셔액 공급장치를 작동하고 커버 글라스를 회전시킨다. 회전에 의해 오염물질은 소형 와이퍼에 걸리지며 다시 선명한 영상 전송이 가능해진다. 하지만 장치를 추가해 오염을 방지하게 되면 자동차의 가격대가 상승하기 때문에 경제력이 낮다는 단점이 있다.

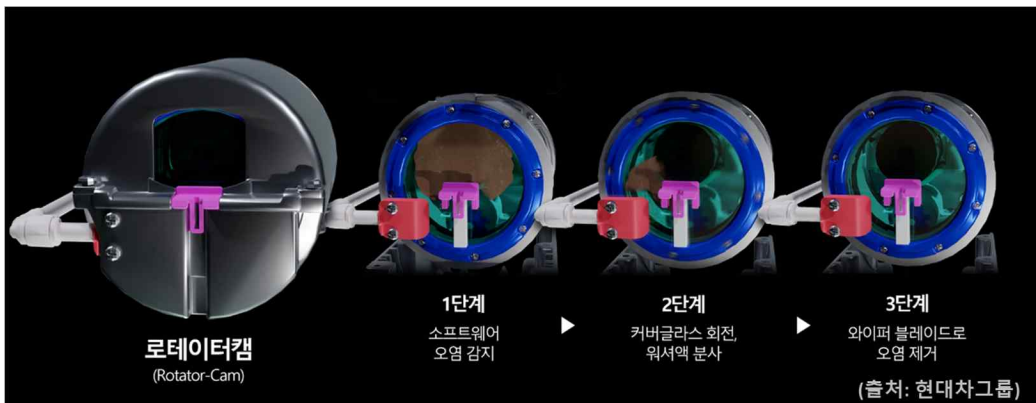


Fig. 1-3 Rotator cam of Hyundai motor group [5].

따라서 장비를 사용하지 않고 렌즈에서 미세액적을 제거하기 위해 명지대학교의 정상국 교수팀은 전기 습윤 기술을 적용해 렌즈를 제작했다. 전기 습윤 기술은 코팅된 표면위에 전기를 가하면 표면장력이 변화해 물방울이 표면에서 쉽게 떨어지도록 하는 기술이다. 하지만 전기 습윤 기술도 비싸다는 단점이 있다. [6]

반도체 공정인 Underfill 공정에서 미세액적에 의한 오염을 찾아볼 수 있다. Fig.1-4 처럼 Underfill 공정은 Bump를 보호하기 위해서 Chip 사이에 epoxy와 같은 레진을 채워 넣는 공정이다. Underfill 수지가 담긴 주사기에 노즐이나 니들을 결합하고, 디스펜서를 이용해 Underfill 수지를 Chip 가장자리에 떨어뜨린다. 떨어진 Underfill 수지는 모세관 현상으로 인해 Chip과 Substrate 틈, 그리고 Bump 사이에 다 빨려 들어가 채워진다. 모두 채워지면 수지가 경화될 때까지 가열해주는 공정이다.

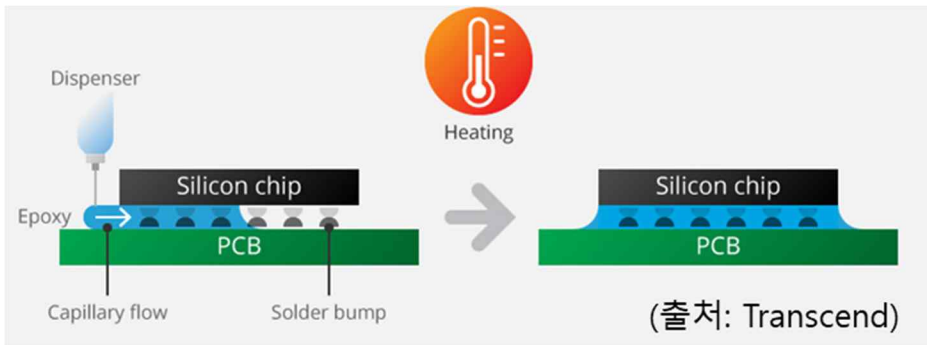


Fig. 1-4 Underfill process [7].

만약 디스펜서를 활용한 공정 중에 Fig. 1-5와 같이 노즐에 이상이 생기게 되어 토출부가 막히면 공정이 중단될 수 있고, 장비가 고장날 수 있다. 또한 Underfill 수지가 토출 후 잔여액이 노즐에 남아있게 되면, 원하는 부분이 아닌 다른 부위에 Underfill 수지가 떨어져 제품을 오염시킬 수 있다. 따라서 지금까지의 문제점을 해결하기 위해 표면오염을 저감하기 위한 방법은 여러가지가 있는데 그 중에서도

표면을 hydrophobic하고 omniphobic하게 만드는 기술은 중요하게 여겨지고 있다.

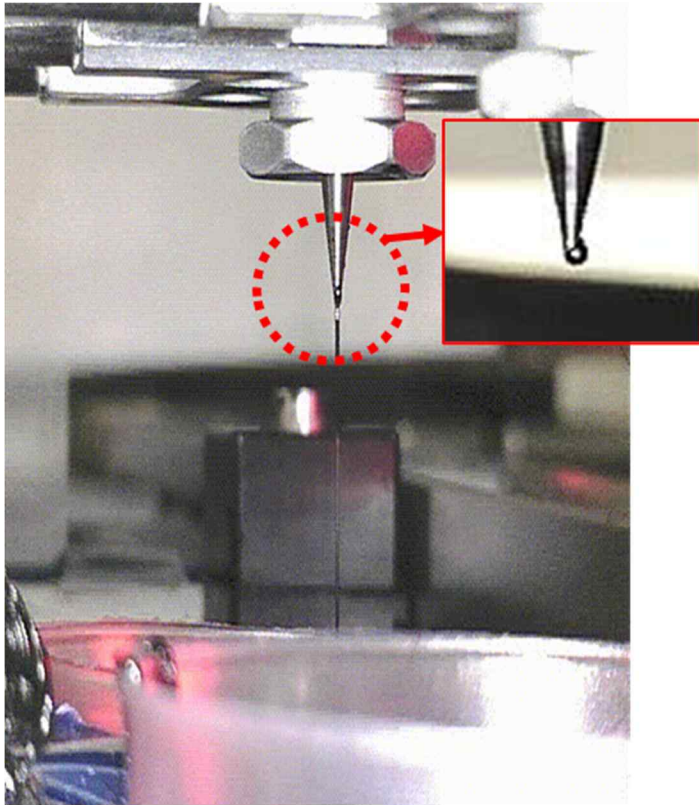


Fig. 1-5 Dispenser nozzle contamination caused by microscale droplets.

Hydrophobic하고 omniphobic한 표면이 아닌 hydrophilic 표면이 중요시 되는 경우도 있다. 대표적으로 열교환기에서 미세액적에 의한 오염을 확인 할 수 있다. 열교환기는 뜨거운 물이 상단으로 투입돼 열교환기를 지나 열을 빼앗기고 하단으로 돌아서 나간다. 하단으로는 차가운 물이 투입돼 열교환기를 지나 열을 얻고 상단으로 나간다. 이때 열 판과 열 판 사이는 뜨거운 물과 차가운 물이 교차로 이동하면서 대류현상이 일어나게 되고, 이로 인해 열전달을 가능하도록 한다. 만약 영하의 온도까지 내려가는 겨울철에 $3\mu\text{L}$ 이하의 미세액적이 열교환기 표면에 존재하게 되면 중력의 영향을 받지 않아 Hydrophobic하고 omniphobic한 표면에서

도 떨어지지 않고 미세액적은 얼게 된다. Fig. 1-6 처럼 열교환기는 오염이 되고, 이로 인해 공기가 지나가는 통로를 막게 되어 열 효율이 감소하게 된다. 따라서 이러한 오염문제를 해결하기 위해 표면오염을 저감하기 위한 hydrophilic 기술도 매우 중요하다.



Fig. 1-6 Heat exchanger contamination caused by microscale droplets [8],[9].

2. 연구 목표

본 논문은 표면 오염을 저감 시킬 수 있는 성막에 대해 연구를 진행해 보고자 한다. 디스펜서 노즐에서 일어나는 오염을 저감 시키기 위해 저온(20~40℃) 저진공 환경에서 개시제를 이용한 기상 화학 증착법인 iCVD를 이용해 durable한 hydrophobic하고 omniphobic한 성막을 성장시키고 분석을 진행하고자 한다. 먼저 소수성 성막을 위해 사용할 불소계 모노머를 선정하고 내구성 향상을 위해 추가로 사용할 가교제를 선정한다. 선정된 모노머들에 대해 공정조건을 확립 후 성막을 성장시키고 성장된 성막에 대해 SEM으로 성막의 형상을 분석한다. 또한 FTIR을 통해 성막의 화학적 특성을 분석하고, 내 마모 테스트를 통해 성막의 내구성을 분석한다. 그 후 산업 공정에 적용 가능한 300 μ m의 직경을 가진 노즐에 접목하고 그

대상에 대해서 토출량 분석을 진행하고자 한다.

다음은 3 μ L 이하의 액적을 제거하기 위해 Super-hydrophilic 표면을 제조하고자 한다. Super-hydrophilic 표면을 제조하기 위해 화학물질을 넣어 Solution을 제작하고 Solution에 3전극셀을 넣어 전기화학 증착을 진행한다. Solution에는 친수성 표면을 가지는 전이금속들을 셀렌화시켜 작업전극 표면에 수산화층을 생성시키고자 한다. 생성된 수산화층은 물과 수소결합을 일으켜 성막이 형성 된다. 먼저 생성된 성막에 대해서 접촉각 측정기를 활용해 접촉각을 측정 후, SEM과 EDX를 활용해 성막의 형상에 대해 분석하고 내 마모 테스트와 지속성 테스트를 진행해 성막을 분석한다.

본 논문은 총 5장으로 구성된다. 제 1장은 Background & Motivation에서는 표면 오염을 저감 시키기 위해서 Hydrophobic하고 omniphobic한 surface와 Super-hydrophilic surface가 필요한 이유에 대해 설명하고자 한다. 제 2장은 State of Arts로 hydrophobic과 hydrophilic에 대해 설명하고, hydrophobic하고 omniphobic한 surface와 hydrophilic surface를 제조하기 위한 증착 방법들에 대해 설명하고자 한다. 제 3장은 durable한 hydrophobic and omniphobic surface를 만들기 위해 사용한 initiated Chemical Vapor Deposition(iCVD)에 대해 설명한다. 기존 증착법과 다른 iCVD에 대한 설명과 iCVD의 증착 메커니즘, 실제로 증착한 공정조건, 공정시 사용한 단량체에 대해 설명하고 실제 산업 분야에 적용한 사례와 결과를 제시한다. 제 4장은 Super-hydrophilic surface를 만들기 위해 사용한 Electro-Chemical Deposition(ECD)에 대해 설명한다. ECD에 대한 구성과 원리, 그리고 Super-hydrophilic 성막이 제조되는 메커니즘을 설명한다. 마지막으로 Super-hydrophilic 성막을 제조하고, 분석한 결과를 제시한다. 마지막으로 제 5장은 Conclusion이다.

제 2 장 이론적 배경

1. Hydrophobic

Hydrophobic이란 물을 싫어하거나 물과 상호작용하지 않는 성질을 나타낸다. 즉, Hydrophobic한 물질은 물에 잘 녹지 않고, 물에 떠있는 것처럼 보인다. 따라서 Hydrophobic한 표면에는 물방울 형태가 유지된다. 이러한 현상은 표면에너지와 관련이 있다. 표면에너지란 표면이 다른 물질과 상호작용을 할 때 필요한 에너지를 말한다. 즉, 표면에너지가 낮으면 물과의 상호작용이 약하기 때문에 물방울이 표면 위에서 높은 접촉각을 가지게 된다. 이러한 표면에너지의 지표로 알기 위해서 접촉각 측정기를 사용해 접촉각과 함께 표면에너지를 구할 수 있다. 따라서 사람들은 hydrophobic을 설명할 때 Fig. 2-1처럼 시각적으로 이해하기 쉽게 접촉각이라는 개념으로 말한다. 표면과의 접촉각이 90° 이상일 때 Hydrophobic, 150° 이상일 때 Super Hydrophobic이라고 한다 [10].

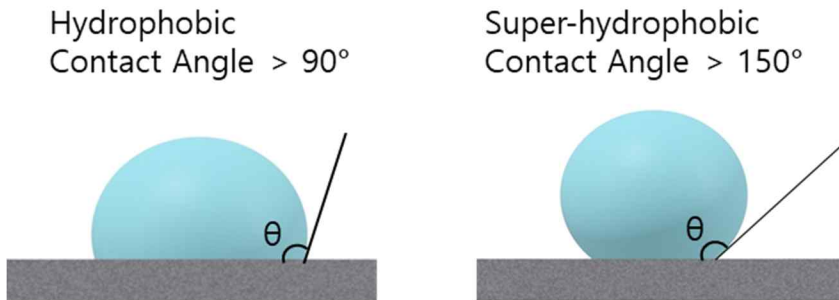


Fig. 2-1 Contact angle range of hydrophobic and super-hydrophobic.

또한 Hydrophobic한 상태는 Cassie-Baxter state라고 할 수 있다. Cassie-Baxter 상태에서는 물방울이 고체 표면과 완전히 접촉하지 않고 부분적으로 기체나 공기가 채워져 있다. 이러한 상태는 표면이 불규칙하거나 미세한 나노/마이크로 구조를 가지고 있을 때 발생하며, 결국에는 물방울이 표면과의

상호작용을 최소화해 물을 피하려고 할 때 나타나는 상태다 [11]. 그리고 hydrophobic 외에도 다른 phobic종류가 있다. 기름이 표면과의 접촉각이 90° 이상일 때 oleophobic, 물과 기름에 대해 접촉각이 90° 이상이면 amphiphobic, 3가지 이상의 액체에 대해 접촉각이 90° 이상이면 omniphobic이라고 한다.

Hydrophobic한 표면을 만들기 위해 진행된 선행연구들이 있다. Teisala, Hannu, et al은 Spray를 분사해 표면을 변화시켰더니 Hydrophobic 표면을 제조했다 [12]. Dong, Zhichao, Jie Ma, and Lei Jiang은 물체를 용액에 담그고 꺼낸 후 건조 시켜 표면에 밀도 높은 코팅을 형성하는 방법인 Dip Coating을 사용해 Hydrophobic 표면을 제조했다 [13]. 또한 Omniphobic한 표면을 만들기 위해 진행된 선행연구들이 있다. Sojoudi, Hossein, et al은 개시제를 이용한 기상 화학 증착 법을 사용해 Omniphobic 표면을 제조했다 [14]. 그리고 Khalil, K., Soto, D, et al도 개시제를 이용한 기상 화학 증착 법을 사용해 Omniphobic surface를 제조했다 [38].

2. Hydrophilic

Hydrophilic은 Hydrophobic과 반대로 물을 좋아하거나 물과 상호작용 하는 성질을 나타낸다. 즉, Hydrophilic한 물질은 물에 잘 혼합되며, 물 분자와 상호작용이 강하다. 따라서 Hydrophilic한 물질은 표면 에너지가 높기 때문에 물과 상호작용이 강하므로 물에 빠르게 흡수되고 물과 잘 섞일 수 있는 특성을 가지고 있다. 사람들은 hydrophilic을 이야기할 때 Fig. 2-2처럼 표면과의 접촉각이 90° 이하일 때 Hydrophilic, 10° 이하일 때 Super Hydrophilic이라고 한다 [15].



Fig. 2-2 Contact angle range of hydrophilic and super-hydrophilic.

또한 Hydrophilic한 상태는 Wenzel state라고 할 수 있다. Wenzel 상태에서는 물방울이 고체 표면과 완전히 접촉한 상태를 나타내며, 결국에는 물방울이 표면과의 상호작용에 의해 물을 만나려고 할 때 나타나는 상태다 [16].

이러한 Hydrophilic한 표면을 만들기 위해 진행된 선행연구들이 있다. Chen, Wen-Fan, et al은 빛이나 플라즈마를 사용해 표면을 변화시키는 Photo-induced로 Super Hydrophilic 표면을 제조했다 [17]. Wei, Yi, et al은 Solution을 제작하고 3전극셀을 넣어 전기를 가해주는 방법인 Electro-Chemical Deposition으로 Super hydrophilic 표면을 제조했다 [18]. 또한 Ghosh, Aritra, et al은 Laser etching을 진행해 표면을 변화시켜 Super hydrophilic 표면을 제조했다 [19].

제 3 장 initiated Chemical Vapor Deposition을 사용한 Durable한 Hydrophobic and Omniphobic Surface

1. iCVD 소개

Hydrophobic하고 Omniphobic한 표면을 만들기 위해 사용한 장비로는 개시제를 이용한 기상 화학 증착법인 iCVD를 사용한다. iCVD를 소개하기 전에 iCVD의 상위개념인 Chemical Vapor Deposition (CVD)에 대해 먼저 알아야 한다. 건식의 방법으로 증착을 진행하는 장비인 CVD는 종류가 매우 많다. 대표적으로 Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition(APCVD), Low Pressure Chemical Vapor Deposition(LPCVD), Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition(PECVD), High-Density Plasma Chemical Vapor Deposition(HDPCVD)가 있다 [20],[21]. APCVD는 대기압, 500~700°C의 온도에서 공정이 진행된다. 공정 압력이 대기압이기 때문에 진공부품들이 필요가 없어 가격이 저렴하다는 장점이 있다. 압력이 높기 때문에 증착 되는 속도도 매우 빠르며, 압력이 높아 Mean Free Path(MFP)가 매우 짧아 원자들이 빈공간을 찾아 이동할 시간도 없이 바로 증착 된다. 따라서 Step Coverage가 좋지 못하다는 단점과, 장비에 펌프가 없어 불순물을 빼고 공정을 진행할 수 없기에 성막의 quality도 좋지 못하다는 단점이 있다. 따라서 증착 속도를 줄이고 좋은 quality의 성막을 만들고자 챔버의 압력을 낮춘 장비가 LPCVD다. LPCVD는 10mTorr~1Torr의 압력과 700~1000°C의 온도에서 공정이 진행된다. 온도가 높아진 이유는 압력이 낮아짐에 따라 증착 속도가 너무 느려졌기 때문에 이를 보완하고자 추가적인 열에너지

를 가했다. 압력을 낮추기 위해 LPCVD는 진공펌프를 필요로 했고, 이로 인해 성막의 quality가 향상 되고, 압력이 작기 때문에 MFP도 늘어난다. 따라서 기판에 도달하는 원자들이 빈공간을 찾아 이동해 흡착 후 증착이 진행되기에 Step Coverage도 향상 된다. 하지만 LPCVD는 고온에서 증착이 진행되기 때문에 Thermal Budget 현상으로 인해 재료에 손상이 일어난다. 따라서 LPCVD는 Thermal Budget 현상으로 인해 제약이 생겼고, 이를 보완하기 위해 에너지 공급 방식을 열에너지에서 플라즈마 에너지로 이용한 방식인 PECVD를 사용한다. 0.1~5Torr의 압력과 200~400℃의 온도에서 공정이 진행되는 PECVD는 압력이 낮아 증착 속도도 빠르고 온도도 낮아 Thermal Budget현상도 발생하지 않는다. 하지만 낮은 온도로 인해 기판에 도달하는 원자의 에너지가 작아 이동을 하지 못하고 증착 되어 Step Coverage가 좋지 못하다는 단점이 있다. 이를 해결하기 위해 플라즈마의 농도를 수십 배 높인 장비가 HDPCVD고 결국 Step Coverage를 해결한다. 하지만 플라즈마의 높은 에너지로 인해 기판이 손상 되는 단점이 있다. 이러한 CVD 장비들의 공통점으로는 2개 이상의 원자로 결합된 물질인 분자를 투입한다는 점이다. 하지만 iCVD는 단 분자 구조를 이루고 있는 단량체를 투입한다는 큰 차이점이 있었다. 개시제를 이용한 기상 화학 증착 방법인 iCVD는 단 분자 구조를 이루고 있는 고순도 액상의 단량체와 개시제를 담아둘 수 있는 공간인 Canister와 반응이 일어나는 공간인 챔버, 저 진공의 압력을 위한 진공 펌프, 기판의 온도 조절을 위한 냉각수, 압력을 읽을 수 있는 pressure gage로 이루어져 있다. 따라서 iCVD는 진공펌프를 사용하기 때문에 저 진공의 환경을 가지고, 단 분자 구조를 이루고 있는 단량체를 사용하기 때문에 중합 반응에 필요한 에너지 고온의 환경이 필요하지 않아 저온에서도 증착 가능하다. 즉, 10mTorr~1Torr의 압력과, 20~40℃의 저온에서 증착이 가능하다.

iCVD를 사용해 성막을 성장시키게 되면 Fig. 3-1와 같은 특성을 가진다. 단량체가 기판에 흡착 후 Radical과 만나 중합반응에 의해 성장하기 때문에 Step Coverage가 좋다. 또한 저온의 환경에서 증착이 가능하기 때문에 기재가 손상을 받지 않고 기재에 제한이 없다. 따라서 천, 종이, 플라스틱 등 다양한 기재에 대해 증착이 가능하다. 또한 높은 고순도 액상의 단량체를 사용하기 때문에 형성된 성막의 순도도 매우 높다.

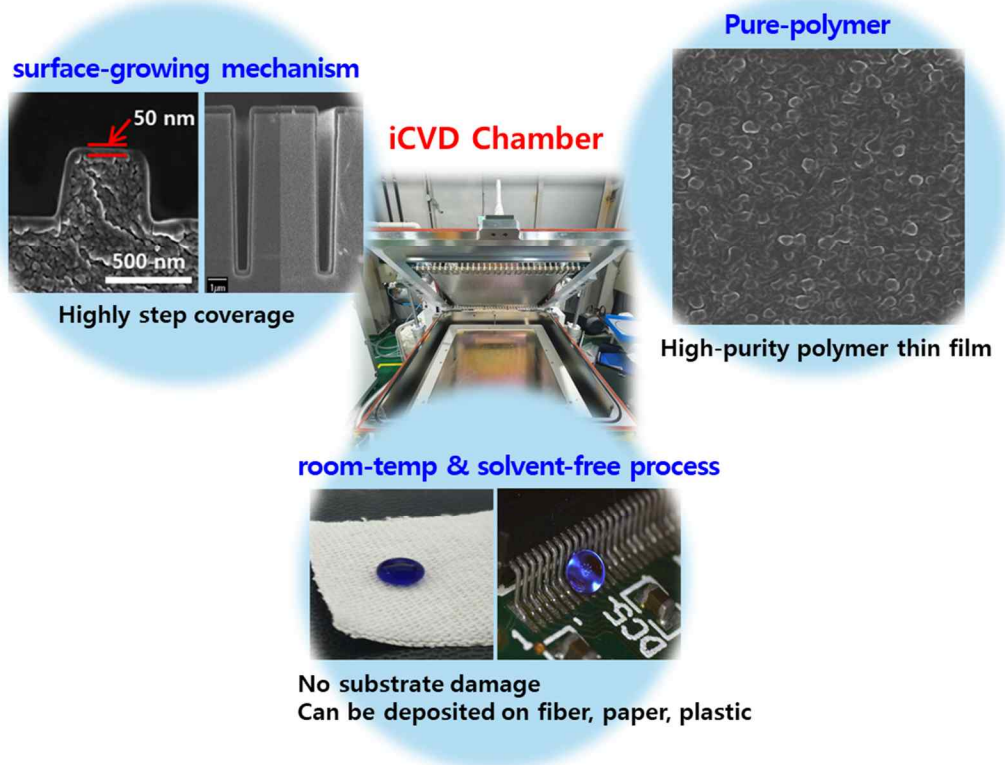


Fig. 3-1 Characteristics of Thin Film

2. iCVD 증착 Mechanism

iCVD 증착 Mechanism 으로는 개시제와 단량체가 투입된 Canister 를 개시제와 단량체를 원하는 포화 증기압이 나올 때까지 가열한다. 따라서 사용할 개시제와 단량체의 포화 증기압을 알고 있어야 한다. 그 후 챔버 내부에 증착하려고 하는 기체를 투입하고 진공펌프를 이용해 mTorr 급의 저 진공 상태로 설정한다. Canister 의 회전밸브를 열게 되면, Canister 와 챔버 내부의 압력차로 인해 일정 온도로 설정되어 있는 파이프를 통해 Canister 에서 챔버 내부로 기화된 개시제와 단량체가 이동한다. 증착을 위해 Filament 와 Stage 의 온도를 설정하고, 증착이 이루어지는 챔버 내부의 진공을 설정한다. 투입된 단량체는 Filament 와 Stage 의 온도차에 의해 Stage 쪽으로 향하게 되고, Stage 에 흡착된다. 투입된 개시제는 Filament 에 의해 열분해 되고, Radical 로 변하게 된다. Radical 은 활성제로 단량체의 비닐그룹($-\text{CH}=\text{H}_2\text{C}$)을 찾아가게 되고, Stage 에 흡착된 단량체의 비닐그룹과 만나 중합반응을 이뤄 성장하게 된다 [22],[23].

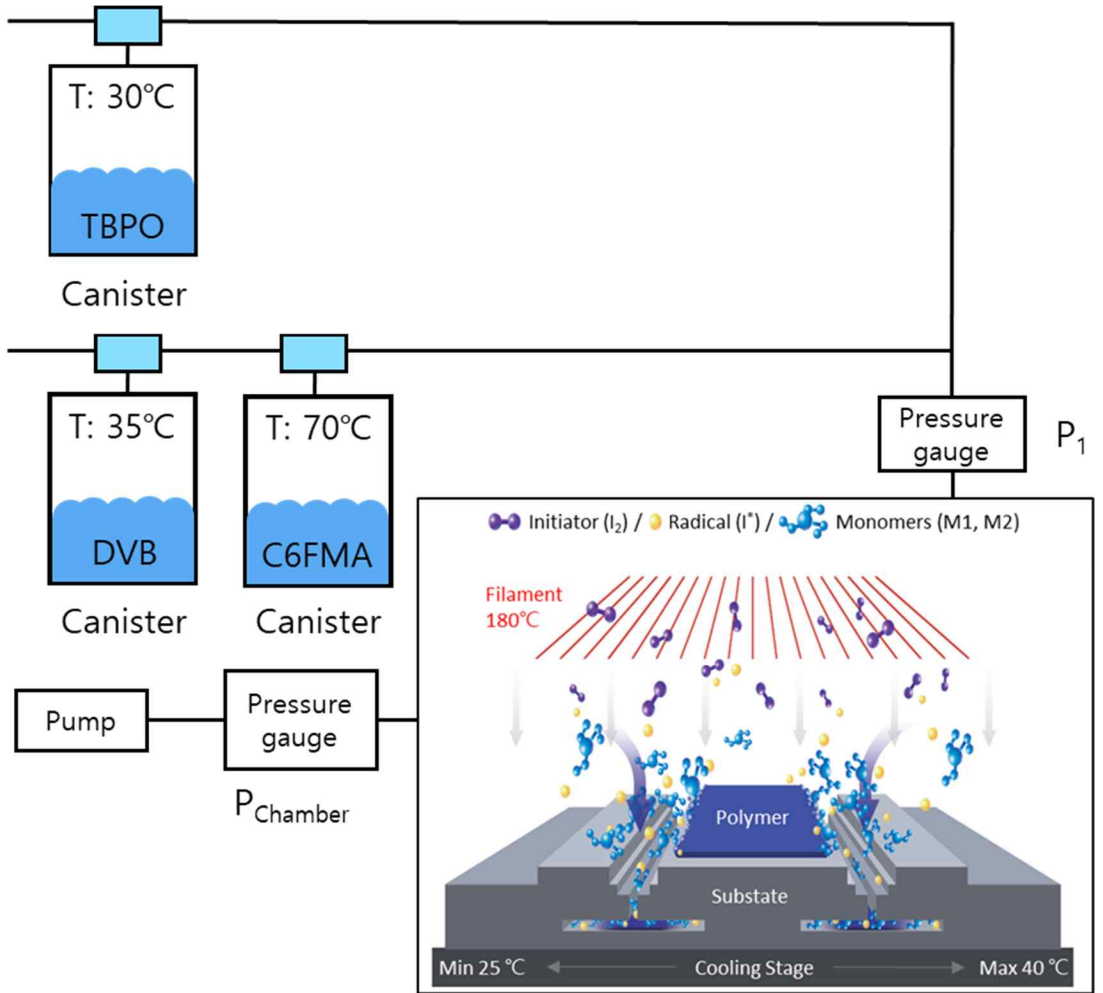


Fig. 2-2 Schematic of iCVD process principles.

다음은 iCVD 공정조건을 확립하는데 사용되는 중요 파라미터이다.

$$P_M = P_{Chamber} \times \frac{F_M}{F_I + F_M} \quad (1)$$

$$\frac{\Delta H_{vap}}{R} = h \frac{P_1}{P_2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^{-1} \quad (2)$$

$$P_{Sat} = P_2 \times \exp \left[-\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_{sub}} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (3)$$

$$\frac{P_M}{P_{Sat}} < 1 \quad (4)$$

iCVD 공정에서 공정조건을 찾아내기 위해 식(1)을 통해 P_M (단량체의 분압)을 계산하게 된다. Pressure Gauge(Baratron Gauge)를 이용해 F_M (단량체의 유입량), F_I (개시제의 유입량)을 알 수 있고, $P_{chamber}$ (공정 진행 시 챔버 진공압)을 조절해 단량체의 분압 P_M 값을 계산하게 된다. 식(1)에서 분모자리의 $F_I + F_M$ 는 챔버로 투입된 모든 유입량을 의미하고, 분자자리의 F_M 은 반응이 일어난 유입량을 의미한다. 식(3)의 P_{sat} (단량체의 포화 증기압)을 구하기 위해 먼저 식(2)의 Clausius-Clapeyron Equation을 통해 $\frac{\Delta H_{vap}}{R}$ (증발열)을 구하고, 식(3)에 대입해 P_{sat} 을 구한다. 최종적으로는 식(4)와 같이 P_M 을 P_{Sat} 으로 나눈 P_M/P_{Sat} 값의 범위가 iCVD 증착공정의 핵심이 된다 [24]. Fig. 3-3을 보면 실험을 통해 구한 P_M/P_{Sat} 이 0에 가까울수록 반응이 거의 일어나지 않아 성막의 매우 늦게 성장하는 단점이 있고, 1에 가까울수록 반응이 빠르게 일어나 성막이 뿌옇게 흐려지는 단점이 존재한다. 따라서 단량체 마다 좋은 성막을 형성시킬 수 있는 P_M/P_{Sat} 의 범위가 존재하게 된다. 일정한 범위를 찾기 위해 실제 증착을 통해 도출해야 한다.

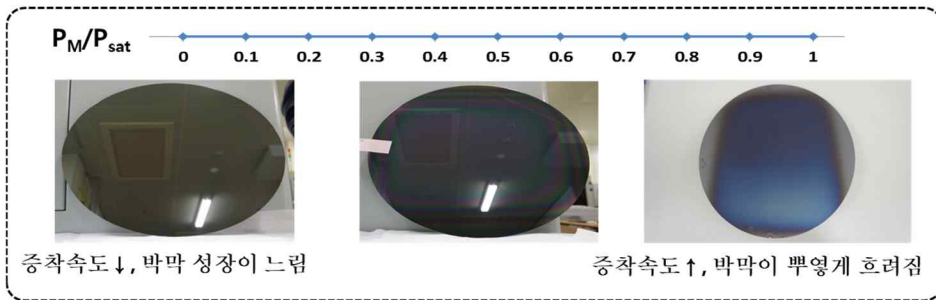


Fig. 3-3 Comparison of thin film based on P_M/P_{Sat} range.

위와 같은 파라미터들을 통해 이론 값과 실험 값을 통해 증착 조건을 확립한다. TBPO:C6FMA:DVB 를 0.5sccm, 0.5sccm, 0.35sccm 으로 투입하고,

증착이 진행되는 챔버의 진공은 300mTorr 로 유지했으며, Filament 와 Stage 의 온도를 180℃, 30℃로 설정 후 1 시간동안 증착 한다.

3. 단량체 선정

iCVD 공정을 이용해서 형성가능한 기능성 성막의 종류는 매우 다양하다. 단량체가 가지는 특성에 따라 기능성 표면을 제조할 수 있으며, 사용가능한 단량체들은 비닐그룹을 가져야 한다. Hydrophobic하고 omniphobic한 기능기를 부여하기 위해 사용되는 단량체로는 Fig. 3-4와 같이 불소계 단량체가 있다.

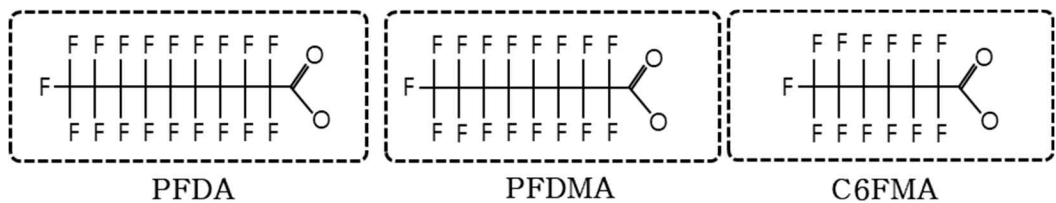


Fig. 3-4 Monomers of fluorinated compounds capable of forming hydrophobic and omniphobic surfaces.

불소계 단량체는 플루오린(F) 구조를 가지고 있어 표면 개질 없이 고순도 고성능의 Hydrophobic하고 Omniphobic한 성막을 형성할 수 있다. iCVD 공정에서 Hydrophobic하고 Omniphobic한 성막을 제조하기 위해 사용하는 대표적인 단량체로 Perfluorodecanoic acid(PFDA)와 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate(PFDMA)가 있다. 사용한 단량체에 대해 포화 증기압을 나타낸 Fig. 3-5를 보면, PFDA는 높은 온도에서도 포화 증기압이 낮아 증착 시간이 오래 걸린다는 단점이 있고, PFDMA는 높은 온도에서만 충분한 양의 포화 증기압이 나타난다. 따라서 새로운 불소계 단량체를 찾게 되었고 PFDMA보다 낮은 온도에서 충분한 양의 포화 증기압을 나타내는

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyl methacrylate (C6FMA)를 찾아 사용한다. 또한 중합반응을 위해 필요한 개시제로는 열에 의해 활성화되는 Tert-butyl peroxide (TBPO)를 사용한다.

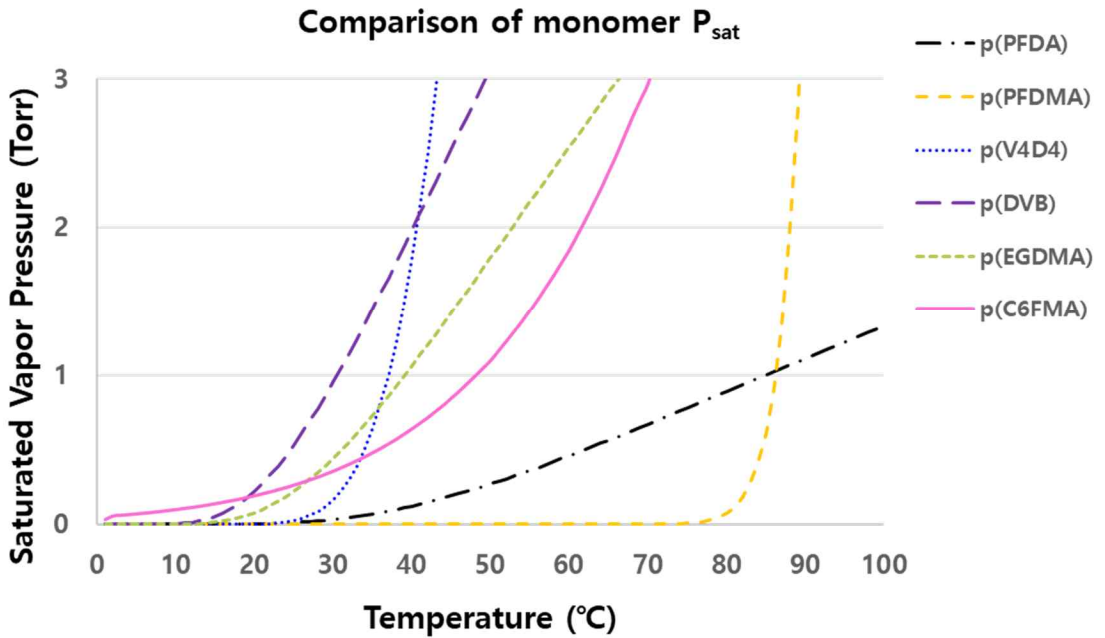


Fig. 3-5 Comparison of saturation vapor pressures of monomers.

하지만 불소계 단량체만을 사용해 성막을 형성하게 되면, Hydrophobic하고 Omniphobic한 성막이 형성은 되지만 내구성이 좋지 못한 선행연구들이 많이 있다. 따라서 내구성을 향상시키기 위해 둘 이상의 비닐 그룹을 가진 가교제를 찾게 되었고, Fig. 3-6와 같이 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane (V4D4), Divinylbenzene (DVB), Ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA)를 찾았고, 이 중에서 DVB를 사용한다.

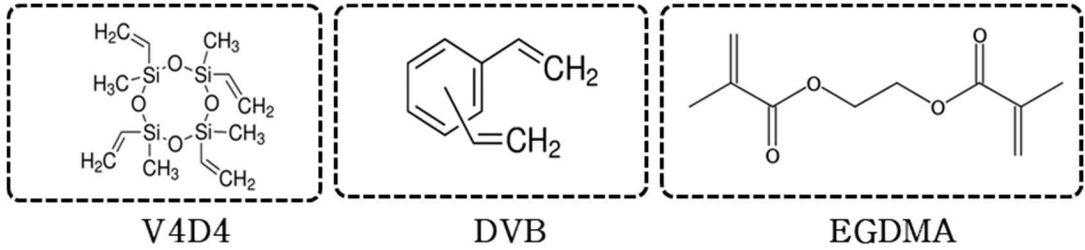


Fig. 3-6 Cross-linking agents for enhanced durability.

4. 제작 및 응용

Hydrophobic 하고 Omniphobic 한 기능을 가지고 있는 C6FMA 와 내구성을 위해 가교제로 사용한 DVB 를 단량체로 사용하고, 열에 의해 활성화되는 개시제인 TBPO 를 사용해 p(C6FMA-co-DVB) 즉, Copolymer 를 제작한다. 다음과 같은 성막을 반도체, 유리, 모래에 적용하고, 미세 액적을 떨어뜨려 보았더니 Fig. 3-7 처럼 물방울이 형성됨을 보인다. 따라서 Hydrophobic 하고 Omniphobic 한 surface 가 제조 됨을 보인다.

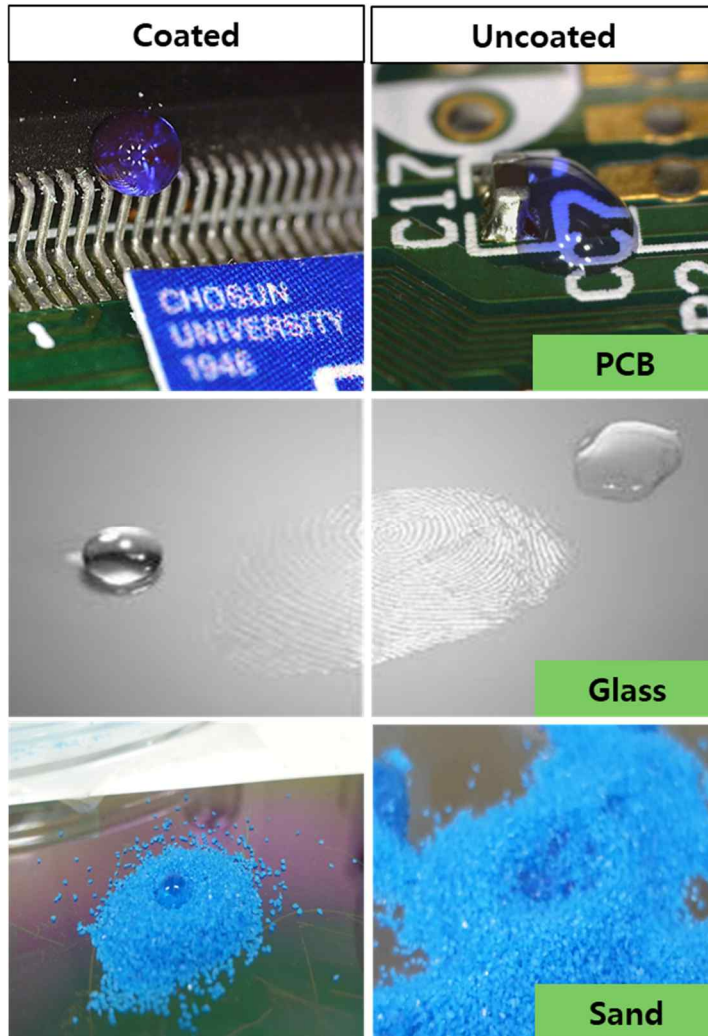


Fig. 3-7 Preparation of hydrophobic and omniphobic surface on various substrates.

선행연구로 불소계 단량체 즉, C6FMA를 사용해 제작된 성막은 Hydrophobic 하고 Omniphobic한 surface는 우수하지만 외부와의 충격으로 인해 성막이 쉽게 손상되는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서 C6FMA와 DVB를 같이 증착한 Copolymer와 C6FMA를 SUS303기판에 증착하고 표면과 내구성에 대해 분석을 진행한다. 먼저 제작된 시편에 대해 SEM으로 Top View를 보며 분석한다. Fig. 3-

8 (b)의 C6FMA 단일막은 표면에 균일하게 증착 된 fluorocarbon 구조를 보여주는 반면, Fig. 3-8 (c)의 Copolymer는 fluorocarbon 구조 사이에 DVB가 오버레이 된 구조가 나타난다. 또한 Hydrophobic하고 Omniphobic한지 확인하기 위해 Water, Hexadecane, Silicon oil에 대해 확인한 결과 Fig. 3-8 (a)에서 퍼지는 현상이 나타났지만, Fig. 3-8 (b),(c)에서는 구의 형태를 유지했다.

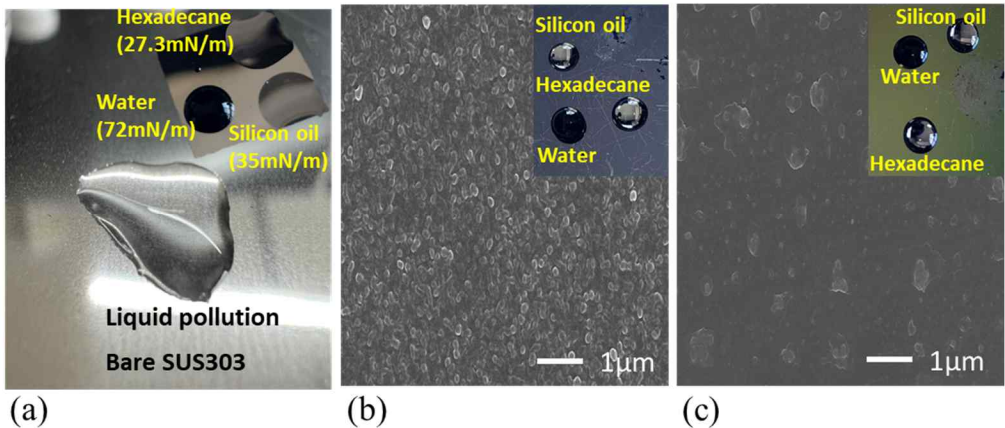


Fig. 3-8 SEM analysis of thin films (a) bare sus303 substrate; (b) p(C6FMA) and (c) p(C6FMA-co-DVB).

다음은 두 성막에 대해 Atomic Force Microscope (AFM)을 사용해 10µm 범위를 이미징 했다. 결과는 Fig 3-9에 나타나 있으며, p(C6FMA) 성막은 3.124nm의 평균 거칠기를 가진다. p(C6FMA-co-DVB) 성막은 fluorocarbon 사이를 DVB가 연결해 잡아주고 있어 상대적으로 낮은 2.515nm의 평균 거칠기를 가진다. Fig. 3-8과 Fig.3-9를 보면 C6FMA 단일막은 외팔보처럼 솟아 올라있기 때문에 상단부에 외력을 받게 되면 하단부에 굽힘 모멘트가 심하게 발생해 손상이 되기 쉽다고 판단한다. 반면에 Copolymer는 fluorocarbon 구조 하단부에 DVB가 오버레이 되어 하단을 받쳐주고 있기 때문에 상단부에 외력을 받아도 하단부에 굽힘 모멘트를

적게 받아 내구성이 향상 될 수 있을 것으로 판단한다. 다음은 FEA를 통해 외팔 보가 상단에 외력을 받았을 때의 Bending moment를 확인한다. Fig. 3-10처럼 상단부에 0.01N의 외력을 가했더니 C6FMA는 하단부에 응력이 집중 돼 내구성이 좋지 못했고, Copolymer는 DVB로 인해 하단부에 응력을 적게 받아 내구성이 향상됨을 보인다.-

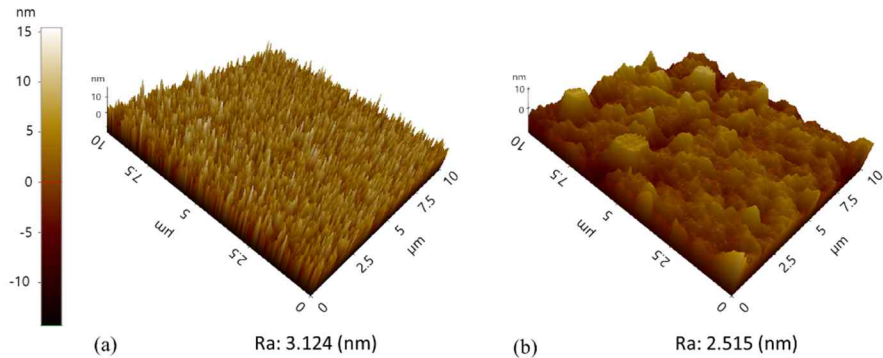


Fig. 3-9 AFM 3D topography scans (a) p(C6FMA) with Ra roughness and (b) p(C6FMA-co-DVB) with Ra roughness.

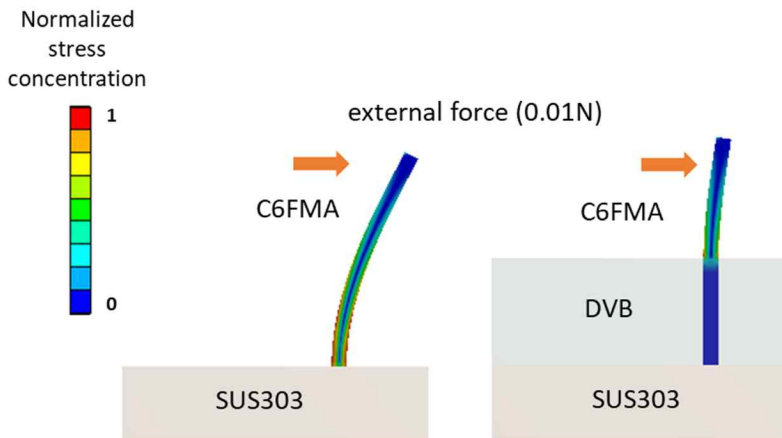


Fig. 3-10 Bending moment analysis using FEA.

다음은 제작된 성막의 화학적 특성을 알기 위해 Fourier transform infrared

(FTIR)을 측정해 Fig. 3-11 그래프를 얻었다. 녹색 음영 영역은 불소계 단량체로 인해 생긴 C-F결합의 특징적인 피크를 나타내고, 분홍색 음영 영역은 벤젠 고리의 특징적인 피크에 해당한다. p(C6FMA) 성막에서는 660cm^{-1} , $1000\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 에서는 C-F결합이 관찰되어 C6FMA이 존재하고, p(C6FMA-co-DVB) 성막은 $850\sim 950^{-1}$, $1300\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 에서 벤젠 고리가 관찰되어 DVB가 존재함을 확인할 수 있다 [25],[26],[27].

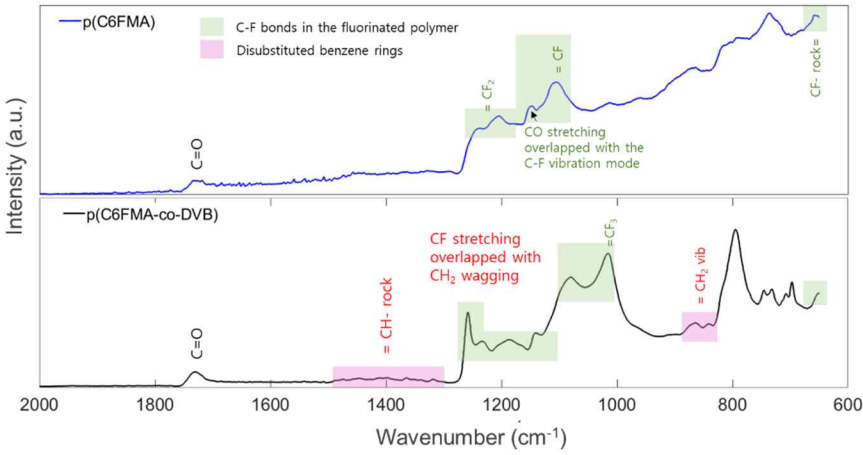


Fig. 3-11 FTIR spectrum of p(C6FMA) and p(C6FMA-co-DVB).

또한 팁의 상단부에 1kg_f 의 무게를 얹은 후 500cycle 이상의 반복적인 표면 마찰을 진행하고, 일정 cycle 마다 접촉각 측정기를 사용해 접촉각을 측정한다. Fig. 3-12을 보면 초기 접촉각 120° 이상을 나타내던 p(C6FMA)는 15cycle 이내로 접촉각이 심하게 감소함을 보인다. 그리고 초기 표면에너지가 10mN/m 이하를 나타내던 p(C6FMA)는 500cycle 이후에 65mN/m 의 표면에너지를 보인다. 하지만 초기 접촉각 110° 이상을 나타내던 p(C6FMA-co-DVB)는 500cycle을 진행해도 초기 접촉각을 유지했으며, 500cycle동안 표면에너지도 약 10mN/m 를 나타낸다. 현미경을 통해 표면 마찰 후의 표면을 분석했으며, p(C6FMA)는 스크래치가

많은 반면, p(C6FMA-co-DVB)는 스크래치가 많이 발생하지 않음을 보인다. 이를 통해 p(C6FMA)는 내구성이 좋지 않아 외력을 받으면 표면이 손상 되어 기능성 표면이 손실 됨을 확인하고, p(C6FMA-co-DVB)는 내구성이 향상 됨에 따라 기계적 신뢰성이 향상 됨을 보인다.

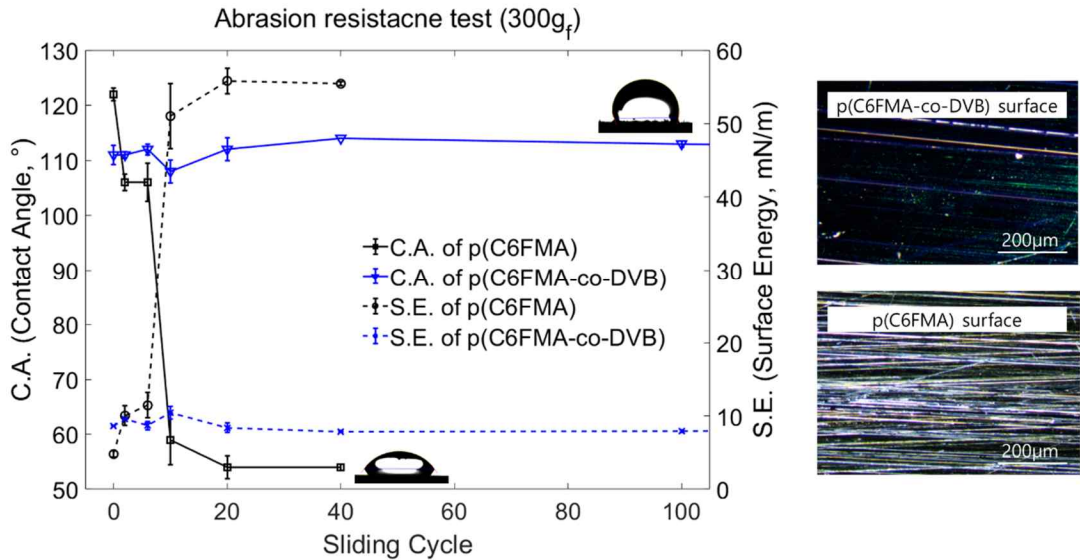


Fig. 3-12 Comparison of abrasion resistance test of p(C6FMA) and p(C6FMA-co-DVB).

본 연구에서는 p(C6FMA-co-DVB) 성막을 정밀 노즐에 코팅해 내구성이 좋은 Omniphobic 성능을 입증한다. Fig. 3-13처럼, SUS303 재질의 직경 300 μ m의 정밀 노즐을 제조하고 iCVD 공정을 통해 노즐 내부와 외부에 500nm 두께의 p(C6FMA-co-DVB) 성막을 균일하게 형성한다. 또한 기본 노즐과 코팅 노즐의 물 접촉각은 각각 53° 와 130° 이다.

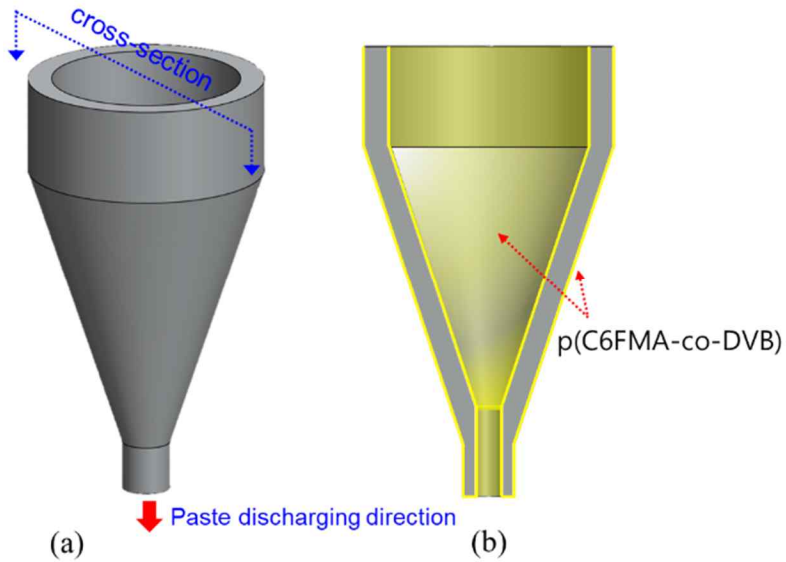


Fig. 3-13 Schematic diagram of an antipollution nozzle.

산업용 디스펜서에 기본 노즐과 코팅 노즐을 부착 후 Paste를 토출해 노즐에 대한 토출량을 비교한다. 산업용 디스펜서는 액체 물질의 토출량을 정밀하게 제어하기 위해 공압 펌프와 밸브 시스템으로 구성된다. 또한 Fig. 3-14와 같이, 실제 배선 공정에 사용되는 10~20 μm 크기의 금속 분말을 포함하는 유성 epoxy paste를 사용해 표면 오염 및 노즐의 막힘 현상을 유도한다. Epoxy paste는 400~500 Pa · S(별꿀: 2~10 Pa · S, 치약: 250~1000 Pa · S)의 높은 점성을 가진다.



Fig. 3-14 Epoxy paste image.

공압 펌프를 위한 공기 압력은 1 bar로 설정하고, 토출은 100 cycle 동안 반복한다. 각 cycle의 지속 시간은 매 1초마다 제어하고, 토출 중량은 각 cycle에 대해 측정한다. Fig. 3-15를 보면 기본 노즐의 경우 paste의 토출량이 초기에 대략 0.051g이 토출 되었으며, 이후 지속적으로 변화한다. 그러나 코팅 노즐은 초기에 대략 0.065g이 토출 되었으며, 이후에도 잘 유지된 토출량이 나타난다. 이는 제안된 내구성이 좋은 Hydrophobic하고 Omniphobic한 표면이 세 가지 이점을 제공

한다. 첫째, p(C6FMA-co-DVB) 성막은 오염되는 액체에 의한 표면 오염을 방지한다. 둘째, 노즐의 표면 에너지가 감소하였고, 이는 높은 점성의 paste를 토출하는데 필요한 공기 압력을 감소시킨다. 셋째, 노즐의 균일한 토출량을 나타냄으로 정밀도가 향상한다.

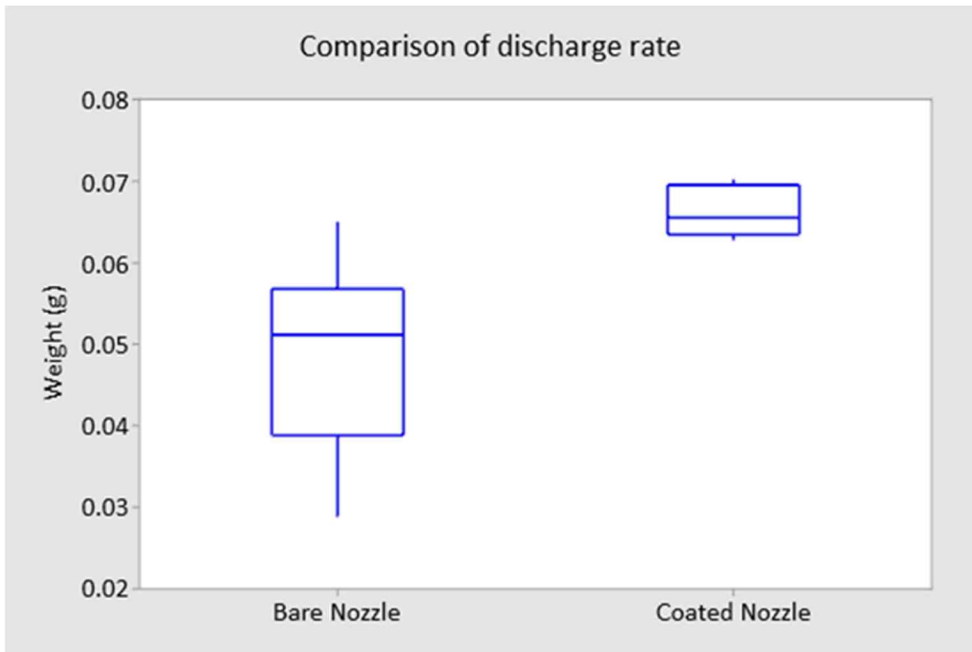


Fig. 3-15 Result of the repeated discharge test.

Fig. 3-16는 반복적인 토출 시험을 실시한 기본 노즐과 코팅 노즐에 대한 이미지이다. 기본 노즐은 oily epoxy 및 금속 분말에 의해 초기에 표면 오염이 나타나고, 이는 토출부의 형태를 불규칙하게 만들어 결국 노즐 내부의 막힘을 유발한다. 그러나 코팅된 노즐은 노즐의 내부와 외부로 오염시키지 않으면서 일정한 토출 성능을 유지한다.

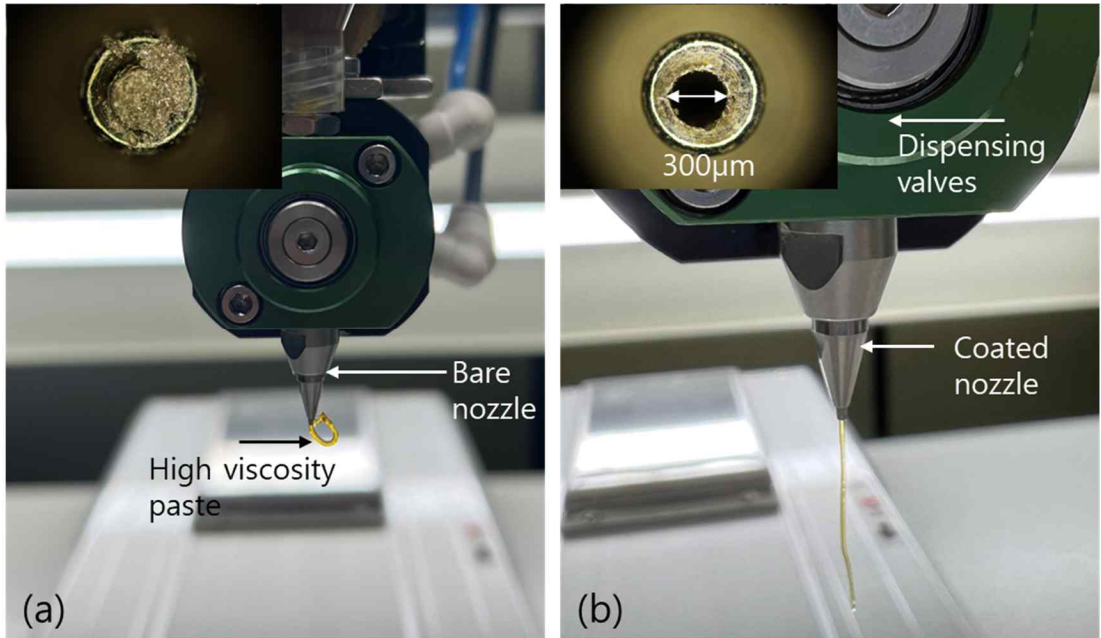


Fig. 3-16 Comparison of the discharge part in (a) bare and (b) coated nozzles.

5. 결과 및 고찰

해당 연구에서는 표면오염을 저감 시키기 위해 내구성이 좋고 Hydrophobic 하고 Omniphobic 한 성막을 제조하기 위해 개시제를 이용한 기상 화학 증착법인 iCVD 를 사용했다. Hydrophobic 하고 Omniphobic 한 표면을 위해 사용한 단량체로는 C6FMA, 내구성 향상을 위해 사용한 가교제로는 DVB, 개시제로는 열에 의해 활성화되는 TBPO 를 사용했다. 투입 비율로는 TBPO,C6FMA,DVB 를 0.5sccm, 0.5sccm, 0.35sccm 으로 투입해 성막을 성장시켰다. 내구성과 Hydrophobic 하고 Omniphobic 한 surface 을 확인하기 위해 p(C6FMA)와 p(C6FMA-co-DVB)를 SUS303 기판 위에 성장시켜 SEM 과 접촉각 측정기를 사용해 표면을 분석 했다. p(C6FMA) 표면에는 균일하게 증착 된

fluorocarbon 구조가 나타났고, p(C6FMA-co-DVB) 표면에는 균일하게 증착 된 fluorocarbon 구조 사이에 DVB 가 오버레이 되어 있었다. 이로 인해 p(C6FMA)는 상단부에 외력을 받으면 하단부에 굽힘 모멘트가 심하게 발생해 내구성이 좋지 않았고, p(C6FMA-co-DVB)는 DVB 로 인해 하단부에 굽힘 모멘트가 심하게 발생하지 않아 내구성이 향상됐다. 성막의 화학적 특성을 확인하기 위해 FTIR 을 사용해 spectrum 을 분석하였더니 C-F 결합과 벤젠 고리가 검출되어 C6FMA 와 DVB 가 증착 됨을 확인했다. 또한 내 마모 테스트를 진행했더니 초기의 접촉각이 140° 이상을 나타낸 p(C6FMA)성막은 15cycle 이내로 접촉각이 심하게 감소했고, 초기의 접촉각이 120° 이상을 나타낸 p(C6FMA-co-DVB) 성막은 500cycle 동안 표면마찰을 진행해도 접촉각 변화가 없었다. 따라서 내구성이 향상됨을 확인했다. 다음과 같은 기능을 가진 성막을 $300\mu\text{m}$ 직경을 가진 노즐에 증착을 진행 후 디스펜서를 사용해 $10\sim 20\mu\text{m}$ 크기의 금속 분말을 포함하는 유성 epoxy paste 를 사용해 토출량 비교를 진행했다. 기본 노즐 같은 경우 토출 시 자주 막히는 현상도 일어났고, 불 균일한 토출량이 나왔다. 반면에 코팅 노즐은 노즐의 내부와 외부가 오염되지 않아 노즐 막힘 현상도 없고, 균일한 토출량이 나왔다. 따라서 본 연구로는 내구성이 좋으며 Hydrophobic 하고 Omniphobic 한 surface 를 제조해 물과 기름 그리고 oily 한 epoxy paste 에 의해 일어나는 표면 오염을 방지했다.

제 4 장 Electro-Chemical Deposition을 사용한 Super-Hydrophilic Surface

1. Electro-Chemical Deposition 소개

Super-hydrophilic 표면을 만들기 위해 사용한 장비로는 전기 화학 증착법인 ECD 를 사용한다. 전기 화학 증착법은 전기화학적 방법을 사용해 금속 또는 다른 물질의 성막을 특정 기판 위에 증착하는 과정을 말한다. 이 방법은 금속, 반도체 등 다양한 종류의 소재를 특정 기판에 증착하고 특정 두께나 구조를 형성할 때 사용된다. 전기 화학 증착법은 전기적인 전극 반응을 이용해 금속 이온을 이용해 기판 위에 금속 층을 형성한다. 이를 위해 전기적인 전극 Potential 을 조절하고 전해질 Solution 에 적절한 금속을 포함시켜 금속 증착을 유도한다. 따라서 Super-hydrophilic 표면을 만들기 위해서는 전해질 조성, 전극 Potential, 증착 시간, 전극 소재 및 표면 상태가 중요한 요소이다. 따라서 Fig. 4-1 처럼 Electro-Chemical Deposition 은 전해질 조성을 위한 Solution 과 Solution 에 전극 Potential, 증착 시간을 가해 줄 수 있는 3 전극 셀로 구성 된다. 또한 전류를 가해주는 방법으로는 Fig. 4-2 처럼 일정한 전위와 시간으로 증착하는 Chronoamperometry 방법을 사용한다.

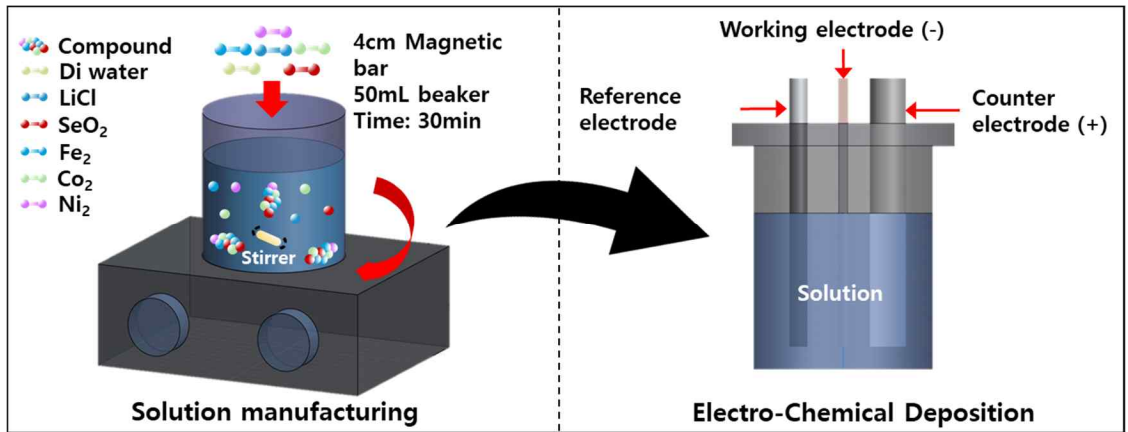


Fig. 3-1 Components of ECD process.

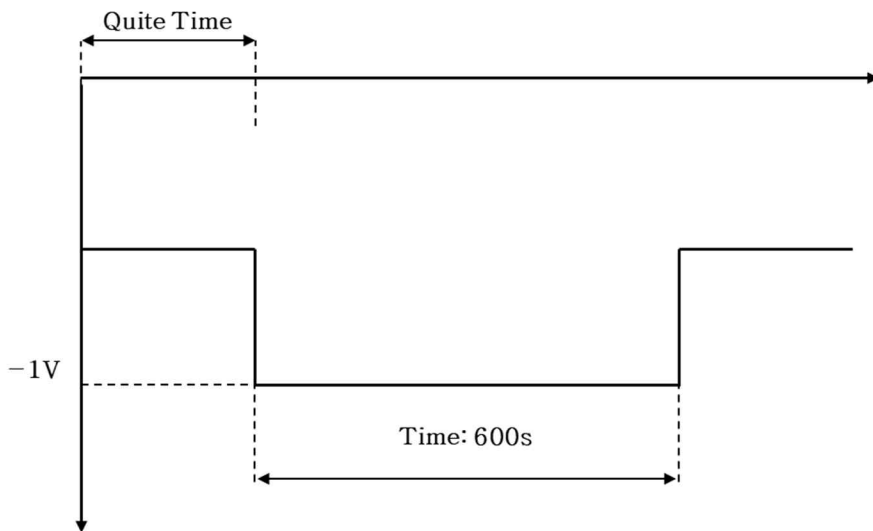


Fig. 4-2 Constant Chronoamperometry

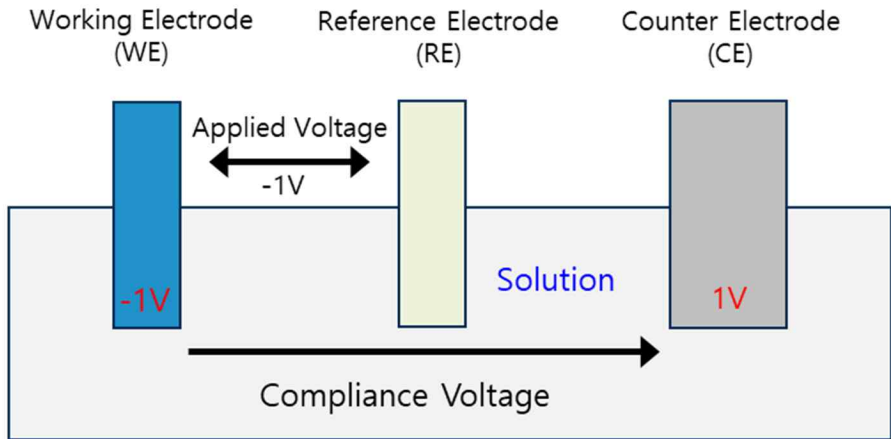
3 전극셀은 상대전극 Counter Electrode (CE), 작업전극 Working Electrode (WE), 기준전극 Reference Electrode (RE)로 구성된다. CE는 전기 화학 증착을 진행 할 때 전류가 흐르는 곳으로, CE를 통해 전기적인 전류가 WE와 CE 간에 순환된다. 따라서 CE를 선정할 때 반드시 WE보다 표면적이 큰 CE를 사용해야 한다. 만약 CE의 표면적이 WE보다 작다면, 편극이 생겨 전류가 제대로 흐르지 못하게 된다. 표면적을 크게 하기 위해 CE는 Wire의 구조를 사용 해 편극을

방지한다. 이렇게 함으로써 WE 에서 발생한 전류에 의해 안정된 전기회로를 완성시키는 역할을 한다. WE 는 증착하려는 시편 또는 산화 환원 반응이 일어나는 위치이다. Solution 에 포함되어 있는 화합물 또는 분자가 WE 표면에 증착 되어 전기적으로 활성화된다. RE 는 전위의 기준점을 제공하고, WE 의 전위를 기준으로 상대적인 전위 값을 측정하는데 사용된다. 즉, RE 는 증착 중에 전위를 일정하게 유지시켜 주는 역할을 한다 [28].

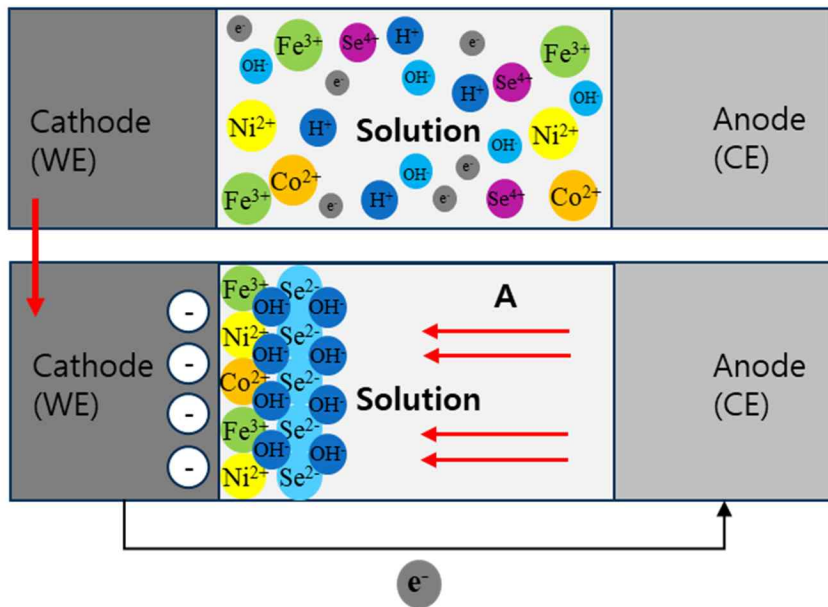
2. Super-Hydrophilic Surface 제작 Mechanism

Super-hydrophilic 표면 제작 Mechanism 으로는 전해질 조성을 위해서 Solution 을 제조해야 한다. hydrophilic 표면을 제조한 선행연구로 Ni-Fe 산화물과 Co-Fe 산화물은 hydrophilic surface 을 향상시킨 연구결과가 있었다 [29],[30]. 따라서 Solution 제조방법으로는 500mL 크기의 비커에 hydrophilic surface 을 가진 3 가지 전이금속 Nickel(Ni), Iron(Fe), Cobalt(Co)를 투입한다. 3 가지 전이금속을 투입하게 되면, 금속결합으로 인해 금속들이 계속 전자를 주고 받기 때문에 금속 간의 결합이 강해진다. 또한 금속표면의 산화와 부식을 방지하기 위해 금속표면에 보호층을 형성해주는 Selenium dioxide(SeO_2)를 투입한다 [31]. 마지막으로 전기 화학 증착 과정에서 전자 이동을 촉진 시켜 주고, 제습능력이 우수해 주위 환경에 큰 영향을 받지 않는 Lithium chloride(LiCl)을 투입한다 [32]. 이러한 물질을 500mL 비커 안에 Co: Fe: Ni: SeO_2 : LiCl 을 8: 6.5: 3: 6: 12 의 비율로 투입하고, 280mL 의 Di water 를 투입 후 교반기를 사용해 360rpm 으로 30 분간 교반을 진행한다. Fig. 4-3 (a)처럼 제조된 Solution 에 3 전극셀을 투입하면 증착 준비는 끝나게 된다. 3 전극셀의 WE 는 Ni sheet 를 사용하고, RE 는 Ag/AgCl 전극, CE 는 표면적을 크게 하기 위해 Pt wire 를

사용한다. Fig. 4-3 (b) 처럼 전기를 가하기 전에 Solution 들은 무질서하게 분포되어 있다. WE 에 음전하를 가했더니 WE 는 음극을 가지게 되고 WE 와 맞닿는 용액 쪽에는 전기적 중성 유지를 위해 양이온이 분포하게 된다. 또한 전기 화학 증착 과정에서는 산화 환원 반응으로 인해 물질이 산소원자와 결합해 수소, 전자를 잃게 되고, 물질이 수소원자와 결합해 산소를 잃게 된다. 이러한 산화 환원 반응으로 인해 필연적으로 표면에 산소이온과 수소이온들이 생성되고, 이러한 이온들은 금속표면에 흡착된다 [33]. 따라서 WE 표면에 층상이중수산화물이 생성되고, 층상이중수산화물에 존재하는 금속과 금속에 흡착되어 있는 산소이온과 수소이온으로 인해 H_2O 와 수소결합이 가능하다 [34]. Fig 4-4 처럼 H_2O 가 층상이중수산화물과 만나게 되면 수소결합으로 인해 전기음성도가 큰 O 이온으로 H가 이동하기 때문에 Super-hydrophilic surface 가 제조된다 [35],[36].



(a)



(b)

Fig. 4-3 Schematic diagram of ECD process principles.

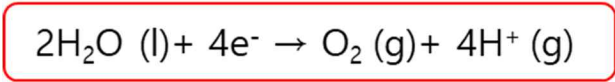
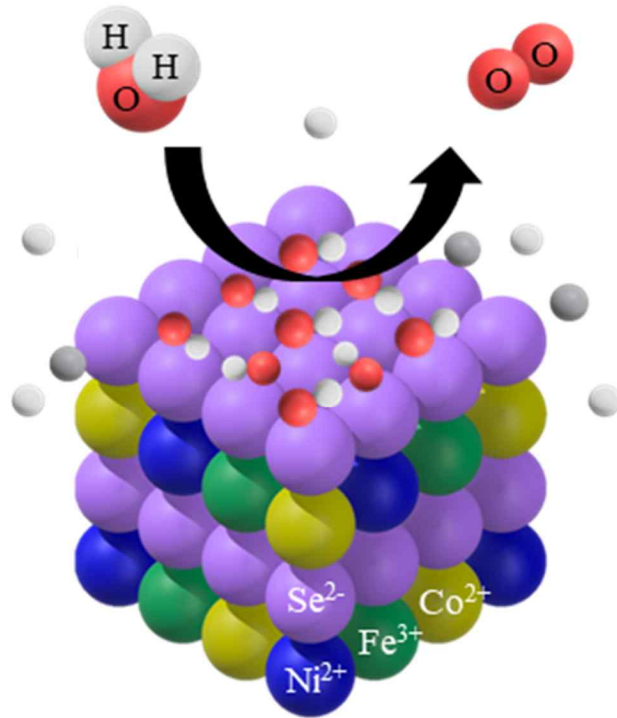


Fig. 4-4 Schematic of hydrogen bonding.

3. 제조 및 표면 분석

본 연구에서 Ni sheet 에 Super-hydrophilic 을 제조 후 분석을 진행한다. 전기 화학 증착을 진행하기 전에 Ni sheet 를 세척작업을 진행한다. 표면에 이물질이 존재하면 증착 시에 흡착되는 이온들의 결합력이 약해지기 때문에 초음파세척기를 사용해 30 분동안 세척 후 45℃의 챔버에서 4 시간정도 건조를 진행한다. 그 후 Fig. 4-5(a)와 같이 Solution 을 제조하고 Fig. 4-5(b)처럼 Ni sheet 와 전극들을 Solution 에 투입한다. 3 가지의 전극이 Solution 에 투입되면 Constant Chronoamperometry 방법을 사용해 -1Voltage 의 전위에서 10 분간 증착을 진행한다. 증착이 완료되면 증착 된 시편에 대해 Di water 로 세척을

진행하고 45°C의 챔버 내부에서 5 시간 건조를 진행해 Fig. 4-5(c)와 같은 Ni sheet 에 Super-hydrophilic 을 제조한다 [31].



Fig. 4-5 Manufacturing process of super-hydrophilic surface: (a) Solution preparation (b) ECD (c) Super-hydrophilic surface formation.

제조된 시편이 Super-hydrophilic 을 가지고 있는지 확인하기 위해 3 μ L 이하의 액적을 떨어뜨려 접촉각 측정을 진행한다. 수소결합 확인을 위해 H₂O, C₃H₆O, C₂H₅OH 의 화학식을 가지는 물, 아세톤, 에탄올의 3 가지 액적에 대해 접촉각 측정 결과 Fig. 4-6 처럼 0° 의 Super-hydrophilic 표면을 보인다.

물(H₂O)

아세톤(C₃H₆O)

에탄올(C₂H₅OH)

Fig. 4-6 Measurement of contact angles for water, acetone, and ethanol.

다음은 LiCl 을 포함하지 않은 NiFeCoSe 와 LiCl 을 포함한 NiFeCoSe 에 대해 SEM 과 EDX 를 통해 표면 분석을 진행한다. Fig. 4-7 의 SEM 을 보면, Top View 로 분석했을 때 Fig. 4-7(a)는 LiCl 을 포함하지 않은 NiFeCoSe 로 균일하지 못한 표면이 보이고 빨간색 사각형 안에는 Crack 이 발생한다. 이를 통해 LiCl 을 포함하지 않은 NiFeCoSe 는 Crack 으로 인해 환경에 영향에 의해 표면에 산소가 흡착되고 Super-hydrophilic 의 특성을 잃어버리거나, 표면의 형상이 쉽게 깨질 수 있다 [37]. 반면에 Fig. 4-7 (b)는 LiCl 을 포함한 NiFeCoSe 로 균일한 표면을 보이고, 원자핵을 중심으로 돌기모양들이 성장했음을 확인한다. 이를 통해 돌기모양들이 환경에 의해 표면의 특성이 변화함을 방지한다 [38].

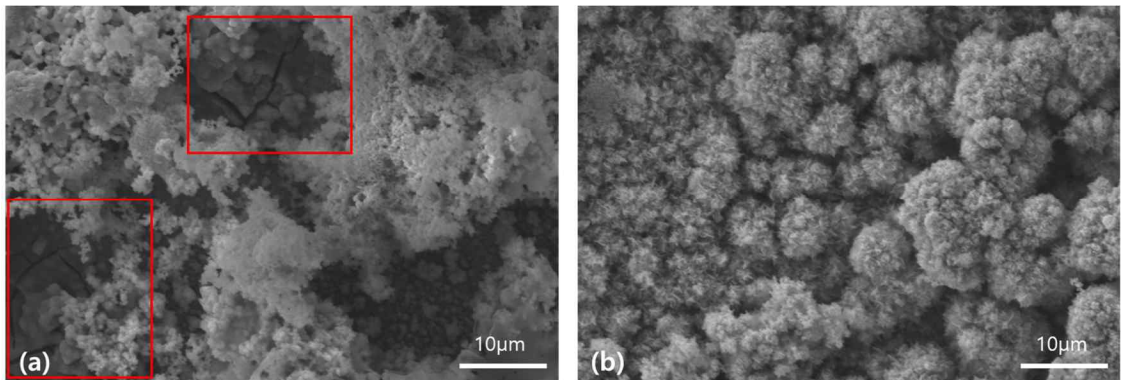


Fig. 4-7 SEM images of top view morphology (a) NiFeCoSe without LiCl (b) NiFeCoSe with LiCl.

Fig. 4-8 과 Table.1-1, Table.1-2 의 EDX 를 분석하면, 두 시편 모두 투입 한 Ni, Fe, Co, SeO₂가 검출됨으로 성공적으로 증착 됨을 확인한다. LiCl 을 포함하지

많은 NiFeCoSe 는 산화층이 존재는 하지만 많은 양의 산소 원자가 함유되어 있지 않은 반면에 LiCl 을 포함한 NiFeCoSe 는 많은 양의 산소 원자가 존재 한다. 이를 통해 LiCl 을 포함한 NiFeCoSe 즉, 이번 연구로 제조한 성막이 많은 양의 O 가 존재하고 수소결합에 의해 오랜 기간동안 Super-hydrophilic 표면을 가질 수 있다고 판단한다.

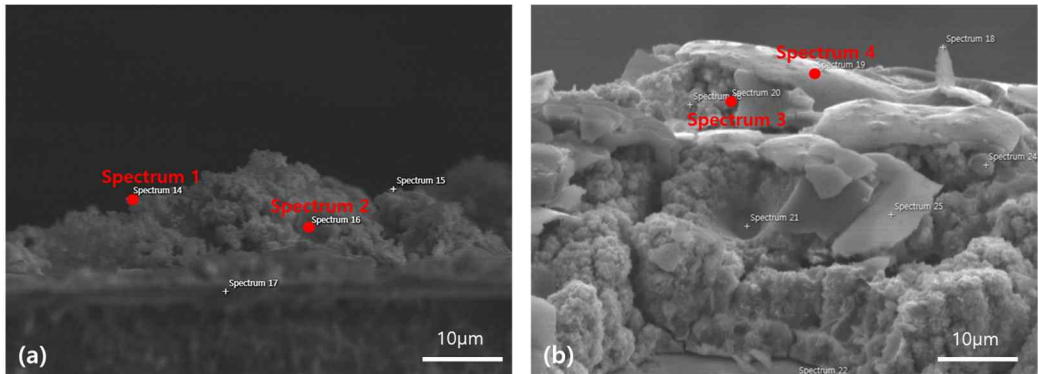


Fig. 4-8 SEM images of side view morphology (a) NiFeCoSe without LiCl (b) NiFeCoSe with LiCl.

Table 1-1 Analysis of NiFeCoSe compound without LiCl.

Spectrum 1			Spectrum 2		
Element	Weight (%)	Atomic (%)	Element	Weight (%)	Atomic (%)
O	2.13	7.87	O	2.96	11.62
Fe	3.04	3.22	Fe	0.46	0.52
Co	46.15	46.39	Co	27.17	29
Ni	23.18	23.39	Ni	12.94	13.86
Se	25.5	19.13	Se	56.48	44.99

Totals	100	100	Totals	100	100
--------	-----	-----	--------	-----	-----

Table 2-2 Analysis of NiFeCoSe compound with LiCl.

Spectrum 3			Spectrum 4		
Element	Weight (%)	Atomic (%)	Element	Weight (%)	Atomic (%)
O	35.61	69.81	O	56	82.32
Cl	0.06	0.05	Cl	0.07	0.04
Fe	15.83	8.89	Fe	34	14.32
Co	9.19	4.89	Co	1.37	0.55
Ni	5.42	2.89	Ni	2.16	0.86
Se	33.89	13.46	Se	6.41	1.91
Totals	100	100	Totals	100	100

LiCl 을 포함하지 않은 NiFeCoSe 와 LiCl 을 포함한 NiFeCoSe 에 대해 내구성과 지속력 테스트를 진행한다. 먼저 지우개 내 마모 테스트 장비를 사용 해 내구성 분석을 진행한다. 이때 50g 무게를 가지는 지우개 끝부분을 무진천으로 감싼 후 반복적인 표면마찰을 진행한다. 접촉각 측정을 위해 1 cycle 마다 접촉각을 측정했다. Fig. 4-9 처럼 초기 접촉각 0° 를 나타내던 두 성막은 1 cycle 만에 Super-hydrophilic 표면을 상실하고 45° 의 접촉각을 나타냈다.

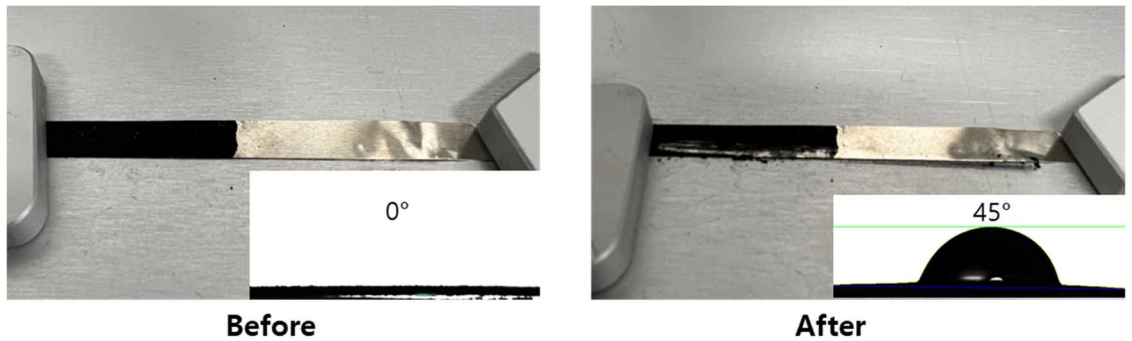


Fig. 4-9 Wear test and contact angle measurement results.

이를 통해 두 성막은 WE 와 층상이중수산화물의 결합력이 약함을 보이고, 지금까지 연구 된 성막으로 응용처를 찾기는 무리가 있음을 보인다. 다음은 증착을 진행한 날부터 40 일 이상 실험실 환경에서 두 성막에 대해 지속력 테스트를 진행한다. 두 성막 모두 동일한 장소에 보관하였고, 동일한 위치에 3 μ L 의 액적을 떨어뜨려 접촉각 측정을 진행하며 성막에 대해 비교한다. 그 결과 Fig. 4-10 에 나타난 것처럼 LiCl 을 포함하지 않은 NiFeCoSe 성막은 20 일 전까지 Super-hydrophilic 표면을 유지하다가 20 일부터 조금씩 접촉각이 상승해 27 $^{\circ}$ hydrophilic 표면으로 변했고 40 일이 지나도 27 $^{\circ}$ 의 접촉각이 나타난다. 하지만 LiCl 을 포함한 NiFeCoSe 성막은 40 일이 지나도 계속 0 $^{\circ}$ 의 접촉각을 보여 Super-hydrophilic 표면이 나타난다. 다음과 같은 실험을 통해 LiCl 을 포함하지 않은 NiFeCoSe 성막은 Fig. 4-7(a)에서 나타난 바와 같이 표면이 균일하지 않기 때문에 환경의 영향을 쉽게 받아 표면에 오염물이 쉽게 흡착되어 표면의 특성이 변할 수 있음을 판단한다. 반면에 LiCl 을 포함한 NiFeCoSe 성막은 Fig. 4-7(b)와 같이 표면에 Crack 이 없고, 빈 공간 없이 원자들이 성장해 있기 때문에 환경의 영향을 쉽게 받지 않고 표면의 특성을 오래 유지 가능함을 판단한다.

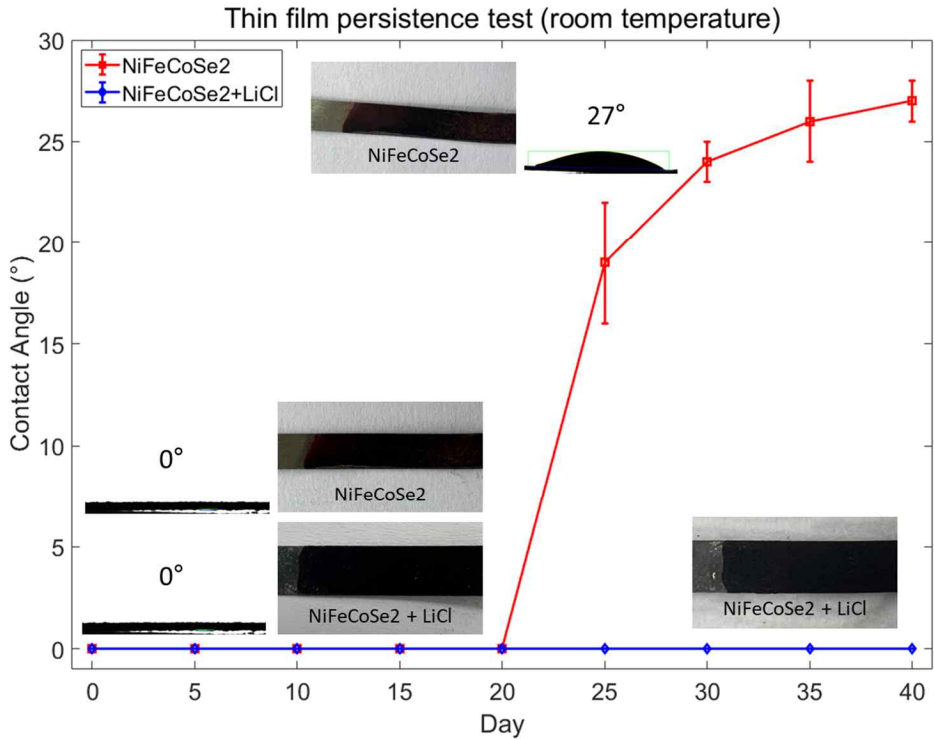


Fig. 4-10 Comparison of persistence test of NiFeCoSe and NiFeCoSe+LiCl.

4. 결과 및 고찰

해당 연구에서는 3 μ L 이하의 액적에 대한 표면오염을 저감 시키기 위해 Super-hydrophilic 성막을 제조하기 위해 ECD 를 사용했다. Super hydrophilic 표면을 제조하기 위해 필요한 Solution 에 투입한 화학물질로는 Ni, Fe, Co, SeO₂, LiCl 을 8: 6.5: 3: 6: 12 의 비율로 투입 후 360rpm 으로 30 분간 교반 해 Solution 을 제조했다. 제조된 Solution 에 3 전극 셀을 투입하고 Constant Chronoamperometry 방법을 사용해 -1V 전위에서 10 분간 증착을 진행해 Super-hydrophilic 표면을 제조했다. 제조된 시편은 수소결합으로 인해 H₂O 에 대해 Super-hydrophilic 표면을 가진다. 따라서 수소결합이 가능한 H₂O, C₃H₆O,

C₂H₅OH의 화학식을 가지는 물, 아세톤, 에탄올의 3가지 액적에 대해 접촉각 측정 결과 0°의 접촉각의 Super-hydrophilic 표면을 가진다. Super-hydrophilic 표면을 비교 분석하기 위해 LiCl을 빼고 나머지 화합물을 증착한 NiFeCoSe의 성막과 LiCl을 포함하고 증착한 NiFeCoSe의 성막에 대해 SEM과 EDX를 통해 비교 분석을 진행했다. SEM을 통해 LiCl을 포함하지 않은 NiFeCoSe 성막은 Crack이 많이 보이고 균일하지 않은 표면이 나타났다. 또한 LiCl을 포함한 NiFeCoSe 성막은 균일하고 원자핵을 중심으로 미세돌기들이 나타났다. 이를 통해 LiCl을 포함하지 않은 NiFeCoSe 성막은 Crack이 많이 보여 주위의 환경에 의해 쉽게 표면이 오염되어 내구성이 좋지 않다고 판단했다. 하지만 LiCl을 포함한 NiFeCoSe 성막은 전이원소를 투입으로 인해 원자간 결합력이 강하고 원자핵을 중심으로 잘 성장된 모습이 보여 내구성이 좋을 것으로 판단했다. 또한 LiCl이 투입되어 전자의 이동을 빠르게 해 증착 속도가 증가함을 보였다. EDX를 통해 제조된 두 성막에 대해 분석을 진행했더니, Solution에 투입한 모든 원소가 검출되었고, 검출된 산소 원자로 인해 수소결합이 가능함을 보였다. 내구성 확인을 위해 50g의 무게를 가진 팁으로 두 성막에 대해 내마모 테스트를 진행했더니 두 성막이 1회만에 손상됨을 보였다. 이를 통해 SEM에서 확인한 바와 같이 두 성막은 표면에 원자핵들이 존재하고 상단에 외력이 가해지면, 하단부의 굽힘 모멘트가 심하게 발생해 손상됨을 판단했다. 또한 접촉각 측정을 진행해보니 45°의 접촉각을 보여 Super-hydrophilic 표면이 제거됨을 보였다. 다음은 상온에서 제조된 두 성막에 대해 40일 이상 지속력 테스트를 진행했다. LiCl을 포함하지 않은 NiFeCoSe는 20일까지 0°의 접촉각을 나타냈다. 하지만 20일 이후로 40일까지 서서히 접촉각이 상승하며 35일 이후로 27°의 접촉각을 나타냈다. LiCl을 포함한 NiFeCoSe는 초기부터 마지막 날까지 0°의 접촉각을

나타냈다. 예상한 바와 같이 LiCl 을 포함하지 않은 NiFeCoSe 는 균일하지 않은 표면으로 인해 환경에 의해 표면의 특성이 변화함을 확인했고, LiCl 을 포함한 NiFeCoSe 는 LiCl 로 인해 환경에 의한 오염을 방지함으로써 지속력이 좋아졌음을 판단했다. 따라서 본 연구로는 내구성이 좋지는 못했지만 표면오염 저감을 위한 Super-hydrophilic surface 를 제조했다.

제 5 장 결론

표면 오염은 물체 또는 인체의 표면에 원하지 않는 물질이 부착된 것을 말한다. 특히 산업계에서 미세액적에 의한 오염으로 사고가 나거나, 고장이 일어나거나, 성능이 떨어지고 있다. 따라서 표면 오염을 저감하기 위한 성막 기술은 산업계가 발전을 거듭할수록 중요해지는 기술이다. 본 연구에서는 증착을 이용해 성막을 제조하고 표면 오염을 저감할 수 있었다. 증착 방법으로는 두 가지의 방법을 사용해 durable 한 hydrophobic and omniphobic 성막을 제조 후 실제 산업계에 응용해 분석을 진행했고, Super-hydrophilic 성막을 제조 후 표면에 대한 분석을 진행했다.

첫째, iCVD 를 이용해 durable 한 hydrophobic and omniphobic 성막을 제조 후 실제 산업계에 응용한 방법이다.

(1) TBPO: C6FMA: DVB 를 0.5sccm, 0.5sccm, 0.35sccm 으로 챔버에 투입하고, Filament 의 온도를 180°C, 챔버의 압력을 300mTorr, Stage 의 온도를 30°C로 설정 해 1 시간동안 증착을 진행해 800nm 의 성막을 제조했다.

(2) PCB, 유리, 모래, 거즈, 3 차원 형상 등 여러가지 기재에 성막을 기재 후 물과 hexadecane 그리고 silicon oil 에 대해 접촉각 측정 시 120° 이상의 접촉각을 보여 hydrophobic, 더 나아가 omniphobic 임을 보였다.

(3) SEM 을 통해 p(C6FMA-co-DVB) 성막은 C6FMA 의 fluorocarbon 구조를 DVB 가 오버레이 되어 fluorocarbon 구조를 잡아준다. 따라서 상단부에 외력을 가해도 하단부의 굽힘 모멘트가 크지 않아 내구성이 향상됨을 보였다. 성막의 화학적 분석을 위해 FTIR 측정 결과 검출된 C-F 결합과 벤젠 고리로 인해 성공적으로 C6FMA 와 DVB 가 증착 됨을 보였다. 마지막으로 내 마모

테스트를 통해 초기에 120° 이상의 접촉각을 보이던 p(C6FMA-co-DVB)는 500 cycle 반복마찰 이후에도 약 120° 의 접촉각을 보여 durable 한 hydrophobic and omniphobic 의 성막임을 증명했다.

(4) $300\mu\text{m}$ 의 직경을 가진 정밀 노즐에 p(C6FMA-co-DVB) 성막을 제조 후 디스펜서에 결합하고 실제 배선 공정에 사용되는 $10\sim 20\mu\text{m}$ 크기의 금속 분말을 포함하는 유성 epoxy paste 를 사용해 표면 오염 및 노즐의 막힘 현상을 유도했다. 이 때 1bar 의 압력으로 100 회 토출하며 토출량을 비교했다. 그 결과 기본 노즐은 평균 0.051g 의 토출량을 보였으며 토출량의 편차가 매우 심했다. 또한 토출 실험을 진행할 때 10 회 토출 할 때마다 노즐이 막히는 현상이 나타났다. 반면에 코팅 노즐은 평균 0.065g 의 토출량을 보였으며 노즐 막힘 없이 균일한 토출량이 나왔다.

(5) 본 연구를 통해 표면 오염을 저감 시키는 성막을 제조 후 분석을 통해 실제 산업계에 적용이 가능한지에 대해 확인했고, 실제 산업계에 적용해 표면 오염이 저감된 사실을 보였다.

둘째, ECD 를 이용해 Super-hydrophilic 성막을 제조 후 표면을 분석한 방법이다.

(1) Solution 을 제작하기 위해 Ni: Fe: Co: SeO_2 : LiCl 을 8: 6.5: 3: 6: 12 의 비율로 투입 후 360rpm 으로 30 분간 교반 했다. 제조된 Solution 에 3 전극 셀을 투입 후 Constant Chronoamperometry 방법을 사용해 증착을 진행해 Super-hydrophilic 표면을 제조했다.

(2) Ni sheet 에 성막을 제조 후 물과 에탄올, 아세톤에 대해 접촉각 측정 시 0° 의 접촉각을 보여 Super-hydrophilic 표면임을 보였다.

(3) 제조된 성막에 대해 SEM 과 EDX 분석 결과 원자핵을 중심으로 미세돌기들이 성장해 균일하게 분포함을 보였다. 이로 인해 상단부에 외력을 받으면 하단부에 쉽게 굽힘 모멘트를 받아 내구성이 약해짐을 판단할 수 있었다. 또한 EDX 를 통해 투입된 Solution 들이 모두 검출되어 성공적으로 증착 됨을 보였고, 많은 양의 산소 원자로 인해 산화층이 생성되어 수소결합이 가능함을 판단할 수 있었다.

(4) 내구성을 확인하기 위해 50g 무게를 가진 팁으로 내 마모 테스트를 진행했다. 그 결과 1 회만에 성막이 손상되었고, Super-hydrophilic 표면이 존재하는지 확인하기 위해 해당 성막에 대해 접촉각 측정을 진행해보았다. 0° 의 접촉각을 가지던 성막은 45° 의 접촉각을 보여 Super-hydrophilic 표면이 제거 됨을 보였다. 또한 지속성을 확인하기 위해 상온에서 40 일간 동일한 시편, 동일한 시편의 위치에 3 μ L 의 액적을 떨어뜨리며 접촉각 측정결과 0° 의 Super-hydrophilic 표면을 나타냈다.

(5) 본 연구를 통해 표면 오염을 저감 시키는 성막을 제조 후 분석을 통해 내구성이 좋지 않아 아직 실제 산업계에는 적용이 불가능하다고 판단했다. 하지만 Super-hydrophilic 표면을 제조해 미세액적을 제거하는 모습을 보여 표면 오염이 저감 될 수 있음을 보였다.

REFERENCES

1. 비문헌자료

- [1] 우리금융 연구소. (2022). 글로벌 자율주행차 상용화 현황과 시사점.(2022-10).
URL:https://www.wfri.re.kr/ko/web//research_report/research_report.php?idx=1027&page_type=view&mode=view&page=5&page_limit=&search_key=front&search_type=card
- [2] Waymo (2021). Waymo safety Report (2021-2). URL:<https://waymo.com/safety/>
- [3] Valeo. EverView Centricam. URL: <https://www.valeo.com/en/catalogue/vis/centricam-automotive-camera-cleaning-system/>
- [4] 삼성화재. 안전운전을 위한 거울철 차량관리 방법. URL:
<https://blog.samsungfire.com/4492>
- [5] 현대자동차 (2023). 현대자동차·기아, ‘돌려서 오염 제거한다’ 카메라 센서 클리닝 기술 ‘로테이터캠’ 공개. (2023.09.06)
URL: <https://www.hyundai.co.kr/news/CONT000000000110161>
- [7] Transcend. 언더필 작동 원리. URL: <https://kr.transcend-info.com/embedded/technology/underfill>
- [8] Linkedin (2015). Top 10 Cleaning and Inspection Challenges-Twisted Tube heat Exchangers (2015-9). URL: <https://www.linkedin.com/pulse/top-10-cleaning-inspection-challenges-twisted-tube-heat-mike-watson>
- [9] Linkedin (2019). GREAT COLD WEATHER TIPS! (2019-2). URL:
<https://www.linkedin.com/pulse/great-cold-weather-tips-sandy-rachwal>

2. 문헌자료

- [6] Lee, K. Y., Hong, J., & Chung, S. K. (2017). Smart self-cleaning lens cover for miniature cameras of automobiles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239, 754-758.
- [10] Nakajima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., Takai, K., Yamauchi, G., & Fujishima, A. (2000). Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties. *Langmuir*, 16(17), 7044-7047.
- [11] Miwa, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K., & Watanabe, T. (2000). Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 16(13), 5754-5760.
- [12] Teisala, H., Tuominen, M., Aromaa, M., Mäkelä, J. M., Stepien, M., Saarinen, J. J., ... & Kuusipalo, J. (2010). Development of superhydrophobic coating on paperboard surface using the liquid flame spray. *Surface and Coatings Technology*, 205(2), 436-445.
- [13] Dong, Z., Ma, J., & Jiang, L. (2013). Manipulating and dispensing micro/nanoliter droplets by superhydrophobic needle nozzles. *ACS nano*, 7(11), 10371-10379.
- [14] Sojoudi, H., Kim, S., Zhao, H., Annavarapu, R. K., Mariappan, D., Hart, A. J., ... & Gleason, K. K. (2017). Stable wettability control of nanoporous microstructures by iCVD coating of carbon nanotubes. *ACS applied materials & interfaces*, 9(49), 43287-43299.
- [15] Zhang, L., Zhao, N., & Xu, J. (2014). Fabrication and application of superhydrophilic surfaces: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 28(8-9), 769-790.
- [16] Ishino, C., & Okumura, K. J. T. E. P. J. E. (2008). Wetting transitions on textured hydrophilic surfaces. *The European Physical Journal E*, 25, 415-424.
- [17] Chen, W. F., Koshy, P., & Sorrell, C. C. (2016). Effects of film topology and contamination as a function of thickness on the photo-induced hydrophilicity of transparent TiO₂ thin films deposited on glass substrates by spin coating. *Journal of materials science*, 51, 2465-2480.

- [18] Wei, Y., Shin, C. H., Tetteh, E. B., Lee, B. J., & Yu, J. S. (2019). Insight into the boosted electrocatalytic oxygen evolution performance of highly hydrophilic nickel–iron hydroxide. *ACS Applied Energy Materials*, 3(1), 822-830.
- [19] Ghosh, A., Beaini, S., Zhang, B. J., Ganguly, R., & Megaridis, C. M. (2014). Enhancing dropwise condensation through bioinspired wettability patterning. *Langmuir*, 30(43), 13103-13115.
- [20] Ullah, Z., Riaz, S., Li, Q., Atiq, S., Saleem, M., Azhar, M., ... & Liu, L. (2018). A comparative study of graphene growth by APCVD, LPCVD and PECVD. *Materials Research Express*, 5(3), 035606.
- [21] Yota, J., Janani, M., Camilletti, L. E., Kar-Roy, A., Liu, Q. Z., Nguyen, C., ... & Liang, M. S. (2000, June). Comparison between HDP CVD and PECVD silicon nitride for advanced interconnect applications. In *Proceedings of the IEEE 2000 International Interconnect Technology Conference (Cat. No. 00EX407)* (pp. 76-78). IEEE.
- [22] Chan, K., & Gleason, K. K. (2006). A mechanistic study of initiated chemical vapor deposition of polymers: analyses of deposition rate and molecular weight. *Macromolecules*, 39(11), 3890-3894.
- [23] Martin, T. P., Lau, K. K., Chan, K., Mao, Y., Gupta, M., O'Shaughnessy, W. S., & Gleason, K. K. (2007). Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of polymeric nanocoatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(22-23), 9400-9405.
- [24] Gleason, K. K. (Ed.). (2015). *CVD polymers: fabrication of organic surfaces and devices*. John Wiley & Sons.
- [25] Soto, D., Ugur, A., Farnham, T. A., Gleason, K. K., & Varanasi, K. K. (2018). Short-Fluorinated iCVD Coatings for Nonwetting Fabrics. *Advanced Functional Materials*, 28(33), 1707355.
- [26] Asatekin, A., & Gleason, K. K. (2011). Polymeric nanopore membranes for hydrophobicity-based separations by conformal initiated chemical vapor deposition. *Nano letters*, 11(2),

677-686.

- [27] Kumar, V., Pulpytel, J., & Arefi-Khonsari, F. (2010). Fluorocarbon Coatings Via Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyl Acrylate-1, Spectroscopic Characterization by FT-IR and XPS. *Plasma Processes and Polymers*, 7(11), 939-950.
- [28] Yan, Z., Liu, H., Hao, Z., Yu, M., Chen, X., & Chen, J. (2020). Electrodeposition of (hydro) oxides for an oxygen evolution electrode. *Chemical Science*, 11(39), 10614-10625.
- [29] Wei, Y., Shin, C. H., Tetteh, E. B., Lee, B. J., & Yu, J. S. (2019). Insight into the boosted electrocatalytic oxygen evolution performance of highly hydrophilic nickel-iron hydroxide. *ACS Applied Energy Materials*, 3(1), 822-830.
- [30] Liu, B., Li, S., Wang, T., Yang, Y., Wang, L., Zhang, X., ... & Niu, L. (2023). Construction of CoFe bimetallic phosphide microflowers electrocatalyst for highly efficient overall water splitting. *Catalysis Communications*, 175, 106607.
- [31] Li, X., Babar, P., Patil, K., Kale, S., Jo, E., Chen, X., ... & Yoo, Y. T. (2022). Bifunctional Ni-Fe-CoSe₂ nanosheets electrodeposited on Ni foam for efficient catalysis of the oxidation of water and urea. *Materials Chemistry and Physics*, 287, 126310.
- [32] Song, R., Zou, T., Chen, J., Hou, X., & Han, X. (2019, June). Study on the Physical Properties of LiCl Solution. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 562, No. 1, p. 012102). IOP Publishing.
- [33] Hunter, C., Thomas, J., & Bernad Jr, P. (1998). Hydrogen-bond recognition of cyclic dipeptides in water. *Chemical Communications*, (22), 2449-2450.
- [34] Adhikari, N. M., Tuladhar, A., Wang, Z., De Yoreo, J. J., & Rosso, K. M. (2021). No Hydrogen Bonding between Water and Hydrophilic Single Crystal MgO Surfaces?. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(47), 26132-26138.
- [35] Zhu, J., Hu, L., Zhao, P., Lee, L. Y. S., & Wong, K. Y. (2019). Recent advances in electrocatalytic hydrogen evolution using nanoparticles. *Chemical reviews*, 120(2), 851-

918.

- [36] Wang, G., & Zhang, T. Y. (2012). Oxygen adsorption induced superhydrophilic-to-superhydrophobic transition on hierarchical nanostructured CuO surface. *Journal of colloid and interface science*, 377(1), 438-441.
- [37] Khorsand, S., Raeissi, K., & Ashrafizadeh, F. (2014). Corrosion resistance and long-term durability of super-hydrophobic nickel film prepared by electrodeposition process. *Applied Surface Science*, 305, 498-505.
- [38] Khalil, K., Soto, D., Farnham, T., Paxson, A., Katmis, A. U., Gleason, K., & Varanasi, K. K. (2019). Grafted nanofilms promote dropwise condensation of low-surface-tension fluids for high-performance heat exchangers. *Joule*, 3(5), 1377-1388.