

< 논문 >

콜로이드 액적의 증발에 의한 입자 증착에 관한 연구

위 상 권[†] · 이 정 용^{*}

(2006년 3월 13일 접수, 2006년 5월 22일 심사완료)

A Study on Particle Deposition of an Evaporating Colloidal Droplet

Sang-Kwon Wee and Jung Yong Lee

Key Words : Colloidal Droplet(콜로이드 액적), Evaporation(증발), Particle Deposition(입자증착)

Abstract

The presented study aims to investigate the colloidal droplet deposition caused by evaporation of the liquid. In the numerical analysis, the evaporation is carried out by using different evaporation function intended to obtain different shape of solute deposition. In the experiment, the colloidal droplets of different solvents are placed on a glass plate and the surface profiles are measured after drying the solvents of the droplets to investigate the effect of the solvent evaporation on the final deposition profile. Comparing the surface profiles obtained under different conditions, the optimum drying conditions of colloidal droplets are determined to obtain uniform surface profiles. The numerical results showed that ring-shaped deposition of solute was formed at the edge of the droplet due to the coffee stain effect and the height of the ring was reduced at the lower evaporation rate. The experiments showed that the boiling point of a solvent was critical to the surface uniformity of the deposition profile and the mixture of solvents with different boiling points influenced the uniformity as well.

기호설명

B.P. : 비등점
 C : 농도비
 h : 액적 높이(m)
 h_o : 초기 높이(m)
 J : 증발함수(m/sec)
 K : 곡률(1/m)
 p : 압력(N/m²)
 r : 반경 좌표(m)
 R_o : 초기 반경(m)
 t : 시간(sec)
 u : 반경방향 속도(m/sec)
 \bar{u} : 반경방향 평균속도(m/sec)

z : 수직 좌표(m)

그리스 문자

θ : 접촉각
 μ : 점도[kg/(m·sec)]
 σ : 표면장력(N/m)

1. 서론

커피 한 방울을 책상이나 노트 위에 떨어뜨린 후 수분이 다 마른 뒤에 자세히 살펴보면 가장자리가 다른 부위에 비해 좀더 진한 것을 발견할 수가 있다. 비가 온 후에 자동차의 유리표면에 남게 되는 물 얼룩이나 페인트칠 후에 가장자리가 더 진하게 보이는 것도 같은 물리적인 현상에서 비롯된다. 이러한 현상은 미소한 고체입자(solid particle)가 내부에 부유(suspension)하고 있는 용액에서 그 용매(solvent)가 증발하는 과정에 수반되는 현상으로 일

[†] 책임저자, 회원, 삼성종합기술원 Micro Systems Lab.
 E-mail : sk.wee@samsung.com
 TEL : (031)280-9432 FAX : (031)280-6725

^{*} 삼성종합기술원 Micro Systems Lab.

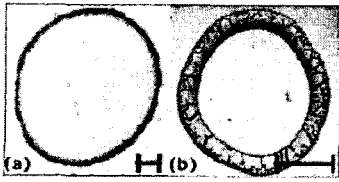


Fig. 1 Coffee stain⁽²⁾

상생활 속에서뿐만 아니라 미세한 액적(droplet)을 이용하는 다양한 응용분야 - 페인팅, 코팅, 각종 전자 기기의 제작과정에서 쓰이는 미세 패터닝 그리고 농약살포 등에서 발견된다. 이러한 콜로이드(colloid) 상태의 액적을 이용해서 미세 패턴을 만드는 경우에 그 액적의 용매를 건조하는 과정에서 내부에 포함된 입자들이 기관 위에 골고루 도포되도록 제어하는 것이 주요한 관건이다. 일반적으로 콜로이드 액적의 용매가 증발하는 과정에 그 내부에서 유동이 중심에서 가장자리로 발생하고 이러한 내부 유동에 의한 운동량은 내부에 부유하고 있는 미세한 입자들을 액적의 가장자리로 이동시켜, 결국에는 Fig. 1에 보이는 바와 같이 건조 후에 가장자리 부근에서 입자들을 진하게 남기게 된다. Deegan 등^(1,2)은 액적의 증발현상에 수반되는 내부유동의 거동에 의해 커피 얼룩 효과(coffee stain effect)가 발생하는 물리적인 원리를 이론적으로 보였다.

최근에는 잉크젯 프린팅(Inkjet Printing) 기술을 이용하여 각종 기능성 물질들을 콜로이드 액적의 형태로 기관 위에 떨어뜨려서 다양한 미세구조물을 만들거나 공정을 단순화시켜 빠른 시간 내에 패터닝하는 시도들이 산업분야에서 활발하게 진행되고 있다.⁽³⁻⁷⁾ 이러한 여러 가지 시도들에서 도포된 입자들의 두께 분포에 균일성을 확보하기 위해 액적 내부에서 발생하는 유체의 유동현상과 증발로 인한 액적의 시간에 따른 형상 변화, 그리고 증발현상에 수반되는 액적 내부유동에 의한 내부 입자들의 거동을 예측하는 것이 필수적이다. 최근에는 레이저를 이용한 각종 실험기법의 발달로 액적 내부의 나노 입자의 궤적을 추적하여 그 내부의 속도분포를 구하는 수준에 이르렀지만 액적 표면으로부터 용매의 증발과정에서 수반되는 열/물질 전달현상은 시간적/공간적 제약으로 인해 그 증발과정의 물리현상을 실험적인 방법으로 규명하는 데는 한계가 있다. 따라서 미소 액적의 증발현상을 주로 수치해석적인 방법으로 접근하려는 연구가 이뤄지고 있는 추세이다. 하지만 이 또한 증발현상에 수반되는 긴 시간 스케일로 인해 증발 후 얻어지는 최종형상을 예측하기 위해 과도한 계산시간이 필요하여 수치해석에도 많은 한계가 있다. 근래에는 간단한 수학적인 모델을 제시하여 시간 변화에 따른 액적의 형상변화, 증발현상에서 수반되는 내부유동에 의한 입자의 움직임 그리고

입자가 증착되는 형상을 예측하고자 하는 해석적인 방법들이 많이 제시되고 있다. Hu 와 Larson⁽⁸⁾은 수치해석을 통해 온도 구배, 증기압 분포, 마랑고니 효과(Marangoni effect) 등이 액적의 증발에 미치는 영향을 고찰했다. 커피링(coffee ring or coffee stain) 효과는 접촉선(contact line)에서 액적이 고정(pinning)되는 것과 액적의 가장자리에서 증발량이 최대가 되는 현상의 복합적인 작용에 의해 발생한다는 것을 보였다. 접촉선이 고정되면 증발로 인해 발생하는 유량 손실량을 보강하기 위해 액적의 중심부에서 가장자리로 내부 유동이 발생하고, 이 유동에 이끌려 입자들이 가장자리로 이동하게 된다. 만약 증발이 상대적으로 빠르게 발생한다면 그만큼 그 내부에서 유동이 빨라지고 이와 더불어 입자를 수송하는 운동량도 더욱 커진다. 이것이 건조후의 불균일한 박막을 형성하는 주요원인인 된다는 것이 앞서의 여러 연구들에 의해 밝혀졌다. Deegan 등⁽²⁾과 Deegan⁽⁹⁾은 고체입자의 링이 발생하는 것을 해석적인 방법으로 보이기 위한 유체역학 모델을 제시했는데, 그 결과에서 불균일한 용매의 증발로 인해 접촉선(contact line)쪽으로 유동이 발생함을 보였다. 이들의 실험결과로부터 액적의 표면에서 발생하는 세 가지 형태의 증발모형이 두 가지 모양의 서로 다른 입자의 증착 형상을 나타냄을 보였다. Fisher⁽¹⁰⁾는 Deegan 등⁽²⁾의 실험적 결과를 바탕으로 액적의 중앙에서 증발이 많이 발생하면 상대적으로 균일한 증착 형상을 보임을 수치해석으로 보였다. Ruiz 와 Black⁽¹¹⁾은 유한체적법을 이용한 수치해석으로 2 차원에서 하부 기관으로부터 열전달에 의한 액적의 증발을 계산했는데, 액적의 계면에서 발생하는 열모세관 대류(thermocapillary convection)에 의해 액적 내부의 유동이 증발과정에서 액적 내부의 온도장에 영향을 미치고 이는 다시 증발에 의한 유량의 감소율로 이어진다는 것을 보였다.

본 연구에서는 액적을 이용한 입자의 증착시 발생하는 표면의 두께 균일성을 확보하기 위한 방안으로 주로 제시되고 있는 고비등(high boiling) 용매를 이용하는 방법과 혼합용매(co-solvent)를 이용하는 방법을 수치해석을 통하여 그 타당성을 검증해 보고, 또한 개발된 용액을 이용하여 실험을 통해 용매의 조성 변화에 따른 고체 입자의 증착된 형상의 변화를 고찰해본다.

2. 수치해석

2.1 수치해석 모델 및 가정

콜로이드 액적의 증발 현상은 이에 수반되는 공간과 시간의 한계로 인해 실험적인 방법이나 3 차원 전산유체해석으로는 한계가 있어 간단한 해석적인 방법으로 접근하는 연구⁽⁸⁻¹¹⁾가 많이 이루어

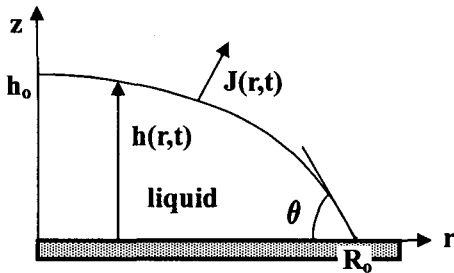


Fig. 2 Schematic of evaporating droplet on solid substrate

졌다. 본 연구의 수치해석파트는 기존의 액적 증발현상을 해석하기 위해 많이 채택되어온 윤활이론(lubrication theory)을 기본으로 문제를 단순화하고 여러 가지 형태의 증발량에 대한 함수를 적용하여 증발현상에 수반되는 내부입자의 건조 후 형상을 예측한다. 기관으로부터 가열에 의한 열전달이 수반되는 경우에는 액적 내부의 대류(convection flow)는 부력(buoyancy)과 열모세관(thermocapillary) 현상에 의해 유도된다. 하지만 표준 대기상태의 자연 건조 시에는 부력과 열모세관 현상에 의한 영향은 무시하고 증발에 의한 유체손실을 보상하기 위해 액적 내부에서 발생하는 유체 유동만을 고려한다. 그리고 내부의 입자가 액적 내부의 유체 유동에는 영향을 미치지 않는다고 가정한다. 본 연구에서 수행된 수치해석에서는 입자의 실제 사이즈와 입자간의 상호작용을 고려하지 않았기 때문에 건조 후 입자의 최종 형상을 예측하는 데는 한계가 있다. 하지만 수치해석을 통해 증발함수의 모양 변화에 따라 반경 방향으로 입자의 농도 분포를 계산하여 실제 현상에서 입자들의 상대적인 증착 형상을 예측하고, 그 상대적인 변화를 상호 비교함으로써 균일한 두께의 박막을 얻기 위해 필요한 액적 유체의 물성과 건조되는 주위 분위기를 어떻게 만들어야 할지에 대한 초기 조건을 제공할 수 있다.

2.2 수학적 모델링

본 수치해석에서는 Fig. 2 와 같이 축대칭 모양의 액적이 평판 위에 놓여서 증발하는 경우를 가정했다. 액적의 표면 형상은 $z = h(r,t)$ 로 나타내며, 접촉각은 $\theta(t)$ 그리고 표면에서의 증발에 의한 유량 플럭스는 $J(r,t)$ 로 나타낸다. 그리고 초기의 액적 두께는 h_0 , 초기 반경은 R_0 로 나타내는 데 액적 반경은 증발과정 중에 고정된다고 가정한다. 액적의 두께가 반경에 비해 아주 얇다고 가정하면 윤활이론을 적용하여 액적 내부 유체의 유동을 단순화 시킬 수 있다. 액적 내부의 유동에 대한 운동량 방정식 및 경계조건은 다음과 같다.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \frac{1}{\mu} \frac{dp}{dr} \tag{1}$$

$$u|_{z=0} = 0 \tag{2a}$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z=h} = 0 \tag{2b}$$

벽면에서 점착(no-slip) 조건을 적용하고, 계면에서 마랑고니 효과와 전단력이 없다고 가정하면 경계 조건 (2)를 만족하는 액적 내부의 속도분포를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$u(r, z, t) = \frac{1}{2\mu} (z^2 - 2hz) \frac{dp}{dr} \tag{3}$$

액적 내부의 박막(thin film)에서 평균속도는 액적 두께 방향으로 적분하여 나타낸다.

$$\bar{u} = \frac{1}{h} \int_0^h u dz = -\frac{h^2}{3\mu} \frac{dp}{dr} \tag{4}$$

액적의 계면에서 힘의 평형은 Young 의 방정식으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$p_v - p(r,t) = \sigma K \tag{5}$$

P_v 는 액적 외부의 증기압력을 나타내며 본 수치해석에서는 상수로 한다. K 는 계면의 곡률을 나타내며 박막의 경우 곡률에 대한 관계식은 다음과 같다.

$$K \approx \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right) \tag{6}$$

따라서, 식 (5)와 (6)으로부터 압력구배(dp/dr)를 구하고 이를 식 (4)에 적용하면 평균속도는 다음과 같이 정리된다.

$$\bar{u} = \frac{h^2 \sigma}{3\mu} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right) \right) \tag{7}$$

그리고 미소구간(Δr)에 대한 질량보존으로부터 다음의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial (rh\bar{u})}{\partial r} - J(r,t) \tag{8}$$

위 식에서 $J(r,t)$ 는 단위시간당 단위면적으로부터 체적 증발량을 나타내는데, Burelbach 등⁽¹²⁾은 이를 작동유체의 잠열과 열전도도 등으로 나타냈다. 최종적으로 식 (7)을 식 (8)에 적용하면 다음과 같이

액적의 형상을 나타내는 4 차의 편미분방정식이 얻어진다.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\sigma}{3\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[rh^3 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial r} \right) \right] - J \quad (9)$$

이상과 같은 수학적 모델링을 통해 얻은 식 (9)로부터 두계분포를 계산함으로써 증발이 진행됨에 따라 액적 형상의 변화를 유도할 수 있다. 각 시간 단계에서 액적의 형상 $[h(r,t)]$ 이 구해지면 이를 이용하여 액적 내부의 미소구간에서 입자에 대한 질량보존을 적용하여 다음의 관계식을 유도할 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(hC) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rCh\bar{u}) = 0 \quad (10)$$

위 식에서 $C(r,t)$ 는 액적에 혼합된 입자의 농도를 나타내는데, 수직방향으로는 구배가 없다고 가정하고 증발과정에서 농도차에 의한 확산현상도 없다고 가정한다. 위 식의 해로부터 입자의 농도분포를 구하고 이에 액적의 체적을 곱하면 반경방향의 각 위치에서 증착되는 입자의 상대적인 양을 구할 수 있다.

식 (9)의 우변에 있는 증발함수(J)는 앞서의 여러 연구에서 일정한 형태를 가지는 것으로 밝혀졌다. Fig. 3는 본 수치해석에서 채용된 세가지 형태의 증발함수를 나타내는데, Deegan 등⁽²⁾은 실험적인 방법으로 이러한 세가지 형태의 증발량 분포를 임의적으로 발생시켜 건조 후 입자가 증착되는 모양의 변화를 각각의 경우에 대해 확인했다. 본 연구에서는 Fisher⁽¹⁰⁾의 연구에서 제시된 증발함수를 이용하여 액적의 변화를 계산하고 이로부터 입자의 건조 형상을 얻었다. 본 수치해석에 이용된 증발함수는 다음과 같다.

$$\text{Mode-1: } J = \frac{1}{1+h} \left[1 - e^{-250(r-1)^2} \right] \quad (11a)$$

$$\text{Mode-2: } J = \frac{1}{4h|_{r=0}} \left[1 - \tanh(100(r-0.95)) \right] \quad (11b)$$

$$\text{Mode-3: } J = \frac{1}{2h|_{r=0}} (1-r^2) \quad (11c)$$

일반적인 경우 액적의 가장자리에서 증발이 가장 활발하게 발생하는 것으로 알려졌다⁽¹⁾. 액적이 평판 위에서 증발하는 경우에 모세관력이 가장자리에서 최대가 되고 이 부분에서 증기압의 증가로 인해 증발이 가장 활발하게 발생하게 된다. 그리고 이상적인 경우 증발이 진행됨에 따라 액적의 접촉각은 일정한 값을 유지하며 액적의 반경이 줄어들지만, 통상 액적이 놓여있는 벽면의 표면 거

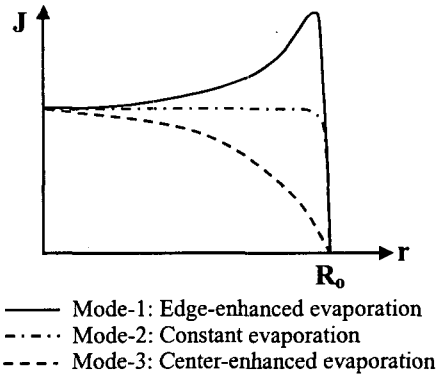


Fig. 3 Three mode of evaporation function^(2,10)

칠기와 액적에 포함된 불순물들로 인해 접촉선이 고정된다. 이러한 현상을 ‘contact line pinning’ 이라고 하는데, 이 경우 어느 한계점까지 반경은 계속 일정하게 유지되고 접촉각만 줄어들게 된다. 본 수치해석에서도 이러한 현상을 적용하여 증발이 일어나는 동안 반경을 초기값($R_0=1$)으로 유지되도록 했으며, 접촉각은 매 계산주기마다 외삽(extrapolation)된 값을 적용했다. 작동유체의 물성치는 상온 상태의 물(H_2O)의 값($\rho=1000\text{kg/m}^3$, $\mu=0.001\text{kg/(m}\cdot\text{s)}$, $\sigma=0.072\text{N/m}$)을 사용했으며, 초기 형상은 다음 식으로 정의했다.

$$h = 1 - r^2 \quad (12)$$

또한 입자의 확산(diffusion), 중력, 정전기장(electrostatic fields) 그리고 표면장력 구배의 영향은 무시하고 내부유동에 의한 입자의 전달현상만을 고려했다. 점성계수는 증발이 진행됨에 따라 용매의 증발로 인해 상승하지만 계산의 편의상 상수로 처리했다. 따라서, 보다 정확한 계산을 위해서는 점성의 변화도 함께 고려돼야 한다.

2.3 해석결과 및 고찰

Fig. 4는 증발함수가 mode-1인 경우 액적의 변화를 시간에 따라 초기두계로 무차원화하여 도시한 것이다. 증발이 진행됨에 따라 액적의 체적이 서서히 감소함을 알 수 있다. 이 계산에서 접촉각은 고정시켰고 증발이 진행됨에 따라 접촉각이 감소하도록 했다. 그리고 모든 계산은 액적의 중심에서 높이 $h = 0.5$ 가 될 때까지 진행했으며 그림에 나타난 시간은 최종시간에 대한 상대 시간으로 표시했다. 가장자리에서 접촉각이 급격하게 줄어드는 이유는 이 지역에서 많은 양의 증발이 일어나고 이에 의한 유량의 손실을 적절하게 중심으로부터 보강해 주지 못하기 때문이다. Mode-3의 경우 이러한 현상이 발생하지 않고 가장자리에서 액적이 완만하게 줄어들음을 Fig. 7에서 발견할 수

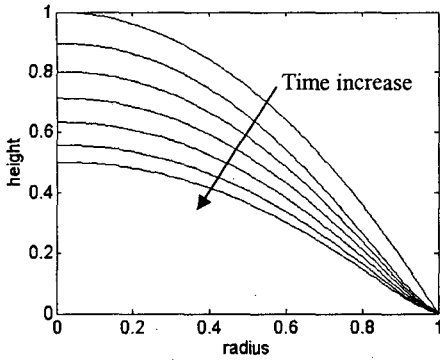


Fig. 4 Non-dimensional droplet height evolution with time for mode-1 case. Profiles for relative time = 0, 0.03, 0.12, 0.26, 0.42, 0.68, 1.0

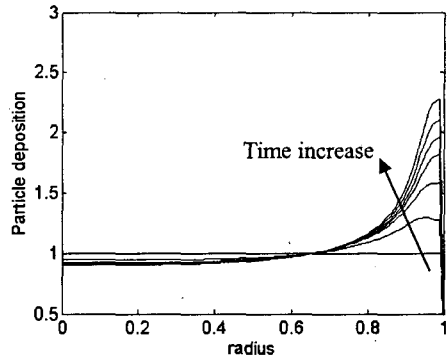


Fig. 6 Particle deposition functions with time for mode-2 case. Profiles for relative time = 0, 0.03, 0.1, 0.23, 0.42, 0.67, 1.0

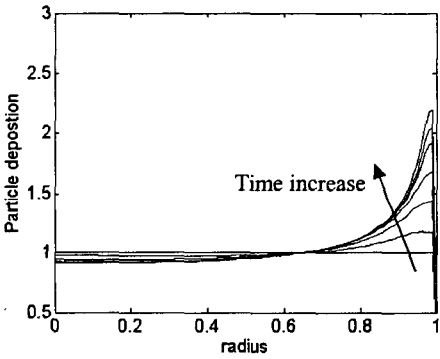


Fig. 5 (a) Particle deposition functions with time for mode-1 case. Profiles for relative time = 0, 0.03, 0.12, 0.26, 0.42, 0.68, 1.0

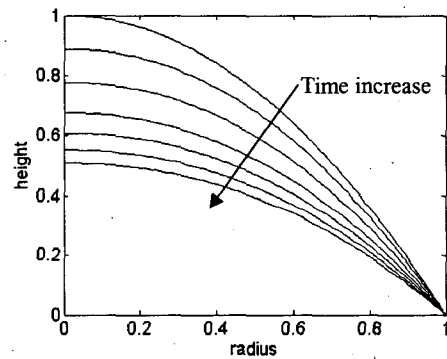


Fig. 7 Non-dimensional droplet height evolution with time for mode-3 case. Profiles for relative time = 0, 0.12, 0.27, 0.45, 0.63, 0.8, 1.0

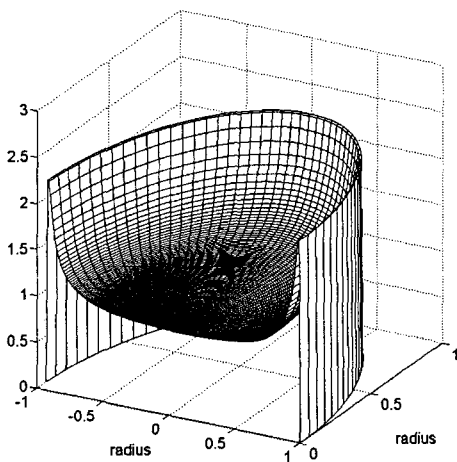


Fig. 5 (b) Final particle deposition function for mode-1 in 3 dimension at dimensionless time = 1.0

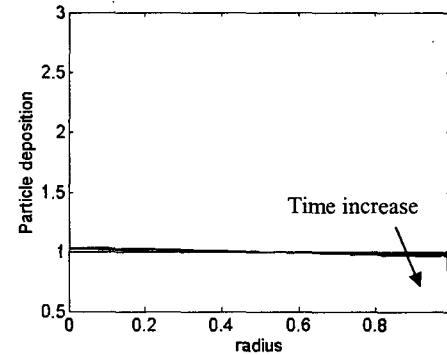


Fig. 8 Particle deposition functions with time for mode-3 case. Profiles for relative time = 0, 0.12, 0.27, 0.45, 0.63, 0.8, 1.0

있다. Fig. 5(a)는 Fig. 4에서 보인 액적의 형상을 이용하여 식 (10)으로부터 입자의 농도분포를 구하

고, 이를 액적의 체적과 곱하여 증발과정에서 반경방향의 각 위치에서 증착되는 입자의 상대적인 양을 그래프로 나타낸 것이다. 이를 입자 증착 함수 (particle deposition function) 라고 정의한다. 이 결과로부터 입자가 상대적으로 어디에 많이 증착

되는지 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 초기에는 입자가 고르게 분포되어 있지만 시간이 지남에 따라 중심에서 두께 (h) 는 작아지고 가장자리에서 급격하게 두꺼워져서 봉우리 모양을 나타낸다. 증착된 형상을 3 차원으로 나타내면 Fig. 5(b) 와 같이 되는데, 초기에 고르게 분포되어 있던 입자들이 커피링 효과에 의해 가장자리로 이동해서 분화구 모양이 됨을 알 수 있다. Fig. 6 은 mode-2 에 의한 증발과정에서 입자가 증착되는 모양을 나타낸다. Fig. 5(a)에서 나타낸 mode-1 과 거의 유사한 형상을 보이며 봉우리의 높이(h)도 거의 비슷하지만 봉우리의 두께 (봉우리의 반경방향 두께)는 mode-2 의 경우에 좀 더 두꺼워진다. 이러한 봉우리 두께의 차이는 가해진 증발함수의 모양 차이로 인해 발생한다. Mode-2 의 경우 증발이 반경방향으로 균일하게 발생하여 가장자리 근처의 다소 넓은 범위에 쌓이게 되어 두꺼워진다. 이러한 결과는 Deegan 등⁽²⁾의 실험결과에서도 같은 경향을 보인다. Fig. 7 은 mode-3 의 경우 시간에 따른 액적의 형상 변화를 나타낸다. 앞서 보인 mode-1 과 거의 유사하지만 가장자리에서 그 모양의 차이를 보인다. Mode-1 에서는 가장자리에서 활발한 증발로 인해 급격한 두께 변화를 보이지만 mode-3 의 경우, 액적의 형상과 유사한 증발함수를 적용함으로써 시간이 지남에 따라 액적의 완만한 변화를 볼 수 있다. 이러한 완만한 변화로 인해 입자가 증착된 모양도 Fig. 8 에서 보는 바와 같이 상대적으로 평탄한 모양을 나타냈다. Mode-3 과 같은 형태로 증발이 발생하면 액적 내부에서 유동이 거의 발생하지 않아 상대적으로 평탄한 모양을 보이게 된다. 오히려 중심에서 약간 두꺼워짐을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 증발함수를 액적의 두께분포와 비슷한 모양으로 주게 되면 입자의 분포가 평탄해 진다는 것을 알 수 있다.

Fig. 9 는 mode-1 의 증발함수를 그 모양은 그대

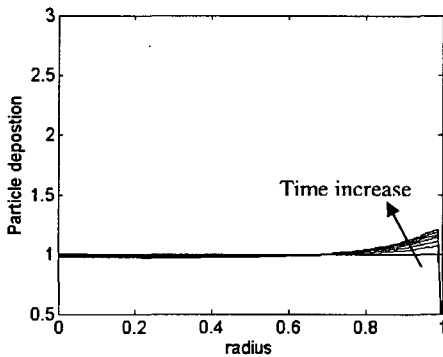


Fig. 9 Particle deposition functions for 10 % of mode-1 in evaporation. Profiles for relative time = 0. 0.03. 0.12. 0.3. 0.49. 0.76. 1.2

로 유지하고 증발률을 10% 로 감소시켰을 경우에 입자가 증착된 형상을 계산한 것이다. 이러한 조건하에서 증발은 mode-1 에 비해 느리게 진행된다 따라서 중심에서 액적의 높이가 0.5 가 될 때까지 시간은 20% 정도 더 소요된다. 비교의 편의상 mode-1(Fig. 4 과 5)에 표기된 시간에 대한 상대시간으로 나타냈다. Fig. 5(a)와 비교해보면 표면이 상대적으로 상당히 평탄해진 것을 알 수 있다. 증발함수가 10%의 크기로 느리게 진행된다면 그만큼 내부에서 유체 유동도 느리게 발생되고 이로 인한 운동량이 감소하여 가장자리로 입자의 수송양도 줄어들게 된다. 따라서 가장자리에 쌓이는 입자의 양이 줄어들어 커피링 현상에 의한 효과가 현저히 감소하게 된다. 이러한 효과는 사용되는 용액의 비등점을 높이면 실제 가능하며, 또한 실제 공정에서 증발이 발생하고 있는 환경에 그 용액의 증기(vapor)를 일정 비율로 유지하면 증발되는 속도를 감소시켜 평탄한 형상을 만들 수 있다.

3. 액적 건조 실험

수치해석에서도 보인 바와 같이 액적이 증발되는 속도를 조절하는 것이 균일한 두께의 박막을 얻는데 주요한 인자가 된다는 것은 여러 가지 선행연구^(5,6)를 통해서도 이미 확인되었다. 증발되는 데 걸리는 시간은 주로 액적을 구성하는 주용매의 증기압력과 비등점에 관계된다. 증기압력이 낮고 비등점이 높으면 건조되는 시간이 길어져서 상대적으로 커피링 효과에 의한 불균일한 두께의 박막 생성을 방지할 수 있다. 액적의 단위부피당 표면적이 넓으면 액적의 증발이 가속되는 효과가 있으므로 기판 위에서 액적이 퍼지는 정도를 조절하여

Table 1 Composition of solvents used in the experiment and their physical properties

No	B.P.=200°C	B.P.=245°C	B.P.=315°C
1	100%	-	-
2	95%	5%	-
3	90%	10%	-
4	80%	20%	-
5	-	100%	-
6	95%	-	5%
7	90%	-	10%
8	80%	-	20%

Physical Properties

	0.0022 kg/(m·s)	0.0032 kg/(m·s)	0.005 kg/(m·s)
μ	0.0022 kg/(m·s)	0.0032 kg/(m·s)	0.005 kg/(m·s)
σ	0.028 N/m	0.031 N/m	0.029 N/m

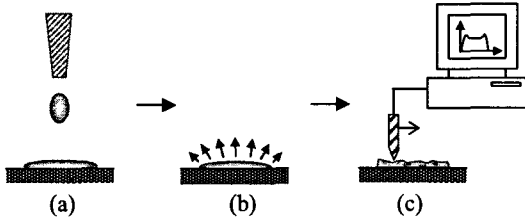


Fig. 10 Schematic of droplet drying and surface profile measurement: (a) Droplet generation (b) Drying (c) Measurement of surface profile

증발되는 속도를 조절할 수도 있다. 따라서 액적이 증발되는 환경과 벽면과의 접촉상태가 증발 후 균일한 두께의 박막을 얻기 위한 주요인자가 된다. 본 연구의 액적 건조 실험에서는 Table 1에 제시된 바와 같이 비등점이 다른 세가지 용액을 일정한 비율로 혼합하여 총 8 가지 용액이 제조되어 사용됐다. 용액 내에 분산된 입자의 크기는 100 ~ 200 nm 이고 각 용액 내의 고체입자 및 여러 가지 첨가물질의 농도는 질량 기준으로 약 20 %로 동일하며, 제조된 혼합용액의 점성과 표면장력은 각각 0.013 ~ 0.015 kg/(m·s), 0.029 ~ 0.031 N/m 이다. 혼합용액의 점성은 고체입자와 첨가물질로 인해 순수 용매에 비해 증가했고 표면장력은 비슷한 수준이다. 유리기판 위에 떨어뜨렸을 때 접촉각은 10도 미만이다. Fig. 10에 도시한 바와 같이 제조된 용액을 마이크로피펫(micropipette)을 이용하여 세가지 체적(0.2, 0.4, 2 μl)으로 유리 기판 위에 떨어뜨리고 밀폐된 용기 내에 상온에서 건조시킨 뒤 남은 고용성분의 증착된 형상을 표면형상 측정기(Tencor® P-10, surface profiler)를 이용하여 그 두께 분포를 측정하였다. 표면형상 측정기의 나노탐침이 건조된 액적의 직경방향으로 지나가며 두께 분포를 측정한다.

Fig. 11은 용액의 혼합비에 따라 상대적인 박막의 형상을 비교하기 위해 초기 체적이 0.4 μl 인 액적을 건조 후에 그 두께분포를 서로 비교한 것이다. 전체구간에서 각 측정점의 두께를 최대 두께 값으로 나누어 무차원화하여 상대적인 두께 균일도를 비교했다. 비등점이 200°C 인 용액의 경우 이미 수치해석에서 얻었던 것과 같이 가장자리에 입자들이 많이 쌓여 쌍봉우리 형상이 된다. 이 그림에서 비등점이 높은 용액의 혼합비가 높아짐에 따라 건조된 형상이 변화됨을 관찰할 수가 있다. 비등점이 높은 용액이 많이 혼합될수록 쌍봉우리가 점차 사라지면서 표면이 더 평탄해진다. 초기에는 혼합용액에서 비등점이 서로 다른 용액이 액적 전체에 걸쳐 골고루 분포해 있지만 앞서 설명한대로 mode-1 과 같이 가장자리에서 증발이 활발하게 진행된다면 자연스럽게 가장자리에는 상대적으로 비등점이 높은 용액이 많이 남게 되고 반대로

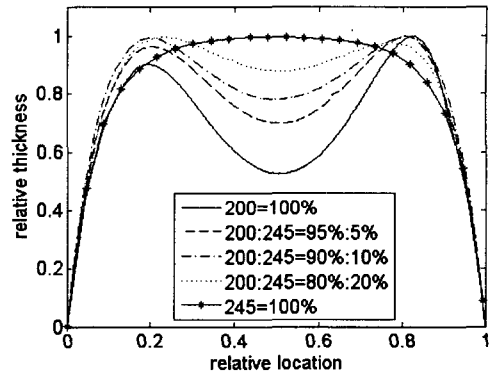


Fig. 11 Measured profiles of co-solvents with boiling points of 200°C and 245°C

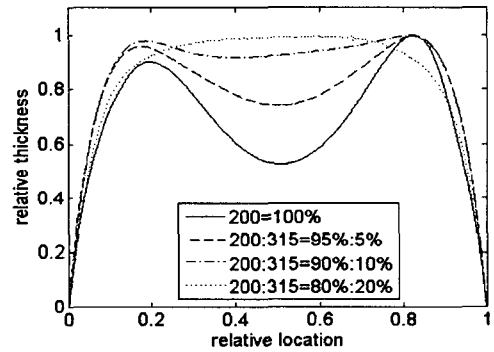


Fig. 12 Measured profiles of co-solvents with boiling points of 200°C and 315°C

액적의 중심부에는 가장자리에 비해 비등점이 낮은 용액이 많이 남게 된다. 따라서 이 상태에서는 역으로 액적의 중심부에서 상대적으로 더 많은 증발이 발생하므로 mode-2 나 mode-3 와 같은 증발 함수가 된다. 그러므로 순수용액에서는 mode-1 과 같은 증발함수를 가지지만 비등점이 다른 용액을 혼합하면 비등점의 차이와 그 혼합된 비율에 따라 시간이 지나면서 증발함수가 mode-2 또는 mode-3 로 변형하게 된다고 할 수 있다. 이러한 이유로 Fig. 11에 도시된 바와 같이 비등점이 높은 용액이 많이 혼합될수록 더욱 평탄한 형상을 얻게 된다. 단, 비등점이 높은 용액이 많이 혼합될수록 건조시간은 길어진다. 본 실험에서 B.P. = 200°C 인 용액은 상온에서 건조하는데 약 24 시간이 소요되었지만, B.P. = 245°C 와 B.P. = 315°C 용액을 혼합하면 건조 시간이 급격히 증가해 2 일 이상 소요되었다. 실제공정에서는 건조시간을 줄이기 위해 건조 용기내의 온도를 높여주지만 본 실험에서는 정확히 비교를 위해 상온에서 자연 건조했다. Fig. 11과 12에 도시된 바와 같이 대체적으로 실험결과에 따르면 두께의 최고치가 상대위치 0.2 와 0.8

부근에서 나타나지만 수치해석에서는 거의 가장자리에서 나타났다. 최고두께의 위치가 이렇게 다르게 예측된 것은 점도의 영향인 것으로 판단된다. 수치해석에서는 점도를 초기값으로 고정하고 계산을 수행했지만 실제 건조과정에서 용매가 증발함에 따라 농도가 증가해서 용액의 점도는 상승한다. 시간에 따른 점도의 변화를 알면 수치해석에서 좀더 실제와 가까운 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 또한 증발함수도 실제분포와 정량적으로 정확히 일치하지 않으므로 최고두께의 상대적인 위치가 다를 수 있다. Fig. 12 는 비등점이 200 °C 와 315 °C 인 혼합용액에서 표면의 형상을 비교한 것이다. 앞서 보인 Fig. 11 과 같이 비등점이 높은 용액의 혼합비가 높아짐에 따라 점점 더 평탄해짐을 볼 수 있다. 두 용매의 비등점의 차이가 앞의 경우에 비해 더 커져서 평탄도는 더 좋아졌다. 다만, 비등점이 높아지면 그만큼 건조하는데 많은 시간이 소요됨으로 실제 공정에서는 효율성을 고려하여 적절한 비등점을 가지는 용매를 택해야 한다. 또한 비등점이 증가하면 통상 유체의 점성도 증가하므로 유동의 저항으로 야기되는 여러 가지 문제점을 극복해야 하므로 이러한 점도 함께 고려해야 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 해석적인 방법으로 여러 가지 형태의 증발함수를 적용하여 액적 내부의 입자들이 건조 후 증착된 형상을 예측하고 제조된 용액을 이용한 실험에서 그 타당성을 검증했다. 본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

(1) 용매의 비등점이 높을수록 평탄한 박막을 얻을 수 있다. 이는 비등점이 높을수록 증발이 느리게 발생하고 이에 따라 액적 내부에서 운동량이 감소하여 상대적으로 가장자리로 이동하는 입자의 양이 적어지기 때문이다.

(2) 비등점이 서로 다른 두 용매를 혼합했을 때 상대적으로 좋은 평탄도를 얻을 수 있었다. 비등점이 서로 다르면 비등점이 높은 용매가 액적의 가장자리에, 비등점이 낮은 용매가 액적의 중심에 각각 상대적으로 많이 분포하여 표면 전체에서 증발량이 균일하게 되거나 중심에서 상대적으로 증발량이 증가하기 때문이다.

(3) 비등점이 높은 용매가 많이 혼합될수록 평탄한 박막을 얻을 수 있다. 하지만 건조하는데 상대적으로 많은 시간이 소요됨으로 최적의 혼합비

를 맞춰서 요구되는 평탄도와 최소의 건조시간을 얻어야 한다.

참고문헌

- (1) Deegan, R. D., Bakajin, O., Dupont, T. F., Huber, G., Nagel, S. and Witten, T. A., 1997, "Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops," *Nature*, Vol. 389, No. 23, pp. 827-829.
- (2) Deegan, R. D., Bakajin, O., Dupont, T. F., Huber, G., Nagel, S. R. and Witten, T. A., 2000, "Contact Line Deposits in an Evaporating Drop," *Physical Review E*, Vol. 62, No. 1, pp. 756-765.
- (3) Yamaguchi, K., Sakai, K., Yamanaka, T. and Hirayama, T., 2000, "Generation of Three-dimensional Micro Structure Using Metal Jet," *Precision Engineering*, Vol. 24, pp. 2-8.
- (4) Wang, J. Z., Zheng, Z. H., Li, H. W., Huck, W. T. S. and Siringhaus, H., 2004, "Dewetting of Conducting Polymer Inkjet Droplets on Patterned Surface," *Nature* Vol. 3, pp. 171-176.
- (5) Tekin, E., de Gans, B. J. and Schubert, U. S., 2004, "Ink-jet Printing of Polymer - from Single Dots to Thin Film Libraries," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 14, pp. 2627-2632.
- (6) de Gans, B. J., Duinveld, P. C. and Schubert, U. S., 2004, "Inkjet Printing of Polymers: State of the Art and Future Developments," *Advanced Materials*, Vol. 16, No. 3, pp. 203-213.
- (7) Cooley, P., Wallace, D. and Antohe, B., 2004, "Applications of Ink-Jet Printing Technology to BioMEMS and Microfluidic Systems," *Journal of the Association for Laboratory Automation*, Vol. 7, No. 5, pp. 33-39.
- (8) Hu, H. and Larson, R. G., 2005, "Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet," *Langmuir*, Vol. 21, pp. 3963-3971.
- (9) Deegan, R. D., 2000, "Pattern Formation in Drying Drops," *Physical Review E*, Vol. 61, No. 1, pp. 475-485.
- (10) Fischer, B. J., 2002, "Particle Convection in an Evaporating Colloidal Droplet," *Langmuir*, Vol. 18, pp. 60-67.
- (11) Ruiz, O. E. and Black, W. Z., 2002, "Evaporation of Water Droplets Placed on a Heated Horizontal Surface," *ASME Journal of Heat Transfer*, Vol. 124, pp. 854-863.
- (12) Burelbach, J. P., Bankoff, S. G. and Davis, S. H., 1988, "Nonlinear Stability of Evaporating/Condensing Liquid Films," *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 195, pp. 463-494.