

은 나노와이어 특성에 따른 커피 링 현상에 대한 실험적 연구

강기호* · Xiaofeng Wang* · 성백훈** · 이형동* · 변도영*†

Experimental Study on Coffee-ring Effect of Silver Nanowire with Different Parameters

Giho Kang*, Xiaofeng Wang*, Baekhoon Seong**, Hyungdong Lee* and Doyoung Byun*†

Abstract A coffee-ring effect is from capillary flow by different evaporation rate across the droplet. The capillary flow tends particles to accumulate at the edges of the droplet and makes the ring-shaped stain pattern. These coffee-ring formation and suppression of coffee-ring have been a critical role in printing and coating technologies. In this study, we present the experimental study on coffee-ring effect of silver nanowire inside the evaporating sessile droplet. Size and concentration effect of nanowires at coffee-ring effect has been investigated. From the coffee-ring, we observed the regimes of connected rings and disconnected ones and measure the resistivity of single ring pattern with different nanowire length.

Key Words : Silver Nanowire(은 나노와이어), Coffee Ring Effect(커피링 효과), Droplet Evaporation(액적 증발)

1. 서론

마이크로/나노 입자를 포함하는 액적의 증발 과정에서 흔히 관찰되는 커피 링(Coffee-ring effect) 패턴에 대한 연구는 잉크젯 프린팅, 코팅 등의 응용 분야에서 매우 중요하게 여겨지고 있다. 특히, 액적 내부의 입자가 어떻게 최종 형상을 만들어낼 것인가에 대한 연구는 유체역학적 원리와 밀접한 상관관계를 갖는다. 이러한 커피 링 효과는 액적 계면을 따라서 증발을 차이를 갖는 접촉 선상의

capillary flow 발생에 그 원인이 있는 것으로 알려져 있다. 이로 인하여 액적 내부의 입자들이 액적 가장자리 주변에 밀집되고 거시적으로 링 형태의 침전을 이루는 것이다.⁽¹⁾ 이러한 패턴은 액적의 크기⁽²⁾, 입자의 크기⁽³⁾, 입자 형상⁽⁴⁾ 등에 따라 큰 영향을 받게 된다.

최근에는 이러한 액적 증발에서 일어나는 커피 링 효과를 억제하고자 하는 방법⁽⁵⁾ 외에도 링 패턴을 적극적으로 활용하고자 하는 다수의 연구들이 보고되었다.⁽⁶⁾ 그러나 1차원 나노물질에 대한 커피 링 현상 관찰에 대한 연구는 여전히 이루어지지 않은 부분들이 많다. 특히 1차원 나노물질의 경우, 다양한 중형비를 갖는 구조에 따라 최종 형상의 우수한 기계적, 전기적 물성을 획득하는 것이 가능하므로 응용분야가 무궁무진하다고 볼 수 있다.

* Dept. of Mechanical Engineering,
Sungkyunkwan University
E-mail: dybyun@skku.edu

** Korean Institute of Ocean Science and
Technology(KIOST)

따라서, 본 연구에서는 은 나노와이어(Silver Nanowires, AgNWs)가 분산되어 있는 용액을 기반으로 하여 액적이 증발하면서 일어나는 커피 링 현상에 대한 실험적 연구를 수행하였다. AgNW의 길이와 농도에 따른 링 형상의 변화를 광학 현미경과 전자 현미경을 통해 관찰하였고, Nanowire (NW)의 길이 변화에 따른 증발 과정의 변화를 관찰하여 커피 링이 변화하는 이유를 검증하였다. 또한 커피 링의 변화에 따른 전기적 특성을 측정하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

본 연구에서는 DI water 기반의 평균 길이 $20\mu\text{m}$, 직경 20nm 를 가지는 농도 $0.5\text{wt}\%$ 의 AgNWs 분산액이 사용되었다.(Nanotech and beyond Co. Ltd, purity 99.5%) $10, 1\mu\text{m}$ 의 다른 길이를 가지는 AgNWs 용액은 각각 초음파를 이용해 용액을 처리하여 준비되었다. $10\mu\text{m}$ 의 NW용액의 경우, 기존 $20\mu\text{m}$ 길이의 용액을 초음파 장치를 이용하여 1시간 처리하였다.(Wisd Ultrasonic cleaner, WUC-A03H, 296 W, 50 Hz) $1\mu\text{m}$ 길이의 NW용액은 초음파 장치를 이용하여 7분간 처리하여 제작하였다.(Sonics and Materials Inc., VCX500, 500 W, 20 kHz) 또한 AgNWs 용액은 DI water을 비율을 조절하여 희석시킴으로써 농도가 다른 AgNWs 용액을 준비하였다.

단일 액적의 AgNWs 커피 링 현상은 표면 처리가 되지 않은 유리 기판 위에서 관찰되었다. 유리 기판은 아세톤, 에탄올, 그리고 증류수로 각각 5분간 초음파를 통해 세척하였으며 질소를 이용하여 건조하였다. 준비된 기판의 접촉각은 약 34° 였으며 증발이 일어나는 실험실의 조건은 온도 $22\pm 2^\circ\text{C}$, 습도 $50\pm 3\%$ 로 유지되었다. AgNWs의 단일 액적은 마이크로 피펫을 이용하여 $0.5\mu\text{l}$ 의 일정한 부피를 가지는 액적을 준비된 유리 기판 위에 놓는 방식으로 제작되었다.(Fig. 1)

커피 링 패턴의 형상은 광학 현미경과 전자 주사 현미경(JEOL JSM7500F)을 이용하여 가시화하였고, 3D 프로파일러(NV-1000, Nanoview Inc.)를 이용하여 링 형상의 높이를 측정하였다. 또한 패턴의 전기전도도는 링의 한쪽을 절단한 상태에서 링

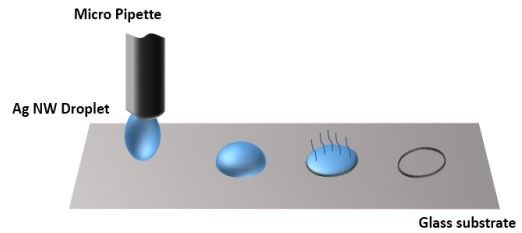


Fig. 1. Schematic of experimental setup for AgNWs coffee-ring.

패턴 양쪽에 액상 전극(Eutectic-gallium-indium, EGaIn)을 도포하여 저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ag NW의 길이와 농도에 따른 커피 링 효과

Fig. 2(a-c)는 AgNWs의 길이에 따라 형성된 커피 링 형상을 보여준다. NW의 길이가 $20\mu\text{m}$ 인 경우, 가장자리에 링 형상이 나타나지만, 링 내부에도 많은 NW들이 남아 있었고, 링의 경계선을 명확히 구분 짓기 어려웠다. 하지만 NW의 평균 길이가 $10, 1\mu\text{m}$ 로 점차 감소해 감에 따라, 더 적은 NW들이 링 내부에 남게 되었고, 링이 더욱 뚜렷해져 중심부와의 구별이 더 확실해진 것을 관찰할 수 있었다. 이는 기존 Wong et al의 연구⁽³⁾에서 더 작은 구형 입자들이 커피 링 형상을 바깥쪽에서 형성하는 것과 유사한 현상이 AgNWs의 길이에 의한 효과에서도 나타나는 것으로 볼 수 있다.

증발 이후에 생성된 커피 링 형상을 평가하기 위하여, 3D 프로파일러를 이용하여 생성된 링 패턴의 3D 높이 프로파일을 관찰하였다. 평균 AgNWs의 길이가 $20, 10, 1\mu\text{m}$ 으로 감소함에 따라, 링의 최고점과 패턴 중심의 높이 비가 각각 3.24 에서 5.39 와 8.23 로 증가하였다. 세가지 길이 모두 같은 농도로 사용하였기 때문에, 높이 비는 NW가 액적 가장자리에서 링 형태로 얼마나 잘 정렬되었는지를 보여준다. 다시 말해서, 높이 비가 클수록 선명한 링이 형성되었고, NW의 길이가 $1\mu\text{m}$ 인 경우에 가장 선명한 링이 형성되었음을 보여준다.

또한 Fig. 2(d-f)는 AgNWs의 농도에 따른 커피 링 형상의 변화를 보여준다. NW의 농도 $0.05\text{wt}\%$

에서 0.1, 0.3wt%로 증가할수록, 링의 형상이 뚜렷해지는 것을 관찰할 수 있고, 링의 두께 역시 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 링 패턴이 잘 형성됨으로써 링 패턴 내에서 NW들이 서로 잘 연결되어 링 자체의 연속성이 증가하는 것 또한 관찰할 수 있었다.

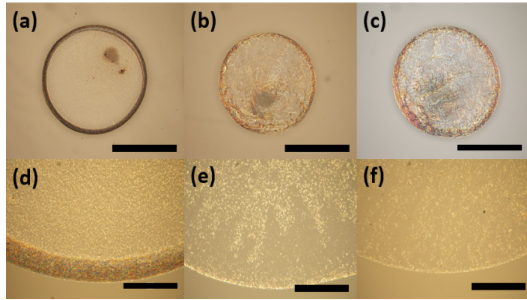


Fig. 2. Coffee-ring deposition pattern of AgNWs with different length and concentrations. 0.3wt% concentration with different lengths (a) 1 μ m, (b) 10 μ m and (c) 20 μ m. 1 μ m NW length with different concentration, (d) 0.3wt%, (e) 0.1wt% and (f) 0.05wt%. Scale bars at upper row is 500 μ m and lower row is 100 μ m.

Table 1은 AgNWs의 길이와 농도에 따라 링 패턴의 연결성의 변화를 보여준다. NW의 농도가 0.025에서 0.1 wt%로 증가할수록, NW의 길이가 20에서 1 μ m로 감소할수록, 링 형상이 뚜렷해지고 링 패턴 내의 NW간의 연결성이 좋아지는 경향을 확인하였다.

Table 1. Coffee-ring connectivity of AgNWs inside ring pattern with different NW concentration and length.

Conc. (wt%) \ Length (μ m)	0.025	0.05	0.1	0.3
1	disconnected	disconnected	connected	connected
10	no coffee-ring	disconnected	connected	connected
20	no coffee-ring	disconnected	disconnected	connected

3.2 AgNWs의 길이에 따른 액적 증발 변화

길이에 따라 AgNWs의 커피 링 형상이 변화하는 원인으로, 길이에 따른 액적의 증발 과정이 변화하는 것을 검증하였다. Fig. 3,4는 AgNWs의 길이에 따라 액적의 증발과정이 변화하는 것을 보여준다. 액적의 증발 과정 동안 액적의 반지름 R 을 초기 액적의 반지름 R_0 로, 시간을 전체 증발 시간으로 정규화 하여 비교하였다. NW의 길이가 20 μ m에서 1 μ m로 감소하게 되면, 액적의 contact line의 depinning 현상이 발생하는 시간이 0.43에서 0.80으로 증가하였다. 따라서 1 μ m NW를 가지는 액적에서 NW들이 링으로 이동하는데 더 많은 시간을 제공하게 되고, 더욱 선명한 링 형상을 만들게 된다. 또한 더 많은 NW들이 가장자리로 이동함으로써 중심부에 적은 NW들이 남게 된다. 반면 20 μ m의 NW를 가지는 액적의 경우 NW들이 링으로 이동할 시간이 충분하지 않고, 빠른 contact line의 후퇴로 인해 내부에 많은 NW들을 남기게 된다.

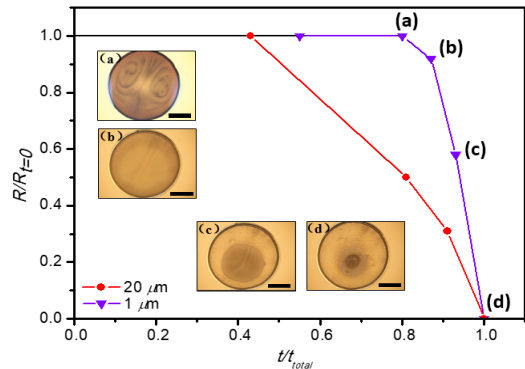


Fig. 3. Normalized evaporating droplet radius (R/R_0) versus time (t/t_{total}), (a) pinning evaporation, (b) starting of the depinning, (c) retracting contact line and (d) end of evaporation process. Scale bars of inset figure is 500 μ m

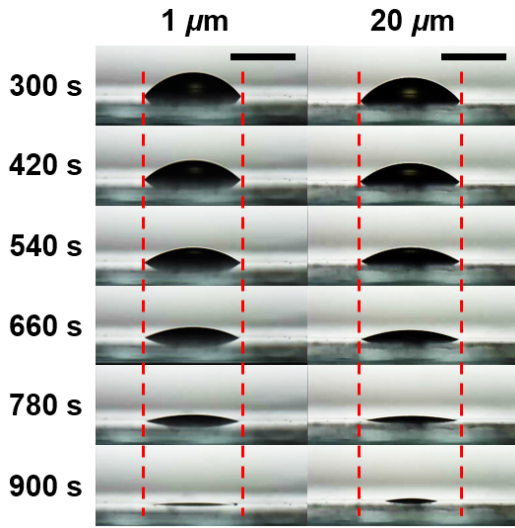


Fig. 4. Side images through the evaporation process of droplets containing 1 and 20 μ m length AgNWs. Scale bars are 500 μ m

3.3 Ag NW의 길이에 따른 커피 링 패턴의 전기 저항 변화

액적이 완전히 증발한 이후, 각각 1, 10, 20 μ m 길이의 AgNWs의 길이를 가지는 현탁액을 이용한 커피 링 패턴의 전기 저항률을 측정하였다. NW의 길이가 20, 10, 1 μ m로 감소함에 따라, 전기 저항률은 각각 15.26, 1.75, $1.36 \times 10^{-6}\Omega$ m 로 감소하였다. 이러한 저항률 데이터는 커피 링 특성을 나타내는데 있어서 링의 높이 비와 잘 일치하는 것을 알 수

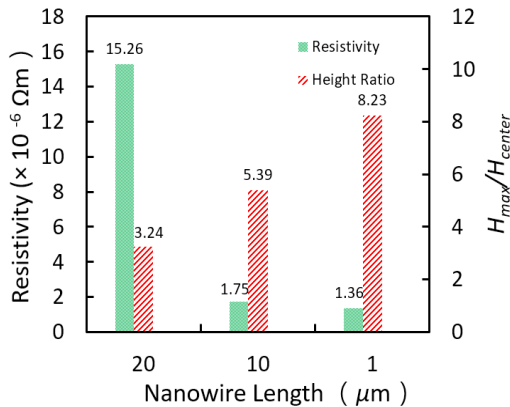


Fig. 5. Effect of nanowire length on resistivity and height ratio of coffee-ring pattern.

있다 (Fig. 5). 링의 높이 비가 증가할수록 더욱 뚜렷한 링이 형성되었고, 더욱 정렬되고 연결성이 높아진 AgNWs로부터 전기 저항이 감소한 것을 확인할 수 있다. 따라서 이러한 전기 저항의 측정을 통해 NW가 얼마나 링 형상으로 잘 형성되었는지를 정량적으로 보여줄 수 있는 한가지 척도로 볼 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 AgNWs의 길이와 농도에 따라 액적이 증발함에 있어 커피링 현상이 어떻게 나타나는지 관찰하였다. NW의 길이가 20 μ m에서 10, 1 μ m로 짧아질수록 증발 과정에서 contact line의 depinning 시간(t/t_{total})이 0.43에서 0.8로 점차 증가하고, NW가 링으로 형성될 수 있는 더 많은 시간이 주어지게 된다. 따라서 NW의 길이가 짧아질수록 링이 더 뚜렷하게 나타나게 되고, 링의 높이 비가 3.24에서 8.23으로 증가한다. 또한 링 패턴의 전기 저항 역시 15.26에서 $1.36 \times 10^{-6}\Omega$ m으로 감소하게 된다. 전기 저항의 감소로부터 AgNWs 링 패턴이 더 선명하게 형성되었다는 것을 정량적으로 특성화할 수 있다. 커피 링 현상을 이용한 AgNWs 링 패턴 제작의 이해는 이를 이용한 전극 제작 등에 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다(NRF-2015R1A2A1A05001829).

REFERENCE

- 1) Deegan, R. D., Bakajin, O., Dupont, T. F., and Huber, G., 1997, "Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops," Nature, Vol. 389(23), pp.827~829.
- 2) Shen, X., Ho, C.-M. and Wong, T.-S., 2010, "Minimal size of coffee ring structure," J. Phys. Chem. B, Vol. 114(16), pp.5269~5274.
- 3) Wong, T.-S., Chen, T.-H., Shen, X. and Ho,

C.-M., 2011, "Nanochromatography driven by the coffee ring effect," *Anal. Chem.*, Vol. 83(6), pp.1871~1873.

4) Yunker, P. J., Still, T., Lohr, M. A. and Yodh, A., 2011, "Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions," *Nature*, Vol. 476(7360), pp.308~311.

5) Li, Y., Yang, Q., Li, M., & Song, Y., 2016, "Rate-dependent interface capture beyond the coffee-ring effect," *Scientific reports*, Vol. 6, 24628.

6) Shimoni, A., Azoubel, S. and Magdassi, S., 2014, "Inkjet printing of flexible high-performance carbon nanotube transparent conductive films by "coffee ring effect"," *Nanoscale*, Vol. 6(19), pp.11084~11089.