

마이크로 링이 함유된 비혼합성 에멀전 액적의 분류를 위한 Pinched Flow Fractionation 마이크로 채널

예우준* · 김형건** · 변도영†

Pinched Flow Fractionation Microchannel to Sort Microring-Containing Immiscible Emulsion Droplets

Woojun Ye*, Hyunggun Kim** and Doyoung Byun†

Abstract Microring/nanoring structure has high applicability for nano-antenna and biosensor thanks to its superior optical characteristics. Although coiling nanowires manufactured using immiscible emulsion droplets have an advantage in mass production, this process also forms nanowire bundles. In this study, we solved the nanowire bundle problem by size-selective sorting of the emulsion droplets in a pinched flow fractionation microchannel. Utilizing silver nanowires and immiscible emulsion droplets, we investigated the correlation between the size of ring droplets and bundle droplet. We visualized the sorting process for glass particles and microring-containing emulsion droplets. Droplets were sorted based on their size, and the ratio of bundle droplets in solution decreased. This droplet-sorting strategy has potential to help the printing and coating process for manufacturing of ring structure patterns and developing of functional materials.

Key Words : Microring (마이크로 링), Immiscible emulsion droplet (비혼합성 에멀전 액적), Pinched Flow Fractionation microchannel

1. 서론

마이크로/나노 크기의 구조체는 광학적, 기계적, 전기적으로 놀라운 특성을 보인다. 이러한 특성 때문에 의료, 기계, 전기 등 다양한 분야에서 마이크로/나노 구조체를 활용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 링 형상의 구조체는 표면에 들어오는 빛에

의해 표면 플라즈몬이 들뜬 상태가 되는 표면 플라즈몬 공명(Surface Plasmon resonance) 현상을 일으킨다.¹⁾ 링 구조체는 가시-근적외선 대역에서 이 효과로 인해 흡수, 산란, 반사 등을 일으킨다. 마이크로/나노 링 구조체는 광메모리, 나노 안테나, 바이오센서 등의 분야에서 다양하게 활용되고 있다.^{2),3),4)}

마이크로/나노 링 구조체는 화학 처리를 통해 기관을 식각하거나 Colloidal lithography 방식으로 패턴으로 만드는 방법이 일반적이었다.⁵⁾ 하지만 최근 합성이나 이미 만들어진 나노 재료를 링 형태의 재료로 만드는 방법이 제시되면서 링 구조체

* School of Mechanical Engineering,
Sungkyunkwan University

** Department of Biomechatronic Engineering,
Sungkyunkwan University

† E-mail: dybyun@skku.edu

의 구현과 활용 방안이 넓어졌다.^{6,7)}

본 연구에서는 나노 막대 재료와 비혼합성 에멀전 액적을 사용하여 마이크로 링 구조체를 만드는 공정 중에 발생하는 재료가 덩어리화 되는 문제를 해결하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1 비혼합성 에멀전 액적을 이용한 마이크로 링 형성

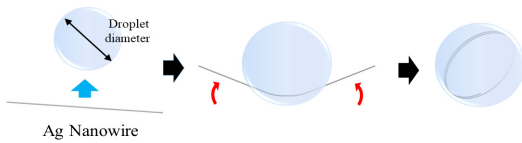


Fig. 1. Process of coiling a nanowire using an immiscible emulsion droplet

기존 재료를 링 재료로 만드는 방법 중 막대 형태의 나노 재료와 비혼합성 에멀전 액적을 이용하는 방법이 있다 (Fig. 1).⁸⁾ 이 방법은 비혼합성 에멀전 액적 안에 갇힌 나노 막대가 액적의 계면 장력과 막대의 항복 강도의 상호 작용에 의해 막대 형태가 링 모양으로 변형되는 물리적인 원리를 기반으로 한다. 공정 단계가 복잡하지 않고 빠른 시간에 많은 양의 링을 만들 수 있다는 장점이 있다. 하지만 에멀전 액적 형성과 막대 재료의 분산이 동시에 제대로 이루어지지 않는 경우 다량의 나노 막대가 액적 안에 들어가 덩어리를 형성하게 된다. 이 경우 마이크로 링의 활용에 방해가 될 수 있기 때문에 재료의 덩어리화 문제를 해결할 필요가 있다.

2.2 Pinched flow fractionation 기반의 마이크로 채널

Pinched flow fractionation (PFF) 기반의 마이크로 채널을 이용한 마이크로 입자 분류는 Yamada et al.에 의해 처음 제시되었다.⁹⁾ PFF 마이크로 채널은 기본적으로 두 개의 입구와 좁은 채널, 그리고 넓은 채널이 이어져 있는 구조로 되어 있다 (Fig. 2a). 크기에 따른 분류를 위해 입자가 있는 유동과 입자가 없는 유동이 두 개의 입구를 통해 동시에

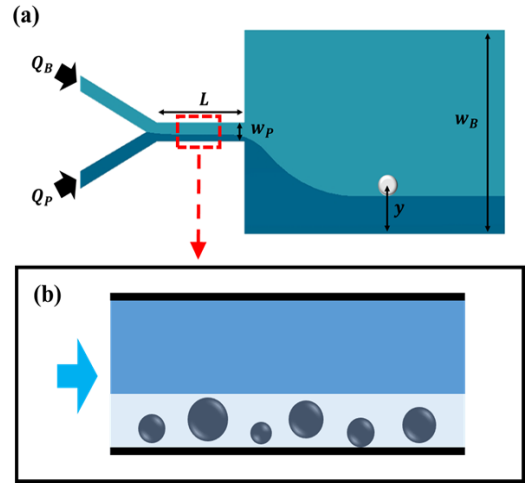


Fig. 2. (a) Schematic of the pinched flow fractionation microchannel, (b) Particle motion in the pinched channel

유입이 된 후 좁은 채널에서 두 유동이 동시에 만나게 된다. 유입된 두 유동간의 유동비에 따라 입자들은 각기 다른 크기에 따라 좁은 채널을 통과하는 과정에서 미세한 위치를 가지게 된다. 좁은 채널에서 넓은 채널로 빠져나갈 때, 유동의 퍼짐 효과에 의해 입자들이 갖는 위치는 크게 증폭되어 입자 크기에 따라 최종적으로 분류를 할 수 있게 되는 것이다. 직경 d_p 를 갖는 입자의 넓은 채널 안에서 위치 y 는 좁은 채널과 넓은 채널의 종횡비 (w_B/w_p)에 의해 결정된다. 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$y = (w_p - \frac{d_p}{2}) \frac{w_B}{w_p} \quad (1)$$

PFF 마이크로 채널을 이용해서 입자를 분류하기 위해서는 두 가지를 고려해야 한다. 먼저 입자가 있는 유동(Q_p)과 입자가 없는 유동(Q_B)이 동시에 흘러 좁은 채널에서 같이 흐르게 되는데, 이때 입자는 Fig. 2b와 같이 좁은 채널의 벽을 따라 움직여야 넓은 채널에 빠져 나왔을 때 적절한 위치로 이동하게 된다. 만약 입자들이 벽에 너무 가까이 붙어서 움직이지 못하면 필요한 분산을 할

수 없어 결국 크기에 따른 분류를 할 수 없게 된다. 따라서 입자들이 좁은 채널의 벽을 따라 움직일 수 있도록 유동비를 고려해야 한다.

두 번째로 좁은 채널에서 움직이는 입자는 확산과 대류의 영향을 동시에 받게 된다. 확산은 브라운 운동에 의해 발생하는 임의적인 움직임이고, 대류는 유동에 의한 움직임이다. *Pecllet* 수는 확산과 대류와의 관계를 나타내는 무차원 수로 다음과 같은 식으로 구할 수 있다.

$$Pe = \frac{UL}{D} \quad (2)$$

Pecllet 수는 채널의 길이 *L*, 특성 속도 *U*, 확산 계수 *D*를 이용하여 구할 수 있다. *Pecllet* 수가 1보다 클 때는 대류의 영향이, 1보다 작을 때는 확산의 영향이 큰 것을 나타낸다. PFF 마이크로 채널에서 분류를 위한 입자 확산이 일어나기 위해서는 대류의 영향이 절대적으로 필요하기 때문에 이를 고려하여 유량과 채널의 길이를 결정해야 한다.

3. 실험 장비 및 방법

3.1 은 나노와이어와 water-in-oil 에멀전을 이용한 마이크로 링 형성

마이크로 링을 형성할 나노와이어로 30nm 두께에 25 μ m 길이의 은 나노와이어를 선택하였고, 비혼합성 에멀전 용액을 만들기 위해 N,N-Dimethylformamide(DMF)와 1,2-Dichlorobenzene (DCB)을 사용했다. 먼저 DI water에 0.1wt%로 분산된 은 나노와이어를 원심분리(2,000rpm, 15minutes)를 통해 물과 은 나노와이어를 분리하였고, 분리한 은 나노와이어를 DMF에 0.04wt. %가 되도록 분산했다. 이후 200 μ l의 은 나노와이어 분산액에 15 μ l의 $NH_3 \cdot H_2O$ 를 넣고 섞은 후 5ml의 DCB를 앞서 섞은 용액에 한 번에 부었다. 추가적으로 15 μ l의 Tetraethylorthosilicate (TEOS)를 넣고 sonicator를 사용해 분산시킨 뒤 60 $^{\circ}$ C에서 30 분간 가열하였다. DMF, DCB, $NH_3 \cdot H_2O$, TEOS는 모두 Sigma-Aldrich에서 구입하였다.

마이크로 링 형성 결과를 확인하기 위해 Si wafer에 용액을 뿌리고 80 $^{\circ}$ C에서 용액이 완전히 마를 때까지 가열하였고, FE-SEM을 통해 은 나노와이어가 링으로 형성되었는지 확인하였다.

3.2 PFF 마이크로 채널 제작과 액적 분류

마이크로 채널은 Yamada et al.이 2004년에 발표한 논문을 참고하여 설계하였다.8) Si wafer에 사진 공정과 DRIE 건식 식각을 이용해 채널의 mold를 제작한 후, PDMS, Teflon 튜브, 슬라이드 글라스를 사용하여 마이크로 채널을 제작하였다.

제작된 마이크로 채널을 이용하여 유리 입자(10 μ m) 이동 실험과 링 액적 분류 실험을 통해 입자와 액적이 분류되는 과정을 확인하였다. 마이크로 채널에 두 종류의 다른 유량을 주기 위해 두 개의 시린지 펌프를 사용하였다. 채널 내 유동을 관찰하기 위해 inverted microscope와 CCD 카메라를 이용하였다. 분류 실험 후 얻은 용액의 결과를 관찰하기 위해 나온 결과 용액을 Toluene (Sigma aldrich, co.)에 분산시킨 후 6,000rpm으로 60분 동안 원심분리하였다. 이후 toluene을 버리고 분리한 링 액적을 새로운 toluene에 재분산하였다.

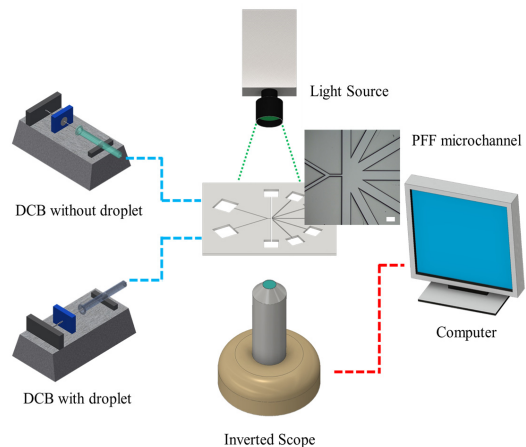


Fig. 3. Schematic of the experimental setup

4. 결과

4.1 마이크로 링 형성

링으로 형성할 나노 재료로 탄성이 좋은 은 나노와이어를 선택하였고, DMF와 DCB를 사용해 water-in-oil 에멀전 용액을 만들었다. 링을 형성한 뒤 액적이 다시 합쳐지거나 외부의 힘에 의해 깨질 가능성이 있어 이를 막고자 TEOS를 사용해 silica shell을 액적 표면에 형성했다. 또한 silica shell이 형성되기 전 액적이 다시 뭉치는 것을 막기 위해 sonicator로 용액을 한 번 더 분산시켰다. 그 결과는 은 나노와이어가 액적 안에서 꼬여 링으로 형성된 모습을 볼 수 있다.

결과에서 은 나노와이어가 링으로 형성된 것 외에도 다량의 은 나노와이어가 제대로 분산되지 못하고 한 액적에 갇혀 은 덩어리로 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 크기에 따라 분석했을 때 액적의 크기가 $4\mu\text{m}$ 이하일 때는 링을 형성하고, $4\mu\text{m}$ 이상일 때는 덩어리를 형성하는 것을 볼 수 있었다 (Fig. 4).

4.2 PFF 마이크로 채널을 이용한 액적 분류

링 액적을 분류하기 전에 $10\mu\text{m}$ 직경을 가진 유리 입자를 사용해 동일한 분류 실험을 해보았다. 각 입구에 입자가 분산된 DCB (A)와 입자가 없는 DCB (B)의 유량비(A:B)를 1:1, 1:4, 1:10으로 설정하여 진행하였다 (Fig. 5). 유량비가 1:1일 때 좁은 채널 내에서 입자가 있는 유동이 차지하는 비율은 입자가 없는 유동이 차지하는 비율과 거의 같기 때문에 입자는 벽에 붙어 움직이지 못한 상태로 좁은 채널을 통과하게 된다. 결국 크기 분류를 위한 입자의 분산이 제대로 이루어지지 못하고, 입자들은 가장 윗 출구를 제외한 모든 출구로 랜덤하게 빠져나가게 된다. 유량비가 1:4로 변경됐을 때, 좁은 채널에서 입자가 있는 유동이 차지하는 비율이 줄어들고, 이로 인해 입자들은 좁은 채널의 벽 근처에서 움직일 수 있게 되었다. 좁은 채널을 빠져 나온 입자들은 분산이 제대로 이루어지면서 대부분이 가장 아래에 있는 출구와 아래에서 두 번

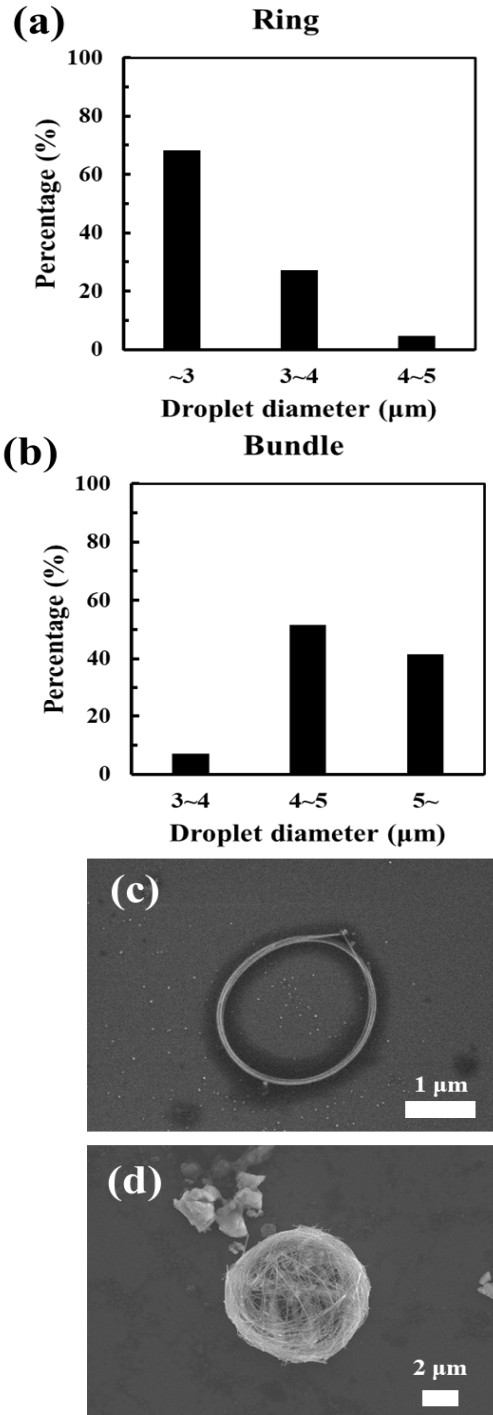


Fig. 4. (a) Size of microrings, (b) Size of bundles, (c) SEM image of a microring, (d) SEM image of a bundle

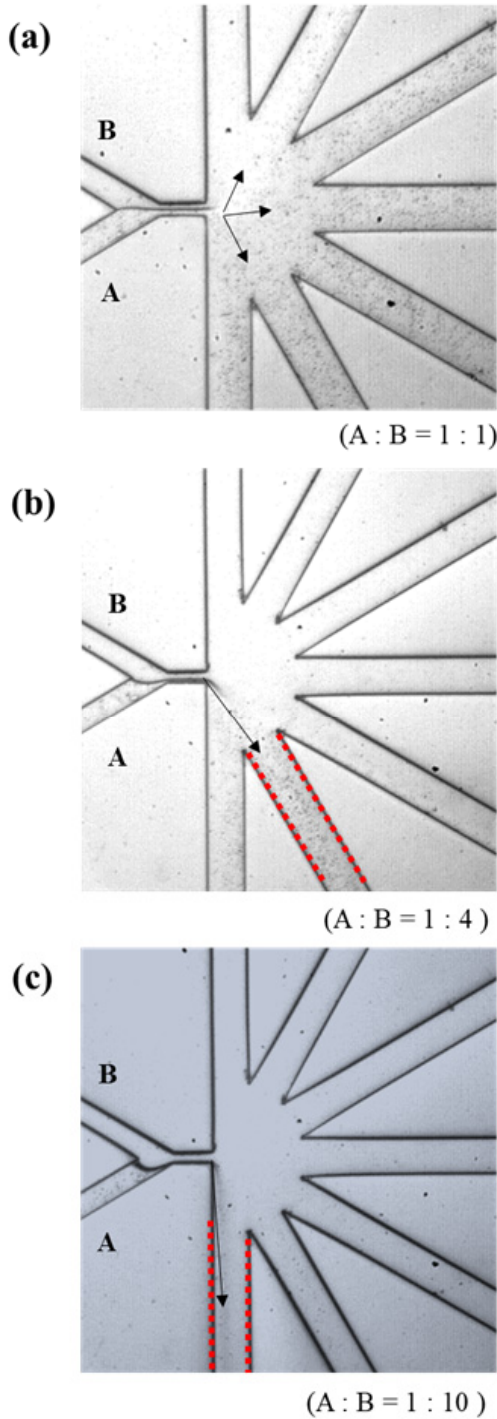


Fig. 5. Sorting of glass particles under different flow rate ratios (A: Fluid with glass particles, B: Fluid without glass particles)

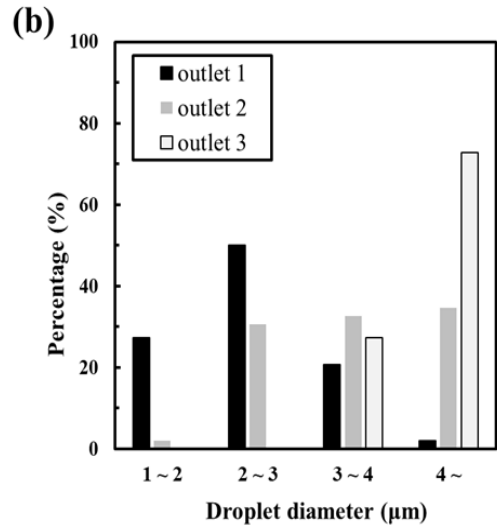
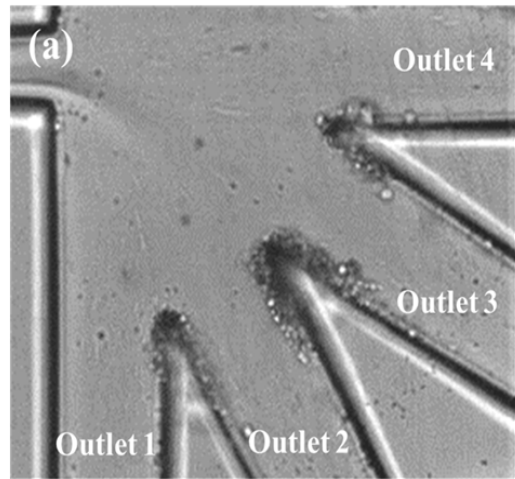


Fig. 6. (a) Sorting of the microring-containing emulsion droplets, (b) Distribution of droplets in the outlet 1, outlet 2, and outlet 3

채 출구로 빠져나갔고 소량이 아래에서 세 번째 출구로 빠져나가는 것이 관찰되었다. 유량비를 1:10으로 바꾸었을 때, 좁은 채널 내에서 입자가 있는 유동이 차지하는 공간이 너무 적어서, 좁은 채널을 빠져나왔을 때 거의 모든 입자가 가장 아래쪽의 출구로 빠져나가는 것을 확인할 수 있었다.

이후 동일한 방법을 이용하여 앞서 제작한 링 재료를 가진 액적 용액을 가지고 분류 실험을 하였다. 액적의 움직임을 확인하기 위해 inverted scope

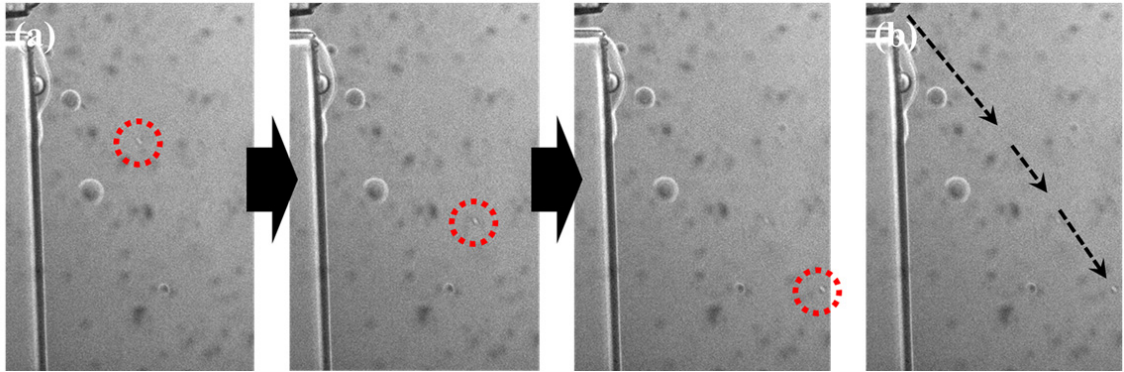


Fig. 7. (a) Positions of a specific single droplet, and (b) a trajectory of the specific droplet

와 CCD 카메라를 이용하였다. 최종 유량비는 반복 실험을 통해 최적의 조건을 찾았고, 그 결과 1:2.5일 때 링과 덩어리의 분류가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 각 출구별로 분류되는 액적들을 가시화하고, 최종적으로 분류된 용액들을 분석하여 마이크로 링을 포함하는 액적들을 출구별 그리고 크기별로 분류하였다 (Fig. 6). 약 $3\mu\text{m}$ 를 기준으로 하여 액적이 분류된 것을 확인할 수 있었다. 따라서, PFF 마이크로 채널을 이용해 액적 분류를 함으로써 덩어리 형태의 재료 몽킴 현상을 제한하고 링 형태의 재료만을 선별할 수 있는 기술을 구현하였다.

Fig. 7은 액적 분류가 일어나는 조건에서 크기가 약 $6.5\mu\text{m}$ 가 되는 특정 액적 한 개의 움직임을 가시화한 것이다. 좁은 채널에서 빠져나온 액적은 넓은 채널에서 위치를 찾아 아래에서 두 번째 출구로 빠져나가는 것을 확인할 수 있었다.

5. 결론

본 연구에서는 은 나노와이어와 비혼합성 에멀전 액적으로 마이크로 크기의 링 형태를 갖는 재료를 만들었고, 마이크로 링 형성 과정 중 덩어리 형태의 재료도 발생하는 것을 확인하였다. 마이크로 링 액적과 덩어리 액적의 형성이 크기의 차이 때문에 발생하기 때문에, PFF 마이크로 채널을 통해 크기에 따른 분류를 시도하였다.

액적을 분류하기 전에 $10\mu\text{m}$ 의 유리 입자를 사용하여 분류가 일어나는 유량조건을 확인하였다. 좁

은 채널을 따라 입자들이 움직일 수 있는 조건이 만들어졌을 때 크기에 따른 입자 분류가 가능한 것을 확인하였다. 이후 마이크로 링 액적을 포함하는 용액을 이용하여 분류실험을 수행하였다. 그 결과 1:2.5의 유량비에서 $3\mu\text{m}$ 를 기준으로 액적들을 크기별로 분류가 가능했고, 최종적으로 마이크로 링 재료의 비율이 높은 용액을 선별할 수 있었다.

본 연구를 통해 얻은 링 형태를 갖는 재료는 마이크로/나노 재료로서 인쇄기술이나 코팅기술 같은 공정을 통해 링 구조체 패턴을 만들거나 기능성 재료로서 활용될 것으로 예상된다.

REFERENCE

- 1) S. Zeng, D. Baillargeat, H. P. Ho, and K. T. Yong, 2009, "Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications," ACS Nano, Vol. 3, pp. 488-492,
- 2) D. Cricchio and E. Fiordilino, 2016, "Wavelet analysis and HHG in nanorings: their applications in logic gates and memory mass devices," Nanoscale, Vol. 8, pp. 1968-1974
- 3) H. M. Gong, L. Zhou, X. R. Su, S. Xioo, S. D. Liu, and Q. Q. Wang, 2011, "Illuminating Dark Plasmons of Silver Nanoantenna Rings to Enhance Exition-Plasmon Interaction," Advanced Functional Materials, Vol. 19, pp. 298-303
- 4) E. M. Larsson, J. Alegret, M. kall, and D. S. Sutherland, 2007, "Sensing characteristics of NIR

localized surface plasmon resonances in gold nanorings for application as ultrasensitive biosensors,” *Nanoletters*, Vol. 7, pp. 1256-1263

5) C. Y. Tsai, S. P. Lu, J. W. Lin, and P. T. Lee, 2011, “High sensitivity plasmonic index sensor using slablike gold nanoring arrays,” *Applied Physics Letters*, Vol. 98

6) H. M. Gong, L. Zhou, X. R. Su, X. Xioo, S. D. Liu, and Q. Q. Wang, 2009, “Illuminating dark plasmons of silver nanoantenna rings to enhance exciton-plasmon interactions,” *advanced Functional Materials*, Vol. 19, pp. 298-303

7) X. Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, and Z. L. Wang, 2004, “Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar nanobelts,” *Science*, Vol. 303, pp. 1348-1351

8) L. Y. Chen, S. Z. Yu, H. Wang, J. Xu, C. C. Liu, W. H. Chong, and H. Chen, 2013, “General methodology of using oil-in-water and water-in-oil emulsions for coiling nanofilaments,” *JACS*, Vol. 135, pp. 835-843

9) M. Yamada, M. Nakashima, and M. Seki, 2004, “Pinched flow fractionation: Continuous size separation of particles utilizing a laminar flow profile in a pinched microchannel,” *Langmuir*, Vol. 24, pp. 4405-4410