

< 논문 >

## 탄소나노튜브를 포함한 마이크로 액적의 정전기적 토출

김용재\* · 이석한\*\* · 고한서\* · 변도영\*\*\* · 한상준\*\* · 양지혜\*\*\* · 백승현†  
(2005년 8월 24일 접수, 2005년 11월 24일 심사완료)

### Electrostatic Ejection of Micro-droplets Containing Carbon Nanotubes

Yong-Jae Kim, Sukhan Lee, Han Seo Ko, Doyoung Byun, Sangjoon Han,  
Ji Hye Yang and Seunghyun Baik

**Key Words:** Carbon Nanotubes(탄소나노튜브), Droplets(액적), Electrostatic Force(정전기력)

#### Abstract

Carbon nanotubes have attracted much attention as future mechanical and electronic materials. However, manipulating techniques are not well developed yet. Here we propose to use electrostatic drop-on-demand devices to eject micro-droplets containing micelle-suspended single-walled carbon nanotubes. A simple electrostatic force analysis and photographic studies of droplet ejection process are presented. The analytical analysis shows that semiconducting species have higher electrostatic force density. However, enrichment of specific electronic types is not clear at large size droplets produced in this study. A micro-scale jetting device is being produced to prove the suggested behavior.

#### 1. 서 론

최근 물리, 화학, 생물학 및 공학 연구분야에서 micro-drop의 이용이 상당히 증가하고 있으며<sup>(1-4)</sup> 다양한 적용 분야에서 Spray-drying 기법을 이용해 나노 입자 수용액으로부터 다공성의 멩쳐진 분말을 만들고 있다.<sup>(5,6)</sup> 화학을 연구하는 연구자들은 다른 반응물을 정밀하게 혼합하기 위해 drop-on-demand 방식의 잉크젯 토출 장치를 이용하고 있다.<sup>(7,8)</sup> 잉크젯 분배기를 이용하여 DNA 조각들로 이루어진 미세 배열을 생산하며, 전기장을 이용해 세포를 포함하면서 전기적으로 전하를 띠는 액적을 다른

holding vessel에 정렬하고 있다.<sup>(9,10)</sup> 또한, 전기 기기들의 소형화에 대한 필요성이 도체, 반도체, 절연체로서 nano-powder의 사용을 자극하고 있다.<sup>(11)</sup> 기기 부품을 생산하는데 있어서 nano-powder를 포함한 액체를 정밀하게 원하는 양만큼 정확하게 옮기는 능력이 필수이며 drop-on-demand 방식의 장치들이 이런 목적에 이용될 수 있다.

디스플레이 분야에서도 micro-drop을 이용하고 있는데 정밀하게 증착된 micro-drop으로 대면적 유기 LED 디스플레이를 제조할 수 있다.<sup>(12,13)</sup> 잉크젯 타입의 기기를 이용할 경우 발광 유기 LED와 함께 도체를 기판에 프린트할 수 있는데 최근 탄소나노튜브가 전자 방출기로 각광받고 있다.<sup>(14-16)</sup> 탄소나노튜브는 긴 세장비로 인해 튜브 끝에서 큰 전계 강도를 가지며 히터 없이 상온에서도 동작한다. Single-walled carbon nanotubes (SWNT)를 이용해 스프레이 증착방법으로 만들어진 음극은 고전류밀도(30A/cm<sup>2</sup>)와 고전압(>200kV)에서 동작함을 증명하였다.<sup>(17,18)</sup>

탄소나노튜브는 기계 및 전자 재료로서의 월등

† 책임저자, 회원, 성균관대학교 기계공학부  
E-mail : sbaik@me.skku.ac.kr  
TEL : (031)290-7456 FAX : (031)290-5889

\* 회원, 성균관대학교 기계공학부

\*\* 성균관대학교 정보통신공학부

\*\*\*회원, 건국대학교 항공우주공학부

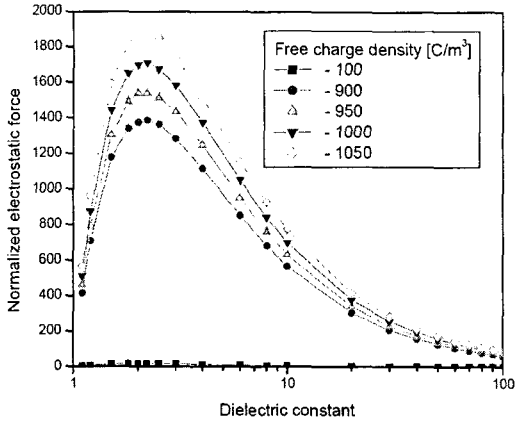


Fig. 1 Calculated electrostatic force as a function of free charge density and dielectric constant

한 특성에도 불구하고 다루는 기술이 잘 개발되어 있지 않다. 따라서 본 논문에서는 정전기장을 이용해 SWNT micro-drop을 drop-on-demand 방식으로 토출할 수 있는 새로운 메커니즘을 제안한다.

## 2. Force density

전기장 내에서 탄소나노튜브 용액에 작용하는 force density를 계산하는 간단한 이론 해석이 수행되었다. 공기와 D<sub>2</sub>O 두 유전체를 균등한 자유전하 밀도를 가지도록 모델링하였으며 전극을 무한평판으로 가정하여 공기가 D<sub>2</sub>O 위에 있는 간단한 1차원 형상에서 액적이 위로 토출되도록 하였다. D<sub>2</sub>O 밑에 접지를 하였으며 공기 위에 양의 등전위가 적용되도록 했다.

액체를 선형유전체라고 가정할 때 force density는 다음과 같다.<sup>(19)</sup>

$$\vec{F}_d = (\chi_e \epsilon_0 \vec{E}_1 \cdot \hat{n}) \left( \frac{1}{2} (\vec{E}_1 + \vec{E}_2) \right) \quad (1)$$

여기서  $\chi_e$ 는 상대 편극률,  $\epsilon_0$ 는 유전상수,  $E_1$ 은 액체 내부의 전기장,  $E_2$ 는 공기에서의 전기장을 나타낸다.

선형유전체에서 유전율  $\epsilon_r$ 은  $1 + \chi_e$ 로 계산될 수 있으며, 그 결과는 다음과 같다.

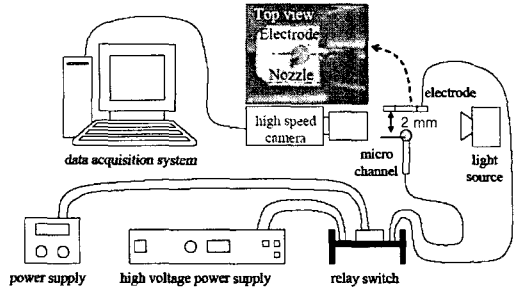


Fig. 2 Experimental setup

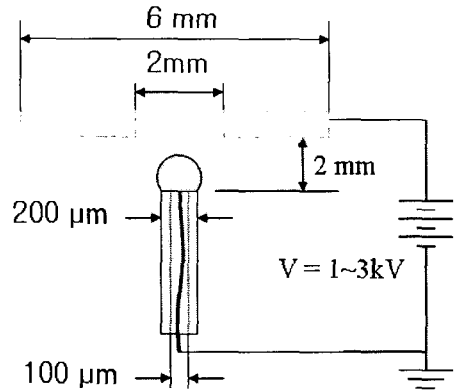


Fig. 3 Schematic diagram of the electrode with a hole size of 2mm and the nozzle with an inner diameter of 100  $\mu\text{m}$  and an outer diameter of 200  $\mu\text{m}$

$$\vec{E}_1 = \left( \frac{\rho_f}{\epsilon_r \epsilon_0} x - \frac{1}{\epsilon_r} \left( \frac{\rho_f + 8\epsilon_r \epsilon_0}{4\epsilon_0 + 4\epsilon_r \epsilon_0} \right) \right) \hat{x} \quad (2)$$

$$\vec{E}_2 = - \left( \frac{\rho_f + 8\epsilon_r \epsilon_0}{4\epsilon_0 + 4\epsilon_r \epsilon_0} \right) \hat{x} \quad (3)$$

여기서  $\rho_f$ 는 자유전하 밀도이며  $\hat{x}$ 는 위 방향의 단위벡터이다.

1V/m의 전기장 하에서 액체 표면의 단위면적당 힘을 계산하였으며 결과를 Fig. 1에서 볼 수 있다. 수치는 액체 내 자유전하 밀도가  $-100\text{C/m}^3$ 이고 액체의 유전율이 80일 때 작용하는 힘으로 상사시켰다. Force density는 자유전하 밀도가 증가함에 따라 커지고 유전율이 2.2일 때 최대값을 갖는다. SDS-SWNT의 D<sub>2</sub>O수용액에서 측정된 자유전하 밀도는  $-950\text{C/m}^3$  정도였다. D<sub>2</sub>O와 비교해

볼 때 자유전하 밀도의 증가는 정전기장 토출에 보다 적합한 조건을 만들어 준다.

탄소나노튜브의 유전율은 밴드 갭  $E_g$ 의 제곱에 반비례하는 것으로 알려져 있다.<sup>(20)</sup>

$$\epsilon \cong 1 + \left[ \frac{\hbar \omega_p}{5.4 E_g} \right]^2 \quad (4)$$

이렇게 계산된 반도체형 SWNT의 유전율은 5보다 작다.<sup>(21,22)</sup> 그러나 금속형 SWNT의 경우 밴드 갭이 0이므로 상당히 큰 유전율을 가지게 되어 반도체형 SWNT가 정전장 토출에 더 좋은 조건을 가지게 된다. 간단한 해석 결과를 종합해 보면 음이온 계면활성제에 의해 부유된 반도체형 탄소나노튜브가 정전장 토출 조건에 잘 부합함을 알 수 있다.

### 3. 실험방법

10분 동안의 cup-horn 초음파와 4시간 동안 170,000g의 원심분리기속에서 처리된 탄소나노튜브는 각각 음이온 계면활성제(sodium dodecyl sulfate)에 의해 둘러싸인 채로  $D_2O$ 에 부유하게 된다. 그 중 상등액을 실험에 사용하였다.<sup>(23)</sup>

Fig. 2는 실험 장치 구성도를 보여주며, Fig. 3은 실험에 사용된 노즐 장치에 대한 확대된 개념도를 보여준다. 액적 토출 가시화를 위해 마이크로 줌 렌즈를 장착하고 160x1280 해상도에서 초당 4000장을 촬영할 수 있는 고속 카메라를 이용하였다. 사용된 고전압 장치는 Convertech사의 SHV120-36K 모델로 최대전압 36KV에서 120W의 출력을 낼 수 있다. 릴레이스위치는 최대 5KV까지 제어 가능하며 5V의 이상의 전압신호가 입력되면 전기를 흐르게 한다. 고속카메라는 컴퓨터에 USB로 연결되며 X-vision이라는 프로그램을 통해 영상을 고속카메라 메모리(2GB)에 임시로 저장한 다음 데이터 선별작업을 거쳐 컴퓨터 하드디스크로 최종 저장하게 된다. 마이크로 주사기를 이용해 액체를 집지된 전극이 설치되어 있는 내경 100 $\mu m$  (외경 200 $\mu m$ ) 노즐로 공급하였다. 노즐 2mm 상부에는 직경이 2mm인 구멍을 가지고 있는 전극을 설치하였다.

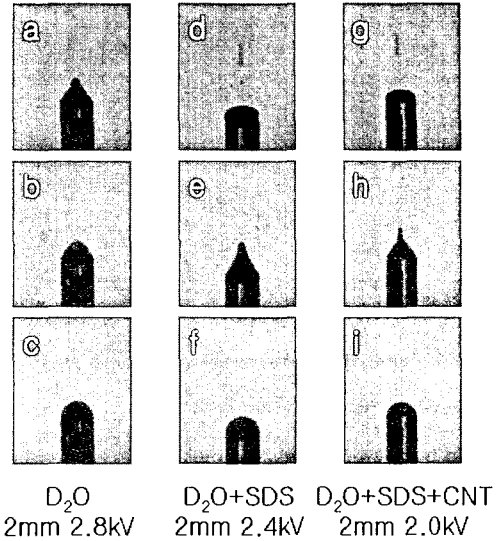


Fig. 4 Droplet ejection process; images of  $D_2O$  (a,b,c), images of  $D_2O+SDS$  (d,e,f) and images of  $D_2O+SDS+SWNT$  (g,h,i) are shown

### 4. 실험결과

실험에 사용된 액체는 순수한  $D_2O$ (Figs. 4a, 4b, 4c), 계면활성제 SDS를 섞은  $D_2O$ (Figs. 4d, 4e, 4f) 그리고 SDS를 섞은  $D_2O$ 에 탄소나노튜브(CNT)를 첨가한 용액(Figs. 4g, 4h, 4i)이다. Fig. 4은 각 액체의 액적 토출 과정을 보여주고 있다. c, f와 i는 전기장이 가해지지 않은 상태에서의 액체 메니스커스를 보여주고 있다. Fig. 4a, Fig. 4b에서 보는 것과 같이  $D_2O$ 의 경우 전기장이 가해졌을 때 메니스커스가 전기장 방향으로 뺄수록 올라오음을 알 수 있다. 그러나, 상대적으로 높은 전압인 2.8kV에서도 토출이 이루어지지 않았으며 그 이상의 전압에서는 상부의 전극과 노즐 안에 삽입 접지된 전극 사이에 공기를 통한 절연 파괴가 발생했다. 자유전하 밀도를 증가시키기 위해 SDS를 섞은  $D_2O$ 의 경우 2.4kV 미만에서는  $D_2O$ 와 유사한 현상을 보이다가 2.4kV부터 Fig. 4d와 같이 토출되었다. CNT를 첨가한 SDS 용액의 경우 다른 용액보다 낮은 2.0kV부터 Fig. 4g와 같이 토출되기 시작했다. 이 때 토출된 액적의 직경은 30 $\mu m$  정도였다. 실험 결과는 앞에서 간단한 해석을 통해 본 결과와 부합하는 것을 증명해 준다.

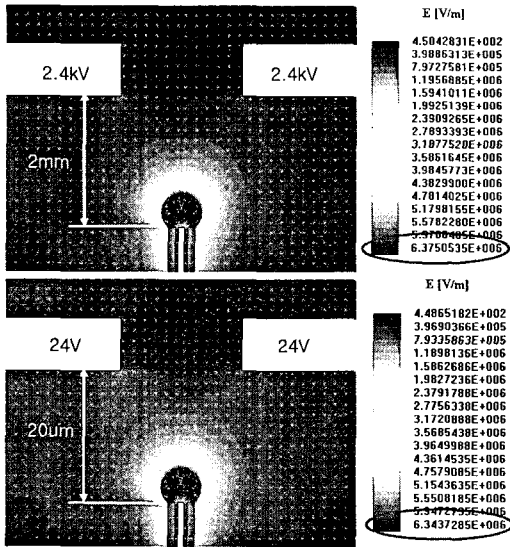


Fig. 5 Scaling analysis

## 5. 결론

본 논문에서는 drop-on-demand 방식의 정전장 잉크젯 장치가 micelle-suspended 탄소나노튜브 용액을 위한 조작 장치로 사용될 수 있음을 증명하였다. 액적 크기가 매우 작고 적절한 계면 활성제를 이용할 경우 토출되는 액적 속에 반도체성 탄소나노튜브의 비율을 높이는 것이 가능하다. 그러나, 실험에서 토출된 액적의 크기가 커서 Raman 스펙트럼(여기 파장=633nm)으로 분석한 결과 특정 탄소나노튜브 성분의 증가는 확인되지 않았다. 현재 제안된 현상을 구현하기 위해 정밀한 계측과 정확한 전달 능력을 가진 마이크로 크기의 정전장 토출 장치를 제작 중에 있다. 또한 Fig. 5 와 같은 차원 해석을 통해 작은 크기에서도 실험에 사용된 경우와 같은 동일한 전기장의 세기를 얻을 수 있음을 확인했다. 즉, 노즐 직경을 20 $\mu$ m로 줄일 경우 24V의 전압으로도 액적의 토출이 가능하다.

## 후 기

한국과학기술평가원의 재정적 지원(KOSEF-R20 03-000-10801-0)과 나노 스케일 메카트로닉스 기계 사업단의 부분적 지원(M102KN010016-04K140

1-01610)에 감사드립니다.

## 참고문헌

- (1) Lee, E., 2003, *Microdrop Generation*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- (2) Park, J. and Oh, J., 2004, "Fatigue Test of MEMS Device : a Monolithic Inkjet Print," *KSME International Journal*, Vol. 18, pp. 798~807.
- (3) Choo, Y. and Kang, B., 2004, "Extraction of Sizes and Velocities of Spray Droplets by Optical Imaging Method," *KSME International Journal*, Vol. 18, pp. 1236~1245.
- (4) Han, S., Na, M., Oh, S. and Kwak, H., 1999, "Electrohydrodynamic(EHD) Enhancement of Boiling Heat Transfer with a Lo-Fin Tube," *KSME International Journal*, Vol. 13, pp. 376~385.
- (5) Lyonard, S., Bartlett, J., Sizgek, E., Finnie, K., Zemb, T. and Woolfrey, J., 2002, "Role of Interparticle Potential in Controlling the Morphology of Spray-Dried Powders from Aqueous Nanoparticle Soles," *Langmuir*, Vol. 18, pp. 10386~10397.
- (6) Iskandar, F., Mikrajuddin, K. and Okuyama, 2001, "In Situ Production of Spherical Silica Particles Containing Self-Organized Mesopores," *Nano Lett.*, Vol. 1, pp. 231~234.
- (7) Tisone, T., 1998, *Dispensing Systems for Miniaturized Diagnostics*, IVD Technology.
- (8) Schober, A., et al., 1993, "Accurate High-Speed Liquid Handling of Very Small Biological Samples," *BioTechniques*, Vol. 15, pp. 324~329.
- (9) Englert, D., 2000, *Microarray Biochip Technology*, M. Schena, Ed., Eaton Publishing, Natick, MA.
- (10) Hulett, H., et al., 1969, "Cell Sorting - Automated Separation of Mammalian Cells as a Function of Intracellular Fluorescence," *Science*, Vol. 166, pp. 747~749.
- (11) Itawa, M., Adachi, K., Furukawa, S. and Amakawa, T., 2004, "Synthesis of Purified AlN Nano Powder by Transferred Type Arc Plasma," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 37, pp. 1041~1047.
- (12) Bharathan, J. and Yang, Y., 1988, "Polymer

- Electroluminescent Devices Processed by Inkjet Printing: Polymer Light-Emitting Logo," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, pp. 2660~2662.
- (13) Chang, S., et al., 1988, "Dual-Color Polymer Light-Emitting Pixels Processed by Hybrid Inkjet Printing," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, pp. 2561~2563.
- (14) Dresselhaus, M., Dresselhaus, G. and Eklund, P., 1996, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic, New York.
- (15) Zhu, W., Bower, C., Zhou, O., Kochanski, G. and Jin, S., 1999, "Large Current Density from Carbon Nanotubes Field Emitters," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, pp. 873~875.
- (16) Yue, G., Qiu, Q., Gao, B., Cheng, Y., Zhang, J., Shimoda, H., Chang, S., Lu, J. and Zhou, O., 2002, "Generation of Continuous and Pulsed Diagnostic Imaging X-Ray Radiation Using a Carbon-Nanotube-based Field-emission Cathode," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, pp. 355~357.
- (17) Shiffler, D., Zhou, O., Bower, C., LaCour, M. and Golby, K., 2004, "A High-Current, Large-Area, Carbon Nanotube Cathode," *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 32, pp. 2152~2154.
- (18) Bower, C., Zhou, O., Zhu, W., Ramirez, A., Kochanski, G. and Jin, S., 2000, "Fabrication and Field Emission Properties of Carbon Nanotube Cathodes," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 593, pp. 215~220.
- (19) Krupke, R., Hennrich, F., Lohneysen, H. and Kappes, M., 2003, "Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science*, Vol. 301, pp. 344~347.
- (20) David J. Griffiths, 1989, *Introduction to electrodynamics 2nd edition*, Prentice Hall, Inc.
- (21) Benedict, L., Louie, S. and Nakayama, Y., 1995, "Static Polarizabilities of Single-Wall Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. B*, Vol. 52, pp. 8541~8549.
- (22) Pichler, T., et al., 1998, "Localized and Delocalized Electronic States in Single-Wall Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 80, pp. 4729~4732.
- (23) O'Connell, M., Bachilo, S., Huffman, C., Moore, V., Strano, M., Haroz, E., Rialon, K., Boul, B., Noon, W., Kitrell, C., Ma, J., Hauge, R., Weisman, R. and Smalley, R., 2002, "Band Gap Fluorescence from Individual Sing-Walled Carbon Nanotubes," *Science*, Vol. 297, pp. 593~596.