

이종 용매 기반 드롭 캐스팅을 통한 커피링 억제 Cu-BTC 균일 박막 형성

서동원^{**} · 서대경^{**} · 정지훈^{*†}

Uniform Drop casting Deposition of Cu-BTC with Binary Solvent

Dongwon Seo^{**}, Daekyoung Seo^{**}, Jihoon Chung^{*†}

ABSTRACT: Integrating metal-organic frameworks (MOFs) into devices requires their deposition as uniform films rather than powders. However, drop-casting of particle-dispersed inks suffers from the coffee-ring effect, in which an outward capillary flow drives particles toward the contact line and forms non-uniform deposits. Here, a binary-solvent drop-casting strategy using ethanol (EtOH) and ethylene glycol (EG), which differ in volatility and viscosity, is proposed to suppress this effect and form uniform Cu-BTC films. Cu-BTC was confirmed as a phase-pure, highly crystalline framework by FTIR, XRD, and SEM/EDS. Whereas single solvents or unbalanced ratios caused cracking or pronounced edge accumulation, an optimized EG:EtOH ratio of 7:3 balanced the evaporation rate, viscosity, and inward Marangoni flow to yield the most uniform film.

초 록: 금속유기골격체(MOF)를 다양한 소자에 적용하기 위해서는 분말이 아닌 균일하고 연속적인 박막 형태로의 집적이 요구되나, 입자가 분산된 잉크를 이용한 드롭 캐스팅에서는 건조 중 발생하는 외향 모세관 흐름에 의한 커피링 효과로 박막의 균일도가 크게 저하된다. 본 연구에서는 휘발성과 점도가 서로 다른 EtOH와 EG를 혼합한 이종 용매 드롭 캐스팅 방법을 이용하여 커피링 효과를 억제하고 균일한 Cu-BTC 박막을 제안한다. 합성된 Cu-BTC는 FTIR, XRD, SEM/EDS 분석을 통해 결정성이 우수한 상 순수 결정임을 확인하였다. EtOH와 EG 혼합 비율에 따른 박막을 비교한 결과, 단일 용매 또는 부적절한 비율에서는 균열·박리 또는 심한 가장자리 농축이 나타난 반면, EG:EtOH = 7:3 조성에서는 증발 속도, 점도, 내향 마랑고니 흐름이 균형을 이루어 가장자리 농축과 중심부 함몰이 모두 억제된 가장 균일한 박막이 형성되었다. 본 결과는 정교한 장비 없이 용매 조성 제어만으로 균일한 MOF 박막을 구현할 수 있음을 보여준다.

Key Words: 금속유기골격체(Metal Organic Framework), 드롭캐스팅(Drop Casting), 이종용매(Binary Solvent)

1. 서 론

금속유기골격체(Metal Organic Framework, MOF)는 금속 이온 또는 금속 클러스터와 유기 링커의 배위결합을 통해 형성되는 다공성 결정성 물질로서 매우 높은 비표면적과 조절가능한 기공구조 그리고 다기능성을 갖추고 있어 기

체 저장 및 분리, 촉매, 센서, 에너지 저장, 자가발전 소자 등 넓은 분야에서 주목받고 있는 물질이다[1]. MOF의 물성을 소자에서 적용하기 위해선 MOF를 분말 형태로 사용하기 보다 기판 위에 박막 또는 코팅 형태로 사용해야 하는 경우가 많으며 이때 코팅된 막의 균일성, 연속성, 그리고 결합 등에 따른 막의 품질이 소자의 성능을 좌우하는 핵심 요소

Received 10 June 2026, received in revised form 29 June 2026, accepted 8 July 2026

^{*}School of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology

[†]Corresponding author (E-mail: jihoon@kumoh.ac.kr)

[#]These authors contributed equally to this work

로 작용하게 된다.

여러 박막 제조 방법 중에서도 드롭 캐스팅은 가장 간단하고 접근성이 높은 방법에 속하게 된다. 별도의 특수 장비가 필요 없고, 캐스팅하는 용액의 부피 및 농도를 통해 박막의 두께를 직접 조절할 수 있고 이는 공정 확장에 유리하다는 장점이 있다[2,3]. 하지만 입자가 용매에 분산된 잉크는 불균일한 증착이 발생하기 쉽다는 본질적 한계가 존재한다. 액적이 건조되며 접촉선이 고정될 때, 가장자리에서 증발하는 액체를 보충하기 위해 외향 모세관 현상이 발생하고 이 흐름이 입자를 가장자리로 운반하게 되어 중심부가 비고 테두리에만 입자가 농축되는 고리형태로 박막이 형성된다. 이러한 현상을 커피링 현상이라고 부른다. Deegan 등은 이러한 고리형 자국이 고정된 접촉선에서 비롯된 모세관 흐름에 기인함을 처음으로 규명하였으며[4], MOF를 활용한 소자에서 커피링 효과에 의한 박막 형성은 두께의 불균일 표면과 재현성 악화를 초래하여 소자 작동에 불리하게 작용하게 된다.

따라서 커피링 효과를 억제하기 위해 다양한 전략들이 개발되어 왔으며 그 중 용매의 조성을 조절하여 커피링 효과를 억제하는 방법이 제시되고 있다[5]. 용매 조성을 통해 커피링 효과를 억제하는 방법은 입자의 화학적 성질을 변화시키지 않고 건조 과정의 유체역학적 상호작용을 조절하여 해결한다는 점에서 그 장점이 있다. 이 중 이중 용매를 활용한 드롭캐스팅 기법은 휘발성과 표면장력이 서로 다른 두 용매를 혼합하여 접촉선 근처에서 휘발성이 큰 성분이 우선적으로 증발하고 표면장력 구배가 형성되어 응집성 마랑고니 흐름이 발생하게 되고 이 흐름이 외향성 모세관 흐름에 대항하여 접촉선 고정을 억제 및 균일한 형태로 재 분포시키게 된다[6-8]. 이러한 이중 용매 접근법은 2차원 결정의 균일하고 고리가 없는 증착을 가능하게 하였으며, 양자점 및 관련 기능성 소재에 적용되어 커피링 효과 억제 능력을 검증해왔다[9,10].

그러나 이러한 진전에도 불구하고, 소자 성능 향상을 위해 균일한 MOF 코팅이 필수적임에도 MOF 드롭캐스팅 과정에서 커피링 형성을 제어하기 위해 이중 용매를 활용한 연구는 충분히 진행되지 않았다. 이에 본 연구에서는 대표적인 MOF이면서 다양한 소자 응용에서 균일한 박막화가 요구되는 Cu-BTC를 모델 물질로 선정하였다. Cu-BTC는 높은 비표면적과 규칙적인 기공, 불포화 구리 활성점을 갖추어 MOF 중에서도 폭넓게 연구되어 왔으며[11], 기체 정제, 분리와 높은 루이스 산성에 기반한 촉매 분야는 물론 기공 내 객체 분자의 선택적 흡착을 활용한 기체-증기 센싱 등 다양한 소자 응용에 활용되어 왔다[12]. 다만 이와 같은 소자 응용에서는 Cu-BTC를 분말이 아닌 기판 위에 견고하게 고정된 연속적·균일한 막 형태로 집적하는 것이 요구되며, 막의 균일도는 기체 흡착량과 센서 응답의 재현성, 계면 특성에 직접적인 영향을 미친다[13-15].

따라서 본 연구에서 제시하는 이중 용매 드롭캐스팅 기반의 커피링 억제 전략은, 별도의 정교한 장비 없이 균일한 Cu-BTC 막을 형성할 수 있게 함으로써 위와 같은 응용 분야에서 Cu-BTC 박막의 활용 가능성을 넓히는 데 기여하고자 한다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에 사용된 Cu-BTC를 합성하기 위해 Copper(II) acetate monohydrate (Junsei Chemical, Japan), 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (Aladdin, China), Methanol (Duksan, Korea), Deionized water(코리안크린업켐, Korea), Ethanol (삼전화학, Korea), Ethylene Glycol (Duksan, Korea)를 사용하였다.

2.2 Nano size Cu-BTC 합성

Fig 1.과 같이 Cu-BTC를 합성하기 위해 기존에 보고된 합성법을 기반으로 합성을 진행하였다[16]. 먼저 Copper(II) acetate monohydrate (120 mg)과 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (252mg)을 각각 DI water 12mL에 30분 간 용해시킨다. 이후 두 용액을 섞고 상온에서 1시간 동안 교반하여 나노 사이즈의 Cu-BTC를 합성한다. 이후 생성된 청색의 현탁액은 원심분리를 통해 MOF를 분리하고 Methanol을 이용하여 세척한다. 이 과정을 3회 반복하여 MOF 내부에 남아 있는 반응하지 못한 금속 이온 또는 유기링커를 제거하게 한다. 최종적으로 획득한 청색 MOF는 70°C 오븐에서 12시간 동안 건조하여 나노 사이즈 Cu-BTC를 합성하였다.

2.3 박막 형성

MOF 박막을 형성하기 위해 다음의 과정을 거쳐 드롭캐스팅을 진행하였다. 먼저 EtOH와 EG를 설정된 비율로 혼

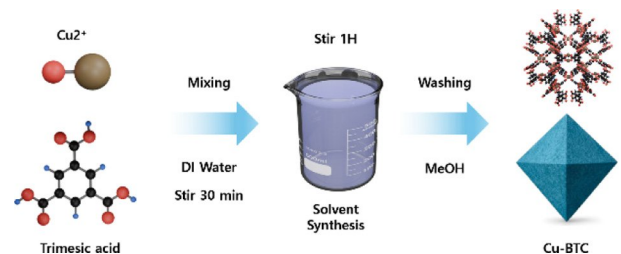


Fig. 1. Schematic synthesis method for Cu-BTC

Table 1. Composition ratio of Binary solvent

	Ink-1	Ink-2	Ink-3	Ink-4	Ink-5
EtOH	0	2	3	4	1
EG	1	8	7	6	0

합하여 이중 용매를 준비하고, Cu-BTC 분말을 40mg/mL의 농도로 첨가한 뒤 30분간 초음파 처리하여 균질화 된 잉크를 획득하였다. 이때 사용한 용매의 조성비는 다음 표와 같다.

이후 잉크는 150°C로 가열된 Si웨이퍼 위에 5 μ L를 드롭 캐스팅 하여 박막을 형성하였다.

2.4 재료 특성화

Cu-BTC의 결정 구조는 X-ray diffraction(smartlab 9kw, Rigaku Co)를 사용하여 확인하였으며 화학 구조와 작용기 변화는 Fourier Transform Infra-Red (INVENIO X, BRUKER Co.)을 통해 확인했다. 표면의 모폴로지와 구성 원소의 분포를 확인하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscopy(FE-SEM, JSM-IT700HR, JEOL.)와 Energy Dispersive X-ray spectroscopy(EDS, AZtec Energy Advanced Package)를 사용하였다. 형성된 박막의 두께를 측정하기 위해 profilometer (AlphaStep D-500, Kla-tencor)를 사용하여 두께를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 재료 분석

Cu-BTC의 화학적 결합과 결정구조를 분석하기 위해 FTIR 및 XRD 측정을 진행하였다. 먼저 Cu-BTC의 화학적 구조를 FTIR을 통해 확인하면 3400 cm^{-1} 부근에서 나타나는 넓은 흡수 밴드는 골격의 물 분자 및 다공성 골격 내부에 물리 흡착된 수분의 O-H 신축진동에 기인한다. 1645 cm^{-1} 와 1443 cm^{-1} 에서 관찰되는 흡수 밴드는 각각 카르복실레이트기의 비대칭 신축진동 및 대칭 신축진동에 해당한다. 특히 자유 카르복실산의 C=O 신축이 나타나는 1700 cm^{-1} 부근에서는 뚜렷한 흡수가 관찰되지 않고 흡수 중심이 1645 cm^{-1} 로 이동하였는데, 이는 trimesic acid 리간드의 카르복실기가 탈양성자화되어 Cu(II) 중심에 배위결합을 형성하였음을 의미한다. 또한 727 cm^{-1} 에서 나타나는 날카로운 밴드는

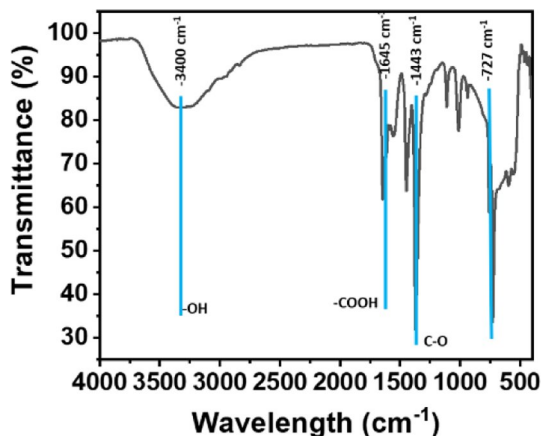


Fig. 2. FTIR spectrum of synthesized Cu-BTC

BTC 리간드 벤젠 고리의 방향족 C-H 면의 굽힘진동에 해당하며, 이는 방향족 골격이 분해 없이 골격을 형성하였음을 보여준다. 이러한 FT-IR 결과는 trimesic acid가 Cu(II)와 성공적으로 배위하여 Cu-BTC를 형성되었음을 확인하였다.

또한 합성된 Cu-BTC의 결정 구조와 상 순도를 확인하기 위해 분말 XRD 분석 및 시뮬레이션된 HKUST-1 표준 패턴과 비교하였다. 측정된 Cu-BTC 패턴은 $2\theta = 6.7^\circ, 9.5^\circ, 11.6^\circ, 13.4^\circ, 14.7^\circ, 17.5^\circ, 19.0^\circ$ 에서 뚜렷한 회절 피크를 나타내었으며, 이들은 각각 cubic Cu-BTC 구조의 (200), (220), (222),

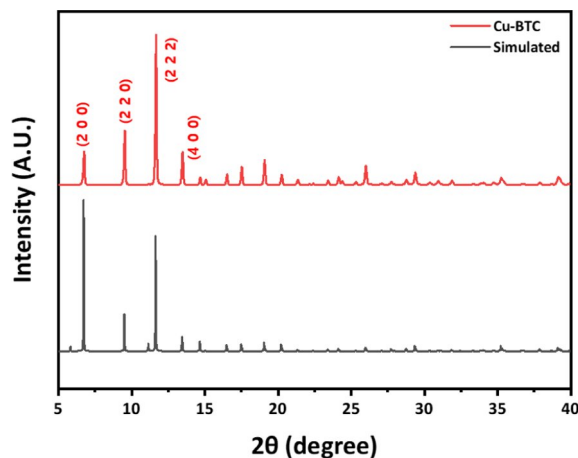


Fig. 3. Experimental and simulated X-ray diffraction (XRD) patterns of Cu-BTC

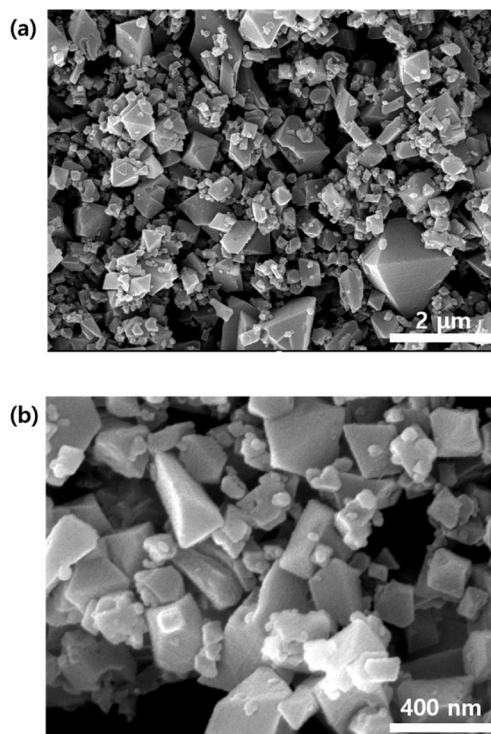


Fig. 4. SEM image of Cu-BTC (a) $\times 15,000$ and (b) $\times 65,000$ magnification

(400), (331), (511), (440) 결정면에 해당한다[17]. 실험 패턴의 주요 피크 위치가 시뮬레이션 패턴과 잘 일치하는 것으로 보아, Cu-BTC 결정상이 성공적으로 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한 회절 피크가 좁고 강도가 높으며 배경 신호가 낮은 점은 합성된 시료가 높은 결정성을 가짐을 의미하며, 표준 패턴에 없는 불순물 피크가 관찰되지 않는 점은 별도의 부생성물 없이 단일상(phase-pure)의 결정이 형성되었음을 보여준다. 저각 영역(6.7° , 9.5°)에서 실험 패턴과 시뮬레이션 패턴 간에 상대 강도 차이가 관찰되는데, 이는 골격 기공 내부에 잔류한 물-용매 등의 물질이 저각 회절의 구조 인자에 영향을 주기 때문으로 해석되며, 앞선 FTIR 분석에서 확인된 O-H 흡수 밴드(기공 내 수분)와도 일치하는 결과이다. 이러한 XRD 결과는 결정성이 우수한 상 순수 Cu-BTC가 성공적으로 합성되었음을 뒷받침한다.

합성된 Cu-BTC의 미세 형상과 원소 분포를 확인하기 위해 SEM 및 EDS 분석을 수행하였다(Fig. 4). SEM 이미지에서 시료는 매끄러운 표면과 뚜렷한 모서리를 갖는 팔면체(octahedral) 형상의 결정으로 관찰되었으며, 입자 크기는 수백 나노미터(nm) 수준이었다. 이러한 잘 정의된 팔면체 형상은 Cu-BTC 결정의 전형적인 성장 형태로, 앞선 XRD에서 확인된 높은 결정성과도 일치한다.

EDS 원소 매핑 결과, Cu, C, O 세 원소가 결정 전체에 걸쳐 고르게 분포함을 확인하였고, 이들 원소는 각각 금속 노드를 구성하는 Cu(II)와 trimesate(BTC) 유기 리간드의 카르복실기를 이루는 C 및 O에 해당하며, Cu-BTC($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$) 골격의 구성 원소와 일치한다. 특히 Cu, C, O 신호가 동일한 결정 영역에서 공간적으로 중첩되어 균일하게 나타나는 것은 금속 중심과 유기 리간드가 상 분리 없이 고르게 결합되어 있음을 의미하며, 균질한 MOF 골격이 형성되었음을

을 뒷받침한다.

구성 원소 외의 이질적인 원소 신호가 관찰되지 않아, 합성된 시료는 불순물이 거의 없는 순수 Cu-BTC임을 시사하며 이상의 SEM 및 EDS 결과는 결정성이 우수하고 조성이 균일한 Cu-BTC가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

3.2 MOF 드롭캐스팅

Cu-BTC 박막의 용매 조성에 따른 drop casting 품질을 비교하기 위해, EtOH와 EG를 서로 다른 비율로 혼합한 용매(Table 1)를 사용하여 실리콘 기판 위에 박막을 형성하였다. 두 용매는 점도 특성에서 큰 차이를 보이는데, EG는 점성이 높은 반면 EtOH는 점도가 낮고 휘발성이 높다. Fig. 6에 나타난 바와 같이, 순수 EtOH (Ink-5)를 사용한 경우 높은 건조 온도에서 용매가 급격히 증발하여 박막 표면에 균열이 발생하였으며, 이로 인해 박막이 실리콘 기판으로부터 박리되는 현상이 관찰되었다. 또한 EtOH 함량이 높아질수록 용액의 점도가 낮아지며 EtOH 비율이 4 이상으로 높아지게 되면 유동성이 과도하게 증가하여 그 결과 잉크가 의도한 도포 영역을 넘어 넓게 퍼지면서 균일한 박막 형성이 저해되었다. 따라서 본 연구에서는 EtOH 비율을 4 이하(EG:EtOH = 6:4 이하)로 제한한 Ink-1, Ink-2, Ink-3를 중심으로 박막의 균일도를 비교·평가하였다.

Fig. 6는 각 잉크 조성으로 drop casting하여 형성한 Cu-BTC 코팅막을 비교한 결과이다 (왼쪽부터 Ink-5, Ink-4, Ink-3, Ink-2, Ink-1). 전반적으로 Ink-4와 Ink-5는 건조 과정에서 용액의 과도한 유동과 급속한 증발로 인해 도포 형상이 불규칙하게 일그러지거나 넓게 확산되어, 일정한 면적과 두께를 갖는 균일한 코팅막을 형성하지 못하였다. 반면 Ink-1, Ink-2, Ink-3은 이들에 비해 상대적으로 정형화된 형상의 코팅막을 형성하였으며, 따라서 박막 균일도 평가는 이 세 조성을 중심으로 분석하였다.

비교적 균일한 형상을 보인 세 조성 사이에서도 내부 입자 분포에는 뚜렷한 차이가 관찰되었다. 먼저 Ink-1의 경우 전형적인 coffee-ring 효과가 나타났다(Fig. 6e). 액적이 건조되는 동안 가장자리에서 용매가 우선적으로 증발하고, 이

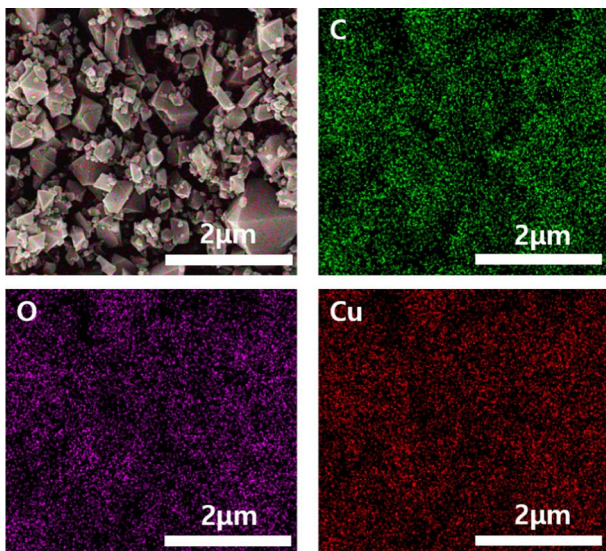


Fig. 5. EDS mapping image of Cu-BTC (a)integrated (b) Carbon (c) Oxygen (d) Copper

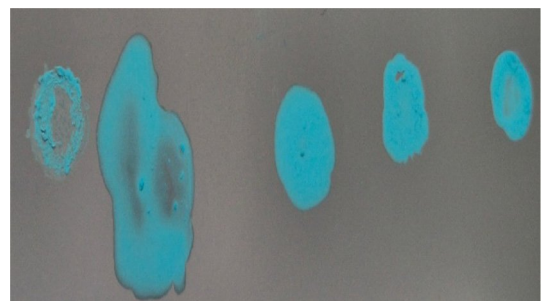


Fig. 6. Drop-casted Cu-BTC film (a) ink-5 (b) ink -4 (c) ink-3 (d) ink-2 (e) ink-1

를 보상하기 위한 외향 모세관 흐름이 발생하면서 분산되어 있던 Cu-BTC 입자가 액적 테두리로 이동·농축되었다. 그 결과 입자가 액적 중심부로 충분히 유입되지 못하여 중심부의 입자 농도가 현저히 낮아졌으며, Fig. 6e에서 확인할 수 있듯이 코팅막 중앙부에서 하부 기판이 비쳐 보이는 불균일한 막이 형성되었다.

Ink-2는 Ink-1에 비해 가장자리 농축이 완화되어 개선된 입자 분포를 나타내었으나, 중심부에서 여전히 국부적인 입자 분포의 불균일이 관측되었으며 이는 균질한 박막 형성 이르지 못하였다는 것을 의미한다. 반면 Ink-3은 가장자리로의 입자 농축과 중심부의 입자 결핍이 모두 효과적으로 억제되어, 액적 전 영역에 걸쳐 입자가 가장 고르게 분포한 균일한 코팅막을 형성하였다. 이는 적절한 EG/EtOH 혼합 비율이 용매의 증발 속도와 점도, 그리고 이에 따른 내부 유동을 균형 있게 조절함으로써 입자의 가장자리 농축을 억제하였기 때문으로 판단된다. 종합하면, 비교한 조성 중 Ink-3이 가장 우수한 입자 분포와 막 균일도를 나타내었으며, 본 연구에서는 이를 최적 잉크 조성으로 선정하였다.

이러한 표면 입자 분포의 차이는 박막의 단면 두께 프로파일에서도 동일하게 확인되었다. 순수 EG로 형성한 박막(1:0)은 한쪽 가장자리 부근에서 급격히 높은 피크($\sim 33 \mu\text{m}$)를 형성한 뒤 중심부로 갈수록 높이가 급감하여 깊은 골

($\sim 2\text{--}5 \mu\text{m}$)을 형성하였으며, 반대편 가장자리에서 다시 상승하는 전형적인 불균일 프로파일을 나타내었다. 이는 앞서 관찰된 coffee-ring 효과와 일치하는 결과로, 입자가 테두리에 집중되고 중심부가 크게 결핍되어 단면 두께가 위치에 따라 극심하게 변동함을 의미한다. 이에 비해 EG/EtOH 혼합 용매로 형성한 8:2 및 7:3 박막은 가장자리에서 완만하게 상승하여 넓은 영역에 걸쳐 돔(dome) 형태의 프로파일을 형성함으로써, 순수 EG 대비 개선된 두께 균일도를 나타내었다. 하지만 두 조성 사이에서도 뚜렷한 차이가 관찰되었다. 8:2 박막은 약 $25 \mu\text{m}$ 수준의 비교적 큰 최대 두께를 보였으나, 프로파일 중심부에서 국부적으로 높이가 함몰되는 형상이 나타났다. 이는 막 중앙부에 입자가 가장자리에 비해 고르게 분포되지 못하였음을 보여주어 EtOH 대비 EG의 비율이 상대적으로 높은 8:2 조성에서 외향 흐름이 완전히 억제되지 못하고 일부 잔존하여, 미약한 형태의 중심부 결핍이 발생한 것으로 해석된다. 반대로 7:3 박막은 약 $22 \mu\text{m}$ 의 최대 두께를 가지면서도 중심부 함몰 없이 연속적이고 평탄한 돔 형태의 프로파일을 유지하여, 비교한 조성 중 두께가 가장 고르게 분포한 막을 형성하였다. 해당 최적점은 혼합액이 만드는 외향 모세관 흐름과 마랑고니 흐름의 균형으로 결정되는데, 본 연구에서 주장하는 균일 박막 형성의 경우 물성의 조성비가 고정되며 결과 형상이 용매의 물성 균형에 지배되므로 이는 재현 가능한 형상임을 뒷받침한다.

이러한 두께 프로파일 결과는 Fig. 6의 표면 입자 분포 관찰과 일치하며, 적절한 EG/EtOH 비율(7:3)이 건조 과정의 내부 유동을 효과적으로 조절하여 가장자리 농축과 중심부 함몰을 모두 억제함으로써 도포 면 전체에 걸쳐 균일한 두께의 코팅막을 형성함을 정량적으로 뒷받침한다. 따라서 본 연구에서는 7:3 조성을 최적 잉크로 최종 선정하였다.

3.3 메커니즘

Fig. 8는 용매 조성에 따른 Cu-BTC 박막 형성 메커니즘을 모식적으로 나타낸 것이다. 입자가 분산된 잉크 액적이 기판 위에서 건조될 때, 접촉선이 고정된 상태에서 가장자리의 증발이 가장 빠르게 일어나며, 이때 손실된 용매를 보충하기 위해 액적 내부에서 가장자리로 향하는 외향 모세관 흐름이 발생한다. 이 흐름은 분산된 입자를 액적 가장자리로 운반·농축시켜 중심부가 결핍되는 coffee-ring 형태의 불균일한 침착을 유발한다. 순수 EtOH(0:1)는 휘발성이 높고 점도가 낮아 이러한 외향 흐름이 특히 강하게 발생하므로 가장자리 농축과 중심부 결핍이 두드러지며, 급속 건조에 따른 건조 응력으로 균열 및 박리까지 동반된다[4].

반면 EG와 같이 끓는점과 점도가 높은 공용매를 혼합하면 이 외향 흐름을 효과적으로 억제할 수 있다[18]. 높은 끓는점은 증발 속도를 늦추어 외향 흐름의 구동력을 약화시키고 높은 점도는 방사형 흐름에 대한 저항을 증가시켜 입자의 가장자리 이동을 억제한다[19]. 또한 휘발성 성분의

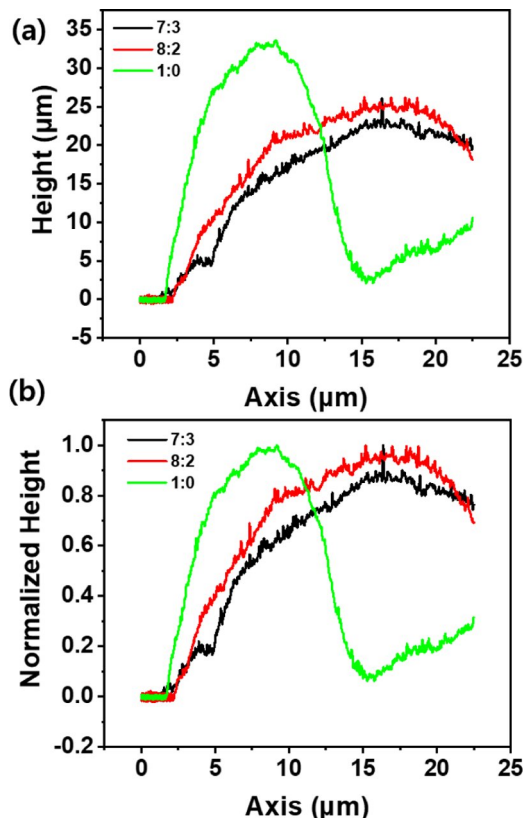


Fig. 7. Cross-sectional thickness of film (a) Absolute height (b) normalized height.

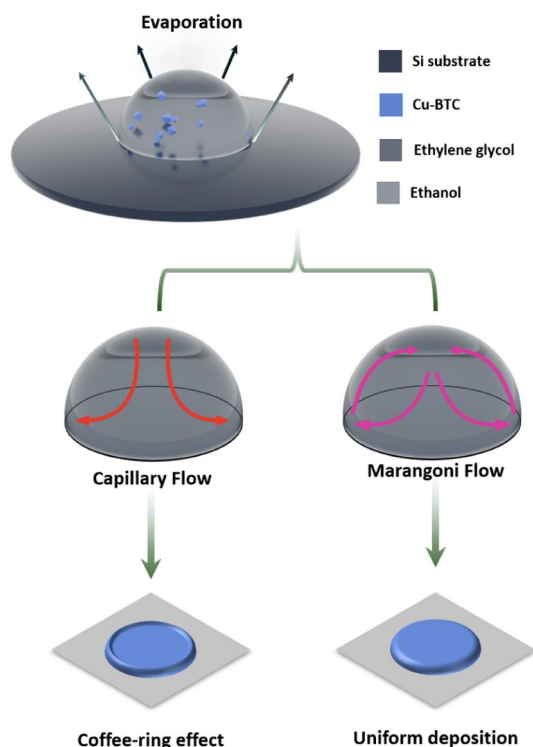


Fig. 8. Schematic mechanism of Binary solvent uniform drop casting

선택적 증발로 형성되는 용매 조성 구배는 외향 흐름을 상쇄하는 내향 마랑고니 흐름(inward Marangoni flow)을 유도하여[9] 가장자리로 쏠린 입자를 다시 중심으로 재분배함으로써 균일한 박막을 형성한다[20]. 다만 이 효과는 혼합 비율에 민감하게 의존하여, EG 함량이 과도한 8:2에서는 외향 흐름이 완전히 상쇄되지 못해 중심부 함물이 잔존하는 반면, 7:3에서는 증발 속도, 점도, 마랑고니 흐름이 최적의 균형을 이루어 가장 균일한 박막이 형성된다.

4. 결 론

본 연구에서는 휘발성과 점도가 서로 다른 EtOH와 EG를 혼합한 이중 용매 드롭캐스팅을 이용하여 커피링 효과를 억제하고 균일한 Cu-BTC 박막을 형성하는 전략을 제시하였다. 상온 합성을 통해 수백 나노미터 크기의 팔면체 Cu-BTC 결정체를 합성하였으며, FTIR, XRD, SEM/EDS 분석을 통해 trimesic acid가 Cu(II)에 성공적으로 배위된, 결정성이 우수한 상 순수 Cu-BTC가 형성되었음을 확인하였다. EG/EtOH 혼합 비율을 달리하여 박막을 형성한 결과, 순수 EtOH 용매에서는 급속 건조에 따른 균열 및 박리가 발생하였고, 혼합 비율이 적절하지 않은 조건에서는 강한 외향 모세관 흐름으로 인해 가장자리에 입자가 집중되고 중심부가 결핍되는 coffee-ring 형태의 불균일한 박막이 형성되었다. 반면 EtOH와 EG를 적절히 혼합한 경우, 증발 속도와 점도, 그

리고 조성 구배에 의한 내향 마랑고니 흐름이 균형을 이루어 외향 흐름이 효과적으로 억제되었으며, 특히 EG:EtOH = 7:3(Ink-3) 조성에서 가장자리 농축과 중심부 함몰이 모두 억제된 약 22 μm 의 평탄한 돔 형태의 가장 균일한 박막이 형성되었다. 이러한 결과는 별도의 정교한 장비 없이 용매 조성 제어만으로 균일한 MOF 박막을 구현할 수 있음을 보여주며, 기체 흡착·분리, 촉매, 센서 등 균일한 박막화가 요구되는 Cu-BTC 기반 소자 응용에서 본 이중 용매 드롭캐스팅 전략이 효과적으로 활용될 수 있음을 시사한다.

드롭 캐스팅은 별도의 특수 장비 없이 용액의 부피와 농도로 도포량을, 용매 조성비로 박막의 균일도를 조절할 수 있어 다양한 소자에 적용 가능한 접근성 높은 공정이다. 다만 소자별로 요구되는 절대적인 코팅 두께와 양이 상이하므로, 실제 적용을 위해서는 본 연구에서 제시한 용매 조성 최적화와 더불어 대상 소자에 맞춘 두께 및 도포량의 개별적인 최적화가 병행될 필요가 있다. 본 연구는 이러한 다각적 최적화 과정 중 용매 조성 최적화에 해당하는 구체적인 조건을 제시하였다.

후 기

본 연구는 우수신진연구사업 (RS-2023-0021036) 및 RISE 사업과 2026년도 교육부 및 경상북도의 재원으로 경북RISE 센터의 지원을 받아 수행된 지역혁신중심 대학지원체계RISE-지역성장 혁신LAB의 결과입니다(2026-rise-15-105).

REFERENCES

1. Furukawa, H., Cordova, K.E., and O'Keeffe, M., "The chemistry and applications of metal-organic frameworks," *Science*, Vol. 341, No. 6149, 2013, pp. 1230-1244.
2. Yunus, Y., Mahadzir, N.A., and Mohamed Ansari, M.N., "Review of the common deposition methods of thin-film pentacene, its derivatives, and their performance," *Polymers*, Vol. 14, No. 6, 2022, pp. 1112.
3. Eslamian, M., and Zabihi, F., "Ultrasonic substrate vibration-assisted drop casting (SVADC) for the fabrication of photovoltaic solar cell arrays and thin-film devices," *Nanoscale Research Letters*, Vol. 10, No. 1, 2015, pp. 462.
4. Deegan, R.D., Bakajin, O., and Dupont, T.F., "Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops," *Nature*, Vol. 389, No. 6653, 1997, pp. 827-829.
5. Mampallil, D., and Eral, H.B., "A review on suppression and utilization of the coffee-ring effect," *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 252, 2018, pp. 38-54.
6. De Gans, B., and Schubert, U.S., "Inkjet printing of well-defined polymer dots and arrays," *Langmuir*, Vol. 20, No. 18, 2004, pp. 7789-7793.
7. Hu, H., and Larson, R.G., "Marangoni effect reverses coffee-ring depositions," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110,

- No. 14, 2006, pp. 7090–7094.
8. Majumder, M., Rendall, C.S., and Eukel, J.A., “Overcoming the “coffee-stain” effect by compositional Marangoni-flow-assisted drop-drying,” *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 116, No. 22, 2012, pp. 6536–6542.
 9. Hu, G., Yang, L., and Yang, Z., “A general ink formulation of 2D crystals for wafer-scale inkjet printing,” *Science Advances*, Vol. 6, No. 33, 2020, pp. eaba5029.
 10. Jiang, C., Zhong, Z., and Liu, B., “Coffee-ring-free quantum dot thin film using inkjet printing from a mixed-solvent system on modified ZnO transport layer for light-emitting devices,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 8, No. 39, 2016, pp. 26162–26168.
 11. Chui, S.S., Lo, S.M., and Charmant, J.P., “A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$,” *Science*, Vol. 283, No. 5405, 1999, pp. 1148–1150.
 12. Kang, S., Kim, J.H., and Cho, E., “Metal-Organic Frameworks Coated Cellulose Filter for Highly Efficient Ammonia Gas Adsorptive Removal,” *Composites Research*, Vol. 38, No. 3, 2025, pp. 343–350.
 13. Kreno, L.E., Leong, K., and Farha, O.K., “Metal–organic framework materials as chemical sensors,” *Chemical Reviews*, Vol. 112, No. 2, 2012, pp. 1105–1125.
 14. Liu, J., and Wöll, C., “Surface-supported metal–organic framework thin films: fabrication methods, applications, and challenges,” *Chemical Society Reviews*, Vol. 46, No. 19, 2017, pp. 5730–5770.
 15. Stassen, I., Burtch, N., and Talin, A., “An updated roadmap for the integration of metal–organic frameworks with electronic devices and chemical sensors,” *Chemical Society Reviews*, Vol. 46, No. 11, 2017, pp. 3185–3241.
 16. Schlichte, K., Kratzke, T., and Kaskel, S., “Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$,” *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 73, No. 1-2, 2004, pp. 81–88.
 17. Wong-Ng, W., Kaduk, J.A., and Siderius, D.L., “Reference diffraction patterns, microstructure, and pore-size distribution for the copper (II) benzene-1, 3, 5-tricarboxylate metal organic framework (Cu-BTC) compounds,” *Powder Diffraction*, Vol. 30, No. 1, 2015, pp. 2–13.
 18. Hu, H., and Larson, R.G., “Marangoni effect reverses coffee-ring depositions,” *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 14, 2006, pp. 7090–7094.
 19. De Gans, B., and Schubert, U.S., “Inkjet printing of well-defined polymer dots and arrays,” *Langmuir*, Vol. 20, No. 18, 2004, pp. 7789–7793.
 20. McQuade, J., and Vuong, L.T., “Solvent retention and crack evolution in dropcast PEDOT: PSS and dependence on surface wetting,” *ACS Omega*, Vol. 3, No. 4, 2018, pp. 3868–3873.