creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[UCI]I804:24011-200000279556

2020년 2월
석사학위 논문

전기수력학적 젯 프린팅 기술을 이용한 실리카 기반 구조색 제작

조선대학교 대학원
항 공 우 주 공 학 과
최 대 산

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

전기수력학적 젯 프린팅 기술을 이용한 실리카 기반 구조색 제작

Fabrication of Silica-based Structural Coloration with Electrohydrodynamic Jet Printing Technology

2020년 2월 25일

조선대학교 대학원

항 공 우 주 공 학 과

최 대 산

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

전기수력학적 젯 프린팅 기술을 이용한 실리카 기반 구조색 제작

지도교수 이 창 열

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2019년 10월

조선대학교 대학원

항 공 우 주 공 학 과

최 대 산

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

최대산의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 김 태 규 (인)

위 원 조선대학교 교 수 이 현 재 (인)

위 원 조선대학교 교 수 이 창 열 (인)

2019 년 11 월

조선대학교 대학원

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

목 차

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

ABSTRACT

제 1 장 서 론.....1

제 2 장 이론적 배경.....3

제 1 절 구조색.....3

1. 원리.....3

2. 종류.....5

제 2 절 나노 구조물 제작 기술.....8

1. 리소그래피 기술.....8

2. 양극산화 기술.....10

3. 자기조립 기술.....12

4. EHD Jet Printing 기술.....13

제 3 장 실험 방법.....14

제 1 절 실리카 나노 입자.....14

1. 시료 준비.....14

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. 실험 방법 ····· 16
제 2 절 EHD Jet Printing ····· 18
1. 시료 준비 ····· 18
2. 실험 방법 ····· 19

제 4 장 결과 ····· 22
제 1 절 실리카 나노입자 ····· 22
제 2 절 구조색 광학적 특성 ····· 24
1. 입자 크기 ····· 24
2. 각도 ····· 27

제 5 장 결론 ····· 31

참 고 문 헌 ····· 33

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF TABLES

Fig. 1 실리카 나노 입자 제작에 사용되는 시약의 구조식·····15
Fig. 2 반응용액의 조성비·····17
Fig. 3 실리카 잉크에 사용되는 시약의 구조식·····18
Fig. 4 EHD Jet Printing의 최적화된 파라미터·····20
Fig. 5 실리카 입자의 크기·····23

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Bragg's law의 모식도 ····· 3
Fig. 2. 콤팩트 디스크와 실리콘 웨이퍼 ····· 4
Fig. 3. 모르포 나비와 회절격자의 구조 ····· 5
Fig. 4. 오팔과 광결정의 구조 ····· 6
Fig. 5. 에메랄드 호랑나비와 선택적 거울의 구조 ····· 6
Fig. 6. 표범 카멜레온의 색 변화와 피부 구조 ····· 7
Fig. 7. (a) 포토 리소그래피, (b) EUVL, (c) NIL, (d)DSAL 공정 과정 ····· 8
Fig. 8. 알루미늄 양극산화 공정 과정 ····· 11
Fig. 9. 표면 플라즈몬 공명 효과 ····· 11
Fig. 10. EHD Jet Printing 기술의 원리 ····· 13
Fig. 11. 콜로이달 실리카 제작 과정 ····· 17
Fig. 12. EHD Jet Printing으로 토출된 실리카 잉크에 대한 SEM 사진; (a) silica nanoparticle:ethylene glycol = 0.1:12, (b) nanoparticle:ethylene glycol = 0.6:12 ····· 19
Fig. 13. EHD Jet Printing 장비 사진 ····· 21
Fig. 14. 실리카 나노 입자에 대한 SEM 사진; (a) SNP455, (b) SNP555, (c) SNP655 ····· 22
Fig. 15. 단순 건조를 이용한 구조색; (a) SNP455, (b) SNP555, (c) SNP655 ····· 24
Fig. 16. Dip-coating을 이용한 구조색; (a) SNP455, (b) SNP555, (c) SNP655 ····· 25

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 17. EHD Jet Printing을 이용한 구조색; (a) SNP455, (b) SNP555, (c) SNP655 ····· 26
Fig. 18. 실험 장비와 위치 좌표계 ····· 27
Fig. 19. 단순 코팅을 이용하여 제작한 구조색의 각도에 따른 색 변화; (a) SNP455, (b) SNP555, (c) SNP655 ····· 28
Fig. 20. Dip-coating을 이용하여 제작한 구조색의 각도에 따른 색 변화; (a) SNP455, (b) SNP555, (c) SNP655 ····· 29
Fig. 21. EHD Jet Printing을 이용하여 제작한 구조색의 각도에 따른 색 변화; (a) SNP455, (b) SNP555, (c) SNP655 ····· 30
Fig. 22. EHD Jet Printing을 이용하여 기하학적인 패턴으로 제작된 구조색 ····· 31

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

Fabrication of Silica-based Structural Coloration with Electrohydrodynamic Jet Printing Technology

Choi, Dae San
Advisor : Prof. Chang-Yull Lee, Ph.D.
Department of Aerospace Engineering,
Graduate School of Chosun University

Structural coloration is a unique color due to periodic nanostructures. Periodic nanostructures have interference effects when light is incident, so that specific wavelengths are reinforced and the remaining wavelengths are canceled. This principle is based on bragg's law. bragg's law is a physics law for diffraction and reflection of light. When light is incident on a nanostructure with a certain pattern, a rainbow color appears.

Nanostructured technology is essential to fabricate nanostructures with a uniform pattern, which is a processing technique for producing nanometer-sized patterns. There are many ways to fabricate periodic nanostructures, and the most popular technology in recent years is EHD Jet Printing. The principle of the EHD Jet Printing technology is to create a strong electric field between the nozzle and the substrate, and electrostatic force acts on the meniscus.

This study proposes EHD Jet Printing technology for the production of structural coloration. Silica ink suitable for EHD Jet Printing was prepared, and silica nanoparticles were prepared by Stöber method. To verify whether the nanostructures produced by EHD Jet Printing expressed trucutral coloration, a control group was made to compare the optical properties.

Stöber method was used to fabricate spherical silica nanoparticles. The size of spherical silica nanoparticles was controlled by varying the content of DI water. And ethylene glycol was used as a solvent to produce a silica ink suitable for EHD Jet Printing. Silica ink was produced in a ratio of 1:12 of ethylene glycol and spherical silica nanoparticles.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Structural coloration was produced by simple drying and dip-coating as a control. In the simple drying method, the prepared silica ink was sprayed onto a glass slide, and then dried through a convecntion oven. In the dip-coating method, the glass slide was immersed in a beaker containing silica ink and then dried in a convection oven.

The optical properties were attributed to the color change according to the size and angle of the silica nanoparticles. First, the size of silica nanoparticles was adjusted to 45 ml, 55 ml and 65 ml of DI water in the process of mixing DI water with EtOH. The color change according to the angle was photographed through the manufactured experimental equipment. The changed angle was increased from 0 ° to 10 ° and photographed from four angles.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 1 장 서론

구조색(structural coloration)은 마이크로 및 나노 크기로 이루어진 구조물들이 빛과 상호작용하여 나타나는 색을 말한다. 기존의 안료(pigment) 및 염료(dyestuff)와 같은 화학물질로 인한 색은 자외선에 장시간 노출되면 변색이 일어나고 하나의 표면에서 다양한 색을 발현시키기 어렵다. 하지만 구조색은 물리적인 현상으로 인해 색이 바래는 현상이 없으며, 정교한 패턴으로 제작된 구조색은 보는 각도에 따라 색이 다양하게 변한다[1-5]. 이러한 특성들로 디스플레이, 위조 방지 라벨(label) 그리고 바이오센서 등의 다양한 분야에 적용되고 있다[6].

구조색을 제작하는 방법으로, 반도체 공정을 이용하여 규칙적인 미세 패턴을 제작하는 방법[7], 양극산화 공정을 이용하여 금속의 표면을 다공성 구조로 제작하는 방법[8], 미립자의 자기조립(self-assembly) 성질을 이용하여 1D, 2D 그리고 3D 형태로 적층시켜 규칙적인 구조물를 제작하는 방법 등 구조색을 발현시키는 다양한 방법이 있다[9-11].

앞서 말한 구조색을 제작하는 방법 중, 특히 미립자의 자기 조립 성질을 이용하는 자기조립법은 90년대 후반부터 주목을 받아 왔으며, 최근에는 다양한 공정에 적용할 수 있어 연구가 활발하게 진행되고 있다. 초기에 자기조립법은 균일한 크기를 갖는 구형의 콜로이드 입자를 중력을 통해 서서히 침전시키거나 원심분리를 통해 결정화시켜 구조색을 제작하였다[12]. 하지만 잦은 결함(defect)과 무작위에 의한 결정의 형태 등 실용성이 매우 낮았다. 이후 dip-coating과 같은 다양한 코팅 법을 이용하여 제작하였으나, 결정의 표면에 굴곡이 형성되고 여전히 비슷한 문제들이 발생하였다[13]. 코팅이 아닌 다른 방법으로는 모세관법을 있으며, 이는 기판과 기판 사이에 콜로이드 입자를 배열시켜 필름 형태의 구조색을 제작하는 방법이다[14]. 이 방법은 제조 시간이 짧고 잦은 결함을 상당 부분 제거할 수 있다. 또한 용매가 빠져나가는 마이크로 채널을 통해 필름의 두께 및 제작면적을 제어할 수 있다는 장점이 있다. 2000년대에 들어서면서 고질적인 문제인 결함과 대면적의 한계를 극복하기 위해 다른 공정 장비를 활

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

용한 spin-coating법을 이용하였는데, 이는 기판 위에 콜로이드를 분산시킨 후에 회전을 통해 용매를 증발시켜 결정화하는 방법이다[15]. spin-coating법은 기판 전체의 균일한 두께와 대면적의 필름형 결정을 제작할 수 있으며, 회전 속도를 조절하여 두께를 제어할 수 있다. 이러한 방법은 간단한 제작 방법과 비용이 저렴하지만, 기판 주변 부분의 코팅 두께가 일정하지 않고 외력에 의해 파손이 쉽게 발생하는 단점이 있다. 최근에는 기존에 자기조립법의 단점들을 보완하고 한계점을 극복할 수 있는 반도체 공정 적용에 많은 연구가 이루어지고 있다. 반도체 공정을 적용한 방법으로는 DSA(directed self-assembly)와 EHD Jet Printing이 있다[16,17].

EHD Jet Printing는 노즐과 기판 사이에 강한 전기장을 형성시켜 액면에 정전기력을 작용하고 이 힘과 중력이 액체를 당겨서 토출하는 방식이다. 이러한 원리로 기존의 나노 구조물 제작 방법에 비해 간단한 제조과정, 다양한 기판의 사용 그리고 시료손실이 거의 없어 친환경적인 공정이라 할 수 있다. 하지만 간단한 공정에 비해 복잡한 원리 때문에 많은 변수가 존재한다. 변수로는 크게 노즐과 기판 사이의 거리, 전압, 프린트 속도 그리고 유량이 있지만, 유체의 특성이 재료마다 다르기 미세한 조절이 필요하여 많은 연구가 필요한 실정이다[18].

본 연구에서 구조색 발현을 위해 EHD Jet Printing 기술을 제안하였으며, 제작된 구조색과 대조군의 광학적 특성을 비교하여 구조색 제작 가능성을 확인하였다. 대조군으로는 단순 건조 방법과 dip-coating 방법을 이용하여 구조색을 제작하였다. 실리카 나노 입자는 Stöber method를 이용하여 콜로이달 실리카를 제조하였으며, DI water의 첨가량 변화를 통해 입자 크기를 제어하였다. 또한 EHD Jet Printing에 적합한 실리카 잉크를 제작하였다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 구조색

1. 원리

구조색은 안료와 염료에 의해 선택적인 빛을 반사, 투과 그리고 흡수에 의해 색이 발현되는 것이 아닌, 나노 구조물에 의해 간섭 효과가 발생하고 이로 인해 특정 파장의 색만이 표현된다. 이러한 구조색의 나노 구조물은 빛의 파장 길이 수준의 간격으로 일정한 주기를 갖은 반복적인 미세 구조에 의해 특정 파장은 보강되고 나머지 파장은 상쇄시켜 특정한 파장의 빛만 발현시킨다[19]. 구조색이 발현되기 위한 나노 구조는 특정한 조건을 만족해야 빛의 회절이 일어나는데, 그 조건식을 Eq. 1로 정리한 게 브래그의 법칙이다[20]. Fig. 1은 브래그의 법칙의 모식도를 나타낸다. 여기서 λ는 빛이 반사된 파장이며, D는 입자 크기, n_{eff}은 유효 굴절률, θ는 입사된 빛의 각도이다.

$$\lambda = 2D\sqrt{\frac{2}{3}(n_{eff}^2 - \sin^2\theta)} \tag{1}$$

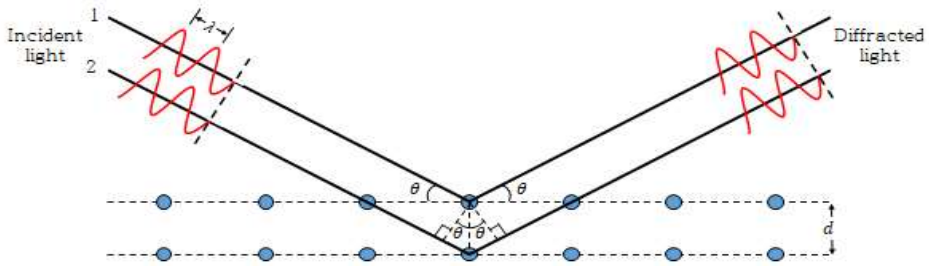


Fig. 1. Bragg's law의 모식도

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

브래그의 법칙은 빛의 회절 및 반사에 관한 물리 법칙이며, 일정한 패턴을 갖는 물질에 대해 빛을 비추면, 어느 각도에서는 무지개색이 일어나고 다른 각도에서는 빛의 반사가 일어나진 않는 것을 관측할 수 있다. Fig. 2의 콤팩트디스크(Compact disk)와 실리콘 웨이퍼를 예로 들 수 있다.

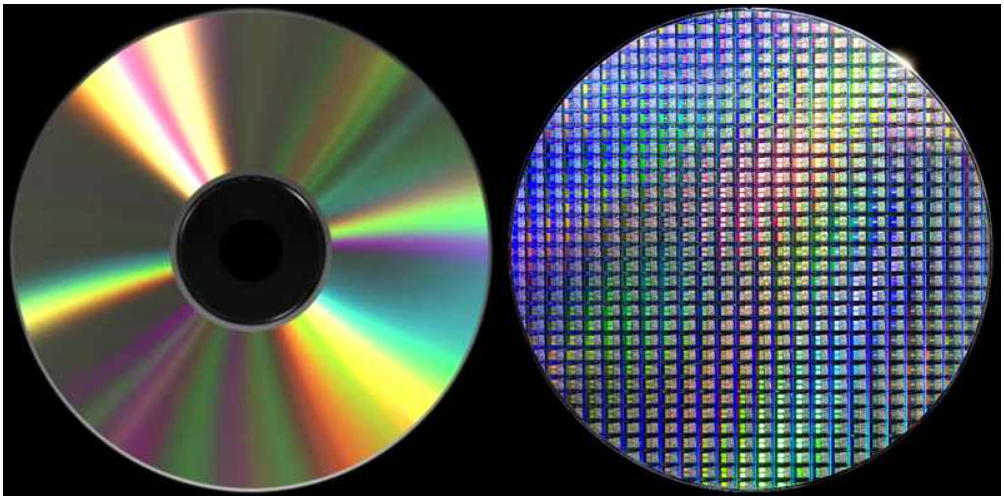


Fig. 2. 콤팩트 디스크와 실리콘 웨이퍼[21,22]

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. 종류

구조색(Structural coloration) 종류는 크게 회절격자, 광결정, 선택적 거울 그리고 복합적인 나노 구조에 의한 구조색이 있다. 회절격자에 의한 구조색은 대표적으로 모르포 나비(Morpho butterfly)의 다층 회절격자가 있다. 모르포 나비의 날개는 푸른빛을 내고 있으며, 다른 각도에서 바라봐도 푸른빛은 변하지 않는다. 그 이유는 Fig. 3과 같이 나무 형태의 미세한 키틴(chitin) 배열로 다층의 회절격자를 이루고 있기 때문이다. 이는 각 계층에서 반복적으로 반사가 일어나고, 반사된 빛은 서로 간섭 효과가 일어나 강한 빛의 세기와 푸른색 파장의 빛만을 나타낸다. 또한 다이아몬드처럼 정렬된 4면체 구조로 인해 다른 방향에서 봐도 푸른빛을 유지한다[23,24].

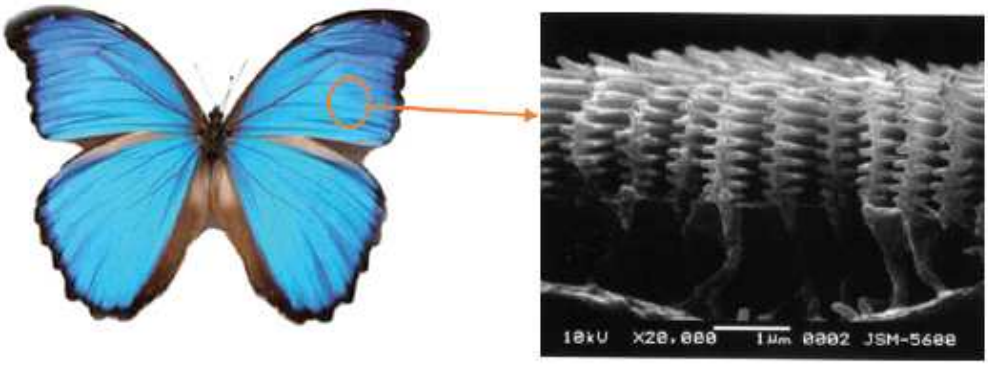


Fig. 3. 모르포 나비와 회절격자의 구조[25]

광 결정(Photonic crystal)에 의한 구조색은 다채로운 빛을 나타내는 오팔이 있다. 오팔의 구조는 Fig. 4와 같이 균일한 나노 크기의 실리카 구와 정교한 정렬로 이루어져 있다. 이로 인해 실리카 구에 빛이 부딪친 빛은 회절이 발생하고, 회절된 빛들은 서로 중첩되어 간섭효과가 일어나게 된다[26].

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

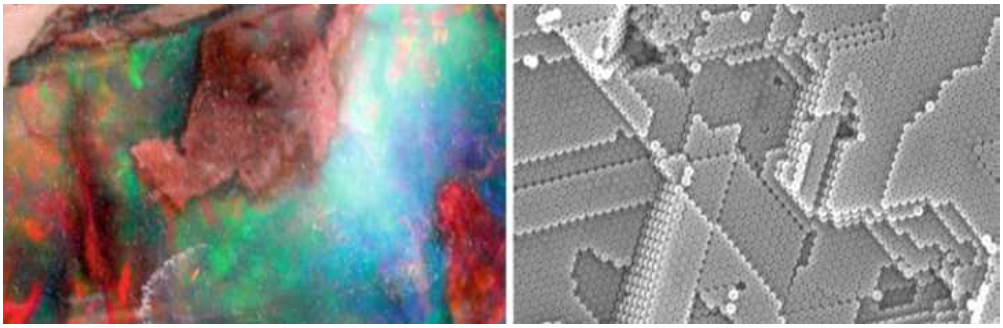


Fig. 4. 오팔과 광결정의 구조[27]

에메랄드 호랑나비(Emerald swallowtail)는 선택적 거울에 의해 날개에 초록빛의 구조색이 나타난다. Fig. 5를 보면 우묵한 부분(bowl)의 중앙에서는 파란빛의 파장만 반사되고, 주변에선 노란빛의 파장만이 반사된다. 이 두 색이 거시적으로 관찰하면 혼합된 색인 초록빛이 나타나게 된다[28,29].

Fig. 5. 에메랄드 호랑나비와 선택적 거울의 구조[30]

복합적인 나노 구조에 의한 구조색은 최근 ‘nature communications’에 발표된 표범 카멜레온(Panther chameleon)이 있다. 표범 카멜레온은 Fig. 6과 같이 피부세포 내 나노결정 구조가 변화함에 따라 피부색이 변한다. 표범 카멜레온 피부

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

에는 빛을 반사하는 층이 2개가 존재하며, 각각의 피부층은 격자 구조가 미세하게 변하면서 빛을 흡수하고 간섭하여 빛의 파장대를 변화시킬 수 있다. 이 두 개의 피부층에서 나오는 빛의 파장대가 복합적으로 혼합되어 피부색이 다양하게 변한다.

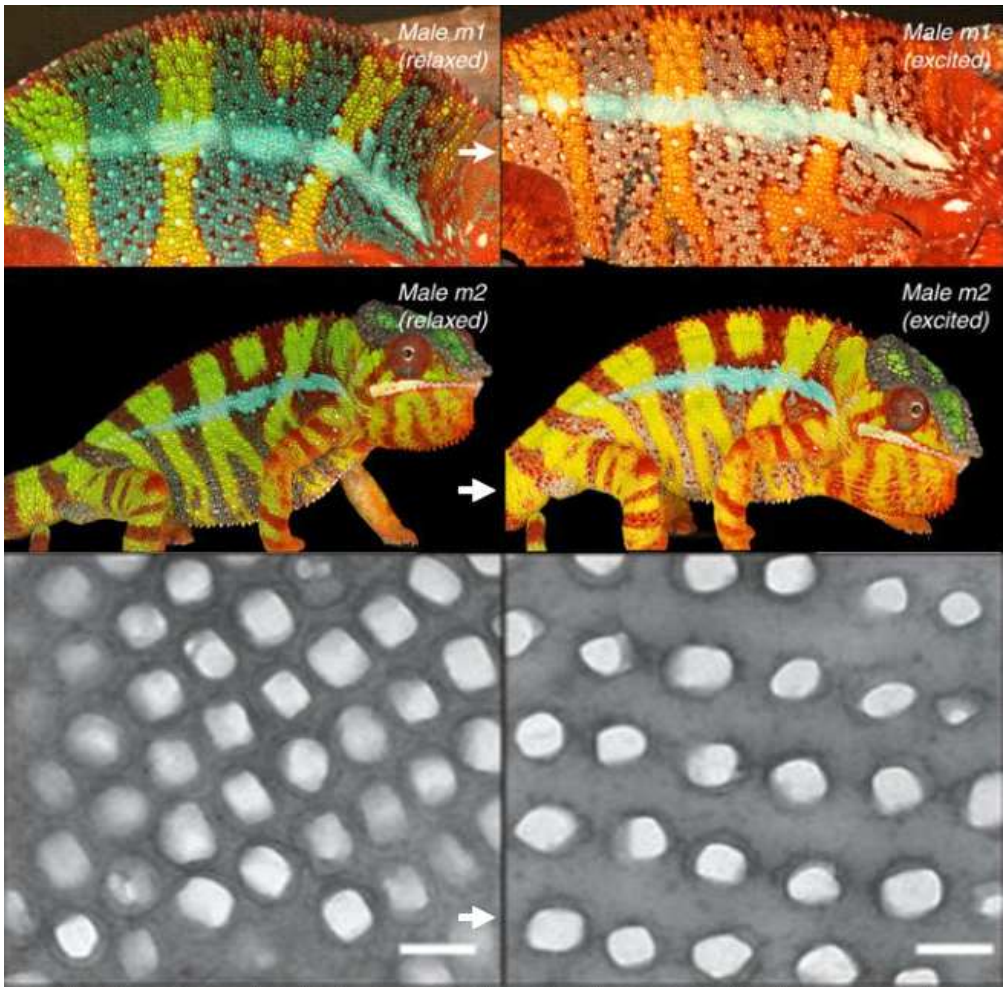


Fig. 6. 표범 카멜레온의 색 변화와 피부 구조[31]

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 2 절 나노 구조물 제작 기술

1. 리소그래피 기술

리소그래피(lithography) 기술은 주로 반도체 소자 제조에 사용되는 기술로, 대표적으로 포토 리소그래피(photolithography) 공정이 있다. 포토 리소그래피 공정은 Fig. 7과 같이 원하는 회로를 유리판 위에 제작한 마스크(mask)라는 원판 위에 빛을 조사하여 생기는 그림자를 웨이퍼 상에 전사시키는 방식이며, 반도체의 제조 공정에서 기본이 되는 가장 중요한 공정이다[32]. 포토 리소그래피 공정은 조사하는 광원의 파장이 짧을수록 미세한 가공이 가능하고 해상능이 우수해진다. 하지만 짧은 파장의 광원을 개발하기가 어려워, 100 nm 이하의 소자를 제작하기에는 한계가 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 차세대 리소그래피(next generation lithography) 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 극자외선 리소그래피(extreme ultra violet lithography; EUVL), 나노임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography; NIL) 그리고 DSAL(directed self-assembly lithography) 기술이 있다.

극자외선 리소그래피 기술은 플라즈마 빔을 여러 개의 평면거울과 오목 거울을 통해 마스크를 비춰서 나온 13.5 nm 파장의 빛을 웨이퍼 상에 패턴을 제작하는 방식이다[33]. 이러한 기술은 기존의 포토 리소그래피 기술보다 미세한 30 nm 수준의 소자를 제작할 수 있다는 장점이 있지만, 마스크 제작이 어렵고 제작 비용이 매우 높다는 단점이 있다. 나노임프린트 리소그래피 기술은 마스크 대신 패턴이 새겨져 있는 스탬프라는 원판을 이용하여 웨이퍼 위에 찍어내고, 그 위에 자외선을 조사하여 패턴을 제작하는 방식이다[34]. 이러한 방식은 높은 경제성과 대량 생산에 유리한 장점이 있지만, 고정밀도의 스탬프를 제작하기 어려움이 있다. 마지막으로 DSAL 기술은 마스크를 이용하지 않고 화학적으로 패턴을 형성하여 제작하는 방식이다[35]. 이는 단순한 공정 과정으로 인해 비용 절감에 유리하지만, 아직 분해능에 있어 극자외선 리소그래피에 미치지 못한다. 이러한 모든 리소그래피의 문제점과 한계점을 극복한다면 다양한 산업 분야에

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

도 적용할 수 있을 것이다.

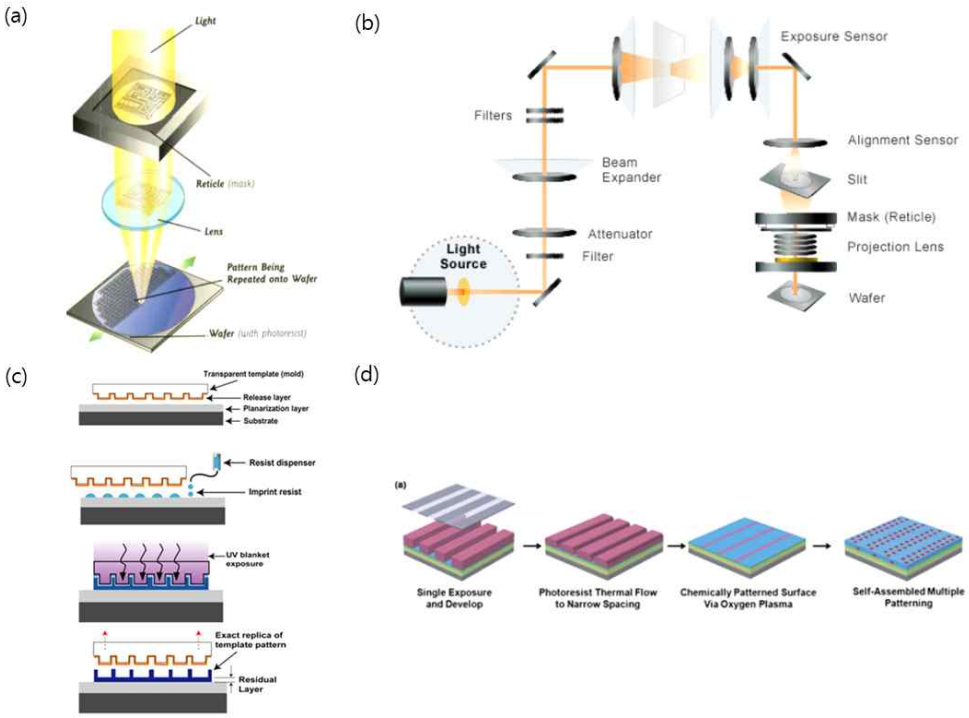


Fig. 7. (a) 포토 리소그래피, (b) EUVL, (c) NIL, (d) DSAL 공정 과정[36-39]

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. 양극산화 기술

금속의 표면처리 기술 중 하나인 양극산화(anodization) 기술은 금속 소재를 액상의 전해액 속에 침지시킨 후 전압을 인가하여 금속 표면에 산화피막을 형성하는 방식이다. 이 기술은 나노 구조의 크기 및 형상을 제어하기 쉬고, 대면적을 제작하기에 경제적인 장점이 있다. 하지만 산화피막을 형성할 때 산소 가스 발생과 융해반응이 발생하면서 산화피막의 형성 효율을 저하하거나, 전류효율이 낮아지면서 공정 조건이 까다로워지게 된다. 또한 공정이 전해액 속에서 이루어지는데, 이는 원하는 위치에 패턴을 제작하기에 어렵다는 단점이 있다[40].

양극산화 공정을 이용하는 대표적인 금속 소재는 알루미늄이며, 목적에 따라 티타늄과 마그네슘 등을 이용한다. Fig. 8과 같이 알루미늄 양극산화 공정은 나노 수준의 다공성 알루미나를 제작하여 다양한 색은 나타내거나, 나노와이어 또는 나노튜브 등의 나노 소자를 제작하기 위한 템플레이트(template)에 사용된다. 또한 최근에 산화된 알루미나 표면에 생성되는 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance; SPR)을 이용하여 다양한 색을 나타내는 구조색에 대해 많은 연구가 진행 중이다. 표면 플라즈몬 공명은 Fig. 9와 같이 금속 표면에 입사한 빛에 의해 금속 내의 자유전자들의 집단적인 진동을 말하며, 특히 금속이 나노 수준의 크기로 제작되면 독특한 광학적 성질을 가지게 된다. 이러한 방식으로 구조색을 제작한다. 하지만 플라즈몬 공명 효과를 이용한 구조색 제작은 제작 비용이 비싸며, 균일한 대면적 나노 구조화의 한계가 있다[41,42].

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

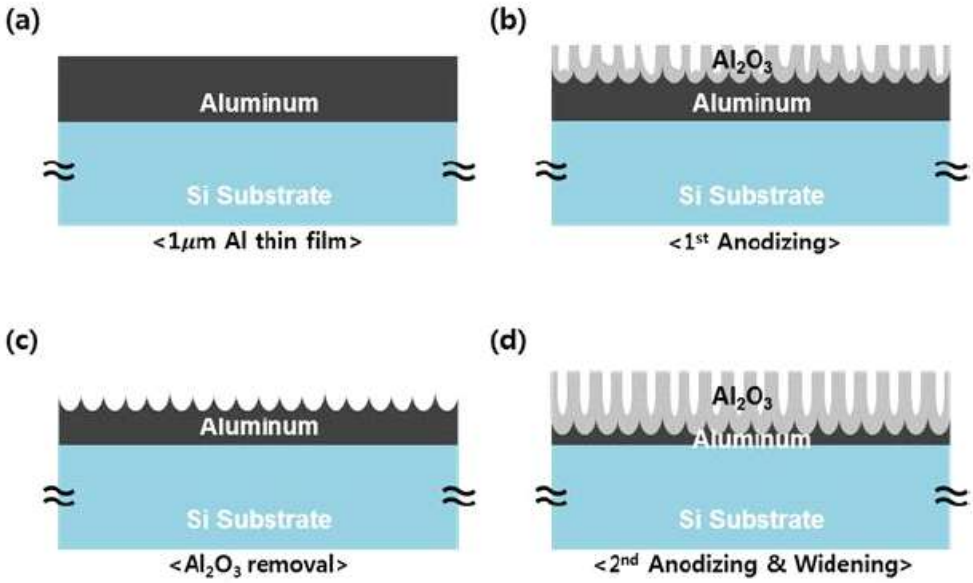


Fig. 8. 알루미늄 양극산화 공정 과정[43]

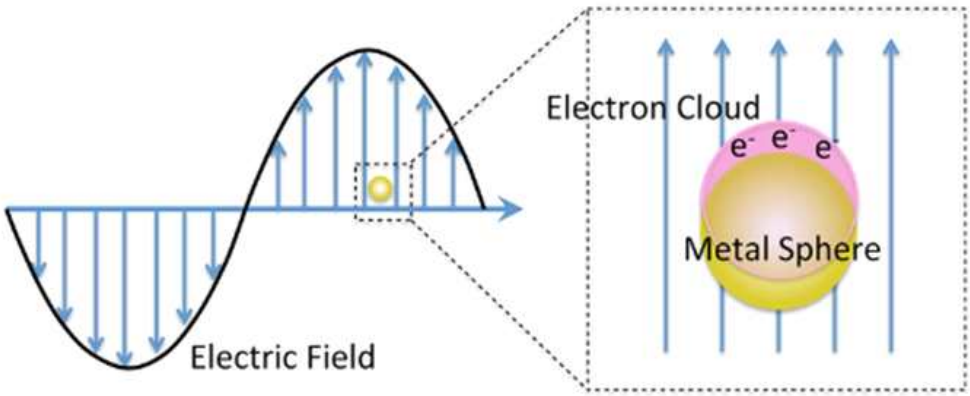


Fig. 9. 표면 플라즈몬 공명 효과[44]

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. 자기조립 기술

자기조립(self-assembly) 기술은 무질서하게 존재한 나노 입자들이 서로 물리적, 화학적 힘이 작용하여 규칙적으로 배열되는 방식이다. 이러한 기술은 단순한 제조 공정이 필요하며, 저비용으로 대면적 패턴 구현이 가능하다는 장점이 있다. 또한 단분산 나노 입자의 경우에는 정렬된 1차원, 2차원 그리고 3차원으로 조립할 수 있으며, 이를 이용하여 나노 구조물들의 합성을 위한 템플레이트나 광 결정, 바이오센서 등 다양한 응용 분야에 활용되고 있다[30]. 현재 나노 구조체의 패턴 제조를 위해 블록 공중합체(block copolymer)의 자기조립 특성이 주목 받고 있는데, 이는 반도체 공정에 이용되는 포토리소그래피 기술보다 저렴하고 단순한 공정으로 미세 패턴을 제작할 수 있기 때문이다. 기존의 반도체 공정은 광원 파장의 제한과 복잡한 마스크 제작으로 인해 나노 수준의 나노 패턴 제작의 한계가 나타나고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 자기조립특성을 보이는 물질들의 사용을 대안으로 받아들리고 있으며, 특히 박막 상태에서 블록 공중합체의 자기조립 특성이 가장 큰 관심을 받고 있다[45].

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. EHD Jet Printing 기술

차세대 인쇄 기술인 EHD(electrohydrodynamic) Jet Printing은 간단한 공정 과정과 저비용으로 인해 다양한 분야에서 주목 받는 기술이며, 최근에는 나노 소자와 바이오 소자의 개발이 활발히 진행되고 있다. EHD Jet Printing의 원리는 Fig. 10과 같이 노즐과 기판 사이에 전압을 인가하면 노즐 끝(nozzle tip)부분에 메니스커스(meniscus)가 형성되고, 이때 액체의 표면장력이 무너지면서 액적(droplet)을 토출하는 방식이다. 즉 외부에서 당기는 힘으로 액체를 프린팅하기 때문에 노즐의 크기에 따른 한계가 없으며, 마이크로 수준의 노즐에서도 액체의 토출이 가능하다[46]. 그리고 토출되는 액적의 크기가 노즐 크기의 10분의 1 정도로 토출되기 때문에, 액체의 표면장력만 무너뜨릴 수 있다면 나노 패터닝이 가능하다. 하지만 액적의 크기가 작아지면서 전기장의 간섭이 커지고 원하지 않는 분사 방식이 일어나거나 패턴의 불균일성이 증가하는 문제가 발생한다. 이러한 문제점을 극복해 나간다면 리소그래피 기술을 대체할 수 있는 차세대 반도체 공정으로 채택될 수 있다고 기대된다.

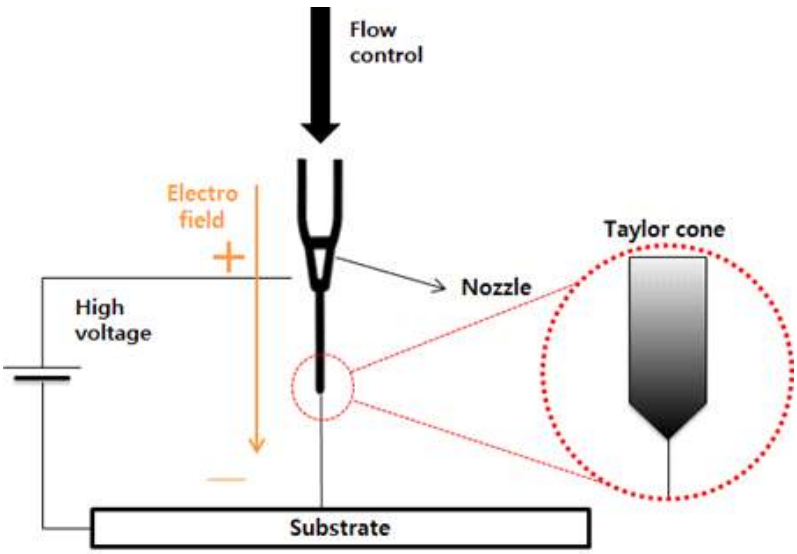


Fig. 10. EHD Jet Printing 기술의 원리

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 3 장 실험 방법

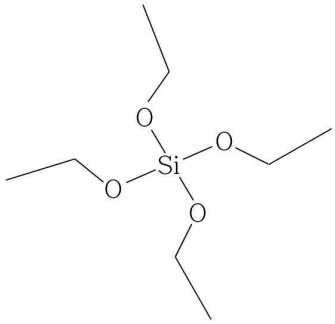
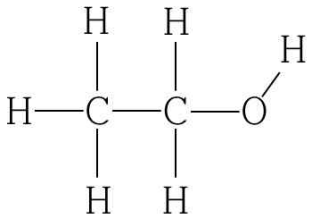
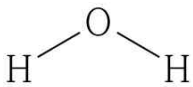
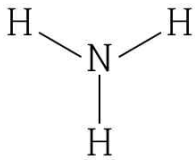
제 1 절 실리카 나노 입자

1. 시료 준비

실리카 전구체로 tetraethyl orthosilicate(Samchun, 95%)를 사용하였다. 가수분해를 위해 EtOH(Duksan, 95%)와 DI water(Duksan, Extra Pure Grade)를 사용하였으며, 촉매제로는 ammonia water(Samchun, 28.0 ~ 30.0%)를 사용하였다. 시약의 구조식은 표 1에 나타냈다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 1. 실리카 나노 입자 제작에 사용되는 시약의 구조식

시약명	구조식
Tetraethyl orthosilicate (TEOS)	
EtOH	
DI water	
Ammonia water	

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. 실험 방법

Stöber method는 Stöber에 의해 처음 고안된 방식으로, 저온에서 콜로이달 실리카 합성이 가능하고 단 분산 형태의 균일한 구형 실리카 입자를 제작할 수 있는 특징을 갖고 있다. 실리카 입자 생성 과정은 전구체인 tetraethyl orthosilicate의 가수 반응을 통해 단량체가 생성되고, 연속적으로 일어나는 축합 반응에 의해 실리카 입자가 형성된다.

본 실험에서 콜로이달 실리카를 합성하는 대표적인 방법인 Stöber method의 Sol-gel 공정을 이용하여 제조하였다. 제조 과정은 Fig. 11과 같이 둥근 플라스크에 가수 및 축합 반응을 위한 DI water와 EtOH를 충분히 혼합시켜 준다. 그리고 실리카 전구체인 tetraethyl orthosilicate를 주입하여 60분 동안 교반시킨 후, 촉매제인 ammonia water를 첨가하여 120분 동안 550 rpm으로 교반시켜 반응시켜 준다. 이후 실리카 입자의 구형 안정성을 위해 12시간 동안 에이징(aging)한다. 마지막으로 실리카 나노 입자를 제외한 잔여물을 제거하기 위해 convection oven을 통해 100 ℃로 12 시간 동안 건조시켰다. 실리카 나노 입자 크기를 제어하기 위해 DI water의 함량에 변화를 주었으며, SNP455, SNP555 그리고 SNP655로 총 3가지 조성비로 실리카 입자를 제작하였다. 반응용액의 조성비는 Table 2에 나타내었다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

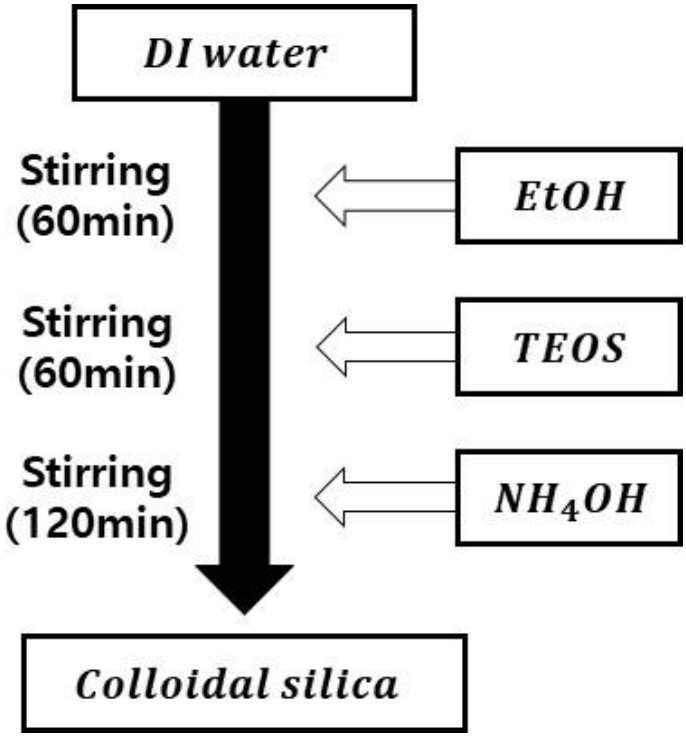


Fig. 11. 콜로이달 실리카 제작 과정

Table 2. 반응용액의 조성비

Sample	TEOS (ml)	DI water (ml)	EtOH (ml)	Ammonia water (ml)
SNP455	20	45	50	6
SNP555	20	55	50	6
SNP655	20	65	50	6

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 2 절 EHD Jet Printing

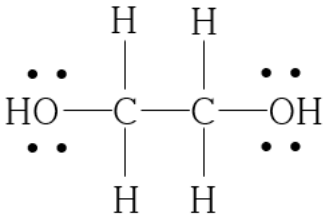
1. 시료 준비

EHD Jet Printing에 이용할 잉크를 제작하기 위해 제작한 실리카 나노 입자와 용매제를 혼합하였다. 용매제로는 ethylene glycol(Samchun, 99.9%)을 이용하였으며, 구조식은 Table.3 에 나타냈다. Ethylene glycol은 EHD Jet Printing에 사용하기 적합한 점성을 갖고 있으며, 실리카 나노 입자와 결합하지 않는 장점이 있다. 실리카와 ethylene glycol의 비율은 각각 0.1:12, 0.6:12 그리고 2:12로 잉크를 제작하였다. Fig. 12의 (a)는 실리카와 ethylene glycol의 비율이 0.1:12로써, 토출된 선의 가장자리 부분에만 실리카 나노 입자들이 뭉치고 중앙 부분에는 빈 공간이 남아있는 경향이 있었다. 또한 토출된 선이 끊기는 것을 확인하였다. Fig. 12의 (b)는 실리카와 ethylene glycol의 비율이 0.6:12이며, 0.1:12의 비율과는 다르게 실리카 나노 입자들이 뭉쳐있었고 토출된 선의 끊김이 없음을 확인하였다.

따라서 본 연구에서 실리카와 ethylene glycol의 비율이 2:12인 실리카 잉크를 채택하였다. 실리카 잉크 제조 과정은 12g의 ethylene glycol과 2g의 실리카 나노 입자를 바이알 병에 넣어 10초 동안 볼텍스(voltex) 기계로 혼합시킨다. 그리고 초음파 기계로 실리카 나노 입자들이 ethylene glycol에 2시간 동안 분산시켜 제작하였다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 3. 실리카 잉크에 사용되는 시약의 구조식

시약명	구조식
Ethylene glycol	

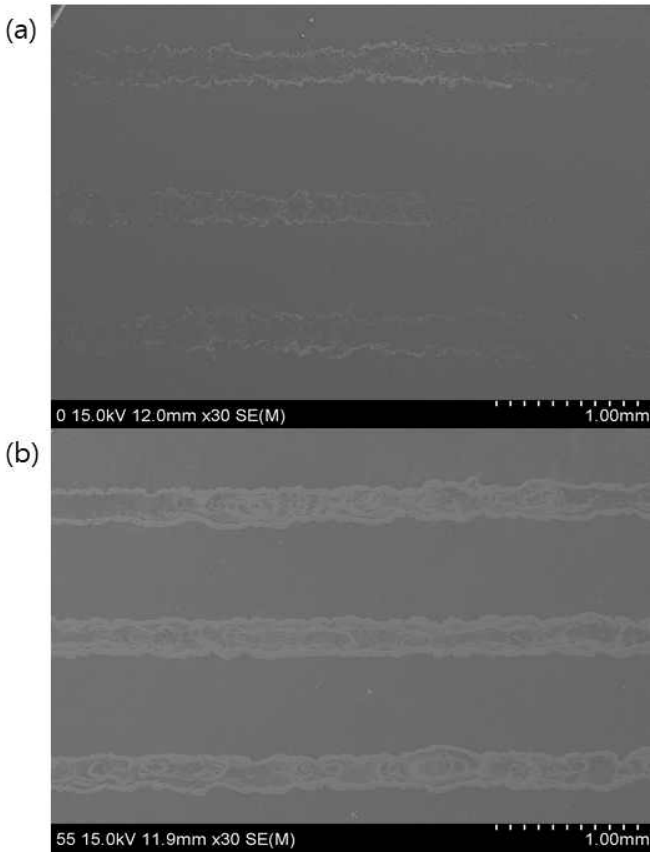


Fig. 12. EHD Jet Printing으로 토출된 실리카 잉크에 대한 SEM 사진; (a) silica nanoparticle:ethylene glycol = 0.1:12, (b) nanoparticle:ethylene glycol = 0.6:12

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. 실험 방법

우선 EHD Jet Printing을 이용한 구조색 제작에 대한 대조군을 제작하기 위해, 단순 건조와 dip-coating 방법을 이용하였다. 단순 건조 방법을 이용한 구조색 제작은 제작된 실리카 잉크를 유리 슬라이드(76*26*1mm)에 떨어뜨린 후, convection oven을 통해 100℃로 건조시켜 제작했다. Dip-coating 방법을 이용한 구조색 제작은 제작된 실리카 잉크를 100ml의 비커에 50ml를 넣은 후, 유리 슬라이드를 침지시켜 제작하였다.

본 연구에서 EHD Jet Printing을 이용한 구조색 제작을 위해 제작된 잉크에 맞는 파라미터의 최적화를 진행하였다. 최적화는 토출된 선이 끊기지 않고 매우 얇게 제작하는 과정이다. EHD Jet Printing 최적화를 위한 파라미터로는 크게 voltage, Z working height, print speed 그리고 flow rate가 있다. 먼저 액적이젯 모드가 되기 위해 voltage를 제어하였다. 그리고 Z working height는 유리 슬라이드에 닿지 않도록 최소값을 1500 μm로 시작으로 점차 올려주었으며, 토출된 선이 끊어지지 않도록 print speed와 flow rate를 조절하였다. Table 3은 각각의 실리카 잉크에 대한 EHD Jet Printing의 최적화된 파라미터이다. 마지막으로 최적화되어 토출된 실리카 잉크는 convection oven을 통해 100℃로 건조시켜 제작하였다. Fig. 13은 EHD Jet Printing 장비 사진이다.

Table 4. EHD Jet Printing의 최적화된 파라미터

Sample	Voltage (kV)	Z working height print speed (μm)	Print speed (mm/s^2)	Flow rate ($\mu l/\mathrm{min}$)
SNP455	2.4	2400	60	1.8
SNP555	2.4	2400	60	1.8
SNP655	2.6	2600	65	2

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

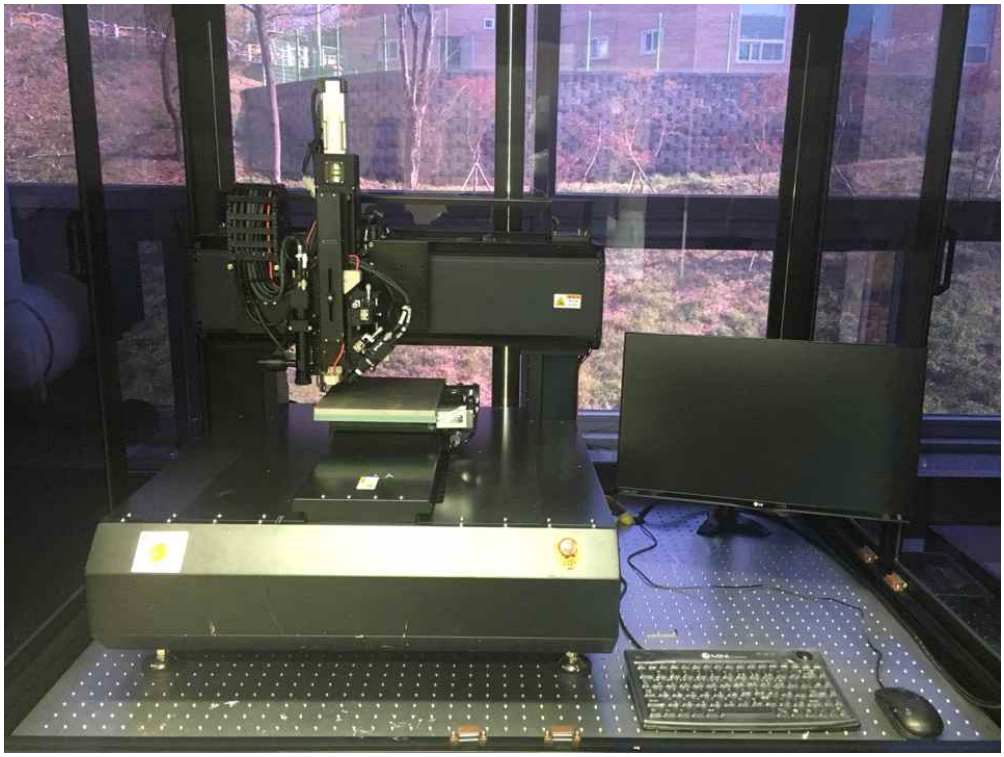


Fig. 13. EHD Jet Printing 장비 사진

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 4 장 결과

제 1 절 실리카 나노 입자

제작된 실리카 나노 입자들은 유발로 분쇄하여 분말 상태에서 FE-SEM으로 촬영하였다. Fig. 14와 같이 DI water의 첨가량이 45 ml, 55 ml 그리고 65 ml로 변화함에 따라 입자의 크기는 각각 600 nm, 400 nm 그리고 200 nm로 변하는 것을 관찰하였다. Fig. 14의 (a)와 같이 SNP455의 실리카 입자의 크기는 평균 600 nm로 제작되었고, 입자들의 형태가 구형으로 균일하게 제작되었다. 그리고 다른 Sample들과는 수 나노 크기의 실리카 입자를 확인할 수 있었는데, 이는 합성 시 DI water의 양이 부족한 것으로 사료된다. Fig. 14의 (b)는 SNP555로 실리카 입자의 크기는 평균 400 nm로 관찰되었고, 실리카 입자의 형태가 구형으로 매우 균일하게 제작되었다. Fig. 14의 (c)는 SNP655로 실리카 입자의 크기는 평균 200 nm로 관찰되었다. 각각의 Sample들은 Stöber method를 이용하여 균일한 단분산 실리카 나노 입자들을 제작하였고, 에이징(aging)을 통해 입자의 구형 안전성을 확인하였다. Table 3은 각각의 Sample에 대한 실리카 입자의 크기를 표로 나타내었다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

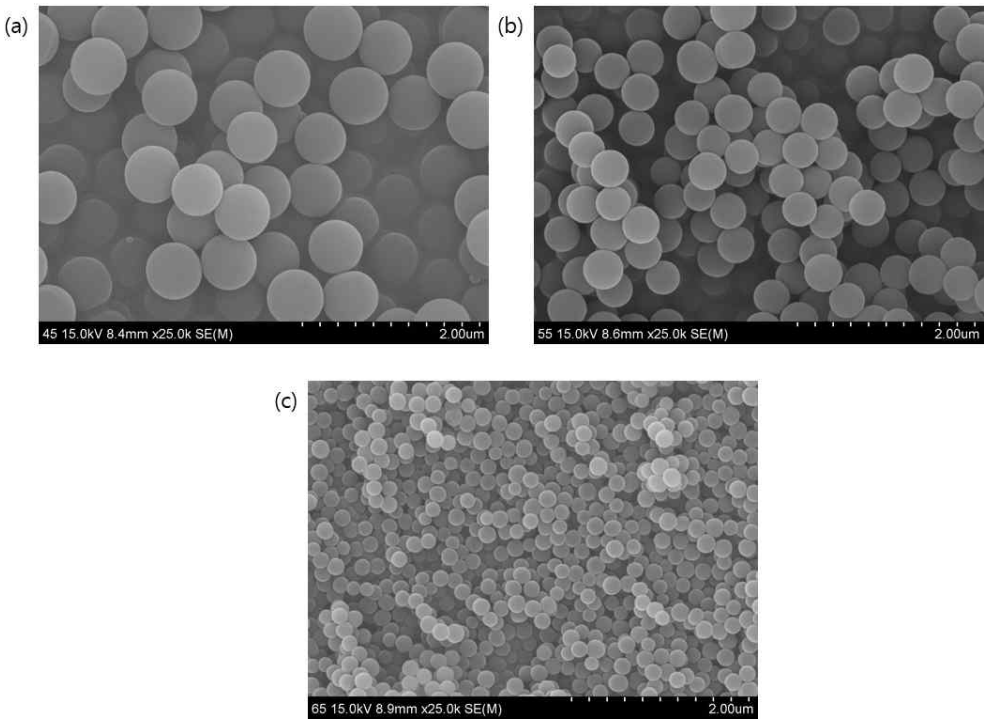


Fig. 14. 실리카 나노 입자에 대한 SEM 사진; (a) SNP455, (b) SNP555, (c) SNP655

Table 5. 실리카 입자의 크기

Sample	Particle size of Silica (nm)
SNP455	600
SNP555	400
SNP655	200

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 2 절 구조색 광학적 특성

1. 입자 크기

Fig. 15는 단순 건조 방법을 이용하여 구조색을 제작한 사진이다. Fig. 15의 (a)는 SNP455이며, 650 ~ 700 nm의 파장대가 나타났다. Fig. 15의 (b)는 SNP555이며, 500 ~ 550 nm의 파장대가 나타났다. Fig. 15의 (c)는 SNP655이며, 450 ~ 500 nm의 파장대가 나타났다. 단순 건조 방법은 색은 뚜렷하게 나타났으나, 실리카 나노 입자의 뭉침 현상으로 인해 유백색이 많이 나타났다.

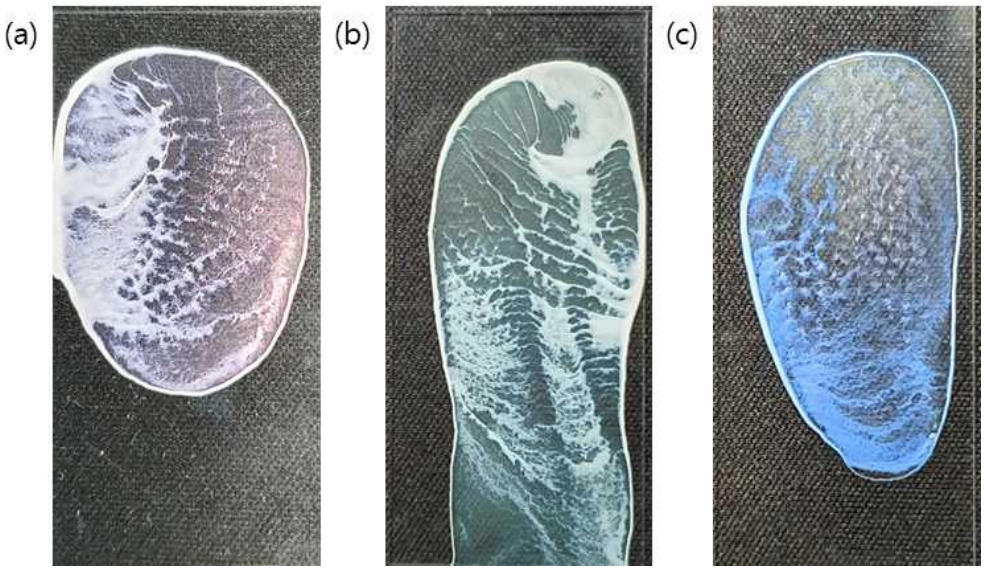


Fig. 15. 단순 건조를 이용한 구조색; (a) SNP455, (b) SNP555, (c) SNP655

Fig. 16은 dip-coating 방법을 이용하여 구조색을 제작한 사진이다. Fig. 16의 (a)는 SNP455이며, 가운데 부분은 450 nm의 파장대가 나타났고 주변은 옅은 채도의 650 ~ 700 nm의 파장대가 나타났다. Fig. 16의 (b)는 SNP555이며, 가운

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

데 부분은 500 ~ 550 nm의 파장대가 나타났다. Fig. 16의 (c)는 SNP655이며, 450 ~ 500 nm의 파장대가 나타났다. Fig. 16의 (c)를 제외한 (a)와 (b)는 가운데와 주변의 색이 비교적 다르다는 것을 확인하였는데, 그 이유는 용매제가 증발하면서 실리카 나노 입자들이 가운데로 뭉치는 것으로 사료된다.

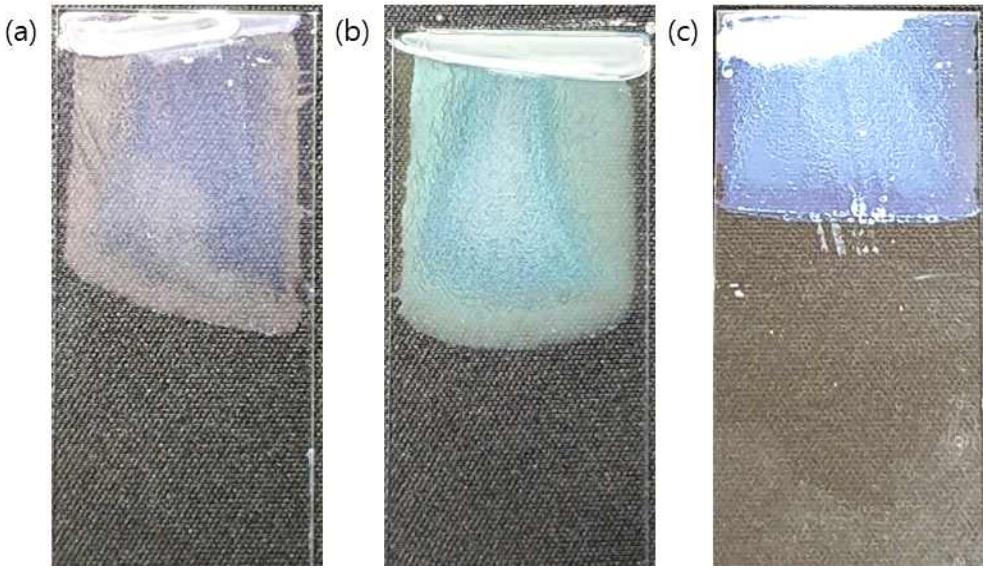


Fig. 16. Dip-coating을 이용한 구조색; (a) SNP455, (b) SNP555, (c) SNP655

Fig. 17은 EHD Jet Printing을 이용하여 구조색을 제작한 사진이다. Fig. 18의 (a)는 SNP455이며, 650 ~ 700 nm의 파장대가 나타났다. Fig. 17의 (b)는 SNP555이며, 500 ~ 550 nm의 파장대가 나타났다. Fig. 17의 (c)는 SNP655이며, 채도가 매우 낮아 확인하기 어려웠다. EHD Jet printing을 이용한 구조색의 SNP455와 SNP555는 단순 건조와 dip-coating 방법을 이용한 구조색에서 나타난 파장대와 비슷한 경향이 나타났다. 결과적으로 대조군과 EHD Jet Printing을 이용하여 제작한 구조색을 비교하였을 때, 채도가 다른 대조군에 비해 낮았다. 하지만 실리카 입자 크기에 따른 빛의 파장대는 크게 차이가 나지 않았으며, EHD Jet Printing으로 제작한 구조색이 대조군보다 결함(defect) 정도가 적은 것을 확인할 수 있었다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

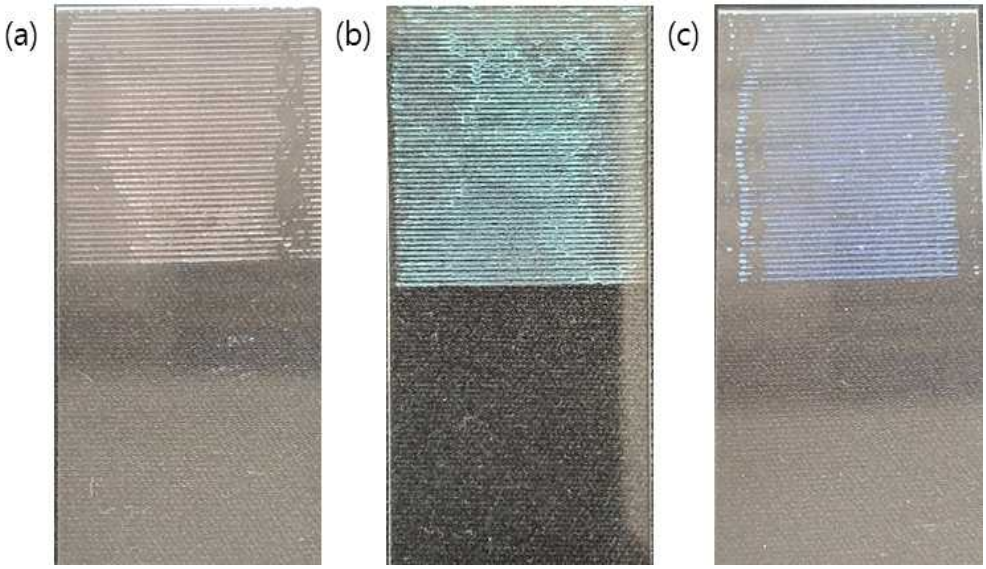


Fig. 17. EHD Jet Printing을 이용한 구조색; (a) SNP455, (b) SNP555, (c) SNP655

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. 각도

각도에 따른 색 변화를 촬영하기 위해 Fig. 18과 같이 실험 장비를 제작하였으며, 다른 방향에서 빛이 들어오지 않도록 3D 프린터를 이용하여 암막을 제작하였다. Light는 y 축 선상에 고정하였고, 유리 슬라이드 방향으로 빛을 조사하였다. Camera의 위치는 y 축과 수직인 x 축 선상에 고정하였다. θ는 z 축을 기준으로, 시계방향으로 유리 슬라이드를 회전시켰다. 각도에 따른 색 변화에 대한 촬영은 단순 침전, dip-coating 그리고 EHD Jet Printing 방법을 이용하여 제작한 각각의 구조색을 유리 슬라이드 고정대에 장착하고, 회전 각도인 θ 값을 0°에서 10°씩 증가하여 촬영하였다.

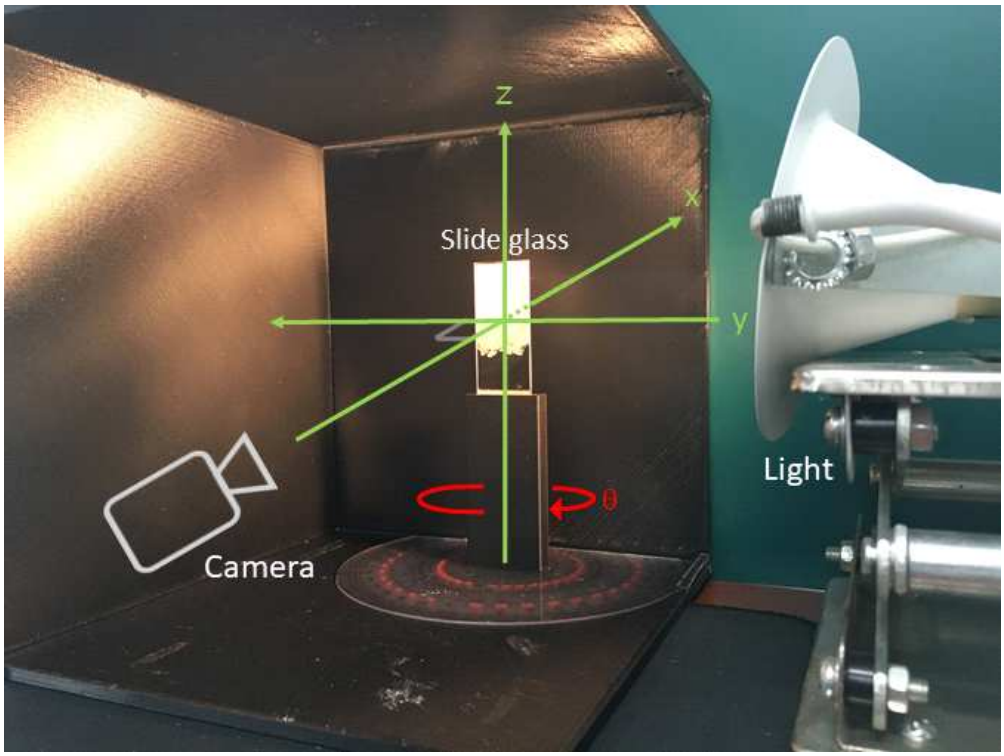


Fig. 18. 실험 장비와 위치 좌표계

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

단순 코팅을 이용하여 제작된 구조색을, Fig. 19과 같이 왼쪽부터 0°, 10°, 20°, 30° 그리고 40° 순으로 촬영하였다. Fig. 19의 (a)는 SNP455로, 0°를 제외한 모든 각도에서 450 nm의 파장대가 나타났다. Fig. 19의 (b)는 SNP555로, 0°일 때는 500 ~ 550 nm의 파장대, 10°일 때는 500 nm의 파장대, 20°일 때는 다시 500 ~ 550 nm, 30°일 때는 550 nm 그리고 40°일 때는 550 ~ 600 nm의 파장대를 관찰하였다. 빛의 파장대가 10°부터 40°까지 점차 증가하는 것을 확인하였다. Fig. 19의 (c)는 SNP655로, 모든 각도에서 500 nm의 파장대가 나타났다. Fig. 19의 (b)를 제외한 (a)와 (c)는 모든 각도에서 동일한 파장대가 관찰되었다.

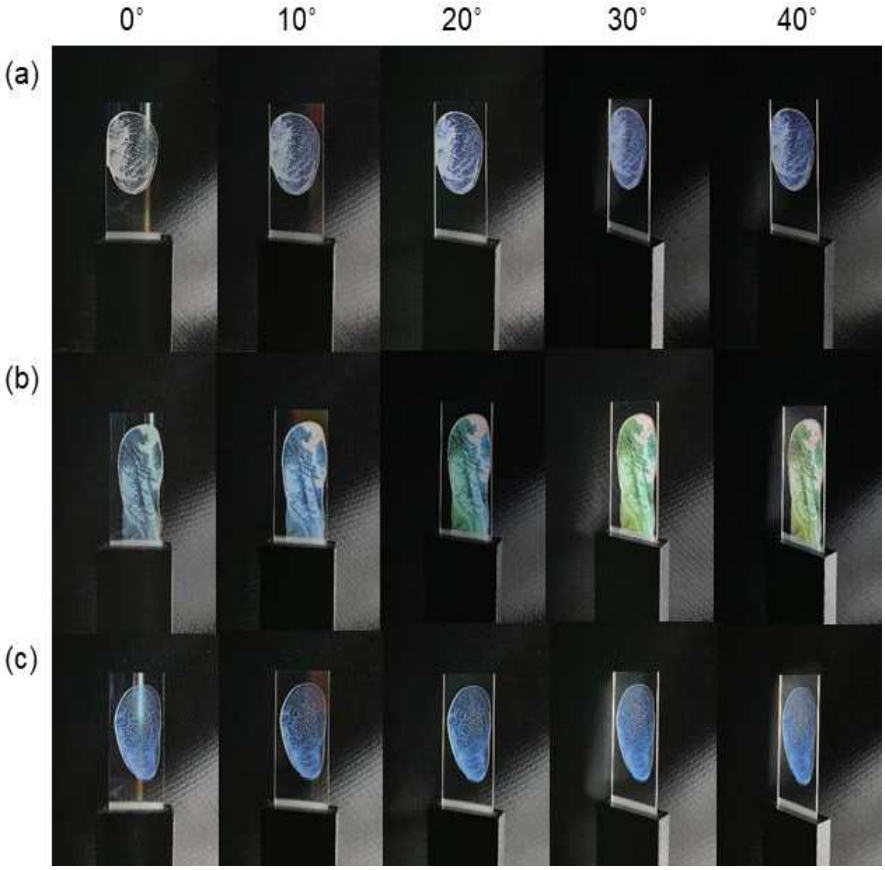


Fig. 19. 단순 코팅을 이용하여 제작한 구조색의 각도에 따른 색 변화; (a) SNP455, (b) SNP555, (c) SNP655

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

단순 코팅을 이용하여 제작된 구조색을 촬영한 것과 동일한 각도로, dip-coating 방법을 이용하여 제작된 구조색을 촬영하였다. Fig. 20의 (a)는 SNP455로, 모든 각도에서 400 ~ 450 nm의 파장대가 나타났다. Fig. 20의 (b)는 SNP555로, 0°일 때는 450 ~ 500 nm의 파장대, 10°일 때는 500 nm의 파장대, 20°일 때는 500 ~ 550 nm, 30°일 때는 550 nm 그리고 40°일 때는 550 ~ 600 nm의 파장대를 관찰하였다. Fig. 20의 (c)는 SNP655로, 모든 각도에서 500 nm의 파장대가 나타났다. Fig. 20의 (b)를 제외한 (a)와 (c)는 모든 각도에서 동일한 파장대가 관찰되었다.

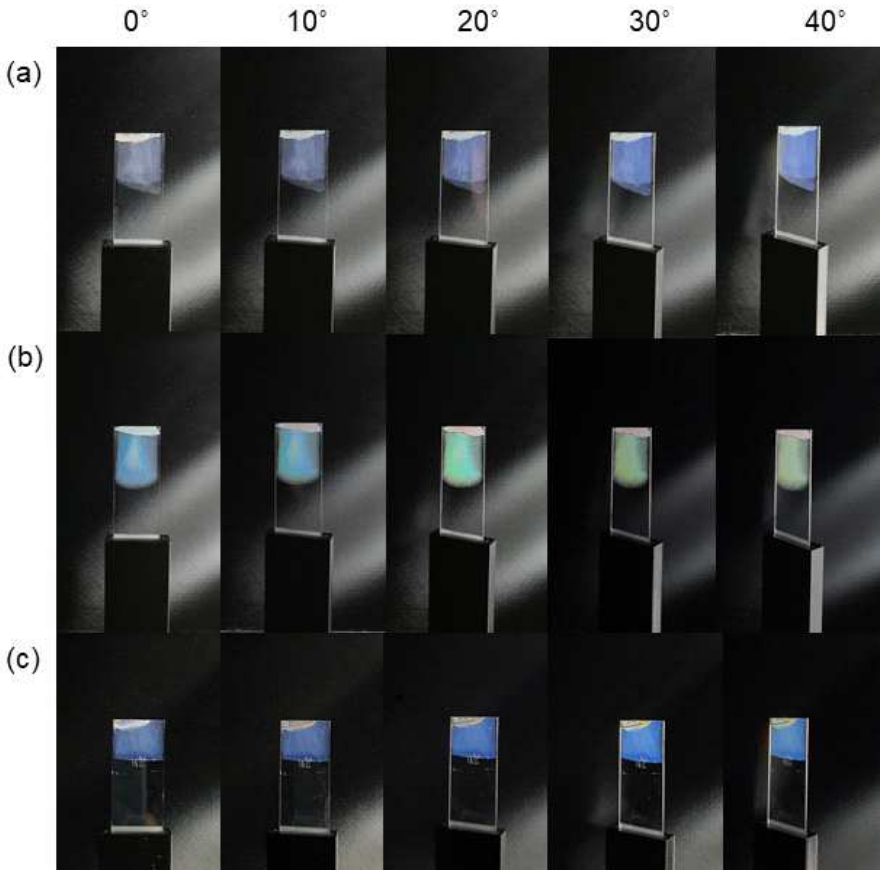


Fig. 20. Dip-coating을 이용하여 제작한 구조색의 각도에 따른 색 변화; (a) SNP455, (b) SNP555, (c) SNP655

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

EHD Jet Printing을 이용하여 제작된 구조색도 앞서 촬영과 동일한 방법으로 진행하였다. Fig. 21의 (a)는 SNP455로, 0°일 때는 500 nm의 파장대가 나타났으며, 10°일 때는 550 nm의 파장대가 나타났으며, 20°일 때는 550 ~ 650 nm, 30°일 때는 650 ~ 700 nm 그리고 40°일 때는 700 nm의 파장대를 관찰하였다. Fig. 21의 (b)는 SNP555로, 0°일 때는 550 nm의 파장대가 나타났으며, 10°일 때는 500 ~ 550 nm의 파장대가 나타났으며, 20°일 때는 500 nm, 30°일 때는 450 ~ 500 nm 그리고 40°일 때는 400 ~ 550 nm의 파장대를 관찰하였다. Fig. 21의 (c)는 SNP655로, 모든 각도에서 400 ~ 450 nm의 파장대를 관찰하였다.

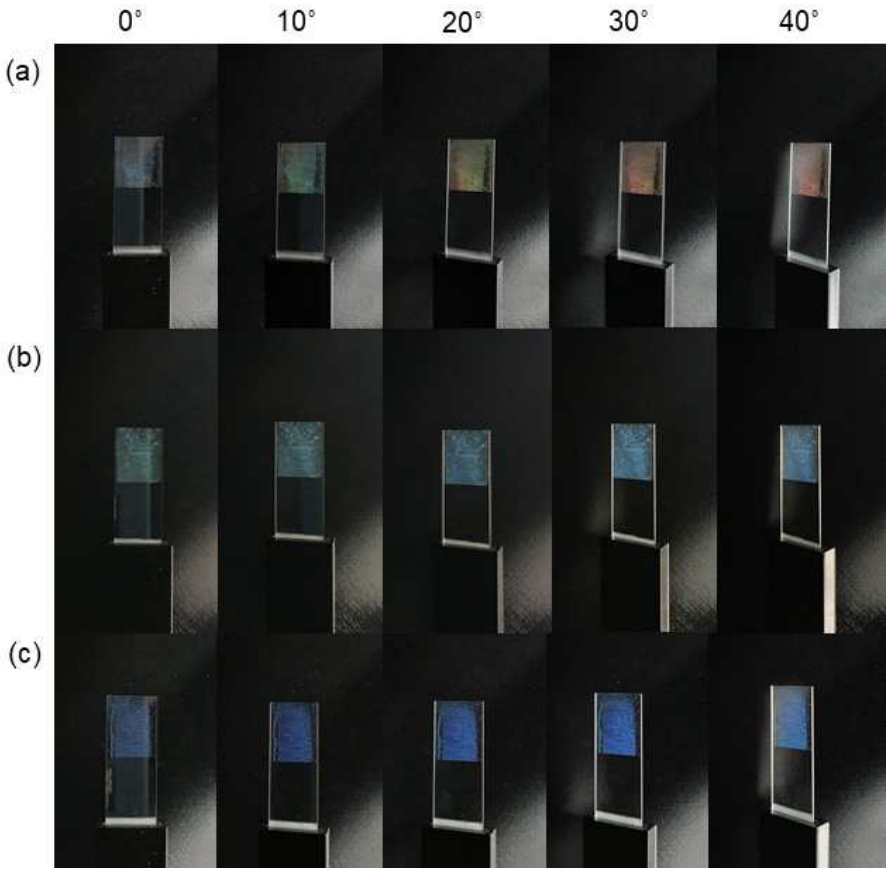


Fig. 21. EHD Jet Printing을 이용하여 제작한 구조색의 각도에 따른 색 변화; (a) SNP455, (b) SNP555, (c) SNP655

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

또한 EHD Jet Printing의 특징을 보여주기 위해 기하학적인 패턴을 제작하여 구조색을 발현시켰다. Fig. 22는 SNP555를 이용하여 구조색을 제작하였으며, 동일한 방법으로 촬영을 진행하였다. 기하학적인 패턴의 구조색은 0°일 때는 450 ~ 500 nm의 파장대, 10°일 때는 500 nm의 파장대, 20°일 때는 다시 500 ~ 550 nm, 30°일 때는 550 nm 그리고 40°일 때는 550 ~ 600 nm의 파장대를 관찰하였다.

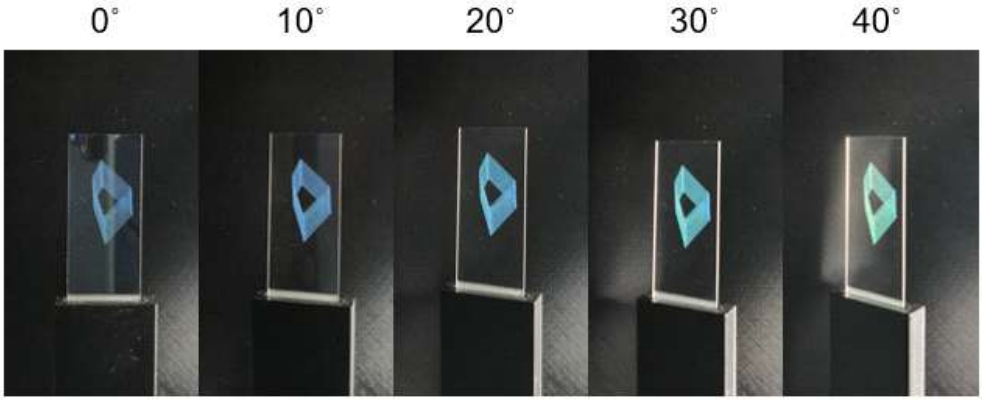


Fig. 22. EHD Jet Printing을 이용하여 기하학적인 패턴으로 제작된 구조색

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 5 장 결론

본 연구에서는 기존의 다양한 방식을 이용한 구조색 발현에 대한 선행연구들이 가지고 있는 대면적 한계, 고비용 등의 단점을 보완하고 새로운 구조색 구현 방법을 제안하기 위해 대면적 나노 패턴 제작 및 저비용에 용이한 EHD Jet Printing 기술을 제안하였으며, EHD Jet Printing에 적합한 실리카 잉크를 제작하고 구조색을 발현시켜 광학적 특성을 파악하였다.

본 연구에서 실리카 나노 입자를 제작하기 위해 Stöber method를 이용하여 콜로이드 실리카를 제작하였으며, 실리카 나노 입자의 크기는 DI water의 함량에 변화를 주어 제어하였다. 제작된 실리카 나노 입자는 각각 200 nm, 400 nm 그리고 600 nm로 관찰되었으며, 균일한 크기에 일정한 구형의 형태로 관찰되었다. 또한 600 nm의 크기로 제작된 실리카 나노 입자에선 수 나노 크기의 실리카 나노 입자도 함께 관찰되었다. 하지만 수 나노 크기이므로 구조색 결함에 큰 요인으로 작용하지 않았다. EHD Jet Printing에 적합한 잉크를 제작하기 위해서 실리카 잉크를 제작하였다. 실리카 잉크는 용매제로 ethylene glycol을 사용하였으며, 실리카 나노 입자와 ethylene glycol을 1:12의 비율로 혼합하여 제작하였다. 이때 용매제에 실리카 나노 입자를 분산시키기 위해 초음파 기계를 이용하였으며, 벌크 형태의 입자들을 제거하였다. 제작된 실리카 잉크를 이용하여 EHD Jet Printing의 최적화 실험을 진행하였다. 최적화된 선은 중간에 끊김이 없었고, 선폭이 최대 0.4 mm까지 제작이 가능하였다. EHD Jet Printing 기술로 제작된 구조색의 특성을 비교하기 위한 대조군을 제작하였다. 대조군으로 단순 건조와 dip-coating 방법을 채택하였으며, 모두 동일한 방법으로 광학적 특성을 비교하였다.

실리카 나노 크기에 대한 빛의 파장대는 단순 건조, dip-coating 그리고 EHD Jet Printing 방법 모두 동일하게 SNP455에서는 650 ~ 700 nm, SNP555에서는 500 ~ 550 nm의 파장대 그리고 SNP655에서는 400 ~ 450 nm의 파장대의 파장대가 관찰되었다. 따라서 입자의 크기에 따른 광학적 특성을 비교해 본 결과 EHD Jet Printing으로 제작한 구조색과 대조군은 똑같은 경향이 나타났다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

각도에 따른 빛의 파장대 변화는, SNP455에서 단순 건조 방법을 제외하고 동일하게 0° 일 때, 450 nm에서 500 nm 사이의 파장대가 나타났다. 나머지 각도에서는 단순 건조와 dip-coating 방법에서는 똑같은 빛의 파장대인 400 ~ 450 nm가 나타났지만, EHD Jet Printing 방법으로 제작한 구조색은 500 ~ 700 nm까지 다양한 빛의 파장대가 나타났다. 그리고 단순 건조와 dip-coating 방법으로 제작한 SNP555는 10°부터 40°까지 순차적으로 500 nm , 500 ~ 550 nm 그리고 600 nm로 파장대가 증가하였다. 하지만 EHD Jet Printing 방법으로 제작한 구조색은 각도가 증가함에 따라, 500 ~ 550 nm, 500 nm 그리고 450 ~ 500 nm의 파장대로 점차 감소하였다. 마지막으로 SNP655는 모든 방법과 각도에서 400 ~ 450 nm의 파장대로 동일하게 나타났다.

결과적으로 입자의 크기에서는 EHD Jet Printing 방법을 이용한 구조색 제작과 단순 건조와 dip-coating 방법을 이용한 구조색 제작 모두 똑같은 빛의 파장대를 얻을 수 있었다. 하지만 EHD Jet Printing 방법은 다른 방법에 비해 결함이 적었고, 제작된 모든 면적에서 동일한 빛의 파장대를 얻을 수 있었다. 각도에 다른 빛의 파장대는 SNP455에서 EHD Jet Printing으로 제작한 구조색은 가시광선 영역의 모든 파장 파장대를 얻을 수 있었다. 또한 SNP555에서는 EHD Jet Printing으로 제작한 구조색이 단순 건조와 dip-coating 방법과는 일부 다른 반대되는 경향이 나타났지만, 전체적으로 같은 빛의 파장대를 얻을 수 있었다. 또한 EHD Jet Printing을 이용하여 SNP55로 기하학적 패턴을 제작하였으며, 제작된 구조색은 대조군과 같이 각도에 따라 동일한 색을 얻을 수 있었다.

따라서 본 연구에서 EHD Jet Printing 방법을 이용하여 구조색 제작 가능성을 확인하였으며, 더 나은 결과를 얻을 수 있었다. 더 나아가 본 연구에서 제안하는 EHD Jet Printing 기술을 이용하여 결함이 없는 대면적 구조색 제작이 가능할 수 있고, 선폭의 간격을 수십 나노 수준으로 조절할 수 있게 된다면 같은 크기의 실리카 입자로 다양한 색을 나타낼 수 있는 구조색을 제작할 수 있을 것으로 기대된다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

참 고 문 헌

[1] S.Kinoshita and S.Yoshioka, “Structural colors in nature:the role of regularity and irregularity in the structure,” *Chem.Phys.Chem*, 2005.

[2] H. Fudouzi, "Optical properties caused by periodical array structure with colloidal particles and their applications," *Advanced Powder Technology*, vol. 20, pp. 502-508, 2009.

[3] K. Sumioka, H. Kayashima and T. Tsutsui, "Tuning the optical properties of inverse opal photonic crystals by deformation," *Advanced Materials*, vol. 14, pp. 1284-1286, 2002.

[4] K. Liu, T. A. Schmedake and R. Tsu, "A comparative study of colloidal silica spheres:Photonic crystals versus Bragg's law," *Physics Letters A*, vol. 372, pp.4517-4520, 2008.

[5] M. Muller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov and C. M. Sotomayor Torres, "Photonic crystal films with high refractive index contrast," *Advanced Materials*, vol. 12, pp. 1499-1503, 2000.

[6] H. B. Seo, D. J. Lee, S. Y. Han, N. H. Hur and S. Y. Lee, "Large-scale photonic crystal structures mimicking the structural color of organisms," *The Korean Society of Mechanical Engineers*, vol. 11, pp. 654-659, 2012.

[7] Y. Kanamori, H. Katsube, T. Furuta, S. Hasegawa and K. Hane, "Design and fabrication of structural color filters with polymer-based guided-mode resonant gratings by nanoimprint lithography," *Japanes Journal of Applied Physics*, vol. 48, pp. 06FH04, 2009.

[8] V. Mizeikis, I. Mijulskas, R. TomaSiUnas, S. Juodkazis, S. Matsuo and H. Misawa, "Optical characteristics of two-dimensional photonic crystals in anodic aluminum oxide films," *Japanes Journal of Applied Physics*, vol. 43, pp. 36-43, 2004.

[9] Y. L. Ko, H. P. Tsai, K. Y. Lin, Y. C. Chen and H. Yang, "Reusable

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

macroporous photonic crystal-based ethanol vapor detectors by doctor blade coating," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 487, pp. 360-369, 2016.

[10] F. X. Xiao, M. Pagliaro, Y. J. Xu and B. Liu, "Layer-by-layer assembly of versatile nanoarchitectures with diverse dimensionality: a new perspective for rational construction of multilayer assemblies," *The Royal Society of Chemistry*, vol. 45, pp. 3088-3121, 2016.

[11] W. Gao, M. Rigout and H. Owens, "The structural coloration of textile materials using self-assembled silica nanoparticles," *Journal of Nanoparticles Research*, vol. 19, pp. 303-314, 2017.

[12] K. R. Lee, J. H. Moon and S. M. Yang, “Photonic crystals for controlling the light,” *News & Information for chemical engineers*, vol. 23, pp. 446-455, 2005.

[13] E. Armstrong and C. O'Dwyer, "Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures – fundamentals and applications from optics to energy storage," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, pp. 2109-6143, 2015.

[14] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin and Y. Lu, "Monodispersed colloidal spheres:Old materials with new applications," *ADVANCED MATERIALS*, vol. 10, pp. 693-713, 2000.

[15] Y. Fang, B. M.Phillips, K. Askar, B. Choi, P. Jiang and B. Jiang, "Scalable bottom-up fabrication of colloidal photonic crystals and periodic plasmonic nanostructures," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, pp. 6031-6047, 2013.

[16] B. D. Wilts, P. Pirih and D. G. Stavenga, “Spectral reflectance properties of iridescent pierid butterfly wings,” *Journal of Comparative Physiology A*, vol. 6, pp. 693-702, 2011.

[17] C. M. Park, S. H. Lee, M. S. Choi, M. G. Kang, Y. C. Jung, S. W. Hwang, D. Y. Ahn, J. H. Lee and C. R. Song, “Fabrication of poly-silicon nano-wire transistors on plastic substrates,“ *Journal of nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, pp. 4150-4153, 2007.

[18] T. G. Kim, G. S. An, J. S. Han, J. U. Hur, B. G. Park and S. C. Choi,

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

"Synthesis of size controlled spherical silica nanoparticles via Sol-Gel process within hydrophilic solvent," *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 54, pp. 49-54, 2017.

[19] S. J. Lee, "Fabrication and characterization of micropatterned elastomeric PDMS mold", *Journal of Advanced Engineering and Technology*, vol. 10, pp. 335-339, 2017.

[20] Y. Yang, Y. Pan and P. Guo, "Structural coloration of metallic surfaces with micro/nano-structures induced by elliptical vibration texturing," *Applied Surface Science*, vol. 402, pp. 400-409, 2017.

[21] https://www.istockphoto.com/kr/.

[22] https://www.redfoxinfo.com/tag/silicon-wafer-market/

[23] J. Kacher, C. Landon, B. L. Adams and D. Fullwood, "Bragg's law diffraction simulations for electron backscatter diffraction analysis," *Ultramicroscopy*, vol. 109, pp. 1148-1156, 2009.

[24] N .K. Chaki, M. Aslam, J. Sharma and K. Vijayamohanan, "Applications of self-assembled monolayers in materials chemistry," *Journal of Chemical Sciences*, vol. 113, pp. 659-670, 2001.

[25] H. M. Kim, G. J. Lee, M. S. Kim, K. J. Kim and Y. M. Song, "Design of bio-inspired morpho butterfly structures for optical sensor applications," *Journal of The Korean Society for Precision Engineering*, vol. 33, pp. 357-362, 2016.

[26] E. Armstrong and C. O'Dwyer, "Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures – fundamentals and applications from optics to energy storage," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3. pp. 6109-6143. 2015.

[27] H. Fudouzi, "Colloidal photonic crystal films: fabrication and tunable structural color and application," *Nanomaterials and Nanoarchitectures*, pp. 1-19. 2015.

[28] M. Ragaei and A. H. Sabry, "Photonic crystals in insect's cuticle and wings," *International Journal of Science and Research*, vol. 4, pp. 774-781, 2015.

[29] D. Y. Byun, J. I. Saputra, J. H. Ko, Y. J. Lee, H. C. Park, B. K. Byun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

and J. R. Lukes, “Wetting characteristics of insect wing surfaces,” *Journal of Bionic Engineering*, vol. 6, pp. 63-70, 2009.

[30] M. Crne, V. Sharma, J. Blair, J. O. Park and C. J. Summers, “Biomimicry of optical microstructures of papilio palinurus,” *A Letters Journal Exploring The Frontiers of Physics*, vol. 14001 , pp. 1-4 , 2011.

[31] J. Teyssier, S. V. Saenko, D. V. D. Marel and M. C. Milinkovitch, “Photonic crystals cause active colour change in chameleons,” *Nature Communications*, vol. 2, pp. 6368-6375, 2015.

[32] J. A. Amick, “Deposition techniques for dielectric films on semiconductor devices,” *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 14, pp. 1053-1063, 1977.

[33] S. J. Yook, H. Fissan, C. Asbach, J. H. Kim, J. Wang, P. Y. Yan and D. Y. H. Pui, “Evaluation of protection schemes for extreme ultraviolet lithography (EUVL) masks against top-down aerosol flow,” *Journal of Aerosol Science*, vol. 38, pp. 211-227. 2007.

[34] S. H. Ahn and L. J. Guo, “High-speed roll-to-roll nanoimprint lithography on flexible plastic substrates,” *Advanced Materials*, Vol. 20, pp. 2044-2049, 2008.

[35] J. Y. Cheng, D. P. Sanders, H. D. Truong, S. Harrer, A. Friz, S. Holmes, M. Colburn and W. D. Hinsbeerg, “Simple and versatile methods to integrate directed self-assembly with optical lithography using a polarity-switched photoresist,” *ACS Nano*, vol. 4, pp. 4815-4823. 2010

[36] http://goo.gl/fQzcSa.

[37] https://www.anandtech.com/show/10097.

[38] H. B. Lan and Y. C. Ding, “Nanoimprint lithography,” *IntechOpen*, vol. 23, pp. 656, 2010.

[39] S. J. Jeong, J. Y. Kim, B. H. Kim, H. S. Moon and S. O. Kim, “Directed self-assembly of block copolymers for next generation nanolithography,” *Materialstoday*, vol. 16, pp. 468-476, 2013.

[40] J. S. Choi, J. K. Lee, J. H. Lim and S. J. Kim, “Technology trends in

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

fabrication of nanostructures of metal oxides by anodization and their applications," *The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, pp. 249-258, 2008.

[41] J. Zhao, X. Zhang, C. R. Yonzon, A. J. haes and R. P. V. Duyne, "Localized surface plasmon resonanace biosensors," *Nanomedicine*, vol. 1, 2006.

[42] L. J. Sherry, R. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz and R. P. V. Duyne, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms," *ACS Nano Letters*, vol. 6, pp. 2060-2065, 2006.

[43] L. F. Pietro, P. Rosaria, L. Salvatore and B. Corrado, "Nano-patterning with block copolymers," *Superlattices and Microstructures*, vol. 44, pp. 693-698. 2008.

[31] Y. C. Tseng and S. B. Darling, "Block copolymer nanostructures for technology," *Polymers*, vol. 2, pp. 470-489, 2010.

[44] D. H. Youn, S. H. Kim, W. S. Yang, S. C. Lim, S. J. Kim, S. H. Ahn, H. S. Sim, S. M. Ryu, D. W. Shin and J. B. Yoo, "Electrohydrodynamic micropatterning of silver ink using near-field electrohydrodynamic jet printing with tilted-outlet nozzle, *Applied Physics A Materials Science and Processing*, vol. 96, pp. 933-938, 2009

[45] Y. C. Lee, J. H. Ahn and C. Y. Lee, "Bending characteristics of Ag micro circuits using electrohydrodynamics printing technology," *Journal of Aerospace System Engineering*, vol. 13, pp. 37-42, 2019.

[46] K. Y. Kim and C. Y. Lee, "Mechanism of micro crack sensor using electrohydrodynamic printing," *Journal of Advanced Engineering and Technology*, vol. 12, pp. 055-060, 2019.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

< 감 사 의 글 >

지난 2년 동안 누구보다도 많은 도움을 주시고 여러모로 부족한 저를 이끌어 주시며 변함없는 관심과 따뜻한 격려로 이끌어 주신 이창열 교수님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 또한 연구에 있어서 산의 꼭대기를 보고 포기하는 것이 아닌, 아래서부터 차근차근 계단을 밟고 올라가 정상을 향할 수 있게 가르쳐주신 교수님이 계시기에 오늘의 제가 성장할 수 있었습니다. 그리고 바쁘신 와중에도 학위 심사를 위해 귀중한 시간을 내주시고 세심한 질문과 더불어 격려를 해주신 김태규 교수님, 이현재 교수님께도 감사의 말씀을 전합니다.

실험실 생활을 하면서 많은 도움과 조언을 주었던 대학원 동기인 안주훈, 이용찬, 김명진 그리고 권순모에게 감사의 마음을 전합니다. 연구에 관한 문제가 생길 때 같이 고민해 주고 아낌없이 조언해주며, 때로는 같이 여가생활을 즐기는 대학원 동기 친구들이 있기에 많은 위로와 의지가 될 수 있었습니다. 그리고 지난 1년 동안 연구에 전념할 수 있게 도와준 최주환에게 감사의 마음을 전합니다. 또한 같이 실험실 생활에 추억을 쌓은 김건영, 조성빈, 홍희주에게 고맙고 응원의 말을 전합니다. 이 모든 과정들 속에서 배움과 잊지 못할 추억들을 주어서 모두에게 감사합니다.

마지막으로 배움에 관심은 많았지만 공부를 못하는 제가 대학원을 가겠다는 말에 한 치의 망설임 없이 보내주시고 뒷바라지해 주신 부모님께 머리 숙여 감사를 드립니다. 아울러 멀리 살고 있어 자주 만나진 못했지만, 전화로 저의 고민을 들어주시고 저 자신이 무너지지 않게 위로해 주신 형님께 감사의 마음을 전합니다.

2019년 12월 최대산