



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](#)

2022년 8월
석사학위 논문

전기수력학적 잉크젯 프린팅을
이용한 SiO_2 기반 나노 구조물의
광학적 밴드갭에 따른 구조색
연구

조선대학교 대학원
항공우주공학과
최주환

전기수력학적 잉크젯 프린팅을
이용한 SiO_2 기반 나노 구조물의
광학적 밴드갭에 따른 구조색
연구

Study on Structural Coloration Depending on
Optical Band Gap of SiO_2 -based Nanostructure
Using Electrohydrodynamic Inkjet Printing

2022년 8월 26일

조선대학교 대학원

항공우주공학과

최주환

전기수력학적 잉크젯 프린팅을
이용한 SiO₂ 기반 나노 구조물의
과학적 밴드갭에 따른 구조색
연구

지도교수 김 태 규

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2022년 04월

조선대학교 대학원

항공우주공학과

최 주 환

최주환의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이 현 재 (인)

위 원 조선대학교 교수 김 태 규 (인)

위 원 조선대학교 교수 박 의 종 (인)

2022 년 05 월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

ABSTRACT

제 1 장 서 론.....	1
제 2 장 이론적 배경.....	3
제 1 절 광결정.....	3
1. 원리.....	3
2. 종류.....	5
제 2 절 나노 구조물 제작 기술.....	8
1. 리소그래피.....	8
2. 자기 조립.....	10
3. EHD Inkjet Printing.....	11
제 3 장 SiO ₂ 기반 EHD 재료 선정 및 최적화.....	12
제 1 절 구형 SiO ₂ 입자 제작.....	12
1. SiO ₂ 입자 제작을 위한 시료준비.....	12
2. SiO ₂ 입자 제작.....	14

제 2 절 Ethylene glycol을 이용한 잉크 최적화.....	16
1. Ethylene glycol과 SiO ₂ 를 이용한 EHD 잉크 제작.....	16
2. EHD 조건 설정.....	18
제 4 장 Flexible Structural Color Films.....	21
제 1 절 서론.....	21
제 2 절 실험 구상 및 방법.....	22
1. PDMS 제작.....	22
2. PDMS 내부 광결정 구조 형성.....	24
제 5 장 결과.....	25
제 1 절 구형의 실리카 나노 입자.....	25
제 2 절 Dip-coating 방식을 이용한 구조색.....	28
제 3 절 실리카 기반 잉크 토출.....	30
제 4 절 PDMS와 EHD를 이용한 광결정 구조 형성.....	33
제 6 장 결론.....	35
참 고 문 헌.....	37

LIST OF TABLES

Fig. 1. SiO ₂ 제작을 위한 시약의 화학식 및 구조식	13
Fig. 2. 반응용액의 조성비	15
Fig. 3. SiO ₂ 를 이용한 잉크에 사용된 Ethylene glycol의 구조식	16
Fig. 4. EHD Inkjet printing 장비에 의한 잉크의 토출 형태	20
Fig. 5. PDMS의 화학식과 구조식	21

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Bragg's law의 모식도	4
Fig. 2. 콤팩트 디스크와 내부 이미지	4
Fig. 3. 오팔과 오팔 내부의 실리카 입자	5
Fig. 4. 모르포 나비와 내부 구조	6
Fig. 5. 표범 카멜레온의 피부색 변호와 내부 구조	7
Fig. 6. 폴리아 콘덴사타 열매 표면의 색과 구조	7
Fig. 7. (a)포토 리소그래피, (b)EUV, (c)NIL	9
Fig. 8. EHD 잉크젯 프린팅의 원리 및 개략도	11
Fig. 9. 콜로이드 실리카 제작 과정	15
Fig. 10. SEM으로 촬영한 실리카 선; (a) 50 배율, (b) 600배율	17
Fig. 11. EHD Jet printing 장비 사진 및 시스템 모식도	19
Fig. 12. PDMS 제작 과정	23
Fig. 13. PDMS의 형태와 SEM 사진; (a) PDMS, (b) SEM사진	23
Fig. 14. PDMS 내부의 실리카 기반 광결정 구조물 제작 과정	24
Fig. 15. XRD 분석결과; (a) 5 ml, (b) 10 ml, (c) 15ml	26
Fig. 16. 실리카 입자 SEM 촬영 결과; (a)SNP5505, (b)SNP5510, (c)SNP5515	26
Fig. 17. 실리카 입자의 크기; (a) SNP5505, (b) SNP5510, (c) SNP5515	27
Fig. 18. Image J 이용한 입자들 크기에 대한 분포도 (a) SNP5505, (b) SNP5510, (c) SNP5515	27
Fig. 19. Dip-coating 모식도	28
Fig. 20. Dip-coating 방식에 의해 배열된 실리카 입자	29

(a) SNP5505, (b) SNP5510, (c) SNP5515

Fig. 21. EHD 토출 과정31

Fig. 22. 전압에 따른 토출 형태31

Fig. 23. PI film 표면에 토출 된 실리카 입자; (a) 180, (b) 5.0k , (c) 50.0k
32

Fig. 24. PDMS 내부에 형성된 실리카 입자; (a) PDMS, (b) 30033

Fig. 25. 굽힘에 따른 PDMS의 변화; (a)굽힘에 의한 색 변화,
 (b) 굽힘에 따른 실리카 입자 위치의 개략도34

ABSTRACT

Study on Structural Coloration Depending on Optical Band Gap of SiO₂-based Nanostructure Using Electrohydrodynamic Inkjet Printing

Choi, Ju Hwan

Advisor : Prof. Tae-Gyu Kim, Ph.D.

Department of Aerospace Engineering,

Graduate School of Chosun University

In general, when expressing colors, a chemical-based dye and pigment are used. However, structural colors use physical methods. It uses the physical relationship between the arrangement of particles and light. For example, chameleons, Morpho butterfly, and opal show structural color characteristics. Recently, a fruit called Polia condensata known to use the characteristics of structural color. When using the characteristics of structural color, it has the advantage of higher chemical durability than chemical-based color expression.

However, in order to express the structural color, a technique of arranging and synthesizing nano and micro-sized particles is required. Currently, lithography and Self-assembly are used among the most commonly used nanotechnology.

In this paper, structural color production was performed using Electro-hydrodynamics (EHD) printing. EHD printing technology is one of the most notable technologies to solve the semiconductor shortage that occurred in the industry and could eject nano-microphone sizes by applying a voltage between a nozzle and a substrate. In addition, it includes the advantage of being able to produce a desired shape and model on the substrate.

EHD Printing was used to produce structural colors. The experiment was conducted by selecting a material that is the basis of structural color.

Silica particles, which are components of opal, have the advantage of being convenient in producing structural colors because they exhibit a spherical shape. In addition, since it has high stability, it was selected as a material to be used for EHD printing ink.

When silica particles are ejected from EHD Printing, various parameters occur at the bottom of the nozzle depending on the size of the particles. Therefore, silica particles of different sizes were prepared. Silica particles were produced through the Stöber method. The size and shape of the silica particles produced through the above method were confirmed using FE-SEM and XRD analysis equipment. In addition, a structural color was prepared by dip-coating using silica particles. Through this, the color was observed according to whether a structural color was prepared using silica particles and the size of the silica particles. In order to produce various silica particles, an experiment was conducted by adjusting the mixing ratio of Ammonia and DI water. As a solvent, ethylene glycol and silica nanoparticle were mixed at a ratio of 1:12 to complete a silica particle-based ink to be used for EHD printing.

Printing optimization was performed using EHD Printing and silica particle-based ink. In addition, structural color formation was performed inside PDMS with high electrical insulation. Structural colors were formed on the PI film surface using silica particles-based ink and EHD printing. The structural color formed on the surface of the PI film was formed inside the PDMS through the manufacturing process with PDMS.

제 1 장 서론

일상생활에서 색을 나타내기 위해서는 기본적으로 화학적 합성물인 안료와 염료를 기반으로 하여 색을 나타낸다. 대표적인 화학 염료 중 하나인 Azo dye는 인체에 치명적인 독성 물질과 발암 물질을 보유하고 있어 인체에 큰 영향을 주고 있다 [1-5]. 특히, 최근에는 위와 같은 화학 물질에 대하여 인체 오염뿐만이 아니라 추가적인 환경오염을 우려하고 있다 [6-7]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 상당히 많은 연구를 진행하고 있다 [8-10]. 추가적으로 이러한 합성물 기반으로 생성된 색들은 장시간 외부에 노출될 경우 색변화의 가능성이 높아지는 단점을 가지고 있다. 위의 단점을 해결하기 위해 자연에서 관찰할 수 있는 카멜레온, 오팔, 모르포 나비와 같은 빛과 특정한 규칙성을 가지고 있는 나노 구조물의 특징을 이용한 구조색(structural coloration)에 주목하고 있다 [11-13]. 구조색은 가시광선 영역의 빛이 광결정 구조를 향해 통과하면서 특정한 파장을 반사하는 브래그법칙을 이용한다 [14]. 위와 같은 원리를 이용한 구조색은 물체의 표면에 광결정의 규칙성이 물리적으로 파괴되지 않는 한 변색 없이 지속적으로 색이 발현되는 장점을 가지고 있다. 최근에는 위 장점을 활용하여 디스플레이, 센서, 위조방지 기술, 카메라 향상도 성능 향상에 접목되는 연구에 활용될 것으로 기대된다 [15-17]. 하지만, 광결정의 핵심인 구조적 특징을 표현하기 위해서는 마이크로 및 나노 수준의 구조를 제작하는 기술력이 바탕이 되어야 한다.

마이크로 및 나노 수준의 구조물을 형성할 때, Lithography, Self-assembly 등을 사용해오고 있다. Lithography는 현재 반도체 산업에서 사용되는 기술로써, 실리콘 웨이퍼에 레이저를 이용하여 나노 수준의 회로 구조물을 제작하는 기술이다. Lithography 같은 경우 나노 크기의 구조물을 정밀하게 제작할 수 있는 장점을 가지고 있다 [18]. 하지만, 장비에 따른 초기 비용이 높은 단점이 존재한다. 자기조립(Self-assembly)을 이용한 Dip-coating 같은 경우 입자 간의 인력과 척력을 이용하여 규칙성을 갖는 나노 구조물을 형성시킨다 [19]. 위의 원리를 이용하여 초기 비용이 낮고 대량생산에 큰 이점을 가지고 있다. 하지만, 복잡한 구조물 제작이 어렵고 단순한 형태의 구조물만 제작이 가능한 단점이 존재한다. 최근 위 기술들의 단점을 보완하기 위해 인쇄전자기술 중 하나인 Electro-hydrodynamics

(EHD) printing 기술이 주목받고 있다.

EHD printing은 노즐과 기판 사이에 전압을 인가하여 전기장을 형성시킨다. 전기장이 형성된 노즐 끝에서 잉크의 메니스커스가 전기의 힘에 의하여 변화되면서 노즐보다 더 미세한 크기로 토출이 진행된다[20-21]. 위의 특성을 이용하여 전자 소재에 사용되는 재료를 기반으로 잉크를 제작하여 복잡한 회로를 설계할 수 있다는 장점이 있다. EHD Printing을 이용할 경우, 소비되는 재료의 양이 현저히 적어 화학 폐기물을 획기적으로 줄일 수 있으며, 비용 절감 및 환경 오염에 긍정적인 영향을 줄 것으로 기대된다.

전기수력학적(EHD) 인쇄전자기술과 실리콘 기반의 재료 중 하나인, Polydimethylsiloxane (PDMS) 소재를 이용하여 PDMS 내부에 광결정 간단한 구조물을 형성시켜 각도 의존성을 가지는 구조색을 제작하였다. PDMS는 얇은 두께에서 투명한 성질과 소성변형률이 낮아 높은 내구성을 가지고 있을 뿐만 아니라 유연성과 탄력성을 포함하고 있다. 위의 장점을 활용하여 모바일 디스플레이뿐만 아니라 flexible, wearable 디스플레이 분야에서 주목받고 있는 물질 중 하나이다[22].

본 논문에서는 오팔의 구성 성분인 실리카 입자와 전기수력학적 잉크젯 프린팅을 사용하여, 광결정 구조물을 형성하는 메커니즘을 제안한다. EHD Inkjet printing에 이용할 구형의 실리카 입자는 Stöber method 기반으로 잉크를 합성하였다. 구형의 실리카 입자와 용매제를 합성하여 EHD Inkjet printing에 사용될 잉크를 제작하였다. EHD Inkjet printing 과정을 걸쳐 PI film layer에 구형의 실리카 나노 입자를 기반으로 형성된 광결정 구조를 제작하고 하였다. 추가적으로, 광결정 구조가 형성된 PI film layer을 PDMS에 증착시켜, PDMS 내부에 증착된 구형의 실리카 입자가 광결정 구조를 가질 수 있게 배열하였다.

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 광결정

1. 원리

광결정(Photonic crystal)은 내부에 나노 및 마이크로 크기를 가진 구조물들이 일정한 규칙과 미세격자로 배열이 되어 넓은 범위 파장을 포함한 빛에 대해 특정한 빛의 파장을 반사하는 물질을 일컫는다. 이러한 광결정에 빛이 도달 했을 경우, 광결정 내부 구조물들의 규칙과 미세격자를 기반으로 빛은 산란(scattered light)과 간섭(interference)이 발생한다. 광결정의 배열과 격자로 인해 동일한 파장을 가진 빛은 물질 자체적으로 흡수를 하지 않는 이상 광결정 구조물을 통과하지 못하게 된다. 위의 특징을 이용하여 광결정의 형태를 이루는 입자들의 크기와 간격 그리고 굴절률을 이용한다면 특정한 색만을 반사할 수 있다. 이러한 특징을 활용하여 화학합성물을 사용하지 않고 환경오염을 방지함과 동시에 온도변화 및 추가적인 변화를 통해 색을 조작할 수 있다. 위와 같이 광결정과 빛의 반사에 의해 표현된 색을 구조색(Structural color)이라고 한다. 하지만, 구조색은 물체의 물성이 기본적으로 광밴드갭(Photonic bandgap) 특징을 가진 광결정이 있어야 발생한다[23].

광밴드갭은 Yablonovitch와 John이 반도체의 전도띠와 가전자띠 사이에 존재하는 밴드갭이 빛에 대해서도 존재함을 추측함과 동시에 Maxwell 방정식을 통해 이론적으로 증명하였다[24]. 또한, 추후에 마이크로파를 이용하여 실험적으로 빛에 대해서도 밴드갭이 있음을 확인하였다. Maxwell 방정식을 이용하여 광밴드갭의 위치를 확인 할 수 있지만, 최근에 들어서는 회절과 반사를 이용한 Fig. 1로 정리한 브래그 법칙(Bragg's Law)을 이용해서 간단하게 광밴드갭의 위치를 유추할 수 있다[25]. Fig. 1은 브래그의 법칙을 시각적으로 표현한 모식도 이다. 이러한 회절과 반사를 이용한 브래그 법칙을 실생활에서 표현할 수 있는 예로는 Fig. 2와 같이 콤팩트 디스크가 있다.

광밴드갭은 물질의 굴절률과 배열 그리고 미세 격자의 반복 주기에 따라서 변화하게 된다. 따라서, 광밴드갭을 이용하여 빛의 방향을 어느 정도 충분히 조절할 수 있다. 현재에 이르러서는 광결정으로 인해 만들어진 구조색을 이용하여 염료(Azo)와 안료(dye)를 대체하여 색을 표현하는 정도만의 한계를 가지고 있다. 하지만, 광밴드 갭의 원리와 높은 굴절률을 가지고 있는 소재를 활용한다면, 광전자소재에 광범위하게 사용될 가능성을 가지고 있다[26].

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

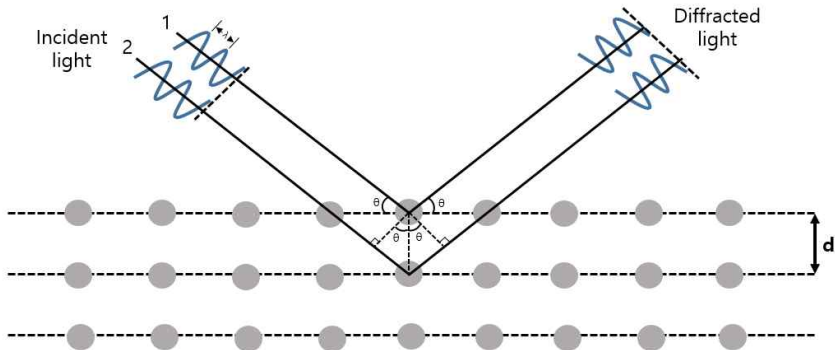


Fig. 1. Bragg's law의 모식도

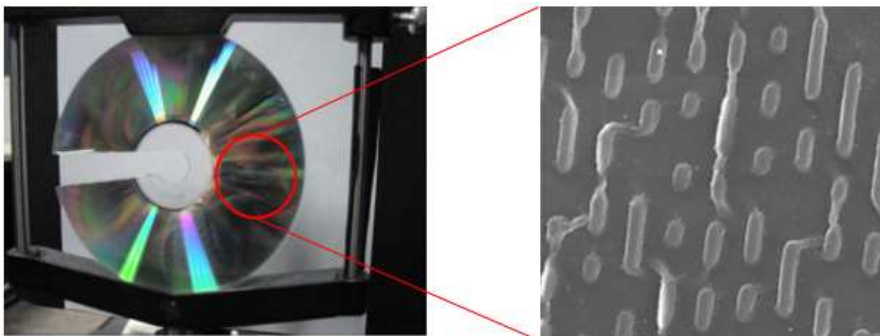


Fig. 2. 콤팩트 디스크와 내부 이미지[27]

2. 종류

마이크로 및 나노 크기의 물질이 반복적인 형태를 보여줌과 동시에 격자 형태를 형성할 때, 광결정 (Photonic crystal)의 기본 조건을 충족하게 된다. 자연계에서 흔히 볼 수 있는 광결정 종류에는 광석 중 하나인 오팔이 있다[28]. Fig. 3과 같이 화려한 색을 보이는 오팔 광석은 내부에 나노 크기의 구형 실리카 입자들에 의해 만들어진 광석 중 하나로써, 구형의 나노 실리카 입자들이 격자 형태로 형성되어 있어 광결정 기본 조건을 충족한다. 기본 조건이 충족된 광결정 중 하나인 오팔에 빛이 진입 하게 될 경우, 구형의 실리카와 격자 형태에 의하여 빛은 회절과 반사 그리고 간섭 효과가 발생하여 다양한 색을 반사하게 된다.

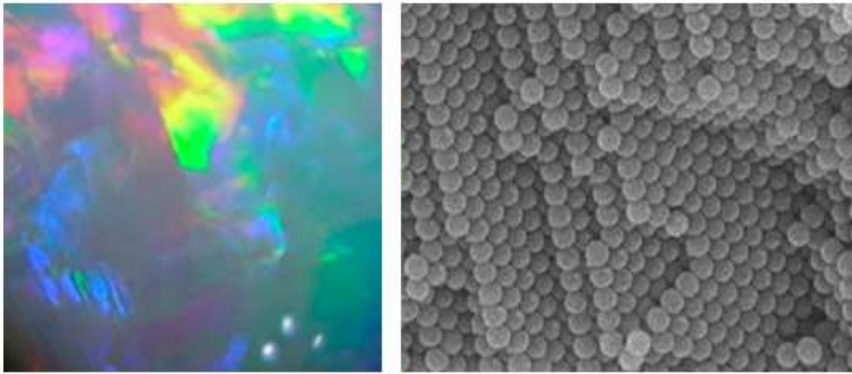


Fig. 3. 오팔과 오팔 내부의 실리카 입자

자연계의 생물을 통해서도 광결정의 형태를 이용한 구조색을 볼 수 있다. Fig. 4는 모르포 나비 (Morpho butterfly)와 날개 내부의 회절격자 부분을 촬영한 것으로써, 곤충에서 확인 가능한 구조색의 대표적인 예이다[29]. Fig. 4의 사진과 같이 푸른색을 보이는 날개를 가지고 있다. 하지만, 이는 모르포 나비의 날개 내부에 회절격자 형태의 나노 구조물이 형성되어 있어 푸른색으로 보이는 것이다. 격자 구조 사진을 보듯이 다층으로 형성된 회절격자들은 내부에 진입한 빛에 대하여 간섭효과를 발생시키는 매개체가 된다. 간섭효과로 인하여 푸른색의 파장을 가진 빛만을 반사하게 되어 푸른색의 날개만을 나타낸다.

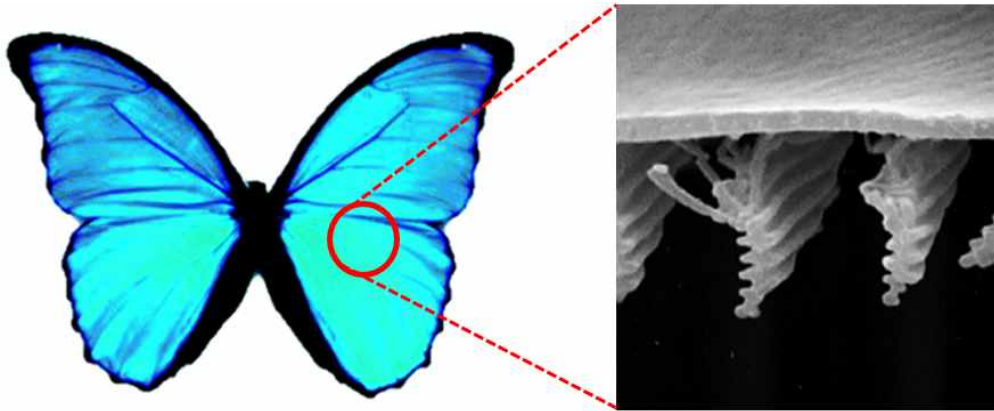


Fig. 4 모르포 나비와 내부 구조

또한, 자연계에서 색 변화로 많이 인용되는 동물 중 하나가 카멜레온이다. 표범 카멜레온(*Furcifer pardalis*)은 Fig. 5와 같이 카멜레온의 피부에서 나노 구조물들의 결정 구조가 변화하면서 빛의 파장들을 조절하여 다양한 영역의 파장대 색들을 보여준다. 또한, 표범 카멜레온의 피부 같은 경우는 두 개의 층을 이루고 있는데, 이는 각각의 피부층에서 따로 나노 구조물들이 변화하면서 입사 된 빛의 반사가 더 효율적이고 복합적으로 다양한 피부색을 반사될 수 있게 한다[30]. 이러한 특징으로 인해 표범 카멜레온을 바탕으로 한 다양한 연구가 많이 진행되어 있다.

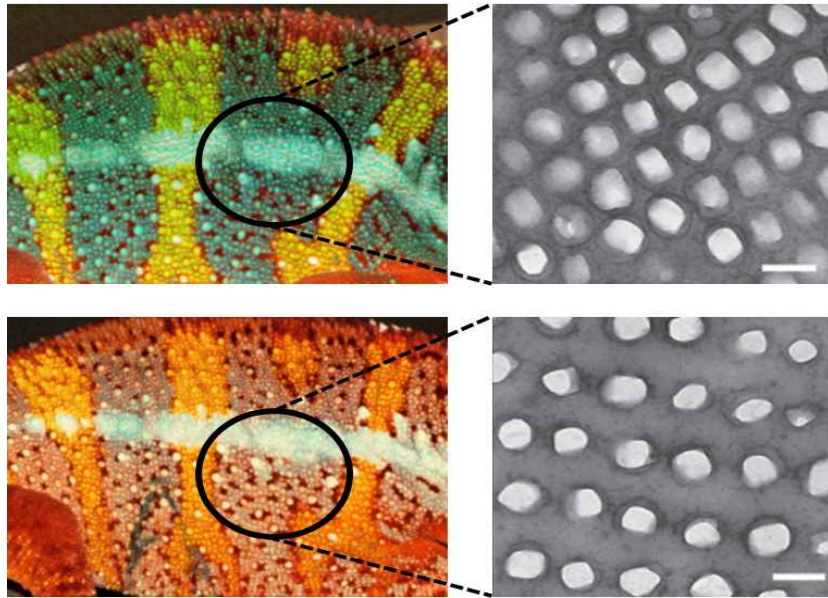


Fig. 5. 표범 카멜레온의 피부색 변화와 내부 구조

최근에는 동물 및 곤충이 아닌 식물계에서도 이러한 구조색을 형성한다는 것이 학계에 알려졌다. 그 중 하나가 Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 마블 베리 (Marble berry) 또는 폴리아 콘덴사타 (*Pollia condensata*)라 불리는 열매이다. 폴리아 콘덴사타는 아프리카에서 재배는 열매 중 하나로써, 블루메탈과 같은 아름다운 색을 보여준다. 이 또한 열매 표면이 섬유로 이루어진 나노 구조물의 배열을 이용한 간섭효과로 인해 자연계에서 흔히 볼 수 없는 블루 메탈과 같은 아름다운 색을 나타내는 것이다[31].

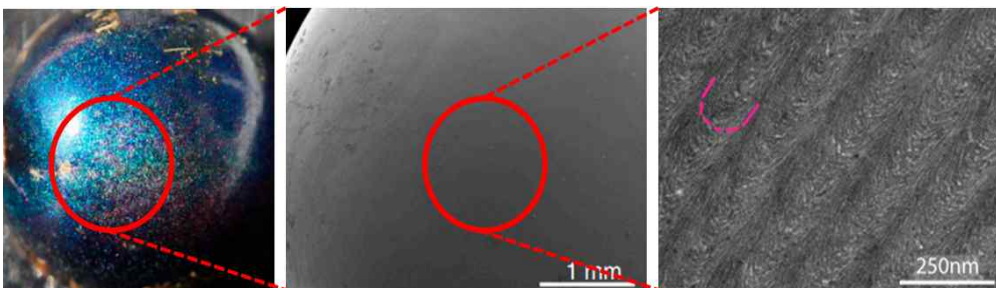


Fig. 6. 폴리아 콘덴사타 열매 표면의 색과 구조

제 2 절 나노 구조물 제작 기술

1. 리소그래피

반도체 소자 분야에서 사용되는 기술 중 하나로써, 반도체의 핵심인 수 나노 크기의 복잡한 회로를 반도체 기판에 제작하는 기술이다. 대표적인 기술로는 극자외선 리소그래피 (Extreme Ultra Violet Lithography; EUV), 나노 임프린트 리소그래피 (nano imprint lithography; NIL), 포토-리소그래피(Photo-lithography)가 존재한다. 이 중 포토-리소그래피는 반도체 분야에서 가장 흔히 쓰이는 기술 중 하나로써, 마스크 (MASK)를 기반으로 한 기술로써, 반도체 소자의 복잡한 회로를 제작하기 위해 만들어진 공정이다. 먼저, Fig. 7의 (a)와 같이 반도체의 핵심인 회로를 마스크에 설계한 후 빛을 조사하여 포토레지스트가 코팅된 웨이퍼에 설계된 회로를 마스크를 통해 노광하는 방식이다. 이 과정에서 포토-리소그래피는 높은 정밀성을 필요로 하는 공정이 제시되기 때문에, 보통은 고가의 장비를 사용하여 해결하고 있다. 또한, 노광하는 과정에서 조사된 빛의 파장이 낮을수록 정밀한 가공이 가능하다. 하지만 최근에는 다른 제작 기술들이 제시되는 것과 동시에 파장이 짧은 광원 조사에 대한 한계점을 가지고 있다[32].

Fig. 7의 (b)의 개략도는 극자외선 리소그래피 기술을 보여준다. 극자외선 리소그래피는 극자외선 파장의 광원을 접목한 리소그래피 기술이다. EUV 리소그래피 기술을 실사용하기 위해서는 광원, 노광장치뿐만 아니라 다양한 기술들이 요구된다. EUV는 일반적으로 사용되는 기존의 불화아르곤(ArF) 광원의 빛의 파장인 193 nm에서 사용되는 파장에 비해 13.5 nm의 매우 짧은 파장을 사용하며 레이저를 통하여 플라즈마 형태의 광원을 이용하여 20-7 nm의 크기의 매우 미세한 반도체를 가공할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 기존에는 여러 개의 마스크를 사용하여 회로를 제작하였다면, EUV는 단 한 개의 마스크만을 사용하여 제작이 용이하며 반도체 제작 과정에 있어서 경제성이 높을 뿐만 아니라 제작 속도가 향상됨에 따라 생산성이 증가되었다[33]. 반도체를 생산 및 설계를 하는 삼성과 TSMC와 같은 굴지의 기업들 대부분이 더 작고 정교한 반도체를 제작하기 위하여 EUV 장비를 도입하고 있다. 하지만 EUV 리소그래피 공정 장비를 납품하는 업체는 세계에서 단 한 곳

으로 써, 네덜란드에 본사를 두고 있는 ASML이 독점하고 있다. 이러한 독점과 반도체 사용처의 상승으로 인해 EUV 노광장비는 초고가의 가격을 형성되고 있는 단점을 가지고 있다. Fig. 7의 (c)은 나노-임프린트 리소그래피 기술의 개략도이다. 개략도에서 볼 수 있듯이, 제작해야할 나노 구조물을 스탬프 형식으로 제작을 한 뒤, Polymer 재질에 각인과 UV를 조사하여 제작을 하는 형태이다[34]. 이는 대량 생산에 유리한 이점을 가지고 있지만, Polymer 형태에 각인을 진행 후 분리 시, Polymer의 잔여물에 의해 정밀도가 떨어지는 단점을 가지고 있다.

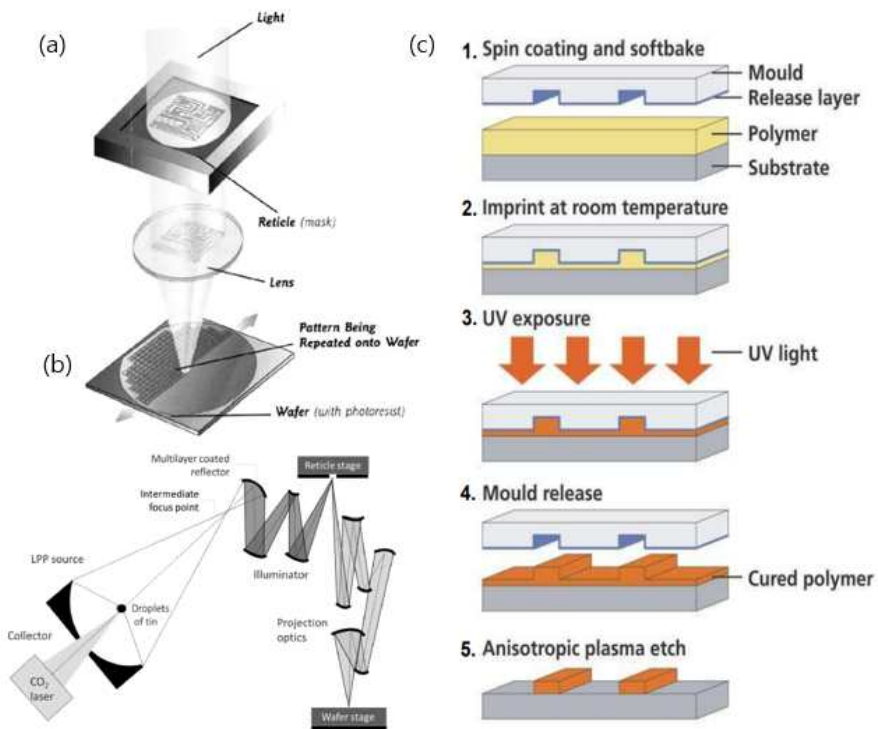


Fig. 7. (a) 포토 리소그래피, (b) EUV, (c) NIL[35-37]

2. 자기조립

자기조립(Self-assembly)기술은 동일하거나 다양한 크기를 가진 입자들이 서로의 에너지에 의해서 스스로 배열되는 현상을 이용하여 나노 구조물을 제작하는 방식이다. 위 기술 같은 경우 단순한 공정과 저렴한 비용으로 대면적 나노 패턴을 구현할 수 있다는 장점을 가지고 있어 작은 연구실 수준에서 많이 시도되는 방법 중 하나이다[38]. 이러한 자기조립 기술을 이용하여 LED 기판 위에 구형의 콜로이드 입자를 패터닝 할 경우 LED 효율을 증가시키는 방법도 연구되어져 있다. 또한, 최근에는 두 가지 이상의 고분자들의 공유결합으로 이루어진 블록 공중합체(BCP)를 자기 조립 기술을 이용하여 제작을 하고 있다[39]. 블록 공중합체의 자기조립을 통해 2차원 및 3차원의 나노 구조물을 제작가능한 것으로 알려져 있으며, 이를 활용한 태양광 전지 제작과 반도체 나노 소자를 제작하기 위한 연구가 진행 중이다.

3. EHD InkJet Printing

EHD(electrohydrodynamic) InkJet Printing 기술은 노즐과 기판 사이에 높은 전압을 인가하여 전기장을 형성시킨다. 전기장이 형성된 노즐 끝에서 전도성 잉크는 전기장에 의해 메니스커스(meniscus)가 변화되면서 표면장력을 무너뜨리고 전기력 방향으로 토출이 진행된다. 토출이 진행될 경우 노즐 보다 미세한 크기로 토출되게 된다[40]. 전도성을 가진 잉크 내부에서는 유도된 전하와 상호작용을 하게 되며, 동일한 극성을 가진 이온들이 메니스커스 표면에 집중이 된다. 적절한 전압이 인가 될 경우 노즐에서 토출되는 잉크는 Taylor-cone을 형성하게 된다. 전도성 잉크의 표면장력을 무너뜨려 토출만 할 수 있다면 나노 수준의 패터닝이 가능하게 된다. 하지만, 액적의 크기가 미세할수록 전기장의 간섭이 증가하는 현상이 발생하게 된다.

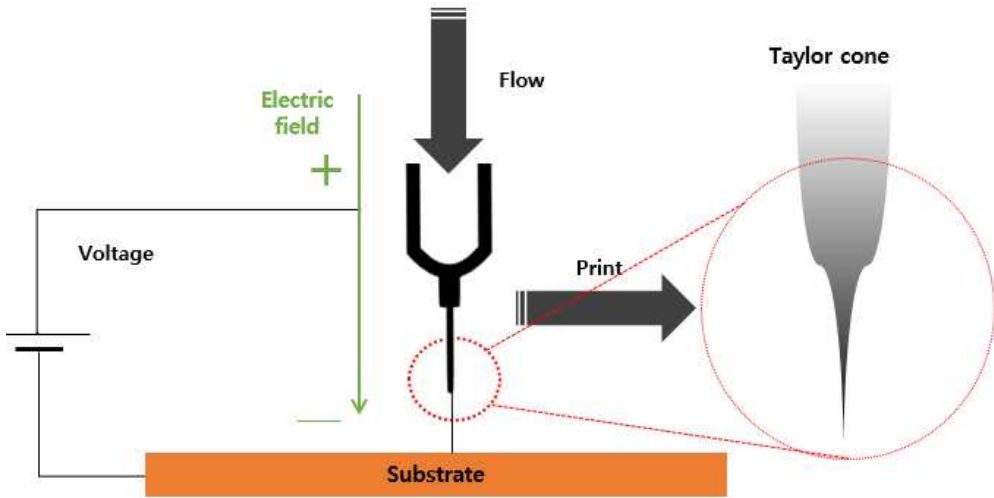


Fig. 8. EHD 잉크젯 프린팅의 원리 및 개략도

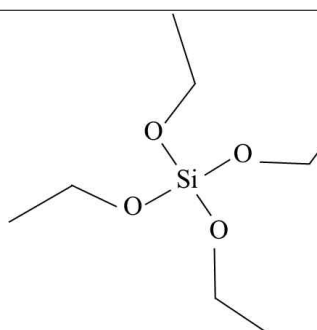
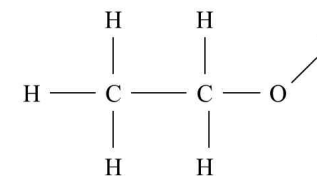
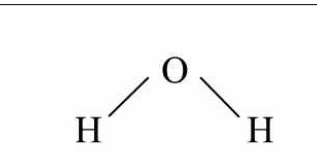
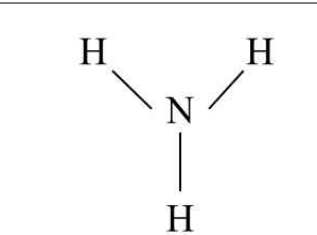
제 3 장 SiO₂ 기반 EHD 재료 선정 및 최적화

제 1 절 구형 SiO₂ 입자

1. SiO₂ 입자 제작을 위한 시료 준비

오팔을 구성하고 있는 핵심 물질인 구형의 SiO₂ 입자를 제작하기 위해서 tetraethyl orthosilicate(TEOS, 95%, Samchun, Republic of Korea)을 전구체로 사용하였다. 또한, ethanol(EtOH, 95%, Ducksan, Republic of Korea)와 distilled water(DI water, Extra Pure grade, Republic of Korea)을 가수분해 반응을 위해 이용하였다. 또한, ammonia water(samchun, Republic of Korea)을 사용하였다. 사용된 각각의 시약에 대한 구조식과 화학식은 표1을 통해 나타내었다.

Table 1. SiO₂ 제작을 위한 시약의 화학식 및 구조식

시약명	화학식	구조식
Tetraethyl orthosilicate (TEOS)	SiC ₄ H ₁₂ O ₄	
EtOH	C ₂ H ₅ OH	
DI water	H ₂ O	
Ammonia water	NH ₄ OH	

2. SiO₂ 입자 제작

구형의 실리카 입자를 제작하기 위해서 Stöber에 의해 제안된 Stöber method 방식을 활용하였다. 위 방식을 이용할 경우 구형의 실리카 입자를 균일하게 제작할 수 있을 뿐만 아니라 소규모의 실험실에서도 충분히 실험에 사용할 만한 양의 실리카 입자를 제작할 수 있는 장점이 있다. Stöber method의 Sol-gel 방식을 채택을 하여 실험을 진행하였다.

Fig. 9의 제조 과정과 같이 첫 번째로 2차 증류수인 DI water와 EtOH을 이용하여 가수 및 축합반응이 일어날 수 있는 환경을 조성하였다. 그 후 충분한 양의 tetraethylorthosilicate를 첨가하여 30분 동안 540 RPM에서 교반시켰다. 교반이 완료된 후, ammonia water을 촉매제로 하여 30분 동안 540 RPM에서 교반시켰으며, 실리카 입자들이 충분한 반응과 구형의 입자들로 형성될 수 있게 12시간 동안 상온에서 Aging을 진행하였다. Aging이 완료된 실리카 샘플들은 원심분리기에서 60분 동안 3000 RPM으로 실리카 입자를 분리하였다. 분리가 완료된 실리카 입자는 convention oven을 이용하여 50 °C 환경에서 12 시간 동안의 건조 과정을 거쳐 분말 형태의 실리카 입자를 얻었다. 또한, 표2에 나타내었듯이, 실리카 입자의 크기를 조절하기 위해서 각각의 샘플 마다 ammonia water의 양을 조절하였다. 다른 혼합물들의 조성비에는 영향을 주지 않았으며, 오직 ammonia water의 양만을 조절하여 구형의 실리카 입자의 크기를 조절을 시도하였다. 3가지 조성비를 계획하였으며, 그 중 적합한 조성비를 채택하였다.

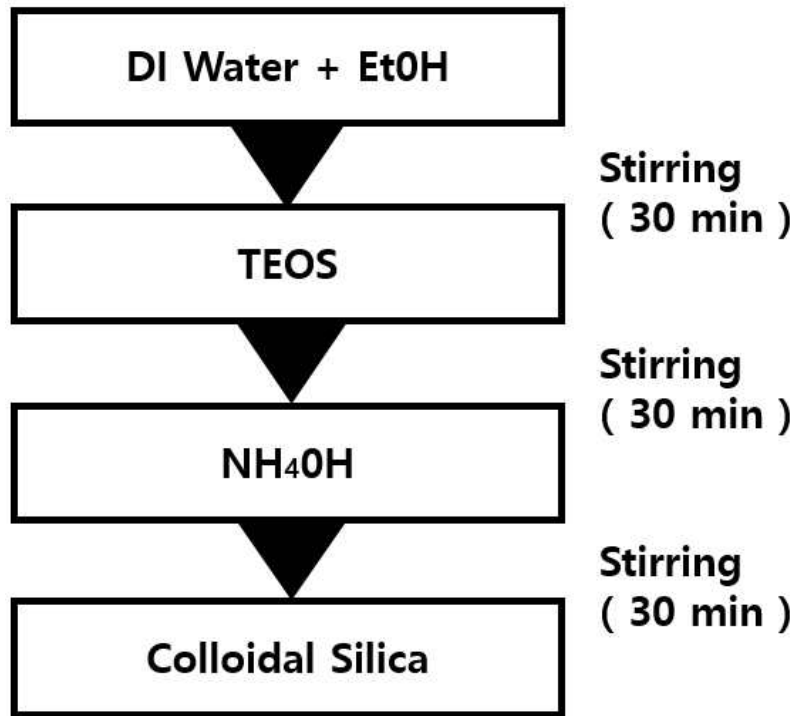


Fig. 9. 콜로이달 실리카 제작 과정

Table 2. 반응용액의 조성비

Sample	TEOS (ml)	DI water (ml)	EtOH (ml)	Ammonia water (ml)
SNP5505	20	50	50	5
SNP5510	20	50	50	10
SNP5515	20	50	50	15

제 2 절 Ethylene glycol을 이용한 잉크 최적화

1. Ethylene glycol과 SiO₂를 이용한 EHD 잉크 제작

EHD Ink jet printing을 이용하여 구형의 나노 실리카 입자를 토출하기 위해서 실리카 나노 입자가 포함된 잉크의 필요성이 대두됨에 따라, 실리카 입자와 EHD 장비와 적합한 용매제와의 혼합을 통해 EHD에 사용할 잉크를 제작하였다.

EHD 장비에 사용될 잉크의 기반이 되는 용매제로는 Ethylene glycol을 선택하였으며, 첨부한 표3와 같은 구조식을 가지고 있다. 용매제로 Ethylene glycol을 사용할 경우, 구형의 실리카 나노 입자에 영향을 주지 않으며, 온전한 실리카 입자를 EHD ink jet printing을 통해서 토출할 수 있다. 실리카와 Ethylene glycol의 비율은 1:20 기준으로 잉크를 제작하였다. 1:20의 비율로 EHD ink jet printing 용의 잉크를 제작할 경우 동 토출 과정에서 단선 없이 실리카 나노 입자들이 고르게 토출됨을 Fig. 10을 통하여 확인하였다. Fig. 10의 a는 토출된 실리카 입자의 선을 70배로 촬영한 사진이다. 또한 Fig. 10의 b는 토출된 실리카 입자의 선을 600배로 확대하여 촬영한 것이다.

본 논문에서는 실리카와 용매제의 비율을 1:20으로 하여 실험을 진행하였다. 실리카 입자와 Ethylene glycol을 Stirrer 장비를 이용하여 30분 동안 혼합하였다. 또한, EHD ink jet printing을 사용하여 토출하기 전에는 30분 동안 초음파 분쇄기 (Ultrasonic Processor)을 이용하여 분산을 진행한 후 실험을 진행하였다.

Table 3. SiO₂를 이용한 잉크에 사용된 Ethylene glycol의 구조식

시약명	화학식	구조식
Ethylene glycol	C ₂ H ₆ O ₂	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{OH} - \text{C} - \text{C} - \text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $

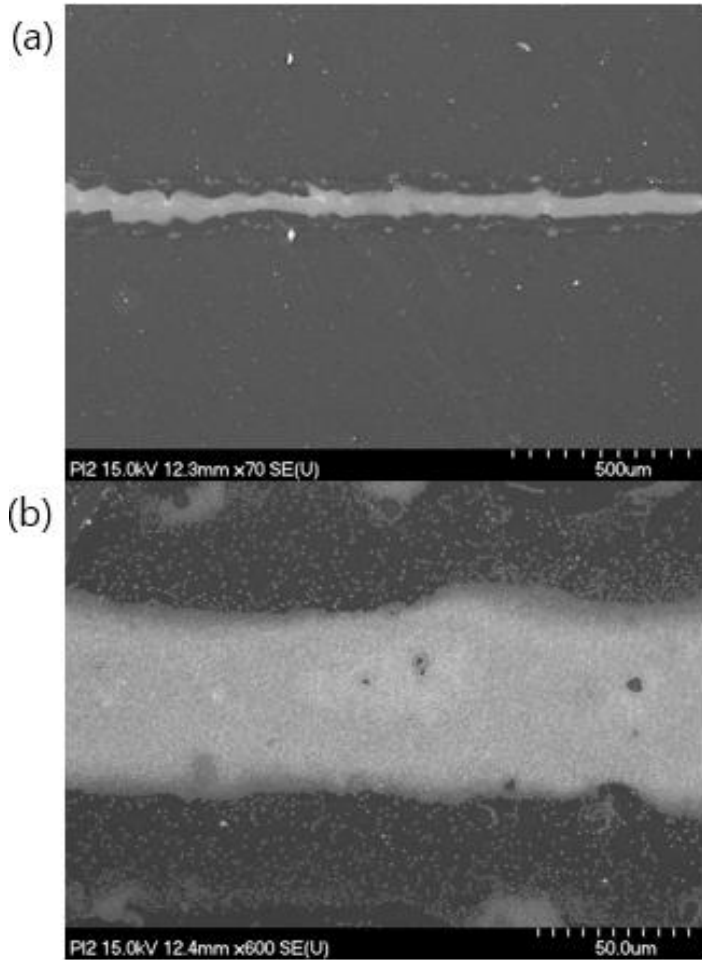


Fig. 10. SEM으로 촬영한 실리카 선; (a) 70, (b) 600

2. EHD 조건 설정

본 논문에서는 EHD Ink jet printing과 실리카 입자를 이용하여 광결정의 기본적인 형태를 가지도록 배열함과 동시에 광결정의 성질을 이용하여 구조색을 발현하기 위해 EHD 장비의 조건을 설정하였다. 광결정의 기본적인 형태를 이루기 위해서는 마이크로 및 나노 크기의 물질이 반복적인 형태를 이루며 격자 형태를 형성할 때, 비로소 광결정의 기본 조건을 가지게 된다.

위의 형태를 제작하기 위해서 EHD Ink jet printing과 실리카 입자를 이용하여 토출 과정에서 최적화 작업을 진행해야 하며, 그 중에서 EHD 장비의 최적화와 용매제의 역할이 매우 중요하다. EHD Ink jet printing 과정에서 노즐 끝에서 토출되는 잉크가 Cone-jet 형태를 이루었을 때, 최적화 작업이 완료된다. 이러한 최적화 작업에는 다양한 파라미터를 EHD 시스템을 통하여 조절이 가능하다. Fig. 11은 EHD의 장비 및 모식도를 보여준다. 이를 통해 Voltage, Z working height, print speed, flow rate와 같은 다양한 파라미터를 고려하여 작업을 진행하였다. EHD Ink jet printing에 들어가기 앞서, 초음파 분쇄기를 이용하여 분산시킨 잉크를 EHD 장비에 임의 flow rate를 설정하고 토출을 진행하였다. 최적화가 진행되지 않을 시에는 노즐에서 토출되는 잉크의 형태는 표.4와 같이 다양한 형태의 모습을 가지게 된다. 실험 진행 중 노즐이 Substrate에 닿지 않도록 Z working height을 1000 um로 설정하였다. 또한, 토출 과정에서 잉크의 단선이 발생하는 상황을 방지하기 위해서 Print speed, flow rate를 조절하였다. 추가적으로 전압을 조정하여 노즐 부분에서 잉크의 형태가 Cone-jet 형태를 이룰 수 있게 조절하였다.

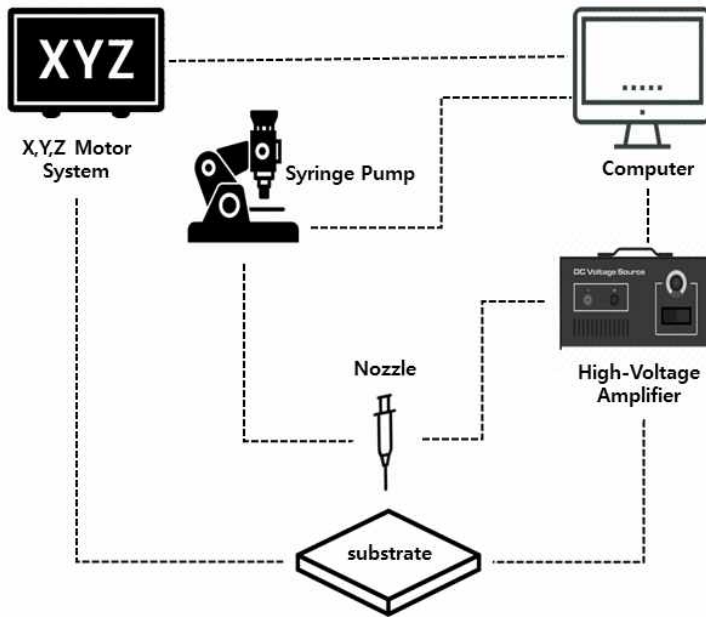
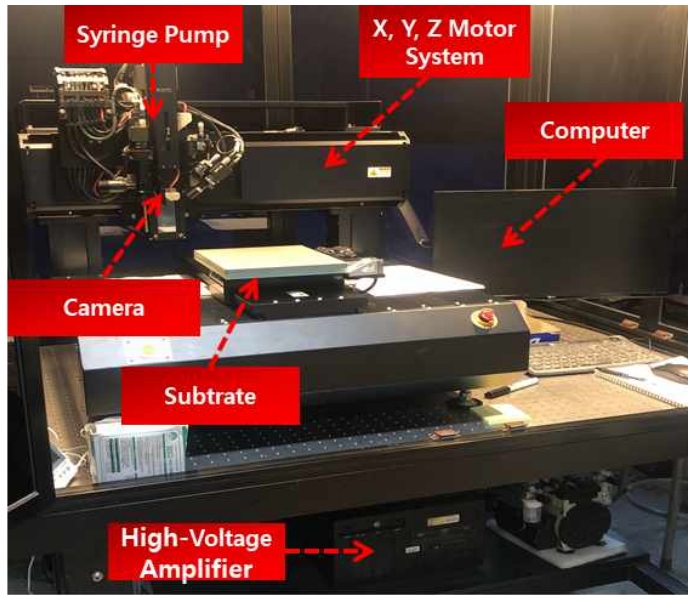






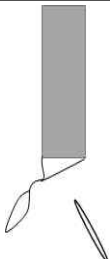
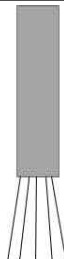




Fig. 11. EHD Jet printing 장비 사진 및 시스템 모식도

Table. 4. EHD Inkjet printing 장비에 의한 잉크의 토출 형태[41]

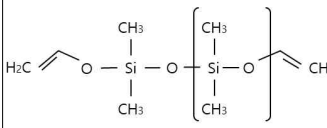
Pieces of liquid		Liquid jets	
Dripping mode		Cone-jet mode	
Microdripping mode		Oscillating-jet mode	
Spindle mode		Precession mode	
Multispindle mode		Multijet mode	
Ramified-meniscus mode		Ramified-jet mode	

제 4 장 Flexible Structural Color Film

제 1 절 서론

본 논문에서는 Flexible Structural Color Film 형태를 제작하기 위해서 Flexible한 형태를 가지고 있는 PDMS (Polydimethylsiloxane, Sylgard184, Dow Corning, U.S)를 채택하여 실험을 진행하였다. PDMS는 표.5와 같은 분자 구조를 이루고 있다. Sylgard 184를 이용하여 혼합한 PDMS는 기본적으로 투명한 형태를 한 고무와 같은 특성을 보여준다. 또한, 절연성과 열에 의한 변형이 적으며, 화학적 안정성이 우수한 장점을 가지고 있다. 이러한 장점을 이용하여 최근에는 Flexible 소재로써 PDMS를 활용한 연구가 진행되고 있다.

Table. 5. PDMS의 화학식과 구조식

시약명	화학식	구조식
Polydimethylsiloxane	$\text{CH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	

제 2 절 실험 구상 및 방법

1. PDMS 제작

본 실험은 DOW Corning 사 Sylgard-184 제품을 활용하여 실험을 진행하였다. Fig. 12와 같이 PDMS의 Base와 Curing Agent를 7:1 비율로 10 min 동안 혼합을 진행하였다. 혼합을 완료 후 Base와 Curing Agent의 혼합 과정 중에 생긴 공기층을 제거하기 위하여 진공관에 넣어 670 mmHg의 진공펌프를 이용하여 60분 동안 진공 상태를 형성하였다. 공기층이 완전히 제거가 된 액체 상태의 PDMS는 50 °C의 convention oven에서 경화 과정을 진행하였다. 이 과정을 통해서 Fig. 13의 a와 같이 투명한 형태의 PDMS를 제작하였으며, FE-SEM 사진을 통해 Fig. 13의 b와 같이 PDMS 표면에 결점 없이 제작이 완료되었음을 확인하였다.

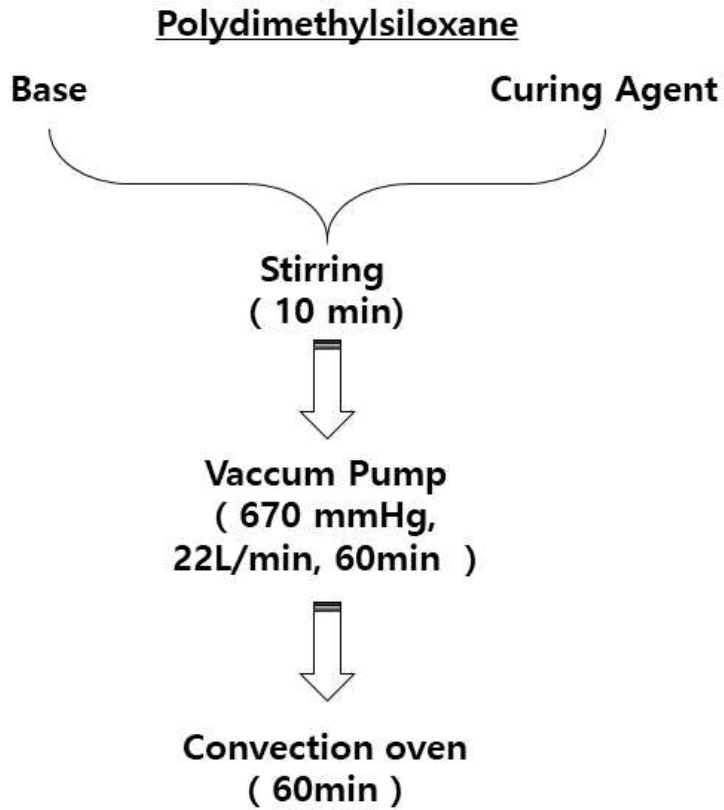


Fig. 12. PDMS 제작 과정

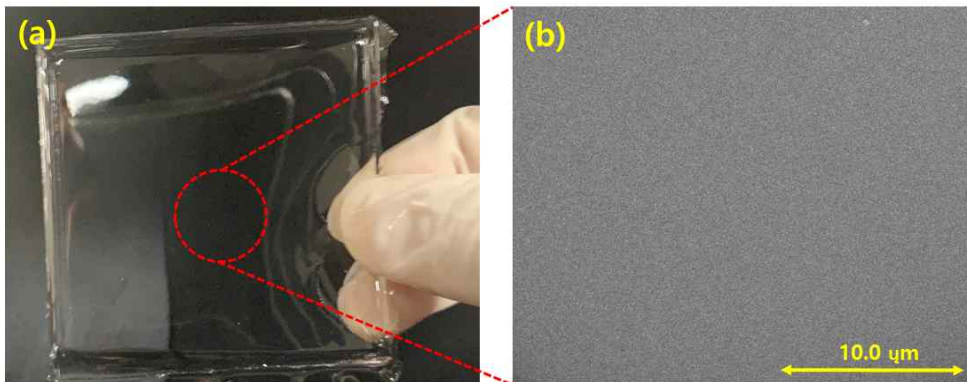


Fig. 13. PDMS의 형태와 SEM 사진; (a) PDMS, (b) SEM사진

2. PDMS 내부 광결정 구조 형성

본 실험에서는 PDMS 내부에 실리카 기반의 광결정 구조물들 형성시키기 위해 실험을 진행하였다. 하지만, PDMS는 우수한 전기 절연성을 가지고 있기 때문에 전압을 활용한 EHD Ink jet printing을 바로 이용할 경우 잉크의 형태가 Cone-jet 형태로 토출되지 않는 문제점이 생기게 된다.

위의 문제점을 해결하기 위하여 EHD Ink jet printing 에서 원활하게 작업이 이루어질 수 있도록 사전작업을 진행하였다. PDMS 내부에 광결정 구조를 형성시키기 전에 Fig. 14와 같이 Polyimide film 상단에 실리카 입자들을 토출 하는 과정을 추가하여 실험을 진행하였다. 실리카 입자가 토출된 PI Film은 50 °C의 convention oven에서 60분 동안 Curing 과정을 진행하였다. 진행이 완료된 PI Film 상단에 Base와 Curing agent가 혼합된 PDMS를 코팅을 하였으며, 진공펌프를 통해 PDMS 내부의 공기층을 제거하였다. 공기층이 제거된 PDMS는 Fig. 12의 과정과 동일하게 진행하였다. 진행이 완료된 후 PI Film 층을 제거하여 실리카 입자 기반의 광결정 구조를 PDMS 내부에 형성하였다.

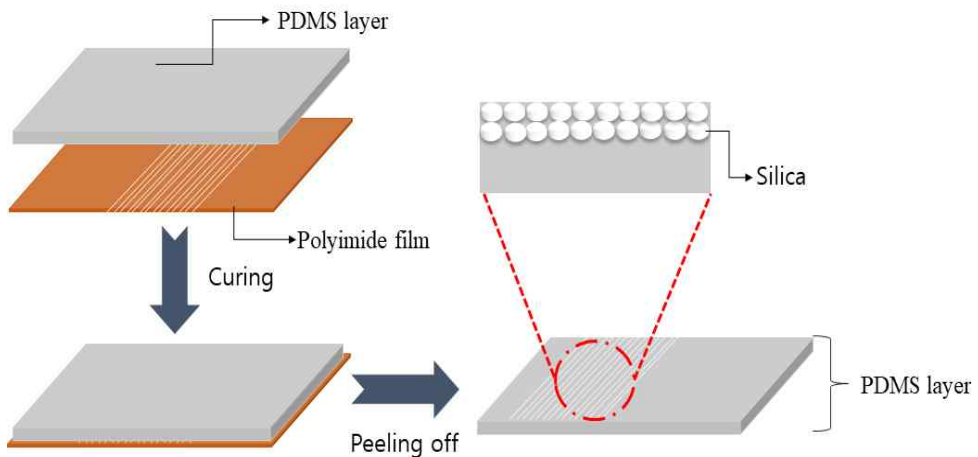


Fig. 14. PDMS 내부의 실리카 기반 광결정 구조물 제작 과정

제 5 장 결과

제 1 절 구형의 실리카 나노 입자

완성된 구형의 실리카 입자의 크기를 확인하기 위해서 각 샘플 SNP5505, SNP5510, SNP5515 분말 형태의 실리카 입자 샘플을 FE-SEM 촬영과 Image J 프로그램을 활용하였다. 또한, X-RAY 회절분석(XRD)장비를 통해 실리카 입자의 생성 여부를 확인하였다. Fig. 15는 XRD장비를 이용한 분석 데이터로써, 실리카 입자가 정상적으로 제작되었음을 확인하였다.

Ammonia의 첨가량에 따라 실리카 입자의 크기에 영향이 있는지 확인하기 위해서 FE-SEM을 통해 실리카 입자의 크기를 확인하였다. Fig. 16은 FE-SEM을 이용하여 실리카 입자를 촬영한 것이다. Fig. 16의 a는 샘플 SNP5505로써 실리카 입자의 크기가 280 nm 임을 확인하였다. Fig. 16의 b는 샘플 SNP5510로써, 370 nm의 크기임을 확인하다. 또한, Fig. 16의 c는 샘플 SNP5515로써, 420 nm의 크기를 보였다. Fig. 17은 FE-SEM 사진을 토대로 실리카 입자의 크기를 측정된 그래프이다. 추가적으로 Fig. 18은 Image J 프로그램을 통해 실리카 입자의 개수를 기반으로 평균 크기를 측정된 그래프로써, 입자들 크기에 대한 분포도를 확인할 수 있다.

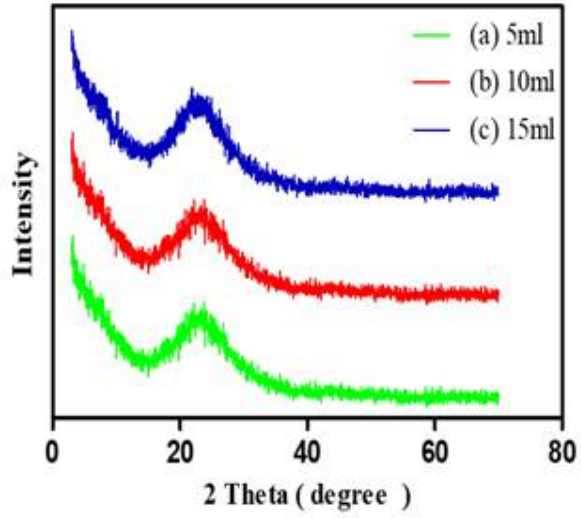


Fig. 15. XRD 분석결과; (a) 5 ml, (b) 10 ml, (c) 15 ml

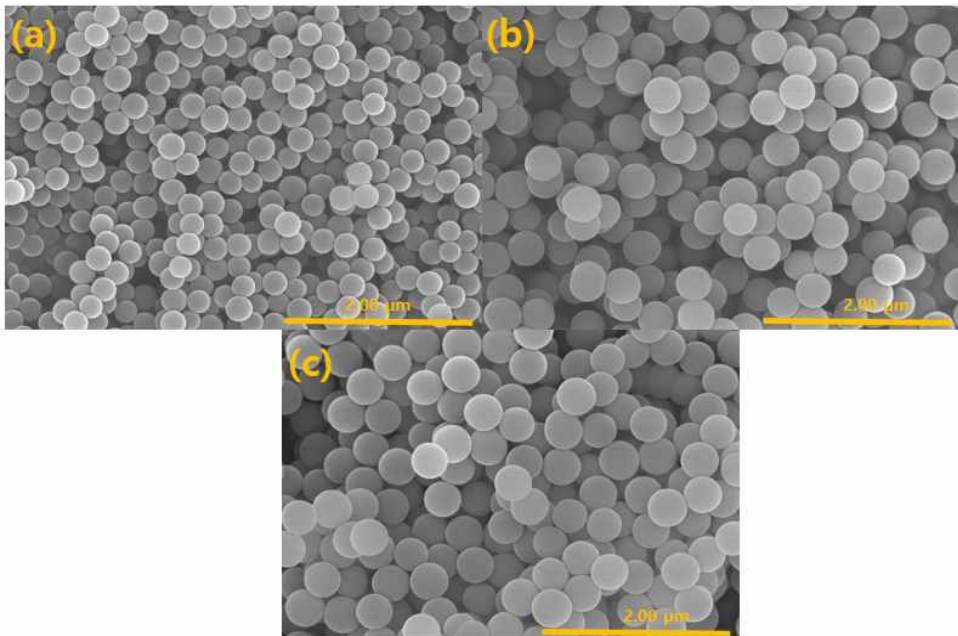


Fig. 16. 실리카 입자 SEM 촬영 결과; (a) SNP5505, (b) SNP5510, (c) SNP5515

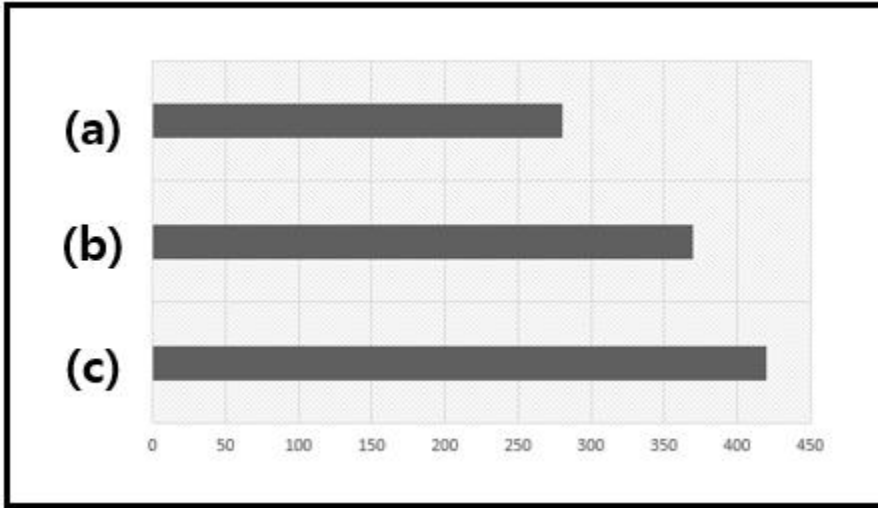


Fig. 17. 실리카 입자의 크기; (a) SNP5505, (b) SNP5510, (c) SNP5515

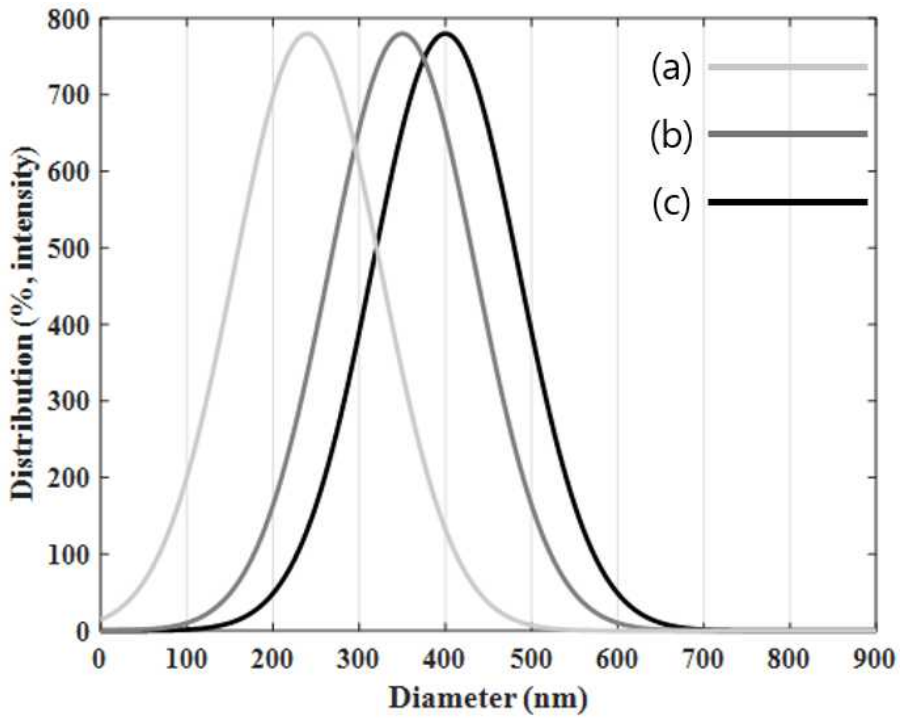


Fig. 18. Image J 이용한 입자들 크기에 대한 분포도; (a) SNP5505, (b) SNP5510, (c) SNP5515

제 2 절 Dip-coating 방식을 이용한 구조색

Fig. 19는 Dip-coating 방식을 표현한 모식도이다. 위 Dip-coating 방식을 이용하여 유리 슬라이드 글라스 표면에 실리카 입자를 배열하였다. Fig. 20은 sample에 따른 색의 차이와 Dip-coating 방식에 의해 배열된 실리카 입자를 FE-SEM 촬영한 것이다. Fig. 20의 a는 ammonia의 함량이 5 ml 첨가된 SNP5505 sample로 써, 가시광선 영역에서 450 ~ 490 nm의 파장대로 푸른색의 모습을 보여 Fig. 20의 b는 ammonia의 함량이 10 ml 첨가된 SNP5510 sample로 써, 가시광선 영역에서 490 ~ 570 nm의 파장대를 보이며 초록색의 파장대를 보여준다. Fig. 20의 c는 ammonia의 함량이 15 ml인 SNP5515 sample로 써, 가시광선 영역에서 630 ~ 750 nm의 파장대를 보이며, 붉은 형태의 파장대를 보임을 확인하였다.

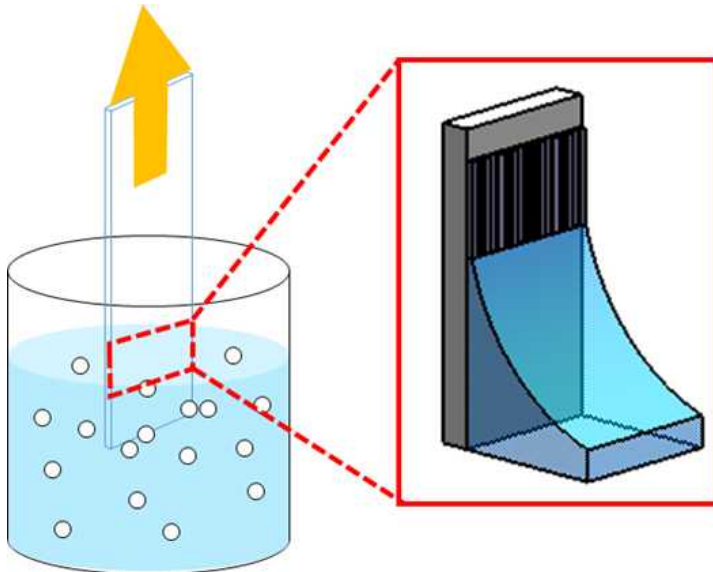


Fig. 19. Dip-coating 모식도

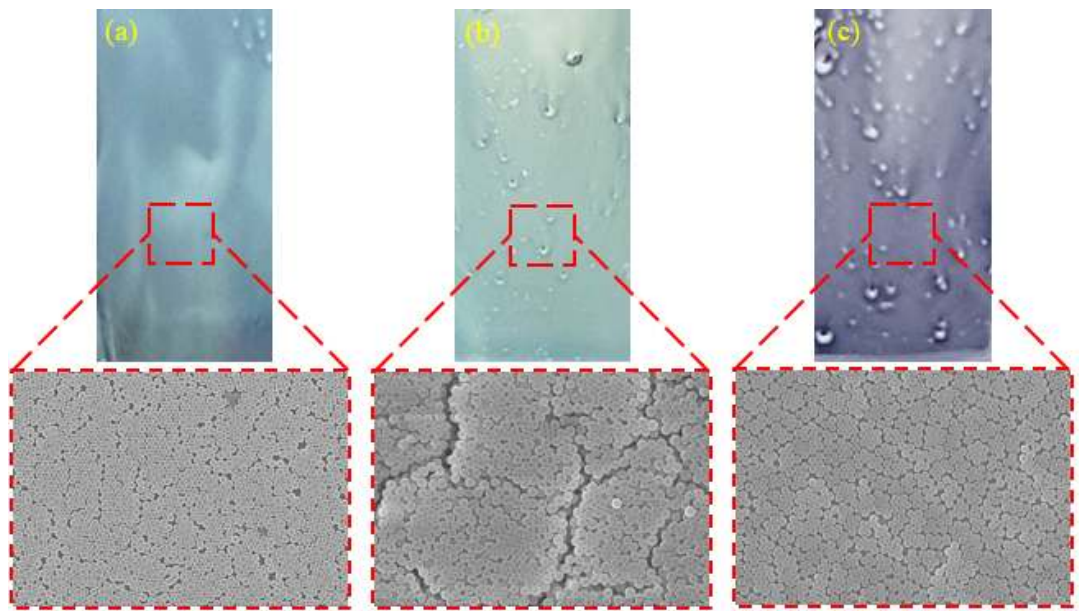


Fig. 20. Dip-coating 방식에 의해 배열된 실리카 입자; (a) SNP5505, (b) SNP5510, (c) SNP5515

제 3 절 실리카 기반 잉크 토출

Fig. 21은 실리카 나노 입자를 기반으로 한 EHD Inkjet printing에 사용된 잉크의 샘플 제작과 최적화가 완료된 전반적인 프린팅 과정 보여준다. 샘플 SNP5515를 선택하여 실험을 진행하였으며, EHD inkjet printing process 과정 전에 stirrer 과 ultrasonic grinder을 이용하여 각각 30분간 stirring process를 진행하였다. stirring process를 완료한 샘플은 EHD의 Working height 1000 um, Flow rate를 5 ul로 설정하여 실험을 진행하였다. 설정이 완료된 후, EHD의 전압만을 조절하여 실험을 진행하였다.

Fig. 22는 전압의 변화에 따른 토출 형태를 촬영한 것이다. silica nano ink가 substrate의 PI film에 토출할 때, 2.1 kv에서 Cone-jet 형태를 보임으로 써, 2.1 kv의 전압에서 최적의 형태를 보임을 확인할 수 있었다. 토출이 완료된 실리카 입자는 50 °C의 convention oven에서 40 분 동안의 Curing process을 진행하였다.

Fig. 23은 PI film layer 상단 위에 토출 된 실리카 입자를 FE-SEM으로 촬영한 것이다. 위 사진을 통해서 토출이 정상적으로 진행되었음을 확인 할 수 있다. 또한, silica nano ink가 토출 과정에서 구형의 실리카 나노 입자에 영향을 주지 않으면서 토출됨을 확인하였다.

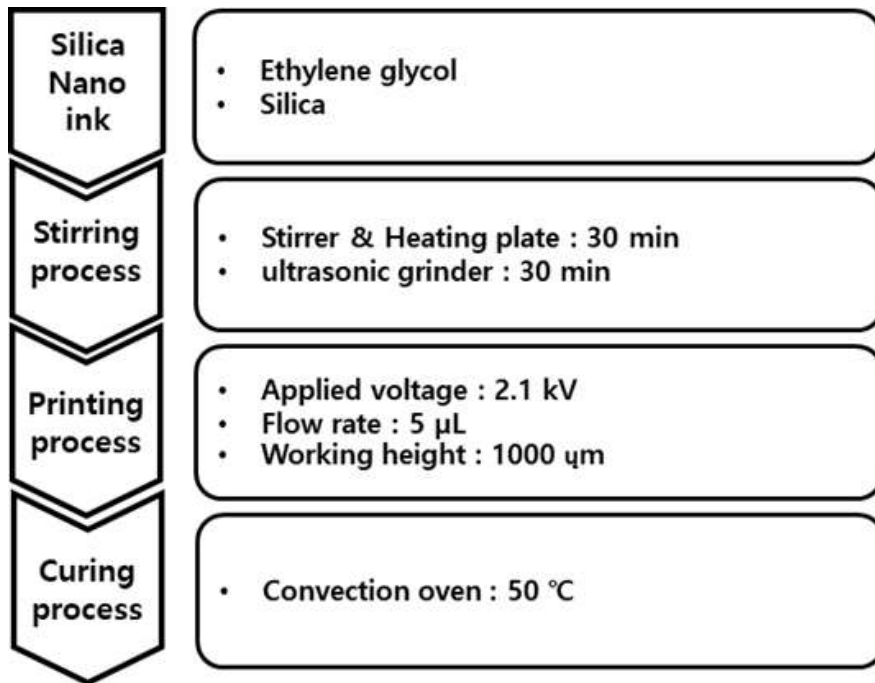


Fig. 21. EHD 토출 과정

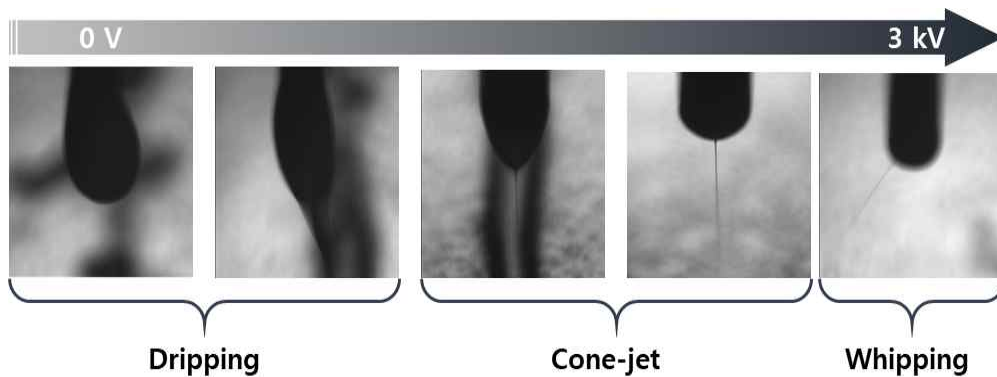


Fig. 22. 전압에 따른 토출 형태

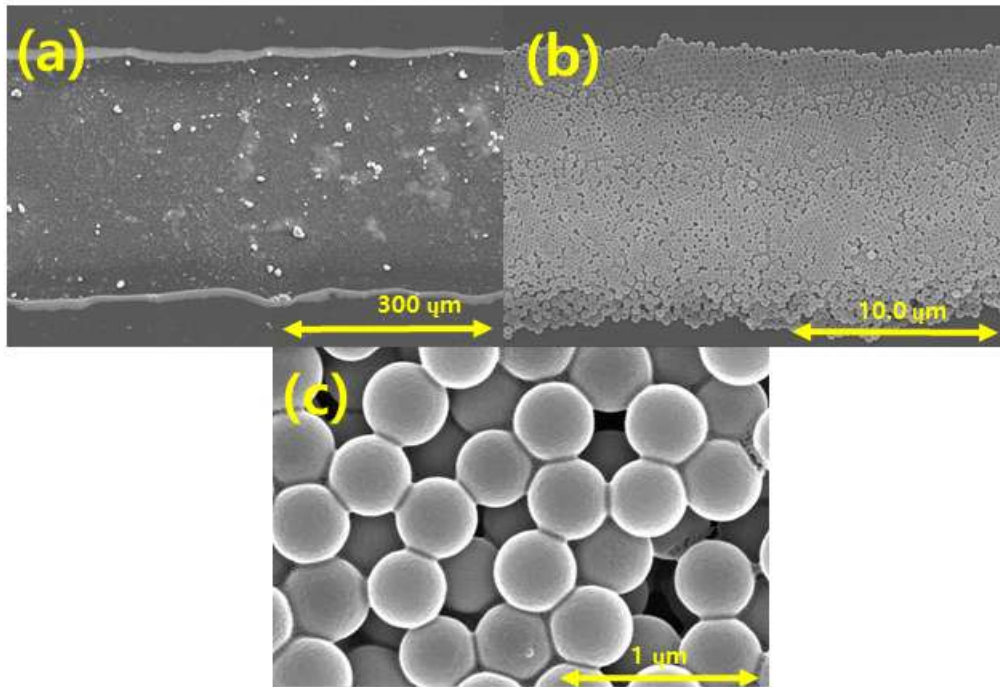


Fig. 23. PI film 표면에 토출 된 실리카 입자; (a) 180, (b) 5.0k, (c) 50.0k

제 4 절 PDMS와 EHD를 이용한 광결정 구조 형성

Fig. 24는 Fig. 14의 과정을 통해 제작된 PDMS를 촬영한 것이다. Fig. 24의 a는 PDMS layer 내부에 형성된 실리카 입자를 확대하여 촬영한 것이다. 또한, Fig. 24의 b는 PDMS layer 내부에 형성된 실리카 입자를 FE-SEM으로 촬영한 것이다. 위 사진을 통해 Fig. 14의 과정을 통해서 PI film layer 상단에 토출된 실리카 입자가 PDMS 내부에 형성된 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 25는 PDMS 내부에 구형의 나노 실리카 입자들을 이용하여 굽힘에 의한 광결정 구조의 변화를 보여준다. Fig. 25의 a는 투명한 PDMS가 굽힘과 빛에 의하여 색의 변화를 보여준다. 이는 Fig. 25의 b와 같이 PDMS 내부에 있는 실리카 입자가 굽힘에 의해서 광밴드갭의 기본적인 형태를 이루었기 때문에 광결정 구조 형태를 보임을 확인 할 수 있다.

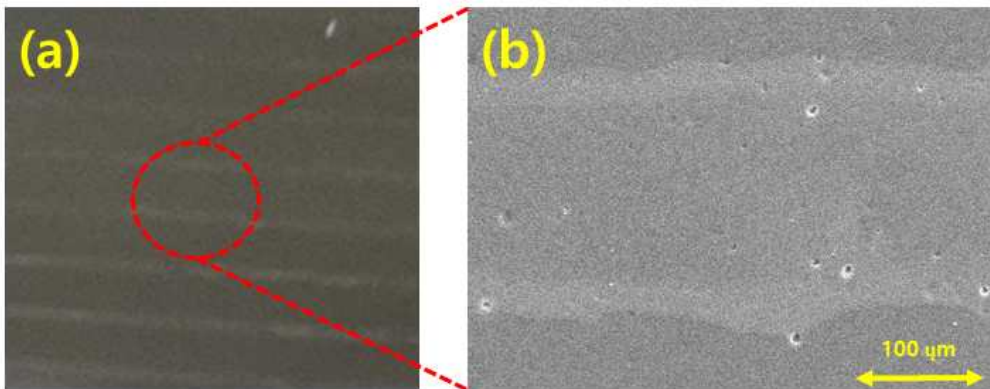


Fig. 24. PDMS 내부에 형성된 실리카 입자; (a) PDMS, (b) 300

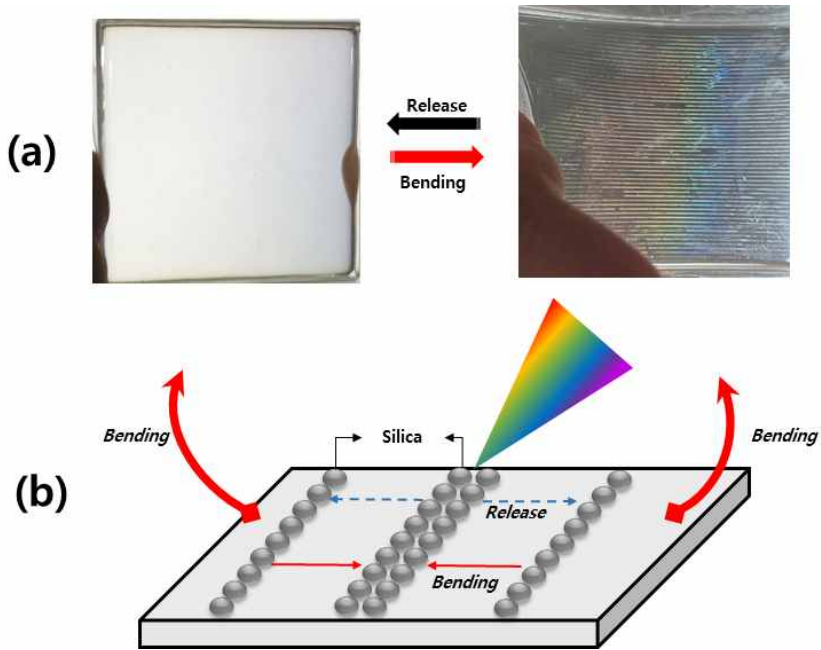


Fig. 25. 굽힘에 따른 PDMS의 변화; (a) 굽힘에 의한 색 변화, (b) 굽힘에 따른 실리카 입자 위치의 개략도

제 6 장 결론

본 연구에서는 기존의 방식을 이용한 광결정 구조 제작의 비용과 생산 그리고 작업 속도의 한계점에 대해 보완하기 위하여 전기수력학적 기술을 바탕으로 한 EHD Inkjet printing 기술을 제안하였다. 또한, EHD Inkjet printing 기술과 광결정 구조에 적합한 실리카 입자를 제작하여 광결정 구조물을 제작하였으며, 이를 통해 광학적 특성을 확인하였다.

위 연구에서는 구형의 실리카 나노 입자를 제작하기 위해서 Stöber method 방식을 활용하여 콜로이드 형태의 실리카를 제작하였다. 또한, 실리카 입자의 크기는 ammonia의 함량에 따라 변화를 주어 실리카 입자의 크기를 조절하였다. ammonia 함량에 따라 변화한 실리카 입자의 크기를 FE-SEM을 통해 육안으로 확인하였다. 또한, Image J 프로그램을 활용하여 입자들의 크기에 대한 분포를 확인하였다. 이 분포도를 통해 한 가지 실리카 입자의 샘플에 대해서 수 나노 차이가 나는 크기의 실리카 입자가 혼합이 되어도, 실리카 입자를 기반으로 한 광결정 구조를 제작할 때 큰 문제가 되지 않음을 확인하였다. EHD Inkjet printing에 들어가기에 앞서 Dip-coating 실험을 진행하여 실리카 입자를 이용한 광결정 구조물을 단순한 형태로 제작하였으며, 이를 통해 입자의 크기에 따른 서로 다른 색 변화를 확인하였다.

EHD Inkjet printing에 사용될 실리카 입자 기반의 잉크를 제작하기 위한 용매제로는 구형의 실리카 입자의 형태 영향을 주지 않는 ethylene glycol를 채택하였다. EHD Inkjet printing에서 토출 과정 중 Nozzle에서의 병목현상을 제거하기 위해 용매제 내부에 있는 벌크 형태의 실리카 입자들을 초음파 분쇄기로 제거하였다. 이후에 EHD Inkjet printing 최적화 작업을 진행하였다. EHD Inkjet printing Nozzle에서 최적의 Cone-jet 형태를 찾아내기 위해서 Working height, flow rate 등을 설정하였으며, 2.1 Kv에서 Cone-jet 형태를 보임을 확인하였다.

위의 EHD 잉크 최적화 과정을 통해 Flexible Structural Color Film 형태를 제작하였다. Flexible 소재로는 Dow Corning사의 Sylgard184를 채택하였다. PDMS의 완제품을 만드는 과정 중 내부에 실리카 입자를 기반으로 한 광결정 구조물을 제작할 수 없기 때문에 PI Film을 사용하였다. EHD Inkjet printing 최적화 과정과

PI Film을 통해 PI Film의 표면에 구형의 실리카 입자를 토출하여 광결정 구조물의 형태를 제작하였다. 위의 과정과 PDMS 제작과정을 이용하여 PDMS 내부에 구형의 실리카 입자를 기반으로 한 광결정 구조물을 제작하였다. 탄성력을 바탕으로 한 PDMS는 굽힘이 없을 경우 PDMS의 투명한 성질을 보였다. 또한, 외부 힘으로 인해 굽힘이 발생 될 때 EHD Inkjet printing으로 토출된 실리카 입자들의 위치 변화로 인하여 실리카 입자들의 색 변화를 확인하였다. 이를 통해 PDMS 내부에 굽힘에 의한 광결정 구조물이 정상적으로 제작되었음을 확인하였다.

위 연구를 통해 EHD Inkjet printing을 활용한 광결정 구조물을 높은 비용을 들이지 않고 제작 가능성을 확인하였으며, 광결정 구조물의 기반이 되는 입자들의 크기와 EHD Inkjet printing에 의한 선폭의 간격이 수 나노 수준으로 발전한다면 좀 더 미세한 광결정 구조물을 제작하고 높은 화질의 구조색을 확보할 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- 1) King-Thom. Chung, "Azo dyes and human health: a review," *Journal of Environmental Science and Health, Part C* 34.4, pp. 233-261, 2016.
- 2) R. O. A. de Lima, A. P. Bazo, D. M. F. Salvadori, C. M. Rech, D. de Palma Oliveira and G. de Aragão Umbuzeiro, "Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source," *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, vol. 626(1-2), pp. 53-60, 2007.
- 3) P. Gregory, "Azo dyes: Structure-carcinogenicity relationships," *Dyes and Pigments*, vol. 7(1), pp. 45-56, 1986.
- 4) F. M. D. Chequer, J. P. F. Angeli, E. R. A. Ferraz, M. S. Tsuboy, J. C. Marcarini, M. S. Mantovani and D. P. de Oliveira, "The azo dyes Disperse Red 1 and Disperse Orange 1 increase the micronuclei frequencies in human lymphocytes and in HepG2 cells," *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, vol. 676(1-2), pp. 83-86, 2009.
- 5) H. Pan, J. Feng, G. X. He, C. E. Cerniglia and H. Chen, "Evaluation of impact of exposure of Sudan azo dyes and their metabolites on human intestinal bacteria," *Anaerobe*, vol. 18(4), pp. 445-453, 2012.
- 6) M. Berradi, R. Hsissou, M. Khudhair, M. Assouag, O. Cherkaoui, A. El Bachiri and A. El Harfi, "Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs," *Heliyon*, vol. 5(11), pp. e02711, 2019.
- 7) B. Lellis, C. Z. Fávaro-Polonio, J. A. Pamphile and J. C. Polonio, "Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms" *Biotechnology Research and Innovation*, vol. 3(2), pp. 275-290, 2019.
- 8) R. V. Khandare and S. P. Govindwar, "Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects," *Biotechnology Advances*, vol. 33(8), pp. 1697-1714, 2015.

- 9) J. Khatri, P. V. Nidheesh, T. A. Singh and M. S. Kumar, "Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater," *Chemical Engineering Journal*, vol. 348, pp. 67–73, 2018.
- 10) S. Khan and A. Malik, "Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25(5), pp. 4446–4458, 2018.
- 11) S. Kinoshita and S. Yoshioka, "Structural colors in nature: the role of regularity and irregularity in the structure," *ChemPhysChem*, vol. 6(8), pp. 1442–1459, 2005.
- 12) E. Shevtsova, C. Hansson, D. H. Janzen and J. Kjærandsen, "Stable structural color patterns displayed on transparent insect wings," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 108(2), pp. 668–673, 2011.
- 13) J. Teyssier, S. V. Saenko, D. Van Der Marel and M. C. Milinkovitch, "Photonic crystals cause active colour change in chameleons," *Nature communications*, vol. 6(1), pp. 1–7, 2015.
- 14) H. Fudouzi, "Optical properties caused by periodical array structure with colloidal particles and their applications," *Advanced Powder Technology*, vol. 20(5), pp. 502–508, 2009.
- 15) H. B. Seo and S. Y. Lee, "Bio-inspired colorimetric film based on hygroscopic coloration of longhorn beetles (*Tmesisternus isabellae*)," *Scientific reports*, vol. 7(1), pp. 1–8, 2017.
- 16) Z. Xuan, J. Li, Q. Liu, F. Yi, S. Wang and W. Lu, "Artificial structural colors and applications," *The Innovation*, vol. 2(1), 100081, 2021.
- 17) Y. Wang, H. Cui, Q. Zhao and X. Du, "Chameleon-inspired structural-color actuators," *Matter*, vol. 1(3), pp. 626–638, 2019.
- 18) L. F. Thompson, "An introduction to lithography," 1983.
- 19) C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd and C. S. Ashley, "Fundamentals of sol-gel dip coating," *Thin solid films*, vol. 201(1), pp. 97–108, 1991.
- 20) Z. Yin, Y. Huang, N. Bu, X. Wang and Y. Xiong, "Inkjet printing for

- flexible electronics: Materials, processes and equipments," Chinese Science Bulletin, vol. 55(30), pp. 3383-3407, 2010.
- 21) J. U. Park, M. Hardy, S. J. Kang, K. Barton, K. Adair, C. Y. Lee, M. S. Strano, A. G. Alleyne, J. G. Georgiadis, P. M. Ferreira and J. A. Rogers, "High-resolution electrohydrodynamic jet printing," Nature materials, vol. 6(10), pp. 782-789, 2007.
 - 22) L. Chen, X. Chen, Z. Zhang, T. Li, T. Zhao, X. Li and J. Zhang, "PDMS-based capacitive pressure sensor for flexible transparent electronics," Journal of Sensors, 2019.
 - 23) D. W. Prather, "Photonic crystals: An engineering perspective," Optics and Photonics News, vol. 13(6), pp. 16-19, 2002
 - 24) E. Yablonovitch, "Photonic band-gap structures," JOSA B, vol. 10(2), pp. 283-295, 1993.
 - 25) 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.
 - 26) H. Y. Ryu, H. G. Park and Y. H. Lee, "Two-dimensional photonic crystal semiconductor lasers: computational design, fabrication, and characterization," IEEE Journal of selected topics in quantum electronics, vol. 8(4), pp. 891-908, 2002.
 - 27) J. Fernández-Dorado, J. Hernández-Andrés, E. M. Valero, J. L. Nieves and J. Romero, "A simple experiment to distinguish between replicated and duplicated compact discs using Fraunhofer diffraction," American Journal of Physics, vol. 76(12), pp. 1137-1140, 2008.
 - 28) Y. Zhao, L. Shang, Y. Cheng and Z. Gu, "Spherical colloidal photonic crystals," Accounts of chemical research, vol. 47(12), pp. 3632-3642, 2014.
 - 29) 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(24), pp. 6109-6143, 2015.

- 30) J. Teyssier, S. V. Saenko, D. Van Der Marel and M. C. Milinkovitch, Photonic crystals cause active colour change in chameleons. *Nature communications*, vol. 6(1), pp. 1–7, 2015.
- 31) S. Vignolini, P. J. Rudall, A. V. Rowland, A. Reed, E. Moyroud, R. B. Faden, J. J. Baumberg, B. J. Glover and U. Steiner, "Pointillist structural color in Pollia fruit," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109(39), pp. 15712–15715, 2012.
- 32) L. R. Harriott, "Limits of lithography," *Proceedings of the IEEE*, vol. 89(3), pp. 366–374, 2001.
- 33) J. E. Bjorkholm, "EUV lithography—the successor to optical lithography," *Intel Technology Journal*, vol. 3, pp. 98, 1998.
- 34) S. H. Ahn and L. J. Guo, "High-speed roll-to-roll nanoimprint lithography on flexible plastic substrates," *Advanced materials*, vol. 20(11), pp. 2044–2049, 2008
- 35) G. Lérondel, S. Kostcheev and J. Plain, "Nanofabrication for plasmonics". In *Plasmonics*, pp. 269–316, 2012.
- 36) S. Danilo De, V. Yannick and V. Geert, "Photoresists in extreme ultraviolet lithography (EUVL)," *Adv. Opt. Technol*, vol. 6, pp. 163–172, 2017.
- 37) A. Klukowska, M. Vogler, A. Kolander, F. Reuther, G. Gruetzner, M. Muehlberger, I. Bergmair and R. Schoeftner, "Alternative Approach to Transparent Stamps for UV-based Nanoimprint Lithography—Techniques and Materials," In *24th European Mask and Lithography Conference*, pp. 1–8. VDE, 2008.
- 38) G. M. Whitesides and B. Grzybowski, "Self-assembly at all scales," *Science*, vol. 295(5564), pp. 2418–2421, 2002
- 39) Y. Mai and A. Eisenberg, "Self-assembly of block copolymers," *Chemical Society Reviews*, vol. 41(18), pp. 5969–5985, 2012.
- 40) P. V. Raje and N. C. Murmu, "A review on electrohydrodynamic-inkjet printing technology," *Int J Emerg Technol Adv Eng*, vol. 4(5), pp. 174–183, 2014.

- 41) A. Jaworek, and A. Krupa, "Main modes of electrohydrodynamic spraying of liquids," In Third International Conference on multiphase Flow, pp. 8-12, 1998.

< 감사의 글 >

호기심과 열정만으로 시작한 석사과정이 막바지에 이르렀습니다. 학부생 시절부터 실험실에서 작은 연구를 시작하며 연구원에 도전해보는 것도 나쁘지 않겠다고 생각했습니다. 2년이라는 시간을 보내면서 정말 다양한 경험을 해보았습니다. 이러한 2년간의 모험 속에서 저에게 용기를 주신 분들에게 짧은 글로 감사의 말을 전하려합니다.

연구원이 가져야할 덕목에 대해서 정말 많은 걸 깨닫게 해주신 김태규 교수님께 정말 감사를 드립니다. 2년의 석사과정 중에서 김태규 교수님께서 저에게 해주신 조언과 가르침 모두 제가 사회에 나가는 이 중요한 순간에 정말 많은 도움이 되었습니다. 또한, 저에게 도전을 해보라며 용기를 주신 이창열 교수님께 감사합니다. 부족한 점이 많음에도 불구하고 확고한 연구 방향을 제시해주어서 감사를 드립니다.

이현재 교수님께서서는 연구 과정에서 순간마다 날카로운 조언을 해주셔서 정말 도움이 많이 되었습니다. 김태규 교수님, 이현재 교수님 그리고 박의종 교수님, 바쁘신 와중에 학위논문 심사위원을 맡아주셔서 정말 감사드립니다. 사회에 나가면서, 교수님들의 성함에 먹칠을 하지 않는 학생이 되도록 더욱 정진하겠습니다.