



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](#)

博士學位論文

센서소자 응용을 위한 전기수력학 기반 프린팅 공정  
및 시스템 개발

濟州大學校 大學院

메카트로닉스工學專攻

金 洙 完

2020 年 2 月

# 센서소자 응용을 위한 전기수력학 기반 프린팅 공정 및 시스템 개발

指導教授 崔 勁 賢

共同 指導教授 林 鍾 桓

金 洙 完

이 論文을 工學 博士學位 論文으로 提出함

2020 年 2 月

金炫範의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 \_\_\_\_\_ 印

委 員 \_\_\_\_\_ 印

委 員 \_\_\_\_\_ 印

委 員 \_\_\_\_\_ 印

委 員 \_\_\_\_\_ 印

濟州大學校 大學院

2020 年 2 月

# Development of Electrohydrodynamic Printing Process and System for Sensor Device Application

Soo-Wan Kim

(Supervised by professor Kyung-Hyun Choi  
Co-supervised by professor Jong-Hwan Lim)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement  
for the degree of Doctor of Engineering

2020 . 02 .

This thesis has been examined and approved.

---

Thesis committee member, Myung-Taek Hyun, Prof. of Mechanical. Eng

---

Thesis committee Director, Chul-Woong Kang, Prof. of Mechatronics. Eng.

---

Thesis committee Director, Jong-Hwan Lim, Prof. of Mechatronics. Eng.

---

Thesis committee member, Chang-Nam Kang, Prof. of Electronic. Eng.

---

Thesis Supervisor, Kyung-Hyun Choi, Prof. of Mechatronics. Eng.

February 2020

Date

Department of Mechatronics Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 차

List of Figures .....	i
List of Tables .....	v
ABSTRACT .....	vi
I. 서 론 .....	1
II. 다이렉트 패터닝 기반의 프린팅 기술 .....	3
1. 접촉식 다이렉트 기반 프린팅 방식 .....	3
2. 비접촉식 다이렉트 기반 프린팅 방식 .....	7
III. 전기수력학 기반 프린팅 기술 .....	12
1. 전기수력학 기반 프린팅 기술의 개요 .....	12
1) 전기수력학 기반 프린팅 젯 형성 원리 .....	12
2) 액면 형성 및 토출 메커니즘 .....	15
3) 인가전압에 따른 액면 토출 모드 분석 .....	17
2. 전기수력학 기반 프린팅 공정 조건 .....	21
IV. 전기수력학 기반 멀티 헤드 프린팅 시스템 개발 .....	23
1. 싱글빌드 기반 멀티 헤드 프린팅 공정 시스템 개발 .....	23
1) 전기수력학 기반 프린팅 공정 테스트 베드 및 이송부 개발 .....	24
2) 고전압 제어 시스템 개발 .....	26
3) 고정밀 유량 제어 시스템 개발 .....	27
4) 통합 공정 소프트웨어 개발 .....	28
2. 전기수력학 기반 프린팅 헤드 개발 .....	32

V. 전기수력학 기반 미세전극 패턴 공정 실험 .....	34
1. 공정변수에 따른 미세전극 패턴 제작 .....	34
1) 미세전극 패턴 제작을 위한 초기 공정 조건 확립 .....	35
2) 인가전압 조건에 따른 토출 실험 및 결과 .....	40
3) 노즐 압력에 따른 토출 실험 및 결과 .....	42
4) 미세전극 패턴 결과 분석 .....	43
2. 전기수력학 기반 나노섬유 제작 공정 실험 .....	47
VI. 전기수력학 기반 프린팅 공정을 이용한 센서소자 응용 연구 .....	53
1. 용존·활성 산소 센서 응용 연구 .....	53
1) 용존·활성 산소 센서 패터닝 연구 .....	53
2) 용존·활성 센서의 전기·화학적 특성 분석 .....	58
2. 10um급 초미세 패턴 기반 온·습도 통합 센서 응용 연구 .....	63
1) 초미세 패턴 기반 온·습도 통합 센서패턴 개발 .....	63
2) PEO/MoS2 복합 활성층 제작 .....	64
3) 온·습도 통합 센서의 검출 특성 분석 .....	68
3. 나노섬유 기반의 압력 센서 응용 연구 .....	73
1) 전기방사 공정 기반의 압력 센서 개발 .....	73
2) 압력센서를 이용한 측정 감도 특성 분석 .....	75
VII. 결 론 .....	80
참 고 문 헌 .....	82

## List of Figuers

Fig. 2.1 Schematic diagram of screen printing .....	4
Fig. 2.2 Schematic diagram of flexography .....	4
Fig. 2.3 Schematic diagram of gravure printing .....	5
Fig. 2.4 Schematic diagram of gravure off-set printing .....	6
Fig. 2.5 Schematic diagram of nanoimprint .....	6
Fig. 2.6 Schematic diagram of inkjet Printing .....	7
Fig. 2.7 Schematic diagram of electrohydrodynamics .....	8
Fig. 2.8 Schematic diagram of slot-die coating .....	9
Fig. 2.9 Schematic diagram of bar coating .....	9
Fig. 2.10 Schematic diagram of aerosol jet .....	10
Fig. 2.11 Schematic diagram of spray coating .....	10
Fig. 3.1 Schematic diagram of electrohydrodynamic printing .....	13
Fig. 3.2 Taylor cone formed voltage is applied above critical point .....	14
Fig. 3.3 Forces in the nozzle head .....	15
Fig. 3.4 Forces in the convex meniscus .....	16
Fig. 3.5 Discharge mode of electrohydrodynamic printing .....	18
Fig. 3.6 Main discharge mode of electrohydrodynamic printing .....	18
Fig. 3.7 electrohydrodynamic jet method according to distance .....	20
Fig. 4.1 Schematic diagram of electrohydrodynamic system .....	23
Fig. 4.2 Concept design of electrohydrodynamic printing system .....	24
Fig. 4.3 X-Y stages and suction plate .....	25
Fig. 4.4 Fabricated multi-axis head platform .....	25
Fig. 4.5 Confuguration of high voltage supply system .....	26
Fig. 4.6 Design and fabricated of elecronic pressure supply system .....	27
Fig. 4.7 Schematic diagram of integrated control system .....	28
Fig. 4.8 User interface of the integrated process control .....	

software(main mode) .....	29
Fig. 4.9 User interface of the integrated process control	
software(Custom mode) .....	30
Fig. 4.10 User interface of the integrated process control	
software(setting mode) .....	31
Fig. 4.11 Concept design and fabricated electrohydrodynamic printing head ..	32
Fig. 4.12 Head component and center alignment of electrode .....	33
Fig. 5.1 Process parameters of electrohydrodynamic experimental printing .....	34
Fig. 5.2 Multi step pulsed waveform .....	35
Fig. 5.3 Compared to the square waveform and multi step pulsed waveform	36
Fig. 5.4 Effects of distance between nozzle and substrate .....	37
Fig. 5.5 Microscope images of line pattern according to discharge frequency	39
Fig. 5.6 Results of line pattern width according to frequency .....	39
Fig. 5.7 Results of line pattern width according to input voltage .....	41
Fig. 5.8 Microscope image of line pattern according to input voltage .....	41
Fig. 5.9 Results of line pattern width according to pressure .....	43
Fig. 5.10 Microscope images of bulging pattern according to pressure .....	43
Fig. 5.11 Microscope images of 7 $\mu$ m electrode pattern .....	44
Fig. 5.12 FE-SEM images of 7 $\mu$ m electrode pattern .....	45
Fig. 5.13 3D profile images of 7 $\mu$ m electrode pattern .....	45
Fig. 5.14 Principle of electrospinning process .....	47
Fig. 5.15 Fabrication method of PCL solution .....	48
Fig. 5.16 Microscope images of PCL nanofiber discharge by contents .....	50
Fig. 5.17 Microscope images of PCL nanofiber discharge by input voltage ..	51
Fig. 5.18 FE-SEM images of PCL nanofiber .....	52
Fig. 6.1 Fabrication process overview of DO-ROS sensor .....	54
Fig. 6.2 Microscope and SEM images of printed sensor pattern .....	55
Fig. 6.3 Result with DO sensor and microscope image of printed electrodes	56
Fig. 6.4 3D profile image of DO/ROS sensor pattern .....	57



Fig. 6.5 FE-SEM cross-section image of sensor pattern .....	57
Fig. 6.6 Sheet resistance measurement for different sintering temperatures and time .....	58
Fig. 6.7 AFM images of gold ink before and after sintering process .....	59
Fig. 6.8 Cyclic voltammetry of Oxidation/Reduction redox couple .....	60
Fig. 6.9 Cyclic voltammetry according to scan rate .....	60
Fig. 6.10 Results of chronoamperometry curve (a) Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> response, (b) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> response .....	61
Fig. 6.11 Result of calibration curve (a) reactive oxygen, (b) dissolved oxygen .....	61
Fig. 6.12 Microscope images of fabricated integrated micro electrodes .....	64
Fig. 6.13 Step by step liquid mechanical exfoliation process used to make suspension of 2D MoS <sub>2</sub> 분말s in ethanol .....	65
Fig. 6.14 Fabricated of active layer using electrohydrodynamic spray .....	66
Fig. 6.15 FE-SEM images of the materials used in the humidity sensor active layer .....	67
Fig. 6.16 Schematic of the humidity and temperature measurement setup .....	68
Fig. 6.17 Response of humidity sensors showing resistance vs %RH .....	70
Fig. 6.18 Response towards change in temperature of (a) resistive temperature sensor, (b) change in resistance of humidity sensor with changing temperature .....	71
Fig. 6.19 Response of relative humidity sensor showing (a) transient response time of the device, (b) reproducibility after 90 days .....	71
Fig. 6.20 Fabrication process of biodegradable pressure sensor .....	74
Fig. 6.21 Composite ink and prepared nanofiber of PLGA-PCL .....	74
Fig. 6.22 Mechanical test setup for pressure sensor response .....	75
Fig. 6.23 FE-SEM image and FTIR result of PLGA-PCL composite nanofiber .....	76
Fig. 6.24 Result of pressure sensor response sensitivity measurement .....	77

Fig. 6.25 Pulse recording before and after exercise using pressure sensor .... 78

Fig. 6.26 Image of degradation in PBS media at different times ..... 79

## List of Table

Table. 3.1 Electrohydrodynamic printing process variables .....	22
Table. 4.1 Specifications of the electro-pneumatic pump .....	38
Table. 4.2 Explanation of the modes and functions in main mode .....	29
Table. 4.3 Explanation of the modes and functions in Custom mode .....	30
Table. 4.4 Explanation of the modes and functions in Setting mode .....	31
Table. 5.1 Parameters of the discharge frequency experiment .....	38
Table. 5.2 Parameters of the discharge input voltage experiment .....	40
Table. 5.3 Parameters of the pressure experiment .....	42
Table. 5.4 PCL recipe by content .....	48
Table. 5.5 Parameters of the according to contents experiment .....	49
Table. 5.6 Parameters of the according to input voltage experiment .....	49
Table. 6.1 Parameters of the DO/ROS sensor experiment .....	54
Table. 10 Parameters of the temperature/humidity sensor fabrication .....	63

## ABSTRACT

Direct patterning is one of the core technologies for electrode patterning and coating method, which controls nano-scale objects in desired shapes to form structures with a precision of several nano meters to dozens of micro meter. The most typical nano-micro device fabrication technologies are semiconductor processes. Semiconductor manufacturing process is a 9 step subtractive process. It is called photolithography process and used for various electronic device applications such as power devices, smart phones, tablet PCs, micro controllers, converters and so on.

In this situation, electrohydrodynamics based printing technology is emerging as an alternative to conventional semiconductor processes and being environmentally friendly and having high uniformity and precision. Electrohydrodynamics based printing technology is simpler, more controllable, cost effective as compared to the conventional electronic printing process technologies, enabling micro to nano-scale patterning, continuous thin film formation, high resolution pattern formation and nanofiber formation.

In this study, the formation of micro pattern using an electrohydrodynamic printing process is explained and on the basis of it, the electrohydrodynamic based printing process system That can fabricated electronic devices is developed. Moreover, a high resolution micro-electrode pattern was implemented for application of sensor element, through process control, and various applications such as DO (dissolved oxygen)/ ROS (reactive oxygen) sensor, biodegradable complex high-molecular pressure sensor, and superfine sensor and moisture sensor applications of 10 $\mu$ m.

# I. 서 론

최근 전자 소자 및 전자 제품 휴대성 증대의 필요성과 사용 목적의 유연성 및 다양성으로 인해 매크로 디바이스(macro device) 대신 마이크로 디바이스(micro device)에 대한 관심이 증가하고 있다. [1] 마이크로 디바이스를 구현하기 위해서는 다양한 전자소재들(금속 산화물, 유기물, 고분자나노구조체 등)의 인축이 가능하며, 마이크로 크기의 형상으로 제어하여 고 정밀도를 갖는 소자를 제작할 수 있어야 한다. [1,2]

마이크로 디바이스를 제조하는 가장 대표적인 가공기술로는 반도체 공정이 있다. 반도체 공정은 박막 증착 - 감광막 코팅 - 노광 및 인화 - 박막 식각 등의 일련의 단계를 필요하는 고직접도 반도체 제조 기술로 흔히 노광 기술(Photo lithography)라 부르며 디지털가전, 모바일기기, 컴퓨터와 같이 다양한 전자소자 응용제품에 제조에 사용된다. 하지만, 노광 기술 기반의 마이크로 디바이스 제조는 공정의 각 단계별로 많은 양의 다양한 소재가 소모되고 고가의 초정밀 광학 장비를 필요로 하기 때문에 높은 마스크 제작비용, 고가의 소재 낭비, 고가의 공정장비의 설비비용과 환경오염 등의 단점이 있다. [3,4,5]

이러한 고비용의 문제를 해결하기 위해 반도체 제조사들은 대형 기판 위에 최대한 많은 전자소자를 생산하기에 이르렀고, 디스플레이 제조사들은 8세대(2200 X 2500mm) 이상 크기의 초대형 유리 기판위에 제작하기 시작했다. [6] 기판의 크기를 키우는 방식으로 가격을 낮추는 것은 초고해상도 노광기술 구현 유지의 어려움과 기술적 한계뿐만 아니라 인프라 구축을 위한 투자에서 재정적 한계 등 다양하고 복잡한 문제들을 갖고 있다. 따라서, 이슈를 보다 근본적인 차원에서 해결하기 위해 기존의 노광 공정을 대체할 수 있는 신개념의 전자 소자 제조 방식의 필요가 제기되고 있다. [7]

기존 노광기술에서 제기되는 한계들을 탈피하는 기술로 다이렉트 패터닝(Direct patterning) 기술이 주목받고 있다. 다이렉트 패터닝 기술은 프린팅 공정 기법으로 고난도로 조절된 클린룸에서 제조되는 기술이 아닌 다양한 기판위에서 패턴을 프린팅하는 기술을 말한다. 또한, 노광기술과는 달리 기능성 잉크를 분사

하여 인쇄하듯이 전자 회로의 제조가 가능하여 공정장비의 설비 비용이 낮고 기능성 잉크에 따라 다양한 분야에 적용이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 기능성 잉크로 프린팅한 도선, 저항, 커패시터, 인덕터 등의 수동소자, TFT(thin film transistor) 등의 능동 소자의 제작은 상용화 단계까지 이르렀으며 이들의 집합체로 이루어진 RFID(radio frequency identification) 태그, 전자 종이, 태양 전지, 프린팅 센서 등에 적용이 되고 있다. 하지만 20 $\mu$ m 이하의 미세패턴 및 생산성이 떨어지는 문제점을 갖고 있어 지속적인 연구가 필요하다. [8,9]

이러한 상황 속에 기존 반도체공정을 대체하는 친환경적이며 높은 균일도 및 정밀도를 갖는 공정으로 전기수력학 기반의 프린팅(electrohydrodynamic printing) 기술이 대두되고 있다. 이는 용액의 토출(jetting)을 위해 노즐 내 액체의 액면(meniscus)이 갖는 표면장력이 정전기력에 의해 원추 형태의 젯을 통해 토출되는 방식으로 1~20,000cPs 광범위한 점도의 잉크를 토출하여 패터닝할 수 있고 또한 노즐의 선택에 의해 마이크로스케일에서 나노스케일까지 패터닝을 수행할 수 있는 최신 기술로서, 선택적으로 패터닝 및 코팅이 가능한(drop-on-demand, DOD)기술이다. 전기수력학 기반의 프린팅 기술은 일반적인 다이렉트 패터닝 공정기술에 비해 단순하고 저가격의 공정으로 나노-마이크로 스케일의 다양한 형태의 패터닝과 연속적인 박막형성, 고해상도 패턴 형성이 가능하다.[10]

본 논문에서는 전기수력학 기반의 프린팅 공정을 이용하여 미세 패턴 형성에 대하여 분석하고 이를 기반으로 전자 소자를 제작할 수 있는 전기수력학 기반 프린팅 공정 시스템을 개발하였다. 또한, 센서 소자 응용을 위해 공정 제어를 통한 고해상도의 미세전극 패턴을 구현하였고 이를 통하여 용존산소(dissolved oxygen)/활성산소(reactive oxygen species) 센서, 생분해성(biodegradable) 복합 고분자 기반의 압력센서, 10 $\mu$ m 급의 초미세 온·습도 통합 센서 등의 센서소자 응용연구를 수행하여 다양한 연구 분야에서의 응용 가능한 차세대 공정 기술로서 발전 가능성을 제안하였다.

## II. 다이렉트 패터닝 기반의 프린팅 기술

다이렉트 패터닝(direct patterning)이란 프린팅 공정기법으로 전자 소자 혹은 전자 제품을 제조하기 위해 클린룸에서 제조되는 기술이 아닌 저가의 기판 위에서 자동화된 공정 기술을 의미한다. [12] 이러한 다이렉트 패터닝 기술 기반의 소자로는 2차원 및 3차원 영상의 프린팅 패턴과 구조체, 기능성 잉크로 프린팅한 도선, 저항, 커패시터, 인덕터 등의 수동소자, TFT 등의 능동소자가 있으며, 집합체로 이루어진 RFID 태그, 전자종이, 솔라 셀, 프린팅 센서 등이 있다. [13] 산업적 측면에서의 다이렉트 패터닝 산업은 전세계적으로 주목을 받으며 전자 소재 및 부품 분야의 새로운 패러다임으로 떠오르고 있으며 이 제품들은 저가격, 친환경, 유연성, 대면적, 대량 생산, 저온, 단순 공정 등의 장점을 가지고 있어 기존의 반도체 공정을 대체할 차세대 기술로 부상할 것으로 예상된다. [6]

본 장에서는 연구의 기술적 배경인 다이렉트 패터닝 기술에 대하여 공정방식에 따른 기술들을 분석하고 본 연구의 필요성에 대해서 논하고자 한다.

### 1. 접촉식 다이렉트 기반 프린팅 방식

접촉식 다이렉트 기반 프린팅 방식은 공정헤드가 직접 기판에 접촉하여 프린팅 하는 기법으로 대표적인 공정으로는 스크린(screen) 프린팅, 플렉소(flexo), 오프셋(offset), 그라비어(gravure) 등이 있다. [10]

#### 1) 스크린 인쇄 (Screen printing)

스크린 인쇄법은 Fig. 2.1와 같이 강한 장력으로 당겨진 스크린 위에 잉크 페이스트를 올려 스퀴지(squeegee)를 내리 누르면서 이동시켜, 페이스트를 스크린의 메쉬(mesh)를 통해 피인쇄물 표면으로 밀어내 전사하는 공정으로 접촉형 패터닝 방식으로 분류되나 접촉을 통한 기판의 영향은 거의 없다. 인쇄 시 막의 두

계는 스크린의 메시 두께와 개구율의 곱인 토출량으로 결정되며, 화상의 정밀도는 메시의 세밀함에 의존한다.[10,14]

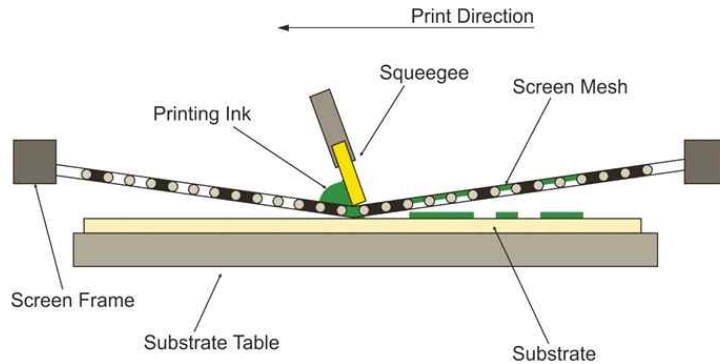


Fig. 2.1 Schematic diagram of screen printing

## 2) 플렉소 인쇄 (Flexography)

플렉소 인쇄 공정은 그라비아 인쇄법과 동일한 요철을 이용한 공정이다. 그 차이점은 그라비아 인쇄법은 오목한 부분의 잉크만을 기판에 전사하는 반면, 플렉소 인쇄공정은 Fig. 2.2와 같이 아닐록스 롤러(anilox roller)에 미세한 요철을 만들어 잉크가 그안에 균일하게 퍼져있는 상태로 원판이 볼록한 부분에 그 잉크가 전사된 후 이를 기판에 전사하는 방식이다. 플렉소는 기판 위에 패터닝 되는 잉크의 두께를 아닐록스 실린더의 기공 크기와 밀도에 의해 조절할 수 있다. [15]

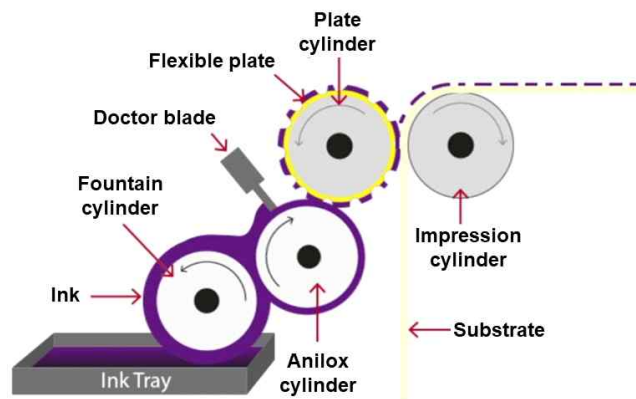


Fig. 2.2 Schematic diagram of flexography



### 3) 그라비아 인쇄 (Gravure printing)

그라비아 인쇄법은 Fig. 2.3와 같이 원통형 판에 요철을 형성한 후 잉크를 묻히고 불룩한 부분의 잉크를 블레이드(Blade)로 제거하여 오목한 부분에만 잉크를 남긴 후, 이를 원하는 기판에 전사하는 방법이다. 스크린 인쇄법과 마찬가지로 원판을 미리 제작해야 하지만 롤투롤(Roll-to-Roll) 공정이 가능하여 대면적 공정에 유리하다는 장점을 가지고 있으며, 이를 산업적으로 이용한 다양한 응용들이 발표되고 있다. [10,14]

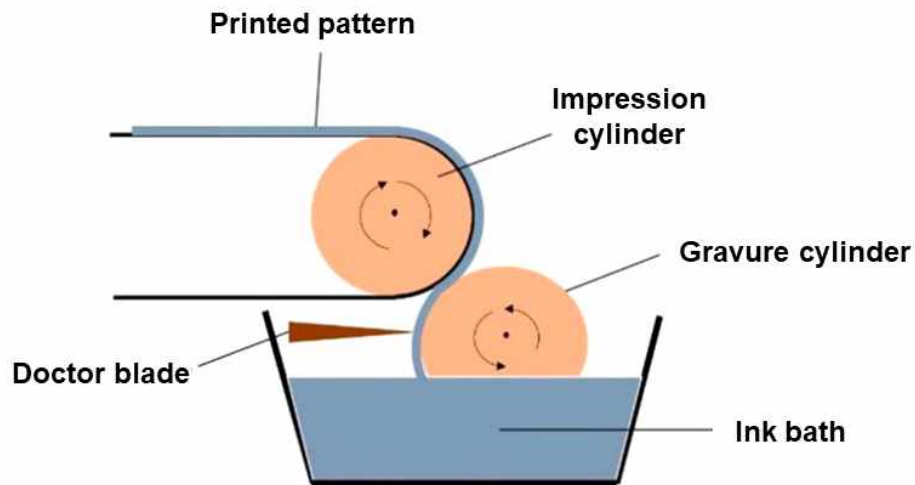


Fig. 2.3 Schematic diagram of gravure printing

### 4) 그라비아 오프셋 인쇄 (Gravure Off-set)

오프셋 인쇄는 Fig. 2.4와 같이 잉크를 인쇄판에서 고무블랑켓에 전사하고, 그 블랑켓의 잉크를 다시 기판에 전사하여 인쇄하는 간접 인쇄(indirect printing) 방식의 인쇄 방법이다. 즉, 금속판에 칠해진 잉크가 고무 롤러를 통해서 기질에 묻어가는 압식으로 무기도체와 유기 도체, 유전체 잉크의 경우에 활용된다.[15]

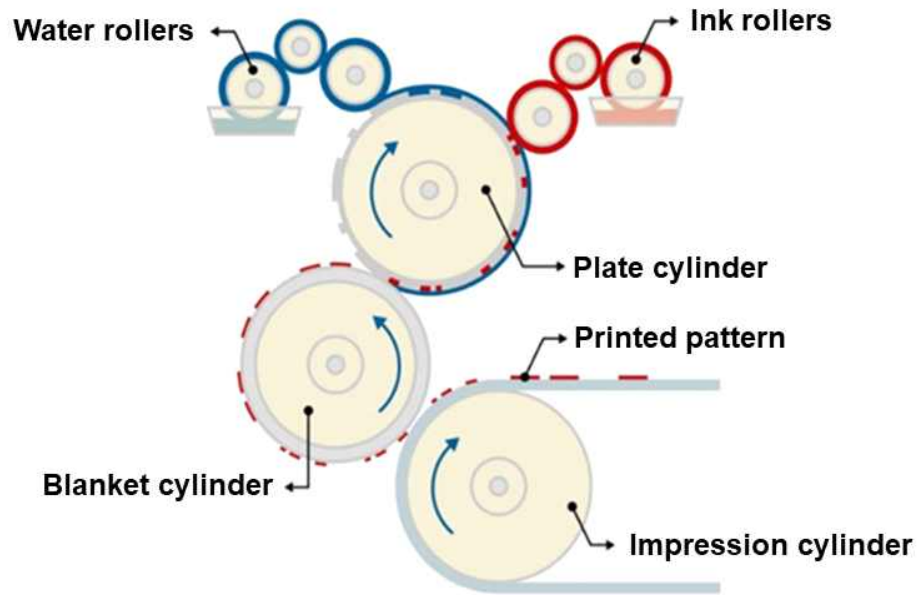


Fig. 2.4 Schematic diagram of gravure off-set printing

#### 5) 나노임프린트 (Nanoimprint)

나노임프린트 인쇄법은 Fig. 2.5와 같이 실리콘등의 무기 소재를 반도체 공정을 이용하여 모양을 만들고 이를 이용하여 온도를 가한 고분자를 누른 후 냉각시키고 몰드를 떼어내어 미세 고분자 패턴을 만드는 방법이다. 딱딱한 몰드를 사용하기 때문에 Roll-to-Roll 등의 방법에 적용할 수 없고 높은압력이 필요하다는 단점을 갖고 있지만 수백 나노미터급의 초미세 패턴 제작이 가능하여 많은 연구에 활용되고 있다. [10,14]

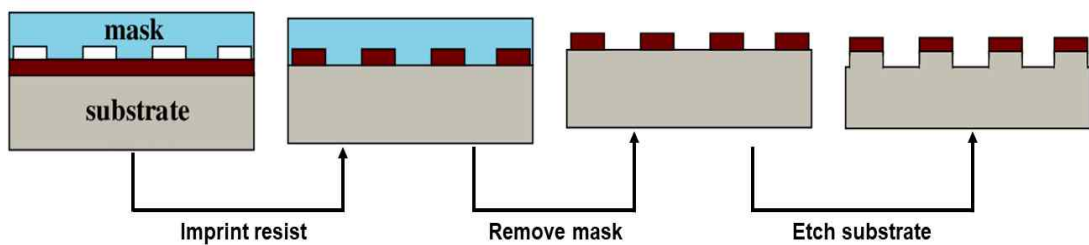


Fig. 2.5 Schematic diagram of nanoimprint

## 2. 비접촉식 다이렉트 기반 프린팅 방식

비접촉식 다이렉트 기반 프린팅 방식은 공정 헤드가 기판에 접촉하지 않고 기능성 잉크가 직접 기판으로 토출되는 방식의 기법으로 대표적인 비접촉식 프린팅 방식은 잉크젯 방식과 전기수력학 기반 프린팅 방식이 있다.

### 1) 잉크젯 프린팅(Inkjet Printing)

잉크젯 프린팅 기술은 Fig. 2.6와 같이 헤드로부터 직경  $30\mu\text{m}$ 의 미세한 잉크방울을 토출시켜 원하는 위치에 기능성 잉크를 패터닝하는 공정 기술이다. 이 기술은 비접촉식 방식으로 작은 체적에 복잡한 형상을 구현할 수 있고 기판에 분사된 잉크 방울의 수와 농도에 영향을 받으며 이러한 잉크 방울은 노즐의 압력과 온도에 의존한다. 잉크 방울은 정전기적으로 하전되어 전기장에 의해 가속력을 받아 기판에 토출 된다. [15,16,17]

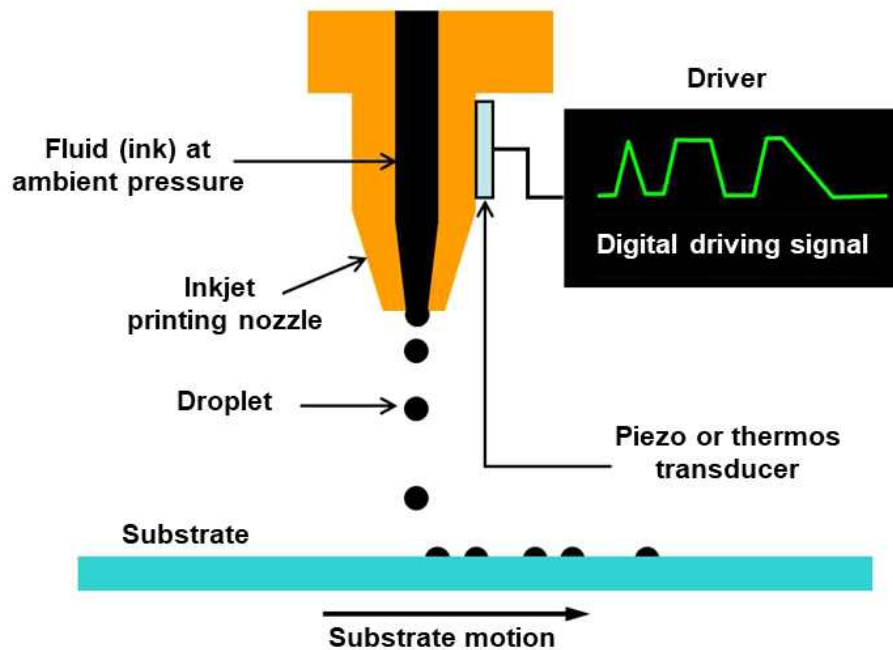


Fig. 2.6 Schematic diagram of inkjet Printing

## 2) 전기수력학 프린팅(Electrohydrodynamics printing)

전기수력학 프린팅은 전통적인 압전방식의 잉크젯 원리와는 다르게 Fig. 2.7와 같이 노즐과 기판사이에 강한 전기장을 형성시켜 액면에 정전기력을 작용하게 하고 이 힘이 액체를 당겨서 토출하는 방식을 사용한다. 압전방식 잉크젯과는 달리 나노스케일의 노즐에서도 젯팅(jetting)이 가능하고, 10cP~10000cP 범위의 점성도를 갖는 잉크의 프린팅이 가능하다. [11,18]

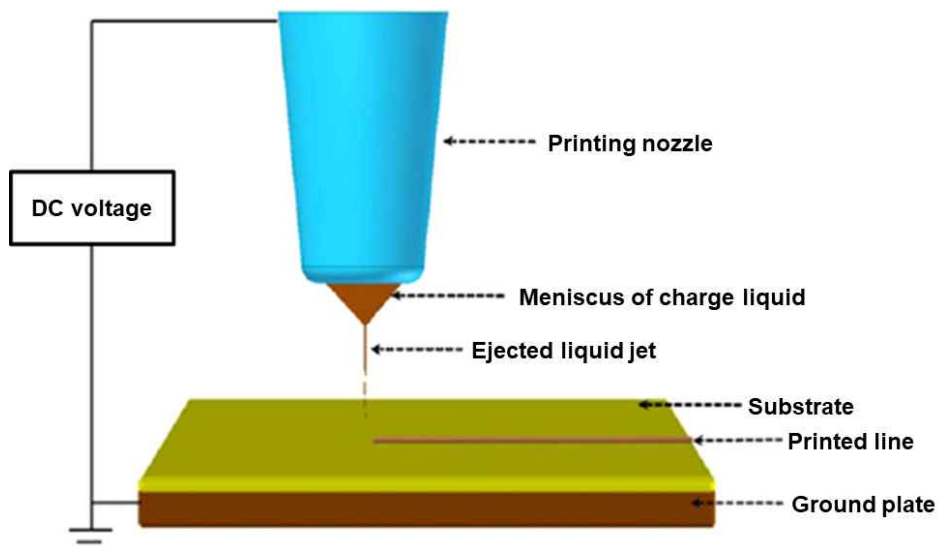


Fig. 2.7 Schematic diagram of Electrohydrodynamics printing

## 3) 슬롯다이 코팅 (slot-die coating)

슬롯 다이 코팅 기법은 잉크를 유리나 유연 필름 위에 일정한 두께로 도포하기 위한 인쇄 기법으로 슬롯 다이 유닛은 웹 시트 진행방향의 폭 방향으로 유동 분포가 균일하도록 설계된 다이의 금형 사이로 토출된 잉크를 기판 위에 일정량을 균일하게 도포하는 인쇄 장치이다. 슬롯 다이 인쇄의 장점으로는 코팅 액체의 조성, 점도, 온도를 유지하며 인쇄가 가능하고 인쇄 작업 중, 오염이 적고 안정성 및 재현성이 우수하다. 또한, 스트라이프 방식의 인쇄 및 패턴 인쇄와 다층 인쇄 작업이 가능하여 유기 광 및 에너지 소자 제작에도 유용하다. [14,15,20]

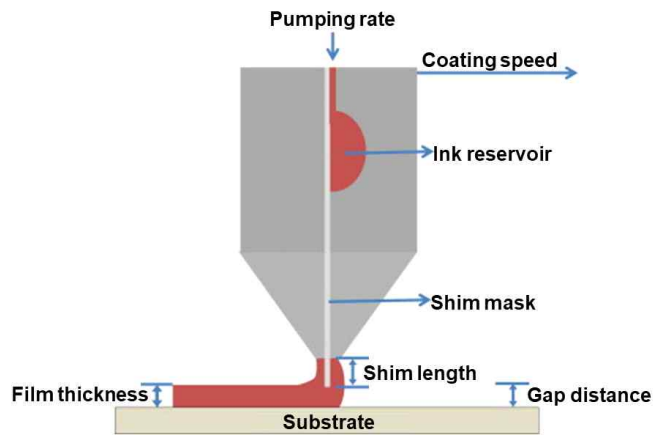


Fig. 2.8 Schematic diagram of slot-die coating

#### 4) 바 코팅(Bar coating)

바 코팅 기법은 Fig. 2.9와 같이 기존의 와이어 바 타입과 유사한 공정 기술로 와이어리스 바에서 구현되며 기판의 용액을 바가 끌고 가면서 얇은 막 혹은 패턴을 구현할 수 있는 공정 기법이다. 또한 요철을 따라 코팅하는 윤곽 코팅 기술로써 요철에 상관없이 일정한 박막 두께를 유지할 수 있는 장점을 가지고 있다. [14,15]

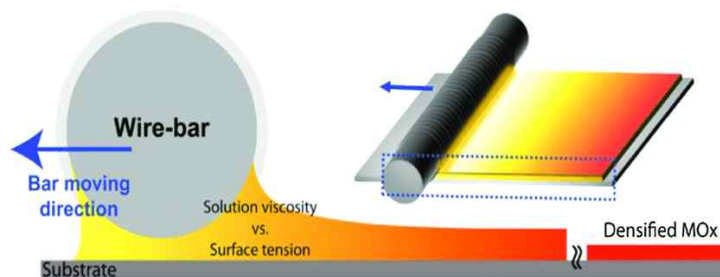


Fig. 2.9 Schematic diagram of bar coating

#### 5) 에어로졸 젯 (Aerosol jet)

에어로졸 젯 인쇄 기법은 Fig. 2.10와 같이 초음파 분무기(ultrasonic atomizer)에서 형성된 에어로졸 잉크를 공급된 가스에 의해 노즐로 이동시키고 다시 노즐

에 공급되는 가스에 의해 기관으로 도포하여 패턴을 형성한다. 연속적인 라인패턴을 형성할 수 있고 기관과 노즐의 거리가 5mm 정도를 유지하기 때문에 곡면형상의 기관 상에도 패턴 제작이 가능하다는 장점이 있다. 또한, 가스에 의해 토출되기 때문에 사용되는 잉크의 점도에 크게 영향을 받지 않는다. [6,10]

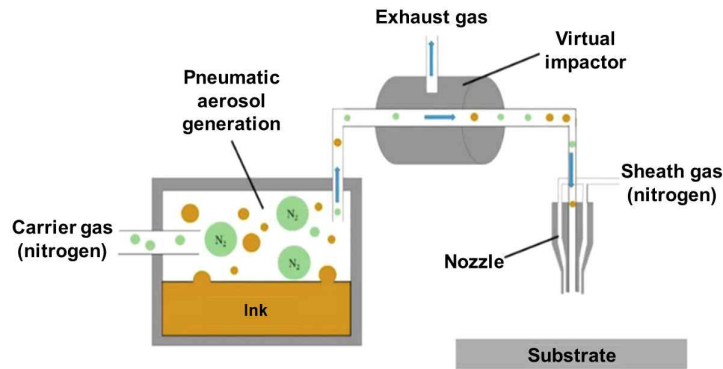


Fig. 2.10 Schematic diagram of aerosol jet

#### 6) 스프레이 코팅 (Spray coating)

스프레이 코팅은 공기역학적인 방식을 통해 노즐로부터 비교적 균일한 작은 크기의 액적들을 분사하여 코팅하는 방식으로 Fig. 2.11와 같이 압축 공기를 사용하여 안개 모양으로 하여 그 압축 공기와 같이 소재를 분부하여 도포하는 방법이다. 또한, 멀티노즐을 통한 대면적 코팅을 비교적 손쉽게 할 수 있다.[11,19]

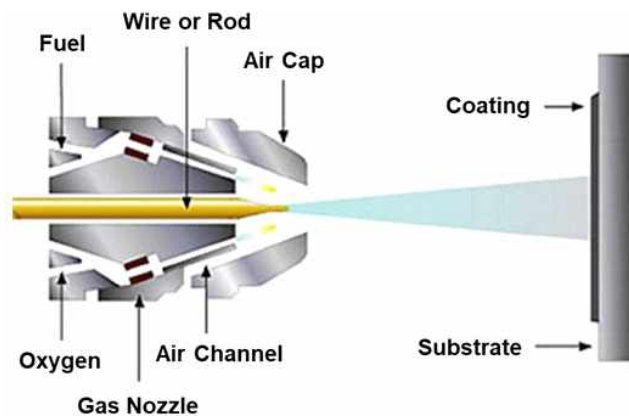


Fig. 2.11 Schematic diagram of spray coating

### III. 전기수력학 기반 프린팅 기술

#### 1. 전기수력학 기반 프린팅 기술의 개요

전기수력학 분부는 유체역학과 전기역학의 상호작용으로 이루어지며 높은 전기장을 액면에 인가함으로써 전기적 전단력이 모세관 끝에서 액체 매니스커스에 가해져서 콘의 형상이나 젯의 형상이 나타나게 되며 전기적, 물리적 힘에 의해 원추형의 액면을 형성한다. 이 때 액면 근처로 잉크의 이동성 이온들이 축적되어 이온간의 쿨롱 반발력(Coulomb repulsion)이 발생하고 상호 반발력에 의해 미세한 젯 또는 액적들로 분리가 되며 이와 같은 특성 때문에 전기수력학 기반 프린팅은 노즐보다 작은 사이즈의 액적 형성이 가능하다. [21]

본 절에서는 전기수력학 기반의 미세 패턴 생성의 메커니즘 분석과 액적 토출 모드에 대하여 기술하였고, 액적 크기를 결정하는 변수들에 대한 분석을 수행하였다.

##### 1) 전기수력학 기반 프린팅 젯 형성 원리

전기수력학 기반 프린팅 기술의 원리는 기존 전기방사로 알려진 기술과 많은 부분에서 공통점을 가지고 있는데 기본적으로 두 기술 모두 전기장을 이용하여  $1\mu\text{m}$  이하의 직경을 갖는 액적을 토출한다. 토출되는 액적과 기판 사이의 거리에 두 기술은 차이를 갖게 된다. 전기방사는 노즐과 기판 사이의 거리를 수~수십 cm 거리로 유지하여 기판에 도달하기까지 나선형의 흐름을 가지게 되고, 액적이 토출되는 동안 용매의 휘발, 쪼개짐으로 인해 망(Web) 형태의 나노섬유(electrospun)을 얻을 수 있게 된다.[21] 이에 반해 전기수력학 프린팅은 노즐과 기판 사이의 거리를 수십~수백 $\mu\text{m}$ 로 유지하여 직선으로 토출되는 액적을 이용하여 패턴화가 가능한 인쇄공정이라 할 수 있다.[23] 전기수력학 프린팅은 기존의 리소그래피 기반의 나노 패터닝(nanopatterning) 기술에 비해 공정이 매우 간단

하고, 비용이 저렴하다는 장점을 가진다. 현재 반도체 공정에 사용되는 리소그래피 공정과 비교했을 때, 고온 및 진공 조건이 필요하지 않고 별도의 복잡한 식각 공정을 거치지 않으므로 친환경적인 공정이라 할 수 있다. 하지만 전기수력학 기반의 프린팅 공정 메커니즘은 복잡하며, 노즐 끝단에 형성되는 액적에 전압이 인가될 때, 전기적 성질이 달라 유체의 거동이 소재마다 다르고 토출된 액적의 유변학적 흐름은 열전달 그리고 계면화학 등의 과학적 기술이 집결된 공정이다.[8]

Fig. 3.1은 전기수력학 기반 프린팅 기술의 구성도를 나타낸다. 먼저 실린지 내부에는 인쇄할 용액이 위치하며, 필요시 용액을 공급해 줄 수 있다. 실린지와 연결된 펌프는 용액의 유입량을 일정한 속도로 조절하며, 실린지 하단의 노즐로부터 용액이 토출된다. 전압을 인가하는 전압인가장치는 노즐 팁(nozzle tip)에 연결되고 전하가 빠져나가는 접지는 기판에 연결한다. 노즐 팁에 형성된 액면 중력, 표면장력(surface tension) 그리고 외부의 다양한 에너지에 의해 반구형을 형성하게 되는데, 여기서 고전압을 액적에 인가하게 되면 표면전하들 사이의 상호간 정전기적 반발력 및 외부 전기장에 의해 형성된 쿨롱 반발력이 발생하여 반구형의 액적이 원추형의 첨예한 액면 형상을 띄게 된다. [24,25]

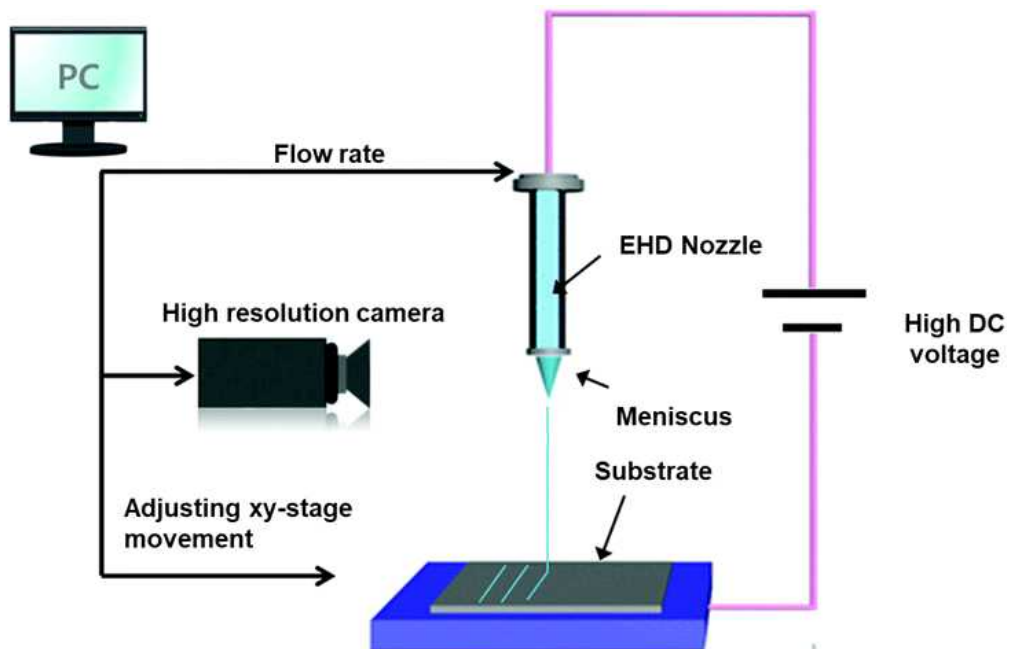


Fig. 3.1 Schematic diagram of electrohydrodynamic printing



인가전압에 의해 원추형의 액면이 형성되었을 때, 노즐 끝에 맺히는 액적에는 액체 내부로 작용하는 표면장력, 액체 외부로의 중력이 존재하게 된다. 이 액적에 전압이 인가되게 되면, 전기적 스트레스가 액적외부로 작용하게 되면서, 액면의 변형이 일어나게 된다. 특정 세기의 전기장이 지속적으로 인가되면 전하 또한 지속적으로 축적되고 같은 전하간의 연속적인 상호반발력에 의해 내부 분자들이 계속적으로 충돌하여 표면장력과 반대방향으로 정전기력이 연속해서 작용하게 된다. [25,26] 이 힘이 표면장력을 넘어 설 때, 첨예한 액면이 유지되고, 이러한 액면을 ‘테일러 콘(taylor cone)’이라고 하며 이 때 테일러 콘 끝에서 미세 액적 줄기인 액적이 연속적으로 토출되며 Fig. 3.2와 같이 나타내었다. 이 젯은 반대로 하전된 기관으로 향하고, 토출된 액적 줄기는 조작성이 가능한 이송기관에 의해 다양한 형상의 패턴 형성이 가능하다.

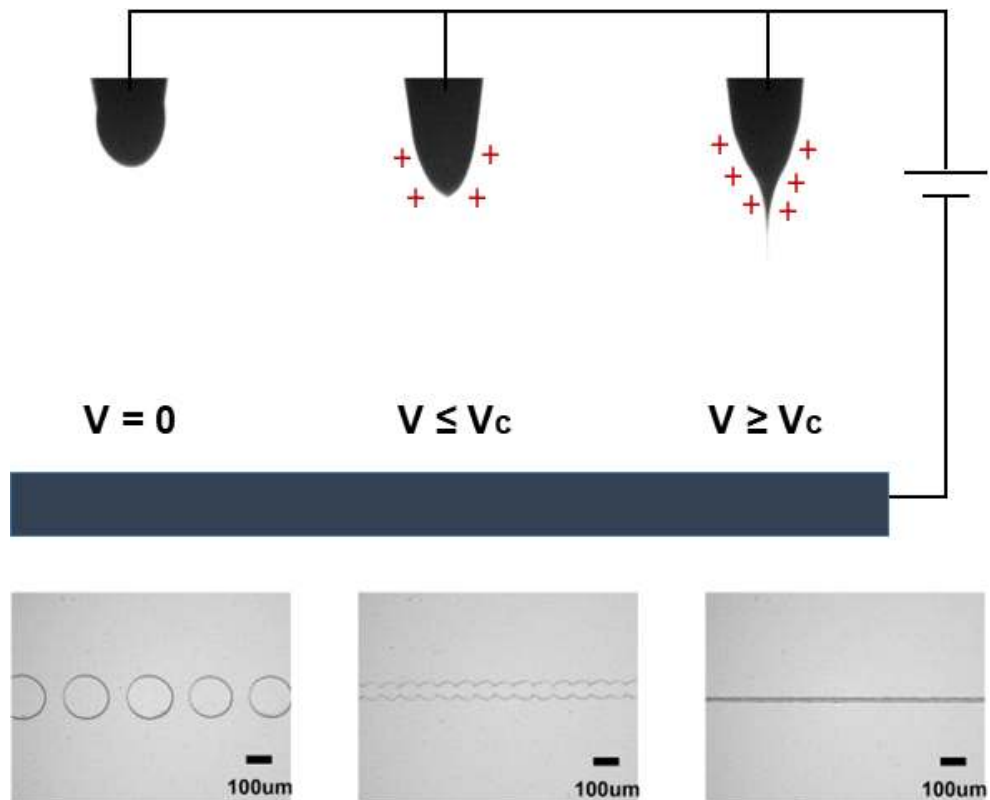


Fig. 3.2 Taylor cone formed voltage is applied above critical point

## 2) 액면 형성 및 토출 메커니즘

전도성 액체를 모세관 노즐을 통해 통과시키고 고전압을 인가하면 전도성 액체 내의 양이온과 음이온이 분리되고 인가전압의 반대 극성의 이온들이 액면으로 이동하게 된다. 모세관에 걸리는 전압이 작을 경우 액면에 작용하는 전기력과 액체의 표면장력보다 작거나 같기 때문에 액적이 분무되지 않지만, 전압을 증가시키게 되면 액면에 작용하는 전기력이 액체의 표면장력보다 커지게 되어 액적이 분무된다. 여기서 전압을 증가시키게 되면 모세관에서 액면이 원추형의 모양을 형성하는데 이것을 테일러 콘(Taylor cone) 이라 부른다. 이때 테일러 콘은 그림 Fig. 3.3과 같이 법선 방향 전기응력(normal electric stress)와 표면장력(surface tension)의 평형에 의해 안정된 형상을 가지고 콘에 의해 형성된 액면 끝단에서 작용하는 전기장의 힘에 의해 미세한 액적으로 분리되어 토출이 이루어진다. [22]

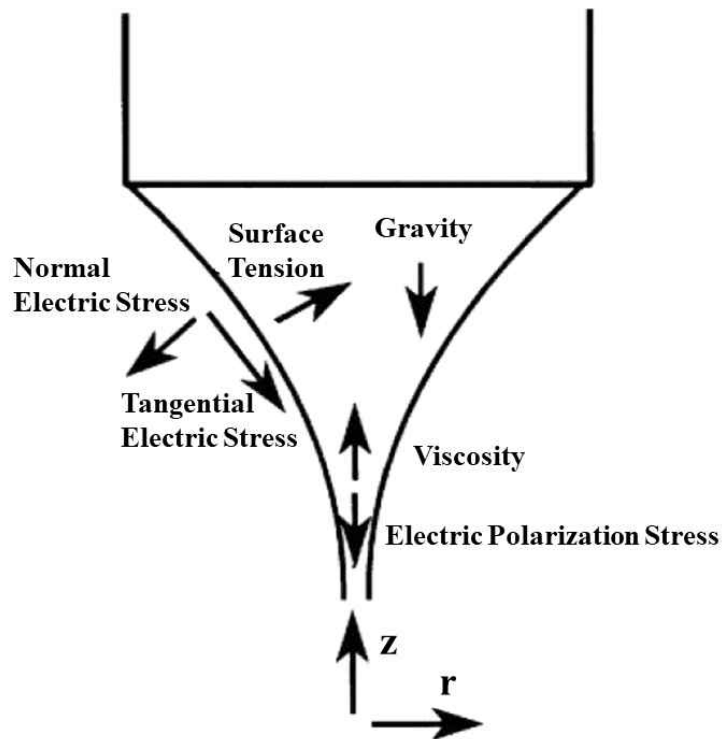


Fig. 3.3 Forces in the nozzle head

테일러 콘이 형성될 때, 액면에 작용하는 전기응력과 표면장력에 의한 힘의 관계식은 수식(3-1)과 같다. [22,27]

$$\frac{1}{2} \epsilon_0 E_z^2 = \frac{\gamma}{r \tan \alpha} \quad (3-1)$$

이때의  $\epsilon_0$ 는 공기의 유전상수를,  $r$ 은 콘의 꼭짓점으로부터의 거리를,  $\gamma$ 는 액체의 표면장력 계수를,  $\alpha$ 는 콘의 중심축과 표면 사이의 각도를 나타낸다. [28,29]

모세관에 인가되는 전압이 액적 토출에 요구되는 전압보다 작을 경우 반구형태의 액면이 평형상태를 이루는데 이때 액면에 작용하는 힘은 Fig. 3.4와 같고 테일러 콘의 관계식과 유사하여 식(3-2)와 같다. [28,30,33]

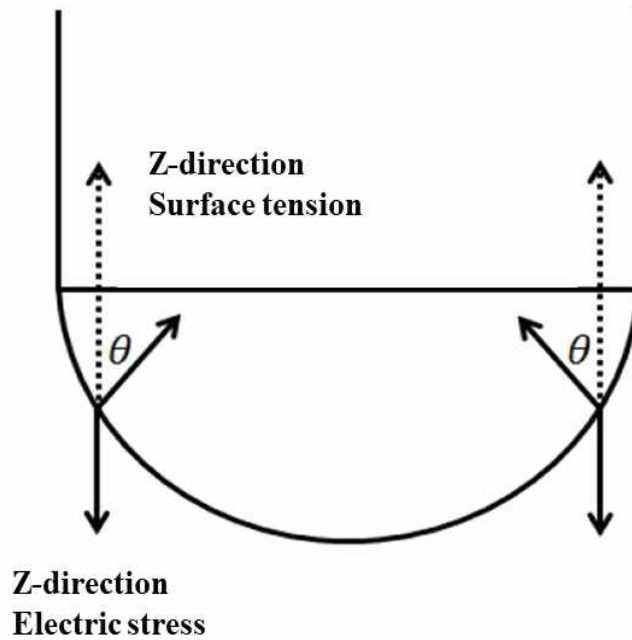


Fig. 3.4 Forces in the convex meniscus

$$\frac{1}{2} \epsilon_0 E_z^2 = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (3-2)$$

식 (3-2)에서 오른쪽 항은 표면장력에 의한 힘을 나타내며,  $\gamma$ 는 액체의 표면장력 계수를,  $\theta$ 는 기판을 향하는 젯의 방향을,  $z$ 는 모세관 내부로 향하는 방향을  $-z$ 라 하면 액면의 경계면에서 합력차에 의해 내부로 향하는 법선 방향 힘과  $-z$  방향의 각도이다. 왼쪽 항은 전기력에 의한 힘을 나타내며 모세관과 전지판 구조 사이의 관계식에 의해 주어지며 전기장의 세기  $E_z$ 는 식 (3-3)과 같다. [31,32,33]

$$E_z = \frac{V}{A_1 R \ln\left(\frac{4h}{R}\right)} \quad (3-2)$$

식 (3-3)에서  $V$ 는 노즐과 인가한 전압을,  $h$ 는 기판과 모세관 사이의 거리를  $R$ 은 모세관의 반경을 나타내며,  $A_1$ 은 실험적으로 정해지는 값으로서 0.707 (Jones and Thong), 0.5 (Loeb), 0.667 (Smith)를 제시하였다. [27,34,35]

### 3) 인가전압에 따른 액면 토출모드 분석

전기수력학 기반 프린팅에 이용되는 젯의 형태는 인가되는 전압의 크기에 따라 변화할 수 있다. 전압의 증가에 따라 젯의 형태를 Fig. 3.5와 같이 드리핑 (Dripping), 마이크로 드리핑 (micro-dripping), 스피들(spindle), 멀티 스피들 (multi-spindle), 분기 액면(ramified-meniscus), 콘젯(cone-jet), 오실레이팅 젯 (oscillating-jet), 프리세션(precession), 멀티 젯(multi-jet), 분기 젯(ramified-jet) 등 10가지 형태로 분류할 수 있다. 이 중, 실제 공정에서 사용되는 젯의 형태는 Fig. 3.6와 같이 드리핑, 마이크로 드리핑, 콘 젯, 멀티 젯이며 나머지 젯의 형태는 토출이 불안정하여 패터닝 공정에 적용하기 어렵다. 패터닝 공법에서는 가장 안정적으로 연속적인 토출이 가능한 콘 젯 모드를 사용한다. [36, 37]

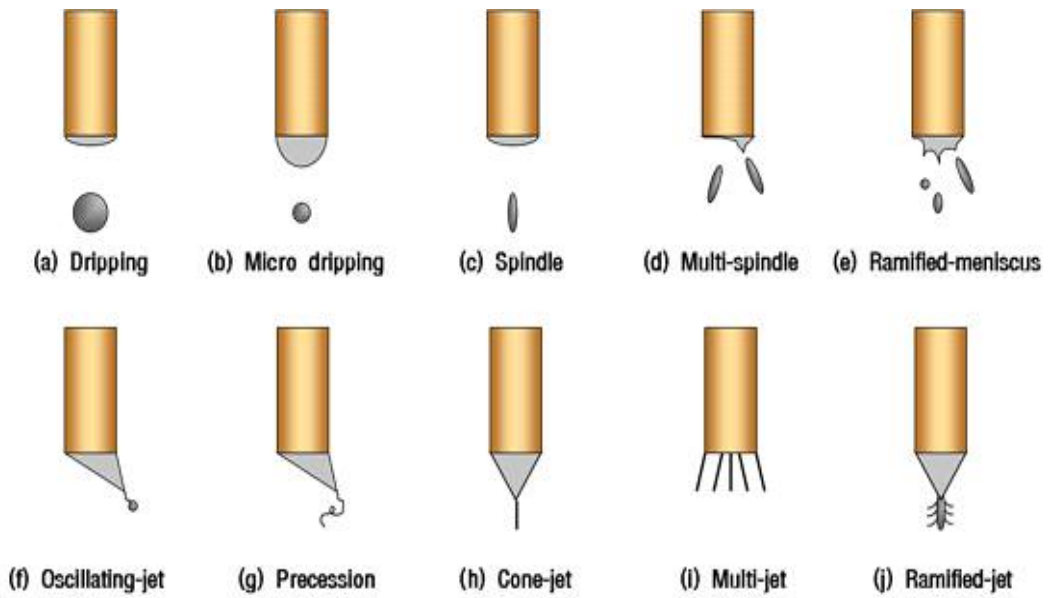


Fig. 3.5 Discharge mode of electrohydrodynamic printing

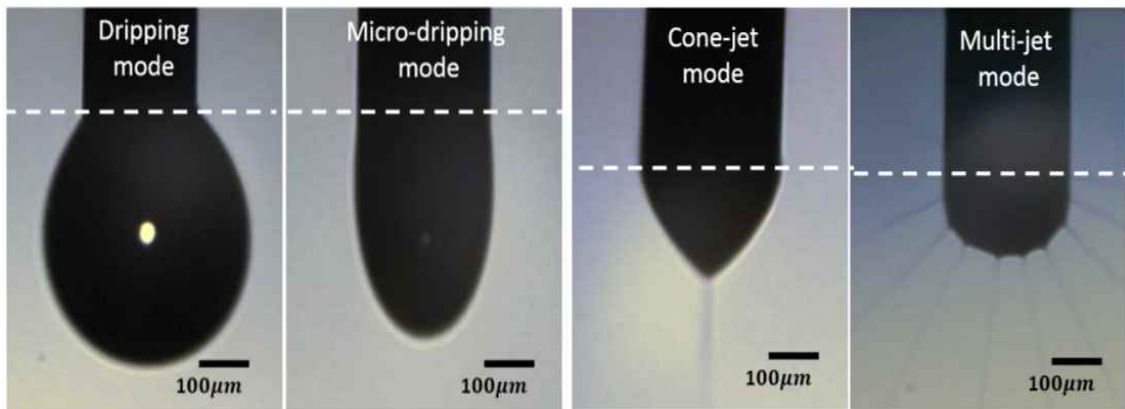


Fig. 3.6 Main discharge mode of electrohydrodynamic printing

(1) 드리핑 모드

드리핑 모드는 일반적으로 전압이 인가되지 않은 상태로 중력에 의해 발생하는 것과 차이가 없다. 일정한 유량을 공급하게 되면 노즐 끝부분에 액면이 커지게 되고 그 무게가 유체의 표면장력보다 커지게 되면 액적이 토출 되는 형태이다. 드리핑 모드는 전기장의 영향의 거의 없고 전하의 공급을 늘리게 되면 노즐 끝 부분의 액면이 점점 작아진다. [25,38]

#### (2) 마이크로 드리핑 모드

마이크로 드리핑 모드는 Dripping 모드에서 전하의 공급을 높이면 나타나는 형태로 노즐 직경보다 작은 액적이 노즐 끝단에 형성된다. 액면에서 액적이 분리될 때, 액면의 흔들림이 발생하지 않으며 액적이 분리된 후 액면이 일정하게 유지된다. [25,38]

#### (3) 멀티 젯 모드

멀티 젯 모드는 전하의 과잉공급이 일어나게 되면 콘 형태가 사라지면서 노즐에서 여러 개의 작은 젯이 발생한다. 멀티 젯 모드는 젯의 형태가 불안정하게 계속 바뀌게 되어 안정적인 상태로 토출을 유지하기 힘들다. [25]

#### (4) 콘 젯 모드

콘 젯 모드는 액면이 콘의 모양의 형태고 테일러 콘 이라고 부른다. 토출모드 중 가장 안정적인 미세액적을 토출할 수 있고 액면 끝 부분에서 미세한 액적으로 분리된다. 액면의 각이 커질수록 액적의 크기가 증가하며, 전압이 증가함에 따라 토출 직경은 작아지고 거리는 짧아진다. [25]

콘 젯 모드의 경우 가장 일반적인 전기수력학 인쇄 모드 중 하나이다. 콘 젯 모드에서는 인가되는 전압에 의해 안정적인 테일러 콘의 액면을 형성 할 때, 테일러 콘 끝에서부터 선폭이 균일하고 지속적으로 토출되는 젯을 의미한다. 콘 젯 모드를 이용하면 원하는 형태의 미세하고 정교한 패턴 형성이 가능하다. 하지만 Fig. 3.7와 같이 인쇄 거리가 1mm 이상 매우 길어질 때, 젯은 전기장에 의해 액적 줄기에서 분무 형식으로 변하므로, 미세 패턴 형성을 위해서는 인쇄 거리를 최소화 하여야 정교한 인쇄공정이 가능하다. 또한, 이러한 소재 및 인쇄 거리에 따라서 패터닝, 코팅 등 다양한 분무모드의 변화를 통해 전극 패턴, 박막 코팅, 나노 섬유 제작 등에 적용 가능하다. [38]

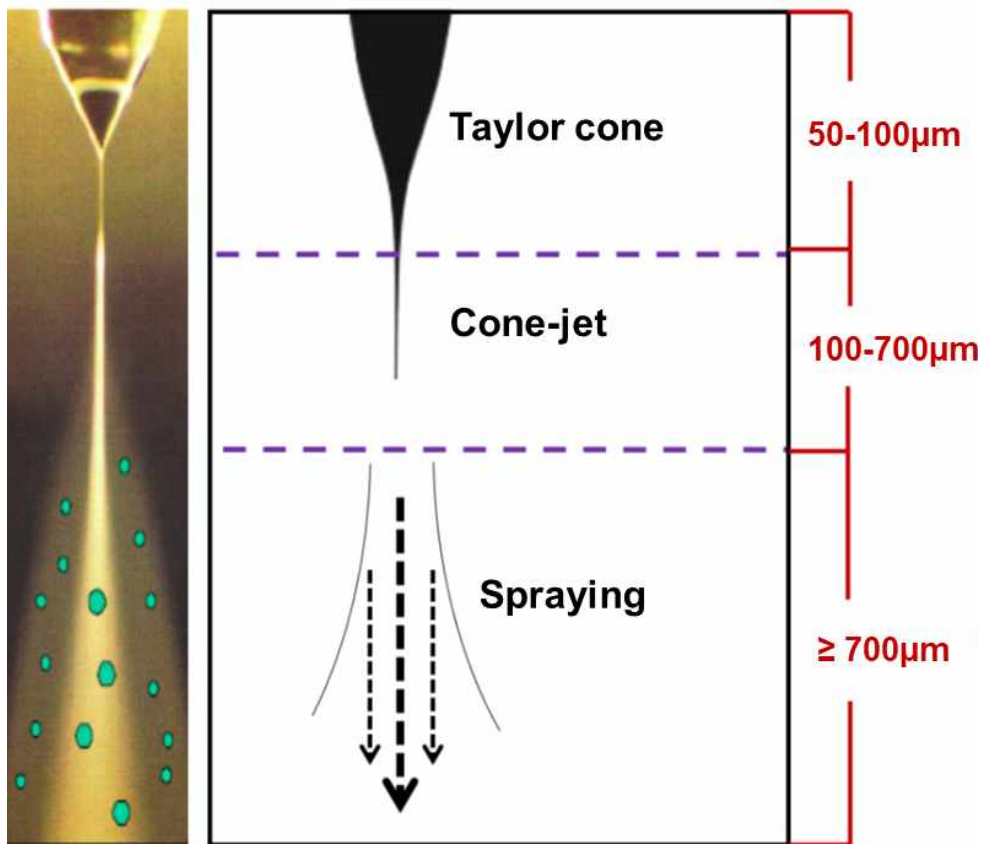


Fig. 3.7 Electrohydrodynamic jet method according to distance

## 2. 전기수력학 기반 프린팅 공정 조건

전기수력학 기반 프린팅 공정에서 고려해야할 공정 조건과 변수 제어 방법을 표 3.1에 정리하였다. 잉크 특성에서 공정 기술 요소인 잉크의 표면장력, 점도, 건조특성, 입자의 종류는 잉크의 성능과 시스템 및 헤드에 따라 고려되어야 한다. 특히 입자의 함량에 의해 헤드 노즐을 통한 잉크의 토출 여부가 결정되며, 고점도 잉크의 경우 잉크 공급 유량 제어를 통해 잉크를 정밀 잉크 공급 펌프에서 헤드 노즐까지 이송할 수 있다.

잉크 토출 특성의 경우 토출 주파수와 액적의 균일성, 위성액적의 토출 여부, 액적 꼬리 길이와 토출 신뢰성 등은 공정변수 중에서 전압, 주파수, 공급 압력 특성에 많은 영향을 받는다. 전압인가는 펄스 인가 시 주파수, 듀티 비(duty ratio), 파형과 전압등의 제어가 가능하다. 함수발생기를 통해 파형을 생성하고 기관의 주파수 특성 제어에 따른 액적토출 형상을 테스트 하였다. 또한 정밀 유량 제어 모듈의 공급 압력 특정 제어를 통하여 미세 패턴의 해상도, 위성액적 및 액적 꼬리 길이 등을 제어 테스트를 통하여 최적화가 가능하다.

또한, 토출된 액적의 형상에 대한 결과를 바탕으로 헤드 노즐 직경 및 기관 이송속도 제어를 통한 액적의 선폭과 높이 제어, 액적의 중횡비 제어를 통한 패턴 성능 제어 등 토출 액적의 최적화가 가능하다.



Table 3.1 Electrohydrodynamic printing process variables

classification	element	control method
<b>ink properties</b>	viscosity	♦ flow rate, voltage
	surfaca tention	♦ electricfield
	drying property	♦ optimum solvent
	particle size	♦ nozzle size and particle size
<b>ink ejection properties</b>	frequency	♦ input voltage of frequency control
	pattern resolution	♦ control of input voltage through monitoring
	satellite droplet	♦ control of input voltage through monitoring
	droplet tail length	♦ control of pressure through monitoring
	nozzle wetting	♦ hydrophobic treatment of EHD head nozzles
<b>substrate properties</b>	nozzle clogging	♦ environmental conditions, ink binder
	spread	♦ surface treatment of substrate
<b>specification</b>	pattern height	♦ control of nozzle size and moving speed
	uniformity	♦ control of nozzle to substrate stand-off
	adhesive	♦ compatibility between ink and substrate
	sintering/ temperature/time	♦ curing properties of conductive inks

## IV. 전기수력학 기반 프린팅 시스템 개발

### 1. 전기수력학 기반 프린팅 공정 시스템 개발

다양한 소재를 전기수력학 기반의 프린팅 헤드를 통해 원하는 기관 위로 토출하여 마이크로·나노 패턴 및 코팅 제작 가능한 통합 공정 시스템을 제작하였다. 전기수력학 기반의 프린팅 시스템은 Fig. 4.1에 보여지는바와 같이 모듈 단위의 시스템으로 구성된다. 시스템 모듈 구성은 전기수력학 기반 프린팅 헤드(EHD head), 고전압 제어 시스템(high voltage control system), 고정밀 유량 제어 시스템(ink flow controller), 3축 정밀 이송장치(3-axis stage), 실시간 모니터링 시스템(real-time monitoring system), 통합 공정 제어 소프트웨어(Integrated process control software)로 구성되었다.

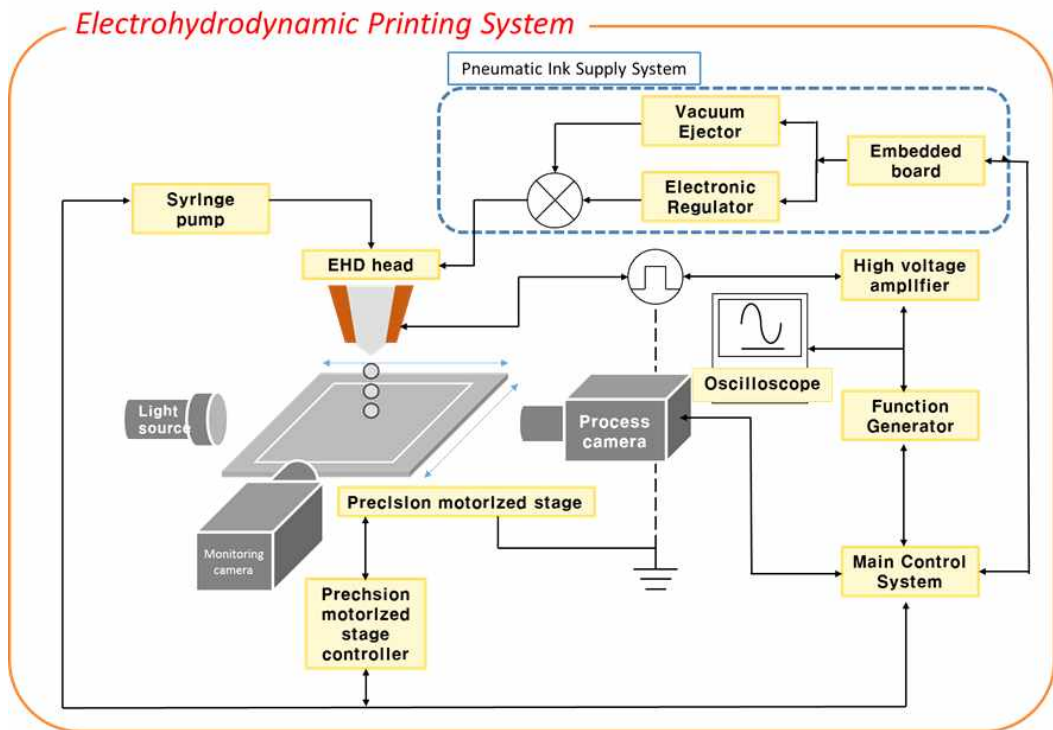


Fig. 4.1 Schematic diagram of electrohydrodynamic system

1) 전기수력학 기반 프린팅 공정 테스트 베드 및 이송부 개발

전기수력학 기반 프린팅 공정의 안정성 및 정밀도 확보를 위해 Fig. 4.2과 같이 정밀 이송부 및 테스트 베드를 설계하였다. 적용 기관의 이송 스테이지에 대한 안정성과 높은 정밀도를 반영하여 석정반을 메인 베이스로 구성하였으며 헤드 측에 대한 안정성 확보를 위해 헤드 스테이지 및 헤드 거치부는 S45C 탄소강과 함께 각 부분에 대한 높은 정확도를 위해 연삭 처리하였다. 석정반의 평탄도는  $\pm 5\mu\text{m}$  이내, S45C의 평탄도는  $\pm 10\mu\text{m}$  이내로 가공하였고 메인 하부 부분은 방진 패드를 삽입하여 프린팅 공정중 진동 및 안정적인 밸런스를 유지하도록 구성하였다. 정밀 이송부는 Fig. 4.3과 같이 3축 겐트리 타입 이송 구조로 설계 되었으며, 하부 기관의 X-Y축, Z축 방향으로 헤드가 이송될 수 있도록 하였다. 또한 하부 기관과의 흡착시의 플레이트의 최소 변형 설계 구조로  $\leq 5\mu\text{m}$  평탄도를 갖는 흡착 플레이트를 제작하였으며, 최종적으로 제작된 다축 이송시스템을 포함 하는 멀티헤드 플랫폼은 Fig. 4.4와 같다.

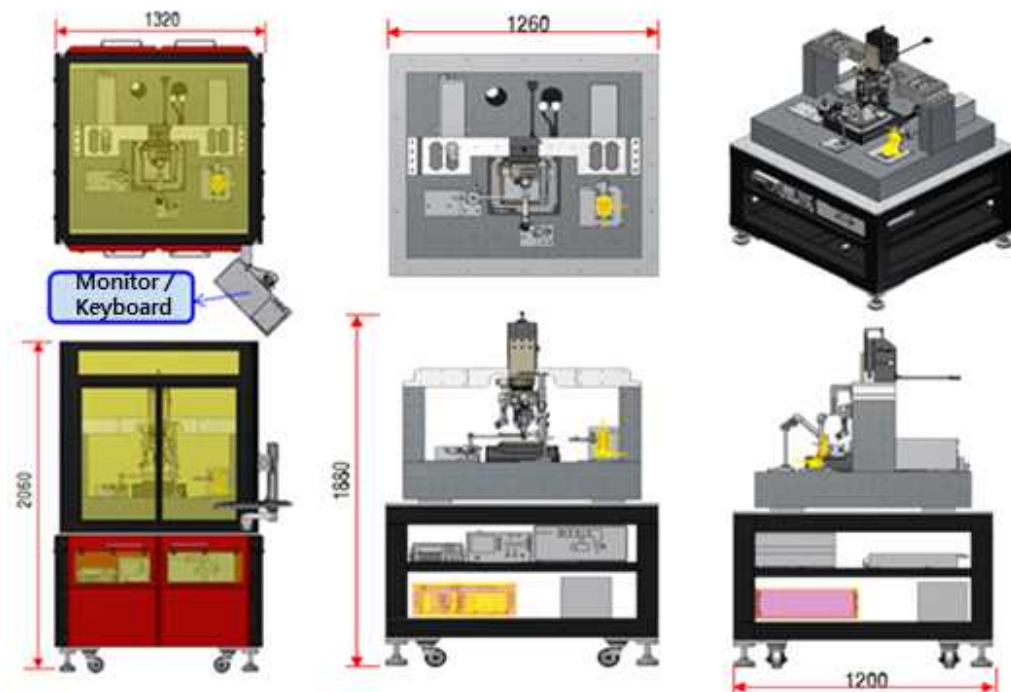


Fig. 4.2 Concept design of electrohydrodynamic printing system

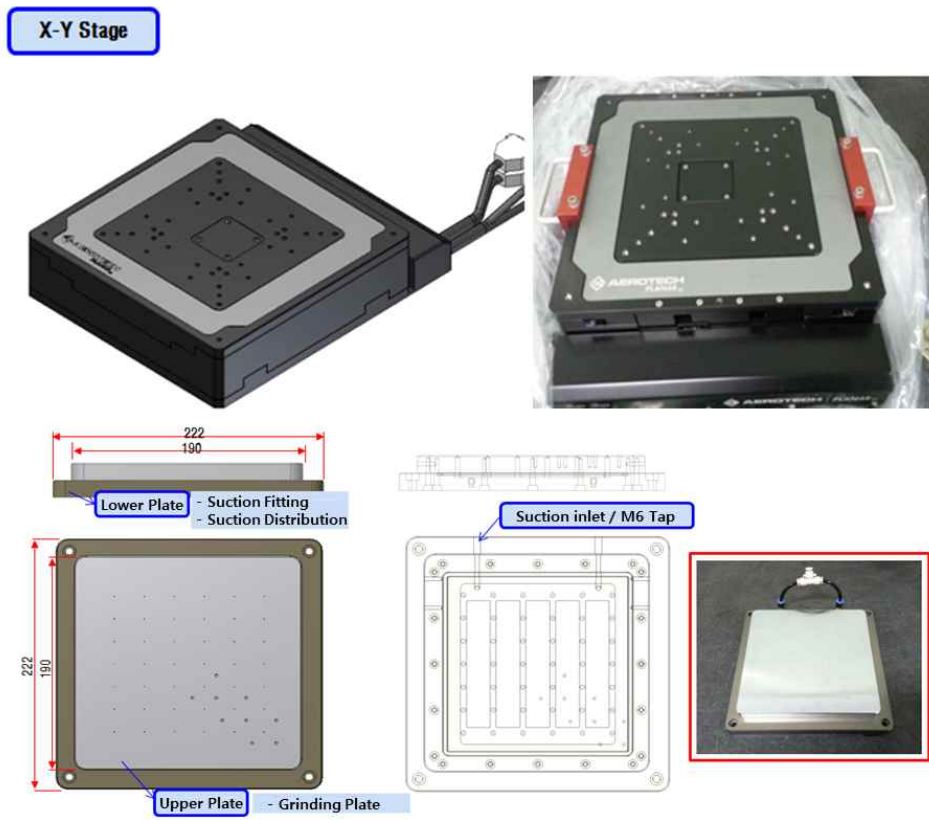


Fig. 4.3 X-Y stages and suction plate

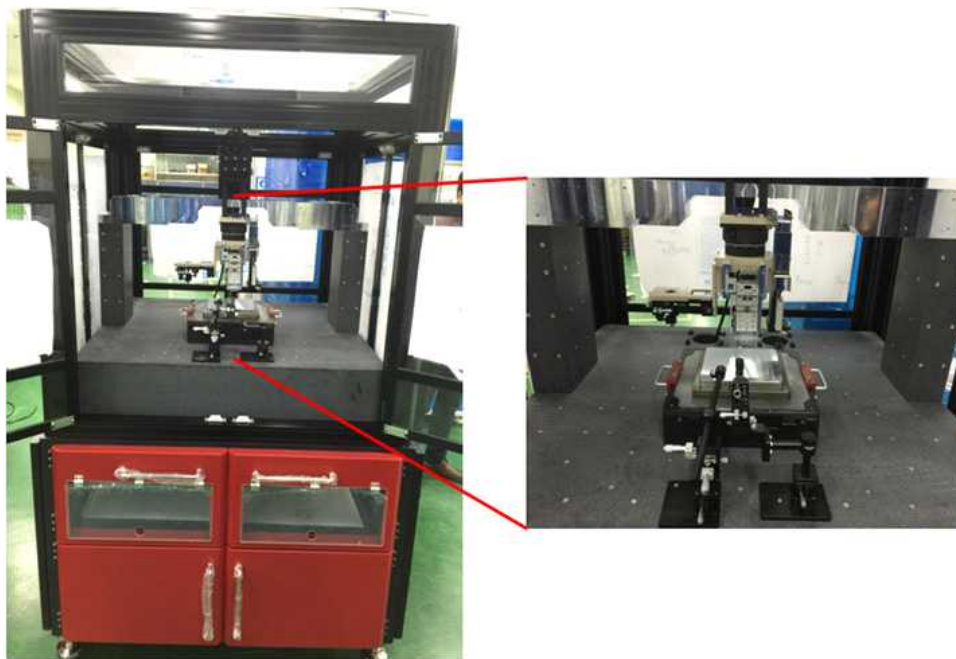


Fig. 4.4 Fabricated multi-axis head platform

## 2) 고전압 제어 시스템 개발

전기수력학 기반 프린팅 공정에서 인가전압은 액면의 토출 모드와 안정성을 제어하기 위한 가장 중요한 변수이다. 고전압 제어 시스템은 Fig. 4.5와 같이 고전압 발생장치(high voltage amplifier), 함수 발생기(function generator), 오실로스코프(osilloscope)로 구성되어 있으며, 함수 발생기에서 발생하는 임의파형의 출력펄스를 고전압 발생장치의 입력으로 전달하고 이를 원하는 형태로 증폭하여 헤드의 전극으로 공급할 수 있도록 구성하였다. 함수 발생기는 0~10Vdc 사이의 사인, 스퀘어 및 임의파형 생성 및 전달이 가능하며 1mHz~10MHz 주파수 제어가 가능하고 이를 고전압 발생장치에서 700V/us의 슬루레이트(slew rate)로 0~10kVdc 범위의 출력 전압 생성 및 고속 스위칭이 가능하여 노즐 끝단에 생성되는 액면의 제어가 용이하다.

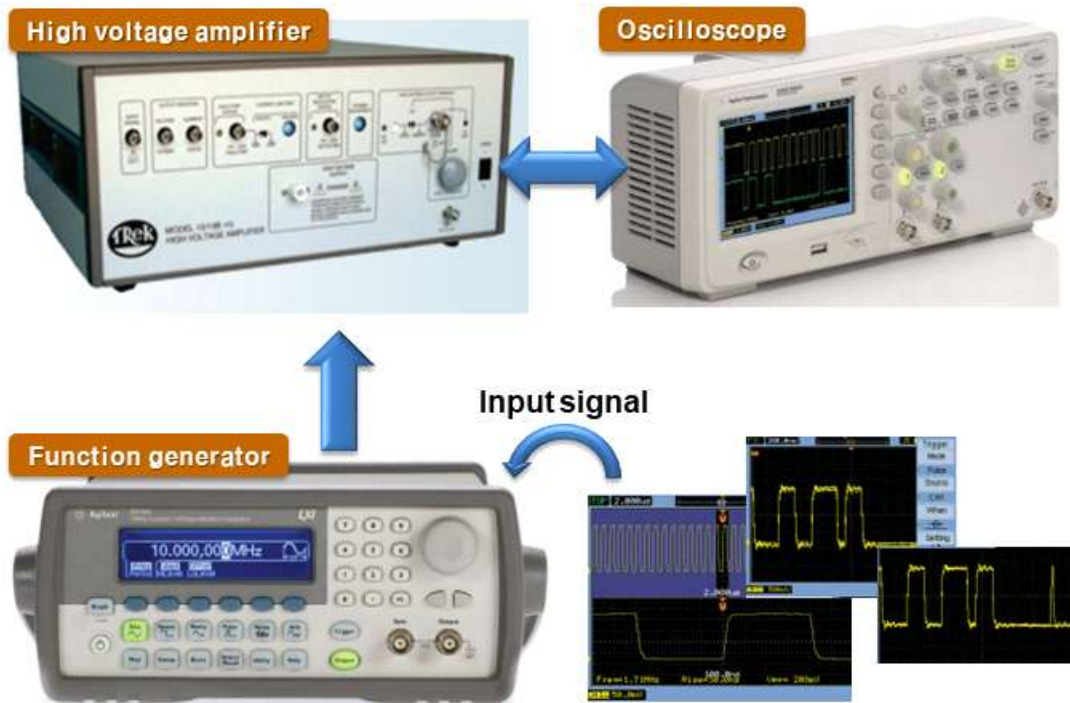


Fig. 4.5 Configuration of high voltage supply system



### 3) 고정밀 유량 제어 시스템 개발

전기수력학 기반 프린팅 공정에서 적절한 액면 형성 및 일정한 유량 제어를 위해 Fig. 4.7와 같이 전자식 고정밀 유량 제어 시스템을 개발하였다. 전자식 유량 제어 시스템은 0.1kPa의 분해능과 -88kPa~200kPa 압력 범위를 생성하며, 전기수력학 기반 프린팅의 DOD(Drop-on-demand) 공정의 전극 패턴 제작에 적용되는 전도성 소재에 대한 정밀 공급 및 유량 제어가 실시간으로 가능한 형태의 공압 기반 제어 모듈이며 개발 사양은 Table. 4.1와 같다. 외부에서 전자식 레귤레이터에 대한 제어 신호 및 압력 센서의 출력 데이터를 모니터링 신호로 받아 제어가 가능하도록 제어/센 포트를 별도로 구성하였고 이를 공압 압력과 출력에 연결하여 제어가 가능하며, 내부 신호 정밀도 조절을 통해 제어신호와 실제 출력값의 비율 조절이 가능하다.

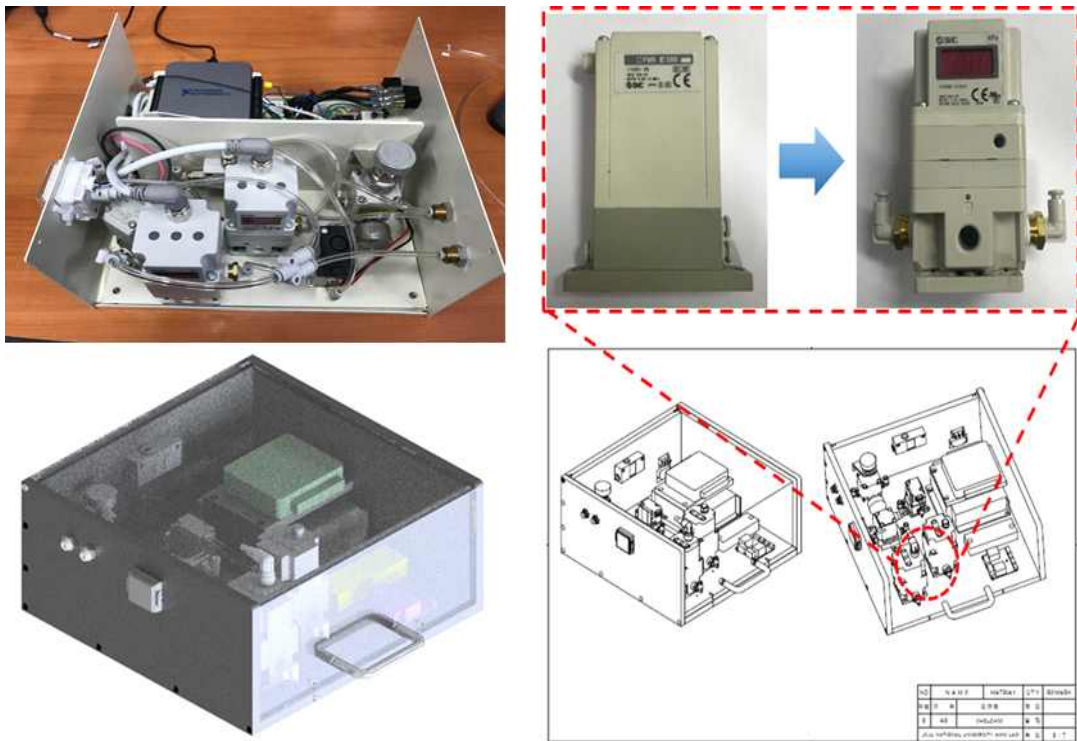


Fig. 4.6 Design and fabricated of electronic pressure supply system

Table. 4.1. Specifications of the electro-pneumatic pump

Classification	Specification
Power	IN : AC 220V OUT : DC 12V
Positive pressure range	0 ~ 200kPa
Negative pressure range	0 ~ -88kPa
Pressure display range	-100 ~ 900kPa
Resolution	0.1kPa
Communication protocol	Serial communication

#### 4) 통합 공정 소프트웨어 개발

전기수력학 기반 프린팅 공정을 위한 통합 공정 제어 소프트웨어는 전압 제어부, 모니터링 부, 압력제어 부, 이송 부 4가지로 구성되었고 C# 기반의 프로그래밍 언어로 개발되었다. 전압 제어부를 통해 토출 모드를 직류, 펄스로 설정이 가능하고 주파수와 파형의 듀티사이클과 듀티비를 제어할 수 있도록 구성하였다. 모니터링부는 패터닝 공정의 세부 진행정도를 실시간으로 확인이 가능하며, 노즐 이격거리, 접촉각 등을 산출할 수 있도록 구성하였다. 그리고 정밀 이송 스테이지의 좌표 값을 G-코드로 인코딩하여 원하는 패턴과 소자를 제작할 수 있도록 개발하였다. Fig. 4.7는 통합 공정 소프트웨어의 제어 다이어그램을 나타내며, 인터페이스 및 기능은 Fig. 4.8, 4.9, 4.10와 Table. 4.2, 4.3, 4.4로 나타내었다.

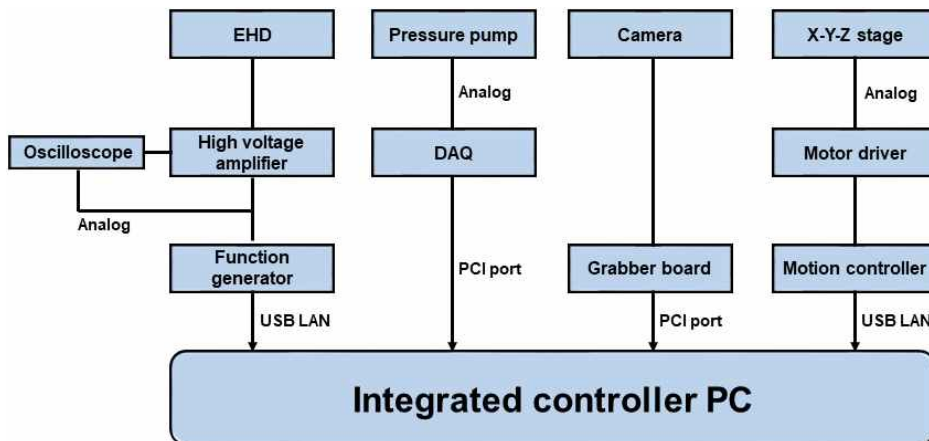


Fig. 4.7 Schematic diagram of integrated control system

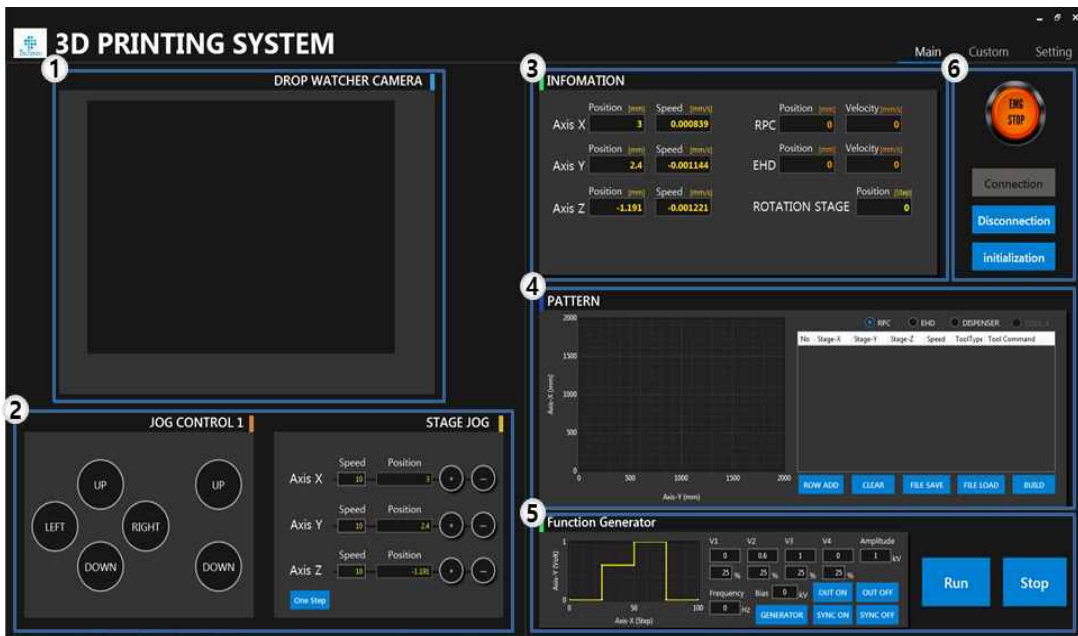


Fig. 4.8 User interface of the integrated process control software(main mode)

Table. 4.2. Explanation of the modes and functions in main mode

Function of integrated process software(main mode)	
1	Process monitoring and alignment vision image display
2	X-Y-Z axis feed stage jog
3	Display of stage coordinates and pressure values
4	Display of G-code coordinates and preview image
5	Display of setting value(waveform, waveform type, frequency, voltage)
6	Hardware-software connection, initialization, emergency stop



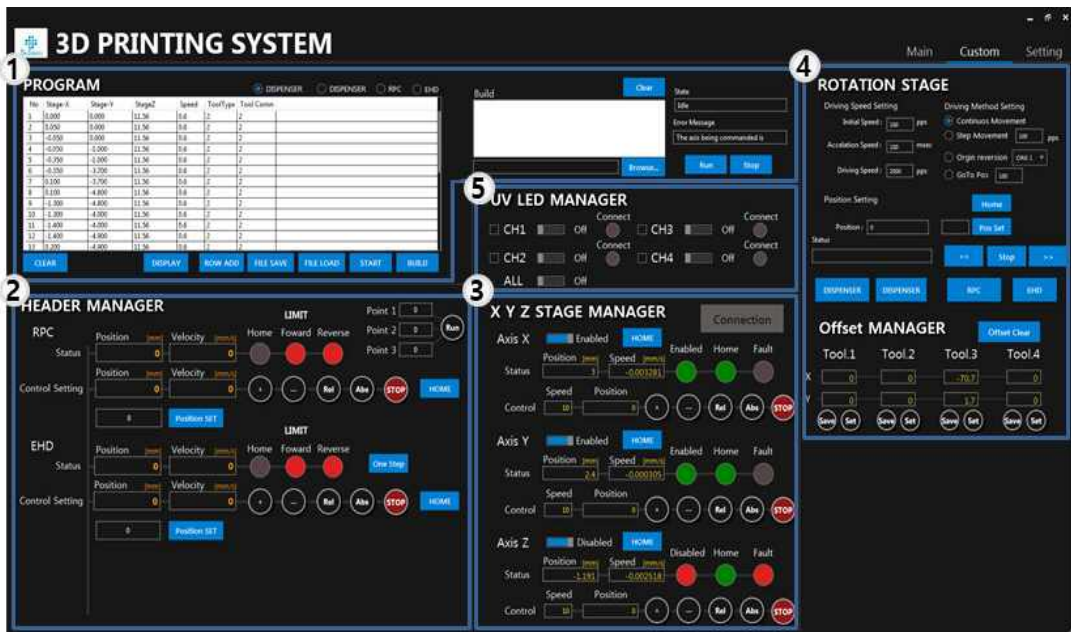


Fig. 4.9 User interface of the integrated process control software(Custom mode)

Table. 4.3. Explanation of the modes and functions in Custom mode

Function of integrated process software(Custom mode)	
1	Create g-code and apply g-code coordinates
2	Position control function for electrode position, rate, etc. of EHD
3	Manual movement control for the X-Y-Z axis and Precise position control of speed, coordinate setting and stage status check
4	Rotate stage settings rotation stage, speed, and process head selection
5	Set up waveform type, frequency, voltage and waveform by function generator

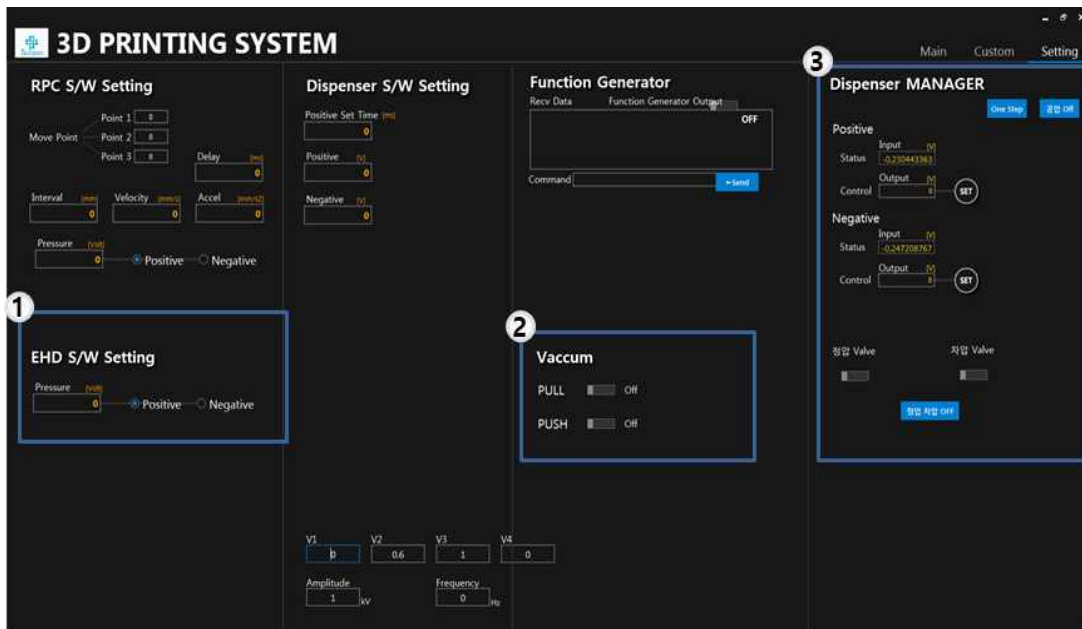


Fig. 4.10 User interface of the integrated process control software(Setting mode)

Table. 4.4. Explanation of the modes and functions in Setting mode

Function of integrated process software(Custom mode)	
1	Input of pneumatic and voltage of EHD head when G-code is input
2	Adsorption on / off function of adsorption plate
3	Pneumatic state value, positive/negative pressure setting of precision flow control system

## 2. 전기수력학 기반 프린팅 헤드 개발

정밀한 전극 패턴을 구현하기 위해 Fig. 4.11와 같은 미세 모세관의 장착이 가능한 전기수력학 기반 프린팅 헤드를 개발하였다. 수~수백 $\mu\text{m}$ 의 다양한 크기의 전극 패턴을 구현하기 위해 500nm 분해능,  $\pm 300\text{nm}$ 의 반복정밀도의 고성능 전극 위치 제어 모터(Kohzu, ZA05A-X101)를 추가하여 전극홀더의 상·하 위치 제어 기능을 구현하였다. 전기력을 인가하는 내부 전극을 헤드 중심에 위치시켜 헤드 내부의 전도성 소재에 대한 균일한 전기장 형성이 가능하고 헤드 내부 전극을 상·하 제어가 가능하게 하여 소재에 인가되는 전기장의 세기 및 분포를 바꿀 수 있어 높은 공정 반복성을 확보할 수 있도록 제작하였다.

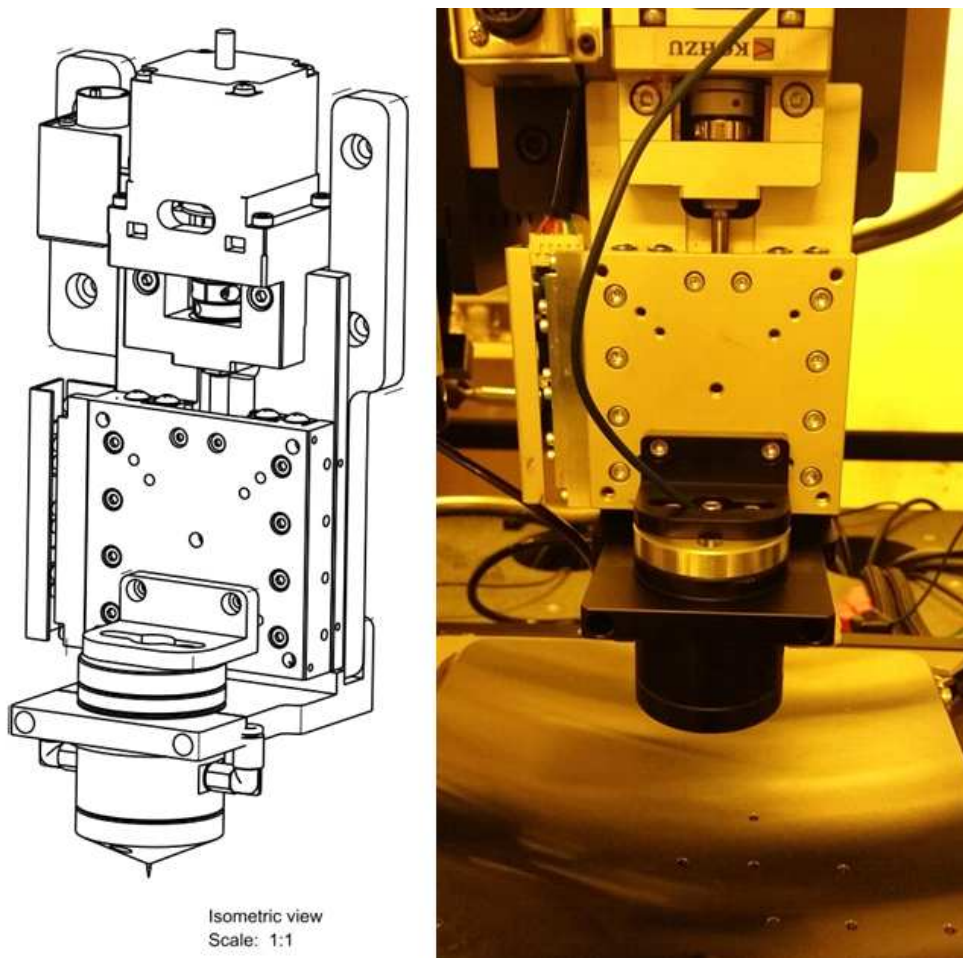


Fig. 4.11 Concept design and fabricated electrohydrodynamic printing head

전기수력학 기반의 프린팅 헤드는 전극 제어부, 챔버부, 노즐부로 구성되어 있으며 조립, 해체 및 세척에 용이하게 설계하였다. Fig. 4.12와 같이 챔버부는 잉크 저장용 챔버, 내부 전극의 중심을 일치시켜 공정 안정성 및 재현성을 확보할 수 있도록 구성하였다. 전극 제어부는 전극 홀더, 상·하 가이드, 내부전극 및 전극 실로 이루어져 있으며 내부전극은 강성이 높은 SUS재질을 채택하였고 전극 홀더와 잉크챔버에 정밀공차를 주어 내부 상·하 이동이 원활하게 이루어지도록 구성하였다. 노즐부는 노즐 홀더, 유리 모세관으로 이루어져 있으며 Fig. 4.12 (a), (b)에 보여지듯이, 정밀공차로 내부전극이 유리 모세관 중심에 일치하도록 설계하였다. 또한 직경 1mm의 유리 모세관 적용이 가능하여 공정 중, 노즐 막힘에 의한 공정 중단 혹은 노즐 사이즈 변경에 유리하도록 개발하였다.

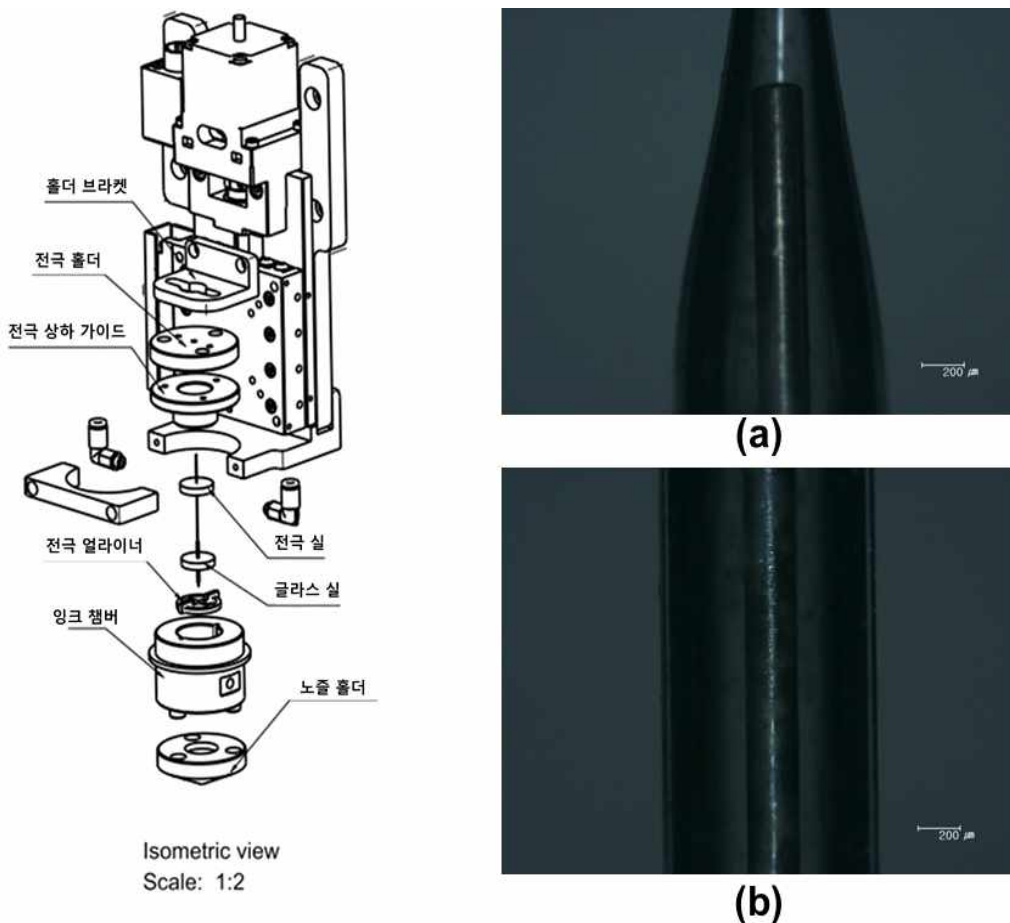


Fig. 4.12 Head component and center alignment of electrode

## V. 전기수력학 기반 미세전극 패턴 공정 실험

### 1. 공정변수에 따른 미세전극 패턴 제작

고 해상도의 미세전극 패턴을 제작하기 위해서 개발된 패터닝 공정 시스템과 전기수력학 기반 프린팅 헤드를 적용하여 미세전극 패터닝 실험을 진행하였다. 미세전극 패턴 형성 공정에서 고려되어야 할 변수는 기관의 종류, 소재 특성, 스테이지 이송속도, 액면 제어 등이 있으며 각각의 변수에 의해 제어 가능한 안정적인 액면을 형성하는 것이 가장 중요한 요소이다. 안정적인 액면의 제어는 인가전압, 공급 압력, 노즐의 이격거리, 주파수, 이송속도 등에 의해 미세 전극의 선 폭 및 해상도 제어가 가능하다.

본 연구에서는 안정적인 액면의 형성과 고 해상도의 미세전극 패턴 구현 및 센서 소자 응용을 위해 계단식 임의파형인 멀티 스텝 펄스 파형(multi step pulsed wave)을 적용하여 액면의 안정성 및 균일성을 확보하였다. Fig. 5.1와 같이 원활한 실험을 위해 초기 공정 실험을 통하여 노즐의 이격거리, 주파수에 대한 공정 변수 조건을 확보하고 인가전압, 공급 압력 2가지 공정 변수에 따른 미세전극 패턴의 변화를 분석하였다.

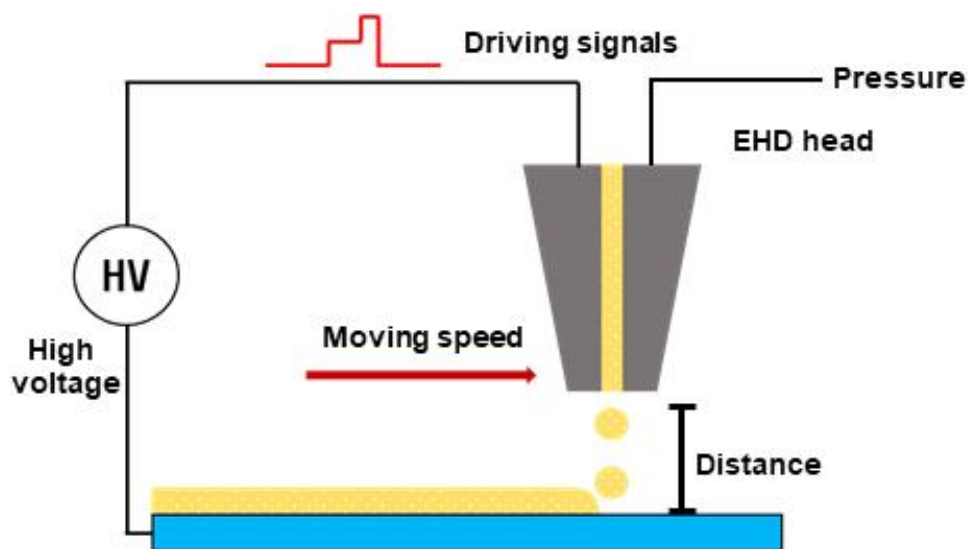


Fig. 5.1 Process parameters of electrohydrodynamic experimental printing

## 1) 미세전극 패턴 제작을 위한 초기 공정 조건 확립

### (1) 토출 파형에 따른 토출 안정성 및 균일성 확보 실험

전기수력학 기반 프린팅 기술의 DOD(drop on demand) 모드 공정은 요구적출 방식으로 토출량 제어에 효과적이기 때문에 균일한 미세 액적의 토출에 적합하며 토출 전압 파형은 다양한 형태로 적용 가능하다. 기존에 DOD 모드 공정 연구에서는 대부분 사각파형(square waveform)을 사용하고 있다. 사각파형에서의 변수는 인가전압, 파형의 듀티비(duty ratio), 주파수이며 인가전압이 커지면 토출 액적의 크기를 줄일 수 있으나, 바이어스 전압(bias voltage)와의 폭이 커져 위성액적(satellite)이 발생하거나 액적이 불균일하게 토출되는 문제가 발생한다.

위와 같은 토출의 불균일성을 해결하고 미세액적을 안정적으로 토출 시키기 위해 본 연구에서는 인가전압을 단계적으로 증가시켜 안정적인 액면을 형성할 수 있는 멀티스텝 펄스파형을 개발하였다. 개발한 멀티스텝 펄스파형의 형태와 각스텝에서의 액면의 변화는 Fig. 5.2와 같다. 멀티스텝 펄스파형에서  $V_a$ 는 바이어스 전압,  $V_b$ 는 중간 전압,  $V_c$ 는 토출전압으로 인가전압을 점차적으로 상승시킨다.

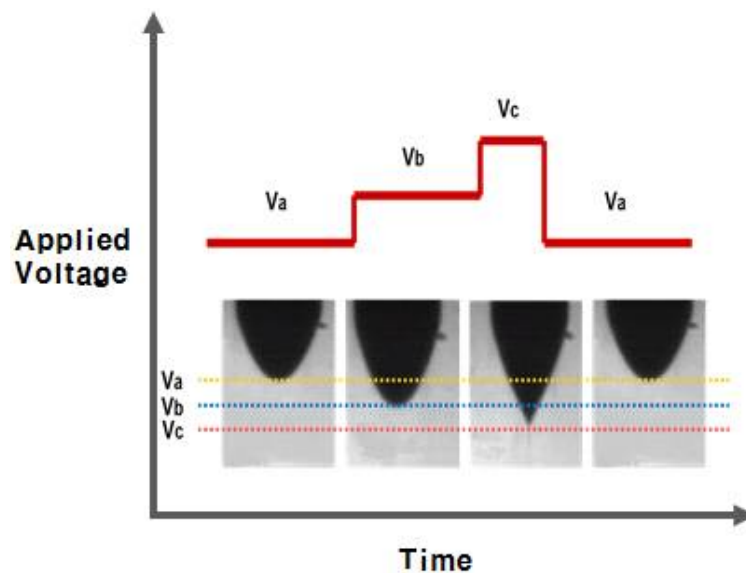


Fig. 5.2 Multi step pulsed waveform



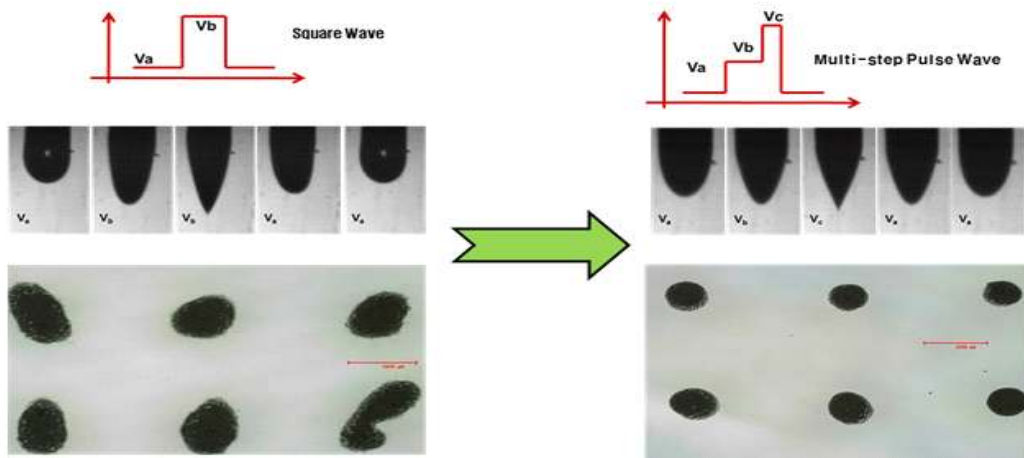


Fig. 5.3 Compared to the square waveform and multi step pulsed waveform

전도성 소재에 대한 토출 안정성 및 균일성 확보를 위해 기존의 사각파형과 멀티스텝 펄스파형에 대한 비교실험을 진행한 결과, Fig. 5.3과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 사각파형에서는 바이어스 전압과 토출 전압만으로 구성되어 있어 순간적인 인가전압에 의해 토출이 이루어지며 반복되는 주파수 구간에서의 슬루레이트(slew rate)가 급격히 증가하는 전압을 보간(interpolation)할 수 없어 위성액적 발생 및 토출 안정성이 떨어진다. 이에 반해, 멀티스텝 펄스파형은 단계적으로 인가전압을 상승시켜 고속 스위칭 시 슬루레이트가 거의 존재하지 않아 액면의 진동이 적고 안정적인 액면을 형성하여 기존 사각파형에 비해 균일한 토출이 가능하다.

## (2) 미세전극 패턴 형성을 위한 노즐 이격거리 최적화 실험

전기수력학 기반 프린팅 공정은 고전압을 헤드에 직접 인가하여 액적을 토출하기 때문에 전압인가 시, 노즐 끝단에 강한 전기장이 형성되어 노즐 이격거리가 낮을 경우, 플레이트의 재질 혹은 기판의 재질에 따라 노즐 막힘, 노즐 탄화 현상 등이 발생할 수 있다. 또한 노즐 이격거리가 높아질수록 전기장의 세기가 약해지면서 액적 토출에 더 많은 에너지 즉 고전압을 필요로 하게 되어 낮은 에너지로 안정적인 토출을 노즐에 손상을 주지 않는 최적의 이격거리를 찾는 것이

중요하다. 따라서 최적의 이격거리 확보를 위해 노즐 이격거리  $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 에 대한 실험을 진행하였고 Fig. 5.4와 같이 노즐의 이격거리에 대한 실험 결과를 나타내었다. Fig. 5.4 (a), (b)에서 보여지듯이  $50\mu\text{m}$  이하에서는 강한 전기장 형성에 의해 스파크가 발생하여 노즐이 탄화되거나 노즐 끝단 전도성 소재의 솔벤트가 증발하여 노즐막힘 현상이 발생하며, Fig. 5.4 (c), (d)에서 보여지듯이 액면이 기관 표면에 접촉이되어 액적퍼짐 현상이 발생하였다.  $150\mu\text{m}$  이상 이격거리에서는 더 높은 인가전압을 요구하여 패턴형성은 가능하지만 안정적인 액적 토출을 형성하기에는 어려움이 있다. 본 실험을 토대로 노즐 이격거리  $100\mu\text{m}$ 에서 안정적인 액적 토출을 확인하였고 이후 모든 실험에서  $100\mu\text{m}$  이격거리를 고정하여 실험을 진행하였다.

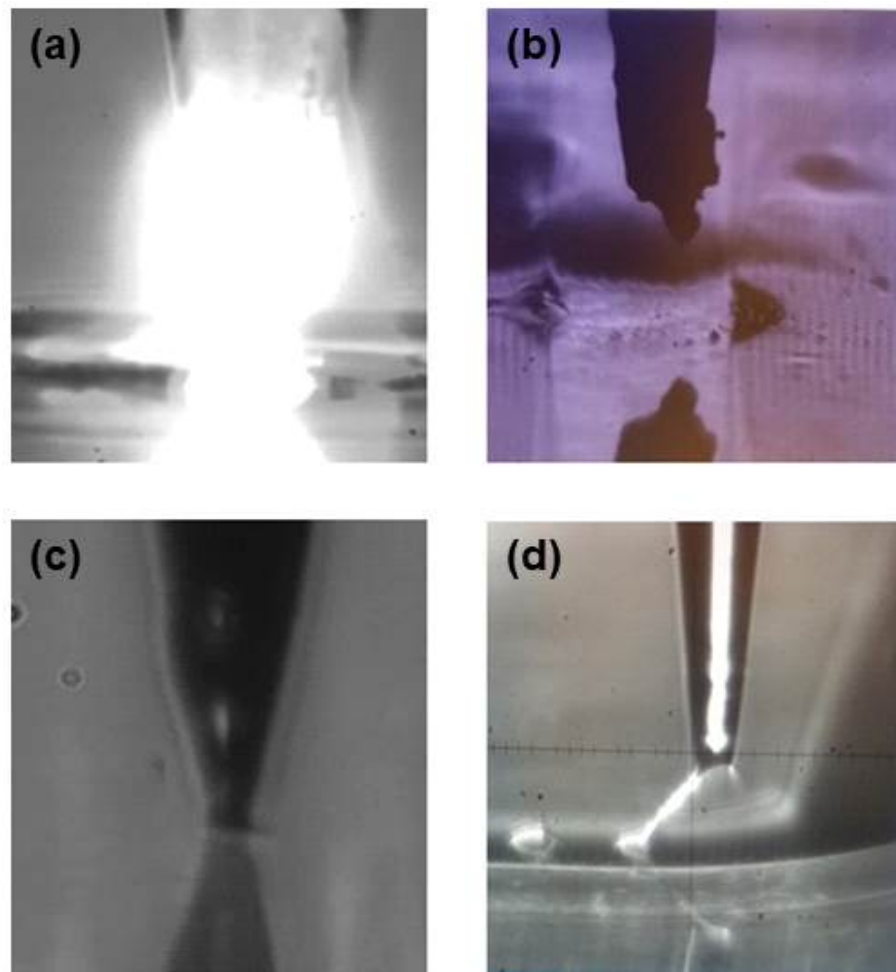


Fig. 5.4 Effects of distance between nozzle and substrate



(3) 토출 주파수에 따른 라인패턴 형성 실험

전기수력학 기반 프린팅 공정의 DOD(drop on demand)모드에서 토출주파수는 1Hz당 1개의 액적을 형성하게 되며 이를 원활한 라인 패턴으로 형성하기 위해서는 토출 액적 직경, 토출 주파수, 이송 속도의 적절한 입력값이 이루어져야 한다. 본 연구에서는 토출 주파수에 따른 라인패턴 형성 조건 확보를 목표로 하였으며 20 $\mu$ m의 토드를 생성할 수 있는 조건에서의 토출 주파수에 대한 라인패턴 형성 시기를 분석하였다. 실험을 위해 Table. 5.1.과 같은 공정조건에서 토출 주파수에 따른 패턴 결과를 관찰하였고 이에 따른 액적 직경, 토출 주파수, 이송속도의 상관관계를 유추하였다.

Table. 5.1. Parameters of the discharge frequency experiment

Classification	Setting value
Ink	Ag nanoparticle ink(Paru, 300cp)
Nozzle size	40 $\mu$ m
Substrate	4inch glass substrate
Velocity	1mm/s
<b>frequency</b>	<b>10Hz - 200Hz</b>
Voltage	1.0 kV
Pressure	0 kPa
Stand off	100 $\mu$ m

Fig. 5.5는 토출 주파수에 따른 실험 결과를 나타내며 20 $\mu$ m 직경의 액적 드롭 시, 50Hz 이하에서는 액적 형태의 패턴이 형성이 되고 150Hz 이상 주파수 입력 시, 액적 중첩 구간이 감소함에 따라 패턴 선폭이 크게 증가하였으며 중복 토출에 의한 위성드롭이 발생하였다. 또한, 액적 토출 중 높은 토출 주파수로 인해 액면 형성이 불안정하여 불규칙적으로 라인 패턴과 토드 형태의 패턴이 혼합으로 발생하였다. 원활한 라인패턴의 형성은 80Hz에서 형성되기 시작하였으며 100Hz에서 선폭의 편차가 매우 낮은 안정적인 라인패턴 형성을 Fig. 5.6과 같이 결과 그래프를 통해 확인 가능하였다.

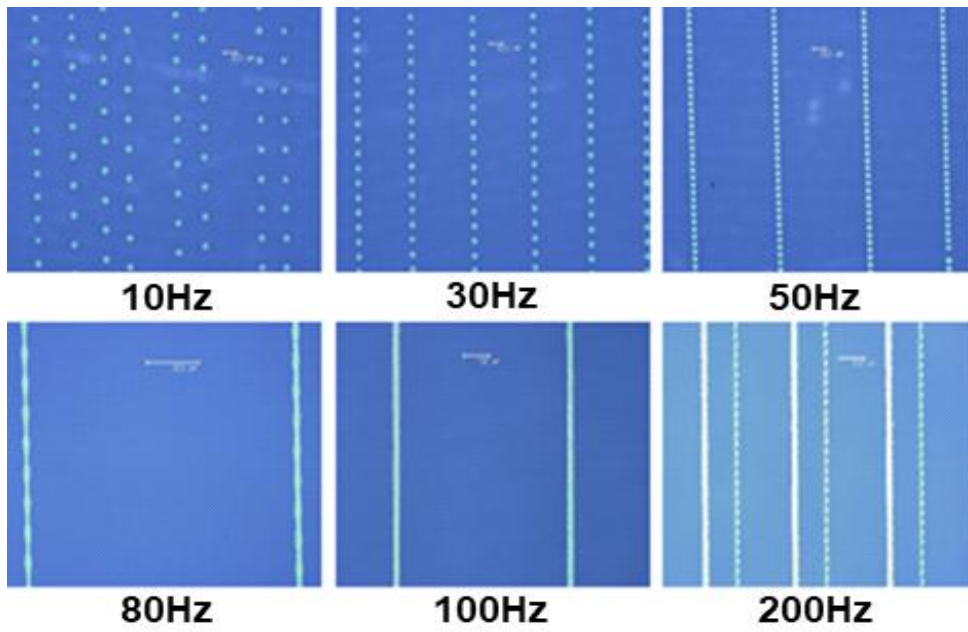


Fig. 5.5 Microscope image of line pattern according to discharge frequency

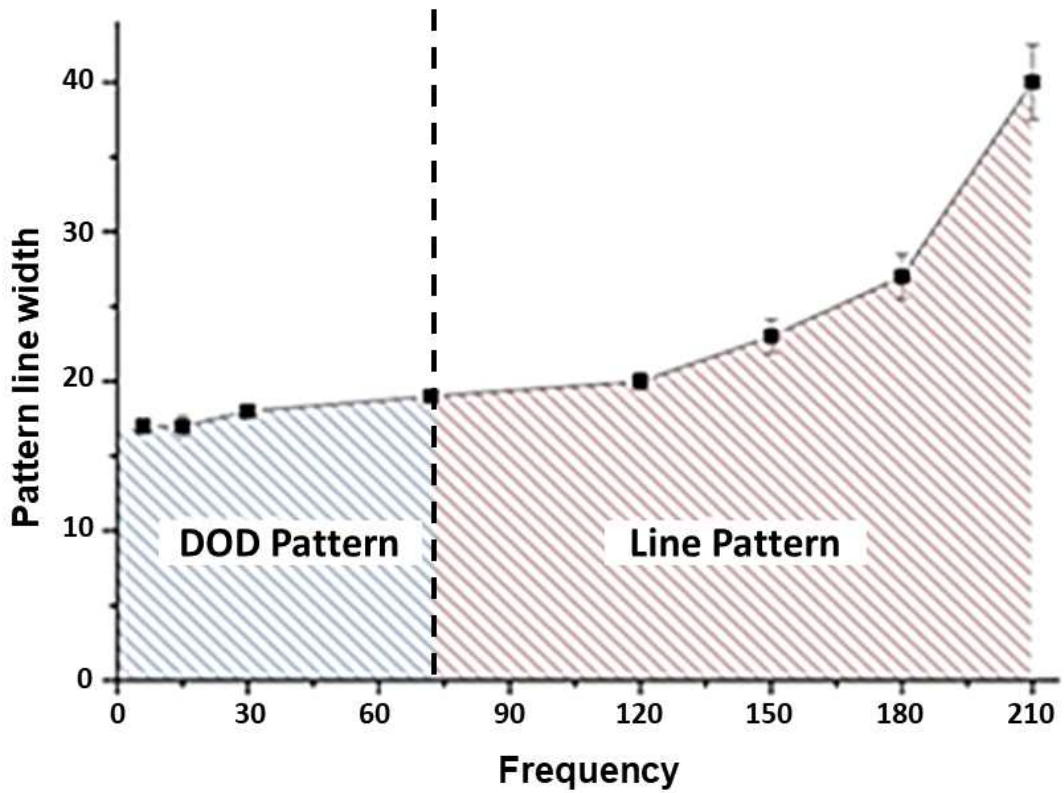


Fig. 5.6 Results of line pattern width according to frequency

## 2) 인가전압 조건에 따른 토출 실험 및 결과

위의 초기 공정 조건 확립 실험을 바탕으로 인가전압에 따른 전기수력학 기반 프린팅 공정을 통해 안정적인 미세 전극패턴의 형성 범위를 분석하고자 하였다. 미세전극 패턴 선폭 확보를 위해 유리 기판상에 전기수력학 기반 프린팅 공정 주요 변수인 인가전압 따른 패턴링 실험을 진행하였고 그 외 공정 변수 설정값은 Table 5.2와 같다. 노즐 이격거리는 탄화현상이 일어나지 않는 100 $\mu$ m로 설정하였고 토출 주파수와 이송속도는 타겟으로 하는 토출 액적의 사이즈 10 $\mu$ m로 설정하여 각각 200Hz, 1mm/s으로 고정하여 실험을 진행하였다.

Table. 5.2. Parameters of the discharge input voltage experiment

Classification	Setting value
Ink	Ag nanoparticle ink(Paru, 300cp)
Nozzle size	20 $\mu$ m
Substrate	4inch glass substrate
<b>Velocity</b>	<b>0.3kV - 1.0 kV</b>
frequency	0 kPa
Voltage	200Hz
Pressure	1mm/s
Stand off	100 $\mu$ m

전도성 소재의 토출 가능한 최저 인가전압은 0.3kV로 0.3kV에서 0.1kV씩 증가시키며 1.0kV까지 미세전극 패턴링 공정 실험을 진행하였고, 인가전압에 따른 미세전극 패턴링 실험 결과에 대해 평균 선폭과 선폭 편차에 대해 1차선형 회귀 분석을 통하여 Fig. 5.7와 같은 결과를 얻었다. 인가전압 1.0kV에서 평균 16.3 $\mu$ m였던 평균선폭이 0.3kV에서 5 $\mu$ m까지 감소하였으며 인가전압이 증가함에 따라 미세전극 선폭이 증가하였다. 인가전압 0.8kV~1.0kV 구간에서 선폭의 편차가 증가하는 현상은 토출에너지에 의해 토출량이 증가하면서 안정적인 액면이 형성되지 않을 뿐만 아니라 액적 토출의 중첩구간 증가에 따라 토출이 원활하게 형성되지 않는 것으로 예상된다. 인가전압 0.3kV~0.5kV 구간에서 7 $\mu$ m 이하의 평균 선폭을 확인하였지만 선폭의 편차가  $\pm 0.3$  이상으로 패턴의 균일성이 감소되며,

낮은 인가전압으로 인하여 토출이 되지 않는 구간이 발생하므로 안정적인 패터닝 형성이 불가능하였다. 인가전압 0.6kV에서 평균 선폭  $7.6\mu\text{m}$ , 편차  $\pm 0.09$ , 인가전압 0.7kV에서 평균선폭  $8.3\mu\text{m}$ , 편차  $\pm 0.11$ 로 비교적 안정적인 미세전극 패터닝을 확보하였고 전압 구간에서의 패터닝 결과는 Fig. 5.8와 같다.

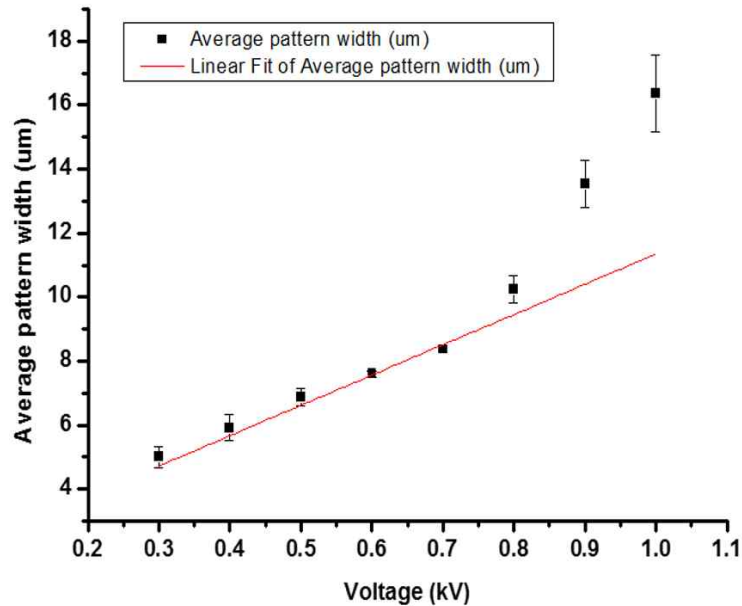


Fig. 5.7 Results of line pattern width according to input voltage

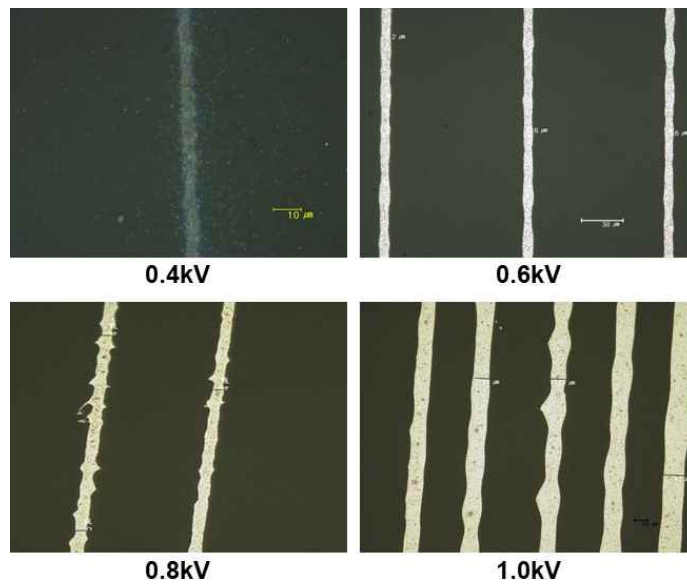


Fig. 5.8 Microscope images of line pattern according to input voltage

### 3) 노즐 압력에 따른 토출 실험 및 결과

인가전압에 따른 미세전극 패터닝 실험결과 중 안정적인 액면 형성과 비교적 안정적인 토출이 가능하였던 인가전압 조건을 기반으로 공급압력에 따른 미세전극 패터닝 실험을 진행하였다. 미세전극 패터닝 실험은 고정변수를 Table. 5.3와 같이 고정변수를 인가전압 0.6kV, 토출 주파수 200Hz, 노즐 이격거리 100 $\mu$ m, 이송속도 1mm/s로 설정하여 진행하였다. 전도성 소재의 토출 가능 최저 공급압력은 -0.2kPa로 -0.2kPa에서 0.1kPa씩 공급압력을 증가시키며 0.2kPa까지 패터닝 실험을 진행하였고 실험 결과에 대해 평균 선폭 및 편차는 1차 선형 회귀 분석을 통하여 Fig. 5.9와 같이 나타내었다. 공급압력 0.2kPa에서 14.9 $\mu$ m였던 평균 미세전극 선폭이 -0.2kPa에서는 6.1 $\mu$ m까지 감소하였으며, 공급압력이 감소함에 따라 미세전극 패턴 선폭이 감소함을 확인하였다. 공급압력 0.1kPa 이상에서는 전기수력학 기반 프린팅 헤드 노즐에 공급되는 소재 공급량이 많아 발생하는 불안정한 액면으로 인해 Fig. 5.10와 같이 균일한 미세전극 패턴의 구현이 힘들고 토출량 증가로 증착된 패턴(bulging pattern)으로 형성되며 공급압력 -0.1kPa에서 평균선폭 6.9 $\mu$ m, 편차  $\pm 0.12$ 로 안정적인 액면의 형성을 예상할 수 있으며 높은 균일도를 갖는 7 $\mu$ m급의 미세전극 패턴을 확보하였다.

Table. 5.3. Parameters of the pressure experiment

Classification	Setting value
Ink	Ag nanoparticle ink(Paru, 300cp)
Nozzle size	20 $\mu$ m
Substrate	4inch glass substrate
Velocity	0.6kV
<b>frequency</b>	<b>-0.2kPa - 0.2kPa</b>
Voltage	200Hz
Pressure	1mm/s
Stand off	100 $\mu$ m

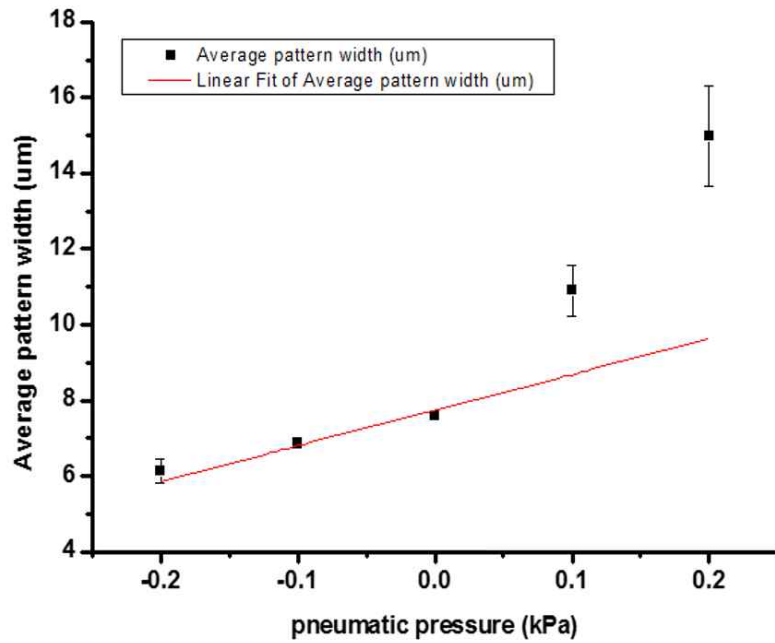


Fig. 5.9 Results of line pattern width according to pressure

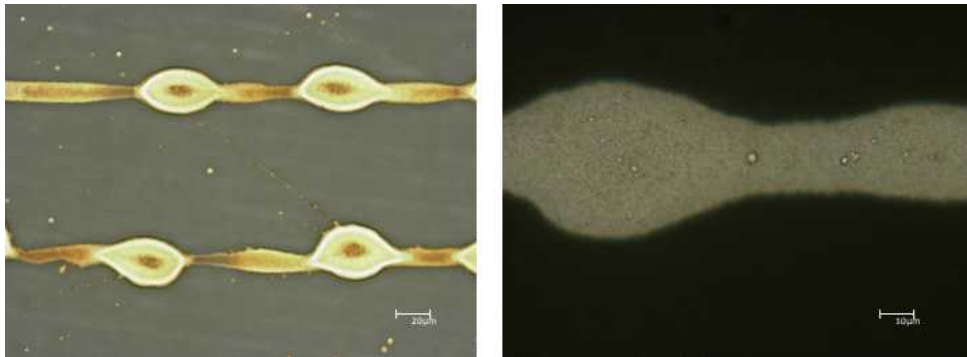


Fig. 5.10 Microscope images of bulging pattern according to pressure

#### 4) 미세전극 패턴 결과 분석

전기수력학 기반 프린팅 공정의 인가전압, 공급압력 변수 제어를 통해 미세전극 패턴의 토출 반복성 및 성능을 분석하였다. 상기 최적화 조건인 인가전압 0.6kV, 공급공압 -0.1kPa, 토출 주파수 200Hz, 노즐 이격거리 100 $\mu$ m, 이송속도 1mm/s에서 1mm 길이의 미세전극 패턴을 3회 반복하여 패터닝 공정을 진행하였다. 토출된 미세전극을 전자현미경(BX51M, OLYMPUS)을 통해 측정된 결과,

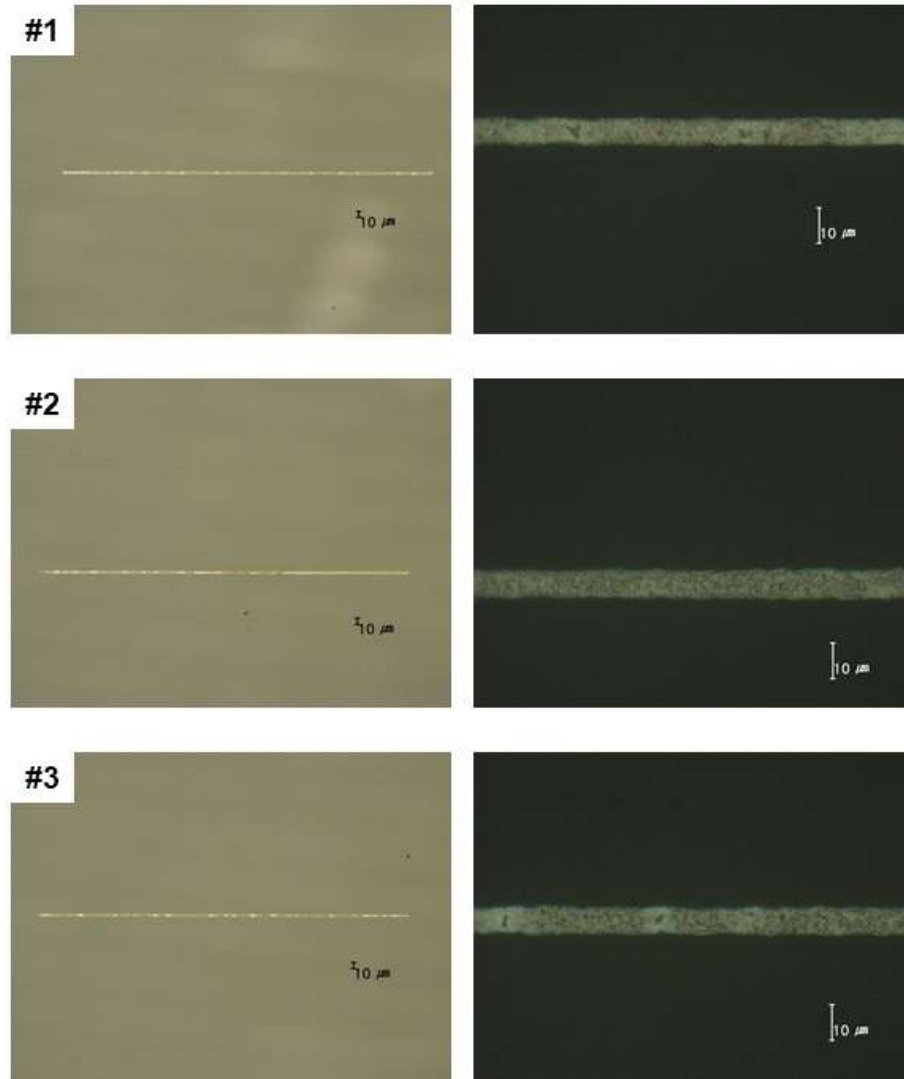


Fig. 5.11 Microscope images of  $7\mu\text{m}$  electrode pattern

Fig. 5.11와 같이 선폭  $7\mu\text{m}$ , 길이  $1\text{mm}$ 을 갖는 균일한 미세전극 패턴을 확인하였고 나노분석주사전자현미경(SEM, SUPRA-55VP) 통한 측정 결과를 Fig. 5.12와 같이 나타내었다.

또한, 패턴의 선저항을 확인하기 위해 3차원 나노형상 측정기(WT-250, NANOSYSTEMS)을 통해 Fig. 5.13와 같이 미세전극 패턴의 3차원 형상을 측정하였고 선폭  $7\mu\text{m}$ , 높이  $1\mu\text{m}$ 로 측정된다. 이를 기반으로 미세전극 패턴의 선저항을 측정한 결과 길이  $1\text{mm}$ 당  $22.71\Omega$ 으로 측정 되었다.



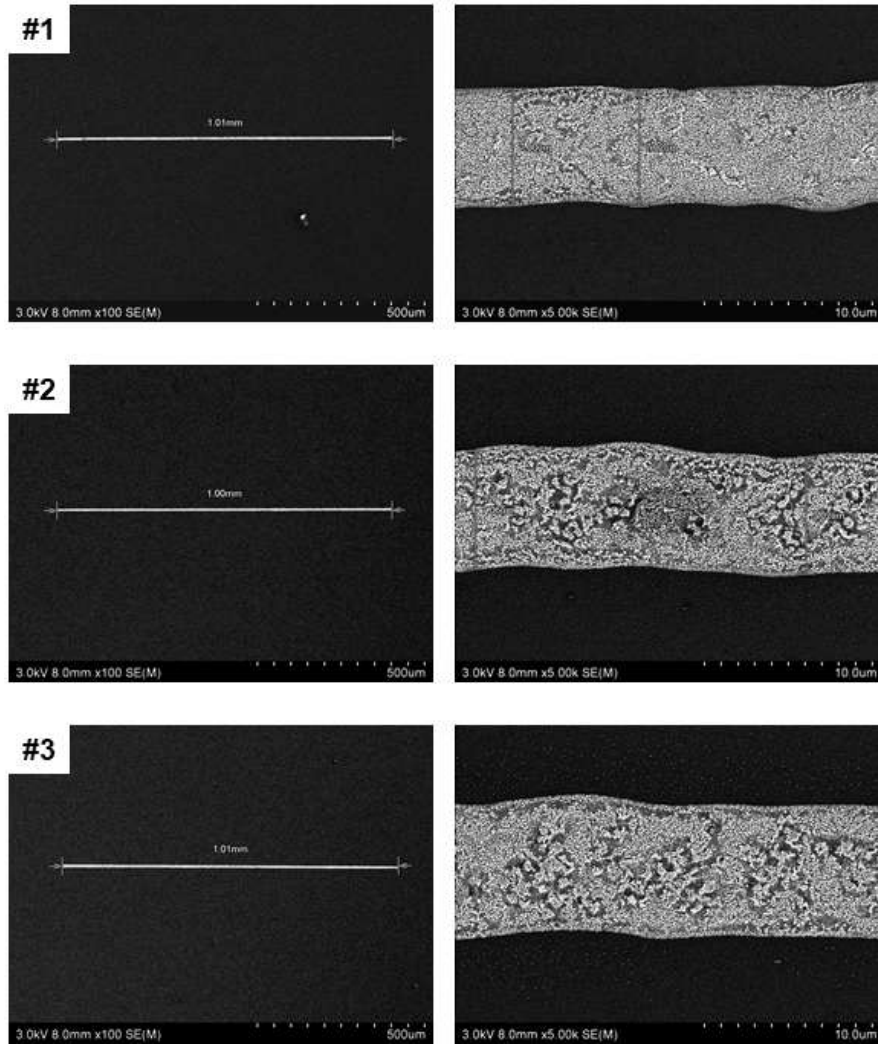


Fig. 5.12 FE-SEM image of  $7\mu\text{m}$  electrode pattern

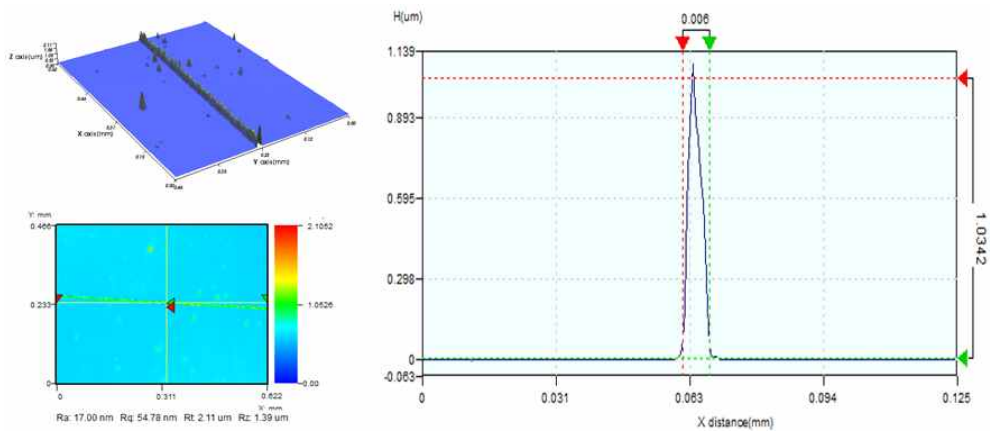


Fig. 5.13 3D profile image of  $7\mu\text{m}$  electrode pattern



본 장에서의 실험을 통하여 전기수력학 기반 프린팅 공정 기술의 공정 변수 제어를 통하여  $10\mu\text{m}$  이하의 미세전극 패턴 제작의 가능성을 실험적 검증을 통하여 확인하였다. 이러한 비접촉식 용액공정을 이용한 미세전극 패턴 제조 기술은 기존의 진공증착 기술과 비교 할 때, 높은 소재 사용 효율, 저가의 공정비용, 친환경적 공정 기술 등의 장점들을 가지고 있다. 또한 헤드 주요 공정 변수 제어를 통하여 미세전극 패턴 뿐만 아니라 수~수백 $\mu\text{m}$ 의 다양한 사이즈를 갖는 전극 패턴을 제작 가능하여 전극 패턴을 필요로하는 다양한 분야의 적용 범위 확장이 가능할 것으로 예상된다.

## 2. 전기수력학 기반 전기방사 공정 실험

나노섬유를 제조할 수 있는 방법으로는 전기방사법(electrospinning)이 대표적으로 알려져 있다. 전기방사법은 다양한 고분자의 적용과 기계의 단순성, 무엇보다도 상업화의 가능성의 측면에서 볼 때 나노섬유 제작에 있어서 가장 기대되는 기술이다. Fig. 5.14에서 보는바와 같이 전기수력학 기반의 전기방사 공정에서 주요 공정 변수는 어느 정도의 전압을 가해주어야 원활한 젯(jet)이 형성되는 것인지, 전기방사가 안정적으로 실시되기 위해 발생하는 전압, 제조한 용액 으로부터 전기방사를 실시할 경우 섬유의 형성 가능여부 등이다.

본 연구에서는 전기수력학 기반 프린팅 메커니즘을 기반으로 고분자 소재의 함량 및 인가전압에 따른 나노섬유의 형성 과정에 대해 실험과 분석을 진행하였으며, 제작된 나노섬유를 이용하여 센서소자에 응용 연구를 수행하였다.

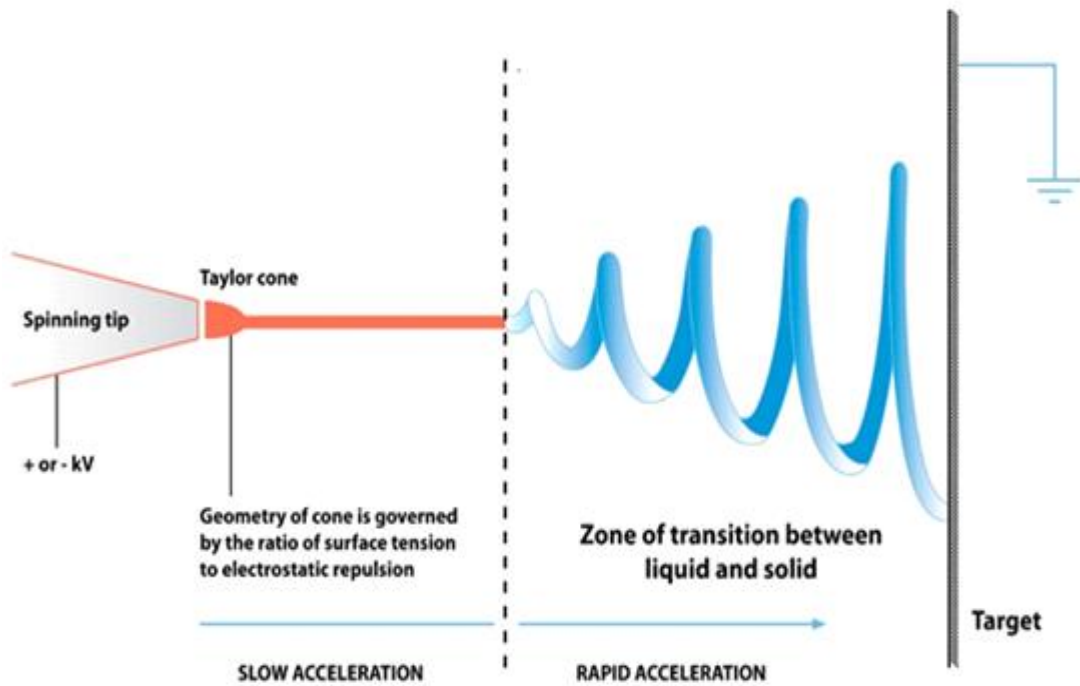


Fig. 5.14 Principle of electrospinning process

전기수력학 기반 전기방사 공정의 원활한 나노섬유 제작을 위하여 소재 함량에 대한 공정 연구를 진행하였다. 나노섬유 제작 공정에 사용된 고분자 소재는 PCL(polycaprolacton)이며, PCL은 주석 옥토 에이트와 같은 촉매를 사용하여  $\epsilon$ -caprolactone 개환 중합에 의해 제조되며, 최근  $\epsilon$ -caprolactone의 개환 중합을 위해 광범위한 촉매로 사용되고 있다. PCL 용액의 제조 방법은 Table. 5.4과 Fig. 5.15와 같이 나타내었으며 비드 타입의 PCL( $M_w = 80,000$ , Sigmaaldrich)와 메탄올(Methanol) 및 클로로폼(Chloroform)을 함량에 따라 PCL 비드의 용량을 조절한 뒤, 자석 교반기(magnetic stirrer)를 사용하여 wt%가 다른 PCL 용액을 37°C, 1000RPM 조건에서 12시간 동안 교반하여 제작하였다. 제작된 PCL 용액의 점도 특성을 진동식 점도계(VM-10A, SEKONIC) 측정한 결과 10wt%, 15wt%, 20wt% 용액에 각각 507cps, 708cps, 842cps의 점도 값을 확인하였다.

Table. 5.4 PCL recipe by content

Materials	PCL(10wt%)	PCL(15wt%)	PCL(20wt%)
PCL(g)	2.63	3.94	5.25
Methanol(mL)	5	5	5
Chloroform(mL)	15	15	15

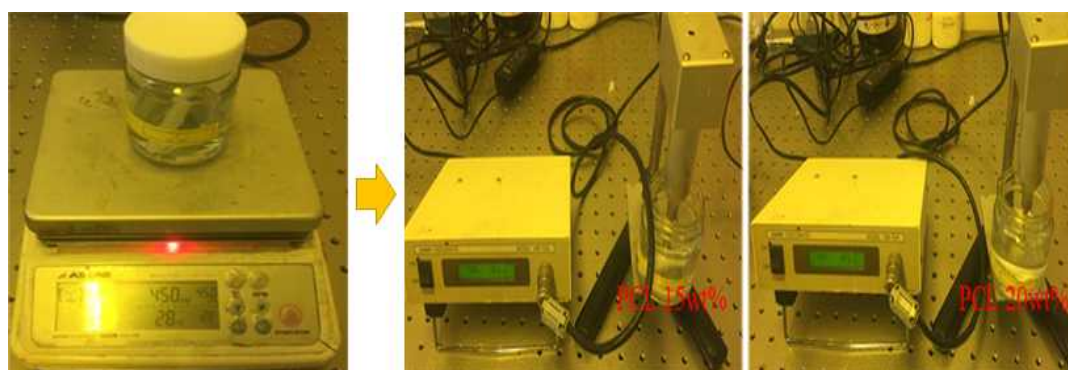


Fig. 5.15 Fabrication method of PCL solution

Table. 5.5 Parameters of the according to contents experiment

Parameters	Values
Applid voltage(kV)	5kV~15kV
Flow rate(ml/hr)	0.4
Stand-off(mm)	150
In-nozzle size(um)	460
material contents(wt%)	10, 15, 20
Time(min)	5

제작된 PCL 용액에 대해 함량 별 토출 경향을 확인하였고, Table. 5.5와 같이 함량 10wt%, 15wt%, 20wt%에서 노즐 사이즈 21G(460 $\mu$ m), 유량 1ml/hr, 노즐 이격거리 150mm 공정조건을 적용한 뒤, 5kV~15kV 인가전압 조건에서 각 함량 별 안정적인 cone-jet 구간에서의 나노섬유의 형성을 관찰하였다. PCL 용액 함량에 따른 나노섬유의 토출 실험 결과, Fig. 5.16와 같은 결과를 확인할 수 있었고 Fig. 5.16 (a)는 PCL 소재에 대한 안정적인 cone-jet 형성을 나타내며, Fig. 5.16 (b)는 PCL 함량 10wt%, 인가전압 7.6kV 조건에서의 결과 이미지이다. 10wt% 용액의 결과에서는 나노섬유가 형성되지 않았고 낮은 함량으로 인해 드롭 형태의 액적이 토출되는 것을 알 수 있다. Fig. 5.16 (c)는 PCL 함량 15wt%, 인가전압 8.4kV 조건에서의 결과 이미지이고 나노섬유가 형성되어 토출이 이루어지지만 토출 도중 PCL 용액의 원활한 연신(elongation)이 이루어지지 않아 미세한 액적과 나노섬유가 동시에 토출되는 것을 알 수 있다. Fig. 5.16 (d)는 PCL 함량 10wt%, 인가전압 9kV에서의 결과 이미지이며, 수백nm 급의 나노섬유가 원활하게 토출되는 것을 알 수 있다. 본 실험 결과를 토대로 고분자 용액의 함량에 대한 나노섬유의 토출 경향을 확인할 수 있었고 함량 20wt%의 PCL 용액에서 원활한 나노섬유의 토출이 이루어짐을 확인하였다.

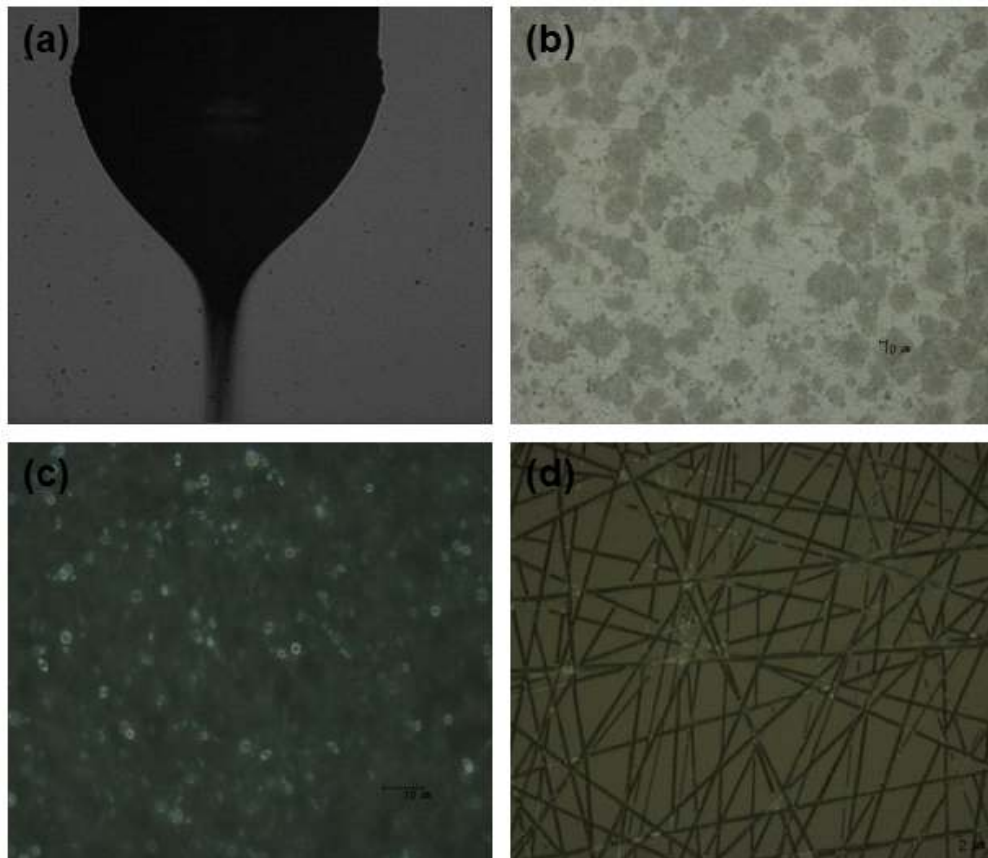


Fig. 5.16 Microscope images of PCL nanofiber discharge by contents

앞서 진행 된 함량 별 전기방사 실험을 기반으로 20wt%의 PCL 용액에 대해 인가전압에 따른 토출실험을 진행하였다. 실험에 적용된 공정 조건은 Table. 5.6 와 같으며, 먼저 인가전압에 따라 가장 안정적인 나노섬유의 형성을 확인하고 방 사시간에 대한 나노섬유의 토출 경향을 확인하였다. Fig. 5.17는 5kV~15kV 인가 전압 조건에서의 나노섬유 형성 결과를 나타내며, Fig. 5.17 (a)와 같이 인가전압 5kV에서는 나노섬유가 형성되지만 유량에 대해 전압에 따른 용액 토출량이 부족하여 토출 도중 액면이 유지되지 못하고 드롭 형태의 액적이 동시에 토출되는 것을 확인하였다. Fig. 5.17 (b)는 9.2kV에서의 나노섬유 형성 결과를 나타내며, 약 300nm급의 균일한 나노섬유의 형성이 이루어짐을 확인하였다. Fig. 5.17 (c), (d)는 각각 12kV, 14kV에서의 나노섬유 형성 결과이며, 높은 인가전압으로 인해 노즐에 형성된 액면이 불안정해져 나노섬유의 선포 제어 어렵고 빠른 용매의 증발로 인해 노즐 탄화 현상 및 노즐 막힘현상이 발생하였다.

Table. 5.5 Parameters of the according to contents experiment

Parameters	Values
Applied voltage(kV)	5kV~15kV
Flow rate(ml/hr)	0.4
Stand-off(mm)	150
In-nozzle size(um)	460
material contents(wt%)	20
Time(min)	1, 3, 5, 7

인가전압에 따른 나노섬유 토출 실험 결과, 인가전압에 따라 나노섬유의 형성이 변화함을 알 수 있었고 9.2kV에서 가장 안정적인 나노섬유의 형성을 확인하였고 나노섬유의 형성 결과를 더 자세히 관찰하기 위해 FE-SEM을 이용하여 측

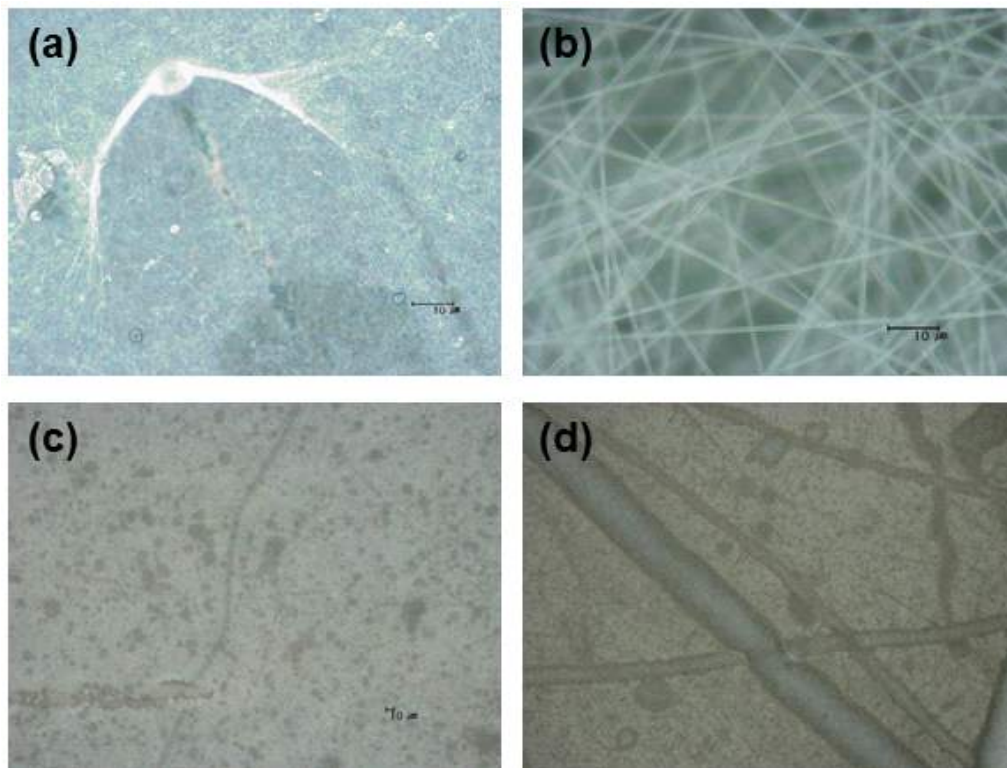


Fig. 5.17 Microscope images of PCL nanofiber discharge by input voltage



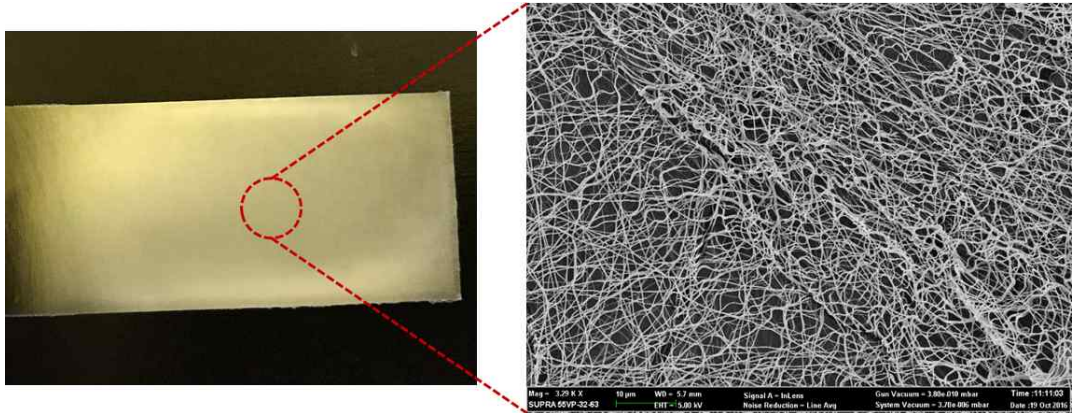


Fig. 5.18 FE-SEM images of PCL nanofiber

정을 진행하였고, Fig. 5.18와 같이 수백 나노급의 균일한 나노섬유가 형성됨을 확인하였다.

본 연구에서는 전기수력학 기반 프린팅 공정을 적용하여 소재 및 주요 공정변수 제어에 따라 젯이 형성되지 시작하는 소재의 함량, 연속적으로 안정된 젯이 형성되는 임계전압을 확인하였고, 본 공정 적용을 통해 미세 패터닝에서 분무, 나노섬유의 제작까지 다양한 공정설정 및 생성이 가능하다. 고분자를 이용한 나노섬유의 제작은 적용되는 고분자의 종류, 나노섬유의 형태에 따라 생체적합성, 생체분해성, 화학적·생물학적 무독성 등의 특성을 가지며 이를 통하여 생명과학, 조직공학 지지체, 여과 매체, 나노센서 등 다양한 분야의 응용이 가능할 것으로 예상된다.

## VI. 전기수력학 기반 프린팅 공정을 이용한 센서소자 응용 연구

### 1. 용존·활성 산소 센서 응용 연구

전기수력학 기반의 마이크로 패터닝 공정의 바이오 분야 응용을 위한 이중소재 기반의 바이오 센서 제작 공정 실험을 진행하였다. 본 기술은 상압·상온 공정 조건에서 다이렉트 패터닝 공정이 가능하고, 원하는 지점에서의 선택적 토출로 다양한 소재 및 형상을 갖는 센서 패턴의 제작이 가능하다.

본 연구에서는 개발된 전기수력학 기반 프린팅 시스템을 이용하여 다이렉트 패터닝 기반의 용존·활성 산소 센서를 개발하였으며, 인쇄된 센서의 검출 특성 분석을 통하여 바이오 센서 분야에서의 응용 가능성을 확인하였다.

#### 1) 전기수력학 프린팅 시스템 기반의 용존·활성 산소 센서 패터닝 연구

본 연구에서는 개발된 전기수력학 기반 프린팅 시스템을 통하여 금/은 이중소재에 대해 각각의 센서 패턴을 싱글빌드로 제작하고자 하며 센서패턴 제작 과정의 개요도는 Fig. 46와 같다. 용존·활성 산소 센서는 작업 전극(working electrode), 상대 전극(counter electrode), 기준 전극(reference electrode) 3개의 센서 패턴으로 구성되었으며, 프린팅 시스템 상에 2개의 전기수력학 기반 프린팅 헤드를 장착하여 금/은 전도성 잉크에 대한 센서 패턴을 제작하였다. 센서 패턴 제작 공정변수는 Table. 6.1와 같이 적용하였고 총 4 단계의 공정 순서로 센서 패턴을 제작하였다. Fig. 6.1 (a)에서는 첫 번째 전기수력학 기반 프린팅 헤드에 금 잉크를 적용하여 작업 전극과 상대 전극 패턴을 제작한 뒤, Fig 6.1 (b)와 같이 80°C에서 5분간 건조 과정을 거친다. 그리고 두 번째 전기수력학 기반 프린팅 헤드를 통해 Ag 잉크를 적용하여 Fig. 6.1 (c)와 같이 기준 전극 패턴 및 작업 전극과 상대 전극의 전극패드를 제작한 뒤, Fig 6.1 (d)와 같이 150°C에서 1시간 소결 과정을 거친다.



Table. 6.1 Parameters of the DO/ROS sensor experiment

Classification	Setting value
Ink	Ag nanoparticle ink(Paru, PG-007)
	Au nanoparticle ink(Frounhofer, Au-LT-20)
Nozzle size	150 $\mu$ m
Substrate	4inch glass substrate
Voltage	1.6kV
Pressure	-0.2kPa
Frequency	100Hz
Velocity	4mm/s
Stand-off	100 $\mu$ m

센서 패턴의 소결 조건을 건조(drying)와 소결(Sintering) 두 단계로 나누어 진행한 이유는 Au 나노 입자 잉크의 특성 상, 높은 온도에서 즉시 소결을 진행하였을 때 잉크를 감싸고 있는 용매(solvent)가 즉시 증발하여 금 나노 입자가 정렬되지 않고 높은 균열이 형성되어 전도성이 크게 감소한다. 이러한 은 나노 입자의 균열을 방지하고자 두 단계 경화를 진행하였으며 Fig. 6.2와 같이 두 가지 소결 조건에 대한 결과를 나타내었다.

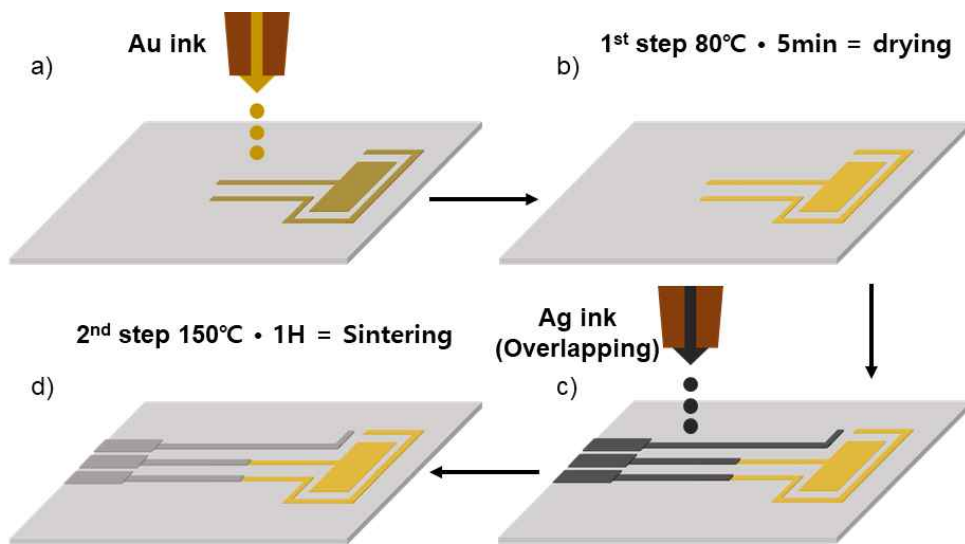
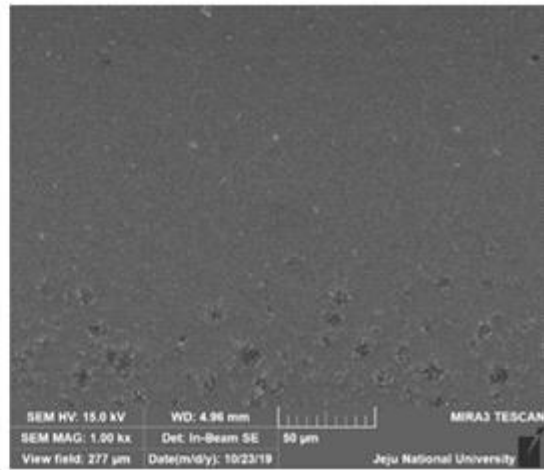
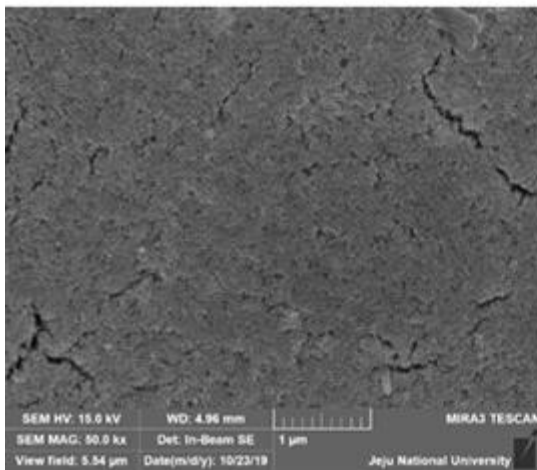
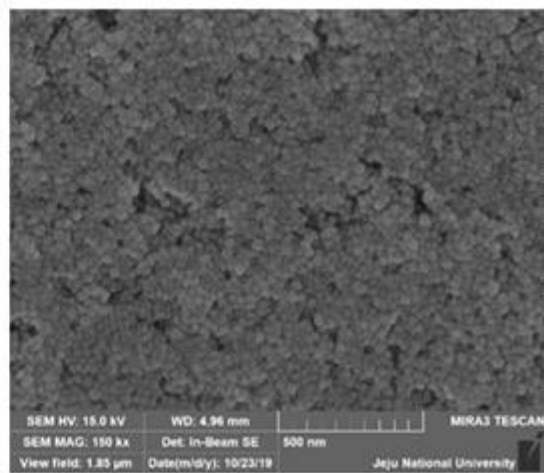
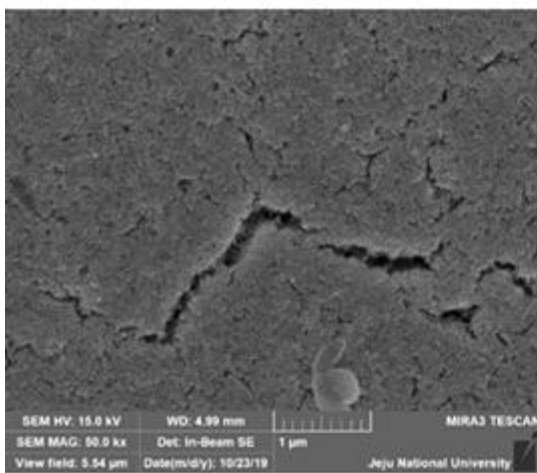
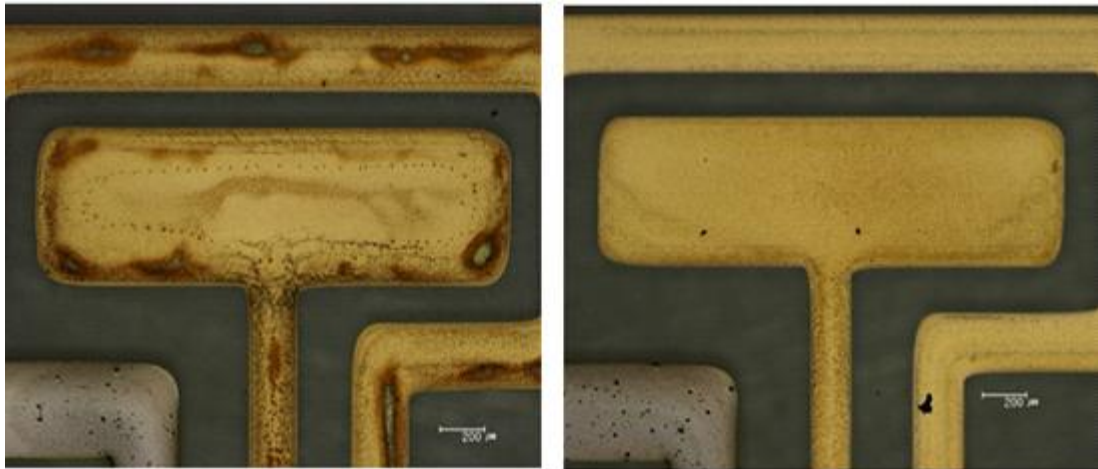


Fig. 6.1 Fabrication process overview of Single build based DO sensor



**One-step curing  
150°C (1hour)**

**Two-step curing  
80°C (10min) + 150°C (1hour)**

Fig. 6.2 Microscope and SEM images of printed sensor pattern

Fig. 6.3는 제작 된 센서 패턴의 결과를 나타내며, 전기 화학 반응을 검출하는 검출 영역(sensing area), WE와 CE Au 패턴에 대한 Ag 패턴 중첩 구간(Overlap area), WE, CE, RE 전극 패턴의 측정을 위한 전극 패드(electrode pad)로 크게 3가지 영역으로 구성되어 있다.

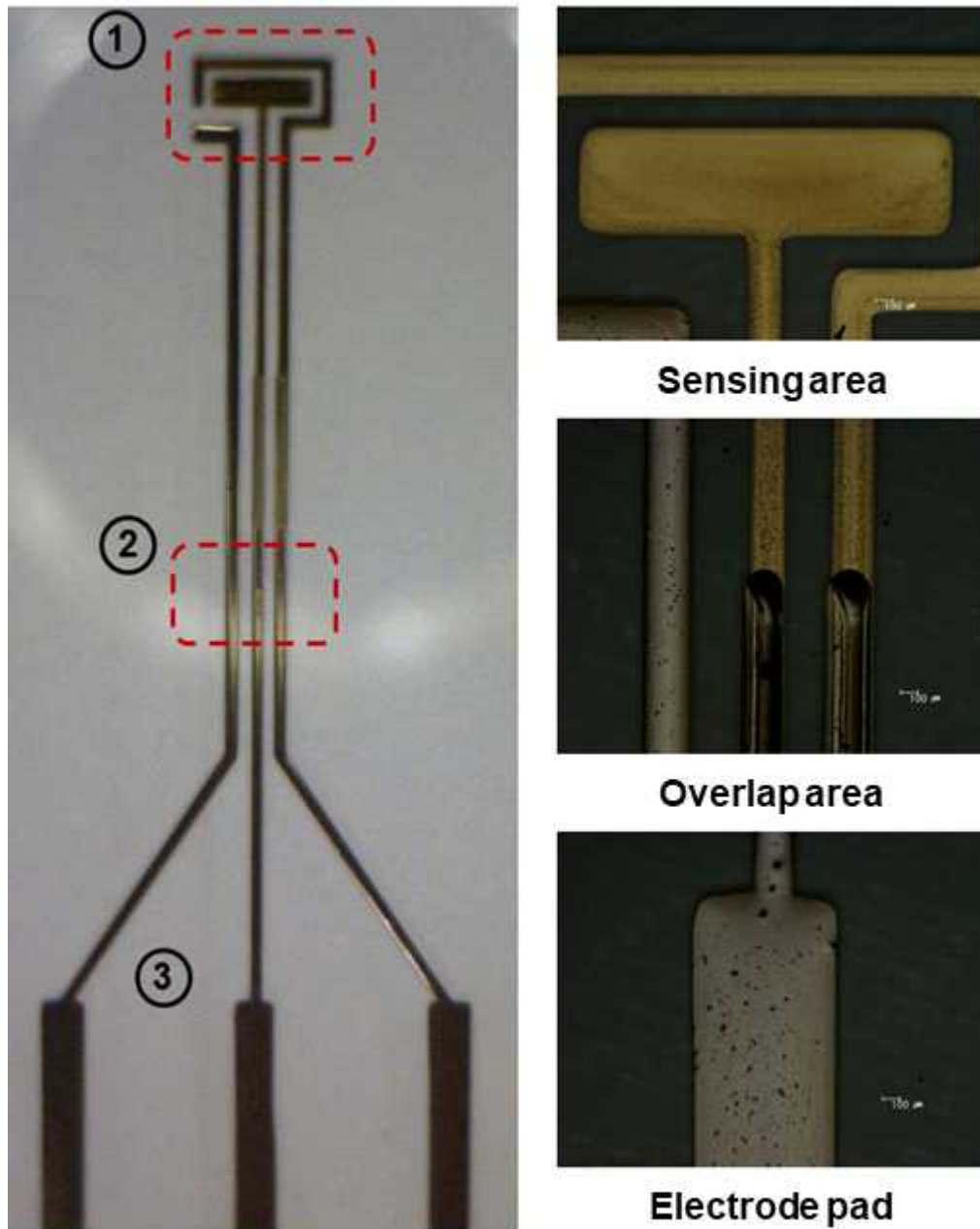


Fig. 6.3 Resulted with DO sensor and microscope image of printed electrodes

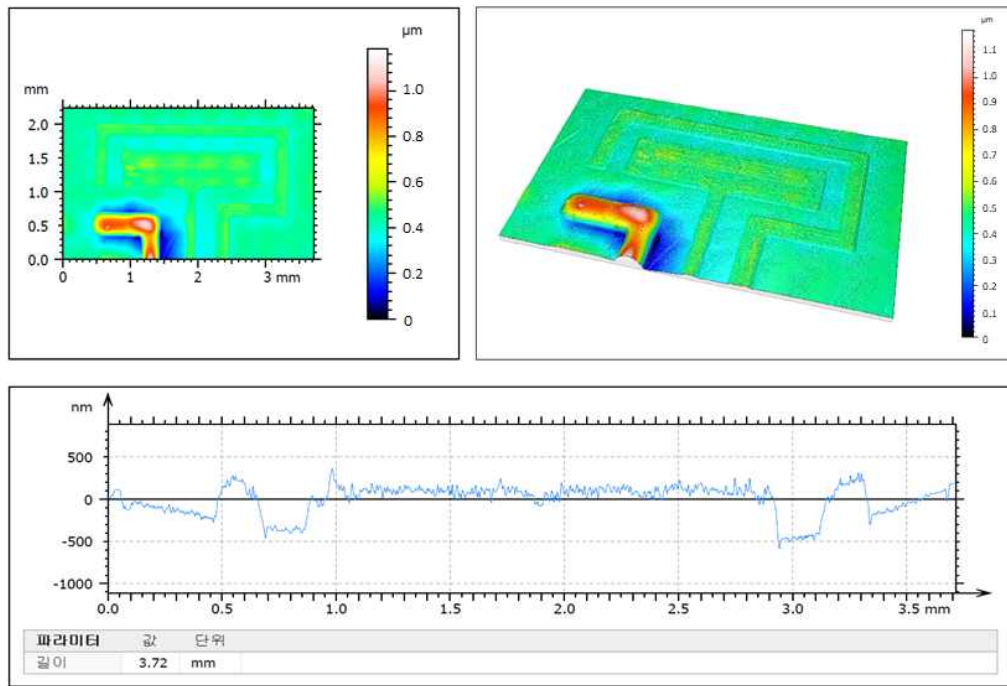


Fig. 6.4 3D profile image of DO/ROS sensor pattern

본 센서 패턴 결과를 Fig. 6.4와 같이 3차원 나노 형상 측정 시스템을 통하여 3차원 형상 및 각각의 패턴 두께를 측정하였다. 측정 결과 WE와 CE 전극 패턴의 두께는 약 400nm, RE 전극 패턴의 두께는 약  $1\mu\text{m}$ 로 측정 되었으며 정확한 비교를 위해 Fig. 6.5와 같이 FE-SEM 측정 결과, WE와 CE 전극패턴의 두께 381.9nm을 확인하였다.

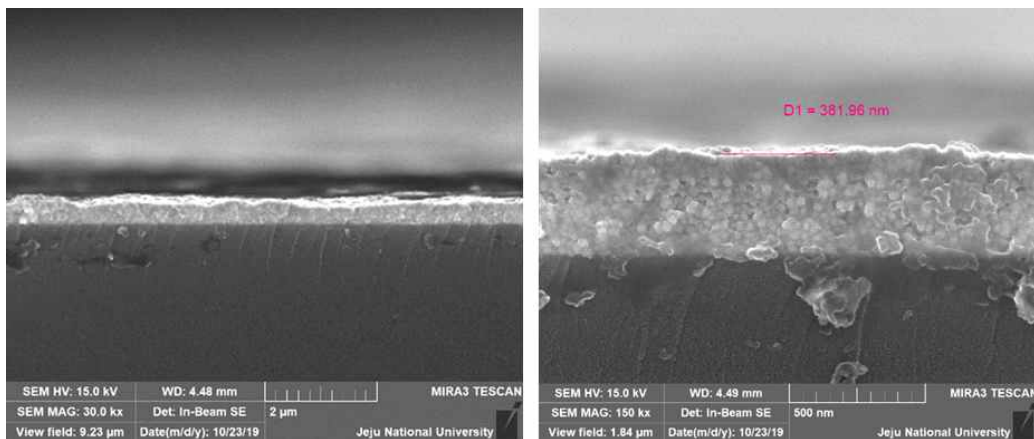


Fig. 6.5 FE-SEM cross-section image of sensor pattern

## 2) 용존·활성 산소 센서의 전기·화학적 특성 분석

제작된 용존 및 활성 센서의 원활한 검출특성 확보를 위해서는 센서 패턴의 전기적 특성과 표면 특성 분석이 먼저 확보가 되어야 한다. 센서 패턴의 전기적 특성 분석은 프로브스테이션(4-Probe station)을 통하여 측정되었고 80~150°C 온도 조건에서 각각 10분, 30분, 60분 소결하여 금 및 은 패턴에 대해 면저항을 분석하였고 150°C 조건에서 두 잉크 모두 우수한 전도성을 보여주었다. 따라서, 용존 및 활성 센서 패턴은 150°C 1시간동안 소결온도를 선택하였으며 Fig. 6.6와 같이 금 패턴의 경우 약 3.61  $\Omega/\square$ , 은 패턴의 경우 2.54  $\Omega/\square$ 으로 센서 검출 특성에 충분한 면저항 특성을 확보하였다.

센서 패턴의 표면 특성은 센서의 검출 민감도에 상당한 영향을 미치며 경화 후에 나노 입자가 응집되고 연속적인 네트워크가 형성됨을 입증할 수 있어 균일한 표면 특성이 확보되어야 한다. 센서 패턴의 표면 특성 분석을 위해 주사탐침현미경(AFM, Atomic force microscope)을 통하여 3개 포인트에 대해 소결 전·후의 표면 거칠기를 측정하였고 Fig. 6.7와 같이 나타내었다. 센터 패턴 표면의 산술 표면 거칠기(Ra) 값은 각각 21.6±3.7nm, 21.9±3.8nm, 21.71±3.6nm로 측정되었고 Ra 값 편차는 1nm 이하의 수준으로 전면적으로 균일한 패턴이 이루어졌음을 알 수 있다.

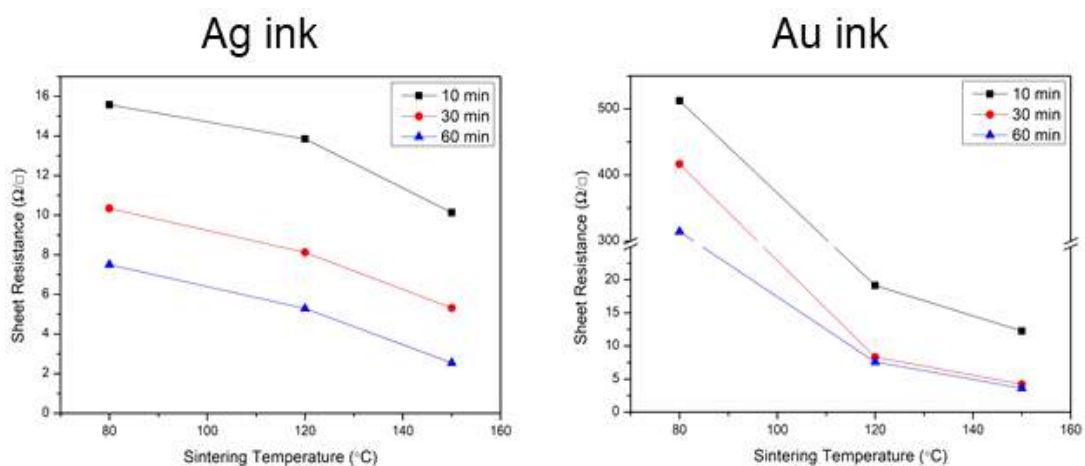


Fig. 6.6 Sheet resistance measurement for different sintering temperature and time



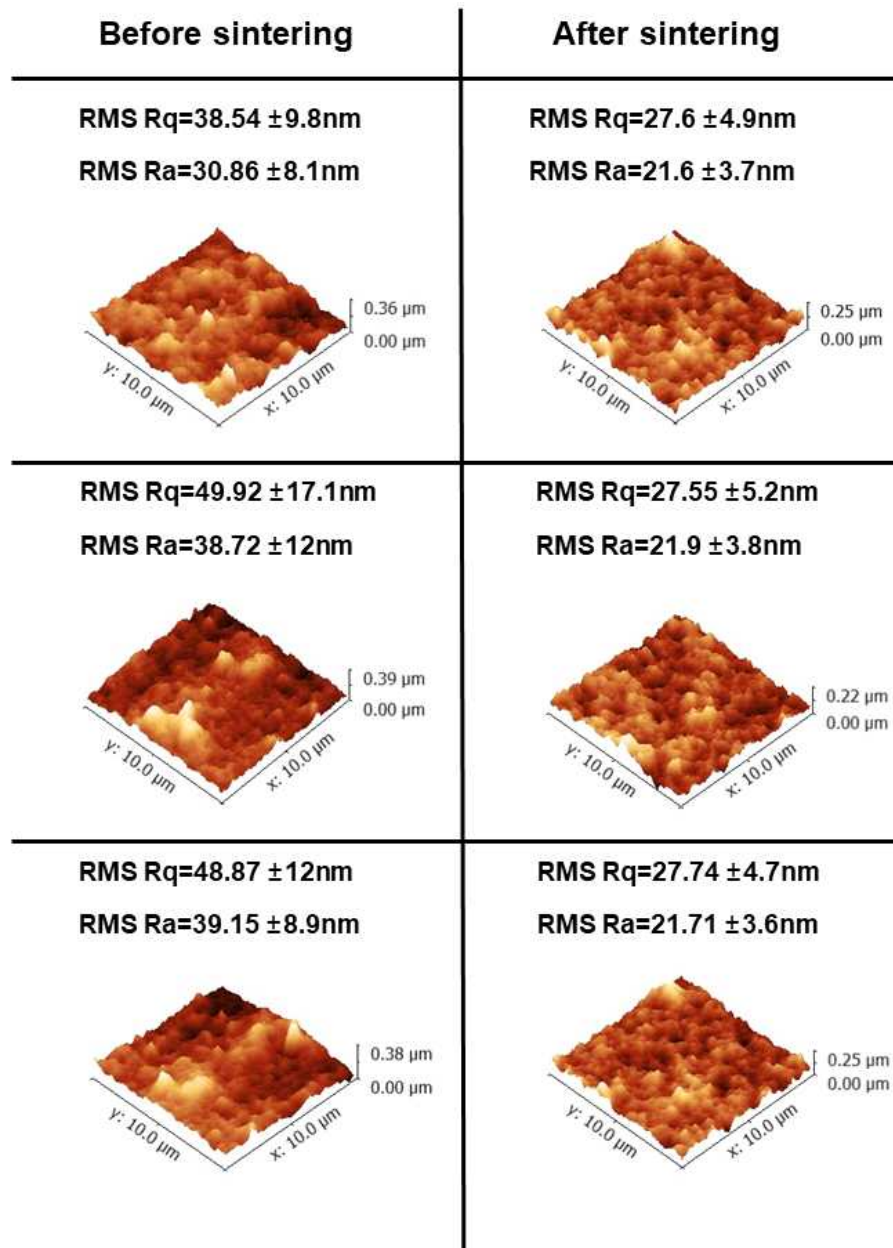


Fig. 6.7 AFM images of gold ink before and after sintering process

제작된 센서의 전기화학적 반응의 선형성과 감도를 측정하기 위해 전기 화학적 분석기(palmsens4, Palmsens)를 이용하여 센서의 순환 전압 전류법(CV, cyclic voltammetry)와 시간대전류법(Chronoamperometry)을 통해 센서의 전기적 화학 반응을 측정하였다. 먼저 순환전류법 측정을 진행하였고 제작된 센서에 대한  $e(CN)^{3-} + e^- [Fe(CN)_6]^{4-}$  분석 모델에 기반하여 진행되었으며, 측정을

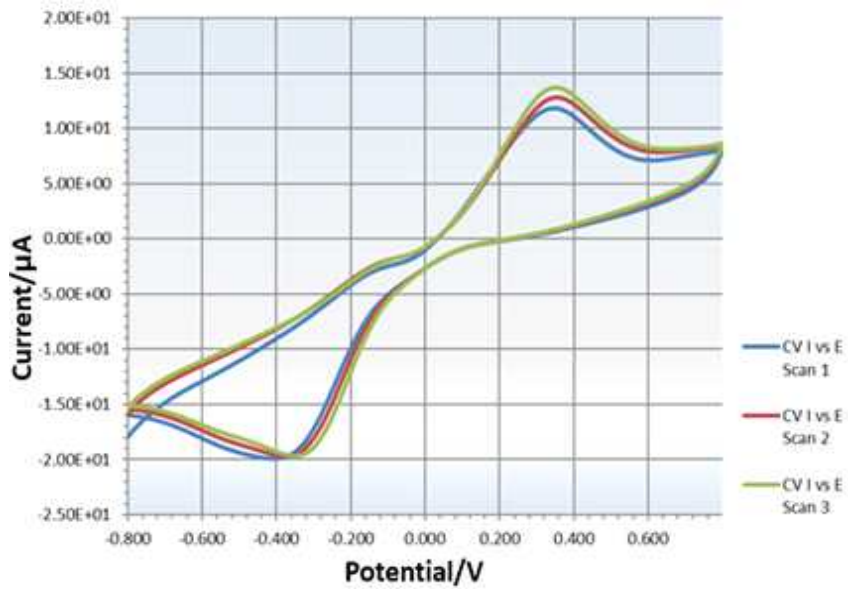


Fig. 6.8 Cyclic voltametry of Oxidation/Reduction redox couple

위해 페리시안화 칼륨(potassium ferricyanide,  $Fe(CN)_6$ )과 KCL(0.1M) 용액을 각각  $5\mu L$ ,  $3\mu L$ 을 혼합하여  $-0.8V \sim 0.8V$  전압 범위에서 센서의 산화 및 환원 반응을 3회 반복하여 측정하였다. 측정 결과, Fig. 6.8와 같이 선형적인 산화 및 환원 전위 곡선을 얻을 수 있었고 Fig. 6.9와 같이  $50mV/s \sim 300V/s$ 의 주사 속도에 따라 최대 전류가 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

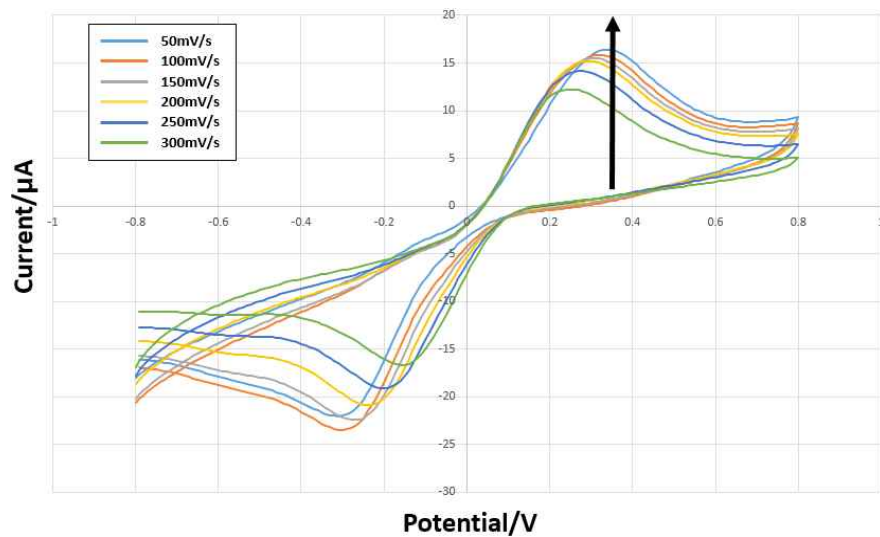


Fig. 6.9 Cyclic votametry according to scan rate



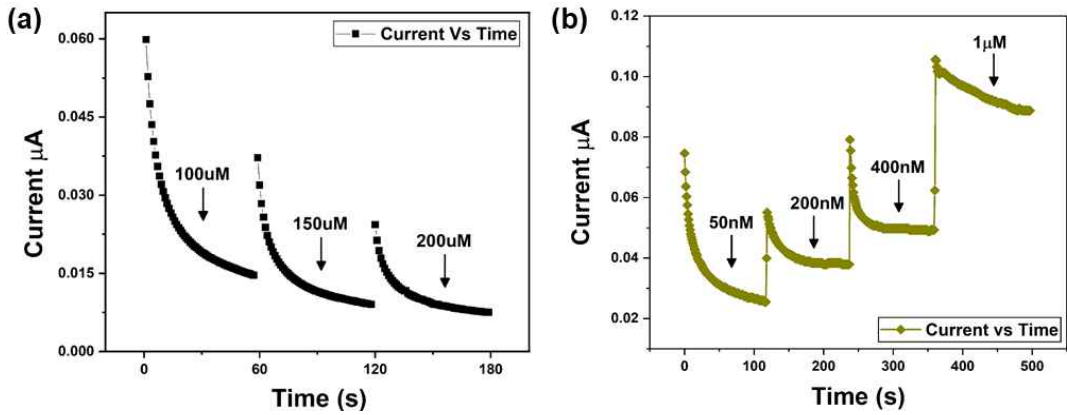


Fig. 6.10 Result of chronoamperometry curve (a) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> response, (b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> response

본 센서의 용존 및 활성 산소량을 측정하기 위해서 시간대전류법을 통해 시간에 따른 전류의 변화를 관찰하여 Fig. 6.10와 같이 그래프로 나타내었다. Fig. 6.10 (a)는 용존 산소에 따른 그래프이며, 탈 이온수(Di water)상에 아황산나트륨(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)을 50 μM~200 μM까지 50 μM씩 증가시키며 측정하였다. Fig. 6.10 (b)는 활성 산소에 따른 그래프이며, PBS 배지상에 과산화 수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 50 nM, 200 nM, 400 nM, 1 μM으로 증가시키며 측정하였다. 측정 결과, 용존 및 활성 산소 모두 안정적인 곡선이 형성되는 것을 확인하였다.

Fig. 6.11은 용존·활성 산소 센서의 응용을 위한 교정 곡선(calibration curve)이며, 시간대전류법 측정을 통해 얻어진 결과에서 각각의 몰(mole) 구간에 대한 교정 곡선을 제작하였다. Fig. 6.11 (a)는 활성 산소의 곡선을 나타내며 50 nM~1 μM

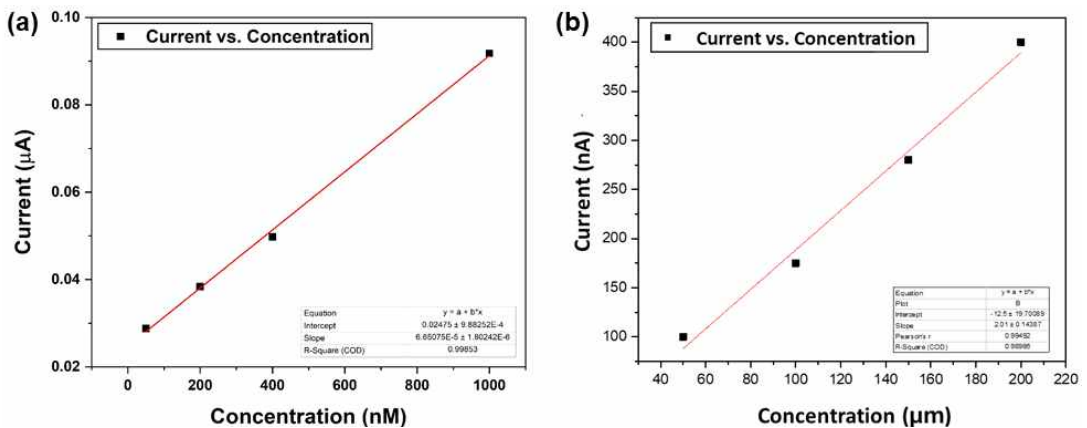


Fig. 6.11 Result of calibration curve (a) reactive oxygen, (b) dissolved oxygen

범위의 활성 산소의 검출은 감도  $66.5 \text{ nA}/\mu\text{M}$ , 검출한계(limit of detection)  $88.42\text{nM}$ 로 측정됨을 알 수 있다. Fig. 6.11(b)는 용존 산소에 대한 교정 곡선을 나타내며,  $50\mu\text{M}\sim 200\mu\text{M}$  범위의 용존 산소의 검출은 감도  $2.01 \text{ nA}/\mu\text{M}$ , 검출한계  $58.8\mu\text{M}$ 로 측정됨을 알 수 있다.

전기수력학 기반 프린팅 시스템을 이용한 용존·활성 산소 센서 제작 연구는 Au 및 Ag 잉크에 대해 센서 패턴 제작을 통하여 높은 검출 특성을 갖는 센서를 제작하였으며, 용존 및 활성 검출에 대해 각각 감도  $2.01 \text{ nA}/\mu\text{M}$ ,  $66.5 \text{ nA}/\mu\text{M}$ , 검출한계  $58.8\mu\text{M}$ ,  $88.42\text{nM}$ 을 제공한다.

이처럼 전기수력학 기반 프린팅 공정의 바이오센서 응용은 단 시간, 손쉬운 공정을 통하여 저렴한 비용으로 원하는 센서의 제작이 가능하다. 제작된 센서는 타겟 세포 내의 용존·활성 산소에 대해 실시간 측정 및 세포 배양 단계에서 세포의 상태를 효율적으로 분석이 가능하며, 향후 2D 및 3D 세포배양, 장기 칩(organ-on-a-chip), 오가노이드(organoid), 스페로이드(spheroid) 등 다양한 바이오 분야의 범위가 확대될 것으로 예상된다.

## 2. 10 $\mu$ m급 초미세 패턴 기반 온·습도 통합 센서 응용 연구

전기수력학 기반의 초미세 패턴 제작 기술은 주요 변수의 제어를 통하여 수~수십 $\mu$ m의 미세액적을 기관위로 토출시키는 기술로, 원하는 형상을 갖는 패턴의 제작 및 높은 전기적 특성을 보유하는 초미세 패턴 제작이 가능하다.

본 연구에서는 전기수력학 기반 프린팅 공정을 이용하여 10 $\mu$ m급 패턴선폭을 갖는 온·습도 센서의 개발과정과 정전기력 분무 공정을 통해 PEO/MoS<sub>2</sub> 복합 활성층 형성을 통한 센서 민감도 향상에 대해 기술하였으며, 인쇄된 온·습도 센서의 특성 분석을 통하여 다양한 응용 분야에 대한 가능성을 확인하고자 한다.

### 1) 초미세 패턴 기반 온·습도 통합 센서패턴 제작

초미세 패턴 기반 온·습도 센서 제작을 위해 개발된 전기수력학 기반 프린팅 공정을 적용하여 실험을 진행하였다. 센서 패턴 제작 공정변수는 Table. 6.2와 같이 적용하였고 공정 소프트웨어 상에 습도센서의 좌측 G-코드와 습도센서의 우측 및 온도센서 G-code를 입력하여 제작되었다. Fig. 6.12는 제작된 온·습도 통합 센서의 전극 패턴을 나타내며 전극의 선폭 및 간격은 10 $\mu$ m로 제작된 것을 확인할 수 있다. 온도 센서의 경우 전체 센서 폭은 500 $\mu$ m이고 높이는 400 $\mu$ m로 측정되고 습도센서의 경우 11쌍의 전극변환장치(IDT) 기반 전극을 적

Table. 6.2. Parameters of the temperature/humidity sensor fabrication

항목	설정값
적용 잉크	Ag nanoparticle ink(Paru, 300cp)
노즐 사이즈	20 $\mu$ m
적용 기관	4inch glass substrate
인가전압	0.8kV
소재 공급압력	-0.2kPa
토출 주파수	200Hz
패터닝 속도	1mm/s
노즐-기관간의 간격	100 $\mu$ m

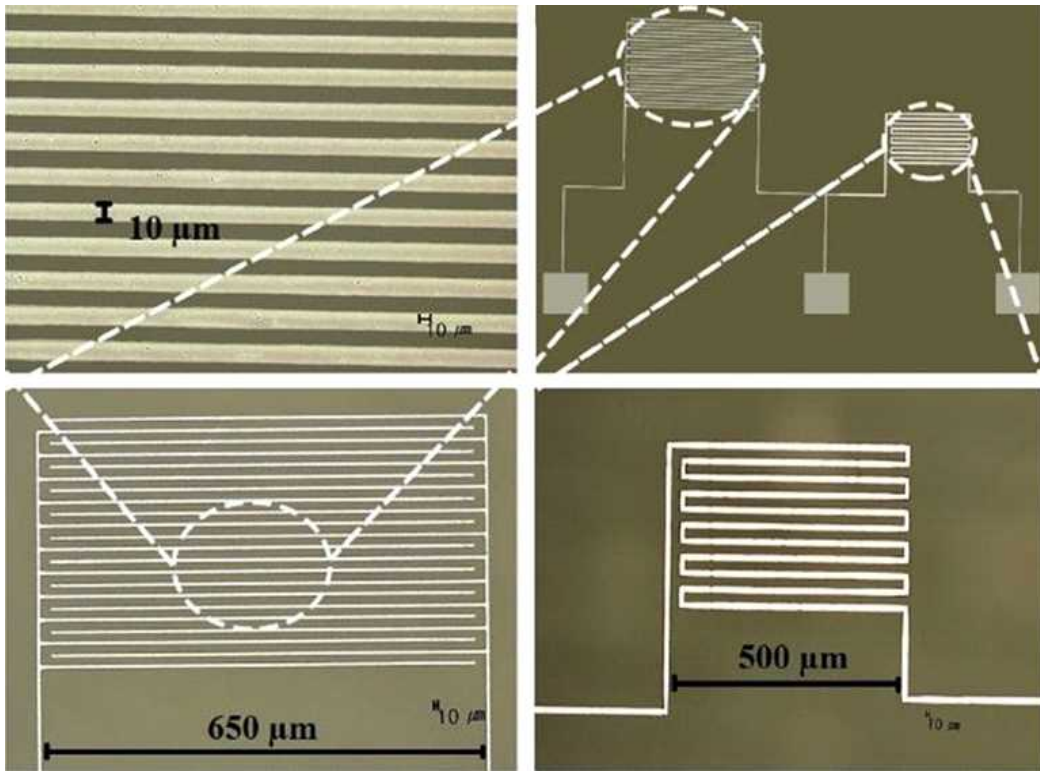


Fig. 6.12 Microscope image of fabricated integrated micro electrodes

용되어  $10\mu\text{m}$  간격을 갖는 금속전극패턴(metal electrode pattern)의 제작을 확인할 수 있다. 습도 센서의 폭은  $650\mu\text{m}$ 이고 총 높이는  $450\mu\text{m}$ 로 측정되었으며 센서 전체 면적이  $2\text{mm}^2$  이내로 유지되도록 설계하여 MEMS(micro electro mechanical system) 기반 칩 내에 적용이 가능하도록 제작하였다.

## 2) PEO/MoS<sub>2</sub> 복합 활성층 제작

센서의 습도 측정을 위해서는 습도 측정용 활성층이 필수적으로 생성되어야 하며 소재 특성에 따라서 측정 민감도를 향상시킬 수 있다. 센서 활성층 제작을 위해 전기수력학 기반 분무 공정을 적용하였고 해당 공정의 원리는 기존의 전기수력학 기반 프린팅 공정과 동일하다. 활성층은 PEO(polyethylene oxide)와 MoS<sub>2</sub>(molybdenum disulfide)의 복합 소재를 적용하였으며, MoS<sub>2</sub>는 그래핀 계열의 흑색 분말로 박리 정도에 따라 센서 민감도 향상이 가능하다.



Fig. 6.13 Step by step liquid mechanical exfoliation process used to make suspension of 2D MoS<sub>2</sub> 분말s in ethanol

MoS<sub>2</sub>의 박리 과정은 Fig. 6.13와 같이 액체 박리를 통해 진행되었고 20g의 MoS<sub>2</sub>에 1ml 에탄올을 첨가 한뒤 1시간동안 습식분쇄를 진행하여 생성된 현탁액을 신푼에서 건조시켰다. 습식 분쇄 후 습득된 MoS<sub>2</sub> 분말 20g에 100ml의 에탄올을 첨가한 뒤 초음파 분산기를 통해 1시간 초음파 처리를 진행하고 4000rpm에서 30분동안 원심분리 하였다. MoS<sub>2</sub> 분말s의 최종 현탁액의 상층액을 추출하여 미세 박리된 MoS<sub>2</sub> 용액 소재를 제작하였다. PEO 용액은 PEO 분말을 증류수(DI water)에 5wt% 비율로 제작되었으며 투명한 균질 용액이 형성될 때까지 혼합물을 40°C에서 하루간 교반하였다. 최종적으로 제작된 두 용액을 1:1의 동일한 부피비로 혼합하여 활성층 분무를 위한 복합 소재를 제조하였다.



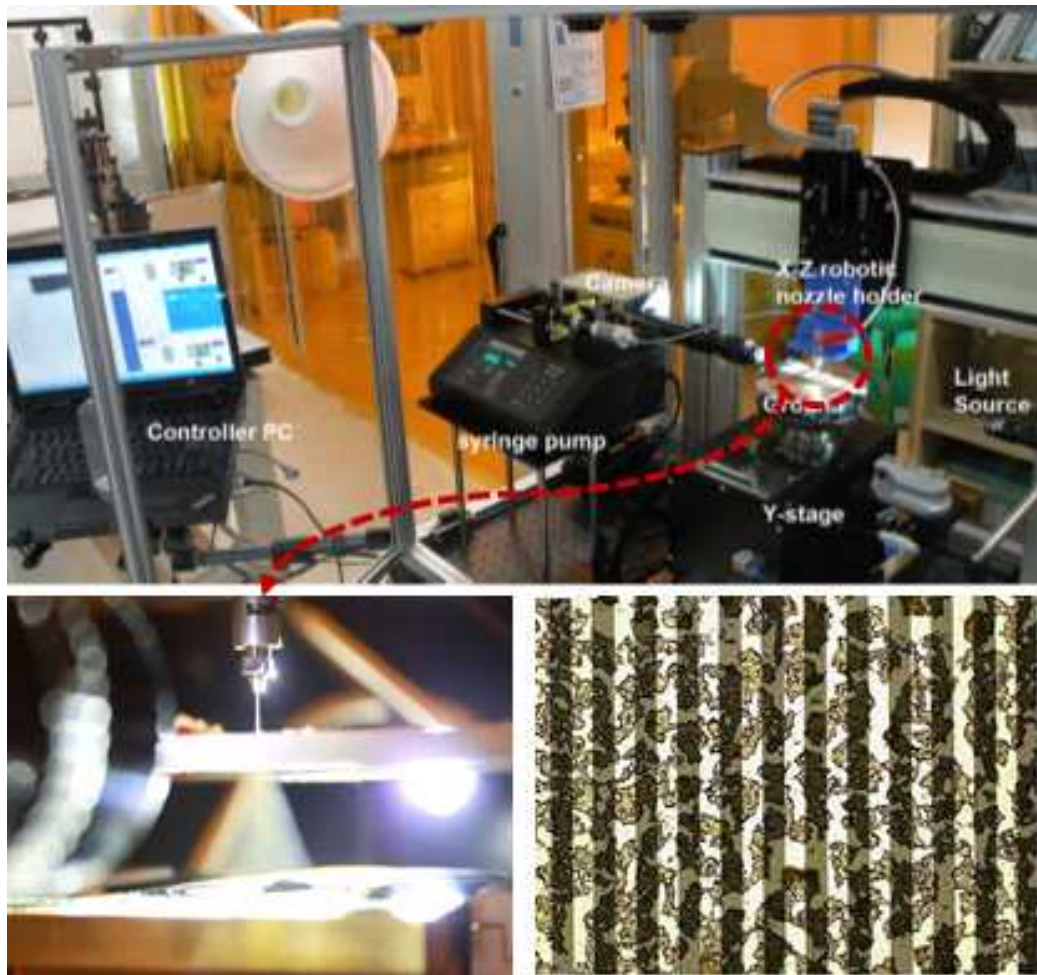


Fig. 6.14 Fabricated of active layer using electrohydrodynamic spray

Fig. 6.14과 같이 제작된 MoS<sub>2</sub>/PEO 복합 소재를 전기수력학 분무 공정을 기반으로 습도센서의 금속 전극패턴 활성영역 상에 코팅하였다. 코팅된 박막의 두께 및 형태는 최적화 된 시스템 변수를 설정하고 반복구간의 수를 변경하여 제어 가능하다. 전기수력학 분무 공정은 27G(ID 210 $\mu$ m, Banseok) 노즐, 유량 600ml/h, 노즐 이격거리 15mm, 이송속도 3mm/s, 인가전압 5.5kV 공정 변수 적용 후, 왕복 10회 진행하였으며 100°C에서 150분 동안 소결공정을 진행한 뒤, 상온에서 냉각하였다. 제작 된 활성층의 미세 박리 효과를 조사하고 MoS<sub>2</sub>의 2D nano 분말을 시각화하기 위해 Fig. 6.15와 같이 FE-SEM 측정을 통해 활성층 표면의 모폴로지(morphology)를 분석하였다. 분석 결과 Fig. 6.15 (a), (b)와 같이 박리 전·후의 MoS<sub>2</sub> 분말의 구조를 관찰하였고 벌크 형태의 MoS<sub>2</sub> 분말이 수백

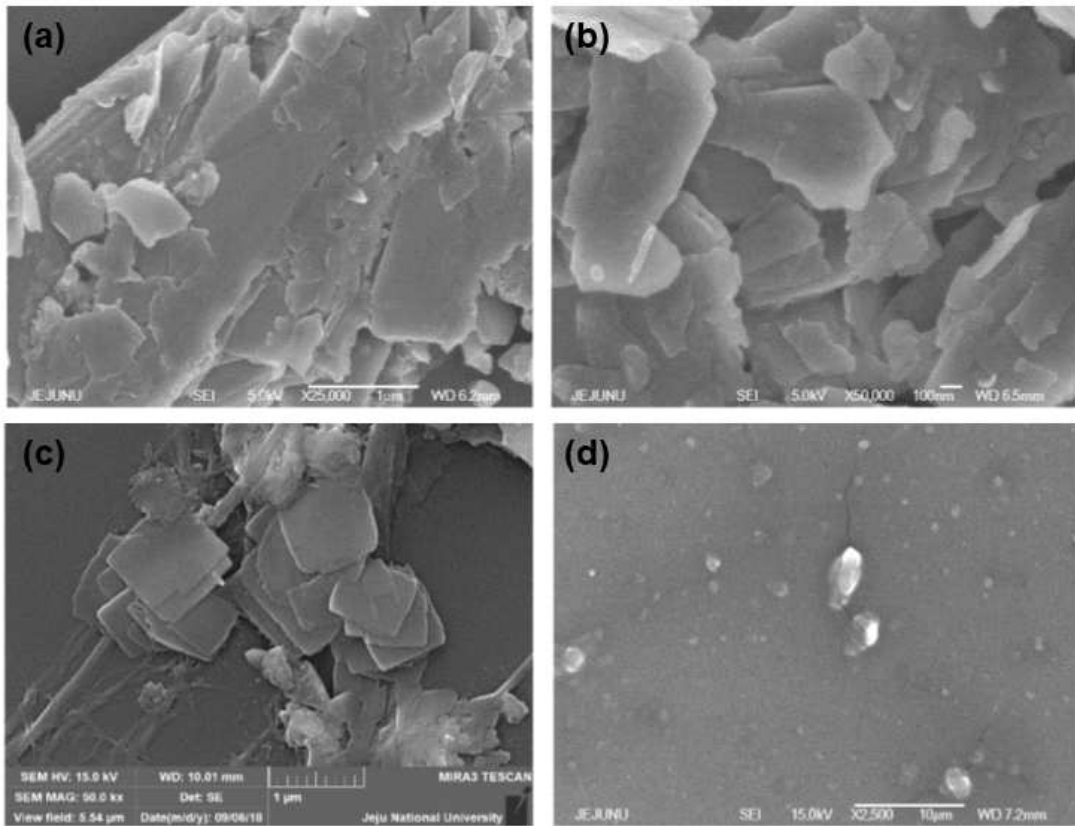


Fig. 6.15 FE-SEM images of the materials used in the humidity sensor active layer

nm 내지 수 $\mu$ m 범위의 크기를 갖는 2D 시트로 박리 된 것을 확인하였다. 박리된 2D 분말은 본래 형태의 MoS<sub>2</sub>에서는 존재하지 않는 반도체 특성을 갖으며 미세 박리는 표면 및 모서리 부분의 결합을 발생시켜 습도 감지 응용에서 수산기 이온(hydroxyl ions) 및 물 분자에 대한 활성 결합 부위를 생성한다. Fig. 6.15 (c), (d)는 전기수력학 분무 공정 유·무에 따른 MoS<sub>2</sub>/PEO 복합 활성층 막의 표면이다. 전기수력학 분무 공정을 거치지 않은 순수 복합 활성용액의 표면은 2D MoS<sub>2</sub> 분말이 폴리머에 불균일하게 분포된 것처럼 보이지만 전기수력학 분무 공정 후의 입자는 필름 영역 전체에 균일하게 분포되는 것을 알 수 있다.



### 3) 온·습도 통합센서의 검출 특성 분석

습도 및 온도 변화에 대한 전기적 응답을 측정하기 위해 자체 개발한 측정 시스템이 사용되었고 시스템의 개요는 Fig. 6.16와 같이 나타내었다. 개발된 센서의 비교를 위해 MEMS 기반 고정밀 온·습도 센서(Bosch BME280)를 선정하였고 0.6Vrms AC 출력의 디지털 LCR 미터(Applent, AT-825)를 사용하여 테스트 중인 센서의 출력 저항을 실시간으로 측정하였다. 센서의 온·습도 환경 제어를 위해 컨트롤 챔버에서 제습용 퍼지 가스로 건조 아르곤 가스가 사용되었고 가습용 초음파 가습기로부터의 분무된 수증기가 사용되었다. 습도의 제어는 센서 출력신호를 원활하게 습득하기 위해 습도 수준이 매우 느리게 비작동 구간을 주어 변경하도록 설정하였다. 온도 측정을 위해 통합 센서를 핫 플레이트 상에 놓고 온도 반응을 실온에서 최대 100°C까지 측정 가능하도록 구성하였으며 습도 센서에 대한 온도 영향을 측정하기 위해 개발된 온·습도 센서 및 상용화 센서에 직접 접촉하지 않고 바닥에 히터를 위치하여 전체 챔버 환경의 온도를 변화시켰다.

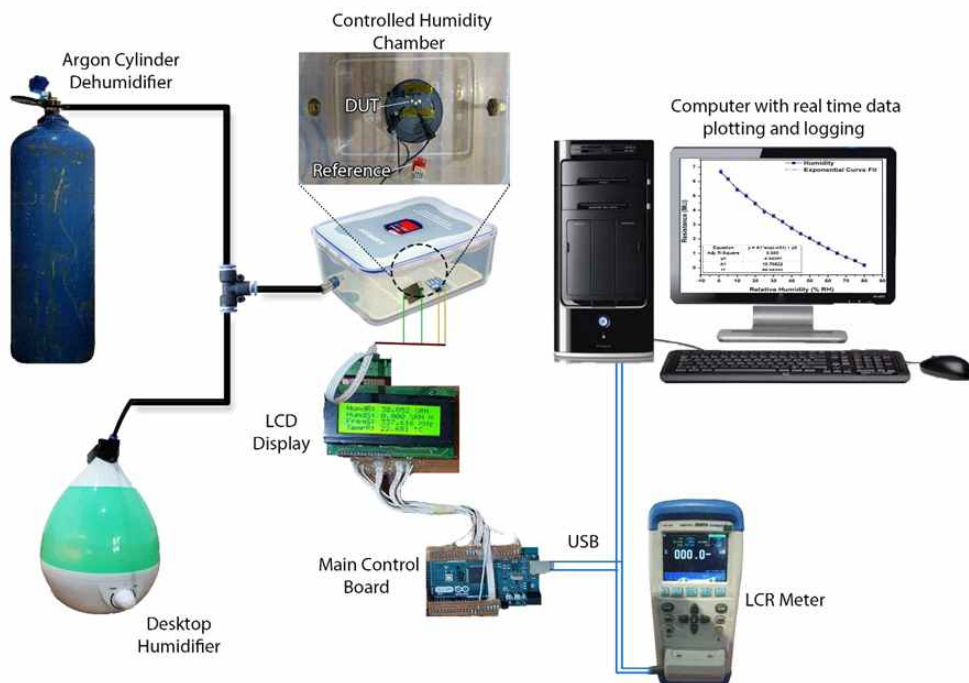


Fig. 6.16 schematic of the humidity and temperature measurement setup

제작된 센서의 성능 분석을 위해 동일한 제작 조건에서 동일한 시스템 매개 변수를 적용하여 통합 센서의 4가지 활성층에 대한 샘플을 제작하였다. 각 센서는 온·습도 센서 패턴과 순수 PEO, 벌크 MoS<sub>2</sub>, 2D MoS<sub>2</sub> 분말 및 PEO + MoS<sub>2</sub> 복합 소재의 활성층이 있는 센서로 구성되었다. 모든 센서는 저항과 테스트 중인 온도 및 상대 습도의 출력 응답을 분석하였으며 Fig. 6.17와 같이 각기 다른 활성층 소재를 가진 센서의 응답을 측정하였다. Fig. 6.17 (a)는 벌크 MoS<sub>2</sub> 분말 기반의 활성층이 도포된 습도 센서의 응답을 보여준다. 응답 곡선은 변화하는 상대 습도에 따라 센서 저항이 비선형적으로 변하는 것을 알 수 있었고 낮은 %RH 수준에 대한 감도는 매우 낮지만 55% RH 후에 급격하게 증가한다. 그 이유는 벌크 MoS<sub>2</sub> 기반 박막의 감지 메커니즘 때문이며 이는 물리적 흡착 현상만으로 습도를 감지하여 전도성이 발생하지 않는다. % RH가 낮으면, 박막 내에 전도성 전도하기에 불충분하여 저항의 변화 감지가 힘들며 높은 % RH에서 흡착된 물 분자는 박막 내에 물리적인 전도성 경로를 생성하여 전류 흐름이 발생되고 저항을 낮춘다. Fig. 6.17 (b)는 미세 박리된 2D MoS<sub>2</sub> 분말 활성층이 도포된 센서의 측정 결과이다. 대조적으로 벌크 MoS<sub>2</sub>와는 반대되는 응답곡선을 확인하였고 상대 습도의 증가와 동시에 미세 박리된 2D MoS<sub>2</sub> 분말의 다공성 박막에 의해 쉽게 흡착이 이루어진다. 이러한 이유로 센서의 저항이 급격히 떨어지고 약 35 %RH에서 포화 저항에 도달하게 된다. 따라서 벌크 MoS<sub>2</sub>의 경우 낮은 % RH 수준에 대한 저감도의 문제가 미세박리를 통해 해결되었지만 높은 %RH 수준에 대한 저감도 반응을 보인다. 이와 같은 저감도 구간의 문제를 보완하고 전체 범위에 대한 뛰어난 감도를 갖는 센서를 제작하기 위해 친수성 고분자 PEO를 채택하였고 % RH에 대한 PEO 기반 센서의 응답은 Fig. 6.17 (c)와 같이 나타내었다. 해당 센서에서는 낮은 % RH에서 낮은 센서 감도와 높은 % RH에서 높은 감도를 보여주며 벌크 MoS<sub>2</sub>와 비슷한 응답 출력을 확인하였다. 또한 PEO 활성층 기반 센서와 미세 박리된 2D MoS<sub>2</sub> 분말 기반 센서의 고유 저항은 0% RH 유사한 것으로 확인하였다. 결과적으로 두 소재 모두 유사한 저항으로 MoS<sub>2</sub>/PEO 복합 소재에 대한 활성층 제작이 이루어졌다. Fig. 6.17. (d)는 MoS<sub>2</sub>/PEO 복합소재 활성층 기반의 센서 측정에 대한 결과이며, 센서의 출력 응답이 거의 선형이며 전 구간의 % RH에서 동일한 감도와 응답성을 보인다.

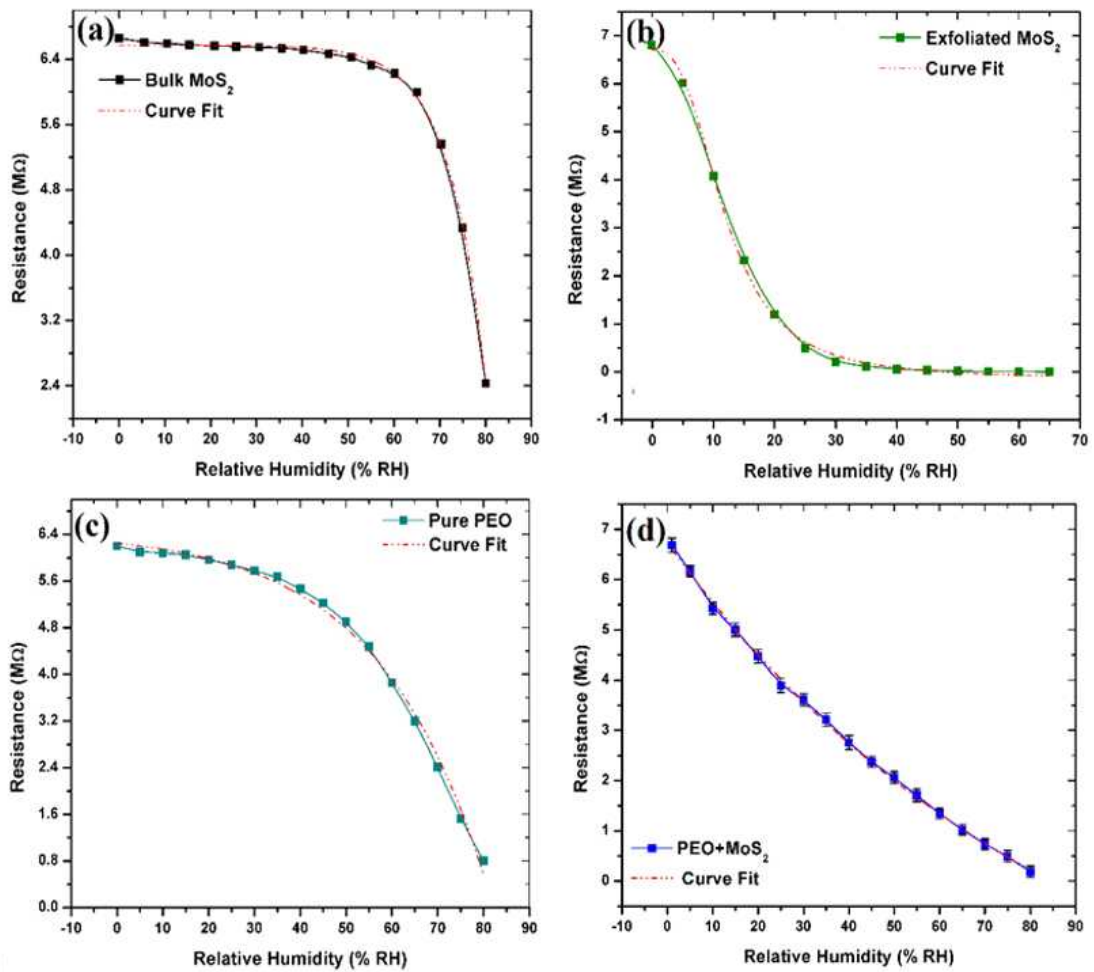


Fig. 6.17 Response of humidity sensors showing resistance vs %RH

MoS<sub>2</sub>/PEO 복합 소재 활성층 기반 통합센서를 최적화 모델로 선정된 뒤, 온도 및 습도 센서의 특성을 분석하였다. 온도 센서는 단순한 금속저항 센서(resistance temperature detector, RTD)로 Fig. 6.18 (a)와 같이 온도가 증가함에 따라 저항이 선형적으로 증가함을 알 수 있었으며, 온도의 출력 저항은 0°C~100°C의 온도 변화에 따라 ~282Ω에서 352Ω으로 변경되었다. 결과적으로 온도 센서는 ~0.7 Ω/°C의 기울기 및 감도를 가지고 있고 3번의 반복측정 결과 ~1.5%의 측정 오차를 확인하였다. Fig. 6.18 (b)는 온도 변화에 따른 상대 습도 센서의 저항을 측정된 나타내며, 챔버 내의 온도 변화에 따라 상대 습도의 저항 변화를 확인할 수 있다. 26°C~39°C 범위의 온도 변화 조건에서 상대 습도의 저항은 각각 ~6.8Ω, ~5.2Ω, ~2.1Ω으로 측정되었으며 선형의 응답조건을 확보하였다.

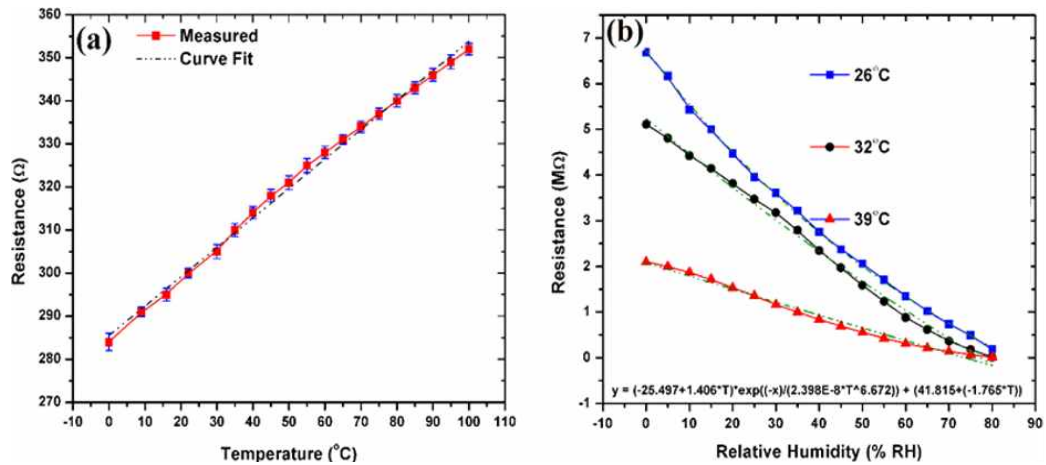


Fig. 6.18 Response towards change in temperature of (a) resistive temperature sensor, (b) change in resistance of humidity sensor with changing temperature

또한, 센서의 응답 및 복귀 시간을 찾기 위해 습도 센서의 과도 응답에 대한 분석을 진행하였다. 분석 결과 Fig. 6.19 (a)와 같이 센서 출력이 10% RH에서 90% RH로 변경될 때, 0.6초의 응답 시간과 센서 출력이 90% RH에서 돌아올 때, 0.3초의 복귀 시간을 보여주며 개발된 센서의 응답시간은 기존 상용화 수준의 센서성과 비슷한 수준을 보여준다. 센서의 안정성 및 재현성을 확인하기 위해 1일~90일간 범위 반응 곡선을 측정하였으며 Fig. 6.19 (b)와 같이 나타내었으며, ~5%의 절대 오차로 우수한 재현성을 나타낸다.

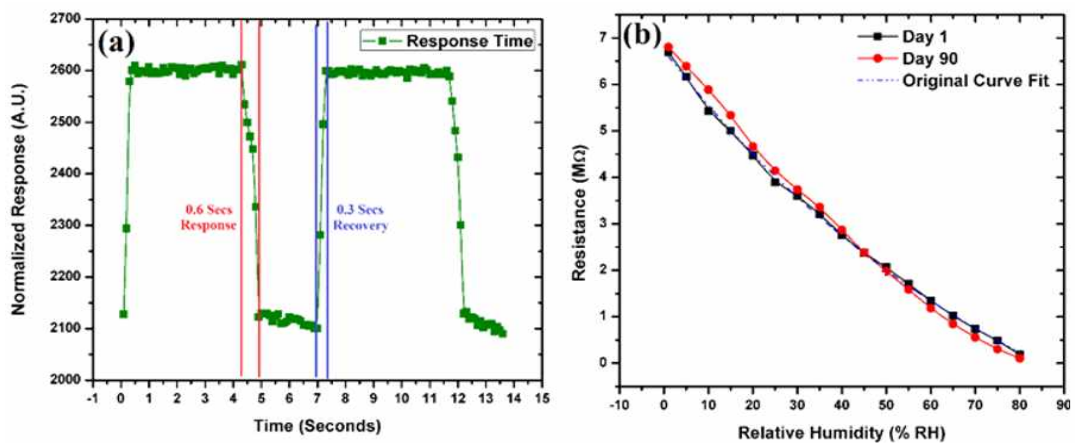


Fig. 6.19 Response of relative humidity sensor showing (a) transient response time of the device, (b) reproducibility after 90 days

본 연구에서는 유리 기판 상에 통합 인쇄 된 마이크로 사이즈의 온·습도 통합 센서의 제조 및 안정적인 응답 특성 대한 연구를 진행하였다. 센서 전극 패턴은 전기수력학 기반 프린팅 기술을 적용하여 제조하였고 습도 센서의 활성층 도포는 전기수력학 분무 기술을 적용하여 도포되었다. 제작된 통합 센서의 크기는 상용화된 마이크로 칩 상에 완벽하게 통합 가능한 사이즈인 1.5mm x 0.8mm이며, 0.7 $\Omega$ / $^{\circ}$ C의 감도와  $\sim$ 1.5%의 평균 오차로 0 $^{\circ}$ C $\sim$ 100 $^{\circ}$ C 범위의 온도 측정이 가능하다. 또한, 85k $\Omega$ /% RH의 감도로 0% RH  $\sim$  80% RH의 상대 습도를 선형적으로 측정이 가능하고 센서의 응답 및 복구 시간은 각각 0.6초 및 0.3초로 안정적인 응답 범위를 확보하였다. 전기수력학 기반 프린팅 공정을 통해 개발된 온·습도 센서는 기존의 상용화 온·습도 센서에 상응하는 감도 및 응답성을 가지고 있으며 저렴한 가격으로 제작이 가능하기에 센서 제작 분야에서의 도약을 제안할 수 있다.

### 3. 나노섬유 기반의 압력 센서 응용 연구

전기수력학 기반의 전기방사 기술은 전기수력학 프린팅 공정 방식과 동일한 기술로 전기장을 이용하여 수십nm~수um 스케일의 직경을 갖는 연속상의 섬유를 구현하는 방법으로 기존의 자가조립(self assembly), 상분리(phase separation) 방법들에 비해 제작이 간단하고 소재의 선택에 제한이 없을 뿐만 아니라 형상에 기인한 높은 비표면적, 공극률 및 구조/크기의 조절이 용이하다.

본 연구에서는 전기방사 기술(electrospinning)을 이용하여 생분해성 고분자인 PLGA(poly(D,L-lactic-co-glycolic acid)/PCL(polycaprolactone) 복합소재 기반의 나노섬유(nanofiber)를 제작하였고 이를 이용하여 생체에서 분해가 가능한 압력 센서를 제작하였고 측정 감도 특성 및 생분해율 따른 센서 효율 분석을 진행하였다.

#### 1) 전기방사 공정 기반의 압력 센서 개발

생분해성 고분자 기반의 압력센서 제작을 위한 공정의 개요도는 Fig. 20에 보여지는바와 같이 압력센서의 전극층 제작을 위해 두께 30 $\mu$ m의 PVA 시트를 기판으로 선정하였고 센서 형상에 맞게 비증착 영역에서 스티커 용지로 마스킹 하였다. 그 후, 기판상에 전극 제작을 e-beam 증착기를 이용하여 증착을 진행하였고 전극은 기판에 대한 접착성을 촉진시키기 위해 철(Fe)-아연(Zn) 이중층 구조로 제작하였으며, 제작된 전극은 10nm의 Fe 베이스층에 100nm의 Zn 전극층을 증착하였다. 나노섬유 형성을 위한 고분자 소재는 PLGA(75:25, Mw = 66000-107000)와 PCL(Mw = 10,000)의 복합소재가 적용되었고 2,2,2-TFE(trifluoroethanol) 용매를 사용하여 고점도 잉크를 제작하였다. Fig. 6.21와 같이 PLGA/PCL 용액은 0.8g의 PLGA 및 0.2g의 PCL 분말을 7.3g의 2,2,2-TFE 용매에 용해시키고 교반기상에 40°C, 1500rpm 조건에서 6시간 동안 교반하여 용액을 제작하였다. 제작된 PLGA/PCL 용액을 전기방사 공정에 적용하여 나노섬유를 제작 공정을 진행하였고 22G(ID 460 $\mu$ m) 금속 노즐을 장착하여 인가전압 8.7kV, 노즐 이격거리 14cm, 유량 0.4ml/hr의 조건에서 20분간 방사하여 ~8 $\mu$ m



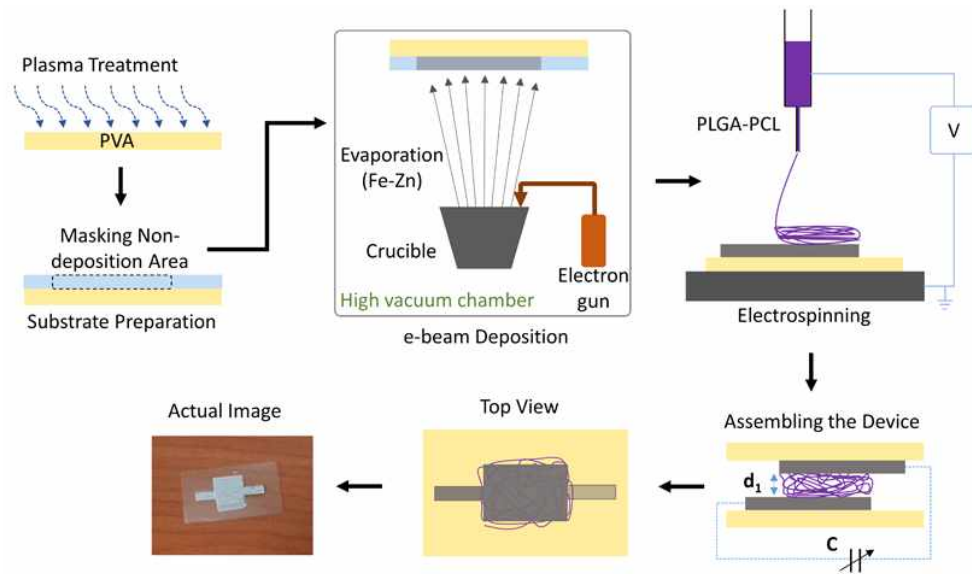


Fig. 6.20 Fabrication process of biodegradable pressure sensor

두께의 나노섬유를 획득하였고 10mm x 10mm 크기로 절단하여 제작된 PVA 기판상에 부착하였다. 제작된 샘플에 전기 배선을 연결한 뒤, 측정을 위해 전극상에 전도성 에폭시를 이용해 접착하였고 두 개의 샘플을 샌드위치 구조로 결합하였다. PVA 소재의 빠른 생분해를 고려하여 PVA 기판상에 PLGA용액을 스펀코팅 후,  $5\mu\text{m}$ 의 얇은 막을 형성하여 캡슐화 하였다.

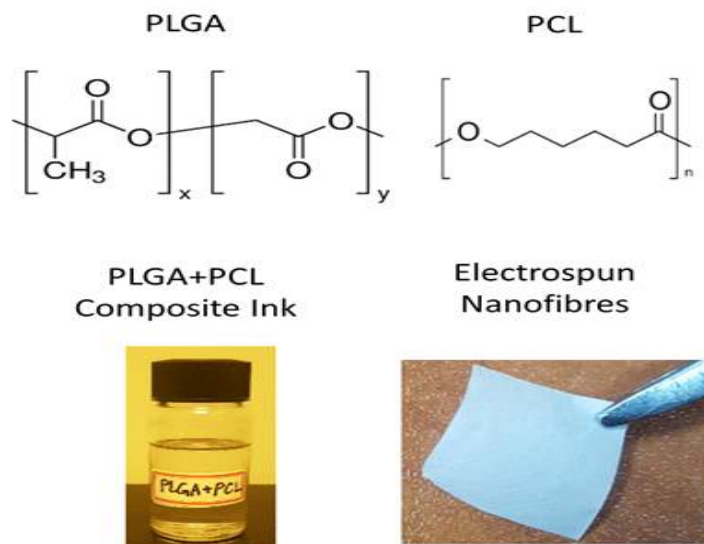


Fig. 6.21 Composite ink and prepared nanofiber of PLGA-PCL



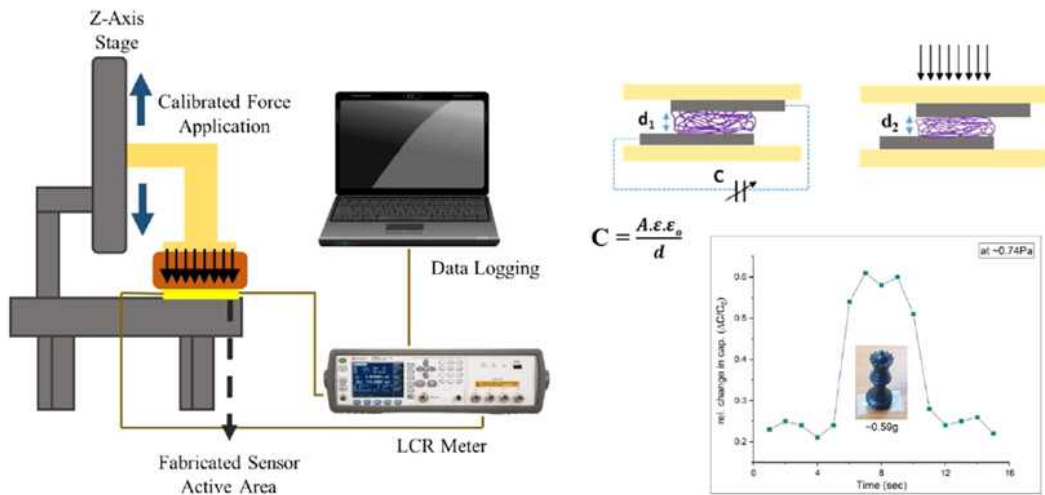


Fig. 6.22 Mechanical test setup for pressure sensor response

Fig. 6.22는 제작된 압력센서의 감도 분석을 위한 테스트 모듈의 개요도이며, 감도 분석 및 테스트는 압력 시, 전기 용량(capacitance)를 측정할 수 있는 LCR 미터(keysight, E4980)와 정밀 스테이지를 적용하여 Z축 방향으로 수직 압력(1gf ~ 500gf)을 가할 수 있는 테스트베드를 구축하여 압력센서에 대한 감도 분석 및 테스트를 진행하였다.

## 2) 압력센서를 이용한 측정 감도 특성 분석

압력센서의 감도 측정에 앞서, 제조된 나노 섬유 FE-SEM 및 FTIR(fourier transform infrared spectroscopy)를 통하여 섬유의 형태 및 화학 조성을 확인하였다. PLGA/PCL 복합 소재 기반 나노섬유의 FE-SEM 이미지는 Fig. 6.23 (a), (b)와 같고 수백nm~수 $\mu$ m의 임의선폭을 갖는 나노섬유의 연신이 원활하게 이루어져 있고 섬유내에 충분한 공극률을 포함하는 것을 알 수 있었다. 또한, 복합 소재의 합성이 원활하게 이루어져 있는지 확인하고자 FTIR을 통해 성분 분석을 진행하였고 Fig. 6.23 (c)와 같이  $1091.3\text{cm}^{-1}$ ,  $1187.9\text{cm}^{-1}$ ,  $1740.0\text{cm}^{-1}$  3 개의 흡수밴드에서 에스터류의 신장을 확인하였으며 PCL과 PLGA가 포함된 것을 알 수 있었다.  $1091.3\text{cm}^{-1}$  및  $1187.9\text{cm}^{-1}$ 에서의 피크는 R O R 구조를 나타내고,  $1200\text{cm}^{-1}$  및  $1500\text{cm}^{-1}$  사이에서의 피크는 C O C 구조를 나타낸다.  $1740.0\text{cm}^{-1}$

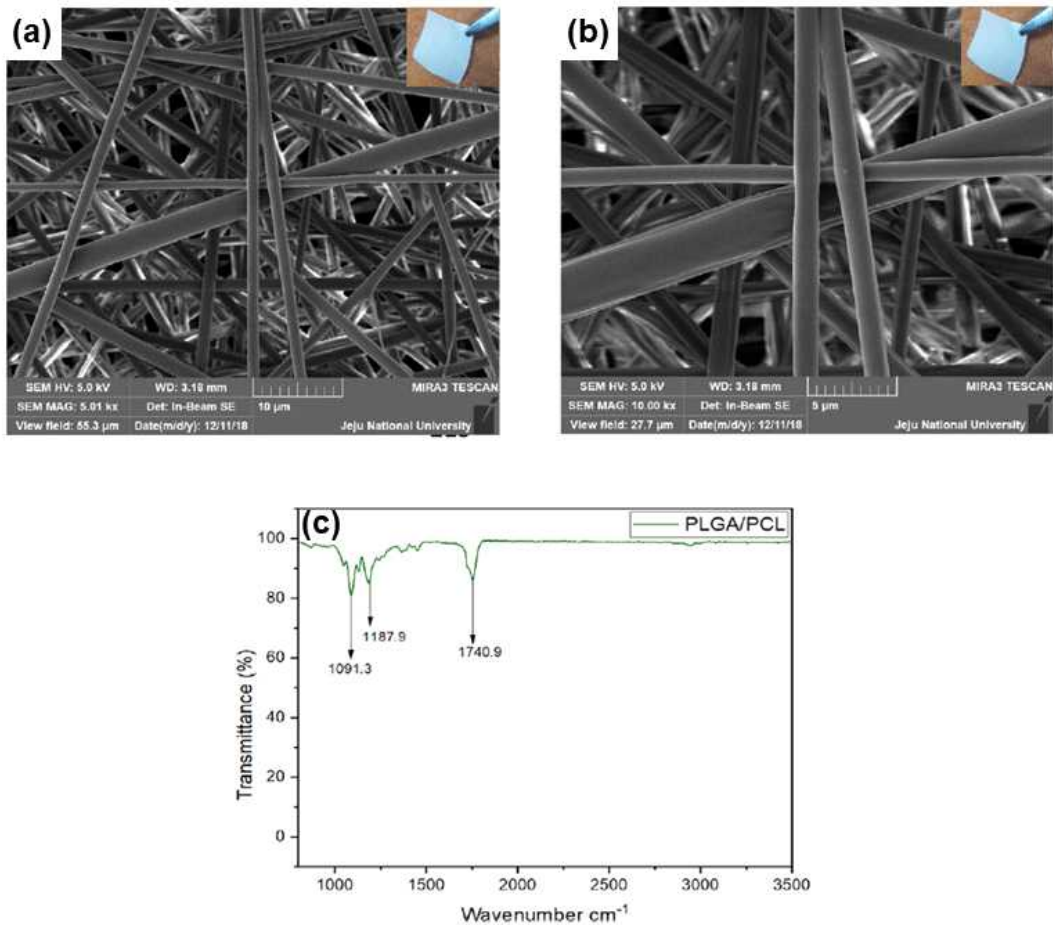


Fig. 6.23 FE-SEM image and FTIR result of PLGA-PCL composite nanofiber

에서의 급격한 피크는 PLGA와 PCL의 혼합에서 존재하는 공중합체(co-polymer) 구조를 확인하였으며 PLGA/PCL 혼합소재의 전기방사 공정을 통하여 제작된 나노섬유가 원활하게 혼합되었음을 확인하였다.

제작된 PLGA/PCL 혼합 나노섬유 기반의 압력센서의 기계적 특성을 분석하기 위해 3 개의 압력센서에 대한 압력에 따른 전기용량의 변화를 관찰하였고 Fig. 6.24와 같이 나타내었다. Fig. 6.24 (a)는 압력 변화에 대한 센서의 응답 범위를 나타내며 범위는  $0 < P < 1.86\text{kPa}$  &  $1.86\text{kPa} < P < 4.6\text{kPa}$ 로 저감도 구간과 고감도 구간으로 나뉘는 것을 확인할 수 있으며,  $\leq 1.86\text{kPa}$  영역에서  $0.863 \pm 0.005 \text{ kPa}^{-1}$  감도를 갖는 반면 상부 영역  $1.86\text{kPa} < P < 4.6\text{kPa}$  영역에서의 감도는  $0.062 \pm 0.005 \text{ kPa}^{-1}$ 로 더욱 감소하였다. 얻어진 높은 감도는 나노 섬유 구

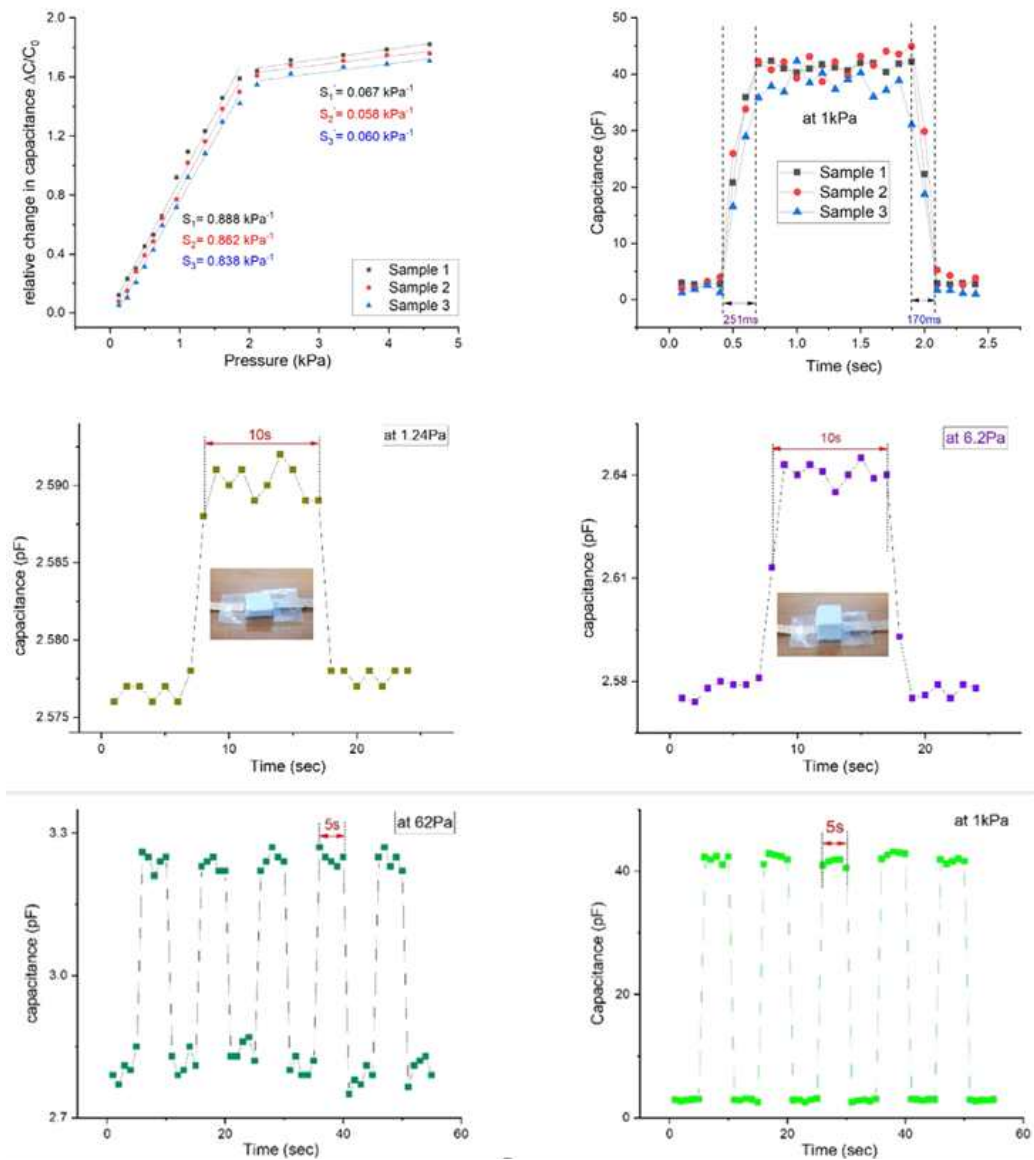


Fig. 6.24 Result of pressure sensor response sensitivity measurement

조의 다공성으로 인해 유전체 층의 변형이 증가되어 구조의 강성이 감소어 발생하는 것으로 예상된다. Fig. 6.24 (b)는 1kPa 압력에서 3 개의 압력센서에 대한 시간 응답 곡선을 나타내며, Fig. 6.24 (c), (d)는 각각 1.24Pa, 6.2Pa 저압 구간에서의 응답 곡선을 나타낸다. 압력 센서의 평균 응답 시간은 기준값이 10%에서 90%에 도달하는데 필요한 시간으로 계산되고, 평균 회복 시간은 기준값이 90%에서 10%에 도달하는데 필요한 시간으로 계산되어 평균 응답 및 복구 시간은 251ms 및 170ms로 측정되었다. 측정 응답의 편차는  $\pm 5$  ms로 범위 내에 있음을

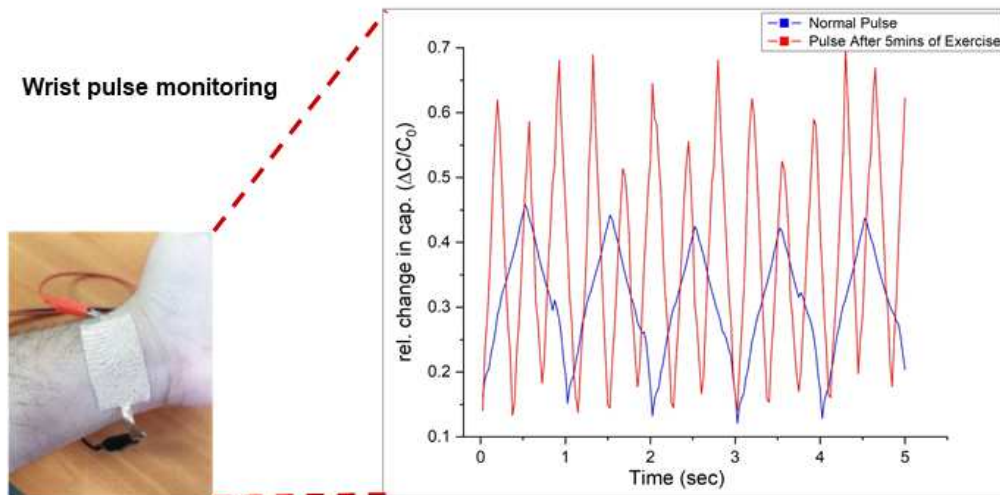


Fig. 6.25 Pulse recording before and after exercise using pressure sensor

확인하였다. Fig. 6.24 (e), (f)는 62Pa 및 1kPa 두가지 다른 압력 값에서의 주기적 반응 특성을 나타낸 결과 그래프이고 수직 스테이지 기반의 테스트 모듈을 적용하여 실험을 진행하였다. 각각의 순환 반응은 5초간 로딩 및 언로딩을 통해 진행되었으며 센서의 응답은 높은 재현성을 보인다. 이는 나노섬유에 대한 영률 (Young's modulus)이 낮기 때문에 변형에 대한 적응력이 증가하고 특정 범위 작동에 대해 작은 압력 값에서 무시할만한 점탄성 거동이 발생하기 때문이다.

제작된 압력센서를 Fig. 6.25와 같이 맥박 모니터링에 응용하였고 이를 위해 24bit 디지털 컨버터(analog device, AD7746)를 사용하여 수집되는 데이터를 아두이노 마이크로 컨트롤러를 통해 기록하였다. 압력 응답의 지연을 최소화하기 위해 응답 및 복구 시간을 고려하여 40Hz 주파수에서 측정하였고 정상 맥박과 운동 5분후의 맥박에 대한 압력 측정 데이터를 기록하였다. 측정 결과, 운동 5분후의 데이터에서 심장 박동 및 혈압 상승으로 인해 센서의 펄스 신호의 간격이 빨라지는 것을 확인하였다. 또한, Fig. 6.26와 같이 제작된 압력센서의 체외 진단 응용 및 생체 분해 효율을 확인하기 위해 18일 동안 센서의 분해율에 대한 센서 소자 성능을 측정하였다. 결과 이미지 및 그래프에 표시된 바와 같이 센서는 최대 18일까지 전체 중량의 약 20% 미만으로 남아있음을 알 수 있었다. 18일째 데이터 값은 하나의 샘플에 대해 평균 5개의 판독 값이며, 계량 분석을 위해 샘플을 수집하는 동안에도 분해가 진행이 되어 낮은 중량에서의 판독이 불확실 해지

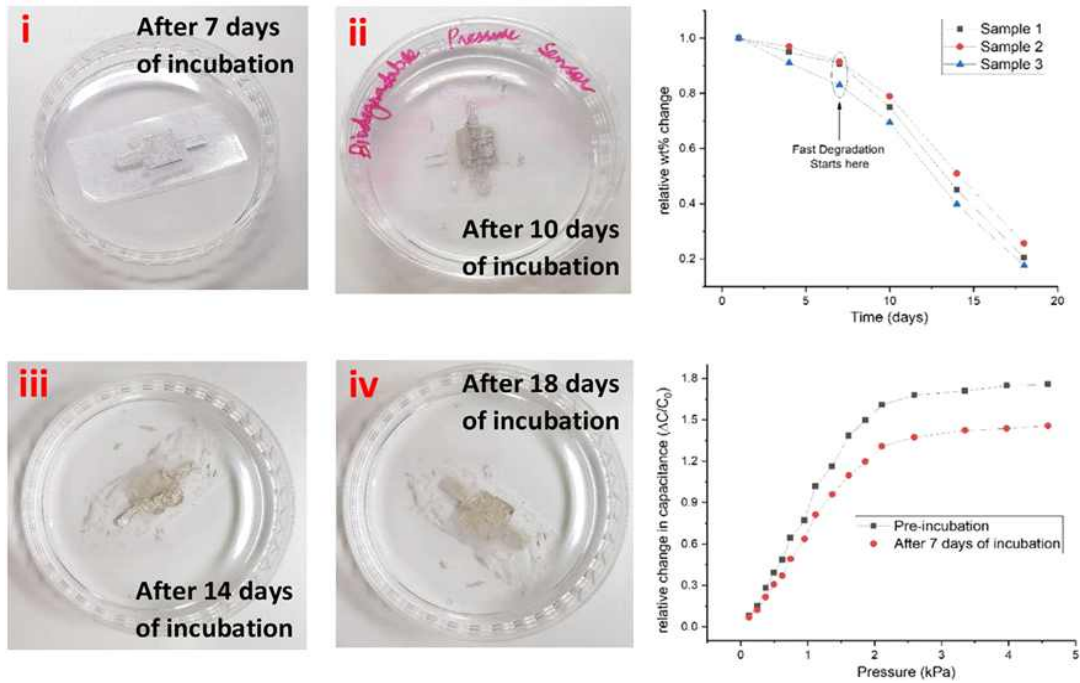


Fig. 6.26 Image of device degradation and performance in PBS media at different times

기 때문에 이를 100분율의 분해곡선 그래프로 제작하였다. 제작된 압력센서는 생분해성 센서이므로 시간이 지남에 따라 성능이 감소된다. 하지만 PLGA 캡슐화를 추가하는 개념은 분해 1주간의 센서 성능과 안정성을 손상시키지 않음을 목표로 하였기에 센서 성능 평가를 위해 1주간 PBS 배지에 센서를 담귀 응답 곡선을 측정하였다. 측정 결과, 1주간 배지에 분해된 압력센서는 기존 압력센서 대비 19.5%의 감도가 감소되었지만 압력 측정에서는 문제되지 않음을 확인하였다.

전기방사 기술을 이용한 생분해성 압력센서 개발 연구는 PLGA/PCL 혼합용액의 적용을 통하여 고감도의 생분해성 나노섬유를 제작하였으며 이를 기반으로 감도  $0.863 \pm 0.025 \text{kPa}^{-1}$ , 251ms, 170ms의 응답 및 복구시간을 갖는 압력 센서를 제작하였다. 또한, 생분해 효율 테스트를 진행하여 최대 1주일간의 성능을 유지하여 생분해성 및 웨어러블 장치에 응용 범위가 확대될 것으로 생각된다.

## VII. 결 론

본 논문에서는 차세대 공정 기술인 전기수력학 기반 프린팅 공정의 메커니즘을 분석하고, 전기수력학 기반 프린팅 공정 시스템을 개발하였다. 전기수력학 기반 프린팅 기술은 나노/마이크로 스케일의 미세액적을 쉽게 발생시킬 수 있으며, 패터닝 공정, 분무 공정, 전기방사 공정 등 소재 및 공정 조건 제어를 통해 다양한 방식의 소재 토출이 가능하다.

미세전극 패터닝 공정 연구를 위해 전기수력학 기반 프린팅 기술 동향과 기존 미세전극 제작에 적용 되는 기술들의 한계를 분석하였다. 다양한 소재를 제작하기 위해 전기수력학 기반 프린팅 시스템에 대한 기술적 요소를 분석하고 설계 제작 하였다. 개발된 프린팅 시스템은 패터닝용 프린팅 헤드 제작, 고전압 제어 모듈, 고정밀 유량 제어 모듈, 나노급 이송 스테이지, 실시간 모니터링 시스템 등의 구성으로 개발하였다. 이를 기반으로 고 해상도의 미세전극 패턴 구현을 위해 전기수력학 기반 프린팅의 젯 형성 메커니즘에 대해 분석하고 주요공정 변수 제어를 통하여  $7\mu\text{m}$ 급의 고 해상도 미세전극 패턴을 구현하였다. 이를 바탕으로 전기수력학 기반 프린팅 기술을 적용한 센서소자 응용 연구를 진행하였다.

또한, 본 기술을 바탕으로 3가지 방법으로 진행된 센서 소자의 응용연구 결과는 효율적인 측면에서 기존 상용화 센서 대비 유사한 특성 및 성능을 나타내었으며 생산 기술로의 도입 가능성을 보여주었다.

### 1) 용존·활성 산소 센서 개발

멀티 헤드 프린팅 시스템 기반의 용존·산소 센서 제작 공정에서 이중소재에 대해 싱글빌드로 센서 제작이 가능하였고 제작 된 센서의 용존 및 활성 산소 검출은 각각  $2.01\text{nA}/\mu\text{M}$ ,  $66.5\text{nA}/\mu\text{M}$ 의 감도,  $58.8\mu\text{M}$ ,  $88.42\text{nM}$ 의 검출한계를 나타내어 바이오 센서에 응용 가능성을 확인하였다.



## 2) 초미세 패턴 기반 온·습도 센서 개발

10 $\mu$ m급 초미세 온·습도 통합 센서는 전기수력학 기반 프린팅 헤드를 적용하여 10 $\mu$ m의 선폭을 갖는 사이즈 1.5mm x 0.8mm의 온도센서 및 습도센서를 통합하여 프린팅 하였고, 결과물의 특성 분석을 통하여 0.7 $\Omega$ / $^{\circ}$ C의 감도와 ~1.5%의 평균 오차, 0 $^{\circ}$ C~100 $^{\circ}$ C 범위의 온도 측정이 가능하며 85k $\Omega$ /% RH의 감도로 0% RH ~ 80% RH의 상대 습도를 선형적으로 측정 가능한 온·습도 통합 센서를 개발하였다.

## 3) 나노섬유 기반의 압력 센서 개발

전기수력학 기반 프린팅 메커니즘을 이용한 전기 방사 공정에서는 pH 특성을 갖는 생분해성 고분자 소재를 통한 수~수십nm 스케일의 나노섬유 시트를 제작하였고 이를 압력센서에 응용하여 감도 0.863  $\pm$  0.025kPa $^{-1}$ , 251ms, 170ms의 응답 및 복구시간을 갖는 압력 센서를 제작하였고 생분해율에 대한 센서 성능 보존이 가능함을 검증하였다.

전기수력학 기반 프린팅 기술은 짧은 시간, 간편한 공정을 통하여 고균일, 고품질의 결과물을 보여준다. 또한, 전기수력학 메커니즘에 따라 상온·상압 조건에서의 원하는 형태의 미세전극 패터닝이 가능하며 소재, 공정변수 제어에 따라 미세코팅, 나노섬유 제작이 가능하여 향후 응용 분야가 광범위한 기술이다. 전기수력학 기반 프린팅 기술 외에도 여러 가지 프린팅 기술들이 플렉서블 디스플레이, 반도체 회로, 조명, 센서, 태양전지 등 다양한 분야에 적용되는 차세대 기술로 주목받고 있음에도 아직 관련 인프라 및 기술 개발이 부족한 실정이다. 지속적인 연구를 통하여 기술적 인프라를 구축해 나간다면 기존의 반도체 기술을 대체하는 차세대 공정 기술의 활용 가능성이 매우 높다고 생각된다.



## 참고 문헌

- [1] W. Cai and V. M. Shalaev, "Optical metamaterials: fundamentals and applications", Springer, 2010.
- [2] 김동복, 방정호, "전기의 세계", 52, 33, 2003
- [3] 양용석, 유인규, 윤호경, 홍성훈, 박주현, 정문규, 이진호, "인쇄전자 기술 및 동향", 전자통신 동향분석, Vol28, No.5, pp. 2-4, 2013.
- [4] 안기현, 정책과 이슈 (반도체산업 현황과 미래준비), 2019
- [5] 이수경, "증착 기술 소개", 2014
- [6] 김성한, 인쇄전자의 최신 기술 및 시장 동향, KOSEN Reports, 2013
- [7] 고승환, "Printing for Micro/nano-fabrication", Vol 59, No. 3, 2019
- [8] 배재현, 김세현, "Electrohydrodynamic printing for advancing future printed electronics", Vol 27, No. 4, 2016
- [9] 중소벤처기업부, "중소기업 기술로드맵 디스플레이 (2018-2020)", 2017
- [10] 김동수, "전자부품 제조의 대량·고속화를 이끄는 인쇄 전자 기술", 2012

- [11] 변도영, 전기수력학 프린팅 기술(마이크로/나노스케일 패너닝), 2011
- [12] 유지연, 이슈엔테크 (인쇄전자산업과 전북의 특성화 전략), Vol.12, 2013
- [13] (주)비피타임즈, “4차산업혁명을 이끌 미래인쇄전자 산업분석보고서”, 2019
- [14] 김정수, 배성우, “인쇄전자 기술을 이용한 기능성 플렉서블 소자와 공정 시스템”, 2015
- [15] 윤현식, “인쇄 전자 기술(printed electronics)”, News&Information for Chemical Engineers, Vol.27, No.6, pp.686~691, 2009
- [16] 김석순, 박영호, KEIT PD issue report (디스플레이를 위한 잉크젯 프린팅 기술 개발 동향), 2017
- [17] KIAT 산업기술정책 브리프, “미국 인쇄전자 분야의 기술 및 산업동향”, 2014
- [18] Y. Han, J. Y, Dong "Electrohydrodynamic Printing for Advanced Micro/Nano manufacturing: Current Progresses, Opportunities and Challenges", Journal of Micro and Nano manufacturing, Vol. 6, 2018
- [19] 임팩트, “인쇄전자 기술, 시장동향과 참여업체 사업전략”, 2014

- [20] Woon-Seop Choi, "Doping Effect of Indium Doping by Electrohydrodynamic Jet-spray Technology on Zinc-thi Oxide Thin-film Transistor", Korean Journal of Metals and Materials, Vol.57, No.4, pp.1~7, 2019
- [21] J. W. Kim, K. H. Choi, and D. S. Kim, "A Study for Micro-patterning using an Electrostatic Inkjet", Proc. of KSME Autumn Conference, pp. 1103-1106, 2008.
- [22] L. Rayleigh, "On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charge with Electricity", Phil. Mag., Vol. 14, pp. 184-186
- [23] Y. Ishida, K. Sogabe, S. Kai and T. Asano, "Droplet Ejection Behavior in Electrostatic Inkjet Driving", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47, No. 6, pp. 5281-5286, 2008.
- [24] 유지연, 이슈엔테크 (인쇄전자산업과 전복의 특성화 전략), Vol.12, 2013
- [25] M. A. M. Leenen, V. Arning, H. Thiem, J. Steiger and R. Anselmann., "Printable electronics : Flexibility for the future", Phys. Status Solidi A, 2009
- [26] Kim H.C , "Research on Electrostatic - ElasticSurface-wavebase Nano -Thin coating process", Major of electronic Engineering, Ph.D of science, jeju national university, 2014.

- [27] A. R. Jones and K. C. Thong, "The production of charged monodisperse fuel droplets by electrical dispersion", *Journal of physics D: Applied physics*, 4, 1971.
- [28] G. H. Joffre and M. Cloupaue, "Characteristic forms of electrified meniscus emitting charges", *Journal of electrostatics*, 18, 1986.
- [29] M. T. Harrics and O. A. Basaran, "Capillary Electrohydrostatics of Conducting Drops Hanging from a Nozzle in an Electric Field", *J. Colloid. Interface Sci.* Vol. 161, Issue. 2, pp.389-413, 1993.
- [30] D. Y. Lee, Y. S. Shin, S. E. Park, T. U. Yu and J. H. Hwang, "Electrohydrodynamic printing of Silver Nanoparticles by Using a Focused Nanocolloid Jet", *Applied Physics Letters*, Vol. 19, pp. 90-92, 2007.
- [31] K. H. Choi, T. T. Thanh, B. S. Yang and D. S. Kim, "An New Approach for Intelligent Control System design using the Modified Genetic Algorithm", *International Journal of Intelligent Systems Technologies and Applications*", Vol. 9, No. 3/4, pp. 200-315, 2010.
- [32] S. Khan, Y. H. Dho, A. Khan, A. Rahman, K. H. Choi and D. S. Kim, "Direct Patterning and Electrospray Deposition Through EHD for Fabrication of Printed Thin Film Transistors", *Current Applied Physics*, Vol. 11, No. 1, pp. 271-279, 2011.

- [33] M. N. Awais, M. M. Nauman, D. Navaneethan, H. C. Kim, J. D. Jo and K. H. Choi, "Fabrication of ZrO<sub>2</sub> Layer through Electrohydrodynamic Atomization for the Printed Resistive Switch(memristor)", *Microelectronic Engineering*, Vol. 103, pp. 167-172, 2013.
- [34] D. P. H. Smith, "Electrohydrodynamic atomization of liquids", *IEEE Transactions on industry applications*, 1986.
- [35] L. B. Leob, A. F. Kip, G. G. Hudson, "Pulses in negative point-to-plane corona", *Physical review letters*, 60, 1941.
- [36] E. M. Jung, S. W. Lee, S. H. Kim., "Printed ion-gel Transistor using electrohydrodynamic(EHD) jet printing process", *Organic. Electronics* Volume.52, pp.123-129, 2014
- [37] 홍지우, KOSEN Expert Review (고해상도 전기수력학 젯 프린팅의 원리 및 기능과 응용 분야), 2015
- [38] Jae-Hyun Bae, Se-Hyun Kim, "Electrohydrodynamic Printing for Advancing Future Printed Electronics", *POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY*, Vol.27, No.4, 2016