

차세대 인쇄 전자를 위한 전기수력학 인쇄

Electrohydrodynamic Printing for Advancing Future Printed Electronics

배재현 · 김세현 | Jaehyun Bae · Se Hyun Kim

Department of Advanced Organic Materials Engineering, Yeungnam University,
280 Daehak-ro, Gyeongsan, 38541, Korea
E-mail: shkim97@yu.ac.kr

1. 서론

최근 전자산업은 무기재료를 바탕으로 한 평판형 소자에서 유기, 고분자재료를 이용한 플렉시블, 웨어러블 형 소자로의 변화를 위한 연구가 활발히 전개되고 있다. 특히, 전자소자를 제조하는 공정 역시 진공 및 포토리소그래피를 이용한 제작공정을 대신할 수 있는 인쇄방법을 이용하는 용액공정에 관한 관심이 학계 및 산업계에서 고조되고 있다.^{1,4} 이러한 인쇄전자기술은 다양한 전자재료들(금속산화물, 유기물, 고분자, 나노구조체등)을 인쇄가 가능하도록 잉크화하고, 이를 인쇄공정을 통해 유리, 고분자필름, 종이, 금속호일등의 기판에 전자소자를 제작하는 방법으로, 기존 진공/포토리소그래피 공정에 비하여 획기적으로 공정수를 줄일 수 있어서 설비투자 비용이 낮다.¹ 게다가 에너지 사용 및 폐기되는 재료의 소모량이 기존 공정에 비해 현저히 낮아 저비용, 친환경 기술로 주목을 받고 있다.^{1,2} 특히, 인쇄전자분야는 전자산업 분야에만 국한되지 않고, 물류, 자동차등의 산업분야로 확장되고 있으며, 기존 산업들의 스마트화를 통해 산업전반에 막대한 영향을 미칠 것으로 예상되고 있다. 인쇄전자산업은 기술적으로 소재(잉크), 공정, 소자분야로 분류되며, 산업적으로 잉크, 기판, 인쇄장비의 기반 기술 분야와 그기반을 바탕으로 한 응용소자/부품 분야로 나눌 수 있다. 현재, 인쇄전자기술은 몇몇 요소기술이 생산현장에 적용되었을 뿐, 전반적인 기술의 개발도가 낮아 활발한 연구가 필요한 실정이다.^{1,2} 이러한 이유로 인쇄전자 시장은 현재 미미한 실정이나, IDTechEX 보고서에 따르면 2020년 이후 관련 산업 시장은 2020년 550억 달러에서 2030년 3,400억 달러로 6배 이상 성장할 것으로 전망될 만큼 거대한 잠재력을 가진 기술이다. 특히, 국내 기술 수준은 대체로 재료, 소자, 장비 각각 분야에서 높은 경쟁력을 가지고 있으나, 인쇄전자 기술은 각각 요소 기술들이 통합된 형태로 구현되기 때문에 해외의 수준에 비해 기술 구현성이 낮은 편이다.^{3,4} 그러나, 국내 반도체·디스플레이 등 전방 수요산업의 경쟁력이 세계최고 수준이며, 정부의 높은 창조·융합 산업 육성 의지 등 인쇄전자산업발전에 유리한 여건을 통해 향후 국내 기술경쟁력 및 시장경쟁력 향상이 기대되고 있다.

인쇄전자기술은 인쇄 방식에 따라 크게 디지털 인쇄와 아날로그 인쇄로 나눌 수 있다. 전자는 인쇄노즐과 컴퓨터 시스템을 인터페이스화하여 사용자가 원하는 대로 패턴을 인쇄화하는 방식으로 잉크젯, 에어로졸 젯, 전기수

Author



배재현

2008-2015 영남대학교 섬유패션학부 (학사)
2015-현재 영남대학교 유기신소재공학과 (석사과정)



김세현

1997-2004 경북대학교 공업화학과 (학사)
2004-2010 포항공과대학교 화학공학과 (박사)
2013-현재 영남대학교 화학공학부 조교수

력학 젯 프린팅 등이 있다. 후자의 경우, 미리 패턴이 새겨져 있는 웹(web)을 이용하여 인쇄하고자 하는 기판에 잉크를 전사하는 방식으로 gravure, off-set, flexograph 등이 있다. 과거, 디지털 인쇄방식은 미세패턴의 형성이 가능하나, 생산성이 떨어지는 단점이 있었으며, 아날로그 방식은 반대로 높은 생산성 구현이 가능하지만 미세 패턴의 형성이 어렵다는 단점을 가지고 있었다. 그러나 최근 활발한 연구들을 통하여 각각 인쇄방법들의 단점을 보완해 나가고 있으며, 디지털과 아날로그 방식이 결합된 하이브리드형 인쇄공정의 개발도 진행되고 있다.

본 총설에서는 최근 인쇄전자 분야에서 획기적인 연구 결과들이 발표되고 있는 전기수력학 인쇄(electrohydrodynamic printing)에 대하여 기술하고자 한다. 전기수력학 인쇄 방법은 잉크젯 인쇄방식을 기반으로 노즐과 기판 사이에 전기장을 형성시켜 노즐 헤드 팁에서 토출되는 잉크의 액면(meniscus)에 인가된 전기적 힘이 액면을 변형시켜 액적을 형성시키는 방법이다. 본 인쇄방법은 노즐 헤드 팁 크기보다 작은 액적을 형성할 수 있고, 고점도의 잉크도 사용할 수 있는 장점을 지니고 있으며, $1\ \mu\text{m}$ 이하의 나노스케일의 미세 선폭 및 3 차원 인쇄 구현이 가능하여 발전가능성이 유망한 인쇄 기술이라 할 수 있다. 따라서, 본 전기수력학 인쇄 기술은 향후 디스플레이, 메모리, 태양전지 등 다양한 인쇄전자 분야에 적용될 것으로 예상된다. 본문에서 먼저 전기수력학 인쇄의 젯 형성 원리에 대해 알아보고, 전기장의 세기에 따른 인쇄 방식의 변화 및 재료에 따른 인쇄방식 변화에 대해 서술할 예정이다. 그 다음 전기수력학 인쇄를 이용한 최신 연구/기술 동향에 대해 소개할 것이다.

2. 본론

2.1 전기수력학 인쇄의 젯 형성 원리

1795년 Bose가 모세관에 맺히게 되는 액적에 전압을 인가하게 되면, 액적 내부로 향하게 되는 표면에너지를 극복하고 액적 표면에서 젯이 토출되는 '정전 스프레이' 현상을 발견하였다.⁵ 또한 1882년 Raleigh는 전기력을 통해 표면에너지를 극복하고 젯으로 낙하할 수 있는 계산식을 처음으로 제시하였다.⁶ 그 후, 1934년 Formhals는 전기방사와 관련된 특허를 출원하였으나, 생산성이 낮고 나노 크기 수준의 생산 기술이 시대의 요구와 맞지 않아 큰 발전이 이루어지지 못하였다. 그러나 20세기 말에 들어서고 나노 기술에 대한 관심이 급증하면서, 전기방사를 통한 실험적 연구가 많은 연구자들에 의해 나타나기 시작했다.^{7,8} 주목할 만한 연구로서, Reznik 등이 Taylor-cone 형상과 지속적인 젯 흐름의 주입에 대한 설명이 이루어지고, Rutledge 등에 의해 나선형의 젯 흐름(wipping motion)이 발견되었다.⁵ 이 후, 전기방사에 대한 관심이 급증하면서 더욱 다양한 분야에서 연구가 진행되었고, 최근에는 전기전자 및 반도체 분야에서, 방사 거리를 $1\ \text{mm}$ 이하로

줄이는 연구도 진행되었다. 이는 방사되는 젯을 제어하고 그로 인해 패턴화를 가능케 하기 위함이며, 이러한 기술력을 바탕으로 개발된 인쇄법인 '전기수력학 인쇄'는 현재 많은 분야에서 연구가 진행되고 있다.⁷⁻⁹

전기수력학 인쇄의 원리는 기존의 전기방사로 알려진 기술과 많은 부분에서 공통점을 가진다. 기본적으로 두 기술 모두 전기장을 이용하여 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 직경을 가지는 액적을 토출하게 되는데, 토출되는 액적 줄기인 젯과 그 기판 사이의 거리에 두 기술은 차이를 가진다. 전기방사는 토출된 젯과의 거리를 수~수십 cm거리로 유지하여 기판에 도달하기 까지 나선형의 흐름을 가지게 되고, 그로 인해 용매의 휘발, 젯의 쪼개짐으로 인해 망(web) 형태의 나노와이어를 얻을 수 있게 된다.⁵ 이에 반해 전기수력학 인쇄는 기판과 액적 사이의 거리를 수 십~수 백 μm 로 유지하여, 직선으로 토출되는 젯을 이용해 패턴화가 가능한 인쇄공정이라 할 수 있다.¹⁰ 이러한 전기수력학 인쇄는 기존의 나노패터닝(nanopatterning) 기술에 비해 그 공정이 매우 간단하고, 비용이 저렴하다는 장점을 가진다. 실제로 현재 반도체 공정에 사용되는 포토 리소그래피공정과 비교했을 때, 고온 및 진공의 조건이 필요하지 않아 훨씬 저렴하며, 별도의 복잡한 식각공정을 거치지 않으므로 친환경적인 공정이라 할 수 있다. 하지만 전기수력학적 인쇄의 공정은 실제로 매우 간단하나, 그 자체 내의 메커니즘은 상당히 복잡하다. 노즐 끝에 맺히는 액적에 전압이 인가될 때, 그 전기적 성질이 달라 유체의 거동이 재료마다 다르다. 또한 토출된 젯의 유변학적 흐름은 전하와 열전달 그리고 계면화학 등의 과학적 기술이 집결된 공정이다.⁵

그림 1은 전기수력학 인쇄의 모식도를 나타낸다. 먼저 실

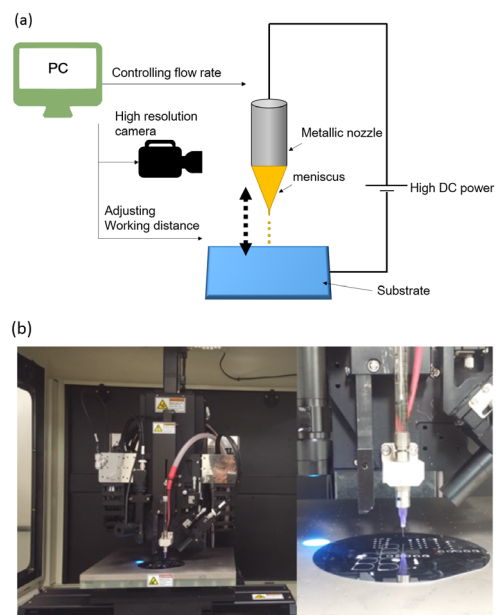


그림 1. (a) 전기수력학 인쇄 모식도, (b) 전기수력학 인쇄 모습.

린지 내부에는 인쇄할 용액이 위치하며, 실린지는 탈부착이 가능한 형태이므로 필요시 탈착하며 용액을 지속적으로 공급해 줄 수 있다. 실린지와 연결된 펌프는 용액의 유입량을 일정한 속도로 조절하며, 실린지 하단의 노즐(nozzle)으로부터 용액은 토출된다. 이 때 전하를 주입하는 전압인가장치는 노즐 팁(nozzle tip)에 위치하고, 전하가 빠져나가는 접지는 기관부에 연결한다. 노즐 팁에 맺힌 액적은 중력, 표면에너지, 그리고 외부 다양한 에너지의 균형에 의해 반구형을 형성하게 되는데, 여기서 고전압을 액적에 인가하게 되면, 표면전하들 사이의 상호간 정전기적 반발력 및 외부 전기장에 의해 형성된 쿨롱 반발력이 발생하여 반구형의 액적이 역삼각형 형태의 액적으로 연신이 된다.¹¹ 이 때 연신이 되는 원리로서, 그림 2a에 나타난 것처럼 노즐 끝에 맺히는 액적에는 액체 내부로 작용하는 표면에너지, 액체 외부로의 중력이 존재하게 된다. 이 액적에 전압이 인가되게 되면, 전기적 스트레스

가 액적외부로 작용하게 되면서, 액면(meniscus)의 변형이 일어나게 된다. 게다가, 특정 세기의 전기장이 지속적으로 인가되면 전하 또한 지속적으로 축적되고, 같은 전하간의 연속적인 상호반발력에 의해 여기된 내부 분자들이 계속적으로 서로 충돌하여 표면에너지(액체 내부로의 에너지)와 반대방향으로 정전기력이 연속해서 작용하게 된다. 이 힘이 표면에너지를 넘어 설 때, 역삼각형의 액면이 유지되고, 이러한 액면을 '테일러 콘(taylor-cone)'이라고 하며, 이 때 테일러 콘 끝에서 미세 액적 줄기인 젯이 연속적으로 토출된다(그림 2b). 이 젯은 반대로 하전된 기관으로 향하고, 토출된 액적 줄기는 x와 y 축으로 컴퓨터에 의해 조작이 가능한 고속의 이동기관에 의해 원하는 패턴을 형성할 수 있다.

테일러 콘으로부터 토출되는 미세액적의 거동은 Navier-Stokes 방정식 활용을 통해서도 설명이 가능하다.¹² 식 (1)은 Navier-Stokes의 적용을 통해 액적이 받는 힘을 나타낸다.

$$\nabla \cdot u = 0, \rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla)u \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 u + f \quad (1)$$

식 (1)에서 ρ 는 액체의 밀도, μ 는 점도, u 는 액적의 속도, p 는 압력, 그리고 f 는 액체의 운동량을 나타낸다. 여기서 미세액적은 1 mm이하의 작고 낮은 주파수로 떨어지는 액적을 의미한다. 또한, 식 (2)의 Maxwell 방정식과 Poisson 정리를 통해, 전기장의 힘에 대한 정리가 가능하다.¹²

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho_e}{\epsilon} \quad (2)$$

식 (2)에서 ϕ 는 전기장의 힘($E = -\nabla \phi$), ϵ 는 전기적 유전율, 그리고 ρ_e 는 자유전하의 밀도를 나타낸다. 전기수력학적 거동과 전기장의 힘은 동시다발성을 가진다. 즉, 전기장의 힘의 존재는 식 (1) 전기수력학 거동에 추가적인 힘으로 작용한다. 실제로, 재료의 거동은 정전기력에 의해 변화를 가지며, 자유전하의 재분배에 의해 힘의 재분산이 이루어진다. 이러한 하전된 입자들은 보통 매우 작은(수백 나노에서 수 마이크로 수준) 입자의 형태이며, 그 거동은 Nernst-Planck transport에 의해 설명될 수 있다.¹²

$$(T_a - T_d) \cdot n + \nabla \gamma - \gamma n (\nabla \cdot n) = 0 \quad (3)$$

T 는 stress tensor, n 은 표면의 입자 개수, 그리고 γ 는 표면에너지 계수를 의미한다. 아래 첨자로 기입된 d 와 a 는 토출된 젯이 다시 섞이지 않고, 뿔어져 나가는 액체의 물성을 나타낸다. 기본적으로 전하의 재분배에 의해 토출된 미세액적들의 변형과 위상적 위치 차이는 떨어져 나간 액적 방울들의 병합과 쪼개짐에 의해 발생한다. 이는 적절한 수식과 프로그램을 통해 통

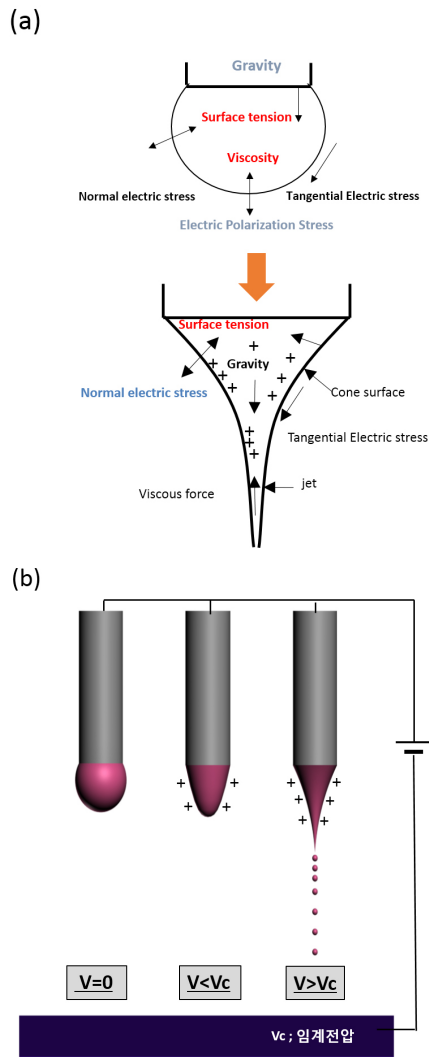


그림 2. (a) 노즐 헤드에서 액적에 작용하는 힘, (b) 임계점 이상 전압 인가 시 형성되는 Taylor-cone.

제가 가능하다. 실제로 Lagrangian schemes은 명쾌하게 이를 설명하고 미세 액적의 변화를 통제하고 다룰 수 있지만, 계면에서 나타나는 알고리즘이 매우 복잡하다는 단점이 있다.¹²

2.2 전기수력학 인쇄의 인쇄방식

전기수력학 인쇄에 이용되는 젯의 형태는 인가하는 전압의 크기에 따라 변할 수 있다. 이전 연구결과를 살펴보면, 전압의 증가에 따라 젯의 형태를 dripping, micro-dripping, spindle, multi-spindle, ramified-meniscus, cone-jet, oscillating-jet, precession, multi-jet, 그리고 ramified-jet등 10가지 형태로 분류하였다.¹³ 하지만 10가지 형태의 젯 중에서, 실제 공정에 이용할 수 있는 젯의 형태는 그림 3에 나타나 있는 dripping, micro-dripping, cone-jet, 그리고 multi-jet이며, 나머지 젯의 형태는 굉장히 불안정하여 원하는 패턴을 만드는 데 이용하기 어렵다.¹²

Dripping 모드는 기존의 잉크젯 인쇄공정에 이용되는 인쇄방식과 유사하다. 실린지로부터 일정한 유량이 노즐 끝으로 공급되면, 노즐 끝에 맺힌 액적의 크기는 점점 증가하게 된다. 그 액적의 무게가 표면에너지보다 넘어서게 되면 젯의 형태로 토출되게 되는 원리이다.¹³ 기본적으로 액적의 크기가 노즐 크기보다 크기 때문에 미세 패턴에 응용이 어렵다. Dripping 모드는 전기장의 영향을 거의 받지 않는 상태를 의미하며, 오히려 중력에 더 큰 영향을 받아 젯이 토출된다. 전기장의 크기를 조금씩 늘릴수록 액적의 크기가 작아지고, 젯이 빈번히 토출되고, 뒤에서 언급하게 될 micro-dripping 모드로 발전하게 된다. Micro-dripping 모드는 dripping 모드에서 전기장의 세기를 늘려줬을 때 관찰되는 젯의 형태다. Dripping 모드와 달리 노즐 끝에 맺혀있는 액적에서 미세한 굵기의 액적을 부분적으로 토출해 내는 형태이므로, 젯이 토출된 이후에도 액면의 크기가 거의 줄어들지 않는다. Micro-dripping 모드를 형성하는 방법으로서, 크게 continuous-DC 전압방법과 pulsed-

DC 두 가지 방법으로 나뉜다.¹² Continuous-DC 방법은 micro-dripping 모드에서 젯이 토출시킬 수 있도록 전압을 지속적으로 인가하는 방식으로, pulsed-DC 방식에 비해 젯의 안정성이 낮아 산업적으로 적용시키기 어렵다.¹² 그에 비해 pulsed-DC는 펄스 신호로 주파수를 결정하고, 공급되는 전압 신호에 의해 micro-dripping 모드에서 젯을 토출시키기 때문에 안정성이 높고 산업적으로 적용시키기 유리하다(그림 4a).¹³

Cone-jet 모드의 경우 가장 일반적인 전기수력학 인쇄 방법 중 하나이다. Cone-jet 모드에서는 인가되는 전압에 의해 안정적인 테일러 콘의 액면을 형성할 때, 테일러 콘 끝에서부터 선향이 균일하고 지속적으로 토출되는 젯을 의미한다. Cone-jet 모드를 이용하면 원하는 형태의 미세하고 정교한 패턴형성이 가능하다(그림 4b). 다만 인쇄 거리가 매우 길어질 때(700 μm 이상), 젯은 전기장에 의해 액적 줄기에서 분무되는 형태로 변하므로, 미세 패턴 형성을 위해서는 인쇄 거리를 최소화 하여야 정교한 인쇄 공정이 가능하다(그림 5).

마지막으로 Multi-jet 모드에서는 과잉 전하 공급으로 인해 테일러 콘이 사라지고 하나의 노즐에서 여러 개의 젯 형태로 분무되는 상태를 의미한다. 기본적으로 많은 유량이 유입될 때 나타나며, 긴 인쇄 거리를 바탕으로 대면적을 위한 스프레이 코팅 형태로 사용될 수 있다.

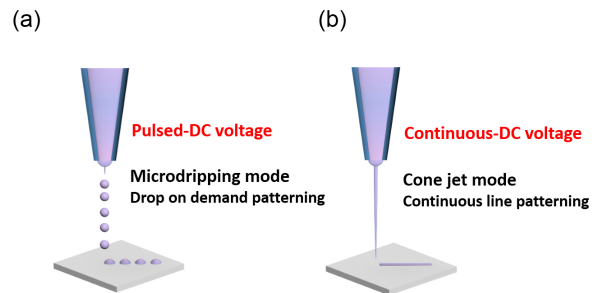


그림 4. 인가되는 전압의 종류에 따른 각각의 (a) micro-dripping mode, (b) cone-jet mode.

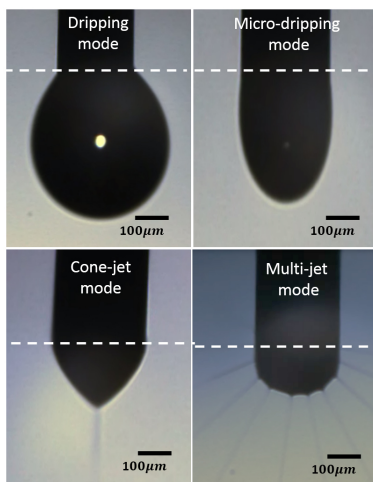


그림 3. 전압 인가에 따른 전기 수력학 인쇄 공정에 사용되는 dripping, micro-dripping, cone-jet, multi-jet 모드.

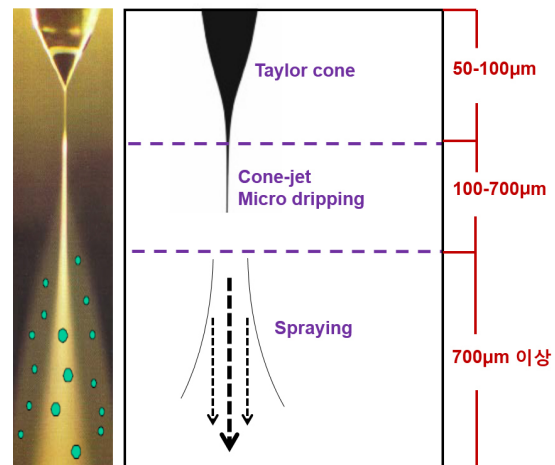


그림 5. 인쇄되는 거리에 따른 젯의 형태.

2.3 전기수력학 인쇄에 영향을 미치는 요소

기본적으로 전기수력학 인쇄에 이용되는 젯의 형태는 인가하는 전압과 인쇄 거리에 의해 결정된다. 인가하는 전압이 증가할수록, 그리고 인쇄 거리가 짧아질수록 젯의 형태는 dripping, micro-dripping, cone-jet, 그리고 multi-jet으로 발전해 나간다. 실제로 그림 6a는 인쇄 거리와 전압에 크기에 따른 isopropyl alcohol(IPA), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 두 용매의 젯의 형태를 나타낸다. 그림 6b는 넓은 범위의 인쇄 거리와 전압에 따른 젯의 형태를 의미한다. 인쇄 거리가 1 cm 이상으로 넘어가게 되면, 젯은 기판에 도달하기 까지 전 가장 및 외부의 환경으로 인해 젯과 수직방향으로 작용하는 전단응력이 발생하여, 불규칙적으로 회전하게 된다.⁵ 그에 따라 스프레이 형태로 분무되게 되는데, 이는 대면적 코팅에 응용이 가능하다. 또한 그림 6a를 보게 되면, 용매에 따라 각각의 젯의 형태가 존재하는 영역에 차이가 있다. 이는 잉크의 전기적 성질 및 고유의 표면에너지 차이로 인한 결과이다. 기본적인 전기수력학 인쇄 매커니즘에서 알 수 있듯이, 노즐 끝에 맺힌 액적에 전압이 인가되면 액체 내부의 쿨롱 반발력이 발생하고, 그 반발력이 재료의 표면에너지를 넘어설 때 젯의 형태로 토출이 된다. 그러므로 액체의 전기적 성질 그리고 표면 에너지는 전기수력학 인쇄에 큰 영향을 미친다고 할 수 있다.

전압은 안정적으로 테일러 콘을 형성하는데 있어 가장 중요

한 요소다. 실제로 실험에 사용된 polystyrene 1 wt%(toluene) 용액은 인가된 전압에 의해 액적 내부로부터 정전기적 반발력이 발생하였고, 기존에 노즐 끝에 맺혀있는 액적으로부터 미세한 굵기의 액적을 부분적으로 토출해내는 micro-dripping을 관찰할 수 있었다. 이 토출되는 액적의 크기와 속도는 인가하는 전압의 크기를 통해 조절할 수 있다. 인가하는 전압의 크기가 클수록, 토출되는 액적의 크기는 작아지고 그 속도는 증가한다. 전압의 증가에 따른 실제 인쇄된 polystyrene의 패턴을 살펴보았다. 인쇄 조건은 0.4 $\mu\text{L}/\text{min}$ 의 유량, 300 μm 의 인쇄거리로 고정하고, 전압을 변화시키면서 실험을 진행하였다. 실제로 전압이 증가함에 따라, polystyrene의 방울 패턴의 크기는 큰 드랍(droplet)에서 작은 드랍으로 줄어들었다. 또한 고정되어 있는 같은 거리(2.7 mm) 내에서 방울 형태의 패턴 개수가 눈에 띄게 증가하였다. 이 실험적 결과는 전압의 크기가 클수록, 토출되는 액적의 크기와 그 속도가 증가한다는 것을 입증한다. 또한 이는 기존의 전기수력학 인쇄 방법에서, 전압의 증가에 따라 dripping 모드에서 micro-dripping 모드로 발전해 나가는 것과 일치한다. 여기서 더 큰 전압을 인가하게 되면, 노즐 끝에 위치한 액적은 지속적으로 테일러 콘의 액면을 유지하면서 일정한 선폭의 젯을 토출하게 된다. 이는 전기수력학적 인쇄 방법에서 cone-jet 모드로 알려져 있다. 실제로 polystyrene 용액의 경우, 전압을 4.0 kV로 가했을 때 관찰할 수 있었으며, 선폭은 63 μm 로 구현할 수 있었다. cone-jet 모드의 액면에서 가해진 전압 보다 더 높은 전압이 인가되면, 테일러 콘으로부터 액적이 토출되기 이전에 하전된 액적과 기판사이의 정전기적 인력에 의해 접합이 이루어진다. 이러한 현상은 전기적 쇼트(electric breakdown)로 연결된다. 이는 액면과 기판사이의 거리가 짧아질수록 더욱 극명하게 나타나고, 경우에 따라 cone-jet 모드 이전에 나타날 수도 있다. 실제로 이러한 전기적 쇼트 현상은 기판과 노즐 사이의 거리를 늘려 줌으로서 손쉽게 예방할 수 있다. 하지만 인쇄 거리가 길수록 유체는 전기장과 주변의 영향으로 인해 나선형의 기류에 더 큰 영향을 받고, 따라서 패턴의 폭이 넓어지므로 좁은 패턴 형성을 위해서는 인쇄거리를 줄이는 것이 불가피하다. 그러므로 더 정교하고 미세한 패턴 구현을 위해서는 이러한 전기적 쇼트가 발생하기 전에, 짧은 인쇄 거리에서 액적을 토출시킬 수 있는나가 굉장히 중요한 문제로 연결된다. 이러한 문제의 해결방법은 앞서 언급한 표면에너지 조절을 통해 해결할 수 있다. 계면활성제나 표면에너지를 낮출 수 있는 용매를 섞어 사용함으로써, 낮은 전압에서 테일러 콘을 형성하여 과도한 전류에 의한 전기적 쇼트 현상을 어느 정도 예방할 수 있다. 그림 7은 전기수력학 인쇄 공정에서 재료의 표면에너지가 가지는 중요성을 뒷받침한다. 그림 7의 각각의 다른 표면에너지를 가지는 용매들은 1.2 kV의 전압, 300 μm 의 인쇄 거리의 같은 조건하에서 전기수력학 인쇄 공정을 거쳤다.

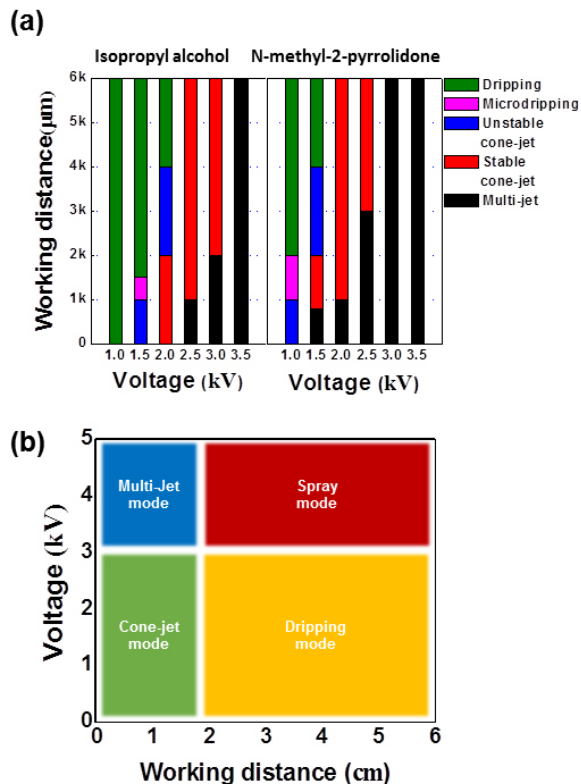


그림 6. (a) 전압과 인쇄 거리에 대한 각각의 인쇄 모드, (b) 넓은 인쇄 거리 범위와 전압에 따른 인쇄 모드.

표면에너지가 72.8(water), 48.4(ethylene glycol) dyne/cm 인 용매들은 노즐 끝에 맺힌 액적에서 어떠한 변화도 관찰 되지 않는다. 실제로 더 큰 전압을 인가하게 되면, 메니스커스로부터 미세한 액적 줄기 대신에 전기적 쇼트 현상이 발생 하였다. 그에 반해, 표면에너지가 42.9 dyne/cm(Dimethyl sulfoxide, DMSO), 34.4 dyne/cm(Dimethylformamide, DMF), 23.9 dyne/cm(acetone), 그리고 20.9(isopropyl alcohol, IPA) dyne/cm인 용매들은 역삼각형의 액면을 형성하는 것이 나타나면서, 젯이 토출되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 재료의 표면에너지가 전기수력학 인쇄에 미치는 영향은 굉장히 크다는 것을 증명할 수 있다. 인쇄에 이용되는 잉크가 고분자 용액일 경우, 재료의 분자량 또한 인쇄에 영향을 미칠 수 있다. Poly-methylmethacrylate(PMMA) 1 wt%(용매: toluene) 용액의 전기수력학 인쇄를 통해, 분자량에 따른 인쇄 패턴의 차이를 살펴보았다. 0.4 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 유량, 300 μm 의 인쇄 거리, 4 kV의 전압으로 고정하고, 분자량을 15,000에서 515,000으로 변화시키면서 PMMA 고분자 용액을 인쇄하였다. 실제로 분자량이 증가함에 따라, 절연성 물질인 PMMA는 상대적으로 더 큰 전기적 저항성을 나타내어 cone-jet 모드에서 micro-dripping 모드로 변해가는 것을 확인할 수 있었다. 이는 같은 재료와 인쇄 거리라는 조건을 가질 때, 재료의 전도성이 낮으면 더 큰 전압을 인가해야 한다는 것을 의미하며, 절연성 물질의 경우 분자량이 커질수록 재료의 전도성이 낮아진다는 것을 의미한다. 또한 분자량이 높아짐에 따라, 선포는 더 좁아지는 것이 관찰되었는데, 이는 점도의 차이로 인해 기판에 젯이 떨어질 때의 퍼짐성과 관련된다. 기본적으로 분자량이 클수록 점도가 증가하였고, 그에 따라 선포가 좁게 형성될 수 있었다.

2.4 전기수력학 인쇄를 이용한 최신 연구/기술 동향

2.4.1 전기수력학 인쇄를 통한 유기박막트랜지스터 제조

유기박막트랜지스터는 잉크화가 쉬운 단분자/고분자 전자재료를 사용하기 때문에 다양한 인쇄방법을 통해 단위소자 및 전자회로를 제작하고자 하는 연구가 활발히 진행 중이다.¹⁴⁻¹⁶ 특히, 잉크젯 혹은 에어로졸 젯 프린팅의 경우, 전인쇄공정을 통한 단위소자 및 논리회로의 개발이 활발히 이루어지고 있으며, 전하이동도를 포함한 소자 성능이 진공증착

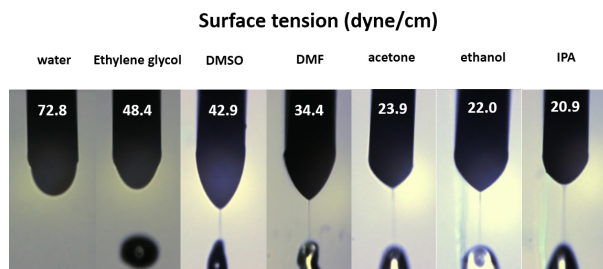


그림 7. 전기수력학 인쇄에서 용매의 표면에너지 차이에 따른 영향.

에 의한 소자를 뛰어 넘는 결과들이 보고되고 있다.^{17,18} 그림 8에서는 전기수력학 인쇄를 통하여 잘 알려진 고분자 유기반도체인 regioregular poly(3-hexylthiophene)(P3HT)의 마이크로 패터닝을 수행하고, 이를 반도체층으로 사용하여 유기박막트랜지스터를 제작하였다.¹⁹ 내경 100 μm 의 노즐을 이용하여 toluene에 용해되어 있는 P3HT 잉크의 액면이 전기장 형성에 의해 Taylor cone으로 변형되는 cone-jet 모드로 변화되어 젯이 형성됨을 알 수 있다(그림 8a). 그림에서는 P3HT 잉크의 고형분 증가에 의한(0.18 wt% P3HT 용액 $\approx$ 0.66 cP, 1.96 wt% P3HT 용액 $\approx$ 1.88cP, 3.98 wt %P3HT 용액 $\approx$ 5630 cP) 점도 증가가 정전기적 인력에 따른 토출된 잉크 액적을 인장되어 선포의 너비가 감소됨을 알 수 있다(그림 8b).¹⁹ 그러나, 점도가 증가할수록 휘발성 용매의 특성으로 노즐 막힘이 지속적으로 나타남을 보고하였으며, 기판의 표면에너지가 감소할수록 인쇄된 선 너비가 155 μm 에서 47 μm 까지 변화하는 것을 확인하였고, 이는 토출된 액적이 기판의 표면에너지가 감소함에 따라 젖음성이 감소함을 의미한다

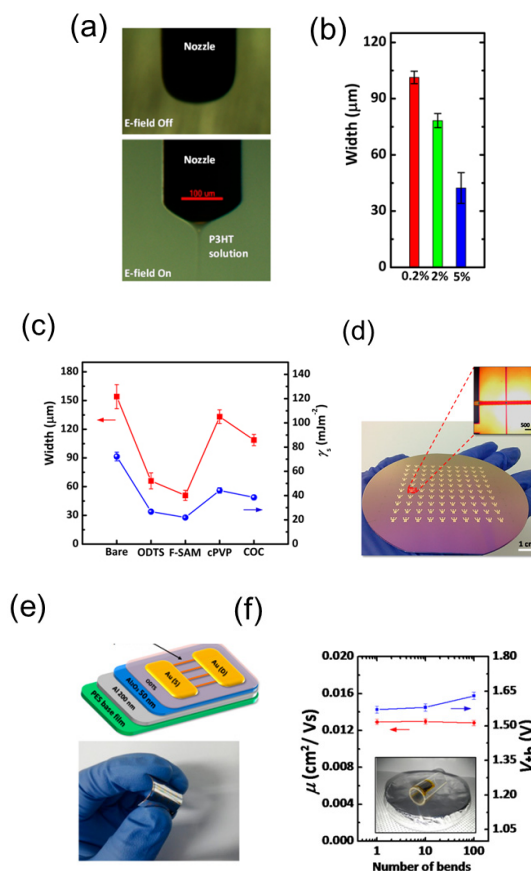


그림 8. (a) 전압인가 전·후의 P3HT 잉크의 액면의 변화, (b) P3HT 잉크의 고형분량에 따른 인쇄된 P3HT 선 폭, (c) 기판의 표면 처리에 따른 인쇄된 P3HT의 선포 및 기판의 표면에너지, (d) 100 여개의 인쇄된 P3HT 라인을 적용한 박막트랜지스터 어레이, (e) 인쇄된 P3HT 라인을 반도체층으로 이용한 플렉시블 박막트랜지스터, (f) 플렉시블 박막트랜지스터의 굽힘 정도에 따른 전기적 성능 변화. Reproduced with permission of ACS Appl. Mater. Interfaces, Copyright (2014) American Chemical Society.

(그림 8c). 연구팀은 최적화된 인쇄기술을 바탕으로 P3HT 마이크로선을 약 100여 개의 단위소자에 인쇄하였고(그림 8d), 플렉시블 유기박막트랜지스터를 제작하였으며, 굽힘에 따른 성공적인 소자 작동을 구현하였다(그림 8e, f).¹⁹

또한, 이태우 교수 연구팀은 고분자 반도체재료와 바인더를 함유한 잉크를 이용하여 1 μm 미만의 지름 갖는 1차원 유기반도체 나노와이어(200 nm ~ 800 nm)를 제조하고, 이를 유기박막트랜지스터에 응용하였다(그림 9).²⁰

연구팀은 P형 반도체 인 P3HT와 N형 반도체인 poly[[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)](N2200)에 점도를 증가시키기 위하여 poly(ethylene oxide)(PEO)를 블렌딩하여 잉크를 제조하였으며, 이를 전기수력학 인쇄방식을 통해 잘 정렬된 나노와이어 트랜지스터 어레이를 제작하였다. 그 결과로 P3HT:PEO 블렌드(80:20, w/w) 나노와이어를 반도체로 사용한 소자의 경우 0.015 cm^2/Vs 의 전하이동도를 보였으며, 그림 10a, b에서 보는 바와 같이 전형적인 P형 반도체 트랜지스터의 특성을 구현하였다.²⁰ N형 N2200:PEO 블렌드(80:20, w/w) 나노와이어를 반도체로 사용한 소자 역시 그림 10c, d에서 보는 바와 같이 N형 트랜지스터의 전형적인 특성을 구현하였으며, 0.012 cm^2/Vs 의 전하이동도를 나타내었다.²⁰ P3HT:PEO 블렌드와 N2200:PEO 블렌드 반도체들을 이용한 소자의 전하이동도는 thin film 형태의 소자가 나타내는 성능에 비해 낮게 측정되었는데, 이는 반도체 내의 절연체의 혼합으로 전하이동도 감소된 것으로 사려된다. 특히, P형 P3HT와 N형 N2200 단위 트랜지스터가 결합된 상보성 논리소자인 인버터를 개발하였으며, 우수한 소자 성능을 구현하였다.²⁰

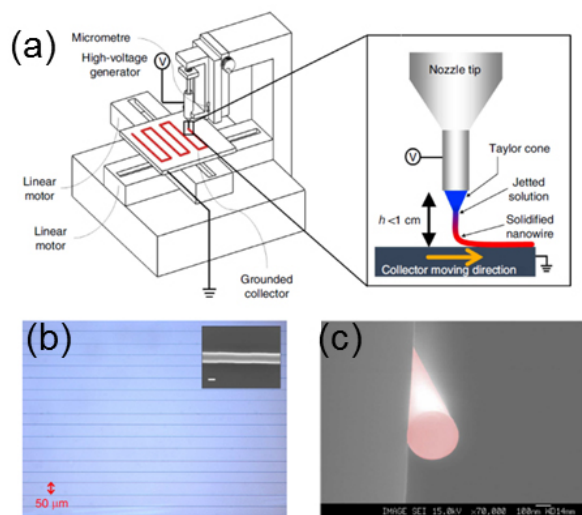


그림 9. (a) 유기반도체 나노와이어 프린팅 모식도, (b) 잘 정렬된 poly(9-vinylcarbazole)(PVK) 나노와이어 어레이(PVK 나노와이어의 지름: 290 nm), (c) PVK 나노와이어 단면 Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) 이미지. Reproduced with permission of *Nat. Commun.*, Copyright (2013) Nature Publishing Group.

능을 구현하였다.²⁰

그밖에도 다양한 전자소재들을 전기수력학 인쇄방법을 통해 유기박막트랜지스터로의 응용이 진행되어 왔다. 기존 용액공정 및 인쇄공정으로 많이 사용되어 왔던 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)²¹와 Multi-walled carbon nanotube(MW-CNT)²²등을 물 혹은 알코올 계 용매에 계면활성제를 첨가하여 분산시켜 유기박막트랜지스터의 소스-드레인 전극으로 이용하고, pentacene, P3HT와 같은 유기 반도체 물질을 반도체 층으로 적용하여, 기존 금속 전극에서 보고된 성능수준 이상 전기적 특성들이 발표되어 왔다.

2.4.2 초미세 전기수력학 인쇄

Rogers 그룹은 0.3 μm 에서 30 μm 의 내경을 갖는 유리 모세관 노즐을 제작하여 수 μm 에서 약 300 nm 미만의 크기를 갖는 구조체를 제작할 수 있는 초미세 전기수력학 인쇄 방법을 개발하였다.²³ 연구진은 직접 제작한 유리 모세관 노즐의 바깥면과 팁 근처의 안쪽면에 스퍼터 공정을 통해 금을 증착하고, 소수성 자기조립박막(self-assembled monolayer)을 처리하여 잉크의 젖음성을 제어하고, 노즐의 막힘과 불규칙한 인쇄현상을 막고자 하였다(그림 11a). 본 연구에서는 전도성 고분자인 PEDOT:PSS, Si 나노입자 및 나노막대가 분산된

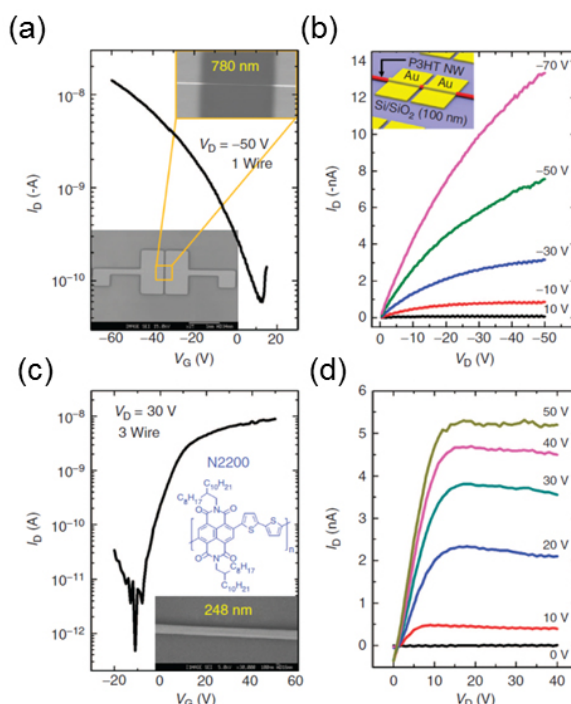


그림 10. P3HT 나노와이어 박막트랜지스터의 (a) transfer 특성 및 (b) output 특성. N2200 나노와이어 박막트랜지스터의 (c) transfer 특성 및 (d) output 특성. Reproduced with permission of *Nat. Commun.*, Copyright (2013) Nature Publishing Group.

용액과 single-walled CNT의 제조를 위한 ferritin 나노입자를 10 μm 이내의 해상도를 갖도록 인쇄를 하였으며, 0.3 cm 내경의 노즐과 polyurethane 잉크를 이용하여 약 240 nm 정도 크기의 점들을 인쇄하였다.²³

이태우 교수 연구팀은 기판위에 poly(9-vinyl carbazole) (PVK) 잉크를 전기수력학 인쇄를 통해 1 μm 미만의 지름을 갖는 나노와이어 어레이를 직접 만들고, 금속 전극을 증착 후 나노와이어를 lift-off 과정으로 제거하여 나노 갭을 제조하였다. 이때, 나노갭의 크기는 나노와이어의 지름에 따라 결정되었다(그림 12).²⁰ 특히, 본 나노와이어 패터닝 기술은 polyarylate와 같은 고분자 기판에도 적용되어 향후 플렉시블 전자소자의 개발에 적용될 것으로 예상된다.

게다가, 본 연구팀은 고분자 재료의 나노와이어 패터닝 뿐 아니라, 금속재료의 전기수력학 인쇄를 통한 금속 나노와이어 형성에 대한 연구를 진행하였다(그림 13).²⁴ 기존의 금속 나노와이어 연구는 합성된 나노와이어를 스프레이 코팅, 그라비아, 바 코팅과 같은 방법으로 필름을 형성하거나, 전기방사(electrospinning) 방법을 통해 제조하였다.²⁵⁻²⁷ 이러한 방법을 사용하면 sheet 형태의 전면 코팅을 하게 되며 패턴 형성을 위한 추가 에칭 공정이 필요하게 된다. 또한, 기존 잉크젯 인쇄 방법을 통한 금속 잉크의 코팅은 저해상도 문제로 인한 투과도 저하로 투명 전자소자의 적용에 어려움이 있다.

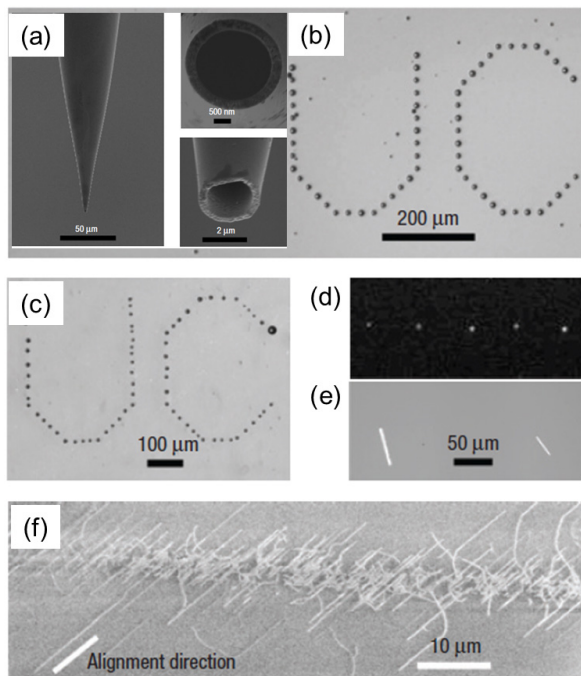


그림 11. (a) 전기수력학 인쇄에 사용된 유기 모세관 노즐 팁, (b) 인쇄된 PEDOT:PSS SEM 이미지, (c) 인쇄된 polyurethane SEM 이미지, (d) Si 나노입자의 fluorescence 이미지(680 nm에서 방출), (e) 인쇄된 Si 막대 optical microscope(OM) 이미지, (f) 인쇄된 ferritin 촉매하에서 CVD-grown SW-CNT 이미지. Reproduced with permission of *Nat. Mater.*, Copyright (2007) Nature Publishing Group.

연구팀은 Cu 전구체와 $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ poly(vinylpyrrolidone) (PVP)를 혼합하여 잉크를 제조하고, 이를 인쇄 및 소결과정을 통해 Cu 나노와이어(평균 나노와이어 지름: $710 \pm 90 \text{ nm}$) 어레이를 제조하였다(그림 13a). 비록 500 $^\circ\text{C}$ 이상의 소결과정이 필요하므로, 향후 플렉시블 전자소자에 적용에는 심도있는 연구가 필요하지만, 인쇄된 Cu 나노와이어는 $14.1 \mu\Omega \text{ cm}$ 의 저항을 보이며, 이 값은 bulk Cu에 비해 높으나($1.68 \mu\Omega \text{ cm}$), 전기방사에 의해 제조된 Cu 나노와이어에 비해서는 매우 낮다($120 \mu\Omega \text{ cm}$). 특히, 유기기판 위에 형성된 그리드 형태의 Cu 나노와이어 어레이는 선간 간격이 300 μm 인 경우, 가시광선 전영역에서 98% 이상의 투과도를 확보할 수 있었으며(그림 13d), 이는 향후 투명디스플레이, 스마트 윈도우, 태양전지와 같은 전자소자에 적용될 수 있을 것으로 예상된다.

2.4.3 초미세 전기수력학 인쇄를 이용한 3차원 인쇄방법

박장용 교수 연구팀은 전기수력학 인쇄방법을 이용한 금속 및 유기반도체 재료의 초미세 3차원 인쇄 방법(3D printing)을 개발하였다.²⁸ 기존 잉크젯 인쇄의 경우 비점촉식 방식이므로 비평면의 기판위에서 3차원 인쇄가 가능하다는 장점이 있으나,

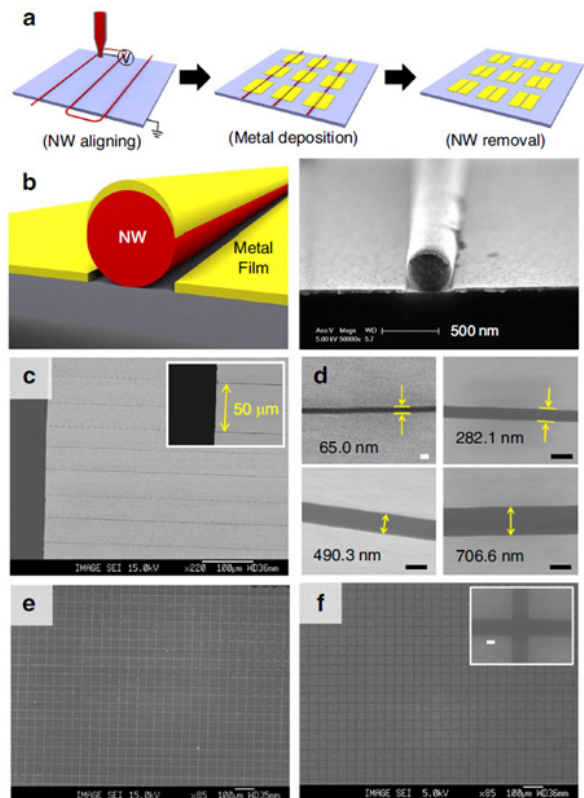


그림 12. (a) 나노와이어 리소그래피 과정, (b) 나노와이어 리소그래피 과정에서 나노와이어 정렬 후 금속 필름 증착 후 모식도 및 SEM 이미지, (c) 50 μm 간격을 가지는 50 nm 갭 금 전극 SEM 이미지, (d) 1 μm 미만의 나노 갭 SEM 이미지 (e) 50 μm 간격을 갖는 PVK 나노와이어 패턴 SEM 이미지, (f) 그리드 형태의 나노갭을 갖는 금 SEM 이미지. Reproduced with permission of *Nat. Commun.*, Copyright (2013) Nature Publishing Group.

30 μm 정도의 낮은 해상도의 단점을 갖는다. 이와 달리, 연구팀은 10 μm 미만의 내경을 갖는 유리모세관 노즐과 상온에서 증기압 1 Torr 이상의 휘발성 용매를 이용하여 1 μm 미만의 지름을 갖는 다양한 형태 3차원 기둥을 제작하였다(그림 14).²⁸ 특히, 기판의 움직임(방향, 속도)을 제어하여 3차원 벽 구조를 제작하였으며, 은나노 입자의 bridge-like interconnect를 개발하였다(그림 14h, i). bridge-like interconnect는 전자산업에서 매우 중요한 부품중 하나인데, 단선된 도선을 연결시켜주거나, 플렉시블 전자소자에서 굽힘에 따라 도선의 저항 증가나

단선을 억제하게 된다. 본 실험에서는 37 μm 길이와 1.7 μm 지름을 갖는 bridge-like 3차원 은나노선을 제작하였으며, 1 mm의 곡률 반경(굽힘 변형률 = 0.1%)의 굽힘에도 저항변화가 거의 없는 bridge-like interconnect를 개발하였다.²⁸

2.4.4 초미세 전기수력학 인쇄를 이용한 Quantum Dot(QD) 발광다이오드 개발

Quantum dot(QD) 기반 발광다이오드는(light-emitting diodes, QD-LEDs) 우수한 발광특성, 좁은 발광선폭 및 고효

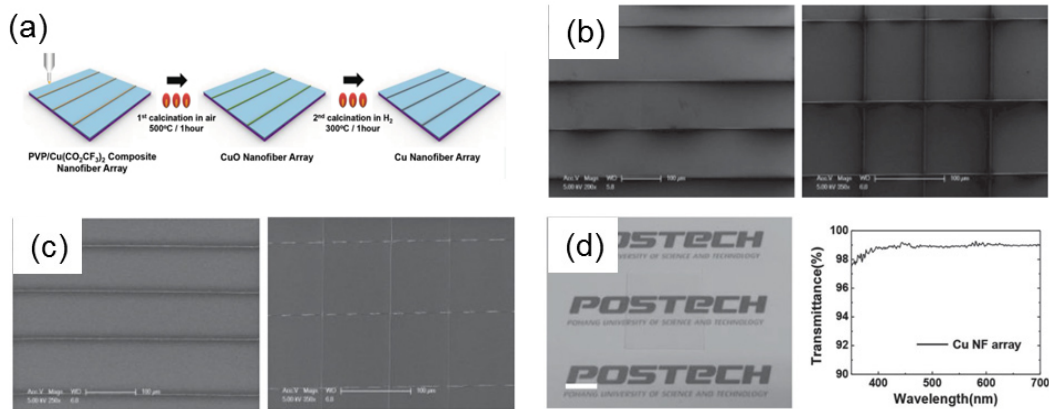


그림 13. (a) Cu 나노와이어 제조과정 모식도 (b) PVP/Cu(CO₂CF₃)₂ 나노와이어 SEM 이미지 (c) Cu 나노와이어 SEM 이미지 (d) Cu 나노와이어가 인쇄된 유리기판의 디지털 사진 및 투과도 Reproduced with permission of *Adv. Mater.* Copyright (2014) Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, KGaA.

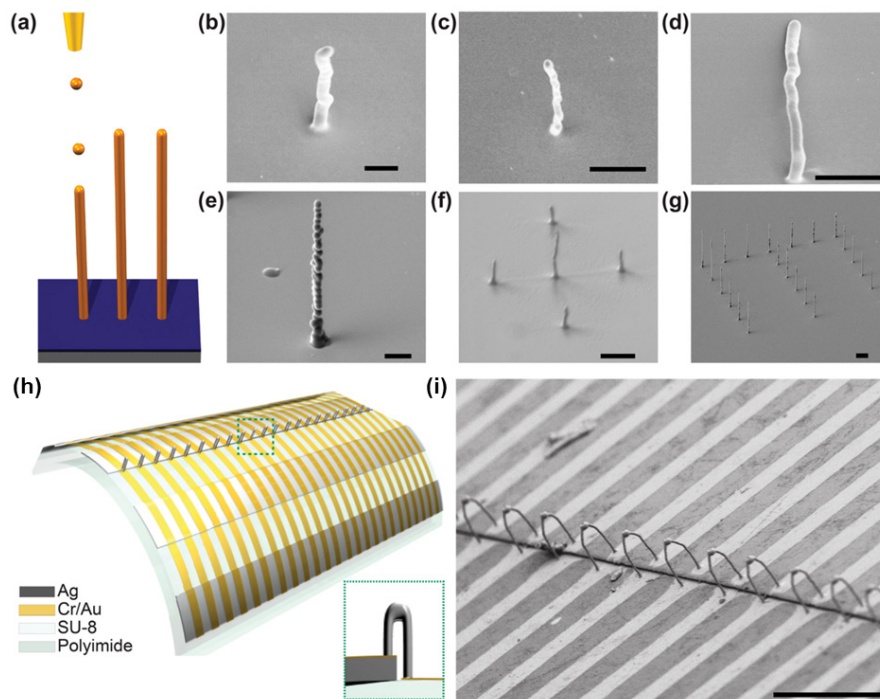


그림 14. (a) 3D 막대 제조 과정 모식도, (b) 인쇄된 Ag 막대 SEM 이미지(scale bar: 2 μm), (c) 인쇄된 Cu 막대 SEM 이미지(scale bar: 5 μm), (d) 인쇄된 Co 막대 SEM 이미지(scale bar: 2 μm), (e) 인쇄된 anthracene 막대 SEM 이미지(scale bar: 5 μm), (f) 5 anthracene 막대의 십자 형태 SEM 이미지(scale bar: 10 μm), (g) 문자 "E" 형태의 anthracene 막대 SEM 이미지(scale bar: 10 μm), (h) 플렉시블 기판 위에 bridge-like interconnect Ag 구조의 모식도, (i) ridge-like interconnect Ag SEM 이미지(scale bar: 50 μm). Reproduced with permission of *Adv. Mater.* Copyright (2015) Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, KGaA.

도등의 장점으로 인하여 차세대 디스플레이 및 발광소자로 주목을 받고 있다.^{29,31} QD-LED 관련 활발한 연구로 인해 소자내 전하이동 및 발광 현상에 대한 최적화가 상당히 진행되었고, QD 나노입자의 합성분야 역시 상당한 발전을 이루어져 왔다. 또한, QD-LED를 제작하고자 하는 연구들도 진척되었고, dip-pen printing, 잉크젯 인쇄, 다양한 전사 방법들을 통해 QD-LED 제작하고 있으나,^{32,33} 여전히 고해상도, 및 QD입자의 미세 정렬 패턴 형성 방법이 필요하다. Rogers 그룹은 전기수력학 인쇄방법을 통해 고해상도 QD 패턴을 형성하고, 고성능의 LED를 제작하였다.³⁴ 연구팀은 노즐의 내경, 기관속도, 잉크조성, 인가되는 전기장들의 인쇄 변수를 조절하여 1 μm 미만의 선폭을 갖는 QD 라인과 다양한 모양의 패턴 형성 방법을 개발하였다(그림 15). 게다가, 서로다른 종류의 QD 입자들을 적층하거나, 교대배열로 패턴을 형성하는 등 전기수력학 인쇄를 이용하여 고해상도 QD-LED를 제작하였다.³⁴

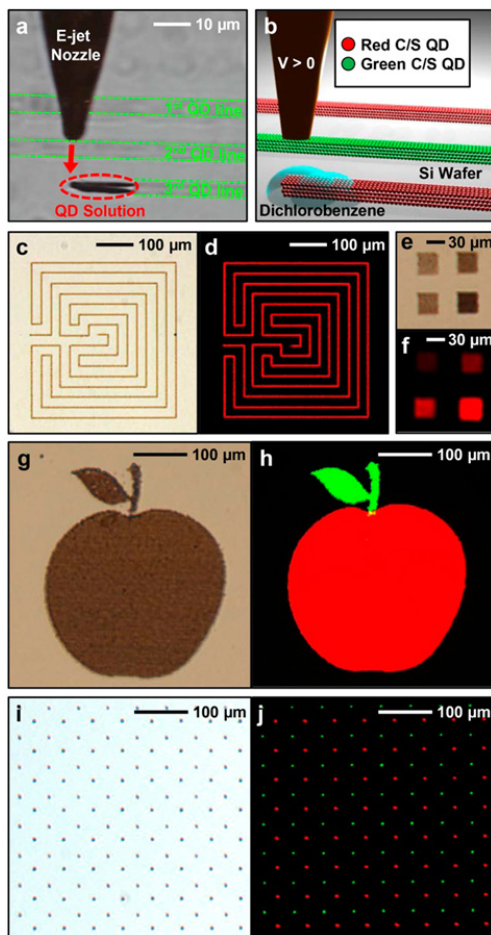


그림 15. (a) 전기수력학 인쇄를 통한 QD 인쇄과정 OM 이미지. (b) 전기수력학 인쇄를 통한 QD 인쇄과정 모식도. (c), (e), (g), (i) 전기수력학 인쇄를 통한 다양한 형태의 QD 패턴. (d), (f), (h), (j) 전기수력학 인쇄를 통한 다양한 형태의 QD 패턴의 fluorescence 이미지. Reproduced with permission of *Nano Lett.*, Copyright (2015) American Chemical Society.

2.4.5 결정 Si 태양전지를 위한 고 종횡비 은 전극 개발

결정 Si 태양전지(crystalline Si solar cell)의 전극은 고 종횡비(high aspect ratio)가 필요한데, 이는 Si 결정 표면 위에 증착되는 전극이 불투명하여 넓은 면적을 차지할 경우 발생하는 shading loss를 줄이기 위해 전극이 너비가 최소화되어야 하며, power loss를 감소시키기 위해 전극의 두께가 최대화되어야 한다.³⁵ 특히, 결정 Si 태양전지 표면은 매우 거칠기 때문에 전극과 기관 사이의 접착력은 전극과 아래의 태양전지와 접촉저항에 큰 영향을 미치게 된다. 2015년 신동운 교수 연구팀은 전기수력학 인쇄에서 사용되는 정전기력 인력을 디스펜싱 인쇄시스템에 적용하여 거친 표면의 결정 Si 태양전지위에서 고종횡비, 고접착력 및 저접촉저항을 갖는 Ag 전극 인쇄방법을 개발하였다.³⁵ 잉크젯 혹은 전기수력학 인쇄의 잉크의 점도는 디스펜싱 인쇄에 사용되는 잉크보다 현저히 낮고, 이는 얇은 두께의 전극이 형성되거나 기관위에서 잉크가 펼쳐지면서 인쇄된 선의 너비가 넓어지게 된다.

따라서, 고종횡비를 갖는 Ag 전극 형성에는 디스펜싱 인쇄 방법이 필요하나, 그림 16에서 보는 바와 같이 고점도 잉크의 유동현상 및 잉크에 함유된 불소계 계면활성제의 영향으로 인쇄된 은전극과 태양전지 기관 사이의 접착이 잘 이루어지지 않게 된다. 이를 해결하기 위하여 연구팀은 노즐과 기관사이의 전압(0.7 kV) 인가하여 잉크와 기관사이의 정전기적 인력을 형성시켜 인쇄된 전극의 접착력 확보하였다. 이때, 사용한 은나노입자

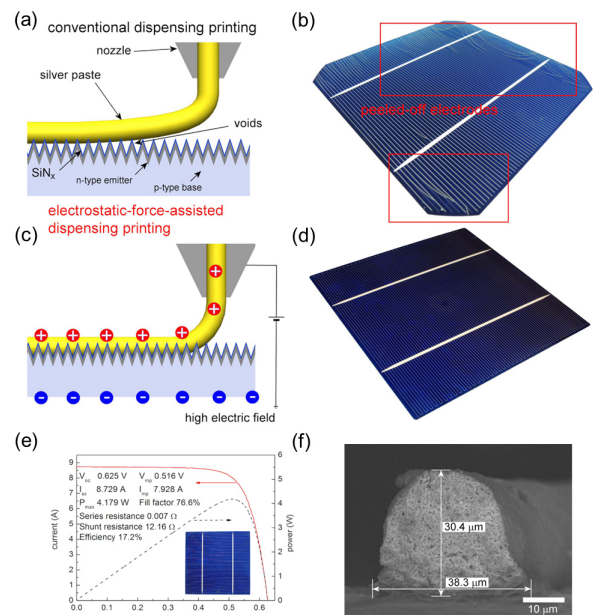


그림 16. (a), (b) 거친 표면을 가진 결정 Si 태양전지 기관 위 Ag의 디스펜싱 인쇄 모식도, (c), (d) 전압이 인가될 때, 거친 표면을 가진 결정 Si 태양전지 기관 위 Ag의 디스펜싱 인쇄 모식도, (e) 정전기적 인력을 이용하여 만든 결정 Si 태양전지의 전기적 특성, (f) Ag 전극의 종횡비를 나타내는 SEM 이미지. Reproduced with permission of *Sci. Rep.*, Copyright (2015) Nature Publishing Group.

잉크의 점도는 약 20,000 cP (23 °C, shear stain rate = 100 s⁻¹)로서, 은나노 입자 잉크의 Taylor cone 형성 점도 (2,200 ~ 4,200 cP) 보다 월등히 높아서 cone-jet 모드에서 인쇄가 일어나지 않지만, 인가된 전압에 의한 정전기적 인력이 전극의 접착력에 영향을 미치게 된다. 이를 통해, 0.79의 고종횡비 및 0.98 ± 0.92 mΩ cm²의 접촉저항을 갖는 은전극을 제조하였고, 17.2 % 고효율을 보여주는 결정 Si 태양 전지를 제작하였다.³⁵

3. 결론

본 총설에서는 차세대 전자산업에 적용될 인쇄전자 분야에서 전기수력학 인쇄의 기본 원리에서부터 최신 연구/기술 동향에 대해 알아보았다. 전기수력학 인쇄에서는 최근 활발히 연구되고 있는 다양한 재료들의 마이크로 스케일에서부터 나노스케일 까지 패턴 형성 가능하였으며, 다양한 전자소자의 제작하여 우수한 특성을 나타내었다. 이러한 전기수력학 인쇄 방법은 전자산업 뿐 아니라 미세 패턴이 필요한 다양한 산업 분야에서 적용이 가능할 것으로 생각된다.

참고문헌

- 고병철, 김병재, 김운진, *KEIT PD Report*, **14**, 13 (2014).
- 양용석, 유인규, 윤호경, 홍성훈, 박주현, 장문규, 이진호, *전자통신동향분석*, **28**, 111 (2013).
- J.-Y. Park and J.-S. Park, *J. Korea Inst. Inf. Commun. Eng.*, **17**, 263 (2013).
- R. Das and P. Harrop, *Printed, Organic & Flexible Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2010-2020*, IDTechEx, 2010.
- 김동복, 박정호, *전기의 세계*, **52**, 33 (2003).
- 최승훈, 오성근, 김일두, *세라미스트*, **13**, 23 (2010).
- S. An, M. W. Lee, N. Y. Kim, C. Lee, S. S. Al-Deyab, S. C. James, and S. S. Yoon, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 214102 (2014).
- A. Ramkrishnan and S. Kumar, *Appl. Phys. Fluids.*, **26**, 122110 (2014).
- S.-Y. Min, T.-S. Kim, B. J. Kim, H. Cho, Y. Y. Noh, H. Yang, J. H. Cho, and T.-W. Lee, *Nat. Commun.*, **4**, 1773 (2013).
- R. Collins, J. Jones, M. Harris, and O. Basaran, *Nat. Phys.*, **4**, 149 (2007).
- S. Lim, S. Park, T. An, H. Lee, and S. Kim, *Rsc. Adv.*, **6**, 2004 (2016).
- C. Zhang and S. Yu, *Rsc. Chem.*, **43**, 4423 (2014).
- K. Choi, K. Rahman, N. Muhammad, A. Khan, K. Kwon, Y. Doh, and H. Kim, *Sci. Tec.*, **1**, 547 (2010).
- M. Zirkel, A. Haase, A. Fian, H. Schon, C. Sommer, G. Jakopic, G. Leising, B. Stadlober, I. Graz, N. Gaar, R. Schwodiauer, S. Bauer-Gogonea, and S. Bauer, *Adv. Mater.*, **19**, 2241 (2007).
- S. R. Forrest, *Nature*, **428**, 911 (2004).
- M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwodiauer, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, and T. Someya, *Nature*, **499**, 458 (2013).
- J. A. Lim, J.-H. Kim, L. Qiu, W. H. Lee, H. S. Lee, D. Kwak, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 3292 (2010).
- Y. Diao, B. C. K. Tee, G. Giri, J. Xu, D. H. Kim, H. A. Becerril, R. M. Stoltenberg, T. H. Lee, G. Xue, S. C. B. Mannsfeld, and Z. Bao, *Nat. Mater.*, **12**, 665 (2013).
- Y. J. Jeong, H. Lee, B. S. Lee, S. Park, H. T. Yulistira, C. L. Choong, J. J. Park, C. E. Park, and D. Byun, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 10736 (2014).
- S.-Y. Min, T. S. Kim, B. J. Kim, H. Cho, Y. Y. Noh, H. Yang, J. H. Cho, and T.-W. Lee, *Nat. Commun.*, **4**, 1773 (2013).
- S. Lim, S. H. park, T. K. An, H. S. Lee, and S. H. Kim, *RSC Adv.*, **6**, 2004 (2016).
- Y. J. Jeong, X. Lee, J. Bae, J. Jang, S. W. Joo, S. Lim, S. H. Kim, and C. E. Park, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 4912 (2016).
- J.-U. Park, M. Hardy, S. J. Kang, K. Barton, K. Adair, D. K. Mukhopadhyay, C. Y. Lee, M. S. Strano, A. G. Alleyne, J. G. Georgiadis, P. M. Ferreira, and J. A. Rogers, *Nature*, **6**, 782 (2007).
- Y. Lee, T. S. Kim, W. Xu, S. H. Jeong, H. K. Seo, and T. W. Lee, *Adv. Mater.*, **26**, 8010 (2014).
- H. Wu, L. B. Hu, M. W. Rowell, D. S. Kong, J. J. Cha, J. R. McDonough, J. Zhu, Y. A. Yang, M. D. McGehee, and Y. Cui, *Nano Lett.*, **10**, 4242 (2010).
- M. Park, J. Im, M. Shin, Y. Min, J. Park, H. Cho, S. Park, M.-B. Shim, S. Jeon, D.-Y. Chung, J. Bae, J. Park, U. Jeong, and K. Kim, *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 803 (2012).
- H. Cho, S.-Y. Min, and T.-W. Lee, *Macromol. Mater. Eng.*, **298**, 475 (2013).
- B. W. An, K. Kim, H. Lee, S.-Y. Kim, Y. Shim, D.-Y. Lee, J. Y. Song, and J.-U. Park, *Adv. Mater.*, **27**, 4322 (2015).
- J. Y. Kim, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, and E. H. Sargent, *Adv. Mater.*, **25**, 4986 (2013).
- D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, and E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.*, **110**, 389 (2010).
- T.-H. Kim, D.-Y. Chung, J. Ku, I. Song, S. Sul, D.-H. Kim, K.-S. Cho, B. L. Choi, J. M. Kim, S. Hwang, and K. Kim, *Nat. Commun.*, **4**, 1 (2013).
- L. Kim, P. O. Anikeeva, S. A. Coe-Sullivan, J. S. Steckel, M. G. Bawendi, and V. Bulovic, *Nano Lett.*, **8**, 4513 (2008).
- Y. Wang, Y. Zhang, B. Li, J. Lü, and J. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 133102 (2007).
- B. H. Kim, M. S. Onses, J. B. Lim, S. Nam, N. Oh, H. Kim, K. J. Yu, J. W. Lee, J.-H. Kim, S.-K. Kang, C. H. Lee, J. Lee, J. H. Shin, N. H. Kim, C. Leal, M. Shim, and J. A. Rogers, *Nano Lett.*, **15**, 969 (2015).
- D.-Y. Shin, S.-S. Yoo, H. Song, H. Y. Tak, and D. Byun, *Sci. Rep.*, **5**, 16704 (2015).