



## 저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 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](#) 

공학석사 학위논문

하전된 에어로졸 프린팅을 통한  
3차원 광학 메타물질 제작 및  
3차원 수치해석에 관한 연구

3D optical metamaterials by charged aerosol  
printing and its 3D numerical simulation

2023년 2월

서울대학교 대학원

기계공학부

허창녕

하전된 에어로졸 프린팅을 통한  
3차원 광학 메타물질 제작 및  
3차원 수치해석에 관한 연구

3D optical metamaterials by charged aerosol  
printing and its 3D numerical simulation

지도교수 최 만 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함  
2022년 10월

서울대학교 대학원  
기계공학부  
허 창 녕

허창녕의 공학석사 학위논문을 인준함  
2022년 12월

위 원 장 \_\_\_\_\_ 신 용 대 (인)

부위원장 \_\_\_\_\_ 최 만 수 (인)

위 원 \_\_\_\_\_ 이 윤 석 (인)

# Abstract

본 연구에서는 하전된 에어로졸 프린팅을 주기적인 hole pattern의 dielectric layer에 적용하여 bridge 형태의 주기적인 나노 구조체를 제작하였다. Substrate에 적용한 음전압에 따른 surface potential의 조절을 통해 서로 다른 주기 조건의 pattern에서도 동일한 bridge 형상의 나노 구조체를 제작할 수 있었다. 제작된 나노 구조체는 near-IR과 mid-IR 두 파장대에서 resonance peak을 보였다. Near-IR의 resonance는 나노 구조체의 상단부의 길이방향 localized surface plasmon resonance(LSPR)에 의해 발생하고 mid-IR의 resonance는 나노 구조체 기둥의 LSPR에 의해 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 추가적으로, 편광과 NA값에 변화를 주며 측정된 반사 스펙트럼을 통해 제작된 나노 구조체가 편광과 입사각 sensing에 활용될 수 있는 가능성을 확인하였다.

또한, 하전된 에어로졸 프린팅 과정을 검증하는 3차원 시뮬레이션을 개발 및 적용하였다. 구현된 시뮬레이션은 자체 개발된 3D Poisson Solver를 통한 증착 챔버 내 전기장 계산과 나노 입자에 가해지는 다양한 힘을 고려한 Langevin equation을 4<sup>th</sup> order Runge-Kutta method를 통하여 수치해석함으로써 입자의 궤적을 계산하고 공정 과정을 검증하였다. 계산된 결과는 하전된 에어로졸 프린팅 공정의 다양한 실험조건에 따른 결과를 높은 정확도로 예측하였으며 나노 입자의 유동을 수반하는 다양한 공정 예측으로 확장 가능성을 보였다.

**주요어** : 에어로졸, 3D 프린팅, 나노입자, 수치해석, 메타물질, 센서  
**학 번** : 2021-28669

# Table of Contents

Abstract.....	i
Table of Contents.....	ii
List of Tables.....	iv
List of Figures.....	v
Chapter 1. Introduction.....	1
Chapter 2. 하전된 에어로졸 프린팅을 통한 3차원 광학 메타물질 제작.....	3
2.1. Introduction.....	3
2.2. Method.....	4
2.3. Results and Discussion.....	8
2.3.1. 하전된 에어로졸 프린팅을 통한 주기적 병렬 나노 구조체 제작.....	8
2.3.2. 3차원 광학 메타물질로 활용.....	15
2.4. Summary.....	19
Chapter 3. 하전된 에어로졸 프린팅 기술의 3차원 시뮬레이션 개발 및 응용.....	20
3.1. Introduction.....	20
3.2. Method.....	21
3.2.1. Experimental set-up.....	21
3.2.2. Modelling.....	24
3.2.3. Electric field Calculation.....	26
3.2.4. Calculation of Particle trajectory.....	29
3.3. Results and Discussion.....	33
3.3.1. Verification.....	33
3.3.2. Comparison of 3D and 2D simulation with experimental data.....	36
3.3.3. Application to other geometries.....	39
3.3.4. Application to pre-patterned nanoprinting case.....	42
3.4. Summary.....	44
Chapter 4. Conclusion.....	45
Acknowledgement.....	46

References .....	47
Abstract (in English) .....	50

## List of Tables

Table 1. Measured data of experiment, 2D and 3D simulation shown in Fig 17.....	38
---	----

# List of Figures

Fig. 1. Experimental set-up.....	6
Fig. 2. Design of dielectric layers, schematic of the distortion of electric field and COMSOL simulation.....	7
Fig. 3. SEM images of nanostructures at different deposition times.....	11
Fig. 4. Simulation results by COMSOL.....	12
Fig. 5. Measured surface potential in each sample (1.9 $\mu\text{m}$ and 2.6 $\mu\text{m}$ ) at different time.....	13
Fig. 6. Printed 3D metal nanostructures depend on the periodicity of the patterned pairs of holes (p) in the substrate and measured reflection spectra for linearly polarized light. .....	14
Fig. 7. The principle of resonance in 3D metamaterial.....	17
Fig. 8. Measured reflection spectra of nanostructure depending on polarized light and numerical aperture (NA) variation.....	18
Fig. 9. Experimental set-up of 3D nanoprinting.....	23
Fig. 10. Flow chart of 3D nanoprinting simulation.....	25
Fig. 11. 3D domain of structured mesh for 3D Poisson equation solver.....	27
Fig. 12. Electric field line calculated by commercial software(COMSOL) and homemade MATLAB code, voltage drop along the vertical line of geometry.....	28
Fig. 13. Applied forces on a nanoparticle in the process of 3D nanoprinting and calculated particle trajectories.....	32
Fig. 14. Results of 3D nanoprinting simulation.....	34
Fig. 15. Comparison of experimental results, 2D and 3D nanoprinting simulation results.....	35
Fig. 16. Scheme of particle deposition in on-lattice method and deposition profile in 2D simulation case and 3D nanoprinting simulation case when nanopillars height were about 200 nm.....	38
Fig. 17. Quantitative analysis results of 2D and 3D simulation.....	38
Fig. 18. Simulation results of 2 $\mu\text{m}$ hole mask having 13 $\mu\text{m}$ distance between holes.....	41
Fig. 19. Results of experiment and simulation in pre-	

patterned nanoprinting case..... 43

# Chapter 1. Introduction

나노 입자란 통상 100 nm 이하의 입경을 가지는 입자를 의미하며 bulk 형태일 때 나타나지 않는 새로운 물리적, 화학적 그리고 전자기적인 특성으로 인해 상당한 주목을 받고 있다. 이러한 나노 입자를 이용하여 제작되는 나노 스케일의 구조체는 구조체가 가질 수 있는 다양한 특성을 활용하여 energy technology, biomedical technology, photonics 등 다양한 분야에 적용 및 활발한 연구가 진행되고 있다[1-3].

이 중, 금속 나노 입자는 부피 대비 넓은 표면적, 높은 전도성, 강한 항세균 활성, 광학적 특성 등을 통해 catalyst, electronics, biotechnology, optics와 같은 분야에 활용되고 있다 [4-7]. 또한, 금속 나노 입자를 활용한 nanotechnology의 발전과 더불어, 금속 나노 구조체의 구조적인 실현을 위한 optical lithography, E-beam lithography, chemical etching 등과 같은 절삭 가공(subtractive manufacturing; SM)과 direct ink writing, electrohydrodynamic printing, meniscus-confined electroplating, laser-induced photoreduction, focused electron/ion beam induced deposition 등의 적층 가공(additive manufacturing; AM)을 포함하는 마이크로/나노 수준의 3차원 프린팅 기술 또한 활발히 연구되고 있다. AM은 SM 대비 복잡한 3차원 구조물을 제작할 수 있으며 재료 손실 측면에서도 우위를 점할 수 있으나 SM의 빠른 공정속도, 고 해상도와 같은 장점으로 인해 현재 진행되고 있는 연구 및 산업분야에서는 SM을 이용한 나노 구조체의 가공이 주를 이루고 있다.

우리는 기존에 spark discharge method를 활용하여 제작된 고순도의 금속 나노 입자와 양이온을 활용한 AM 기술인 ion assisted aerosol lithography (IAAL)를 개발함으로써 patterning되어 있는 기판 위 나노 스케일 구조물 제작에 성공하였다[8]. 또한, 해당 기술에 dielectric floating mask를 적용시킴으로써 patterning 과정과 dielectric layer 제거를 위한 추가적인 공정이 필요 없으면서도 복잡한 형상의 3차원 구조물을 병렬 제작할 수 있는 프린팅 기술로 발전시켰다[9]. 해당 기술들은 나노 수준의 해상도를 갖는 복잡한 3차원 구조물을 상온, 대기압 조건에서 병렬적으로 동시에 제작할 수 있어 AM의 장점인 복잡한 형상의 구조물의 제작능력과 재료 손실 측면에서 이점을 가짐과 동시에 빠른 공정 속도, 나노 수준의 해상도,

그리고 저렴한 공정 비용을 장점으로 가질 수 있다.

본 논문에서는 IAAL 기반 3차원 나노 프린팅 기술을 이용한 광학 메타물질 제작방법과 3차원 나노 프린팅 공정 과정에서의 금속 나노 입자의 유동과 증착 과정을 예측할 수 있는 3차원 수치해석 기법을 제안한다.

Chapter 2에서는 IAAL을 기반으로 하여 병렬적인 bridge 형상의 나노 구조체를 제작하고 FT-IR을 통해 광학적 특성을 측정함으로써 제작된 나노 구조체의 3차원 메타물질로의 응용 가능성을 확인하였으며 Chapter 3에서는 3차원 나노 프린팅 기술의 결과물 예측에 필수적인 3차원 시뮬레이션을 개발하고 다양한 실험 조건에 적용 및 실험결과를 측정함으로써 3차원 나노 프린팅 기술에서 발생하는 나노 입자의 유동과 증착 과정을 분석하였다. 또한 해당 시뮬레이션을 Chapter 2에서 IAAL을 활용해 제작한 bridge 형상의 나노 구조체에도 적용함으로써 본 계산의 유용성을 보였다.

# Chapter 2. 하전된 에어로졸 프린팅을 통한 3차원 광학 메타물질 제작

## 2.1. Introduction

Photon을 작동 매개체로 사용하는 photonics는 electron을 매개체로 사용하는 electronics 대비 빠른 속도를 가지는 장점이 있으나 빛의 회절한계로 인해 집적화에 한계를 가진다. 최근 photonics의 장점인 빠른 속도를 가짐과 동시에 빛의 회절한계를 극복할 수 있는 나노 스케일에서의 photonics, plasmonics에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[10]. Plasmonics는 금속의 표면에 존재하는 electric charge의 oscillation에서 기인한 plasmon을 매개체로 사용함으로써 기존의 photonics 기반 디바이스 대비 같은 크기의 구조체에서 더 낮은 파장대의 영역을 활용할 수 있는 장점이 있다. Plasmonics의 종류로는 크게 금속 표면에서 발생하는 propagating surface plasmons(PSP)과 금속 나노 입자 내에서 발생하는 localized surface plasmons(LSP)이 있으며 이로써 발생하는 plasmonics의 특성은 subwavelength optical circuits, high-resolution imaging and lithography, optical metamaterials, energy harvesting, biomedical sensing과 같은 분야에 활용되고 있다[2, 11-15].

나노 스케일의 금속 입자는 입사광에 반응하여 발생하는 입자 내 자유전자의 oscillation을 통해 LSP를 발생시킬 수 있으며 강한 local field enhancement를 통해 입사광의 회절한계보다 작은 구조체 내에서 공진할 수 있는 localized surface plasmon resonance(LSPR) 특성을 갖는다. LSPR에서 발생하는 resonance의 파장은 금속 나노 입자의 구조적인 특성이나 재료적인 특성에 의해 조절될 수 있으며 현재 nanorod, sphere, prism 등의 구조적인 변화 및 사용하는 구조체의 금속 조성 변화를 통한 연구가 활발히 진행되고 있다[16-19].

그러나, LSPR을 활용한 전통적인 optical resonator은 주로 e-beam lithography, sputtering과 같은 박막 공정을 사용하여 제작됨으로 인해 substrate 위 집합된 형태의 2차원 나노 구조체를 주로 활용하고 있으며 이러한 2차원적인 형태는 sensing될 수 있는 부피의 감소로 인해 효율의 저하를 일으킨다. 이러한 한계점은 substrate로부터 나노 구조체를 분리하는 3차원 구조체를 활용함으로써 해결할 수 있으며

이는 2차원 구조체와 비교했을 때, 높은 sensitivity를 가지는 장점이 있다[20]. 하지만 기존 박막 공정을 통한 3차원 나노 구조체의 제작은 복잡한 공정 과정과 높은 공정 비용이 드는 단점이 있다.

우리는 기존에 spark discharge method를 통한 나노 입자의 제작과 dielectric layer의 patterning을 통하여 3차원 나노 구조체를 제작하는 ion assisted aerosol lithography (IAAL) 기술을 개발하였다. 또한 해당 기술을 활용하여 마이크로 스케일의 다분기 단일 구조체를 제작하였으며 이를 가스센서로 활용하였다[8, 21].

본 연구에서 우리는 dielectric layer의 주기적인 patterning과 IAAL을 기반으로 한 하전된 에어로졸 프린팅 기술을 이용하여 bridge 형상의 병렬 나노 구조체를 제작하였다. Spark discharge method를 통하여 제작한 금속 나노 입자를 dielectric layer의 patterning을 통한 electric field의 조절을 통해 원하는 형상의 나노 구조체로 제작하였으며 이를 3차원 광학 메타물질로 활용하였다. 여기서 dielectric layer의 pattern 디자인에 따라 프린팅 영역 내 electric field와 그에 따른 나노 구조체의 형상을 조절할 수 있었으며 optical property의 변화 역시 확인할 수 있었다. 본 연구에서 제안하는 광학 나노 구조체 제작 방법은 기존 박막 공정 대비 저비용의 공정을 사용하면서 빠른 공정 속도로 대면적의 3차원 메타물질을 제작할 수 있는 장점을 가진다.

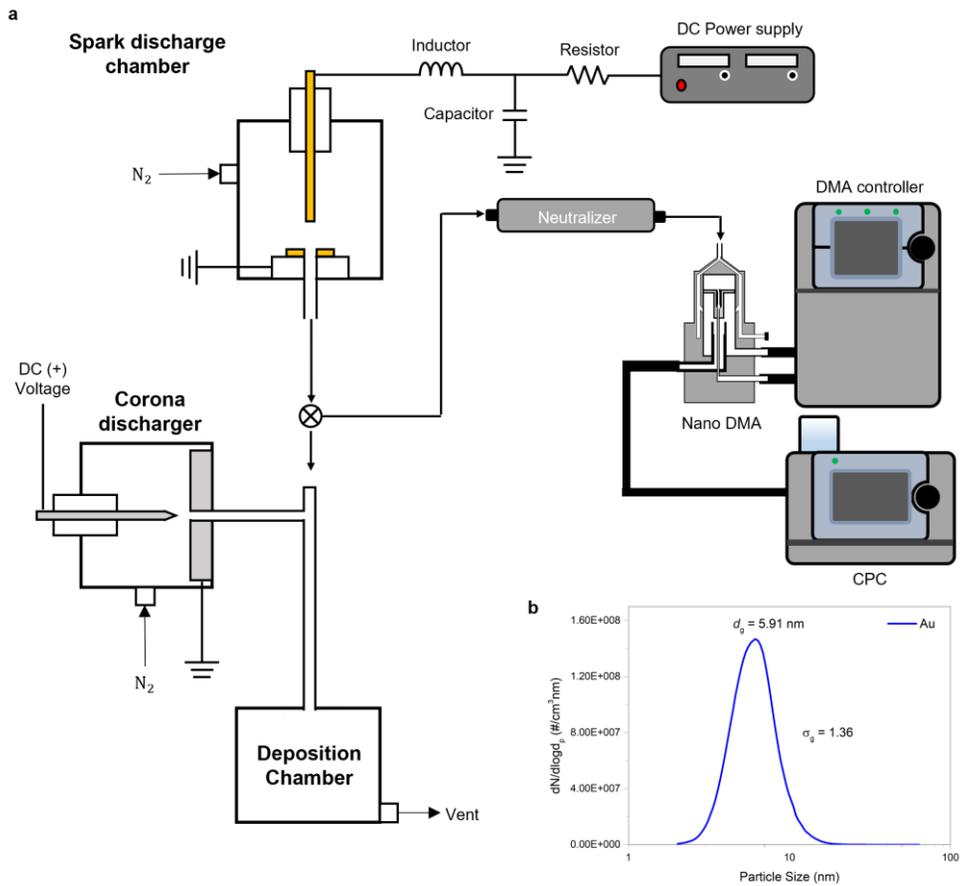
## 2.2. Method

Spark discharge method를 통한 금속 나노 입자의 제작을 위해 자체 제작한 spark discharge generator를 이용하였다(Fig.1a). Electrode로는 gold wire(1mm diameter, 99.999% purity; Thermo Fisher)와 gold plate(1 mm thickness, 99.999% purity; Thermo Fisher)를 사용하였으며 gold plate 중앙에 1 mm 지름의 hole을 가공하여 생성된 나노 입자가 이동할 수 있는 유로로 사용하였다. 한 쪽 electrode인 gold wire에 resist, inductor와 capacitor로 구성된 RLC 회로를 기반으로 하여 DC power supply(HCP 140-12500, FuG Elektronik)를 통해 6.5 kV의 고전압을 공급하였으며 다른 쪽 electrode인 gold plate는 접지해줌으로써 spark 방전을 발생시켰다[22]. 본 연구에서 사용한 carrier gas는 N<sub>2</sub>(99.999% purity)를 사용하였으며 유량은 mass flow controller(MKS 247D)를

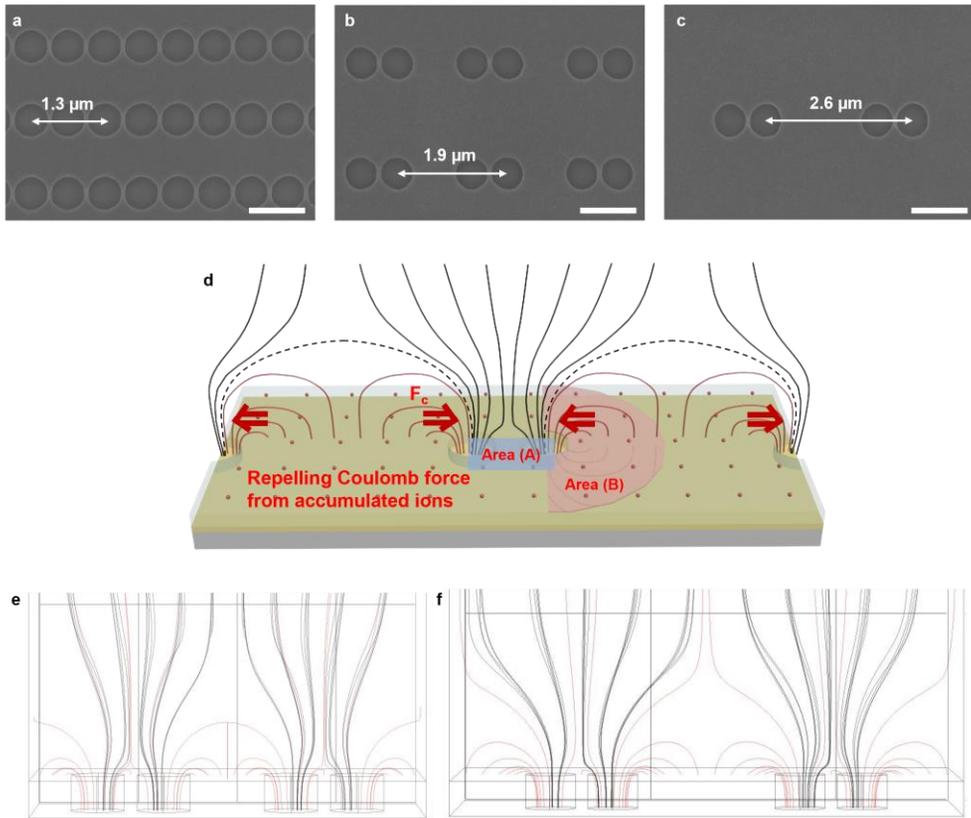
통해 2 lpm으로 조절하였다. 제작된 금속 나노 입자의 size-distribution은 aerosol neutralizer(TSI 3077), differential mobility analyzer(TSI 3085), condensation particle counter(TSI 3776)로 구성된 scanning mobility particle sizer(SMPS)를 통하여 측정하였으며 결과적으로, spark discharge generator를 활용하여 geometric mean diameter 5.91 nm인 high purity의 gold 나노 입자를 제작하였다(Fig.1b).

Spark discharge method에서는 하전된 나노 입자뿐만 아니라 하전된 이온 또한 생성된다. 이 중, 양하전된 나노 입자와 양이온을 활용하여 dielectric layer로 patterning되어있는 substrate에 나노 입자를 나노 스케일의 구조물로 증착하는 기술을 IAAL이라 하며, 이를 활용하여 구조체를 제작하였다[8, 23]. 본 연구에서는 photoresist를 dielectric layer로 사용하였다. IAAL을 통한 에어로졸 프린팅 과정을 간략하게 설명하면, 먼저 spark discharge chamber에서 생성된 양하전된 나노 입자와 양이온이 carrier gas에 의해 deposition chamber로 주입되고 높은 음전압의 substrate으로 유도된다. 이 과정에서 이온과 나노 입자의 mobility 차이로 인해 양이온이 나노 입자보다 먼저 substrate 표면에 도착한다. 이 때, dielectric layer 위 증착된 양이온에 의한 surface potential과 substrate에 가해진 음전압 간의 상호작용으로 pattern 중앙부로 집중되는 형상의 electric field 왜곡이 발생하고 이후 도착하는 양하전된 나노 입자가 왜곡된 electric field line을 따라 pattern 중앙부로 집중되며 pattern보다 작은 크기의 구조물로 증착이 된다.

IAAL을 활용하여 병렬적인 나노 구조체를 제작하기 위해 먼저 photolithography를 이용하여 Fig.2a-c와 같이 주기적인 hole pattern의 dielectric layer를 제작하였다. Dielectric layer 위에 양이온이 고르게 증착된다고 가정하면 증착 영역 내 surface charge density 역시 일정하다고 가정할 수 있다. 그러므로 hole pattern 사이 영역(Fig. 2d의 A)과 외부 영역(Fig. 2d의 B)의 면적 차이에 의해 hole pattern 주변 surface potential의 차이가 발생하고 이로 인해 funnel 형상의 electric field line 왜곡이 발생하게 된다(Fig.2e). 즉, dielectric layer의 pattern 디자인에 따라 hole pattern 주변 electric field의 왜곡을 조절할 수 있으며 이를 통해 주기적으로 연결된 bridge 형상의 구조물을 제작할 수 있다.



**Fig. 1.** Experimental set-up. (a) Schematic of spark discharge generator and deposition chamber. (b) Size distribution of gold nanoparticle produced by spark discharge generator



**Fig. 2.** (a–c) Design of dielectric layers. Those hole size are 500 nm and each period is (a)  $1.3\ \mu\text{m}$ , (b)  $1.9\ \mu\text{m}$  and (c)  $2.6\ \mu\text{m}$ , respectively. The scale bar is  $1\ \mu\text{m}$  in length. (d) Schematic of the distortion of electric field. (e,f) COMSOL simulation of (b) and (c).

## 2.3. Results and Discussion

### 2.3.1. 하전된 에어로졸 프린팅을 통한 주기적 병렬 나노 구조체 제작

주기적으로 배열된 hole pattern 디자인의 dielectric layer가 증착된 substrate를 이용하여 bridge 형상의 나노 구조물을 제작하였다. 성장 초기, 양하전된 나노 입자는 각 hole에 형성된 electric field에 의해 pillar 형상으로 성장한다(Fig. 3a-c). 그러나 각 구조물의 높이가 dielectric layer의 높이를 넘어서게 되면 한 hole에서의 electric field와 인접한 hole pattern에서 형성된 electric field 간 중첩이 발생하는 funnel 형상의 electric field에 해당하는 영역에 진입하게 된다. 그로 인해, 각 hole에서 성장한 나노 구조체는 중첩된 electric field를 따라 성장하여 마침내 bridge 형태로 연결된다(Fig. 3d-e).

나노 구조체의 성장에 따른 electric field 분포의 변화를 확인하기 위해 상용 프로그램인 COMSOL(COMSOL multiphysics 6.0)을 활용하여 simulation을 진행하였다(Fig.4). Simulation 결과를 통해 알 수 있듯이 dielectric layer의 hole pattern이 만드는 electric field는 증착 초기에 funnel 형상을 나타내고 있으며 나노 구조체의 기둥에 해당하는 부분의 electric field line이 각 hole의 중심보다 조금 더 안쪽으로 치우쳐 있음을 확인할 수 있다. 또한, 나노 구조체의 성장과 무관하게 electric field의 형상은 funnel 형태로 유지되는 것을 확인할 수 있으며 이를 통해서 하전된 에어로졸 프린팅을 통한 나노 구조체의 증착 과정은 funnel 형상의 electric field를 따라 금속 나노 입자가 순차적으로 채워지는 방식으로 진행됨을 알 수 있다.

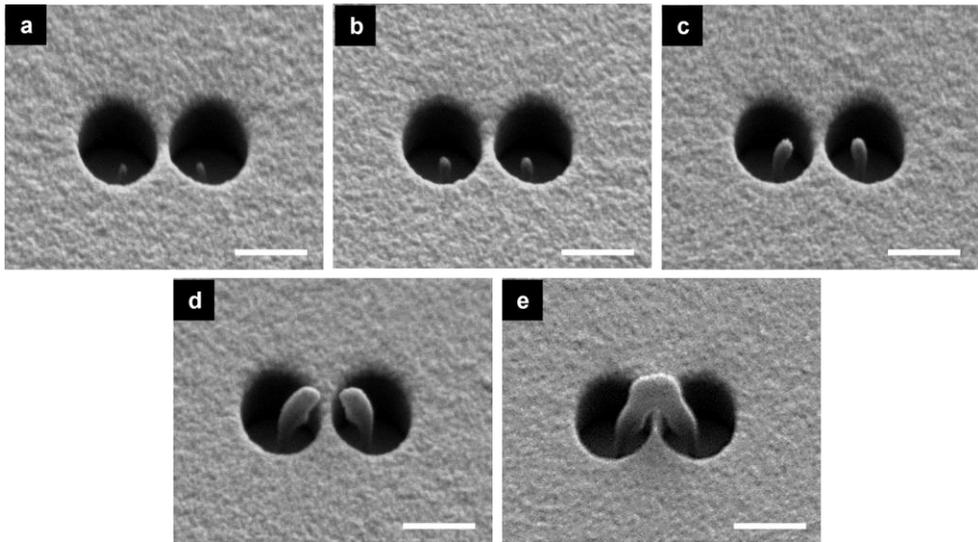
또한, 나노 구조물은 dielectric layer 위에 증착된 양이온이 만드는 surface potential에 의한 funnel 형상의 electric field에 따른 성장 외에도 이전에 쌓인 나노 입자에 의해 유도되는 tip-directed한 성장에 의한 영향을 받으며 증착된다[9, 24]. 증착 초기, pillar의 성장에서는 funnel 형상의 electric field에 의해 유도된 나노 입자가 이전에 증착된 나노 구조체의 tip 부분에 유도되며 순차적으로 증착된다. 하지만 pillar가 dielectric layer보다 높이 성장하여 funnel 형상을 따라 bridge 형상으로 증착되는 시점(Fig.3d)에는 기존에 증착된 나노 구조물의 tip에 의한 tip-directed 유동에 의해 hole pattern의 내부 영역으로 진행되는 유동과 외부 영역으로 진행되는 유동의 단위면적 당 양 차이가 생기게 된다. 그러므로 증착이 진행됨에 따라 pattern 내외부의

dielectric layer 표면에 도달하는 양이온 수의 차이가 증가하고 그로 인한 pattern 내외부 영역의 surface potential 차이 역시 점점 증가하게 된다. 이렇게 발생한 surface potential의 차이로 인해 Fig.3e의 bridge 구조물과 같이 pattern의 안쪽으로 모이는 형상의 나노 구조체로 제작된다.

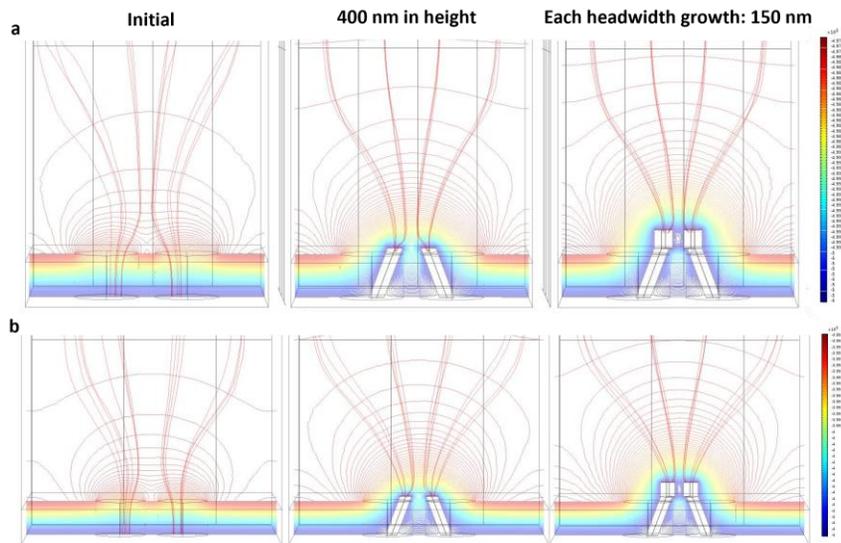
Substrate에 가해지는 음전압을 변경하게 되면 양이온과 양하전된 나노 입자가 substrate로 유도되는 정도의 차이가 생기고 이로 인해 dielectric layer 표면의 양이온 양에 따른 electric field 왜곡 정도의 차이와 나노 구조체의 성장속도에 변화가 발생한다[25]. 그러므로 hole pattern 형상에 따른 substrate에 가해지는 음전압을 최적화한다면 서로 다른 hole pattern에서도 일정한 형상의 나노 구조물을 제작할 수 있다. 본 연구에서 사용한 주기적으로 배열된 hole pattern의 경우, surface charge density가 동일하다고 가정했을 때 hole pattern의 주기가 작아질수록 pattern 내외부 면적의 차이가 줄어들므로 pattern 내외부의 surface potential의 차이(dV) 역시 작아지고 이것은 bridge 형상의 나노 구조체의 제작 및 각 pattern에서 일정한 형상의 나노 구조체를 만드는 데 걸림돌이 될 수 있다. 면적이 고정일 때 dV를 높이기 위해서는 surface charge density를 높이는 방법이 있다. 즉, substrate에 가해지는 음전압의 변경을 통해 유도되는 양이온의 양에 따른 surface charge density를 조절할 수 있으며 조절된 surface potential을 이용해 서로 다른 pattern에서 bridge형상의 구조물을 성공적으로 제작할 수 있다. 본 제작 방법에 대한 이론적인 배경은 dielectric layer 표면 면전하에 의해 나노 입자가 받는 Coulombic force의 비교를 통해 수립하였으며 이를 통해 구해진 2.6  $\mu\text{m}$  pattern 대비 1.9  $\mu\text{m}$  pattern의 surface charge density는 약 1.6 배이다. KpFM을 통해 측정된 기판 표면의 surface potential은 Fig.5과 같다. 1.9  $\mu\text{m}$  pattern의 surface potential 값은 2.6  $\mu\text{m}$  pattern 대비 ion deposition 후에는 약 1.28 배, printing 후에는 약 1.9 배의 수치를 나타냄으로써 substrate의 음전압 조절에 따라 pattern 주위 electric field의 왜곡을 조절할 수 있음을 확인할 수 있었다.

Fig.6는 서로 다른 pattern에서 제작된 병렬 나노 구조체를 보여준다(주기: (a) 1.3  $\mu\text{m}$ , (b) 1.9  $\mu\text{m}$ , (c) 2.6  $\mu\text{m}$ ; hole 지름: 500 nm). 1.3  $\mu\text{m}$ 의 주기를 가지는 Fig.7a에서는 electric field의 왜곡이 모든 hole에서 대칭적으로 형성됨으로써 약 350 nm 높이의 pillar 형상의 구조물이 제작되었다. 그리고 1.9  $\mu\text{m}$ 와 2.6  $\mu\text{m}$ 의 주기를 가지는

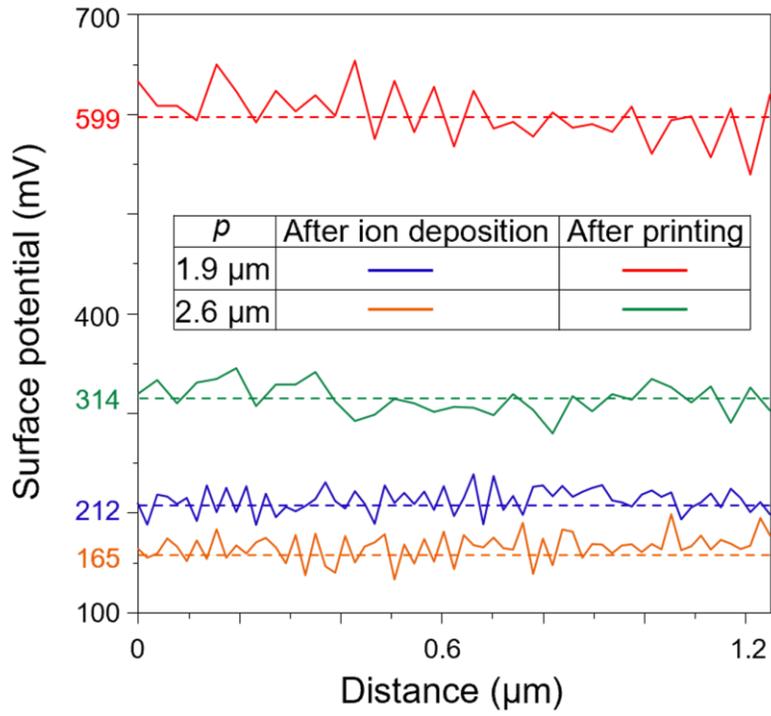
Fig.6b와 c에서는 substrate에 가해지는 음전압의 조절을 통해 일정한 모양을 갖는 bridge형상의 나노 구조물을 제작하였다.



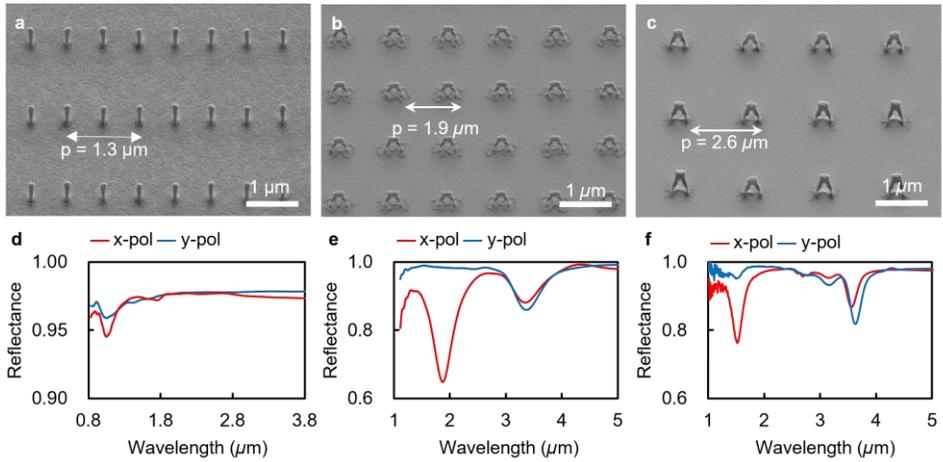
**Fig. 3.** SEM images of nanostructures at different deposition times. (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min, (e) 30 min. The scale bar is 500 nm in length.



**Fig. 4.** Simulation results by COMSOL. The period is (a) 1.9  $\mu\text{m}$  and (b) 2.6  $\mu\text{m}$ . Each case is calculated in three different deposition time. The Left images are in initial, the middle images are in pillar growth which is 400 nm in height and the right images are in the time just before the printing is ended.



**Fig. 5.** Measured surface potential in each sample (1.9  $\mu\text{m}$  and 2.6  $\mu\text{m}$ ) at different time.



**Fig. 6.** Printed 3D metal nanostructures depend on the periodicity of the patterned pairs of holes ( $p$ ) in the substrate, (a)  $p = 1.6 \mu\text{m}$ , (b)  $p = 1.9 \mu\text{m}$ , (c)  $p = 2.6 \mu\text{m}$ . (d–f) Measured reflection spectra of (a–c) for linearly polarized light.

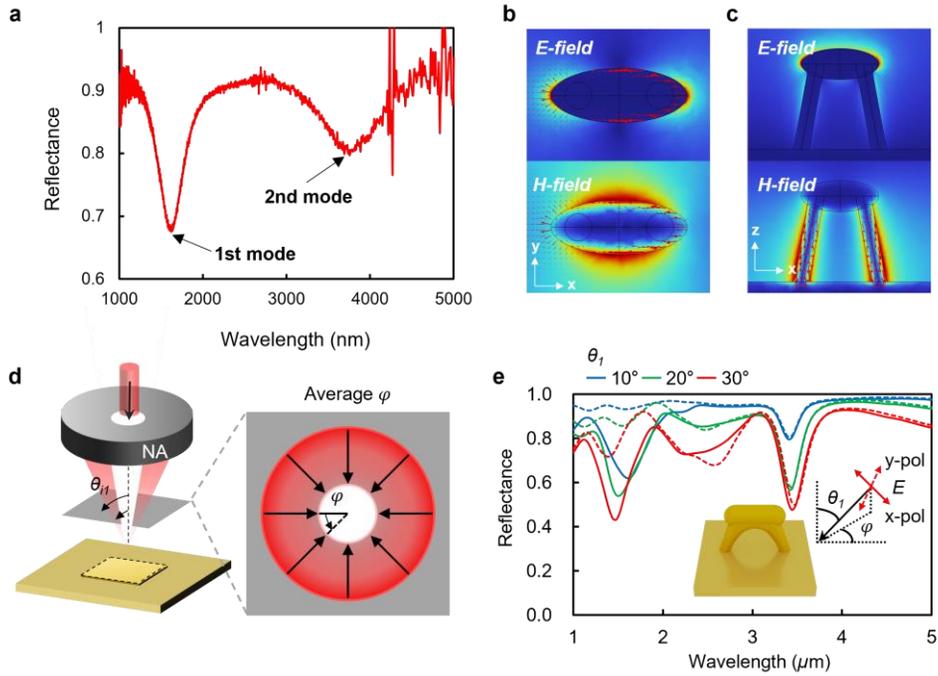
### 2.3.2. 3차원 광학 메타물질로 활용

하전된 에어로졸 프린팅을 통해 제작된 나노 구조체를 광학 메타물질로 활용하기 위해 FT-IR을 이용하여 나노 구조체 군집의 반사 스펙트럼을 측정하였다. 나노 구조체는 mid-IR 파장대의 transmission을 예방하기 위해 100 nm 두께로 증착된 gold layer 위에 제작되었다[26]. Fig. 6e와 f는 1.9  $\mu\text{m}$ , 2.6  $\mu\text{m}$  주기를 갖는 나노 구조체의 FT-IR를 통한 reflectance 측정 결과이다. 약 1650 nm의 파장 영역에서 첫번째 resonance peak가 발생하고 약 3750 nm의 파장 영역에서 두번째 resonance peak가 발생하며 나노 구조체 간 주기가 줄어들수록 peak의 intensity가 증가하는 것을 알 수 있다. 해당 resonance peak의 원인을 분석하기 위하여 COMSOL을 통해 광학 시뮬레이션을 진행하였다(Fig. 7b, c). 시뮬레이션에 사용한 나노 구조체는 실제 실험결과의 SEM 측정으로부터 얻어진 수치를 적용하여 구현하였다. Fig.7b에서 볼 수 있듯, 나노 구조체의 윗 부분 nanorod에서 첫번째 resonance peak이 관측됨을 알 수 있으며 이는 입사광의 electric field와 nanorod의 dipole 간 coupling으로 인해 발생하는 x축 방향 longitudinal LSPR 현상에 의해 발생한다(1<sup>st</sup> mode). 또한 Fig.7c를 통해 두번째 resonance peak 또한 나노 구조체의 기둥부분에 해당하는 nanorod에서 발생하는 LSPR 현상에 의한 것임을 알 수 있다(2<sup>nd</sup> mode). 본 측정에 사용된 FT-IR은 렌즈의 NA 값에 따라 입사광의 평균 입사각이 변화한다(Fig.7d). 2<sup>nd</sup> mode는 측정에 사용된 렌즈의 NA에 따라 변화하는 입사광 electric field의 z성분 사인파( $E_z$ )와 나노 구조체의 기둥 간 dipolar coupling으로 인해 발생한다(Fig. 7c). 제작된 나노 구조체는 pattern 내외부의 surface potential 차이로 인해 약 15° 기울어진 형상의 기둥을 가지는데 이로 인해 빛의 입사각에 따라 dipolar coupling을 발생시키는  $E_z$ 의 세기의 차이가 생긴다. 먼저, Fig. 7e는 빛의 입사각을 10°, 20°, 30°로 변경하며 reflectance를 시뮬레이션한 결과이다. 2<sup>nd</sup> mode에 해당하는 resonance peak이 기둥에 수직한 입사각 75°에 가까워질수록 intensity가 강해짐을 확인할 수 있다. 이를 통해, 2<sup>nd</sup> mode resonance의 원인이 기둥의 높이 방향으로의 LSPR인 것을 알 수 있으며 구조체의 기울어진 형상으로 인해 해당 구조를 입사각 sensing에 활용할 수 있음을 예측할 수 있다. 결론적으로, 하전된 에어로졸 프린팅을 통해 제작된 나노 구조체가 3차원적인 형상을

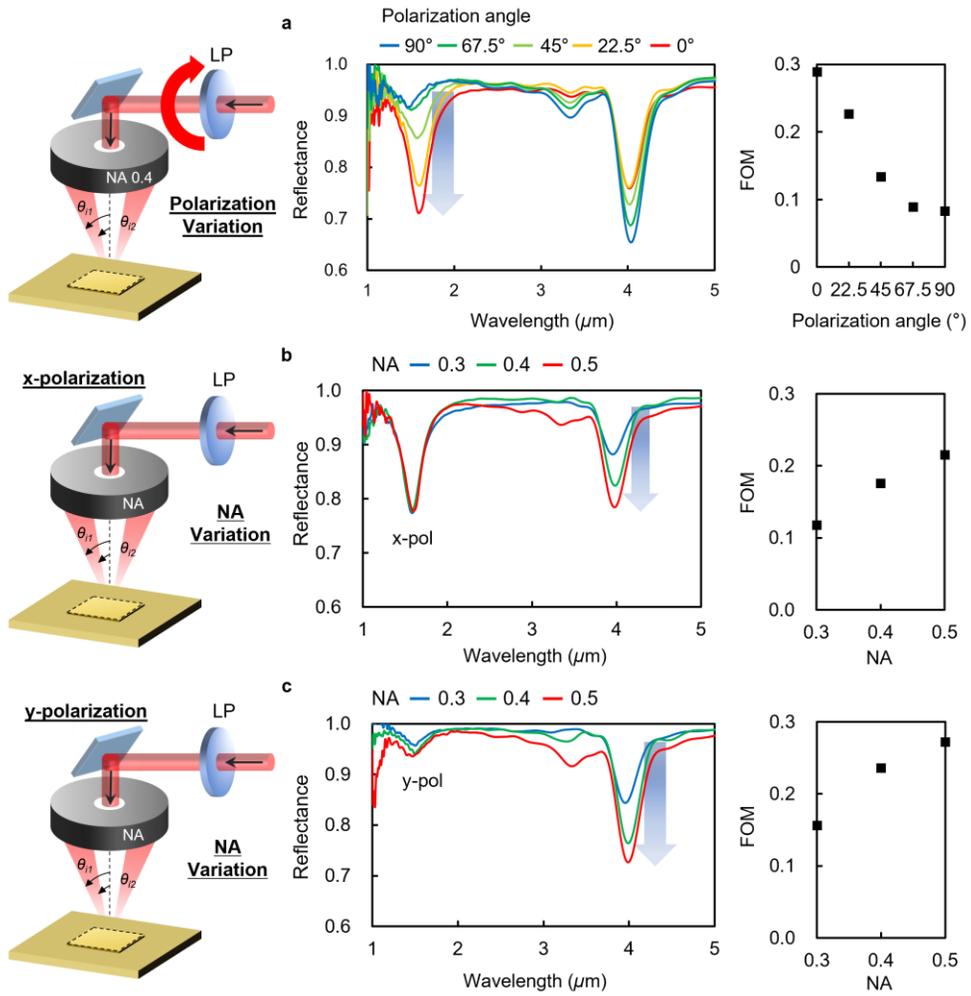
가짐으로 인하여 한 구조체 내에서 두 파장 영역의 resonance peak을 발생시키며 이를 빛의 sensing에 활용할 수 있음을 확인하였다.

나노 구조체에서 발생하는 resonance를 편광 및 입사각을 변화시키며 FT-IR을 통해 측정하였다. 먼저 Fig.8a는 편광 각도에 따른 반사 스펙트럼의 변화이다. 편광 각도를  $0^\circ$  에서  $90^\circ$  로 측정할 결과, 1<sup>st</sup> mode와 2<sup>nd</sup> mode 모두 편광에 따라 intensity가 변화하는 것을 확인할 수 있었으며 특히 1<sup>st</sup> mode는  $90^\circ$  x편광에서 resonance peak이 존재하지 않는 것을 알 수 있었다. 이는 1<sup>st</sup> mode의 원인이 나노 구조체 윗부분 nanorod의 x축 방향으로 긴 부분에서 발생하는 longitudinal LSPR이기 때문이며 이를 통해 해당 나노 구조체를 활용하여 입사광의 편광각을 sensing할 수 있음을 확인할 수 있었다. Fig.8b와 c는 각각 x편광과 y편광에서 NA값 변경에 따른 반사 스펙트럼을 보여준다. 앞서 설명한 바와 같이 1<sup>st</sup> mode는 x편광에서는 존재하는 반면에 y편광에서는 사라져 편광에 의존하는 resonance임을 확인할 수 있으며 2<sup>nd</sup> mode는 편광과 관계없이 resonance가 존재하고 NA값이 변함에 따라 intensity가 달라지는 것을 확인할 수 있다. 측정에 사용하는 렌즈의 NA값이 달라지면 입사각의 평균값 또한 변화하게 된다. NA값이 0.3에서 0.5로 증가함에 따라 입사광의 평균 입사각이 증가하게 되고 그에 따라 입사광의  $E_z$ 의 진폭이 증가하게 되면서 resonance peak의 intensity가 증가하는 것을 알 수 있다. 결론적으로, 하전된 에어로졸 프린팅을 통해 구현된 나노 구조체를 빛의 편광 및 입사각 sensing에도 활용할 수 있음을 실제 측정을 통해 확인하였다.

또한, 본 연구에서 하전된 에어로졸 프린팅을 통해 3차원 광학 메타표면은 약 1 mm x 1 mm의 넓은 면적에 분포하며 이는 e-beam lithography와 같은 고가의 공정 없이도 넓은 면적에 약 36만 개의 나노 구조체를 30분 만에 병렬 제작할 수 있는 공정 상의 이점을 가진다.



**Fig. 7.** The principle of resonance in 3D metamaterial. (a) Measured reflection spectra of nanostructure for linearly polarized light (period:  $1.9 \mu\text{m}$ ) and (b, c) its optical simulation results. (d) is the schematic of FT-IR equipment and (e) is simulated reflection spectra depending on the incident angle of light.



**Fig. 8.** Measured reflection spectra of nanostructure depending on polarized light and numerical aperture (NA) variation.

## 2.4. Summary

본 연구에서는 하전된 에어로졸 프린팅을 활용하여 bridge 형상의 병렬 나노 구조체의 제작 및 3차원 광학 메타물질로서 활용 가능성을 보였다. IAAL을 기반으로 dielectric layer의 디자인과 substrate에 가해지는 음전압의 조절을 통해 프린팅 영역 내 electric field의 왜곡을 조절하였으며 이를 활용하여 광학 메타물질에 적합한 bridge 형상의 나노 구조체를 제작하였다. 제작한 병렬 나노 구조체의 FT-IR을 통한 반사 스펙트럼 측정을 통해 약 1750 nm의 near-IR 영역(1<sup>st</sup> mode)과 3750 nm의 파장 영역(2<sup>nd</sup> mode)에서 resonance peak을 확인할 수 있었으며 1<sup>st</sup> mode를 입사광의 편광 sensor, 2<sup>nd</sup> mode를 입사광의 입사각 및 방위각 sensor로 활용할 수 있는 가능성을 확인하였다. 본 연구의 하전된 에어로졸 프린팅을 통한 3차원 메타물질의 제작 방법은 향후 광학 분야의 다양한 sensing에 적용될 수 있는 나노 구조체 제작에 유용할 것으로 사료되며 특히 near-IR 영역의 resonance의 조절을 통해 biosensing 분야에도 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

# Chapter 3. 하전된 에어로졸 프린팅 기술의 3차원 시뮬레이션 개발 및 응용

## 3.1. Introduction

나노 입자의 독특한 특성을 활용하는 나노 디바이스의 구현을 위해서 원하는 지점에 원하는 형상의 나노 구조물을 증착하는 기술의 확보는 필수적이다. 나노 구조물의 증착을 위한 AM, SM과 같은 기술들과 2장에서 설명한 3차원 프린팅 기술들은 모두 유체 내에서 나노 입자의 유동을 수반한다. 그러므로, 나노 구조체의 증착 과정을 이해하기 위해서는 나노 입자의 유동에 관한 이해는 필수적이라고 할 수 있다. 하지만, 나노 스케일에서 발생하는 나노 입자의 유동을 실시간으로 관측하는 것은 현재로서는 어려움이 있어 입자의 유동을 해석 및 가시화할 수 있는 시뮬레이션에 대한 필요성이 대두되었다.

실제로, 나노 구조체의 제작 과정 시뮬레이션에 관한 연구는 다양한 프린팅 기술 영역에서 활발히 진행되고 있다. Q.Liu et al은 direct ink writing 기술의 extrusion process 동안의 속도와 전단속도의 분포에 관한 시뮬레이션을 진행하였으며 Abbas et al.은 electrohydrodynamic printing의 needle 종류와 voltage에 따른 ink flow rate의 분석 및 droplet diameter를 예측하는 시뮬레이션을 진행하였다[27, 28]. Kalaitzis et al.은 MATLAB을 활용하여 laser-induced forward transfer 기술의 구조물 형상의 2차원적인 단면을 간략하게 예측하였으며 Fowlkes et al.와 Prosvetov et al.은 각각 monte carlo simulation과 visual molecular dynamics를 이용하여 Focused electron/ion beam induced deposition의 구조물을 예측하였다[29-31].

이처럼, 여러 프린팅 기술에 관한 시뮬레이션이 활발히 연구개발되고 있지만 증착에 영향을 주는 인자에 관한 시뮬레이션이 주를 이루고 있으며 입자의 유동 과정과 구조체의 형상 예측을 모두 포함한 전체 프린팅 공정 과정을 예측하는 시뮬레이션에 관한 연구는 다소 부족하다.

우리는 이전에 2장에서 언급한 patterning되어 있는 dielectric layer를 활용한 IAAL 기술의 공정 과정을 예측하기 위하여 2차원 시뮬레이션을 개발하였다[32]. 해당 2차원 시뮬레이션은 단순한 pattern에서 자라는 마이크로 수준의 구조체를 예측하는 것에는

적합하였으나 pattern의 미세화에 따라 구조체 크기의 감소하면서 계산된 구조체의 porosity가 제대로 반영되지 않는 점과 복잡한 pattern에서 생기는 3차원적인 나노 구조체의 형상을 예측하는 것에는 어려움이 있었다. 또한, 현재 에어로졸을 이용한 프린팅 공정은 patterning을 통한 공정을 넘어 dielectric floating mask를 활용한 복잡한 구조의 3차원적인 나노 구조체를 프린팅 할 수 있게 되었으며 프린팅 기술의 발전에 발맞춘 3차원 시뮬레이션의 필요성이 대두되었다[9]. 본 연구에서는 Langevin equation과 Poisson equation을 3차원적으로 수치해석함으로써 프린팅 과정 내의 나노 입자의 유동과 증착 과정을 포함하는 전체적인 공정 과정을 계산하고 시각화하였다. 또한, 실제 실험과의 비교를 통해 개발된 시뮬레이션 계산의 타당성을 검증하였으며 IAAL의 여러 실험 조건에 맞춰 시뮬레이션을 진행함으로써 다양한 3차원 나노 구조체의 형상을 예측하였다.

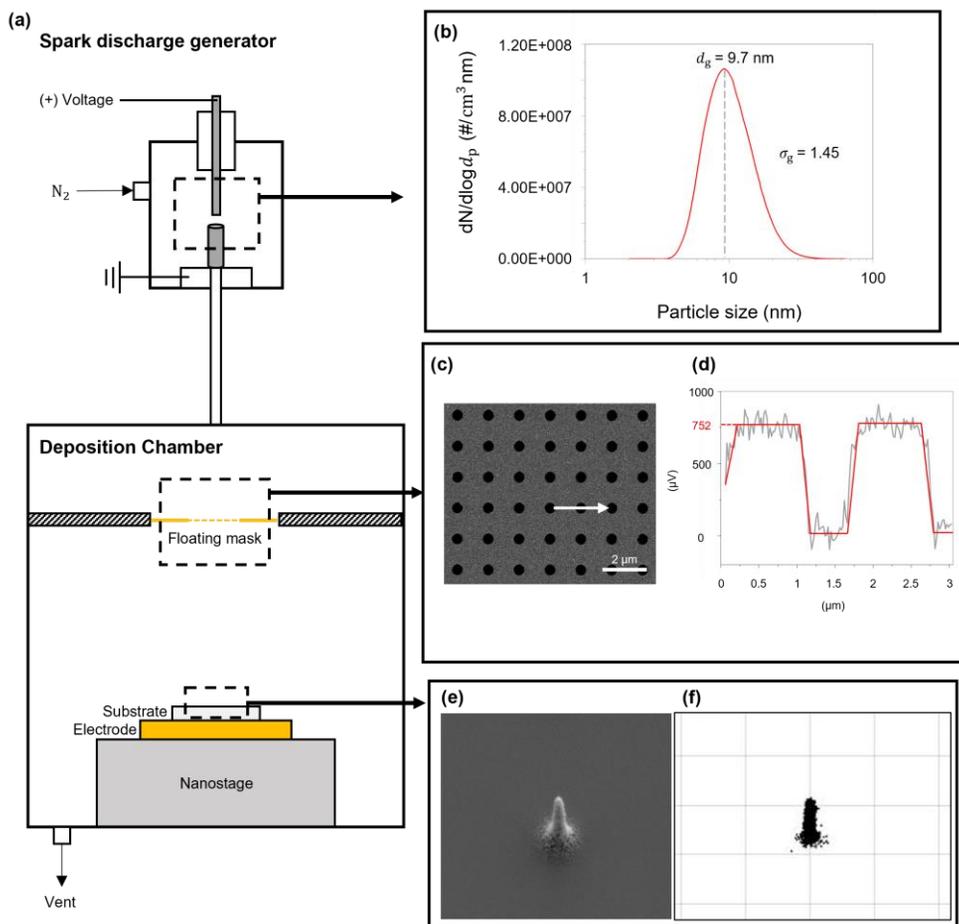
## 3.2. Method

### 3.2.1. Experimental set-up

본 시뮬레이션은 IAAL을 통한 나노 구조체의 제작 공정에서 발생하는 나노 입자의 유동과 증착과정을 계산하고 가시화한다. IAAL 기술에는 2장에서 기술한 dielectric layer의 patterning을 통한 나노 구조체 증착 방법과 dielectric floating mask와 substrate가 부착된 nanostage의 이동을 활용하여 복잡한 3차원 나노 구조체를 제작할 수 있는 증착 방법이 존재한다[24]. 여기서 dielectric floating mask는 2장에서 언급한 IAAL 기술의 dielectric layer의 역할을 함으로써 electric field의 왜곡을 통한 나노 입자의 증착을 구현할 뿐만 아니라 substrate와 dielectric layer를 분리함으로써 기존 IAAL에서 불가능하였던 복잡한 3차원 구조물을 구현할 수 있는 장점이 있다. 그 밖에 나노 구조체의 증착 원리는 기존 IAAL 기술과 동일하다.

본 시뮬레이션의 실험에서 사용된 electrode는 Pd(99.999% purity; Thermo Fisher)이며 자체 제작된 wire to cylinder type의 spark discharge generator를 통한 spark discharge method로 나노 입자로 제작하였다(Fig.9a). 제작된 나노 입자는 약 10 nm의 입경을 갖는 나노 입자를 사용하여 실험을 진행하였으며 입경은 SMPS를

활용하여 측정하였다(Fig.9b). 시뮬레이션과 실험에 활용한 dielectric floating mask는 주기적인 hole pattern의 디자인(hole 지름: 500 nm, 주기: 1600 nm, 두께: 300 nm)을 가지며 dielectric layer인  $\text{SiN}_x$ 의 dielectric constant는 약 6이다[33]. 또한, 시뮬레이션에 적용한 dielectric floating mask의 surface charge density는 AFM을 통해 측정한 surface potential을 통해 계산되었다(Fig.9c, d).



**Fig. 9.** Experimental set-up of 3D nanoprinting. (a) A configuration of 3D nanoprinting equipment which is composed of spark discharge generator and deposition chamber. At spark discharge generator, Pd nanoparticles are generated by spark discharge between two Pd electrodes and its size distribution is showed in (b). (c) the dimension of the floating mask and (d) shows Electrostatic force microscopy data displaying surface potential distribution of the floating mask along the white arrow in (c). (e) SEM image of Pd nanostructure. (f) The simulation result of (e).

### 3.2.2. Modelling

본 시뮬레이션에서 구현한 계산영역은 3차원 나노 프린팅에 사용되는 dielectric floating mask의 hole의 상단영역부터 substrate 표면에 이르는 영역을  $1.6\ \mu\text{m} \times 1.6\ \mu\text{m} \times 3.5\ \mu\text{m}$ 의 크기를 가지는 단일 구조로 제작하였으며 해당 구조에 x축 및 y축 방향으로 주기적인 조건을 부여하여 실제 실험환경과 같도록 설계하였다. 시뮬레이션에 사용한 구조의 z축 방향 높이는 주기적으로 배열 되어있는 hole pattern 구조의 COMSOL 시뮬레이션의 결과를 참고하여 electric field의 왜곡이 일어나는 지점, 즉 electrical potential line이 xy평면에서 일정한 지점을 기준으로 한  $3.5\ \mu\text{m}$ 으로 하였다. 그리고, 증착 지점으로 계산되는 mesh 하나 당 입자 하나가 할당되는 on-lattice method를 사용하여 입자의 증착을 구현하였으며 이를 위해 실제 실험에 사용된 Pd nanoparticles의 geometric mean diameter인 10nm 크기로 계산영역을 mesh화하였다.

본 시뮬레이션은 Fig. 10의 과정을 통하여 나노 입자의 유동 경로 및 증착을 구현하였다. Electric field의 계산은 You et al.의 계산과정을 3차원화하여 적용하였다. 먼저, COMSOL을 통해 deposition chamber 내 material properties와 electrical potential을 고려한 electric field의 macroscopic 계산을 진행한다. 그리고 계산을 통해 도출된 결과값을 MATLAB으로 개발된 시뮬레이션의 microscopic한 계산영역의 boundary condition으로 사용한다. 계산된 boundary condition과 시뮬레이션 내 구조, electrical condition, operating condition이 반영된 Poisson equation을 계산함으로써 시뮬레이션 계산 영역의 electric potential을 계산한다. 나노 입자의 유동 경로는 Langevin equation을 4<sup>th</sup> order Runge-Kutta method를 통해 수치해석하여 계산하며, 계산된 경로 및 나노 입자의 증착을 시각화함과 동시에 입자의 증착이 반영된 현 시점의 boundary condition을 다음 계산의 boundary condition으로 사용함으로써 반복적인 증착을 구현하였다.

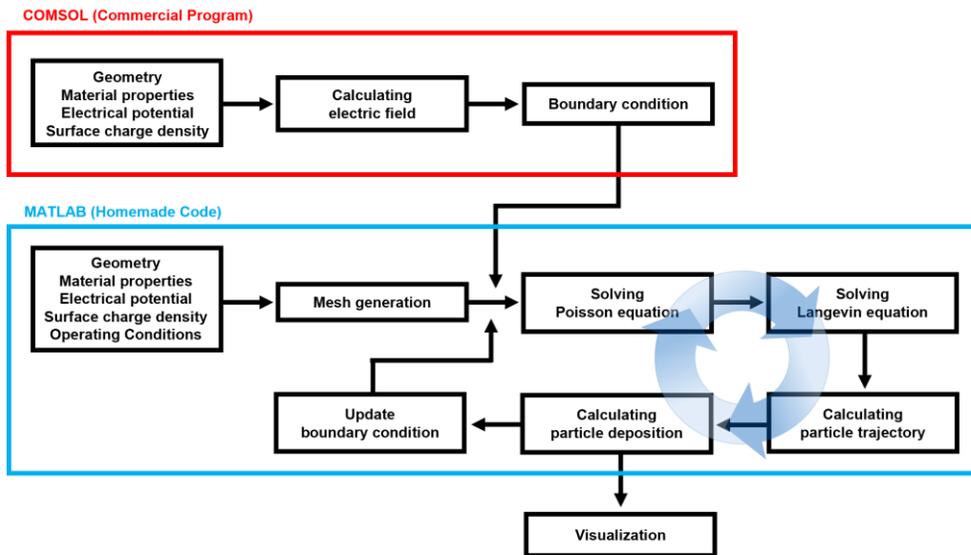


Fig. 10. Flow chart of 3D nanoprinting simulation.

### 3.2.3. Electric field Calculation

본 시뮬레이션의 electric field 계산은 크게 2단계로 나뉜다. 먼저 COMSOL을 통해 deposition chamber 내 macroscopic한 영역에서의 electric potential을 구하고 계산된 결과를 시뮬레이션 계산영역의 boundary condition으로 적용하여 3D Poisson solver를 이용, 계산 영역 내 electric field를 계산한다. 자체 개발된 3D Poisson solver는 electrical potential에 관한 second-order partial differential equation인 Poisson equation을 기반으로 한다. 본 시뮬레이션에서는 10 nm의 크기로 mesh화 된 계산영역 내 3차원 행렬로부터 2차원 nonhomogeneous linear equation을 계산함으로써 deposition chamber 내 electric potential을 구한다.

$$\nabla^2(\epsilon_r V) = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1)$$

3차원 계산을 위해 Eq. (1)을 Cartesian coordinate system으로 변환한다.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \epsilon_{r,x} \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \epsilon_{r,y} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \epsilon_{r,z} \frac{\partial V}{\partial z} \right) = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2)$$

Fig. 11의 정육면체 도메인을 control volume으로 하여 Eq.(2)를 적분하고 정리한다.

$$\int_b^f \int_s^n \int_w^e \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left( \epsilon_{r,x} \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \epsilon_{r,y} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \epsilon_{r,z} \frac{\partial V}{\partial z} \right) \right\} dx dy dz = - \int_b^f \int_s^n \int_w^e \frac{\rho}{\epsilon_0} dx dy dz \quad (3)$$

$$\Delta y \Delta z \left\{ \epsilon_{r,e} \frac{V_E - V_P}{\delta x_e} - \epsilon_{r,w} \frac{V_P - V_W}{\delta x_w} \right\} + \Delta x \Delta z \left\{ \epsilon_{r,n} \frac{V_N - V_P}{\delta x_n} - \epsilon_{r,s} \frac{V_P - V_S}{\delta x_s} \right\} + \Delta x \Delta y \left\{ \epsilon_{r,f} \frac{V_F - V_P}{\delta x_f} - \epsilon_{r,b} \frac{V_P - V_B}{\delta x_b} \right\} = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \Delta x \Delta y \Delta z \quad (4)$$

이를 통해 3차원 Poisson equation을  $[a][V] = [b]$  형태의 discretization equation으로 나타낼 수 있다.

$$\left( \sum_{i=E,W,N,S,F,B} a_i V_i \right) - a_P V_P = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \Delta x \Delta y \Delta z$$

$$a_P = \sum_{i=E,W,N,S,F,B} a_i$$

$$a_E = \frac{\epsilon_{r,e}}{\delta x_e} \Delta y \Delta z, \quad a_N = \frac{\epsilon_{r,n}}{\delta x_n} \Delta x \Delta z, \quad a_F = \frac{\epsilon_{r,f}}{\delta x_f} \Delta x \Delta y, \quad a_W = \frac{\epsilon_{r,w}}{\delta x_w} \Delta y \Delta z, \quad a_S = \frac{\epsilon_{r,s}}{\delta x_s} \Delta x \Delta z, \\ a_B = \frac{\epsilon_{r,b}}{\delta x_b} \Delta x \Delta y$$

이로써 구해진 discretization equation을 통해 electrical potential을 계산한 뒤 이를 3차원 행렬로 재구성함으로써 최종적으로 3차원 계산 영역의 electric potential을 계산한다[34].

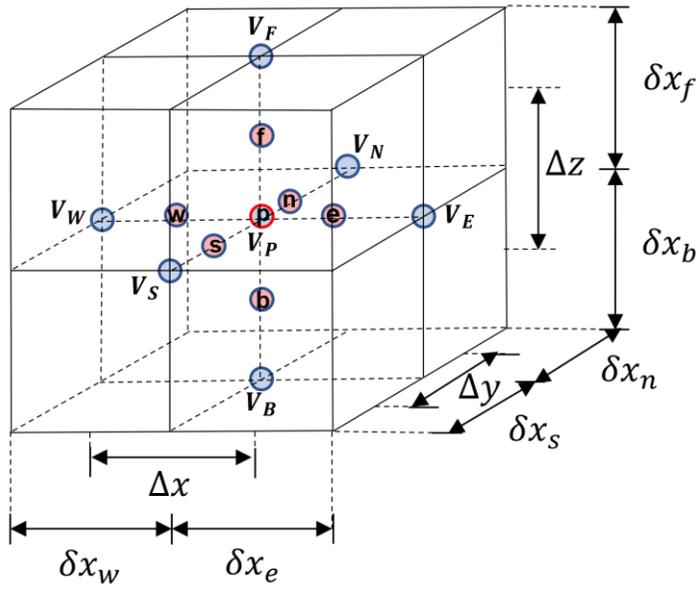
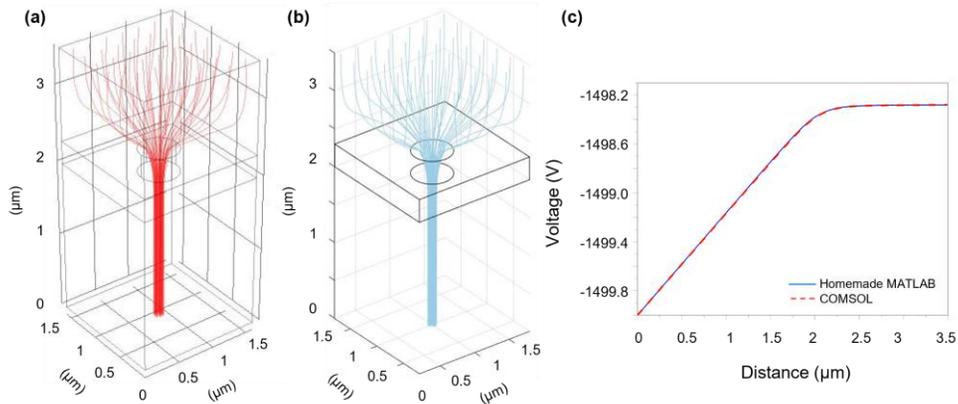


Fig. 11. 3D domain of structured mesh for 3D Poisson equation solver.

Fig. 12는 3D Poisson solver를 이용하여 본 시뮬레이션 계산 영역의 electric potential을 계산하고 electric field line을 가시화한 결과이다. Fig. 12a는 시뮬레이션 계산 영역과 동일한 영역의 electric field를 COMSOL을 통해 계산한 결과이며 Fig. 12b는 3D Poisson solver를 통한 계산결과이다. 두 계산 결과 모두 dielectric floating mask 위 hole pattern 중앙으로 왜곡되는 형상의 electric field line을 정확하게 보이고 있으며 3D Poisson solver를 통해 계산된 electric field는 COMSOL의 결과값 대비 약 0.00026 %의 매우 작은 오차를 나타냈다(Fig.12c).



**Fig. 12.** Electric field line calculated by (a) commercial software(COMSOL) and (b) homemade MATLAB code. (c) voltage drop along the vertical line of geometry (red dashed line: COMSOL, blue line: Homemade MATLAB code). The vertical line is located at the center of the hole.

### 3.2.4. Calculation of Particle trajectory

나노 입자의 유동은 브라운 운동을 기반으로 하는 Langevin equation에 의해 표현될 수 있다[35]. 본 시뮬레이션에서는 deposition chamber 내 electric field를 고려한 나노 입자의 유동을 해석하기 위하여 Langevin equation에 나노 입자에 가해지는 drag force와 외부에서 가해지는 힘을 추가적으로 고려하고 일반화하였다.

$$m_p \frac{d\mathbf{v}_p}{dt} = \mathbf{F}_D + \mathbf{F}_B + \mathbf{F}_C + \mathbf{F}_{vdw} + \mathbf{F}_{im}$$

여기서  $m_p$  는 나노 입자의 질량이며  $\mathbf{v}_p$  는 나노 입자의 속도,  $t$  는 시간이다.  $\mathbf{F}_D$  는 drag force로 운반기체의 상대속도 및 마찰계수,  $f$  로 나타낼 수 있다.

$$\mathbf{F}_D = f(\mathbf{v}_g - \mathbf{v}_p) \quad f = \frac{3\pi\mu d_p}{c_c}$$

여기서  $\mathbf{v}_g$  와  $\mu$  는 운반 기체의 속도와 점성계수,  $d_p$  는 나노 입자의 지름 그리고  $c_c$  는 Cunningham slip correction factor이다.  $c_c$  는 입자의 크기가 운반 기체의 mean free path보다 작은 미세유동에서 입자 표면에서 발생하는 slip에 의한 stoke's law의 오차를 보정하기 위한 값이다[36].  $\mathbf{F}_B$  는 brownian force로 나노 입자의 brownian motion을 묘사하기 위하여 적용한 random force이다.  $\mathbf{F}_B$  는 fluctuation-dissipation theorem에 의해 얻어지며 평균값 0 및 1/12의 분산을 가지는 독립적인 값이다[32, 37].

$$\mathbf{F}_B = \sqrt{\frac{2k_B T f}{\Delta t}} \boldsymbol{\zeta}$$

$\boldsymbol{\zeta}$ : Zero-mean, 1/12-variance Gaussian random numbers

$k_B$  는 Boltzmann constant ( $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )이며  $T$  는 온도,  $\Delta t$  는 시뮬레이션의 time-step,  $\boldsymbol{\zeta}$  는 평균은 0이며 분산은 1/12인 가지는 Gaussian random number이다.  $\mathbf{F}_C$  는 나노 입자에 가해지는 coulomb force로 입자와 입자 또는 입자와 substrate 간 발생하는 electrostatic force이다.

$$\mathbf{F}_C = q\mathbf{E}$$

여기서  $q$  는 나노 입자의 charge이며  $\mathbf{E}$  는 나노 입자의 위치에 따른 electric field를 나타내는 함수이다. 유동하는 나노 입자가 substrate에 근접하게 되면 van der Waals force( $\mathbf{F}_{vdw}$ )와 image force( $\mathbf{F}_{im}$ )의 영향을 추가적으로 받게 된다. 두 힘 모두 나노 입자와 substrate 간

상호작용을 통해 발생한다.

$$\mathbf{F}_{vdW} = \frac{A_{H,pgs}d_p^3}{12\left(D_{ps} - \frac{d_p}{2}\right)^2\left(D_{ps} + \frac{d_p}{2}\right)^2}\mathbf{n} + \frac{A_{H,pgp}d_p^6}{6D_{pp}^3(D_{pp} - d_p)^2(D_{pp} + d_p)^2}\mathbf{r}$$

$$\mathbf{F}_{Im} = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_{gas}(2D_{ps})^2}\mathbf{n} + \frac{d_p^2q^2}{\pi\epsilon_{gas}}\left[\frac{1}{8D_{pp}^2} - \frac{2D_{pp}}{(4D_{pp}^2 - d_p^2)^2}\right]\mathbf{r}$$

$$q' = q\frac{\epsilon_{particle} - \epsilon_{substrate}}{\epsilon_{particle} + \epsilon_{substrate}}$$

$A_H$ 는 hamaker constant로 아래 첨자인 pgs와 pgp는 각각 나노 입자와 substrate, 나노 입자와 나노 입자 간의 경우에 해당한다[38].  $D_{ps}$ 와  $D_{pp}$ 는 각각 나노 입자와 substrate간 거리와 두 나노 입자 간의 거리를 의미한다.  $\mathbf{n}$ 은 substrate 표면에 수직한 단위벡터이며  $\mathbf{r}$ 은 입자의 이동 경로를 따라 이동하는 나노 입자에서 이미 증착된 나노 구조체를 바라보는 방향의 단위벡터이다. 두 힘 모두 거리에 반비례하는 특성을 가짐으로써 나노 입자가 substrate과 가까워질수록 급격하게 증가하는 특징을 가진다.

지배 방정식을 3차원 시뮬레이션으로 구현하기 위하여 본 논문에서는 몇 가지 가정을 한다. 실제 실험 및 시뮬레이션에 고려되는 입자의 지름은 10 nm인 나노 입자에 해당하므로 중력에 의한 영향은 무시된다[39]. 시뮬레이션에 사용한 dielectric floating mask 위 surface charge density값은 atomic force microscopy를 통해 측정된 값이며 해당 값은 증착 과정 동안 일정하다고 가정한다. 이동하는 나노 입자의 초기 속도,  $\mathbf{v}_{initial}$ 는 millikan-fuchs relationship에 따른 electrical mobility를 반영하여 아래와 같이 계산한다[36].

$$\mathbf{v}_{initial} = Z\mathbf{E} = \frac{qC_c}{3\pi\mu d_p}\mathbf{E}$$

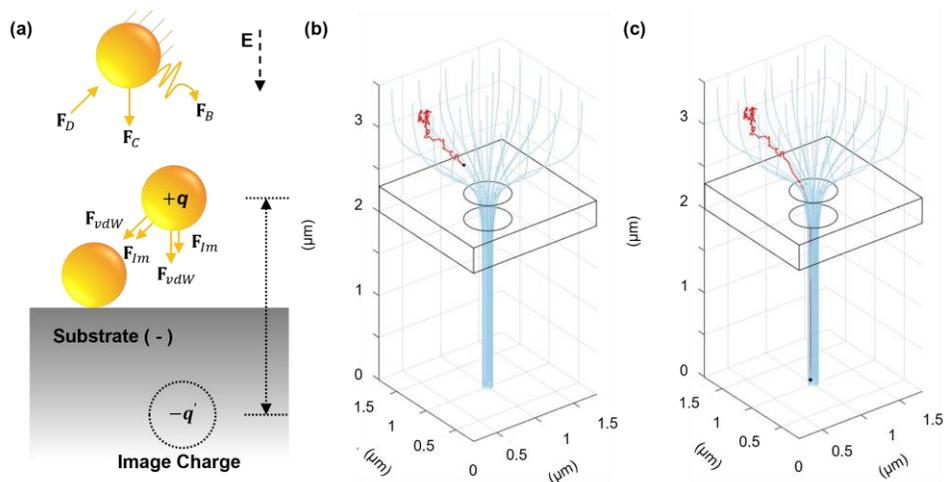
나노 입자가 다양한 힘의 영향을 받으며 이동하는 경로를 계산할 때 사용되는 time step은 CFL (Courant-Friedrichs-Lewy) condition을 만족하는 Courant number가 1 이하의 값을 가지는 것을 기준으로 한다.

$$C = \frac{|v_p|\Delta t}{\Delta d} \leq 1, \quad \Delta d = \left(\frac{V}{S}\right)_{Unit\ Cell}$$

여기서  $V$ 는 단위 격자의 부피이며  $S$ 는 단위 격자의 표면적이다. 본 시뮬레이션 기준  $\Delta d$ 는  $1.66 \times 10^{-9}$ 이며 시뮬레이션 과정 중 계산되는  $|v_p|\Delta t$ 는  $\sim 10^{-10}$ 으로 해당 조건을 만족한다. 하전된 나노 입자 간의 coulomb interaction에 의한 momentum transfer collision을 의미하는 Ion drag effect는 high ion density ( $> 10^{11} cm^{-3}$ )에서 유효하다. 실험 및

시뮬레이션에 적용한 Pd 나노 입자의 농도는  $\sim 8.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ 이며 이에 해당하는 ion concentration은 약  $\sim 2.55 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  으로 추정할 수 있다[40]. 그러므로 본 시뮬레이션에서 ion drag effect는 무시할 수 있다[41].

나노 입자의 유동 경로는 4<sup>th</sup> order Runge-kutta method를 통해 Langevin equation을 수치해석하여 구하였다. Fig.13b와 c의 붉은색 실선은 시뮬레이션을 통해 계산된 나노 입자의 유동 경로 중 하나를 가시화한 결과이다. 나노 입자는 Fig.13b와 같이 Brownian motion에 의한 zig-zag 형태의 운동을 하다 dielectric floating mask의 hole pattern 근처에 형성된 왜곡된 electric field 영역에 진입하면서 electric field에 의한 운동이 주가 되며 상대적으로 brownian motion의 영향은 줄어들어 electric field line을 따라가는 궤적을 보이며 substrate 위 증착 지점까지 이동한다. 계산을 위해 적용된 time-step은  $\sim 10^{-9}$ 으로 CFL condition을 만족하는 값을 사용하였으며 입자 유동 경로의 계산을 위하여 나노 입자 한 개 당 약  $10^4$  번 연산이 진행되었다.



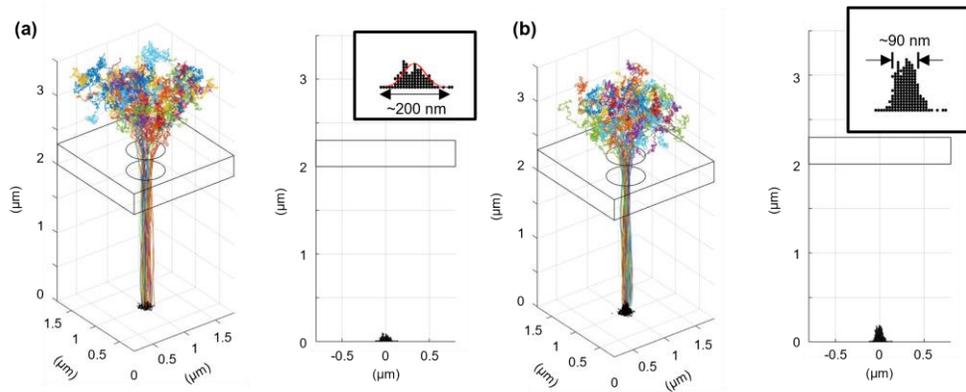
**Fig. 13.** (a) Applied forces on a nanoparticle in the process of 3D nanoprinting. Calculated particle trajectories (red line) (b) before entering the electrostatic nano-lens area and (c) after passing the nano-lens area.

### 3.3. Results and Discussion

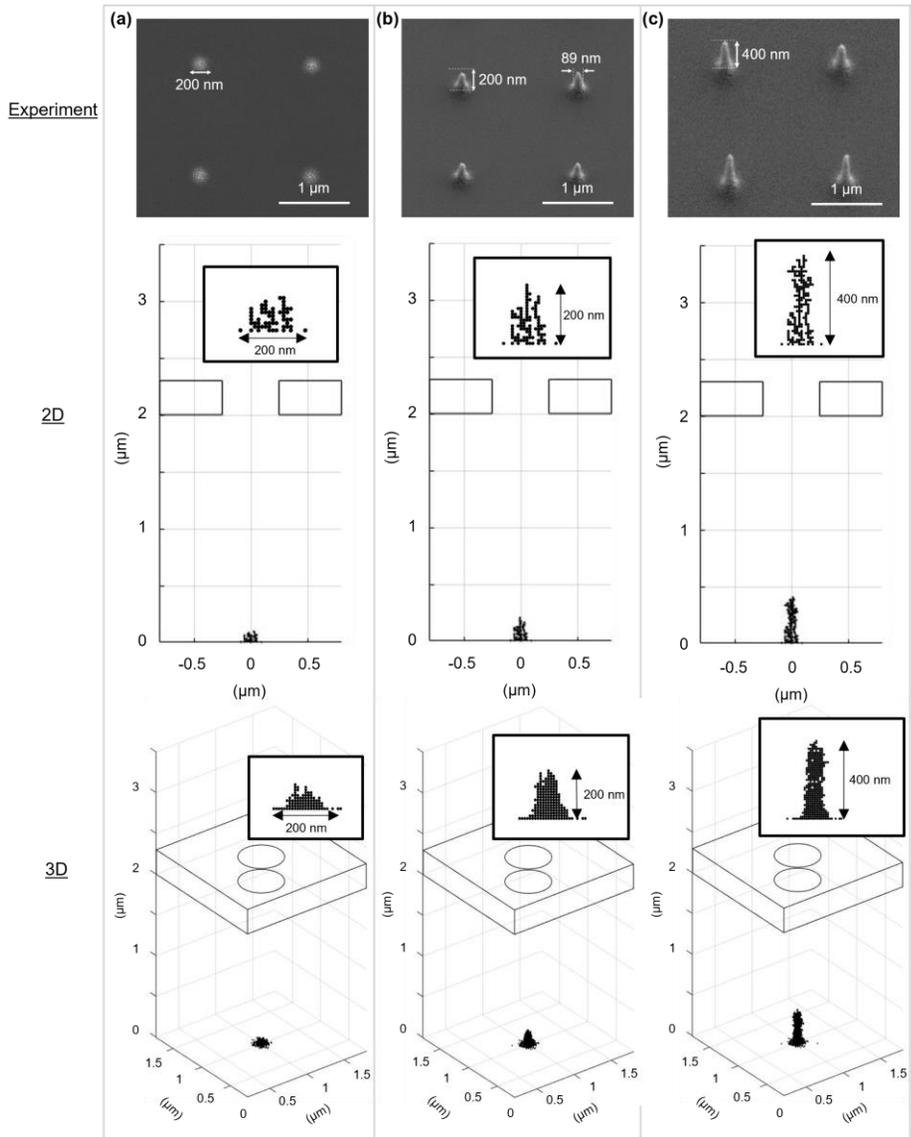
#### 3.3.1. Verification

본 시뮬레이션을 통해 계산된 나노 구조체의 형상과 실제 실험결과의 비교를 통해 시뮬레이션 계산의 타당성을 보였다. Macroscopic한 electric potential 계산을 바탕으로 시뮬레이션에 적용된 microscopic 영역의 boundary condition은 substrate voltage는  $-1500$  V, 계산하는 영역 상단의 초기 voltage는  $-1498.28$  V이며 나노 구조체가 성장함에 따라 계산된 값으로 변경하였다.

Fig.14는 시뮬레이션을 통해 계산된 나노 구조체의 형상이다. Fig.14a는 나노 구조체의 초기 성장 시점을 나타내며 약  $200$  nm의 너비를 가지는 영역에 gaussian distribution 형태로 증착된 것을 확인할 수 있다. 이 후 먼저 증착된 구조물의 tip영역으로 나노 입자가 유도되어 성장하는 tip-directed 성장 단계에 진입하고 약  $90$  nm의 너비를 가지는 기둥의 형상으로 성장한다. 본 시뮬레이션을 통해 계산된 결과는 SEM을 통해 측정된 실제 실험결과인 Fig.15a 나노 구조체의 약  $200$  nm의 폭과 Fig. 15b의  $89$  nm 너비와 비교하였을 때 매우 높은 정확도를 가짐을 확인할 수 있다. Tip-directed 성장 시점에서 시뮬레이션을 통해 계산된 결과와 실제 실험결과를 비교하였을 때, 약  $1.1$  %의 매우 작은 오차를 나타냈으며 이를 통해, 본 시뮬레이션 계산의 타당성을 증명하였다.



**Fig. 14.** Results of 3D nanoprinting simulation. (a) three-dimensional images of initial growth and its side view, (b) images of tip growth and its side view.



**Fig. 15.** Comparison of experimental results, 2D and 3D nanoprinting simulation results. Images of experiments are pictured by FE-SEM. Simulation images are taken at (a) initial growth and when pillar's height were about (b) 200 nm and (c) 400 nm.

### 3.3.2. Comparison of 3D and 2D simulation with experimental data

100 nm 이하의 너비를 갖는 나노 구조체의 경우, 3차원 시뮬레이션은 기존 2차원 시뮬레이션과 비교했을 때 porosity 측면에서 나노 구조체의 예측에 높은 정확도를 가질 수 있다. Fig. 15는 동일한 구조에서 실제 실험결과의 SEM이미지, 2차원 시뮬레이션과 3차원 시뮬레이션의 계산결과를 보여준다. 해당 실험의 계산 영역 및 실험 조건은 앞서 3.2.2에서 기술한 내용과 같다. Fig. 15a의 초기 성장 시점에서 실제 실험결과는 약 200 nm의 너비를 가지는 영역에 나노 입자가 증착되었다. 또한, 해당 시점에서 2차원 시뮬레이션과 3차원 시뮬레이션 모두 약 200 nm의 너비를 보이며 실제 실험과 유사한 결과를 보이지만 2차원 시뮬레이션이 3차원 시뮬레이션에 비해 높은 porosity를 갖는 결과물을 보임을 확인할 수 있다. Fig.15b와 c는 tip-directed 성장 시점에 진입한 뒤 약 400 nm의 높이를 가지는 기둥으로 성장하기까지의 순차적인 과정이며 각각 200 nm와 400 nm 높이를 가지는 시점을 보여준다. 두 경우 모두 3차원 시뮬레이션이 2차원 시뮬레이션에 비해 낮은 porosity를 보이며 실제 실험결과와 높은 유사성을 보임을 알 수 있다.

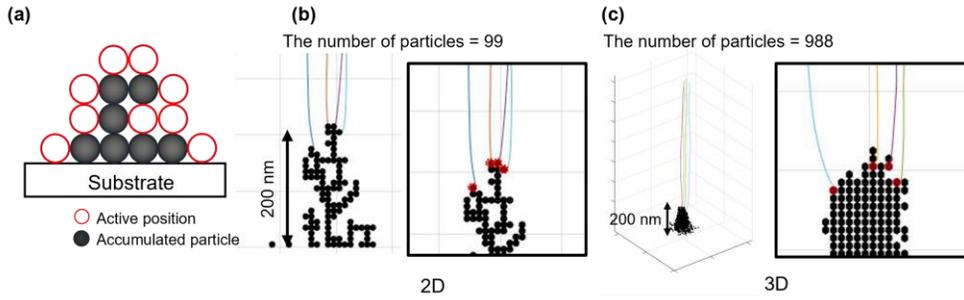
본 시뮬레이션에서 나노 입자의 증착과정은 on-lattice 방법을 통해 구현된다. Fig.16a는 나노 입자의 증착 과정 내에서 고려하는 증착 알고리즘에 대한 간략한 모식도이다. 여기서 active position(Fig.16a의 붉은색 원)은 도착하는 나노 입자가 새롭게 증착될 수 있는 영역을 의미한다. 먼저 증착 초기, 입자의 유동 경로를 따라 이동하는 나노 입자는 substrate 표면에 위치한 active position에 도착하여 증착된다. 이후, 증착된 나노 입자 주위로 새로운 active position이 형성되며 증착 가능한 active position이 갱신되고 나노 입자의 증착과 active position의 갱신이 반복적으로 진행되면서 나노 입자의 증착과정이 구현된다.

2차원 시뮬레이션은 2차원 면에서 증착 알고리즘이 진행되므로 3차원 공간에서 진행되는 3차원 시뮬레이션에 비해 active position의 절대적인 개수가 현저히 적다. 또한, 앞서 설명한 바와 같이, 적층되는 나노 구조체는 초기 성장 이후 tip-directed한 성장을 한다. 이로 인해 dielectric floating mask에서 substrate으로 하방 진행하는 IAAL 과정 내 나노 입자 유동 경로의 특성 상 2차원 시뮬레이션은 3차원 시뮬레이션에 비해 나노 구조체의 가장 높은 곳에 위치한 나노 입자의

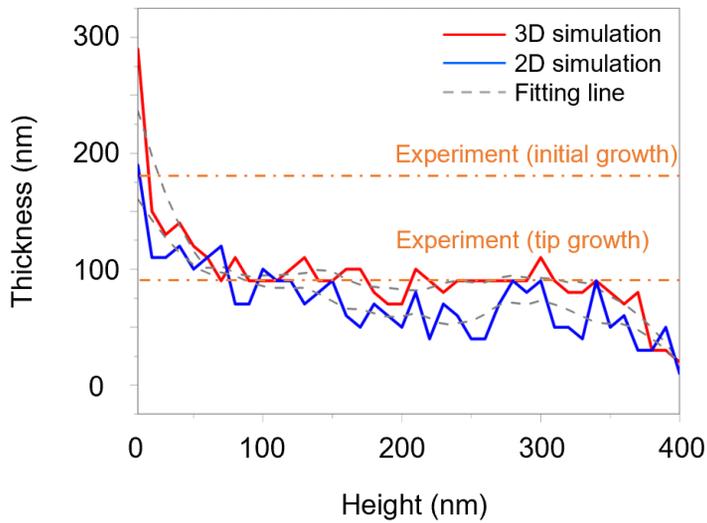
영향을 많이 받게 되므로 기존에 증착된 나노 입자보다 높은 위치에 증착될 확률이 높아진다(Fig. 16b). 반면 3차원 시뮬레이션은 3차원 공간에서 증착 알고리즘이 계산되므로 active position 역시 3차원으로 분포한다. 그러므로, 가장 높은 위치에 증착된 나노 입자의 주위 active position 뿐만 아니라 그보다 낮은 높이에 위치한 active position에 증착될 확률이 상대적으로 증가한다(Fig. 16c). 결과적으로, 3차원 시뮬레이션은 2차원 시뮬레이션의 계산 결과에 비해 밀도가 높은 나노 구조체를 보여줌으로써 실제 실험 결과와 더욱 유사한 결과를 보여주었다.

Fig. 17은 2차원 시뮬레이션과 3차원 시뮬레이션의 나노 구조체의 높이에 따른 너비를 나타낸 그래프이다. 여기서 initial growth는 나노 구조체의 높이가 60 nm 이하인 영역을 의미하고 tip growth는 initial growth 이후부터 나노 구조체의 높이가 약 360 nm인 tip의 끝 부분을 제외한 지점까지를 말한다. 실제 실험 결과는 initial growth와 tip growth 영역에서 각각 173.6 nm, 89.19 nm의 평균값을 보였다. 해당 영역에서 3차원 시뮬레이션의 계산결과는 평균 너비 89.35 nm, 표준 편차 10.62의 결과를 보여줌으로써 평균 너비 70.38 nm, 표준 편차 20.29의 2차원 시뮬레이션 결과에 비해 실제 실험결과와 보다 유사한 평균 너비와 낮은 표준 편차를 보였다. 또한 3차원 시뮬레이션의 경우 tip growth 영역에서 실제 실험값 대비 약 0.1793 %의 매우 낮은 오차를 보였다.

두 시뮬레이션을 통해 계산된 나노 구조체의 porosity 차이를 효과적으로 비교하기 위하여 tip growth 영역(60~360 nm)기준 2차원 단면의 apparent porosity를 비교하였다. 나노 입자가 이상적인 기둥 형상으로 증착되었을 경우(너비 90 nm)를 기준으로 하였을 때, 2차원 시뮬레이션의 apparent porosity는 37.99%, 3차원 시뮬레이션은 7.526%로 3차원 시뮬레이션의 계산 결과가 2차원 시뮬레이션보다 낮은 apparent porosity를 보임을 확인할 수 있었다.



**Fig. 16.** (a) Scheme of particle deposition in on-lattice method. Deposition profile in (b) 2D simulation case and (c) 3D nanoprinting simulation case when nanopillars height were about 200 nm.



**Fig. 17.** Quantitative analysis results of 2D and 3D simulation.

	Experiment		2D simulation		3D simulation	
	Average	Std	Average	Std	Average	Std
Initial growth	173.6	12.81	123.3	33.26	130	15.81
Tip growth	89.19	5.352	70.38	20.29	89.35	10.62

**Table 1.** Measured data of experiment, 2D and 3D simulation shown in Fig 17.

### 3.3.3. Application to other geometries

입자 증착 시뮬레이션의 목적은 실제 실험결과를 예측함에 있다. 그러므로 다른 hole pattern 디자인의 dielectric floating mask을 통한 나노 구조체의 제작 과정을 본 시뮬레이션을 활용하여 예측하고 실제 실험 결과와 비교하였다. 시뮬레이션에 적용한 dielectric floating mask의 디자인은 hole 지름  $2\ \mu\text{m}$ , 주기  $13\ \mu\text{m}$ 의 hole pattern이며 동일한 디자인의 dielectric floating mask에서 W. Jung et al.이 측정한 surface potential data를 참고하여 계산된 surface charge density를 적용하였다. 또한, 시뮬레이션과 비교하기 위하여 동일한 조건에서 실험을 진행하였다[9]. 시뮬레이션에 적용한 microscopic boundary condition은 substrate voltage  $-1500\ \text{V}$ , 계산 영역 상단의 voltage는  $-1495.52\ \text{V}$ 이다.

실험시간의 예측을 위하여 시간 당 증착되는 입자의 개수를 가정하였다. 원활한 계산을 위해 dielectric floating mask의 hole pattern 디자인이 변경될 때, electric field의 왜곡 정도와 그에 따른 나노 구조체의 크기가 달라질 뿐 각 hole에 시간 당 주입되는 나노 입자의 수는 동일하다고 가정한다. Fig. 15c의 조건에서 계산된 시간 당 증착되는 나노 입자의 수는 25개/sec이며 해당 값을 Fig.18의 시뮬레이션에 활용하였다.

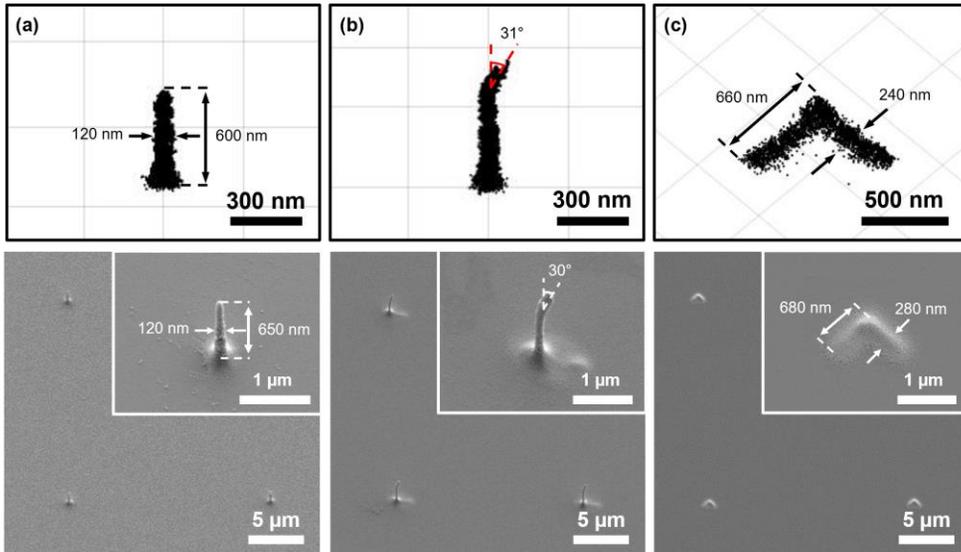
Fig. 18의 상단 이미지는 본 시뮬레이션을 통해 예측한 실험 결과이며 하단 이미지는 실제 실험결과의 SEM 이미지이다. Fig. 18a는 dielectric floating mask를 고정하고 시뮬레이션을 진행한 결과이며 2분간 증착을 진행하였을 때를 가정하여 약 3000개의 나노 입자가 증착되는 시점까지 시뮬레이션하였다. 시뮬레이션을 통해 약  $120\ \text{nm}$ 의 너비와 약  $600\ \text{nm}$ 의 높이를 갖는 pillar 형상의 결과를 예측할 수 있었고 동일한 조건에서 실험을 진행하였을 때 약  $120\ \text{nm}$ 의 너비의 약  $650\ \text{nm}$ 의 높이를 갖는 나노 구조체가 제작됨을 확인할 수 있었다. 시뮬레이션을 통해 예측된 결과는 실제 실험 대비 너비는 유사하였고 높이는 약 8.3%의 오차를 나타내는 결과를 보였다.

3차원 나노 프린팅 기술에서는 nanostage 제어를 통해 substrate을 이동시킴으로써 복잡한 형상의 3차원 구조물을 제작할 수 있다[9]. 연속적인 substrate의 이동을 구현하기 위하여 본 시뮬레이션에서는  $10\ \text{nm}$ 의 크기로 나뉜 격자 구조에서 dielectric floating mask를 상대적으로 이동시켰으며 이동 속도는 나노 구조체의

성장 속도를 고려하여 계산된 값을 이용하였다. 먼저, dielectric floating mask를 고정한 뒤 2분 간 증착을 진행하고 30초 동안 x축 방향으로 500 nm를 점진적으로 이동하는 시뮬레이션을 진행하였다(x축 방향 이동속도: 17nm/sec). 그 결과 약 31°로 기울어진 slanted-pillar 형상이 나올 것을 예측할 수 있었으며 동일한 조건에서 진행한 실제 실험결과에서도 약 30°로 기울어진 slanted-pillar 형상을 얻을 수 있었다. 해당 결과는 실제 실험 대비 약 3.33%의 오차를 나타냈다.

나노 구조체의 증착 초기, substrate의 horizontally moving speed가 나노 구조체의 종방향 성장속도를 넘어서게 되면 경로를 따라 이동하는 나노 입자는 이전에 증착된 나노 구조체의 tip부분에 유도되는 tip-directed 성장이 아닌 substrate에 증착되는 surface-writing mode를 통해 성장한다[9]. 해당 현상을 구현하기 위해 dielectric floating mask를 x축 방향으로 500nm, y축 방향으로 500 nm의 수직인 경로로 반복 이동시키며 시뮬레이션 및 실험을 진행하였다. Nanostage의 연속적인 이동을 구현하기 위하여 초기 성장 시점의 stump 크기를 고려한 9개의 node를 지정하고 node 당 100개의 입자를 증착하며 총 2700개 입자가 증착될 때까지 시뮬레이션을 진행하였다. 실제 실험 또한 시뮬레이션을 반영하여 계산된 30nm/s의 속도로 substrate을 이동하였다. 계산된 나노 구조체는 dielectric floating mask의 이동경로와 동일하게 'L' 형상을 나타내었고 폭은 660 nm, 너비는 240 nm를 나타냈다. 실제 실험 결과 또한 'L' 형상의 680 nm의 폭과 280 nm 너비를 가지는 구조체로 증착되었다.

본 시뮬레이션을 통해 계산된 결과는 실제 실험 대비 폭은 ~2.94%, 너비는 ~14.2%의 오차를 나타내며 해당 시뮬레이션이 실제 실험의 형상 예측에 적용될 수 있음을 보였으며 다른 실험조건으로의 확장 가능성뿐만 아니라 2차원 시뮬레이션에서 예측할 수 없었던 3차원 형상의 구조물 예측이 가능함을 보여줌으로써 본 시뮬레이션의 유용성을 보였다.



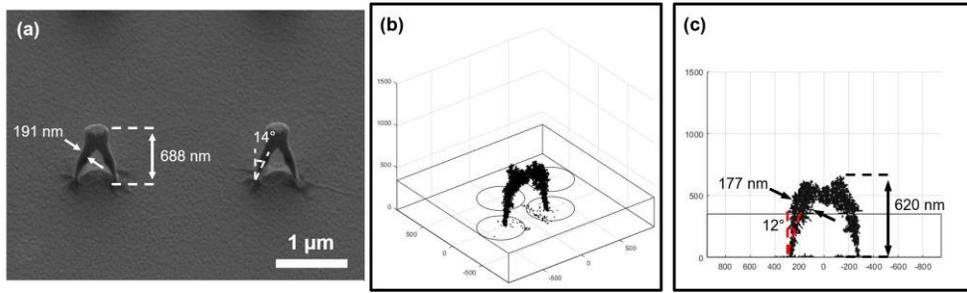
**Fig. 18.** Simulation results of 2  $\mu\text{m}$  hole mask having 13  $\mu\text{m}$  distance between holes. (a) vertical pillar case which has about 600 nm height, (b) slanted structure and (c) ‘writing mode’ case.

### 3.3.4. Application to pre-patterned nanoprinting case

앞서 2장에서는 dielectric layer patterning을 활용하여 bridge 형상의 3차원 나노 구조체를 제작하였다. 본 시뮬레이션의 확장 가능성을 검증하기 위해 해당 실험 조건을 적용한 시뮬레이션을 진행하였다. 시뮬레이션에 적용한 dielectric layer의 디자인은 실제 실험과 동일하게 적용하였으며 AFM을 통해 측정한 surface charge density인  $22 \times 10^{-4}$ 을 적용하였다(hole 지름: 500 nm, 주기: 1.9  $\mu$ m, dielectric layer의 dielectric constant: 3.12).

Fig.19는 실제 나노 구조체의 SEM 이미지와 시뮬레이션으로 계산된 결과를 보여준다. 실제 실험을 통해 제작된 나노 구조체는 성장할수록 점점 두꺼워지는 기울어진 형상의 기둥을 가진 bridge 형상의 구조체이며 기울어진 각도는 약  $14^\circ$ , 높이는 약 680 nm 그리고 구조체 중간 부분의 두께는 약 190 nm로 측정되었다. 시뮬레이션을 통해 계산된 구조체는 약  $12^\circ$ 의 각도를 가지며 높이는 약 620 nm, 구조체 중간 부분의 두께는 약 177 nm의 형상을 보여주었으며 실제 구조물 대비 각도는 14.2%, 높이는 8.8%, 두께는 6.8%의 오차를 보이는 유사한 구조체를 예측할 수 있었다.

이를 통해, 본 연구에서 개발된 3차원 시뮬레이션이 dielectric floating mask를 통한 IAAL뿐만 아니라 다른 형태의 실험 조건에서도 적용 가능함을 알 수 있으며 이는 본 시뮬레이션이 나노 입자의 유동을 수반하는 다양한 상황의 과정 및 결과 예측에 적용될 수 있는 가능성을 보여준다.



**Fig. 19.** Results of experiment and simulation in pre-patterned nanoprinting case.

### 3.4. Summary

본 연구에서는 하전된 에어로졸 프린팅 기술의 3차원 시뮬레이션을 개발하고 검증하였다. 증착 과정이 진행되는 deposition chamber 내 electric potential을 얻기 위하여 Poisson equation을 자체 개발한 3D Poisson solver을 활용하여 3차원 영역에서 계산하였다. 또한, 증착 과정 내에서 이동하는 나노 입자의 이동을 해석하기 위하여 입자가 받는 다양한 힘을 고려한 Langevin equation을 4<sup>th</sup> order Runge-Kutta method를 통해 계산함으로써 입자의 궤적을 구하고 시각화 하였다. 개발된 시뮬레이션은 500 nm 지름, 1600 nm 주기를 갖는 hole pattern의 dielectric floating mask를 사용한 실제 실험 결과와의 비교검증을 통하여 계산의 타당성을 증명하였으며 다른 hole pattern의 dielectric floating mask 및 pre-patterned dielectric layer를 사용하는 다양한 실험 조건에서도 실제 실험 결과와 매우 유사한 나노 구조체 형상을 계산하였다. 개발된 3차원 시뮬레이션은 ion을 활용한 3차원 프린팅 기술의 결과물 예측뿐만 아니라 나노 입자의 이동을 수반하는 다양한 기술에 적용될 수 있을 것이라 기대된다.

## Chapter 4. Conclusion

본 논문에서는 하전된 에어로졸 프린팅을 활용하여 주기적인 병렬 나노 구조체의 제작 기술을 개발하고 3차원 광학 메타물질로 활용하였으며 나노 입자에 가해지는 힘 분석을 통한 입자 유동 궤적의 계산을 통해 에어로졸 프린팅의 결과 구조체를 계산 및 시각화 하였다.

2장에서는 하전된 에어로졸 프린팅의 dielectric layer patterning을 통한 electric field의 조절을 통해 금속 나노 입자의 유동을 조절하여 bridge 형상의 나노 구조체를 제작하였다. 제작된 나노 구조체는 substrate와 떨어져 있는 3차원 형상을 통해 한 구조체 내에서 두 개의 resonance peak를 보였으며 해당 resonance peak를 각각 편광 sensor와 입사각 sensor로 활용하였다. 본 연구에서 제안된 기술은 상온, 대기압 조건에서 진행하는 저비용 공정이면서  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 에 이르는 넓은 영역에 360,000개의 나노 구조체를 신속하게 병렬 제작할 수 있는 이점을 가진다.

3장에서는 하전된 에어로졸 프린팅 기술에 활용할 수 있는 3차원 시뮬레이션을 개발하였다. 하전된 에어로졸 프린팅 기술은 기존 dielectric layer patterning을 통한 프린팅 기술뿐만 아니라 dielectric floating mask를 활용하여 복잡한 3차원 구조를 제작할 수 있는 프린팅 기술로 발전하였다. 본 논문에서는 Poisson equation의 계산을 통해 deposition chamber 내 electric field를 계산하고 나노 입자에 가해진 힘을 고려한 Langevin equation을 수치해석함으로써 프린팅 공정 내 나노 입자의 유동 궤적을 계산하였다. 또한, 개발된 시뮬레이션을 dielectric layer patterning을 활용하여 2장에서 제작하였던 나노 구조체와 dielectric floating mask를 활용한 3차원 나노 구조체에 적용하였다.

본 연구에서 제안된 하전된 에어로졸 프린팅을 활용한 3차원 메타물질의 제작 기술은 dielectric layer patterning의 디자인에 따라 다양한 광학적 특성을 나타내는 나노 구조체의 제작에 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 또한 개발된 3차원 나노 프린팅 시뮬레이션을 이용하여 dielectric layer patterning과 dielectric floating mask를 활용하는 에어로졸 프린팅 기술의 예측뿐만 아니라 나노 입자의 유동을 수반하는 다양한 기술에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

## Acknowledgement

본 학위 논문의 2장에 수록된 하전된 에어로졸 프린팅을 통한 광학 메타물질의 제작에 관한 연구는 멀티스케일 에너지 시스템 연구단 정우익 박사와 포항공과대학교 기계공학과 노준석 교수님 연구실의 양영환, 김홍윤 석박통합과정과 공동 연구한 내용이다.

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었다. (과제번호: 2012M3A6A7054855, 2020R1A2C210113211)

## References

1. Hwang, Y.J., et al., *Si/InGaN core/shell hierarchical nanowire arrays and their photoelectrochemical properties*. Nano letters, 2012. **12**(3): p. 1678–1682.
2. Anker, J.N., et al., *Biosensing with plasmonic nanosensors*. Nature materials, 2008. **7**(6): p. 442–453.
3. Wang, W., et al., *The rich photonic world of plasmonic nanoparticle arrays*. Materials today, 2018. **21**(3): p. 303–314.
4. Slavin, Y.N., et al., *Metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity*. Journal of nanobiotechnology, 2017. **15**(1): p. 1–20.
5. Liu, S., et al., *Laser sintering of liquid metal nanoparticles for scalable manufacturing of soft and flexible electronics*. ACS applied materials & interfaces, 2018. **10**(33): p. 28232–28241.
6. Zhang, J., et al., *Sinter-resistant metal nanoparticle catalysts achieved by immobilization within zeolite crystals via seed-directed growth*. Nature Catalysis, 2018. **1**(7): p. 540–546.
7. Raj, D.R., et al., *Surface Plasmon Resonance based fiber optic sensor for mercury detection using gold nanoparticles PVA hybrid*. Optics Communications, 2016. **367**: p. 102–107.
8. Lee, H., et al., *Three-dimensional assembly of nanoparticles from charged aerosols*. Nano letters, 2011. **11**(1): p. 119–124.
9. Jung, W., et al., *Three-dimensional nanoprinting via charged aerosol jets*. Nature, 2021. **592**(7852): p. 54–59.
10. Gramotnev, D.K. and S.I. Bozhevolnyi, *Plasmonics beyond the diffraction limit*. Nature photonics, 2010. **4**(2): p. 83–91.
11. Davis, T.J., D.E. Gómez, and A. Roberts, *Plasmonic circuits for manipulating optical information*. Nanophotonics, 2017. **6**(3): p. 543–559.
12. Srituravanich, W., et al., *Plasmonic nanolithography*. Nano letters, 2004. **4**(6): p. 1085–1088.
13. Kim, W.-G., et al., *Three-dimensional plasmonic nanoclusters driven by co-assembly of thermo-plasmonic nanoparticles and colloidal quantum dots*. Nanoscale, 2022.
14. Atwater, H.A. and A. Polman, *Plasmonics for improved photovoltaic devices*. Nature materials, 2010. **9**(3): p. 205–213.
15. Monticone, F. and A. Alù, *Metamaterial, plasmonic and nanophotonic devices*. Reports on Progress in Physics, 2017. **80**(3): p. 036401.
16. Bohren, C.F. and D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. 2008: John Wiley & Sons.
17. Wiley, B.J., et al., *Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice*. Nano letters, 2007. **7**(4): p. 1032–1036.
18. Mock, J., et al., *Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles*. The Journal of Chemical Physics, 2002. **116**(15): p. 6755–6759.
19. Ringe, E., et al., *Unraveling the effects of size, composition, and*

- substrate on the localized surface plasmon resonance frequencies of gold and silver nanocubes: a systematic single-particle approach.* The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(29): p. 12511-12516.
20. Wu, P.C., et al., *Vertical split-ring resonator based nanoplasmonic sensor.* Applied Physics Letters, 2014. **105**(3): p. 033105.
  21. Bae, Y., et al., *Multifurcation assembly of charged aerosols and its application to 3D structured gas sensors.* Advanced Materials, 2017. **29**(2): p. 1604159.
  22. Tabrizi, N.S., et al., *Generation of nanoparticles by spark discharge.* Journal of Nanoparticle Research, 2009. **11**(2): p. 315-332.
  23. Kang, S., et al., *Assembly of charged aerosols on non-conducting substrates via ion-assisted aerosol lithography (IAAL).* Particuology, 2017. **33**: p. 17-23.
  24. Jung, Y.-H., et al., *Virtually probing "Faraday three-dimensional nanoprinting".* Additive Manufacturing, 2021. **48**: p. 102432.
  25. 최호섭, *Three Dimensional Assembly of Nanoparticles based on Electric-field Assisted Aerosol Lithography.* 2016, 서울대학교 대학원.
  26. Liang, Y., et al., *Bound states in the continuum in anisotropic plasmonic metasurfaces.* Nano Letters, 2020. **20**(9): p. 6351-6356.
  27. Abbas, Z., et al., *Numerical simulation of electrohydrodynamic jet and printing micro-structures on flexible substrate.* Microsystem Technologies, 2021. **27**(8): p. 3125-3139.
  28. Liu, Q., et al., *Assessing the dynamic extrusion-based 3D printing process for power-law fluid using numerical simulation.* Journal of Food Engineering, 2020. **275**: p. 109861.
  29. Kalaitzis, A., et al., *Jetting dynamics of Newtonian and non-Newtonian fluids via laser-induced forward transfer: Experimental and simulation studies.* Applied Surface Science, 2019. **465**: p. 136-142.
  30. Fowlkes, J.D., et al., *Simulation-guided 3D nanomanufacturing via focused electron beam induced deposition.* ACS nano, 2016. **10**(6): p. 6163-6172.
  31. Prosvetov, A., et al., *Irradiation-driven molecular dynamics simulation of the FEBID process for Pt (PF3) 4.* Beilstein Journal of Nanotechnology, 2021. **12**(1): p. 1151-1172.
  32. You, S. and M. Choi, *Numerical simulation of microscopic motion and deposition of nanoparticles via electrodynamic focusing.* Journal of Aerosol Science, 2007. **38**(11): p. 1140-1149.
  33. Stoffel, A., et al., *LPCVD against PECVD for micromechanical applications.* Journal of Micromechanics and Microengineering, 1996. **6**(1): p. 1.
  34. Patankar, S.V., *Numerical heat transfer and fluid flow.* 2018: CRC press.
  35. Chandrasekhar, S., *Stochastic problems in physics and astronomy.* Reviews of modern physics, 1943. **15**(1): p. 1.
  36. Hinds, W.C., *Aerosol technology: properties, behavior, and*

- measurement of airborne particles*. 1999: John Wiley & Sons.
37. Grassia, P.S., E.J. Hinch, and L.C. Nitsche, *Computer simulations of Brownian motion of complex systems*. Journal of Fluid Mechanics, 1995. **282**: p. 373-403.
  38. Visser, J., *On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants*. Advances in colloid and interface science, 1972. **3**(4): p. 331-363.
  39. Krinke, T.J., et al., *Microscopic aspects of the deposition of nanoparticles from the gas phase*. Journal of Aerosol Science, 2002. **33**(10): p. 1341-1359.
  40. Schlag, L., et al., *Nanoparticle gas phase electrodeposition: Fundamentals, fluid dynamics, and deposition kinetics*. Journal of Aerosol Science, 2021. **151**: p. 105652.
  41. Collison, W.Z. and M.J. Kushner, *Ion drag effects in inductively coupled plasmas for etching*. Applied physics letters, 1996. **68**(7): p. 903-905.

## Abstract

# 3D optical metamaterials by charged aerosol printing and its 3D numerical simulation

Changnyeong Hur

School of Mechanical Engineering

The Graduate School

Seoul National University

In this thesis, bridge-type periodic nanostructures were fabricated by applying charged aerosol printing to a dielectric layer with periodic hole patterns. By adjusting the surface potential according to the negative voltage applied to the substrate, the same bridge-shaped nanostructures can be fabricated in different periodic patterns. The fabricated nanostructures showed resonance peaks in both near-IR and mid-IR wavelengths. The near-IR resonance was caused by localized surface plasmon resonance (LSPR) in the longitudinal direction of the upper part of the nanostructures, and the mid-IR resonance was caused by the LSPR of the nanostructure's pillars. In addition, the possibility that the fabricated nanostructure can be used for polarization and incident angle sensing was confirmed through the measured reflectance spectrum while varying the polarization and NA values.

Also, three-dimensional simulation to verify the charged aerosol printing process was developed. The simulation calculates the trajectory of the nanoparticle by calculating the electric field in

the deposition chamber through the self-developed 3D Poisson Solver and the Langevin equation considering the various forces applied to the nanoparticle through the 4th order Runge-Kutta method. The calculated results predicted the results of various experimental conditions of the charged aerosol printing process with high accuracy and showed the possibility of extension to various process predictions involving the flow of nanoparticles.

**Keywords :** aerosol, 3D printing, nanoparticle, numerical simulation, metamaterial, sensor

**Student Number :** 2021-28669