

ISSN 1738-8716(Print)

ISSN 2287-8130(Online)

Particle and Aerosol Research

Part. Aerosol Res. Vol. 13, No. 3: September 2017 pp. 111-118

<http://dx.doi.org/10.11629/jpaar.2017.9.30.111>

다중 전극 어레이 기반 전기수력학 인쇄 기술을 이용한 생분해성 고분자의 2차원 마이크로 패터닝 연구

황 태 현 · 류 원 형*

연세대학교 기계공학부

(2017년 8월 15일 투고, 2017년 8월 20일 수정, 2017년 8월 21일 게재확정)

A Study of 2D Micro-patterning of Biodegradable Polymers by MEA (Multi Electrode Array)-based Electrohydrodynamic (EHD) printing

Tae Heon Hwang, WonHyoung Ryu*

Department of Mechanical Engineering, Yonsei University

(Received 15 August 2017; Revised 20 August 2017; Accepted 21 August 2017)

요 약

전기수력학 (Electrohydrodynamic, EHD) 프린팅 기술은 전기장을 이용하여 일반 프린팅 기술보다 더 작은 크기의 액적을 분사하고 패터닝할 수 있는 장점을 갖고 있다. EHD 프린팅은 일반적으로 인쇄 노즐이나 기관을 X-Y 방향으로 움직여 패터를 제작하는 방식으로 사용되어 왔으나 본 연구에서는 다중전극 어레이 (Multielectrode array, MEA)를 이용하여 원하는 기관위에 2차원의 패터닝이 가능함을 연구하였다. 특히, 약물전달장치 등의 바이오메디칼 디바이스로의 응용이 가능한 생분해성 고분자와 염료를 혼합한 잉크의 EHD 프린팅을 시도하였으며 노즐이나 기관의 움직임 없이 안정적으로 분사할 수 있는 2차원 범위에 대한 연구를 통해 최소 약 $6 \mu\text{m}$ 크기를 갖는 패터를 노즐 위치로부터 수평방향으로 약 1 mm 범위까지 안정적 패터닝이 가능함을 확인하였다. 또한, MEA 전극 간의 거리에 의한 패터 조밀도의 한계를 극복하기 위해 MEA와 인쇄가 이루어지는 기관과의 상대적 이동을 통해 더 조밀한 패터닝이 가능함을 보여주었다.

키워드: 전기수력학 인쇄, 다중전극어레이, 2차원패터닝, 생분해성 고분자

* Corresponding author.

Tel : +82-2-2123-5821; Fax : +82-42-868-7284

E-mail : whryu@yonsei.ac.kr

Abstract

Electrohydrodynamic (EHD) printing with the aid of strong electric fields can generate and pattern droplets that are smaller than droplets by other printing technologies. Conventional EHD printing has created two-dimensional (2D) patterns by moving its nozzle or a substrate in X and Y directions. In this study, we aimed to develop an EHD system that can create 2D patterns using a multielectrode array (MEA) without moving a nozzle or substrate. In particular, printing ink mixtures of biodegradable polymers and model dyes was patterned on a thin film made of another biodegradable polymer. Without movement of a nozzle and substrate, stable 2D patterning of minimum $6 \mu\text{m}$ size over a range of about 1 mm away from the nozzle position was achieved by MEA control only. We also demonstrated the possibility of denser 2D patterning of the ink mixtures by moving a target substrate relative to MEA position.

Keywords: EHD printing, Multielectrode Array, 2D Patterning, Biodegradable Polymer

1. 서론

최근 3차원 프린팅 기술의 급격한 발전 및 전자기기, 생산공정, 및 바이오 메디칼 분야에서의 다양한 응용 및 성공사례로 프린팅 기술이 많은 각광을 받고 있다(Gross, Erkal, Lockwood, Chen, & Spence, 2014; Lewis & Ahn, 2015; Zarek et al., 2016). 다양한 3차원 프린팅 기술 중 잉크젯 방식(Calvert, 2001)이나 Fused Deposition Modeling (FDM)(Ning, Cong, Qiu, Wei, & Wang, 2015), Stereolithography (SLA)(Cooke, Fisher, Dean, Rinnac, & Mikos, 2003), Selective Laser Sintering (SLS)(Shirazi et al., 2015) 등의 다양한 방식의 3차원 프린팅 기술이 개발되었으나 프린팅 패턴의 분해능의 한계와 다양한 기술 별로 사용할 수 있는 재료의 한계점 등을 아직 갖고 있다.

한편, 전기수력학적 (Electrohydrodynamic, EHD) 프린팅 기술은 전기장을 이용해 테일러 콘 (Taylor cone) 을 만든 후 미소 액적을 만들 수 있어 기존 프린팅 방식들이 갖고 있는 분해능의 한계를 뛰어 넘을 수 있는 기술로 발전되어 왔다(Choi et al., 2008; Park et al., 2007). 마이크로 미터 이하의 크기를 갖는 패턴을 제작할 수 있으며(Park, Lee, Paik, Lu, & Rogers, 2008) 다양한 물질을 EHD 프린팅 기술로 패턴링할 수 있는 연구들이 진행되어 왔다(Yu, Lee, & Hwang, 2006) (Sutanto et al., 2012). 특히, Drop-on-demand (DOD) 방식의 EHD 프린팅 기술의 발전으로 정해진 위치에 정해진 정량을 패턴링 할 수 있는 기술들이 개발되었으며(Mishra, Barton, Alleyne, Ferreira, &

Rogers, 2010), 기관이나 노즐의 X, Y축 움직임을 조절하여 다양한 형상을 정밀하게 패턴링 할 수 있는 단계까지 발전해 왔다(Barton et al., 2010).

이와는 다른 접근 법으로 본 연구팀에서는 EHD 프린팅을 이용하여 노즐과 기관의 움직임 없이 1차원 전극 어레이를 제작하고 각각의 전극에 전기적 연결을 조절하여 노즐위치에서 수평방향으로 일정 거리 떨어진 위치에 생분해성 고분자와 모델 약물 혼합물을 패턴링이 가능함을 보여주었다(Hwang, Kim, Yang, Park, & Ryu, 2013; Hwang, Kim, Chung, & Ryu, 2016). 또한, 이를 바탕으로 제작된 1차원 패턴의 약물 전달장치로서의 사용 가능성을 이전 연구에서 보여주었다.

본 연구에서는 2차원의 전극 패턴 배열을 갖고 있는 다중전극어레이 (Multielectrode array, MEA)를 이용하여 노즐이나 기관의 움직임없이 EHD프린팅의

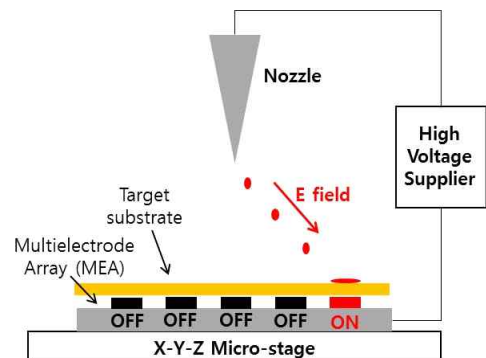


Fig. 1. Schematic of MEA-based EHD printing system

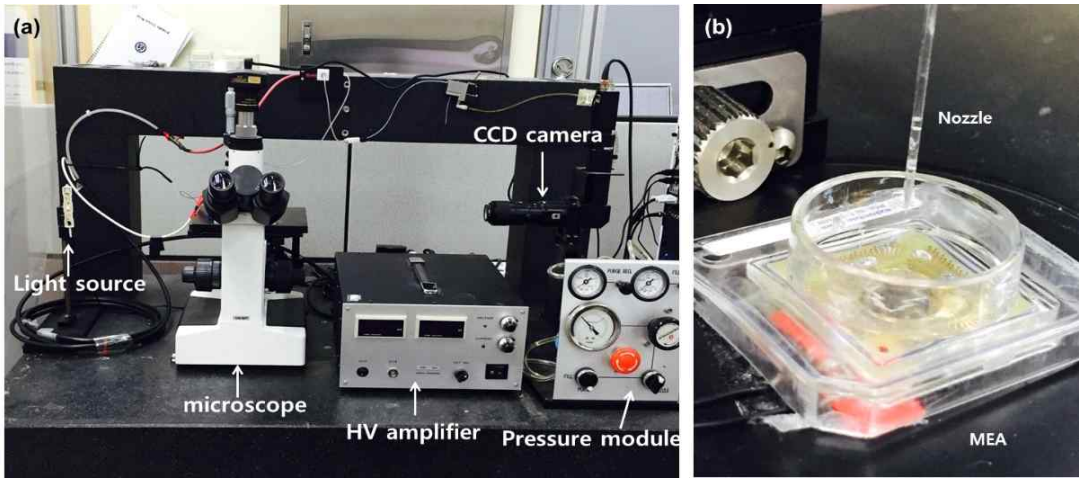


Fig. 2. (a) Image of EHD printing setup and (b) zoomed-in image of MEA and EHD printing nozzle

2차원 패터닝의 가능성과 특성 연구를 하고자 하였다 (Fig. 1). MEA기판을 이용한 EHD 프린팅 셋업의 기본 구동 조건과 구동 조건에 따른 패터닝 크기 변화를 연구하였고 노즐의 고정된 위치에서 안정적인 EHD 프린팅이 가능한 거리 범위를 확인하였다. 이를 바탕으로 생분해성 고분자와 모델 염료가 혼합된 다종의 잉크를 2차원으로 패터닝할 수 있음을 보였다. 또한, 프린팅 수행 시 패터닝하고자 하는 기판의 MEA대비 상대적 위치 이동을 통해 MEA내의 전극간 간격의 분해능 한계를 극복할 수 있었다.

2. 실험방법

2.1 재료

분해 및 흡수 기간이 1~2주 정도로 약물전달용으로 가장 많이 사용되는 50/50PLGA (PDLG5010)는 네덜란드의 Purac사에서 구매하였으며 90/10PLGA (Mw = 268,000)는 ㈜삼양바이오팜에서 기증받았다. DMSO (part no. D0457)와 methylene blue (MB) (part no. M0796) 염료는 삼전화학에서 구매하였다. 형광 염료인 rhodamine B (RB) (part no. R6626)은 Sigma Aldrich USA에서, 4',6-diaminidino-2-phenylindole (DAPI) (part no. 62247)은 Pierce USA에서 각각 구매하였다.

2.2 MEA기반 EHD 프린팅 시스템 구성

EHD 프린팅 시스템은 광학현미경 (DW-MIT, 동원시스템즈, 대한민국), 압력조절기 (M16, Fairchild Industrial Product Company, USA), 진공펌프와 압축기로 구성되었다(Fig. 2a). 사전 제작된 200 μm 내경을 가진 유리 마이크로 피펫 노즐(TIP10W1)을 미국 WPI사에서 구매하였다. 이 프린팅 노즐은 마이크로 매니플레이터(M3-438-L1, MMT사, 대한민국)를 이용하여 X-Y-Z 방향으로 위치를 조정하였다. 전기장의 크기와 기간을 조절하기 위해 함수발생기 (33220A, Agilent Inc. USA)와 고전압발생기 (B135, 한국스위칭, 대한민국)를 사용하였다. 그리고, 64개의 전극을 갖고 있는 다중전극어레이(MEA) (M64-GLx, Axion Biosystems Inc. USA)를 사용하였다(Fig. 2b). 이 MEA는 300 μm 두께의 유리기판위에 30 μm 직경을 갖는 Au 마이크로 패턴으로 제작되었고 SU-8고분자로 절연 처리가 되어있다. 프린팅 위치 조절을 위한 개별 전극의 연결은 다중 채널 스위치 (part no.61-4610, 개풍전자, 대한민국)를 사용하였다.

2.3 프린팅 잉크 제작 및 90/10PLGA기판 제작

MEA기반 EHD 프린팅 연구를 위한 잉크는 다음과 같이 제작되었다. 50/50PLGA는 1:4의 무게비율로 DMSO용매에 녹였다. MB는 PLGA/DMSO 용액 대비 0.1%의 무게비로 RB그리고 DAPI염료는 각각

5%의 무게비로 혼합하였다. 90/10PLGA기판은 섭씨 200도에서 가열 후 몰드를 이용하여 두께 200 μm 를 갖도록 압축성형 방식으로 제작하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 전기장 세기에 따른 액적 크기 변화

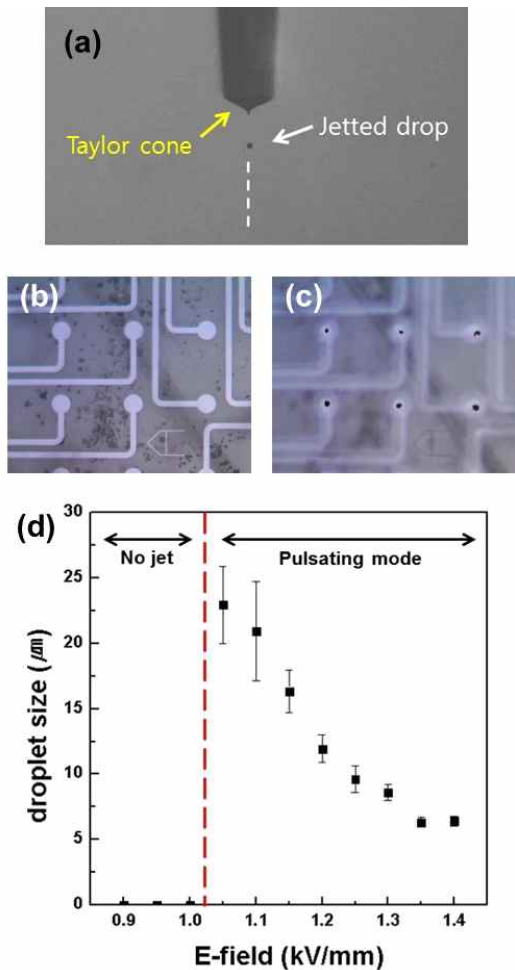


Fig. 3. (a) Image of a droplet ejected from Taylor cone at the nozzle. Images of MEA (b) before and (c) after printing. (d) Effect of electric fields on the size of droplets printed on an electrode on MEA.

Fig. 3a에 보이듯 노즐 내의 잉크와 전극 사이에 전기장을 가했을 때 노즐 끝 단에 형성된 meniscus의 모양이 변하여 Taylor cone을 형성하고 액적이 분사되기 시작한다(Taylor, 1964). MEA 전극 기판 위에 90/10PLGA 기판을 올려놓고 그 위에 노즐의 위치를 각 전극 바로 위로 옮겨 가며 전기장의 크기에 따른 50/50PLGA/DMSO/MB혼합 잉크 액적의 크기 변화를 관찰하였다. 각 전극을 전원에 연결 후 함수 발생기를 이용하여 80 ms 동안 전압 펄스를 발생시켰다. Fig. 3b는 프린팅 전의 기판의 이미지이고 Fig. 3c는 1.1 kV/mm의 전기장에서 프린팅 이후 인쇄된 패턴의 모양을 보여주며 최소 8 μm 에서 최대 32 μm 의 크기를 가진 패턴이 형성되었다. 이 결과는 노즐을 각각의 전극 바로 수직상방향에 위치시키고 프린팅 한 것으로 전기장의 수평방향 변화는 없이 진행한 결과이다.

이와 같은 조건에서 전기장의 크기에 따라 기판에 인쇄된 액적의 크기 (건조 전)를 분석하면 Fig. 3d와 같이 일반적으로 전기장의 크기가 커짐에 따라 기판에 인쇄된 액적의 크기가 점점 작아지는 것을 확인 할 수 있다(Choi et al., 2008). 그리고, 한가지 중요한 점은 약 1.05 kV/mm이하의 전기장에서는 액적이 분사되지 않으며 (no jet mode), 약 1.35 kV/mm이상의 전기장에서는 액적의 크기가 더 이상 변하지 않는 양상을 보였다. 한편, 이 조건에서 가장 작은 크기의 패턴은 약 6 μm 의 크기를 보였고 이는 예상대로 일반적인 다른 프린팅 기술 보다 훨씬 작은 패턴을 제작할 수 있음을 보여주었다. 이 실험에서 노즐과 MEA 간의 거리는 1 mm로 유지하였다. 거리를 1 mm 이하로 유지하거나 전압의 크기를 크게 하면 전기장은 커지고 더 작은 크기의 액적을 형성할 수 있으나 스파크가 발생할 확률이 높아 이후의 실험에서는 안정적인 분사가 가능한 1.1 kV/mm로 유지하였다.

3.2 MEA 전극의 프린팅 액적 분사 각도 조절

MEA 내의 전극의 연결 위치를 바꾸어 가며 노즐 위치에서 수평방향으로 점점 멀어질 때 액적의 분사가 어떻게 변화하는 지 확인하였다. Fig. 4a-d 보이는 것처럼 연결된 전극이 노즐 위치에서 수평방향으로 멀어짐에 따라 노즐에서 분사된 액적의 궤적도 그에 따라 변화함을 확인하였다. 또한, Taylor

cone의 모양도 전기장이 형성된 방향을 따라 일정 각도를 갖고 변화한 모습을 확인 할 수 있었다. 좀 더 나아가 노즐로부터 떨어진 수평 거리에 따라 노즐의 이동 없이 얼마나 안정적인 2차원 패터닝이 이루어 질 수 있는지를 확인하기 위해 수평 거리를 바꾸어 가며, 즉 연결 전극의 위치를 바꾸어 가며, 각 위치 별로 50번씩 프린팅을 진행하고 정확한 위치에 패터닝이 되는 확률을 분석해 보았다. 아래 Fig. 4e에 보이듯, 약 1000 μm 떨어진 전극의 위치까지는 안정적인 프린팅이 가능하였으며 그 보다 더 멀리 떨어진 전극 위치로는 패터닝의 성공 확률이 현저히 저하되었다.

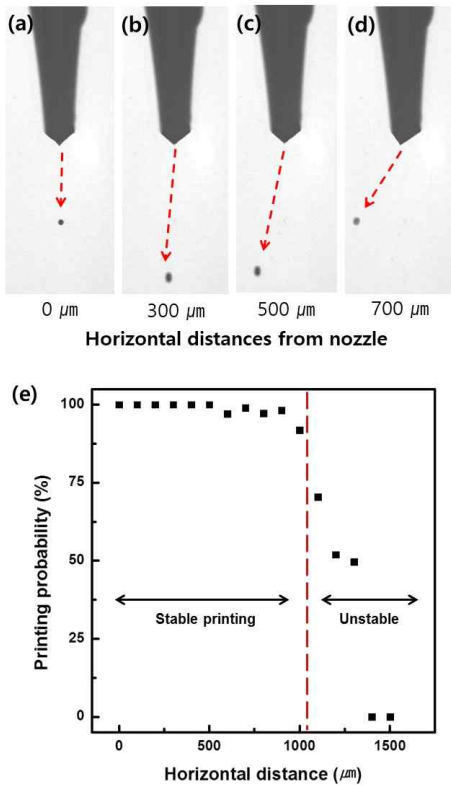


Fig. 4. (a-d) Change of droplet trajectories dependent on horizontal distance from nozzle position to active MEA electrode. (e) Probability ($n = 50$) of successful printing at electrodes located at various distances from nozzle location.

한편, 이번 실험 장치에는 별도의 접지 설계를 하지 않았지만 인쇄된 전극에서의 축적된 전하에 의한 부작용은 크게 관찰되지 않았다. 이는 매우 소량의 잉크를 인쇄하였고 또한 극성을 갖고 있는 PLGA 기판에 의해 어느 정도 잉크 내의 전하들이 흡수되어 전하 축적에 의한 부작용이 최소화 된 것으로 판단된다.

3.3 2차원 프린팅 액적 분사 안정성

앞의 결과를 바탕으로 MEA 전극 연결 조절을 통해 MEA위에 놓여진 90/10PLGA 기판에 50/50PLGA/DMSO/MB 잉크를 2차원으로 패터닝하였다. 아래 Fig. 5에서 보이는 것처럼 오른쪽 아래 노즐을 위치시키고 목표 전극을 바꾸어 가며 2차원 패터닝을 진행하였다. 각 전극 위치에서 50회씩 프린팅을 진행하였고 각 전극 위에 성공적으로 패터닝 된 확률을 계산하였다. 노즐 위치를 기준으로 반경 약 600 μm 거리 내의 전극으로는 100%의 성공 확률로 안정적인 패터닝이 되었다. 반면, 노즐에서의 거리가 멀어질수록 패터닝 확률이 떨어져 약 1000 μm 이상의 거리 밖에 있는 전극으로는 안정적인 프린팅이 되지 않았다.

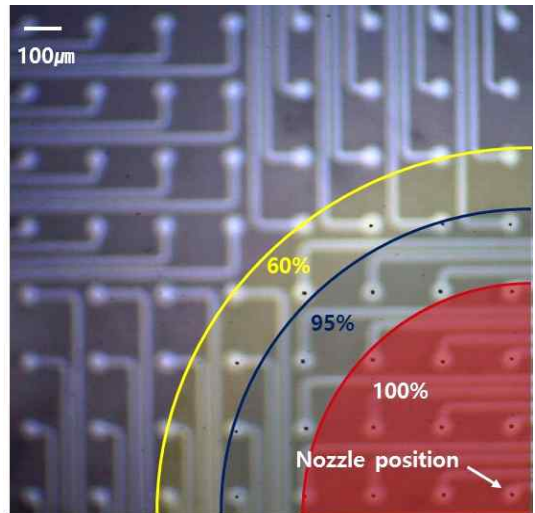


Fig. 5. 2D patterning of a printing ink mixture 50/50 PLGA/DMSO/MB mixture on a film of 90/10 PLGA. The colors and percentage values indicate probability of successful patterning on electrodes and their ranges.

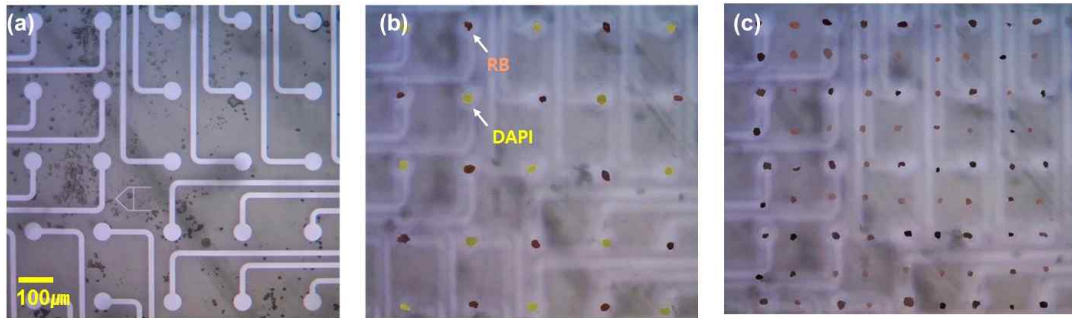


Fig. 6. (a) Image of MEA substrate before printing. (b) 2D patterning of printing inks containing two different dyes (RB& DAPI) on 90/10PLGA film placed above MEA. (c) Denser 2D patterning of RB and DAPI inks on 90/10PLGA film by adjusting the film position relative to MEA position by 100 μm in both X and Y directions.

3.4 MEA를 이용한 다중 재료의 패터닝 및 기판의 이동에 따른 해상도 향상

MEA 전극 연결 조절을 통해 노즐의 움직임 없이 두 가지 타입의 잉크를 2차원 프린팅을 진행하였다. 아래 Fig. 6a와 같이 MEA를 준비 후에 그 위에 90/10PLGA 기판을 올려 놓은 후 MEA의 전극별 연결을 바꾸어 가며 EHD 프린팅을 수행하였다. 이 패터닝은 두 가지 잉크, 50/50PLGA/DMSO/RB와 50/50 PLGA/DMSO/DAPI를 사용하여 진행하였고 각각의 잉크를 함유한 두개의 노즐을 사용하여 프린팅을 진행하였다. 아래 Fig. 6b와 같이 각각의 전극에 RB 및 DAPI 염료를 가진 잉크가 패터닝 되었고 패턴의 크기는 평균 약 30 μm 였다. 앞의 MB 염료를 사용했을 때 보다 패턴의 크기가 상대적으로 커졌다. 이는 MB염료 잉크 내의 MB염료의 농도가 0.1% 였던 데 비해 이 실험에서 사용한 RB와 DAPI 염료는 5%의 농도를 사용하여 DMSO용매가 증발 후 남아 있는 패턴의 크기가 상대적으로 커진 것으로 판단된다. 본 실험에서는 하나의 노즐로 패터닝을 진행하고 두번째 노즐과 염료 잉크를 사용하여 두 가지 물질의 패터닝을 진행하였으나, 추후 두 개 이상의 노즐을 설치하여 전기장이 교차하지 않도록 전극 간의 연결을 조절하여 동시에 병렬 패터닝을 수행하는 거나, 여러 개의 노즐로부터 전극 들까지의 전기장이 교차하는 경우 순차적 패터닝을 하여 보다 빠르게 대면적의 패터닝이 가능할 수 있을 것으로 생각된다.

한편, MEA 전극 어레이를 사용할 때는 패턴 간의 사이 간격이 MEA 전극 간의 간격(200 μm)에 따라 결정되는 한계점을 갖고 있다. 이 한계를 극복하기 위해 MEA 기판 위치 대비 90/10PLGA 기판을 초기 위치에서 100 μm 씩 X, Y방향으로 상대적으로 움직여 더 조밀한 패터닝을 시도하였다. 이와 같은 방식으로 Fig. 6c와 같이 90/10PLGA 기판 위에 MB 및 RB가 포함된 잉크를 사용해 100 μm 간격을 갖는 2차원 패턴을 프린트할 수 있었다. 이런 2차원 생분해성고분자 패턴은 이전 연구에서 보여진 것처럼 다양한 생체 내 삽입 형 약물전달 디바이스로 활용할 수 있다(Hwang et al., 2013; Hwang et al., 2016).

4. 결론

본 연구에서는 MEA 전극 기판을 사용하여 노즐의 움직임 없이 EHD 프린팅 기술을 이용하여 2차원 패터닝이 가능함을 연구하였다. 특히, 노즐에서 수평방향으로 떨어진 위치에 따라 EHD 프린팅의 안정성 및 한계성에 대한 연구를 하였고 두 가지의 생분해성 고분자 잉크를 또 다른 생분해성 고분자 필름 위에 2차원으로 순차 패터닝할 수 있음을 보여주었다.

5. 사 사

“이 논문은 2016년도 정부[미래창조과학부]의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 [NRF-2016R1A2B4010487]”

Reference

- Barton, K., Mishra, S., Shorter, K. A., Alleyne, A., Ferreira, P., & Rogers, J. (2010). A desktop electrohydrodynamic jet printing system. *Mechatronics*, 20(5), 611-616.
- Calvert, P. (2001). Inkjet printing for materials and devices. *Chemistry of Materials*, 13(10), 3299- 3305.
- Choi, H. K., Park, J. U., Park, O. O., Ferreira, P. M., Georgiadis, J. G., & Rogers, J. A. (2008). Scaling laws for jet pulsations associated with high-resolution electrohydrodynamic printing. *Applied Physics Letters*, 92, 123109.
- Cooke, M. N., Fisher, J. P., Dean, D., Rimmac, C., & Mikos, A. G. (2003). Use of stereolithography to manufacture critical-sized 3D biodegradable scaffolds for bone ingrowth. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 64(2), 65-69.
- Gross, B. C., Erkal, J. L., Lockwood, S. Y., Chen, C., & Spence, D. M. (2014). Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences *Analytical Chemistry*, 86, 3240-3253.
- Hwang, T. H., Kim, J. B., Yang, D. S., Park, Y. I., & Ryu, W. (2013). Targeted electrohydrodynamic printing for micro-reservoir drug delivery systems. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 23, 035012.
- Hwang, T. H., Kim, Y. J., Chung, H., & Ryu, W. (2016). Motionless Electrohydrodynamic (EHD) Printing of Biodegradable Polymer Micro Patterns. *Microelectronic Engineering*, 161, 43-51.
- Lewis, J. A., & Ahn, B. Y. (2015). Device fabrication: Three-dimensional printed electronics. *Nature*, 518, 42-43.
- Mishra, S., Barton, K. L., Alleyne, A. G., Ferreira, P. M., & Rogers, J. A. (2010). High-speed and drop-on-demand printing with a pulsed electrohydrodynamic jet. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 20, 095026.
- Ning, F., Cong, W., Qiu, J., Wei, J., & Wang, S. (2015). Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling. *Composites Part B: Engineering*, 80, 369-378.
- Park, J. U., Hardy, M., Kang, S. J., Barton, K., Adair, K., Mukhopadhyay, D. K., . . . Rogers, J. A. (2007). High-resolution electrohydrodynamic jet printing. *Nature Materials*, 6(10), 782-789.
- Park, J. U., Lee, J. H., Paik, U., Lu, Y., & Rogers, J. A. (2008). Nanoscale Patterns of Oligonucleotides Formed by Electrohydrodynamic Jet Printing with Applications in Biosensing and Nanomaterials Assembly. *Nano Letters*, 8(12), 4210-4216.
- Shirazi, S. F. S., Gharehkhani, S., Mehrali, M., Yarmand, H., Metselaar, H. S. C., Kadri, N. A., & Osman, N. A. A. (2015). A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: selective laser sintering and inkjet 3D printing. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16, 033502.
- Sutanto, E., Shigeta, K., Kim, Y. K., Graf, P. G., Hoelzle, D. J., Barton, K. L., . . . Rogers, J. A. (2012). A multimaterial electrohydrodynamic jet (E-jet) printing system. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 22, 045008.
- Taylor, G. (1964). Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences*, 280, 383-397.

Yu, J.-H., Lee, D.-Y., & Hwang, J. (2006). 핀-핀 타입 전기-수력학 프린팅에서 전극 직경 및 유량 변화에 따른 세라믹 나노입자 잉크 패턴의 형상 변화. *Particle and Aerosol Research*, 2(3-4), 163-170.

Zarek, M., Layani, M., Cooperstein, I., Sachyani, E., Cohn, D., & Magdassi, S. (2016). 3D printing of shape memory polymers for flexible electronic devices. *Advanced Materials*, 28(22), 4449-4454.