

## 3D 계층적 나노구조화된 표면을 갖는 소수성 유/무기 복합 필름

서희진\*\*\* · 안진성\*\*\* · 박준용\*\*\*†

# Hydrophobic Organic/Inorganic Composite Films with 3D Hierarchical Nanostructured Surfaces

Huijin Seo\*\*\*, Jinseong Ahn\*\*\*, Junyong Park\*\*\*†

**ABSTRACT:** In this study, we propose a method for fabricating hydrophobic coatings/films with three-dimensional (3D) hierarchical nanostructured organic/inorganic composite surfaces. An epoxy-based, large-area 3D ordered nanoporous template is first prepared through an advanced photolithography technique called Proximity-field nanoPatterning (PnP). Then, a hierarchically structured surface is generated by densely impregnating the template with silica nanoparticles with an average diameter of 22 nm through dip coating. Due to the coexisting micro- and nano-scale roughness on the surface, the fabricated composite film exhibits a higher contact angle (>137 degrees) for water droplets compared to the reference samples. Therefore, it is expected that the materials and processes developed through this study can be used in various ways in the traditional coating/film field.

**초 록:** 이 연구에서 우리는 3차원 계층적 나노구조화된 유/무기 복합 표면을 가진 소수성 코팅/필름을 제조하는 방법을 제안한다. 먼저 근접장 나노패터닝(PnP)이라 불리는 첨단 포토리소그래피 기술을 통해 에폭시 기반의 대면적 3차원 정렬 나노다공성 템플릿을 준비하였다. 이후, 딥 코팅을 통해 평균 직경이 22 nm인 실리카 나노입자를 템플릿에 조밀하게 함침시켜 계층적 구조화된 표면을 구현하였다. 표면에 공존하는 마이크로 및 나노 스케일 거칠기로 인해, 제조된 복합 필름은 대조군에 비해 물에 대한 높은 접촉각(>137도)을 나타내었다. 따라서 본 연구를 통해 개발된 소재 및 공정은 전통적인 코팅/필름 분야에서 다양하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

**Key Words:** 표면 텍스처링(Surface texturing), 계층적 구조(Hierarchical structure), 나노패터닝(Nanopatterning), 나노구조(Nanostructure), 유/무기 복합체(Organic/inorganic composite)

## 1. 서 론

표면 텍스처링(surface texturing) 기술은 소재의 표면을 물리적으로 가공하여 의도적으로 표면 특성을 제어 또는 개선하는 데 핵심적으로 활용되는 요소기술이다[1]. 일례로, 코팅/필름용 소재의 주요 특성 중 하나인 용액에 대한 젖음성을 표면 텍스처링을 통해 제어할 수 있다[2]. 이러한 표

면 텍스처링 연구는 최근 대두되는 자연모사기술과 연동하여 보다 구조적으로 진화된 형태인 계층적 마이크로/나노구조물을 가공하는 방향으로 발전하고 있다[3-5]. 이를 통해, 자연적으로 발생된 연잎 표면의 계층적 미세구조와 매우 유사한 수준의 인공구조물을 소재 표면에 형성함으로써 150도 이상의 높은 접촉각을 갖는 초발수성 및 자가세정 효과를 구현한 사례가 있다[6].

Received 20 August 2021, received in revised form 27 August 2021, accepted 27 August 2021

\*Department of Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyeongbuk 39177, Korea

\*\*Department of Energy Engineering Convergence, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyeongbuk 39177, Korea

†Corresponding author (E-mail: [jpark@kumoh.ac.kr](mailto:jpark@kumoh.ac.kr))

다양한 표면 텍스처링 기술 중에서도 반도체공정으로 부터 비롯된 포토리소그래피 기반의 공정기술은 기능성 고분자 코팅/필름을 형성하는 데 주로 활용된다. 기판 위에 포토레지스트라 불리는 감광성 고분자 층을 얇게 코팅 후 포토마스크를 통해 자외선을 국부적으로 조사함으로써 평면 상에서 미세패턴을 형성하는 광학 패터닝 기술은 미세 구조의 정밀도와 공정 재현성 측면에서 비할 데 없이 우수하다. 또한, 공정 원리 상 패턴 된 층 간의 세밀한 정렬이 가능하기 때문에 패터닝을 반복함으로써 복잡한 다층 구조물을 형성할 수 있다. 이러한 장점을 바탕으로, 웨이퍼-스케일 대면적 상에서 다양한 형태의 계층적 마이크로/나노 구조물을 재현성 있게 제작할 수 있음이 증명되었다[7]. 하지만, 값비싼 공정인 광학 패터닝을 적층/반복하여 다층 구조물을 형성하는 것은 공정 비용 및 생산성 측면에서 다소 비효율적인 측면이 있다.

이에, 3차원 미세구조물 가공에 보다 특화된 포토리소그래피 기반의 제작방식인 근접장 나노패터닝(Proximity field nanopatterning, PnP) 기술이 개발되었다[8]. 이 기술은 표면에 격자 구조가 형성된 투명한 위상 마스크에 광원이 입사할 때 필연적으로 발생하는 회절과, 마스크 밑 근접 영역에서 그 회절 된 빛들 간 중첩으로 인해 발생하는 주기적 3차원 간섭 분포를 활용하여 단 한 번의 노광으로 3차원 다층 미세구조물을 가공하는 방법이다. 입사 광원의 파장과 위상 마스크 표면의 격자 구조를 제어함으로써 다양하게 설계된 3차원 미세구조물을 구현할 수 있다. 이렇게 가공된 고분자 기반 다공성 소재의 표면은 주기적으로 배열된 일정한 마이크로 거칠기를 가지며, 표면 거칠기의 정도는 공정변수를 통해 정밀하게 제어될 수 있다. 또한, 박막증착 기술을 통해 금속 또는 세라믹 물질을 다공성 템플릿 내부에 충전한다면 3차원 나노구조화된 기능성 복합체를 구현할 수 있다[9-11].

본 연구에서는 근접장 나노패터닝으로 준비된 고분자 기반의 3차원 미세다공성 템플릿에 액상 공정을 통해 실리카 나노입자를 조밀하게 충전함으로써 계층적 마이크로/나노 구조화된 표면을 갖는 고분자/세라믹 복합체를 제작하는 방안을 새롭게 제안한다. 이렇게 구현된 복합소재를 플랫폼으로 활용하여 접촉각 분석을 수행하고, 대조군 대비 향상된 소수성 특성을 구현하는 것을 목표로 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 근접장 나노패터닝

먼저, 포토리소그래피 및 식각을 포함하는 일련의 반도체공정을 통하여 직경 480 nm, 주기 600 nm, 단차 높이 400 nm인 사각 배열 홀 패턴이 새겨진 실리콘 마스터를 제작하였고, 이후 연속적인 패턴 전사 공정을 통하여 PDMS 기반의 위상 마스크를 준비하였다[12].

포토레지스트 형성을 위한 기판으로는 약 170  $\mu\text{m}$  두께의 커버 글라스를 선정하였다. 먼저, 아세톤, 에탄올, 초순수를 이용하여 기판을 간단히 세척 후 에어 플라즈마 장치(CUTE, Femto Science, Inc.)를 활용하여 45 mTorr, 100 W의 조건에서 10분 동안 전처리 하였다. 이후, 포토레지스트의 현상 과정에서 발생할 수 있는 기판과 3차원 미세다공성 구조층의 박리를 방지하기 위하여, 에폭시 기반의 네거티브톤 포토레지스트인 SU-8(Kayaku Advanced Materials, Inc.)을 약 2  $\mu\text{m}$  두께로 얇게 스핀코팅 하고 완전히 가교 후 180°C에서 하드 베이킹 하였다. 얇은 SU-8 접착층이 형성된 기판 위에 근접장 나노패터닝에 직접적으로 활용될 약 13  $\mu\text{m}$  두께의 SU-8을 스핀코팅 후 핫플레이트 위에서 소프트 베이킹 하였다.

이렇게 준비된 PDMS 기반의 위상 마스크와 포토레지스트를 접촉한 후 1 in<sup>2</sup> 면적으로 평행시준 된 355 nm 파장의 나노초 펄스 레이저(FOTIA-355, Advanced Optowave, Inc.)를 위상 마스크 면에 입사하였다. 이 때 총 노광량은 13~15 mJ/cm<sup>2</sup> 정도로 제어하였다. 이후 포스트 베이킹, 현상, 행균, 건조로 이어지는 연속적 과정을 통해 1 in<sup>2</sup> 면적의 3차원 미세다공성 템플릿을 성공적으로 제작하였다.

### 2.2 실리카 나노입자 함침

먼저, 평균 22 nm 직경의 콜로이드알 실리카 나노입자가 물에 50 wt%의 농도로 균질 분산된 용액(LUDOX® TM-50, Merck, Inc.)을 구매 후 희석하여 1 wt% 농도의 실리카 나노입자 분산액을 준비하였다. 근접장 나노패터닝을 통해 준비된 3차원 미세다공성 템플릿의 소수성 표면을 친수성으로 변환하기 위해서 에어 플라즈마 장치를 활용하여 45 mTorr, 100 W의 조건에서 40초 동안 짧게 전처리 하였다. 이후, 50 mL의 비커에 실리카 나노입자 분산액을 가득 채운 후 친수성 표면처리 된 3차원 미세다공성 템플릿을 담갔다 빼낸 후 자연 건조한다. 이 과정을 수 차례 반복하여 3차원 미세다공성 템플릿 내 실리카 나노입자의 조밀한 충진을 달성하였다. 시편을 완전히 건조 후 데시케이터 안에서 20  $\mu\text{L}$ 의 (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)trichlorosilane 용액을 증발시켜, 시편 표면에 소수성의 self-assembled monolayer (SAM)을 형성하였다[13].

### 2.3 구조 및 물성 분석

제작된 시편의 미세구조 이미지는 전계방출 주사전자현미경(JSM-6701F, JEOL)을 활용하여 5~15 kV의 가속전압으로 획득하였다. 제작된 시편의 성분 분포는 전계방출 주사전자현미경(MAIA 3 LM, TESCAN, INC.)에 장착된 EDS 시스템을 활용하여 분석하였다. 제작된 시편의 물에 대한 젖음성은 접촉각 측정기(DSA100, Kruss, Inc.)를 활용하여 평가하였다.

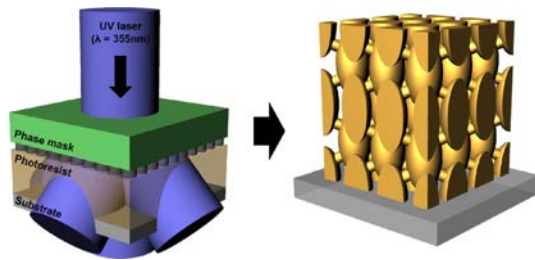


Fig. 1. Schematic illustration of patterning process

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 3차원 주기적 미세다공성 템플릿 제작

Fig. 1은 대면적 3차원 미세다공성 템플릿 제작을 위한 근접장 나노패터닝 기술에 대한 공정 모식도이다. 이 기술은 원리적으로 빛이 격자를 통과할 때 발생하는 빛의 회절과 근접 영역에서 회절된 빛 간의 중첩으로 인해 발생하는 간섭 현상을 이용한다. 특히, 입사한 빛의 파장( $\lambda$ )과 격자 주기(P)가 유사할 때 회절 차수들 간 간섭의 결과물로서 빛의 투과 방향으로 밝고 어두운 영역이 교대로 나타나는 주기적 분포가 발생하는 데 이를 탈보트 간섭(Talbot interference)이라 한다[14,15]. 탈보트 간섭에 의한 빛의 주기적 분포는  $\lambda$ 와 P의 함수이기 때문에 공정변수 제어를 통해 손쉽게 다양화할 수 있으며, 순방향 또는 역방향 시뮬레이션이 모두 가능하기 때문에 생성된 3차원 미세구조물의 자유로운 설계가 가능하다는 장점이 있다[16,17].

회절 발생 위치로부터 수십~수백  $\mu\text{m}$  이내의 근거리에서 발생하는 탈보트 간섭을 패터닝에 활용하기 위해선 무엇보다 포토레지스트를 격자 가까이 위치시키는 것이 중요한데, 이를 가능케 하는 것이 탄성중합체 기반의 위상 마스크이다[18,19]. 본 연구에 활용된 PDMS 기반의 위상 마스크는 포토레지스트와 접촉 시 PDMS의 낮은 영률(<10 MPa) 및 우수한 탄성력으로 인해 포토레지스트 표면에 위상 마스크가 스스로 밀착하게 된다. 이에 따라 마스크 밑 근접 영역에서 발생하는 3차원 주기적 빛의 분포를 포토레지스트에 고해상도로 각인할 수 있게 된다.

이러한 PDMS 기반의 위상 마스크를 이용하여 근접장 나노패터닝을 수행함으로써 생성된 3차원 주기적 미세다공성 구조물의 상부 및 단면 주사전자현미경 이미지를 Fig. 2에 나타내었다. 단면 이미지를 살펴보면, 단 한번의 노광으로 약 13  $\mu\text{m}$  두께의 포토레지스트에 미세기공의 주기적인 배열을 포함하는 12층의 기공층이 형성되었음을 알 수 있다. 단위 셀의 형태는 body-centered-tetragonal(BCT)이며, 평면 주기는 약 600 nm이고 수직 주기는 약 2.3  $\mu\text{m}$ 이다. 3차원 미세구조물 전체에 걸쳐 상호 연결된 미세 기공 네트워크는 필요에 따라 이종 물질을 충전할 수 있는 공간을 제공하며, 이를 통해 고분자 기반의 복연속성(bicontinuous)

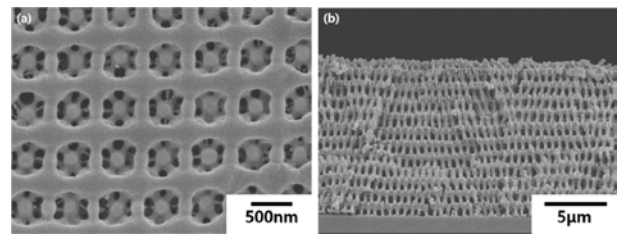


Fig. 2. (a) Top and (b) cross-sectional SEM images of 3D nano-structured epoxy templates prepared by PnP

나노구조 복합체를 구현할 수 있게 된다[20,21].

#### 3.2 3차원 계층적 미세구조화된 고분자/세라믹 복합체 구현

본 연구에서는 마이크로 및 나노 스케일의 거칠기가 공존하는 계층적 미세구조 표면을 갖는 복합체를 구현하기 위해서 3차원 미세다공성 템플릿의 기공 크기보다 더 작은 직경의 나노입자를 조밀하게 충전하고자 하였다. 에어 플라즈마 처리를 통해 표면이 친수성으로 변환된 에폭시 기반 템플릿을 비교적 낮은 농도(1 wt%)의 실리카 나노입자 분산액에 반복적으로 담갔다 건조함으로써 3차원 미세다공성 템플릿 내부에 실리카 나노입자를 조밀하게 충전하는 것을 시도하였다.

Fig. 3은 이러한 방법을 통해 구현된 고분자/실리카 복합체의 상부 주사전자현미경 이미지 및 성분 매핑 결과를 나타낸다. 주사전자현미경 이미지를 살펴보면, 근접장 나노패터닝을 통해 준비된 3차원 미세다공성 템플릿의 기공 크기보다도 훨씬 작은 나노입자가 매우 조밀하게 충전되어 원래 템플릿의 다공성 구조가 사라지고 복연속성 복합 구조가 발생했음을 확인할 수 있다. 또한, EDS를 통해 분석한 성분 매핑 결과를 살펴보면, 탄소 성분이 존재하는 영역과 실리온 성분이 존재하는 영역이 서로 역상으로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 템플릿의 기공 틈새에 나노입자

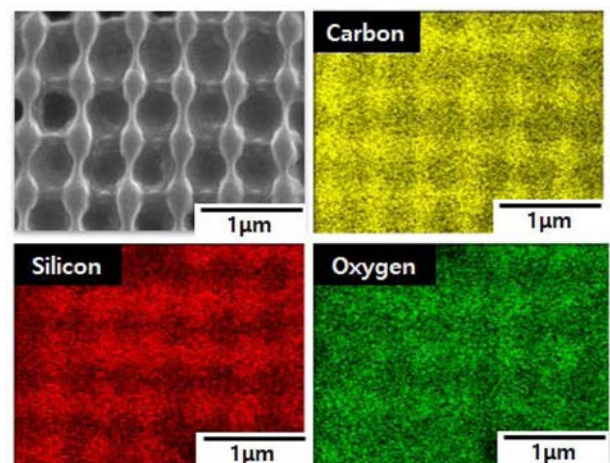


Fig. 3. Elemental mapping with a top-view SEM image by EDS



가 조밀하게 충전되어, 탄소 성분을 다량 포함하는 에폭시 기반의 포토레지스트인 SU-8이 노출된 부분과 실리카 나노입자가 노출된 부분이 대면적 상에서 교대로 존재함을 의미한다. 산소 성분은 SU-8 및 실리카 나노입자에 공통적으로 포함되어 있기 때문에 전 영역에 분포하고 있다.

### 3.3 3차원 계층적 미세구조화된 고분자/세라믹 복합체의 표면 특성

기능성 코팅/필름 소재에서 중요한 표면 특성 중 하나인 물에 대한 젖음성을 제어함에 있어서 마이크로 및 나노 스케일의 거칠기가 공존하는 계층적 미세구조가 미치는 영향을 확인하고자 접촉각 분석을 시도하였다. 본 연구에서 개발된 3차원 계층적 미세구조화된 고분자/세라믹 복합체 시편에 대한 대조군으로는 간단한 세척을 마친 유리 기판, 얇은 SU-8 필름이 코팅된 유리 기판, 근접장 나노패터닝을 통해 3차원 나노구조화된 SU-8 필름이 코팅된 유리 기판을 설정하였다. Fig. 4는 최종적으로 접촉각 분석에 사용될 시편들의 미세구조 및 표면 상태와 함께 기대되는 물방울 접촉 형상을 도식적으로 나타낸 그림이다.

Fig. 5는 접촉각 고니오미터 시스템을 이용하여 실제로 촬영된 물방울의 접촉 형상과 수치적으로 평가된 접촉각

데이터를 나타낸다. 접촉각 데이터는 분석의 신뢰도를 보장하기 위하여 각 시편 내 서로 다른 위치에서 7번 반복 측정 후 측정값의 평균으로 나타내었다.

먼저 간단한 세척을 마친 일반적인 유리 기판 위에 약 2  $\mu$ l의 물방울을 떨어트렸을 때 평균 접촉각은 31.5도로 측정되었다. 에폭시 기반의 포토레지스트인 SU-8 필름을 코팅한 이후에는 접촉각이 73.4도로 2배 이상 상승하였다. 코팅된 SU-8을 근접장 나노패터닝을 통해 3차원 미세다공성 구조화한 이후에는 표면에 존재하는 수백 nm 수준의 미세 거칠기로 인하여 약 121도의 높은 접촉각을 나타내었다. 본 연구를 통해 최종 개발된 고분자/세라믹 복합체 시편의 경우, 고분자 템플릿에서 기인하는 수백 nm 수준의 미세 거칠기와 함께 조밀하게 충전된 실리카 나노입자에서 기인하는 수 nm 수준의 나노거칠기의 공존으로 인해 접촉각은 더욱 상승하여 137도 정도의 강화된 소수성을 나타내었다. 이는 다양한 스케일의 미세구조가 복합적으로 존재할 때 단일 거칠기를 갖는 표면에서 보다 소수성이 더욱 향상되는 기존의 연구들과 잘 일치하는 결과로[22], 코팅/필름용 복합소재 설계 및 가공 측면에서 젖음성 제어를 위한 새로운 가능성을 제시한다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 근접장 나노패터닝 기술을 통해 준비된 3차원 주기적 미세다공성 소재를 템플릿으로 활용하여 나노입자 형상의 이중 소재를 함침함으로써 손쉽게 표면 미세구조를 계층화하고 용액에 대한 젖음성 거동을 제어할 수 있음을 증명하였다. 최종 개발된 에폭시/실리카 복합체 필름은 표면에 공존하는 다양한 스케일의 미세 거칠기로 인하여 137도 수준의 강화된 소수성을 나타내었다. 이러한 소재 및 구조 복합화 전략은 비단 본 연구에서 증명한 젖음성 뿐만 아니라 다양한 표면 특성 제어에 범용적으로 적용될 수 있기 때문에 고기능성 나노구조 코팅/필름 소재 분야에 핵심적으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 후 기

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2020R1F1A1076074). 이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2021R1C1C1014473). 본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 지원으로 수행되었음(1615012070).

## REFERENCES

- Giljean, S., Biggerelle, M., Anselme, K., and Haidara, H., "New

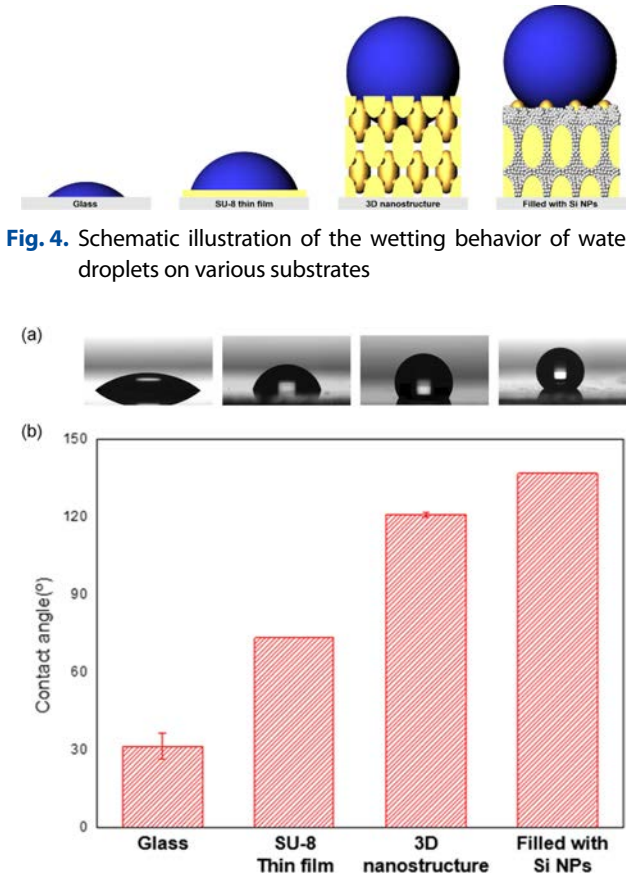


Fig. 5. Comparison of (a) contact shape and (b) contact angle of water droplets on various substrates

- Insights on Contact Angle/Roughness Dependence on High Surface Energy Materials,” *Applied Surface Science*, Vol. 257, No. 22, 2011, pp. 9631-9638.
2. Cho, D.L., Ha, J.-R., Kim, B.S., and Yi, J.W., “The Effect of Surface-Modification of Wood Powders by Plasma Treatment of Propylene on the Mechanical Properties of Wood Powder/PP Composites,” *Composites Research*, Vol. 30, No. 2, 2017, pp. 145-148.
  3. Kim, D., Hwang, W., Park, H.C., and Lee, K.-H., “Superhydrophobic Engineered Surface Based on Nanohoneycomb Structures,” *Composites Research*, Vol. 20, No. 2, 2007, pp. 17-20.
  4. Wen, G., Guo, Z., and Liu, W.M., “Biomimetic Polymeric Superhydrophobic Surfaces and Nanostructures: From Fabrication to Applications,” *Nanoscale*, Vol. 9, No. 10, 2017, pp. 3338-3366.
  5. Kwon, Y.W., Park, J., Kim, T., Kang, S.H., Kim, H., Shin, J., Jeon, S., and Hong, S.W., “Flexible Near-Field Nanopatterning with Ultrathin, Conformal Phase Masks on Nonplanar Substrates for Biomimetic Hierarchical Photonic Structures,” *ACS Nano*, Vol. 10, No. 4, 2016, pp. 4609-4617.
  6. Yoon, Y., Kim, D., and Lee, J.-B., “Hierarchical Micro/Nano Structures for Super-hydrophobic Surfaces and Super-lyophobic Surface Against Liquid Metal,” *Micro and Nano Systems Letters*, Vol. 2, No. 3, 2014, pp. 3.
  7. Lin, S.Y., Fleming, J.G., Hetherington, D.L., Smith, B.K., Biswas, R., Ho, M.K., Sigalas, M.M., Zubrzycki, W., Kurtz, S.R., and Bur, J., “A Three-dimensional Photonic Crystal Operating at Infrared Wavelengths,” *Nature*, Vol. 394, No. 6690, 1998, pp. 251-253.
  8. Jeon, S., Park, J.-U., Cirelli, R., Yang, S., Heitzman, C.E., Braun, P.V., Kenis, P.J.A., and Rogers, J.A., “Fabricating Complex Three-dimensional Nanostructures with High-resolution Conformable Phase Masks,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 101, No. 34, 2004, pp. 12428-12433.
  9. Ahn, C., Park, J., Cho, D., Hyun, G., Ham, Y., Kim, K., Nam, S.-H., Bae, G., Lee, K., Shim, Y.-S., Ang, J.N.S., and Jeon, S., “High-performance Functional Nanocomposites using 3D Ordered and Continuous Nanostructures Generated from Proximity-field nanoPatterning,” *Functional Composites and Structures*, Vol. 1, No. 3, 2019, pp. 032002.
  10. Ahn, J., Hong, S., Shim, Y.-S., and Park, J., “Electroplated Functional Materials with 3D Nanostructures Defined by Advanced Optical Lithography and Their Emerging Applications,” *Applied Sciences*, Vol. 10, No. 24, 2020, pp. 8780.
  11. Ahn, J., Ahn, C., Jeon, S., and Park, J., “Atomic Layer Deposition of Inorganic Thin Films on 3D Polymer Nanonetworks,” *Applied Sciences*, Vol. 9, No. 10, 2019, pp. 1990.
  12. Park, J., Park, J.H., Kim, E., Ahn, C.W., Jang, H.I., Rogers, J.A., and Jeon, S., “Conformable Solid-Index Phase Masks Composed of High-Aspect-Ratio Micropillar Arrays and Their Application to 3D Nanopatterning,” *Advanced Materials*, Vol. 23, No. 7, 2011, pp. 860-864.
  13. Bong, J., Ahn, C., Lim, T., Park, J.H., Kwak, S.K., Jeon, S., and Ju, S., “Controlled Three-dimensional Interconnected Capillary Structures for Liquid Repellency Engineering,” *RSC Advances*, Vol. 6, No. 66, 2016, pp. 61909-61914.
  14. Berry, M.V., and Klein, S., “Integer, Fractional and Fractal Talbot Effects,” *Journal of Modern Optics*, Vol. 43, No. 10, 1996, pp. 2139-2164.
  15. Ahn, J., Ahn, J., and Park, J., “3D-ordered Porous Composite Microparticles Formed via Substrate-free Optical 3D Lithography,” *Functional Composites and Structures*, Vol. 2, No. 4, 2020, pp. 045007.
  16. Hyun, J.K., Park, J., Kim, E., Lauhon, L.J., and Jeon, S., “Rational Control of Diffraction and Interference from Conformal Phase Gratings: Toward High-Resolution 3D Nanopatterning,” *Advanced Optical Materials*, Vol. 2, No. 12, 2014, pp. 1213-1220.
  17. Rinne, J.W., Gupta, S., and Wiltzius, P., “Inverse Design for Phase Mask Lithography,” *Optics Express*, Vol. 16, No. 2, 2008, pp. 663-670.
  18. Jeon, S., Menard, E., Park, J.-U., Meitl, M.M., Zaumseil, J., and Rogers, J.A., “Three-Dimensional Nanofabrication with Rubber Stamps and Conformable Photomasks,” *Advanced Materials*, Vol. 16, No. 15, 2004, pp. 1369-1373.
  19. Nam, S.-H., Hyun, G., Cho, D., Han, S., Bae, G., Chen, H., Kim, K., Ham, Y., Park, J., and Jeon, S., “Fundamental Principles and Development of Proximity-field Nanopatterning Toward Advanced 3D Nanofabrication,” *Nano Research*, Vol. 14, No. 9, 2021, pp. 2956-2980.
  20. Hong, S., Park, J., Jeon, S.G., Kim, K., Park, S.H., Shin, H.S., Kim, B., Jeon, S., and Song, J.Y., “Monolithic Bi<sub>1.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>Te<sub>3</sub> Ternary Alloys with a Periodic 3D Nanostructure for Enhancing Thermoelectric Performance,” *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 5, No. 35, 2017, pp. 8974-8980.
  21. Park, J., Kim, K.-I., Kim, K., Kim, D.-C., Cho, D., Lee, J.H., and Jeon, S., “Rapid, High-Resolution 3D Interference Printing of Multilevel Ultralong Nanochannel Arrays for High-Throughput Nanofluidic Transport,” *Advanced Materials*, Vol. 27, No. 48, 2015, pp. 8000-8006.
  22. Cortese, B., D'Amone, S., Manca, M., Viola, I., Cingolani, R., and Gigli, G., “Superhydrophobicity Due to the Hierarchical Scale Roughness of PDMS Surfaces,” *Langmuir*, Vol. 24, No. 6, 2008, pp. 2712-2718.