

UV Laser를 이용한 광화학적 패터닝과 습식에칭에 따른 알칸티올 분자 작용기의 특성 연구

허갑수*, 장원석#

A Study on the Characteristics of the Functional Groups of the Alkanethiol Molecules in UV Laser Photochemical Patterning and Wet Etching Process

Kab Soo Huh* and Won Seok Chang#

ABSTRACT

Photochemical patterning of self-assembled monolayers (SAMs) has been performed by diode pumped solid state (DPSS) 3rd harmonic Nd:YVO₄ laser with wavelength of 355 nm. SAMs patternings of parallel lines have subsequently been used either to generate compositional chemical patterns or fabricate microstructures by a wet etching. This paper describes a selective etching process with patterned SAMs of alkanethiolate molecules on the surface of gold. SAMs formed by the adsorption of alkanethiols onto gold substrate employs as very thin photoresists. In this paper, the influence of the interaction between the functional group of SAMs and the etching solution is studied with optimal laser irradiation conditions. The results show that hydrophobic functional groups of SAMs are more effective for selective chemical etching than the hydrophilic ones.

Key Words : Self-assembled monolayers (자기조립단층박막), alkanethiol molecules (알칸티올분자), functional group (작용기), photochemical patterning (광화학적 패터닝), wet etching process (습식식각공정), hydrophilic (친수성), hydrophobic (소수성), photo-oxidation reaction (광산화 반응), Pseudo-continuous wave UV laser (UV 레이저)

1. 서론

자기 조립 단층박막은 알칸티올(alkanethiols) 분자나 실란(silanes)과 같은 유기 분자를 이용하여 메탈(metal)이나 실리카(silica)¹와 같은 기판 표면 위에 자발적으로 화학적 흡착을 하는 방법을 말한다. 이

는 과학적, 기술적 접근방법으로서 아주 중요하다고 볼 수 있고, 자기 조립 단층박막으로 가장 널리 연구된 소재로 알칸티올 분자를 들 수 있는데, 기본 구조는 아래와 같은 골격을 갖고 있다.



접수일: 2006년 11월 2일; 게재승인일: 2007년 3월 13일

* 한국기계연구원 나노공정장비연구센터

교신저자: 한국기계연구원 나노공정장비연구센터

E-mail: paul@kimm.re.kr Tel. (042) 868-7134

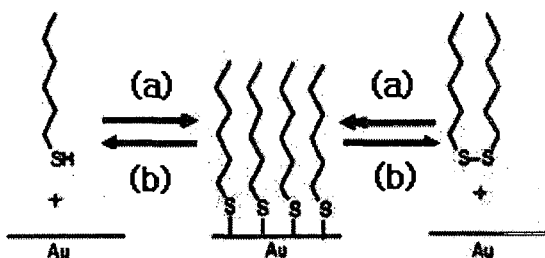


Fig. 1 Adsorption and dissociation of functional organic alkanethiol molecules on gold surface

이는 화학적으로 고체표면 위(Au substrate)에 티올(thiol, -SH) 작용기의 강한 흡착에 의해서 Fig. 1과 같은 정렬된 분자구조 배열을 이루게 되는데, 알칸티올 단층 박막이 Au(111) 기판의 격자 위에 5.0 Å의 최근접 간격을 갖는 밀집한 구조로 이루어진다.

또한, 위 알칸티올 단층 박막은 방향성과 규칙성이 있고, 다양한 길이의 알킬 사슬(alkyl chain)과 알칸티올 분자의 말단기인 X의 특성에 따라 기판 표면을 개질하는 매우 유용한 특성이 여러 가지로 나타나는데, 그 예로 습윤성(wettability), 흡착성(adhesion)등을 이용하여 박막의 표면을 조종할 수 있다는 것이다. 이로 인해 금 기판은 위와 같은 표면 개질에 의해 물리적, 화학적으로 변화된 특성을 갖게 된다. 이러한 기판에 레이저를 이용하여 비접촉(noncontact) 방식으로 패턴을 실행하면, 기판에 붙어있는 알칸티올 분자의 말단기(terminal group, X)의 특성에 따라 다른 응용성 즉, 바이오칩

(biochips), 나노튜브(nanotubes) 조립, 신소재, 센서 기술 분야 등에서 활용될 수 있다.

이렇게 많은 응용성을 갖는 자기조립 단층 박막 기술은 모두 bottom-up 방식의 패터닝 기술로 사용되고, 일반적으로 레이저 패터닝에 사용되는 포토리지스트(Photo Resist, PR)의 스핀 코팅과 달리 용액 속에 담가서 코팅을 하므로 가공대상물이 평면에 국한되지 않으며, 막층이 매우 얇아 에칭용액의 모재 침투가 쉬워 나노 스케일의 선평 패터닝 적용에 유리하다. 또한 고가의 장비를 사용하지 않아도 쉽게 단층막을 만들 수 있는 장점을 가지고 있다. 이러한 여러 가지 장점들을 이용하여 나노 패터닝에 이용한 최근의 많은 예들은 자기조립 분자막이 표면 개질 및 다양한 표면의 응용에 얼마나 중요한 역할을 할 수 있는가를 보여준다.

본 연구에서는 UV 레이저를 이용하여 금 기판 위에 자기조립된 알칸티올 분자의 광화학적 패턴에 의한 특성과 알칸티올 분자의 말단 작용기에 따라 나타나는 습식에칭에서의 특성을 살펴보고자 한다.

2. 실험

2.1 알칸티올 분자의 자기조립과 UV 레이저를 이용한 화학적 패턴 공정

알칸티올 분자를 자기조립 할 금 기판의 오염 물질을 제거하기 위해 Piranha($H_2SO_4 : H_2O_2 = 3 : 1$, (v/v)용액)과 RCA($NH_4OH : H_2O_2 : H_2O = 5 : 1 : 1$, (v/v)용액)로 처리한 후, 증류수(DI water)에 충

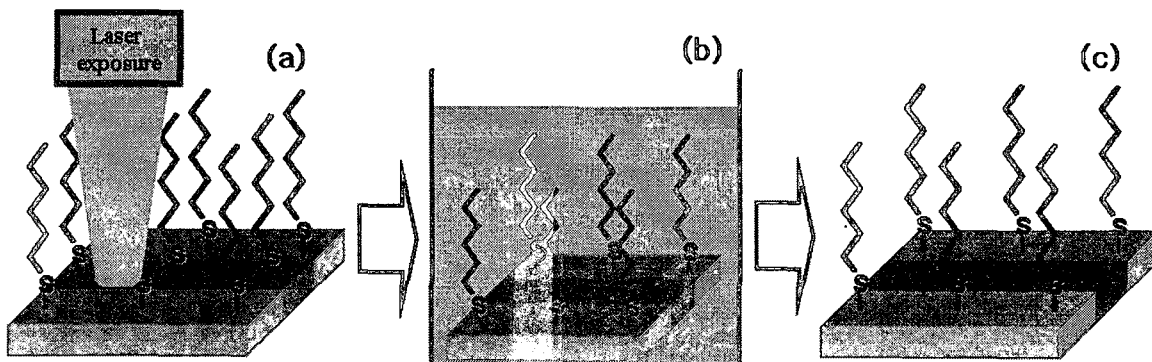


Fig. 2 Schematic diagram showing the UV laser initiates dissociation of Au-S interaction(a), chemical oxidation of SAMs(b), unoxidized thiols protect the substrate from erosion(c). Thus, photochemical patterned SAMs may be used as masks for the selective etching of gold

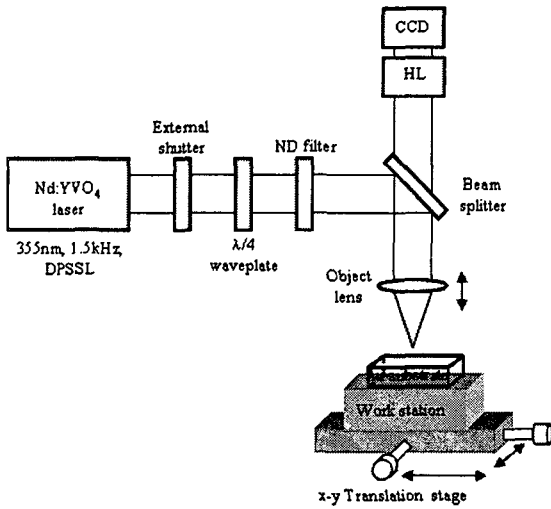


Fig. 3 Schematic for photo-chemical patterning SAMs with UV laser system

분히 세척하고, 질소(N₂) 가스로 시편을 완전히 건조시킨다.

Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 금 기판 위에 자기조립 시킬 알칸티올 분자는 에탄올 (ethanol) 용액에 2 mM의 농도로 금 기판을 40~50 °C에서 24 시간 정도 용액에 담그면, 금 기판 위에 알칸티올 분자들이 자기 조립한다. 완성된 시편은 에탄올과 증류수로 여러 번 세척하고, 질소(N₂) 가스로 말린다.

기판에 자기 조립된 알칸티올 분자는 Fig. 3과 같이 355 nm 파장을 갖는 Nd:YVO₄ 고주파 DPSS (Diode Pumped Solid State) 레이저를 광원으로 에너지를 조사하여 패터닝을 실시하였다. 레이저의 펄스는 1.5 kHz로 고정하였으며, 빔 파워는 27~30 mW, 스테이지 이송 속도(feed rate)는 1~5 mm/min의 변화를 주어 광화학적 패턴이 만족되는 조건을 찾기 위해 패턴을 실행하였다. 기판에서의 패턴링 상태 확인은 습식식각공정(wet etching process) 후 SEM 측정에 의해 확인하였다.

2.2 알칸티올 분자의 작용기와 습식식각공정

금 기판위에 자기조립 시킨 알칸티올 분자는 두 종류를 사용하였는데, 한 가지는 탄소 사슬 개수가 11개인 11-mercaptoundecanoic acid (11-MUA, SH(CH₂)₁₀COOH)이고, 다른 하나는 탄소 사슬 개수가 18개인 Octadecanethiol (ODT, SH(CH₂)₁₇CH₃)이다. 일반적으로 알킬 사슬의 탄소 개수가 12개 이

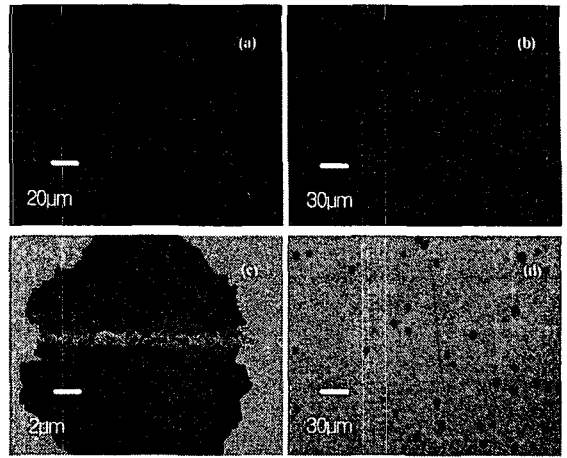


Fig. 4 SEM images of the photochemical pattern ODT SAMs (a), ODT SAMs have no defect site (b), and defect site in 11-MUA SAMs (c)-(d)

상이면 비교적 안정적인 자기조립 박막을 형성할 수 있다고 알려져 있다.⁵ 이들 두 가지 알칸티올 분자는 서로 비슷한 탄소 사슬의 길이를 가지면서, 말단에 티올(thiol, -SH)이라는 작용기를 가지고 있다. 그래서 이 티올분자는 금 기판에 화학적으로 아주 강하게 흡착하기 때문에 이에 앞서 언급하였던 X라는 작용기의 특성에 따라 티올기의 말단기가 -COOH로 구성된 알칸티올 분자는 친수기(hydrophilic group)이고, 다른 하나는 -CH₃로 이루어진 알칸티올 분자는 소수기(hydrophobic group)이다.

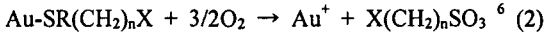
습식식각공정에 사용되는 용액은 ferri-/ferro- 시안화(cyanide)용액을 사용하는데, 그 비율은 부피비(v/v)로 0.001 M K₄Fe(CN)₆, 0.01 M K₃Fe(CN)₆, 0.1 M Na₂S₂O₃, 1.0 M KOH용액을 각각 섞은 것을 사용한다.⁷ 제조된 용액은 되도록이면 빠른 시간 내에 사용하고, 시안화이온 (cyanide ion, CN⁻)을 포함하는 물질들은 빛에 민감하기 때문에 어두운 곳이나 빛을 차단한 상태에서 식각을 한다.

습식식각공정에 사용된 알칸티올 분자의 말단 작용기의 특성에 따라 UV 레이저 패턴 후 습식식각공정에서 나타나는 변화를 관찰하였다.

3. 결과

금 기판 위에 자기 조립된 알칸티올 분자의 광

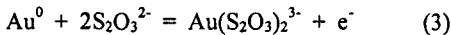
산화 메커니즘(photooxidation mechanism)을 살펴보면 다음과 같다.



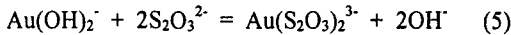
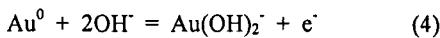
여기서 R은 수소이며, X는 각각 수소기인 $-\text{CH}_3$ 와 친수기인 $-\text{COOH}$ 이다. 이 때 레이저의 파장대와 조사시간, 이송속도 등의 조건들을 다르게 실험하면, 레이저 빔에 의해 금 기판에 패턴이 형성됨과 동시에, 기판과 알칸티올 분자 사이에 위의 식과 같은 화학적 해리가 일어난다. 해리가 일어난 기판은 식각공정을 통하여 확인할 수 있었는데, 만약 레이저에 의해서 광화학적 패턴이 일어났다면, Fig. 2(c)에서 도시한 바와 같이 습식 식각 시에 레이저의 선풍에 해당하는 만큼 금 기판에서 식각이 일어날 것이고, 그렇지 않다면 기판은 여전히 티올분자와 강한 결합을 형성하고 있을 것이다.

UV 레이저에 의해 알칸티올 분자가 해리된 금 기판에서는 에칭 용액에 의해 다음과 같이 최소한 두 단계의 반응식으로 습식식각이 이루어지게 된다.⁷

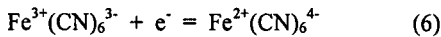
(1) Metal oxidation (dissolution),⁸



or



(2) Cathodic reduction of an Oxidizer,⁹

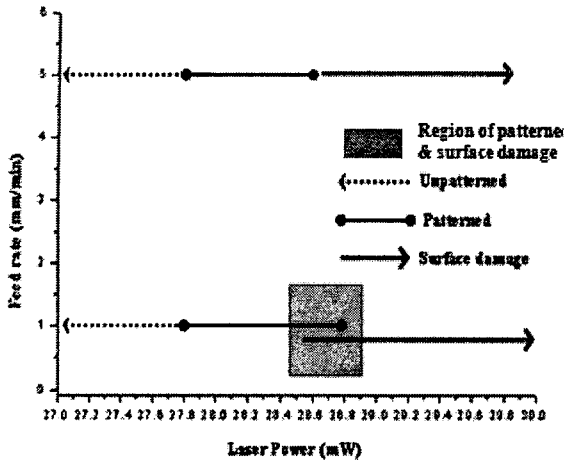


UV 레이저에 의해 SAM층이 벗겨진 금 기판에 대해서 위와 같은 반응식에 의해 습식식각이 이루어지는데, 수용액에 녹은 티오황산 이온(thiosulfate ion, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)이나 하이드록시 이온(hydroxide ion, OH^-)이 금의 식각을 이루어지게 하고, 여기서 발생한 전자들은 다시 시안화이온을 환원시키는데 사용이 되는 것이다. 다시 말하면, 금의 산화과정이 일어남과 동시에 용액 속에 녹아있는 시안화이온이 산화과정에서 생긴 전자를 받아 환원이 되는 것이다.

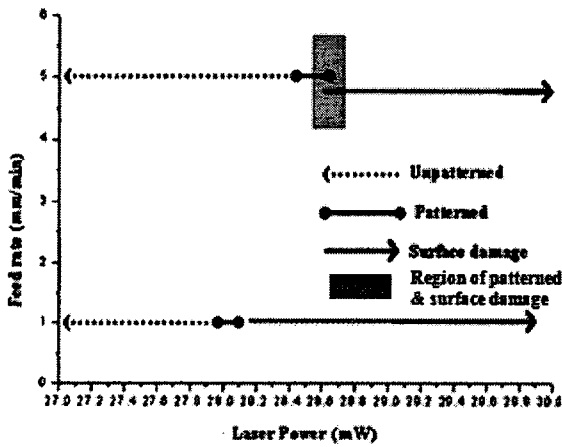
여기서 산화와 환원이 동시에 이루지는 과정에서 알칸티올 분자의 말단기의 특성에 따라 물과 같은 극성용액으로 이루어진 ferri-/ferro- 시안화 에칭 용액은 친수기로 단층막을 이룬 11-MUA 금 기판과 소수기로 단층막을 이룬 ODT 금 기판에서 각각 다른 특성을 보이게 된다.

Fig. 4(a), (b)에서 보는 바와 같이 소수기로 단층막을 이룬 금 기판에서는 레이저로 패턴 후 알칸티올 분자가 벗겨진 부분에 한해서만 선택적으로 에칭용액이 침투하여 금 기판을 식각하였다. 친수성인 에칭용액은 소수기로 덮인 ODT 기판과 서로 극성이 달라 UV 레이저로 알칸티올 분자가 벗겨진 부분을 제외하고는 Fig. 4(b)처럼 기판 어느 곳에서도 침투를 하지 못해 식각을 할 수 없었다. 이와는 반대로, 친수기로 단층막을 이룬 11-MUA 기판은 소수성 기판처럼 선택적으로 알칸티올 분자가 벗겨진 금 기판에서 식각을 보여주었지만, 같은 극성을 보이는 에칭용액에 의해 11-MUA 단층막의 말단 작용기에 에칭용액이 침투하여 금 기판을 식각하였다. 또한, 두 기판마다 알칸티올 분자로 단층막을 이루면서 Fig. 4(c), 4(d)에서 보이는 바와 같이 결합 자리(defect site)를 만들게 되는데, 그 결합자리가 있는 부분에 대해서 에칭용액은 단층막이 소수기인 ODT는 침투하기 어렵고, 친수기인 11-MUA에는 같은 극성 효과를 보이기 때문에 작은 결합자리가 있는 곳이면, UV 레이저에 의한 광패터닝 효과 이외에도 Fig. 4(c), (d)에서 보는 바와 같이 금 기판이 에칭용액에 의해 식각되는 것이 보인다.

또한 UV 레이저의 파워는 알칸티올 분자와 금 기판 사이의 결합에너지를 끊을 정도의 에너지를 요구하지만, 그 이상의 조건이 된다면, 금 기판은 레이저에 의해 가공이 된다. 따라서 기판에 손상을 주지 않고, 알칸티올 분자만 기판으로부터 해리시킬 수 있는 조건을 만족해야 한다. 레이저 파워와 시편의 이송속도 조건의 변화에 따른 패터닝 결과 변화를 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5에서 점선으로 나타나는 화살표는 기판에서 패터닝이 일어나지 않은 조건이고, 동그라미 화살표는 금 기판 표면에 손상을 주지 않으면서 알칸티올 분자가 해리되는 조건을 나타낸 것이고, 마지막으로 실선으로 된 화살표는 레이저의 파워에 의해 금 기판까지 가공되는 조건을 나타낸 것이다. 실험 중 UV 레이저에 의해 기판이 가공되기도 하고, 시안화 에칭 용액에 의해 금 기판이 식각된 부분이 나타나는데, 레이저



(a) ODT



(b) 11-MUA

Fig. 5 UV patterning results as varying stage feed rates and laser powers

의 파워가 28.6 mW 부근에서 일어난 조건을 아래 Fig. 5에 중첩된 부분으로 표시하였다. 따라서 기판에 손상을 주지 않고, 알칸티올 분자만 해리시키는 레이저의 조건을 찾아 실험하였을 때, UV 레이저로부터 에너지를 받은 알칸티올 분자는 레이저를 조사받은 영역에 한해서 광산화(photo oxidation) 반응이 일어나는데, 이 때 Fig. 2(b)와 같이 금 기판과 알칸티올 분자가 서로 해리되는 현상이 일어나게 된다.

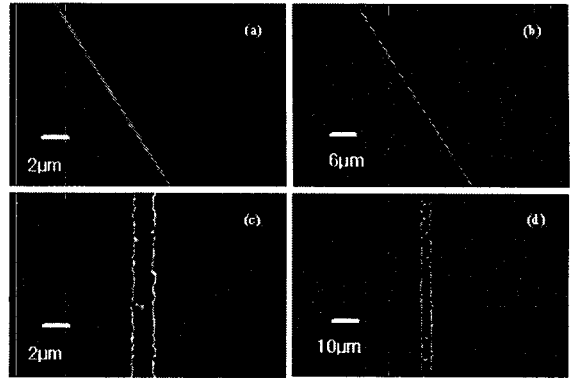


Fig. 6 SEM images of the wet etching process after UV laser photochemical patterning; ODT SAMs (a)~(b), 11-MUA SAMs (c)~(d)

Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이 ODT의 경우는 패터닝이 되는 레이저 파워의 범위가 넓고 이송속도의 변화에 따라 패터닝이 되는 조건이 크게 변하지 않지만 이송속도가 작을 때 높은 파워에서 모재에 손상이 되는 부분이 일찍 나타남을 보이고 있다. 반면에 Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 11-MUA의 경우는 패터닝이 일어나는 레이저 파워의 조건이 ODT의 경우에 비해 매우 좁게 나타나고 이송 속도의 변화에 매우 민감하게 변화되는 것을 보여주고 있다.

이것은 11-MUA의 탄소 사슬의 개수가 ODT에 비하여 짧으므로 레이저에 의한 광화학적 변화가 매우 민감하게 반응하고 있음을 보여주고 있다.

금 기판위에 각각 ODT와 11-MUA로 자기조립시키고, 티올 분자가 해리되는 조건을 찾아 UV 레이저로 패터닝을 실행한 결과 Fig. 6에 각각 도시한 바와 같이 레이저의 선폭에 해당하는 알칸티올 분자가 기판으로부터 해리되고, 에칭용액에 의해 금 기판이 선택적으로 식각된 모습을 보여주고 있다.

4. 결론

UV 레이저에 의한 광화학적 패터닝을 살펴본 결과, 금 기판에 단층막을 형성한 octadecanethiol과 11-mercaptoundecanoic acid, 둘 다 광화학적 패터닝을 보이는 경향을 보여주었지만, 극성인 에칭용액에

의해 11-MUA보다는 ODT가 더 나은 결과를 얻을 수 있었다. 레이저의 빔 파워와 스테이지 이송속도의 최적 조건 내에서 광화학적 패턴이 금 기판 위에서 효과적으로 이루어 질 수 있었고, 자기 조립 단층막으로 구성된 기판의 알칸티올 분자를 비접촉 방식에 의해 금 기판으로부터 효과적으로 해리시킬 수 있었다.

금 기판에 형성된 알칸티올 분자 단층막의 특성에서 말단 작용기가 친수성이냐 소수성이냐에 따라 서로 레이저 광패턴 후, 극성 습식식각용액에 담가 두었을 때, 금 기판에서 패턴 된 자리 이외에도 결합자리에서 두 알칸티올 단층막의 식각되는 차이가 다르게 보였다. 이는 같은 극성을 보이는 금 기판에서 결합자리가 아무리 작더라도 식각용액이 침투하여 금 기판을 식각시킬 수 있었지만, 소수성인 경우에는 그런 경향을 거의 찾아 볼 수 없었다. 이는 탄소 사슬이 좀 더 긴 ODT가 금 기판에서 단층막을 조밀하게 이룬데서 비롯된 것으로 생각된다.

더 연구가 진행된다면, 나노미터 수준의 선풍 가공이 가능하여 나노 구조 제작 및 나노-바이오 응용분야에서의 활용을 기대 할 수 있을 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 나노메카트로닉스 기술개발사업단의 연구비 지원(M102KN010001-02K1401-00710)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- Schreiber, F., "Structure and growth of self-assembling monolayers," *Prog. Surf. Sci.*, Vol. 65, iss. 5-8, pp. 151-256, 2000.
- Bain, C. D., Evall, J. and Whitesides, G. M., "Formation of monolayers by the coadsorption of thiols on gold: variation in the head group, tail group, and solvent," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 111, No. 18, pp. 7155-7164, 1989.
- Nuzzo, R. G., Dubois, L. H. and Allara, D. L., "Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 112, No. 2, pp. 558-569, 1990.
- Zhao, X., Wilbur, J. L. and Whitesides, G. M., "Using Two-Stage Chemical Amplification To Determine the Density of Defects in Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Gold," *Langmuir*, Vol. 12, No. 13, pp. 3257-3264, 1996.
- Miura, Y. F., Takenang, M. K., Thomas, G., Michael, G. N., Graham, R. L. and Lee, T. R., "Wettabilities of self-assembled monolayers generated from CF₃- terminated Alkanethiols on Gold," *Langmuir*, Vol. 14, No. 20, pp. 5821-5825, 1998.
- Sun, S., Chong, K. L. and Leggett, G. J., "Molecular Nanostructures Fabricated by Photolithographic Process," *Lasers for Science Facility Programme - Physics*, pp. 150-151, 2001/2002.
- Younan, X., Xiao-Mei, Z., Enoch, K. and George, M. W., "Sective etching solution for use with patterned self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold," *Chem. Mater*, Vol. 7, No. 12, pp. 2332-2337, 1995.
- Cotton, F. A. and Wilkinson, G., "Advanced Inorganic chemistry," 5th ed, John Wiley & Sons. Inc., New York, pp. 940, 1988.
- John, R. B., Peter, D., Othmar, D. and Thomas, P., "Densities, viscosities, and diffusivities in aqueous sodium hydroxide - pottasium ferri- and ferrocyanide solutions," *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 30, No. 1, pp. 160-163, 1985.