

나노리소그래피 기술을 이용한 초소수성 불소 실란 분자의 나노패턴 제조

연경흠 · 강필선 · 김경민 · 임정혁[†]

한국교통대학교 나노고분자공학과

(2018년 12월 05일 접수, 2018년 12월 21일 수정, 2018년 12월 25일 채택)

Fabrication of Superhydrophobic molecules Nanoarray by Dip-pen Nanolithography

Kyung-Heum Yeon, Pil-Seon Kang, Kyung-Min Kim, and Jun-Hyurk Lim[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation,
Chungju, Chungbuk 27469, Republic of Korea

(Received December 05, 2018; Revised December 21, 2018; Accepted December 25, 2018)

요약: 이 답펜 나노리소그래피(DPN)는 원자 힘 현미경(AFM)을 기반으로 하는 나노 및 마이크로 패턴 제조 기술이다. 다양한 잉크 물질을 AFM 탐침에 코팅하여 탐침과 기판 사이에 형성된 물 메니스커스를 통해 기판으로 전이시켜 패턴을 제조한다. 본 연구에서는, 실란 전처리된 AFM 탐침 표면에 불소 실란 잉크 용액을 코팅하고 하이드록시기로 개질된 실리콘 기판 위에 접촉시킨 후, DPN 기술을 이용하여 표면으로 잉크 물질을 전이시키는 연구를 진행하였다. HDFDTMS 잉크 물질의 dot 어레이 패턴을 안정적으로 제조하였으며, AFM 탐침과 기판 사이의 접촉시간에 따라 패턴 크기가 선형적으로 증가하는 전형적인 DPN의 확산 메커니즘을 보였다.

Abstract: Dip-pen nanolithography(DPN) is an atomic force microscope (AFM) based method of generating nano- or micro-patterns. This technique has been used to transfer various ink materials on the substrate through water meniscus formed between AFM tip and the substrate surface. In this study, the heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyltrimethoxysilane (HDFDTMS) ink materials were coated on the pre-coated AFM tip surface with the HDFDTMS molecules. When the tip brought into contact with the hydroxyl-functionalized silicon surface, HDFDTMS ink molecules have been successfully transported from the tip onto the surface via water meniscus. The created array and passivation area showed stable structures on the surface, and the transport of ink materials from the AFM tip to the surface followed linear increase in pattern size with contact time.

Keywords: Atomic force microscopy, Dip-pen nanolithography, Silane coupling, Array pattern

1. 서론

1999년 노스웨스턴 대학의 Chad A. Mirkin교수에 의해 개발된 답펜 나노리소그래피(Dip-pen Nanolithography, DPN)는 원자 힘 현미경(atomic force microscopy, AFM)을 기반으로 하는 기술이다[1-2]. AFM 탐침 끝에 작은 분자들을 코팅하여 기판 표면에 접촉시키면 탐침과 기판 사이에 만들어진 물 메니스커스를 통해 탐침에 코팅된 분자들이 이동하여 기판 표면으로 전이되는 방식으로, 이때 패턴 크기는 온도, 습도, 탐침의 접촉시간 등에 의존한다[3-4]. 최초의 DPN 모델은 금 기판 위에

티올(thiol)기를 가진 octadecanethiol(ODT) 분자들을 전이시킨 연구로, 기판 표면에 형성된 Au-S 결합과 탄화수소 사슬 간의 van der waals 인력을 통해 전이된 단분자막이 안정화되는 것이었다. 이후, 매우 많은 DPN 관련 연구가 진행되어 고분자, 나노입자, 항체, 세포 등 사용 가능한 잉크 물질의 영역이 확대되었다[5-10]. 탐침의 크기가 작기 때문에 코팅되는 잉크의 양이 적은 단점을 극복하기 위하여 하이드로젤 물질로 탐침을 코팅하거나 탐침에 잉크 저장공간을 확보하는 등의 탐침 관련 연구도 크게 증가하였다[11-12]. 현재 DPN은 나노 또는 마이크로 수준에서 물질을 패턴화하고 조작, 가공, 측정하는 등 다양한 기반 기술을 제공하고 있다[13].

[†] Corresponding author: Jung-Hyurk Lim (jhlum@ut.ac.kr)

실란 커플링제는 유리나 산화물의 표면 개질에 널리 사용되고 있는 대표적인 물질로, SiH_4 의 수소를 알킬기, 할로젠기, 수산기 등으로 치환한 다양한 유도체가 사용되고 있다[14]. 기판 표면의 하이드록시기와 축합에 의한 silanization 반응으로 간단하고 빠르게 표면을 친수성, 소수성, 또는 기능성을 부여한 성질로 변화시킬 수 있다[15-16].

최근, 다양한 형태의 마이크로 디바이스 제조 기술이 발달하면서 마이크로/나노 표면처리 및 코팅 기술이 점점 중요해지고 있다[17]. 디바이스 구성 부분의 소수성 코팅을 통해 수분을 차단하거나 방오 처리를 하는 등 원하는 크기와 형태로 나노/마이크로 코팅막을 형성할 기초 기술이 필요한 시점이다.

본 연구에서는 직접 패터닝법(direct-write method)인 DPN 기술을 이용하고 초소수성 물질인 불소 실란 커플링제 (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl-trimethoxysilane, HDFDTMS)를 잉크로 사용하여 고체 기판 위에 dot 어레이 및 passivation 패터닝 제조 연구를 고찰하고자 한다. Silicon oxide 재질의 AFM 탐침 표면을 개질하여 잉크 물질인 HDFDTMS와 silanization 반응을 통하여 먼저 코팅막을 형성시켜 잉크 용액과의 젖음성을 확보한 후, 잉크 용액을 dip-coating하여 DPN 패터닝을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

본 연구의 나노 패턴 제조를 위해 사용된 불소실란은 heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyltri-ethoxysilane (SY-SH001, Sooyangchemtec Co., Korea)을 사용하였고, 용매로 사용된 toluene(99.7%), acetone, methanol 등은 Sigma-Aldrich로부터 구매하여 사용하였다. 탐침 및 기판의 표면 산처리를 위해 hydrogen peroxide, sulfuric acid (Sigma-aldrich)를 혼합한 piranha 용액($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (70:30(v/v)))을 제조하여 사용하였다.

Atomic force microscopy는 XE-100 AFM system (Park systems, Inc., Korea)을 사용하였으며, 모든 DPN 실험 및 패턴의 측정 또한 본 기기를 통해 수행되었다. 어레이 제조를 위한 DPN실험은 AFM contact mode에서 진행하였고 어레이의 topography 이미지는 탐침을 교환하여 AFM contact 또는 non-contact mode에서 측정하였다. AFM 탐침은 silicon oxide 재질의 cantilever (resonance frequency 350 kHz, spring constant 40 N/m, Mikromasch)를 사용하였다. AFM 탐침의 코팅은 전자 주사현미경 (scanning electron microscopy, SEM, JSM-6700, JEOL, Japan)을 이용하여 확인하였다.

2.2. 탐침 및 기판 표면처리

AFM 탐침의 silicon oxide 표면에 하이드록시기를 생성하기 위해 탐침을 80°C 의 piranha 용액에 15분간 담근 뒤, 증류수로 3회 세척하고 질소 가스로 건조하였다. HDFDTMS toluene 잉크 용액 (HDFDTMS:toluene 4:6(v/v))을 제조하여 산처리된 AFM 탐침을 30분간 넣어 dip-coating 방법으로 HDFDTMS 코팅막을 제조하였다. 단분자막 두께 이상의 코팅막을 형성시키기 위해 별도의 세척과정 없이 24시간 동안 공기 중에 그대로 두어 충분한 silanization 반응이 진행되도록 하였다.

기판은 실리콘 웨이퍼를 적당한 크기로 잘라 세척하고, AFM 탐침의 표면 산처리 과정과 동일한 방법으로 piranha 용액으로 처리한 뒤, 세척 및 건조작업을 거쳐 2시간 이내에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 잉크 용액의 코팅

AFM 탐침의 silicon oxide 표면을 개질하지 않고 그대로 사용하거나 piranha 산처리만 한 경우, 산화막 또는 하이드록시기로 이루어진 표면과 toluene 잉크용액과의 젖음성 저하로 잉크 용액이 코팅되지 않거나 매우 불균일하게 코팅되어 DPN 기술을 통한 나노어레이 패턴이 제조되지 않았다.

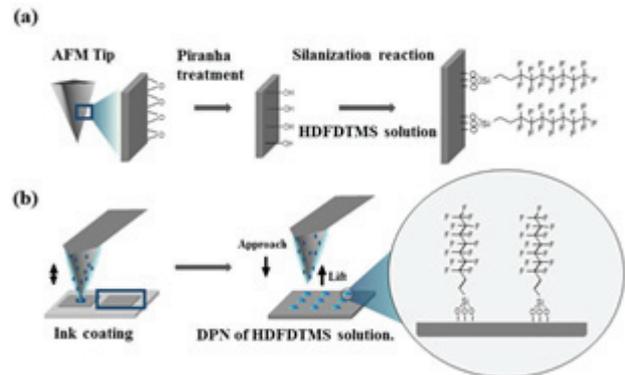


Figure 1. Schematic representation of the stepwise process for (a) AFM tip modification and (b) DPN patterning

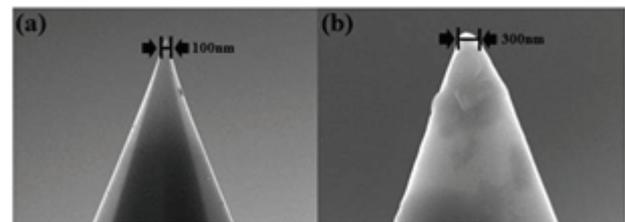


Figure 2. SEM images of (a) bare and (b) HDFDTMS-coated tip.

따라서, 잉크 용액과 동일한 물질로 탐침 표면에 먼저 코팅막을 형성시켜 젖음성을 향상시킨 후, HDFDTMS 잉크 용액을 코팅하여 패터닝하는 것이 중요하다. AFM 탐침 표면처리 과정과 실리콘 웨이퍼 기판 표면에 나노어레이를 제조하는 DPN 과정의 모식도를 Fig 1. 에 나타내었다. Fig 1(a). 을 보면, AFM 탐침의 표면은 탐침 표면의 hydroxyl 그룹과 잉크 분자의 trimethoxysilane 사이에 silanization 반응을 통하여 HDFDTMS막이 안정되게 코팅되는데 코팅 전후의 SEM 이미지를 Fig 2. 에 나타내었다. Bare 탐침(a)과 비교해서 전체적으로 약 100 nm 정도의 코팅막이 형성된 것을 볼 수 있으며, 단분자막이 아닌 multilayer로 코팅막이 형성되었다는 것을 알 수 있다.

3.2. 딥펜 나노리소그래피 어레이 제조 및 특성

위 사전 코팅된 AFM 탐침을 HDFDTMS 잉크 용액에 약 3-5초 동안 접촉시키고 꺼낸 뒤 AFM 마운트에 부착하여 Fig 1(b). 에서와 같이 DPN 패터닝을 수행하였다. Fig 3. 은 잉크가 코팅된 탐침을 실리콘 웨이퍼 기판에 접촉시킨 시간에 따른 dot의 크기변화를 관찰한 결과이다. Topography 이미지(a)의 아래로부터 각각 10초, 30초 그리고 60초의 접촉시간을 갖는 세 개의 dot들을 제조하였다. Fig 3(b). 의 line profile에서 보듯, 10초의 접촉시간인 경우 직경은 약 1,100 nm 두께는 약 70 nm인 dot이 형성되었고, 접촉시간을 30초와 60초로 늘린 경우 직경과 두께가 각각 1,200 nm와 1,400 nm 그리고 85 nm와 110 nm로 증가하였다. 탐침과 기판 표면과의 접촉시간에 따른 dot 직경의 크기 증가

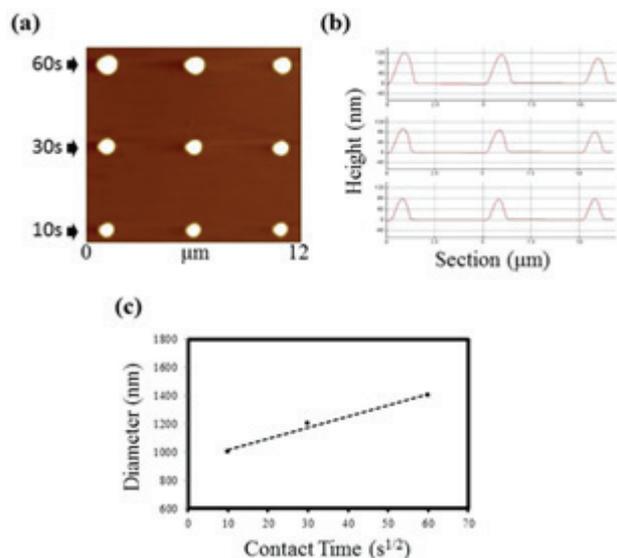


Figure 3. (a) AFM topography image of HDFDTMS array depending on contact times. (b) The line plot taken through pattern of (a). (c) The plot of dot diameter vs square root of contact time.

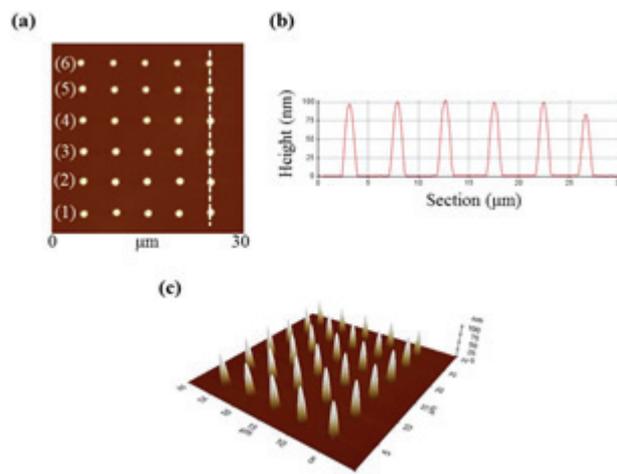


Figure 4. (a) AFM topography image of HDFDTMS dots array. (b) The cross-sectional height profile of the line in (a). (c) 3-dimensional image of (a).

는 DPN 과정의 중요한 요소로 접촉시간 t/2에 대한 직경 변화를 Fig 3(c). 에 도시하였고 직선이 얻어진 것을 보여준다. 이러한 결과는 HDFDTMS dot 형성이 DPN 과정의 전형적인 diffusion mechanism을 따른다는 증거이다[18]. 소수성 물질임에도 불구하고 탐침과 기판 사이에 형성된 물 메니스커스를 통해 탐침 표면에 코팅된 분자들이 확산을 통해 기판 표면으로 전이된다는 것을 보여준다.

Fig 4. 는 한번 잉크 코팅한 탐침을 사용하여 시간 간격에 따른 탐침의 dot 제조 내구성을 실험한 결과이다. Topography 이미지(a)는, 다섯 개의 dot을 형성시킨 후(1), 각각 5분(2), 10분(3), 20분(4), 30분(5), 그리고 60분(6) 동안 차례대로 탐침을 공기 중에 방치한 후 다시 dot들을 제조한 결과를 보여준다. 최초 dot을 제조한 후 약 2시간 후에 제조한 dot들까지 크기가 거의 유사한 것을 볼 수 있다 (Fig 4 (b). line profile and (c) 3D image). 미리 HDFDTMS 코팅막을 형성한 탐침 표면에 많은 잉크 용액이 효율적으로 코팅되고 또한 용매로 쓰인 toluene에 의하여 공기 중의 수분이 차단되어 self-silanization을 방지한 것으로 판단된다. 일반적으로 잘 알려진 DPN 공정의 제한된 잉크의 양이나 짧은 작업시간을 고려하면 매우 고무적인 결과로 볼 수 있다.

본 기술을 이용하여 마이크로 크기에서의 코팅 또는 보호막 제조 기능을 테스트하기 위해 각각 1 μm x 1 μm, 2 μm x 2 μm의 면적을 잉크 코팅된 탐침으로 scanning하여 passivation 층을 형성하는 실험을 수행하였다. Scan rate은 각각 4 Hz, 2 Hz였으며, 패터닝을 종료한 후 바로 메탄올에 washing하여 표면의 하이드록시 그룹과 반응한 단분자층만 남기고 멀티층은 모두 녹여내도록 의도하였다. Fig 5. 는 두 패턴의 lateral force microscopy(LFM) 이미지이다. 단분자막은 두께

가 얇아서 topography mode로 측정되지 않았으며, 탐침 끝과 표면과의 friction force를 측정한 LFM 이미지로 패턴을 확인할 수 있었다. 탐침의 스캔 방향에 따라 trace(위)와 re-trace(아래)인 경우 texture가 다른 것으로 보아 실리콘 기판과는 다른 화학적 물질임을 알 수 있으며, DPN 연구의 전형적인 소수성 물질인 octadecanethiol 잉크의 LFM 이미지와 동일한 양상을 보이는 것으로 보아 소수성 HDFDTMS 단분자막이 코팅된 것으로 판단할 수 있다[19].

4. 결론

본 연구에서는 초소수성 분자인 불소 실란을 잉크 용액으로 제조하여 딥펜 나노리소그래피 기술을 통해 어레이를 제조하는 패턴링 과정을 고찰하였다. AFM 탐침과 기판 사이의 접촉시간에 따른 dot 크기의 변화로부터 HDFDTMS 패턴링은 탐침과 기판 사이의 물 매니스커스를 통해 전이되는 전형적인 diffusion mechanism을 따른다는 것을 알 수 있었다. AFM 탐침 표면을 잉크용액과 동일한 물질로 사전 코팅하여 젖음성을 증가시키는 것이 코팅 효율을 높이는데 중요하였다. 본 기술을 이용하면 원하는 면적 및 위치에 단분자막 두께로 초소수성 passivation 층을 형성시킬 수 있으며, 마이크로 디바이스나 센서 등의 미세 표면의 처리/조작에 활용될 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 한국교통대학교의 해외파견연구교수 지원금을 받아 수행한 연구임.

References

1. R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin, *Science*, **283**, 661, (1999).
2. L. Fu, X. Liu, Y. Zhang, V. P. Dravid, C. A. Mirkin, *Nano Lett.*, **3**, 757, (2003).
3. J. Jang, S. Hong, G. C. Schatz, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.*, **115**, 2721, (2001).
4. H. G. Jung, C. K. Dalal, S. Kuntz, R. Shah, C. P. Collier, *Nano Lett.*, **4**, 2171, (2004).
5. J. H. Lim, D. S. Ginger, K. B. Lee, J. S. Heo, J. M. Nam, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2309, (2003).
6. D. S. Choi, S. H. Yun, Y. C. An, M. J. Lee, D. G. Kang, S. I. Chang, H. K. Kim, K. M. Kim, J. H. Lim, *Biochip Journal*, **1**, 200, (2007).
7. Y. H. Shin, S. H. Yun, S. H. Pyo, Y. S. Lim, H. J. Yoon, K. H. Kim, S. K. Moon, S. W. Lee, Y. G. Park, S. I. Chang, K. M. Kim, J. H. Lim, *Angew. Chem.*, **122**, 9883, (2010).
8. E. J. Peterson, B. L. Weeks, J. J. De Yoreo, P. V. Schwartz, *J. Phys. Chem.*, **108**, 15206, (2004).
9. M. Hirtz, A. Oikonomou, T. Georgiou, H. Fuchs, A. Vijayaraghavan, *Nature Communications*, **4**, 2591 (2013)
10. W. M. Wang, R. M. Stoltenberg, S. Liu, Z. Bao, *ACS Nano.*, **2**, 2135, (2008).
11. J. E. Kim, Y. H. Shin, S. H. Yun, D. S. Choi, J. H. Nam, S. R. Kim, S. K. Moon, B. H. Chung, J. H. Lee, J. H. Kim, K. Y. Kim, K. M. Kim, J. H. Lim, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 16500, (2012).
12. C. C. Wu, H. Xu, C. Otto, D. N. Reinhoudt, R. G. H. Lammertink, J. Huskens, V. Subramaniam, A. H. Velders, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7526, (2009)
13. K. Salaita, Y. H. Wang, C. A. Mirkin, *Nature Nanotechnology*, **2**, 145, (2007).
14. Y. J. Ji, Y. J. Shin, Y. R. Shin, J. Y. Kim, Y. S. Yoon, J. S. Shin, *Journal of Adhesion and Interface*, **7**, 10, (2006).
15. J. A. Howarter, J. P. Youngblood, *Macromolecules*, **40**, 1128, (2007).
16. B. Bhushan, D. Hansford, K. K. Lee, *J. Vac. Sci. Technol.*, **24**, 1197, (2006)
17. Y. Wang, B. Bhushan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 743, (2015).
18. A. Hernandez-Santana, E. Irvine, K. Faulds, D. Graham, *Chem. Sci.*, **2**, 211, (2011)
19. A. Ivanisevic, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7887, (2001).