

## Template stripped method와 톨렌 반응을 이용한 매우 평평한 은기판 제조에 관한 연구

김영희 · 최한규\*

군산대학교 화학과

(접수 2022. 12. 20; 게재확정 2023. 1. 5)

### Fabrication of Ultraflat Silver Film Using Template Stripped Method and Tollen's Reaction

Young Hee Kim and Han-Kyu Choi\*

Department of Chemistry, Kunsan National University, Gunsan, 54150, Korea.

\*E-mail: hchoi@kunsan.ac.kr

(Received December 20, 2022; Accepted January 5, 2023)

주제어: Template stripped, 톨렌 반응, 매우 평평한 필름

Key words: template stripped, Tollen's reaction, ultraflat film

표면증강라만산란(surface-enhanced Raman scattering)<sup>1</sup>은 라만 분광법의 가장 큰 단점인 라만 산란 단면적(Raman scattering cross-section)이 매우 작은 점을 극복하여 매우 적은 양의 시료도 쉽게 검출이 가능한 분광법이다. 이러한 장점으로 인해 생물학적 응용,<sup>2</sup> 환경 분석<sup>3</sup> 및 표면에서 일어나는 화학 반응의 관찰<sup>4</sup> 등에도 널리 활용된다. 표면증강라만산란은 그 신호 증폭의 매커니즘이 크게 전자기장 증폭 효과<sup>5</sup>와 화학적 증폭 효과<sup>6-8</sup>로 나뉜다. 전자기장 증폭 효과는 두 금속 사이 매우 좁은 틈에 분자가 놓여 있을 때 빛을 입사하면 빛의 진동수에 따라 금속 입자 내부의 자유 전자가 집단적인 진동을 하게 되어 전자기장을 증폭시키는 것이다. 그 크기는 대략  $10^8 \sim 10^{10}$  배 정도로 알려져 있다. 화학적 증폭 효과는 금속 입자와 분자 사이의 상호작용에 의한 증폭 효과로 그 효과는 대략  $10 \sim 10^2$  배 정도로 알려져 있다. 수치상으로 알 수 있듯이 라만 신호 증폭의 대부분을 차지하는 것은 전자기장 증폭효과이다. 따라서 라만 신호의 증폭을 극대화하기 위해서는 전자기장 증폭 효과를 최대화할 수 있는 금속 구조를 만드는 것이 중요하다. 이를 구현하기 위해서 표면증강라만산란을 위한 기판 만드는 연구도 활발히 진행되어왔다.<sup>9,10</sup> 그 중에서도 누구나 쉽게 사용할 수 있는 방법이 톨렌 반응(Tollen's reaction)을 활용한 것이다.<sup>11</sup> 톨렌 반응은 물질 내 알데히드의 존재를 감지하기 위해 사용되는 반응인데 이 반응은 용액에 녹아있던 은이온을 질산은과 수산화나트

륨과 같은 환원제 용액으로 환원하여 표면에 은거울을 생성하는 반응이다. 이렇게 생성된 은 기판은 경제적이고 만드는 과정이 단순하며 표면에 무질서한 매우 작은 금속 간극을 형성하기에 용이하다. 이렇게 형성된 금속 간극에 측정하고 싶은 분자를 위치시키고 레이저를 조사하면 표면증강라만산란 신호가 매우 잘 나오게 된다. 하지만 이렇게 만든 기판은 불규칙하게 생성된 금속 간극에 의해 신호의 세기 및 신호 검출 위치가 불규칙한 단점이 존재한다. 따라서 이러한 단점을 극복하여 라만 신호를 원하는 위치에서만 선택적으로 얻을 수 있는 기판의 제작은 매우 중요하다.

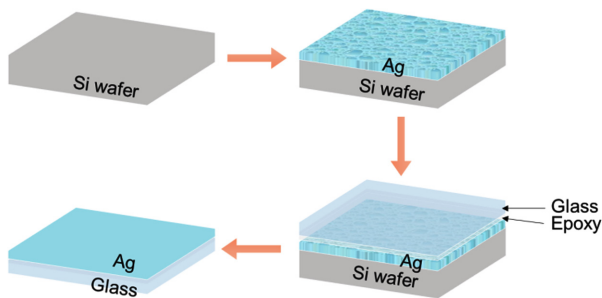
라만 신호를 원하는 곳에서만 선택적으로 얻으려면 매우 좁은 금속 간극을 선택적으로 생성하고 그 이외의 영역에는 금속 간극이 없는 평평한 표면을 만드는 것이 중요하다. Template stripped method는 매우 평평한 금속 기판을 만들기 위한 최적의 방법이라고 알려져 있다.<sup>12</sup> 하지만 기존의 방법들은 e-beam evaporator 혹은 thermal evaporator 같은 공정 장비를 이용한 방법들이었다. 하지만 이러한 방법들은 공정에 들어가는 시간과 노력이 많고 장비의 금액 및 사용료가 비싸 쉽게 만들기 어려운 한계가 있다. 따라서 이러한 공정 과정을 매우 단순하고 저렴하게 만드는 것이 효율성의 측면에서 매우 중요하다.

본 연구에서는 은거울 반응과 template stripped method를 활용하여 공정 장비가 없는 조건하에서 매우 평평한

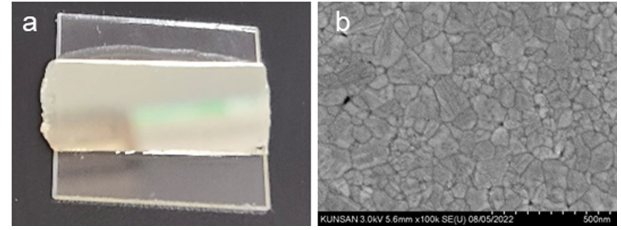
은기판을 만들고 이 기판에서 보이는 라만 신호를 검출하고자 한다. 일반적으로 은 기판은 라만신호가 매우 잘 나온다고 알려져 있다. 하지만 이는 생성된 표면의 거칠기에 기인한 효과이고 본 연구에서 제안하는 방법으로는 화학 반응이 진행되지 않는 매우 평평한 필름을 만들려고 한다. 또한 우리가 제안하는 방법은 비싼 장비를 사용하지 않고 간단한 화학 반응을 통해서 가격 효율성을 극대화하여 평평한 은 필름을 만드는 것이다. 생성된 은 필름의 표면을 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM)으로 측정하였을 때 결정립계(grain boundary)의 형성이 잘 되었음을 알 수 있다. 또한 은나노 구조하에서 광화학 반응이 매우 잘 진행된다고 알려진 4-nitrobenzenethiol (NBT)<sup>4,13</sup>을 자기조립단층(self-assembled monolayer)으로 형성하고 라만 측정을 하였을 때 오랜 시간이 지나도 광화학 반응이 진행되지 않는 것을 통해 평평한 필름이 잘 형성되었음을 알 수 있었다.

은거울 반응 시약은 다음과 같이 준비한다. 질산은 용액( $\text{AgNO}_3$ , 99%, Sigma Aldrich, 0.1 M, 40 mL)을 삼각 플라스크에 넣고 진한 암모니아수(ammonium hydroxide, 25~28%, 덕산 종합 과학, 15 M)를 스포이트로 방울방울 넣어주면서 저어준다. 생성된 갈색 침전( $\text{Ag}_2\text{O}$ )이 다시 녹을 때까지 첨가한 후 수산화 칼륨 용액(KOH, 99.9%, 덕산 종합 과학, 2.51 M, 20 mL)을 넣어준다. 갈색으로 변한 용액의 색이 다시 투명해질 때까지 진한 암모니아수(15 M)를 방울방울 넣어주며 저어주면 은거울 반응 시약이 완성된다.

Fig. 1은 매우 평평한 은박막 기판 제조 방법의 모식도이다. 실리콘 웨이퍼(Si wafer)를 적당한 크기로 자른 후 에탄올로 5분씩 두 번 초음파 세척하고 증류수로 5분씩 두 번 초음파 세척하고 건조한다. 페트리 접시위에 실리콘 웨이퍼를 넣고 글루코스(D-glucose, 99%, 덕산 종합 과학, 8.91 M, 2 mL)와 위에서 제조한 은거울 반응 시약(15 mL)을 넣고 흔든다. 색이 투명색이었다가 검은 색으로 변하게 되고 점차 갈색으로 변하게 된다. 반응이 끝나면 실리콘 웨이퍼를 꺼내 증류수로 세척하고 실온에서 건조시



**Figure 1.** Schematic diagram of fabrication procedure of template stripped Ag film.

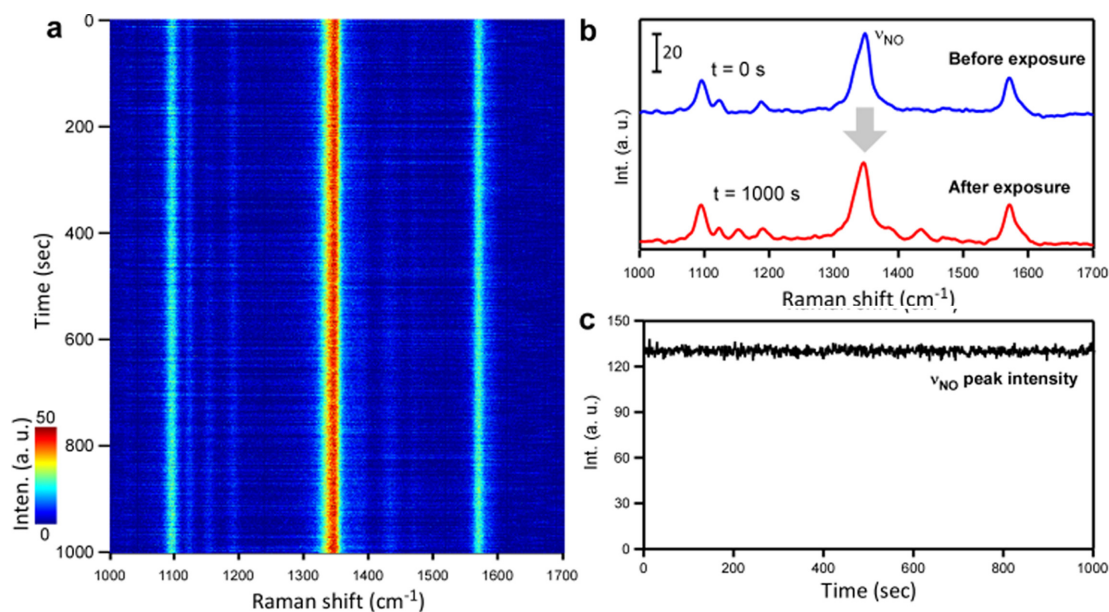


**Figure 2.** (a) Photograph of template stripped Ag film (b) SEM image of ultraflat Ag surface.

킨다. 작게 자른 슬라이드 글라스(Duran wheaton kimble, 3×1 inch, Germany)위에 광학 에폭시(Norland optical adhesive 61, LOT493, Norland product)를 한 두 방울 떨어트리고 은 이 코팅된 실리콘 웨이퍼를 붙인다. 광학 에폭시가 굳을 수 있도록 자외선 램프(320~400 nm)를 24시간 동안 쬐어 주고 실리콘 웨이퍼를 떼어내면 슬라이드 글라스 위에 평평한 은 박막이 만들어진다.

Fig. 2a는 template stripped method를 통해 만든 표면의 사진 이미지이다. 은 표면이 비어있는 곳 없이 잘 만들어졌음을 알 수 있다. Fig. 2b는 template stripped method를 사용해 만든 은 필름 표면을 SEM(Hitachi, SU8220)을 통해 측정한 이미지이다. 은 표면에 결정립계가 잘 형성된 모양을 볼 수 있는데 이는 일반적인 template stripped method 방식의 필름 중 매우 평평한 필름에서 보이는 형태이다.<sup>14</sup> 이를 통해 은 표면이 매우 평평하게 잘 형성된 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 우리가 제안한 방식으로 만든 은 기판에 NBT 분자를 흡착시킨 후 표면증강라만산란 신호를 얻은 것이다. 라만 스펙트럼을 측정하기 전에 평평한 은 기판을 NBT(10 mM, 50 mL)용액 안에 잠길 정도로 2시간동안 넣어 자기조립단층을 형성한다. 여러층으로 생성되었을 분자들을 제거하기 위해 에탄올로 충분히 씻어준 후 실온에서 건조시키고 라만 스펙트럼 측정을 한다.<sup>4,15</sup> 라만 스펙트럼은 직접 조립한 라만 분광기로 측정하였다. 라만 분광기는 고배율 대물 렌즈(Plan Apochromat, 100x, 1.4 NA, Olympus)가 장착된 공초점 도립 현미경(IX 73, Olympus)에 EM-CCD 카메라(iXon 897, Andor) 기반 분광기(Kymera 328i, Andor), 레이저( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$ , 25-LHP-925-230, Melles Griot)로 구성되어 있다. 모든 데이터는 633 nm laser로 스펙트럼 하나당 1초동안 데이터를 받았다. NBT분자는 빛을 받아 광촉매반응을 거쳐 4,4'-dimercaptoazobenzene(DMAB)으로 쉽게 잘 변한다고 알려져 있다.<sup>4,16</sup> 만약 은 표면이 조금이라도 거칠다면 레이저를 입사할 때 화학 반응이 매우 잘 진행할 것이라고 예상할 수 있다. 하지만 Fig. 3b를 보면 레이저를 입사하기 전후의 스펙트럼을 통해 광화학 반응



**Figure 3.** (a) Time-resolved SERS spectra of ultraflat Ag film. The Raman shift (measured in  $\text{cm}^{-1}$ ) is plotted on the horizontal axis and the time (measured in seconds) is plotted on the vertical axis. The intensities of SERS peaks are represented by the colors in the image (as shown in the color scale in the inset). (b) SERS spectra of before (blue line) and after (red line) laser irradiation (c) time trace of SERS intensity of  $\nu_{\text{NO}}$  peak sampled from (a).

이 전혀 진행되지 않았음을 알 수 있다. Fig. 3c는  $1350 \text{ cm}^{-1}$ 에 해당하는  $\text{NO}_2$ 의 대칭 진동 모드의 시간에 따른 세기 변화 그래프이다.  $1350 \text{ cm}^{-1}$ 에 해당하는 피크는 반응물인 NBT의 양에 비례하는데 그래프에서 보이는 것처럼 이 피크의 라만 신호 세기가 오랜 시간 측정하여도 변화하지 않는 것을 알 수 있다. 이를 통해 빛을 입사하여도 반응물인 NBT가 사라지지 않는다는 것을 알 수 있다. 또한 새로운 피크가 생성되지 않았다는 것은 생성물인 DMAB가 생성되지도 않는 것을 알 수 있다. 따라서 매우 평평한 표면에서는 광화학 반응이 진행되지 않는 것을 통해 우리가 제안한 기판이 잘 만들어졌음을 알 수 있다.

요약하면, 우리가 제작한 매우 평평한 은필름에서는 아주 작은 간극도 만들어지지 않아 광화학반응이 진행되지 않았다. 따라서 template stripped 방법을 활용하면 미세한 간극이 형성되지 않은 매우 평평한 필름을 만들 수 있다는 것을 발견했다. 또한 라만 신호의 세기도 레이저를 오랜 시간 조사하여도 변하지 않는 것으로 보아 레이저 빛에 의한 분자의 변형도 일어나지 않음을 알 수 있다. 본 연구는 template stripped method를 화학적 방법을 통해 새롭게 제안한 방법으로 거대한 장비가 없이도 반도체를 만드는 공정에 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

**Acknowledgments.** 본 연구는 김영희 학생의 군산대학교 화학과 졸업논문집(제 25회)에 수록된 내용을 기반으로

제작하였음. 이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2020R1C1C1012200).

## REFERENCES

1. Stiles, P. L.; Dieringer, J. A.; Shah, N. C.; Duyne, R. P. V. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, *1*, 601.
2. Abalde-Cela, S.; Aldeanueva-Potel, P.; Mateo-Mateo, C.; Rodríguez-Lorenzo, L.; Alvarez-Puebla, R. A.; Liz-Marzán, L. M. *J. R. Soc. Interface* **2010**, *7*, S435.
3. Ong, T. T. X.; Blanch, E. W.; Jones, O. A. H. *Sci. Total Environ.* **2020**, *720*, 137601.
4. Choi, H.-K.; Park, W.-H.; Park, C.-G.; Shin, H.-H.; Lee, K. S.; Kim, Z. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4673.
5. Camden, J. P.; Dieringer, J. A.; Zhao, J.; Van Duyne, R. P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1653.
6. Campion, A.; Kambhampati, P. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 241.
7. Lombardi, J. R.; Birke, R. L. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 734.
8. Otto, A. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, 497.
9. Bai, S.; Sugioka, K. *Light: Advanced Manufacturing* **2021**, *2*, 186.
10. Choi, H.-K.; Park, S.-M.; Jeong, J.; Lee, H.; Yeon, G. J.; Kim, D.-S.; Kim, Z. H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 2969.
11. Wang, Z.; Pan, S.; Krauss, T. D.; Du, H.; Rothberg, L. J.

- Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2003**, *100*, 8638.
12. Hegner, M.; Wagner, P.; Semenza, G. *Surf. Sci.* **1993**, *291*, 39.
13. Choi, H.-K.; Lee, K. S.; Shin, H.-H.; Kim, Z. H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4099.
14. Sanchez-Adaime, E.; Duché, D.; Escoubas, S.; Jangid, V.; Nony, L.; Moreau, A.; Lumeau, J.; Patrone, L.; Lebouin, C.; Escoubas, L. *Thin Solid Films* **2021**, *739*, 138978.
15. Sung, M. M.; Sung, K.; Kim, C. G.; Lee, S. S.; Kim, Y. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2273.
16. Choi, H.-K.; Lee, K. S.; Shin, H.-H.; Koo, J.-J.; Yeon, G. J.; Kim, Z. H. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 3008.
-