

근접장 주사 현미경(NSOM)을 이용한 금(Au) 나노입자의 패터닝과 기술응용

허갑수*, 장원석(한국기계연구원)

Nano-scale Au nanoparticles Pattern and Application by Using NSOM Lithography

K. S. Huh and W. S. Chang(Korea Institute of Machinery & Materials)

ABSTRACT

Self-assembled monolayers (SAMs) formed by the adsorption of alkanethiols, $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{X}$, where X is an organic functional group, onto gold surfaces have attracted widespread interest as templates for the fabrication of molecular and biomolecular microstructures. Previously photopatterning has been thought of as being restricted to the micron scale, because of the well-known diffraction limit. So, we have explored a novel approach to nanofabrication by utilizing a femtosecond laser coupled to a near-field scanning optical microscope (NSOM).

Key Words : Near-field scanning optical microscopy(근접장 주사 현미경, NSOM), femtosecond laser(펨토초 레이저), self-assembly(자기조립), Au nanoparticle(금 나노입자), photopatterning(광패턴), photooxidation mechanism(광산화 메커니즘)

1. 서론

분자들의 자기조립(self-assembly)은 나노기술의 원천기술로 분자들간에 서로 밀치거나 당기는 힘을 인위적으로 조작, 스스로 나노 구조를 이루도록 하는 것으로 질병진단에 응용되는 바이오칩(biochips), 나노튜브(nanotubes)를 비롯해 신소재, 고집적 반도체 분야 등에서 활용되고 있다. 그 대표적인 예로 금(Au)과 알칸티올(alkanthiol)분자간의 자기조립을 들 수 있는데, 금으로 코팅된 기판 위에서 알칸티올분자는 분자 스스로 일정한 배열과 규칙성을 갖고 기판위에 정렬하게 된다.^{[1][2][6]} 이는 화학적으로 고체표면 위(Au substrate)에 티올(thiol, -SH) 작용기의 강한 흡착에 의해서 그림(Fig. 1)과 같은 정렬된 분자구조 배열을 이루게 되는데, 알칸티올 단층 필름이 Au(111) 격자 위에 5.0 Å의 최근접 간격을 갖는 밀집한 구조로 만들어진다. 이러한 정렬성을 갖는 나노 구조물의 제작으로 다른 여러 가지 응용들이 가능하게 되었다.

자기조립 방식으로 제조된 금 기판은 근접장 주사 현미경(Near-field scanning optical microscopy,

NSOM)을 이용하여 나노패터닝(nanopatterning)을 구현하게 된다.

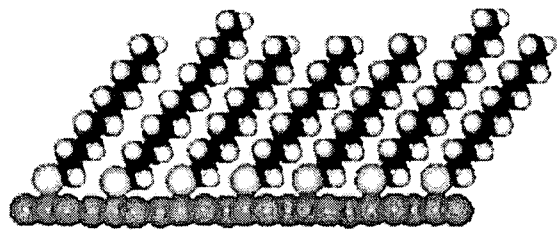


Fig. 1 Self-assembly of alkanethiol molecules on Au substrate

그러나, 지금까지는 나노패턴(nanopattern)을 구현하기 위해서 주로 노광기술(photolithography)이 이용되어 STM(Scanning Tunneling Microscopy)이나 AFM(Atomic Force Microscopy)과 같은 장비로 패터닝(patterning)이 이루어져 왔다. 그러나, 선폭이 100nm 이하로 떨어질 경우 천문학적인 장비 가격과 여러 가지 공정상의 문제점으로 인해 한계에 부

뒤틀리게 된다. 따라서 경제적, 기술적 한계를 극복할 수 있는 새로운 개념의 패터닝 방법이 절실히 요구된다. 근접장 주사 현미경(NSOM)은 STM이나 AFM과 같은 장비를 이용한 임프린트 리소그래피(imprint lithography)와 소프트 리소그래피(soft lithography)의 장점을 융합한 새로운 개념의 나노패터닝 기술이다.

이 기술은 펨토초레이저(femtosecond laser)를 근접장 주사 현미경의 개구부(aperture)에 통과시켜 얻어진 파장의 레이저를 이용하여 기판위에 패터닝을 하게된다. 특히 선풍은 다른 기술들에 비해 대략 수 마이크로 내지는 나노사이즈의 패터닝을 얻을 수 있다.^[1]

본 연구에서는 펨토초 레이저를 근접장 주사 현미경에 통과시켜 금 기판위에 자기조립된 알칸티올 분자의 패터닝을 관찰하고, 패터닝된 금 기판 표면 위에 금 나노입자가 선택된 영역에 한해 흡착(adsorption)을 하는 그 특성을 살펴보고자 한다.

2. 실험

2.1 금 나노입자의 제조 및 분산

금 나노입자(Au nanoparticle)의 제조는 refluxed methods를 이용하여 제조하게 되는데, 출발물질(starting materials)은 Hydrogen tetrachloroaurate(III) trihydrate(HAuCl₄, 99.94%, Aldrich)를 사용하여 합성을 한다. 제조된 금 나노입자는 특성상 시간이 경과할수록 입자간 응집(aggregation)이 일어나기 때문에 안정하면서도 응집현상이 일어나지 않도록 나노입자를 단분산(monodispersion) 시키기 위해 증류수(DI water)를 용매(solvent)로 사용하여 Citric acid를 첨가하고, 60°C에서 24시간 교반(stirring)시켰다. 합성된 금 나노입자의 특성을 살펴보기 위해 TEM(Transmission Electron Microscopy)과 Uv-Vis. Spectrum을 측정하였다.

2.2 알칸티올 분자의 자기조립

2.2.1 기판의 준비 및 세척(cleaning)

먼저 알칸티올 분자를 자기조립 하기에 앞서 실리콘 기판(Si wafer)위에 금(Au)을 sputtering 하게 되는데, 대략 100nm 사이즈를 갖는 두께로 얇게 증착시킨다. 여기서 금과 실리콘 사이에 결합촉진층(adhesion promoter)으로 크롬(Cr)을 20nm의 두께로 먼저 sputtering 한 다음 금으로 sputtering을 실시한다. 제조된 금 기판의 유기 오염 물질을 제거하기 위해 피라나(Piranha, H₂SO₄ : H₂O₂ = 3 : 1, (v/v))용액에

깨끗이 초음파 세척하고, sputtering 시 기판위에 생길수도 있는 금 나노입자를 제거하기 위해 RCA(NH₄OH : H₂O₂ : H₂O = 5 : 1 : 1, (v/v))용액으로 처리한다. 각각의 순서대로 기판을 담가두고 용액에 세척 후, 기판은 증류수(DI water)에 충분히 세척하고, 질소(N₂) 가스로 시편을 완전히 건조시킨다.

2.2.2 티올 용액의 제조와 자기조립

금 기판위에 자기조립시킬 알칸티올 분자는 두 종류를 사용했는데, 한가지는 Carbon chain 수가 12개인 Dodecanethiol과 다른 하나는 Carbon chain 수가 18개인 octadecanethiol을 사용하였다. 일반적으로 알킬 사슬(alkyl chain)의 탄소 개수가 12개 이상이면 비교적 안정적인 자기조립 박막을 형성할 수 있다고 알려져 있다.^[1]

알칸티올 분자는 에탄올(ethanol)을 용매로 사용하여 용액을 준비하고, 2mM의 농도로 금 기판을 50°C에서 25시간 정도 용액속에 담가두면 금 기판위에 알칸티올 분자들이 자기 조립 된다(Fig. 1). 완성된 시편은 에탄올과 증류수(DI water)로 여러 번 세척하고, 질소(N₂) 가스로 말린다.

2.3 근접장 주사 현미경을 이용한 나노패터닝과 식각(etching) 공정

금 기판위에 자기 조립된 알칸티올 분자는 펨토초레이저(femtosecond laser)를 광원(light source)으로 이용하여 근접장 주사 현미경(NSOM)을 통해 기판위에 패터닝을 한다.^[1] 이 때 광원으로 400nm 파장의 영역에 해당하는 에너지를 조사하여 패터닝을 실시했다.

이 때 에너지를 받은 알칸티올 분자는 빛을 조사 받은 영역에 한해서 광산화 반응이 일어나는데, 금 기판과 알칸티올 분자가 서로 해리되는 현상이 일어나게 된다. 패터닝을 마친 금 기판은 식각(etching)공정을 통해 광원에 의한 기판의 패터닝을 확인했다(Fig. 2).^[2]

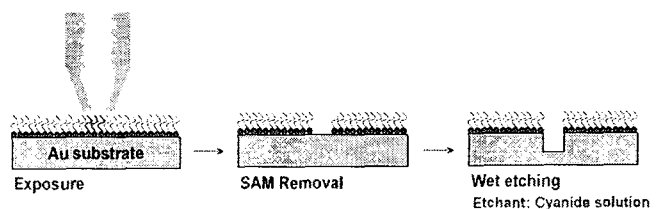


Fig. 2 Schematic diagram showing the Etching process

식각공정에 사용되는 용액은 ferri-/ferro 시안화

(cyanide)용액을 사용하는데, 그 비율은 부피비(v/v)로 0.001M K₄Fe(CN)₆, 0.01M K₃Fe(CN)₆, 0.1M Na₂S₂O₃, 1.0M KOH 용액을 각각 섞은 것을 사용한다.^[1] 제조된 용액은 30 분 이내에 사용하고, 빛에 민감하기 때문에 어두운 곳에서 식각을 한다.

2.4 기판위에서 금 나노입자(nanoparticles)의 자기조립

분산과정을 거친 금 나노입자는 citric acid 처리로 인해 입자표면이 음전하(negative charge)를 띠게 되고, 금 나노입자는 증류수(DI water)에 분산시킨다. 분산된 용액속에 금 기판을 상온(room temperature)에서 24 시간 동안 담그면, 담궈진 기판은 표면의 패터닝 된 특정자리의 광산화에 의해 전하를 띠게 되고, 기판의 표면은 금 나노입자와 정전기적(electrostatic) 인력에 의해 선택적으로 광산화된 자리에 결합 할 것으로 예상된다(Fig. 3). 기판위에 자기조립 시킨 금 나노입자를 전자 주사 현미경(Scanning electron microscopy, SEM)을 이용하여 특성을 파악하였다.

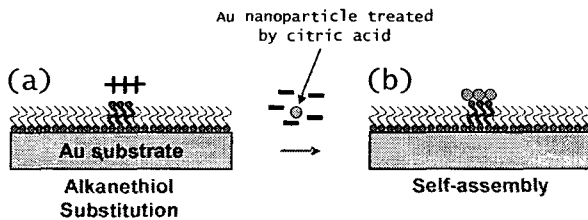


Fig. 3 Schematic diagram of self-assembly of Au nanoparticles onto substrate

3. 결과

3.1 금 나노입자의 특성

위에서 언급했던 바와 같이 refluxed method 로 합성하여 증류수(DI water)에 분산시킨 금 나노입자는



Fig. 4 TEM(Transmission Electron Microscopy) image of Au nanoparticles(size at 13nm)

TEM 측정결과 대략 13nm 의 균일한 크기(Fig. 4)를 나타냈다.

UV-Vis spectra 에서는 금 나노입자를 각각 두 가지 용매에 분산시켜 보았는데, 증류수와 에탄올에서도 각각 흡수대가 다른 결과를 보여주고 있다. 따라서 에탄올 보다는 물에서 분산시킨 금 나노입자가 자기조립에 더 적합하다고 볼 수 있다. 그러나 용매에 따른 입자의 분산 정도가 다를 수는 있으나 크기는 변하지 않는 것을 보여준다. 결과는 대략 520-530nm 영역의 파장대에서 흡수(absorption) peak(Fig. 5)를 갖는 특성을 보여주고 있다.

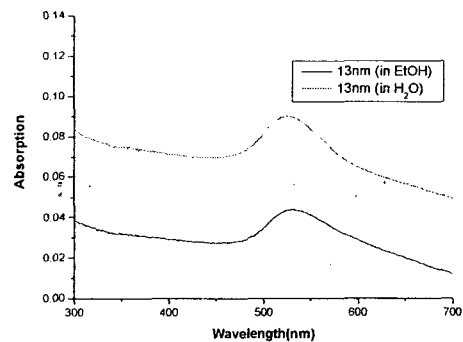
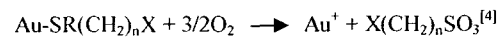


Fig. 5 Uv-Vis spectra of Au nanoparticles

3.2 티올(thiol)분자로 자기 조립된 금 기판의 특성

먼저 특성을 살펴보기 전에 금 기판위에 흡착되어 자기조립된 티올(thiol)분자의 광산화 메커니즘(photooxidation mechanism)을 살펴보자.

금 표면에 흡착된 티올분자는 head group 에 수소 분자가 떨어져 나가고, 황 분자가 금 표면의 자유 전자에 의해 강한 결합을 형성한다. 이렇게 형성된 표면에 UV 영역의 레이저가 조사되면, 먼저 탄소와 수소의 결합이 레이저에 의해 끊어지고 head group 의 황 분자가 주위의 산소와 결합하여 산화되는 반응을 일으킨다. 이러한 반응의 기본 화학반응식은 다음과 같다.



여기서 R 은 황과 결합해 있는 머리부분으로 thiol 의 경우는 수소이며, X는 작용기의 꼬리부분으로 본 실험에서는 -CH₃이다.

온도와 시간, 그리고 적당한 습도를 주고, 알칸티올 분자를 자기 조립한 박막이 기판위에 효과적으로 자기 조립이 이루어졌는지는 확인이 어렵다.

이유는 알칸티올 분자가 갖는 carbon chain 의 길

이가 2nm 안팎의 사이즈를 갖기 때문에 관찰하기에는 식별이 어렵기 때문이다. 따라서, NSOM 장비를 이용하여 금 기판위에 패터닝을 하고, etching 을 해서 다음과 같은 결과를 얻었다(Fig. 6).

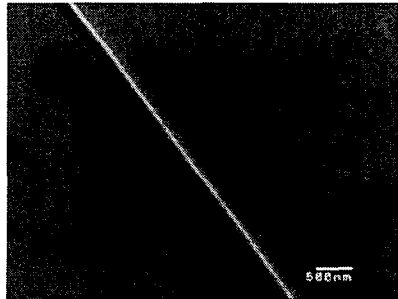


Fig. 6 Scanning electron microscopy(SEM) image of NSOM lithography after etching process

그림 6 에서는 관찰 결과를 토대로 전자 주사 현미경(SEM)으로 확인이 불분명했던 알칸티올 분자를 패터닝하고, 식각(etching)공정 뒤의 모습을 보여주고 있다. 펨토초 레이저를 광원으로 NSOM 을 통해 티올분자로 자기조립된 금 기판을 패터닝 하게 되었을 때 레이저의 광원에 의해 알칸티올 분자들이 금 기판에서 광산화 메커니즘에 의해 해리하게 되고, 식각공정을 통해 완전히 떨어져 나간 것을 확인했다.

또 한가지 우리가 주목 할 만한 사실은 패터닝에 의해 생긴 선폭은 NSOM 장비의 개구부(aperture) 크기에 따라 조절이 가능하다.^{[3],[7]}

3.3 금 나노입자(nanoparticles)의 자기조립

위 결과를 토대로 NSOM 으로 패터닝된 금 기판위에 금 나노입자를 자기조립 한 결과는 다음과 같다(Fig. 7).

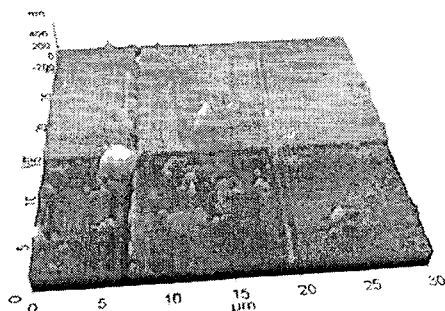


Fig. 7 AFM image of self-assembly Au nanoparticle array

금 나노입자는 기판위의 패터닝 된 자리(site)뿐만

아니라 그 주위에 붙어 있는 것을 확인했다. 이는 나노입자가 특정부위에만 흡착하는 것이 아니라 기판의 표면에서도 다른 결합력에 의해 기판에 흡착했을 가능성이 높고, 분산시킨 나노입자는 다시 기판위에서 응집되는 현상을 보여주었다.

4. 결론

본 연구를 통해 균일한 nm 크기를 갖는 금 나노입자를 합성하였고, 펨토초레이저를 광원으로 근접장 주사 현미경을 이용하여 티올분자로 자기조립된 금 기판의 패터닝을 보여 주었으며, 그 선폭은 200 ~ 300nm 의 크기를 갖는다.

기판에서의 금 나노입자 자기조립은 우선 금 나노입자는 패터닝 된 표면에 흡착이 가능하다는 것을 보여주었고, 특정부위에 붙이기 위해서는 입자의 분산방법, 나노입자와 기판 표면의 특성을 이해하고, 앞으로 더 많은 연구가 필요하다.

참고문헌

1. 최무진, 장원석, 김재구, 조성학, 황경현, 펨토초 레이저와 자기조립 박막을 이용한 나노스케일 패터닝, 대한기계학회논문집 A 권, 제 28 권, 제 9 호, pp. 1270-1275, 2004
2. 최무진, 장원석, 김재구, 조성학, 황경현, 유기 자기조립 단분자막의 레이저 포토 패터닝을 이용한 박막 미세 형상 가공 기술, 한국정밀공학 회지, 제 21 권, 제 12 호, pp.160-166, 2004
3. Sun, S., Chong, K, S, L., Leggett, G, J., 빛 olecular Nanostructures Fabricated by Photolithographic Process,? Lasers for Science Facility Programme Physics, pp. 150-151, 2001/2002.
4. Sun, S., Chong, K, S, L., Leggett, G, J., 빛 anoscale Molecular Patterns Fabricated by Using Scanning Near-Field Optical Lithography,? J. AM. CHEM. SOC, Vol. 124, No. 11, pp. 2414-2415, 2002
5. Miura, Y. F., Takenang, M. K., Thomas, G, Michael, G N., Graham, R. L., Lee, T. R., 빛 ettabilities of self-assembled monolayers generated from CF₃-Terminated Alkanethiols on Gold,? Langmuir, Vol. 14, pp. 5821-5825, 1998
6. Dojindo Molecular Technologies, Inc., 빛elf-Assembled Alkanethiol Monolyer,? Technical Bulletin, pp. 1-14, 2005
7. Lin, Y., Hong, M. H., Wang, W. J., Law, Y. Z., Chong, T. C., 빛ub-30nm lithography with near-field scanning optical microscope combined with femtosecond laser, Appl. Phys. A, A 80. pp. 461-465, 2005