

◆특집◆ NBiT 응용 잉크젯 프린팅 기술

정전기력을 이용한 마이크로/나노 프린팅 기술

김동수*, 이원희*, 신동윤*, 임현의*

Micro/Nano Printing Technology Using ElectroSpray Deposition(ESD)

Dongsoo Kim*, Wonhee Lee*, Dongyun Shin* and Hyuneui Lim**

Key Words : ESD (정전기유도증착), Stencil mask (스텐실 마스크), Printing (프린팅), Cell culture (세포배양)

1. 서론

마이크로/나노 패터닝기술은 초정밀전자기계시스템(MEMS), 반도체공정, 디스플레이공정 등에 중요하고 필수적인 기술이다. 패터닝을 하는 대상과 공정에 따라 많은 연구가 수행되어지고 있고 널리 쓰이고 있다. 금속이나 무기물을 패터닝하는 것은 크게 박막을 만드는 공정과 그 박막을 원하는 모양으로 만드는 공정으로 나뉘지고, 이 두 가지 공정의 조합으로 패터닝이 이루어진다. 박막을 만드는 기술로는 thermal deposition, sputtering, chemical vapor deposition 등이 일반적이고 그 박막을 패터닝하는 공정으로는 photolithographic patterning, lift-off, dry-shadow masking 등이 있다. 이러한 공정들을 이용해서 최근에는 복잡한 나노패턴도 가능하게 되었지만 photoresist를 기반으로 하는 공정들은 고온프로세스, 에칭과 현상을 위한 화학용액 때문에 유기물질 또는 생화학물질 등을 패터닝 하는데는 적당하지 않은 경우도 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 photoresist를 사용하지 않는 shadow mask 패터닝과 direct patterning 기술들이 사용되고 있다.

Direct patterning으로는 inkjet printing, micro spotting, micro contact printing 등이 있다¹⁻³. Inkjet printing은 물방울의 직진성 때문에 직경 10 μ m 이하의 물방울로 패터닝을 할 수 없고 패터닝포인트 단위로 하기 때문에 다면적을 패터닝하는 것은 많은 시간을 요구한다. Microspotting과 micro contact printing은 접촉을 해야 하는 공정이라서 접촉에 민감한 MEMS장치와 호환성이 좋지 않다는 단점이 있다. 또한 위에 열거한 방법들은 원리적으로 wet process 이므로 패터닝에 얼룩이 생김과 면이 고르지 않음을 피할 수 없다.

본 글에서는 direct patterning과 같은 wet process 기반이 아닌 dry process로 고속 다면적 마이크로/나노 패터닝이 가능한 정전기력을 이용한 프린팅 기술에 대해 간략히 소개하고자 한다.

2. 프린팅 시스템의 개념

스텐실 마스크(stencil mask) 를 이용한 프린팅은 금속 패터닝에서 쓰이는 resistless 스텐실 마스크 기술과 유사하다. 금속 패터닝에서의 resistless 스텐실 마스크 기술은 금속막을 증착한 후 photoresist를 이용해서 패터닝하고 에칭하는 방법과는 달리 원하는 모양으로 구멍이 난 스텐실 마스크를 기판위에 놓고 바로 thermal evaporation에 의해 증착해서 금속막을 선택적으로 패터닝하는 방식이다. Fig. 1은 EUROSENSORS XIV (August 2000)의 발표논문,

* 한국기계연구원 정보장비연구센터
Tel. 042-868-7152, Fax. 042-868-7176
Email kds671@kimm.re.kr

디지털 3차원 실물복제기 및 PEMS (printed electronic mechanical system)에 관심을 두고 연구활동을 하고 있다.

** 한국기계연구원 미래기술연구부

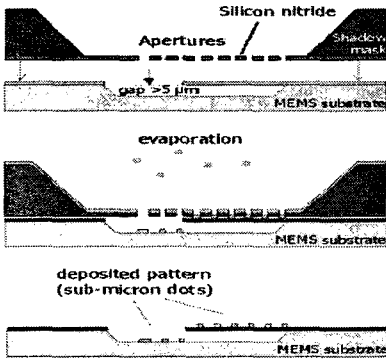


Fig. 1 Schematic diagram of Resistless stencil mask for metal deposition

"Dry lift-off patterning on fragile surfaces using MEMS shadow masks"에서 발취한 그림으로 금속의 resistless stencil mask 기술의 개념을 보여주는 대표적인 예이다⁴. 이 기술은 스텐실 마스크의 구멍의 크기를 나노단위로 만들면 나노패터닝이 가능하고, 마스크단위로 패터닝을 하기 때문에 포인트 단위로 패터닝을 하는 다른 기술들에 비해 고속으로 단면적을 패터닝할 수 있다는 장점이 있다. 정전기력을 이용한 프린팅은 바로 스텐실 마스크의 장점을 이용하는 방법이며, 나노입자가 녹아있는 액체를 작은 입자로 만들어 이것을 스텐실 마스크와 정전기장을 이용해서 기판위에 프린팅하는 기술이다.

시스템은 크게 나누어 분무기(atomizer), 스텐실 마스크, 정전기장 발생기(electrostatic field generator)로 구성된다. 그 개념은 Fig. 2로 설명할 수 있다. 분무기는 나노입자를 포함하고 있는 용액을 직경 수-μm 단위의 작은 물방울로 만드는 장치를 말한다. 이 장치는 우리 개념에 필수적인 요소이다. 예를 들어 잉크젯이나 일반 가습기처럼 큰 물방울을 만들면 건조 시간이 많이 걸리기 때문에 완전히 건조된 입자를 기판위에 고정할 수 없게 된다. 뿐만 아니라 스텐실 마스크가 나노단위의 패턴으로 되어있다고 하여도 건조된 입자가 너무 크면 그 나노 구멍을 통과할 수 없기 때문에 나노단위의 패턴을 할 수 없게 된다. 정전기력을 이용한 고정화방법이므로 분무기에 의한 미세입자를 형성 할 때에는 반드시 그 입자가 전하를 갖도록 용액을 대전시켜야 한다. 본 글에서는 정전기(electrostatic) 분무기를 소개하고자 한다.

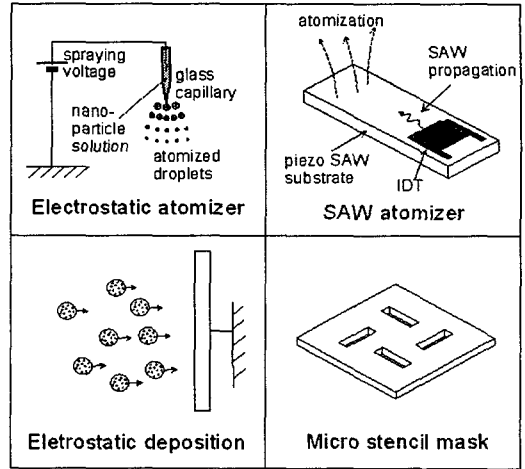


Fig. 2 System consist of electrostatic atomizer or SAW atomizer, electrostatic deposition, and stencil mask

분무기로 만들어진 대전된 입자들은 정전기력에 의해 기판으로 유도되고, 그 중간에 설치된 스텐실 마스크를 통과한 입자들만 프린팅 되는 구조이다.

3. 시스템 구성

3.1 정전기력을 이용한 분무기

정전기력을 이용한 분무기는 가는 모세관속에 용액을 주입하고 기판 사이에 수십 kV 이상의 고전압에 의한 정전기력으로 미세방울을 분사하는 기술로서 1950년대부터 물리학실험 등에 많이 사용되었고 최근에는 질량분석기의 ionizer로 널리 사용되고 있다⁵.

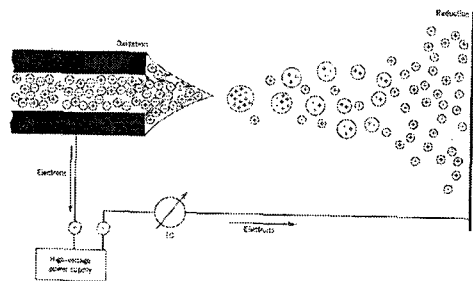


Fig. 3 Schematic diagram of electrostatic atomizing

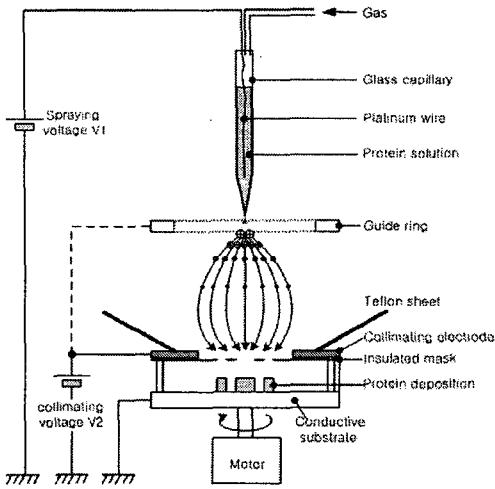


Fig. 4 Schematic diagram of electro spray deposition (ESD) device

Fig. 3과 같이 용액을 넣은 모세관과 그것과 대응하는 기관전극과 고전압전원으로 구성된다. 고전압이 모세관에 인가되면 전기장 집중효과에 의해 모세관 끝에 극도로 큰 전기장이 발생한다. 이때 모세관 끝에 발생하는 전기장의 세기 E_c 는 다음의 식으로 계산할 수 있다⁵.

$$E_c = \frac{2V_c}{r_c \ln(4d/r_c)} \quad (1)$$

여기에서 V_c :고전압, r_c :모세관 끝의 외경, d :모세관과 대응전극간의 간격이다. 전기장 집중의 세기는 고전압이 클수록, 모세관 끝의 외경이 작을수록 커진다.

이렇게 집중형성된 전기장은 용액이 들어있는 모세관 내부를 관통하게 되어 모세관 끝부분의 용액표면에는 전기이중층이 형성된다. 이중 정전하를 가지는 이온이 표면에 집중되어 표면이 불안정해지는 결과 콘이나 제트의 형태로 미세방울이 분사된다. 이때 분사된 미세방울은 전기장에 의해 유도되고 그 과정에 용매가 증발하여 축소 분할된다. 이 과정에서 극도로 작아진 입자로부터 이온이 발생되어 질량분석기 등의 검출기에 이용되고 있다. 본 연구에서는 질량분석계 등에 사용되는 electro spray ionizer와 달리 이온화되지 않은 입자를 기관에 원하는 패턴으로 수집하는 electro spray deposition 기술을 이용한다.

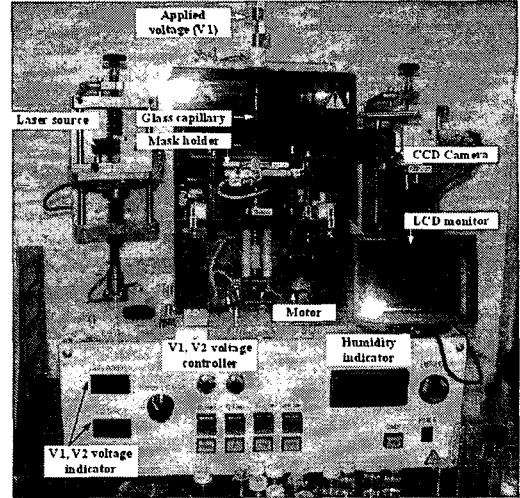


Fig. 5 Picture of developed ESD device

Table 1 Spec. of ESD device

항 목	사 양
최대 패턴 영역	10× 10mm
모세관 외경과 용량	외경 1.6mm / 최대 20 μ l
모니터링	반도체레이저와 CCD camera로 가시화
비디오카메라 배율	0.1 ~ 8배
최대전압	고전압(V1): 20kV 조준전압(V2): 5kV
기관의 최대 크기	26 × 76mm
본체 사이즈(mm)	500H × 750W × 300
전원 사이즈(mm)	300H × 460W × 400

3.2 ESD 장치

Fig. 4와 Fig. 5는 ESD의 개념도와 개발된 장비 사진을 나타내고 있다. ESD 장치는 아크릴로 만든 챔버안에 모세관 고정장치, 유도링, 유도망사, 테프론셴드, 샘플기관 등이 장치되어있다. 모세관에 집중된 전기장에 의해 불안정해진 용액은 미세방울이 되어 나오고, 그것을 정전기력으로 스텐실 마스크의 구멍을 통해서 수집 패턴닝하는 방법이다.

정전기력에 의해 발생된 미세방울은 너무 작아서 육안으로는 직접 관찰하는 것은 곤란하다. 그래서 고안한 방법이 레이저와 카메라를 이용한 가시화이다. 왼쪽에 있는 레이저로 모세관 끝의 바로 밑을 주사하면 분사되고 있는 미세방울들이 그 레이저를 산란시키고, 그것을 오른쪽의 카메라로

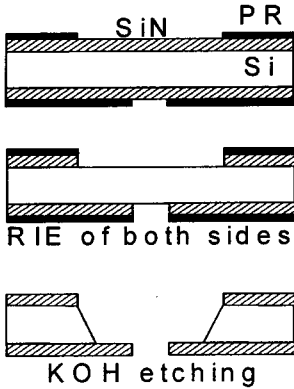


Fig. 6 Stencil mask fabrication process using MEMS process

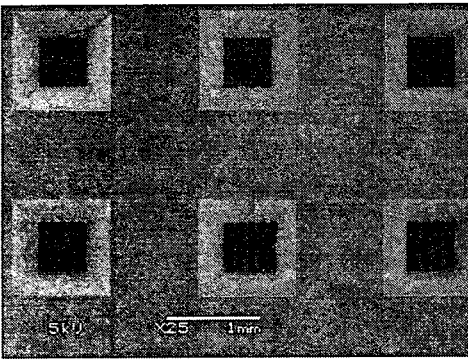


Fig. 7 Fabricated stencil mask using MEMS process

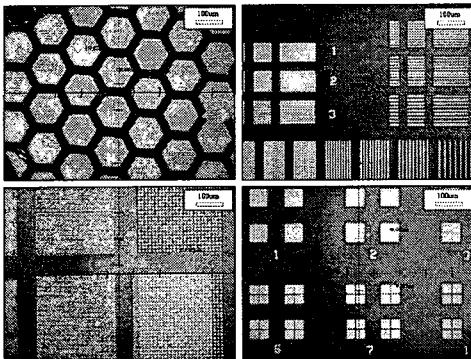


Fig. 8 Optical images of stencil masks with a variety of patterns

관찰할 수 있다. 개발된 ESD 장치의 사양은 Table 1과 같다.

3.3 스텐실 마스크 제작

대량 생산된 얇은 커버유리를 abrasive jetting에 의해 비전도성 유리 스텐실 마스크를 만들 수 있다. 이 방법으로는 100nm 이하의 분해능을 만드는 것이 대단히 어려운 일이다. 실리콘 MEMS 기술을 이용해서 고분해능 스텐실 마스크를 만들 수 있다. Fig. 6은 실리콘 MEMS 기술을 이용한 스텐실 마스크의 제작공정을 나타낸다.

첫번째 SiN 박막을 LPCVD로 증착한다. 박막의 두께는 약 170nm이다. 둘째, 양성 감광제 (positive photoresist)를 UV와 포토마스크 (photomask)를 이용해서 양면을 패터닝한다. 위쪽면은 SiN 멤브레인 (membrane)을 만들기 위한 패터닝이고 밑면은 완성된 스텐실 마스크에서 홀이 되는 패터닝이다. 세번째, SiN을 패터닝 감광제와 RIE를 이용해서 에칭한다. 이때의 가공조건은 다음과 같다. RF power 20W; 압력 5Pa; CH₄ 50sccm. 네번째, 30% KOH용액으로 실리콘을 에칭한다. 이때 패터닝 SiN은 원하지 않는 부분이 에칭되지 않도록 보호하는 역할도 한다. 에칭은 80°C에서 340분을 에칭 한 후 60°C에서 40분 동안 마무리 에칭을 했다. SiN 멤브레인과 홀만 남아서 스텐실 마스크가 완성된 모습을 Fig. 7에 나타낸다.

4. 실험

4.1 단백질 마이크로어레이

실험에 사용된 용액은 콜라겐 단백질이며, DI water와 1:10으로 희석시켜 사용하였다. 실험에 사용된 기판은 ITO 코팅된 유리 기판과 ITO위에 전도성 폴리머 코팅된 유리기판으로 2가지를 사용하였다. ITO 기판위에 전도성 폴리머를 코팅함으로써 패터닝 되지 않은 영역에서 세포의 성장을 억제하기 위한 화학처리를 하였다. V1 전압은 3.9kV이며, V2전압은 0.3kV에서 패터닝을 수행하였다. 인가전압 V1은 패터닝 물질의 점도, 표면장력, 전도성 등의 영향을 받는다.

실험에서는 직경300 μ m 홀을 5 \times 5 array로 가지는 웰즈 마스크가 사용되었다. 실험결과 Fig. 9의 (A),(B),(C)는 직경300 μ m의 홀 패터닝이며, (C)가 상대적으로 연하게 패터닝 된 것을 볼 수 있다. 이는 마스크의 외각 영역에 있는 패터닝, 공정의 특성상 하나의 노즐에서 분사되는 입자를 1500 \times 1500 μ m의 마스크로 패터닝 할 때 생길 수밖에 없는 문제로

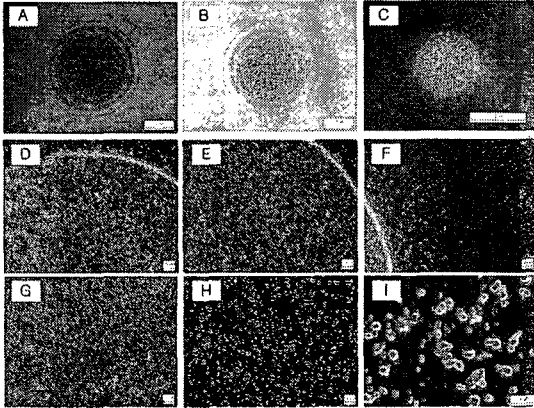


Fig. 9 Optical images of patterned collagen on polymer coated ITO glass

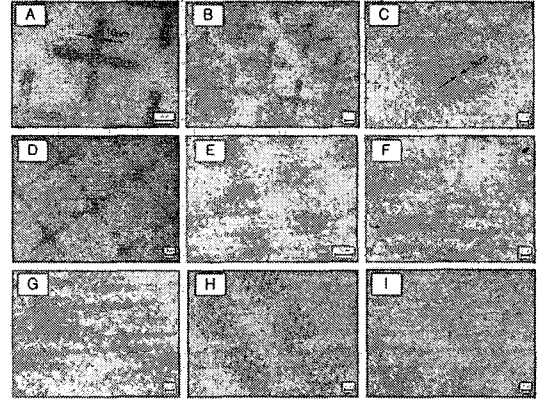


Fig. 11 Patterned fluorescent latex beads

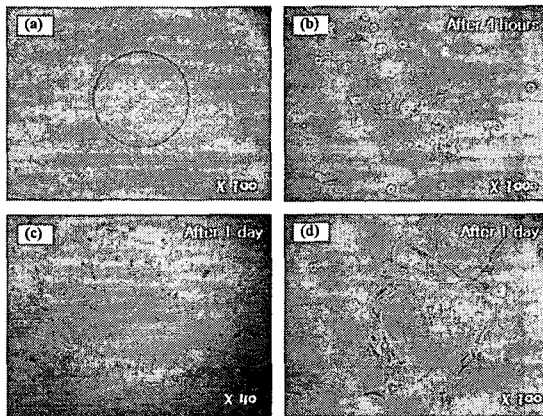


Fig. 10 hMSC culture on the collagen patterned surface

생각된다. 그리고 (D),(E),(F),(G)는 (A) 패턴을 확대한 사진이며, (F)에서 보면 패턴의 외각 부분에서 구배를 이루며 원하지 않는 패턴이 형성되는 것을 볼 수 있다. 이는 이번 실험에 사용된 필즈 마스크의 두께가 스텔 마스크 보다 5배 이상 작아서 마스크 홀드에 장착했을 때, 마스크와 기판 사이의 거리가 증가하는 효과를 가진다. 마스크와 기판의 거리가 멀면 멀수록 패턴의 정밀도는 저하된다. 패턴된 단백질 입자의 크기는 1~2 μ m 입음(H),(I)에서 알 수 있다.

4.2 세포 배양

패터닝된 콜라겐 단백질 표면에 세포를 배양하여 세포간의 형태차이를 관찰하였다. 세포는 인간

중간엽 줄기세포(Human mesenchymal stem cell; hMSC)를 개대 배양한 후, passage 2의 세포를 사용하였다.

선행연구에서 패턴된 단백질의 밀도에 따라 세포의 성장에 차이가 있었으며, 저밀도 패턴일 때 상대적으로 잘 자라는 것을 확인하였다.⁶ 그래서 패턴닝 시간으로 패턴의 밀도를 제어하여 Fig. 10의 (a)와 같은 저밀도 패턴을 사용하여 배양실험을 수행하였다. 실험결과 Fig. 10과 같이 단백질 패턴 위에서 집중적인 세포의 성장을 확인하였다.

4.3 형광물질 패턴닝 실험

직경 50nm의 amine-modified fluorescent latex beads (Sigma) 0.1% 용액을 사용해서 그 성능을 시험해 보았다. 기판으로는 aldehyde-modified ITO glass를 이용했는데 그것은 amine-modified nanoparticles를 화학적으로 기판위에 고정하기 위한 것이다. 실험에서는 다양한 사이즈와 모양을 가진 Fig. 8에 나타낸 스텔 마스크를 사용하였다. 실험결과 Fig. 11과 같이 선폭 2~10 μ m 이내의 패턴들을 성공적으로 얻을 수 있었다.

4.4 전도성 잉크 프린팅

ESD 장치를 이용한 전도성 잉크 프린팅 실험 및 비전도성 기판의 프린팅 가능성 검증해 보고자 하였다. 전도성 잉크로는 Panipol사의 Pani-X(doped polyaniline in Xylene) 잉크를 사용하였다. 기판은 기존의 ITO 또는 전도성 glass 기판이 아닌 비전도성의 유연한 필름을 사용하였고, 마스크와 기판의 거리를 최소화하기 위하여 필름을 마스크에 부착시킨

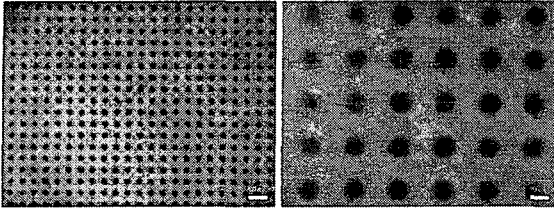


Fig. 12 Patterned silver nano ink

후 실험하였다. 그 결과 Fig. 12와 같은 패턴의 직경 140~145 μ m 이내의 dot array 패턴을 확인함으로써, 비전도성 기판에의 패턴 가능성은 검증 하였다.

5. 결론

정전기 유도증착에 의한 프린팅 방법을 소개 하였다. 그리고 개발된 ESD장치를 이용하여 단백질 패턴링 실험을 수행하였다. 일반적으로 많이 사용되는 ITO기판은 세포 성장에 친화적이라 패턴 되지 않는 영역에서도 세포가 잘 자라, 선택적인 배양이 어려운 문제가 있다. 그러므로 세포의 친화력이 낮은 전도성 폴리머를 ITO에 코팅한 기판에 단백질 마이크로 어레이를 제작 한 후 줄기세포의 반응을 관찰하였다. 그 결과 저밀도 패턴된(V1:3.9kV, 프린팅 시간: 1시간) 단백질표면에 세포의 성장이 활발함을 확인하였다.

그리고 ESD 장치를 이용한 다양한 물질의 패턴링 가능성 검증을 위해 형광물질과 전도성 잉크 등을 이용한 패턴링 실험을 수행한 결과 모두 가능하였다. 또한 전도성 기판뿐만 아니라 비전도성 필름에도 프린팅이 가능함을 확인하였다.

후기

본 연구는 과기부 국제공동연구사업인 "공기압 마이크로 액추에이터 개발" 과제의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. Morozov, V. N. and Morozova, T. Y., "Electrospray Deposition as a Method To Fabricate

Functionally Active Protein Films," *Anal. Chem.*, Vol. 71, pp. 1415-1420, 1999.

2. Newman, J. D., Turner, A. P. F. and Marrazza, G., "Ink-jet printing for the fabrication of amperometric glucose biosensors," *Anal. Chim. Acta.*, Vol. 262, pp. 13-17, 1992.

3. Martin, B. D., Gaber, B. P., Patterson, C. H. and Turner, D. C., "Direct protein microarray fabrication using a hydrogel stamper," *Langmuir*, Vol. 14, pp. 3971-3975, 1998.

4. Kim, B., Otter, B., Sanderink, J., Smithers, M. and Brugger, J., "Dry lift-off patterning on fragile surfaces using MEMS shadow masks," *EUROSENSORS XIV*, Denmark ,2003.

5. Richard, B. C., "Electrospray Ionization Mass Spectroscopy," Wiley-Interscience, 1997.

6. Lee, W. H., Lim, H. E. and Kim, D. S., "Fabrication of protein microarrays for cell culture using electrospray deposition method," 8th KMEMS conference, pp.120-124 , 2006.