

〈 논문 〉

나노구체의 자기조립 성질과 표면장력을 이용한 나노유체필터 및 나노포어 마이크로믹서

서영호[†], 최두선^{*}

(2007년 1월 15일 접수, 2007년 8월 21일 심사완료)

Development of the Nanofluidic Filter and Nanopore Micromixer Using Self-Assembly of Nano-Spheres and Surface Tension

Young Ho Seo and Doo-Sun Choi

Key Words : Nanofluidic Device(나노유체소자), Nanopore Microxier(나노포어 마이크로믹서), Self-assembly(자기조립), Nanosphere(나노구체)

Abstract

We present a simple and an inexpensive method for the fabrication of a nano-fluidic filter and a nano-pore micromixer using self-assembly of nano-spheres and surface tension. Colloid-plug was formed by surface tension of liquid in a microchannel to fabricate nanofluidic filter. When colloid is evaporated, nano-spheres in a colloid are orderly stacked by a capillary force. Orderly stacked nano-spheres form 3-D nano-mesh which can be used as a mesh structure of a fluidic filter. We used silica nano-sphere whose diameter is $567\pm 85\text{nm}$, and silicon micro-channel of $50\mu\text{m}$ -diameter. Fabricated nano-fluidic filter in a micro-channel has median pore diameter of 158nm which was in agreement with expected diameter of the nano-pore of $128\pm 19\text{nm}$. A nano-pore micromixer consists of $200\mu\text{m}$ -wide, $100\mu\text{m}$ -deep micro-channel and self-assembled nano-spheres. In the nano-pore micromixer, two different fluids had no sooner met together than two fluids begin to mix at wide region. From the experimental study, we completely apply self-assembly of nano-spheres to nano-fluidic devices.

1. 서론

본 논문은 나노구체 자기조립 기술의 나노급 유체소자개발 적용기술에 대한 것이며, 대표적으로 나노급 포어를 가진 나노유체필터의 제작과 마이크로믹서로 적용하여 그 특성을 평가하였다. 마이크로 유체소자는 마이크로채널, 마이크로필터, 마이크로밸브, 마이크로 펌프, 마이크로믹서 등으로 구성이 되어 있다. 이 중에서 마이크로필터의 치수가 일반적으로 전체 치수에 가장 작은 치수를 결정하는 주요 인자로 작용하게 된다. 또한 바이오 오물질을 다루는 몇몇 바이오 유체소자는 나노급 포어를 가진 나노유체필터를 요구하는 경우도 있다. 기존에 마이크로채널 내부에 마이크로필터를

제작하는 방법에는 실리콘 RIE 공정을 이용하는 방법⁽¹⁾과 경사노광법(multi-angle/inclined exposure)을 이용하여 3 차면 마이크로 포어를 만드는 방법^(2,3)이 있다. 그러나 이러한 방법은 기본적으로 마스크를 이용한 노광공정을 이용하기 때문에 마이크로포어를 제작하는데 있어서는 많은 장점을 가지고 있으나, 나노포어를 제작하기 위해서는 고가의 나노급 패턴을 가진 마스크가 요구되고, 다층의 나노포어를 만들기 위해서는 공정이 어려운 단점을 가지고 있다. 기존의 마이크로필터 제작공정⁽¹⁻³⁾을 살펴보면 일반적인 UV 노광기술을 이용하고 있으며, 제작된 마이크로포어의 크기는 수~수십 μm 에 이르러 나노포어를 구현하는 데는 많은 어려움이 따른다. 고분자를 기반으로 나노포어를 만드는 방법으로 졸-겔방법, Block-copolymer 를 사용하는 방법 등이 있으나 이러한 방법은 마이크로채널내부에 제한적으로 나노포어 구조를 만드는 방법으로 적합하지 않은 단점이 있다.⁽⁴⁾

[†] 책임저자, 회원, 강원대학교 기계-메카트로닉스공학부

E-mail : mems@kangwon.ac.kr

TEL : (033)250-6378 FAX : (033)257-4190

^{*} 한국기계연구원 나노공정장비연구센터

본 연구에서는 나노구체의 자기조립성질과 유체의 표면장력을 이용하여 다층의 나노포어를 가진 나노유체필터를 간단하면서도 저가의 공정을 통해서 제작하는 방법을 제안한다. 두번째로 자기조립된 나노구체에 의해 형성된 다층의 나노포어를 마이크로믹서에 적용하였다. 일반적으로 마이크로믹서에서는 두 유체가 섞이는 표면적을 증가시키기 위해서 3 차원 채널 형상을 제작하여 유체를 자르거나 회전시키는 방법을 사용하는데, 본 연구에서 제안된 나노포어를 마이크로채널 내부에 형성하게 되면 나노포어에 의해서 두 유체가 접하는 면적을 최대화하는 동시에 3 차원 마이크로채널 형성없이 간단하게 마이크로믹서를 제작할 수 있다. 나노구체의 자기조립을 이용하여 다층의 나노포어를 형성하게 되면 나노구체의 크기를 바꿈으로써 아주 쉽게 나노포어의 크기를 제어할 수 있다.

2. 이론적 예측 및 자기조립 원리

2.1 나노포어 크기 예측

본 연구에서는 자기조립된 나노구체 사이의 나노포어 크기를 예측하기 위해서 간단한 2 차원 모델을 사용하였다. 나노구체가 잘 정렬하여 자기조립되었다고 가정하면, 이차원적으로 3 개의 원이 서로 접해 나노포어를 형성한다고 볼 수 있다. 이러한 가정을 바탕으로 형성되는 나노포어를 같은 면적의 원형으로 환산하여 계산하면 그 크기를 아래의 식과 같이 쉽게 계산할 수 있다.

$$A_{pore} = \left(\sqrt{\frac{\sqrt{3}}{\pi} - \frac{1}{2}} \right)^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_s^2 \quad (1)$$

$$d_{pore} = \left(\sqrt{\frac{\sqrt{3}}{\pi} - \frac{1}{2}} \right) \cdot d_s \quad (2)$$

여기서 A_{pore} , d_s , d_{pore} 는 각각 나노포어의 면적, 나노구체의 직경, 나노포어의 평균직경을 나타낸다. 식 (2)를 통해서 살펴보면 나노포어의 평균직경은 나노구체 직경의 22.6%를 차지함을 알 수 있다. 또한 나노구체 직경의 편차 (uncertainty)는 직접적으로 나노포어의 직경에 영향을 미침을 알 수 있다. 나노구체 직경의 편차, σ_s 를 고려하면, 나노포어 직경의 편차, σ_{pore} 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma_{pore}^2 = \left(\frac{\partial A_{pore}}{\partial d_s} \right)^2 \cdot \sigma_s^2 \quad (3)$$

$$\sigma_{pore} = \left(\sqrt{\frac{\sqrt{3}}{\pi} - \frac{1}{2}} \right) \cdot d_s \cdot \sigma_s \quad (4)$$

본 연구에서 사용한 나노구체의 평균직경과 편

차는 $567 \pm 85 \text{nm}$ 이므로 나노구체의 자기조립을 통해 제작될 나노포어의 직경은 식 (2)와 식 (4)를 통해서 $128 \pm 19 \text{nm}$ 으로 예측된다.

2.2 나노구체의 자기조립

단일 분산된 colloidal sphere 를 고체 기판 위나 얇은 유체 필름 안에서 2 차원 또는 3 차원적으로 자기조립 시킬 수 있는 많은 방법들이 알려져져 있다.⁽⁵⁻⁸⁾ 그 중에서 본 연구에서는 모세관힘에 의해서 유도되는 자기조립 방법을 사용하였다. 이 방법은 Nagayama 그룹⁽⁷⁾에서 많은 연구를 수행한 분야이다. 나노구체의 자기조립 원리를 간략하게 살펴보면 다음과 같다. Colloidal solution(나노구체가 분산되어 있는 유체)의 유체가 증발하게 되면, 나노구체를 서로 당기는 모세관힘(attractive capillary force)가 발생하게 되어 자기조립이 이루어진다.

Fig. 1 은 모세관력에 의해서 colloidal sphere 가 자기조립되는 원리는 나타내는 그림이다. 본 연구에서 나노구체의 자기조립원리를 적용하는데 있어 나노유체필터에 적용할 때는 수직으로 제작된 실리콘 마이크로 채널을 이용하였고, 나노포어 마이크로 믹서에 적용할 때는 수평 실리콘 마이크로 채널을 이용하였다.

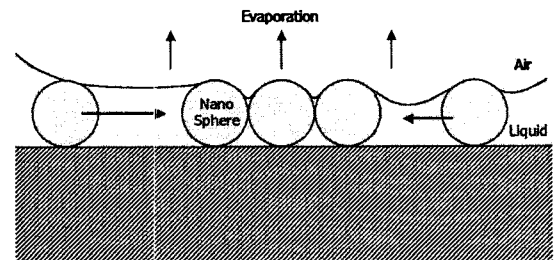


Fig. 1 Schematic illustration of self-assembly mechanism of colloidal spheres into 2D arrays

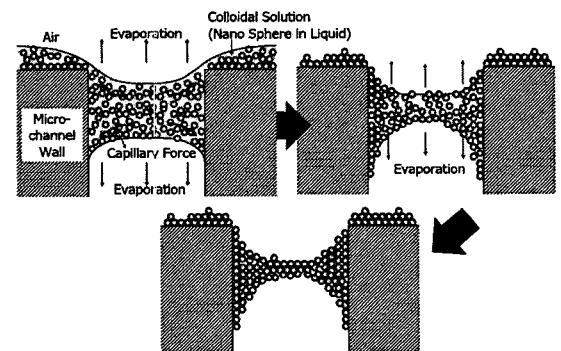


Fig. 2 Suggested new fabrication method of a nano-pore membrane (nano fluidic filter) in a microchannel using self-assembly and surface tension

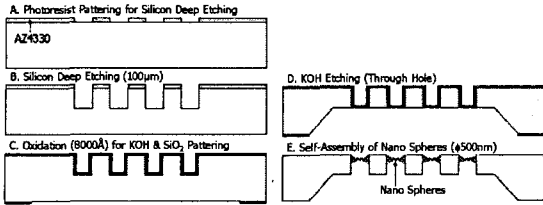


Fig. 3 Fabrication process of the nano fluidic filter in microchannels

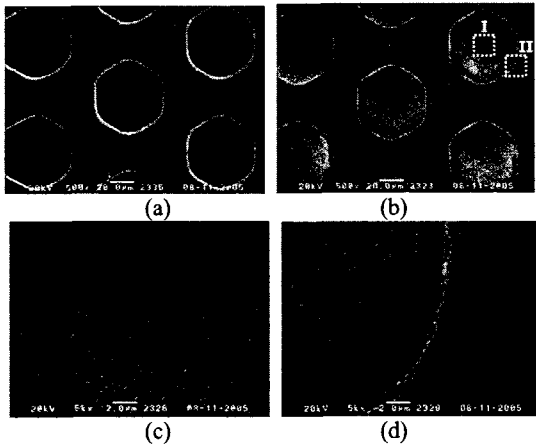


Fig. 4 SEM images of fabricated nano fluidic filters: (a) Microchannels; (b) Nano-pore membranes in microchannels; (c) Enlarged view of the center of the nano-pore membrane(I); (d) Enlarged view of the edge of the nano-pore membrane(II)

첫째, 나노유체필터를 수직 마이크로채널 내부에 제작하기 위해서 나노구체의 자기조립원리와 함께 유체의 표면장력을 이용하였다. 소량의 콜로이드용액을 수직 마이크로채널에 주입하면 표면장력의 의하여 장구모양의 유체 메니스커스(meniscus)가 형성되고, 이때, 콜로이드용액을 증발시키면, Fig. 2와 같이 유체 메니스커스 모양을 따라서 나노구체가 자기조립을 하게 된다. 둘째, 나노포어 마이크로믹서를 제작할 때에는 수평 마이크로채널을 colloidal solution 안에 넣어 증력에 의하여 마이크로채널 안으로 나노구체가 자기조립 되도록 하는 일반적인 자기조립방법을 사용하였다.⁽⁴⁾

3. 제작 및 실험결과

3.1 나노유체필터

나노유체필터는 50 µm의 폭과 200 µm의 깊이를 가진 수직 마이크로 채널에 567±85nm의 크기를 가진 나노구체를 사용하여 제작하였다. Fig. 3은

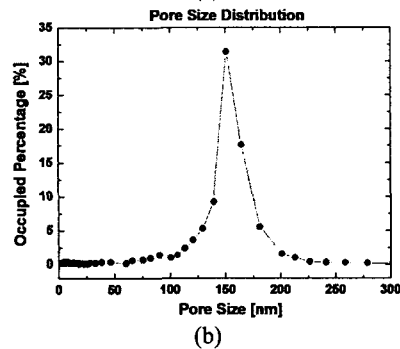
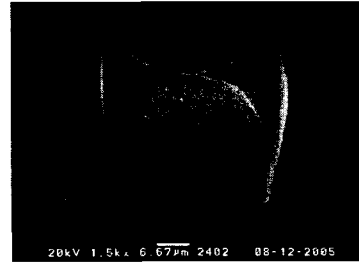


Fig. 5 (a)Cross-sectional view of the fabricated nano-fluidic filter; (b)Measured pore size distribution of the fabricated nano-pore membrane by a mercury porosimeter. (Median pore diameter is 158nm)

나노유체필터의 제작공정도의 제작공정도를 나타낸다. 나노유체 필터의 경우에는 실리콘 기판에 수직 마이크로 채널을 건식 식각하여 형성한 후, 그 위에 나노구체를 자기조립하여 제작하였고, 나노포어 마이크로 믹서의 경우에는 실리콘 기판에 수평 마이크로 채널을 건식 식각하여 제작한 후, 그 위에 나노구체를 자기조립하고 마지막으로 PDMS를 커버로 접착하여 제작하였다. 본 연구에서 사용한 나노구체 (SG-SO500C, YouthTech Co.)의 재질은 실리카이며, 직경은 567±85nm이다. 나노구체를 포함한 콜로이드용액을 만들기 위하여 2g의 나노구체를 200g의 물에 0.2g의 계면활성제(SDS, sodium dodecyl sulfate, Amresco Inc.)와 함께 30분간 2000rpm으로 회전시켜 분산하였다.

마지막으로 마이크로채널의 극부영역에만 나노포어를 형성시키기 위하여 정밀 피펫을 이용하여 0.001 µl를 마이크로채널 위에 떨어뜨리고, 70°C에서 30분간 증발시켰다.

Fig. 4는 제작된 나노유체필터의 전자현미경 사진이며, 4(a), 4(b), 4(c), 4(d)는 자기조립 전 수직 마이크로채널, 자기조립 후 수직 마이크로채널, 나노포어 박막의 가운데부분, 나노포어 박막의 가장자리부분을 각각 나타낸다. Fig. 5(a)는 제작된 나노유체필터의 단면도를 측정한 전자현미경사진을 나타내는데, 예측한것과 같이 유체의 메니스커스 형상으로 제작되었으며, 표면장력

에 의해서 수직채널의 국부영역에만 나노포어가 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 제작된 나노포어필터의 포어사이즈를 측정하기 위하여 수은 포어측정기(Mercury Porosimter, AutoporeIV 9500, Mirometric Instruments Co.)를 사용하였으며, Fig. 5(b)에 그 측정결과를 나타내었다. 제작된 나노포어의 크기는 158nm로 측정되었는데, 이는 이론적으로 예측된 $128 \pm 19\text{nm}$ 와 유사함을 알 수 있다.

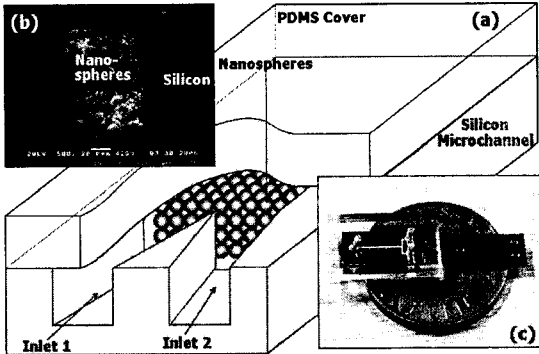


Fig. 6 Photograph of the fabricated the microfluidic mixer with the nano-pore

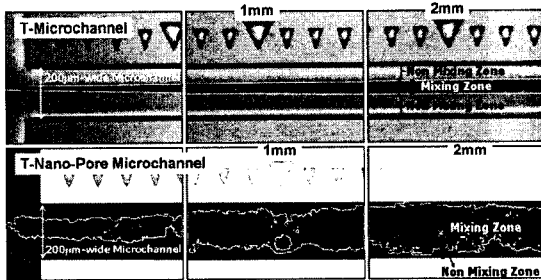


Fig. 7 Experimental results of the micromixer at $10\mu\text{L}/\text{m}$: (Upper) Conventional T-channel micromixer; (Lower) T-channel nano-pore micromixer. (Red color indicates mixing region)

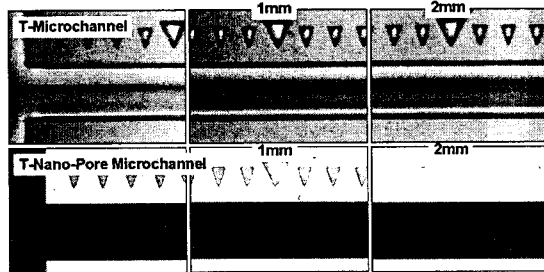


Fig. 8 Experimental results of the micromixer at $50\mu\text{L}/\text{m}$: (Upper) Conventional T-channel micromixer; (Lower) T-channel nano-pore micromixer. (Red color indicates mixing region)

3.2 나노포어 마이크로믹서

수평 마이크로채널을 제작하기 위하여 실리콘기판에 건식식각(RIE)을 사용하여 제작하였으며, 커버는 PDMS를 표면처리하여 접합함으로써 구현하였다. 나노포어 마이크로 믹서는 $200\mu\text{m}$ 의 폭과 $100\mu\text{m}$ 의 깊이를 가진 수평 마이크로채널에 $567 \pm 85\text{nm}$ 의 크기를 가진 나노구체를 사용하여 제작하였다. Fig. 6은 제작한 나노포어 마이크로믹서의 크기를 나타내는 사진이며, 사진에서 오른쪽 시편은 제작된 수평 실리콘 마이크로채널이며, 왼쪽은 나노구체의 자기조립 후 PDMS를 접합 후의 나노포어 마이크로믹서를 나타낸다.

혼합실험은 pH8 이상의 용액을 만나면 붉은색으로 변하게 되는 페놀프탈레인(phenolphthalein) 용액과 pH8 이상인 수산화나트륨 (NaOH) 용액을 사용하였다. 페놀프탈레인과 수산화나트륨은 각각 에틸알콜(ethyl alcohol)에 0.1M 과 0.3M 이 되도록 녹여 준비하였다. 일정한 유량을 흘려주기 위하여 syringe pump(KDS200, kdScientific Inc.)를 사용하여 일정하게 유량이 흐르도록 하였다. Fig. 7과 Fig. 8은 $10\mu\text{L}/\text{min}$ 과 $50\mu\text{L}/\text{min}$ 의 유량에서 측정된 혼합정도를 나타내는 사진이다. 그림에서 붉은색으로 나타난 부분이 혼합된 영역이 된다. Fig. 7과 8에서 확인할 수 있듯이 T-채널 마이크로믹서의 경우에는 유량에 관계없이 2mm 가 지나도 거의 혼합이 일어나지 않지만, 나노포어 마이크로믹서의 경우에는 2mm 부분에서는 거의 모든 영역에서 혼합이 일어나고 있음을 붉은색의 범위를 통해서 확인할 수 있다. 실험결과를 통하여 나노포어구조는 낮은 레이놀즈수에서 구동되는 마이크로믹서에서 효과적으로 두 유체가 만나는 표면적을 넓혀 혼합을 촉진시키는 효과가 있음을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 실험을 통하여 나노유체필터와 나노포어 마이크로믹서를 성공적으로 제작하였으며, 그 특성을 분석하였다. 나노유체필터는, 실험적으로 $50\mu\text{m}$ 의 폭과 $200\mu\text{m}$ 의 깊이를 가진 수직 마이크로 채널에 158nm 의 나노포어를 가진 나노유체필터를 자기조립방법으로 간단하게 제작할 수 있음을 확인하였고, 나노포어 마이크로 믹서는 $200\mu\text{m}$ 의 폭과 $100\mu\text{m}$ 의 깊이를 가진 수평 마이크로채널에 $567 \pm 85\text{nm}$ 의 크기의 나노구체를 자기조립하여 형성하여 제작하였고, 그 특성이 기존의 T-형상의 유체소자에 비해 혼합특성이 우수함을 실험적으로 확인하였다. 결론적으로 제안된 나노구체의 자기조립법을 이용하여 쉽고 간단한 방법으로 나노급 포어를 유체소자에 적용할 수 있음을 보였다.

참고문헌

- (1) Ajmera, S.K., Delattre, C., Schmidt, M.A. and Jensen, K.F., 2002, "Microfabricated Cross-Flow Reactor for Catalyst Testing," *Sensors and Actuators*, B82, pp. 297~306.
- (2) Yoon, Y.-K., Park, J.H., Cros, F. and Allen, M.G., 2003, "Integrated Vertical Screen Microfilter System Using Inclined SU-8 Structure," *IEEE MEMS Conference*, Kyoto, Japan, pp. 227~230.
- (3) Sato, H., Kakinuma, T., Go, J.S. and Shoji, S., 2004, "In-Channel 3-D Micromesh Structures Using Maskless Multi-Angle Exposures and Their Microfilter Application," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 111, pp. 87~92.
- (4) Ha, C.S. and Lee, H.W., 2000, *Nanoporous Polymer*, Korea Chemical Society Polymer Series 3, MUNUNDANG.
- (5) Xia, Y., Gates, B., Yin, Y. and Lu, Y., "Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications," *Advanced Materials*, 12, No. 10 pp. 693~713.
- (6) Joannopoulos, J.D., 2001, "Self-assembly Lights Up," *Nature*, Vol. 414, pp. 257~258.
- (7) Braun, P.V. and Wiltzius, P., 2002, "Macroporous Materials-Electrochemically Grown Photonic Crystal," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7 pp. 116~123.
- (8) Denkov, N.D., Velev, O.D., Kralchevsky, P.A., Ivanov, I.B., Yoshimura, H. and Nagayama, K., 1993, "Two-dimensional Crystallization," *Nature* 361, 26.