비전통적인 방법에 의한 고분자 패터닝

- Micromolding in capillaries (MIMIC)

1. 서론

이전 강의에서 이미 모세관력 리소그라피와 연성 성형 방법을 설명하면서 모세관 현상이 고분자를 이용한 나노리소그라피에 훌륭하게 적용될 수 있음을 살펴본 바 있다. 오늘 이 시간에는 모세관 현상에 대해 다시 한 번 고찰해 보고 모세관 현상을 이용한 리소그라피의 시초라고 할 수 있는 Micromolding in capillaries (MIMIC) 방법에 대해서 살펴보고자 한다.

모세관 현상은 우리 주위에서 흔히 관찰되는 자연현상으로 물과 같은 액체가 좁은 관을 젖을 때 생기는 Laplace pressure에 의해 액체가 상승하거나 하강하는 현상이다. 이때 생기는 압력은 중력에 의해 상쇄되어 흔히 언급하는 Young-Laplace 식에 의해서 상승 또는 하강하는 높이를 예측할 수 있게 된다 [1, 2].

아래 그림 1에서 예를 들었듯이 유리관이 물 또는 수은이 담긴 수조에 잠겨 있을 때 물 같은 경우는 접촉각이 90도 보다 작으므로 모세관 상승을 일으키고 수은 같은 경우는 접촉각이 90도 보다 크게 되어 모세관 하강을 일으키게 된다. 이때 Young-Laplace 식은

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}\cos\theta, h = \frac{2\gamma}{\rho g r}\cos\theta \qquad (1)$$

으로 주어지며 이때 ΔP는 곡률에 의해 생기는 Laplace pressure, γ는 액체의 표면장력, r은 관의 반지름, θ는 접촉각, ρ는 액체의 밀도, g는 중력가속도 이다. 만약 튜브 형태의 관이 아니라 단면이 사각형인 덕트 형태의 관이 잠겨 있으면 곡률이 감소하여 Laplace pressure의 분자에 있는 숫자가 2가 아니라 1로 변하게 된다.

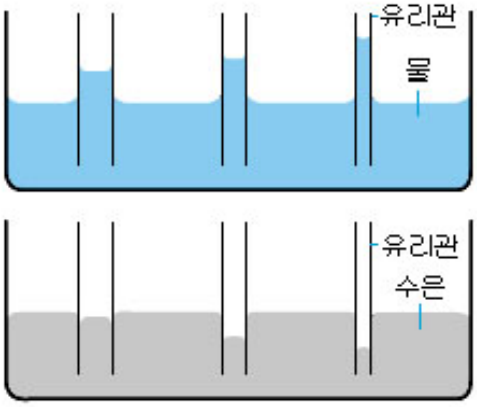


그림 1. 모세관 현상의 예

이러한 모세관 현상에 있어서 보통 관의 지름은 수 mm 정도이며 따라서 물의 경우에 (γ = 72 mJ/m^2) 1mm의 튜브를 적시고 접촉각이 0도라고 가정하면 그때의 압력은 144 Pa이고 이는 약 0.001 기압이 된다.

2. 본론

이렇게 우리 주위에서 흔히 관찰되는 모세관 현상을 나노 리소그라피에 응용하려는 시도는 약 10년 전으로 거슬러 올라가는데 1995년에 하버드 대학에

있는 George Whitesides 교수는 Nature지에 모세관 현상을 이용한 가장 대표적인 리소그라피 방법인 MIMIC (MIcroMolding In Capillaries)을 발표하였다 [3]. 물론 이전에 프린스톤 대학에 있는 Chou 교수가 발표한 나노임프린팅 방법도 약간의 모세관 효과를 이용한다고 볼 수도 있으나 임프린팅의 경우는 대체로 기계적인 압력에 의한 고분자의 plastic deformation을 이용하므로 모세관 현상을 주로 이용한다고 보기는 어렵다 [4].

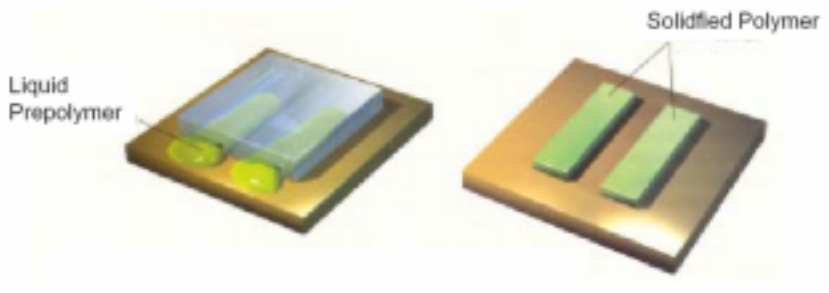


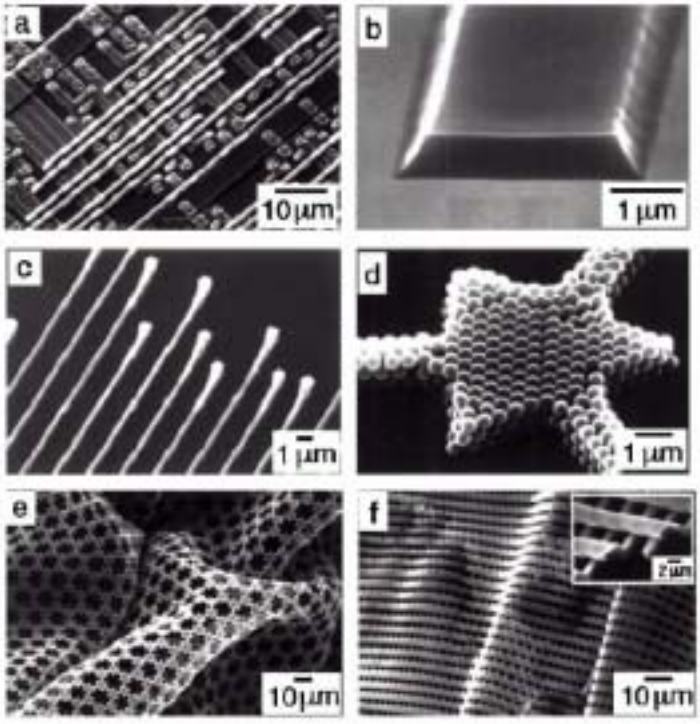
그림 2. 모세관 현상을 이용한 최초의 리소그라피 방법인 MIMIC 개략도

MIMIC 방법의 개략도를 그림 2에 나타내었다. 간단히 설명하면 탄성체 몰드인 PDMS (polydimethylsiloxane)에 채널 형태의 패턴을 만든 후 실리콘이나 유리 표면에 접촉시킨다. 이때 PDMS는 탄성체이므로 밖에서 아무런 압력을 공급해 주지 않아도 표면과 conformal contact을 이루게 되고 표면 장력이 약 21 mJ/m^2 밖에 안되어 매우 안정한 표면을 형성하게 된다. 그 다음 몰드의 한쪽 끝 부분을 날카로운 면도날로 제거하면 채널 부분이 밖으로 노출되게 된다. 그 다음 경화되기 전인 prepolymer를 노출된 쪽에 떨어뜨리면 모세관 효과에 의해 고분자가 흡입된다. 그 다음 열이나 자외선 등 적당한 에너지를 가한 후 경화시키고 몰드를 제거하면 처음에 제조한 몰드와 상보적인 고분자 구조물을 얻게 된다. 이때 PDMS는 표면 장력이 작고 표면이 매우 안정화되어 있으므로 고분자 구조에 달라붙거나 고분자 구조물이 박리되는 현상이 최소화된다. 이 방법은 이전에 Whitesides 교수가 발표한 microcontact printing 방법에 이어서 매우 혁신적인 방법으로 받아들여 졌으며 소위 말하는 soft lithography 방법을 탄생시키는데 한 축을 형성하게 된다.

그림 3은 Nature지에 발표되었던 MIMIC 방법을 이용하여 제조할 수 있는 다양한 고분자 구조를 보여준다. 간단한 라인 구조를 포함해 복잡한 구조를 쉽게 제조할 수 있었고 사용할 수 있는 물질은 poly(urethane), poly(acrylate), poly(methylacrylate) 등 열이나 자외선으로 경화가 가능하다면 거의 모든 물질이 가능하다. 또한 (d)에서 보여주듯이 고분자 비드 용액을 흘린 다음 용매를 증발시키면 잘 정돈된 고분자 비드 구조도 형성할 수 있고 (e)에서 보여주듯이 구조를 형성시킨 후 기판을 화학 식각을 이용해 제거하면 free standing 마이크로

구조도 얻을 수 있다. 나아가 (f)에서 보듯이 MIMIC 방법을 장작을 쌓듯이 수직 방향으로 두 번 적용하면 Grid 모양의 구조도 제조할 수 있게 된다.

이렇게 MIMIC 방법이 각광을 받고 여러 가지 디스플레이나 광학 소자 제조에 응용된 것은 매우 고무적인 현상이나 방법 자체에 여러 가지 한계가 있음도 사실이다. 우선 고분자 precursor가 채널의 빈 공간을 모두 채우려면 몰드의 구조가 모두 연결되어 있는 network 구조를 형성해야만 가능하다. 이는 반대로 이야기하면 구조가 서로 고립되어 있는 dot 형태의 구조물은 제조가 불가능함을 말해준다. 또한 PDMS가 물을 매우 싫어하는 소수성 표면을 가지고 있기 때문에 (접촉각이 약 105도), 물을 포함한 바이오 유체가 흘러가기에는 어려움이 있다. 물론 이 문제는 채널을 PDMS가 아닌 유리로 바꾼다거나 유체를 자연적인 모세관 현상이 아닌 pressure drop에 의한 강제 흐름으로 바꾸면 해결 가능하다. 마지막으로 채널의 빈 공간으로 흘러 들어가다가 보통 유체가 흐름을 멈추는 현상이 자주 관찰되며 이는 채널의 한쪽 끝이 막혀 있는 것도 원인이 되지만 표면의 거침도라든가 다른 외부적인 요인에 의해 일어나는 경우가 대부분이다. 이러한 문제를 극복하기 위해 채널에 진공을 가하여 훨씬 향상된 MIMIC 방법이 가능함을 보여주었으나 [5] 기본적으로 채널이 1마이크로 이하가 되면 유동을 방해하는 저항이 커져서 옆으로 흘러 들어가는 모세관 유동은 한계를 드러내게 된다. 따라서 지금까지 MIMIC 방법을 이용한 구조는 대체로 마이크로 수준의 구조가 대부분 이었다.



SEM images of microstructures of various materials fabricated using MIMIC:

(*a*) Quasi-three-dimensional structures of PU formed on Si/SiO_2

(*b–d*) Patterned microstructures of polyaniline emeraldine HCl salt, zirconia (ZrO2), and polystyrene beads, respectively, that were fabricated from their solutions or suspensions using MIMIC

(*e,f*) Free-standing microstructured membranes of polyurethane. The buckling occurred during sample preparation

그림 3. MIMIC 방법을 이용한 다양한 고분자 마이크로 구조의 예

MIMIC 현상을 물리적으로 설명하기 위해서는 다음과 같은 간단한 수학 모델이 사용된다.

$$\frac{dz}{dt} = \frac{R\gamma_{LV}\cos\theta}{4\eta z} = \frac{R(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{4\eta z} \qquad (2)$$

여기서 R은 hydraulic radius로 유체가 흘러 들어가는 유체의 단면적을 단면의 perimeter로 나눈 값이고, η는 액체의 점도이며, z는 유체가 흘러 들어간 길이다. 세 개의 계면장력은 각각 액체와 기체, 고체와 기체, 고체와 액체 사이의 계면에 작용하는 값이다. 위 식을 적분하면 들어가는 길이는 시간에 1/2 승에 비례한다는 것이 쉽게 얻어지며 이는 실험에서 구한 결과와 대체로 일치함이 보고되었다.

3. 결론

모세관 현상은 우리 주위에서 흔히 관찰될 뿐 아니라 특별한 외력을 필요로 하지 않는 자연적인 힘을 이용하므로 매우 효과적인 패터닝 방법으로 이용될 수 있다 하겠다. 이러한 방법의 시초로 인용되는 MIMIC 공정에 대해 살펴보았으며 이 방법은 개념이 매우 참신한 것은 물론 간단한 반도체나 디스플레이 및 광학 부품을 제조하는데 자주 이용되는 방법이다. 이 방법과 이전에 소개되었던 모세관 리소그라피 방법을 이용하면 수십 마이크로에서 수 마이크로의 마이크로/나노 구조를 효과적으로 제조할 수 있다.

4. 참고문헌

[1] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, New York, chap.1 (1997).

[2] D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids*, VCH, New York, pp 87-109 (1991).

[3] E. Kim, Y. Xia, and G. M. Whitesides, *Nature*, 376, 581 (1995).

[4] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Science*, 272, 85 (1996).

[5] N. L. Jeon, I. S. Choi, B. Xu, and G. M. Whitesides, *Adv. Mater.*, 11, 946 (1999).