나노임프린트기술을 이용한 대면적 LSPR 패턴의 제작 및 응용

Fabrication and Application of Large Area LSPR Pattern Using Nano-imprint

*김사라 [1], 정종율 [2], 최대근 [1], 최준혁 [1], #정준호 [1]

*S. Kim[1], J. R. Jeong[2], D. G. Choi[1], J. H. Choi[1], #J. H. Jeong[1] (jhjeong@kimm.re.kr)

[1] 한국기계연구원 나노공정장비연구실, [2] 충남대학교 재료공학과

Key words : LSPR, nano imprint, sensitivity

1. 서론

최근 들어, 금속 나노입자나 구조체들이 생물소자에서 감지성능을 증폭시키는 역할로 많이 응용되고 있다. 이 과정에서는 금속표면에서 일어나는 표면 플라즈몬 공명현상을 이용하며 이것은 최근 형광 물질의 발광특성을 증대시키거나 라만 분광의 감도를 증대시키는 효과도 있는 것으로 밝혀졌다. 현재 연구되고 있는 방향은 가장 일반적으로 쓰이는 금속으로는 은이나 금 입자들의 모양을 shell, cup, ring 모양 등으로 조절하여 광학특성을 관찰하거나, 또는 e-beam, 또는 holographic lithography 방법을 이용하여 nanodot, grating 2D 패턴을 을 제작하여 응용하는 것으로 진행되고 있다. 센서로 적용하기 위해서는 최대 흡광 또는 산란값을 나노 입자 주위의 화학적 물리적 흡착에 따라 그 변화량을 관찰하게 된다.[1-14] 여기서, 민감하게 주위의 굴절율 변화에 따른 변화량을 보여야 하는데, 민감도를 증가시키기 위해 많은 이론적, 실험적 시도가 이루어지고 있고 그 중에서 나노 입자나 패턴의 구조적 형태를 변화시키는 방법이 가장 빈번하게 시도 되고 있다. 특히 중요한 것은 정확하게 제한공간을 형성시켜 어떤 capping 물질이나 stabilizer 없이 표면의 물리화학적 변화에 민감한 구조를 제작하는 기술이 필요하다. 한 예로, Tokareve 는 고분자 전해질 브러쉬에 금 나노 입자를 흡착시켜 pH 변화에 따른 민감도를 관찰하였다. 이러한 결과는 polymer brush 의 구조 변화를 금 나노 입자 및 패턴을 이용하여 감지할 수 있는 가능성을 보여준다.[15-17] 따라서, 본 연구에서는 고분자 센서 및 디스플레이 소자로 응용이 가능한 나노 임프린트 기술을 이용하여 대면적 Au hole 패턴을 제작하고 hole 지름의 변화에 따른 LSPR peak 의 변화와 주변의 굴절율 변화에 따른 민감도를 관찰하고자 한다.

2. 실험 및 결과

본 실험에서는 대면적 hole 패턴 마스터로부터 PDMS 몰드를 복제한 후 열경화성 고분자(polystyrene, PS)를 스핀코팅하여 Au (80 nm) 박막에 표 1 과 같은 조건으로 임프린트 하였다. 경화 온도는 PS 의 T_g 보다 높은 130 도에서 1 시간 유지하였으며 냉각이후 몰드를 제거하였다. 이후 RIE(CF_4, O_2)를 이용하여 잔류층을 제거하였으며 약 120 nm 의 깊이를 가지는 PS hole 을 제조하였다. 다음으로 임프린트 고분자를 마스크로 하여 Au 박막을 Ar ion milling (400V, 20 mA)으로 6 분동안 에칭하여 Au hole 패턴을 제작하였다.

Table 1 Size control of Au hole pattern by PS concentration

Au hole (dia.)	PS concentration	Au thickness (nm)
A. 300 nm	1.5 wt%	80 nm
B. 220 nm	1.0wt%	80nm

PS (M_W: 3700) in toluene,

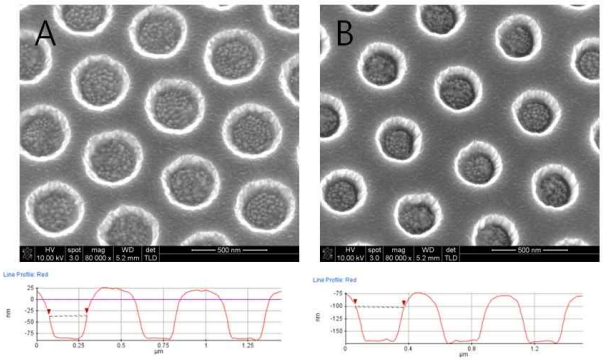

Fig. 1. Change of hole diameter according to PS concentration

본 실험에서는 같은 마스터를 이용하여 패턴의 주기(530 nm)는 같고 hexagonal 배열을 같고 있는 Au hole 의 크기를 PS 의 농도를 조절하여 크기를 변형 시켰으며 1.5 wt% PS 로 임프린트 하였을 경우 Au 에칭 후 패턴의 지름이 약 300 nm, 1.0wt % PS 의 경우는 220 nm 로 지름이 약 80 nm 감소하였다. 패턴의 크기와 단면의 profile 을 SEM 과 AFM 으로 확인하였으며 단면 측정결과 PS 마스크가 금속 윗부분에 남아 있음을 알 수 있다. 두 패턴의 UV-vis spectrum 을 관찰하였을 때 그림 2 와 같이 600 nm 근처에서 dip peak 의 위치가 변화함을 알 수 있었고 hole 의 지름이 커질수록 단파장 쪽으로 이동하였다. 이 위치에서 medium 의 굴절율 변화에 따른 LSPR peak 의 변화를 관찰하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다.

금속 패턴을 센서로 적용하는 경우, 주위의 굴절률 변화에 민감해야 한다. 여기서는 셈플의 민감도를 확인하기 위하여 패턴 주위에 다양한 용액을 주입하여 굴절율을 1 부터 1.5 까지 변화시켰다. 즉, 금속주위 (Au hole dia.: 300 nm)의 환경을 각각 공기 (n=1) 물(n=1.33) ethanol (1.36), ethanol/toluene mixture 1:1(v:v) (n=1.43) 그리고 toluene (n=1.49)로 변화시켰을 때의 피크의 shift 정도를 관찰하였다.

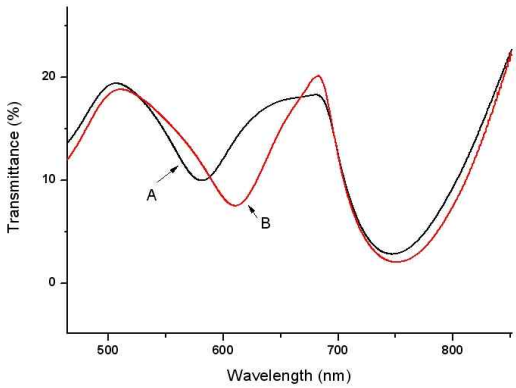

Fig. 2. Change of LSPR peak according to hole diameter in air state.

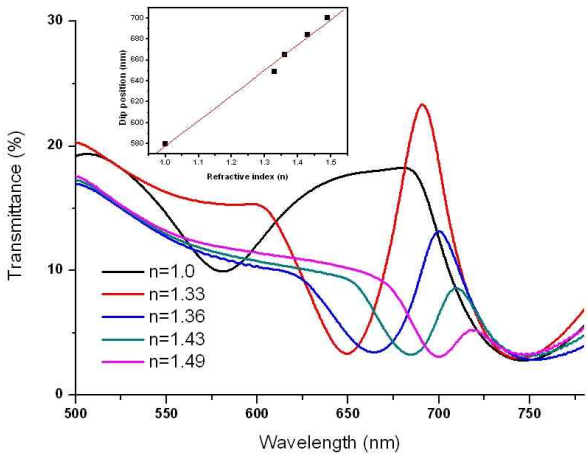

Fig. 3 LSPR peak shift of sample A according to refractive index of environment.

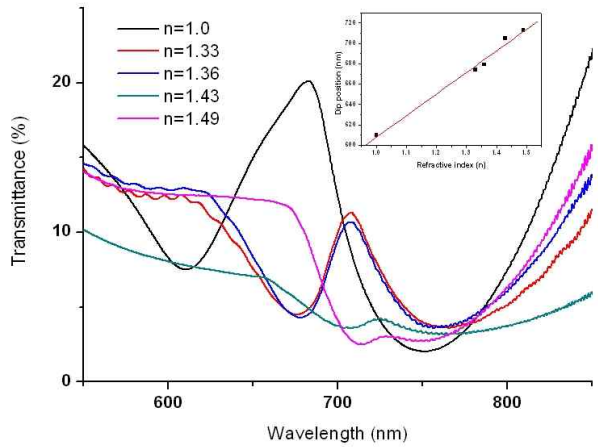

Fig. 4 LSPR peak shift of sample B according to refractive index of environment.

그림 3 은 Sample A 에 대하여 굴절율이 증가할 수록 장파장으로 이동하는 결과를 보여준다. Dip peak 의 위치는 굴절율 변화에 선형적으로 증가하며 변화율 S (△λmax/△n) 의 값을 계산하면 약 240 nm/ RIU 으로 100 nm 급의 dot 패턴보다 훨씬 민감한 값을 나타낸다. [18] Sample B 의 경우, S 의 값은 220 nm/RIU 로서 약간 낮은 민감도 값을 보인다. (그림 4)

Sample A 의 maximum peak 의 경우 n=1.33 일 때, 680 nm 에서 가장 높은 투과율을 나타내며 굴절율이 더 높아지면서 투과율의 정도가 감소하는 경향성을 보인다. 민감도를 관찰하였을 때는 dip peak 와 비슷하게 장파장으로 이동하는 경향성을 나타내나 air 상태의 peak 가 모호한 값을 나타내고 있어 정확한 상관관계를 규명하기가 어려웠다. 그럼에도 불구하고 본 실험의 민감도 측정결과로부터 임프린트 hole 패턴이 고분자 및 생물분자감지 센서로 응용이 가능함을 예상할 수 있다.

3. 결론

금속 패턴의 경우 메타 물질, 광학센서 및 디스플레이 소자로 많은 각광받고 있는 분야로서 대면적화 저가생산공정을 목표로 임프린트 기술이 적용되고 있다. 따라서 위와 같은 패턴 형상에 따른 광학성질의 변화를 관찰하는 연구는 현재 다양하게 진행되고 있다. 특히 센서로 적용할 경우 굴절율 변화에 민감한 패턴의 모양을 제작하는 방향으로 연구되고 있고 디스플레이 소자 같은 경우는 LED 효율을 증가시키기 위해 빛의 흡수 및 투과를 조절하는데 초점이 맞춰지고 있다. 본 실험에서는 고분자 센서로 적용가능성을 판단하기 위하여 Au hole 패턴을 제작하였으며 특히 고분자 레진의 농도를 조절하여 크기를 조절하였고 가시광 영역에서 흡수 및 투과를 보이는 LSPR peak 를 가지고 있는 대면적 금속패턴을 얻을 수 있었다. 다음으로 굴절율을 1-.1.5 로 변화시켰을 때 peak 의 민감도를 관찰하였다. 이와 같이 구조적 결함을 줄이면서 저가 생산이 가능한 임프린트 공정을 이용하여 대면적 금속패턴을 제작하는 기술은 앞으로 다양한 분야에 응용이 가능할 것으로 기대된다.

후기

이 연구는 지식경제부 플랫폼 사업 (10033636-2009-11) 과 교육과학부 21 세기 프론티어 연구사업 (2009-K000069)으로부터 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. Eliza, H.; Janos, H. F. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1685-1706.
2. He, L.; Musick, M. D.; Nicewarner, S. R.; Salinas, F. G.; Benkovic, S. J.; Natan, M. J.; Keating, C. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9071-9077.
3. Bailey, R. C.; Nam, J.-M.; Mirkin, C. A.; Hupp, J. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13541-13547.
4. Pompa, P. P. Martiradonna, L. Della Torre, A. Della Sala, F. Manna, L. De Vittorio, M. Calabi, F. Cingolani, R. Rinaldi, R. *Nature Nanotech.* **2006**, *1*, 126 - 130.
5. Lu, Y. Liu, G. L. Lee, L. P. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 5-9.
6. Lu, G. L. Lee, L. P. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 074101.
7. Tam, F.; Moran, C.; Halas, N. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17290-17294.
8. Prodan, E.; Radloff, C.; Halas, N. J.; Nordlander, P. *Science* **2003**, *302*, 419-422.
9. Lu, Y. Liu, G. L. Kim, J. Mejia, Y. X. Lee, L. P. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 119-124.
10. Aizpurua, J.; Hanarp, P.; Sutherland, D. S.; Käll, M.; Bryant, G. W.; Gracía de Abajio, F. J. *Phy. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 057401-4.
11. Brolo, A. G.; Kwok, S. C.; Moffitt, M. G.; Gordon, R.; Riordon, J.; Kavanagh, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14936-14941.
12. Brolo, A. G.; Gordon, R.; Leathem, B.; Kavanagh, K. L. *Langmuir* **2004**, *20*, 4813-4815.
13. Sun, Z. Jung, Y. S. Kim, H. K. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 023111-3.
14. Schroter, U. Heitmann, D. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 15419-15421.
15. Ghosh, S. K.; Nath, S.; Kundu, S.; Esumi, K.; Pal, T. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 13963-13971.
16. Sun, Y.; Xia, Y. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5297-5305.
17. Link, S.; Wang, Z. L.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3529-3533.
18. Kim, S; Cheng, N; Jeong, J-R: Jang, S. G; Yang, S. M.; Huck, W.T.S, *Chem. Comm.*, **2008**, 3666-3668.