

## Fabrication of patterned substrate by wet process for biochip

Jin-Ho Kim<sup>\*†</sup>, Min Lee<sup>\*\*\*</sup>, Jong-Hee Hwang<sup>\*</sup>, Tae-Young Lim<sup>\*</sup> and Sae-Hoon Kim<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Glass & Display Team, Seoul 153-801, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Department of Ceramic Engineering, Gangneung-Wonju National University, Kangnung 210-702, Korea

(Received October 5, 2009)

(Revised October 28, 2009)

(Accepted November 6, 2009)

**Abstract** Hydrophobic/hydrophilic patterned substrates were fabricated on a glass substrate by a liquid phase deposition (LPD) method. Hydrophobic surface was obtained by modifying ZnO thin films with a rough surface using a fluoroalkyltrimethoxysilane (FAS) and hydrophilic surface was prepared by decomposing FAS on an exposed to UV light. The hexagonal ZnO rods were perpendicularly grown by LPD method on glass substrates with a ZnO seed layer. The diameter and thickness of hexagonal ZnO rods were increased as a function of increases of immersion time. The surface morphology, thickness, crystal structure, transmittance and contact angle of prepared ZnO thin films were measured by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), UV-visible spectrophotometer (UV-vis) and contact angle measurement. Hydrophilic ZnO thin films with a contact angle of  $20^{\circ}$ ~ $30^{\circ}$  were changed to a hydrophobic surface with a contact angle of  $145^{\circ}$ ~ $161^{\circ}$  by a FAS surface treatment. Prepared hydrophobic surface was patterned by an irradiation of UV light using shadow mask with 300  $\mu$ m or 3 mm dot size. Finally, the hydrophobic surface exposed to UV light was changed to a hydrophilic surface.

**Key words** ZnO thin film, Hydrophobic/hydrophilic surface, LPD, Biochip

## 습식 공정법에 의한 바이오칩 용 패터닝 기판 제조

김진호<sup>\*†</sup>, 이민<sup>\*\*\*</sup>, 황종희<sup>\*</sup>, 임태영<sup>\*</sup>, 김세훈<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>한국세라믹기술원 유리 디스플레이팀, 서울, 153-801

<sup>\*\*</sup>연세대학교 화학공학과, 서울, 133-791

<sup>\*\*\*</sup>강릉-원주대학교 세라믹공학과, 강릉, 210-702

(2009년 10월 5일 접수)

(2009년 10월 28일 심사완료)

(2009년 11월 6일 게재확정)

**요약** LPD법을 이용하여 유리 기판 위에 발수/친수 패터닝 기판을 제조하였다. 발수 표면은 거친 표면을 갖는 ZnO 박막을 FAS를 이용한 표면 개질에 의하여 만들어졌고, 친수 표면은 자외선을 조사하여 FAS를 제거함으로써 만들어졌다. Hexagonal ZnO rod는 LPD법에 의하여 ZnO seed 층이 코팅된 유리 기판 위에 수직으로 성장되었다. 침적시간이 증가함에 따라 ZnO rod의 직경과 두께는 증가하였다. 제조된 ZnO 박막의 표면구조, 두께, 결정구조, 투과율과 접촉각은 FE-SEM, XRD, UV-vis와 contact angle meter를 이용하여 측정하였다.  $20^{\circ}$ ~ $30^{\circ}$ 의 접촉각을 갖는 친수 ZnO 박막은 FAS 표면 처리에 의해  $145^{\circ}$ ~ $161^{\circ}$ 의 접촉각을 갖는 표면으로 바뀌었다. 제조된 발수 표면은 300  $\mu$ m, 3 mm의 dot size를 갖는 shadow mask를 이용하여 자외선을 조사하여 패터닝 되었다. 최종적으로 자외선이 조사된 발수 표면은 친수 표면으로 바뀌었다.

### 1. 서론

생체 바이오 칩은 인구의 고령화로 인한 사회의 의료 복지 수요가 증가함에 따라 그 중요성이 크게 부각되고

있지만, 낮은 민감도, 재현성 및 생체분자의 안정성 문제 등이 해결되어야 한다. 적은 량의 시료로 많은 정보를 신속하게 측정해야 하는 바이오 칩의 기판 재료로는 slide glass, silicon, nylon, 유기 폴리머(PMMA, PC, Teflon), Pt 혹은 Au가 코팅된 기판을 사용한다. 또한 친수 특성을 나타내는 바이오 분자를 선택적으로 고정화 하기 위하여 기판을 친수 혹은 발수성 표면을 개질하여 사용한다. 초발수 박막을 제조하기 위해서는 연꽃 잎 구조에서

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2435

Fax: +82-2-3282-7814

E-mail: jhkim@kicet.re.kr

확인 할 수 있듯이, 기판의 표면에 우선 요철 구조를 갖는 거친 표면을 형성시키는 공정과 그 표면을 낮은 표면에너지를 갖는 화합물을 이용하여 표면을 개질 하는 공정이 요구된다[1-3]. 초발수 막을 제조하기 위해 필요한 나노 구조의 거친 표면을 갖는 막으로써는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , ZnO 박막이 많이 이용된다 [4-8]. 특히 ZnO는 반도체성, 압전성, 형광성, 광도전성과 같은 특성을 갖기 때문에 가스센서, 촉매 바리스터, 전자사진용 감광제, 형광 표시판 등에 응용되고 있으며 이런 특성들은 ZnO가 나노 사이즈를 가질 때 더 우수한 특성으로 나타난다[9, 10]. ZnO 박막은 electrochemical deposition[11], sputtering[12], sol-gel[13], chemical vapor deposition[14], pulsed-laser deposition[15] 등의 방법에 의해 제조된다.

요철 구조의 표면을 소수성으로 개질하기 위해서 불소 혹은 실리콘 화합물들이 많이 이용되고 있고 그 중에서 특히 매우 낮은 표면에너지( $\sim 8 \text{ mJ/m}^2$ )를 갖고 있는 fluoroalkyltrimethoxysilane(FAS,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ )가 널리 사용되고 있다 [16-18]. 본 연구에서는 발수/친수 패터닝 기판을 제조하기 위하여 용액 공정법인 liquid phase deposition(LPD)법을 이용하여 침적시간에 따라 성장되는 ZnO rod의 미세 구조와 광학특성을 측정하였고, FAS를 이용하여 발수처리를 한 후 제조된 박막의 접촉각 특성을 확인하였다. 제조된 초발수 박막을 shadow mask로 덮고 자외선을 조사하여 발수/친수 패터닝 기판을 제조하였다.

## 2. 실험 방법

유리기판에 ZnO seed 층을 코팅하기 위하여 zinc acetate dehydrate( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Wako), monoethanolamine(MEA, Wako), 2-methoxyethanol(Wako)을 0.02 : 0.02 : 0.51의 몰비로 섞은 후  $60^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 stirring하여 용액을 제조하였다. 코팅 전 유리기판의 세정 및 친수 처리를 위해 기판을 KOH(1.0 wt%) 용액과 증류수에 침적시켜 각각 5분간 초음파 처리를 한 후 사용하였다. 제조된 코팅 용액에 유리 기판을 침적시킨 후 1.0 mm/s의 인상속도로 dip 코팅을 실시하였다. 코팅된 유리기판을 상온에서 건조한 후  $90^\circ\text{C}$ 에서 1시간 건조하였고 최종적으로  $400^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리를 하였다. Seed 층 위에 LPD법에 의한 wurtzite-type ZnO 막을 제조하기 하여,  $\text{H}_2\text{O}$ (95 ml)와  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ (25 %, 5 ml)의 혼합용매에 zinc nitrate hexahydrate( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) : ammonium chloride( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) : urea( $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$ ) = 1 : 2 : 1의 몰비로 혼합하여 코팅용액을 제조하였다. Seed 층이 코팅된 유리기판은  $90^\circ\text{C}$ 에서, 1시간에서 2.5시간 동안 수용성 ZnO 코팅용액 속에 침적되어 유지되었다. 이후

증류수를 사용하여 코팅된 기판을 세정하였다. 초발수 ZnO 박막을 제조하기 위한 발수처리 용액은 fluoroalkyltrimethoxysilane(FAS)를 헥산에 2.0 wt% 첨가하여 사용하였다. ZnO 박막이 코팅된 유리기판을 이 발수 용액에 침적시켜 상온에서 20분 동안 두었다. 초발수 ZnO 박막에 발수/친수 패터닝을 하기 위하여 제조된 초발수 ZnO 박막 위에 shadow mask(dot size:  $300 \mu\text{m}$ , 3.0 mm)를 덮고 자외선 램프(20 W, 352 nm)를 2시간 동안 조사하여 자외선이 조사된 부분의 발수기를 제거하였다.

제조된 박막의 표면 미세구조와 박막의 두께를 확인하기 위하여 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, JSM 6700, JEOL)를 사용하였고, ZnO의 결정 구조 분석은 X-ray diffraction(XRD, KFX-987228-SE, Mac Science)에 의해 확인되었다. UV-Vis spectrophotometer(V-570, JASCO)를 이용하여 박막의 투과율을 측정하였고, 박막 표면의 물 접촉각을 확인하기 위해 contact angle meter(Easy Drop, KRUSS)를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 LPD법에 의해서 ZnO 수용액 속에서 유리기판의 표면에 성장된 hexagonal rod 형상을 갖는 ZnO 막의 미세구조를 나타낸다. 제조된 ZnO rod들은 수직방향으로 성장되어 있으며 침적시간이 늘어남에 따라 rod의 직경이 약 50 nm에서 300 nm까지 커지는 것을 확인하였다. Fig. 2는 침적시간의 변화에 따라 성장된 박막의 두께 변화를 보여준다. 침적시간이 1.0 h, 1.5 h, 2.0 h, 2.5 h로 증가됨에 따라 제조된 박막의 두께는 약 0.225, 1.434, 2.250, 3.010  $\mu\text{m}$ 으로 성장되었다. Fig. 3은 2.5 시간 동안 seed 층이 코팅된 유리기판을 ZnO 수용액에 침적시켜 성장시킨 박막의 XRD pattern이다. 제조된 박막은 (002) 강한 회절피크를 갖는 hexagonal wurtzite-type의 ZnO임을 확인할 수 있었다. Fig. 4는 침적시간에 따라 제조된 ZnO 박막의 투과율 나타낸다. ZnO 수용액에 1시간 동안 침적시켜 제조한 박막은 가시광선 영역에서 약 89 %의 투과율을 갖는다. Fig. 1(a)와 Fig. 2(a)에서 확인된 것처럼 약 50 nm의 직경과 약 225 nm의 두께를 갖는 박막은 가시광선 영역에서 투과율의 감소가 거의 없었지만 침적시간이 1.5시간으로 늘어남에 따라 ZnO 로드와 막 두께의 성장과 함께 투과율이 현저히 떨어짐을 알 수 있었다. 또한 자외선 차단 특성을 갖는 ZnO를 코팅한 유리 기판은 그림에서 확인할 수 있듯이, 1.5시간 이상 침적하여 제조한 막은 우수한 자외선 차단 특성을 보여주었다. 1.0~2.5시간 동안 침적시켜 제조한 ZnO rod가 코팅된 유리기판의 물 접촉각을 측정해 본 결과, 약  $20^\circ$ ~ $30^\circ$ 의 접촉각을 갖는 친수 표면

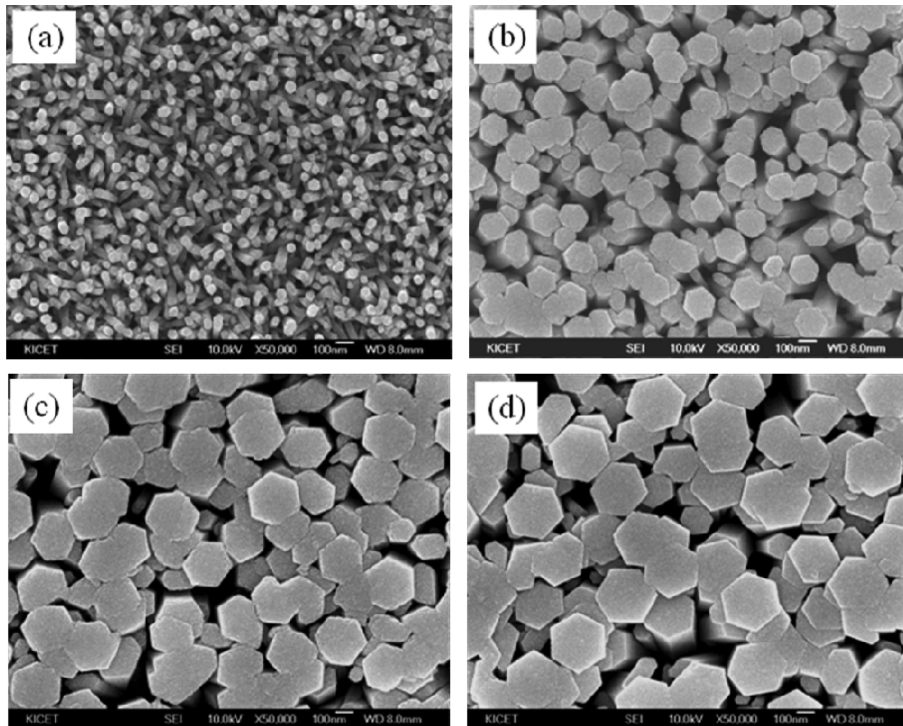


Fig. 1. FE-SEM images of ZnO thin films as a function of immersion time into an aqueous solution: (a) 1.0 h, (b) 1.5 h, (c) 2.0 h, (d) 2.5 h.

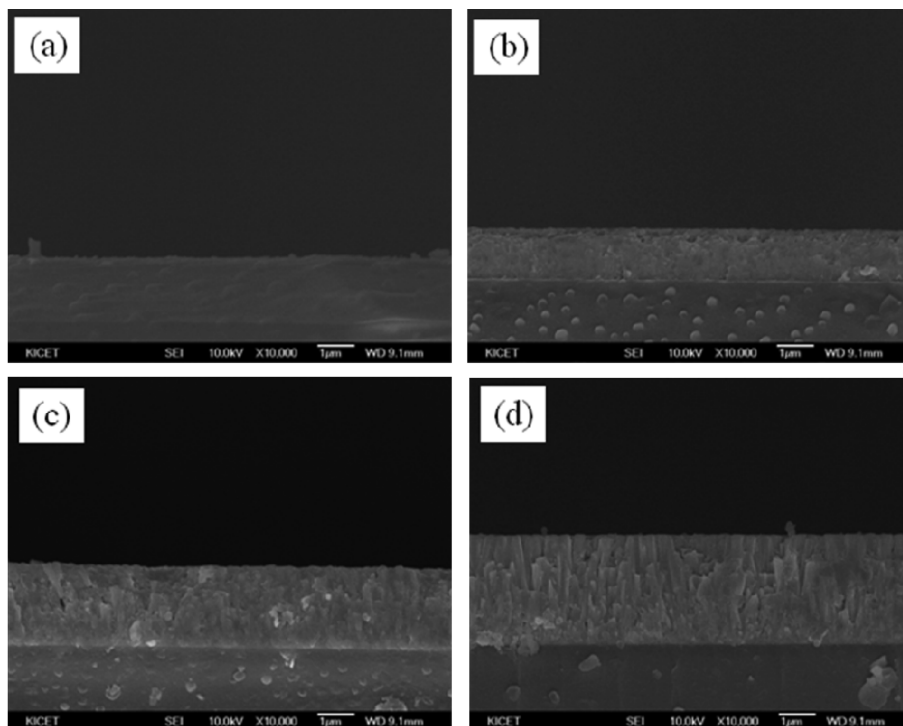


Fig. 2. Cross-sectional images of ZnO thin films as a function of immersion time into an aqueous solution: (a) 1.0 h, (b) 1.5 h, (c) 2.0 h, (d) 2.5 h.

특성을 보여 주었고 침적시간이 증가함에 따라 약간 감소하는 경향을 보여주었다. 이것은 Fig. 1에서 확인한

것처럼 침적시간이 늘어남에 따라 성장된 ZnO rod의 직경이 커짐에 따라 물과 접촉할 수 있는 면적이 늘어났

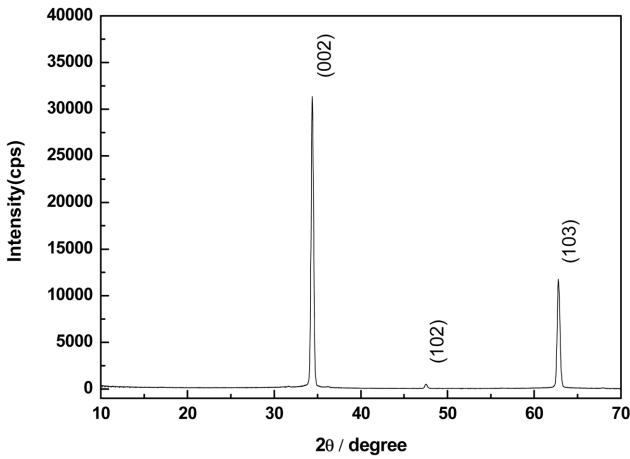


Fig. 3. XRD pattern of ZnO thin film fabricated with the immersion time of 2.0 h.

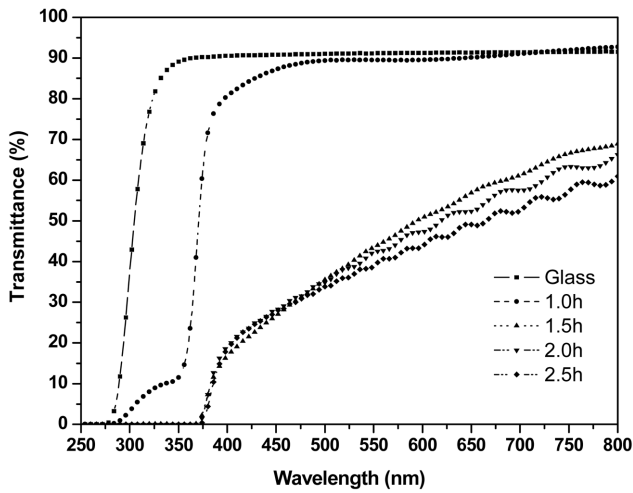


Fig. 4. Transmittance spectra of ZnO thin films as a function of immersion time into an aqueous solution.

기 때문이다. 위에서 제조된 ZnO 박막을 발수제 FAS 용액에 침적시켜 표면을 발수처리 하였다. FAS 용액에 의해 발수처리 된 박막은 Fig. 5에 보이는 것 같이 약 161°~145°의 높은 접촉각을 나타내었다. 특히 1시간, 1.5시간 동안 침적시켜 제조한 ZnO 박막은 155° 이상의 초발수 특성을 나타냈다. Fig. 6은 1시간 동안 침적시켜 제조한 ZnO 박막에 대하여 FAS 처리 전후의 접촉각을 보여주는 이미지이다. FAS 처리 이후의 접촉각은 30°에서 161°로 향상되었다. 발수/친수 패터닝 기판을 제조하기 위하여 FAS 처리를 통해 제조된 초발수 ZnO 박막 위에 shadow mask를 올려두고 UV를 조사하였다. 유기물을 분해하는 광촉매 특성을 갖는 ZnO가 UV가 조사된 부분의 발수기를 분해함으로써 그 부분은 발수에서 친수 특성을 보이는 표면으로 바뀌게 된다. Fig. 7(a)는 2시간 동안 침적시켜 제조한 ZnO가 코팅된 기판 위에 300 μm

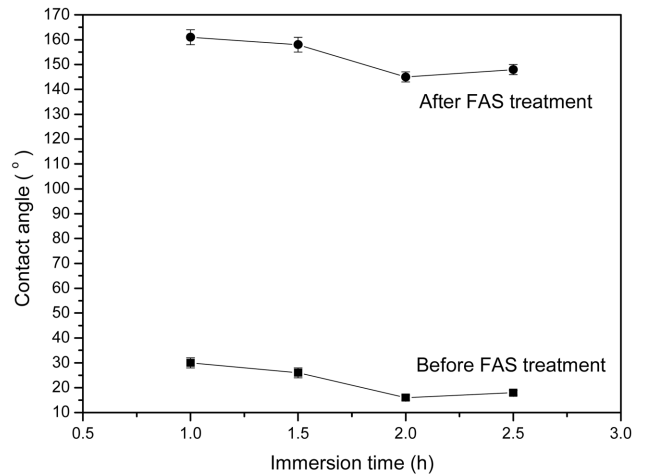


Fig. 5. Contact angles of ZnO thin films before or after a FAS treatment.

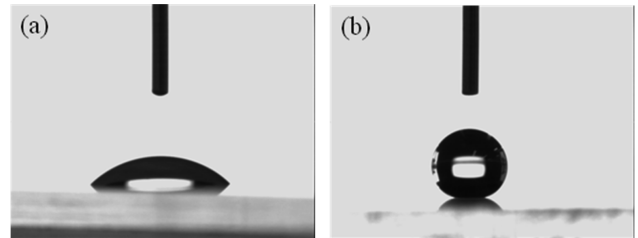


Fig. 6. Photographs of water droplets on the surface of ZnO thin film prepared with 1.0 h immersion time (a) before and (b) after a FAS treatment.

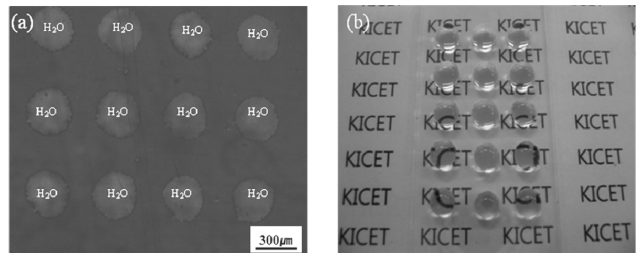


Fig. 7. Hydrophilic/hydrophobic patterned images of ZnO thin films fabricated using shadow masks of (a) 300 μm dot size and (b) 3 mm dot size.

의 dot size를 갖는 마스크를 올려두고 패터닝한 샘플의 광학현미경 이미지이다. 발수/친수 패터닝한 기판 위에 물을 떨어뜨렸을 때, ZnO에 의해 FAS가 분해된 부분에만 물이 묻어 발수, 친수 부분의 영역을 확실하게 보여주고 있다. Fig. 7(b)는 1시간 동안 침적시켜 제조한 높은 투과율을 갖는 초발수 기판을 3 mm dot size를 갖는 마스크를 이용하여 제조한 기판의 이미지이다. 그림에서 확인할 수 있듯이, 기판 위에 물방울이 친수 부분에만 선택적으로 묻어 있으며 유리기판 밑의 글씨가 명확히 보이는 높은 투과율을 보이고 있다. 이런 발수/친수 패터닝

기판을 바이오칩 용 기판재료로 사용한다면 바이오 분자를 쉽게 선택적으로 고정화 시킴으로써 훨씬 더 명확하게 결과를 분석할 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

ZnO rod가 코팅된 발수/친수 패터닝 기판을 용액 공정법을 이용하여 제조하였다. 유리 기판 위에 ZnO seed 층을 코팅한 후, LPD법에 의해 ZnO 수용액에 기판을 침적시켜 제조한 ZnO 박막은 002 회절피크를 갖는 wurtzite-type의 ZnO 결정구조를 나타내었고, 침적시간이 1시간에서 2.5시간으로 증가됨에 따라 제조된 ZnO rod의 직경은 약 50 nm에서 300 nm로, 막의 두께는 225 nm 에서 3.01  $\mu\text{m}$ 로 커지는 것을 확인하였다. FAS를 이용하여 발수처리를 한 박막들은 20°~30°의 친수 표면에서 145°~161° 발수 표면으로 바뀌었다. 특히 1시간 동안 침적시켜 제조한 ZnO rod가 코팅된 유리기판은 가시광선에서 89%의 높은 투과율과 161°의 초발수 접촉각을 보여주었다. Shadow mask를 기판 위에 두고 자외선을 조사하여 ZnO의 광촉매 특성을 이용하여 자외선이 조사된 부분의 발수기를 제거함으로써 제조한 발수/친수 기판은 300  $\mu\text{m}$ 와 3 mm의 dot size로 명확하게 패터닝 되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] A. Chen, A. Peng, K. Koczur and B. Miller, "Superhydrophobic tin oxide nanoflowers", Chem. Commun. (2004) 1964.
- [ 2 ] A. Nakajima, K. Abe, K. Hashimoto and T. Watanabe, "Preparation of hard super-hydrophobic films with visible light transmission", Thin Solid Films 376 (2000) 140.
- [ 3 ] Y. Xu, W.H. Fan, Z.H. Li, D. Wu and Y.H. Sun, "Anti-reflective silica thin films with super water repellence via a solgel process", Applied Optics 42 (2003) 108.
- [ 4 ] A.V. Rao, M.M. Kulkarni, D.P. Amalakar and T. Seth, "Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor", J. Non-Cryst. Solids 330 (2003) 187.
- [ 5 ] H.M. Shang, Y. Wang, S.J. Limmer, T.P. Chou, K. Takahashi and G.Z. Cao, "Optically transparent superhydrophobic silica-based films", Thin Solid Films 472 (2005) 37.
- [ 6 ] K.S. Hwang, J.H. Jeong, J.H. Ahn and B.H. Kim, "Hydrophilic/hydrophobic conversion of Ni-doped TiO<sub>2</sub> thin films on glass substrates", Ceramics International 32 (2006) 935.
- [ 7 ] S. Yamabi and H. Imai, "Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions", J. Mater. Chem. 12 (2002) 3773.
- [ 8 ] V.R. Shinde, C.D. Lokhande, R.S. Mane and S.H. Han, "Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect", Appl. Surf. Sci. 245 (2005) 407.
- [ 9 ] P.R. Patil and S.S. Joshi, "Polymerized organic-inorganic synthesis of nanocrystalline zinc oxide", Mater. Chem. Phys. 105 (2007) 354.
- [ 10 ] M.N.R. Ashfold, R.P. Doherty, N.G.N. Angwafor, D.J. Riley and Y. Sun, "The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures", Thin Solid Films 515 (2007) 8679.
- [ 11 ] M. Li, J. Zhai, H. Liu, Y. Song, L. Jiang and D. Zhu, "Electrochemical deposition of conductive superhydrophobic Zinc oxide thin films", J. Phys. Chem. B 107 (2003) 9954.
- [ 12 ] K.H. Yoon, J.W. Choi and D.H. Lee, "Characteristics of ZnO thin films deposited onto Al/Si substrates by r.f. magnetron sputtering", Thin Solid Films 302 (1997) 116.
- [ 13 ] C.Y. Tasy, H.C. Cheng, W.T. Tung, W.H. Tuan and C.K. Lin, "Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method", Thin Solid Films 517 (2008) 1032.
- [ 14 ] B.H. Kong, S.K. Mohanta, D.C. Kim and H.K. Cho, "Optical and structural properties of ZnO thin films grown on various substrates by metalorganic chemical vapor deposition", Physica B: Condensed Matter 401-402 (2007) 399.
- [ 15 ] S. Liu, S. Zhou, Y. Wang, X. Zhang, X. Li, C. Xia, Y. Hang, J. Xu, "Epitaxial growth of ZnO thin films on LiGaO<sub>2</sub> substrates by pulsed-laser deposition", J. Cryst. Growth 292 (2006) 125.
- [ 16 ] Y. Akamatsu, K. Makita, H. Inaba and T. Minami, "Water-repellent coating films on glass prepared from hydrolysis and polycondensation reactions of fluoroalkyltrialkoxysilane", Thin Solid Films 389 (2001) 138.
- [ 17 ] H.J. Jeong, D.K. Kim, S.B. Lee, S.H. Kwon and K. Kadono, "Preparation of water-repellent glass by sol-gel process using perfluoroalkylsilane and tetraethoxysilane", J. Colloid Interface Sci. 235 (2001) 130.
- [ 18 ] T.S. Lin, C.F. Wu and C.T. Hsieh, "Enhancement of water-repellent performance on functional coating by using the taguchi method", Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 5253.