

〈연구논문(학술)〉

Poly(dimethylsiloxane) 미세 구조물의 신속한 기하학적 패터닝

김보열 · 송환문 · 손영아¹ · 이창수[†]

충남대학교, 바이오응용화학부, 화학공학 전공
¹충남대학교, 바이오응용화학부, 유기섬유시스템 전공

Rapid Topological Patterning of Poly(dimethylsiloxane) Microstructure

Bo-Yeol Kim, Hwan-Moon Song, Young-A Son¹, Chang-Soo Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon, S. Korea

¹Department of Textile Engineering, Chungnam National University, Daejeon, S. Korea

(Received: October 22, 2007/Revised: December 26, 2007/Accepted: January 14, 2008)

Abstract— We presented the modified decal-transfer lithography (DTL) and light stamping lithography (LSL) as new powerful methods to generate patterns of poly(dimethylsiloxane) (PDMS) on the substrate. The microstructures of PDMS fabricated by covalent binding between PDMS and substrate had played as barrier to locally control wettability. The transfer mechanism of PDMS is cohesive mechanical failure (CMF) in DTL method. In the LSL method, the features of patterned PDMS are physically torn and transferred onto a substrate via UV-induced surface reaction that results in bonding between PDMS and substrate. Additionally we have exploited to generate the patterning of rhodamine B and quantum dots (QDs), which was accomplished by hydrophobic interaction between dyes and PDMS micropatterns. The topological analysis of micropatterning of PDMS were performed by atomic force microscopy (AFM), and the patterning of rhodamine B and quantum dots was clearly shown by optical and fluorescence microscope. Furthermore, it could be applied to surface guided flow patterns in microfluidic device because of control of surface wettability. The advantages of these methods are simple process, rapid transfer of PDMS, modulation of surface wettability, and control of various pattern size and shape. It may be applied to the fabrication of chemical sensor, display units, and microfluidic devices.

Keywords: patterning, PDMS, wettability, quantum dots, microfluid

1. 서 론

패터닝 방법은 현대 과학과 기술에서 기본이 되는 중요 기술들 중에 하나이다. 최근 눈부신 발전을 보인 미세전자공학¹⁾, 미세전자기계시스템(MEMS)^{2,3)}, 생물학적 및 화학적 센서, microfluidics^{4,5)}, display units, 그리고 광전자공학시스템 등에 이르기까지 다양한 분야에 적용할 수 있다. 여러 패터닝 방법들 중에서 소프트 리소그래피는 적은 비용으로 다양한 형태의 구조물이나 장치들을 평탄한 기판, 굽은 기판, 유연한 기판에 구현하기 위한 가장 효율적인 방법이다⁶⁾.

소프트 리소그래피는 기존의 포토 리소그래피적인 기술과는 다르게 패터닝된 PDMS 엘라스토머를 기판(substrate)에 패턴을 전달하는 스탬프, 형판, 혹은 마스크로 사용 한다⁷⁾.

이러한 기술들 중 표면 위에 마이크론 크기의 자기조립단분자막(SAM)의 패턴을 형성하는 범용적인 방법중의 하나인 미세접촉인쇄(microcontact printing)가 있다^{8,9)}. 하지만, 미세접촉인쇄는 자기조립단분자막(SAM) 분자들의 측면 분산에 의한 약한 테두리 분해능, 낮은 온도안정성, 잘못된 자기조립단분자막들의 밀집 등의 어려움이 있다¹⁰⁻¹²⁾.

[†]Corresponding author. Tel.: +82-42-821-5896; Fax.: +82-42-823-3736; e-mail: rhadum@cnu.ac.kr

최근에 위와 같은 단점을 보완하고자 스탬프로 부터 기관에 얇은 필름을 전사시키는 공정을 기초로 하는 여러 기술들이 개발되고 있다. 특히, UV를 이용하여 PDMS와 기관사이의 결합을 형성하여 패턴을 형성하는 방법이 개발되었다¹³⁻¹⁶. UV를 이용하여 PDMS의 표면을 개질하여 기관과의 결합을 형성하는 방법들은 다양한 기관에 유기 물질 없이 패턴을 형성할 수 있다.

본 연구에서는 PDMS와 기관사이의 공유 결합을 통해 빠르고 간단한 공정을 이용하여 더욱 강력하게 형성할 수 있도록 하는 방법을 제시하고자 한다. PDMS에 수산화 나트륨 수용액 처리나 산소 플라즈마를 이용하여 개질하고, 기관의 표면을 piranha 용액으로 처리한 후 UV와 열을 이용하여 결합을 형성함으로써 기존 방법들의 장점을 살리면서 더욱 결합을 강력하게 수행할 수 있었다. 형성된 패턴을 확인하거나, 새로운 부분에 응용하기 위하여 형성된 패턴에 유기형광 색소 및 무기형광 색소 (양자점) 등의 다른 물질의 패턴을 형성하였다. 또한, 형성된 소수성 PDMS 패턴을 이용하여 선택적 유체의 흐름을 조절할 수 있음을 확인하였다. 이 방법은 신속하게 PDMS를 기관에 결합할 수 있으며 다양한 모양과 크기의 패턴을 형성할 수 있는 이점이 있다. 따라서, 미세유체 디바이스, 생물학적 및 화학적 센서, 디스플레이 부품 등에 활용될 수 있을 것이다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

Poly(dimethyl siloxane) (PDMS)는 Dow Corning Sylgard 184를 구입하여 사용하였으며, 수산화나트륨, rhodamine B, 및 기타 시약은 시그마에서 구입하여 사용하였다. Piranha 용액과 quantum dots은 실험실에서 제조 및 합성하여 사용하였다.

2.2 기관 표면 처리

슬라이드 글래스(75mm X 25mm)를 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 초음파 세척을 한 후 황산과 과산화수소를 7대 3 비율로 섞은 piranha 용액에 10분 동안 담근 후에 꺼내 증류수로 여러 차례 세척한다. 마지막으로 질소를 이용하여 건조한다.

2.3 PDMS 스탬프 제작

먼저 일반적인 소프트 리소그래피의 공정을 Fig. 1에 도시하였다. 실리콘 웨이퍼 위에 감광제인 SU-8

을 스핀 코팅하여 50 μ m 두께를 지니도록 한 후 일반적인 포토리소그래피를 통해 원하는 모양을 가진 실리콘 몰드를 먼저 제작한다. 완성된 실리콘 몰드 위에 PDMS prepolymer와 중합 촉진제를 10대 1 비율로 혼합 후 붓고 65도에서 적어도 5시간 이상 방치하여 중합을 촉진하여 PDMS 몰드를 완성시킨다. 완성된 PDMS 스탬프는 손으로 다룰 수도 있고, 원하는 크기로 잘라 핀셋으로 취급할 수도 있어 패턴 형성에 용이하다.

2.4 PDMS 패터닝

본 연구에서는 decal-transfer lithography(DTL)와 light stamping lithography(LSL) 방법으로 패터닝을 수행하였다. 우선 DTL방법은 완성된 PDMS 스탬프를 다루기 쉬운 크기로 자른다. 자른 PDMS 스탬프를 증류수, 이소프로필 알코올, 에탄올 순으로 세척하고 건조한 후, 플라즈마 장치에 넣어 표면 개질을 시도하였다. 개질된 PDMS 스탬프를 10mM 수산화 나트륨 수용액에 1시간 동안 담고 둔다. 그 후에 꺼내서 증류수로 세척하고 건조한다. 건조 후에 준비된 슬라이드 글래스에 스탬프를 수직으로 조심스럽게 올려놓는다. 그리고 65도에서 1시간 동안 유지한다. 마지막으로 PDMS 스탬프를 슬라이드 글래스에서 조심스럽게 떼어낸다. 슬라이드 글래스와 접촉해 있던 면의 PDMS가 원하는 모양대로 남아있게 되고 나머지 부분은 제거되면서 PDMS 패터닝이 완성된다.

LSL방법은 DTL방법과 마찬가지로 PDMS 스탬프를 세척, 건조한 후에 플라즈마 장치를 이용하여 표면을 개질한다. 개질된 PDMS 스탬프를 슬라이드 글래스에 수직으로 조심스럽게 올려놓는다. 그리고 UV조사장치(Uvitec, CL508S, UK)를 이용해서 일정 시간 동안 UV를 조사한다. 그 후에 PDMS 스탬프를 조심스럽게 떼어낸다. DTL방법과 마찬가지로 슬라이드 글래스와 접촉해 있던 면의 PDMS만이 남게 되어 패터닝이 완성된다.

Fig. 1에서 DTL방법과 LSL방법의 대략적인 공정을 표현하였다.

2.5 양자점 합성

반도체 나노결정으로 구성된 양자점은 불활성인 질소 대기에서 설계된 장치에서 열에 의해서 만들어진다^{17,18}. 12.7mg의 산화카드뮴과 160mg의 라우르산을 250ml 삼구플라스크에 넣고 온도조절 시스템을 이용해서 천천히 가열한다. 혼합물이 200 도에 도달하면 1.94g의 trioctylphosphine oxide(TOPO)와 1.94g

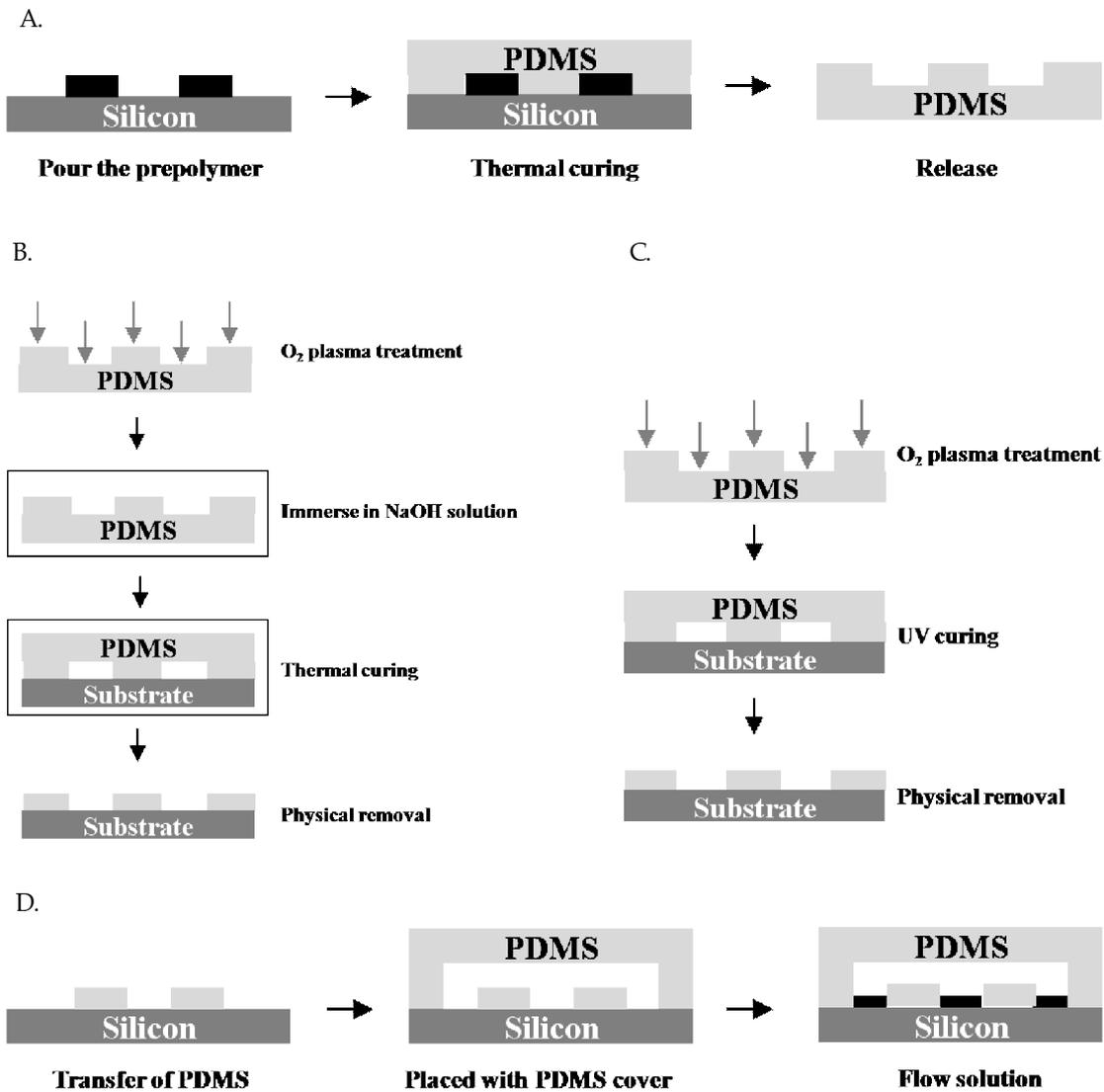


Fig. 1. Schematic diagram of patterning of PDMS: A. The preparation of PDMS mold from silicon master. B. Patterning of PDMS by DTL method. C. The patterning of PDMS by LSL method. D. Process of surface guided flow patterns in microfluidic device.

의 hexadecylamine(HDA)를 넣고 3분 동안 강하게 섞어준다. 온도가 280도까지 증가하면, 80mg의 셀레늄 가루가 녹아있는 2ml의 trioctylphosphine(TOP)를 유리주사기를 사용해 첨가한다. 그리고 반응 온도를 270도로 고정하고 입자의 성장 시간을 600초로 유지한다. 2ml의 TOP에 0.7mmol의 diethylzinc (Et₂Zn) 2ml와 0.6mmol의 hexamethyl sislathiane ((TMS)₂S) 0.25ml를 혼합해 200 도에서 1시간 동안 유지해 CdSe의 표면을 코팅한다. 그 후에 TOPO로 둘러싸인 CdSe-ZnS 양자점과 부가물이 섞인 결과물을 메탄올과 클로로포름으로 3번 세척 후에 4도에서 클로로포름에 보관한다.

2.6 Rhodamine B와 양자점 패터닝

완성된 PDMS 패턴의 응용으로 rhodamine B와 양자점 패터닝을 수행했다. DTL방법과 LSL방법으로 완성된 PDMS 패턴 위에 증류수에 10μg/ml로 녹아있는 rhodamine B를 마이크로 피펫을 이용해 500μl를 뿌린다. 호일을 이용해 빛을 차단한 후 상온에서 30분 동안 유지한다.

그리고 증류수를 이용해 세척하고 건조한다. 클로로포름에 30μg/ml로 녹아있는 양자점 용액에 PDMS 패턴을 담근 후에 상온에서 30분 동안 유지한다. 그 후에 에탄올을 이용해 세척하고 건조한다.

2.7 선택적인 젖음성 조절

유리표면위에 PDMS 마이크로패턴을 형성하면 표면이 친수성 지역과 소수성 지역이 교차하는 표면을 형성하게 된다. 이 형성된 표면위에 PDMS로 이루어진 유체칩 뚜껑을 덮어서 미세유체칩을 구성한다.

형성된 미세유체칩에 검출을 원활하기위해 붉은 염료를 증류수에 혼합한 용액을 미세유체칩 채널의 끝부분에 떨어뜨려 모세관 힘에 의해 채널내로 자연스럽게 유입되도록 한다. 용액을 떨어뜨린 직후부터 관측하여 용액의 흐름을 확인하고 촬영하였다. 이를 통해 표면 성질을 이용하여 선택적 유체 흐름을 조절할 수 있는 가능성을 분석하였다. Fig. 1에서 대략적인 공정을 묘사하였다.

2.8 이미지 분석

형광 이미지 사진은 cooled CCD 카메라 (Roper science, USA)가 장착된 형광 현미경 (Nikon, TE-2000U, Japan)을 이용하여 얻었다. 선택적인 흐름의 이미지 사진은 color CCD 카메라 (Toshiba, Japan)가 장착된 광학 현미경 (Nikon, SM2800, Japan)을 이용하여 얻었다. 측정된 이미지 사진은 Image-pro (Media-Cybernetics, USA)와 Image J (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>)를 이용하여 분석하였다. Atomic force microscopy (AFM)(Veeco, Dimension 5000, USA)를 이용하여 tapping mode에서 PDMS 패턴의 표면 이미지를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PDMS 패터닝

이전의 DTL방법은 PDMS 스탬프의 바닥 면에 UV/Ozone를 조사하여 기관과의 결합을 강력하게 하여 PDMS가 기관에 패터닝 될 수 있도록 하였다.¹³⁻¹⁵ 본 실험에서는 PDMS 스탬프의 바닥 면을 산소 플라즈마 처리를 이용하여 표면에 얇은 SiO₂의 층을 형성함으로써 성질을 친수성으로 바꾸었다¹⁹. 10mM 수산화나트륨 수용액에 처리된 PDMS 스탬프를 1시간 이상 담구어 표면에 SiO₃²⁻, SiO(OH)₃와 같은 silicate를 형성시켰다. PDMS 스탬프의 표면에 형성된 silicate와 기관 표면의 silicate가 접촉해 축합반응에 의해 결합이 형성된다²⁰. 또한, 기관에 piranha 용액으로 처리하여 PDMS 스탬프와의 결합을 더욱 강력하게 한다.

LSL방법은 DTL방법의 변형으로 조금 더 간편한

절차를 이용하여 PDMS 패터닝을 수행하였다. 기존의 DTL방법에서는 PDMS 스탬프를 UV/Ozone 처리를 한 후에 패터닝을 수행하였지만, LSL방법은 특별한 처리 없이 PDMS 스탬프를 바로 기관에 접촉한 후 UV를 이용해 결합을 형성하도록 하였다. 본 연구에서는 예전의 LSL방법에 산소 플라즈마 처리를 더하여 PDMS 스탬프와 기관의 결합을 더욱 견고하게 하였다. LSL방법은 UV의 조사 시간을 조절하여 패터닝되는 PDMS의 두께를 조절할 수 있다¹⁶.

3.2 형성된 PDMS 패턴의 확인

DTL방법과 LSL방법으로 형성한 PDMS 패턴은 원자 현미경(AFM)을 이용하여 표면의 이미지를 확인할 수 있었다. 또한 line profile을 이용하여 정확한 표면의 형태를 확인하였다. Fig. 2의 이미지는 DTL 방법을 이용하여 형성된 100 μm의 선모양의 패턴의 끝부분을 나타내어 기관과 PDMS 패턴을 확실하게 구분할 수 있다. PDMS 패턴이 형성되어있는 이미지의 왼쪽이 확연하게 높다는 것을 확인할 수 있다.

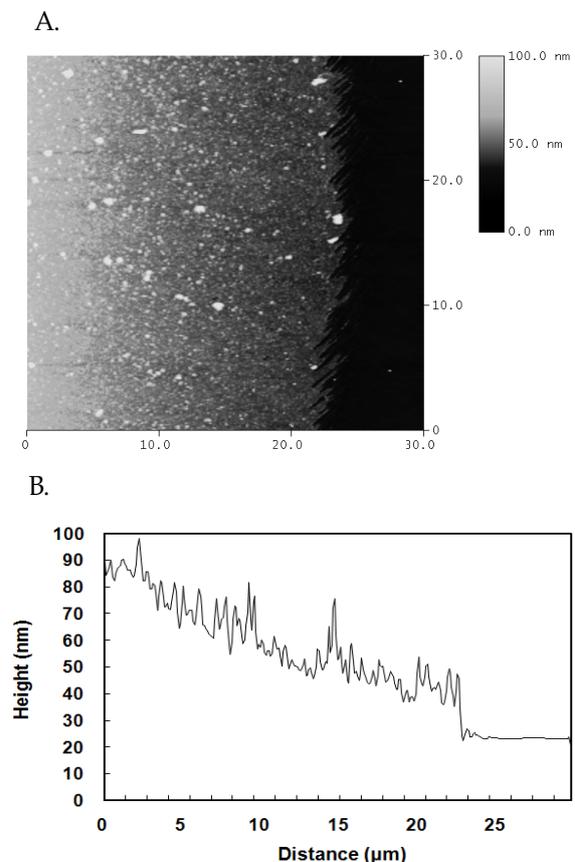


Fig. 2. The patterned PDMS fabricated by LSL method: A. AFM image of the patterned PDMS. B. Line profile of the patterned PDMS.

이미지의 왼쪽으로 갈수록 높이가 좀 더 높아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 물리적으로 PDMS 스탬프를 떼어냄에 있어서 일정방향으로 힘이 작용되고 부분적으로 힘이 다르게 작용되기 때문에 나타나는 현상이다.

3.3 Dye 패터닝

본 실험에서는 형성된 PDMS 패턴에 rhodamine B, 양자점을 패터닝하는 실험을 수행하였다. 형성된 PDMS 패턴에 적색 빛을 발광하는 rhodamine B와 녹색 빛을 발광하는 양자점 패턴을 형성하여 형광현미경을 이용하여 확인하였다(Fig. 3). 각각의 이미지에서 다양한 모양과 크기의 패턴을 형성할 수 있음을 확인하였다. (삼각형이나 사각형의 패턴도 가능하나 자료를 첨부하지 않았다.)

PDMS, rhodamine B와 양자점 모두 소수성의 성질을 갖고 있다. 반면에, 기판으로 쓰인 슬라이드

글래스의 경우 친수성의 성질을 갖고 있기 때문에 결합되지 않게 된다. 따라서, 소수성 상호작용에 의하여 PDMS 패턴의 표면에 선택적으로 결합되게 된다. 200 μm 의 원형의 PDMS 패턴과 rhodamine B 패턴을 Fig. 3에 나타내었고, 50 μm 와 100 μm 의 선형의 PDMS 패턴 양자점 패턴을 형성을 Fig. 4에 나타내었다. 각각 광학 이미지와 형광 이미지로 확인할 수 있었다. 양자점은 UV가 조사되었을 때 그 에너지를 받아 매우 불안정하게 된다. 따라서 안정화되기 위하여 에너지를 방출하여 발광을 한다. 이러한 양자점의 성질을 이용한 패턴을 이용하면 선택적으로 원하는 곳에서 UV를 조사하였을 때만 빛을 발광하는 일종의 디스플레이가 가능하다. Rhodamine B도 양자점과 같은 성질을 갖고 있기 때문에 rhodamine B와 양자점 패턴을 이용하면 센서나 디스플레이에 응용할 수 있다.

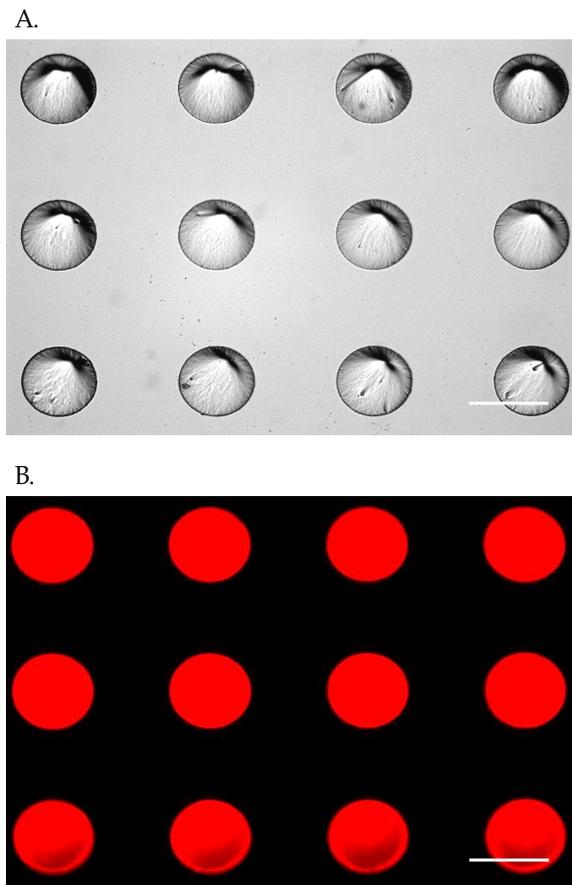


Fig. 3. The rhodamine B patterning on the PDMS patterns using DTL method. A. Optical microscope image. B. Fluorescence image (Scalebar : 200 μm). C. 3D image and line profile of fluorescence image.

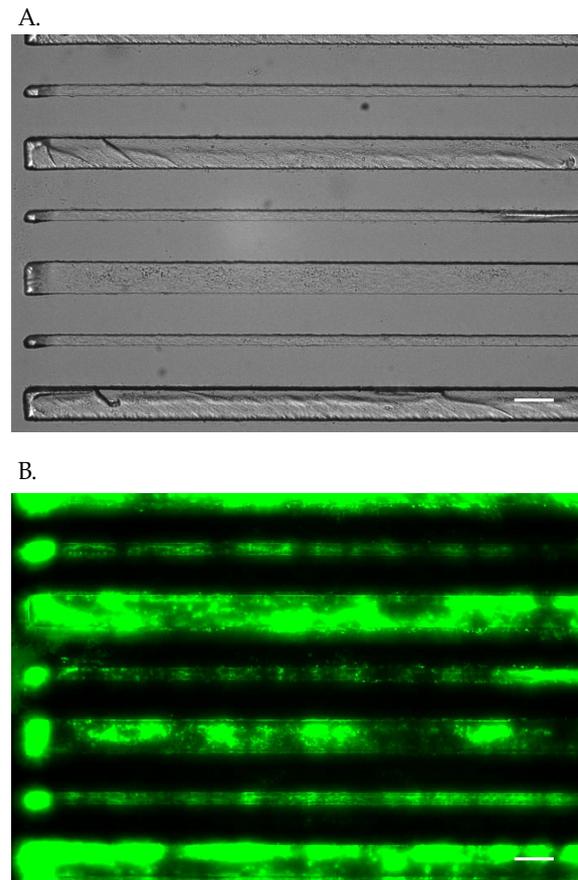


Fig. 4. The QDs patterning onto PDMS patterns using LSL method. A. Optical microscopy image. B. Fluorescence image (Scalebar : 50 μm). C. 3D image and line profile of fluorescence image.

3.4 미세유체의 선택적 흐름 조절

미세유체역학에 대한 응용으로 형성한 PDMS 패턴을 PDMS로 이루어진 벽을 이용해 채널을 형성한 후 염료가 섞인 수용액을 흘려 선택적인 흐름을 확인하였다. PDMS 패턴은 소수성의 성질을 갖고 있으며, 기관인 슬라이드 글래스는 친수성의 성질을 갖고 있다. 따라서 PDMS 패턴이 형성되어 있는 부분에만 선

택적으로 소수성의 표면을 갖게 된다. 염료가 섞인 수용액을 직접 주입하지 않고 모세관 힘을 이용하여 형성된 채널 내로 유입하여 수용액의 표면의 성질에 따른 선택적인 흐름을 유도하였다. Fig. 5에서 수용액의 흐름을 시간에 따라 형성되어있는 PDMS 패턴을 제외한 기관 표면에만 흐르는 것을 확인하였다. 이러한 점은 미세유체역학 장치나 혼합기에 응용할 수 있다.

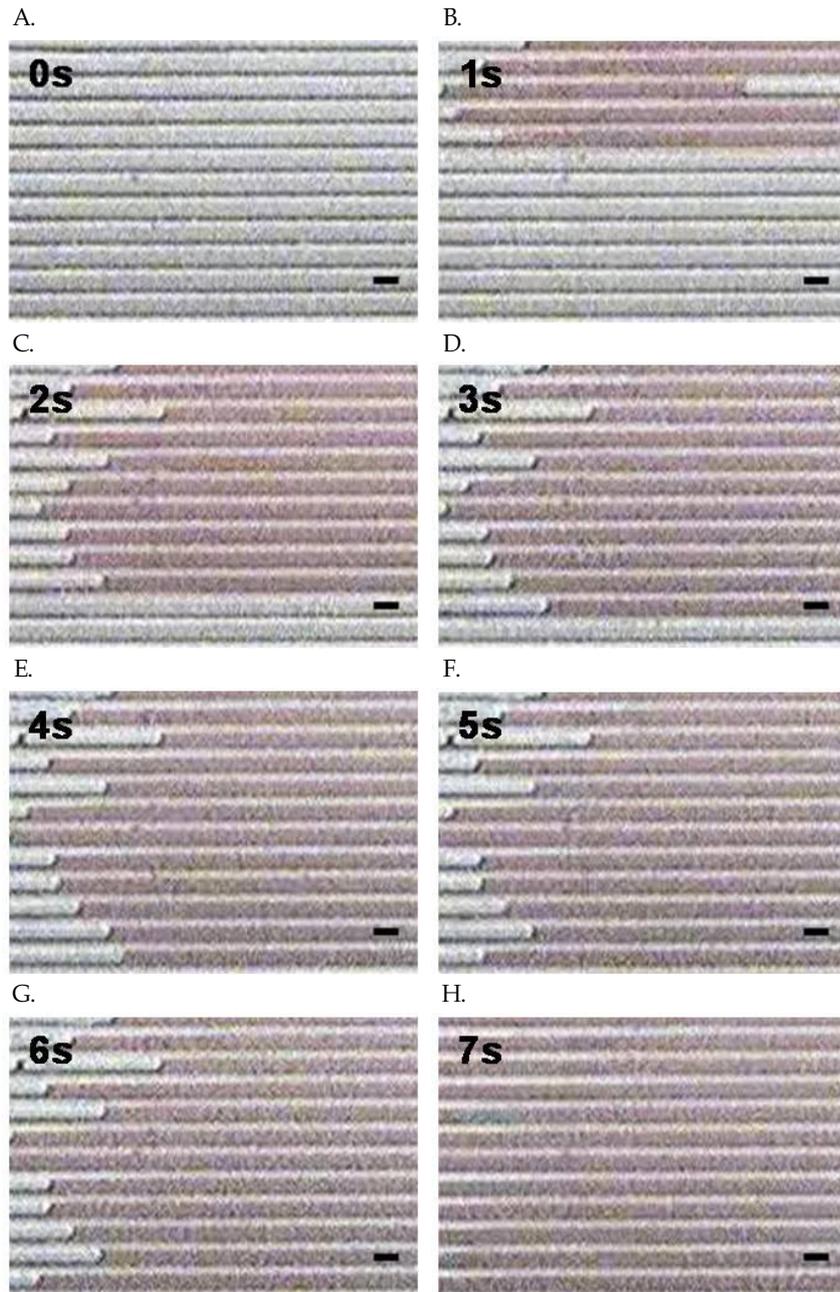


Fig. 5. Difference of surface property generated by PDMS patterns using LSL method. ; A-H. Optical microscopy image of selective flow as time. (Scalebar : 50 μm)

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 패터닝 방법을 수정하여 PDMS 스탬프와 기관에 간단한 공정을 이용해 처리함으로써 PDMS와 기관사이의 결합을 더욱 촉진시킬 수 있었다. 형성된 PDMS 패턴의 응용으로 PDMS와 rhodamine B, 그리고 양자점의 소수성인 성질을 이용하여, 소수성 상호작용으로 rhodamine B와 양자점 패턴을 형성하였다. 50 μm 크기에서 200 μm 크기의 패턴을 다양하게 형성할 수 있었으며, 원형, 선형, 삼각형, 사각형 등 다양한 패턴을 형성할 수 있었다. 또한 이러한 패턴을 채널 내에 형성함으로써 선택적인 흐름을 유도할 수 있었다.

본 연구에서 제안된 PDMS, rhodamine, 양자점 패터닝 방법의 장점은 패턴과 기관 사이의 강력한 결합력과 다양한 패턴의 형성을 빠르고 쉽게 구현이 가능하다는 것이다. 또한 다양한 모양과 크기의 패턴을 이 방법을 이용하여 미세유체역학 채널 내에 형성함으로써 선택적으로 흐름을 조절하거나 혼합 효과의 증진을 얻을 수 있을 것이다. 이러한 방법은 미세유체역학 칩, 미세유체역학 혼합기, 생물학적 및 화학적 센서, 선택적인 디스플레이 등의 분야에 폭넓게 활용될 수 있다. 또한, 유연한 기관에 패턴의 형성할 경우 유연한 디스플레이 기관 형성에도 사용할 수 있는 방법으로까지 활용될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 보건복지부 보건의료기술진흥사업의 지원 (과제고유번호 : A062254)에 의하여 이루어졌기에 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Wallraff G. M., Hinsberg W. D., Lithographic Imaging Techniques for the Formation of Nanoscopic Features, *Chem. Rev.*, **99**, 1801-1822 (1999).
2. Yao J. J., RF MEMS from a device perspective, *J. Micromech. Microeng.*, **10**, R9-R38(2000).
3. Walker J. A., The future of MEMS in telecommunications networks, *J. Micromech. Microeng.*, **10**, R1-R7(2000).
4. Beebe D. J., Moore J. S., Yu Q., Liu R. H., Kraft M. L., Jo B., Devadoss C., Microfluidic tectonics: A comprehensive construction platform for microfluidic systems, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **97**, 13488-13493(2000).
5. Beebe D. J., Mensing G. A., Walker G. M., Physics and applications of microfluidics in biology, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, **4**, 261-286(2002).
6. Xia Y., Rogers J. A., Paul K. E., Whitesides G. M., Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures, *Chem. Rev.*, **99**, 1823-1848(1999).
7. Xia Y., Whitesides G. M., Soft Lithography, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37**, 550-575(1998).
8. Kane, R. S., S. Takayama, E. Ostuni, D. E. Ingber, Whitesides G. M., Patterning Proteins and Cells using Soft Lithography, *Biomaterials.*, **20**, 2363-2376(1999).
9. Quist, A. P., E. Pavlovic, S. Oscarsson., Recent Advances in Microcontact Printing, *Analytical and Bioanalytical Chemistry.*, **381**, 591-600(2005).
10. Kumar A., Biebuyck H. A., Abbott N. L., Whitesides G. M., The use of self-assembled monolayers and a selective etch to generate patterned gold features, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9188-9189(1992).
11. Kumar A., Whitesides G. M., Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol "ink" followed by chemical etching, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2002-2004(1993).
12. Kumar A., Biebuyck H. A., Whitesides G. M., Patterning Self-Assembled Monolayers: Applications in Materials Science, *Langmuir*, **10**, 1498-1511(1994).
13. Childs W. R., Nuzzo R. G., Decal Transfer Microlithography: A New Soft-Lithographic Patterning Method, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13583-13596(2002).
14. Childs W. R., Nuzzo R. G., Patterning of Thin-Film Microstructures on Non-Planar Surfaces Using Decal Transfer Lithography, *Adv. Mater.*, **16**, 1323-1327(2004).
15. Childs W. R., Nuzzo R. G., Large-Area Patterning of Coinage-Metal Thin Film Using Decal Transfer Lithography, *Langmuir*, **21**, 195-202(2005).
16. K. S. Park, E. K. Seo, Y. R. Do, K. Kim, M. M. Sung,

- Light Stamping Lithography: Microcontact Printing without Inks, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 858-865 (2006).
17. L. Qu, Z. A. Peng, X. Peng., Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals, *Nano Lett.*, **1**, 333-337(2001).
18. Z. A. Peng, X. Peng., Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 183-184(2001).
19. H. W. Shim, J. H. Lee, C. S. Lee, Microcontact printing of bacteria using hybrid agarose gel stamp, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **21**, 325-330 (2006).
20. Z. Zheng, O. Azzaroni, F. Zhou, Wilhelm T.S. Huck., Topography Printing to Locally Control Wettability, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7730-7731 (2006).