

기판 표면 기능화에 의한 실리카 나노입자의 선택적 패턴 성장

김기출

목원대학교 신소재화학공학과

Selective Pattern Growth of Silica Nanoparticles by Surface Functionalization of Substrates

Ki-Chul Kim

Department of Advanced Chemical Engineering, Mokwon University

요약 나노과학과 나노기술의 발전에 따라 선택적 패턴 성장을 위한 기술이 주목을 받고 있다. 실리카(Silica) 나노입자는 바이오 라벨링, 바이오 이미징 및 바이오 센싱에 사용되고 있는 유망한 나노소재이다. 본 연구에서는 실리카 나노입자를 수정된 스토버 방법(Stöber Method)인 졸겔(Sol-Gel) 공정으로 합성하였다. 또한 기판의 표면을 미세접촉프린팅 기술로 발수 처리하여 실리카 나노입자를 선택적으로 패턴 성장시켰다. 합성된 실리카 나노입자의 크기와 선택적으로 패턴 성장된 실리카 나노입자의 표면형상을 전계방출 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)으로 조사하였고, 기판의 표면 기능화에 따른 기판의 접촉각 특성을 조사하였다. 그 결과 OTS 용액으로 발수 처리된 기판에서는 실리카 나노입자를 스핀 코팅하였을 때, 실리카 나노입자를 관찰할 수 없었으나, KOH 용액으로 친수 처리된 기판에서는 실리카 나노입자가 잘 코팅되는 것을 확인하였다. 또한 미세접촉프린팅 기술로 발수 처리한 기판영역 외에서만 실리카 나노입자가 선택적으로 패턴 성장하는 것을 FE-SEM으로 확인하였다. 이러한 실리카 나노입자의 패턴성장 특성을 염료가 도핑 된 실리카 나노입자에 적용한다면, 실리카 나노입자의 패턴 성장 기술은 바이오 이미징 및 바이오 센싱 분야에 유용하게 활용될 것으로 기대된다.

Abstract As nanoscience and nanotechnology advance, techniques for selective pattern growth have attracted significant attention. Silica nanoparticles (NPs) are used as a promising nanomaterials for bio-labeling, bio-imaging, and bio-sensing. In this study, silica NPs were synthesized by a sol-gel process using a modified Stöber method. In addition, the selective pattern growth of silica NPs was achieved by the surface functionalization of the substrate using a micro-contact printing technique of a hydrophobic treatment. The particle size of the as-synthesized silica NPs and morphology of selective pattern growth of silica NPs were characterized by FE-SEM. The contact angle by surface functionalization of the substrate was investigated using a contact angle analyzer. As a result, silica NPs were not observed on the hydrophobic surface of the OTS solution treatment, which was coated by spin coating. In contrast, the silica NPs were well coated on the hydrophilic surface after the KOH solution treatment. FE-SEM confirmed the selective pattern growth of silica NPs on a hydrophilic surface, which was functionalized using the micro-contact printing technique. If the characteristics of the selective pattern growth of silica NPs can be applied to dye-doped silica NPs, they will find applications in the bio imaging, and bio sensing fields.

Keywords : Sol-Gel Process, Silica Nanoparticle, Selective Pattern Growth, Stöber Method, Micro-contact Printing

*Corresponding Author : Ki-Chul Kim(Mokwon University)

email: kckim30@mowkon.ac.kr

Received December 10, 2019

Accepted April 3, 2020

Revised January 21, 2020

Published April 30, 2020

1. 서론

나노과학과 나노기술이 발전함에 따라 기능성 소재의 선택적 패턴성장을 위한 기술이 주목을 받고 있다. 이러한 선택적 패턴성장 기술은 반도체 물질[1], 나노패턴[2], 나노라인[3], 나노입자[4, 5], 양자점[6], 및 나노와이어[7] 등에 적용되어 다양한 기능성 소재의 패턴성장을 위한 기술이 보고되었다. 선택적 패턴성장은 다양한 기술로 구현이 가능하지만, 단분자 자기조립막(SAMs, Self-Assembled Monolayers)을 이용하는 미세접촉프린팅(μ CP, Micro-contact Printing) 기술이 폭넓게 활용되고 있다[8-11]. 미세접촉프린팅 기술은 단분자 자기조립막으로 기판을 기능화 시키고, 기능화 된 기판 위에 원자층 증착(ALD, Atomic Layer Deposition) 기술을 적용하는 것이 일반적이다[9,10].

실리카 나노입자는 졸겔 공정인 변형된 스토버법으로 다양한 크기와 형태로 합성되며, 중공성 실리카(Mesoporous Silica) 나노입자는 약물전달 시스템(Drug Delivery System)에 활용된다[12]. 염료가 도핑 된 형광 실리카(De-doped Fluorescent Silica) 나노입자는 바이오 이미징, 바이오 센싱, 및 암 진단 등에 활용된다[13,14].

미세접촉프린팅 기술을 적용하여 단분자 자기조립막을 형성시킬 때, 기판의 표면을 친수처리(Hydrophilic Treatment) 및 발수처리(Hydrophobic Treatment) 하면 원하는 기능성 나노소재를 선택적으로 성장시킬 수

있음이 보고되었다[15,16]. 따라서 본 연구에서는 졸겔 공정으로 구형의 실리카 나노입자를 합성하였고, 미세접촉프린팅 기술을 적용하여 단분자 자기조립막으로 기판의 표면을 선택적 영역에 대하여 발수 처리한 다음, 기판의 친수 처리된 영역에 대하여 실리카 나노입자가 선택적으로 성장되도록 하였다. 합성된 실리카 나노입자의 크기와 선택적으로 패턴 성장된 실리카 나노입자의 표면형상을 FE-SEM으로 분석하였고, 미세접촉프린팅 기술로 기능화 된 기판의 친수 처리 및 발수 처리 특성을 접촉각 분석으로 조사하였다.

2. 실험방법

실리카 나노입자의 패턴 성장을 위해 우선 실리카 나노입자를 합성하였다. 실리카 나노입자의 합성에 사용된 시약은 에틸알코올(Ethyl Alcohol, 99.9%, Samchun), 암모니아수(Ammonium Hydroxide, 38% NH_3 in H_2O , 99.99%, Sigma Aldrich, #338818), TEOS(Tetraethyl Orthosilicate, 95%, Samchun), 탈이온수(Deionized Water, 비저항 18.2 $\text{M}\Omega\text{cm}$) 등이다. 스토버법으로 실리카 나노입자를 합성할 때 TEOS 및 암모니아수의 양을 조절하면 실리카 나노입자의 크기를 다양하게 조절할 수 있다. 본 연구에서는 시약의 양을 에틸알코올 49.5 mL, 암모니아수 2.0 mL, 탈이온수 6.3 mL, TEOS 2.3 mL로

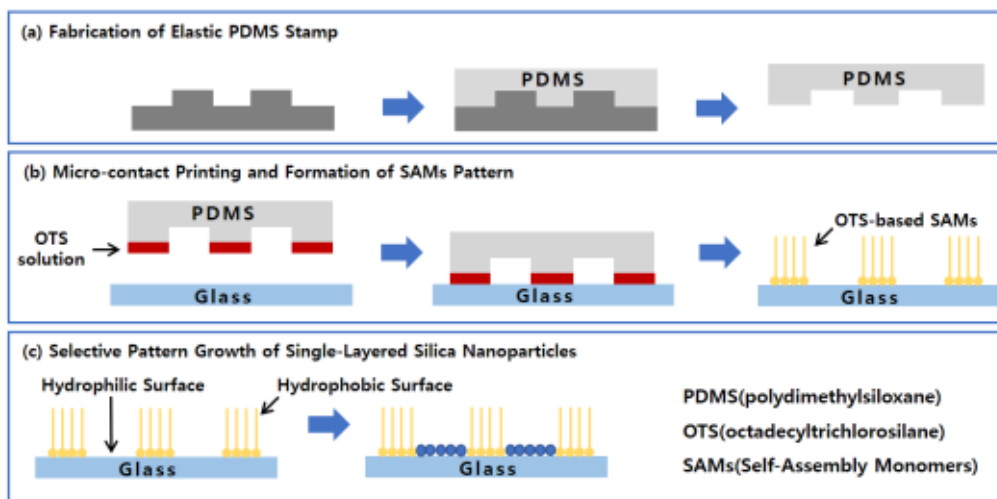


Fig. 1. Schematic diagram of selective pattern growth of single-layered silica nanoparticles by surface functionalization of substrates using a micro-contact printing technique of hydrophobic treatment.

조절하여, 평균적으로 200 nm 크기의 실리카 나노입자를 합성하였다. 실리카 나노입자의 합성은 비이커에 에틸알코올을 넣고 교반시키면서 암모니아수 및 탈이온수, TEOS를 첨가한 후, 25 °C에서 500 rpm으로 24시간 교반하여 합성하였고, 합성된 실리카 나노입자를 10,000 rpm으로 20분간 원심분리한 후 대기 중에서 3일간 충분히 건조시킨 후 에탄올에 분산시켰다[17].

실리카 나노입자의 패턴 성장을 위해서 슬라이드 글라스를 2 cm × 2 cm 크기로 자른 후 아세톤, 에틸알코올, 탈이온수 속에서 각각 5분씩 초음파 세척한 후 질소가스로 수분을 제거한 후 에틸알코올 120 mL, 탈이온수 80 mL, KOH 1.72 g의 혼합용액에 세척된 슬라이드 글라스를 담가서 20분간 초음파 세척한 후 탈이온수로 2회 헹구어서 친수처리를 하였다. 실리카 나노입자의 패턴 성장의 과정을 Fig. 1에 상세히 나타내었다. 우선 PDMS Prepolymer와 중합 촉진제를 10:1의 비율로 혼합한 다음 유리막대로 저어주어 혼합용액을 제조한 다음, Fig. 4 (a)에 나타낸 것처럼 레고를 이용하여 PDMS 몰드를 제작한 후 PDMS 혼합용액을 몰드 위에 붓고 진공오븐에서 80 °C, 1 시간동안 PDMS를 경화시켰다. PDMS 스탬프를 준비한 다음, 미세접촉프린팅 기술로 기판의 선택적 영역을 기능화 시키기 위하여 발수기능의 단분자 자기조립막 형성을 위한 용액을 제조하였다. 발수 기능의 SAMs 형성을 위한 용액의 합성은 Hexane(95%, Samchun) 10 mL에 OTS(90%, Aldrich, #104817) 용액을 0.02 mL, 0.04 mL, 0.08 mL, 0.12 mL(5 mM, 10 mM, 20 mM, 30 mM)를 첨가하였다. 친수기능의 표면 처리가 된 슬라이드 글라스에 OTS 기반의 SAMs 용액으로 발수 표면 처리하는 과정은 다음과 같다. 우선 PDMS 스탬프의 돌출부를 이소프로판올로 세척한 다음, 세척된 실리콘 기판을 OTS 기반의 SAMs 용액 속에 담가서 dip-coating 하고, Fig. 1 (b)에서처럼 제조된 PDMS 스탬프의 돌출부에 묻힌 다음, 세척된 슬라이드 글라스 표면을 발수 기능 처리하였다. 실리카 나노입자의 선택적 패턴 성장을 위하여 슬라이드 글라스는 표면을 친수 처리한 다음 PDMS 스탬프로 선택적 영역에 대하여 발수 처리하였기 때문에 Fig. 1 (c)에 나타낸 것처럼, 친수 처리된 기판의 선택적 영역에서만 실리카 나노입자가 패턴 성장한다.

졸겔 공정으로 합성된 구형 실리카 나노입자의 크기와 선택적으로 패턴 성장된 실리카 나노입자의 표면형상을 FE-SEM(FEI, Sirion)으로 분석하였다. 이때 가속전압은 10.0 kV이었다. FE-SEM 분석시 절연체 시료에서 발생하는 대전효과(Charging Effect)에 의한 이미지 왜곡을

방지하기 위해서 10 nm 두께의 백금(Platinum) 박막을 코팅하였다. 세척된 슬라이드 글라스의 친수 표면처리 및 발수 표면 처리 상태를 접촉각 분석(Contact Angle Analysis, SEO Co. Ltd, Phoenix 300 Plus)으로 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

졸겔 공정으로 크기가 약 200 nm인 구형의 실리카 나노입자를 합성한 다음 실리카 나노입자의 크기를 측정하기 위하여 세척된 슬라이드 글라스 위에 실리카 나노입자를 스핀 코팅한 후 FE-SEM으로 분석한 결과를 Fig. 2 (a)에 나타내었다. 슬라이드 글라스 기판의 표면을 세척만 하고 아무런 처리를 하지 않았을 경우에는 등성등성 균일한 크기의 실리카 나노입자가 분포하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이때, 실리카 나노입자의 크기는 평균적으로 200 nm이었다. 하지만 슬라이드 글라스를 희석된 OTS 용액으로 발수 처리를 한 다음 실리카 나노입자를 스핀 코팅하였을 경우에는 Fig. 2 (c)처럼 넓은 영역에 걸쳐서 실리카 나노입자가 코팅되지 않음을 확인하였다. 반면에 슬라이드 글라스의 표면을 KOH 용액으로 친수 처리한 다음 실리카 나노입자를 스핀 코팅하였을 때에는, Fig. 2 (b)처럼 실리카 나노입자가 비교적 고르게 코팅되는 것을 확인할 수 있다. 실리카 나노입자의 단일층 코팅을 위해서는 스핀 코팅 대신에 실리카 나노입자가 분산된 용액에 친수 처리된 슬라이드 글라스를 담근 후 일정한 속도로 인상시키는 딥 코팅(dip-coating) 공정을 적용하면 거의 촘촘한 단일층의 실리카 나노입자를 코팅할 수 있다.

세척된 슬라이드 글라스 기판 표면의 친수 처리는 1.0 wt%의 KOH 용액을 이용하였다. KOH 용액 속에서 세척된 슬라이드 글라스를 20분간 초음파 처리한 다음 표면의 특성을 접촉각 분석으로 측정된 결과, Fig. 3 (a)에서처럼 접촉각이 32.6 °로 측정되었다. 또한 슬라이드 글라스 기판의 발수 처리는 OTS 용액을 95% 농도의 Hexane(samchun)으로 희석을 하였다. 이때, OTS 용액의 농도(5 mM, 10 mM, 20 mM, 30 mM)를 각각 다르게 조절하여 슬라이드 글라스 표면에 스핀 코팅하여 발수 처리를 하였다. Fig. 3 (b), (c)에 나타낸 것처럼, OTS 용액의 농도가 증가할수록 접촉각이 조금씩 증가하였고, OTS 용액의 농도가 30 mM일 때의 접촉각은 112.7 °이었다. 접촉각이 클수록 패턴성장이 억제된다.

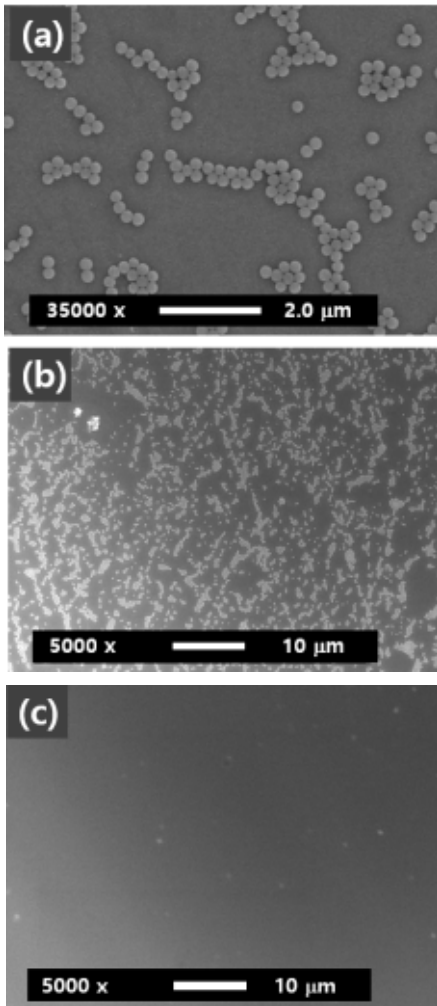


Fig. 2. FE-SEM images of as-synthesized silica NPs by spin coating on (a) normal surface of glass substrate, (b) hydrophilic surface of glass substrate, (c) hydrophobic surface of glass substrate.

미세접촉프린팅 기술의 유용함을 확인하기 위하여 Fig. 4 (a)에 나타난 것처럼, 손쉽게 구할 수 있는 레고 블록을 이용하여 PDMS 스탬프 제작의 몰드로 활용하였다. Fig. 4 (a)의 오른쪽 사진은 레고 블록을 이용하여 실제로 제작된 PDMS 스탬프의 모습을 나타낸 것으로, 제작된 PDMS 스탬프의 일부를 칼로 잘라서 슬라이드 글라스 표면을 선택적으로 발수 처리하는 미세접촉프린팅 기술의 스탬프로 사용하였다. Fig. 1에 나타난 것처럼 μ CP 기술을 적용하고 실리카 나노입자가 분산된 용액에 Dip-Coating하여 실리카 나노입자의 패턴 성장을 테스트하였다.

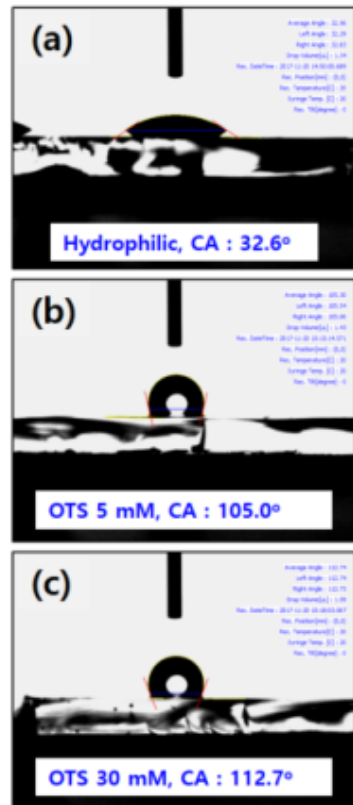


Fig. 3. Photographs of contact angle (CA) measurement for different surface functionalization with (a) KOH 1.0 wt% solution (hydrophilic treatment), (b) OTS solution of 5 mM, and (c) OTS solution of 30 mM (hydrophobic treatment).

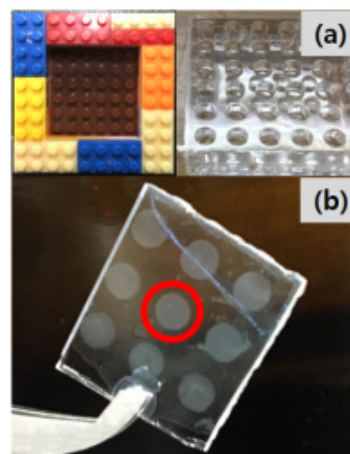


Fig. 4. Photographs of (a) Lego mold for fabrication of PDMS stamp(left), fabricated PDMS stamp(right), and (b) selective pattern growth of silica NPs by micro-contact printing technique on functionalized glass substrate.

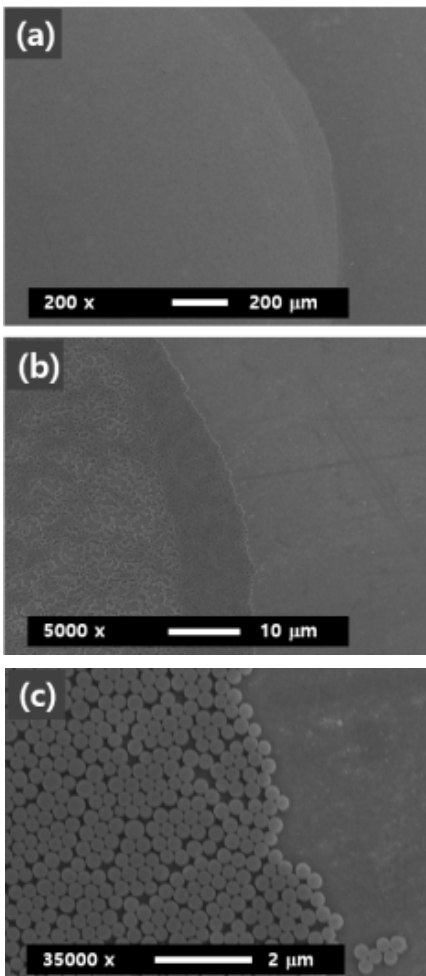


Fig. 5. FE-SEM images of selective pattern growth of silica NPs by micro-contact printing technique; (a) large scale image, (b) boundary area of selective pattern growth, and (c) magnification image of boundary area of selective pattern growth with mono-layered silica NPs.

친수 처리된 슬라이드 글라스 표면의 선택적 영역에 대하여 미세접촉프린팅 기술을 적용하여 발수 처리시킨 다음, Dip-Coating 방법으로 실리카 나노입자를 패턴 성장 시킨 슬라이드 글라스의 사진을 Fig. 4 (b)에 나타내었다. 9개의 원형 패턴 중 붉은 원으로 표시된 가운데 원형 패턴에 대하여 FE-SEM 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5 (a)에서 볼 수 있는 것처럼, μ CP 기술로 발수 처리된 영역에서는 실리카 나노입자가 전혀 관찰되지 않았고, 오직 친수 처리된 원형 영역에서만 실리카 나노입자가 선택적으로 패턴 성장된 것을 확인할 수 있다. 특히 3만5천배로 확대된 Fig. 5(c)의

경우를 살펴보면 균일한 크기를 갖는 실리카 나노입자가 단일층 형태로 촘촘하게 코팅된 것을 확인할 수 있다.

구형의 형광 실리카 나노입자를 합성하는 다양한 방법이 보고되었는데[17], 본 연구에서 고찰한 것과 같은 미세접촉프린팅 기술을 염료가 도핑된 실리카 나노입자의 패턴 성장에 적용한다면, 바이오 이미징, 바이오 라벨링 및 바이오 센싱 분야에 매우 유용하게 응용될 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 졸겔 공정으로 200 nm 크기의 구형 실리카 나노입자를 합성하였고, 미세접촉프린팅 기술을 적용하여 선택적 영역을 친수 처리 및 발수 처리하여 선택적 영역에 대하여 실리카 나노입자의 패턴 성장을 진행하였으며, 연구결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

첫째, 미세접촉프린팅 기술을 적용하기 위하여 슬라이드 글라스의 표면을 KOH 용액으로 친수 처리하였을 때 접촉각은 약 33 °이었고, 친수표면에서는 실리카 나노입자의 패턴성장이 활성화된다. 반면에 OTS 용액으로 발수 처리하였을 때에는 OTS 용액의 농도가 증가할수록 접촉각은 조금씩 증가하였다. 30 mM일 때의 접촉각은 약 113 °이었고, 발표처리 표면에서는 실리카 나노입자의 패턴성장이 억제된다.

둘째, OTS 용액으로 발수 처리된 슬라이드 글라스 위에서는 스피ن 코팅이나, Dip-Coating 공정으로도 실리카 나노입자가 전혀 코팅되지 않는 것을 확인하였다. 따라서 슬라이드 글라스의 표면을 친수처리 또는 발수처리에 따라 실리카 나노입자의 패턴성장을 조절할 수 있음을 확인하였다.

셋째, 미세접촉프린팅 기술을 이용하여 OTS 용액으로 슬라이드 글라스의 표면을 PDMS 스탬프로 선택적 영역에 대하여 발수 처리하였을 경우, 친수 처리된 영역에서만 구형의 실리카 나노입자가 단일층으로 촘촘하게 성장되는 것을 확인하였다.

이상에서 살펴본 것처럼 미세접촉프린팅 기술을 적용하여 구형의 실리카 나노입자가 선택적 영역에 대하여 패턴 성장하는 것을 확인하였다. 이러한 미세접촉프린팅 기술을 염료가 도핑된 실리카 나노입자에 적용할 수 있으며, 형광실리카 나노입자는 바이오 이미징, 바이오 라벨링, 및 바이오 센싱 분야에 유용하게 활용되므로, 형광 실리카 나노입자의 패턴성장기술은 바이오분야에 유용하게 활용될 수 있다.

References

- [1] A. Pick, G. Witte "Patterned growth of organic semiconductors: Selective nucleation of perylene on self-assembled monolayers", *Langmuir*, Vol. 32, pp. 8019-8028, 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01833>
- [2] M. Faustini, D. Grosso, "Self-assembled inorganic nanopatterns (INPs) made by sol-gel dip-coating: Application in nanotechnology and nanofabrication", *C. R. Chimie*, Vol. 19, pp. 248-265, 2016.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2015.05.011>
- [3] S. N. Chopra, Z. Zhang, C. Kaihlanen, J. G. Ekerdt, "Selective growth of titanium nitride on HfO₂ across nanolines and nanopillars", *Chemistry of Materials*, Vol. 28, pp. 4928-4934, 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01036>
- [4] C. Bae, H. Kim, J. M. M. Moreno, G-R. Yi, H. Shin, "Toward coordinated colloids: Site-selective growth of titania on patchy silica particles", *Scientific Reports*, Vol. 5, p. 9339, 2015.
DOI: <https://doi.org/10.1038/srep09339>
- [5] C-K Chiu, T-J. M. Luo, "Selective growth of silver nanoparticle arrays on nanoimprinted sol-gel silica patterns", *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 5, pp. 5423-5429, 2013.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/am401947r>
- [6] F. Arciprete, E. Placidi, R. Magri, M. Fanfoni, A. Balzarotti, F. Patella, "The unexpected role of arsenic in driving the selective growth of InAs quantum dots on GaAs", *ACS Nano*, Vol. 7, No. 5, pp. 3868-3875, 2013.
DOI: <http://doi.org/10.1021/nn401338v>
- [7] D. Gao, R. He, C. Carraro, R. T. Howe, P. Yang, R. Maboudian "Selective growth of Si nanowire arrays via galvanic displacement processes in water-in-oil microemulsions", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 127, pp. 4574-4575, 2005.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ja043645y>
- [8] K. S. Park, K. S. Lee, M. M. Sung, "Soft lithographic method to micro/nanofabrication", *Polymer Science and Technology*, Vol. 23, No. 6, pp. 629-635, 2012.
- [9] B. H. Lee, M. M. Sung, "Selective atomic layer deposition of metal oxide thin film on patterned self-assembled monolayers formed by microcontact printing", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 7, pp. 3758-3764, 2007.
DOI: <http://doi.org/10.1166/jnn.2007.018>
- [10] M. H. Park, Y. J. Jang, H. M. Sung-Suh, M. M. Sung, "Selective atomic layer deposition of titanium oxide on patterned self-assembled monolayers formed by microcontact printing", *Langmuir*, Vol. 20, pp. 2257-2260, 2004.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la035760cv>
- [11] B. H. Choi, C. M. Park, S-H. Song, M. H. Son, S. W. Hwang, D. Ahn, E. K. Kim, "Selective growth of InAs self-assembled quantum dots on nanopatterned SiO₂/Si substrate", *Applied Physics Letters*, Vol. 78, No. 10, pp. 1403-1405, 2001.
DOI: <http://doi.org/10.1063/1.1352049>
- [12] S-H. Wu, C-Y. Mou, H-P. Lin, "Synthesis of mesoporous silica nanoparticles", *Chemical Society Reviews*, Vol. 42, pp. 3862-3875, 2013.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs35405a>
- [13] W-H. Zhang, X-X. Hu, X-B. Zhang, "Dye-doped fluorescent silica nanoparticles for live cell and *In Vivo* bioimaging", *Nanomaterials*, Vol. 6, p. 81, 2016.
DOI: <http://doi.org/10.3390/nano6050081>
- [14] M. Montalti, L. Prodi, E. Rampazzo, N. Zaccheroni, "Dye-doped silica nanoparticles as luminescent organized systems for nanomedicine", *Chemical Society Reviews*, Vol. 43, pp. 4243-4268, 2014.
DOI: <http://doi.org/10.1039/c3cs60433k>
- [15] J. Han, X. Liu, J. Tan, Z. He, C. Li, "Facil method of preparing highly luminescent silica gel glass incorporating hydrophobic semiconductor quantum dots", *Chemistry Letters*, Vol. 44, pp. 1434-1436, 2015.
DOI: <http://doi.org/10.1246/cl.150508>
- [16] S. P. R. Kobaku, A. K. Kota, D. H. Lee, J. M. Mabry, A. Tuteja, "Patterned superomniphobic-superomniphilic surfaces: Templates for site-selective self-assembly", *Angewante Chemie International Edition*, Vol. 51, No. 40, pp. 10109-10113, 2012.
DOI: <http://doi.org/10.1002/anie.201202823>
- [17] J-H. Yoon, K-C. Kim, "A study on the blue fluorescence characteristics of sililca nanoparticles with different particle size", *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, Vol. 20, No. 5, pp. 115-121, 2019.
DOI: <http://doi.org/10.5762/KAIS.2019.20.5.115>

김기출(Ki-Chul Kim)

[종신회원]



- 1993년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학사)
- 1996년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학석사)
- 2002년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학박사)
- 2002년 4월 ~ 2006년 3월 : 한국전자통신연구원 선임연구원
- 2008년 3월 ~ 현재 : 목원대학교 신소재화학공학과 교수

<관심분야>

에너지 저장소재, 가스센서, 에너지 하베스팅 소재