

플라즈모닉 금속나노구조배열의 제조기술

정미 (중앙대학교 신기능이미징 연구소)

금속나노구조배열물질은 재료, 전자, 정보통신, 환경, 에너지, 생명공학, 신약개발, 의료 등의 다양한 분야에서 특이한 광학특성과 그 응용성 때문에 많은 관심을 받아왔다. 금속나노구조의 특이한 광학특성은 빛이 파장보다 작은 크기의 금속나노구조 표면에 조사될 때, 금속표면과 유전체의 경계에서 빛과 전자와 상호작용에 의해 발생하는 전자들의 집단 진동 현상인 표면 플라즈몬(surface plasmon)에 의한다. 금속의 크기가 빛의 파장보다 작은 경우에 표면 플라즈몬(surface plasmon)은 국소화(localized) 되어 금속의 나노구조 표면에서 전기장이 증가하게 되며, 특정한 파장에서 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR, localized surface plasmon resonance)의 특성을 보인다. 금속나노 입자가 빛을 받으면 전기장에 반응하여 전자가 움직이며 특정 파장대에 플라즈몬 공명을 일으킨다. 나노입자에 속박된 플라즈몬 공명 특성은 물질의 유전상수, 형태, 크기를 비롯한 여러 요인에 영향을 받아 금속나노구조의 모양과 성분에 따라 특정 파장 대에 플라즈몬 공명을 일으킨다[1].

플라즈모닉 특성을 다양한 분야에서 활용하기 위해서는 금속 나노물질의 합성이나 금속 나노구조의 배열 제조기술이 우선 확보되어야 하는데, 기판 위에 플라즈모닉 물질의 규칙적인 배열을 제조하는 어려움에 의해 금속나노박막을 증착한 후, 어닐링하여 일정한 온도에서 금속들이 뭉쳐져서 나노섬을 만드는 방법으로[2], 쉽게 대면적을 만들 수 있지만, 재현성이 부족한 단점이 있고, 전자빔 리소그래피(electron-beam lithography)로 금속나노구조의 배열을 제조하는 방법이 진행되었지만[3], 이러한 방법은 고비용과 대면적의 한계가 있어, 원자나 분자의 자기조립(self-assembled) 특성을 이용한 나노구조배열 제조 방법 등이 많이 연구되어왔고[4,5], 최근에는 레이저간섭기술에 의한 이중금속 나노닷 배열(Ag/Au bimetallic nanodot arrays)[6]을 제조하는 것과 같이 두 가지 이상의 나노제조기술들을 융합하여 새로운 혼합구조의 제조와 플라즈모닉 특성에 대한 연구가 진행되고 있다.

플라즈모닉 기술을 응용하기 위해서는 기판위에 금속 나노물질의 합성이나 금속 나노구조의 배열의 제조가 핵심적인 기술이다. 많은 제조기술에 의해 금속나노구조의 제조의 특성과 응용연구가 진행되어 오고 있는데, 그 중에서 몇 가지의 플라즈모닉 나노구조배열의 제조방법에 대해 간략히 살펴보고자 한다.

1. Au Island Film on Glass

투명한 기판 위에 금속아일랜드 박막(island film)은 투과모드에서 LSPR의 센싱을 위한 잠재적인 변환기로서 많은 연구가 진행되어오고 있다. 글래스기판 위에 10 nm 골드를 증착한 후, 고온 어닐링(Thermal annealing)으로 아일랜드 박막을 형성한 후, 용액에 담그고, 건조시키고, 바이오품질과 유기용매의 결합(binding)에 안정적임을 확인하여, 바이오센싱의 응용을 위한 LSPR변환기로 활용될 수 있음을 보여주었다. 그림 1은 금속아일랜드의 제조와 특성을 보여주고, 그림2는 여러가지 용매에서 안정적인 금속아일랜드의 특성을 보여준다.

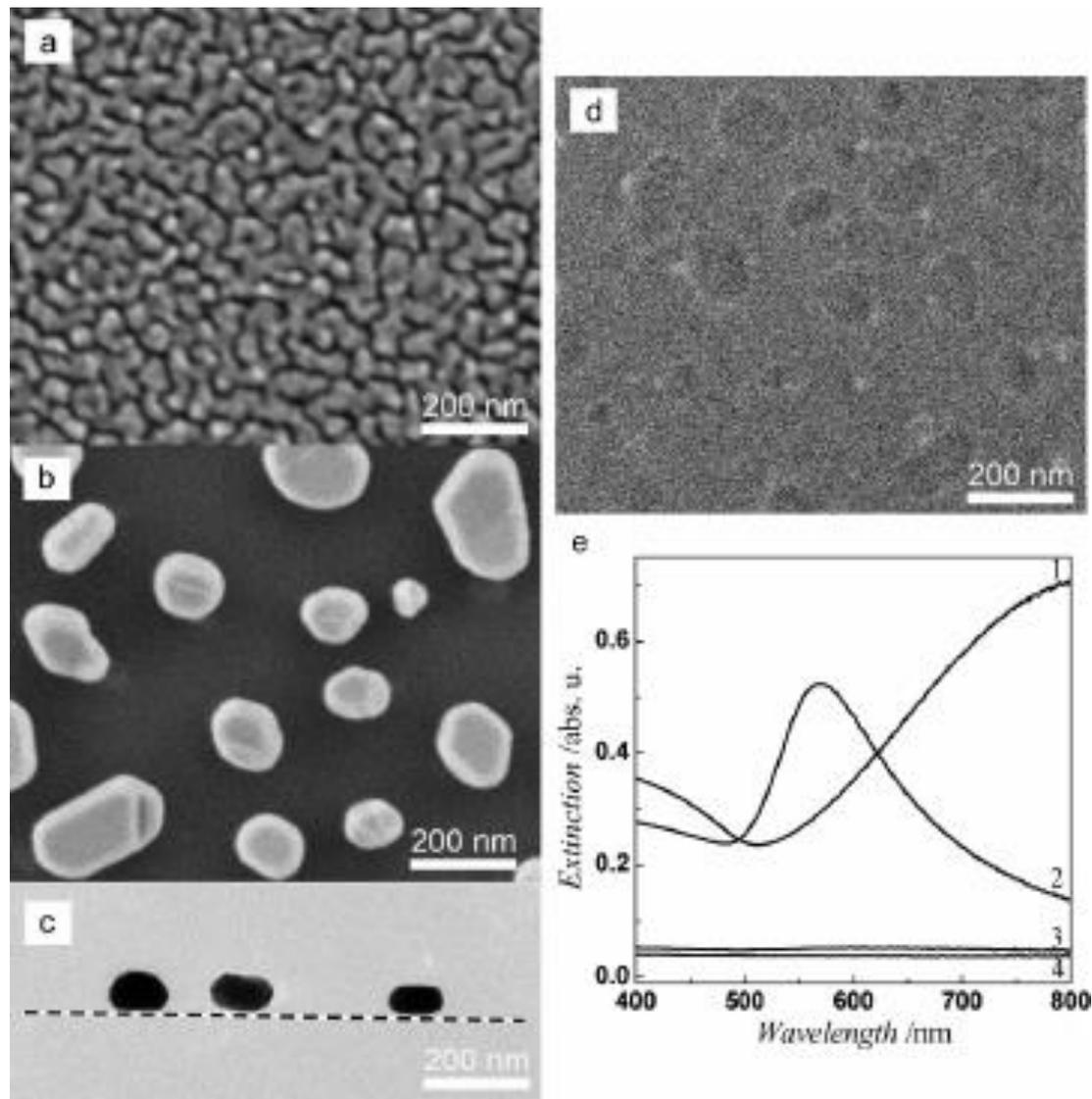


FIG. 1. HRSEM (a,b,d) and cross-sectional TEM (c) images of 10 nm (nominal thickness) Au island films on cover-glass substrates: a) as-evaporated; b,c) after annealing 10 h at 550 °C; d) after island dissolution in aqua regia. The transmission UV-vis spectra in (e) correspond to: 1, a; 2, b; 3, d; 4, bare glass. The line in (c) is drawn as

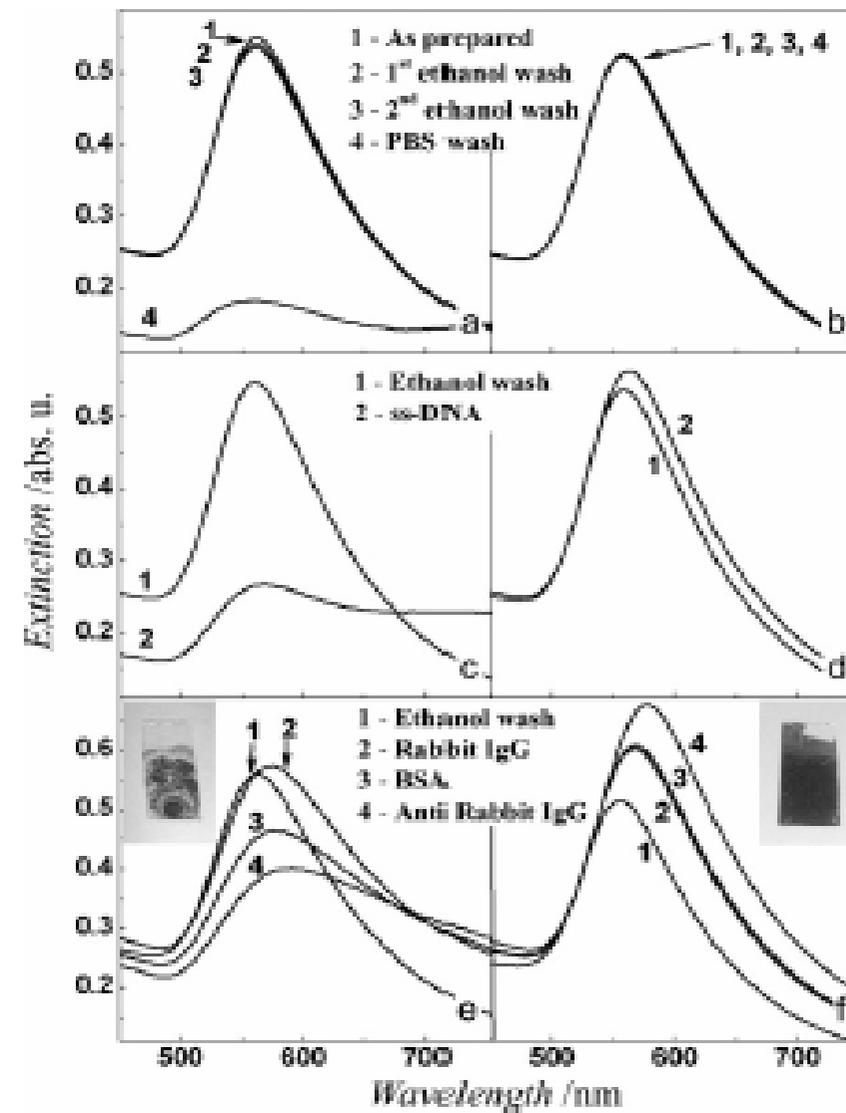


FIG. 2. Transmission UV-vis spectra of 10 nm Au island films on cover-glass, annealed 10 h at 500 °C (a,c,e) and at 550 °C (b,d,f): a,b) after washing in ethanol (2 times) and PBS solution; c,d) self-assembly of a ss-DNA monolayer; e,f) protein-protein (antigen-antibody) recognition experiments. In (c-f) the first spectrum shown is after ethanol wash. Insets in (e,f): photographs showing the corresponding samples after the entire treatment sequence.

2. Gold Nanodot Arrays by E-Beam Lithography

전자 빔 리소그래피(electron-beam lithography)기술로 광섬유팁 위에 직접적으로 주기적 골드나노닷 배열의 패턴을 형성하였다. 광섬유팁 위에 골드나노닷 배열의 국소표면플라즈몬 공명이 바이오 화학센싱에 활용되었다.

전자 빔 리소그래피(electron-beam lithography)방법으로 나노닷 배열을 제조하는 방법이 아래의 그림1에 도시화 되어있다.

그림 1은 전자선 감광제 (ZEP 520A) 를 크롬(Cr)과 골드(Au)가 증착된 시료의 표면에 (80 nm~100 nm)도포한 후에 30분 동안 120 °C 의 온도에서 가열한다(bake). 시료면에 전자빔을 선택적으로 조사하여 2차원 배열의 나노배열 패턴으로 감광한다. 전자 빔 조사후, 전자빔 현상액(ZEP N50)에 1분 동안 담근 후 증류수로 헹구어 준다.

탈수와 건조를 위해 30분 동안 120 °C 오븐에서 가열한다.

건식식각(RIE, reactive ion etching)에 의해 식각한 후, 남아있는 ZEP 박막은 ZEP제거용액에 하룻밤 동안 넣어 제거한다.

그림 2는 광섬유팁(optical fiber tip)위에 전자 빔 리소그래피 로 제조된 금속나노닷 배열의 SEM의 이미지를 보여준다.

이러한 방법으로 제조된 광섬유팁(optical fiber tip)위에 금속나노닷 배열은 바이오센서로의 응용가능성을 가진다.

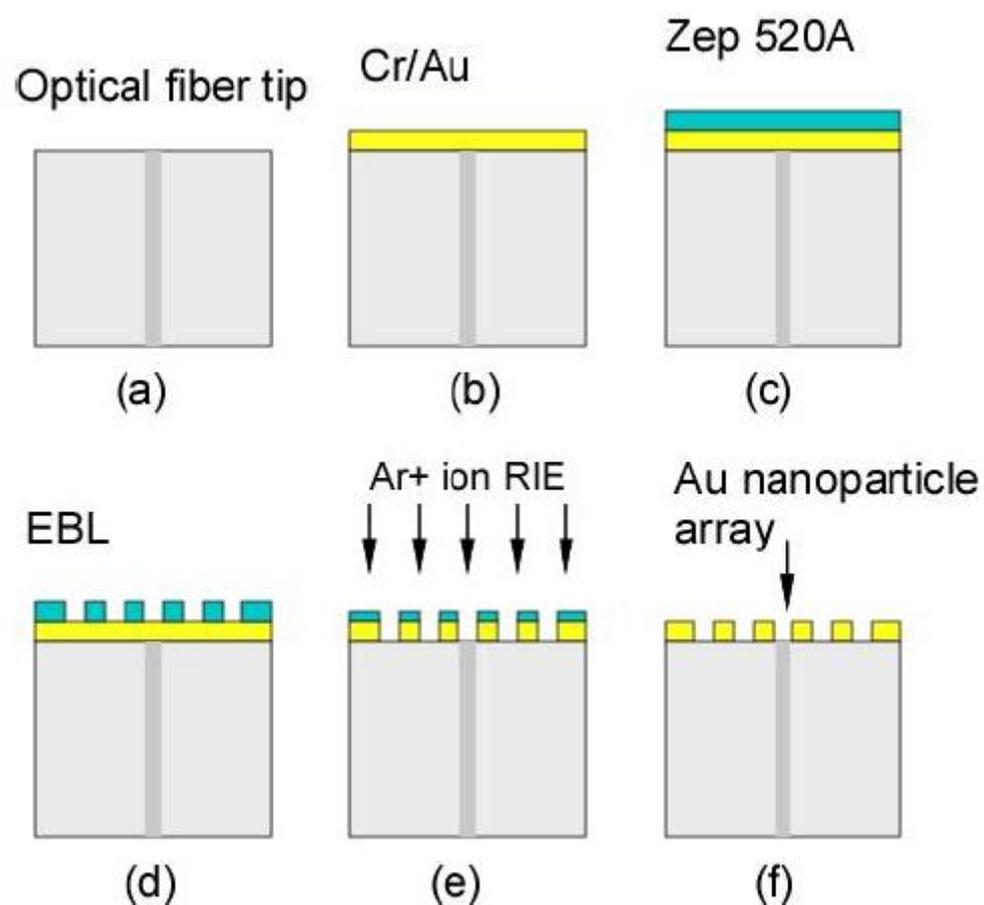


FIG. 1. Illustration of fabrication process for gold nanodots array on the optical fiber tip.

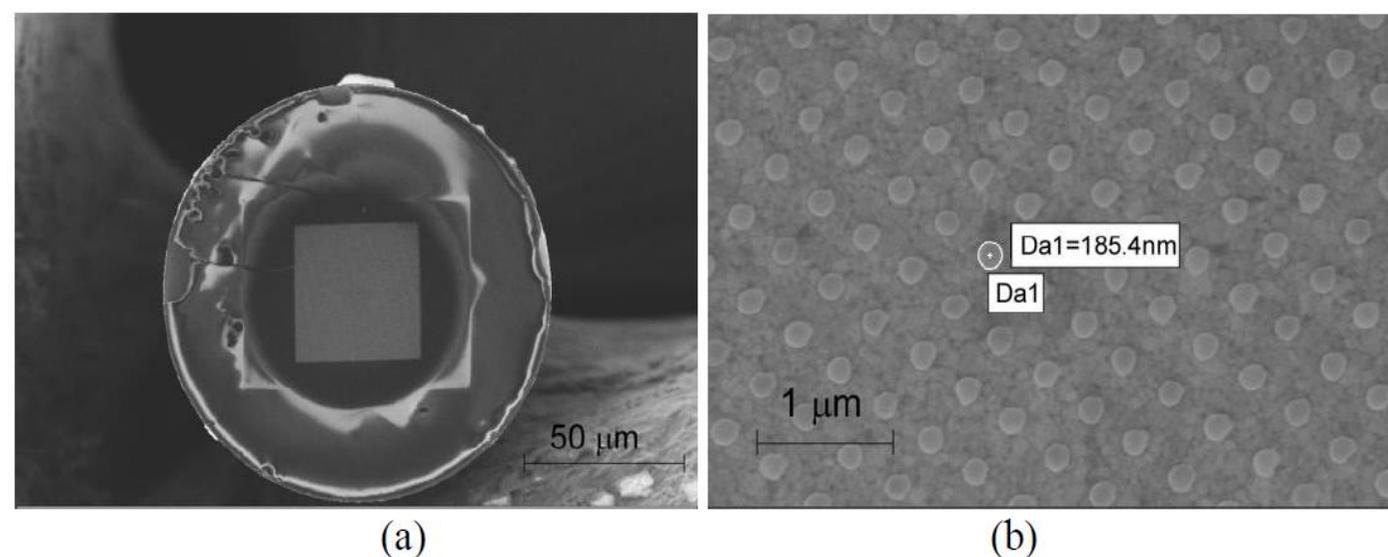


FIG. 2. Scanning electron micrographs of a gold nanodot array on an optical fiber tip. (a) Overview of the optical fiber end facet, and (b) gold nanodot array on the optical fiber facet.

3. FON and Nanodot Arrays by Nanosphere Lithography

미국의 Northwestern 대학의 Van Duyne 그룹에서 가장 활발한 연구된 초기 플라즈모닉 연구는 주로 SERS기판이나 LSPR의 플랫폼에 가장 많이 사용되고 있는 제조방법으로 나노구(nanosphere)를 활용하여 금속을 200 nm 증착시켜 금속 나노구조 표면을 갖는 AgFON(Ag film over nanosphere)기판과 폴리에스틸렌 나노구를 패턴마스크로 이용하여 금속을 50nm 증착시킨후, 구를 제거하여 Ag나노삼각형의 배열을 제조하는 나노구 리소그래피(Nanosphere lithography) 방법이다 [8,9].

금속나노구조배열의 모양과 주기는 사용된 구의 크기와 전기화학적 방법으로 제어할 수 있다.

폴리에스틸렌 라텍스 나노구 (polystyrene latex nanospheres)를 표면에 균일하게 도포한 후, 금속을 증착시켜 나노구조 표면을 제작한 결과를 나타내는 그림이 그림1(b)에 보여준다. 폴리에스틸렌 나노구를 패턴마스크로 이용하여 금속을 증착시키고 에탄올에서 3분동안 초음파 진동 후 나노구를 제거하여 금속나노구조배열의 AFM 이미지가 그림1에서 보여준다.

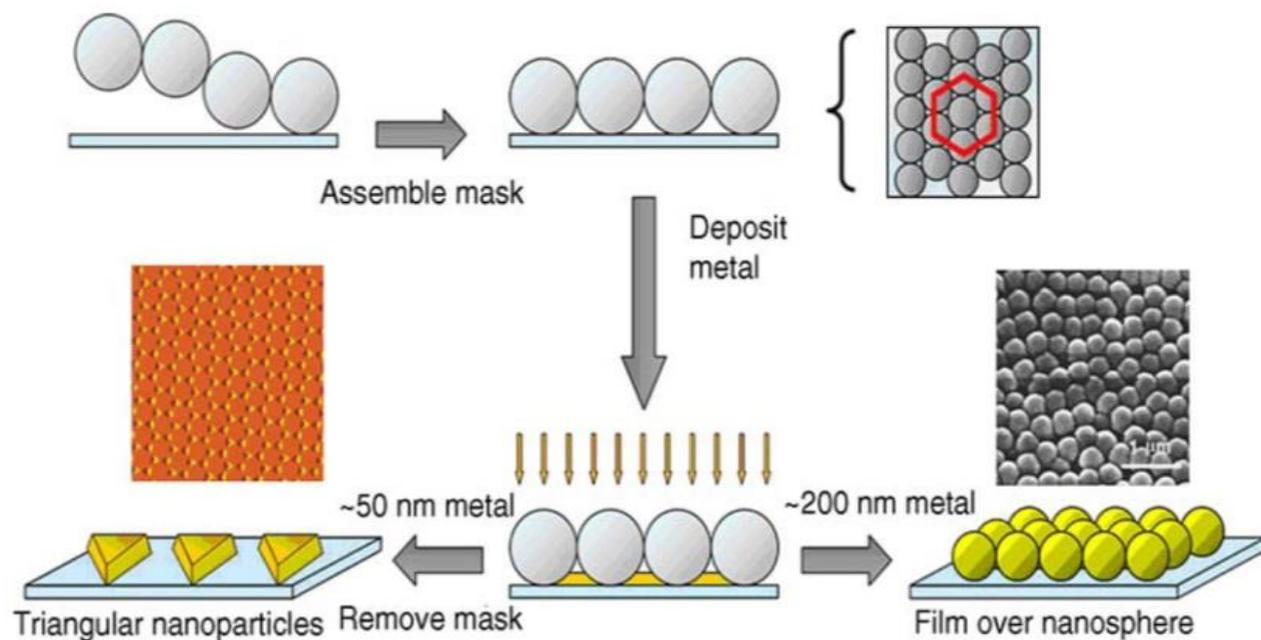


FIG. 1. Schematic illustration of the nanosphere lithographic fabrication of nanoparticle arrays (left side) and film over nanosphere surfaces (FON; right side) and corresponding micrographs. [Talanta 67 , 438–44892005]

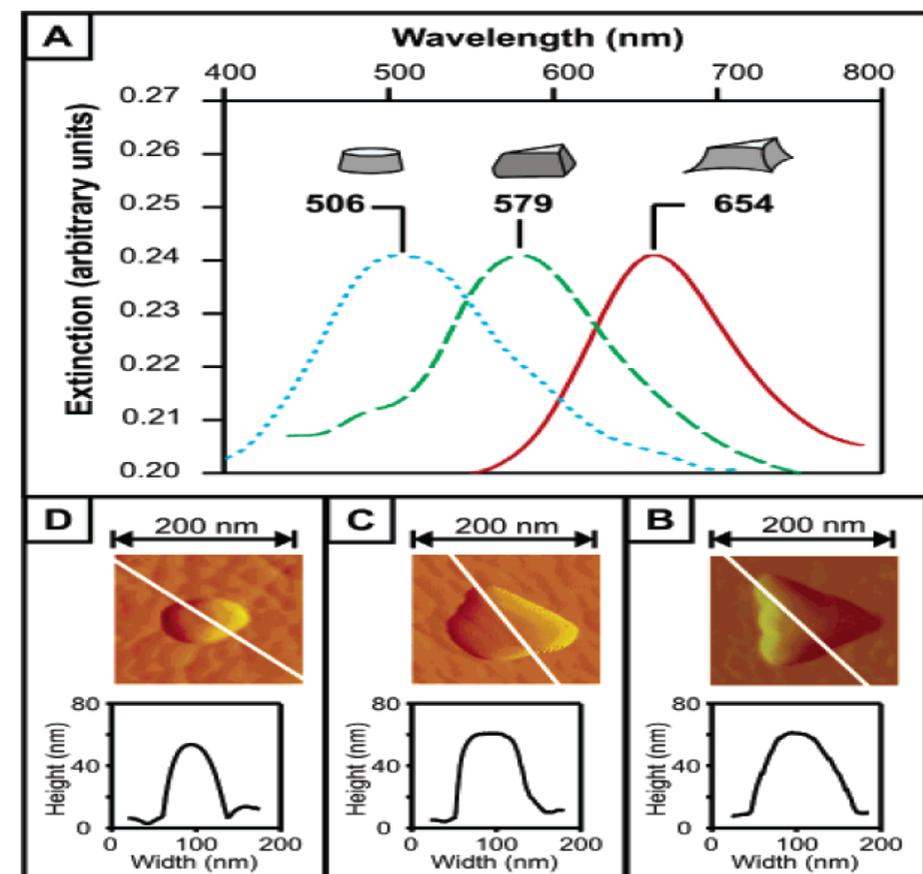


FIG. 2. LSPR spectra and AFM images of Ag nanoparticles on ITO. (A) LSPR of the Ag nanoparticles. (B) AFM image before any electrochemical measurements. (C) AFM image after one measurement. (D) AFM image after two measurements.

4. Ag Nanodot Arrays using Nanoporous Alumina Mask

나노 다공성의 알루미늄은 다양한 나노구조물질을 제조하는 틀로 이용되어 왔다. 이러한 틀 구조는 육각형 밀집배열 (hexagonal close-packed array) 구조로 육각형 원기둥모양의 셀 (cell) 중심에 알루미늄 기판과 수직을 이루는 동공을 갖고 있는 나노채널을 갖고 있는 구조를 갖는 물질이다.

나노다공성 알루미늄은 알루미늄을 황산이나 옥살산, 인산 등의 전해질 용액에서 적절한 전압을 가하면 양극산화피막이 형성되는 양극산화법으로 제조한다. 그림 1은 초기에 알루미늄 표면에 스탬프로 규칙적인 패턴을 만든 후, 양극산화법을 실시하여, 규칙적인 나노다공성 알루미늄 마스크를 제작하여 골드를 증착한 후, 다공성 알루미늄 마스크를 제거하면, 규칙적인 골드나노닷 배열을 얻을 수 있다. 그림2는 ITO 기판 위에 나노다공성 알루미늄으로 제조된 Ag 나노닷 배열의 흡수스펙트럼 그래프를 보여준다. 이러한 방법으로 제조된 금속나노닷 배열을 플라즈모닉 응용에 다양하게 응용될 수 있을 것이다.

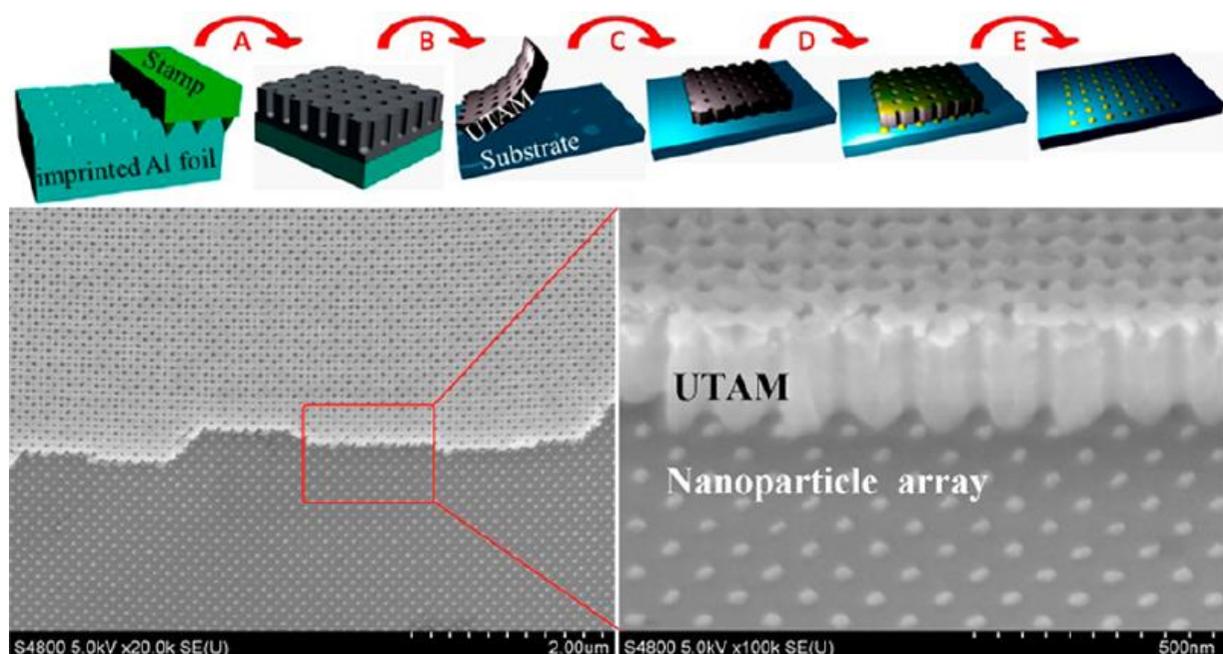


Fig. 1 Schematic outline of the fabrication processes for highly ordered nanoparticle arrays by combining nanoimprinting with UTAM technique (processes A to E are anodization of prepatterned Al foil, removal of backside Al and barrier layer and pore-widening, mounting the UTAM on the substrate, deposition of materials, and removal of UTAM, respectively). SEM images of Au nanoparticle arrays after totally removing the UTAM.

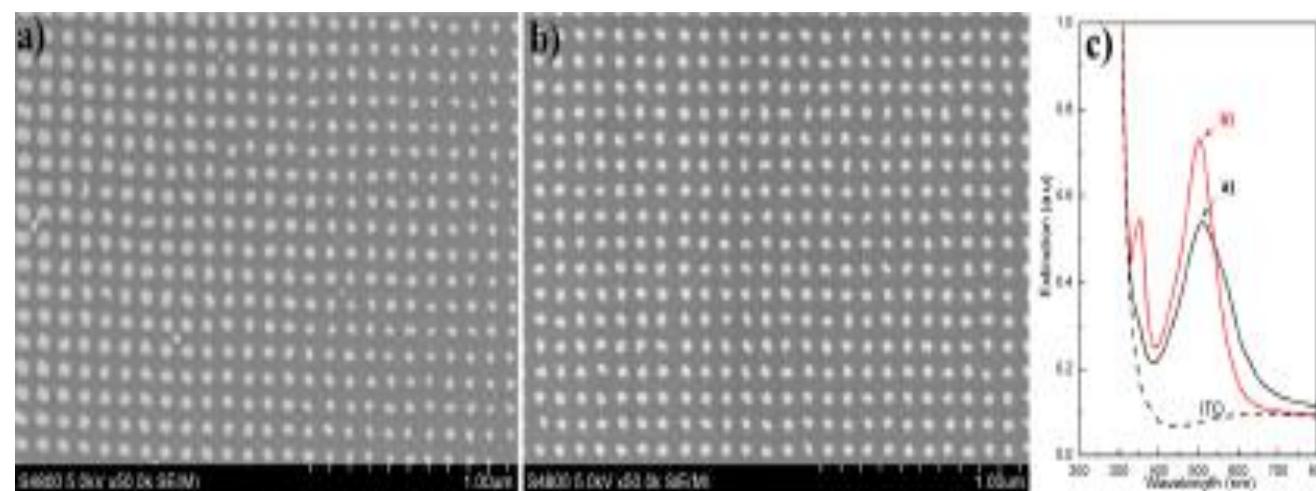


Fig. 2 Top-view SEM images of Ag nanoparticles fabricated on ITO glass using a UTAM template prepared (a) with and (b) without PMMA as the supporting layer. (c) UV-vis extinction spectra of ITO glass and samples shown in (a) and (b) (the strong absorptions below a wavelength of 320 nm in both spectra are associated with the optical band gap of ITO glass).

5. Ag/Au Bimetallic Nanodot Arrays

레이저 간섭리소그래피와 고온 어닐링(Thermal annealing)에 의한 Ag/Au 이종메탈의 나노닷 배열의 제조하는 방법이 그림 1에서 보여준다.

광레지스트물질 (PR, photoresist)을 기판 위에 스�핀코딩으로 도포한 후, 레이저 간섭리소그래피(laser interference lithography)로 패턴을 형성하고, 광레지스트물질을 현상(develop)하고, 접착층으로 (adhesion layer) 크롬(Cr)금속을 증착하고, 실버(Ag), 골드(Au)를 증착한 후, PG 제거제로 광레지스트물질을 70 °C 에서 20분 동안 초음파로 흔들어 제거하고 나서, 500 °C 에서 4시간동안 고온어닐링(thermal annealing)을 실시하여 이종금속나노닷 배열을 형성한다.

그림 2는 고온 어닐링을 실시하기 전고 후의 SEM 이미지와 측정된 흡광스펙트라를 보여준다

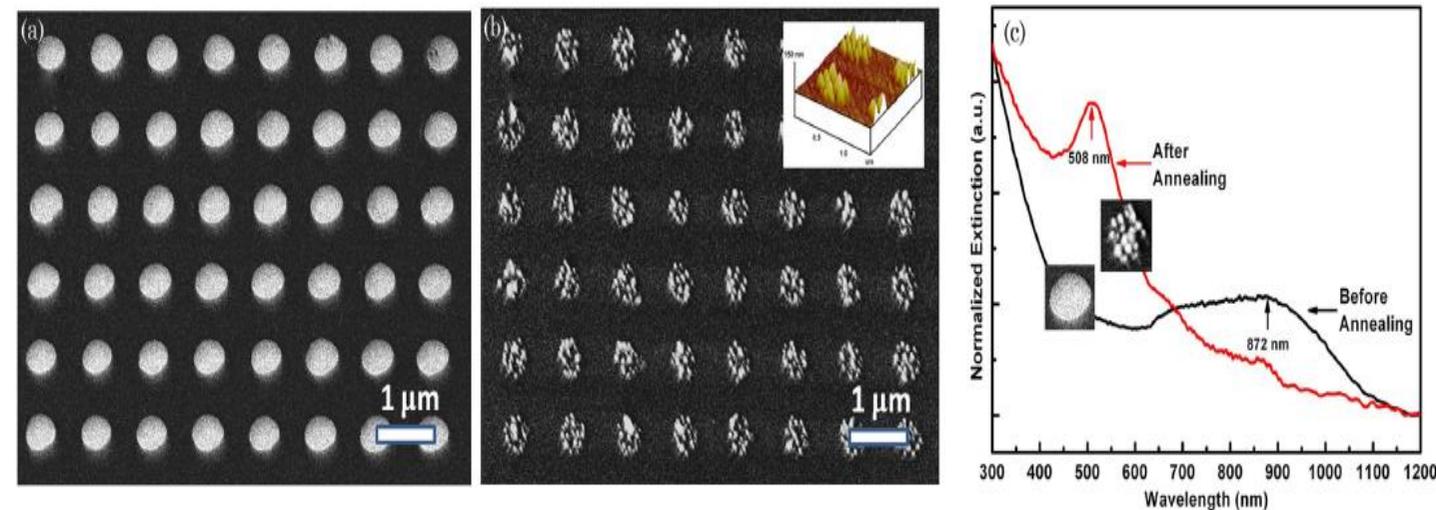
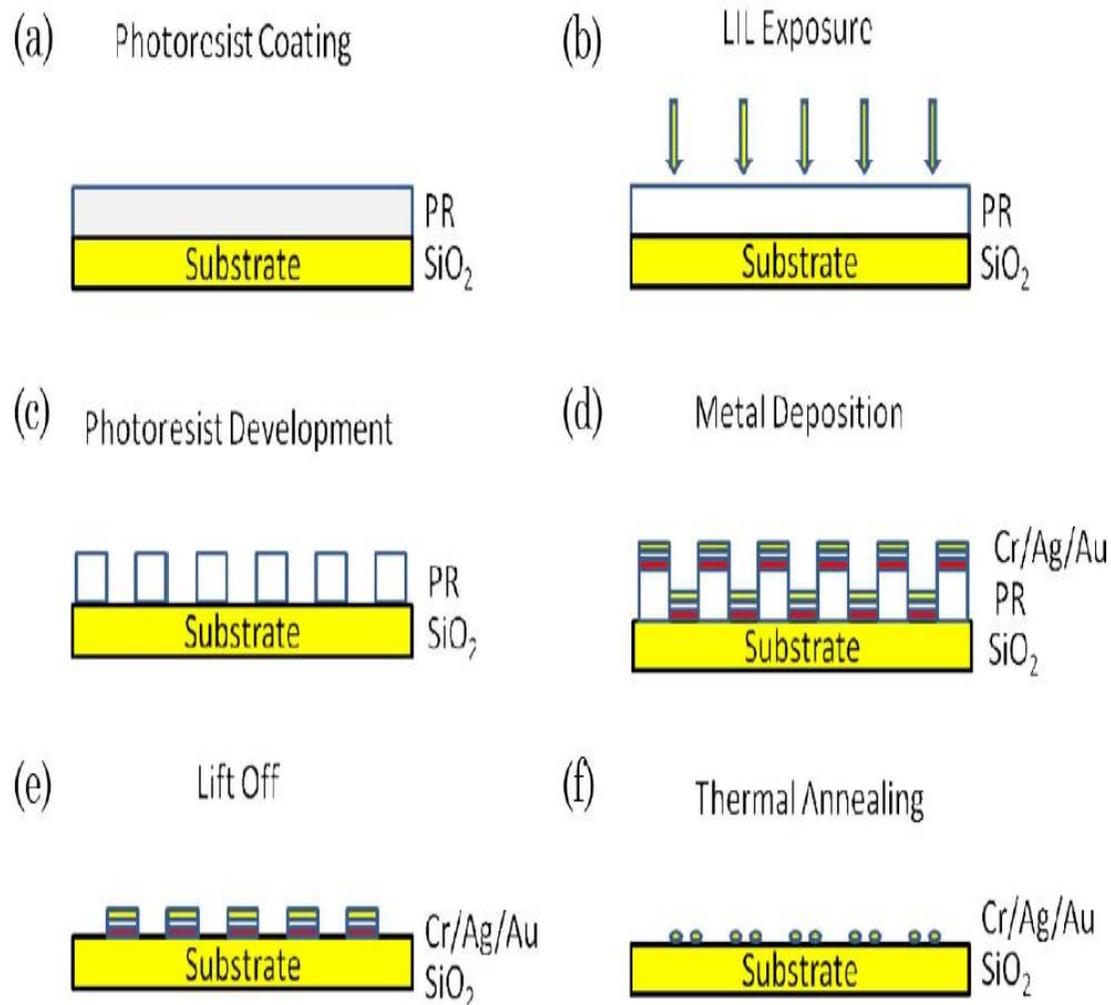


Fig. 2. (Color online) SEM images of Ag_{0.75}Au_{0.25} bimetallic nanodisk arrays fabricated by LIL (a) before and (b) after thermal annealing, and (c) their measured extinction spectra.

Fig. 1. (Color online) Fabrication of Ag/Au bimetallic nanodots arrays by LIL and thermal annealing: (a) PR spin coating; (b) PR exposure by LIL; (c) PR developing; (d) Cr, Ag, and Au metallic thin film deposition; (e) lift-off; and (f) thermal annealing.

플라즈모닉 금속나노구조배열의 응용과 제조기술 전망

플라즈모닉 물질(plasmonic materials)은 금속나노구조의 특이한 광학적 현상에 바탕을 둔 응용가능성이 많은 물질이다. 금속나노구조 표면의 플라즈몬 공명현상을 극 저농도의 화학/바이오물질의 검출을 위한 센서나, 광흡수 효율을 높이기 위한 태양전지, 광소자, 등 다양한 분야에서 플라즈모닉 응용 연구가 진행되고 있다[7-11]. 금속나노구조배열의 LSPR에 바탕을 둔 바이오-화학센서분야에서 센서기술이 요구하는 민감도(sensitivity), 선택성(selectivity)을 높이고, 비표지 측정방법 등의 개발연구[7,8], He, Ar, N₂의 불활성 가스를 센싱하려는 가스센서 연구가 진행되고 있다[9]. 또한, 세계적으로 금속의 플라즈모닉 특성을 활용하여 태양전지와 광소자의 효율을 높이는 연구들이 활발히 진행되고 있다[10,11].

플라즈모닉 기술을 응용하기 위해서는 기판 위에 금속 나노물질의 합성이나 금속 나노구조의 배열의 제조에 대한 연구가 먼저 진행되어야 할 기초 기술이다. 플라즈모닉 금속나노구조물질의 제조방법에 대한 연구는 무수히 많이 진행되어 왔고 앞으로도 계속 새로운 제조방법에 대한 연구가 많이 필요하다.

그 중에서 본 보고서에서 살펴본 몇 가지 기술에 대해 요약하자면, E-beam 리소그래피와 UV를 이용한 광 식각 패턴 기술은 고 비용과 대면적의 제조에 많은 문제가 있지만, 원하는 구조물질을 제조할 수 있는 장점이 있고, 원자나 분자의 자기조립(self-assembled) 특성을 가지는 물질로서, 폴리에스틸렌 나노 구, 나노다공성 알루미나를 틀(template)구조로 사용하여 플라즈모닉 나노구조물질을 낮은 비용으로 대면적으로 제조하려는 기술확보를 위한 연구가 진행되고 있다. 이러한 자기조립물질을 활용한 제조기술 외에, 광-리소그래피(photo-lithography) 방법과 고온 어닐링(thermal annealing)을 결합된 새로운 패턴방법으로 이종금속나노닷 배열을 제조하는 기술 등과 같이 최근에는 기존의 나노구조 제조기술들을 혼합한 새로운 플라즈모닉 금속나노구조의 제조기술에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다

참고문헌(Reference)

- [1] E. Ringe, J. M. McMahon, K. Sohn, C. Cobley, Y. Xia, J. Huang, G. C. Schatz, L. D. Marks, and R. P. Van Duyne, "Unraveling the Effects of Size, Composition, and Substrate on the Localized Surface Plasmon Resonance Frequencies of Gold and Silver Nanocubes: A Systematic Single-Particle Approach," *J. Phys. Chem. C* 114, 12511(2010)
- [2] T. Karakouz, A. B. Tesler, T. A. Bendikov, A. Vaskevich, and I. Rubinstein, "Highly Stable Localized Plasmon Transducers Obtained by Thermal Embedding of Gold Island Films on Glass," *Adv. Mater.* 20, 3893–3899(2008)
- [3] Y. Lin, Y. Zou, Y. Mo, J. Guo and R. G. Lindquist , "E-Beam Patterned Gold Nanodot Arrays on Optical Fiber Tips for Localized Surface Plasmon Resonance Biochemical Sensing," *Sensors* 2010, 9397 (2010)
- [4] X. Zhang, E. M. Hicks, J. Zhao, G. C. Schatz, and Richard P. Van Duyne and R. P. Van Duyne, "Electrochemical Tuning of Silver Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography," *Nano Lett* 5(7) 1503-1507(2005)
- [5] Z. Zhan and Y. Lei, "Sub-100-nm Nanoparticle Arrays with Perfect Ordering and Tunable and Uniform Dimensions Fabricated by Combining Nanoimprinting with Ultrathin Alumina Membrane Technique," *ACS Nano* 8(4)3862-3868(2014)
- [6] L. Xu, L. S. Tan, and M. H. Hong, " Tuning of localized surface plasmon resonance of well-ordered Ag/Au bimetallic nanodot arrays by laser interference lithography and thermal annealing , " *Applied Optics* 50(31)G74(2011)
- [7] Anker, J. N. Hall, W. P. Lyandres, O. Shah, N. C. Zhao, J., and Van Duyne, R. P., "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nat. Mater.* 7, 442-453(2008)
- [8] C. R. Yonzon, D. A. Stuart, X. Zhang, A. D. McFarland, C. L. Haynes, and R. P. Van Duyne "Towards advanced chemical and biological nanosensors—An overview," *Talanta* 67, 438–448(2005)
- [9] Bingham, J. M. Anker, J. N., Kreno, L. E., and Van Duyne, R. P., "Gas sensing with High-resolution localized surface plasmon resonance spectroscopy," *J. Am. Chem.* 132, 17358-18359(2010)
- [10] Lu, L., Luo, Z., Xu, T., and Yu, L., "Cooperative plasmonic effect of Ag and Au nanoparticles on enhancing performance of polymer solar cells," *Nano Lett.* 13, 59-64 (2013)
- [11] M. Jung, D. M. Yoon, M. Kim, C. Kim, T. Lee, J. H. Kim, S. Lee, S.-H. Lim, and D. Woo, "Enhancement of hole injection and electroluminescence by ordered Ag nanodot array on indium tin oxide anode in organic light emitting diode," *Appl. Phys. Lett.* 105, 013306 (2014).