

탄성 몰드 변형을 이용한 은 이온 잉크의 원-스텝 나노스케일 패터닝

오용석^{1,*}

One-Step Nanoscale Patterning of Silver Ionic Ink via Elastic Mold Deformation

Yong Suk Oh^{1,*}

Abstract

A one-step method for nanoscale patterning of silver ionic ink on a substrate is developed using a microscale, elastic mold deformation. This method yields unique micro/nanoscale metallic structures that differ from those produced using the original molds. The linewidth of these metallic structures is significantly reduced (approximately 10 times) through the sidewall deformation of the original mold cavity on a thin liquid film, as verified by finite element analysis. The process facilitates the fabrication of various, isolated and complex micro/nanoscale metallic structures with negligible residual layers at low cost and high throughput. These structures can be utilized for various applications, including optoelectronics, wearable sensors, and metaverse-related devices. Our approach offers a promising tool for manipulation and fabrication of micro/nanoscale structures of various functional materials.

Keywords: Patterning, Elastic mold, Deformation, Silver ionic ink, Slip

1. 서론

바이오/물리 센서[1,2], 미세유체학[3], 필터[4] 및 광전자 소자[5]를 위한 마이크로/나노 규모 구조의 제작은 필수적이다. 기존의 개발된 패터닝 기술 중에서 “소프트 리소그래피”로 불리는 PDMS(polydimethylsiloxane) 기반 패터닝 방법은 저비용 및 고효율로 마이크로/나노 규모의 기능적 구조를 직접적으로 제작이 가능하게 한다[6]. 이러한 소프트 리소그래피 기술은 광학시스템의 회절 한계에 영향을 받지 않아, 나노 규모의 패터닝 공정을 가능하게 한다.

특히, 마이크로컨택트 프린팅(microcontact printing)은 각인된 PDMS 몰드에서 평면이나 곡면 기판으로 잉크를 전달함으로써 기능성 고분자나 나노입자를 패터닝하는데 사용될 수 있다. 선행연구에서 마이크로컨택트 프린팅을 이용해서 골드 나노입자의 균일하고 밀집된 단층 패터닝 또는 여러 발광 양자 점들의 다층 패터닝을 형성이 가능함을 보였다[7]. 또한, 모세관 현상을 이

용한 마이크로 몰딩 공정은 모세관력으로 인해 PDMS 채널 네트워크에 중합체 전구를 채우고 경화시켜 폴리머 구조를 제작하는데 활용되었다[8]. 또한, 직접적 임프린팅 공정을 통해서 미미한 잔류층과 함께 마이크로/나노 크기의 금속 구조를 생성하는 방법도 소개되었다[9].

PDMS를 이용한 다양한 공정에서 탄성변형은 미세/나노 규모 구조의 제작에서 원치 않는 기계적 불안정성을 초래할 수 있으며 패터닝 해상도나 장치 성능을 저하시키는 현상으로 여겨졌다[10,11]. 반면, 이러한 PDMS의 변형의 제어는 재료 특성의 측정, 복잡한 나노 규모 구조의 제작, 그리고 장치 성능의 향상에 큰 잠재력을 가질 수 있다[12]. 본 연구에서는 액막 위에서 몰드의 변형을 이용하여 원-스텝(one-step) 마이크로/나노 규모의 금속 입자 패터닝 공정에 대해서 소개한다. 마이크로/나노 금속 구조물은 은 이온 잉크의 환원을 이용하여 변형된 몰드 내부에서 제작될 수 있으며, 높이와 폭의 비율을 통해서 금속 나노 입자의 패터닝의 특성을 제어할 수 있다. 이러한 접근은 다양한, 고립된, 그리고 복잡한 마이크로/나노 규모의 금속 구조의 제작 공정과 응용 연구에 대한 통찰력을 제공한다.

¹창원대학교 기계공학부 (Department of Mechanical Engineering, Changwon National University)
20 Changwondaehak-ro Uichang-gu Changwon-si, Gyeongsangnam-do, 51140 Korea.

*Corresponding author: oyongsuk@changwon.ac.kr
(Received: Jul. 25, 2023, Revised: Jul. 28, 2023, Accepted: Jul. 31, 2023)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

2. 실험 방법

2.1 은 이온 잉크

은 이온 잉크(TCE-IJ-060, Inktec)는 점성(0.005-0.015 Pa·s),

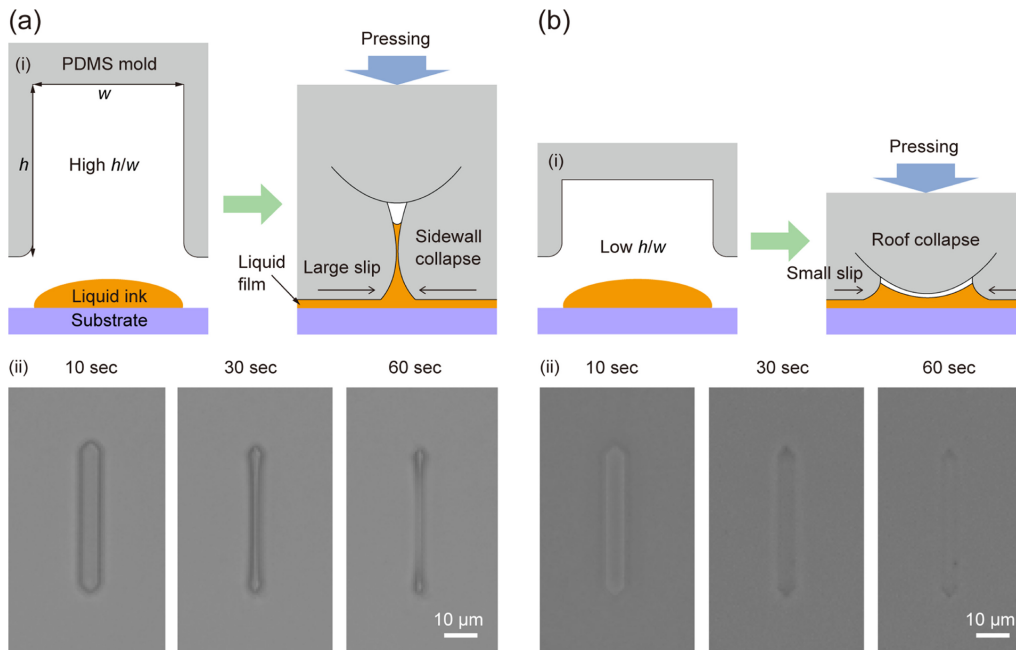


Fig. 1. Cross-sectional schematic illustration of one-step nanoscale patterning process via elastic mold deformation. (a)(i) At a high aspect ratio($h/w = 1.5$), the deformation and large slip of the mold cavity. (ii) A microscopic image of a reduction in the width at the bottom of mold cavity. (b)(i) At a low aspect ratio($h/w = 0.5$), the deformation and small slip of the mold cavity. (ii) A microscopic image of a reduction in the width at the bottom of the mold cavity.

표면장력($0.027\text{-}0.032\text{ Nm}^{-1}$), 금속 농도(12 wt%)이며 실버 이온(silver 2-ethylhexylcarbamate(Ag-EHCB), 베이스 용매(메탄올 및 톨루엔), 첨가제로 구성되었다.

2.2 PDMS 몰드 제작

PDMS(Sylgard 184, Dow Corning)로 불리는 실리콘 엘라스토머 키트와 경화제(10:1)의 혼합물을 SU-8 마스터 몰드 위에 부었다. PDMS를 100°C 에서 1시간 동안 경화시킨 후, PDMS 복제품을 SU-8 마스터 몰드에서 조심스럽게 제거한다.

2.3 은 이온 잉크의 직접적 패터닝 공정

패터닝 공정은 다음의 단계로 수행된다: (i) 기판(예: 실리콘 또는 실리콘 다이옥사이드 웨이퍼)은 아세톤, 에탄올, 이소프로판올로 세정하고 질소가스로 세정용액들을 제거한 후, 은 이온 잉크를 기판에 떨어뜨린다; (ii) 은 이온 잉크를 저온($60\text{-}80^{\circ}\text{C}$)과 저압($<200\text{ kPa}$)에서 PDMS 몰드로 압착한다; (iii) 은 나노입자 구조물은 은 이온의 열 환원과 용매의 증발을 통해 제작된다. 온도가 올라감에 따라 빠른 환원 속도에 의해 은 나노입자 구조물의 전도성이 향상되며 원치 않는 잔류 층이 생성된다; (iv) 기판을 상온으로 냉각한 후, PDMS 몰드를 기판에서 조심스럽게 제거한다. 또한, 인쇄된 구조는 $150\text{-}250^{\circ}\text{C}$ 에서 소결되며, 높은 소결 온도에서 은 나노입자 구조의 저항성이 낮아지는 경향을 보인다.

2.4 특성 평가

금속 구조물은 주사전자 현미경(SEM, S-4800, Hitachi) 및 광학 현미경으로 측정되었다. 금속 라인의 단면 프로파일은 원자 힘 현미경(AFM, XE-100, Park Systems)으로 측정된다.

2.5 유한요소 해석

탄성몰드는 59556개의 노드와 38571개의 2차 테트라헤드론 요소(C3D10M 유형)를 사용하여 메시화하였다. Simulia Abaqus 6.10-1를 이용하여 네오-후키안(Neo-Hookean) 모델($C10 = 0.0608\text{ MPa}$ 및 $D1 = 0.6667\text{ MPa}^{-1}$)을 Abaqus/Explicit 방법으로 계산하였다. 경계조건은 탄성몰드 가운데 부분에서 대칭(symmetry)과 위아래 리지드한 판을 두고 하중을 인가하였고, 아래 리지드한 판과 탄성몰드 사이의 마찰계수를 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 원스텝 나노스케일 패터닝 공정

Fig. 1에는 탄성 몰드 캐비티의 변형과 하단의 슬립 운동을 통한 은 이온 잉크의 원스텝 마이크로/나노 규모 패터닝 공정의 개략도를 보여준다. 탄성 몰드에 하중(200 kPa)을 인가하면, 물

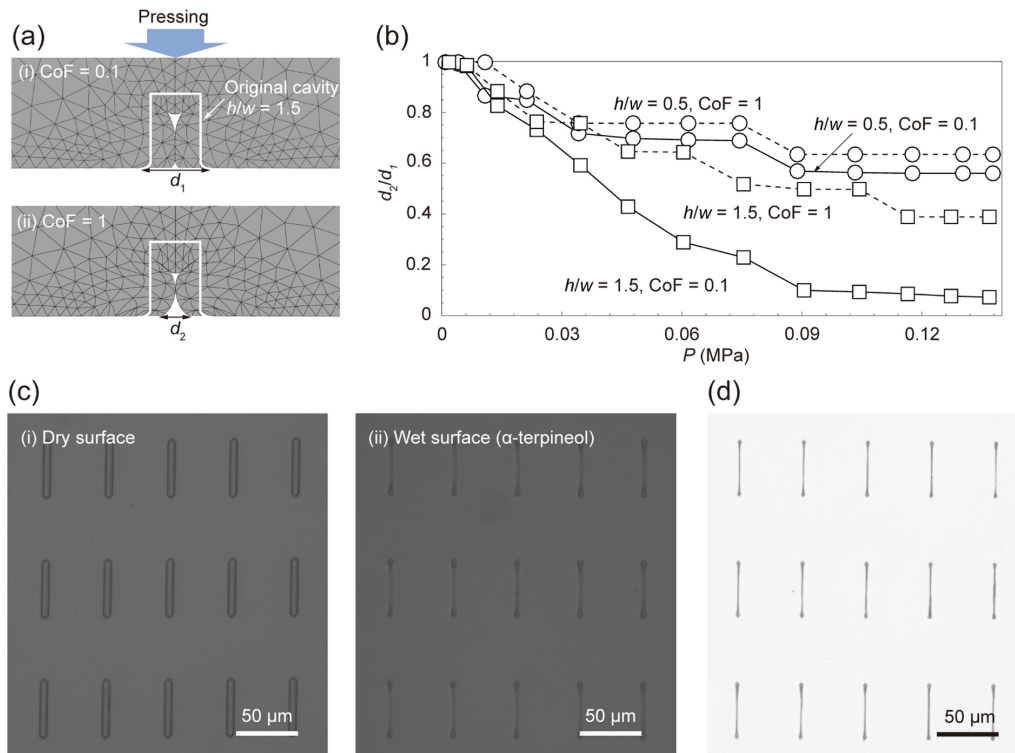


Fig. 2. (a) Finite element analysis FEA result of elastic deformation with CoF. (b) The relationship between an initial width(d_1) and a final width(d_2) at the bottom of mold cavity under loading. (c) Microscope images of the deformed sidewall of mold cavity ($h/w = 1.5$) (i) at dry surface and (ii) at wet surface(α -terpineol, $\mu = 36.5$ cps). (d) A microscope image of metallic line structure fabricated by the deformation of mold cavity.

드 캐비티의 변형은 초기에는 채워진 액체 잉크에 의해 제한된다. 그러나 용매가 증발 동안 몰드 캐비티는 높이(h)와 너비(w)의 다른 종횡비(h/w)에서 벽면 또는 지붕 변형을 겪는다. Fig. 1(a)(i)에서 높은 종횡비($h/w = 1.5$)에서는 벽면 변형이 지붕 변형보다 우세하고 양쪽 캐비티 벽면의 하단은 몰드와 기관 사이의 액체 얇은 필름 때문에 중심으로 향해 미끄러진다. Fig. 1(a)(ii)에서 몰드 캐비티의 벽면 붕괴와 하단의 슬립에 의해 원래 몰드보다 좁은 하단의 폭을 보인다. 은 이온 잉크는 몰드의 중심에서 패턴이 만들어지기 때문에, 이를 “중심 패터닝”이라고 한다. Fig. 1(b)(i)에서 몰드 캐비티는 낮은 종횡비($h/w=0.5$)에서 지붕 변형이 우세하며, 캐비티의 폭은 벽면 변형에 의해 약간 줄어들고 지붕 벽이 표면에 가까워진다. Fig. 1(b)(ii)에서처럼 은 이온 잉크는 변형된 몰드 캐비티의 양쪽 가장자리에 채워진다. 은 이온 잉크는 용액의 증발과 함께 양쪽 가장자리 근처에서 패턴이 되기 때문에, 이를 “가장자리 패터닝”이라고 한다.

천장 또는 벽면 변형이 건조한 표면에서의 마이크로 콘택 프린팅과 유사하지만, 몰드와 기관 사이의 얇은 액막은 몰드 캐비티의 변형을 다르게 만든다. 몰드 변형은 마찰계수(CoF, coefficient of friction)에 대한 가정으로 수치적으로 계산되어 건조하거나 젖은 표면에서 확인되었다. Fig. 2(a)는 두 가지 마찰계수(CoF = 0.1과 1)에서 하중인가에 따른 높은 종횡비($h/w = 1.5$)를 가

지는 몰드 캐비티의 변형에 대한 유한요소해석(FEA, finite element analysis)결과를 보여준다. 마찰계수는 몰드 캐비티의 하단의 폭의 변화에 상당한 영향을 준다는 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 2(b)는 압축 압력 하에서 두 가지 다른 종횡비($AR = 0.5$ 와 1.5)에 대해서 초기 캐비티 하단의 폭/최종 캐비티 하단의 폭(d_1/d_2)를 보여줍니다. d_2 은 $AR = 0.5$ 에서 $3 \mu\text{m}$ 이며, $AR = 1.5$ 에서는 거의 500 nm 이하를 보였다. 이러한 결과들은 마이크로 규모 캐비티의 변형에 의해 나노 규모의 금속구조물이 생성될 수 있음을 의미한다. 변형된 몰드는 몰드 캐비티의 기하학적 모양 변화에 의해 제어될 수 있는 마이크로/나노 규모 구조물을 제작하는데 사용될 수 있다.

Fig. 2(c)(i, ii)는 탄성 몰드(캐비티 $h/w = 1.5$)를 이용해서 건조한 표면과 젖은 표면에 대한 은 이온 잉크의 패터닝에 대한 현미경 이미지를 보여준다. 패턴의 모양은 변형된 몰드의 기하학적 특성에 의해 제어되었다. 건조한 표면에서는 은 이온 잉크의 가장자리 패터닝을 보였고, 젖은 표면에 대해서는 중심 패터닝을 보였다. Fig. 2(d)는 젖은 표면에 대해서 캐비티 변형을 통해 제작된 금속 라인 구조물의 현미경 이미지를 보여준다.

Fig. 3(i-iii)은 탄성 몰드(캐비티 $h/w = 1.5$) 변형을 이용해서 제작된 다양한 모양의 원, 사각형과 별 패터닝에 대한 주사전자 현미경 이미지이다. 원형 구조의 선은 균일하게 보이는 반면 사

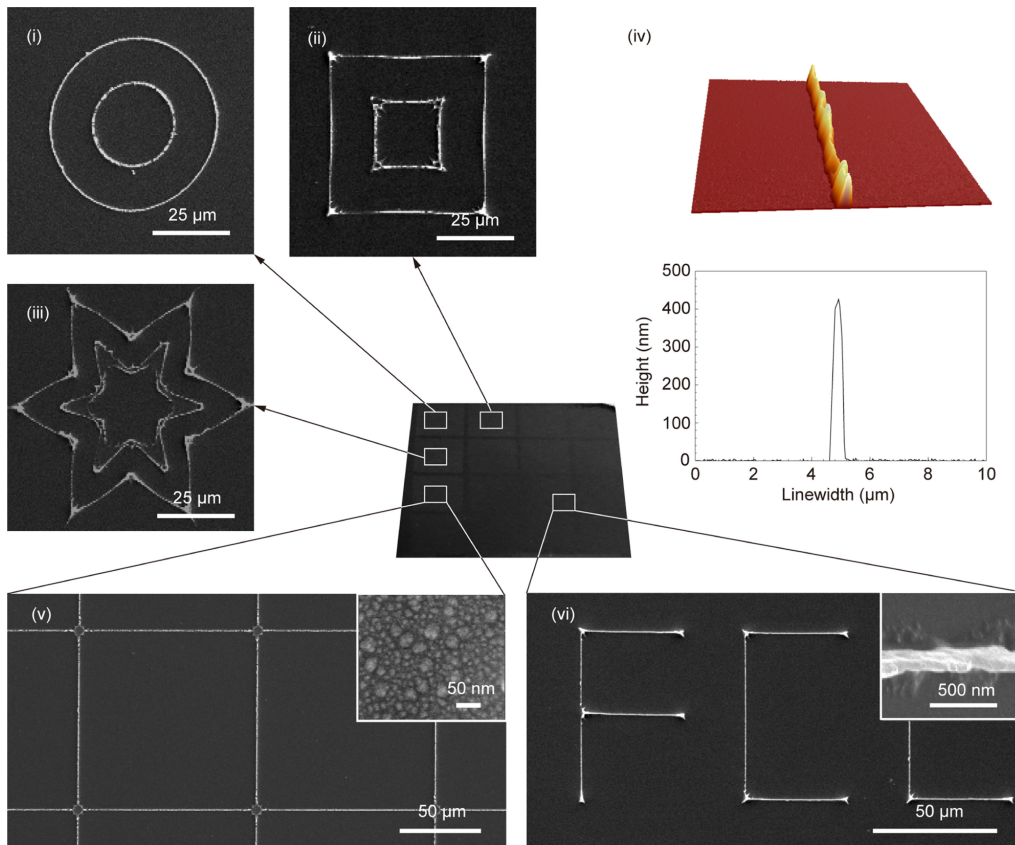


Fig. 3. Various micro/nanoscale metallic structures of deformation of the elastic mold($h/w = 1.5$) on Si/SiO₂ wafer, (i-iii) SEM images of circle-, square-, star-shaped patternings. (iv) An AFM image and a surface profile of the metallic line patterning. (v-vi) SEM images of metallic grids and ‘FCL’ characters. The inset shows magnified SEM images of the metallic line.

각형 구조의 선은 변형된 벽 때문에 꼭지점에서 균일하게 나타나지 않고 탄성 몰드변형에 의해서 특이한 형상을 보였다. Fig. 3(iv)는 탄성 몰드 변형에 의해 제작된 선 구조물의 원자힘 현미경 이미지와 단면 프로파일을 보여준다. 패턴의 선 너비는 0.5-1 μm이고 높이는 400 nm로 나타났다. Fig. 3(v-vi)은 동일한 몰드 변형에 의해서 생성된 마이크로/나노 규모의 금속 그리드와 ‘FCL’ 문자의 패턴링 결과이다. 삽입된 그림은 환원된 은 나노 입자로 구성된 구조물의 국소표면을 나타낸다. 이러한 결과는 얇은 액막 위에서 몰드 변형과 슬립에 기반한 원-스텝 마이크로/나노 규모의 패턴링 공정은 잔류층이 거의 없는 다양한, 고립된, 복잡한 구조물 제작이 가능함을 보여준다.

4. 결 론

마이크로 스케일의 탄성 몰드 변형과 액막의 슬립을 이용하여 직접적인 마이크로/나노 규모 패턴링 공정을 소개하였다. 이러한 탄성 몰드 변형은 네오후키안 모델을 이용해서 유한요소 분석 결과를 통해서 검증되었으며, 마이크로 캐비티의 다양한 종횡비를 고려한 다양한 형태의 금속 구조물을 제작하고 특성

을 비교하였다. 이는 용매가 증발함에 따라 벽면 변형에 의한 중앙 패턴링과 지붕 변형에 의한 가장자리 패턴링을 보여주었다. 이러한 금속 구조물 선포는 은 이온 잉크의 희석으로 인해 상당히 감소하였다.

본 연구를 통해서 탄성 몰드 변형을 통한 다양한, 고립된, 복잡한 마이크로/나노 규모의 금속 구조물의 제작이 가능함을 보였으며, 이러한 기술은 광전자, 웨어러블 바이오/물리센서, 메타버스 장치 등의 다양한 산업 응용 분야 활용될 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2021~2022년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임.

REFERENCES

[1] J. Choi, A. J. Bandodkar, J. T. Reeder, T. R. Ray, A. Turnquist, S. B. Kim, N. Nyberg, A. Hourlier-Fargette, J. B. Model, A. J. Aranyosi, S. Xu, R. Ghaffari, and J. A. Rogers,

- “Soft, skin-integrated multifunctional microfluidic systems for accurate colorimetric analysis of sweat biomarkers and temperature”, *ACS Sensors*, Vol. 4, No. 2, pp. 379-388, 2019.
- [2] H. Han, Y. S. Oh, S. Cho, H. Park, S. U. Lee, K. Ko, J. M. Park, J. Choi, J. H. Ha, C. Han, Z. Zhao, Z. Liu, Z. Xie, J. S. Lee, W. G. Min, B. J. Lee, J. Koo, D. Y. Choi, M. Je, J. Y. Sun, and I. Park, “Battery-Free, Wireless, Ionic Liquid Sensor Arrays to Monitor Pressure and Temperature of Patients in Bed and Wheelchair”, *Small*, Vol. 19, No. 9, pp. 2205048(1)-2205048(17), 2023.
- [3] K. H. Lee, S. B. Kim, K. S. Lee, and H. J. Sung, “Enhancement by optical force of separation in pinched flow fractionation”, *Lab. Chip.*, Vol. 11, No. 2, pp. 354-357, 2011.
- [4] S. Jang, S. M. Kang, and M. Choi, “Multifunctional Moth-Eye TiO₂/PDMS Pads with High Transmittance and UV Filtering”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, Vol. 9, No. 50, pp. 44038-44044, 2017.
- [5] Y. S. Oh, H. Lee, D. Y. Choi, S. U. Lee, H. Kim, S. Yoo, I. Park, and H. J. Sung, “High-Performance, Solution-Processed, Embedded Multiscale Metallic Transparent Conductors”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, Vol. 8, No. 17, pp. 10937-10945, 2016.
- [6] J. A. Rogers and R. G. Nuzzo, “Recent progress in soft lithography”, *Mater. Today*, Vol. 8, No. 2, pp. 50-56, 2005.
- [7] V. Santhanam and R. P. Andres, “Microcontact Printing of Uniform Nanoparticle Arrays”, *Nano Lett.*, Vol. 4, No. 1, pp. 41-44, 2004.
- [8] K. Y. Suh, Y. S. Kim, and H. H. Lee, “Capillary force lithography”, *Adv. Mater.*, Vol. 13, No. 18, pp. 1386-1389, 2001.
- [9] S. H. Kol. Park, H. Pan, C. P. Grigoropoulos, A. P. Pisano, C. K. Luscombe, and J. M. J. Fréchet, “Direct nanoimprinting of metal nanoparticles for nanoscale electronics fabrication”, *Nano Lett.*, Vol. 7, No. 7, pp. 1869-1877, 2007.
- [10] C. Y. Hui, A. Jagota, Y. Y. Lin, and E. J. Kramer, “Constraints on microcontact printing imposed by stamp deformation”, *Langmuir*, Vol. 18, No. 4, pp. 1394-1407, 2002.
- [11] Y. Y. Huang, W. Zhou, K. J. Hsia, E. Menard, J. U. Park, J. A. Rogers, and A. G. Alleyne, “Stamp collapse in soft lithography”, *Langmuir*, Vol. 21, No. 17, pp. 8058-8068, 2005.
- [12] C. M. Stafford, C. Harrison, K. L. Beers, A. Karim, E. J. Amis, M. R. VanLandingham, H. C. Kim, W. Volksen, R. D. Miller, and E. E. Simonyi, “A buckling-based metrology for measuring the elastic moduli of polymeric thin films”, *Nat. Mater.*, Vol. 3, No. 8, pp. 545-550, 2004.