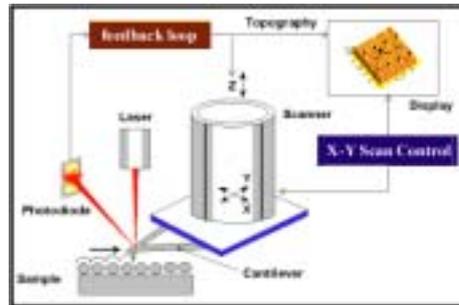
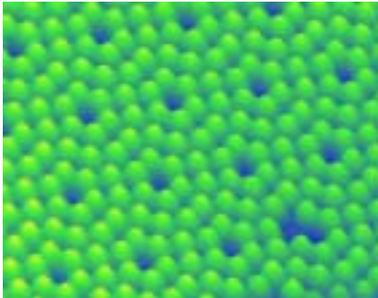


Dip-pen Nanolithography(DPN) 기술의 유래

1. Scanning Tunneling Microscope(STM)과 Atomic Force Microscope(AFM)의 발견

나노기술(Nanotechnology)은 원자나 분자 크기의 극미세 세계에서 물질의 구조와 특성을 규명하고 이를 조작, 제어하는 기술로서 IT, BT와 더불어 21세기 핵심기술로 주목받고 있다. 이러한 나노기술의 시작은 과연 언제부터일까? 1982년 스위스의 Binnig, Rohrer 박사가 개발한 주사터널링 현미경(STM)이 본격적인 나노기술의 시작이라 할 수 있다. 왜냐하면, 그 당시 성능이 가장 우수한 현미경으로도 볼 수 없었던 나노 크기의 미지의 세계를 처음으로 볼 수 있게 되었기 때문이다. 간단하게 STM의 작동원리를 살펴보자. 탐침에 전압이 걸리고, 탐침과 시편사이 거리를 10 Å 이하로 유지할 때 터널링 전류가 흐르게 된다. 터널링 전류는 탐침과 시편사이의 거리에서 지수적으로 반비례한다. 이렇게 측정된 터널링 전류를 증폭시킨 후, 전류를 항상 일정하게 유지하는 장치들을 통해서 탐침을 시편의 표면 위에서 일정한 거리로 유지하게 한다. STM에서의 이미지는 터널링 전류를 일정하게 유지하면서-즉 탐침을 표면위 간격을 일정하게 유지하면서-탐침이 x, y 방향으로 이동하여, 탐침 높이의 공간적인 분포를 측정함으로써 얻어진다. 다음은 STM을 이용하여 실리콘(규소)의 특정표면(111) 위를 지날 때 표면의 구조와 AFM 간단한 작동원리에 대한 모식도이다 [1].



한편, 더 활발한 나노기술 연구를 가능하게 한 것은 1986년의 AFM 개발이다. 이는 STM이 전류가 통하는 물질들만 분석할 수 있는 단점을 개선한 것으로써 부도체를 포함한 거의 모든 물질을 나노 차원에서 표면을 관찰할 수 있게 만든 것이다. 텅스텐으로 만든 탐침 대신에 미소기계제작법으로 제조된 캔틸레버(cantilever)라고 불리는 작은 막대 탐침을 사용한다. 캔틸레버는 길이가 수 마이크로미터로 아주 작아 미세한 힘에 의해서도 아래위로 쉽게 휘어지도록 만들어졌다. 또한, 캔틸레버 끝 부분에는 뾰족한 바늘(원자 몇 개 정도의 크기)이 있다. 이 탐침을 시료 표면에 접근시키면 탐침 끝의 원자와 시료표면의 원자 사이에 서로의 간격에 따라 끌어당기거

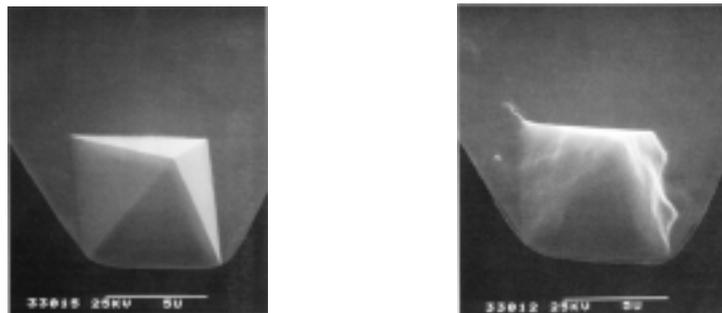
나(인력) 밀치는 힘(척력)이 작용한다. 이러한 힘에 따른 캔틸레버가 아래위로 휘는 것을 측정하기 위하여 레이저 광선을 이용한다. 광선을 캔틸레버에 비추고 캔틸레버 윗면에서 반사된 광선의 각도를 포토다이오드를 사용하여 측정한다. 이렇게 하면 바늘 끝이 0.01nm 정도로 미세하게 움직이는 것까지 측정해낼 수 있다.

2. 대기에서 AFM 측정시의 어려움

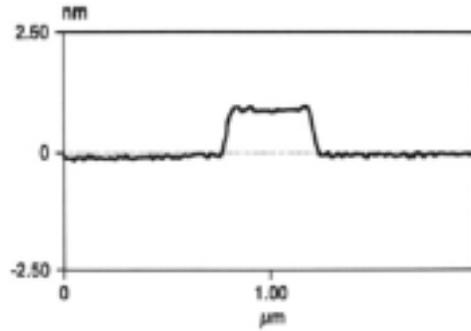
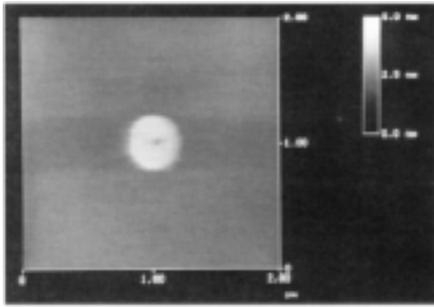
이처럼 넓은 영역에서 사용가능한 AFM은 대기 중에서 분석될 때 어려움이 존재한다. 그것은 다른 아님 대기 중에 존재하는 수분으로 인하여 실제의 이미지를 얻기가 쉽지 않다는 것이다. 즉, AFM tip과 기판의 표면 사이에 존재하는 수분이 tip-surface interaction에 영향을 미치는 것이다. 이를 극복하기 위하여 많은 연구자들은 진공상태 또는 용액 상태에서 표면을 분석하고는 했다. 그런데, 이러한 단점을 이용하여 기판에 새로운 나노패턴을 만드는 방법이 1999년에 Mirkin 박사(Northwestern University)에 의해 개발 되었는데 이것이 dip pen nanolithography (DPN) 기술이다. 그러나, AFM tip을 이용하여 기판에 패터닝을 최초로 한 연구자는 Mirkin 박사가 아니라 독일의 Butt 박사(1995년)였다.

3. AFM tip을 이용한 최초의 나노패터닝 [2]

Butt 박사는 octadecanethiol(ODT)를 약 60°C 온도에서 pyramidal AFM tip에 코팅을 하였다. 다음 그림은 코팅 전후의 SEM(scanning electron microscope) 이미지이다. ODT 분자들이 tip에 코팅된 것을 확인할 수 있다.



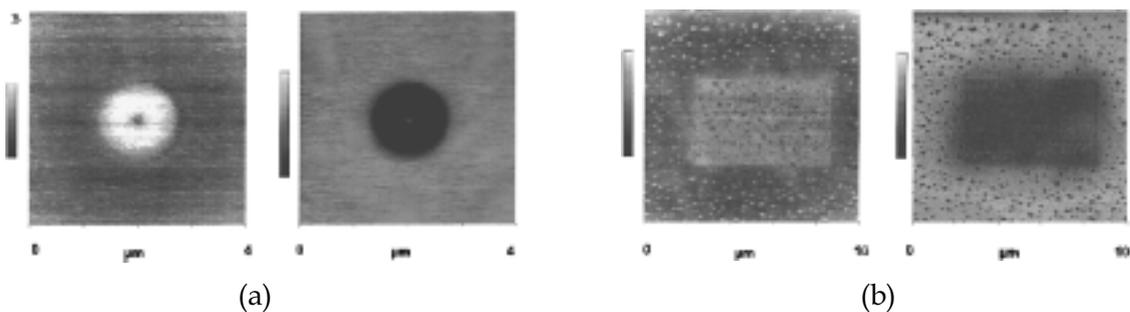
그는 ODT-coated tip을 이용하여 mica 표면에 원모양의 패터닝을 하였다. 이렇게 만들어진 패턴의 크기는 약 400nm이었으며 높이는 약 1nm이었다. 그 패터닝의 AFM 이미지는 다음과 같다. 높이가 1nm 정도인 것으로부터 분자들이 많이 누워 있는 것을 알 수 있다 (ODT가 수직으로 배열하였을 때 높이는 약 2.2nm). 한편, Butt 박사는 다른 thiol 계열의 물질을 mica 표면에 패터닝을 하는데 성공하였다.



그는 이러한 패터닝 기술에서 중요한 사항을 다음과 같이 주장하였다. 첫째, 코팅되는 물질과 AFM tip과의 결합력에 패터닝 형성이 의존한다. 둘째, 분자-tip의 결합력과 분자-기판 사이의 결합력의 세기에 영향을 받는다. 셋째, 기판과 이동되는 분자의 결합력이 패터닝의 형성과 안정성에 영향을 미친다. 이와 같은 세 가지 요인들의 상호 작용에 의하여 패터닝 형성이 유무가 결정된다고 주장하였다. Butt 박사의 주장은 모두가 옳은 주장들이다. 그러나, 그는 세 번째 요인을 주장하면서 “따라서 표면에너지가 높은 mica에만 패터닝이 형성되고 유리기판과 gold 기판에는 패터닝이 형성되지 않는다”고 결론을 내렸다. 이것은 잘못된 결론임이 이후의 여러 실험을 통하여 증명되었다. 즉, 기판의 표면 에너지가 중요한 요인 이기는 하지만 그 보다는 패터닝 되는 분자와 기판 사이의 상호 결합력이 훨씬 중요하다는 것이 밝혀졌다. 그리고 thiol 계통의 많은 물질들이 gold 기판에 나노 사이즈의 패터닝이 가능함이 증명되었다 [5].

4. 물분자의 기판으로 패터닝 [3]

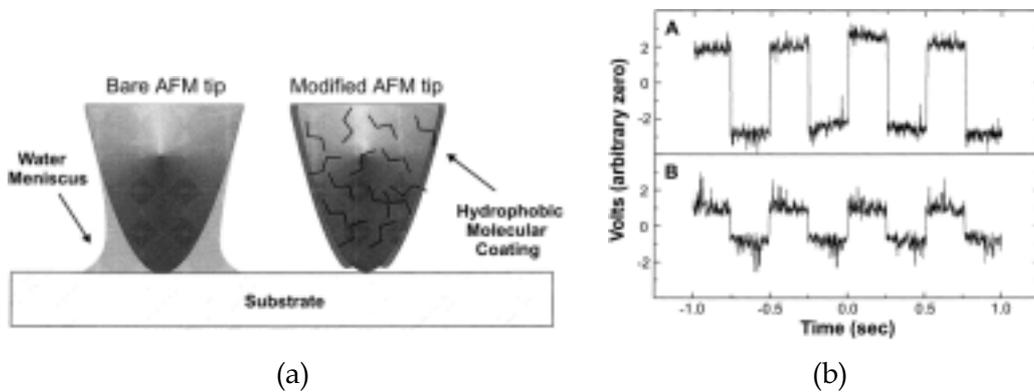
Mirkin 박사는 AFM을 대기 중에서 분석할 때 문제가 되고 있는 물분자들을 여러 가지 조건에서 직접 기판에 이동시키는 연구를 하였다 (1997년). 그는 습도의 높고 낮음과 기판의 소수성-친수성에 따른 물분자의 이동을 연구하였다. 다음 그림의 (a)는 낮은 습도에서 친수성 기판인 mica에 물이 패터닝 된 것이고 (b)는 높은 습도에서 소수성 기판인 polymethacrylate에 패터닝 된 것이다. 왼쪽은 topography 이미지이고 오른쪽은 lateral force microscope(LFM) 이미지이다.



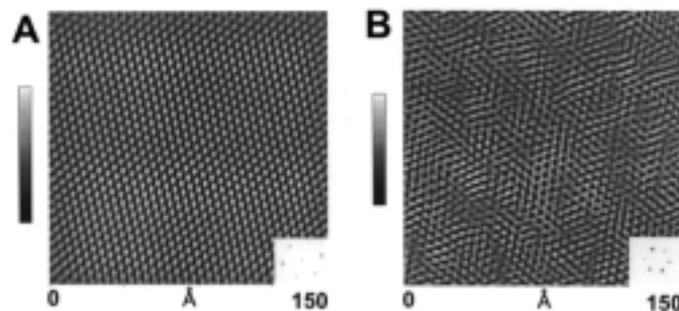
이와 같은 여러 실험을 통하여 그는 대기 중에서 AFM을 이용하여 friction force를 측정하는 경우에는 수분의 영향을 충분히 고려해야만 올바른 해석이 가능하다고 주장하였다. 또한 이러한 수분의 영향은 습도와 시료의 화학적 성질뿐만이 아니라 tip 움직임의 dynamics에도 영향 받는다고 주장하였다. Mirkin 박사는 만약 AFM tip의 성질을 친수성에서 강한 소수성으로 바꾸어 주었을 때 수분의 영향은 어떻게 대한 실험을 진행하였다.

5. 소수성 AFM tip을 이용한 표면분석 [4]

AFM tip을 소수성으로 만들기 위하여 1-dodecylamine을 코팅한 후에 기판과 tip 사이에 생성되는 meniscus formation을 대략적으로 나타낸 것이 아래의 (a)이다. 1-dodecylamine을 이용하여 tip의 표면개질을 수행하였을 때 수분의 영향을 상당히 줄일 수 있음을 보여준다. 아래 그림 (b)는 친수성 일반 AFM tip(위 A)과 1-dodecylamine-modified tip(아래 B)을 사용하였을 경우의 lateral force detector output의 oscilloscope recording이다. 소수성으로 표면을 개질하였을 경우 현저하게 friction이 감소하는 것을 알 수 있다. 이렇게 함으로써 수분의 영향이 대부분 제거된 실제에 가까운 friction을 얻을 수 있다.



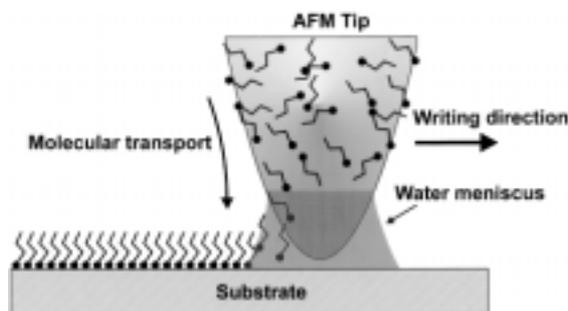
이렇게 개질된 tip을 이용하여 mica와 11-mercapto-1-undecanol의 molecular 이미지를 얻었다 (아래그림 (A)와 (B)).



일반적으로 mica의 molecular 이미지는 일반 tip을 이용하여 비교적 쉽게 얻을 수 있지만, 일반적으로 alcohol 계통의 물질의 molecular 이미지를 얻는 것은 상당히 어려운 것으로 알려져 있다. 이로부터 tip의 표면개질이 더 좋은 AFM 이미지를 얻을 수 있는 하나의 방법임을 확인할 수 있다.

6. Dip-pen nanolithography의 시작 [5]

Mirkin 박사는 여러 가지 실험을 통하여 일반적으로 AFM 측정에서 극복해야 할 단점인 대기 중의 물분자의 기관으로의 이동을 이용하여 기관에 코팅하고자 하는 물질을 물과 함께 이동시킬 수 있지 않을까 하는 생각을 하게 되었다. 이는 중요한 사고의 전환으로써 과학을 연구하는 한 사람으로서 배워야만 할 중요한 사고의 개방성이라 할 수 있다. 우리는 연구를 하면서 여러 가지 어려움에 당면하게 되는데 여기에도 우리가 지금껏 생각하지 못했던 중요한 것들이 포함되어 있을지도 모른다. 좀 더 깊은 사고를 통한 연구가 과학 발전에 한 획을 그을 수도 있지 않을까 생각해 본다. Mirkin 박사가 생각한 원리는 다음과 같이 묘사될 수 있다.



원리를 간단하게 설명하면 우리가 만년필을 이용하여 글자를 쓰듯이 AFM tip을 이용하여 우리가 코팅하고자 하는 molecule을 원하는 기관에 쓰는 것이다. 다음의 vyh는 이 두 가지 방법을 비교한 것이다. 이와 같이 하면 나노 사이즈의 패턴들을 만들 수 있지 않을까 하는 것이 DPN의 시작이었다. 원리는 간단하지만 이를 수행하기 위해서는 필요한 것들이 여러 가지가 있다. 이에 대하여는 다음 글에서 논의하고자 한다.

Table. Comparison DPN with fountain pen

DPN	Fountain Pen
AFM tip	Nib (end part of pen)
Solid substrate	Paper
Molecules	Ink

References

- [1] www.psia.co.kr
- [2] Jaschke, M. and Butt, H. J., "Deposition of Organic Material by the Tip of a Scanning Force Microscope," *Langmuir*, **11**, 1061, 1995.
- [3] Piner, R. D. and Mirkin, C. A., "Effect of Water on Lateral Force Microscopy in Air," *Langmuir*, **13**, 6864, 1997.
- [4] Piner, R. D., Hong, S., and Mirkin, C. A., "Improved Imaging of Soft Materials with Modified AFM Tips," *Langmuir*, **15**, 5457, 1999.
- [5] Piner, R. D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S., and Mirkin, C. A., "Dip-Pen Nanolithography," *Science*, **283**, 661, 1999.