

Dip-pen Nanolithography(DPN) 기술의 시작

1. Dip-pen Nanolithography(DPN)를 이용하여 분자를 기판으로 self-assembly

AFM(atomic force microscope)은 대기 중에서 측정할 때 tip과 표면 사이에 아주 작은 모세관이 형성된다. 이는 실제 표면을 분석하는데 어려움을 주고 있다. 하지만 이를 이용하여 기판과 tip에 존재하는 분자들의 화학적 결합을 통하여 기판에 self-assembly 하는 기술이 Mirkin 박사에 의해 1999년에 발표되었는데 이것이 DPN 기술이다. 그는 DPN 기술을 이용하여 단분자막을 나노 차원에서 패터닝 한 결과를 발표하였다 [1]. DPN 기술의 장점은 다음과 같다. 첫째, positive patterning 이다. 둘째, 원하는 위치에 서로 다른 분자들을 패터닝 할 수 있다. 셋째, 다른 나노 리소그래피에서 필요로 하는 resist, stamp, complicated processing등이 필요하지 않고 장치가 간단하다. 즉, 일반적으로 사용되는 AFM을 이용하여 수행할 수 있다.

실제로 DPN을 이용하여 alkanthiol 분자들을 gold 기판에 self-assembly 한 결과가 아래의 그림이다.

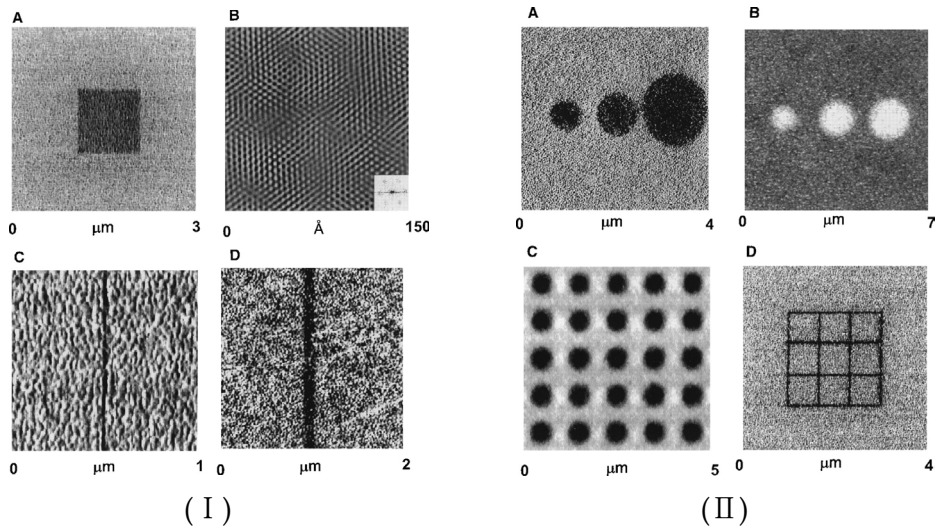


그림 (I)의 A 그림은 $1 \mu\text{m}^2$ 사이즈의 ODT(1-octadecanethiol) 정사각형의 패터닝을 형성하고 이를 LFM(lateral force microscope)으로 확인한 이미지이다. 이는 $1 \mu\text{m}^2$ 영역을 10분간 1 Hz의 속도로 스캔한 후에 스캔 사이즈를 3 μm로 확대하여 4Hz로 스캔한 결과이다. (빠른 속도로 스캔하는 이유는 이미지 측정 시에 ODT 분자의 이동을 방지하기 위해서이다.) 안쪽의 어두운 영역, 즉 lateral force가 작은 영역은 ODT가 self-assembly 된 부분이고 바깥쪽은 bare gold 임을 알 수 있다. 즉, ODT 분자의 head group에 있는 $-\text{CH}_3$ 기가 gold 기판보다 lateral force가 더 작다. 하지만 이것만으로는 ODT 분자가 어떠한 상태로 코팅 되었는지는 알 수 없다. 이것을 확인하기 위하여 ODT가 코팅 된 부분의 molecular image 얻은 것이 (I)의 B이다.

Hexagonal packing ($5.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$)을 하고 있음을 알 수 있다. 이는 일반적인 gold 표면에 self-assembly 된 박막처럼 정렬이 잘된 박막이 형성되었다는 것을 보여준다. (I)의 C와 D는 습도가 형성되는 박막의 선폭에 미치는 영향을 보여준다. C는 습도가 34%에서 5분간 형성된 것이고 D는 42%에서 90초간 형성된 ODT 박막을 보여준다. C의 선폭은 30 nm이고 D의 선폭은 100 nm이다. 이로부터 형성되는 박막의 폭은 습도에 영향을 받음을 알 수 있다.

그림 (II)는 ODT와 MHA(16-mercaptohexadecanoic acid) 분자를 이용하여 형성된 나노패턴을 보여준다. A는 ODT를 이용하여 시간을 조절함으로써 dot의 크기를 조절할 수 있음을 보여준다. B는 MHA를 이용하여 dot을 형성한 것으로 LFM 이미지에서 gold 기판보다 MHA의 head group에 존재하는 -COOH기가 lateral force가 더 크다는 것을 보여준다. C와 D는 nano-dots와 grid를 만들 수 있음을 보여준다.

2. DPN 이용하여 나노 패턴을 형성 시 resolution에 영향을 미치는 인자들

(1) The grain size of substrate

기판의 grain size가 영향을 미친다. 예를 들어 위의 그림 (I)의 B의 이미지를 얻기 위해서는 Au(111)/mica 기판을 300°C에서 3시간 동안 열처리 한 기판을 이용하였다. 만약 이와 같은 열처리를 생략하게 되면 grain size의 사이즈의 영향으로 molecular image는 얻기가 어렵다. 또한, 나노 패턴의 크기를 얻기 위해서는 grain의 크기가 중요한 인자이다.

(2) Interaction between molecules and substrate

DPN을 이용하기 위해서 가장 중요한 것이다. 만약, 분자와 기판의 결합력이 분자와 tip과의 결합력보다 작다면 분자의 이동은 거의 없을 것이기 때문이다. 따라서 self-assembly에 이용되고 있는 다양한 분자와 기판들에 DPN 기술을 적용될 수 있을 것이다. 또한 그러한 예들은 다음 기회에 소개하겠다. 한편, 분자와 기판 사이의 결합력 함께 또 한 가지 중요한 것은 AFM tip에 원하는 분자들을 잘 코팅하는 것이다. Mirkin 박사는 dipping 방법과 온도를 증가시켜서 분자들을 증착하는 방법 등을 이용하였다. 코팅을 하고자 하는 분자의 특성에 따라서 AFM tip의 표면을 개질하는 것이 필요할 수도 있다.

(3) Tip-substrate contact time and scan speed

접촉시간과 스캔 속도에 따라서 생성되는 패턴의 크기에 영향을 준다. 시간이 증가하고 속도가 느릴수록 패턴의 크기는 커지게 마련이다. 하지만 어떤 분자들을 이용하는가에 따라서 그 영향은 많은 차이를 보이고 있다. 하지만 스캔 시의 set point는 패턴의 resolution에 거의 영향을 미치지 않을 것으로 알려져 있다 [3].

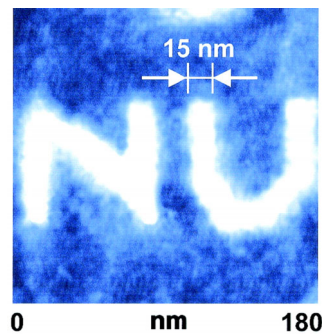
(4) Humidity

습도가 resolution에 영향을 미친다는 것은 당연한 것이다. 하지만 무조건 낮은 습도가 작은 패턴을 만들기에 유리한 조건이라고는 말할 수 없다. 이는 여러 가지

요인들(분자와 기관의 결합력, 분자의 특성 등)에 따라서 다르게 나타나기 때문이다. 한편, 분자가 녹아있는 솔벤트도 영향을 미친다. 팁 표면에 솔벤트가 존재하여야만 기관으로의 분자 이동이 가능하다. 따라서 오랜 시간이 후에 DPN을 실행하면 팁 표면에 솔벤트가 존재하지 않게 되므로 패턴이 형성되지 않는다. 이 경우에는 다시 잉크를 묻혀서 실험을 진행해야만 한다. 그리고 사용되는 솔벤트에 따라 그 영향은 달라진다.

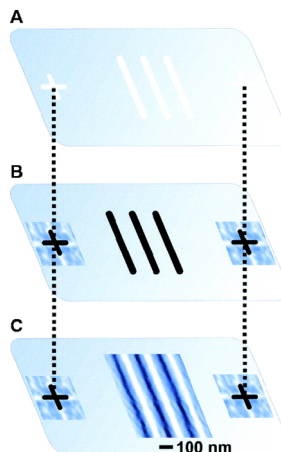
3. DPN 기술의 Resolution [2]

다음은 DPN 기술을 이용하여 Au(111) 기관에 MHA 분자를 이용하여 쓴 문자이다. 지금까지 발표된 것들 중에서 가장 작은 선폭을 가진 것이다. 즉, 15 nm의 크기의 패터닝이 가능함을 알 수 있다. Mirkin 박사는 carbon nanotube로 만든 AFM tip을 이용하면 더 작은 패터닝도 가능할 것이라 예견했다. 하지만 아직 그와 같은 결과는 발표되지 않고 있다.



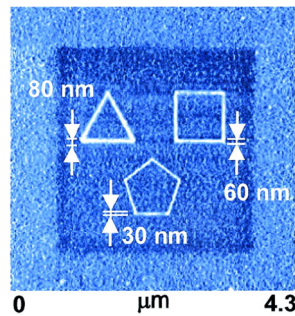
4. DPN 기술의 두 가지 잉크에 적용 [2]

DPN 기술을 이용하여 두 가지 서로 다른 분자들을 원하는 곳에 패터닝 한 것이 다음의 그림이다.



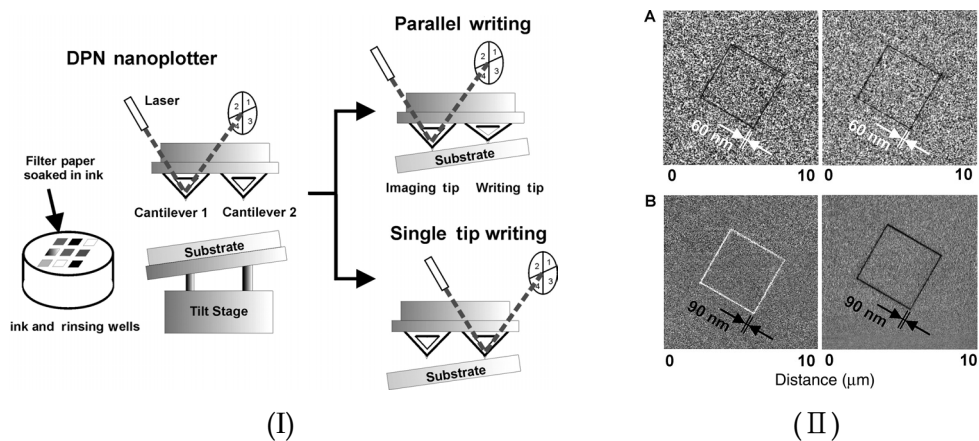
여기서 핵심 기술은 첫 번째 분자를 이용하여 패턴을 만든 후에 두 번째 다른 분자로 코팅한 tip를 사용할 때 전에 코팅되어 있는 위치를 정확하게 찾을 수 있는가이다. 이를 위하여 홍승훈 박사와 mirkin 교수는 alignment mark를 이용하였다. 즉, 윗 그림 A 단계에서처럼 십자선(alignment mark)을 만들었다. 여기서는 우선 MHA 분자를 이용하여 십자선을 만들고 이를 기준으로 해서 MHA 패턴닝을 한다. 그 다음에 ODT tip를 이용하여 우선 십자선의 위치를 찾는다. (그림B) 위치를 찾게 되면 그로부터 coordination을 계산하여 원하는 위치에 패턴닝을 한다. 그림 C 이와 같은 방법으로 두 분자의 패턴닝을 만든 것이다.

다음 그림은 하나의 분자로 나노 패턴닝을 한 후에 다른 분자로 빈 영역을 채우는 것이 가능하다 것을 보여준다. 첫 번째 MHA tip을 이용하여 정삼각형, 정사각형, 정오각형의 패턴을 만든다. 그 다음 ODT tip을 이용하여 정사각형의 영역을 코팅한다. 마지막으로 bare tip을 이용하여 이를 분석한 것이 아래의 그림이다. 즉, lateral force가 제일 큰 MHA 분자가 가장 밝게 나타나고 lateral force가 제일 작은 ODT 분자 영역이 가장 어두운 영역이며 gold 표면은 중간의 밝기이다 [2,4,5].



5. Parallel and Serial Writing [3]

이와 같은 실험을 하기 위해서는 일반 AFM에 몇 가지 장치를 부착해야 한다. 우선 여러 가지 잉크를 저장과 tip rinsing을 할 수 있는 well이 있어야 한다. 둘째는 tilt stage가 AFM에 장착되어야 한다.



마지막으로 multi-tip array가 장착된 cantilever가 있어야만 한다. 이런 장치를 이용하면 parallel writing과 선택적으로 tip의 위치를 선택하여 single 또는 multiple-tip 패터닝을 할 수 있다 (위 그림 (I)). 위의 그림 (II)은 두 개의 tip을 이용하여 나노 패터닝을 한 결과이다. A의 경우는 두 tip 모두 ODT를 코팅하여 실행한 결과이고 B는 MHA와 ODT를 각각 코팅하여 패터닝 한 것으로써 lateral force의 차이로 둘을 구분할 수 있다. 여기에 아주 많은 tip을 이용할 경우에 한 번에 여러 개의 패터닝을 동시에 얻을 수 있는 장점이 있다. 이는 DPN 기술을 pattern array, DNA 또는 RNA chip 등에 이용될 수 있을 것이다.

References

- [1] Piner, R. D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S., and Mirkin, C. A., "Dip-Pen Nanolithography", *Science*, **283**, 661, 1999.
- [2] Hong, S., Zhu, J., and Mirkin C. A., "Multiple Ink Nanolithography: Toward a Multiple-Pen Nano-Plotter", *Science*, **286**, 523, 1999.
- [3] Hong, S. and Mirkin C. A., "A Nanoplotter with Both Parallel and Serial Writing Capabilities", *Science*, **288**, 1808, 2000.
- [4] Mirkin C. A., "Programming the Assembly of Two- and Three-Dimensional Architectures with DNA and Nanoscale Inorganic Building Blocks", *Inorg. Chem.*, **39**, 2258, 2000.
- [5] Mirkin C. A., "A DNA-Based Methodology for Preparing Nanocluster Circuits, Arrays, and Diagnostic Materials", *MRS Bulletin/January*, 43, 2000.

이 실험에 주도적으로 참여했던 홍승훈 박사는 서울대 물리학과 (86학번)를 졸업하고 퍼듀대학에서 박사학위를 받았다. 그 후에 Mirkin 박사 연구실에서 연구 조교수로 있었고 플로리다 대학 물리학과 조교수를 거쳐 현재 모교인 서울대 물리학과 조교수로 재직 중입니다. (e-mail: shong@phy.snu.ac.kr)