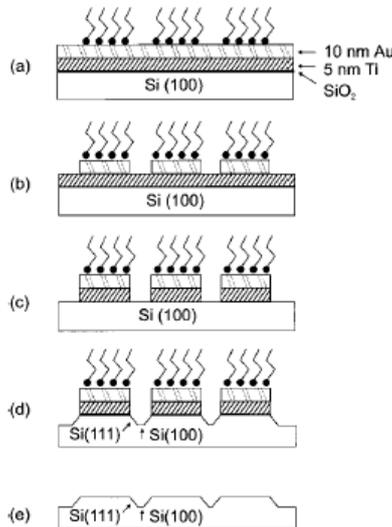


Dip-pen Nanolithography(DPN)의 최신 연구동향 I

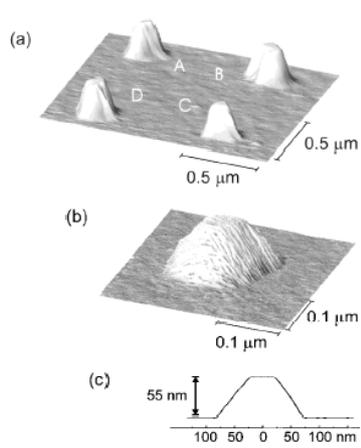
DPN 기술을 이용하여 nanometer-scale의 실리콘 패터닝을 얻는 방법과 정렬시키고자하는 물질과 반응성이 있는 물질을 기판에 nanopatterning 한 후에 나머지 부분을 반응성이 없는 물질로 passivation 하여 원하는 사이트에서만 반응이 일어나게 함으로써 nanoparticles을 정렬시키는 방법을 알아보자.

1. Nanopatterning via Dip-Pen Nanolithography and Wet Chemical Etching

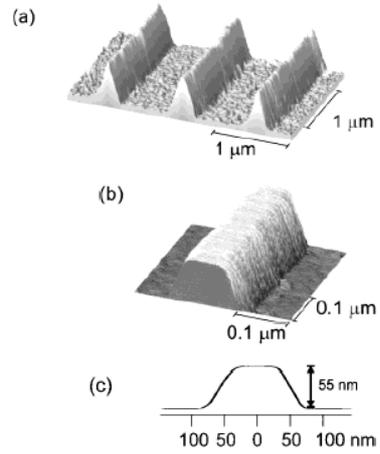
DPN 기술과 화학적인 습식 에칭 기술을 이용하여 실리콘을 나노 패터닝 할 수 있다. 이의 원리는 다음 그림과 같다. 우선 실리콘 기판에 oxide 층을 형성한 후에 Ti을 코팅하고 그 위에 금을 증착시킨다. 이때 Ti을 사용하는 이유는 SiO₂층과 금의 접착력을 강화하기 위해서이다. 이런 기판은 나노 패터닝을 형성하기 위한 E-beam lithography 등에서 폭넓게 사용되고 있다. 금 표면에 ODT (1-octadecanethiol) 분자를 DPN 기술로 원하는 nanopatterning을 한다 (그림 a). Ferri/ferrocyanide-based etching 용액을 이용하여 Au/Ti 부분만 선택적으로 에칭한다 (그림 b). 그런 후에 다른 etchant (KOH 용액)을 이용하여 Ti/SiO₂ 부분만 선택적으로 에칭한다 (그림 c). HF을 이용하여 Si 기판을 선택적으로 에칭한 후에 (그림 d) aqua regia를 이용하여 금과 SiO₂를 제거하게 되면 실리콘 나노 패터닝을 얻을 수 있다 (그림 e) [1,2].



다음의 그림들은 실제로 위의 과정을 통하여 (a-d) 형성된 nanometer-scale의 pillar와 line들이다. 우선 그림 (A)을 보면 지름이 65 - 105 nm 크기이고 높이가 55 nm인 pillar 들이 형성되었음을 알 수 있다. 그림 (B)에서는 폭 100 nm 높이 55 nm 인 line들이 형성된 것을 알 수 있다.

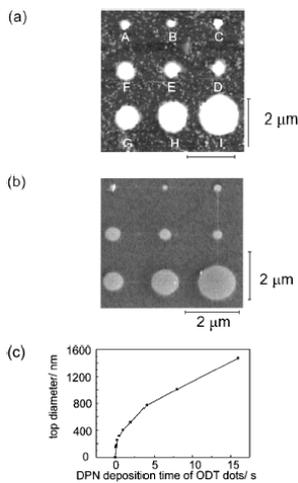


(A)

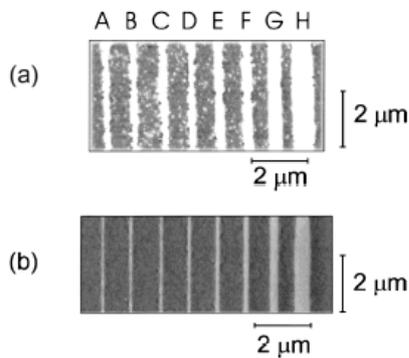


(B)

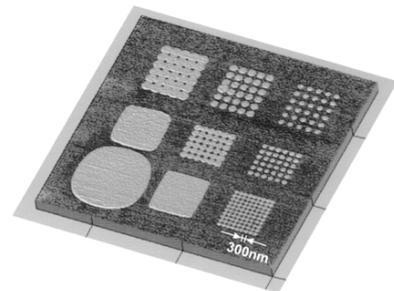
위와 같은 nanopatterning은 DPN을 수행할 때 시간을 조절함으로써 생성되는 패턴을 크기를 조절할 수 있다. 다음의 그림들은 접촉시간에 따라 생성되는 pillar와 line들의 폭이 달라지는 것을 AFM과 SEM (scanning micro scope)을 이용하여 확인한 것이다. 접촉시간에 따라서 패턴의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다 (그림 (A)와 (B)). 그림 (C)는 다양한 크기의 패턴닝이 넓은 영역에서도 가능함을 보여주고 있다. 이때 DPN은 MHA (16-mercaptohexadecanoic acid)이 이용되었다 [2].



(A)



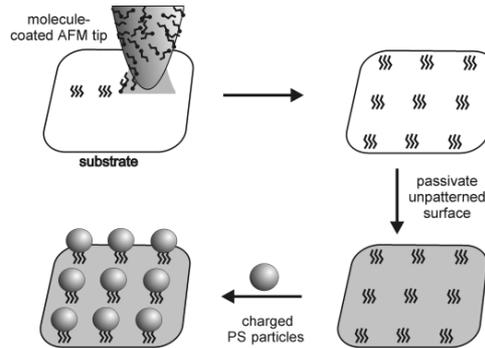
(B)



(C)

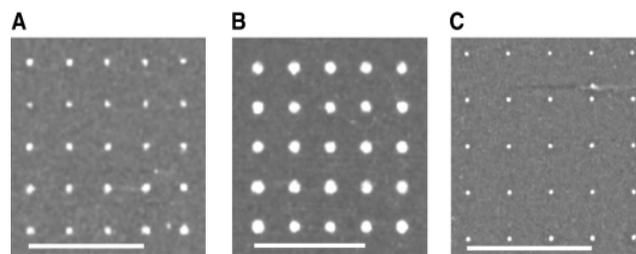
2. Nanoparticle Arrays Generated by Dip-Pen Nanolithography

아래의 그림은 정렬시키고자 하는 particle과 반응성이 있는 물질을 기판에 DPN 기술을 이용하여 nanopatterning을 한 후에 나머지 영역을 반응성이 있는 없는 물질로 passivation 한 후[3-5]에 선택적으로 nanoparticle을 정렬시키는 방법을 설명하고 있다.

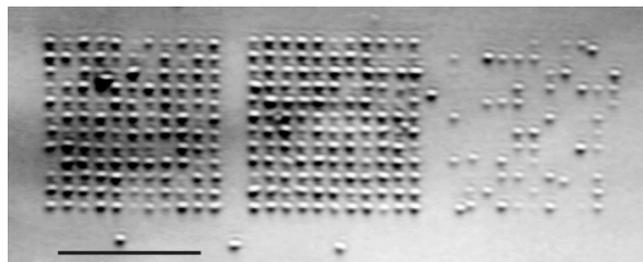


주로 사용되는 “molecular ink”는 16-mercaptohexadecanoic acid(MHA)이다. 이유는 말단에 acid기가 존재하기 때문에 particle과 선택적인 반응을 할 수 있기 때문이다. Passivation을 위하여 사용되는 물질은 octadecanethiol (ODT) 또는 cystamine 등이 사용된다. 여기에 전하를 띤 amine- or amidine-modified polystyrene(PS) particle을 이용해 이차원의 정렬을 만들 수 있다.

아래의 그림은 MHA로 여러 가지 크기의 dot들을 만들고 나머지 영역을 ODT를 이용하여 passivation 한 후에 이를 Lateral Force Microscope (LFM)을 이용하여 확인한 것이다. (그림 (A)의 A, B, C; 각각의 dot들의 사이즈는 540, 750, 240nm이다) 그림 B는 이렇게 형성된 패턴에 0.93 μm 의 charged PS particle들을 정렬 시킨



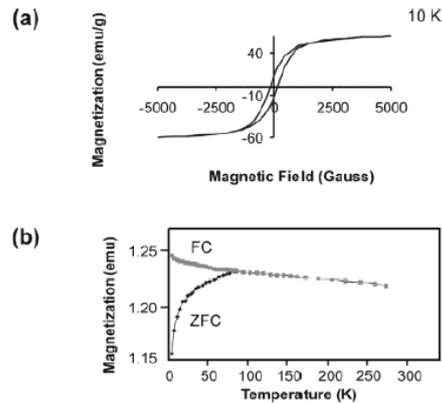
(A)



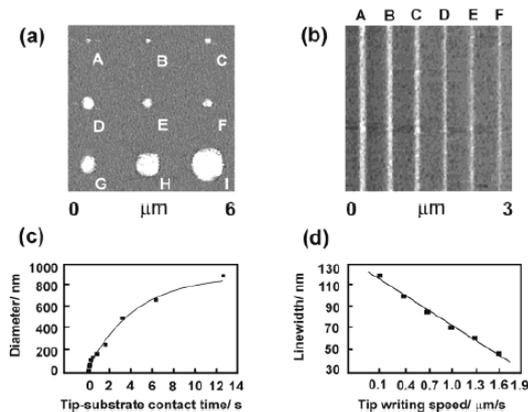
(B)

것의 광학현미경 이미지이다. 처음에 DPN을 하는 물질의 패턴의 크기에 정렬시키고자 하는 particle의 사이즈와 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있다.

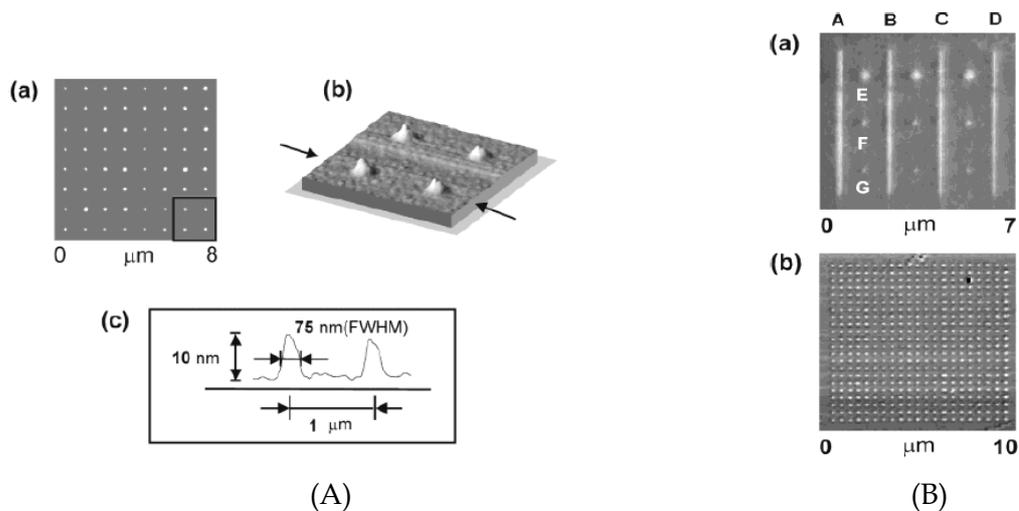
한편, DPN 기술을 이용하여 magnetic nanoparticle도 원하는 형태로 정렬시킬 수 있다 [4]. 위에서와 같은 방법으로 MHA와 ODT을 이용하여 원하는 패턴과 passivation을 한다. 여기에 원하는 magnetic particle을 반응시키면 된다. 여기서 사용된 자성물질은 Fe_3O_4 로써 다음의 그림에서 자성의 특성을 나타냄을 알 수 있다.



Fe_3O_4 을 이용하여 다양한 크기의 dot과 line들을 형성 할 수 있다. 다음의 그림은 이렇게 형성되어진 Fe_3O_4 을 AFM으로 분석한 결과이다. DPN시에 contact 시간과 사용되는 지름과의 관계 (그림 (C))와 tip writing speed와 line 폭과의 관계 (그림 (D))를 알 수 있다.



이렇게 형성된 dot들의 높이를 분석한 것이 다음의 그림 (A)이다. 폭이 75 nm이고 높이가 10 nm임을 알 수 있다. 이로부터 dot 영역에 하나의 particle이 존재하는 것이 아니라 여러 개의 particle들이 뭉쳐서 존재한다는 것을 알 수 있다. 왜냐하면 반응시킨 particle들의 평균 크기가 9.58 nm이기 때문이다 [4]. 그림 (B)는 manganese ferrite ($MnFe_2O_4$) nanoparticle을 같은 방법으로 정렬 시킨 것을 보여주고 있다. 정렬이 잘 되어 있음을 알 수 있다.



그런데, 이러한 마이크로 사이즈 영역에서의 particle들의 이차원적인 정렬은 물질적인 방법 (예를 들어 optical tweezer 또는 sedimentation 등의 방법)에 의해 가능하다. 그렇다면 DPN에 의한 정렬의 장점은 무엇일까? 그것은 길이와 패턴을 원하는 모양으로 제어 할 수 있다는 것과 좀더 견고한 구조의 particle array을 만들 수 있다는 것이다. 이러한 기술은 particle-particle과 particle-substrate interactions of dielectric spheres (photonic band-gap materials, metal or semiconductor particles, living biological cells) 에 이용 가능할 것이다.

References

- [1] Weinberger, D. A., Hong, S., Mirkin, C. A., Wessels, B. W., and Higgins, T. B., "Combinatorial Generation and Analysis of Nanometer- and Micrometer-Scale Silicon Features via "Dip-Pen" Nanolithography and Wet Chemical Etching", *Adv. Mater.*, **12**, 1600, 2000.
- [2] Mirkin C. A., Hong, S., and Demers, L. "Dip-Pen Nanolithography: Controlling Surface Architecture on the Sub-100 Nanometer Length Scale", *CHEMPHYSICHEM*, **2**, 37, 2001.
- [3] Demers, L. M. and Mirkin, C. A., "Combinatorial Templates Generate by Dip-Pen Nanolithography for the Formation of Two-Dimensional Particle Arrays", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3069, 2001.
- [4] Liu, X., Fu, L., Hong, S., Dravid, V. P., and Mirkin, C. A., "Arrays of Magnetic Nanoparticles patterned via "Dip-Pen" Nanolithography", *Adv. Mater.*, **14**, 231, 2002.
- [5] Zhang, H., Li, Z., and Mirkin, C. A., "Dip-Pen Nanolithography-Based Methodology for Preparing Arrays of Nanostructures Functionalized with Oligonucleotides", *Adv. Mater.*, **20**, 1472, 2002.