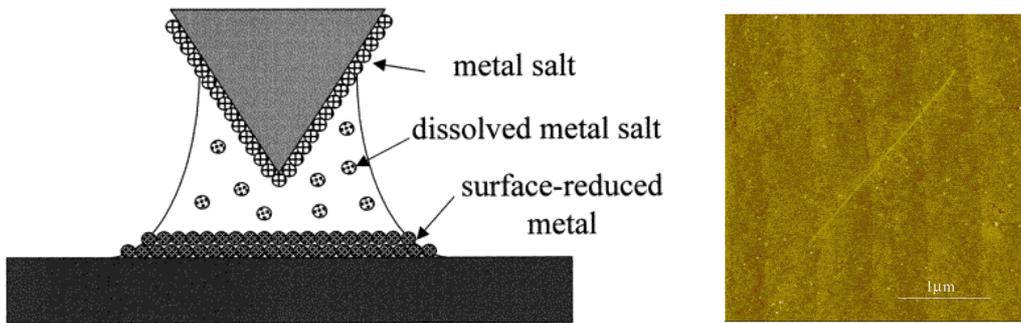


Dip-pen Nanolithography (DPN)의 최신 연구동향 III

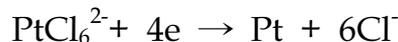
DPN 기술을 응용하여 기판과 AFM (atomic force microscopy) tip에 전압을 가함으로써 nanopatterning을 할 수 있는 Electrochemical DPN 방법이 개발되었다 [1-3]. 또한, nanografting을 이용하여 DNA를 nanopatterning 하는 방법[4]과 DPN 기술을 scanning optical confocal microscopy와 결합함으로써 유리기판에 다양한 물질의 형광 나노패턴들을 제작함과 동시에 관찰할 수 있는 기술[5]에 대하여 알아보자.

1. Electrochemical DPN [1-3]

일반적인 DPN 기술은 표면에 유기물을 패터닝한다. 이는 생성된 구조가 오랜 시간 안정성을 가지기가 어려워서 응용에 문제가 있을 수도 있다. 이를 극복하는 방법으로 개발된 electrochemical DPN (E-DPN) 기술은 표면에 금속이나 반도체 나노 구조를 직접 생성할 수 있는 장점이 있다. 이 기술을 이용함으로써 열적 안정성과 함께 다양한 무기물의 패터닝이 가능하다. 이의 원리를 간단하게 묘사한 것이 아래의 왼쪽 그림이다. 기판과 AFM tip 사이에는 공기 중에서 언제나 물분자가 존재하게 된다. 기존의 DPN에서는 이 물분자가 유기물을 기판으로 이동시키는 역할을 한다. 그러나 E-DPN에서는 물분자는 단지 금속염이 용해될 수 있는 나노차원의 전기화학적 셀로써 역할을 하게 된다. 이때 기판과 AFM tip에 전압을 가해주게 되면 금속이 전기화학적으로 환원되어 기판에 nanopattern을 형성하게 된다.

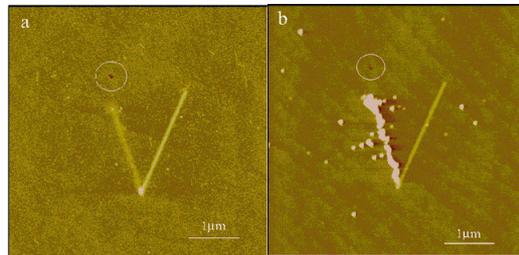


위 오른쪽 그림은 실제 H_2PtCl_6 용액을 silicon cantilever에 코팅한 후에 E-DPN 기술을 이용하여 실리콘 기판에 Pt를 코팅한 결과이다. 그 때의 실험 조건은 상태습도 40%, 전압은 4V, 스캔속도는 5 nm/s 이다. 이 때 환원이 일어나는 반응은 다음과 같다.

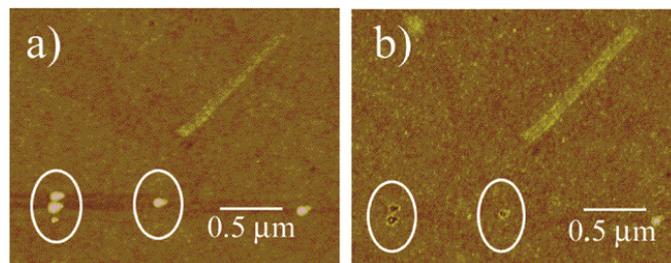


형성된 패턴의 폭은 30 nm이고 높이는 약 4Å 이었다. E-DPN 수행 시에 중요한 인자는 전압이다. Pt의 경우 1-4V 에서는 Pt의 환원 반응이 일어나지만, 전압이 더 높게 되면 주로 SiO₂가 생성되기 때문이다.

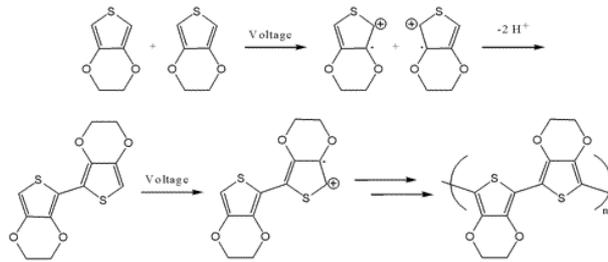
그렇다면 실제로 표면에 형성된 것이 Pt 인지를 확인하기 위하여 실험한 결과가 다음의 그림이다. 우선 (a)의 V자의 왼쪽은 Pt nanostructure (4V, 10 nm/s)이고 오른쪽은 silicon oxide (-10V, 50 nm/s)이다. 이 시료를 1시간 동안 아르곤 공기의 에틸렌 대기 하에서 500°C로 반응 시킨 후의 결과가 그림 (b)이다. 여기서 알 수 있는 것은 Pt 선은 많은 양의 탄소가 증착된 것과 SiO₂ 선에는 아무런 변화가 없다는 것이다. 이것은 E-DPN에 의하여 Pt 선이 확실하게 생성되었다는 것을 보여준다. 왜냐하면 Pt는 에틸렌의 분해를 위한 촉매로 알려져 있기 때문이다[1].



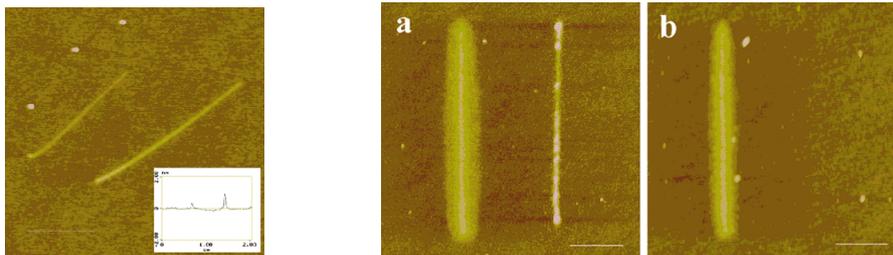
다음의 그림은 E-DPN을 이용하여 Au 선과 전압을 -12V를 가함으로써 anodization에 의하여 생성된 SiO₂ dots에 대한 결과이다. (a)는 HF 용액으로 etching 하기 전의 결과이고 (b)는 etching 후의 결과이다. 여기서 알 수 있는 것은 etching 전에 Au에 비하여 높은 높이를 나타내던 SiO₂ dots들이 HF etching 후에는 거의 사라졌다는 것이다. 하지만 Au 선은 HF solution에 전혀 영향을 받지 않은 것으로 보아 이것이 실제로 형성되어진 Au의 나노구조라는 것을 알 수 있다[2].



E-DPN을 이용하여 polymer 물질도 반도체 또는 부도체 표면에 나노패턴을 만들 수 있다[3]. 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)를 전기 화학적으로 고분자화 시킴으로써 E-DPN을 수행할 수 있다. 이의 간단한 반응 원리를 나타낸 것이 다음의 그림이다. 기판과 AFM tip에 negative 전압을 가하여 EDOT 고분자를 기판에 증착시킬 수 있다. 생성되는 고분자 패턴은 습도와 가하는 전압과 tip의 이동속도에 영향을 받는다.

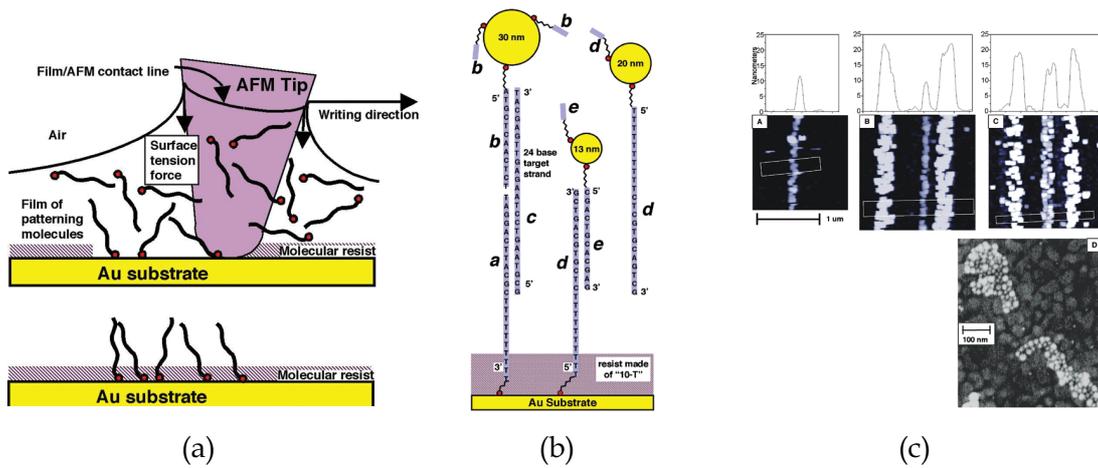


아래의 왼쪽 그림은 실제 EDOT 고분자를 SiO₂기판에 패터닝한 것이다. 두 개의 선은 속도를 달리(10 nm/s, 1 nm/s)하여 E-DPN을 실행한 것으로 느린 속도로 패터닝 한 것의 높이가 높다는 것을 알 수 있다. 오른쪽의 그림은 SiO₂ 선과 EDOT 고분자 선을 만든 후에 이를 화학적으로 산화 반응 시킨 다음에 비교한 결과이다. (a)의 왼쪽의 SiO₂ 선이 이고 오른쪽의 얇은 선이 EDOT 고분자선이다. (b)에서 알 수 있듯이 산화 반응 후에 EDOT 고분자선은 깨끗하게 사라졌지만 SiO₂ 선은 변함이 없는 것을 알 수 있다. 이로부터 SiO₂ 선이 아니라 EDOT 고분자선이 생성되었음을 알 수 있다.



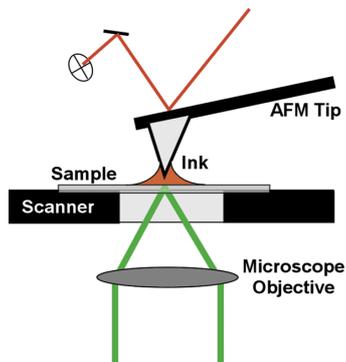
2. Nanoscopic patterning of DNA via Meniscus Force Nanografting (MFN) [4]

DNA를 나노 패터닝하기 하기 위하여 DNA와 반응을 하는 분자를 DPN을 이용하여 패터닝을 만들고 나머지 영역은 반응하지 않는 분자들로 채운 후에 DNA의 specific recognition 특성을 이용하여 nanoparticle의 패터닝하는 방법이 이용되어 왔다[6]. 여기서 소개하는 MFN 방법은 위의 방법과 유사하지만 약간의 차이점이 존재한다. 그 방법은 다음 그림과 같다. 그림 (a)에서처럼 DNA와 반응하지 않는 분자들로 기판 전체를 코팅한 후에 modified DNA 용액 상에서 원하는 패터닝의 모양을 AFM tip에 가하는 힘을 강하게 조절하여 반응하지 않는 분자들을 벗겨낸다. 그렇게 되면 벗겨진 부분에 용액상에 존재하는 modified DNA가 원하는 위치에 결합하게 된다. Modified DNA와 결합할 수 있는 여러 가지 방법의 DNA 결합이 그림 (b)에 나타나 있다. 그림 (c)는 실제로 13, 20 nm nanoparticle을 이용하여 패터닝을 형성한 후에 AFM으로 분석한 결과이다. 패터닝들이 잘 형성되었음을 보여주고 있다. 특히 SEM (scanning electron microscopy) 이미지는 서로 다른 크기의 nanoparticle들이 기판에 형성되어 있다는 것을 보여주고 있다.

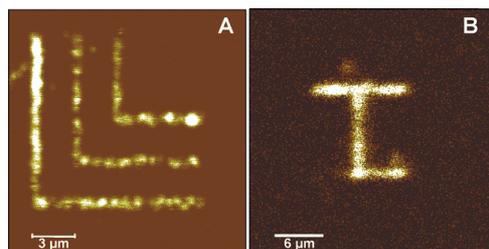


3. Fabrication of Luminescent Nanostructures via DPN [5]

AFM과 scanning confocal optical microscopy를 결합함으로써 photoluminescent material을 DPN을 실행함과 함께 scanning confocal optical microscopy image을 얻을 수 있도록 만든 장치를 간단하게 묘사한 것이 아래의 그림이다.

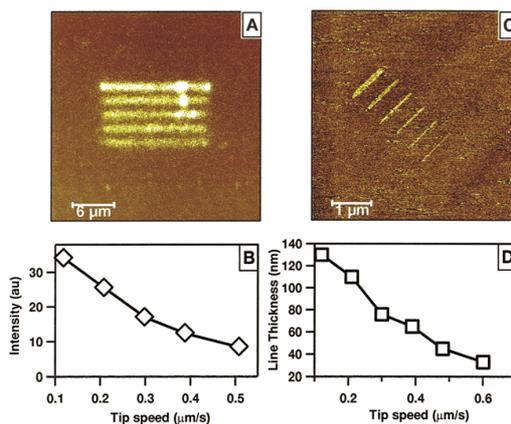


다음의 그림의 (a)는 rhodamine 6G (R6G) dye을 잉크로 사용해서 유리기판에 DPN을 수행한 결과의 scanning confocal optical microscopy image이다. 한편 (b)는 단백질을 DPN한 결과이다. 사용된 단백질은 tetramethylrhodamine (TMR) dye을 붙인 human chorionic gonadotropin (HCG) antibody을 유리기판에 패던한 것이다.



처음에 표면에 단백질과 결합할 수 있도록 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane으로 처리하여 표면에 epoxy기를 도입하였다.

다음은 poly[2-methoxy-5-2'-ethylhexyl)oxy-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV)를 유리기판에 DPN한 scanning confocal optical microscopy image와 MHA를 금 표면에 DPN 한 후의 LFM (Lateral force microscopy)의 이미지이다. Tip scan 속도에 따라서 생성되는 폭이 달라지는 것을 알 수 있다.



References

- [1] Li, Y., Maynor, B. W., and Liu, J., "Electrochemical AFM "Dip-pen" Nanolithography", *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2105, 2001.
- [2] Maynor, B. W., Li, Y., and Liu, J., "Au "Ink" for AFM "Dip-pen" Nanolithography", *Langmuir*, **17**, 2575, 2001.
- [3] Maynor, B. W., Filocamo, S. F., Grinstaff, M. W., and Liu, J., "Direct-Writing of Polymer Nanostructures: Poly(thiophene) Nanowires on Semiconducting and Insulating Surfaces", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 522, 2002.
- [4] Schwatz, P. V., "Meniscus Force Nanografting: Nanoscopic Patterning of DNA", *Langmuir*, **17**, 5971, 2001.
- [5] Noy, A., Miller, A. E., Klare, J. E., Weeks, B. L., Woods, B. W., and DeYoreo, J. J., "Fabrication of Luminescent Nanosturcules and Polymer Nanowires Using Dip-pen Nanolithography", *Nano Letter*, **2**, 109, 2002.
- [6] Demers, L. M., Park, S.-J., Taton, T. A., Li, Z., and Mirkin, C. A., "Orthogonal Assembly of Nanoparticle Building Blocks on Dip-pen Nanolithographically Generated Templates of DNA", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3071, 2001.