

나노접촉 인쇄와 쓰기-스탬프와 팁

한국에너지기술연구원

이승재

지난 수년 간 나노접촉 인쇄에 대한 주요 업적은 실제적인 방법의 실현에 있다. 마이크로 스케일의 접촉-인쇄 기법을 이용하여 100 nm이하의 나노 스케일을 얻기 위한 수많은 방법들은 지금의 표준 soft lithography 기술의 변형이다. 이들 기술을 정리하여 보면 다음과 같다. (i) PDMS (polydimethylsiloxane) 스탬프를 이용하는 MCP (microcontact printing)에서 스탬프의 측면을 압축하면 스탬프의 패턴이 있는 면의 치수가 증가한다. 반면 스탬프를 잡아 늘린 경우에는 늘린 방향으로의 치수가 증가하고 그 방향의 수직 방향으로 줄어들게 된다. (ii) PDMS 주형에 대해 기계적 압축을 가하여 얻은 복제 주형은 준안정상상태의 뒤틀린 주형의 영구적 복제가 이루어진다. (iii) 표면에 수직으로 압력을 가한 PDMS 스탬프를 이용하여 MCP하면, 스탬프가 변형되어 인쇄되는 면적이 확대된다. (iv) PDMS 스탬프를 용매에 부풀려 MCP에 사용하면 인쇄 면을 증가시킬 수 있으며, 반대로 PDMS 스탬프로부터 비활성의 충전물을 제거하면 얻어지는 상의 크기를 줄일 수 있다. (v) 제어된 반응성있는 spreading을 가지는 PDMS 스탬프를 이용하는 MCP에서는 시간에 따라 인쇄된 면적이 꾸준히 증가하게 된다. (vi) 같은 표면에 하나의 PDMS 스탬프를 이용하여 다중의 효과를 나타내는 MCP에서는 인쇄된 패턴의 크기를 줄일 수 있을 뿐만 아니라 Moire-type의 간섭 효과를 통해 새로운 형태의 패턴을 얻을 수 있다.

MCP를 위한 탄성을 가지는 스탬프의 변형은 단점이 될 수도 있고 장점이 될 수도 있다. 스탬프에 있는 패턴의 폼을 조심스럽게 다루지 않는다면, 원하지 않는 변형이 일어나 화학적 잉크의 패턴을 기관으로 옮기는데 정확도가 떨어지게 된다. 한편, 압축과 같이 스탬프를 변형하는 경우에는 MCP에서 얻어지는 상의 크기를 효과적으로 줄일 수 있다. 스탬프의 윗면에서 압력을 가하면 새로운 패턴이 얻어질 수 있어, 중압 접촉 인쇄 (overpressure contact printing)라고 불리기도 한다.

이러한 아이디어는 PDMS 스탬프를 이용한 무결점 접촉 인쇄가 높이와 폭의 비에 따라 제한되기 때문에 시도되었다. 표면에 있는 패턴이 가지고 있는 비가 0.2-2의 범위를 벗어나면, 패턴의 맨 위 쪽 부분이 기관에 접촉될 것이다. 또한 스탬프를 압축하는 힘이 너무 강하면 똑같이 원하지 않는 결과를 얻게 된다.

이러한 개념이 그림에 설명되어 있으며, 여기서는 변형의 정도에 따라 같은 스탬프를 이용하더라도 다른 형태의 패턴을 얻게 된다. 이런 개념이 적용한 중압 접촉 인쇄를 이용하여, 마이크로 스케일 원판과 고리의 ferromagnetic Pt@Fe₂O₃ core-shell 나노 입자들이 만들어졌다. 만들어진 나노 입자들은 Langmuir-Blodgett 기술을 이용

하여 PDMS 스탬프로 옮겨졌으며, 그런 다음 스탬프를 약하게 압축하다가 강하게 압축함으로써 금이 코팅된 실리콘 기판에 원판과 고리 형태를 각각 얻을 수 있었다. 또한 최근 보고된 바에 따르면, core-shell Pt@Fe₂O₃ 나노입자들은 수소-알곤 혼합 기체에 노출된 상태에서 연속적인 FePt 합금막으로 전이되는 것으로 나타났다.

MCP를 이용하여 생성된 상의 크기를 줄이는 다른 방법은 SAM (self-assembly monolayer)에서 의도적으로 디자인된 나노 스케일의 결점 패턴을 이용하는 것이다. 이러한 결점들은 금속 계면에 자발적으로 형성되며, Au 기판에 나노 스케일 두께의 Ag 막이 형성된 예가 있다. 만들어진 결점들은 반응성을 가지며, SAM의 정렬된 영역에 대해 탄산칼슘과 같은 물질의 핵 형성과 성장을 촉진한다. 또한 SAM에서의 결점은 무질서한 사슬들이 기판을 불완전하게 가리기 때문에 SAM의 정렬된 영역보다 금에 대한 식각 보호막 기능이 떨어진다. Topologically directed etching (TODE)라고 불리는 SAM 보호막에서의 나노 스케일의 무질서를 패턴화하는 것은 기판에 100 nm 이하의 모서리를 가지며 그 보다는 큰 구조물이 패턴화 되도록 하는 것이다. SAM의 결점 영역은 화학적 반응성이 커서, 식각 뿐만 아니라 다른 thiol로 대체하기 쉽다. 보호막 효과가 떨어지는 짧은 사슬의 SAM의 사용과 결점 영역을 보다 보호막 효과가 좋은 긴 사슬의 SAM으로 교환하는 것은 TODE 공정의 역과정이며, 100 nm 이하의 양각 구조물은 얻을 수 있다. 이러한 기술은 “불완전한 것을 완전”하게 하는 좋은 예이다.

인쇄되는 상의 크기를 줄이는 다른 방법으로는 실리콘 위에 비등방성 식각으로 형성된 V-형의 홈으로부터 주형을 만든 스탬프로 인쇄하는 방법이 있다. 이러한 방법은 최근 더욱 개선되어 V-형의 “날카롭고 단단한” PDMS 스탬프를 조합하여 사용함으로써 보다 작은 상을 얻을 수 있다. 스탬프의 접촉 면은 50 nm 미만이며, 유동성이 낮은 고분자량의 덴드리머 잉크를 사용하여 확산에 의해 패턴이 손상되는 것을 막는다. 사용된 PDMS 스탬프는 30 μm의 단단한 PDMS 막을 지지하는 2-3 mm의 부드러운 PDMS 층으로 이루어진 복합 구조를 가진다. 단단한 PDMS는 높은 모듈러스를 가짐으로써 접촉 변형에 대한 저항성이 높다. 따라서 최근 테스트에서는 2 nm 정도의 상을 복제할 수 있는 것으로 나타났다. 이러한 V-형태의 복합구조를 가지는 스탬프는 실리콘 기판 위에 50 nm 미만의 폭을 가지는 덴드리머 선을 인쇄할 수 있다. Scanning probe microscope의 팁을 사용하여 나노 스케일의 패턴을 연속적인 쓰기 상태에서 인쇄하는 방법과는 달리, 나노 접촉 인쇄 방법을 이용하면, 기판의 넓은 면적에 동시에 패턴을 형성할 수 있다. 10 nm 미만의 상을 가지는 고밀도의 V-스탬프를 사용하면 단분자나 한 가닥의 고분자, 단일 단백질 패턴 등을 형성할 수 있을 것으로 예상된다. 이 방법에 대한 단점 중의 하나는 V-형의 홈을 가지는 주형을 만들어 PDMS 스탬프를 주조하여야 한다는 점이다. 비등방성 식각은 결정면에

따라 용해되어 특정 결정 방향에 따라 이루어진다. 따라서 실리콘 기판에 바로 생성한다면, 원하는 방향으로 패턴을 얻을 수 없게 된다.

Scanning tunneling microscope (STM)과 atomic force microscope (AFM) 같은 scanning probe microscope (SPM)을 사용하여 표면에 나노 미터 스케일의 구조물을 생성할 수 있다. SPM에 기초한 나노 리소그래피 분야는 기존의 광학이나 전자빔 리소그래피에서 리소그래피 마스크를 사용하는 것처럼 나노 미터 수준의 패턴을 형성하고 표면 위로 옮길 수 있는 공정을 확립하고 있다. 이러한 방법은 나노 전자 장치의 제작을 가능하게 하였다. 비록 쓰는 속도는 느리지만 SPM에 기초한 리소그래피의 가장 큰 장점은 같은 SPM을 사용하여 패턴을 쓰고 이미지화 한다는 점이다.

“화학적 방법”과 SPM을 사용하여 표면에 나노미터 크기의 상을 가지는 패턴을 재현성 있게 생성하는 데는 두 가지 방법이 있다. SPM에 기초한 양극산화 방법과 dip pen lithography이다. 이들 양쪽 모두 팁과 기판 사이에 형성된 물의 메니스커스가 중심 역할을 한다. Dip-pen nanolithography의 경우에는 팁에 있는 물질이 메니스커스를 통해 기판으로 전달된다. 양극산화의 경우에는 메니스커스가 전기화학 셀로 작용하게 된다. 금속과 반도체의 수많은 표면들이 이러한 방법으로 패턴을 갖게 된다. 얻을 수 있는 가장 작은 해상도는 약 10 nm정도 이며, 대개는 습도를 조정하였을 때 30-40 nm의 해상도를 얻을 수 있다. 보통 쓰는 속도는 1-10 $\mu\text{m/s}$ 이다.

양극산화에 기초한 SPM 리소그래피의 기본 개념은 다음과 같다. 팁은 기판과 가장 근접하게 위치하며, 일반적으로 쓰는 공정은 50% RH 이상의 수분이 함유된 공기 중에서 행해진다. 대기의 수분은 기판의 표면에 응축되어 메니스커스를 형성하게 된다. 이렇게 형성된 메니스커스는 양극 산화 공정에 이용되는 전해질 매체 역할을 하게 된다. 이러한 경우의 수분은 양극산화를 위한 “나노 반응 용기 (nano-reaction vessel)”가 된다. SPM 팁 주위에 형성된 메니스커스가 dip-pen lithography와 양극산화에 중요한 핵심 아이디어 중 하나이다. 팁과 기판 사이에는 바이어스가 주어지며, 산화를 위해서는 팁에 비해 기판이 양성의 바이어스를 갖는다. 산화 공정은 바이어스에 의해 생성된 전기장에서 일어나며, 산화 공정을 개시하기 위해서는 10^7 V/cm 이상이 필요하다. 따라서 주어진 전기장과 그 크기가 산화 공정의 중요한 매개 변수가 된다. 다음 단계에서는 OH^- 이온이 주어진 전기장 내에서 기판 쪽으로 가속화된다. 수산화 이온은 기판에서 산화되고, 산화물은 Mott 메커니즘을 따라 형성된다. 산화물의 성장 속도는 산화물/기판 계면의 전기장에 따라 달라진다. 산화물이 어느 정도의 두께로 성장하면, 주어진 전기장이 산화물 층을 가로지르면서 크게 떨어지게 된다. 이 같이 전기장이 임계값인 약 10^7 V/cm 아래로 떨어지게 되면, 산화 반응은 멈추게 된다. 성장한 산화물의 폭과 높이는 주어진 바이어스에 따라 달라지며, 바이어스가 클수록 생성된 선의 폭과 두께가 커지게 된다. 다시 말해, 주어진 전기장과 기판 사이의 상호작용 시간과 걸린 바이어스가 작으면 작을수록 높은

해상도를 얻을 수 있지만, 바이어스가 임계값 이하로 내려가면 산화 반응이 전혀 일어나지 않게 된다.

주어진 전기장이 양극 산화 공정의 중요한 인자이기 때문에, 팁의 반경 곡율이 매우 중요하다. 대부분의 상업용 AFM 팁은 10 nm 이상의 반경 곡율을 가지고 있다. 이는 AFM을 이용한 리소그래피에서 초소한의 해상도를 얻는데 제한을 준다. 기관의 기초적인 전기화학은 양극 산화 공정의 중요한 요소이다. 양극 산화의 용이성은 패턴을 형성할 재질을 선정하는 것에 있다. 대개 TiO_x 의 형성을 위한 Ti와 SiO_2 형성을 위한 H가 입혀진 Si의 두 개 물질이 대중적으로 사용되고 있고 있다.

Soft-lithography로 인쇄되거나 쓰여진 SAM 패턴의 크기를 마이크로 미터에서 100nm 이하의 나노 스케일로 줄이기 위해서, AFM 과 같은 scanning probe microscope의 미세한 팁을 이용하여 금 위에 alkanethiol을 직접 쓸 수 있다. 이러한 방법을 dip pen nanolithography (DPN) 이라고 부른다. 여기에서는 팁과 기관사이에 형성된 물의 메니스커스를 통해 팁으로부터 alkanethiol 분자를 전달하게 된다. 이러한 DPN 기술은 금 위에 alkanethiol을 나노 패턴화하는 것에 국한되지 않고, 다양한 표면 위에 사용될 수 있다. 인쇄하는 데 사용되는 잉크의 화학적 성질이 기관의 표면 화학에 맞는 것을 사용함으로써, 분자, 고분자, 생물분자 등의 다양한 물질들을 금속, 반도체, 유전체 등의 기관에 약 10 nm의 미세한 패턴으로 직접 쓸 수 있다. 12-100 nm의 틸을 가지는 선 구조를 배열할 수 있으며, 이러한 구조는 DPN을 이용하여 식각용 수지인 16-mercaptohexadecanoic acid를 Au/Ti/SiO_x/Si 기관에 패턴화하는 데 이용될 수 있다. 그런 다음 습식 화학 식각을 이용하면 노출된 부분의 금을 제거할 수 있다. 이같이 작은 스케일의 구조물들은 라만 분광법에서의 표면 향상과 plasmon optical coupling, nanoparticle-based biodiagnostics, 나노 스케일의 물질과 분자들에 대한 전기적 측정을 위한 나노 크기의 틸 등에 유용하게 사용될 수 있다. DPN은 나노스케일의 다중팁 플로터뿐만 아니라 조합적인 스크리닝 도구로서 성공적으로 사용되었다.

습도가 낮은 조건에서 ($R_H \approx 10-20\%$) 팁이 기관과 접촉하면 물은 팁에서 기관으로 전이되어 메니스커스를 형성한다. 이는 scanning 동안 측면의 힘을 변화시키게 된다. 친수성의 기관에 대해 습도가 높으면 ($R_H \approx 90\%$), 물이 기관으로부터 팁으로 전이되어 접촉 부위에서의 물 메니스커스가 줄어들게 된다. 소수성의 기관에서 똑같이 습도가 높으면, 물이 팁에서 기관으로 전이되어 물의 메니스커스가 커지게 된다. AFM 팁의 스캔 속도는 팁에 묻어 움직이는 물의 양에 따라 결정된다. 높은 스캔 속도에서는 팁에 묻은 물이 적어 메니스커스가 성장할 시간이 적다. 성장 정도를 제어하는 확산 전이는 접촉 시간의 제공근에 비례한다. DPN의 기술은 상대적인 습도와 기관의 소수성이나 친수성 성질, 스캔 속도등을 이용하여 팁에서 기관으로 전이되는 물의 양을 제어하는 기술이다. 현재 이 기술로는 10-15 nm 크기의 상을 얻

을 수 있으며, 다중 “잉크”의 사용뿐만 아니라 병렬과 직렬의 쓰기가 모두 가능하다.

참고문헌

- G.A. Ozine and A.C. Arsenault, “Nanochemistry – A chemical approach to nanomaterials”, UK, RSC publishing, 2005.
- A.K. Raychaudhuri, *Nanolithography and Nanomanipulation* in “The Chemistry of Nanomaterials Vol.2” eds. C.N.R. Rao, A. Müller and A.K. Cheetham, Germany, Wiley-VCH, 2004.