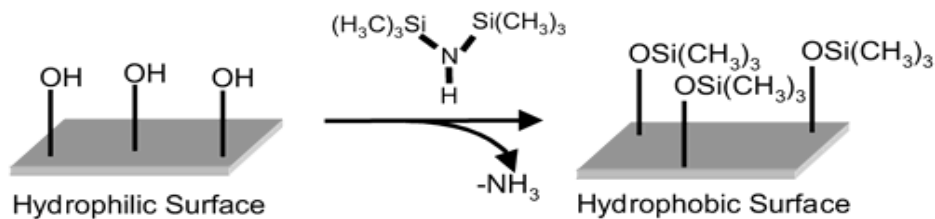


Dip-pen Nanolithography (DPN)의 최신 연구동향 IV

DPN 기술을 이용하여 금과 같은 도체 표면이 아닌 silicon, gallium arsenide (GaAs), silicon dioxide 등과 같은 반도체 또는 부도체에 다양한 분자들을 패터닝 하는 방법을 알아보자. 우선 전기적으로 중요한 반도체 기판에 유기 물질을 직접 나노패터닝을 할 수 있다[1-2]. 그리고 실리콘 기판위에 유기물질인 dendrimer를 DPN을 이용하여 패터닝 할 수 있다[2]. 한편, bare 실리콘 기판과 화학적으로 개질된 실리콘 기판 모두에 유기 dye를 패터닝 할 수 있다[3]. 이는 공유결합 없이 패터닝이 형성 될 수 있다는 것을 보여주는 것으로 DPN 기술의 활용에서도 비공유결합의 중요성을 보여주는 것이다. 마지막으로 표면에 전하를 띄게 함으로써 전도성 고분자를 이용하여 패터닝 할 수 있음을 알아보자[4].

1. DPN nanolithography on Semiconductor Surfaces [1]

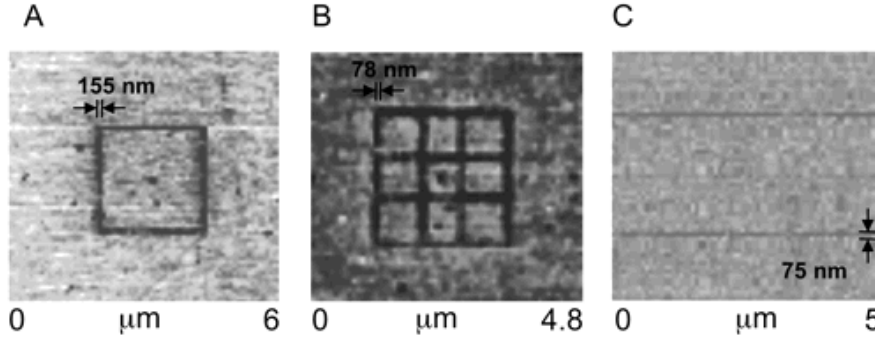
DPN 이용한 다양한 나노패터닝은 도체 물질인 금 표면에 성공적으로 행하여져 왔다. 그러나 다양한 적용을 위해서는 반도체 기판 또는 부도체 기판에도 패터닝 할 수 있어야 할 것이다. 이를 위해서 반도체 물질인 실리콘과 GaAs 기판에 유기 물질을 직접 패터닝 하였다. 사용된 유기물질은 hexamethyldisilazane (HMDS)을 사용하였다. 아래의 그림은 산화된 친수성 실리콘 기판에 HMDS가 패터닝 되는 과정을 간략하게 설명하고 있다. 기판에 존재하는 수산화기와 HMDS 물질이 반응을 하면 암모니아가 생성되고 기판의 표면은 trimethoxysilane (TMS)이 되어 소수성을 띄게 된다.



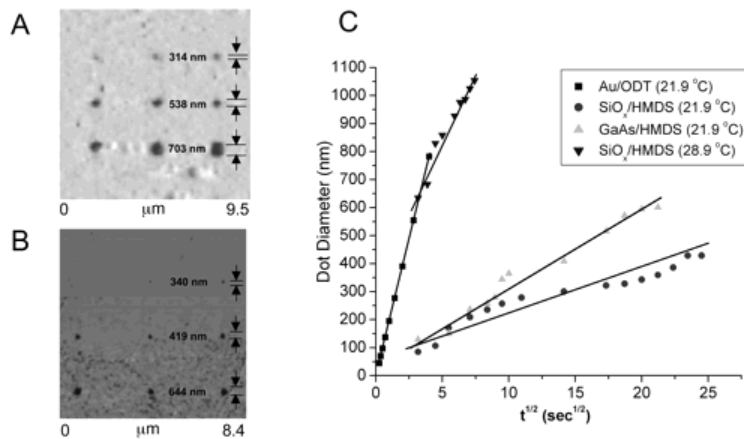
이렇게 HMDS를 직접 친수성 기판에 패터닝 함으로써 표면에서 원하는 부분만을 소수성을 띄도록 만들 수 있다. 한편, trichlorosilanes과 trialkoxysilanes가 분자가 아닌 HMDS 분자를 사용한 이유는 meniscus에서 잉크의 고분자화가 적게 발생하도록 하기 위해서이다. 이것은 패터닝 하고자 하는 분자를 선택함에 있어서 세심한 고려가 필요하다라는 것을 보여준다.

다음의 그림은 실제로 반도체 기판위에 HMDS를 패터닝한 후에 lateral force microscope (LFM)을 이용하여 분석한 결과이다. 밝은 부분은 반도체 표면에 존재하는 수산화기를 나타내고 있고 어둡게 나타나는 부분은 HMDS가 패터닝 되어 TMS가 형성된 것이다. 패터닝이 잘 형성되었다는 것을 알 수 있다. 또한 A, B는 실리콘 기판에

형성된 것으로 패터닝 하는 속도의 차이 ($A=0.08\mu\text{m/s}$, $B=0.04\mu\text{m/s}$)가 패터닝 선폭에 영향을 미침을 보여주고 있다. C는 GaAs 기판에 형성된 예를 보여준다.



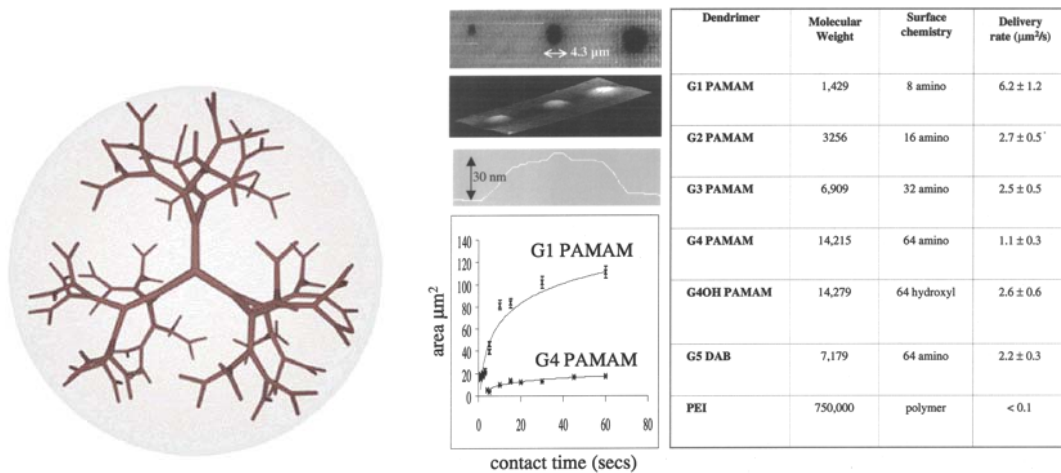
아래의 그림은 패턴을 형성하기 위한 접촉 시간과 형성되는 dots의 지름에 대한 결과이다. 우선 A, B는 산화된 실리콘 기판과 GaAs 기판에 대한 결과이다. A는 접촉시간이 50, 100, 200s (위에서 아래)이고 B는 접촉시간이 30, 50, 300s (위에서 아래)이다. 형성되는 dots의 지름과 접촉시간(t)과의 관계는 $t^{1/2}$ 의 비례 관계가 있음을 보여준다 (그림C). 그림 C로부터 동일한 온도에서는 금 표면에 반도체 표면보다 빠른 시간에 dots이 형성된다는 것을 알 수 있다. 또한 같은 기판에서 온도를 증가 시켰을 경우에는 dot이 생성되는 시간이 아주 빠르게 감소한다는 것을 알 수 있다. 이로부터 우리가 원하는 크기의 패턴을 만들기 위해서는 실험을 행하는 온도가 중요한 인자인 것을 알 수 있다.



2. Nanoscale Patterns of Dendrimers on Silicon Surfaces with DPN [2]

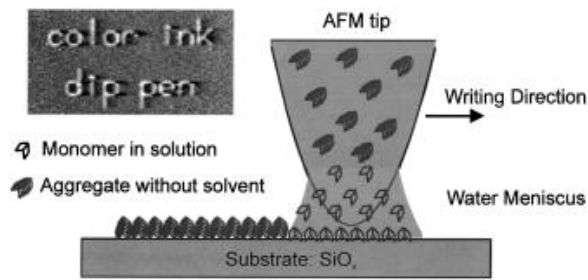
실리콘 기판에 분자량이 서로 다른 dendrimer를 DPN 기술을 이용하여 나노패터닝을 하였다. 실리콘 기판을 선택한 이유는 현재 전자 산업에서 많이 사용되고 있고 앞으로 적용이 쉽기 때문이다. 사용된 dendrimer는 starburst polyamidoamine

dendrimers (PAMAM)과 polypropylene imine dendrimers (DAB)이다. Dendrimer는 끝부분에 많은 amino group을 가지고 있다. 이 작용기가 유리 기판 또는 산화된 실리콘 기판과 electrostatic interaction을 할 수 있음이 알려져 있다. 아래의 왼쪽 그림은 dendrimer의 구조를 나타내고 있다. 끝부분에 나와 있는 것들은 amino group 들이다. 오른쪽의 그림은 실제로 실리콘 기판위에 패턴을 형성한 예와 사용된 dendrimer 들을 나타내고 있다. 우선 LFM에서 어둡게 보이는 부분이 dendrimer가 형성된 부분으로 두 번째의 topography에서 밝게 나타나고 있다. 그 아래의 높이 분석에서 생성된 패턴이 약 30nm의 높이를 가지고 있음을 알 수 있다. 맨 아래의 그림은 사용된 분자와 접촉시간에 따른 생성된 크기의 면적을 나타낸 그림이다. 분자량이 작은 G1 PAMAM이 보다 빠르게 큰 패턴을 형성함을 알 수 있다. 옆의 표는 사용된 dendrimer의 종류와 그들의 특성 및 delivery rate를 보여주고 있다.

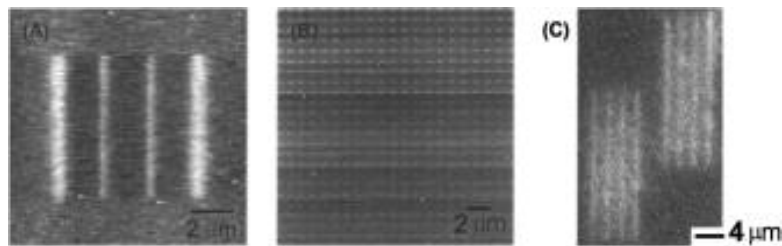


3. Colored Ink DPN [3]

Dye는 생물학적인 물질의 fluorescence staining 또는 섬유산업에서 유기섬유의 dyeing 등에 사용되고 있다. 이런 유기 염색물질들을 bare or chemically modified Si/SiOx 표면에 직접 나노패터닝을 수행하였다. 여기서 사용한 유기 염색물질은 모두 4종류로 다음과 같다. Rhodamine 6G (R6G), coumarin 6 (C6), acid red 8 (AR8), fluorescein (FITC)이다. 다음의 그림은 colored ink DPN에 중요한 몇 가지 과정을 보여주고 있다. 먼저 solvent가 증발한 후에 ink-coated tip에 random하게 분포된 aggregates이 형성된다. 이 aggregates은 water meniscus 안으로 각각의 분자나 더 작은 aggregates으로 분해 된다. 그리고 tip에서 기판으로 이동된 후에 기판과 비공유 결합에 의하여 dyes가 기판에 부착되고 solvent가 증발함으로써 aggregation이 형성된다.



실제로 형성된 패턴들을 보여주는 것이 아래의 그림이다. 그림 A는 실리콘 기판위에 형성된 R6G의 topography 이미지이다. 양끝 쪽에 선들은 0.05um/s의 속도로 패턴닝한 것이고 가운데 두 개는 0.2um/s로 패턴닝한 결과이다. B는 연속적으로 접촉시간을 1초씩 하여 생성한 R6G의 topography 이미지이다. 패턴이 잘 형성되었음을 알 수 있다. 그리고 그림 C는 20um 길이의 R6G의 패턴으로써 형광 현미경의 이미지이다. 이로부터 dye molecules이 패턴 안에서 균일하게 분포하고 있다는 것을 알 수 있다. 다른 염색 물질에서도 비슷한 결과들을 얻을 수 있다.

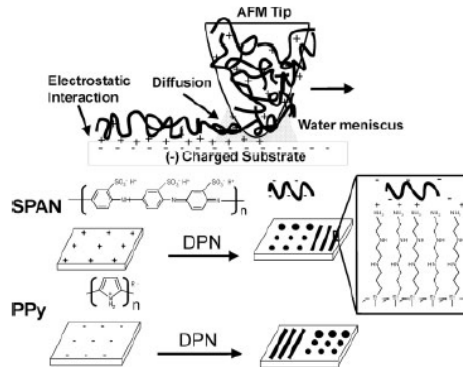


이러한 결과들은 앞으로 더 작은 광학 장치의 제작과 site-specific biological staining등에 적용 가능할 것이다.

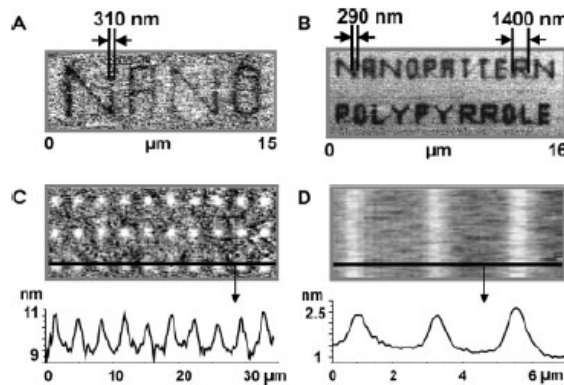
3. Electrostatically Driven DPN of Conducting Polymers [4]

개질된 실리콘 기판에 electrostatic interaction을 이용하여 전도성 고분자를 DPN 기술로 패턴닝을 할 수 있다. 전도성 고분자 물질은 전기적, 광학적, 센서 장치 등의 잠재적인 적용 가능성 때문에 많은 연구가 진행되고 있는 물질이다. 여러 가지 전도성 고분자 중에서 물에 녹을 수 있는 self-doped sulfonated polyaniline (SPAN)과 doped polypyrrole (PPy)가 사용되었다. 이러한 고분자들은 반대 전하를 띠고 있는 표면에 electrostatic interaction을 이용하여 쉽게 나노패턴을 형성할 수 있다. 이를 위해서는 우선 실리콘 기판에 반대 전하를 띠도록 개질하는 것이 필요하다. 다음의 그림은 전도성 고분자가 개질된 기판에 형성되는 과정을 간략하게 묘사하고 있다. 여기서 사용된 실리콘 기판의 개질은 다음과 같다. 음전하를 띠는 SPAN의 패턴닝을 위해서는 (trimethoxysilyl)propyl diethylenetriamine (DETA)을 이용하여 기판을 양전하를 띠게끔 만든다. 또한 음전하를 띠는 PPy의 패턴닝을 위해서는 poranha solution을

이용하여 기판이 음전하를 띄게 만든다.



아래의 그림은 실제로 형성된 패턴들의 LFM와 topography 이미지들이다. A와 C는 SPAN의 결과이고 B와 D는 PPy의 결과이다. 패턴들이 잘 형성되었다는 것을 알 수 있고 글자를 쓰는 것, 즉 원하는 모양의 패턴을 만드는 것이 가능함을 보여주고 있다. 높이 분석에서 생성된 SPAN과 PPy의 높이가 각각 2nm와 1.5nm인 것을 확인 할 수 있다.



References

- [1] Ivanisevic, A., and Mirkin, C. A., "Dip-Pen Nanolithography on Semiconductor Surfaces", *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7887, 2001.
- [2] McKendry, R., Huck, W. T. S., Weeks, B., Filrini, M., Abell, C., and Rayment, T., "Creating Nanoscale Patterns of Dendrimers on Silicon Surfaces with Dip-Pen Nanolithography", *Nano Letters*, **7**, 713, 2002.
- [3] Su, M, and Dravid, V. P., "Colored ink dip-pen nanolithography", *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4434, 2002.
- [4] Lim, J.-H., and Mirkin, C. A., "Electrostatically Driven Dip-Pen Nanolithography of Conducting Polymers", *Adv. Mater.*, **14**, 1474, 2002.