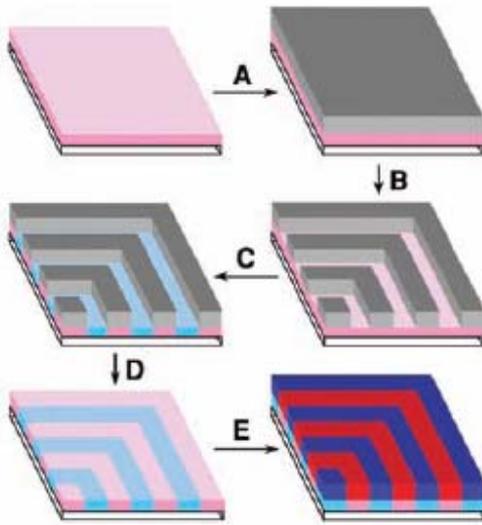


자기조립 나노패터닝

- 콜로이드 입자의 자기조립을 이용한 나노패터닝 (콜로이드 리소그래피)

자기조립은 원자간 공유결합 혹은 분자 상호인력에 의하여 자발적으로 나노구조를 형성하여 특정 구조를 이루어 이들이 새로운 물성을 발휘하는 현상으로 대표적으로 양친성 분자 (블록공중합체, 양친성계면활성제), DNA를 포함하는 바이오 물질, 자기조립막 (Self-Assembled Monolayer), 나노 및 마이크로 입자 등이 이런 현상을 나타낸다. 이들 기술은 모두 Bottom-up방식의 패터닝 기술에 해당되며 기존 리소그래피 공정으로 수행하기 어려운 나노급의 패터닝이 가능하다는 장점이 있다. 더구나, 공정이 간단하고 특별히 고가의 장비가 필요하지 않기 때문에 공정비용이 저렴하며 대면적 패터닝이 가능하다는 장점이 있다. 하지만, 이들 방법은 결함(defect) 조절과 원하는 모양의 패턴을 공정자가 임의대로 자유롭게 조절하기 힘들다는 단점을 공통적으로 가지고 있다. 따라서, 이들 문제를 해결하는 것이 이 분야의 연구를 소자 및 상용화를 위해서 반드시 필요하다고 할 수 있다. 최근에는, 광식각 및 멤스 공정등의 top-down 방식과의 접목을 통해서 이들 문제를 해결하고자 노력하는 시도들이 행해지고 있으며 몇몇 방법들은 가능성 있는 방법을 기대를 모으고 있다. 가장 최근의 예로, 블록공중합체를 top-down방식의 advanced lithography공정을 통해서 다양한 모양으로 패터닝한 연구가 국내연구진과 함께 소개된 바 있다. (Paul F. Nealey group, Science, 2005, 308, 1442). 아래 그림 참조



Science, 2005, 308, 1442

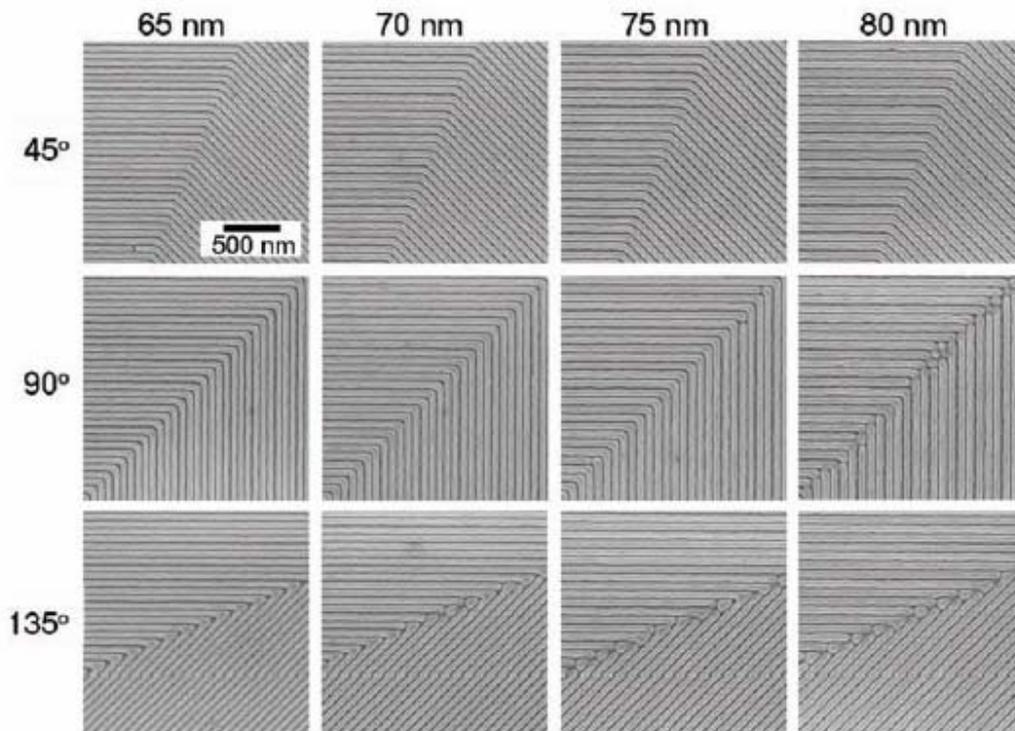
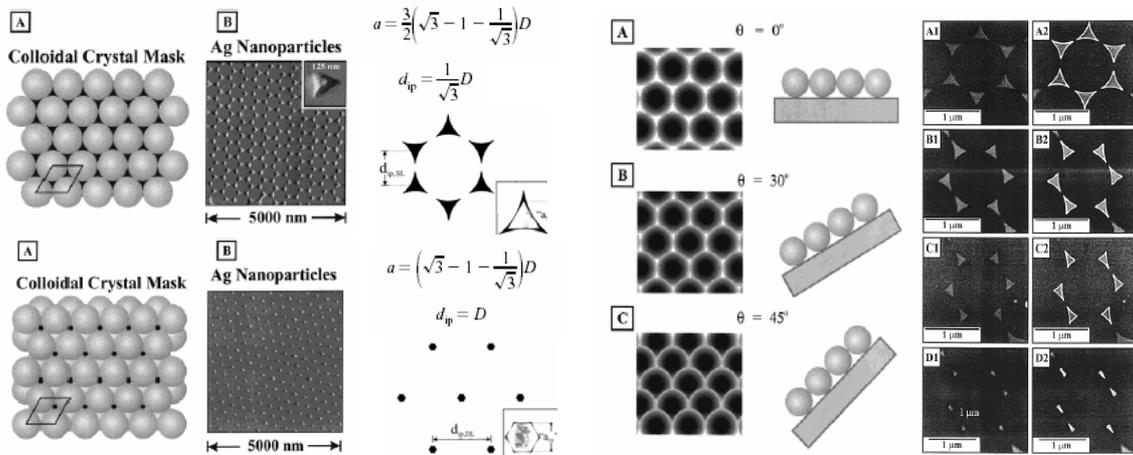


Fig. 3. Top-down SEM images of angled lamellae in a ternary PS-b-PMMA/PS/PMMA blend ($L_B = 70$ nm). The chemical surface patterns are fabricated with L_S values of 65, 70, 75, and 80 nm, and the lamellar domains of the block copolymer blend are self-assembled and registered around 45° , 90° , and 135° bends. Perfect long-range order was achieved in the linear portions for all L_S , whereas defects arose at the corners of the 90° bends for $L_S \geq 75$ nm and the 135° bends for $L_S \geq 70$ nm. The micrographs each depict a $2 \mu\text{m}$ by $2 \mu\text{m}$ area.

본고에서는 이들 중에서 먼저 콜로이드 자기조립을 이용한 패터닝 (일명: Nanosphere lithography or Colloidal lithography) 에 대해서 소개하고자 한다.

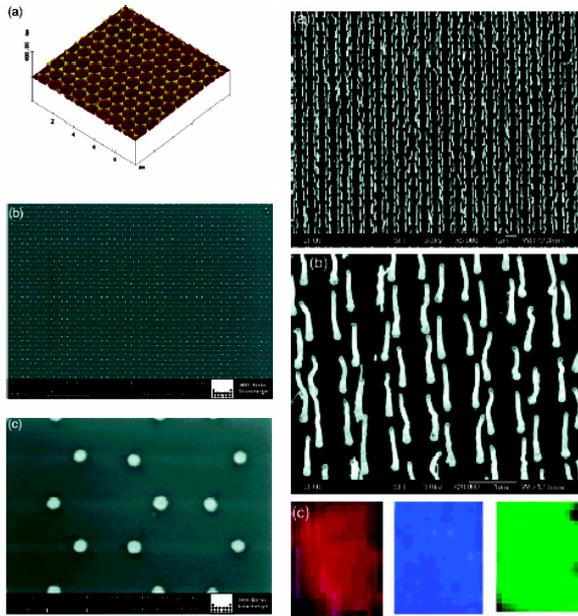
가장 활발하게 연구하고 있는 그룹은 프린스턴 대학의 van Duyne group으로 수백나노 미터의 폴리머와 실리카 입자를 이용해서 규칙적인 자기조립 패턴을 만들고 이것을 이용해서 사사이에 메탈금속을 패터닝해서 이를 바이오 센서에 응용하는 연구까지 현재 진행되고 있다.



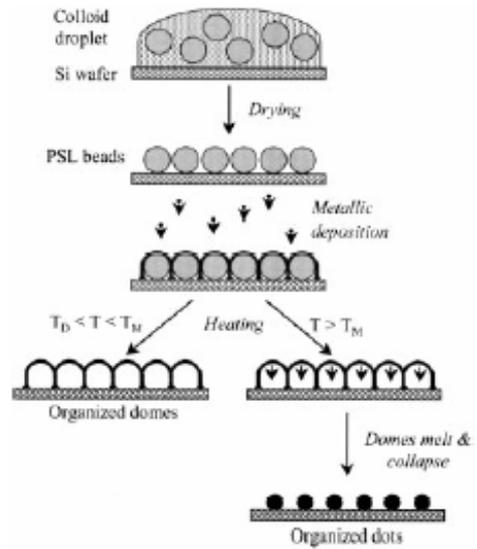
J. Phys.Chem. B. 2001, 5599

J. Phys.Chem. B. 2002, 1898

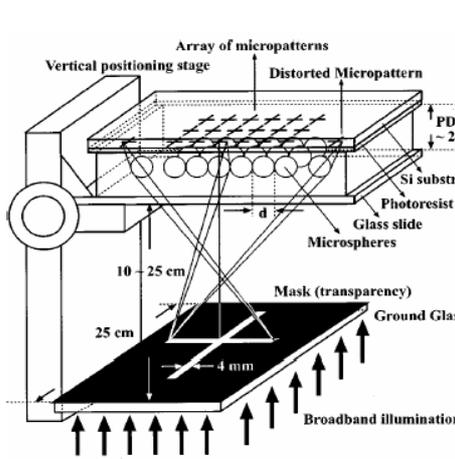
그 외 다른 이들 현상을 이용해서 메탈입자혹은 카본나노튜브(fiber)등을 패터닝 하는 가능성을 보여주었고 하버드의 Whiteside 그룹에서는 (*Appl. Phys. Lett.*, 2001,78, 2273) 입자를 마이크로 렌즈로 사용해서 리소그래피에 활용하는 가능성을 보여준 예도 있다.



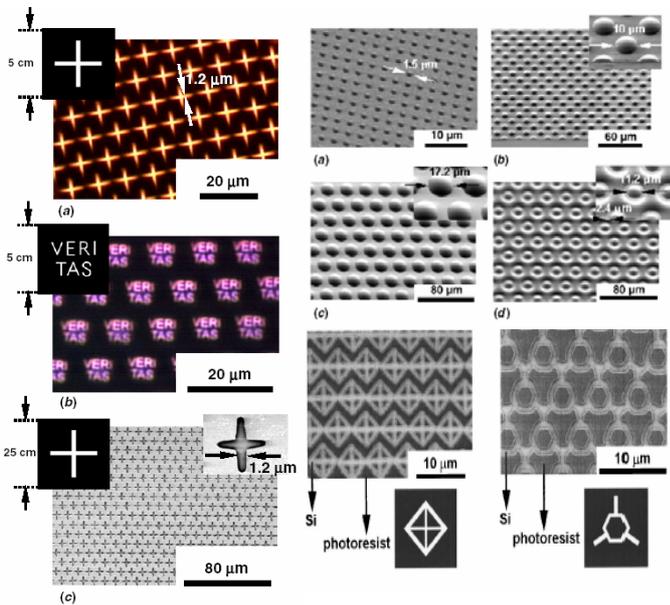
Nano Lett., 2003, 3(1), 13



Adv. Mater., 2002, 14, 930

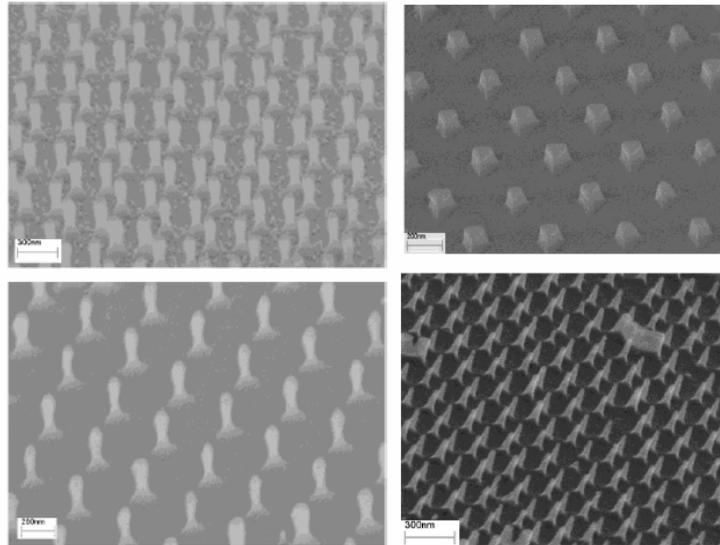
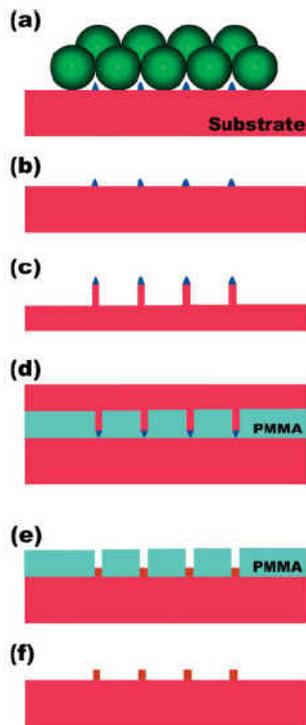


Appl. Phys. Lett., 2001, 78, 2273.



J. Micromech. Microeng. 2002, 12

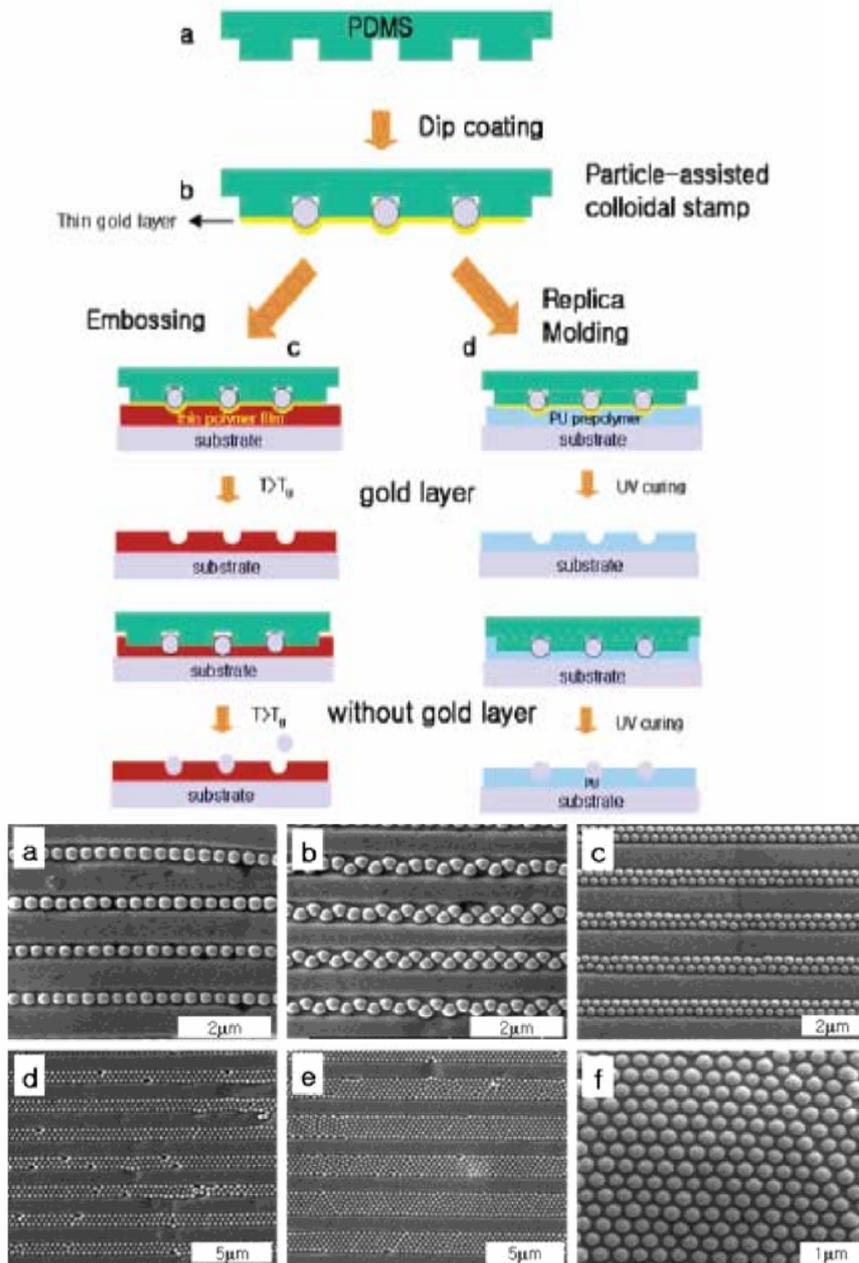
또한, 이들 입자 패턴닝을 식각공정과 접목시키면 아래와 같은 임프린트용 나노급 마스터 제작이 가능하다.



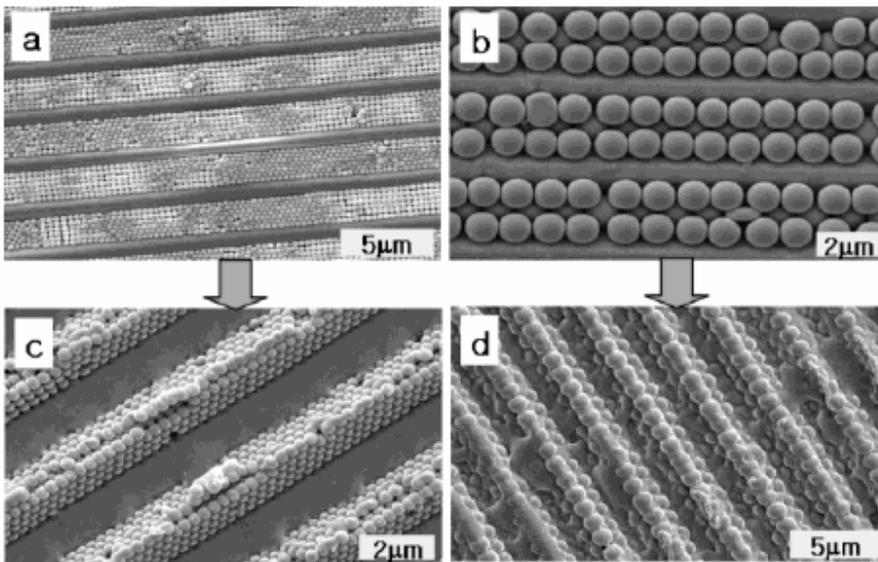
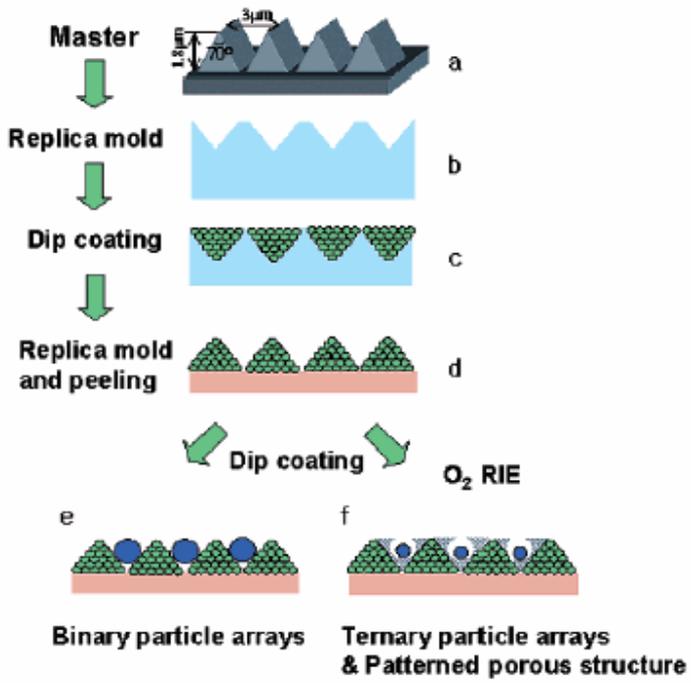
Chem. Mater. 2003,15, 2917

Adv. Mater. 2003,15,1065

앞에서 소개하였듯이 이들 자기조립 패턴을 원하는 위치에 원하는 모양으로 패턴닝 하기 위해서는 미리 식각된 마이크로 패턴이 필요하고 이를 위한 패턴닝 방법으로 앞절에서 설명한 PDMS를 이용한 소프트 리소그래피가 유용하게 사용될 수 있다. 아래는 그 실례로 소프트 리소그래피를 이용한 패턴에 입자 자기조립 스템프를 제조하고 패턴닝에 활용한 예다. (Dae-Geun Choi *et al.*, *Chemistry of Materials*, 16(18), 3410-3413 (2004), *Chemistry of Materials*, 15, 4169-4171 (2003)).



Chemistry of Materials, 16(18), 3410-3413 (2004)



한국기계연구원 최대근 (Choi, Dae-Geun)

또한 최근에는 콜로이드 입자의 자기조립층을 반응성 이온 식각 공정을 이용하게 되면 여러가지 모양의 패턴으로 패턴모양의 조절이 가능하고 이를 통한 독립적인 자성 메탈 dot들의 제조가 가능하다는 사실이 보고 된바 있다. (Dae-Geun Choi et al., “Particle Arrays with Patterned Pores by Nanomachining with Colloidal Masks”, *J. Am. Chem. Soc.*, 127(6), 1636–1637 (2005).; “Nanopatterned Magnetic Metal Dots via Colloidal Lithography with Reactive Ion Etching”, *Chemistry of Materials*, 16(22), 4208–4211 (2004).; “Colloidal Lithography Patterning via Reactive Ion Etching”, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 7019-7025 (2004)).

요약하면, 최근까지 콜로이드 자기조립을 이용한 나노 패터닝은 공정의 편리성으로 인하여 학계의 많은 관심을 받고 있는 분야이며 이를 이용한 바이오 센서, 바이오 물질 분리, 자성 메모리 등 많은 응용성이 기대되고 있다. 하지만, 궁극적으로 산업체에 응용되어지기 까지는 디펙트 문제를 비롯한 해결해야 할 문제점들이 아직 존재하고 있는 것도 사실이다. 보다 자세한 내용 및 관심있는 분들은 문서 끝의 참고문헌을 참조하면 실험방법을 포함한 보다 자세한 내용을 볼 수 있을 것이며 이 분야의 연구에 도움이 되리라 생각한다.

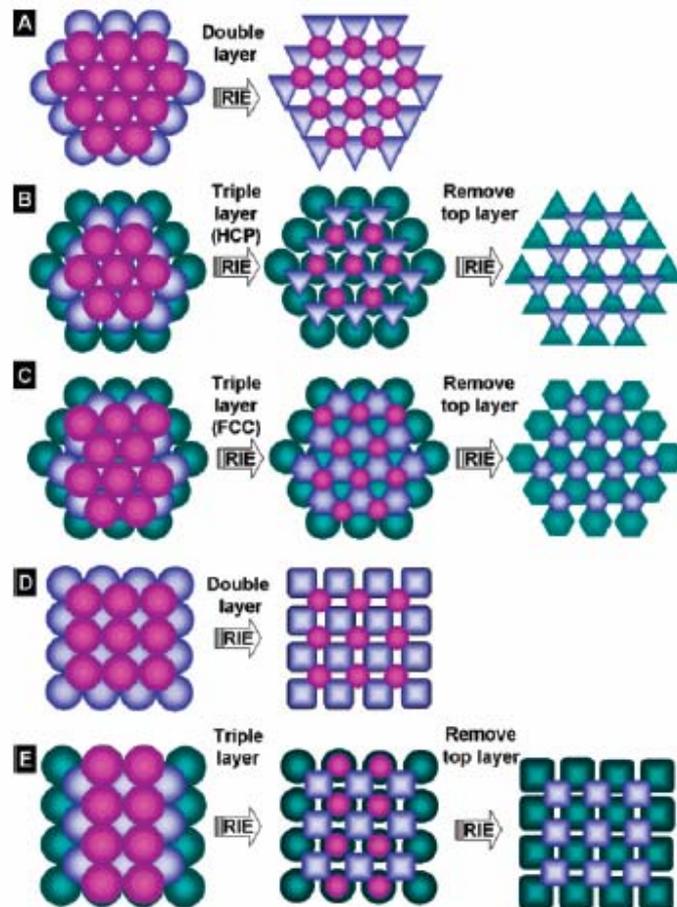
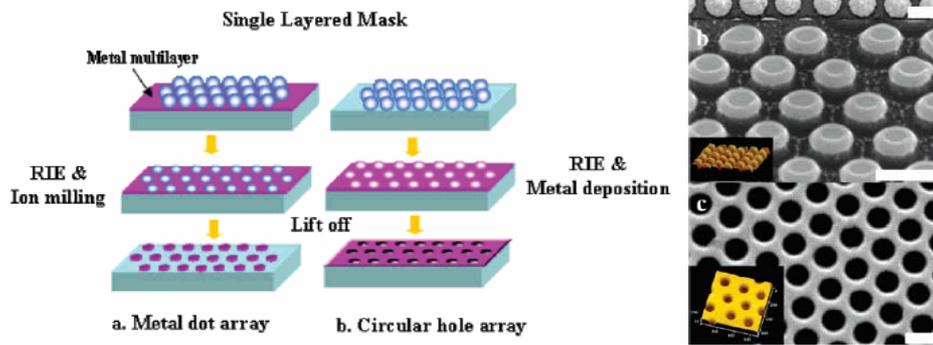


Figure 1. Schematic of CL for the fabrication of binary and ternary particle arrays with nonspherical building blocks. The upper layer in the colloidal layer acted as a mask for the lower layer, during anisotropic RIE the upper layer was etched more than the lower layer, resulting in binary (or ternary) particle arrays with patterned structures.



Chemistry of Materials, 16(22), 4208–4211 (2004)

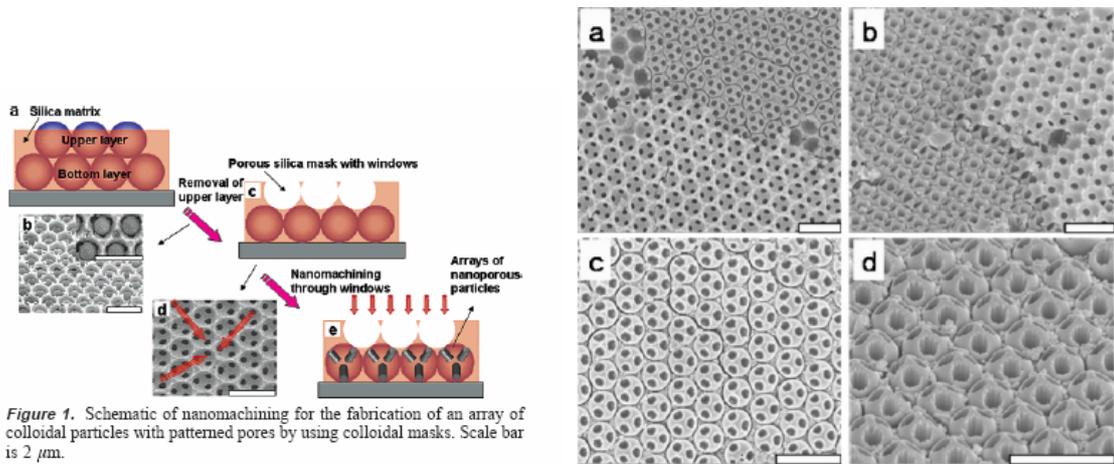


Figure 1. Schematic of nanomachining for the fabrication of an array of colloidal particles with patterned pores by using colloidal masks. Scale bar is 2 μm .

J. Am. Chem. Soc., 127(6), 1636–1637 (2005)

한국기계연구원 최대근 (Choi, Dae-Geun)

참고문헌

1. Chen, X.; Chen, Z.; Fu, N.; Lu, G.; Yang, B. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1413.
2. Dae-Geun Choi, Hyung Kyun Yu, Se Gyu Jang and Seung-Man Yang, "Arrays of Binary and Ternary Particles and their Replica Pores on Patterned Microchannels", *Chemistry of Materials*, *15*, 4169-4171 (2003)
3. Dae-Geun Choi, Hyung Kyun Yu, Se Gyu Jang and Seung-Man Yang, "Colloidal Lithography Patterning via Reactive Ion Etching", *J. Am. Chem. Soc.* *126*, 7019-7025 (2004).
4. Dae-Geun Choi, Sarah Kim, Eeungsug Lee and Seung-Man Yang, "Particle Arrays with Patterned Pores by Nanomachining with Colloidal Masks", *J. Am. Chem. Soc.*, *127*(6), 1636-1637 (2005). (February 16, 2005)
5. Dae-Geun Choi, Sarah Kim, Se Gyu Jang, S.-M. Yang, Jong-Ryul Jeong and Sung-Chul Shin, "Nanopatterned Magnetic Metal Dots via Colloidal Lithography with Reactive Ion Etching", *Chemistry of Materials*, *16*(22), 4208-4211 (2004).
6. Dae-Geun Choi, Se Gyu Jang, Hyung Kyun Yu and Seung-Man Yang, "Two-Dimensional Polymer Nanopattern by Using Particle-Assisted Soft Lithography", *Chemistry of Materials*, *16*(18), 3410-3413 (2004).
7. Haes, A. J.; Hall, W. P.; Chang, L.; Klein, W. L.; Van Duyne, R. P. *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 1029.
8. Haynes, C. L.; McFarland, A. D.; Smith, M. T.; Hulteen, J. C. ; Van Duyne, R. P. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 1898.
9. Haynes, C. L.; Van Duyne, R. P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5599.

한국기계연구원 최대근 (Choi, Dae-Geun)

10. Huang, Z. P.; Carnahan, D. L.; Rybcynski, J.; Giersig, M.; Sennett, M.; Wang, D. Z.; Wen, J. G.; Kempa K.; Ren, Z. F. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 460.
11. Kosiorek, A.; Kandulski, W.; Chudzinski, P.; Kempa, K.; Giersig, M. *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 1359.
12. Tada, T.; Hamoudi, A.; Kanayama, T.; Koga, T. K. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *70*, 2538
13. Valsesia, A.; Colpo, P.; Silvan, M. M.; Meziani, T.; Ceccone, G.; Rossi, F. *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 1047.
14. Wu, M.-H.; Whitesides, G. M. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2273.
15. Xia, Y.; Tien, J.; Qin, D.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1996**, *12*, 4033.
16. Yan, F.; Goedel, W. A. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 911.