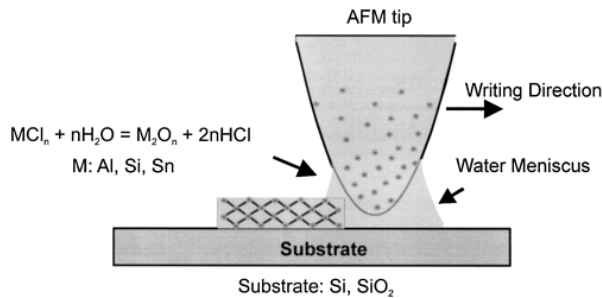
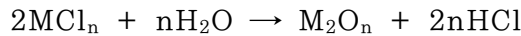


Dip-pen Nanolithography (DPN)의 최신 연구동향 V

자성체 물질은 메모리 분야에서 현재 크게 주목받고 있는 재료 중에 하나이다. DPN 기술을 이용하면 이러한 자성체 물질을 sol-based ink로부터 자성을 띄는 나노 구조를 만들 수 있다[1,2]. 한편, 유기 물질로 패터닝된 나노 구조를 전기화학적으로 깎아냄으로써 패터닝의 크기를 줄일 수 있다 [3]. 또한 기존에 많이 이용된 실리콘 또는 금 표면이 아니라 일반적 유리기판에도 DPN 기술을 적용할 수 있다[4].

1. Nanopatterning Solid-State Features via DPN with Sol-Based Inks [1]

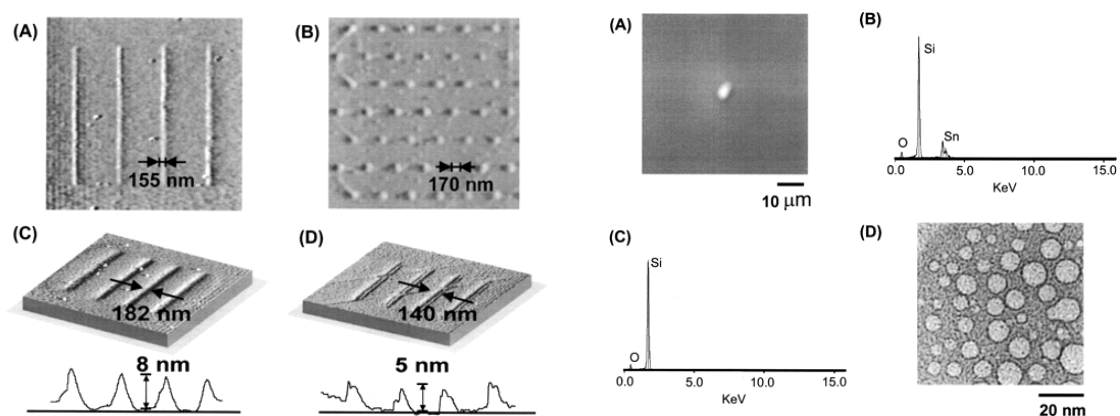
Sol-based ink으로부터 DPN을 이용하여 실리콘 기판에 유기/무기 복합 나노 구조를 직접 형성할 수 있는 새로운 방법이다. 금속 precursor의 가수분해를 이용하는 방법으로써 반응식은 다음과 같다.



Sol-based ink는 무기물 염과 amphiphilic block copolymer surfactant로 구성된다. 여기서 고분자의 역할은 무기물 precursor를 분산시키고, 안정화 시킬 뿐만 아니라 잉크의 유동성을 증가시키고 structure-directing agent로써 행동한다. 실제 실험에서 사용된 고분자는 poly(ethyleneoxide)-b-poly(propyleneoxide)-b-poly(ethyleneoxide) (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) (Pluronic P-123)이다. 이 방법의 가장 큰 장점은 고분자를 사용함으로써 전도성 기판뿐만이 아닌 다양한 기판에 직접 패터닝을 할 수 있다는 것이다. 사용된 sol들은 다음과 같다. SnCl₄/P-123, SiCl₄/P-123, AlCl₃/P-123이다.

다음 그림의 왼쪽은 실제로 나노패턴을 형성한 것들의 atomic force microscope (AFM) 이미지들이다. 먼저 A는 산화실리콘 기판에 형성된 tin oxide/P-123 composite의 topography 이미지이고 B는 실리콘 기판에 형성된 aluminum oxide/P-123 composite의 lateral force microscope (LFM) 이미지이다. 각 dot들은 접촉 시간 1초에 생성된 패턴들이다. 균일한 크기의 패턴이 형성되

었다는 것을 알 수 있다. 그림 C와 D는 silicon dioxide/P-123 composite nanostructure를 400℃로 2시간 처리한 전후의 topography 이미지이다. 선폭은 182nm에서 140nm로 높이는 8nm에서 5nm로 감소한 것을 볼 수 있다. 이것은 400℃로 2시간 처리함으로써 유기물은 모두 타서 없어지고 silicon oxide만이 남아 있다는 것을 보여준다.

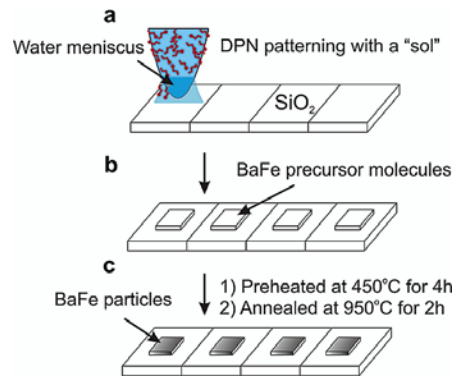


위의 오른쪽 그림의 A는 tin oxide/P-123을 이용하여 생성된 dot을 400℃로 2시간 처리한 후의 scanning electron microscope (SEM) 이미지이다. 그림 B는 energy dispersive X-ray (EDX)을 이용하여 dot부분을 분석한 것이고 C는 패턴되지 않은 부분을 분석한 결과이다. Dot 부분에만 Sn이 존재하는 것을 알 수 있다. 이로부터 원하는 tin oxide가 잘 형성되었다는 것을 알 수 있다.

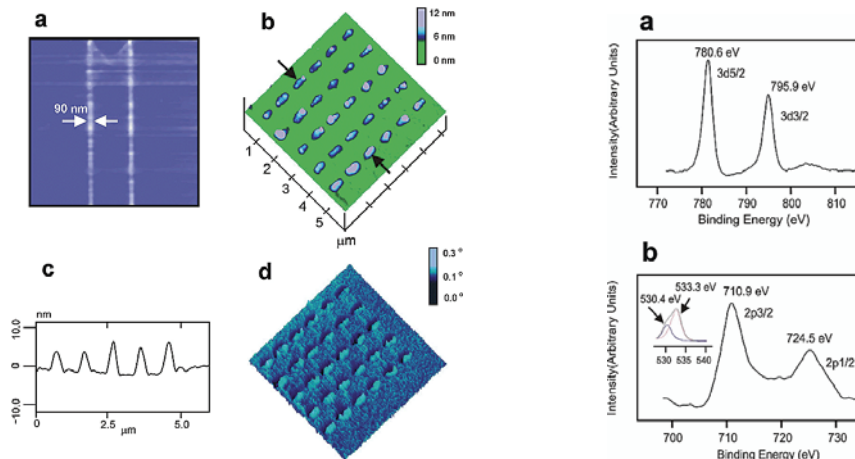
2. Nanopatterning of Magnetic Nanostructures via DPN and a Sol-Based Ink [2]

High-density media의 좋은 후보로서 barium hexaferrite, BaFe₁₂O₁₉ (BaFe)가 연구되고 있다. 여기서는 sol-based ink로부터 DPN 기술을 이용하여 나노패터닝을 할 수 있음을 보여준다. BaFe precursor는 iron nitrate (Fe(NO₃)₃·9H₂O)와 barium carbonate (BaCO₃)가 ethylene glycol에 용해되어 있는 용액이다. 여기서 사용된 ethylene glycol은 나노패터닝을 하는데 중요하다. 다른 용액을 사용하였을 경우에는 좋은 결과를 얻지 못한다. BaFe가 형성되는 과정은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다.</

그리고 그 과정을 간단하게 묘사한 것이 다음 그림이다. 패턴을 형성한 후에 열처리를 함으로써 우리가 원하는 BaFe을 얻을 수 있다.



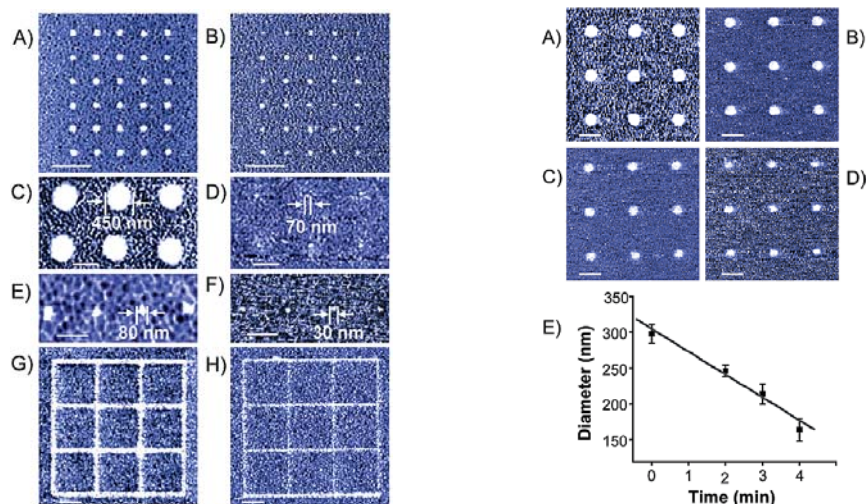
아래의 왼쪽 그림은 BaFe가 DPN에 의하여 형성된 것을 보여주는 scanning probe microscope (SPM) 이미지들이다. 그림 a와 b는 silicon oxide 기판에 생성된 선들과 자성 바의 topography이다. 그림 c는 b의 화살표 부분의 높이를 분석한 결과이고 d는 b의 magnetic force microscope (MFM) 이미지이다. 자성물질이 잘 형성되었음을 보여준다. 아래의 오른쪽 그림은 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)로 생성된 나노패턴의 원소를 분석한 결과이다. 그림 a는 barium peak를 나타내고 그림 b는 iron peak을 나타낸다. 즉, 패턴은 barium과 iron이 포함된 BaFe임을 보여주는 것이다.



3. Electrochemical Whittling of Organic Nanostructures [3]

금속 표면에 형성된 유기 물질의 크기를 줄이는 방법으로써 전기화학적 탈착을 이용할 수 있다. KOH 용액에서 금 표면에 -750 mV의 전압을 가함으로써 유기 물질의 크기를 줄일 수 있다. 다음의 왼쪽 그림은 전기화학적 탈착 전후의 DPN 방법으로 형성된 16-mercaptohexadecanoic acid (MHA)의 LFM 이미지들이다. (A), (C), (E), (G)는 탈착 전의 이미지들이고 (B), (D), (F), (H)는 탈착 후의 이미

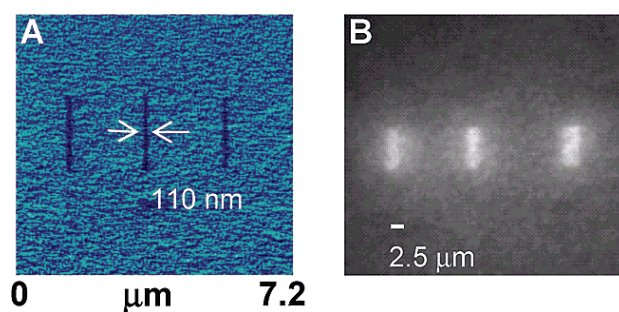
지들이다. 전압을 가해준 이후에 MHA의 패턴 사이즈들이 감소하는 것을 알 수 있다.



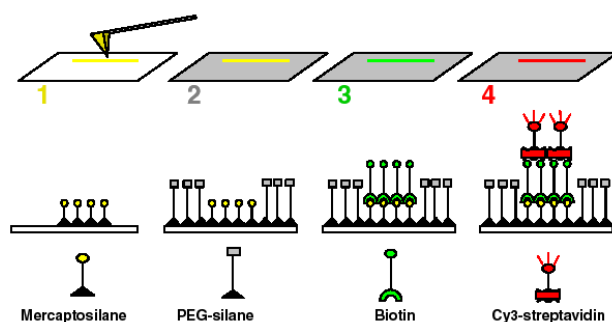
위의 오른쪽 그림은 전기화학적 탈착을 진행한 시간에 따른 크기의 감소를 나타내고 있다. 시간이 증가함에 따라서 크기가 선형으로 감소한다는 것을 알 수 있다. 이러한 방법은 이미 생성된 패턴의 사이즈를 전기화학적 방법을 이용하여 원하는 크기로 만들 수 있다는 것을 의미한다. 이 방법은 DPN에 의해 생성된 유기물의 경우에 DPN의 resolution을 향상시키는 하나의 방법으로 이용될 수 있음을 보여준다.

4. DPN of Reactive Alkoxysilanes on Glass [4]

DPN 기술을 광학적으로 응용하기 위해서는 유리기판에 패턴을 형성하였다. 우선 3'-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS)을 잉크로 하여 유리기판에 나노패턴을 형성한다. 아래의 그림 A는 이렇게 하여 형성된 패턴의 LFM 이미지이다. 그림 B는 여러 가지 표면처리와 반응을 거친 후에 패턴된 영역에 Cy3-streptavidin이 반응을 한 후의 형광이미지이다. 패턴된 영역에서만 반응이 진행되었다는 것을 알 수 있다.



다음 그림은 유리 기판에 MPTMS로 패터닝을 한 후에 Cy3-streptavidin을 반응시키는 과정을 간략하게 나타낸 것이다. 우선 MPTMS를 이용하여 패터닝(과정1)을 한 후에 나머지 영역을 PEG-silane을 이용하여 biotin과 반응하지 못하도록 passivation (과정2) 한다. 그런 다음 biotin과 반응시키면 패터닝된 영역에서만 biotin과 silane이 반응하게 된다(과정3). 마지막으로 Cy3-streptavidin과 biotin이 결합(과정4)하게 되면 패터닝된 영역에서만 형광을 나타나게 된다.



References

- [1] Su, M, Liu, X., Li, S.-Y., Dravid, V. P., and Mirkin, C. A., "Moving beyond Molecules: Patterning Solid-State Features via Dip-Pen Nanolithography with Sol-Based Inks", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1560, 2002.
- [2] Fe, L., Liu, X., Zhang, Y., Dravid, V. P., and Mirkin, C. A., "Nanopatterning of "Hard" Magnetic Nanostructures via Dip-Pen Nanolithography and a Sol-Based Ink", *Nano Letters*, **3**, 757, 2003.
- [3] Zhang, Y., Salaita, K., Lim, J.-H., and Mirkin, C. A., "Electrochemical Whittling of Organic Nanostructures", *Nano Letters*, **2**, 1389, 2002.
- [4] Jung, H., Kulkarni, R., and Collier, C. P., "Dip-Pen Nanolithography of Reactive Alkoxysilanes on Glass", *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12096, 2003.