

## 주사탐침현미경을 이용한 기능성분자 패터닝

윤완수<sup>†</sup> · 석성대<sup>\*</sup> · 박형주<sup>\*</sup> · 하동한<sup>\*</sup> · 장원석<sup>\*\*</sup> · 신보성<sup>\*\*</sup>

### Direct Patterning of Functional Molecules using Scanning Probe Microscope

Wan Soo Yun, Sung Dae Suck, Hyung Ju Park, Dong Han Ha, Won-Seok Chang  
and Bo-Sung Shin

**Key Words:** SPM lithography, Dip-pen nanolithography, Molecular pattern, Nanoparticle assembly.

#### Abstract

주사탐침현미경 (Scanning Probe Microscope, SPM)을 이용하여 직접 패터닝을 함으로써 hexanedithiol 분자의 임의패턴을 금 표면에 형성하였다. 또한, hexanedithiol 분자는 양단에 thiol 그룹이 존재하여 금과 안정한 화학결합을 이룰 수 있으므로, 금 표면과 결합을 이루고 있는 얇은 상단의 thiol 그룹에 금 나노입자를 고정함으로써 나노입자의 패터닝을 제작하였다. SPM을 이용한 직접 패터닝 방법은 분자활성을 유지한 채로 임의 패턴을 수십 nm의 선폭으로 구현하는 것이 가능하므로, 나노입자 배열뿐만 아니라, 생화학물질의 패터닝을 통한 바이오 기술연구, 레지스트용 분자 패터닝과 식각 및 흡착 등의 지속적인 공정을 통한 다양한 나노구조 제작 등에 폭넓게 활용될 수 있다.

#### 1. 서론

나노미터 수준의 정밀 기계부품을 생산하기 위해서는 매우 정밀한 나노구조 제작기술이 필요하다. 이러한 정밀가공 기술 수요를 충족시킬 수 있는 유망한 기술로서 주사탐침현미경(Scanning Probe Microscope, SPM)을 이용한 직접 패터닝 기술이 주목받고 있다. SPM은 공간 및 공정변수 분해능이 매우 높기 때문에 나노기술 개발의 전면에 걸쳐 중요한 역할을 담당하고 있는데, 이미 탐침을 이용하여 나노구조를 제작한 다양한 연구

결과가 보고되었다.<sup>(1)(2)</sup> 특히, SPM의 탐침을 ‘펜’ 처럼 이용하는 DPN (Dip-Pen Nanolithography) 기술을 이용하면 생체분자나 유기분자 등의 기능을 손상시키지 않은 채 직접 패터닝하는 것이 가능하다.<sup>(3)(7)</sup> DPN 기술을 이용하면 원하는 기능을 갖는 분자의 임의패턴을 수십 nm 정도의 선폭으로 제작할 수 있으며, 또한 나노입자 부착, 식각 등의 공정을 거침으로써 나노 수준의 정밀소자 및 부품 등의 제작에 활용할 수 있다.

나노입자는 나노구조를 제작하는데 있어서의 대표적인 building block인데, 이를 이용한 새로운 전자소자나 소재 개발연구가 폭넓게 진행되고 있다. 나노입자를 전자소자나 신소재 개발에 효과적으로 응용하기 위해서는 우선 나노입자를 원하는 위치에 고정하는 기술이 필요하다. 이와 관련하여서는, field trapping 등의 방법으로 나노물질

<sup>†</sup> 한국표준과학연구원 전자소자그룹  
E-mail : wsyun@kriss.re.kr  
TEL : (042)868-5952 FAX : (042)868-5953

<sup>\*</sup> 한국표준과학연구원 전자소자그룹

<sup>\*\*</sup> 한국기계연구원 나노공정그룹

을 전극사이에 위치시킨 결과가 보고되기도 하였으나<sup>(8)(9)</sup> 정확한 위치에 원하는 양을 재현성 있게 위치시킬 수 있는 방법은 아직까지 개발되지 않았다. 나노입자 배열의 새로운 기술로서 DPN 방법을 들 수 있다. 이 방법은 우선 DPN 법으로 나노입자의 고정시킬 수 있는 기능성 분자패턴을 형성하고, 이를 이용하여 나노입자의 패턴을 형성하는 것이다.

본 연구에서는 금 표면에 1,6-hexanedithiol (HDT) 분자의 패턴을 SPM을 이용하여 직접 패터닝하였다. HDT 분자의 양단에는 thiol group이 존재하므로 금 표면과 결합하지 않은 상단의 thiol group에 금 나노입자를 고정시킴으로써 나노입자의 패턴을 형성하였는데, 직경 5 nm의 금 나노입자를 선형으로 배열함으로써, DPN을 이용하여 나노입자로 이루어진 패턴을 형성할 수 있음을 보였다.

## 2. 실험

Si(100) 웨이퍼에 Ti을 중간층으로 사용하여 증착한 Au 박막을 HDT 분자패턴 형성을 위한 기판으로 사용하였다. Au 박막의 표면 거칠기는 박막의 두께에 따라 변화하는데, Ti 층의 두께가 2 nm이고 Au 층의 두께가 10 nm일 때 peak-to-valley의 거칠기가 1~2 nm이었다. 기판의 표면 거칠기 측정 및 DPN 실험 시의 분자패턴의 제작과 확인 등 모든 실험은 PSI사의 CP Research 모델의 AFM (Atomic Force Microscope)을 사용하여 이루어졌다. AFM tip은 팁 끝 반경이 약 20 nm이고 힘 상수가 0.05 N/m인 silicon nitride 팁을 사용하였다. DPN 용 tip은 두 가지 방식으로 준비하였다. 첫 번째 방법으로는, 먼저 팁을 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 세척하고 건조한 고순도 질소가스로 말린 후, HDT와 아세트나이트릴을 1:1~1:20으로 혼합한 용액에 수십 초 정도 담근 후 꺼내어, 다시 건조한 고순도 질소가스로 약하게 불어서 말린 후에 사용하였다. 두 번째 방법으로는 고농도의 HDT를 담은 병 입구에 역시 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 세척한 팁을 걸친 후, 55~60 °C 정도에서 HDT를 15분간 증발시켜서 tip에 코팅이 되게 하였다. 나노입자 패턴형성에 사용한 Au

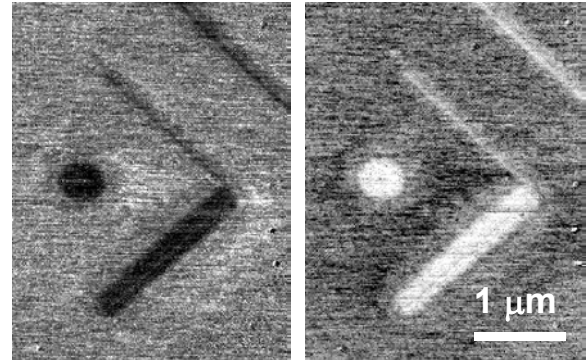


Fig. 1 금 표면에 형성한 HDT 분자의 LFM 사진.

입자는 직경이 5 nm정도인 unconjugated Au 콜로이드 (BB International)이었다.

## 3. 결과 및 토의

그림 1은 금 표면에 형성한 HDT 분자의 LFM (Lateral Force Microscope) 사진이다. HDT와 아세트나이트릴이 1:5의 비율로 혼합된 용액을 사용하여 앞에서 설명한 첫 번째 방법으로 팁을 제작하였으며, DPN 실험 시의 습도는 61%이고 온도는 25 °C 이었다. 왼쪽의 그림은 검은색으로, 오른쪽은 흰색으로 나타나는 것은 LFM 측정 시의 팁의 스캔방향에 따라 서로 반대의 신호를 보내기 때문이다. 팁을 한 곳에 고정시킨 채 기다리면 HDT 분자가 금 표면으로 확산해 나가므로 둥근 모양을 이루게 되는데, 각 그림에서 가운데의 둥근 모양은 이러한 방법으로 그린 것이다. 그림의 굵은 선과 가는 선은 각각 AFM 팁을 12 μm/s의 속도로 3 μm를 60회 왕복함으로써 형성한 패턴이다. 굵은 선은 선에 수직한 방향으로의 drift로 인하여 생성된 것이며, 이 때의 drift 속도는 약 200 nm/min 이었다.

그림 1에서 AFM 팁을 원하는 모양으로 구동하면 임의의 분자패턴을 형성할 수 있음을 알 수 있는데, 그림 2는 DPN 방법으로 HDT 분자를 별 모양으로 패터닝한 결과이다. 실험 시의 습도는 37%이고 온도는 16 °C이였으며, 이 경우 DPN 용 팁은 앞에서 설명한 두 번째 방법으로 준비하였다. AFM 팁을 3 μm/s의 속도로 12회를 왕복함으로써 HDT 분자패턴을 형성하였으며, 5 개의

Fig. 2  
50  
서  
이  
존

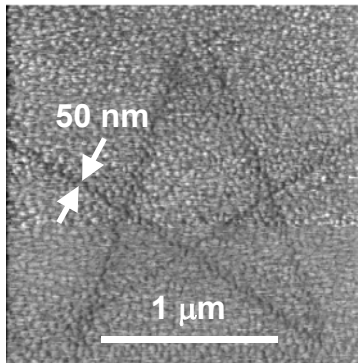


Fig. 2 HDT 분자로 그린 별 모양의 분자패턴.

50 nm 이하의 선폭을 갖는 패턴이다. 그림에서 수평으로 그려진 선이 보이지 않는데, 데이터 처리과정에서 사라진 것이고 실제로는 존재한다.

선을 독립적으로 그려서 별 모양을 완성하였다. 그림에서 알 수 있듯이 선 폭은 50 nm 정도이다.

HDT 분자는 양단에 thiol 그룹이 존재하는데, thiol 그룹은 금과 화학흡착을 통해 매우 안정한 결합을 형성한다. 따라서, 형성된 패턴은 이후의 공정을 거치는 동안에도 매우 안정하게 유지될 것으로 생각된다. 본 연구에서는 HDT 분자의 여분의 thiol 그룹에 금 나노입자를 고정함으로써 나노 금속패턴의 형성을 시도하였다. 즉, 금 기판과 결합을 이루지 않고 있는 HDT 분자의 상단의 thiol 그룹을 이용함으로써, 금 나노입자를 DPN 방법으로 이미 형성한 HDT 분자패턴 위에만 선택적으로 흡착시켜, 분자패턴과 동일한 나노입자의 패턴을 형성할 수 있다.

그림 3은 이러한 방법으로 금 나노입자를 패터닝한 결과이다. 먼저, 습도 55% 및 온도 22 °C에서 AFM 팁을 12 μm/s의 속도로 40회 왕복하여 선을 그린 후, 직경이 5 nm인 금 콜로이드에 60 시간 정도 담가둔 후 non-contact 모드로 측정된 AFM 데이터를 얻었다. 그림에서 알 수 있듯이 금 나노입자들이 매우 선형적으로 잘 정렬된 나노구조를 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

SPM을 이용하여 나노크기의 형태를 직접 그림

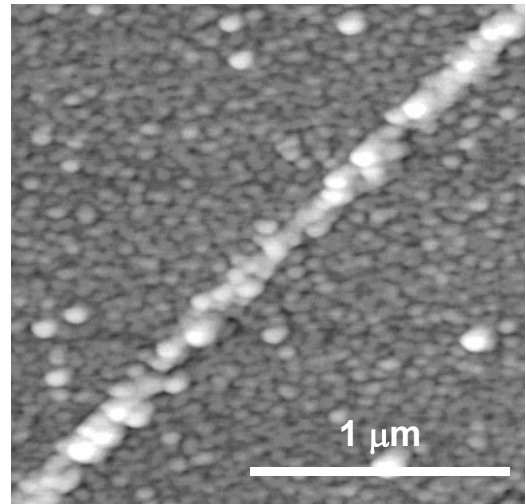


Fig. 3 HDT 패턴을 이용하여 형성한 금 나노입자 패턴.

으로써 금 표면에 1,6-hexanedithiol (HDT) 분자패턴을 제작하고, 이를 이용하여 직경이 5 nm인 금 나노입자를 고정함으로써 HDT 분자패턴과 동일한 금속 나노입자의 패턴을 형성하였다. SPM을 이용한 다양한 기능성 분자 패터닝 및 이를 이용한 여러 가지의 공정기술은 전자소자 개발 등 나노구조 제작 기술의 발전에 하나의 새로운 방법으로 크게 기여할 것으로 기대된다.

#### 후 기

본 연구는 나노메카트로닉스 프런티어 사업 중 '나노프로브 응용 공정기술' 과제의 지원으로 이루어 졌습니다.

#### 참고문헌

- (1) Lee, J.-M., Sung, I.-H., and Kim, D.-E., "Process development of precision surface micro-machining using mechanical abrasion and chemical etching", *Microsystem Technologies*, Vol. 8, pp. 419~426.
- (2) Lee, J.-M., Jin, W.-H., and Kim, D.-E., "Application of single asperity abrasion process for surface micro-machining", *Wear*, Vol. 251, pp.

- 1133~1143.
- (3) Piner, R. D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S., and Mirkin, C. A., 1999, "Dip-Pen Nanolithography", *Science*, Vol. 283, pp. 661~663.
- (4) Hong, S., Zhu, J., and Mirkin, C. A., 1999, "Multiple Ink Nanolithography: Toward a Multiple-Pen Nano-Plotter", *Science*, Vol. 286, pp. 523~525.
- (5) Lee, K.-B., Park, S.-J., Mirkin, C. A., Smith, J. C., and Mrksich, M., 2002, "Protein Nanoarrays Generated By Dip-Pen Nanolithography", *Science*, Vol. 295, pp. 1702~1705.
- (6) Wilson, D. L., Martin, R., Hong, S., Cronin-Golomb, M., Mirkin, C. A., and Kaplan, D. L., 2001, "Surface organization and nanopatterning of collagen by dip-pen nanolithography", *PNAS*, Vol. 98, No. 24, pp. 13660~13664.
- (7) Demers, L. M., Ginger, D. S., Park, S.-J., Li, Z., Chung, S.-W., and Mirkin, C. A., 2002, "Direct Patterning of Modified Oligonucleotides on Metals and Insulators by Dip-Pen Nano-lithography", *Science*, Vol. 296, pp. 1836~1838.
- (8) Bezryadin, A., Dekker, C., and Schmid, G., "Electrostatic trapping of single conducting nanoparticles between nanoelectrodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 71, 1273~1275.
- (9) Yoo, K.-H., Ha, D. H., Lee, J.-O., Park, J. W., Kim, Jinhee, Kim, J. J., Lee, H.-Y., Kawai, T., and Choi, H. Y., "Electrical Conduction through Poly(dA)- Poly(dC) and Poly(dG)-Poly(dC) DNA Molecules", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87, pp. 198102-1~198102-4.