

# AFM 패터닝을 이용한 자성체 나노입자의 조립

## Application of AFM tip induced nanopatterns and fabrication of magnetic nanoparticles

\*허갑수<sup>1</sup>, #장원석<sup>1</sup>

\*K.S. Huh<sup>1</sup>, #W. S. Chang(paul@kimm.re.kr)<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>한국기계연구원 나노공정장비연구센터

Key words : AFM(atomic force microscope),

### 1. 서론

AFM 과 같이 탐침을 이용한 나노패터닝 (nanopatterning) 기법을 SPL (scanning probe lithography)이라고 통칭한다. SPL 은 패터닝 메커니즘, 최대 패터닝 속도, 재연성 등을 고려하여 다양한 방식을 선택할 수 있다. 그 방식은 탐침을 이용하여 표면을 직접 스크래칭 하는 방법이나, 유기물을 잉크처럼 사용하는 dip-pen 리소그래피 방법과 Si 웨이퍼의 표면 산화 패터닝을 이용한 방법 등이 있다.<sup>[1,2]</sup>

AFM 산화 패터닝은 일반적인 광 리소그래피의 경우와 달리 실리콘 웨이퍼, 금속표면, 유기물 등의 얇은 박막 위에 팁을 통하여 음의 전압을 인가하여 산화막을 성장시켜 나노 구조물을 얻는 방식으로<sup>[3]</sup>, 양각패턴이 가능하다. 이때, 팁에 인가해주는 전압, 팁의 이송 속도, 습도와 온도의 컨트롤, 박막과 팁의 특성 등이 나노 구조물 형성에 중요한 변수로 작용하며, 이러한 변수들을 조작하여 나노 디바이스 공정에 응용할 수 있도록 기관에 수십 나노 선폭을 갖는 나노 구조물을 형성할 수 있고, 또는 패터닝 된 영역은 표면을 산화시킨 부분에 나노입자를 고정할 수 있는 유기물질 (-NH<sub>2</sub>, -COOH, -SH 등)을 이용하여 표면처리 한 다음, 자성체 나노입자와 같은 나노입자의 배열을 위한 가이드 라인으로 활용할 수 있다.

특히 AFM 을 이용한 표면 산화 패터닝 기술은 마스크 (mask)를 사용하지 않고 손쉽게 나노 구조물을 형성할 수 있다는 장점으로 인해 연구가 진행되고 있으며, 그 관심 또한 매우 높아지고 있다. 하지만 패터닝 속도와 대면적 패터닝에 대한 문제점을 가지고 있기 때문에 국소영역에서의 선택적인 표면 개질을 통한 소형 센서 또는 마이크로 시스템 구축 등에 활용되는데, 보다 나은 기술의 실용화를 위해서는 이에 대한 연구가 반드시 필요하다.

### 2. 실험

AFM 을 이용한 산화 패터닝 실험에 앞서 준비된 실리콘 기판은 완충불산 에칭용액(buffered oxide etchant, BOE)에 수초간 담근 후 흐르는 DI water 에 깨끗이 세척한다(Fig. 1).

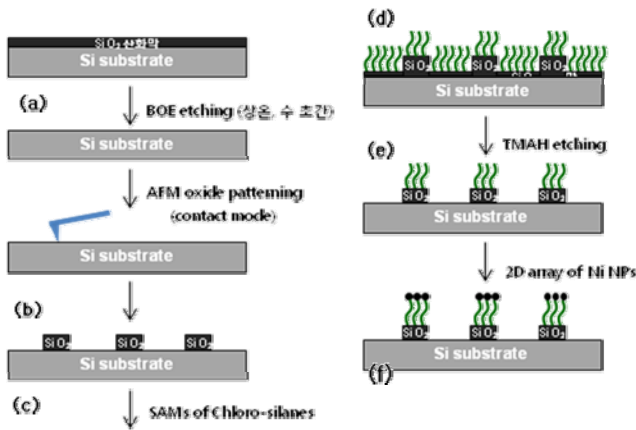


Fig. 1 Process flow of selective array of magnetic nanoparticles on silicon dioxide patterns

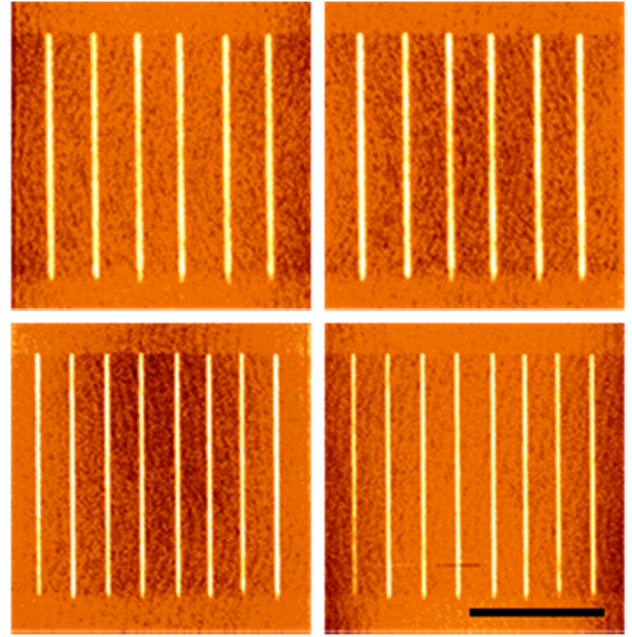


Fig. 2 AFM-tip-induced oxide patterning on Si substrate (100) (scale bar is 5 micro meters)

이는 실리콘 기판에 생긴 자연산화막을 제거하기 위한 단계인데, 산화 패터닝시 AFM 에 의한 실리콘 산화 패턴 생성을 수월하게 하기 위한 방법이다.

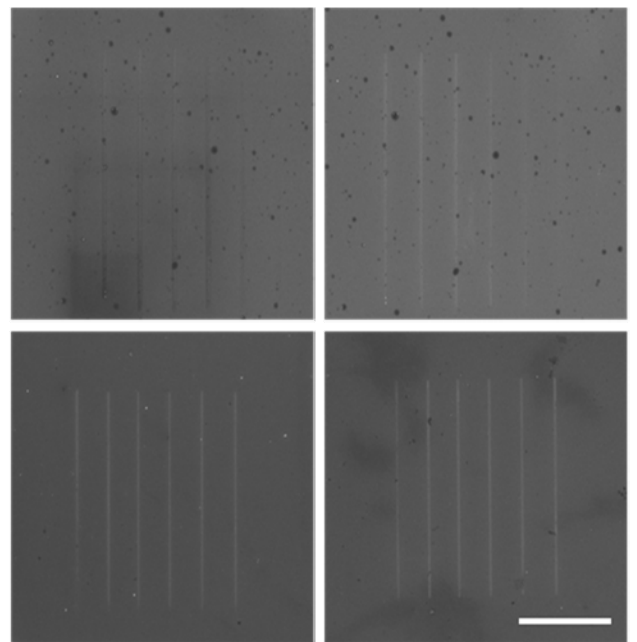


Fig. 3 The scanning electron microscopy shows the oxide patterns on the Si substrate (scale bar is 5 micro meters)

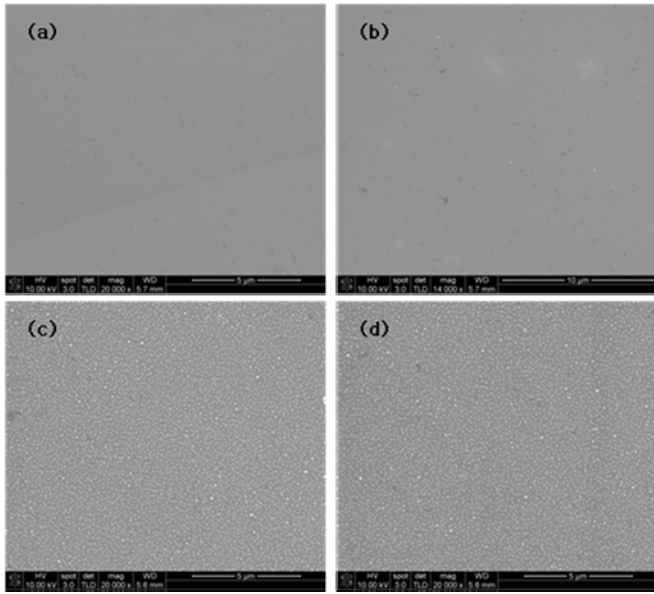


Fig. 4 The SEM images of the deposition monolayer magnetic colloidal nanoparticles on the Si substrate

AFM 패터닝은 PSIA 사 (XE-200)장비를 사용하였고, 산화막 패터닝을 위해 사용한 contact mode 용 팁은 APPL NANO 사 (ANSCM-Pt-10)를 사용하였다. 실리콘 기판에 contact mode<sup>[4]</sup>를 이용해 인가된 tip 의 voltage 는 -10V 를 인가하여 산화되어 성장하는 SiO<sub>2</sub> 의 양각 패터닝을 유도하였다. 또한 산화 패터닝을 형성하기 위해 전자가 탐침으로부터 투과되어 기판에 도달하기 위해서는 중간매개체인 수분이 필요하기 때문에 일정 정도의 상대습도를 유지해주었다.

생성된 패터닝 위에 나노입자를 선택적으로 올리기를 위해 자기조립 단층막 (self-assembled monolayers, SAMs)을 사용하였는데, 여기서 사용된 물질은 3-APTES (3-aminopropyltriethylsilane)을 이용하였다. 일반적으로 silane 계열의 물질은 Silicon 의 산화막이나 산화패터닝에 효과적으로 결합하는 물질로 알려져 있다. 특히 3-APTES 는 Si 산화 패터닝에 결합을 형성하고, 말단에 있는 -NH<sub>2</sub> 작용기는 다른 나노입자와 수월하게 결합을 형성하여 선택적으로 산화패터닝 자리에 나노입자가 배열 될 수 있도록 도와주는 역할을 한다.

산화 패터닝과 나노입자의 결합을 위해 사용된 3-APTES 가 패터닝 이외의 자리 결합한 것을 제거하기 위해 수초간 TMAH (tetramethylammoniumhydroxide)용액을 이용하여 식각을 실시한다. 식각을 마친 후에는 분산된 니켈과 금 나노입자 용액에 담그고, 이 입자들이 효과적으로 산화 패터닝 위에 잘 붙을 수 있게 교반 시켜준다. 이 과정이 끝난 후에는 패터닝 외 다른 부분에 나노입자 제거를 위해 수초간 초음파 세척을 실시한다(Fig. 1).

### 3. 결과

AFM 을 이용한 실리콘 기판에서의 산화 패터닝은 탐침의 이동속도, 인가된 전극, 일정한 상대 습도를 유지 해 주면 Fig. 2, 3 과 같은 결과를 얻을 수 있다. 이 때 생성된 산화 패터닝의 높이는 대략 1nm 정도였으며, 패터닝의 폭은 대략 80~100nm 정도로 생성되었다.

생성된 산화 패터닝은 3-APTES 와 효과적으로 자기조립 단층막을 형성하였으며, 말단에 붙은 -NH<sub>2</sub> 작용기는 다른 나노입자와 결합을 형성하였다(Fig. 4 (c),(d)). 하지만 초음파 세척 과정을 거친 경우에는 3-APTES 말단의 -NH<sub>2</sub> 작용기와 나노입자간 결합이 쉽게 끊어져 Fig. 4 (a), (b)와 같이 기판에 나노입자를 거의 찾아 볼 수 없다.

### 4. 결론

AFM 을 이용한 실리콘 기판에서의 산화 패터닝은 팁에 인가해주는 전압, 팁의 이송 속도, 습도와 온도의 컨트롤, 박막과 팁의 특성을 적절히 활용한다면 지금보다 더 작은 선폭과 패터닝의 높이가 큰 산화패터닝이 형성 될 것으로 기대 된다.

분산된 나노입자를 패터닝 된 영역에 선택적으로 배열하기 위해서는 자기조립 단층막으로 사용 될 silane 계열 물질의 선택과 적절한 농도, 초음파 세척시간, 나노입자의 분산정도 등이 중요한 영향을 끼칠 것으로 생각된다. 아직 산화 패터닝에서의 자성체 나노입자를 선택적으로 배열하는데 한계가 있었지만, 좀 더 연구를 진행한다면 여러 응용 분야에서 활용 될 수 있는 결과가 나올 것으로 기대된다.

### 참고문헌

1. Lu. Y., Yin. Y., Li. Z. Y., Xia. Y., "Synthesis and Self-assembly of Au@SiO<sub>2</sub> Core-Shell Colloids," Nano Lett, 2, 785-788, 2002
2. Lee. W., Chan. A., Bevan. M. A., Lewis. J. A., Braun. P. V., "Nanoparticle-Mediated Epitaxial Assembly of Colloidal Crystals on Patterned Substrates," Langmuir, 20, 5262-5270, 2004
3. Dagata. J. A., Schneir. J., Harary. H. H., Evans. C. J., Postek. M. T., Bennett. J., "Modification of Hydrogen-Passivated Silicon by a Scanning tunneling microscope Operating in Air," Appl. Phys. Lett. 56, 2001-2003, 1990
4. Perez-Murano. F., Birkelund. K., Morimoto. K., Dagata. J. A., "Voltage modulation scanned probe oxidation," Appl. Phys. Lett. 75,199-201, 1999