

◆특집◆ Nano Manufacturing (II)

소프트 리소그래피 기술 동향

신영재*, 조정대**, 이응숙*

Trends of Soft Lithography Technology

Young Jae Shin*, Jeong Dae Cho** and Eung Suk Lee*

Key Words : Soft lithography(소프트 리소그래피), Micro-contact printing(미소접촉인쇄), Self-assembled monolayer(자가조립단층), Nanotechnology(나노기술), Nanomanufacturing(나노생산)

1. 서론

미소 구조물을 만들 수 있는 능력은 현대 과학기술에서 핵심적인 능력이다. 이에 대한 가장 확실한 실례인 마이크로전자공학에서는 1947년 트랜지스터가 발명된 이후로부터 ‘더 작은’이라는 말이 ‘더 좋은’이라는 의미를 지니게 되었는데, 이는 생산비용이 낮아지고, 칩 하나에 보다 많은 구성물을 올려놓을 수 있고, 속도가 더욱 빨라지고, 전력소비가 줄어들며, 성능은 더욱 향상되기 때문이다.

미소 구조물 제작에서 가장 성공적인 기술은 포토리소그래피이다. 이것은 1959년 발명된 이후 반도체 산업에서 가장 많이 사용되었으며 모든 IC 회로는 필수 불가결하게 이 방법으로 만들어진다.

그러나 100 nm 이하의 미소 구조물을 제작하는 것은 포토리소그래피에 새로운 기술적 문제를 부과하고 있으며 마이크로미터 단위의 미소 구조물 제작에서도 포토리소그래피가 유일하거나 가장 좋은 방법은 아니다.

포토리소그래피는 비용이 많이 들어 화학, 생물

및 재료 과학자들에게 그다지 환영 받지 못했고, 평평하지 않은 표면에서의 패터닝이 어려워 입체적인 구조물을 만드는 데는 비효율적이고, 미소 구조물에 특정한 화학적 기능을 가지게 할 수 없고, 포토레지스트 관련 특정한 종류의 물질에만 적용이 가능하여 반도체에는 유용하나 유리나 플라스틱이나 세라믹이나 탄소에는 적용이 어렵다.

이러한 한계 때문에 대안적인 미소 구조물 제작기술로 소프트 리소그래피(soft lithography)라는 미소 구조물 제작기술이 실험되고 있다. 미소접촉인쇄(μ CP: microcontact printing), 복제몰딩(REM: replica molding), 미소전달몰딩(μ TM: microtransfer molding), 모세관내 미소몰딩(MIMIC: micromolding in capillaries), 용매원용 미소몰딩(SAMIM: solvent-assisted micromolding) 등이 소프트 리소그래피라고 불리는데, 그 이유는 모든 공정에서 유연한 스템프나 몰드로 패턴을 기층으로 옮기기 때문이며, 보다 넓은 의미로는 각각의 공정이 마이크로 전자 시스템을 제조하는데 사용되는 단단한 무기질의 재료보다는 유연한 유기물 분자나 재료를 사용하기 때문이다(Fig. 1).

소프트 리소그래피에서는 자가 조립된 단층의 미소 패턴 형성을 하기 위해서는 미소 접촉인쇄를, 미소 구조물을 만드는 데는 엠보싱이나 복제 몰딩을 이용한다.

Fig. 2는 소프트 리소그래피 일반적인 절차를 나타낸다. 소프트 리소그래피의 장점은 마스트를 만드

* 한국기계연구원 지능형정밀기계연구부

** 한국기계연구원 첨단산업기술연구부

Tel. 042-868-7118, Fax. 042-868-7721

Email yjshin@kimm.re.kr

나노생산기술 특히 나노접촉인쇄와 나노전기화학 분야에 관심을 두고 연구활동을 하고 있다.

는 것보다는 복제 하는데 있다. 초기 자본이 거의 필요 없고 절차가 단순하고 보통의 실험실 환경에서 종종 실행될 수 있고 빛의 회절이나 투명도에 의한 제약이 없으며 발전된 리소그래피 기술이 없어도 100 nm보다 작은 크기의 구조물을 만드는 공정을 가능하게 한다. 또한 새로운 형태의 표면, 광학적 구조물, 센서, 시작품 기기, 그리고 포토리소그래피 공정으로 만들어지기 어려운 시스템들에도 적용될 수 있다. 논문에서는 소프트 리소그래피의 핵심기술 및 연구동향에 대하여 기술한다.

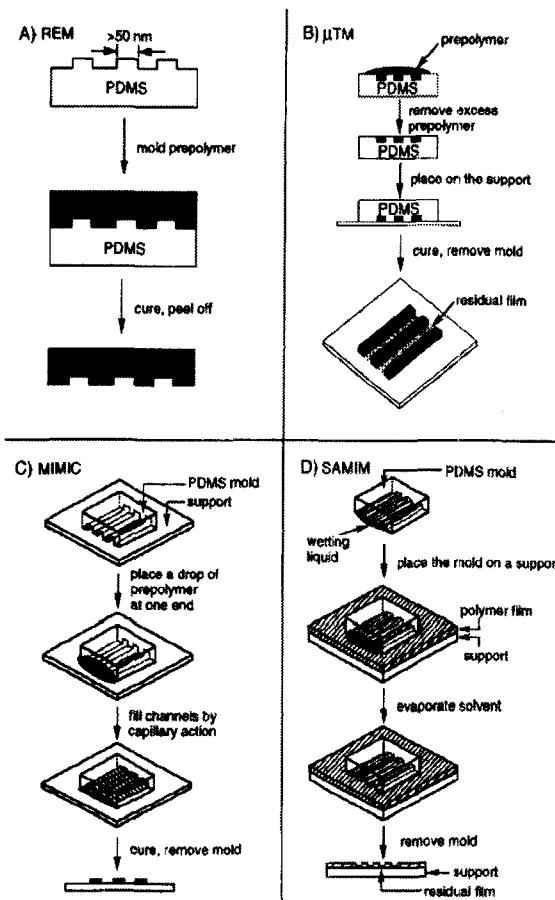


Fig. 1 Schematic illustration of procedures for
A) replica molding, B) microtransfer molding,
C) micromolding in capillaries, and
D) solvent-assisted micromolding

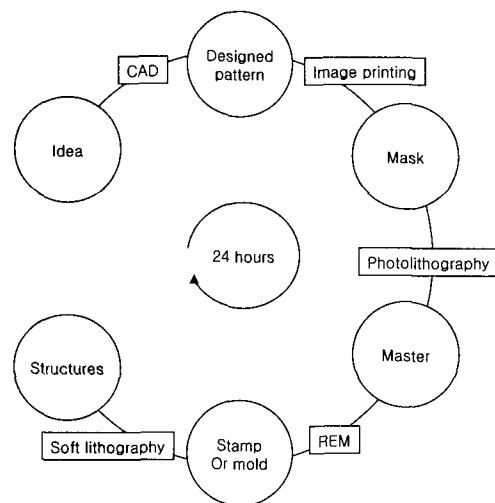


Fig. 2 The prototyping procedure for soft lithography

2. 소프트 리소그래피 핵심기술

2.1 자기조립기술

더 작은 형상제조와 비용의 절감을 가능하게 하는 새로운 개념의 방법들 중에서, 자가조립은 가장 깊게 연구되어 왔고, 실제 현실화에 가장 근접해 있다¹. 자가조립은 문자나 물질들이 자발적으로 조직되어 공유결합력 없이도 안정하고, 잘 정돈된 구조를 만들 수 있다.

자가조립에서 핵심적인 생각은 최종적인 물질은 열역학적 평형상태에 있거나 근접해 있다는 것이다. 따라서 자발적 반응이 일어나고 결함이 없어지게 된다. 자가조립은 자기조립에 의하지 않은 구조보다 종종 더 큰 크기를 갖는 구조물을 만들 수 있다. 현재 형상의 크기가 문자수준에서 중간영역을 거쳐 밀리미터의 크기를 갖는 2차원이나 3차원구조물을 만드는데 이용되고 있다²⁻⁶.

2.2 자가조립된 단층 기술

자가조립된 단층(SAM: Self-assembled monolayer)은 가장 널리 연구되어 가장 많이 연구된 비생물적인 자가조립 시스템의 예이다^{7,8}. 이들은 기능화된 긴 사슬 모양의 유기분자들이 적당한 기층위에 화학적으로 흡착되거나 자가조립되어 자발적으로 형성된다. SAM은 보통 표면과 반응성을 가진 리간드(ligand)가 녹아 있는 용액에 기층을 담그거나, 기층을 반응기가

있는 기화물에 노출시켜 준비된다. SAM 중에 가장 성질이 뛰어난 시스템은 금위에 생기는 알칸티올레이트이다(Fig. 3). 알칸티올은 용액으로부터 나와 금표면에 화학적으로 흡착되어 알칸티올레이트를 형성한다. 알칸티올이 금위에서 정렬된 SAM을 형성하는 과정은 비교적 빠르게 진행되므로 미소접촉인쇄과정에 사용되고 있으며, 적심, 응착, 윤활, 부식, 핵화, 단백질 흡착, 세포결합 등과 같은 연구에 사용되고 있다.

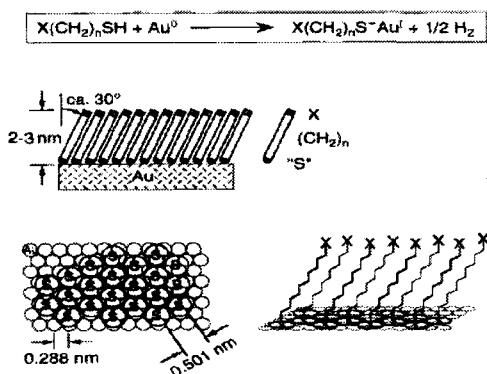


Fig. 3 Representation of highly ordered monolayer of alkanethiolate formed on a gold surface

2.3 접촉인쇄, 복제몰딩, 엠보싱 기술

접촉인쇄는 패턴을 읊기는데 매우 효율적인 방법이다⁹. 스템프와 기층표면사이의 정합접촉이 성패를 결정하는 핵심이다. 인쇄는 단순하고 편리한 장점을 가지고 있다. 스템프를 이용하여, 단순한 실험용 기술만 가지고도 많은 수의 패턴을 복제할 수 있다. 미소접촉인쇄는 또한 넓은 면적을 패터닝할 때에도 이용될 가능성을 가지고 있다. 접촉인쇄는 2차원의 형상을 만드는데 가장 적합하지만, 금속박막도금과 같은 다른 공정과 결합되어 3차원의 형상을 만드는 데에도 사용되고 있다¹⁰.

복제몰딩은 마스트에 있는 정보(예를 들어, 모양, 형태, 구조 등)들을 복제한다. 이 방법은 포토리소그래피보다 많은 재료에 대해 사용할 수 있다. 또한 포토리소그래피로는 복제가 불가능한 3차원의 모양을 한번에 복제할 수도 있다. 또한 회절경자나 휠로그램, 컴팩트디스크나 미소공구와 같은 표면의 부조(relief) 구조물을 대량생산하기 위해서도 사용되고 있다. 적절한 물질을 선택하여 복제몰딩을 이용하면, 마스트에 있는 매우 복잡한 구조물을 나노미터의 분해능

을 갖도록 충실히 복제할 수 있다. 복제몰딩의 정확도는 반테르발스 상호작용과 적심(wetting)과 몰드를 채우는 것 같은 동역학적 요소에 의해 결정된다. 이러한 물리적인 상호작용을 통해 100 nm-광학적 회절에 의한 포토리소그래피의 한계- 보다 작은 형상의 정확한 복제가 가능할 것으로 보인다.

엠보싱은 열가소성 물질의 미소 구조물을 각인시키는, 비용이 적게 들고 대량생산이 가능한 방법이다^{11,12}. 이 방법이 대량 생산을 통해 상업적으로 이용되는 대표적인 예로는 니켈 마스트로 폴리카보네이트(polycarbonate)를 각인하여 컴팩트디스크를 생산하는 방법이나, 석영유리(fused quartz) 마스트로 감광성수지를 각인하여 홀로그램을 만드는 방법이 있다. 최근 까지 엠보싱은 마이크로전자회로에서 사용되는 반도체나 금속이나 다른 물질로 된 구조물을 만드는 방법으로 별로 연구되어지지 않았다. Choe 등에 의해 수행된 연구를 통해 엠보싱이 실리콘에서 25 nm 크기를 갖는 형상을 만드는데 사용될 수 있었으며, 가능성 있는 패터닝 기술로 주목 받고 있다.

이와 같이 새로운 접근방법과 재료를 이용하여 패터닝 기술의 가능성을 넓혀지고 있다. 특히, 자가조립에 엘라스토머 스템프, 몰드, 마스크를 이용하는 패턴 전송 방법을 결합하는 방법이 소프트 리소그래피 방법의 근간을 이루고 있으며 포토리소그래피를 많은 면을 보완하면서 마이크로에서 나노 크기의 구조물 제조로 그 기회를 넓혀가고 있다.

2.4 유연 스템프와 몰드 기술

표면에 부조 구조를 가지는 엘라스토머 스템프나 몰드는 소프트 리소그래피의 핵심적인 구성 요소이다. Fig. 4와 같이 보통 표면에 부조 패턴 구조를 가지는 마스트에 엘라스토머의 액체상태인 프리폴리머를 주조하여 만들어 진다. 대부분의 실험에서 사용되는 엘라스토머로는 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리우레탄, 폐놀 포리알데이드 수지 등이 있다^{16,17}.

PDMS의 몇 가지 성질은 소프트 리소그래피에서 고품질의 패턴과 구조물을 만드는데 유용하다. 첫 번째로 PDMS는 엘라스토머이므로 기층 표면에 상대적으로 넓은 범위에 걸쳐 흡착되고 유연하여 마이크로미터 스케일에서 평평하지 않은 면과도 정합접촉을 이룰 수 있다. PDMS의 탄성 덕분에 복잡하고 부서지기 쉬운 구조물에도 사용이 가능하다.

두 번째로, PDMS는 계면의 자유에너지가 매우 낮으며($21.6 \times 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$) 화학적으로 불활성인 표면을 생

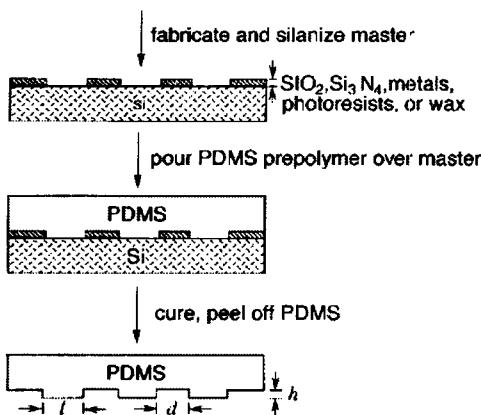


Fig. 4 Schematic illustration of procedures for casting PDMS replicas from a master having relief structures on its surface

성한다. 주조된 폴리머는 비가역적으로 응착되지 않고 PDMS 표면과 반응하지 않는다. 세 번째로, PDMS는 균질하며 등방성이며 300 nm 이상의 파장을 갖는 광선에 대해서는 투명하므로 주조될 폴리폴리머의 UV에 의한 가교반응이 가능하다. 능동광학기기의 엘라스토머 광학 부품을 만들거나, 접촉 상변환과 UV 포토리소그래피에서 사용되는 포토마스크를 만드는데에 사용된다. 네 번째로 PDMS는 내구성이 강한 엘라스토머이다. 한개의 스템프를 몇 개월에 걸쳐 100번 이상 사용하여도 눈에 띌만하나 성능 감소는 없다. 다섯 번째로 PDMS 표면 성질은 플라즈마와 이어지는 SAM의 형성을 이용하여 쉽게 바꿀 수 있으며, SAM이 형성되면 다양한 크기의 계면 자유 에너지를 갖는 물질끼리의 적절한 계면 반응을 유도할 수 있기 때문이다¹⁵.

PDMS는 엘라스토머의 성질을 가지고 있으므로 이 때문에 생기는 중요한 기술적 문제가 해결되어야 한다. 소프트 리소그래피가 복잡한 형상을 만드는데 사용될 수 있다. 첫 번째로, 중력, 응착, 그리고 모세관현상에 의해 엘라스토머 형상에 응력이 생기거나, 형상이 부서지거나, 만들어지는 패턴에 결함이 생기게 된다. 만약 부조 구조물의 종횡비가 너무 크다면, PDMS 미소 구조물은 자중을 견디지 못하게 되며, 스템프의 잉킹(inking)과정이나 인쇄 과정 중에 가해지는 힘에 의해 붕괴를 일으킨다. Delamarche 등은 Fig. 4와 같이 PDMS 표면의 부조 구조물의 종횡비가 0.2에서 2사이

가 되어야 결함이 없는 스템프를 만들 수 있다고 한다. 또한 스템프를 소듐도데실셀파이드(SDS: sodium dodecylsulfate)의 1% 수용액으로 세척하고 헵탄(heptane)로 헹구어내어 붕괴된 PDMS 평행선을 복구할 수 있다는 것도 발견하였다. 두 번째로, 종횡비가 너무 작으면, 부조 구조물은 인쇄 공정에서의 압축응력과 스템프와 기총사이의 응착을 견딜 수 없다 이는 처짐을 초래한다. 이러한 변형 때문에 소프트 리소그래피는 멀리 떨어진 형상($d > 20\text{h}$)들을 갖는 패턴을 만드는 데에는 사용되기가 어려우며, 접촉하지 않는 부분을 지지하기 위한 기둥들이 추가로 세워져야 한다. 세 번째로, 단단한 물질 대신 유연한 엘라스토머에서는, 다층 제조 공정의 일그러짐이 없이 정확한 registration을 달성하기가 어렵다.

어떤 응용 과정에서는 몇몇의 단점들이 PDMS의 성능을 제한한다. 예를 들어 소성단계에서 PDMS는 1%정도 축소되며, 톨루엔이나 헥산 같은 무극성용제에 의해 부풀 수도 있다. 엘라스토머 재료와 관련된 이런 문제들을 다루어지기 시작하였다: 최근에 모아레(Moiré) 기술을 이용하여 소프트 리소그래피 과정동안 PDMS 스템프나 주형의 변형을 결정할 수 있었으며, 1 cm² 영역에 대해 변형량이 1 μm 보다 크지 않게 하는 방법이 확인되었다. 앞으로 새로운 물질과 새로운 설계와 새로운 형상을 이용하여 이러한 문제들의 대부분을 해결할 수 있는 방법들을 찾을 수 있으리라 확신되고 있다.

2.5 마스트와 시작품 제작 기술

때로 소프트 리소그래피의 유용성은 이용 가능한 적당한 물질에 의해 제한된다. 보통 PDMS 스템프나 물드를 만들기 위한 마스트는 포토리소그래피나 마이크로가공과 같은 마이크로리소그래피기술을 이용하여 만들어지거나, 회절격자나 TEM 격자 같은 부조 구조물로부터 만들어진다.

포토리소그래피는 복잡한 형상을 만들어내는데 가장 편리한 방법처럼 여겨진다. 상업적으로 크롬 마스크가 이용되나, 가격이 만만치 않다(1 in² 당 5 μm 이상의 형상은 200 달러, 1~5 μm의 형상은 500달러). 화학자나 생물학자들이 포토리소그래피를 이용할 때, 크롬마스크를 만드는데 필요한 시간과 비용은 가장 큰 걸림돌이 된다. 이 걸림돌은 소프트 리소그래피의 발전도 제한하고 있으며, 많은 분야에서 미소 제작이 이용되는 것을 방해하고 있다.

최근 크기가 $20 \mu\text{m}$ 보다 크거나 비슷한 형상을 가지는 마스트를 빼르고 값싸게 만드는 시스템을 개발되었다. 이 방법에서는 AutoCad 등과 같은 컴퓨터 프로그램으로 패턴을 설계한 후, 레이저가공시스템을 이용하여 폴리머 판에 가공한다. 가공된 폴리머 마스크는 마이크로전자공학 기기들을 제조할 때에 필요한 내구성이나 형상의 안정성은 가지고 있지 않으나, 마이크로 크기의 센서, 유체기기, 광부품, 분석기 등을 성형하기에 적합한 단순한 패턴의 제조에 사용이 가능하다.

이 폴리머 필름을 마스크로 사용하여 실리콘 기층을 패턴할 수 있으며, 이를 PDMS 스템프를 만드는데 이용될 마스크로 사용할 수 있다. 현재 이 과정을 이용하여 만들어 질 수 있는 가장 작은 형상의 크기는 $20 \mu\text{m}$ 정도인데, 이 값은 레이저가공시스템에 의하여 제한된 값이다. 보다 높은 분해능을 갖는 장비를 사용하여 더 작은 크기의 형상을 만들 수 있을 것이다.

3. 연구동향

소프트 리소그래피 공정의 가장 대표적인 방법으로 자리 잡고 있는 미소접촉인쇄에 대하여 기술한다. 하버드대학 연구팀의 박사후연구생인 Amit Kumar가 고안해 낸 방식으로, 이 대학 Whitesides 교수그룹에서 선도적으로 연구를 주도하고 있다.⁷ 국내에서는 한국기계연구원, KAIST, 성균관대학교, 포항공과대학교와 한양대학교 등이 있으며, KAIST 양승만 교수팀은 100nm 이하의 PDMS 패턴으로부터 미소접촉인쇄를 이용하여 자기조립 박막 패턴의 해상도 향상을 위해 나노복합체 형태의 PDMS 물드의 개발, 표면성질이 100nm 이하의 크기로 조절된 패턴 위에 선택적으로 나노미터크기의 자기 입자를 포함한 나노미터 크기의 액적을 제조하고 이를 통한 나노크기의 규칙적인 패턴을 가진 자성 박막 제조 및 V-Shape groove를 몰드로 사용하여 얻어진 PDMS 패턴을 이용하여 100nm 이하의 패턴을 형성하고 나노 스테이지를 이용하여 소자 제작 등의 연구를 수행하고 있다(Fig. 5).

성균관대학교 정덕영 교수팀은 표면특성 변화에 의한 박막의 미세 패턴ning 분야에 대한 연구에서, 자기조립 단분자막을 이용 선택적인 에칭이나 선택적 증착과정에서 박막에 패턴을 형성하는 기술, OTS 등의 유기분자의 자기조립 단분자막을 이용 분자 저항체와 주형으로써 박막형성하는 기술,

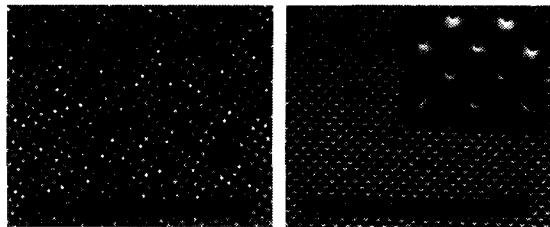


Fig. 5 Soft mold & replica

Cu, Pt, Pd, TiO₂ 등의 패턴된 금속박막은 금속-유기 화학기상 증착법(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)을 통한 증착기술, LiNbO₃, (Pb,La)TiO₃, Ta₂O₅, Pb(Zr,Ti)O₃, LaMnO₃ 등의 산화물 패턴의 콤-겔법에 의한 박막기술 연구를 수행하고 있다(Fig. 6).

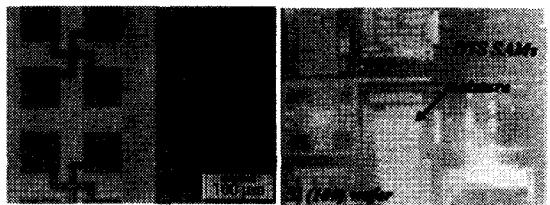


Fig. 6 Micro patterning by Sol-Gel method

KAIST 김학성 교수팀은 Microcontact printing 방법을 이용한 생체분자의 patterning 기술과 이를 이용한 단백질의 microarray 기술 개발 연구 PDMS 스템프(선폭: $400\mu\text{m}$)의 개발, Chip표면 ($10\times 10 \text{ mm}$ 크기)에 8×8 수준의 array제작, 동일 단백질을 채용한 8×8 수준의 생체분자 microarray 제작 및 제작된 생체분자 microarray의 물리화학적 분석기술 확립을 수행하고 있다.

포항공과대학교 김승빈 교수팀은 안정하고 정돈된 자기 조립 박막 개발 및 구조, 배향 분석, 표면에서 개시된 올리고머와 polymer brush 개발 및 구조, 배향 분석, Microcontact printing을 이용한 패턴 형성과 응용과 고분자로 안정화된 금속 나노 입자 합성과 고분자 전해질로의 응용 등에 대한 연구와 AZP4620 photoresist를 이용하여 마스터를 만들고 이를 이용하여 PDMS 스템프의 제작과 dendrimer-stabilized Ag-sol을 기능성 물질로 이용하여 미소접촉인쇄 연구를 수행하고 있다(Fig. 7).

KAIST의 김종득 교수팀은 100 nm 이하의 반도

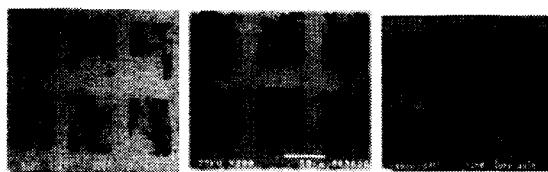


Fig. 7 The pattern of silver colloids(PDMS Stamp)

체 공정방법 연구를 수행하고 있으며, 경북대학교 김경만 교수팀은 고분자 박막의 측면 패터닝 연구를 수행하고 있으며, 한양대학교 이해원 교수팀은 유기물 단분자 및 고분자 자기조립체 등을 이용한 나노패턴 형성 및 분자소자 개발 각인 공정 등을 통한 대면적 나노 패턴 형성 연구를 수행하고 있다.

국외 연구는 하버드대학 Whiteside 교수그룹, IBM Zurich Research Lab., IBM Watson Group, 스위스 EPFL 대학과 일본의 AIST와 동경대 등에서 연구를 수행하고 있다. IBM Zurich Research Lab.의 E. Delamarche, H. Schmid, H. Biebuyck, B. Michel는 최근 논문 1) Contact-Inking Stamps for Microcontact Printing of Alkanethiols on Gold, 2) Patterned Electroless Deposition of Copper by Microcontact Printing Palladium(II) Complexes on Titanium-Covered Surfaces, 3) Conformal Contact and Pattern Stability of Stamps Used for Soft Lithography, 4) Microfluidic Networks made of Polydimethylsiloxane, Si and Au coated with Polyethylene Glycol for Patterning Proteins onto Surfaces에서 고정도 미소접촉인쇄기술 및 응용분야에 대한 연구 내용을 발표하였다.^{16,17}

스위스 EPFL 대학의 Jürgen Brugger 교수팀은 자기조립 단분자막 통한 표면처리기술과 나노스텐 실분야의 새로운 패턴기술 연구를 수행하고 있다 (Fig. 8).

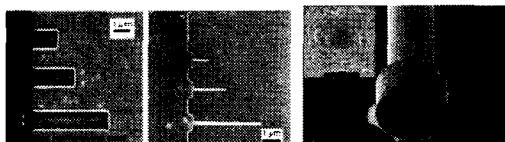


Fig. 8 MELODE and NSOM probe

일본 동경대의 김범준 교수팀은 프랑스 IENM/

CNRS 공동연구를 수행하고 있으며, 자기조립 단분자막을 이용하여 실리콘 표면상에 10nm 이하의 소수성 단분자막을 만들어 표면 마이크로 머시닝의 문제인 고착성(stickiness)을 해결하는 새로운 표면 처리법의 연구, 높은 종횡비로 간단하게 제작할 수 있는 UV-light polymer의 마이크로 구조(SU-8)에서의 메탈 패턴 전사기술과 고도의 SAM의 구조규제와 형성과정 등의 연구를 수행하고 있다(Fig. 9).



Fig. 9 Shadow mask, mechanical lift-off, and uCP

참고문헌

1. General accounts on the development of microelectronics: a) R. W. Keyes, Phys. Today 1992, 45(8), 42-48; b) C.R. Barrett, MRS Bull. 1993, 28(7), 3-10; c) R. F. Service, Science 1996, 273, 1834-1836; d) G. Moore, Electrochim. Soc. Interf. 1997, 18-23.
2. General reviews on self-assembly: a) J.-M. Lehn, Angew. Chem. 1990, 102, 1347 -1362; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990, 29, 1304-1319; b) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, Science 1991, 254, 1312-1319; c) G. M. Whitesides, Sci. Am. 1995, 273(9), 146-149.
3. Self-assembly on the molecular scale: a) J.-M. Lehn, Angew. Chem. 1988, 100, 91-114; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988, 27, 89-112; b) J. S. Lindsey, New J. Chem. 1991, 15, 153-180; c) E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, G. M. Whitesides, Acc. Chem. Res. 1995, 28, 37-44; d) V. Percec, J. Heck, G. Johansson, D. Tornazos, M. Kawosumi, Pure Appl. Chem. 1994, A31, 1031-1070.
4. Self-assembly on the nanometer scale: a) C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, Nature 1996, 382, 607-609; b) A. P. Alivisator, K. P. Johnsson, X. Peng, T. E. Wilson,

- C. J. Loweth, M. P. Bruchez, Jr., P. G. Schurtz, *Nature* 1996, 382, 609-611.
5. Self-assembly on the micrometer scale: a) A. S. Dimitov, K. Nagayama, *Langmuir* 1996, 12, 1303 -1311; b) M. Trau, S. Sankaran, D. A. Saville, I. A. Aksay, *Nature* 1995, 374, 437-439; c) S.-R. Yeh, M. Seul, B. I. Shraiman, *ibid.* 1997, 386, 57 -59; d) A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, *ibid.* 1997, 385, 321-324.
 6. Self-assembly on the millimeter scale: a) A. Terfort, N. Bowden, G. M. Whitesides, *Nature* 1997, 386, 162-164; b) N. Bowden, A. Terfort, J. Carbeck, G. M. Whitesides, *Science* 1997, 276, 233-235.
 7. General reviews on SAMs: a) C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* 1989, 101, 522-528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 506-512; b) G. M. Whitesides, P. E. Laibinis, *Langmuir* 1990, 6, 87-96; c) A. Ulman, *Introduction to ThinOrganic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston, 1991 d) J. D. Swalen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1991, 21, 373 -408; e) L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1992, 43, 437-463.
 8. Recent reviews on SAMs: a) J. Xu, H.-L. Li, *J. Coll. Interf. Sci.* 1995, 176, 138-149; b) A. Ulman, *MRS Bull.* 1995, 30(6), 46-51; c) A. R. Bishop, R. G. Nuzzo, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* 1996, 1, 127-136; d) E. Delamarche, B. Michel, H. A. Biebuyck, C. Gerber, *Adv. Mater.* 1996, 8, 719 -729.
 9. A. Voet, *Ink and Paper in the Printing Process*, Interscience, New York, 1952.
 10. P. O. Hidber, W. Helbig, E. Kim, G. M. Whitesides, *Langmuir* 1996, 12, 1375-1380.
 11. Embossing on the micrometer scale: a) J. S. Winslow, *IEEE Trans. Consumer Electron.* 1976 (Nov.), 318-326; b) H. W. Lehmann, R. Widmer, M. Ebnoether, A. Wokaun, M. Meier, S. K. Miller, *J. Vac. Sci. Technol. B* 1983, 1, 1207-1210; c) C. M. Rodia, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 1985, 529, 69-75; d) K.-H. Schlereth, H. Bitther, *J. Vac. Sci. Technol. B* 1992, 10, 114-117; e) M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1475-1501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1445-1471; f) F. P. Shvartsman in *Diffractive and Miniaturized Optics* (Ed.: S.-H. Lee), SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, WA, 1993, pp. 165-186.
 12. Embossing on the nanometer scale: a) S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.* 1995, 67, 3114-3116; b) *Science* 1996, 272, 85 -87; c) M. T. Gale in *Micro-Optics: Elements, Systems and Applications* (Ed.: H. P. Herzig), Taylor & Francis, London, 1997, pp. 153-179.
 13. Previous reviews on microcontact printers: a) J. L. Wilbur, A. Kumar, E. Kim, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* 1994, 6, 600-604; b) A. Kurnar, N. L. Abbott, E. Kim, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.* 1995, 28, 219-226; c) G. M. Whitesides, C. B. Gorman in *Handbook of Surface Imaging and Visualization* (Ed.: A. T. Hubbard), CRC Press, Boca Raton, FL, 1995, pp. 713-733; d) J. L. Wilbur, A. Kumar, H. A. Biebuyck, E. Kim, G. M. Whitesides, *Nanotechnology* 1996, 7, 452-457; e) Y. Xia, X.-M. Zhao, G. M. Whitesides, *Microelectron. Eng.* 1996, 32, 255-268; f) H. A. Biebuyck, N. B. Larsen, E. Delamarche, B. Michel, *IBM J. Res. Dev.* 1997, 41, 159-170.
 14. Microprinting of alkanethiols on gold: A. Kumar, H. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* 1994, 10, 1498-1511.
 15. See, for example, a) G. S. Ferguson, M. K. Chaudhury, G. B. Sigal, G. M. Whitesides, *Science* 1991, 253, 776-778; b) M. K. Chaudhury, G. M. Whitesides, *ibid.* 1992, 255, 1230-1232; c) G. S. Ferguson, M. K. Chaudhury, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Macromolecules* 1993, 26, 5870 -5875; d) M. K. Chaudhury, *Biosens. Bioelectron.* 1995, 10, 785-788.
 16. IBM Watson Group, <http://www.watson.ibm.com/>
 17. Zurich Research Lab., <http://www.zurich.ibm.com/st/microcontact/index.html/>