

## 평판형 광-바이오센서용 2차원 광자결정 제작을 위한 Dip-Pen Nanolithography 공정 연구

### A Study on Dip-Pen Nanolithography Process to Fabricate Two-dimensional Photonic Crystal for Planar-type Optical Biosensor

김준형<sup>1</sup>, 이종일<sup>2</sup>, 이현용<sup>2,a</sup>  
(Jun-Hyong Kim<sup>1</sup>, Jong-Il Lee<sup>2</sup>, and Hyun-Yong Lee<sup>2,a</sup>)

#### Abstract

Optical waveguide based on symmetric and asymmetric Mach-Zehnder interferometer(MZI) type was designed, fabricated and measured the optical characteristics for the application of biosensor. The wavelength of the input optical signal for the device was 1550 nm. And the difference of refractive index was 0.45  $\Delta\%$  between core and cladding of the device. The TM(Transverse Magnetic) mode optical properties of the biosensor were analyzed with the refractive index variation of gold thin film deposited for overlaid. Nowadays, nano-photonic crystal structures have been paid much attention for its high optical sensitivity. There is a technique to realize the structure, which is called Dip-Pen Nanolithography(DPN) process. The process requires a nano-scale process patterning resolution and high reliability. In this paper, two dimensional nano-photonic crystal array on the surface was proposed for improving the sensitivity of optical biosensor. And the Dip-Pen Nanolithography process was investigated to realize it.

**Key Words** : Optical biosensor, Mach-zehnder interferometer, Planar-type optical waveguide, Photonic crystal, Dip-pen Nanolithography

#### 1. 서 론

바이오센서의 응용분야는 점점 소형화, 시스템화 되어가는 과정으로 매우 제한적인 양의 시료측정이 가능하고 고집적화를 통한 소형화 된 높은 감도를 갖는 저가격의 바이오센서의 개발이 요구되고 있다[1]. 표면플라즈몬 공명(Surface-Plasmon Resonance; SPR) 센서와 같은 상용화된 바이오센서는 센서 표면에서의 굴절률 변화를 측정하여 선

백적 결함을 감지한다[2]. 하지만 이와 같은 방법은 정확한 방향 또는 각도에서의 상대적으로 큰 감응 범위( $\sim 1 \text{ mm}^2$ )를 요구한다. 마하젠더 간섭계 원리를 이용한 소멸파(evanescent-wave) 센서는 도파로 표면의 굴절률 변화를 측정하는데 매우 높은 감도를 갖는다. 그 이유는 도파로 표면에 고착된 항체 수용체 분자에 반응하는 항원을 직접 인지하는데 적합하기 때문이다[3,4]. 최근 광자결정을 이용한 센서 응용에 대한 관심이 높아지고 있는데 그 이유는 광자결정이 넓은 주파수 범위의 광자 밴드 갭을 가지며, 그 내부에 인위적으로 단일 주파수의 광에 대하여 공진할 수 있는 결함을 만들 수 있기 때문이다[5-7]. 특히, 높은 quality factor(Q)를 갖는 매우 작은 미세공동은 매우 작은 센서 부분( $\sim 1 \mu\text{m}^2$ )을 갖으며, 매우 작은 양을 측정하고자 하는 시료를 요구하기 때문에 광자결정이 바이오

1. 전남대학교대학원 광공학협동과정  
(광주시 북구 용봉동 300)  
2. 전남대학교 응용화학공학부  
a. Corresponding Author : hyleee@chonnam.ac.kr  
접수일자 : 2005. 9. 16  
1차 심사 : 2005. 10. 7  
2차 심사 : 2005. 12. 20  
심사완료 : 2006. 1. 23

센서 응용에 매우 적합함을 알 수 있다. 또한 이러한 작은 센서 부분을 갖기 때문에 단일 소자 상에 많은 센서의 고집적화가 가능하다. 그러나 이러한 센서의 감도를 높이기 위한 광자결정 구조의 구현을 위해서는 높은 분해능과 신뢰성 있는 나노스케일의 리소그래피 공정이 요구된다. 지금까지의 광자결정 구현은 대부분 전자빔 리소그래피, x-선 리소그래피 등을 이용하고 있지만, 분해능에 한계가 있을 뿐 아니라 신뢰성에 문제가 있으며, 공정 시에 레지스트를 현상하고 기판을 식각하는 공정을 포함하므로 공정이 다소 복잡하다[8-11]. 그러므로 새로운 신뢰성 있는 공정기술의 확보가 현 시점에서 차세대 광자결정기술에 경쟁력을 가질 수 있는 방안으로 보인다. 기판 위에 레지스트 공정 없이 직접 패턴을 나노 크기로 제작하고, 원하는 광자결정을 직접 성장시킬 수 있는 제조공정기술 확보가 중요하다. 1999년 노스웨스턴 대학의 Mirkin 박사팀에 의해 개발된 DPN(Dip-Pen Nanolithography)은 분자를 AFM(Atomic Force Microscope) 팁에 코팅한 후, 이를 기판에 전사하는 방식의 나노패터닝 기술이다. DPN은 이론상 15 nm 크기의 분해능을 가지고 나노패터닝이 가능한 새로운 기술이다 [12,13].

본 연구에서는 광-바이오센서용 마하젠더 간섭계 광도파로 소자의 이론적 모델과 특성을 고찰하며, 또한 센서부 표면에 2차원 나노-광자결정 배열을 구현하기 위한 DPN 공정에 대해 고찰하여 그 가능성을 타진하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 마하젠더 간섭계 광도파로 설계 및 제작

바이오센서 적용을 위한 대칭형 및 비대칭형 구조의 마하젠더 간섭계 광도파로를 표 1의 조건으로 설계 및 제작하였다. 비대칭형 마하젠더 간섭계 PLC(Planar Lightwave Circuit) 광도파로 소자를 제한한 이유는 센서부의 공정을 좀 더 용이하게 하기 위함이다.

코어와 클래딩의 굴절률 차는 0.45  $\Delta\%$ 이며, 그림 1은 대칭형 마하젠더 간섭계 광도파로의 구조이고, 그림 2는 비대칭형 마하젠더 간섭계 광도파로의 구조를 나타내었다.

입력측에 입사된 광은 첫 번째 Y-분기 도파로를 통해 두 경로로 분기되고, 각각 간섭계의 기준 경로와 센싱을 위한 경로를 각각 지난 후, 두 번째 Y-분기 도파로에서 합파되어 출력측 도파로로 출력되는 구조를 갖는다. 마하젠더 간섭계는 일반적인

표 1. 광도파로 설계 및 제작 조건.

Table 1. Design and manufacturing condition for ach-zehnder interferometer(MZI) PLC.

Structure	Symmetric	Asymmetric
Input Light Source	1550 nm	1550 nm
Core ( $n_{core}$ )	$\sim 1.451$	$\sim 1.451$
Clad ( $n_{clad}$ )	$\sim 1.444$	$\sim 1.444$
Core Size	$6 \mu\text{m}^2$	$6 \mu\text{m}^2$
Sensor Arm Length	$1200 \mu\text{m}$	$1000 \mu\text{m}$
Sensor Length	10 mm	17.5 mm

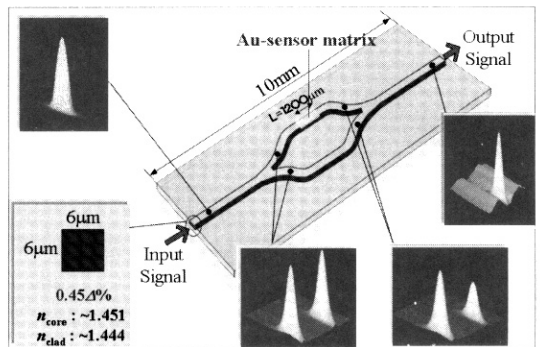


그림 1. 바이오센서를 위한 대칭형 MZI PLC.

Fig. 1. Symmetric MZI PLC for biosensor.

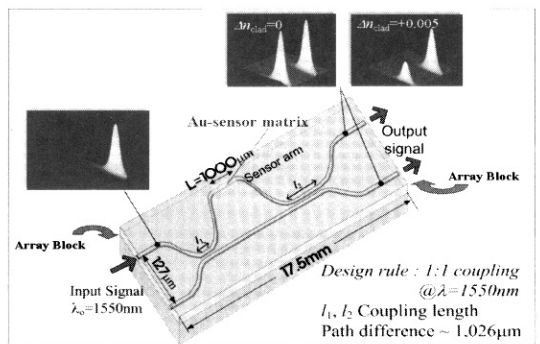


그림 2. 바이오센서를 위한 비대칭형 MZI PLC.

Fig. 2. Asymmetric MZI PLC for biosensor.

집적 광소자와 같이 언더클래드와 코어 그리고 오버클래드로 구성되는데, 센서로 작용하는 간섭계의 한 경로는 오버클래드가 제거되어 도파로와 덮개층이 접촉할 수 있도록 해야 한다. 이 부분을 덮는 물질의 굴절률과 같은 특성이 변하게 되면 이를 통해 전파하는 광은 다른 경로를 지나서 광과는

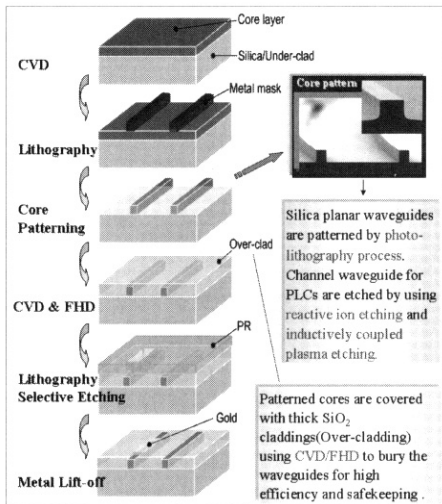


그림 3. 평판형 광 도파로 제조 공정.  
Fig. 3. Fabrication process of PLC.

다른 위상 변화를 겪게 된다. 따라서 출력측 도파로에서 각각의 경로를 통한 광이 서로 간섭하게 되어 광의 세기는,

$$I \propto [1 + V \cos \Delta\Phi] \quad (1)$$

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} L \Delta n$$

가 되고, 이때  $\Delta\Phi$ 는 두 경로에서의 위상차,  $\lambda$ 는 빛의 파장,  $\Delta n$ 은 덮개 층의 물질에 따른 유효 굴절률의 변화,  $L$ 은 센서부분의 길이를 의미한다. 따라서 마하젠더 간섭계를 통한 빛의 세기를 측정함으로써, 덮개 층의 물질의 특성에 따른 유효 굴절률의 변화를 측정할 수 있다[4,14].

그림 1에서 두 도파로 사이로 도파된 빛이 굴절률 차이에 의해 위상의 변화가 발생하여 광의 세기가 변화하는 것을 알 수 있다.

대칭형과 비대칭형 마하젠더 간섭계 광도파로의 제작은 그림 3에서 나타낸 PLC 제조 공정으로 제작되었다. 제작된 대칭형과 비대칭형 마하젠더 간섭계 광도파로 소자의 특성을 측정하기 위해 자동 정렬 시스템을 이용하였다. PLC 소자와 광섬유 사이에 굴절률 정합액을 사용하였으며, 1550 nm 파장을 입사광으로 하여 삽입손실과 편광의존손실을 측정하였다.

### 2.2 Dip-pen nanolithography 실험

DPN 패터닝 공정과 이미지 측정은 CPII AFM

(Atomic Force Microscopy)을 이용하였으며, 마이크로 캔틸레버 팁(sharpened Microlever A, force constant = 0.05 N/m,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )을 사용하였다. Au 기판을 세정하기 위해서 유기물을 제거하기 위한 1단계 세정과 제거되지 않은 잔여 유기물을 제거하기 위한 2단계 세정을 하였다. Au 기판의 1단계의 세정 절차는 끓는 아세톤에 1분간 세정한 후 이소프로필 알코올에 1분간 초음파 세척을 하였다. 그리고 증류수로 세정하였다. 2단계 세정 절차는 암모니아와 과산화수소를 1:1비율로 혼합한 용액을 75~85 °C로 가열하여 1분간 세정한 후 증류수로 세정하였다. 그리고 질소가스( $\text{N}_2$  Gas)로 건조하였다. AFM 팁에 코팅하기 위한 분자잉크는 옥탄올(1-Octanol)에 MHA(16-Mercaptohexadecanoic Acid)를 5 mM 농도로 용해시켜서 제조하였다[12,13]. 그리고 에탄올로 세척한 핀셋을 사용하여 AFM 팁을 MHA 잉크에 코팅하였다. 코팅 과정은 30초간 담갔다가 빼낸 후 질소가스로 건조하고, 다시 8초간 담갔다가 질소가스로 건조시켰다.

DPN 공정 환경은 습도와 온도를 조절할 수 있는 글러브 박스 내에서 작업하였고, 패터닝 공정시의 습도는  $60 \pm 1\%$ , 온도는  $27 \pm 1$  °C의 조건에서 실험하였다. DPN 패터닝 공정시 팁의 스캔 속도를 1 Hz로 하였고, 이미지 측정 시에는 스캔 속도를 4 Hz로 하여 팁에 있는 MHA 잉크가 Au 기판으로 이동하게 되는 것을 줄였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 마하젠더 간섭계 광도파로

대칭형과 비대칭형 마하젠더 간섭계 광도파로에서 파장과 오버클래드 센싱부 굴절률의 변화에 따른 TM 편광 특성을 시뮬레이션 한 결과를 그림 4와 그림 5에 나타내었다.

그림 6과 그림 7은 마하젠더 간섭계 광도파로 소자의 센서 부분을 식각하지 않은 상태에서의 광학적 특성을 측정한 데이터이다. 대칭형 마하젠더 광도파로 소자의 삽입손실은 1 dB 이하였고, 편광의존손실은 0.1 dB 이내로 측정되었다. 비대칭형 마하젠더 광도파로 소자는 입력부와 출력부의 각 채널별 광학적 특성을 측정하였다. 그 결과 비대칭형 마하젠더 광도파로 소자에서는 채널별로 광의 결함 또는 분기가 제대로 일어나지 않았다. 그 원인으로서는 간섭계 센서부분의 경로를 기준경로와 거리차를 크게 하여서 공정상 오차가 커진 것으로 사료된다.

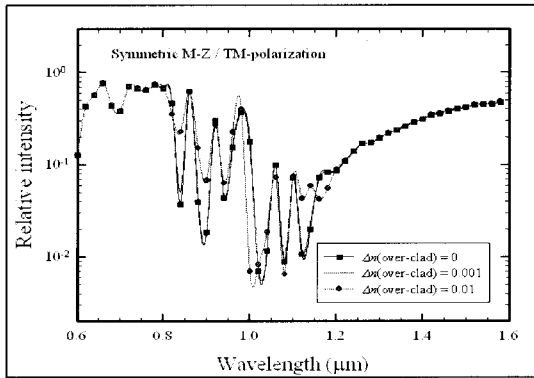


그림 4. 대칭형 MZI PLC의 TM 편광.  
Fig. 4. TM polarization of symmetric MZI PLC.

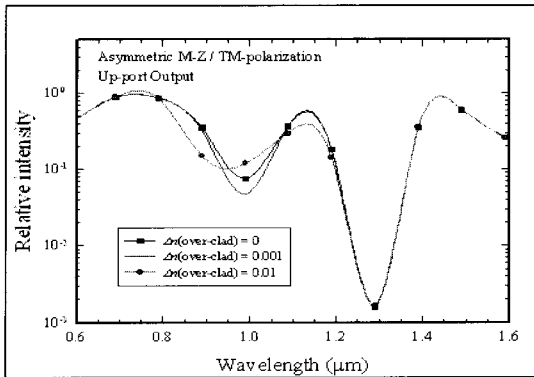


그림 5. 비대칭형 MZI PLC의 TM 편광.  
Fig. 5. TM polarization of asymmetric MZI PLC.

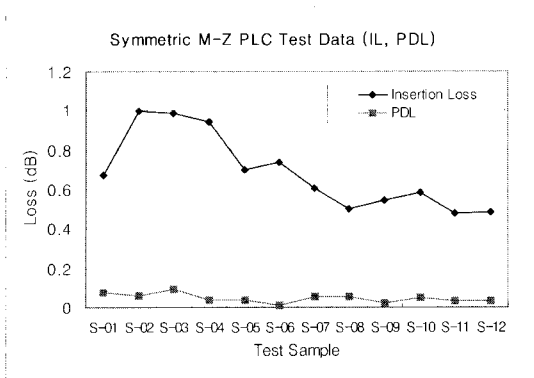
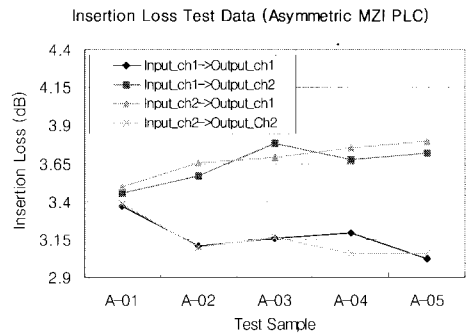
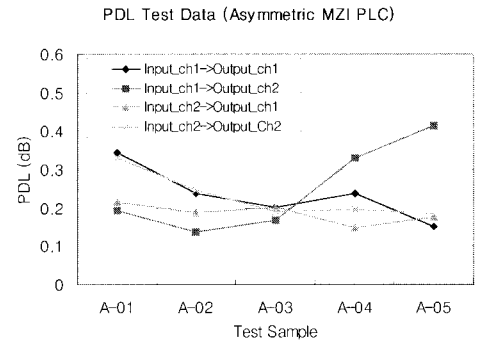


그림 6. 대칭형 MZI PLC의 광학적 특성.  
Fig. 6. Optical properties of symmetric MZI PLC.



(a) Insertion loss test data



(b) PDL test data

그림 7. 비대칭형 MZI PLC의 광학적 특성.  
Fig. 7. Optical properties of asymmetric MZI PLC.

### 3.2 Dip-Pen nanolithography

그림 8은 DPN 공정을 이용하여 MHA 분자잉크를 코팅한 팁과 Au 기판 간의 접촉시간을 4, 6, 10, 15초로 점차 증가시키면서 dot을 패터닝 한 후의 LFM(Lateral Force Microscope) 측정 이미지이다. LFM 측정 결과, Au 표면 위에 MHA 분자의 dot 패턴이 형성되었음을 알 수 있다. 그림 9는 그림 8의 DPN 공정 결과에서 기판-팁의 접촉 시간과 dot의 크기 관계를 나타내었고, 다음의 식

$$A = \pi r^2 = C \cdot \Delta t \quad (2)$$

(A: Area, r: radius, C: diffusion coefficient, Δt: dwell time)

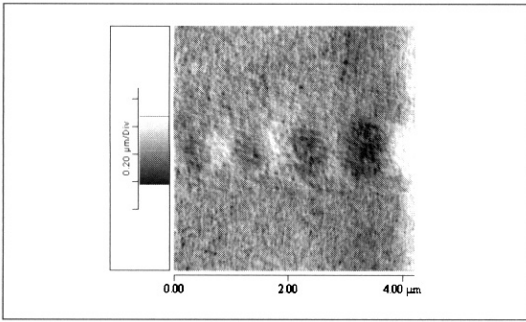


그림 8. MHA dot 패턴의 LFM 측정 이미지.  
 Fig. 8. Lateral force microscope(LFM) image of MHA dots pattern.

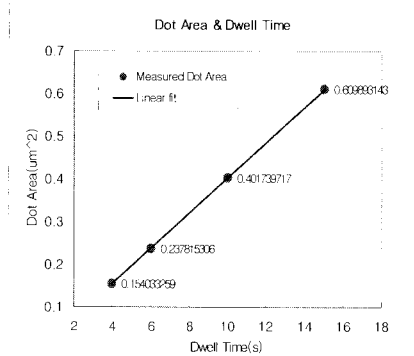


그림 9. Dot의 크기와 접촉 시간과의 관계.  
 Fig. 9. Relationship between dwell time and dot area.

은 DPN 공정을 통한 dot 영역을 구하는 식으로 확산 계수를 계산할 수가 있다. 위의 실험결과에서 확산 계수는  $0.04139023 \mu\text{m}^2/\text{s}$ 였다.

DPN 공정의 분해능을 높이기 위해서 고려할 사항은 첫째, 기관을 오염으로부터 보호 또는 오염을 제거해야 하고, 기관의 표면 거칠기가 평탄해야 한다. 둘째, 잉크분자의 팁과 기관과의 적합성이 요구된다. 셋째, 팁 끝 모양의 형태와 기관과 팁의 스캔속도 그리고 접촉시간도 중요한 변수로 작용하여 패턴의 크기에 영향을 준다. 넷째, DPN 공정 환경은 일정한 습도와 온도를 유지해야 한다[12].

안정화된 패턴의 제작을 위한 최적화된 공정조건을 확립하기 위해서는 다양한 공정 조건에서의 많은 예비 실험이 필요하다.

향후 연구로는 기 제작된 마하젠더 간섭계 광도파로 소자의 센서부에 Au 박막을 증착하고 박막의 두께에 따른 광학적 특성을 비교 평가할 것이다. 또한 DPN 공정의 최적화 조건을 확보하여 2차원 광자결정 구조를 제작하고자 한다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 광-바이오센서의 감도를 향상시키기 위한 마하젠더 간섭계 평판형 광도파로 소자의 이론적 모델을 설계하고, 시뮬레이션에 의해 얻어진 결과를 제시하였다. 이론적 모델에 따른 시뮬레이션 결과, 도파로에 입사된 광이 센서부의 미소굴절을 변화에 따라 위상변화가 발생하여 광의 세기가 변화함을 알 수 있다. 이를 이용하여 광-바이오센서로의 응용이 가능하다. 또한 센서 감도를 크게 향상시킬 수 있는 방안으로 2차원 광자결정 구조의 구현을 위한 DPN 공정의 고찰을 통해 공정시에 고려할 사항을 제시하였다. 그리고 DPN 공정을 통해 dot 패턴이 생성됨을 알 수 있었고, 패턴의 크기 제어가 가능함을 보였다. 그러므로 향후 최적화된 DPN 공정조건에 확보로 고 분해능의 신뢰성 있는 2차원 나노-광자결정 배열 제작이 가능하다고 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-03-03) 지원으로 수행되었음.

#### 참고 문헌

- [1] 강지윤, 김태승, “나노바이오 센서/칩의 연구 동향”, 전기전자재료, 17권, 4호, p. 5, 2004.
- [2] F. S. Ligler and C. A. Rowe Taitt, “Optical Biosensors: Present and Future”, Elsevier, p. 207, 2002.
- [3] F. S. Ligler and C. A. Rowe Taitt, “Optical Biosensors: Present and Future”, Elsevier, p. 334, 2002.
- [4] R. G. Heideman, R. P. H. Kooyman, and J. Greve, “Performance of a highly sensitive optical waveguide mach-zehnder interferometer immunosensor”, Sensors and Actuators B, Vol. 10, No. 3, p. 209, 1993.

- [5] 남기연, 정 건, 김준형, 조성준, 이현용, “일차원 광자결정을 이용한 다중채널 광-투과 필터” 한국전기전자재료학회 2004하계학술대회 논문집, p. 993, 2004.
- [6] J. D. Joannopoulos, R. Meade, and J. Winn, “Photonic Crystals: Molding the Flow of Light”, Princeton Univ. Press, Princeton, 1995.
- [7] E. Yablonovitch, “Photonic band-gap structures”, J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 10, No. 2, p. 283, 1993.
- [8] 김해성, 신동훈, 김순구, 이진구, 이범석, 김혜원, 이재은, 한영수, 최영호, “2차원 광결정 제작에 패턴 특성을 향상시키기 위한 공정 기술” 전기전자재료학회논문지, 16권, 6호, p. 515, 2003.
- [9] Intel, “The intel lithography roadmap”, Intel Technology Journal, Vol. 6, No. 2, p. 56, 2002.
- [10] J. G. Fleming and S.-Y. Lin, “Three-dimensional photonic crystal with a stop band from 1.34 to 1.95  $\mu\text{m}$ ”, Opt. Lett., Vol. 24, No. 1, p. 49, 1999.
- [11] E. Chow, S. Y. Lin, S. G. Johnson, P. R. Villeneuve, J. D. Joannopoulos, J. R. Wendt, G. A. Vawter, W. Zubrzycki, H. Hou, and A. Alleman, “Three-dimensional control of light in a two-dimensional photonic crystal slab”, Nature, Vol. 407, No. 6807, p. 983, 2000.
- [12] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, and C. A. Mirkin, “Dip-pen nanolithography”, Science, Vol. 283, No. 5402, p. 661, 1999.
- [13] S. Hong, J. Zhu, and C. A. Mirkin, “Multiple ink nanolithography: Toward a multiple-pen nano-plotter”, Science, Vol. 286, No. 5439, p. 523, 1999.
- [14] F. Prieto, B. Sepulveda, A. Calle, A. Llobera, C. Dominguez, and L. M. Lechuga, “Integrated mach-zehnder interferometer based on ARROW structures for biosensor applications”, Sensors and Actuators B, Vol. 92, No. 1-2, p. 151, 2003.