

자외선 및 펨토초 레이저를 이용한 근접장 패터닝

NSOM lithography using UV and femtosecond laser

한국기계연구원 나노공정그룹 장원석, 최무진, 김재구, 조성학, 황경현

I. 서론

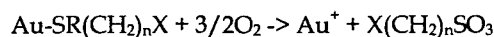
최근 광학적 패터닝 기술의 발달은 빛의 회절한계에 의하여 점점 더 짧은 파장의 광원을 이용한 패터닝 기술로 발전되어 왔다. 이때에 사용되는 Deep UV 영역의 광원은 기체레이저가 대부분이며, 유지비가 많이 들고 특수한 광학계와 환경을 요구하여 기술적 제한이 많이 따르고 있다. 또한 나노 스케일의 패터닝을 위하여 photo resist의 코팅 두께를 점점 더 작게 하고자하는 노력이 이루어져왔다. 이러한 필요에 의해 최근에 주목을 받고 있는 것이 수 나노의 두께를 갖는 유기박막인 자기조립박막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)을 이용한 극미세패터닝 기술이다^{1,2}. 자기조립단분자막은 다양한 종류의 분자와 기질을 사용하여 형성시킬 수 있다. 널리 알려진 것 중의 하나로 금박막 기질위에 알칸티올(alkanethiol)분자를 사용하여 단분자막을 형성시키는 기술을 들 수 있다. 이러한 종류의 단분자막은 분자인식(molecular recognition), 바이오세포막모사(biomembrane mimetics), 선택적효소 결합(selective binding of enzyme to surfaces), 부식방지(corrosion protection) 등의 바이오 및 기계공학 분야에 다양한 응용을 목적으로 널리 연구 되어지고 있다.

본 연구에서는 기존의 자외선 레이저를 통하여 이루어진 자기조립박막의 광산화(photooxidation) 패터닝 방법의 단점인 느린 반응속도와 바이오 물질에 치명적 영향을 주는 UV영역의 파장 사용에 대한 대안으로 가시광 영역의 펨토초레이저를 이용하여 패터닝 하는 기술을 개발하였다. 본 기술을 이용하여 유기박막의 광산화 방법으로 이종(異種) 티올분자의 미세표면형상을 형성하는 방법과 화학적 에칭을 병행하여 모재를 패터닝 하는 방법을 제시하고자 한다. 또한 펨토초레이저를 근접장현미경(Near-field Scanning Optical Microscope, NSOM)의 나노사이즈 핀홀에 연결하여 나노스케일의 패터닝 방법을 구현하였다. 이와 함께 266nm의 UV레이저를 이용하여 광반응에 민감한 폴리머에 대한 근접장 패터닝을 시도하여 기존의 광 리소그래피 기술의 연장선상에서 더 미세한 나노급 광학적 패터닝을 얻기 위한 연구를 수행하였다.

II. 실험방법

1. 자기조립막의 광산화 메커니즘

금의 표면위에 흡착으로 형성된 티올(Thiol)분자는 head group에 수소분자가 떨어져나가고 황분자가 금표면의 자유전자에 의하여 강한 결합을 형성한다. 이렇게 형성된 표면에 deep UV 영역의 레이저가 조사되면 먼저, 탄소와 수소의 결합이 레이저에 의해 끊어지고 head group의 황분자가 주위의 산소와 결합하여 산화되는 반응을 일으킨다. 이러한 반응의 기본 화학반응식은 다음과 같다.



여기서 R은 황과 결합해 있는 머리부분으로 thiol의 경우는 수소이며, X는 작용기는 꼬리부분으로 본 실험에서는 CH_3 이다.

이러한 가공 메커니즘은 현재도 많은 논의가 이루어지고 있어 주위의 환경에 오존이 필요하다는 의견이 있으나 최근에는 오존이 없이도 산화가 일어난 결과도 발표되었다. 이러한 산화반응에 대한 메

커니즘을 분석하기 위하여 SAMs 코팅층에 대한 광학적 특성을 Fig. 1과 같이 측정하였다.

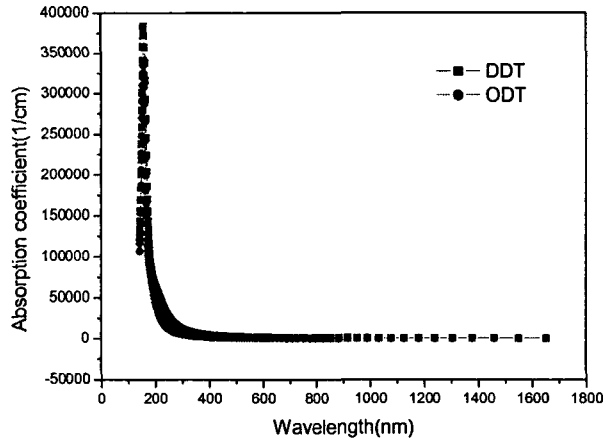


Fig.1 Absorption coefficients of Dodecanethiol(DDT) and Octadecanethiol(ODT) for various laser wavelengths

위의 그래프에서 보는 바와 같이 200nm이하의 파장에서 흡수율의 급속적인 증가를 보인다. 이것은 기존의 연구에서 Deep UV영역에서 반응이 일어난 것에 대한 결과와 비교할 때 코팅층에 흡수되는 포톤에너지가 주요 변수라는 것을 생각할 수 있다. SAMs층의 산화는 먼저 황과 탄소의 결합이 끊어지고 헤드그룹인 황이 산화되어 금속과의 결합이 끊어지는 반응으로 이어지는 것으로 알려져 있다³. 이때 황과 탄소의 결합이 끊어지는 과정이 폴리머의 어블레이션과 동일한 원리로 작용하여 결합을 끊기 위한 임계 포톤에너지가 중요한 변수임을 추측할 수 있다.

이러한 점을 이용하여 파장은 근적외선 영역인 800nm의 파장을 갖는 펄스레이저를 패터닝에 적용하였다. 800nm의 파장에서는 빔의 흡수계수가 매우 낮으나 열전달 시간보다도 더 짧은 레이저의 펄스폭에 의하여 다중포톤 효과가 일어나 포톤에너지의 축적을 일으킬 수 있다. 이러한 현상을 이용하여 폴리머 어블레이션을 수행한 결과가 있으며⁴ 동일한 효과를 SAMs 층의 산화를 일으키는데 적용하였다.

2. 펄스초 및 UV 레이저 패터닝

2.1 펄스초 레이저 패터닝

준비된 SAMs 시편을 펄스초 레이저(800nm 파장, 200fs의 Ti:sapphire Laser)를 이용하여 조사하였다. 레이저 빔이 조사된 시편을 미리 조제한 cyanide gold etchant(1M KOH, 0.1M KCN, O₂)에 1시간 동안 담그며 gold를 etching한다. DI water에 세척한 후 질소가스로 시편을 건조시킴으로써 실험을 마무리 하였다. DDT와 ODT의 유기막이 코팅된 시편의 표면에 고배율 렌즈를 이용하여 레이저를 조사하고 얻은 직선형 패턴의 AFM 측정 결과는 선행 연구를 통하여 발표한 바 있다.

2.2 UV 레이저 패터닝

패턴 형성을 위하여 UV 레이저에 민감하게 반응하는 CMPI (Chloromethylated Polyimide) 라는 폴리머 계열의 시료를 사용하였다. 이 물질은 Fig.2에서의 화학구조에서 처럼 기본 폴리이미드의 측면에 클로로메틸 기능기(chloromethyl side group)를 가진 방향성 폴리이미드(aromatic polyimide)

재료로써 높은 광학적 민감성과 열적 안정성을 장점으로 가지고 있으며, 특히 70 nm 정도의 초박막을 형성시킬 수 있어 나노급 패턴 형성 기술 개발에 용이하다.

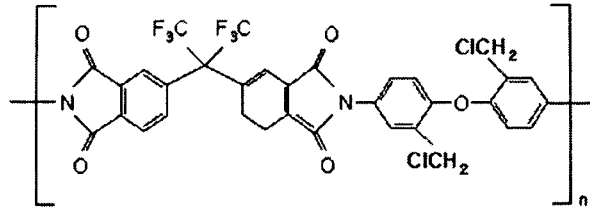


Fig.2 The structure of CMPI

3. 나노스케일 근접장패터닝 장치

나노스케일의 패턴을 구현하기 위하여 펨토초 및 자외선 레이저를 근접장현미경(Near-field Scanning Optical Microscope)에 커플링 하여 동일한 패터닝 실험을 수행하였다. 이때 사용된 시스템의 구성을 Fig. 3에 도시하였다.

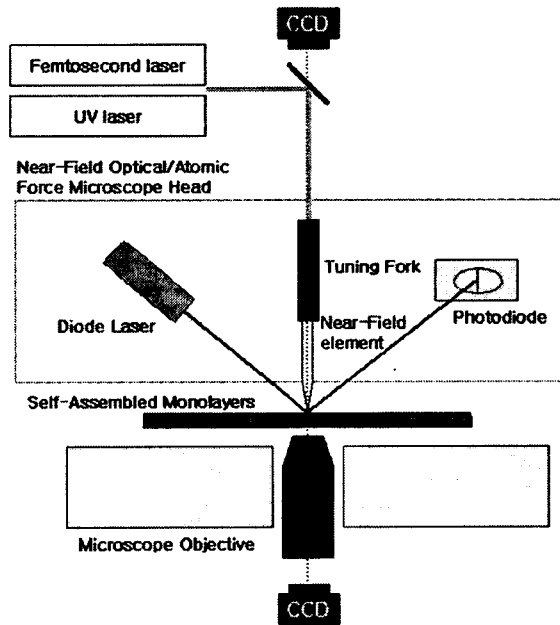


Fig. 3 Schematic diagram of femtosecond laser coupled NSOM Patterning

이때 펨토초레이저를 시편까지 전송하기 위하여 광섬유를 사용하지 않고 나노 피펫을 사용하였다. 펨토초레이저의 경우 중심파장의 범위가 넓기 때문에 매질을 통과할 때 파장에 따른 굴절율의 차이로 군속도분산(Group Pulse Dispersion)을 일으켜 펨토초의 특성을 잃어버리게 된다. 그러므로 펨토초의 펄스가 늘어나는 것을 막기 위하여 가능한 반사형 광학계를 사용하며 광파이버 대신에 내부가 비어있는 나노피펫을 사용하였다. 근접장 광의 세기는 핀홀(aperture)의 끝에서 멀어질수록 급격하게 감소하여 50nm이하의 간극을 유지해야 광학적 측정 및 패터닝이 가능하다.

또한 UV 영역에 민감하게 반응하는 폴리머 계열의 시료를 사용하여 리소그래피를 시도하기 위해

기존에 사용했던 펄초 레이저 광원 외에 UV 영역의 레이저를 추가하였다. 준비한 레이저는 Big Sky Laser Technologies 사의 Brilliant Ultra 라는 모델이며 266 nm 파장에서 펄스당 최대출력을 4 mJ 까지 낼 수 있으며 최대 20 Hz 의 주파수를 가지는 Pulsed Nd:YAG Laser 이다. 펄스당 에너지가 높기 때문에 UV sensitive PR 또는 SAMs 시료의 반응에 충분한 에너지를 공급할 수 있다.

UV laser를 NSOM 프로브에 전달하고, NSOM System의 나노구동헤드를 사용하여 미소구동 시킴으로써 원하는 형태의 패턴을 시료 위에 형성시킬 수 있다. Nanonics사의 NSOM-100 Head와 200 nm aperture의 NSOM Probe 가 사용되었다.

III. 결과 및 고찰

펄초레이저와 마이크로 피펫을 광 커프링한 뒤 시편과의 간격을 10nm정도로 일정하게 유지하기 위하여 AFM의 방식으로 나노피펫을 시편에 접근하여 패터닝을 수행하였다. 이때 얻어진 패턴의 측정결과를 Fig. 4에 도시하였다.

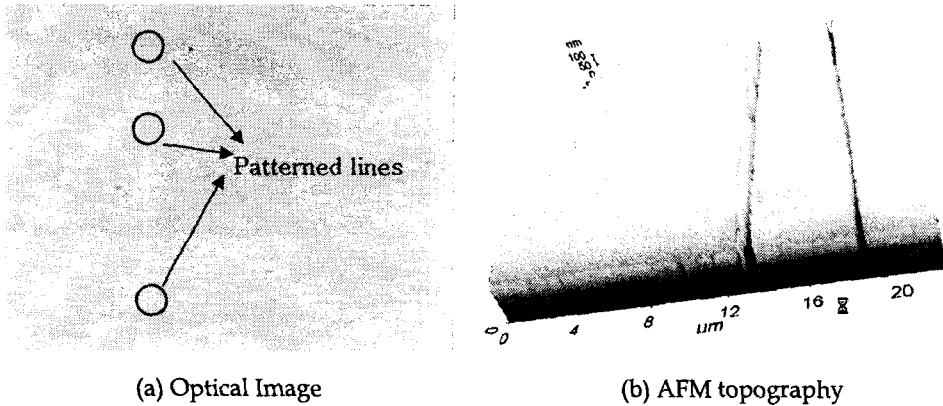


Fig. 4 Nanoscale patterning results on Au substrates

위의 결과에서 보는 바와 같이 700nm의 편흔을 갖는 나노피펫을 이용하여 400nm의 선폭을 얻을 수 있었다. 이러한 방법으로 나노 피펫의 크기를 400nm, 200nm의 순으로 낮추어 가면 100nm이하의 선폭을 얻는 것도 가능할 것으로 보여진다.

본 연구의 방법은 기존의 자외선 광 리소그래피에서 소요되는 마스크의 제작비용이 들지 않으며, Deep UV 영역의 레이저는 가스레이저로 유지비가 많이 드는 단점을 고체레이저인 펄초 레이저로 극복할 수 있다. 또한 펄초 레이저의 self-focusing 효과에 의하여 집광 빔의 사이즈를 렌즈에 의한 빔 반경보다 작게 할 수 있어 더 미세한 패턴을 얻는데 유리한 장점을 가지고 있다. 또한 원하는 형상의 디자인을 쉽게 바꿀 수 있어 임의의 화학적 구조 및 입체구조물의 제작을 쉽고 빠르게 구현 하는 게 가능하다. 에칭을 하여 모재를 식각하지 않고 다른 종류의 thiol용액에 산화된 시편을 넣어서 레이저 조사된 부분만 다른 thiol이 올라가도록 하여 이종(異種) SAMs 패터닝이 가능함은 이미 발표한 바 있다⁶. 이러한 방법으로 바이오 물질의 검출을 할 수 있는 유기막 패터닝을 나노스케일로 만드는 응용에 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

또한 UV레이저를 적용하여 형성한 CMPI 시편위의 라인 패턴은 Fig.5와 같다. 평균적인 선폭은 약 100 nm 내외이며 이는 정확히 probe 의 aperture size 와 동일하다. 본 리소그래피 실험은 Non-contact 모드에서 수행하였고, 펄스당 약 1 J의 에너지(NSOM System 진입직전 기준)가 사용되었으며, pixel 당 추정되는 노출시간(exposure time)은 약 300 ms, 스캔영역은 약 82 micron by 82

micron이며, 라인당 256개의 pixel을 정의하여 패턴을 형성하였다. 이러한 광-재료 상호작용의 형상은 UV와 폴리머 재료를 사용하여 lithography 실험을 수행하여 위쪽으로 돌출한 형태의 패턴을 형성시킨 다른 연구그룹의 결과와 유사하다.⁵

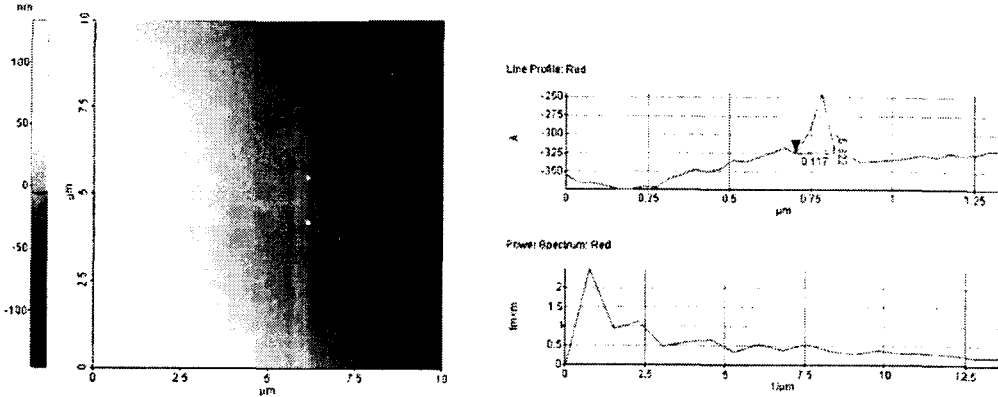


Fig.5(a) AFM Image of line pattern and (b) Measurement of line width

IV. 결론

펨토초 레이저를 이용하여 자기조립박막에 조사함으로써 유기막의 광산화반응과 화학적 에칭을 연계한 패터닝 방법을 개발 하였다. 또한, 근접장현미경에 빔을 접속하는 근접장 리소그래피 방법으로 Gold 모재의 나노스케일 패터닝을 실현하였다. 레이저를 직접 SAMs에 조사함으로써 마스크 없는 직접 가공이 가능하였으며, 또한, 기존의 관련 문헌에서와 같이 200nm 영역의 단파장이 아닌 800nm 의 장파장 영역의 광원을 펨토초 장비를 사용하여 SAMs에 조사하여도 본 연구결과와 같은 submicron 선폭의 초미세 패턴을 형성할 수 있었다.

또한 클로로메틸 폴리이미드를 리지스트로 사용하여 레이저 포토 패터닝을 수행하여 국부적인 미세패턴을형성시켰다. 이는 나노프롭 기술을 이용하게 되면 UV레이저를 이용한 미세구조물에 관한 최근 연구결과⁵에서와 같이 레이저를 직접 시료에 조사함으로써 마스크 없는 직접 가공이 가능하다는 것을 보여주고 있으며, 또한, 레이저 조사 후 현상 등의 후속작업이 불필요한 자기현상 (self-developing) 의 특징을 장점으로 함으로써 노광 공정을 단축시켜 보다 효율적인 노광 기술 개발을 위한 응용에 적용 가능할 것으로 기대된다.

V. 참고문헌

1. S. Sun, et al : Nanoscale molecular patterning fabricated by using scanning near-field optical lithography, J. Am. Chem. Soc., 124, pp.2414-2415, (2002)
2. <http://www.zurich.ibm.com> (Zurich Research Lab.)
3. M. Lewis, and M. Tarlov : Study of the photooxidation process of self-assembled alkanethiol monolayers, J. Am. Chem. Soc., 117, pp.9574-9575, (1995)
4. S. Katayama et al : Structures induced in polysilane and thin polysilane layer coated polymer films by irradiation of femto-second laser pulse, Chem. Phys. Lett., 373, pp.140-145. (2003)
5. F. H'dhili, et al : Nano-patterning photosensitive polymers using local field enhancement at the end of apertureless SNOM tips, Journal of Microscopy, 209, pp.214-222, (2003)