

근접장현미경을 이용한 폴리머박막 나노리소그래피 공정의 특성분석

권상진*(광주과학기술원 기전공학과), 김필규(광주과학기술원 기전공학과),
장원석(한국기계연구원 나노공정그룹), 정성호(광주과학기술원 기전공학과)

Characteristics of Nanolithography Process on Polymer Thin-film using Near-field Scanning Optical Microscope

S. J. Kwon(Dept. of Mechatronics, GIST), P. K. Kim(Dept. of Mechatronics, GIST),
W. S. Chang(Nanoprocess Group, KIMM), S. H. Jeong(Dept. of Mechatronics, GIST)

ABSTRACT

The shape and size variations of the nanopatterns produced on a positive photoresist using a near-field scanning optical microscope(NSOM) are investigated with respect to the process variables. A cantilever type nanoprobe having a 100nm aperture at the apex of the pyramidal tip is used with the NSOM and a He-Cd laser at a wavelength of 442nm as the illumination source. Patterning characteristics are examined for different laser beam power at the entrance side of the aperture(P_m), scan speed of the piezo stage(V), repeated scanning over the same pattern, and operation modes of the NSOM(DC and AC modes). The pattern size remained almost the same for equal linear energy density. Pattern size decreased for lower laser beam power and greater scan speed, leading to a minimum pattern width of around 50nm at $P_m=1.2\mu W$ and $V=12\mu m/s$. Direct writing of an arbitrary pattern with a line width of about 150nm was demonstrated to verify the feasibility of this technique for nanomask fabrication. Application on high-density data storage using azopolymer is discussed at the end.

Key Words : Nanolithography(나노리소그래피), Nanopatterning(나노패터닝), Near-field(근접장), Nanodot(나노점), Nanoprobe(나노프로브), NSOM(근접장현미경)

1. 서론

나노프로브를 이용한 기술은 본격적으로 개발되고 있는 나노기술의 핵심으로서 나노패턴 및 디바이스의 제작/분석, 초고밀도 정보저장기기, 원자/분자조작을 통한 신소재개발, 센서 및 액츄에이터 등 다양한 분야에서 응용될 것으로 예측되고 있다. 특히 나노패턴 제조의 분야에서 근접장현미경(near-field scanning optical microscope)을 이용한 근접장 리소그래피에 의한 나노패턴 제조공정은 나노프로브가 시료표면을 주사하면서 프로브의 개구(aperture)에서 발생하는 근접장에 의해 시료에 광경화, 광화학적인 변화를 야기하여 패턴을 제조할 수 있는 것으로 반도체공정에서 요구되는 마스크의 준비 없이 직접 시료표면에 미세한 나노패턴을 제조할 수 있

다는 것과 전자빔공정(electron beam lithography)과 같이 진공이라는 특수한 작업환경이 아닌 대기중에서 공정이 가능하다는 점, 나노프로브를 사용함으로써 광원의 회절한계에 영향을 받지 않으면서도 광학적인 방법으로 패터닝이 가능하다는 장점등으로 인해 주목을 받고 있다. 현재까지 근접장 리소그래피방법에 의해 제조된 연구결과들로는 광감광제(photoresist)에 제조된 광격자(photonic crystal)[1], 아조-졸겔 박막상에 제조된 나노점어레이[2], 복합금속박막(composite metal thin film)상에 제조된 금속산화구조(metal oxide structure)[3], 염료가 첨가된 폴리머박막(dye-doped polymer)에 제조된 나노선[4], 광변색성(photochromic)시료에 제조된 광기록마크(optical recording mark)[5]등이 있다. 이렇게 근접장에 의한 리소그래피는 나노크기의 광학적 패터닝이

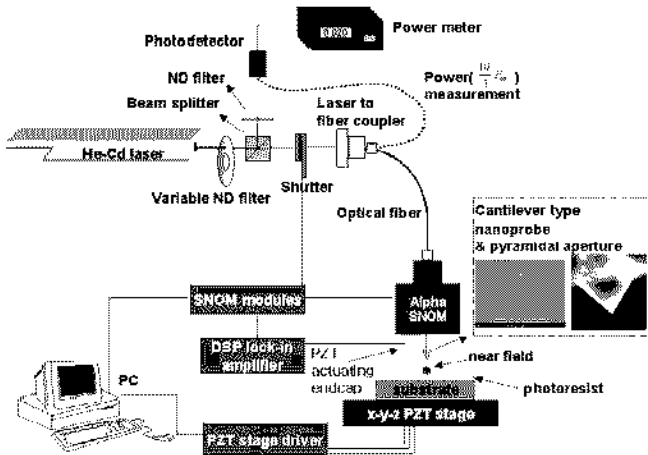


Fig.1 Experimental setup for the near-field nanolithography using a near-field scanning optical microscope.

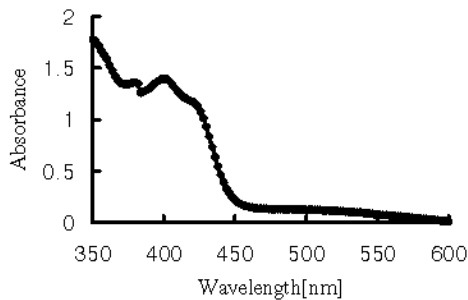


Fig.2 Absorbance of the photoresist (DPR-i5500) measured with a spectrometer.

가능하나 직접묘화방식이기에 본질적으로 낮은 공정효율(throughput)을 가질 수 밖에 없어서 이 부분에 있어서 병렬프로브어레이법 등을 통한 생산성 향상이 필요할 것으로 보여진다. 그러나 소규모 다 품종으로 미세패턴의 요구가 있을 경우 근접장 리소그라피는 매우 효율적인 패턴닝방법으로 채용될 수 있을 것으로 기대되고 있는 형편이다.

이와 같은 특성을 가지는 근접장 리소그라피 공정에 대한 연구와 관심이 점차 증대되고 있는 가운데 제조사의 분해능이나 패턴형상 및 크기등에 대한 연구는 아직 완전히 확립이 안 되어 있는 것으로 여겨지고 있다. 이에 본 연구에서는 피라미드형상의 개구가 있는 나노프로브를 이용하는 근접장현미경(alpha SNOM, WITec)을 이용하여 광감광제상에 근접장 리소그라피를 통해 나노패턴들을 제조하고 분석고찰하여 근접장나노리소그라피 공정시의 특성을 살펴보았다. 공정변수로 나노프로브로 조사되는

레이저빔의 출력(P_m), 시편표면에 대한 나노프로브의 이송속도(V), 근접장현미경의 접촉모드(DC) 비접촉모드(AC)등을 선정하여 이들 공정변수가 제조된 패턴의 선폭, 깊이등에 미치는 영향을 조사하고, 임의형상의 나노패턴제조를 통해 근접장 나노리소그라피공정의 나노소자제조 응용가능성을 보였다. 마지막으로 아조폴리머상에 나노점을 제조하므로 대용량데이터저장장치로의 응용가능성을 제시하였다.

2. 실험

Fig.1 은 실험장치의 개략도를 보여준다. He-Cd CW 레이저(파장 441.6nm, 최대출력 130mW, TEM₀₀ mode)가 광원으로 사용되었고 빔의 출력을 조절할 수 있도록 레이저의 출력부에 필터(neutral density filter)를 설치하였다. 광섬유로 입사되기전 레이저빔은 빔스플리터(beam splitter)에 의해 경로가 나뉘어 한 개의 빔은 광섬유로 입사되고 다른 한 개의 빔은 광검출기(photodetector)로 입사시켜, 광섬유로부터 출사되는 레이저빔의 출력값과 비교보정하여 실험중 레이저빔의 출력을 조절할 수 있도록 하였다. 광섬유를 통해 출사되는 레이저빔은 근접장현미경 내부의 광학계를 거쳐서 나노프로브의 피라미드개구부로 조사된다. 제조하고자 하는 패턴의 모양에 따라 빔을 차단하거나 보낼 수 있도록 전자기서터를 레이저-광섬유 커플러의 앞부분에 설치하였다. 나노프로브는 캔틸레버형으로서 끝단에 피라미드 모양의 개구부를 가지며 개구의 직경은 전자현미경(scanning electron microscope)으로 측정한 결과 약 100nm 였다. 근접장현미경은 접촉모드와 비접촉모드로의 작동이 모두 가능하다.

패터닝소재로는 다파장 양성감광제(DPR-i5500, 동진세미캠)를 이용하였다. Fig.2 는 DPR-i5500 의 흡수도곡선으로서 자외선 영역에서 민감하면서 442nm 영역에서도 어느정도의 흡수가 일어남을 알 수 있다. 기판으로는 Si 웨이퍼(100)를 사용하였다. 시편의 준비과정은 다음과 같다. 우선 기판과 감광제의 흡착력을 높이기 위해 HMDS 를 기판에 스펀 코팅(spincoating: 2000rpm 5 초, 4000rpm 35 초)하여 대류오븐(convection oven)에서 굽기(110℃ 10 분)를 하였다. HMDS(hexamethyldisilane)코팅 및 굽기가 끝난 기판에는 감광제를 스펀 코팅(2000rpm 5 초, 4000rpm 35 초)하여 대류오븐에서 굽기(110℃ 20 분)하였다. 이렇게 준비된 감광제박막의 두께는 박막두께측정기(alpha step 500, KLA Tencor co.)로 측정한 결과 약 1μm 였다. 감광제 두께 전체에 걸쳐서 미세한 패턴을 제조하기 위해서는 감광제의 두께를 줄여야 하는데 감광제를 용제(tetra hydro furan)와 배합하여

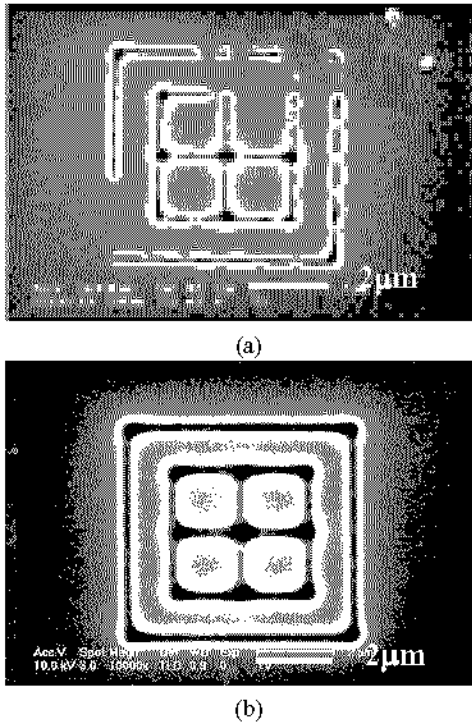


Fig. 3 Patterning results for (a) noncontact(AC) and (b) contact(DC) operation modes of the NSOM. Experimental conditions are (a) $P_m=10\mu W$, $V=4\mu m/s$ and (b) $P_m=15\mu W$, $V=6\mu m/s$.

스핀코팅함으로써 100nm 이하의 두께를 얻을 수 있었다.

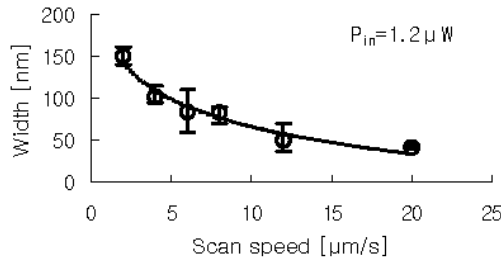
감광제에 대한 리소그라피는 나노프로브를 통해 근접장을 시편에 조사하며 시편이 장착된 이송계(piezo stage)를 움직여 원하는 형상이 감광제에 제조되도록 하였고 이 때 레이저빔 출력과 이송속도등을 변화시켜가며 리소그라피를 하여 이들 공정 변수들의 변화에 따라 패턴의 선폭과 깊이의 변화가 있도록 하였다. 근접장 리소그라피가 끝난 시편은 측정시 근접장에 의한 패턴부를 용이하게 찾을 수 있도록 나노프로브를 거치지 않고 대물렌즈에서 직접 조사되는 레이저를 이용해 근접장에 의한 패턴부 주변에 50~70 μm 크기의 패턴을 수 개 제조하였다. 이렇게 리소그라피가 끝난 시편은 현상액(developer)에 1 분간 현상하여 리소그라피에 의해 화학적성질이 변한 영역을 제거하고 순수(deionized water)로 세정하였다. 나노프로브의 근접장에 의한 감광제시편의 패턴제조 여부는 광학현미경을 통하여 일차로 확인하고, 전자현미경과 원자간력현미경(atomic force microscope)을 이용하여 패턴너부의 선폭과 깊이를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

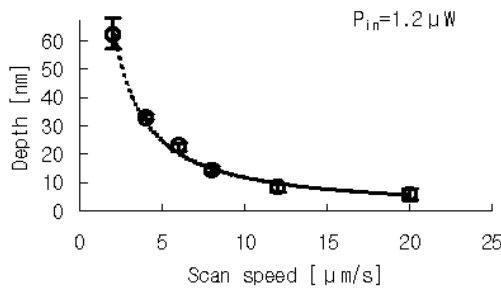
근접장현미경은 나노프로브와 시편사이의 간극을 조절하는 방법에 따라 접촉모드와 비접촉모드로 운용될 수 있다. 접촉모드에서는 나노프로브가 시료에 근접하였을 때 나노프로브와 시료사이에 작용하는 반발력에 의해 나노프로브가 흰 상태를 유지하면서 시편표면을 주사(scanning)해 가는 것으로서 거의 접촉상태에 있다. 반면 비접촉모드란 피에조 구동기를 이용하여 나노프로브를 고유진동수로 가진시켜 나노프로브와 시편사이의 거리에 따라 진동하는 나노프로브의 진폭과 위상이 변하는 것을 측정하여 시편과의 거리를 일정하게 유지하는 방법으로서 부드러운 시편을 측정 또는 가공하는데 적합한 방법이다.

이러한 접촉모드와 비접촉모드가 근접장 리소그라피에 의해 제조된 패턴의 선폭과 깊이에 미치는 영향을 살펴보고자 테스트시편을 제조하여 비교해 보았다. Fig.3 에서 볼 수 있듯이 비접촉모드의 경우 패턴이 일정하게 생기지 않고 부분부분 끊기는 현상이 발생하였다. 이는 나노프로브의 진동에 의해 나노프로브와 시편사이의 거리가 변화하면서 리소그라피가 이루어졌기에 나노프로브에서 시편으로 도달하는 근접장에너지가 변화함으로써 인하여 발생한 것으로 보여진다. 근접장의 강도(intensity)는 개구끝단에서 발생후 개구에 수직방향으로 지수함수적으로 감소하고 50~100nm 정도의 영역에서 거의 소멸된다는 것을 생각할 때 근접장의 에너지가 충분히 공급되지 않음으로 인해 끊어진 패턴이 생긴 것으로 유추된다. 반면 접촉모드의 경우 패턴의 끊어짐이 없이 균일하게 제조가 이루어졌음을 확인할 수 있다. 이 결과로부터 광감제에 대한 근접장 리소그라피의 경우 접촉모드가 더욱 적합한 방법임을 알 수 있다. 이에 이후 실험은 모두 접촉모드상태에서 수행되었다.

근접장 리소그라피에서는 감광제로 투입되는 근접장에너지에 의해 시료의 광화학반응이 야기되어 패턴이 제조되기에 공정에 가장 큰 영향을 끼치는 요소는 감광제로 투입되는 에너지의 양이라고 유추할 수 있다. 곧 감광제로 투입되는 에너지의 양이 증가할수록 광화학반응이 야기된 영역의 부피도 근접장이 조사된 부분을 중심으로 증가하게 되어 패턴의 선폭과 깊이가 커지게 되는 것으로 볼 수 있는 것이다[6]. Fig.3(b)에 제시된 것과 같은 모양의 패턴을 제조하면서 관찰하였을 때 일반적으로 레이저빔의 출력이 감소하고 이송속도를 증가시킬수록 예측한 바와 같이 패턴의 선폭과 깊이가 줄어드는 것으로 나타났다. 그런데 이러한 선폭과 깊이 의 제어를 통해 근접장 리소그라피를 이용하여 실리콘과 같은 기판에 나노구조제조가 가능하기 위해



(a)

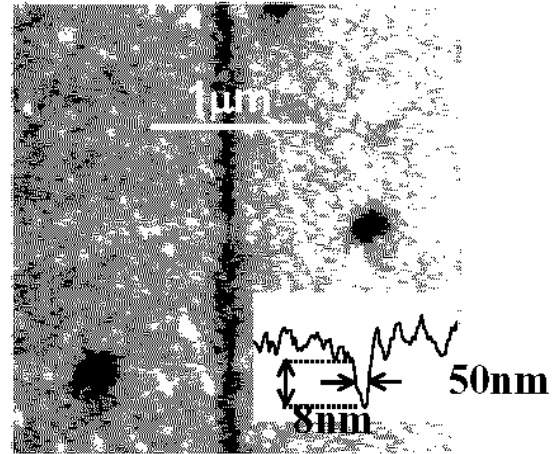


(b)

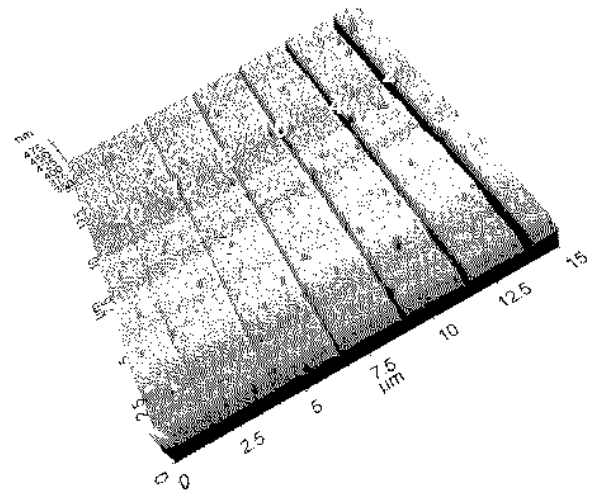
Fig. 4 Variation of the pattern width, (a), and depth, (b), for increasing scan speed at a constant laser beam power. The actual values of the power for each data point are 2, 4, 6, 8, 12, 20 $\mu\text{m/s}$.

서는 기관의 식각이 가능하도록 리소그래피에 의해 화학적성질이 바뀌어 제거되는 감광제의 영역이 기관표면에까지 도달해야 한다.

이렇게 감광된 영역의 깊이를 증가시키기 위해서 동일한 패턴에 대하여 반복이송(multi scan)을 통해 근접장 리소그래피를 수행하여 보았으나 반복이송횟수가 많아짐에 따라 감광제에 대한 에너지의 투입량이 많아지므로 패턴의 깊이와 폭이 동시에 증가하여 공간정밀도(spatial resolution)가 떨어지는 것으로 나타났다. 이에 반복이송에 의한 패턴제조는 나노마스크 제조에 있어 적합한 방법이 아닌 것으로 결론내리고 다른 접근방법으로 공간정밀도는 유지한채 패턴의 깊이만을 감소시키기 위하여 감광제의 두께를 줄이는 방법에 대하여 검토해 보았다. 감광제의 두께가 얇으면 패턴의 깊이가 얕아지고 따라서 선폭 또한 작게 유지할 수 있기 때문이다. 감광제의 코팅두께를 얇게 하기 위하여 용제로 THF(tetra hydro furan)를 감광제와 배합하여 감광제의 막두께를 약 65nm 로 줄일 있었다. 이 때의 표



(a)



(b)

Fig. 5 (a) Three-dimensional AFM image of the nanopatterns produced for different scan speed of the probe at constant laser power of 1.2 μW . The numbers on the figure represents the scan speed in $\mu\text{m/s}$. (b) Enlarged AFM image of the pattern for $V=12\mu\text{m/s}$. The pattern is clear and uniform along its length.

면의 평균조도는 약 1.9nm 였다. 이렇게 준비된 감광막을 이용하여 공정변수에 대한 패턴의 크기변화 실험을 수행한 결과가 Fig.4 에 제시되어 있다. Fig.4 는 제조된 패턴의 선폭과 깊이의 변화를 레이저빔의 출력은 고정시킨 채 이송속도를 변화시켜가며 리소그래피를 하였을 때 그 결과를 도시한 그래프로서 이송속도가 감소할수록 패턴의 깊이와 선폭이 거의 반비례적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 감광제로 투입되는 에너지의 경우 속도의 감소와 반비례하여 증가하기 때문으로 풀이된다. 이

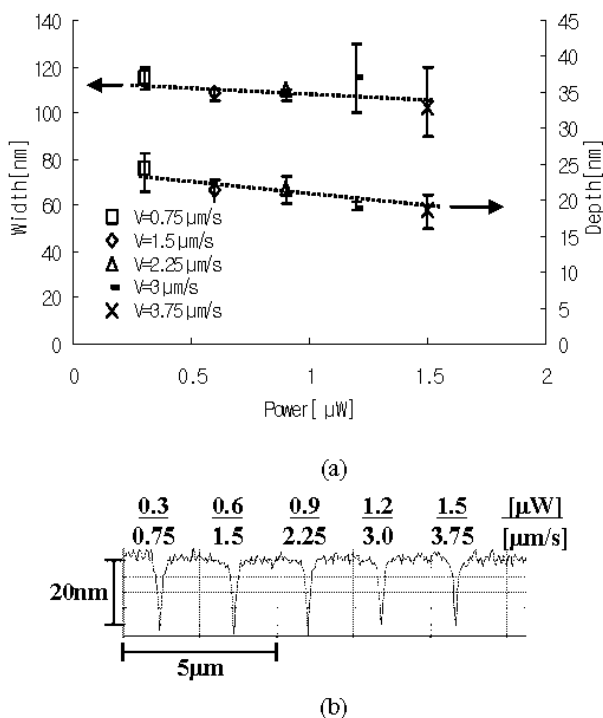


Fig. 6 (a) Size variations of the nanopatterns fabricated at the same energy density (P/V) of 0.4 (b) Cross-sectional profiles of the pattern corresponding to each of the laser power and scan speed combination for the same linear energy density.

때의 최소선폭과 그 때의 깊이는 이송속도가 12~20μm/s 일 때 선폭 약 40~50nm, 깊이가 약 6~8nm 정도였다. Fig. 5 (a)에 이렇게 제조된 나노선들의 원자간력현미경 그림이 제시되어 있다. Fig. 5 (a)의 나노선들중 12μm/s 에서 제조된 패턴을 확대하여 측정된 원자간력현미경 측정결과(Fig.5(b))를 보면 미세한 패턴이 명확하고 균일하게 제조되었음을 확인할 수 있다. 곧 충분히 감광막의 두께를 얇게 하므로서 사전공정이나 후속공정없이 근접장 리소그래피만을 통하여 간단한 마이크로/나노 소자용 마스크 제조가 가능함을 볼 수 있다.

한편 레이저빔의 출력을 이송속도로 나누면 단위길이당의 에너지 곧 선에너지밀도를 얻을 수 있는데 신뢰성있고 예측가능한 패턴제조가 가능하기 위해서는 선에너지밀도가 동일한 패턴의 경우 선폭과 깊이가 동일해야 한다. Fig.6(a)는 선에너지밀도가 0.4μJ/μm 이 되도록 레이저빔의 출력과 이송속도를 동시에 변화시키면서 리소그래피를 수행하였을 때의 패턴의 선폭과 깊이를 보여주는 것으로서 선폭과 깊이가 각각 110nm 와 23nm 로 거의 비슷하게 유지되고 있음을 볼 수 있다. Fig.6(b)는 원자간력현

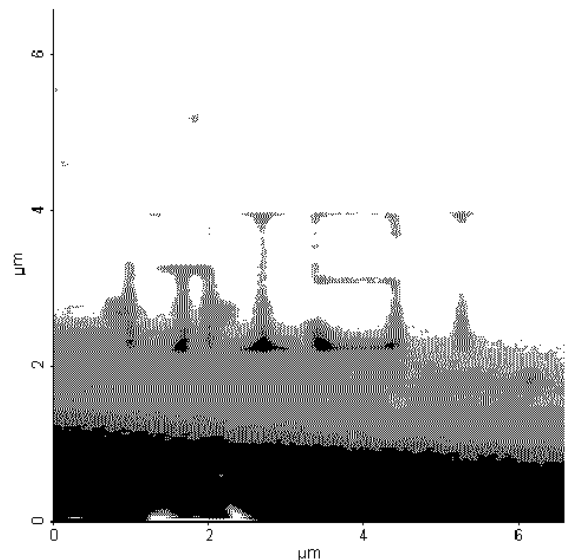


Fig. 7 An example of the direct writing of free patterns using near-field nanolithography. Fabrication conditions are $P_{in}=0.14\mu W$ and $V=1\mu m/s$. The size of the entire pattern is $5\times 1.8\mu m^2$ and the line width and depth are 158 and 28nm, respectively.

미경으로 측정된 패턴의 단면으로서 패턴들의 모양이 비슷함을 볼 수 있다. 이 때의 세장비는 약 0.2였다. 이를 통해 선에너지밀도에 따른 예측가능한 근접장 리소그래피가 가능함을 알 수 있다.

근접장 리소그래피를 통하여 임의형상의 나노패턴제조가 가능하였는데 Fig.7 에 그 결과가 제시되어 있다. Fig.7 은 'GIST' 글자를 근접장 리소그래피한 것으로 패턴의 전체크기는 $5\times 1.8\mu m^2$, 선폭과 깊이는 각각 158nm, 28nm 이다. 그림에서 볼 수 있듯이 선명하고 균일한 패턴이 제조되었다. 이를 통해 나노소자의 원형(prototype)제조 혹은 설계가 빈번히 바뀌면서 적은 수량으로 소자생산이 필요한 곳에 마스크가 필요 없으면서 몇 번만의 공정으로 리소그래피 및 패턴확적이 가능한 근접장 리소그래피방법이 유용하게 응용될 수 있을 것으로 보여진다.

Fig.8 은 근접장 리소그래피를 이용하여 수백나노미터 두께의 아조폴리머(Poly disperse orange-3)[7] 박막상에 2μm 간격으로 제조된 나노점어레이의 AFM 측정결과이다. 아조폴리머는 빛에 노출되면 빛에 노출된 영역의 폴리머의 화학구조가 변하여 빛이 조사되지 않은 영역으로 이동을 하게 되어 움푹 패인 점이 제조되는 성질을 가진 폴리머로서 근접장 리소그래피와 결합하여 나노점의 크기 및 간격을 수십나노미터 수준으로 줄이므로서 대용량데이터저장장치 개발에 응용가능할 수 있을 것으로 기대가 된다.

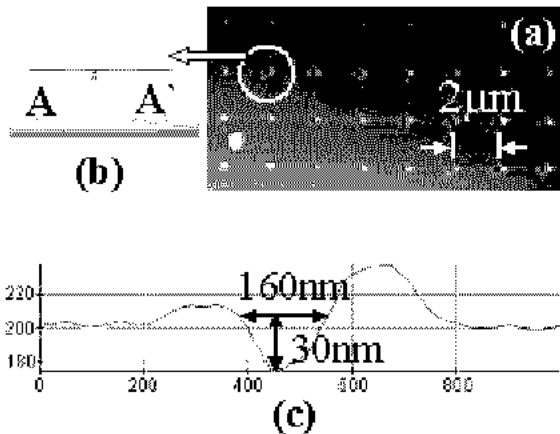


Fig. 8 Nanodot fabrication on azopolymer (a) nanodot array: distance between each dot=2 μ m, $P_m=10\mu$ W, irradiation duration=3,3,3,5,5,5,10,10sec from left to right columns (b) enlarged view of 3sec irradiated dot (c) cross-sectional view(AA') of 3sec irradiated dot: hole width=160nm, hole depth=30nm.

4. 결론

근접장현미경과 441.6nm 파장의 He-Cd 레이저를 광원으로 이용하여 양성광광계상에 2 차원 나노패턴을 근접장 나노리소그래피에 의하여 제조하고 이때의 선폭과 깊이등의 제조특성을 레이저빔출력, 이송속도등의 공정변수들에 대하여 분석고찰하였다. 100nm 크기의 개구를 갖는 캔틸레버모양의 나노프로브를 이용하여 최소선폭 40~50nm, 최소깊이 6~8nm 정도의 나노패턴을 제조할 수 있었다. 제조된 패턴의 선폭과 깊이는 감광제로 투입된 에너지 양에 의해 결정되는 것으로 레이저빔출력이 작을수록 이송속도가 빠를수록 감광제로 투입되는 에너지의 양이 감소하여 작은 선폭과 깊이로 패턴이 제조되었다. 레이저빔의 출력과 이송속도가 변해도 선 에너지밀도가 동일할 경우 패턴의 세장비는 약 0.2 정도로 유지되었다. 임의형상의 제조를 통하여 나노마스크 제조에 근접장 나노리소그래피가 적용가능함을 보였다. 향후 마이크로/나노소자 제작을 위한 마스크 제조의 응용과 나노구조의 직접묘화등에 근접장 나노리소그래피가 효과적으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 아울러 아조폴리머상에의 나노점레이저제작을 통하여 대용량레이저저장장치용 기록장치로의 응용가능성을 보였다.

후기

본 연구는 21 세기 프런티어연구개발사업인 나

노메카트로닉스기술개발사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 근접장현미경의 사용을 지원해주신 광주과학기술원 광특화연구센터에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. Riehn, A. Charas, J. Morgado, F. Cacialli, "Near-field optical lithography of a conjugated polymer", *Applied Physics Letters*, Vol.82, pp.526-528, 2003
2. N. Landraud, J. Peretti, F. Chaput, G. Lampel, J.P. Boilot, K. Lahlil, V.I. Safarov, "Near-field optical patterning on azo-hybrid sol-gel films", *Applied Physics Letters*, Vol.79, pp.4562-4564, 2001
3. T. Onuki, Y. Watanabe, K. Nishio, T. Tsuchiya, T. Tani, T. Tokizaki, "Fabrication and evaluation of nanometer-sized metal oxide structures on composite metal thin films using scanning near-field optical microscope", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 41, pp.6256-6263, 2002
4. Y. Shen, J. Swiatkiewicz, P.N. Prasad, R.A. Vaia, "Hybrid near-field optical memory and photofabrication in dye-doped polymer film", *Optics Communications*, Vol.200, pp.9-13, 2001
5. J.Y. Kim, K.B. Song, K.H. Park, H.W. Lee, E.K. Kim, "Near-field optical recording of photochromic materials using bent cantilever fiber probes", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.41, pp.5222-5225, 2002
6. 이종덕, "실리콘 집적회로 공정기술의 기초 제 3 판", 대영사, pp.336-337, 2002
7. S. Choi, K.R.Kim, K.Oh, C.M.Chun, M.J.Kim, S.J.Yoo, D.Y.Kim, "Interferometric inscription of surface relief gratings on optical fiber using azo polymer film", *Applied Physics Letters*, Vol.83, pp.1080-1082, 2003