

# 근접장나노리소그래피를 이용한 광폴리머박막상의 나노패터닝

## Nanopatterning of photosensitive thin-polymer films using near-field nanolithography

광주과학기술원 기전공학과 권상진, 정성호  
한국기계연구원 나노공정그룹 장원석  
광주과학기술원 신소재공학과 천채민, 김동유

### I. 서론

나노프로브를 이용한 기술은 본격적으로 개발되고 있는 나노기술의 핵심으로서 나노패턴 및 디바이스의 제작/분석, 초고밀도 정보저장기기, 원자/분자조작을 통한 신소재개발, 센서 및 액츄에이터등 다양한 분야에서 응용될 것으로 예측되고 있다 특히 나노패턴 제조의 분야에서 근접장현미경(near-field scanning optical microscope)을 이용한 근접장나노리소그래피에 의한 나노패턴 제조공정은 나노프로브가 시료표면을 주사하면서 프로브의 개구(aperture)에서 발생하는 근접장에 의해 시료에 광화학적인 변화를 야기하여 패턴을 제조할 수 있는 방법으로 포토리소그래피공정에서 요구되는 마스크의 준비 없이 직접 시료표면에 미세한 나노패턴을 제조할 수 있다는 것과 전자빔공정(electron beam lithography)과 같이 진공이라는 특수한 작업환경이 아닌 대기중에서 공정이 가능하다는 점, 나노프로브에 광을 유도하여 시료표면에 근접장을 조사하여 패터닝을 함으로써 광원의 회절한계를 극복하여 광학적인 방법으로 패터닝이 가능하다는 장점등으로 인해 주목을 받고 있다 [1] 그러나 근접장에 의한 리소그래피는 직접묘화방식이기에 본질적으로 낮은 공정효율(throughput)을 가질 수 밖에 없어서 이 부분에 있어서 병렬프로브어레이법 등을 통한 생산성 향상의 보완이 필요한 분야이다

본 연구에서는 병렬프로브어레이로의 개발이 용이한 캔틸레버 모양의 나노프로브를 이용하여 광폴리머박막상에 수십~수백나노미터크기의 나노패턴을 제조하고 제조된 패턴을 마스크로 활용하여 실리콘기판에 나노홈(nanogroove)을 제조함으로써 근접장나노리소그래피공정의 응용에 의한 나노소자제조의 가능성을 보였다

### II. 실험방법

근접장현미경은 캔틸레버형 나노프로브를 사용하는 alpha-SNOM(Witec Co)이, 광원으로는 He-Cd CW 레이저(파장 441.6nm, 최대출력 130mW, TEM00 mode)가 사용되었다. 빔의 출력을 조절할 수 있도록 레이저출력부에 필터(neutral density filter)를 설치하였다. 광섬유로 입사되던 레이저빔은 빔스플리터(beam splitter)에 의해 경로가 나뉘어 한 개의 빔은 광섬유로 입사되고 다른 한 개의 빔은 광검출기(photodetector)로 입사되므로써 광섬유로부터 출사되는 레이저빔의 출력값과 비교보정하여 실험중 레이저빔의 출력을 조절할 수 있도록 하였다. 광섬유를 통해 출사되는 레이저빔은 근접장현미경내부의 광학계를 거쳐서 나노프로브의 피라미드개구부로 조사된다. 제조하고자 하는 패턴의 모양에 따라 빔을 차단하거나 보낼 수 있도록 전자기서터를 레이저-광섬유 커플러의 앞부분에 설치하였다. 나노프로브는 캔틸레버 끝단에 피라미드 모양의 개구부를 가지며 개구부끝의 개구직경(aperture diameter)은 전자현미경(scanning elect-

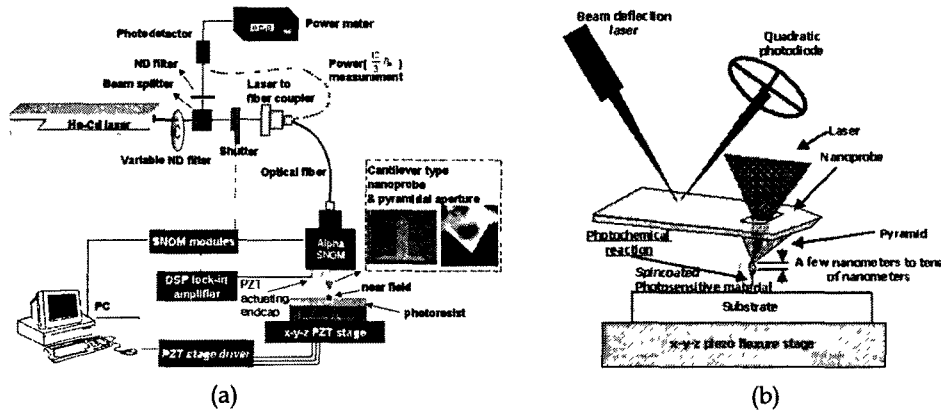


Fig 1 Experimental setup for near-field nanolithography (a) schematic diagram (b) magnified view of cantilever type nanoprobe

ron microscope)으로 측정된 결과 약 100~150nm였다

패터닝소재인 광폴리머로는 다파장 양성감광제(DPR-15500, 동진세미켄)와 아조폴리머(PDO-3, Poly disperse orange-3)를 이용하였다. 기판으로는 (100) 및 (110) Si 웨이퍼를 사용하였다. 양성감광제시편의 준비는 우선 HMDS(hexamethyldisilane)를 기판에 스핀코팅(2000rpm 5초, 4000rpm 35초) 및 대류식오븐(convection oven)에서 굽기(110°C 10분)를 한 후 코팅두께 감소를 위해 용제(tetrahydrofuran)와 배합한 양성감광제를 스핀코팅(2000rpm 5초, 4000rpm 35초) 및 대류식오븐(convection oven)에서 굽기(110°C 10분)를 하여 100nm 이하의 양성감광제 시편을 준비할 수 있었다. 아조폴리머시편의 경우, 과립형태의 아조폴리머를 사이클로펜타논(cyclopentanone)에 10wt %로 용해시켜 0.2μm 필터에 거른 후 실리콘웨이퍼상에 스핀코팅(2000rpm 5초, 4000rpm 35초)을 하고 대류오븐에서 굽기(80°C 1시간)를 하여 준비하였다.

감광제의 경우 측정시 근접장에 의한 패턴부를 용이하게 찾을 수 있도록 근접장리소그라피를 통하여 나노패턴을 제조후 나노프로브를 거치지 않고 대물렌즈에서 시편에 직접 조사되는 레이저를 이용해 근접장 패턴부 주변에 70μm 크기의 패턴을 수 개 제조하였다. 리소그라피가 끝난 시편은 현상액(developer)에 1분간 현상하여 화학적성질이 변한 영역을 제거하고 순수(deionized water)로 세정하였다. 아조폴리머시편의 경우는 미리 패터닝영역이 표시되어 있는 시편을 이용하여 그 영역안에 패터닝을 하므로써 측정시 패턴을 찾을 수 있도록 하였다.

### III. 결과 및 고찰

근접장에 의한 나노리소그라피 공정은 근접장에너지에 의해 광폴리머의 광화학반응을 야기시켜 패터닝을 하는 것으로서 시료에 입사되는 에너지의 크기에 의해 패턴의 정밀도가 결정된다. 접촉모드에서 나노프로브의 개구부로 입사되는 레이저빔의 출력(P)을 고정시킨채 PZT이송계의 이송속도(V)를 변화시켰을 때 감광제단면의 변화를 보면 (Fig 1) 이송속도가 느릴 수록, 곧 감광제로 투입되는 에너지의 양이 증가할수록 광화학반응이 야기된 영역의 부피도 근접장이 조사된 부분을 중심으로 증가하게 되어 패턴의 선포와 깊이가 증가하는 것을 볼 수 있다. 단면적변화의 측면에서 이송속도가 두 배로 증가하면 단면적의 넓이는 절반으로 줄어드는 것을 2μm/s 와 4μm/s 의 단면형상을 통해 확인할 수 있으며 이를 통해 감광제로 투입되는 에너지의 양에 비례해서 패턴부의 크기는 변함을 알 수 있다. 실험에 사용된 나노프로브의 개구

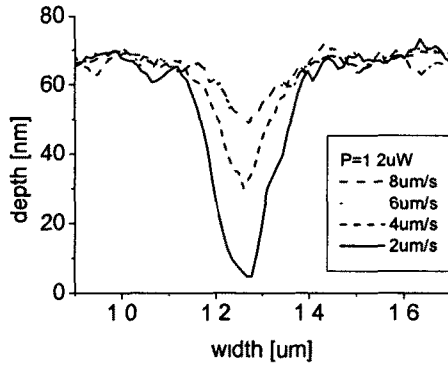


Fig 2 Variation of the pattern width and depth of photoresist for increasing scan speed at a constant laser beam power,  $P=1.2\mu\text{W}$

크기가 100~150nm 정도임을 고려할 때 더욱 작은 개구를 가지는 나노프로브를 사용하고 감광제로 투입되는 에너지양의 제어를 통하여 더욱 미세한 나노패턴 제조가 가능할 것으로 사료된다

이송속도제어와 나노프로브로 입사되는 레이저빔의 출력제어등을 통해 근접장리소그라피에 의하여 감광제상에 어레이 형태의 주기적인 선과 점을 제조하는 실험을 수행하였다 선어레이와 점어레이 모두 500nm의 간격으로 리소그라피를 수행하였다 Fig 3는 제조된 패턴들의 AFM 측정결과로서 균일하고 주기적인 형상의 선어레이와 점어레이가 제조되었음을 볼 수 있다 전체공정시간이 수분이고 대기중에서 공정이 가능하며 이송계제어를 통하여 임의형상의 패터닝도 가능하므로 근접장리소그라피 방법은 장차 나노구조제조에 효율적인 방법으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다

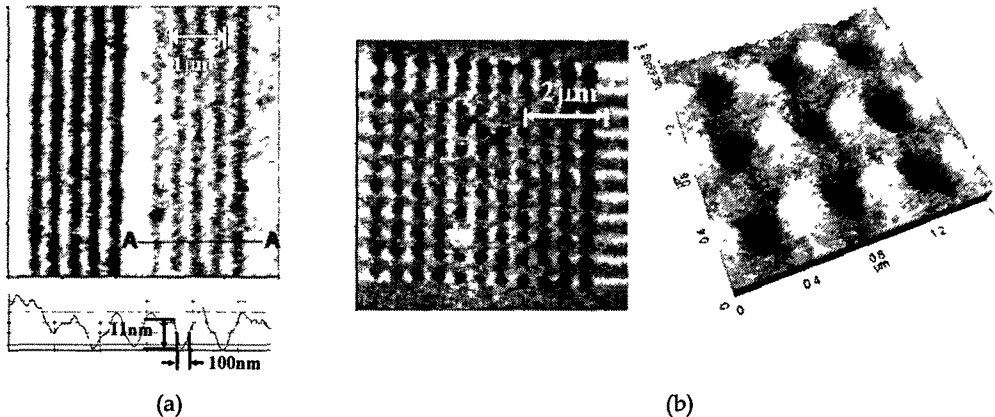


Fig 3 Line and dot patterns produced on photoresist (a) AFM image of line array Line period  $p=500\text{nm}$ , experimental conditions are  $P=2\mu\text{W}$ ,  $V=10\mu\text{m/s}$  for left 5 lines and  $V=20\mu\text{m/s}$  for right 5 lines (b) AFM image of  $11 \times 11$  dot array, period= $500\text{nm}$ ,  $P=2\mu\text{W}$ , irradiation time  $t=0.02\text{sec}$  except for the 1st row( $t=0.04\text{sec}$ ), average dot diameter(width) $\approx 223\text{nm}$ , average dot depth $\approx 36\text{nm}$

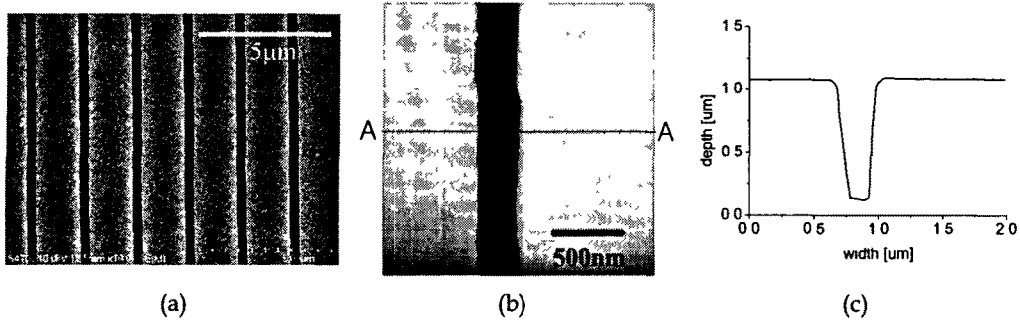


Fig 4 High aspect ratio silicon nanogrooves using near-field nanolithographed pattern as an etch mask (a) SEM image (b) AFM measured single nanogroove using high aspect ratio AFM tip (c) cross-section of nanogroove along A-A of (b)

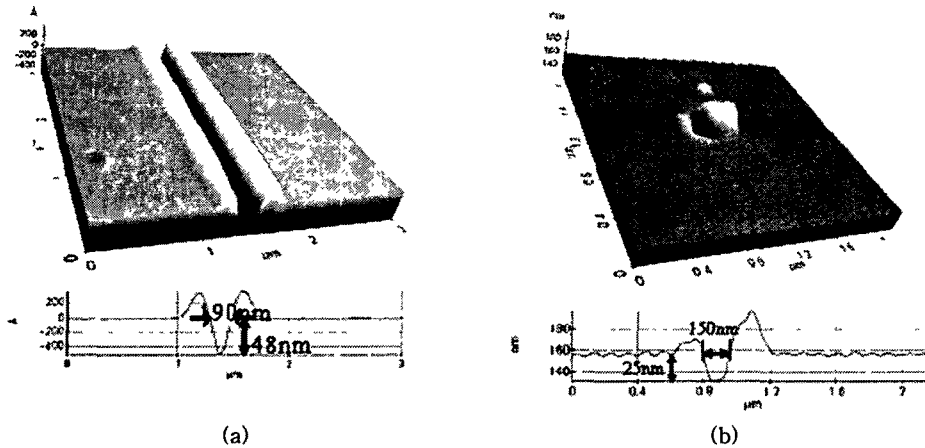


Fig. 5 Line and dot patterns produced on azopolymer (a) single line,  $P=12\mu W$ ,  $V=0.02\mu m/s$ , scanning parallel to cantilever (c) single dot,  $P=10\mu W$ , 3sec irradiation

한편 근접장에 의해 제조된 패턴을 마스크로 활용하여 실리콘기판에 나노구조물을 제조하는 실험을 수행하므로써 근접장리소그래피를 응용한 기능성나노소자제작의 가능성을 살펴보았다. 근접장리소그래피에 의해 감광제에 패턴을 제조한후 건식식각을 통해 감광제하단의 습식식각 마스크인 실리콘질화막을 제거하고 습식식각을 통해 실리콘질화막이 제거된 부분을 따라 실리콘기판이 식각되도록 하였다. 고세장비의 구조물을 얻기 위하여 이론적으로 수직식각이 가능한 (110) Si 웨이퍼를 기판으로 사용하였고, KOH 습식식각을 통해 고세장비의 식각이 가능하도록 KOH 용액에 전지는 실리콘질화막( $Si_3N_4$ )을 LPCVD (lower pressure chemical vapor deposition) 법에 의해 10nm 정도의 두께로 증착하였다. 감광제의 두께는 60~70nm 정도로 하였고, 건식식각은 RIE(reactive ion etching) 장비에서  $O_2$  가스유량 5sccm,  $CF_4$  가스유량 50sccm, RF출력 150W, 챔버압력 55mtorr의 조건에서 20초동안 수행하였다. 이어 45% 농도의 70℃ KOH 용액에서 실리콘질화막을 마스크로 4분30초동안 실리콘기판을 식각하였다. 이런 과정을 거쳐 반치전폭(FWHM) 약 250nm, 깊이 950nm의 고세장비 실리콘나노홈을 제조할 수 있었다 (Fig 4) 이는 기존의 근접장에 의한 실리콘식각의 연구결과들보다[2-3] 향상된 세장비의 구조물이며 장차 근접장에 의한 패턴의

정밀도향상 및 식각공정의 최적화를 통해 100nm이하의 고세장비 나노구조물도 제조가 가능할 것으로 보인다

감광제는 리소그래피후 현상공정을 거쳐야만 패턴을 얻을 수 있으나 아조폴리머는 빛에 노출되면 빛에 노출된 영역의 폴리머의 화학구조가 변하여 빛이 조사되지 않은 영역으로 이동하게 되어 움푹 파인 점이 제조되거나 혹은 나노프로브의 이송방향을 따라서 패턴이 제조되는 성질을 가진 폴리머로서 현상공정없이 근접장리소그래피의 단일공정만으로 패턴닝이 가능한 시료이다[4] Fig 5 (a) 는 아조폴리머박막에 나노프로브를 통해서 근접장을 조사하는 가운데 시편을 이송하여 제조한 선패턴으로서 개구를 중심으로 폴리머분자들이 주변으로 이동하여 움푹파인 패턴이 제조되었다 Fig 5 (b) 는 점조사를 통해 제조한 점으로서 점들간의 간격 및 나노점의 크기를 줄임으로써 대용량데이터저장장치 개발에 응용가능할 것으로 기대된다

#### IV. 결론

근접장현미경과 441 6nm 파장의 He-Cd 레이저를 광원으로 이용하여 양성감광제 및 아조폴리머의 광폴리머상에 2차원 나노패턴을 근접장나노리소그래피에 의하여 제조하였다 감광제의 경우 제조된 패턴의 선폭과 깊이는 감광제로 투입되는 에너지의 양에 의해 결정되는 것으로 투입되는 에너지양의 감소에 비례하여 감광제 패턴부의 단면적이 감소하였고, 시편의 이송속도와 나노프로브로 입사되는 레이저빔의 출력제어를 통해 100nm 이하 크기의 나노패턴 제조가 가능하였다 근접장나노리소그래피에 의해 제조된 감광제상의 패턴을 건식식각마스크로 이용하고 실리콘질화막을 습식식각마스크로 활용하여 폭 250nm, 깊이 950nm 의 고세장비 나노홀을 제조할 수 있었다 아울러 아조폴리머박막상에 나노선과 점을 현상과정이 없이 제작하므로서 후속공정없이 근접장나노리소그래피에 의한 단일공정의 나노패터닝이 가능함을 제시하였다

#### V. 참고문헌

- 1 E Betzig, J K Trautman Near-field optics microscopy, spectroscopy, and surface modification beyond the diffraction limit, Science, 257, pp 189-195, (1992)
- 2 G Wysocki, J Heitz, D Bauerle Near-field optical nanopatterning of crystalline silicon, Applied Physics Letters, 84, pp 2025-2027, (2004)
- 3 H Diesinger, A Bsiesy, R Héruo Nano-structuring of silicon and porous silicon by photo-etching using near field optics, Phys Stat Sol. (a), 197(2), pp 561-565, (2003)
- 4 N Landraud, J Peretti, F Chaput, G Lampel, JP Boulot, K Lahlil, V.I. Safarov Near-field optical patterning on azo-hybrid sol-gel films, Applied Physics Letters, 79, pp 4562-4564, (2001)