

나노입자 집속 마스크를 이용한 나노입자 패턴 형성

유석범[†], 이희철*, 김형철**, 최만수***

Nanoparticle patterning using nanoparticle focusing mask

Sukbeom You, Hyoungchul Kim, Heechul Lee and Mansoo Choi

Key Words : Charged Nanoparticles (하전 입자) ; Nanoparticle Focusing Mask (나노입자 집속 마스크) ; Spark Discharge

Abstract

We have developed a nanoparticle focusing mask which can generate particle arrays directly on the large area with high resolution. Using this mask, nanomaterials are precisely deposited onto desired positions on a substrate surface. We obtained various sizes of arrays ranging from 80 nm to 6 μm with silver and copper nanoparticles that are generated by a spark discharge and an evaporation-condensation method. The feather size is much smaller than that of mask openings due to the focusing effects, like electrostatic lens, caused by charge or electric potential on insulator mask surface, which also prevent a mask clogging. The particle array size depends on the size of mask open patterns and focusing effects near the mask relate to ion flow rate and electric potential. We have demonstrated that diverse size of arrays with high resolution could be obtained repeatedly using the same sized mask in atmosphere.

1. 서론

나노입자(~100 nm)는 분자 또는 원자 단위 구조와 벌크 물질(bulk material)의 중간 단계로, 그 크기에 의한 고유한 특성 예를 들면 quantum confinement, surface Plasmon resonance, superparamagnetism 등에 의해 나노 바이오 정보 기술발전에 기여할 것으로 기대를 모으고 있다¹⁻³. 이 분야의 기술 적용을 위해서는 입자의 위치 제어 및 패터닝 기술이 필수적이다. 나노입자를 효율적으로 패터닝 위해, 금속 증착 마스크와 이온에 의해 유도된 전기적 집속력의 원리를 혼용한 전기적 집속 마스크(focusing mask)를 개발하였다⁴⁻⁷. 이 마스크를 이용하여 기상상태에서 하전입자(charged particle)를 원하는 위치에 입자를 정확하게 집속하여 부착시킬 수 있으며, 실험을 통해 다양한 크기의 입자 패턴을 제작하였다.

2. 실험방법

2.1 입자 형성 및 장치

실험에 사용된 입자는 은입자와 구리입자이며 은입자의 경우 증발-응축 방법에 의해 만들어졌으며 구리입자의 경우 spark discharge 법에 의해 발생된다⁸. 은입자의 Fig. 1 과 같이 증발-응축을 거쳐 형성된 후 중화기(neutralizer)를 거쳐 하전되게 된다. 하전된 입자들은 differential mobility analyzer (nano-DMA)를 통해 원하는 크기(20 nm in diameter)로 분급되어 증착 챔버(Electrostatic precipitator; ESP)로 들어가게 되며, 동시에 이온 생성기(corona discharger)에서 생성된 질소이온, 그리고 carrier gas 인 질소도 함께 같이 주입 된다. 전기적 이동도가 큰 이온들은 부도체인 마스크 표면에 먼저 부착되어 외부에 인가된 전기장과 함께 마스크 표면 근처에서 정전기적 렌즈를 형성하게 되고 이에 의해 하전 입자들은 집속되어 기관으로 이동하여 패턴을 형성하게 된다⁴. 기상 상태에서는 공기 저항이나 분자들과의 충돌로 인한 브라운 힘이 작용하지만 마스크 표면에서의 전기장은 세기가 상대적으로 커서 기관 표면으로 접근할수록 브라운 힘, 저항 등은 상대적으로 약해진다⁴.

[†] 논문발표자의 소속: 서울대학교 기계항공공학부

* 서울대학교 기계항공공학부

**한국과학기술연구원

***교신저자, 정회원, 서울대학교 기계항공공학부

E-mail : mchoi@snu.ac.kr

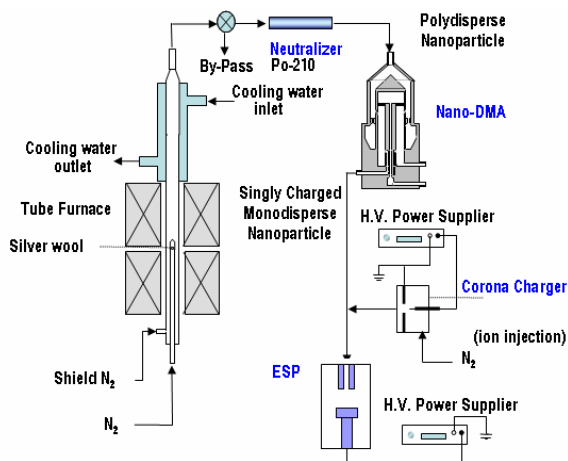


Fig. 1 Experimental setup for particle generation, charging, classification and ion creation and feeding.

이러한 전기적 집속 현상에 의해 기존 마스크에서 발생하였던 입자에 의한 오염 또는 마스크 막힘 현상이 발생하지 않으며 재료 손실이 적어 효율적 패턴 형성이 가능하다. 구리입자의 경우 spark discharge 방법을 사용하였으며, 구리 입자는 발생하는 순간 하전을 갖게 되며 동시에 이온도 발생되어 추가적인 이온 생성기가 필요하지 않으며 생성된 입자가 균일하여(2~4 nm) 분급장치도 요구되지 않는다.

2.2 입자 패턴 형성 방법

나노입자 집속 마스크를 이용한 입자 패턴 형성 순서는 Fig 2 와 같다. (A) 기판을 우선 챔버 내부의 전극에 부착 시킨다. (B) 기판 위에 마스크를 부착시킨 후 챔버와 기판에 전기장을 인가한 후 질소, 이온, 하전입자를 주입한다. (C) 이온은 하전 입자에 비해 전기적 이동도 (electrical mobility)가 100 가량 크므로 먼저 부도체인 마스크 표면에 붙어서 전기적 렌즈 등전위면을 만든다. (D) 등전위면에 수직으로 형성된 전기력선을 따라 하전 입자가 이동하게 되고, 이에 의해 하전 입자들은 집속되어 기판에 부착되게 된다. (E) 부착 이후 마스크를 제거하면 집속된 패턴을 얻게 된다.

2.3 입자 집속 원리

입자 집속 정도는 Fig. 3 부도체인 마스크 위에 부착된 이온에 의해 형성되는 전기장(E_{charge})과 기판 및 챔버 사이의 인가된 전압에 의해 형성되는 전기장(E_{bias})의 크기에 의해 결정된다. 집속 효과는 Fig. 3 과 같이 두 개의 전기장이 평형을 이루는 위치 h 로 표현될 수 있는데, h 가 커지면 전기력선이 전체적으로 올라가서 전기력선이 표면에서 기판 표면에서 더욱 집속되게 되고 반대로 값이 작아지면 전체적으로 전기력선이 내려가면서 표면

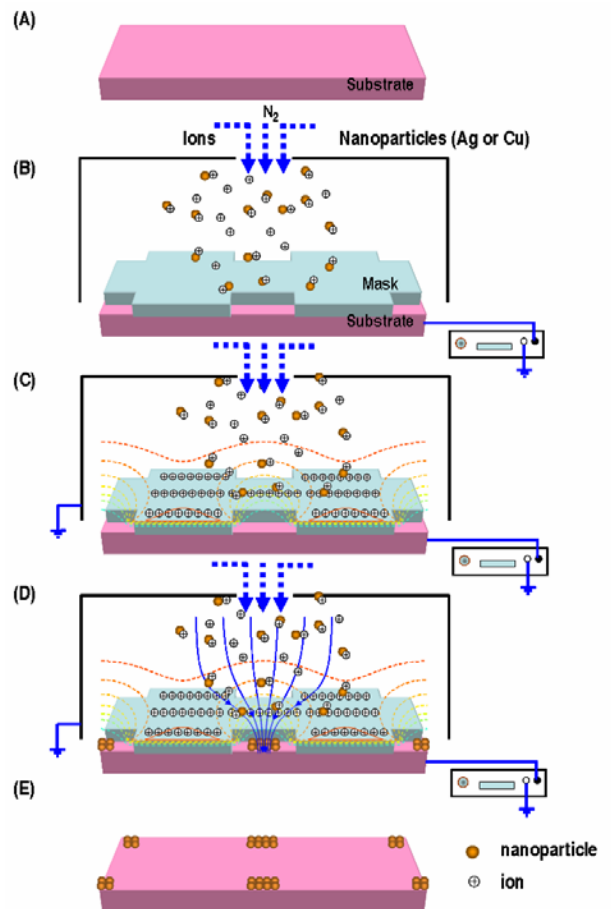


Fig. 2 Process for parallel patterning of nanoparticle using focusing mask. (colored dot lines are equipotential lines and blue lines are electric field lines)

근처의 집속효과가 감소하게 된다. 이 값은 2D 의 경우 형상, 물질 전기장의 세기의 함수로 Eq. (1) 과 같이 유도될 수 있다^[9].

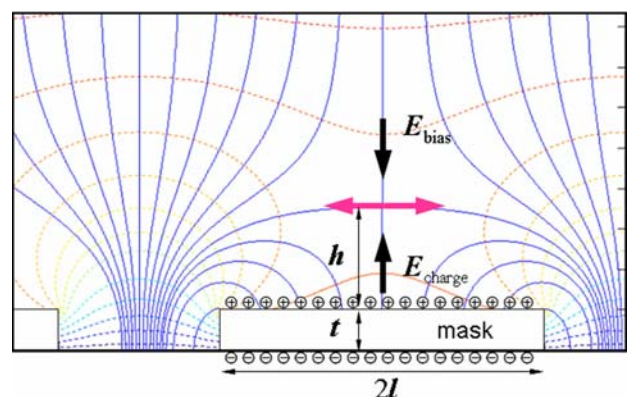


Fig. 3 Process for parallel patterning of nanoparticle using focusing mask.

$$h \sim \sqrt{\frac{\sigma l}{\pi E_{bias} \epsilon} - l^2} \quad (1)$$

여기서 σ 는 표면 전하 밀도, ϵ 는 마스크의 유전상수, l 는 두께 길이를 나타낸다. Fig. 3 에서 알 수 있듯이 이 값은 기하학적 형상과 표면 전하 외부 전기장에 의해 결정되며, 마스크 형상이 정해진 경우 표면전하밀도와 외부전기장을 통해 제어될 수 있다. 표면전하밀도는 챔버로 유입되는 이온 유량에 의해 결정되게 된다. 이온 유량이 증가하면 마스크 표면 근처에 이온밀도가 증가하여 마스크와 충돌할 확률이 커져서 마스크 표면에 부착되는 이온이 증가하여 집속효과를 증대시킴을 알 수 있다. 따라서 동일한 패턴의 크기 갖는 마스크를 사용하여도 이온유량을 통해 집속도를 제어할 수 있으므로 같은 마스크를 사용하여 다양한 크기의 집속 패턴 제작이 가능하다.

2.4 마스크 제조 방법

집속 마스크는 두 가지 재료로 만들어졌다. 기계적 특성이 좋은 실리콘 나이트라이드와 유연성이 있고 대면적이 가능한 에폭시이다. 실리콘 나이트라이드 경우에는 반도체 공정을 이용하여 수십 nm 크기까지 제작이 가능하며, 에폭시 마스크의 경우 상대적으로 제작 공정이 간단하다.

2.4.1 실리콘 나이트라이드 마스크

실리콘 나이트라이드는 마스크 제작은 double polished 4 인치실리콘 웨이퍼 위에 제작된다. 우선 LPCVD 를 이용하여 나이트라이드 박막을 형성한다. 패턴은 정사각형과 선 패턴이 있는데, $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ 의 면적의 정사각형과 $4 \mu\text{m}$ 폭을 갖는 선 패턴의 경우 $1 \mu\text{m}$ 두께로 증착하여 마스크를 제작하였고 패턴의 폭이 500nm , $1 \mu\text{m}$ 의 경우 300nm 두께로 증착을 하였다. 패턴과 패턴 사이의 간격은 모두 패턴 폭에 두 배가 되도록 설계되었다. 증착 후 리소 공정에 의해 패턴을 형성한다. 500nm , $1 \mu\text{m}$ 패턴의 경우에는 electron beam lithography 를 이용하여 패턴을 형성한 후 reactive ion etching(RIE)를 통하여 에칭하였다. 마스크 패턴이 형성 후 뒷면에서 deep etching 하여 창을 형성하면 Fig. 3(A)와 같은 마스크를 얻을 수 있다.

2.4.2 에폭시 마스크

에폭시는 상대적으로 큰 패턴에 사용되었는데, 선 패턴의 폭과 정사각형의 패턴의 길이가 $20 \mu\text{m}$ 로 제작되었다. 희생층으로 사용되는 LOR 30B 를 실리콘 웨이퍼 위에 스핀코팅한 후 그 위에 마스크의 재료가 될 SU8-2050 를 스핀 코팅한다.

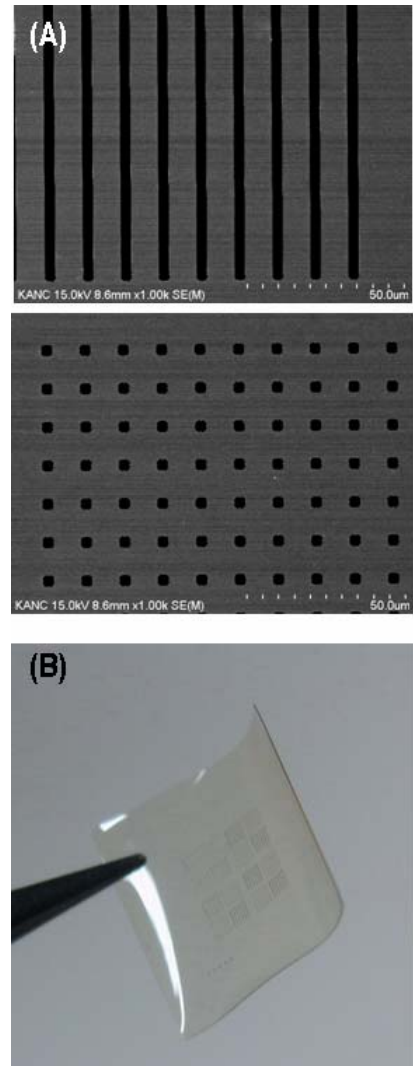


Fig. 4 (A) SEM images of silicon nitride mask with openings. (B) Image of epoxy mask.

이 물질은 negative PR 로 빛을 받은 부분이 남게 된다. 리소공정으로 패턴을 형성한 후 현상하게 되면 Fig 3(D)과 같은 단위 조각($10 \times 10 \text{mm}^2$)으로 된 에폭시 마스크를 얻을 수 있다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 4 는 나노입자 패턴 결과에 대한 SEM (secondary emission microscopy) 이미지를 나타낸다. Fig. 4(A)는 $4 \mu\text{m}$ 폭을 갖는 실리콘 나이트라이드 마스크를 이용한 결과로 이온유량은 2lpm 기판 전압은 -4kV 를 사용하여 spark discharge 에 의해 생성된 구리 입자를 부착한 결과이다. (B)는 에폭시 마스크를 사용한 결과이며, 상대적으로 큰 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 패턴을 사용하여 증발 응축법에 의해 만들어진 은입자를 20nm 크기로 분급하여 부착시킨

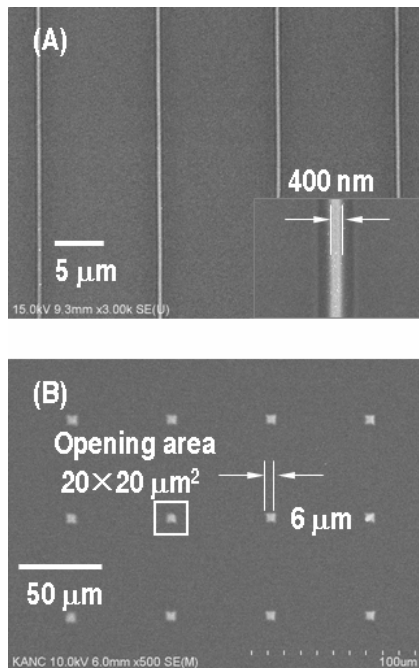


Fig. 5 Process for parallel patterning of nanoparticle using focusing mask. (A) Copper nanoparticle pattern using silicon nitride mask, (B) Silver nanoparticle pattern using epoxy mask.

결과이다. 그림 외에 500nm 폭의 패턴을 갖는 실리콘 나이트라이드 마스크를 이용하여 20nm 실버 입자를 부착시킨 결과 80nm 까지 얻을 수 있었다. 실험을 통하여 마스크의 천공된 패턴 보다 집속된 다양한 크기(80nm~6μm)의 나노 입자 패턴을 얻을 수 있었다. 나노입자 집속 마스크를 이용하는 경우 크기에 제한 없이 기상 상태에서 효율적으로 입자 패턴 제작이 가능함을 확인할 수 있다.

3.1 집속 효과 제어

앞에서 설명한 것과 같이 입자패턴은 폭은 집속효과 변화를 통하여 제어될 수 있다. Fig. 6은 기관에 -4kV를 인가한 후 20nm 은입자를 유입시켜 이온 유량에 따른 패턴의 크기 변화를 나타낸 것이다. 결과에서 볼 수 있듯이 4 μm 패턴 폭을 갖는 실리콘 나이트라이드 마스크를 사용하였는데, 이온 유량 변화에 따라 집속효과가 변화하여 함을 알 수 있다. Fig 6(B)의 경우 입자 패턴 폭이 마스크 천공 패턴에 비해 20 배 이상 감소하였다. Fig 6(D)는 이온유량과 나노입자 패턴 폭을 나타낸 그림으로 이온유량 증가에 따라 패턴 폭이 지속적으로 감소함을 알 수 있었고, 실험을 통해 4μm 패턴 폭을 갖는 마스크를 사용하여 150~1000nm 까지 다양한 폭을 갖는 선패턴을 얻을 수 있었다. 따라서 공정 변수인 이온 유량을 통해서 마스크의 변경 없이 패턴의 크기 변화가 가능하다.

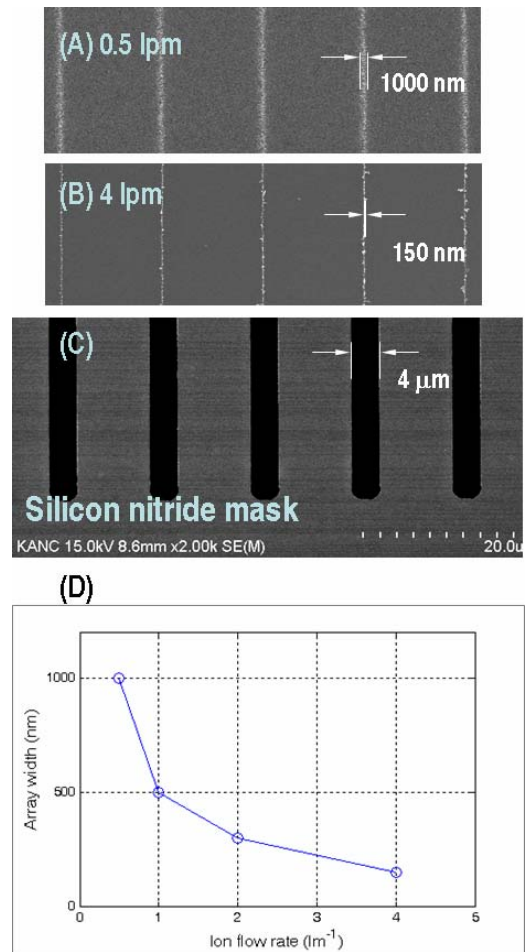


Fig. 6 Focusing effects of N₂ ion flow rate on the array width. (A), (B), Silver nanoparticle deposition at 0.5, 1, 2, 4lpm, (C) SEM image of silicon nitride mask with 4μm line openings. (D) Variation of nanoparticle pattern width presented as a function of ion flow rate.

4. 결론

나노입자를 이용하여 마이크로 또는 서브 마이크로 단위의 패턴을 제작할 수 있는 집속 마스크를 개발하였다. 이 마스크를 이용하여 기상상태에서 80nm~6μm 까지 다양한 크기의 패턴 형성을 할 수 있었다. 에폭시 마스크와 나이트라이드 마스크의 경우에는 일반적인 리소공정으로 제작이 가능하였으며, 1μm 이하의 패턴의 경우 electron beam lithography 방법을 이용하여 마스크 제작이 가능하였다. 이온유량을 조절하여 집속효과 변화를 확인할 수 있었으며 이를 이용하면 같은 마스크를 사용하여도 다양한 크기의 패턴 제작이 가능하다. 이 마스크의 경우 크기에 제한이 없고 기상상태에서 반복적으로 사용이 가능하며 기존 마스크보다 재료 효율이 매우 높아 소자 및 센서 제작 등에

다양하게 응용될 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

This work was funded by Acceleration Research program sponsored by Korea Ministry of Education Science and Technology.

참고문헌

- (1) Kruis, F. E., Fissan, H., Peled, A., 1998, "Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications - A review," *Journal of Aerosol Science*, Vol.29, No. (5-6), pp. 511-535
- (2) Anker, J. N., Hall, W. P., Lyandres, O., Shah, N. C., Zhao, J., Van Duyne, R. P., 2008, "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nature Materials*, Vol.7, No. (6), pp. 442-453
- (3) Nam, J. M., Thaxton, C. S., Mirkin, C. A., 2003, "Nanoparticle-based bio-bar codes for the ultrasensitive detection of proteins," *Science*, Vol.301, No. (5641), pp. 1884-1886
- (4) Kim, H., Kim, J., Yang, H. J., Suh, J., Kim, T., Han, B. W., Kim, S., Kim, D. S., Pikhitsa, P. V., Choi, M., 2006, "Parallel patterning of nanoparticles via electrodynamic focusing of charged aerosols," *Nature Nanotechnology*, Vol.1, No. (2), pp. 117-121
- (5) Yan, X. M., Contreras, A. M., Koebel, M. M., Liddle, J. A., Somorjai, G. A., 2005, "Parallel fabrication of sub-50-nm uniformly sized nanoparticles by deposition through a patterned silicon nitride nanostencil," *Nano Letters*, Vol.5, No. (6), pp. 1129-1134
- (6) Kolbel, M., Tjerkstra, R. W., Brugger, J., van Rijn, C. J. M., Nijdam, W., Huskens, J., Reinhoudt, D. N., 2002, "Shadow-mask evaporation through monolayer-modified nanostencils," *Nano Letters*, Vol.2, No. (12), pp. 1339-1343
- (7) Shin, H. J., Choi, J. H., Yang, H. J., Park, Y. D., Kuk, Y., Kang, C. J., 2005, "Patterning of ferroelectric nanodot arrays using a silicon nitride shadow mask," *Applied Physics Letters*, Vol.87, No. (11), pp.
- (8) Borra, J. P., 2006, "Nucleation and aerosol processing in atmospheric pressure electrical discharges: powders production, coatings and filtration," *Journal of Physics D-Applied Physics*, Vol.39, No. (2), pp. R19-R54

- (9) Parker, G. W., 2002, "Electric field outside a parallel plate capacitor," *American Journal of Physics*, Vol.70, No. (5), pp. 502-507