

## 엑소레이저 플라즈마에서 발생된 연 X-선을 이용한 밀착현미경기술

최병일 · 김동환 · 공홍진 · 이상수

한국과학기술원 물리학과

(1990년 2월 7일 받음)

Soft X-ray는 자연상태의 생물체를 높은 대비(high contrast)의 영상으로 관찰할 수 있는 광원이다. 1GW급의 광분해 엑소레이저( $\lambda=1.315\mu\text{m}$ ,  $E=12.7\text{J}$ )를 몰리브덴(Mb) 표적에 집속시켜 플라즈마를 발생시켰으며 플라즈마에서 방출되는 넓은 파장 영역의 연속스펙트럼을  $0.1\mu\text{m}$  두께의 알루미늄 필터를 거치게 하여 soft X-ray 영역에 중심세기를 갖는 광원을 얻었다. X-ray용 resist로 감도가 좋은 PBS를 사용하여 그물망(mesh), 거미줄, 적혈구의 replica를 얻었다. 분해능에 미치는 두 가지의 주된 영향인 광원의 크기에 의한 영향과 Fresnel 회절효과를 고찰하고 실험결과와 비교하였다. 본 실험에서는  $0.1\mu\text{m}$  이하의 분해능을 얻었다.

### I. 서 론

1895년 Röntgen이 X-ray를 발견한 이래 이 새로운 광원으로 물질의 내부구조를 밝히려는 노력이 계속되어왔다. 1952년 Wolter는 23-44Å의 영역에서 물과 단백질간의 흡수계수 차이가 매우 크다는 사실을 밝히고 이를 이용하면 살아있는 생물체의 영상을 높은 대비로 얻을 수 있음을 제안하였다.<sup>(1)</sup> 그러나 당시에는 X-ray 광학기술이 발전되지 못했고 충분한 세기의 soft X-ray (10-100Å) 광원이 없었을 뿐만 아니라 원하는 분해능을 뒷받침할 만한 resist가 없었기 때문에 관심의 대상에서 벗어나 있었다. 1960년대 중반 UV용 resist인 AZ-series resist의 개발과 전자와 X-ray용의 PMMA resist 개발과 함께 SR(synchrotron radiation)같은 강한 soft X-ray 광원이 등장함으로써 X-ray 마이크로스코피는 다시금 주목을 받게 되었다. 최초의 성공적이라 할만한 X-ray 마이크로스코피는 1972년 Cambridge 전자 가속기에서 나오는 SR 광원을 이용하여 광학적 장치 없이 이루어진 것이며<sup>(2)</sup> 레이저 플라즈마를 이용한 최초의 결과는 1984년에 Ralph Feder 등이 혈소판(blood platelet)의 좋은 패턴을 얻은 것이다.<sup>(3)</sup>

Fig.1(a)는 원자번호에 따른 흡수단면적을 전자와 soft X-ray, hard X-ray에 대해 나타낸 것으로 soft X-ray가 다른 것에 비해 원자들간의 대비가 좋다는 것

을 보여준다. Fig.1(b)는 Wolter가 밝혀낸 X-ray 마이크로스코피의 원리인 생물체 자체의 대비기구(natural contrast mechanism)를 나타낸 것인데 일반적으로 생물체는 물과 단백질로 구성되어 있기 때문에 물과 단백질간에 현저한 흡수차이를 보이는 water window (23-44Å)라 불리는 영역의 soft X-ray 광원을 이용하면 특별한 처리를 거치지 않고 살아있는 생물체의 영상을 광학현미경보다 높은 분해능으로 얻을 수 있다.

본 실험에 이용되는 soft X-ray 광원은 레이저 플라즈마로부터 얻는데 고출력 펄스 레이저를 금속표적(solid target)에 집속시켜 발생시킨 고온 플라즈마에서는 가시광선에서부터 hard X-ray에 이르기까지 넓은 에너지 영역의 연속 및 선 스펙트럼을 갖는 광자를 방출하며 그 중심세기는 X-ray 영역 근처에 있다. 이 레이저 플라즈마 광원은 강도가 세고 펄스폭이 짧으며 광원의 크기를 수십  $\mu\text{m}$  정도로 매우 작게 만들 수 있는 장점을 갖고 있다.

광학 현미경의 경우 그 광원이 가시광선으로 회절효과 때문에 파장 정도( $\sim 0.5\mu\text{m}$ ) 이하의 분해능을 얻을 수 없다. 고분해능 현미경으로는 전자현미경이 있지만 이것은 생물체 사진을 찍는데는 적당하지 못하다. 왜냐하면 전자는 서로 다른 원자에 대한 대비가 작고 흡수단면적이 크기 때문에 생물체의 현미경 사진을 얻기 위하여는

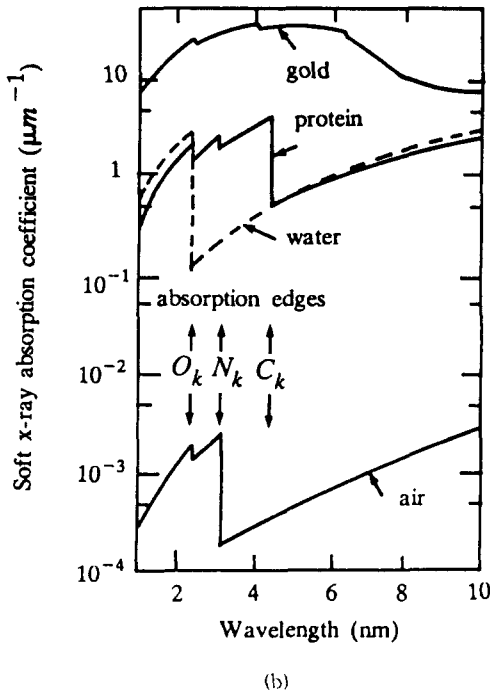
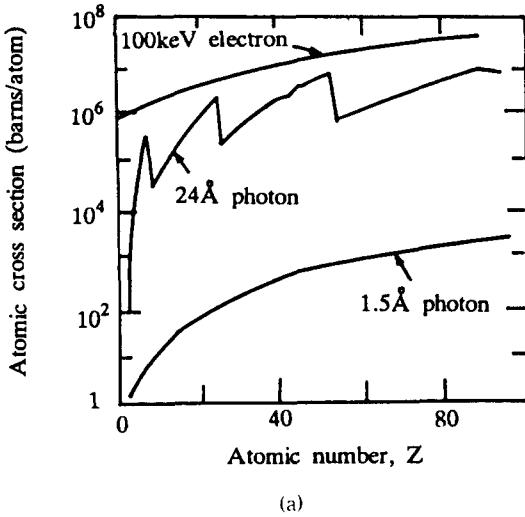


Fig. 1. (a) The total cross section for the scattering of 100 KeV electron, the photoelectric absorption of 24 Å (soft X-ray), and the coherent scattering of 1.5 Å (hard X-ray) versus atomic number. (b) The soft X-ray absorption coefficient of some materials.

생물체를 건조시키거나(drying) 착색(staining)하거나 두꺼운 생물체( $\sim 1\mu\text{m}$  이상)는 단면을 얇게 절단하거나 하여서 그 영상을 봐야하는 전체과정이 까다롭고, 이러한 처리를 거치게 되면 생물체의 원래 살아있는 모양을 그대로 볼 수 없게된다. X-ray 마이크로스코피의 방법에는 크게 세 가지로 나눌 수 있는데 시료를 resist 위에 밀착시켜 시료의 2차원 영상을 1:1 배율로 얻는 방법(contact microscopy)과 zone plate 같은 X-ray 광학 기술을 이용하여 X-ray를 집속시켜 시료의 상을 확대하여 얻는 방법(imaging microscopy), 그리고 시료의 극부위치에 X-ray를 쬐어 그 투과도를 검출하면서 시료를 주사(scanning)하고 전자장치를 이용하여 시료의 상을 실시간(real time)으로 얻을 수 있는 방법(scanning microscopy) 등이 그것이다.

본 실험에서는 기존의 영상현미경기술(imaging microscopy)이나 주사현미경기술(scanning microscopy)보다 높은 분해능을 얻을 수 있는<sup>(5)</sup> 밀착현미경기술(contact microscopy)에 대한 실험을 수행하였다. X-ray용 resist인 PBS(poly(butene-1-sulfone))를 사용하여 그물망(mesh), 거미줄, 적혈구 등의 영상을 얻고 본 실험조건에서 분해능에 미치는 영향을 이론적으로 분석하고 실험결과와 비교하였다.

## II. 분해능의 이론적 계산

레이저 플라즈마 광원을 이용한 밀착현미경기술에서 분해능을 저하시키는 주된 원인으로 두 가지를 들 수가 있는데 그 하나는 빛의 성질에 의한 Fresnel 회절이고 다른 하나는 광원의 크기에 의해 기하학적으로 물체의 경계부분의 상이 흐려지는 효과(penumbra blurring effect)이다. 회절에 의한 영향을 Fig.2에서 설명하였는데 (a)에서와 같이 점 광원이 있고 edge가 있을 때 Fresnel 회절에 의해 y축을 포함하는 상평면에서 edge의 기하학적 상을 형성하지 않고 (b)에서와 같은 세기분포를 갖는다. 그림에서는  $v$ 는 환산된 척도로서 Fresnel 적분변수이고  $y$ 와의 관계는

$$v = y(\lambda L/2)^{1/2} \quad (1)$$

이며, 여기서  $\lambda$ 는 파장,  $L = (1/h_1 + 1/h_2)$ 이다. 파장  $\lambda$ 는 본 실험실 조건에서 발생시킨 플라즈마에 해당하는 88 eV의 전자온도를 갖는 플라즈마가 방출하는 연속스펙트럼의 최대세기에 해당하는 파장인 70 Å으로하고<sup>(5)</sup>  $h_1$ 은 광원과 시료까지의 거리로서 3 cm,  $h_2$ 는 resist의

두께로서  $1\mu\text{m}$  이고 회절효과에 의한 경계부분이 무디어지는 때를  $I/I_0$ 가 최대치를 갖는 때로 잡으면 그 때의  $v$  값은  $v_m=1.25$ 로 이에 해당하는 실제 척도인  $y$  값은  $y_m=750\text{\AA}$  이 된다.

두번째로 광원의 크기에 의한 효과를 Fig.3에 나타내었다. 그림에서  $D$ 는 광원에서 시료까지의 거리이고,  $d_s$ 는 광원의 크기,  $g$ 는 resist의 두께이다.  $\Delta$ 는 기판 전체의 영상에 왜곡(distortion)을 주는 것으로  $D$ 가  $g$ 에 비해 매우 크고 기판의 크기가 작을 때 무시할 수 있다. 광원의 크기에 의해 경계부분이 흐릿해지는 효과인  $\sigma$ 는 기하학적인 관계에 의해

$$\sigma = g (d_s/D) \tag{2}$$

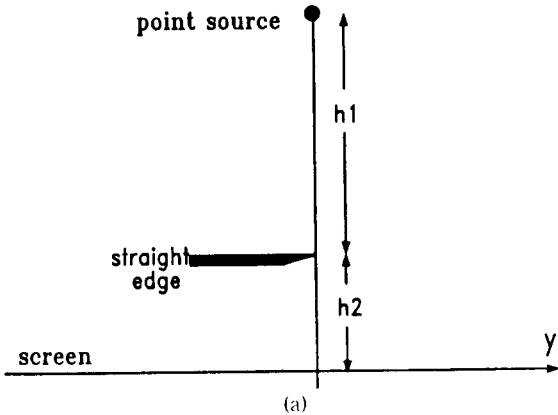


Fig. 2. Fresnel diffraction by a straight edge. (a) Its geometry. Y-axis is in the image plane. (b) Its intensity curve.

로 주어진다. 광원의 크기  $d_s=544\mu\text{m}$ <sup>(6)</sup>와  $D=3\text{cm}$ ,  $g=1\mu\text{m}$ 를 대입하면 이 효과는 약  $180\text{\AA}$ 이다. 따라서, 이와 같은 두 가지 효과에 의한 분해능  $P$ 는  $P=y+\sigma$ 로 주어지므로 그 값은  $930\text{\AA}$ 이 된다.

### III. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 레이저는 Ar 방전관으로 광범핑하는 광분해 옥소레이저로서 한 개의 공진기와 세 개의 증폭기로 구성되어있다. 최종 출력은 에너지 12.7J, 펄스폭 13.3ns, 레이저 파장  $1.315\mu\text{m}$ 이다.<sup>(6)</sup>

X-ray 마이크로스코프를 위한 진공용기 내부는 Fig.4와 같다. Air breakdown을 막고 공기분자에 의한 X-ray의 흡수를 줄이기 위하여 진공( $10^{-5}$  Torr)속에서 실험하였다. 또한 고진공일수록 플라즈마 팽창이 쉽게 됨으로 인해 보다 작은 광원의 크기를 얻을 수 있다. 집속은 초점거리 12cm인 렌즈를 사용하였으며 플라즈마가 발생되면서 많은 표적의 파편(target debris)들이 플라즈마로부터 방출되는데 이것들이 렌즈의 표면을 오염시켜서 투과율을 약하게 하므로 렌즈를 자주 세척해 주었다.

표적물질은 soft X-ray 영역에서 X-ray 변화효율이 높고 X-ray 세기의 절대값도 다른 원자에 비해 높은 것들 중의 하나로 알려진<sup>(7)</sup> 몰리브덴(Mo)을 사용하였다. Resist는 PBS(poly(butene-1-sulfone))를 사용했는데

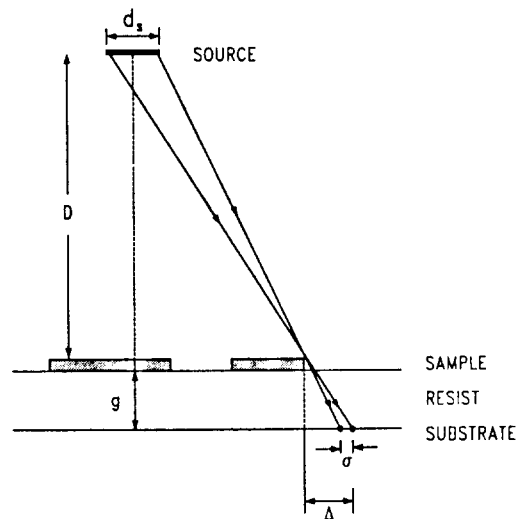


Fig. 3. Penumbral blurring effect by the source size and the resist thickness.

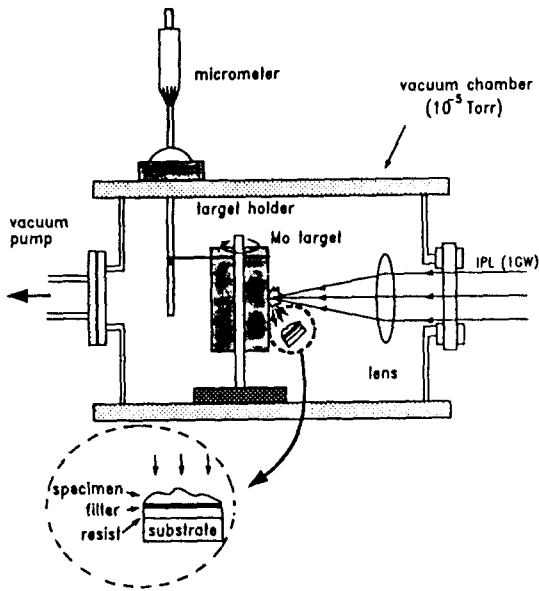


Fig. 4. Schematic diagram of the present experimental setup.

PBS와 함께 많이 쓰이는 X-ray resist인 PMMA (poly(methyl metacrylate))와 비교할 때 진성분해능 (intrinsic resolution)은 약간 나쁘지만 감도가 좋다고 알려져 있다.<sup>(8)</sup> 그러나 비록 PBS가 감도가 좋긴 하지만 본 실험실의 레이저에 발생시킨 플라즈마로부터 발생되는 X-ray로 충분히 감광시키기 위해서는 수십배 이상의 노출이 필요했다. 초점의 표적 표면에 한번 레이저가 집속되면 플라즈마 크기만큼의 흠이 생기므로 매번 새로운 표적표면에 집속시킬 수 있도록 하기 위하여 원기둥 모양의 표적을 가공하여 축을 중심으로 회전할 수 있도록 하였다. Fig.4에서 보는 바와 같이 지지대를 완전히 고정시켜놓고 진공장치 밖에서 마이크로미터로 회전시키 항상 처음 맞춘 원기둥 표면의 초점이 흐트러지지 않으면서 새로운 표면에 집속시킬 수 있게 하였다.

플라즈마에서 나오는 파편과 뜨거운 충격파에 의한 시료와 resist에 손상을 줄이기 위해 초점으로부터 노광시킬 시료까지의 거리는 최소한 3cm 이상 멀리 떨어져 있도록 하였다.

실험의 전체 과정을 Table 1에 정리하였다. PBS는 MEK(methyl ethyl ketone) : cyclohexanone를 3 : 2로 섞은 용매에 PBS 1.5g : 용매 30ml의 비율로 용해시켜 제작하였다. 기관세척은 산화막과 유기물을 제거하여 균일하고 흡착(adhesion)이 좋은 resist 박막을 얻을 수 있도록 하기 위해서인데 불산(HF) : H<sub>2</sub>O=20 : 1 용

Table 1. Experimental procedures.

Substrate Cleaning	HF:H <sub>2</sub> O = 20:1, acetone
Spin Coating	~ 6000 rpm, ~ 1 μm
Prebaking	60 °C, 30 minutes
Filter (Al)	Al coating with E-gun, ~ 0.1 μm
Sample preparation	contacting
Exposure	multi-exposure (~ #50)
Removal of Filter and Sample	etching with NaOH
Development	MEK: Isopropanol = 1:1 ~ 20 sec
Rinse	Isopropanol, ~ 1 minutes
Post baking	150 °C, 30 minutes
Replica	

액과 아세톤에 각각 10분 동안 초음파 세척을 하였다. Resist 박막은 spin coating 방법으로 제작하였으며 그 두께가 약 1 μm 가 되도록 하고 두께의 균일성은 박막에 의한 간섭부리로 확인하여 직경 2cm 내에 200 Å 이내임을 알았다. Pre-baking 과정은 spin coating 할 때 resist에 남은 용매를 완전히 증발시키며 흡착을 좋게 하여 resist가 안정된 상태를 유지할 수 있게 하는 일차리로서 60°C에서 30분 동안 하였다.

일부미늄 박막 두께가 0.08 μm와 0.13 μm인 필터에 대한 그 투과도는 Fig.5와 같으며, X-ray 필터로서의 역할을 충분히 수행하면서 최대한 많은 X-ray를 투과시키기 위하여 Al 박막의 두께를 약 0.1 μm으로 하였다. Al 박막은 resist 위에 E-gun(electron beam gun)을 이용하여 약 0.1 μm 내외로 coating하고 박막 두께는 Tolanski 간섭계를 이용하여 측정하였다. Fig.4에서와 같이 필터가 시료 뒤에 있게 되는데 UV와 가시광선 차단용으로는 시료 앞에 있는 경우와 같으나 X-ray의 노출을 여러번 해야하는 경우에 표적물질의 파편을 차단하는 목적으로는 사용할 수 없는 단점이 있으나, 필터를 떼어낼 때 생분체 시료도 함께 제거되는 장점이 있으므로 이 방법을 선정하였다.

적혈구 시료를 얻기 위해 혈액을 식염수에 적당량 섞어 묽게 하여 섬유질을 걸러내면 적혈구와 백혈구가 남

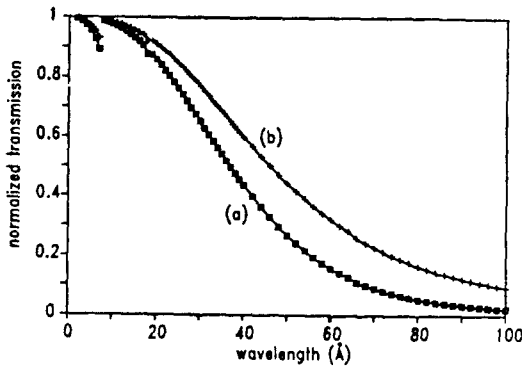


Fig. 5. Transmittance of aluminium thin film. (a)  $0.13\ \mu\text{m}$  thickness of aluminium. (b)  $0.08\ \mu\text{m}$  thickness of aluminium.

는데 백혈구는 적혈구보다 100배 정도 수가 적기 때문에 그대로 사용했다. 노출횟수는 soft X-ray 가 시료를 통과하여 resist 에 충분히 흡수될 만큼이어야 하는데 그물망이나 거미줄의 경우는 20 번, 적혈구의 경우는 50번 노출시켰다. 여러번 노출하는 동안 생물체가 움직이지 않아야 하기 때문에 본 실험에서는 시료를 건조시켜서 사용하였다.

노출이 끝난 시료는 NaOH 용액으로 Al 필터를 에칭하면서 생물체도 함께 제거했다. Isopropanol 용액으로 세척(rinse)하여 말린 다음 MEK : isopropanol=1 : 1 용액(developer)에 20초 동안 develop 했다. Development 과정은 resist 가 흡수한 광량에 따라 그 녹는 정도가 달라지는 성질을 이용하여 시료의 2차원 영상을 resist 의 두께차이로 얻기 위해 resist 를 녹이는 과정으로서 developer 의 종류와 조성, 그리고 현상시간 등의 최적조건을 실험을 통해 얻었다.<sup>(5)</sup> Post-baking 은 습기나 온도변화에 의해 resist 가 변형되는 것을 막아 replica 를 오래 보존할 수 있게 하는 과정으로 전기오븐에서  $150^\circ\text{C}$ , 30분 동안 열처리하였다.

#### IV. 결과 및 분석

Post-baking 까지 마친 replica 는 Nomarski 위상현미경과 SEM(scanning electron microscope)으로 확인하고 사진을 얻었다.

Fig.6(a)는  $50\ \mu\text{m}$  굵기의 그물망의 영상이고 (b)는 거미줄의 replica로  $0.1\ \mu\text{m}$  굵기의 거미줄이 선명한 상을 보이므로 그 분해능이  $0.1\ \mu\text{m}$  이하임을 보여주며  $0.1\ \mu\text{m}$ 보다 미세한 시료의 영상도 얻을 수 있음이 예상된

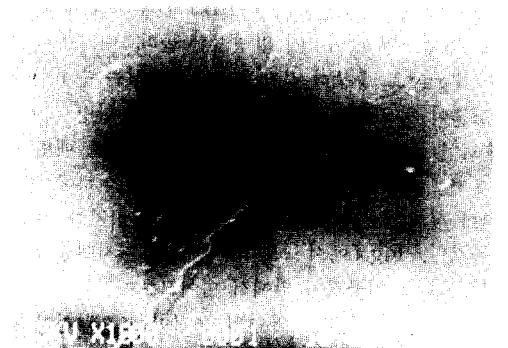


(a)

$50\ \mu\text{m}$



(b)



(c)

Fig. 6. (a) Nomarski image of the replica of a mesh. (b) SEM image of the replica of a spider's web. (c) SEM image of the replica of a red blood cell.

다. 사진에서 거미줄 옆을 따라 검게 되어 있는 것이 있는데 이것은 그림자가 아니고 바닥에 남아있는 resist 의 균열로서 SEM 사진찍을 때 생긴 것이다. Fig.6(c)는 적혈구의 replica로 원형의 모양이 적혈구 영상이다. 내부구조는 보이지 않는데 그 이유는 적혈구가 핵이 없고

분자단위의 부유물질로 되어 있어 뚜렷한 구조가 없기 때문이고, 또 한 가지 이유는 노출된 X-ray 량이 아직도 부족하여 2 $\mu\text{m}$  정도의 두께인 적혈구를 충분히 통과하지 못하여 대비가 아직 좋지 않기 때문이다.

본 실험에서는 0.1 $\mu\text{m}$  이하의 분해능을 얻었으며 이론적인 계산에 의한 그 한계는 930 $\text{\AA}$ 으로 실험결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

### V. 결 론

1GW 광분해 옥소레이저를 몰리브덴(Mo) 표적에 집속시켜 플라즈마를 발생시켰다. 이 플라즈마로부터 방출되는 soft X-ray를 광원으로 X-ray 마이크로스코피에 응용하였다. Soft X-ray에 대해 감도가 좋은 PBS resist를 사용하여 그물망, 거미줄, 적혈구의 replica를 PBS resist로 얻었다. 0.1 $\mu\text{m}$  굵기의 거미줄의 replica에서 선명한 상을 얻었다. 본 실험조건에서 분해능에 미

치는 영향을 광원의 크기에 의한 영향과 Fresnel 회절효과를 고려하여 계산한 분해능 값은 930 $\text{\AA}$ 으로 실험결과가 이에 매우 접근함을 확인하였다.

### 참 고 문 헌

- [1] Wolter, *et al.*, *Annale der Physik* **10**, 94-114 (1952).
- [2] P. Horowitz, *et al.*, *Science* **178**, 608 (1972).
- [3] Ralph feder, *et al.*, *Science* **227**, 63 (1984).
- [4] A. G. Michette, *et al.*, *Rep. Prog.* **51**, 1525-1606 (1988).
- [5] 최병일, 석사학위논문, 한국과학기술원, 서울, p14, 19(1990).
- [6] 김규욱, 박사학위논문, 한국과학기술원, 서울, p42(1988).
- [7] H. C. Gerritsen, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **59**, 4260 (1986).
- [8] L. F. Thompson, *et al.*, "Introduction to Microlithography", ACS Symposium Series **219** (1983).

## Contact Microscopy by Using Soft X-ray Radiation from Iodine Laser Produced Plasma

Byoung Il Choi, Dong Hwan Kim, Hong Jin Kong, and Sang Soo Lee  
*Department of Physics, Korea Advanced Institute of Science and Technology*  
*P.O. Box 150, Cheongryang, Seoul; Korea*

(Received; February 7, 1990)

Laser plasma was generated by a 1GW iodine photodissociation laser ( $\lambda = 1.315\mu\text{m}$ ,  $E = 12.7\text{J}$ ) whose output beam was focused on a molybdenum target surface. The experiment was conducted in a vacuum chamber under  $10^{-5}\text{Torr}$  and several tens of laser shooting were necessary for sufficient exposure for the PBS resist of  $1\mu\text{m}$  thickness. Aluminium was coated on the top of the resist by  $0.1\mu\text{m}$  thickness which acts as an X-ray filter to cut off the visible and the ultraviolet lights. A bio-specimen was put directly on the aluminium coated resist and located at a distance of 3 cm from the X-ray source. The replicas of a steel mesh, spider's web, and a red blood cell were obtained by this technique and were observed by Nomarski microscope and SEM. The limitation of its resolution is determined by the X-ray source size and Fresnel diffraction effect, and its theoretical prediction is well matched with the experimental results. In this experiment, a resolution better than  $0.1\mu\text{m}$  could be obtained.