

펄스초레이저와 자기조립박막을 이용한 나노스케일 패터닝

장원석[†] · 최무진^{*} · 김재구^{*} · 조성학^{*} · 황경현^{**}

(2004년 2월 13일 접수, 2004년 7월 14일 심사완료)

Nanoscale Patterning Using Femtosecond Laser and Self-assembled Monolayers (SAMs)

Wonseok Chang, Moojin Choi, Jaegu Kim, Sunghak Cho and Kyunghyun Whang

Key Words: Femtosecond Laser(펄스초레이저), Near-Field Scanning Optical Microscope(근접장현미경), Self-Assembled Monolayers(자기조립박막), Nano-Scale Patterning(나노스케일 패터닝)

Abstract

Standard positive photoresist techniques were adapted to generate nano-scale patterns of gold substrate using self-assembled monolayers (SAMs) and femtosecond laser. SAMs formed by the adsorption of alkanethiols onto gold substrate are employed as very thin photoresists. Alkanethiolates formed by the adsorption of alkanethiols are oxidized on exposure to UV light in the presence of air to alkylsulfonates. Specifically, it is known that deep UV light of wavelength less than 200nm is necessary for oxidation to occur. In this study, ultrafast laser of wavelength 800nm and pulse width 200fs is applied for photolithography. Results show that ultrafast laser of visible range wavelength can replace deep UV laser source for photo patterning using thin organic films. Femtosecond laser coupled near-field scanning optical microscopy facilitates not only the patterning of surface chemical structure, but also the creation of three-dimensional nano-scale structures by combination with suitable etching methods.

1. 서 론

최근 광학적 패터닝 기술의 발달은 빛의 회절 한계에 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 resist

의 코팅 두께를 점점 더 작게 하고자하는 노력이 이루어져왔다. 이러한 필요에 의해 최근에 주목을 받고 있는 것이 수 나노의 두께를 갖는 유기 박막인 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), 선택적효소결합(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(photo-

[†] 책임저자, 회원, 한국기계연구원 나노공정그룹
E-mail : paul@kimm.re.kr
TEL : (042)868-7134 FAX : (042)868-7149

^{*} 한국기계연구원 나노공정그룹

^{**} 회원, 한국기계연구원 선임연구부장

oxidation) 패터닝 방법의 단점인 느린 반응속도와 바이오 물질에 치명적 영향을 주는 UV영역의 파장 사용에 대한 대안으로 가시광 영역의 펄트초레이저를 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 펄트초레이저를 근접장현미경(Near-field Scanning Optical Microscope, NSOM)의 나노사이즈 핀홀에 연결하여 나노스케일의 패터닝 방법을 구현하였다.

2. Self-Assembled Monolayers

2.1 원리

자기조립박막(SAMs)은 지금도 활발하게 연구되고 있는 LB(Langmuir-Blodgett)막과 함께 대표적인 유기 분자 박막이다. 그러나, SAMs 는 분자막과 표면 사이의 이온결합에만 의존하는 LB막에 비해 기질 표면과의 결합력이 강하여 튼튼한 분자막을 만들 수 있고, 비교적 단순한 도구만으로도 단분자막을 쉽게 만들 수 있어 LB보다 한 단계 발전한 유기 분자 박막이라고 하겠다.⁽³⁾

여러가지 다양한 도구들을 사용하여 이러한 SAMs 표면특성을 알아낼 수 있다. 가장 널리 사용되는 기술로는 적외선분석법(infrared spectroscopy), 엘립소미터(ellipsometer), 액체의 표면 접촉각, X-ray 분석법(x-ray photoelectron spectroscopy), 전기화학법(electrochemistry), 주사탐침현미경(scanning probe microscopy) 등을 이용하는 방법들이 있다. 이 중에서 액체의 표면에서 접촉각 측정법은 비교적 손쉽게 측정할 수 있으면서 정밀한 표면 분석이 가능한 분석방법이다. 본 연구에서는 주로 주사탐침현미경에 의한 AFM topographical image, LFM frictional image, NSOM image를 이용하여 표면특성 및 형성구조를 조사하고자 한다.

SAMs에 대해 간단히 말하자면, Fig. 1 에서 보여지는 것처럼 주어진 기질의 표면에 자발적으로 입혀진 규칙적으로 잘 정렬된 단분자막이라 할 수 있다. 흡착분자의 구조를 보면 기질과 반응하는 머리 부분(head group)과 분자막의 기능을 좌우하는 꼬리부분의 작용기(tail group) 그리고 규

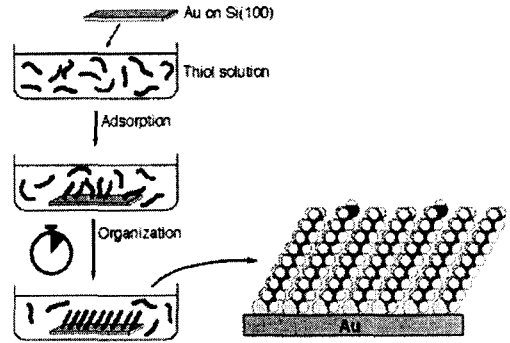


Fig. 1 Schematic diagram of self-assembled monolayers(SAMs)

칙적인 분자막 형성을 가능하게 하는 몸통 부분의 긴 알킬 사슬로 구성되어진다. 이 세 가지 부분을 적절하게 바꾸면 광에 대한 노광특성이 달라지게 된다.⁽⁴⁾

2.2 SAMs 제조공정

2.2.1 Gold substrate Preparation

기판이 될 Silicon wafer를 준비한다. 이 기판 위에 thiol 분자의 흡착을 위한 표면을 준비하기 위해 gold 박막을 올려야 하는데, 이 gold 층과 silicon wafer와의 adhesion promoter로써 Chrome 막을 Sputtering을 통해 약 200 Å 올린다. 그 이후 gold layer를 sputtering을 통해 약 1000 Å 두께로 형성시킨다.

2.2.2 Cleaning

Gold 층 위에 잔류하는 유기물 등을 제거하기 위해 황산(H₂SO₄)과 과산화수소(H₂O₂)를 약 3:1의 비율로 섞은 Piranha Solution에 시편을 담근다. 약 1분 후에 시편을 꺼낸 뒤, DI Water에 충분히 세척을 하고 질소가스로 완전 건조시킨다.

2.2.3 Thiol solution Preparation

SAM 공정에 사용할 thiol은 Carbon chain 수가 12개인 Dodecanethiol (CH₃(CH₂)₁₁SH, 1-Dodecanthiol, 98+%, Aldrich)과 Carbon chain 수가 18개인 Octadecanethiol (CH₃(CH₂)₁₇SH, Octadecyl Mercaptan, 98%, Aldrich)를 사용하였다. 일반적으로 알킬 사슬에서의 탄소개수가 12개 이상이면 비교적 안정적인 단분자막을 형성할 수 있다고 알려져 있다.⁽⁵⁾

Dodecanethiol(DDT)과 Octadecanethiol(ODT) 시약을 솔벤트인 에탄올과 혼합하여 DDT, ODT의 농도가 약 2mM정도가 되도록 한다. 이 과정에서 특히 이물질이 용액에 들어가서 polymerization이 되지 않도록 주의한다.

2.2.4 Self-assembly

준비된 thiol solution에 시편을 담그고 1일 간 지속시킨다. 이 과정에서 ODT는 녹는점이 30 °C 이상이므로 hotplate를 사용하여 가열함으로써 SAM공정동안 용액의 온도가 녹는점 이상이 되도록 하였다. 1일이 경과한 후, 시편을 solution에서 꺼내어 먼저 ethanol로 충분히 씻어낸 후, DI water로 다시 rinsing을 한다. 마지막으로 질소가스를 이용하여 시편표면을 완전 건조시킨다.

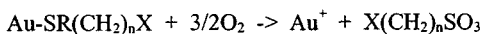
2.2.5 Inspection

DDT와 ODT는 소수성(hydrophobicity) 물질이므로 DI water를 표면에 떨어뜨려 소수성표면 인지를 관찰함으로써 SAMs 층의 형성유무를 일차적으로 짐작할 수 있다.

3. 패터닝 및 결과

3.1 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 산화

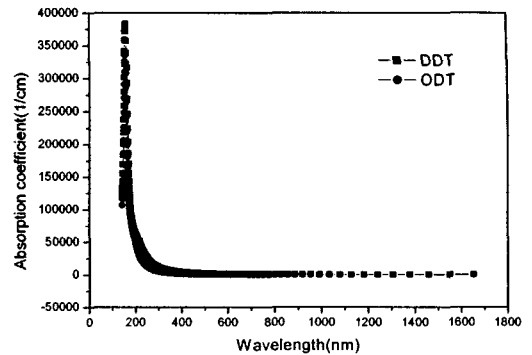


Fig. 2 Absorption coefficients of Dodecanethiol(DDT) and Octadecanethiol(ODT) for various laser wavelengths

가 일어난 결과도 발표되었다. 이러한 산화반응에 대한 메커니즘을 분석하기 위하여 SAMs 코팅층에 대한 광학적 특성을 Fig. 2와 같이 측정하였다.

위의 그래프에서 보는 바와 같이 200nm 이하의 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 있다.⁽⁶⁾ 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 있으며⁽⁷⁾ 동일한 효과를 SAMs 층의 산화를 일으키는데 적용하였다.

3.2 펄스초레이저 패터닝

준비된 SAMs 시편을 펄스초 레이저(800nm 파

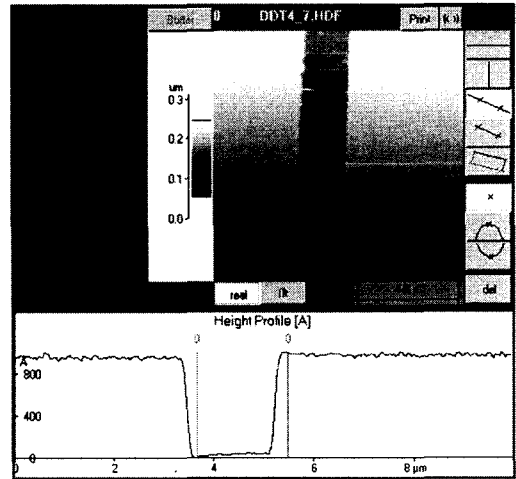
장, 200fs의 Ti:sapphire Laser)를 이용하여 조사하였다. 레이저 빔이 조사된 시편을 미리 조절한 cyanide gold etchant(1M KOH, 0.1M KCN, O₂)에 1시간 동안 담그며 gold를 etching한다. DI water에 세척한 후 질소가스로 시편을 건조시킴으로써 실험을 마무리 하였다.

DDT와 ODT의 유기막이 코팅된 시편의 표면에 고배율 렌즈를 이용하여 레이저를 조사하고 얻은 직선형 패턴의 AFM 측정 결과를 각각 Fig. 3(a) 그리고 Fig. 3(b)에 나타내었다. 각각의 시편에 가해진 레이저 빔은 100kHz의 펄스 반복률을 가지며, 평균 출력 5.5mW, 이송속도는 70mm/s의 조건으로 수행하였다. 이때 레이저 빔의 직경은 시편의 표면에서 2 μ m를 가지고 조사되었으며, 레이저 빔이 조사된 도재 부분만이 제거된 것을 알 수 있다. 나머지 영역들은 자기조립막이 gold etchant에 대한 resist로서의 기능을 충실히 수행하여 1000Å 두께였던 Gold layer가 완전히 제거되었음을 알 수 있다. 동일한 레이저 가공 조건하에서 DDT와 ODT 시편에서의 직선 패턴의 선폭이 다름을 알 수 있다. 이는 ODT의 알킬체인의 길이가 DDT에 비해 상대적으로 길어 분자간의 상호작용인 van der Waals 힘이 증가하여 분자간의 연결을 끊기 위하여 더 높은 가공 threshold를 갖는 것으로 생각할 수 있다. 그러므로 Gaussian Distribution을 갖는 레이저 광원을 고려해 보았을 때 더 좁은 영역에서만 가공이 일어나 선폭이 줄어든 것으로 볼 수 있다. 이러한 방법을 이용하면 회절선폭의 한계보다 더 작은 선폭을 갖는 패터닝이 가능함을 알 수 있다.

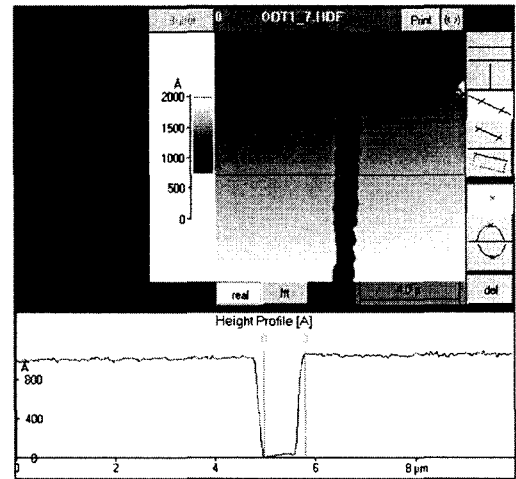
3.3 나노스케일 근접장패터닝

앞에서 도시된 Fig. 3의 기초 결과를 바탕으로 나노스케일의 패턴을 구현하기 위하여 펄트초 레이저를 근접장현미경(Near-field Scanning Optical Microscope)에 커플링 하여 동일한 패터닝 실험을 수행하였다. 이때 사용된 시스템의 구성을 Fig. 4에 도시하였다.

이때 펄트초레이저를 시편까지 전송하기 위하여 광섬유를 사용하지 않고 나노 피켓을 사용하였다. 펄트초레이저의 경우 중심파장의 범위가 넓어 매질을 통과할 때 파장에 따른 굴절률의 차이로 군속도분산(Group Pulse Dispersion)을 일으켜 펄트초의 특성을 잃어버리게 된다. 그러므로



(a) DDT



(b) ODT

Fig. 3 AFM analysis of the line pattern of (a) DDT and (b) ODT coated Au substrates

펄트초의 펄스가 늘어나는 것을 막기 위하여 가능한 반사형 광학계를 사용하며 광화이버 대신에 내부가 비어있는 나노피켓을 사용하였다. 근접장 광의 세기는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 핀홀(aperture)의 끝에서 멀어질수록 급격하게 감소하여 50nm이하의 간극을 유지해야 광학적 측정 및 패터닝이 가능하다.

시편과의 간격을 10nm정도로 일정하게 유지하기 위하여 AFM의 방식으로 나노피켓을 시편에 접근하여 패터닝을 수행하였다. 이때 얻어진 패턴의 측정결과를 Fig. 6에 도시하였다.

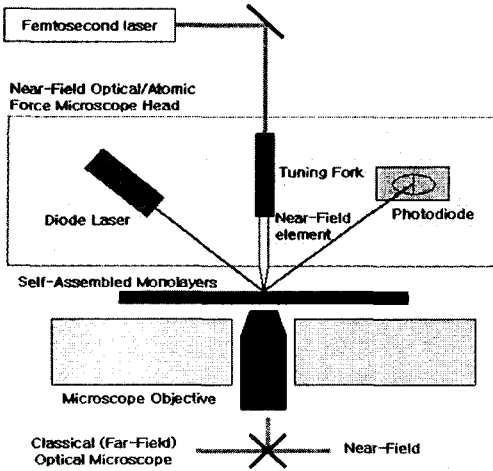


Fig. 4 Schematic diagram of femtosecond laser coupled NSOM Patterning

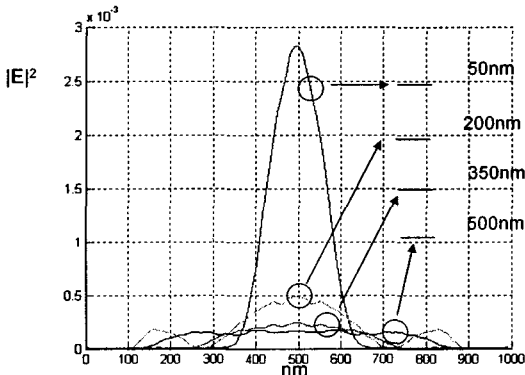
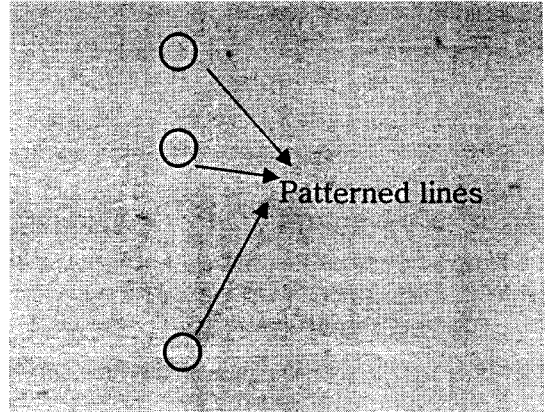


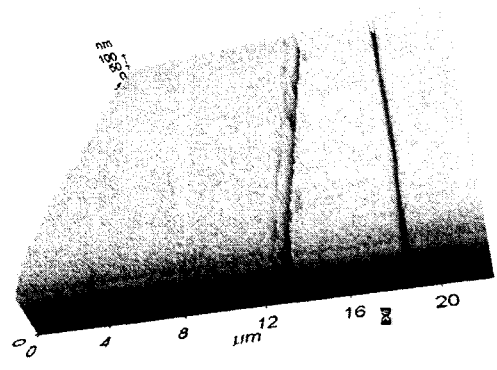
Fig. 5 Electric field intensity distribution by varying the gap between aperture and specimen

위의 결과에서 보는 바와 같이 700nm의 편광을 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 펄스 레이저로 극복할 수 있다. 또한 펄스 레이저의 self-focusing 효과에 의하여 집광 빔의 사이즈를



(a) Optical Image



(b) AFM topography

Fig. 6 Nanoscale patterning results on Au substrates

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 하는게 가능하다. 에칭을 하여 모재를 식각하지 않고 다른 종류의 thiol 용액에 산화된 시편을 넣어서 레이저가 조사된 부분만 다른 thiol이 올라가도록 하여 이종(異種) SAMs 패터닝이 가능함은 이미 발표한바 있다.⁽⁸⁾ 이러한 방법으로 바이오 물질의 검출을 할 수 있는 유기막 패터닝을 나노스케일로 만드는 응용에 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결론

펄스 레이저를 이용하여 자기조립막에 조

사함으로써 유기막의 광산화반응을 일으켰다. 이것을 화학적 에칭을 연계하여 패터닝하는 방법을 개발 하였다. 또한, 근접장현미경에 빔을 집속하는 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 펄트초 장비를 사용하여 SAMs에 조사하여도 본 연구결과와 같은 submicron 선 폭의 초미세 패턴을 형성할 수 있었다.

후 기

본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 나노메카트로닉스기술개발사업단의 연구비 지원(M102KN010001-02K1401-00710)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

(1) Sun, S., Chong, K.S.L. and Leggett, G.J., 2002, "Nanoscale Molecular Patterning Fabricated by Using Scanning Near-Field Optical Lithography," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 124, pp. 2414~2415.
 (2) <http://www.zurich.ibm.com> (Zurich Research Lab.)

(3) Yan, C., Golzhauser, A. and Grunze, M., 1999, "Formation of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on Oxidized Gold Surfaces," *Langmuir*, Vol. 15, pp. 2414~2419.
 (4) Brewer, N.J., Rawsterne, R.E., Kothari, S. and Leggett, G.J., 2001, "Oxidation of Self-Assembled Monolayers by UV Light with a Wavelength of 254 nm," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, pp. 4089~4090.
 (5) Miura, Y.F., Takenaga, M., Koini, T., Graupe, M., Garg, N., Graham, R.L. Jr., and Lee, T.R., 1998, "Wettabilities of Self-Assembled Monolayers Generated from CF₃-Terminated Alkanethiols on Gold," *Langmuir*, Vol. 14, pp. 5821~5825.
 (6) Lewis, M. and Tarlov, M., 1995, "Study of the Photooxidation Process of Self-Assembled Alkanethiol Monolayers," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 117, pp. 9574~9575.
 (7) Katayama, S., Horiike, M., Urairi, M., Hirao, K. and Tsutsumi, N., 2003, "Structures Induced in Polysilane and thin Polysilane Layer Coated Polymer Films by Irradiation of Femto-Second Laser Pulse," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 373, pp. 140-145.
 (8) Chang, W., Choi, M., Kim, J., Cho, S. and Whang, K., 2003, "Nanoscale Patterning Using Near-Field Optics," *Fall Annual Conference of KSME*, Chungbook University, pp. 113-117.