

유기 자기조립 단분자막의 레이저 포토 패터닝을 이용한 박막 미세 형상 가공 기술

최무진#, 장원석*, 김재구*, 조성학*, 황경현*

Micromachining Thin Film Using Femtosecond Laser Photo Patterning Of Organic Self-Assembled Monolayers

Moojin Choi#, Wonseok Chang*, Jaegu Kim*, Sunghak Cho*, Kyunghyun Whang*

ABSTRACT

Self-Assembled Monolayers(SAMs) by alkanethiol adsorption to thin metal film are widely being investigated for applications as coating layer for anti-stiction or friction reduction and in fabrication of micro structure of molecule and bio molecule. Recently, there have been many researches on micro patterning using the advantages of very thin thickness and etching resistance of Self-Assembled Monolayers in selective etching of thin metal film. In this report, we present the several machining method to form the nanoscale structure by Mask-Less laser patterning using alkanethiolate Self-Assembled Monolayers such as thin metal film etching and heterogeneous SAMs structure formation.

Key Words : Self-Assembled Monolayers (자기조립단분자막), Laser Patterning (레이저 패터닝), Thin Metal Film (금속 박막), Micromachining (마이크로 가공), Laser Direct Machining(레이저 직접 가공)

1. 서론

금속 박막 위의 알칸티올분자(Alkanethiol Molecules)의 흡착에 의한 자기조립단분자막(SAMs)은 접착 방지, 마찰 저하 등의 기능을 가진 코팅층으로서의 응용과 분자 또는 생분자의 미세 구조물 형성을 위한 방법으로 널리 연구 되어지고 있다. 이러한 연구 중에서 SAMs 의 매우 얇은 두께(수 nm)의 특성을 활용하여 AFM tip Scratching Lithography 또는 알칸티올 포토패터닝방법을 사용

함으로써 초정밀의 패턴을 형성하는 연구 결과가 많은 이들의 관심을 받아왔다. 이 중에서도 특히 금속 박막(Gold, Silver)의 선택적 식각을 위한 SAMs 의 안정적인 리지스트(Photo Resist)로서의 특징을 활용한 극미세 패터닝에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다.¹⁻² 본 연구에서는 특히 SAMs 를 형성하는 물질 중에서 금박막 위에서 안정적으로 단분자막(Monolayers)을 형성하는 알칸티올의 자기조립박막을 이용하였으며, 기존연구에서 사용된 DUV 대역이 아닌 800 nm 대역의 장파장을

· 접수일: 2004 년 3 월 18 일; 게재승인일: 2004 년 9 월 9 일

교신저자: 한국기계연구원 나노공정그룹

E-mail moojin@kimm.re.kr Tel. (042) 868-7137

* 한국기계연구원 나노공정그룹

사용한 펄스 레이저의 직접 패터닝을 이용하여 금박막(gold layer) 및 SAMs의 나노스케일 미세 형상을 가공할 수 있는 방법을 제시하였다.

특히 본 연구에서는 UV 레이저가 아닌 가시광 영역의 광원을 사용함으로써 (1) 광얼라인 용이성 (2) 저렴한 광학계 구성가능성 (3) 좁은 영역의 다광자효과에 의한 선풍 감소 효과 (4) 기존 UV 연구결과와 비교해 짧은 프로세스시간 소요를 장점으로 들 수 있다.

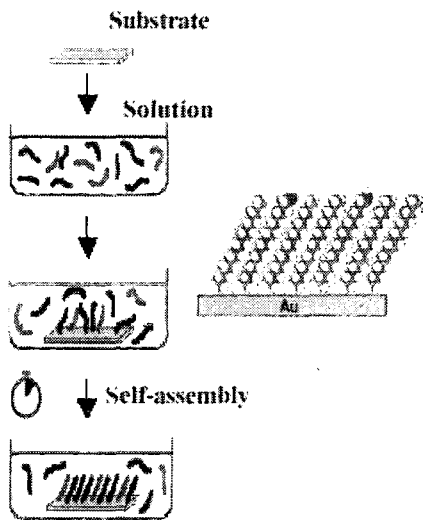


Fig. 1 Schematic diagram of self-assembled monolayers

2. Self-Assembled Monolayers

2.1 원리

SAMs는 지금도 활발하게 연구되고 있으며 양친성 분자를 수면전개하여 얻어지는 분자수면막(Langmuir-Blodgett Film)과 함께 대표적인 유기 분자 박막이다. 그러나, SAMs는 분자막과 표면 사이의 이온결합에만 의존하는 LB 막에 비해 기질 표면에서의 결합력이 강하여 튼튼한 분자막을 만들 수 있고, 비교적 단순한 도구만으로도 단분자막을 쉽게 만들 수 있어 LB 보다 한 단계 발전한 유기 분자 박막이라고 하겠다.³

SAMs에 대해 간단히 말하자면, Fig. 1에서 보여지는 것처럼 주어진 기질의 표면에 자발적으로 입혀진 규칙적으로 잘 정렬된 단분자막이라 할 수 있다. 흡착분자의 구조를 보면 기질과 반응하는

머리부분(head group)과 분자막의 기능을 좌우하는 꼬리부분의 작용기(tail group) 그리고 규칙적인 분자막 형성을 가능하게 하는 몸통 부분의 긴 알킬 사슬로 구성되어진다. 이 세가지 부분을 적절하게 바꾸면 광에 대한 노광특성이 달라지게 된다.⁴

2.2 SAMs 제조공정

2.2.1 Gold substrate Preparation

기판이 될 실리콘웨이퍼를 준비한다. 이 기판 위에 티올분자의 흡착을 위한 표면을 준비하기 위해 금박막을 올려야 하는데, 이 금층과 실리콘웨이퍼와의 결합촉진층(adhesion promoter)으로써 크롬막을 스퍼터링을 통해 약 200 Å 올린다. 그 이후 금박막을 스퍼터링을 통해 약 1000 Å 두께로 형성시킨다.

2.2.2 Cleaning

금층 위에 잔류하는 유기물 등을 제거하기 위해 황산(H₂SO₄)과 과산화수소(H₂O₂)를 약 3:1의 비율로 섞은 Piranha 용액에 시편을 담근다. 약 1분 후에 시편을 꺼낸 뒤, 초순수수(DI Water)에 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 2 mM 정도가 되도록 한다. 이 과정에서 특히 이물질이 용액에 들어가서 고분자화(polymerization) 되지 않도록 주의한다.

2.2.4 Self-assembly

준비된 티올용액에 시편을 담그고 1일 간 지속시킨다. 이 과정에서 ODT는 녹는점이 30 °C 이상이므로 핫플레이트를 사용하여 가열함으로써 SAM 공정동안 용액의 온도가 녹는점 이상이 되도록 하였다. 1일이 경과한 후, 시편을 용액에서 꺼내어 먼저 에탄올로 충분히 씻어낸 후, 초순수

수로 다시 세척을 한다. 마지막으로 질소가스를 이용하여 시편표면을 완전 건조시킨다. 사용된 티올분자와 각각의 공정조건은 Table 1 과 같다.

2.2.5 Inspection

DDT 와 ODT 는 소수성(hydrophobicity) 물질이므로 초순수를 표면에 떨어뜨려 소수성표면 인지를 관찰함으로써 SAMs 층의 형성유무를 일차적으로 짐작할 수 있다.

Table 1 Process conditions of SAMs

Material	Concentration (mM)	Temperature (°C)	Time (Days)
DDT	2	20	1
ODT	2	34	1

3. 실험 장치 및 방법

3.1 근접장 레이저 패터닝 시스템

노광 실험을 위한 기본적인 장비는 Fig.2 와 같다. 800 nm 파장의 펄스초 레이저 광원, 광원을 시편표면까지 인도하기 위한 미러와 렌즈를 포함한 광학계, 근접장을 형성시키기 위해 미세 구경(aperture)의 프로브가 장착된 스캐닝 헤드, 광정렬을 위한 상/하부의 CCD 카메라, 노광 도중 표면과의 간격을 유지하기 위한 튜닝 포크 등으로 구성된다.

3.2 공정 방법

3.2.1 Patterning of Thin Metal Film

Fig. 3 에서 처럼 레이저 광원을 광학계에 입력시키고, 미러와 렌즈 또는 미러와 프로브를 이용하여 SAMs 시편 표면에 레이저를 조사시킨다. 이때 렌즈를 이용하여 광을 집중시키는 방법을 통해 Far-field 의 광원을 사용할 수 있으며, 프로브의 구경직경이 사용광원 파장의 반파장 이하의 크기를 가지게 되면 Near-field 광원의 효과를 광노광에 적용할 수 있게 된다. 노광 직후, 광원에 조사된 부분의 SAMs 머리부분(Head Group)과 금속과의 결합이 끊어지게 되고, 이 시편을 금속각용액에 담근 후 2 시간을 지속시키면, 그림 에서와 같이 SAM 이 식각마스크(etching mask)가 되어 아래 쪽에 위치한 금속박막의 국부적인 식각에 의해 금속박막을 가공할 수 있게 된다.

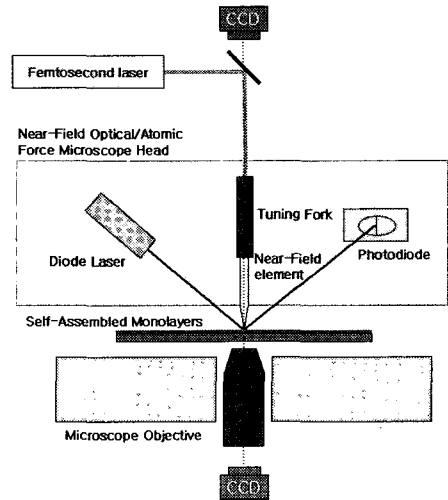


Fig. 2 Schematic diagram of lithography system

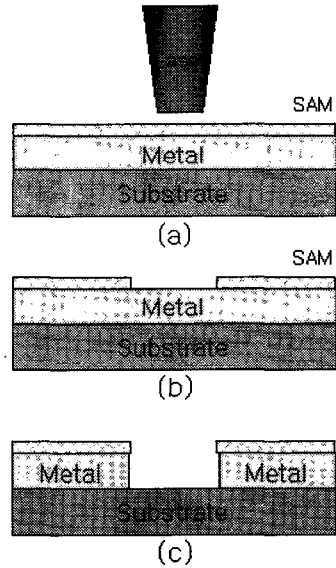


Fig. 3 Process flow of micromachining thin metal film

3.2.2 Heterogeneous Structure Formation

두번째 형상 가공방법으로 앞서서와 다른 방식의 표면 구조를 형성시킬 수 있다. Fig. 4 에서 처럼 SAMs 표면에 전달된 레이저 광원을 이용하여 금속막위에 놓여진 SAM 을 노광한 뒤, 또 다른 종류의 SAM 대상 물질을 포함한 용액에 시편을 일정시간 담가두면 표면에 서로 다른 종류의

물질로 구성된 이종의 표면구조를 형성시킬 수 있다.

이러한 표면 구조는 바이오 분야에서 SAMs의 기능기에 따라 다양한 바이오품질을 선택적으로 결합시키는 기능을 수행함으로써 DNA 칩 및 단백질칩으로의 응용이 가능할 것이다.

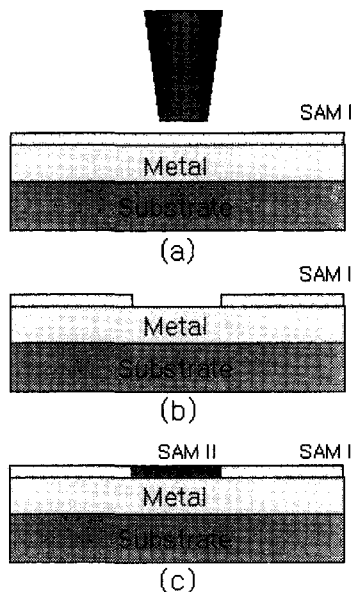


Fig. 4 Process flow of heterogeneous structure formation

4. 실험결과 및 고찰

4.1 박막 두께 및 특성 측정

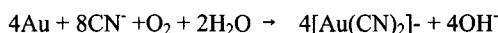
분광타원분석기(Spectroscopic Ellipsometer)를 이용하여 측정된 SAMs 시편의 광학적 박막 특성 분석결과는 Table 2와 같다. 각 박막에서의 이론적인 두께⁷와 실제 측정된 값에서 두께를 비교해 보았을 때, DDT는 어느 정도 근사하지만 ODT 박막은 다소 차이를 보임을 알 수 있다. 이러한 이유는 고온의 온도가 유지된 용액 내에서 장시간 담가두는 과정에서 표면에 불균일한 오염 또는 기포가 발생한 결과인 것으로 추측된다. 또한, Fig. 5에서 보면 DDT, ODT 둘 다 DUV 대역 영역에서 대부분의 흡수가 일어남을 알 수 있으며, 최대 흡수 피크는 DDT에서 약간 장파장 쪽으로 피크가 이동되어 있음을 알 수 있다. 이러한 피크차이는 DDT, ODT 양 재료에서의 가공 양상 차이의 주요

한 원인이 된다. 앞서 기술한 바와 같이 알칸티올 계열의 SAMs는 DUV에서만 주로 반응하게 된다. 하지만, 이렇게 짧은 파장의 광원은 장비 자체가 고가이며, 비가시광선 영역으로서 광열라인을 포함하여 사용에 있어서 다소 불편한 단점을 가지고 있다. 하지만, 본 연구에서는 DUV에서 주로 관측되는 SAMs와 광원 간의 상호작용이 800 nm의 장파장에서도 일어났음을 알 수 있다. 실험결과 SAMs 표면에서 어떠한 경화나 ablation의 흔적을 관찰할 수 없었으므로 이는 레이저의 직접적인 가공이 아닌 펄스레이저의 다광자효과(multi-photon effect)에 기인한 단파장과 같은 효과에 의한 산화현상 및 머리부분(head group)의 황분자의 표면이 탈현상에 의한 결과로 설명할 수 있다. 이는 SAMs 시료의 부분적인 노광 및 특성 변경을 위한 보다 손쉬운 방법이라 할 수 있다.

4.2 Patterning of Thin Metal Film

4.2.1 Lens Focusing 이용

준비된 SAMs 시편을 펄스 레이저(800nm 파장, 200 fs의 Ti:sapphire Laser)를 이용하여 가공하였다. 가공된 시편을 미리 조제한 시아나이드(cyanide) 금식각용액(1 M KOH, 0.1 M KCN, O₂)에 2시간 동안 담그며 금층을 식각시킨다. 수용액 속에서 시아나이드 이온에 의해 금층이 식각되는 메커니즘은 아래와 같다.



이 때 금층의 효과적인 식각을 위해 필요한 O₂는 교반기(stirrer)를 사용하여 용액을 격렬하게 교반함으로써 공급된다.⁶ 초순수에 세척한 후 질소가스를 사용하여 시편을 건조 시킴으로써 시편 준비를 완료한다. 시편 표면의 산화 및 유기물로 인한 오염 방지를 위해 밀폐 용기 내에 보관한다.

Table 2 Optical Structure of SAMs

Material	Measured Film Thickness (Å)	Theoretical Film Thickness (Å)
DDT	13.0 ± 0.8	17
ODT	30.3 ± 0.9	23

Table 3 Laser patterning conditions

Material	Power (mW)	Feed Rate (mm/s)	Line Width (μm)
DDT	5.5	70	1.6
ODT	5.5	70	0.8

DDT 및 ODT 표면에 렌즈 포커싱을 이용하여 레이저를 표면에 집속 조사하여 직선형 패턴을 형성시킨 3차원 형상을 각각 Fig. 6, Fig. 7에 나타내었다. SAMs가 Table 3에서 명시된 레이저 가공 조건 하에서 레이저가 조사된 SAMs 부분만이 적절히 제거되었으며, 나머지 영역들은 금속각용액에 대한 리지스트로서의 기능을 충실히 수행하여 substrate였던 100 Å 두께였던 금층이 완전히 제거되었음을 알 수 있다.

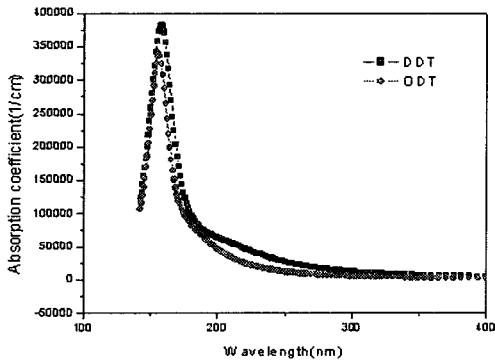


Fig. 5 Absorption Curve for SAMs

SAMs 리지스트가 제거되는 메커니즘은 재료의 Ablation이 아닌 SAMs의 산화에 의한 것으로 (1) C-S 결합이 끊어짐으로 인한 head group의 표면에서의 이탈, (2) head group의 황산화물 형성, (3) 표면에서의 제거의 순서로 발생한다고 설명되고 있다.⁸

Fig. 6과 Fig. 7에서 동일한 레이저 가공 조건 하에서 DDT 시편보다 ODT 시편에서의 직선 패턴의 선폭이 작음을 확인하였다. 이는 ODT의 알킬체인의 길이가 DDT에 비해 상대적으로 길어 더 높은 가공 threshold를 갖게 됨으로써 가우시안 분포(Gaussian Distribution)를 갖는 레이저 광원을 고려해 보았을 때 더 좁은 영역에서만 가공이 일어나 선폭이 줄어든 것으로 볼 수 있다.

4.2.2 Micro Pipette 이용

렌즈포커싱과 유사한 방식이지만, SAMs에 레이저를 조사하기 위한 방법으로 렌즈를 사용하지 않고, 구경이 약 700 nm인 마이크로피펫(micro pipette)을 통과시킨 레이저 광원을 이용하여 가공한 SAMs 평면형상과 3차원형상은 각각 Fig. 8과 Fig. 9와 같다. 폭방향 형상에서 위 쪽에서의 최대 선폭은 Fig. 10에서와 같이 약 400 nm로 얻어졌다.

4.3 Heterogeneous Structure Formation

Fig. 4에서 도시한 바와 같이 첫 번째 SAM을 형성시킨 후, 레이저를 조사하고, 둘째 SAM을 형성시켜서 표면에 이중 구조를 가지게 하였다. 이른바 SAM I과 SAM II의 꼬리부분(tailing group)과 알킬체인(alkyl chain)수에 따라 표면 마찰력에 차이가 나는 특성을 이용하여 Fig. 11에서와 같이 마찰력 변화에 기인한 대조차이(contrast)를 LFM(Lateral Force Microscope)으로 측정함으로써 이중구조 형성 여부를 확인하였다. 이중구조의 경계에서 마찰력의 변화가 큼을 확인할 수 있으며, 이로써 물질 차이 여부를 판단할 수 있다.

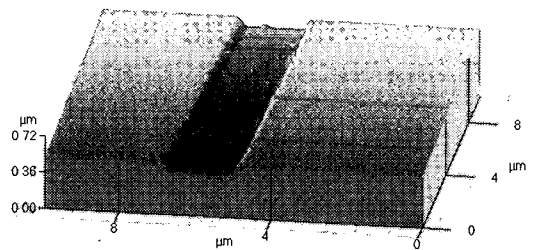


Fig. 6 AFM 3D image of the line pattern of DDT

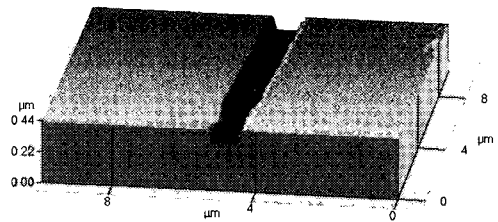


Fig. 7 AFM 3D image of the line pattern of ODT

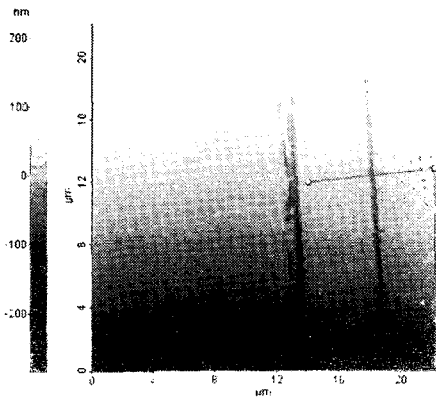


Fig. 8 AFM image of the line pattern of DDT

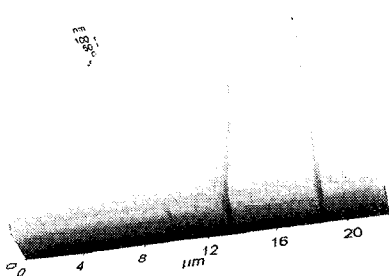


Fig. 9 AFM 3D image of the line pattern of DDT

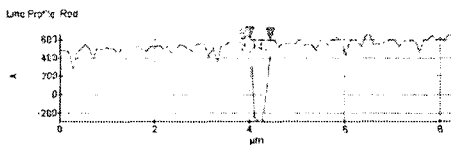


Fig. 10 Line width measurement of the line pattern of DDT in AFM

5. 결론

알칸티올 SAM 을 리지스트로 사용하여 레이저 포토 패터닝을 수행하였으며, 이종의 SAM 구조를 형성시켰다. 렌즈포커싱 방식으로 ODT 시편에서는 0.8 μm 선폭의 미세 패턴을 얻을 수 있었으며, 피켓 통과 광원을 사용하였을 때에는 약 400 nm 선폭의 미세 패턴을 확보할 수 있었다.

이는 UV 레이저를 이용한 미세구조물에 관한 최근 연구결과⁹ 에서와 같이 레이저를 직접 SAM

에 조사함으로써 마스크 없는 직접 가공이 가능하였다는 것에 본 연구의 의미가 있으며, 또한, 기존의 관련 문헌^{1,7} 에서와 같이 200 nm 영역의 단파장이 아닌 800 nm 의 장파장 영역의 광원을 펄스 초 장비를 사용하여 SAM 에 조사하여도 본 연구결과와 같은 나노스케일 선폭의 초미세 패턴을 형성할 수 있었다.

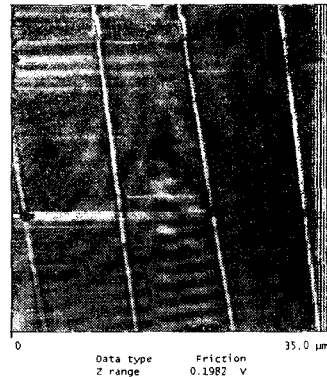


Fig. 11 LFM image of the line pattern

후 기

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

참고문헌

1. Sun, Shuqing, S., Karen, Chong, L. and Leggett, Graham, "Nanoscale molecular patterning fabricated by using scanning near-field optical lithography," J. Am. Chem. Soc., Vol. 124, pp. 2414-2415, 2002.
2. <http://www.zurich.ibm.com> (Zurich Research Lab.)
3. Lee, Kang-Moo, "Mixed Self-Assembled Monolayers on the Si(100) Surface," master's thesis paper, Chungbuk National University, pp. 1-3, 2001.
4. Brewer, Nicholas J., Rawsterne, Rachel E., Kothari, Sherry and Leggett, Graham J., "Oxidation of Self-

Assembled Monolayers by UV Light with a Wavelength of 254 nm,” J. Am. Chem. Soc., Vol. 123, pp. 4089-4090, 2001.

5. Miura, Yasuhiro F., Takenaga, Mitsuru, Koini, Thomas, Graupe, Michael, Garg, Nupur, Graham, Robert L. and Lee, T. Randall, “Wettabilities of self-assembled monolayers generated from CF₃-Terminated Alkanethiols on Gold,” Langmuir, Vol. 14, pp. 5821-5825, 1998.
6. Kumar, Amit, Biebuyck, Hans A., Abbott, Nicholas L. and Whitesides, George M., “The use of self-assembled monolayers and a selective etch to generate patterned gold features,” J. Am. Chem. Soc., Vol. 114, pp. 9188-9189, 1992.
7. Tamada, Kaoru, Hara, Masahiko, Sasabe, Hiroyuki and Knoll, Wolfgang, “Surface Phase Behavior of *n*-Alkanethiol Self-Assembled Monolayers Adsorbed on Au(111): An Atomic Force Microscope Study,” Langmuir, Vol. 13, pp. 1558-1566, 1997.
8. Lewis, M. and Tarlov, M., “Study of the photooxidation process of self-assembled alkanethiol monolayers,” J. Am. Chem. Soc., Vol. 117, pp. 9574-9575, 1995.
9. Shin, bosung, Yang, seongbin, Chang, wonseok, Kim, Jaegu, Kim, Jungmin, “Rapid Manufacturing of 3D-Shaped Microstructures by UV Laser Ablation,” Journal of the Korean Society of Precision Engineering Vol. 21, No. 7, July 2004.