

## ◆특집◆ 나노 광소자 응용 및 평가기술

## 고분자 광자결정 나노시스템 기술

최춘기\*, 김진태\*, 한영탁\*, 이우진\*

## Polymer Photonic Crystal Nanosystem Technology

Choon-Gi Choi\*, Jin Tae Kim\*, Young-Tak Han\* and Woo-Jin Lee\*

**Key Words** : Photonic crystal(광자결정), Polymer(고분자), 광자 나노시스템(Photonic nanosystem), Nanoimprint lithography(나노임프린트 리소그래피)

## 1. 서론

광자결정(photonic crystal)은 주기적인 유전율의 차이를 갖는 파장 크기의 격자 배열로 이루어진 광학물질이다. 유전상수가 서로 다른 유전체들을 주기적으로 배열하여 전자기파의 에너지 스펙트럼에 광자띠간격(photonic band gap, PBG)이 형성되도록 만든 인공결정을 말한다<sup>1</sup>. 빛에 대하여 Potential 로 작용하는 것이 유전체이므로 이를 주기적으로 빛의 파장 크기로 배열하면 PBG 이 생겨 특정한 파장을 가진 전자기파를 선택적으로 통과시킬 수도 있고 진행을 막을 수도 있다. 유전체 격자구조를 갖는 광자결정이 격자의 주기성으로 인하여 띠틈격이 생기고, 이에 해당하는 주파수를 가진 전자기파를 통과시키지 않는다. 이러한 주기성을 깨트리면 결정에 결함(defect)이 생기며, 결정의 띠틈구조에도 영향을 주어 띠틈격이 변하게 된다. 즉, 광자결정 내에서, 전체적으로 특정한 주파수 대역을 통과시키지 못하였다가 국소적으로 주기가 변화함으로써

결정의 결함 부위로 전에 통과하지 못하였던 일부 주파수가 통과하는 일이 생긴다. 2 차원이나 3 차원 광자결정 내에 결함들의 1 차원적인 배열을 만들면 특정 주파수의 전자기파를 임의의 원하는 방향으로 전파하게 하는 도파로(waveguide)를 만들 수 있다.

광자결정 도파로는 습/전식 식각, wafer bonding, 자기 조립법(self-assembled method), 전자빔 리소그래피, 복제(replication) 기술 등을 이용하여, 1 차원, 2 차원 및 3 차원 구조로 제작이 되고 있다<sup>2,3</sup>. 복제 기술 중에서 나노 임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography, NIL) 또는 핫엠보싱 리소그래피(hot embossing lithography, HEL)는 현재 10nm 이하까지 높은 분해능을 갖는 나노 구조를 제작하는데 매우 유리한 기술이며<sup>4</sup>, 다양한 소재를 패터닝할 수 있으며, 나노 구조를 제작하는데 가장 실험적인 기술이며, 저가격화 및 대량생산의 가능성이 높은 장점을 가지고 있어, 2003 년 ITRS(international technology roadmap for semiconductors)에서 32nm 노드 이하의 공정에 적용될 것으로 예상하고 있다. 또한 광자결정 소자를 이용한 차세대 광자집적회로(photonic integrated circuits)의 구현을 위하여 NIL 과 같은 복제 기술을 적용한 연구가 보고 되고 있으며<sup>5</sup>, NIL 기술을 이용한 고분자 기반의 광자결정 소자 제작에 대한 연구가 최근에 진행되고 있다<sup>6</sup>.

기존에는 광자결정을 제작하기 위해 silicon,

\* 한국전자통신연구원 기반기술연구소

Tel. 042-860-6834, Fax. 042-860-6248

Email cgchoi@etri.re.kr

마이크로 엠보싱 및 나노임프린트 리소그래피 기술을 이용한 고분자 마이크로/나노 광소자 및 시스템 개발을 위한 연구활동을 하고 있다.

SOI(silicon on insulator), GaAs, InP 와 같은 고굴절률차(high index contrast)를 갖는 반도체에 e-beam lithography 와 etching 등을 이용해 주기적인 패턴을 만들어 제작하였다<sup>7</sup>. 반도체 광자결정 소자는 반도체 공정을 그대로 사용한다는 점에서 장점이 있지만, 공정 비용이 많이 들며 대면적의 패턴을 만들기 어렵지 못하다. 또한, 광통신 대역에서 반도체의 도파손실이 다소 크고, 높은 굴절률 ( $n=3.5$ )로 인해 광섬유 (optical fiber)와 입출력 결합(I/O coupling) 효율이 낮은 단점이 있다. 이에 비해 고분자 광자결정 소자는 광통신 대역에서 도파손실이 적으며 굴절률이 광섬유와 비슷하여 입출력결합 효율이 높은 장점이 있다. 하지만 광자결정의 대표적인 특성인 PBG 은 높은 굴절률의 반도체 광자결정 구조에서는 큰 반면에 굴절률이 낮은 고분자 광자결정에서는 매우 작을 것으로 예상되고 있다. 고분자 광자결정에 대한 연구는 현재 시작단계에 있어 아직까지 PBG 를 갖는 고분자 광자결정의 구조에 대한 보고는 극히 적은 실정이다. 그러므로, 고분자 광자결정을 제작하는 공정연구와 더불어 PBG 를 갖는 고분자 광자결정 구조의 설계 및 제작에 따른 광특성 측정이 매우 중요한 분야이다.

본 논문에서는 저굴절률차(low index contrast)를 갖는 2 차원 고분자 광자결정 나노시스템을 나노 임프린트 리소그래피 기술을 이용하여 제작하기 위하여, 고분자 광자결정 제작 기술동향과 고분자 광자결정 소자의 설계 및 고분자 광자결정 도파로 나노시스템의 제작에 대해 기술하였다.

## 2. 고분자 광자결정 제작 기술 동향

광자결정 소자는 고굴절률차를 갖는 반도체 소재와 저굴절률차를 갖는 고분자 소재에 의해 연구개발이 진행되고 있다. 반도체 소재와 마찬가지로, 고분자 광자결정 소자도 대부분 전자빔 리소그래피와 식각 기술에 의해 제작되고 있다. Fig.1에서와 같이, Teflon를 하부 클래드층(under-cladding layer)으로 하여, Benzocyclobutene(BCB) 코어층으로 형성한 저굴절률차를 갖는 고분자 광자결정을 전자빔 리소그래피와 반응성 이온식각(reactive ion etching)을 이용하여 제작하였다. 그러나, 너무 작은 굴절률차에 의해 비완전한(incomplete) 광자띠간격이 형성되었다.

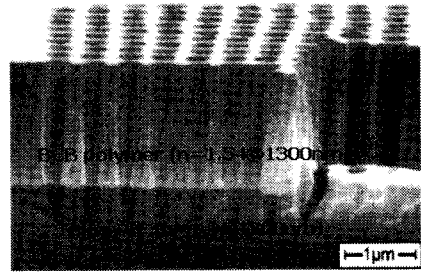


Fig. 1 Scanning electron micrograph viewing the cleaved edge of a polymer photonic crystal slab structure fabricated by electron beam lithography and reactive ion etching<sup>8</sup>

Fig.2 에서는 MMA/MAA 과 같은 고분자 monomer 를 먼저 스핀코팅하고, 그 위에 전자빔 레지스트인 PMMA 를 스핀코팅한 후 전자빔 리소그래피를 이용하여 광자결정 구조를 패터닝하고, MMA/MAA monomer 를 식각하여 membrane 구조로 고분자 광자결정을 제작하였다. 이 경우는 PMMA 와 같은 굴절률이 1.49 인 고분자를 사용하여 광자띠간격이 형성되지 않았으며, 3 곳으로 membrane 이 지지되어 고분자 광자결정 구조가 아래로 처지는(sagging) 현상이 발생되었다.

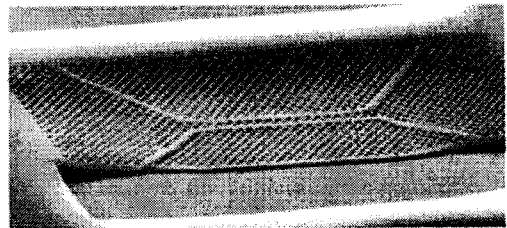


Fig. 2 Membrane sagging structure of photonic crystal slab in PMMA. The membrane supported on three sides only is pulled all the way to the substrate<sup>9</sup>

Fig. 3 에서는 silicon 위에 silicon oxide 를 증착하고, PMMA 를 스핀코팅한 후 전자빔 리소그래피와 반응성 이온식각을 하여 PMMA 에 광자결정을 패터닝하였다. 그리고, wet etching 을 하여 silicon oxide 를 under-etching 하여 membrane 형태의 고분자 광자결정을 제작하였다. 그러나 Fig.2 와

같이 굴절률이 1.49 인 PMMA 를 코어층으로 사용하였기 때문에 광자띠간격이 형성되는 것을 확인할 수 없었다.

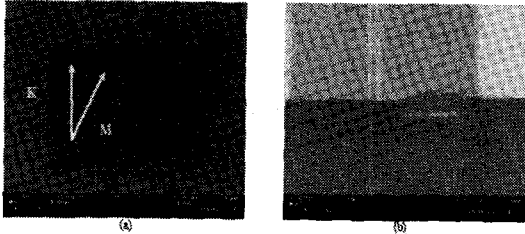


Fig. 3 (a) Top view SEM of photonic crystal structure used, (b) Cleaved cross-section SEM of air-clad slab PMMA photonic crystal<sup>10</sup>

### 3. 고분자 광자결정 나노시스템 설계

앞에서 언급 했듯이 PMMA 와 같은 낮은 굴절률을 갖는 고분자의 경우, 광자띠간격이 형성되지 않아, 광자결정 소자에 적용하는데 한계가 있었다. 또한 전자빔 리소그래피를 사용해야 하는 한계가 있었다. 그러나, 최근 나노 임프린트 리소그래피의 적용을 통해 다양한 고분자를 이용하여 주기적인 패턴을 쉽게 형성하는 것이 가능해지면서 고분자의 광자결정 소자 제작에 응용하는 연구가 관심의 대상이 되고 있다. 고분자 thin film 을 광자결정에 응용하기 위해서는 주기적인 패턴을 갖는 고분자 슬랩이 PBG 특성을 가져야 한다. 하지만 아직까지, PBG 특성을 갖는 고분자 광자결정은 보고된 바가 없는 실정이었다. 본 논문에서는 PBG 특성을 갖는 고분자 광자결정 나노시스템의 설계에 대한 연구결과를 기술한다.

Fig. 4 는 membrane type 광자결정 슬랩 도파로와 끝단에 광섬유가 연결되는 구조를 보여주고 있다. 이 광자결정 구조는 주기적인 패턴이 있는 부분은 공기 중에 떠 있어 out-plane 쪽의 광손실을 최소화 할 수 있는 장점이 있다. PBG 특성을 보이는 고분자 광자결정 구조를 찾기 위해 광학 재료로 쓰이는 고분자 중 굴절률이 가장 크며, 나노 임프린트 리소그래피를 적용할 수 있는 polystyrene (PS) ( $n=1.6$ ) thin film 에 삼각형 격자의 hole 배열이 있는 경우에 대해 hole 의 직경과 박막의 두께를 변화시켜가며 PS 광자결정 슬랩 내에 도파모드를 평면파전개 (plane wave expansion) 방법을 이용하여

계산하였다. Fig. 5 는 높이가  $1.2a$  이고, hole 의 직경이  $0.68a$  일때의 도파모드를 첫번째 brillouin zone 에서 표현한 것이다. 여기서  $a$  는 삼각형 배열의 주기인 격자상수를 나타낸다. 계산결과에서 보듯이 PS 광자결정 슬랩내에 광이 도파되지 못하는 주파수 영역, 즉 PBG 가 존재함을 볼 수 있다. 주파수는 파장이 주기에 해당하는 주파수로 규격화되었다. 고분자의 낮은 굴절률로 인해 PBG 는 반도체 광자결정에 비해 매우 작음을 확인하였다. 추가적으로 PS 광자결정의 광 투과특성을 전산모사하여 위의 결과와 비교하였다.

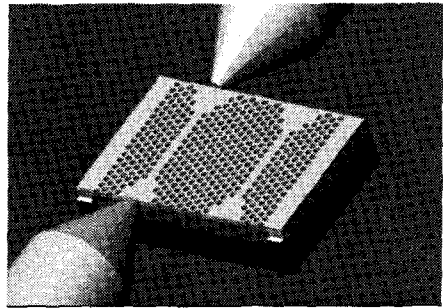


Fig. 4 Schematic of membrane type photonic crystal slab waveguides with a triangular array of air-holes

Finite difference time domain method (FDTD)를 이용하여 PS 광자결정에 대한 광투과를 전산모사하였으며, 이때 주기는  $775 \text{ nm}$  이고 hole 의 직경은  $527 \text{ nm}$  ( $0.68 a$ ), 두께는  $930 \text{ nm}$  ( $1.2 a$ ) 으로 하였다. 전산모사의 결과에서 광이 도파되지 못하는 영역 ( $1490\text{-}1580 \text{ nm}$ )이 분명히 나타났으며, 그 위치는 Fig.5 의 계산 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 그러므로, PS 와 같이 고분자 중에서 굴절률이 높은 고분자로 만들어진 광자결정 슬랩은 PBG 특성을 보일 수 있으며 반도체 광자결정과 더불어 다양한 PBG 광자결정 나노시스템의 개발에 응용될 수 있음을 확인하였다.

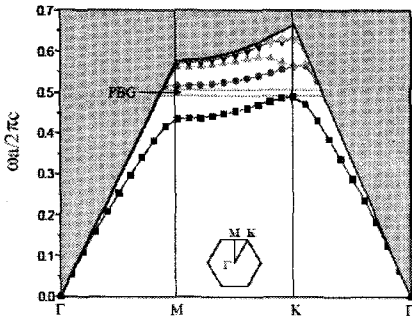


Fig. 5 Calculated diagram of photonic band structure for the TE-like modes of polystyrene photonic crystal slab in air with a triangular array of air holes when the slab thickness of  $1.2a$  and the hole radius ( $R$ ) of  $0.34a$ , where  $a$  is the lattice constant, was performed by plane wave expansion method

#### 4. 고분자 광자결정 나노시스템 제작

Fig.6 은 나노 임프린트 리소그래피 공정을 나타내고 있다. 기판 위에 패터닝하고자 하는 고분자 박막을 도포하고, 열(thermal) 또는 자외선(UV)를 이용하여 고분자를 패터닝하는 나노 임프린트 공정을 수행한다. 패터닝된 고분자의 패턴 안쪽에 남아있는 잔류층(residual layer)를  $O_2$  건식 식각을 이용하여 제거한 후, 고분자 박막을 레지스트로 사용하여, 기판상에 설계와 일치하는 패턴을 건식 식각한다. 그리고, 잔류되어 있는 고분자를 용매로 제거한다.

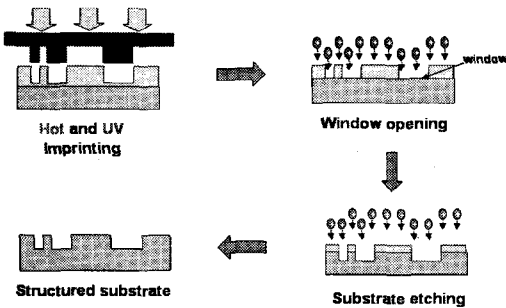


Fig. 6 Schematic of nanoimprint lithography process

공기홀의 주기적인 배열를 갖는 광자결정 슬랩 도파로를 나노 임프린트 리소그래피로 제작하기 위해, 먼저 전자빔 리소그래피와 건식식각을 이용하여 기둥(pillar)의 주기적인 배열를 갖는 나노 스

탱프를 제작하여야 한다. 또한, 이를 이용한 나노 임프린트 리소그래피 공정과 membrane 형태의 광자결정 구조를 제작하는 후공정이 필요하다.

임프린트용 나노 스탬프를 제작하는 공정은 다음과 같다. E-beam lithography 를 이용하여 나노 스탬프를 제작하기 위해 E-beam writer 를 사용하며, E-beam resist 는 ZEP520 을 사용한다. ZEP520 은 positive PR (Zeon Corp.)로서 E-beam writing 수행시 높은 분해능을 갖는 매우 정밀한 패턴을 얻는데 유리한 PR 이다. E-beam writing 조건은 다음과 같다. Energy 는 100keV 이며, Beam current 는 4.8nA, dose 양은 100~400 $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 이다. 패턴된 구조를 현상액 ZEP-N50(Zeon Corp.)을 사용하여 1 분 동안 현상하며, 곧바로 ZEP-D(Zeon Corp.)을 사용하여 10 초 동안 세척한다. CD(Critical dimension)-SEM(Scanning electron microscope) 을 사용하여 현상된 광자결정 구조 패턴을 확인한다. 패턴의 window opening 을 위해 lift-off 방법을 이용하며, ICP(Inductively coupled plasma)을 이용하여 식각을 수행한다. ICP 식각을 위해 먼저, 크롬(Cr)을 sputtering 하여 Cr 마스크를 형성한다. PR 의 lift-off 는 DMAC(Dimethylacetamide)을 사용하여 20 분 동안 초음파와 동시에 수행한다. 식각을 수행한 후 Cr stripper 로 크롬을 제거하여, Fig.7 과 같이 선결함을 갖는 원형 기둥의 삼각형 어레이 광자결정 도파로 구조의 실리콘 나노 스탬프를 제작한다. 제작된 나노 스탬프의 광자결정 rod 의 직경과 높이는 520nm, 950nm 이며, lattice constant 는 800nm 이다. 이것은 설계치와 매우 일치하는 크기로 제작되었음을 알 수 있다.

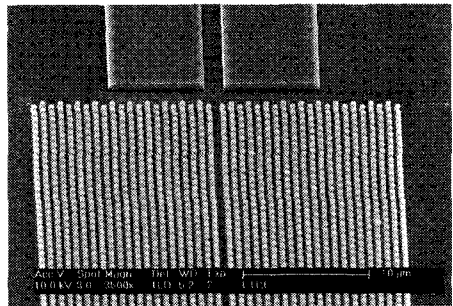


Fig. 7 SEM image of the silicon stamp having a triangular array of circular rods with a line defected waveguide structure fabricated by using e-beam lithography and inductively coupled plasma etching

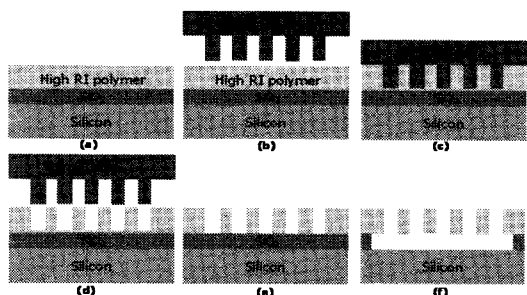


Fig. 8 Schematic of fabrication process for polymer photonic crystal using nanoimprint lithography

Fig. 8 은 나노 임프린트 리소그래피를 이용하여 고분자 광자결정 나노시스템을 제작하는 공정 흐름도를 보여주고 있다. Fig.8(a)에서와 같이 먼저 실리콘 웨이퍼 위에 silicon oxide 를 화학증기증착법(chemical vapor deposition)으로 증착하고, 다시 SiO<sub>2</sub> 위에 광자결정 슬랩 도파로의 코어(core)층이 될 고굴절률 고분자를 스핀코팅하여 고분자 박막을 형성한다. 이때 사용되는 고굴절률 고분자는 광자결정의 코어로 사용되므로 현재 나노 임프린트 리소그래피에서 일반적으로 사용되는 열가소성 고분자인 굴절률이 1.49 인 PMMA 보다 굴절률이 높은, 열 및 자외선 나노 임프린트 리소그래피를 적용할 수 있는 열가소성 고분자(thermoplastic polymer), 열경화성 고분자 (thermosetting polymer) 및 UV 경화 고분자 (UV curable polymer)를 사용할 수 있다. Fig.8(b)와 같이 열 또는 자외선 나노 임프린트 리소그래피를 고분자 박막에 적용하기 위해 고분자 막의 위에 위치한다. Fig.8(c)와 같이 열 나노 임프린트 리소그래피의 경우, 고굴절률 고분자의 유리전이온도(glass transition temperature)보다 약 60~100°C 보다 높은 온도에서 10~60 bar 로 가압한다. 또한 자외선 나노 임프린트 리소그래피의 경우, 자외선의 조사에 의해 고분자가 경화되므로, UV 경화 고분자의 경화 특성을 고려하여 나노 임프린트를 한다. Fig.8(d)와 같이 UV 빛 조사에 의해 고분자 박막이 경화되고, 임프린트에 의해 고분자 패턴이 형성된 후 스탬프를 고분자 박막으로부터 이형한다. Fig.8(e)는 이형된 후의 광자결정 구조를 갖는 나노 패턴이 형성된 것을 나타내고 있다. 나노 광자결정 패턴이 형성된 내부에는 SiO<sub>2</sub> 와의 경계면에 고분자 박막의 잔류층이 남게 되며, 이 잔류층을 제거하기 위해 O<sub>2</sub> plasma ashing 을 사용한다. Fig.8(f)에서와 같이 잔류층이 제거된

고분자 광자결정 구조는 코어층이며, 공기 클래드층을 만들기 위해 상부 클래드층 위에 공기층을 이용하고, 하부 클래드층은 코어층 아래의 SiO<sub>2</sub> 층을 BOE(Buffered oxide etchant)를 사용하여 습식 식각하여, 공기 상부 클래드층과 공기 하부 클래드층으로 이루어진 2 차원 구조의 고분자 광자결정 나노시스템을 제작한다.

Fig.9 는 열 나노 임프린트 리소그래피에 의해 제작된 공기홀의 삼각형 어레이 구조의 대면적 2 차원 PS 광자결정 슬랩 도파로의 전자현미경 사진을 보여주고 있다. 광자결정 구조가 매우 균일하게 실리콘 스탬프에 의해 복제되었음을 확인하였으며, 복제된 격자상수는 780nm, 공기홀의 직경과 깊이는 515nm, 850nm 로 고종횡비가 1.65로 제작되었음을 확인하였다. 그러므로, PS 를 기반으로 하여 대면적의 2 차원 광자결정 슬랩 도파로 나노시스템을 성공적으로 복제하였으며, 제작된 공기홀의 삼각형 어레이 구조는 설계치와 매우 일치하게 제작되었다. 공기층의 하부 클래드층을 선택적으로 식각하여 형성되는 membrane 구조의 광자결정 나노시스템의 제작과 광학적 특성의 측정은 현재 진행중이다.

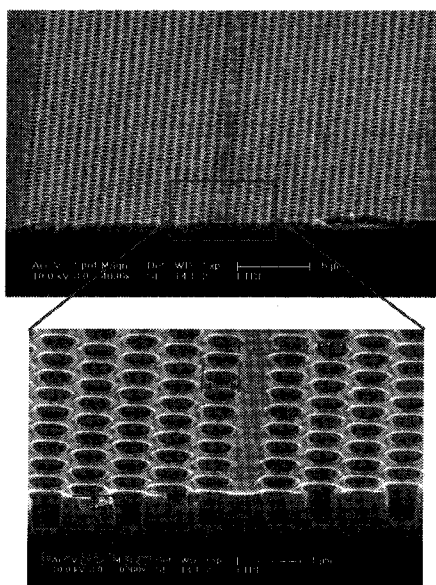


Fig. 9 SEM images of the fabricated large area 2-D polystyrene photonic crystal slab waveguides with a triangular array of air-holes using the thermal nanoimprint lithography

## 5. 결론

본 논문에서는 나노 임프린트 리소그래피 기술을 이용하여 2 차원 고분자 광자결정 나노시스템을 제작하기 위한 광자결정 구조 설계 및 제작기술에 대해 기술하였다. 기존의 고분자 광자결정 제작기술과 비교하여, 제작방법이 단순하여, 대면적의 초소형 광자결정 나노시스템을 제작하는데 매우 유리한 기술을 제공할 수 있을 것이다. 향후 Fig. 10 과 같이 도파로(waveguide), 슈퍼프리즘(super-prism), 컨버터(Converter), 필터(filter), 스위치(Switch), 분배기(Splitter), 결합기(Coupler), 레이저(Laser), 발광소자(LED) 등의 능동 및 수동 광자결정 소자들이 집적된 고분자 광자결정 집적회로(Polymer photonic crystal integrated circuits, PPCIC)를 나노 임프린트 리소그래피 기술을 사용하여 제작하는 것이 가능할 것으로 예상된다.

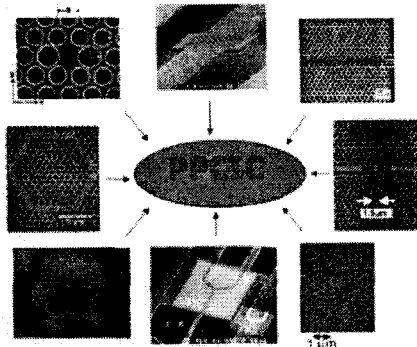


Fig. 10 Polymer photonic crystal integrated circuits (PPCIC).

## 후기

본 연구는 과학기술부의 한-스위스 국제공동연구사업과 21 세기 프론티어 연구개발사업 중 나노메카트로닉스기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Yablonovitch, E., "Photonic band-gap structures," J. Opt. Soc. Amer. B, Vol. 10, No. 2, pp. 283-294, 1993.

2. Murakowski, J., Pustai, D. and Prather, D., "Etchless fabrication of photonic crystals in silicon," J. Vac. Sci. Technol. B 20, pp. 2013-2016, 2002.
3. Chomski, E. and Ozin, G. A., "Panoscopic silicon-a material for all length scales," *Advanced. Materials*, 12(14), pp. 1071- 1078, 2000.
4. Chou, S.Y., Krauss, P.R., Zhang, W., Guo, L. and Zhuang, L., "Sub-10nm imprint lithography and applications," J. Vac. Sci. Technol, B15, pp. 2897-2904, 1997.
5. Seekamp, J., Zankovych, S., Helfer, A.H., Maury, P., Sotomayor Torres, C.M., Bottger, G., Liguda, C., Eich, M., Heidari, B., Montelius, L. and Ahopelto, J., "Nanoimprinted passive optical devices," *Nanotechnology*, 13, pp. 581-586, 2002.
6. Schiff, H., Park, S.G., Jung, B.K., Choi, C.-G., Kee, C.-S., Han, S.-P., Yoon, K.-B., Gobrecht, J., "Fabrication of polymer photonic crystals using nanoimprint lithography," *Nanotechnology*, 16, pp. S261-S265, 2005.
7. Noda, S., Imada, M., Okano, M., Ogawa, S., Mochizuki, M., Chutinan, A., "Semiconductor three-dimensional and two-dimensional photonic crystals and devices," *IEEE J. Quantum Electro.* 38 (7), pp. 726-735, 2002.
8. Liguda, C., Bottger, G., Kuligk, A., Blum, R., Eichb, M., Roth, H., Kunert, J., Mörngenroth, W., Elsner, H. and Meyer, H. G., "Polymer photonic crystal slab waveguides," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, No. 17, 2434-2436, 2001.
9. Murakowski, Janusz and Prather, Dennis, "Fabrication of Organic Photonic Crystals for Optical Wavelengths," *Proceedings of SPIE*, Vol. 4440, pp. 16-24, 2001.
10. Panepucci, Roberto R., Kim, Bryan H., Almeida, Vilson R. and Jones, Matthew D. "Slab Polymer Photonic Crystals," *Proc. of SPIE*, Vol. 5597, pp. 62-67, 2004.