

# 나노프로브 응용 기계-화학적 나노리소그래피 기술

성인하<sup>†</sup> · 김대은\* · 신보성\*\*

## Nanoprobe-based Mechano-Chemical Scanning Probe Lithography Technology

In-Ha Sung, Dae-Eun Kim and Bo-Sung Shin

**Key Words :** Mechano-Chemical Process(기계-화학적 공정), Nano-tribology(나노트라이볼로지)

### Abstract

With the advancement of micro-systems and nanotechnology, the need for ultra-precision fabrication techniques has been steadily increasing. In this paper, a novel nano-structure fabrication process that is based on the fundamental understanding of nano-scale tribological interaction is introduced. The process, which is called Mechano-Chemical Scanning Probe Lithography (MC-SPL), has two steps, namely, mechanical scribing for the removal of a resist layer and selective chemical etching on the scribed regions. Organic monolayers are used as a resist material, since it is essential for the resist to be as thin as possible in order to fabricate more precise patterns and surface structures. The results show that high resolution patterns with sub-micrometer scale width can be fabricated on both silicon and various metal surfaces by using this technique.

### 1. 서 론

마이크로시스템 및 나노테크놀로지와 관련하여, 그 기본 원리에서부터 단위소자와 시스템 제조 및 응용에 이르기까지 다양한 기술들이 눈부신 속도로 발전하고 있다. 이러한 기술발전동향에 따라 나노스케일의 미세패턴 및 표면미세구조제작에 대한 요구 및 관련연구가 크게 증가하고 있다. 실제로 2000-2001 년도 IEEE 의 미세기전시스템(Micro-Electro-Mechanical systems, MEMS) 관련 국제학술대회에 발표된 논문에 대한 통계자료를 보면, 소자재료 · 설계, 제조공정 · 조립에 관한 논문이 60%이상인 것으로 보고되고 있다[1]. 현재 일반적으로 사용되고 있는 광학시스템에 기반한 포토리소그래피(photolithography)나 고에너지 전자빔 등의 방법은 보다 더 미세한 패턴제작을 위해 X-

ray[2]나 투영 전자빔(projection e-beam)[3]과 같은 진보된 방법이 연구중이기는 하지만, 빛의 회절이나 전자빔의 2 차산란에 의한 근접효과(proximity effect) 등의 근본적인 물리적 · 기술적 문제로 인하여 나노스케일의 극미세구조물 제작에 있어서 극복하기 힘든 한계가 있을 것으로 예상되고 있다. 따라서, 주사탐침현미경(Scanning Probe Microscope, SPM)이나 미세접촉인쇄(micro-contact printing) 등 다양한 방법에 의한 극미세패턴 제작기술들이 연구되고 있다[4-10]. 그러나, 이러한 방법들 역시 실제 적용에 이르기까지는 아직 해결해야 할 기술적 문제들이 많이 남아있기 때문에, 새로운 극미세구조 제작기술에 대한 지속적인 요구가 있다.

이러한 배경으로부터, 본 연구는 전통적인 기계가공의 개념을 응용하면서 나노트라이볼로지(nano-tribology) 현상에 그 기본원리를 두고 있는 기계-화학적 나노리소그래피 기술의 개발을 목표로 한다. 이러한 프로세스는 트라이볼로지적 상호작용을 이용하면서 표면의 기하학적 형상을 감지하고 이를 패턴가공시 반영할 수 있기 때문에, 수 나노미터의 치수정밀도가 요구되는 나노스케일 미세구조 제작에 매우 큰 잇점이 있다.

<sup>†</sup> 연세대학교 대학원 기계공학과

\* 연세대학교 기계공학부  
E-mail : kimde@yonsei.ac.kr  
TEL : (02)2123-2822 FAX : (02)312-2159

\*\* 한국기계연구원 나노공정그룹

## 2. 기계-화학적 나노리소그래피 기술의

### 개요

#### 2.1 미세가공 원리

기계-화학적 가공프로세스의 기본개념은 기존의 포토리소그래피의 단점을 극복하고 보다 경제적이며 패턴디자인 변경이 유연한 마이크로스케일의 미세패턴 제작을 위한 기술개발의 시도에서 도출되었다. 마이크로스케일의 패턴 및 형상제작, 응용에 있어서는 이미 그 효율성 및 유연성이 입증된 바 있다[11-14].

Fig. 1 은 기계-화학적 나노리소그래피의 기본공정을 나타낸다. 우선, 실리콘이나 금속박막상에 이후의 화학적 에칭공정에 대한 리지스트(resist)로서 유기박막을 증착시킨다. 증착된 리지스트를 원하는 패턴의 형태에 따라 나노프로브 팁(nanoprobe tip)을 이용하여 제거한 후, 화학적 에칭공정을 수행한다. 이러한 에칭공정을 통해, 리지스트가 제거된 부분만이 선택적으로 제거되고 따라서 원하는 패턴형상이 얻어지게 된다. 기계적 가공시 가공깊이는 팁에 가하는 하중을 조절함으로써 제어한다.

나노스케일의 미세패턴을 기계적으로 가공하기 위해서는 기존의 가공의 개념, 즉 가공공구(machining tool)에 의한 물리적인 재료의 제거라는 개념에서 벗어나야 한다. 다시말해서, 나노수준의 재료의 제거는 가공이라기보다는 마멸의 개념이 되어야 하는 것이다. 나노스케일의 미세구조제작 및 치수정밀도의 확보는 절삭력에 의해서라기보다 저항력, 즉 미소마찰에 의해 유발되는 극미세 마멸을 제어해야 가능할 것이다. 원자현미경(Atomic Force Microscope, AFM)을 이용한 연구결과에 의하면, 수 nN 정도의 하중에서도 프로브 팁 및 시료 표면에서 마멸은 발생하는 것으로 알려져 있다[15,16]. 한편, 표면에 작용하는 주요 표면력을 살펴보면, 접촉표면의 스케일 및 형상, 표면간거리 등에 따라 달라지지만 수 나노미터이하 크기의 접촉반경을 갖는 경우, 분자간력(van der Waals force)은 약 10nN 이하, 표면의 전하에 의한 정전기력(electrostatic force)는 pN-1nN 이하, 대기중에 존재하는 수분의 표면증착에 의한 모세관력(capillary force)은 약 1-100nN 정도로 알려져 있다[17]. 이러한 표면력의 크기로 볼 때, 실제 외력이 작용하지 않는 상태에서도 상대운동이 발생하면 표면에 마멸은 발생할 수 있음을 예측할 수 있다.

따라서, 이러한 표면상호작용에 의한 원자스케일의 극미세마멸(atomic-scale wear)의 고찰은 나노부품의 제작에 있어 매우 중요한 이슈가 된다. 그

러므로, 나노 구조물을 위한 가공정밀도 및 표면 품질을 얻기 위해서는 다양한 재료에 대한 가공성의 정량적 파악이 선행되어야 하며, 팁과 공작물 사이에서 발생하는 표면상호작용에 대한 이해가 요구된다.

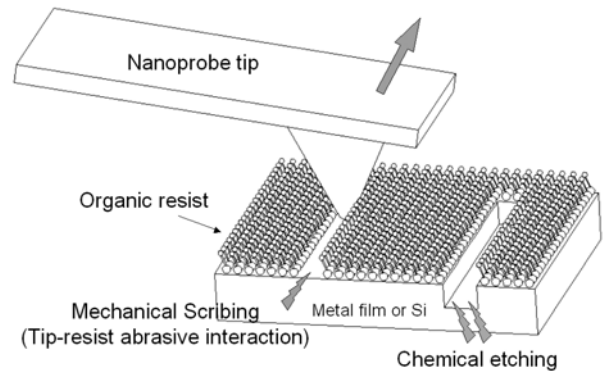


Fig. 1 Schematic diagram of the mechano-chemical nanolithography process

#### 2.2 리지스트 및 가공대상재료

기계적 가공 및 화학적 가공 양측 모두에서 리지스트의 기계적 특성, 화학적 성질/구조는 매우 중요하다. 기계적 가공에 의한 리지스트의 제거는, 표면의 기하학적 형상 및 배분력(thrust force) 변화에 따른 마찰력 및 표면갈림(plowing), 웨지형성(wedge forming), 절삭(cutting) 등 트라이볼로지적 연삭마멸(abrasive wear) 형태변화의 고찰에 의해 재료에 따른 최적 배분력을 결정, 적용함으로써 이루어진다[15,18-20]. 패턴의 형상, 리지스트 제거 정도를 좌우하는 이송속도(feed rate) 및 이송량(feed)은 이후의 화학적 가공에 의한 표면품질에도 중요한 요소이다[13,20].

패턴의 폭 및 접촉에 의한 기계적 가공시의 팁의 마멸을 줄이기 위해서는 리지스트의 두께 및 표면에너지가 작을수록 유리하게 된다. 따라서, 이를 위하여, 본 연구에서는 유기박막인 자기조립분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)[21]을 리지스트로 사용한다. 자기조립분자막은 저비용으로 간단한 화학적 공정에 의해 2-3 nm의 박막으로 실리콘 뿐만 아니라 금속표면에도 증착가능하므로 나노패턴을 위한 리지스트로서 매우 적절하며, SAM 표면은 소수성(hydrophobicity)을 나타내어 표면오염 및 흡착력(adhesion) 및 마찰을 저감시켜 기계가공시의 팁의 오염 및 마멸을 감소시킬수 있다[22,23]. 또한, 고온에서도 화학적으로 안정한 구조를 이루며[24], 재료별로 다양한 에칭액에 대하여 리지스트층으로서 상당히 우수한 역할을 하는

것으로 알려져 있다[25].

본 연구에서 사용한 시편재료 및 SAM 리지스트는 Table 1 에 제시한 바와 같다.

**Table 1** Workpiece materials and resists

Workpiece material		Resist
Silicon – Si(100)		FDTS (C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SiCl <sub>3</sub> )
Metal	Au/Si(100)	1-Hexadecanethiol (C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> SH)
	Ag/Si(100)	1-Dodecanethiol (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH)
	Cu/Si(100)	

금속시편의 경우 Si(100) 위에 전자빔 증착(e-beam evaporation) 또는 스퍼터링(sputtering)으로 약 200~250 nm 두께로 증착하여 사용하였다. SAM 리지스트는 기존의 연구들을 통해 알려진 프로세스를 참조하여 시편을 SAM 용액에 담그는 방식에 의해 제작하였다[25,26].

2.3 습식 에칭

화학적 가공시 패턴의 품위를 높이기 위해서는 SAM 리지스트의 존재여부에 따라 에칭속도 및 반응성이 현저히 달라야 한다. 본 연구에서는 SAM 리지스트가 코팅된 금/은, 구리의 에칭을 위해서 각각 시안화 용액(KOH/KCN, CN<sup>-</sup>/O<sub>2</sub>)과 염화제삼철 용액(FeCl<sub>3</sub>)을 사용하였다. 또한, 실리콘의 경우에는 수산화칼륨(KOH) 용액을 사용하였다.

3. 자기조립분자막의 표면파손특성

패턴의 선폭을 줄이기 위해서는 공정의 특성상 SAM 리지스트만을 제거해 내는 임계하중(임계접촉압력)을 파악해 내는 것이 매우 중요하게 된다. 본 연구에서는 나노프로브 팁에 가하는 하중을 변화시켜가면서 SAM 리지스트의 일정영역을 기계가 공후 에칭을 통하여 리지스트의 파손여부를 관찰함으로써 실험적으로 파악하였다.

Table 2 는 다이아몬드 팁(반경 ~150nm, vertical stiffness ~0.26N/m)을 이용하여 얻어진 SAM 리지스트가 코팅된 실리콘, 금, 구리표면에 대한 임계하중 및 접촉압력이다. 실험결과로부터, SAM 리지스트의 제거를 위한 임계접촉압력은 약 3~4 GPa 임을 알 수 있다.

또한, 실험결과에서 주목할 점은 구리의 경우, 구리의 표면상태에 따라 thiol-SAM 의 임계하중이

변화한다는 것이다. 즉, 구리의 경우, 금이나 은에 비해서 표면의 산화반응성이 커서 산화막이 쉽게 생성되는데, 이러한 경향은 SAM 리지스트의 증착 과정에 영향을 미쳐 SAM 리지스트층의 조밀성과 균질성을 크게 좌우함으로써, 결과적으로 수 nN 의 저하중에서도 SAM 리지스트의 파손이 발생하는 것으로 나타났다[19,28].

**Table 2** Critical loads and Hertzian contact pressures with respect to the SAM coated surfaces

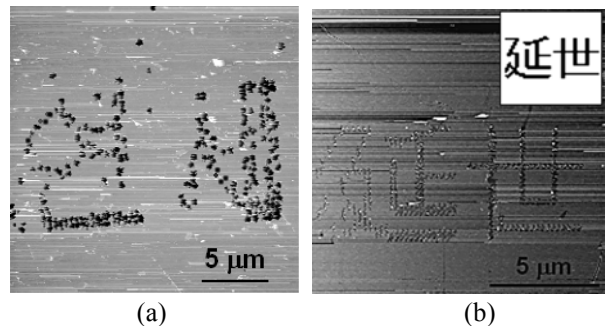
Workpiece material	Critical load	Hertzian contact pressure
FDTS/Si(100)	1.5~2 μN	3.9~4.3 GPa
HDT/Au	1~1.5 μN	2.8~3.3 GPa
HDT/Cu	Cu oxide : ~2 nN	~400 Mpa
	Cu fresh : ~1 μN	~3.4 GPa

4. 미세 패턴 및 표면형상의 제작

4.1 미세글씨각인

이러한 SAM 의 표면파손특성에 대한 고찰결과를 토대로 기계-화학적 프로세스를 이용하여 다양한 미세패턴 및 표면형상을 제작할 수 있다.

Fig. 2 는 AFM 의 탭핑모드(tapping mode)를 이용하여 점(dot)단위로 금속표면을 압입(indentation)하여 리지스트를 제거한후 화학적 에칭을 통해 생성시킨 한글 및 한자의 “연세” 글자이다. 이러한 방법을 응용하면 정보저장기기의 기록방식으로도 활용할 수 있을 것이다.

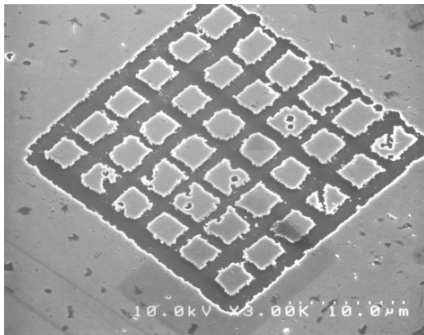


**Fig. 2** Micro-letters on HDT/Cu surfaces written by using MC-SPL process; (a) Korean characters, and (b) Chinese characters

4.2 미세패턴 및 표면형상

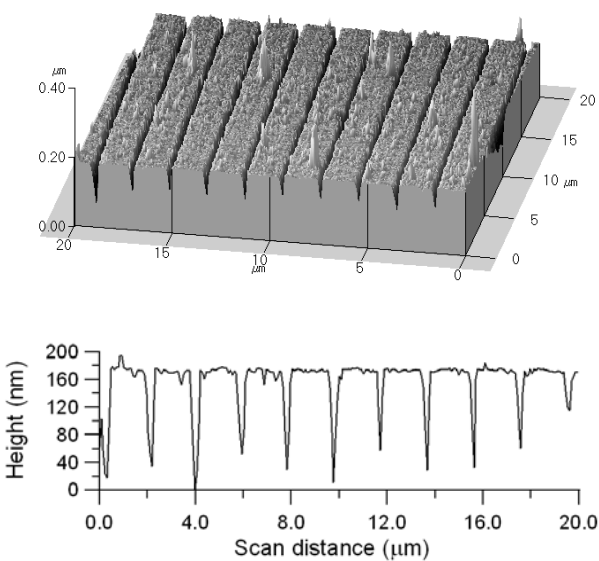
SAM 의 조밀성 및 구조에 대한 기존의 연구결

과에 의하면, 알킬 체인의 수가 6 보다 작은 경우, 알킬 체인간 반데르발스 상호작용력(van der Waals interaction force)이 충분하지 못하여 SAM 의 조밀성 및 균질성이 떨어지는 것으로 보고되고 있다[29]. 본 연구에서도, 알킬체인 수가 6 개인 Heptanethiol (HT) 을 리지스트로 이용하여 금속표면에 미세표면형상제작을 시도하였으나, Fig. 3 에 보이는 바와 같이 제작된 형상의 치수균일도 및 재현성, 표면품위가 매우 떨어짐을 알 수 있었다.

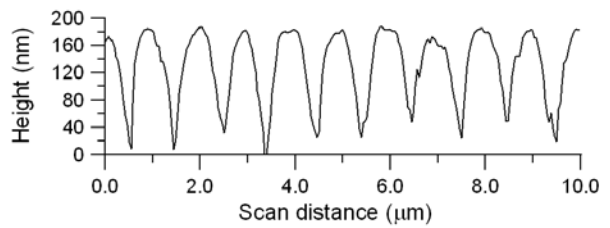
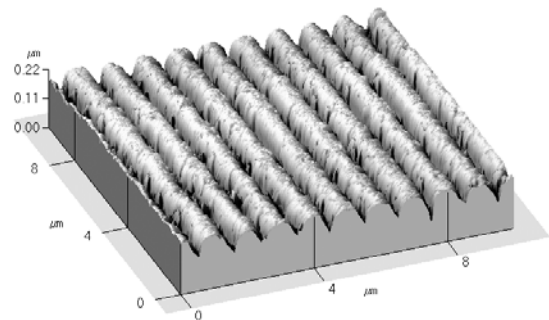


**Fig. 3** SEM image of a micro-grid with 4 μm spacing fabricated on HT/Cu surface (size : 24(w) x 24(l) x 0.2 (h) (μm) )

Fig. 4 와 5 는 각각 실리콘 및 은 박막위에 제작된 미세패턴을 보여준다. 기계가공은 모두 다이아몬드 팁으로 하중 1.5 μN, 속도 6 μm/s 로 수행하였다.



**Fig. 4** Nano-patterns on FDTS/Si surface with 2 μm spacing (pattern width ~350nm, depth~180nm)



**Fig. 5** Nano-patterns on HDT/Ag surface with 1 μm spacing (pattern width ~500nm, depth~160nm)

## 5. 결론

본 논문에서는 미세 표면 패턴 및 구조제작을 위한 기계-화학적 나노리소그래피 기술의 개요 및 리지스트로 사용되는 자기조립분자막의 표면과손 특성을 살펴보았으며, 이러한 고찰을 바탕으로 기계-화학적 프로세스를 이용하여 실리콘뿐만 아니라 금속표면에도 서브 마이크로미터 스케일의 미세패턴 및 형상을 간단한 프로세스에 의해 제작할 수 있음을 보였다.

실험결과로부터 자기조립분자막의 표면과손 특성은 모재의 표면상태 및 자기조립분자막의 알킬체인 수(길이)에 따라 달라짐을 알 수 있었다. 따라서, 향후 연구를 통해 모재의 표면상태 및 자기조립분자막의 증착조건이 보다 잘 제어되면, 진정한 나노스케일의 패턴 및 미세형상 제작이 가능해 질 것으로 기대된다.

## 후기

본 연구는 21 세기 프론티어연구개발사업인 나노메카트로닉스기술개발사업단의 연구비 지원(과제번호 M102KN010001-02K1401-00723)에 의해 수행되었습니다.

## 참고문헌

- (1) Cho, Y. H., 2001, "Technical trends and commercialization plans of MEMS", Journal of KSME, Vol.41, No.12, pp.32-37.
- (2) Gwyn, C. W., Stulen, R., Sweeney, D. and Attwood, D., 1998, "Extreme Ultraviolet Lithography", J. Vac. Sci. Technol. B, Vol.16, pp.3142-3149.
- (3) Liddle, J. A., Harriott, L. R., Novembre, A. E. and Waskiewicz, W. K., 1999, "SCALPEL: A Projection Electron-Beam Approach to Sub-Optical Lithography", White paper, Bell Laboratories, Lucent Technologies.
- (4) Marrian, C. R. K., Perkins, F. K., Brandow, S. L., Koloski, T. S., Dobisz, E. A. and Calvert, J. M., 1994, "Low Voltage Electron Beam Lithography in Self-Assembled Ultrathin Films with the Scanning Tunneling Microscope", Appl. Phys. Lett., Vol.64, pp.390-392.
- (5) Snow, E. S., Campbell, P. M. and McMarr, P. J., 1993, "Fabrication of Silicon Nanostructures with a Scanning Tunneling Microscope", Appl. Phys. Lett., Vol.63, pp.749-751.
- (6) Herndon, M. K., Collins, R. T., Hollingsworth, R. E., Larson, P. R. and Johnson, M. B., 1999, "Near-Field Scanning Optical Nanolithography Using Amorphous Silicon Photoresists", Appl. Phys. Lett., Vol.74, pp.141-143.
- (7) Piner, R. D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S. and Mirkin, C. A., 1999, "Dip-Pen Nanolithography", Science, Vol.283, pp.661-663.
- (8) Jones, J. T., Bridger, P. M., Marsh, O. J. and McGill, T. C., 1999, "Charge Storage in CeO<sub>2</sub>/Si/CeO<sub>2</sub>/Si(111) Structures by Electrostatic Force Microscopy", Appl. Phys. Lett., Vol.75, pp.1326-1328.
- (9) Dai, H., Franklin, N. and Han, J., 1998, "Exploiting the Properties of Carbon Nanotubes for Nanolithography", Appl. Phys. Lett., Vol.73, pp.1508-1510.
- (10) Xia, Y. and Whitesides, G. M., 1998, "Soft Lithography", Angew. Chem. Int. Ed., Vol.37, pp.550-575.
- (11) Kim, D. E. and Yi, J. J., 1998, "Micro-patterning of Silicon by Frictional Interaction and Chemical Reaction", J. Tribol. - T. ASME, Vol.120, pp.353-357.
- (12) Lee, J. M., Jin, W. H. and Kim, D. E., 2001, "Application of Single Asperity Abrasion Process for Surface Micro-machining", Wear, Vol.251, pp.1133-1143.
- (13) Lee, J. M., Sung, I. H. and Kim, D. E., 2002, "Process Development of Precision Surface Micro-machining using Mechanical Abrasion and Chemical Etching", Microsyst. Technol., Vol.8, pp.419-426.
- (14) Kim, J. S., Sung I. H., and Kim, D. E., 2002, "Fabrication of Micro-fluidic Channels using a Flexible and Rapid Surface Micro-machining Technique," Journal of the KSME, Vol.11, No.4, pp.97-101.
- (15) Sung, I. H., Lee, H. S. and Kim, D. E., 2001, "Influence of Surface Properties on Micro/Nano-Scale Tribological Behavior of Silicon", Proceedings of the 32nd ISR (International Symposium on Robotics), pp.1921-1925.
- (16) Chung, K. H., Sung, I. H. and Kim, D. E., 2003, "Fundamental Investigation of Micro-scale Wear Rate using an AFM and Its Application in Nano-patterning Technique," Tribol. Lett., In press.
- (17) Scherge, M. and Gorb, S. N., 2001, *Biological Micro- and Nanotribology*, Springer-Verlag, Berlin, pp.20-32.
- (18) Sung, I. H., Lee, H. S. and Kim, D. E., 2003, "Effect of surface topography on the frictional behavior at micro/nano-scale", Wear, In press.
- (19) Sung, I. H. and Kim, D. E., 2003, "Effect of oxide layer on the surface damage characteristics of self-assembled monolayers of alkanethiols", Tribol. Lett., Submitted.
- (20) Sung, I. H., Lee, H. S., Lee, J. M. and Kim, D. E., 2001, "Investigation of tip-workpiece interaction for precision surface fabrication", 4th International Symposium on Advances in Abrasive Technology (ISAAT2001), pp.185-192.
- (21) Ulman, A., 1991, *An Introduction to Ultrathin Organic Films; From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston, pp.237-304.
- (22) Srinivasan, U., Houston, M. R., Howe, R. T. and Maboudian, R., 1998, "Alkyltrichlorosilane-Based Self-Assembled Monolayer Films for Stiction Reduction in Silicon Micromachines", IEEE J. Microelectromech. Syst., Vol.7, pp.252-260.
- (23) Maboudian, R., Ashurst, W. R. and Carraro, C., 2002, "Tribological Challenges in Micromechanical Systems", Tribol. Lett., Vol.12, pp.95-100.
- (24) Kluth, G. J., Sung, M. M. and Maboudian, R., 1997, "Thermal Behavior of Alkylsiloxane Self-Assembled Monolayers on the Oxidized Si(100) Surface", Langmuir, Vol.13, pp.3775-3780.
- (25) Xia, Y. Zhao, X. -M., Kim, E. and Whitesides, G. M., 1995, "A Selective Etching Solution for Use with Patterned Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Gold", Chem. Mater., Vol.7, pp.2332-2337.
- (26) Xia, Y. Zhao, X. -M. and Whitesides, G. M., 1996, "Pattern transfer: Self-assembled monolayers as ultrathin resists", Microelectron. Eng., Vol.32, pp.255-268.
- (27) Wilbur, J.L., Kumar, A., Kim, E. and Whitesides, G., 1994, "Microfabrication by Microcontact Printing of Self-Assembled Monolayers", Adv. Mater., Vol.6, No.7-8, pp.600-604.
- (28) Sung, I. H., Yang, J. C. and Kim, D. E., 2003, "Micro/Nano-tribological Characteristics of Self-Assembled Monolayer and Its Application in Nano-Structure Fabrication", Wear, In press.
- (29) Poirier, G. E. and Pylant, E. D., 1996, "The Self-Assembly Mechanism of Alkanethiols on Au(111)", Science, Vol.272, pp.1145-1149.