

나노 스테레오리소그래피 공정을 이용한 無마스크 나노 패턴제작에 관한 연구

박상후*, 임태우*, 양동열#

Investigation into direct fabrication of nano-patterns using nano-stereolithography (NSL) process

Sang Hu Park*, Tae Woo Lim* and Dong-Yol Yang#

ABSTRACT

Direct fabrication of nano patterns has been studied employing a nano-stereolithography (NSL) process. The needs of nano patterning techniques have been intensively increased for diverse applications for nano/micro-devices; micro-fluidic channels, micro-molds, and other novel micro-objects. For fabrication of high-aspect-ratio (HAR) patterns, a thick spin coating of SU-8 process is generally used in the conventional photolithography, however, additional processes such as pre- and post-baking processes and expansive precise photomasks are inevitably required. In this work, direct fabrication of HAR patterns with a high spatial resolution is tried employing two-photon polymerization in the NSL process. The precision and aspect ratio of patterns can be controlled using process parameters of laser power, exposure time, and numerical aperture of objective lens. It is also feasible to control the aspect ratio of patterns by truncation amounts of patterns, and a layer-by-layer piling up technique is attempted to achieve HAR patterns. Through the fabrication of several patterns using the NSL process, the possibility of effective patterning technique for various N/MEMS applications has been demonstrated.

Key Words : Two-Photon Polymerization (이광자 흡수 광중합), Nano Stereolithography (나노 스테레오리소그래피 공정), Nano Patterns (나노 패턴), High-aspect-ratio Patterns (고세장비 패턴)

1. 서론

나노테크놀로지의 발전으로 다학제간의 성격을 가진 융합학문이 최근 급속히 발전하고 있다. 특히 생명공학 분야와 환경/에너지 분야에서는 기존의 연구영역을 확대하여 전자, 기계분야와 결합하여 고부가가치를 가진 바이오 칩 (bio-chip), 극소형 연료전지 등 다양한 연구결과를 발표하고

있다. 또한 기존의 MEMS 시스템에서도 나노테크놀로지와 결합을 통하여 보다 집적화되고 정밀한 극미세 부품개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 나노급 정밀도를 가지는 극미세 형상제작을 위해서 나노 패턴제작 기술에 대한 필요성이 증대되고 있다.

최근에는 고가의 정밀 마스크를 사용하지 않고 직접적으로 패턴링하여 기존의 광 리소그래피

* 접수일: 2005년 8월 11일; 게재승인일: 2006년 1월 13일

* 한국과학기술원 기계공학과 대학원

교신저자, 한국과학기술원 기계공학과

Email : dyyang@kaist.ac.kr, Tel. (042)869-3214

(photo-lithography) 공정의 문제점을 극복하기 위해서 고정밀 나노 공정개발에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다. 이러한 공정으로는 전자빔 리소그래피 (electron-beam lithography)¹, 리소그래피 기반의 탐침 (probe-tip) 공정², 딥펜 나노리소그래피 (dip-pen nanolithography; DPN)³ 등이 개발되었다. 이러한 새로운 방법은 100 nm 이하의 높은 정밀도를 갖는 패턴의 제조가 가능하지만 스캐닝 방법을 사용하기 때문에 생산성이 다소 떨어진다. 몰드를 이용한 직접적 패턴닝 방법으로 나노 임프린트 공정 (nano imprinting lithography; NIL)⁴ 과 소프트 몰드를 이용한 소프트 리소그래피 (soft lithography) 공정이 있다⁵. 몰드를 이용한 방법은 고정밀도와 대량생산에 적합한 장점을 가지고 있지만 패턴제작후 잔류층 (residual layer)를 제거하기 위한 후속공정이 필요하다.

최근 몇 년동안 이광자 흡수에 의한 중합과정 (two-photon polymerization)을 이용하여 100 nm 급의 정밀도를 가지는 패턴을 직접적으로 제작할 수 있는 나노 스테레오리소그래피 (nano stereolithography) (NSL) 공정에 대한 연구가 진행되어 왔다⁶⁻¹⁷. 특히 이 공정은 적층방식이 가능하여 고세장비를 가지는 패턴제작이나 임의의 3 차원 형상을 제작할 수 장점이 있기 때문에 극소형 3 차원 디바이스를 제작하는데 응용이 가능하다. 본 연구에서 NSL 공정을 이용하여 마스크없이 직접적으로 잔류층이 없는 2 차원 패턴을 제작하는 다양한 방법에 대하여 연구하였으며, 또한 높은 세장비를 가진 패턴을 얻기 위하여 패턴 적층방법을 시도하였다.

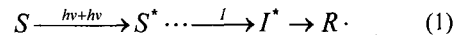
2. 실험장치 구성 및 방법

2.1 이광자 흡수 광중합 메커니즘

이광자 흡수현상 (two-photon absorption; TPA)는 높은 광 세기를 가지는 빛을 물질에 조사할 때 두 개의 광자를 10⁻¹⁵ sec 이내에서 동시에 흡수하여 들뜬 상태 (excited state)가 되고 물질이 가지는 파장의 빛(형광)을 방출하면서 다시 바닥상태 (ground state)로 돌아오는 비선형 광학현상이다¹⁸.

이러한 이광자 흡수현상을 이용하여 UV 광에 경화되는 레진에 레이저를 조사할 때 초점부에서

국소적인 광중합이 발생하는 현상을 이광자 흡수 광중합 (two-photon polymerization; TPP) 과정이라 부른다. 이러한 이광자 흡수 광중합을 유도하기 위해서 UV 광에 경화되는 레진에 이광자 흡수 색소 (photosensitizer)를 합성하였다. 본 연구에서는 이광자 흡수색소 TP-Flu-TP2 를 사용하였는데 이 색소의 분자구조를 보면 π-전자가 효과적으로 비편재화될 수 있는 동일 평면을 갖는 fluorene 중심체에 분자의 전자밀도를 높일 수 있는 전자주개인 triphenyl amine 이 양말단에 결합되어 있으며 광반응성 수지에 잘 용해되도록 유연성이 높은 ethylhexyl 기가 도입되어 있다¹¹. 이광자 흡수에 의한 광중합 과정은 식(1) ~ 식(3)에 나타낸 바와 같이 이광자 흡수 색소가 동시에 두 개의 광자를 흡수하여 전기적으로 들뜬 상태가 된 뒤에 약간의 에너지를 소실한 후 흡수될 때의 파장보다 더 높은 파장을 가진 빛을 방출하고 다시 바닥 상태로 돌아가게 되는데 이 때 방출된 빛을 레진속에 있는 광 개시제 (photoinitiator)가 흡수하여 전기적으로 들뜬 상태가 되어 단량체와 연쇄적인 결합을 하여 사슬 반응 (chain reaction)으로 고분자 (macromolecular)로 진행하게 된다.



생성된 라디칼이 폴리머화 되기 위해서는 일정 수준 이상의 충분한 라디칼 밀도를 가져야 하기 때문에 폴리머화를 위한 임계 에너지 (threshold energy)가 존재하게 되어 일정수준 이상의 레이저 출력과 조사시간이 요구된다. 식(1) ~ 식(3)에서 S, M, I, R 은 이광자 흡수 색소, 단량체, 광 개시제, 라디칼을 나타낸 것이다. 단량체와 사슬 반응로 결합한 고분자 라디칼은 다른 라디칼과 만나게 되면 식(3)과 같이 폴리머 반응을 멈추게 된다¹⁸.

2.2 나노 스테레오리소그래피 시스템 개발

Fig. 1 에는 본 연구에서 개발한 나노 스테레오리소그래피 장치의 개략적인 구성에 대하여 나타내었다. 사용된 레이저는 고출력을 얻기 위하여 펄스폭을 갖는 Ti:sapphire 레이저를 사용하였으며, 작동주파수는 80 MHz,

펄스 폭은 100 fs 이하이며 중심 파장은 780 nm 이다. x 축과 y 축 방향의 빔 위치를 제어하기 위해서 갈바노 미터 (Galvano-mirror) 타입의 스캐너와 압전소자 방식 (piezoelectric type)의 z 축 스테이지를 장착하여 빔 초점 위치를 제어할 수 있도록 하였다. 그리고 셔터와 스캐너 그리고 z 축 스테이지는 제어 프로그램에 의하여 제어되며, 고배율 렌즈가 부착된 CCD 카메라로 제작과정을 모니터링 할 수 있도록 하였다.

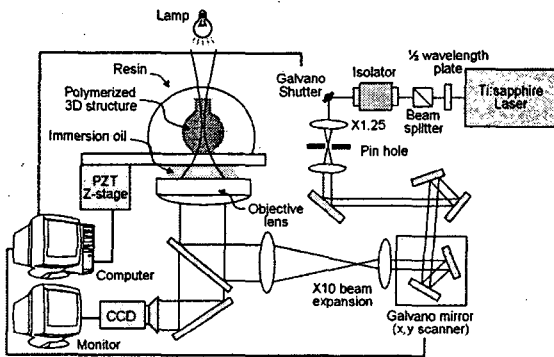


Fig. 1 Schematic diagram of the developed nano-stereolithography (NSL) system

2.3 나노 패턴제작을 위한 공정변수

정밀한 패턴형상을 제작하기 위한 공정변수로는 레이저 출력 (power; P), 조사시간 (exposure time; t), 그리고 대물렌즈의 수광각도 (numerical aperture, NA) 등이 있다. 공정변수에 의한 단위 복셀의 직경과 높이는 식 (4)-(6)으로 나타낼 수 있다¹⁶.

$$d(P, t) = \omega_0 \left[\ln \left(\frac{4P^2}{\pi^2 \omega_0^4} \cdot \frac{t}{E_{th}} \right) \right]^{1/2} \quad (4)$$

$$l(P, t) = \frac{2\pi\omega_0^2}{\lambda} \left[\left(\frac{4P^2 \cdot t}{\pi^2 \omega_0^4 E_{th}} \right)^{1/2} - 1 \right]^{1/2} \quad (5)$$

$$\omega_0 = \frac{\lambda}{\pi \tan[\sin^{-1}(NA/n)]} \quad (6)$$

여기서 d 는 복셀의 직경, l 은 복셀의 길이, E_{th} 는 이광자 중합이 발생하는 임계 에너지를 나타낸다. 레이저 출력, 조사시간에 따른 단위 복셀의 크기를 조절할 수 있으며, 레이저의 출력과

조사시간이 클수록 복셀의 직경과 길이가 증가함을 알 수 있다. 기존 연구에서 조사시간이 10 ms 이내에서 복셀의 직경 및 길이방향의 변화가 급격하게 변화됨을 보였다. 또한, 복셀의 기하학적 생성원리에 의하여 레이저의 출력이 증가할수록 길이방향의 성장이 증가하고 조사시간을 길게할 경우 직경과 길이방향으로 같이 증가함을 보였다. 높은 세장비를 가지는 패턴을 제작하기 위해서는 복셀의 길이방향 성장이 중요한데 이러한 경우 대물렌즈의 NA 값이 작을수록 유리하다. Fig. 2(a)와 2(b)에 나타낸 바와 같이 NA 가 큰 경우 빔 집중도가 높아서 복셀의 길이가 짧아진다. NA 가 1.4 인 경우 1.25 인 경우에 비하여 초점각도가 이론적으로 약 24° 증가한다. 식(4)-(6)을 이용하여 NA 에 따른 복셀의 크기변화를 레이저 출력과 조사시간에 따라 나타내면 Fig. 2(c)와 같다.

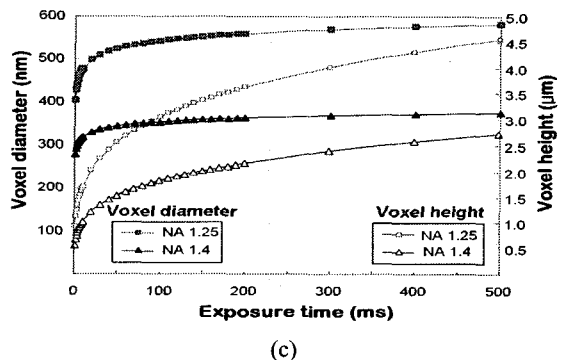
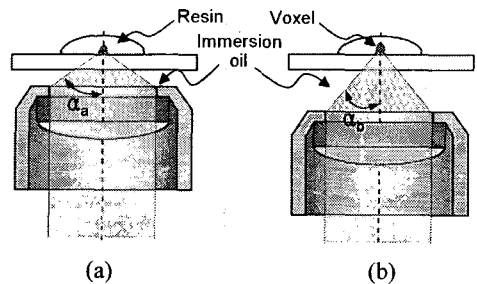


Fig. 2 Schematic diagram of focused beam using objective lens with (a) numerical aperture of 1.4 and (b) 1.25; α_a is 67.97° and α_b is 55.89° in case of immersion oil used ($n=1.51$). (c) Theoretical prospects of voxel diameter and height

NA 가 1.25 인 경우 복셀의 길이가 NA 가 1.4 인 경우에 비하여 최대 1.6 μm 까지 더 길어짐을 알 수 있다. 따라서 세장비가 큰 패턴을 제작하기 위해서는 레이저의 출력을 올리거나 및 NA 가 낮은 대물렌즈를 사용하여 얻을 수 있다. 그러나 NA 가 낮은 경우에는 복셀의 직경이 증가하여 100 nm 수준의 정밀한 나노 패턴을 제작에는 적합하지 않다. 따라서 본 연구에서는 정밀한 패턴제작을 위하여 NA 가 1.4 인 대물렌즈를 이용하여 다양한 세장비를 가지는 패턴제작에 대하여 연구하였다.

3. 나노 패턴제작

나노 스테레오리소그래피 공정을 이용한 패턴 제작은 단위복셀을 연속적으로 생성하여 만들게 된다. 따라서 연속적인 복셀의 간격에 따라 생성되는 패턴의 표면조도가 달라지게 되며 복셀의 간격이 작을수록 표면조도는 향상된다. 그러나 복셀의 간격이 작은 경우 제작시간이 길어지기 때문에 본 연구에서는 적절한 복셀간격을 구하기 위하여 4 μm x 4 μm 크기의 정사각형 패턴을 복셀의 간격을 달리하면서 제작하여 AFM 으로 표면조도를 측정하였다. Fig. 3 에는 측정된 AFM 결과를 나타낸 것인데 측정결과에서 평균 표면조도 값인 Ra 를 비교해 보면 복셀간의 간격, d 가 18 nm 일때 약 8 nm 수준으로 나타났으며 복셀간격이 42 nm 일때 약 13 nm 수준으로 나타났다. 따라서 복셀간격을 42 nm 수준으로 하여도 패턴의 표면 정밀도에는 큰 문제가 없을 것으로 판단하여 제작되는 패턴에 적용하였다. 복셀의 형상을 타원형으로 가정하여 이론적인 표면조도를 구하여 실험에서 구한 값과 비교해 보면 이론적 Ra 값은 식(7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$Ra \cong \frac{R_{\max}}{2} = \frac{b}{2} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{d^2}{4a^2}} \right] \quad (7)$$

여기서 a 와 b 는 타원의 단축 및 장축 방향의 절편을 나타낸 것이다. 또한 d 는 복셀간격을 나타내었다. 식(7)에서 복셀의 세장비가 1:3 인 경우에 복셀간격이 42 nm 이면, 이론적인 평균 표면조도가 약 4 nm 로 계산되었다. 실제 실험과

비교해 볼 때 이론적인 표면조도가 9 nm 정도 더 작게 나왔으며 이것은 실제 실험에서는 복셀의 형상이 레이저 출력의 변동, 진동의 영향 등으로 변하기 때문에 이론치보다 크게 나온 것으로 사료된다.

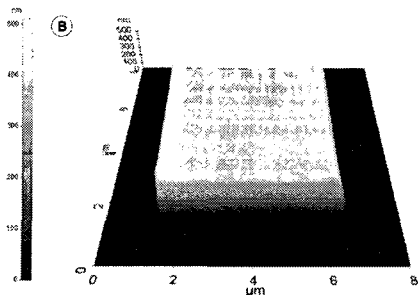
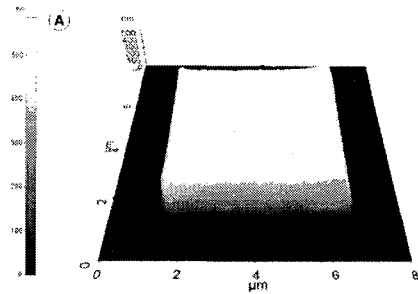
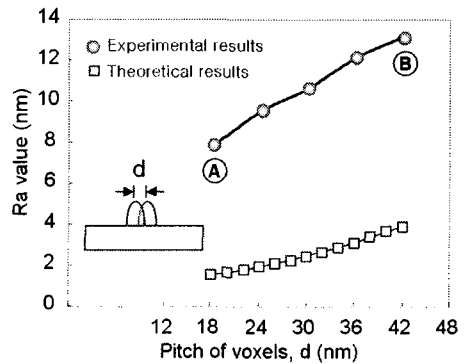


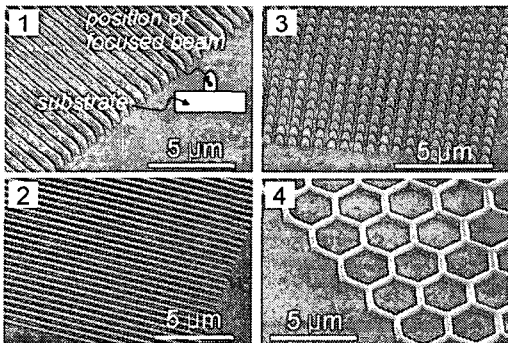
Fig. 3 (a) Variation of surface roughness according to pitch of voxels (experimental and theoretical results); (b), (c) AFM image of fabricated square patterns with voxel pitch of 18 nm and 42 nm, respectively

Fig. 4(a)에는 제작된 점, 선, 벌집 형태의 패턴의

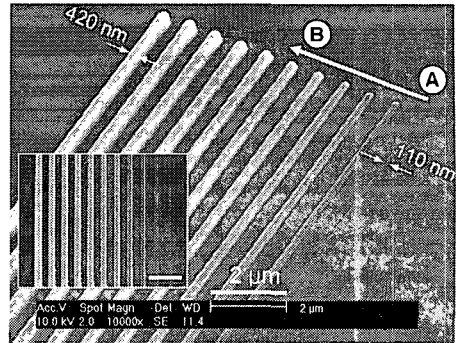
SEM 이미지를 나타낸 것이다. 레이저 출력은 60 mW, 조사시간은 1, 2 번의 경우 1 ms, 3 번의 경우 100 ms, 4 번의 경우 3 ms 이다. 1 와 2 번 패턴은 동일한 레이저 출력과 조사시간에서 레이저 초점부의 위치를 다르게하여 세장비와 정밀도가 다른 패턴을 제작하였다. 초점부의 위치에 따라 기지층 (substrate)에 의하여 생성되지 못하는 복셀의 기하학적 영역이 정해지므로 광중합이 일어나는 부분의 패턴 높이가 결정되게 된다.

또한 빔 초점 위치를 연속적으로 변화시킬 경우 Fig. 4(b)와 같이 서로 높이가 다른 패턴을 직접적으로 제작할 수 있다. 제작된 패턴은 (A)에서 (B)로 이동하면서 초점 위치를 70 nm 씩 올려가면서 제작한 결과이다. 초점 위치가 올라갈수록 타원체인 복셀의 형상이 충분히 나타나서 선폭이 증가함을 알 수 있다. 따라서 초점 위치를 조절함에 따라 최소 선폭을 얻을 수 있으며 본 연구에서는 약 110 nm 수준으로 나타났다.

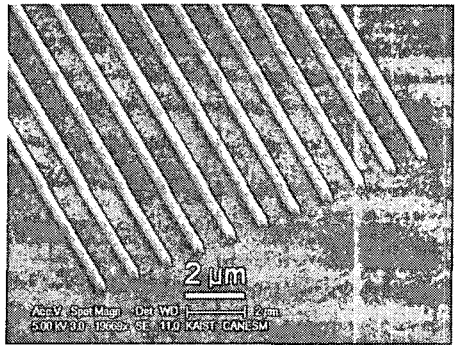
나노 스테레오리소그래피 공정은 적층이 가능하기 때문에 선 패턴을 높이 방향으로 연속적으로 적층하여 세장비가 큰 패턴을 쉽게 제작할 수 있다. Fig. 4(c)와 4(d)는 적층방식에 의하여 제작된 패턴을 나타낸 것인데 각각의 세장비가 1:2 와 1:3.3 으로 나타났다. 그러나 적층시에는 층간 정확한 정렬이 필수적으로 요구되기 때문에 정밀한 스테이지 장치가 필요하다. 따라서 본 연구를 통하여 나노 스테레오리소그래피 공정을 이용하여 마스크없이 직접적으로 잔류층이 없는 2 차원 패턴을 다양한 방법으로 제작할 수 있음을 보였다.



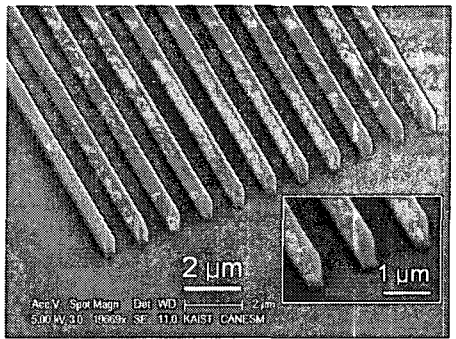
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4 SEM images of various patterns; (a) line patterns fabricated under different focused beam positions (1, 2), dot pattern fabricated by long exposure time of 100 ms each dot (3), and honeycomb pattern (4); (b) fabricated line patterns with inclined view, they are fabricated ascending beam focal position step by step from 'A' to 'B'. An ascending amount of focal position in a step is 100 nm in line patterns. Inset in (b) is top view of line patterns and the scale bar is 2 μm.; (c), (d) line patterns fabricated by layer-by-layer

accumulating method. Their aspect-ratios are 2 and 3.3, respectively

4. 결론

나노 스테레오리소그래피 공정을 이용하여 나노 패터닝제작에 대한 다양한 기법을 제시하였으며 다음과 같은 결론에 도달하였다.

- 1) 패턴의 단위 형상인 복셀의 경우 레이저의 조사시간과 출력에 따라 그 형상이 결정되고 다양한 정밀도를 얻을 수 있다. 또한 높은 세장비를 얻기위해서는 NA 가 낮은 대물렌즈를 사용하는 것이 유리하지만 패턴의 정밀도에는 좋지않은 영향을 준다.
- 2) 레이저 빔 초점 위치를 조절하여 패턴의 선폭을 조절할 수 있으며 본 연구에서는 110 nm 수준으로 잔류층이 없는 선 패턴을 얻었다.
- 3) 빔 초점을 연속적으로 조절하여 패턴을 제작할 경우 선폭과 높이가 다른 다양한 형태의 3 차원적 나노 패턴을 단일공정으로 직접적으로 제작이 가능하다.
- 4) 높은 세장비를 가지는 패턴을 제작하기 위해서 패턴을 제작한 후 빔 초점을 높이 방향으로 PZT 를 이용하여 이동한 뒤 적층방식으로 제작할 수 있다.
- 5) 개발된 공정을 이용하여 실제 MEMS 등의 공정에서 응용이 가능한 다양한 패터닝제작을 향후 연구할 계획이다.

후 기

본 연구는 나노 원천기술개발 사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 관계자 분들께 감사드립니다.

참고문헌

1. Rosolen, G.C., "Automatically Aligned Electron Beam Lithography on the Nanometer Scale," Appl. Surf. Sci., Vol. 144, No. 45, pp. 467~471, 1999.
2. Dagata, J.A., Schneir, J., Harary, H.H., Evans, C.J., Postek, M.T., Bennett, J., "Modification of Hydrogen-passivated Silicon by a Scanning Tunneling Microscope Operating in Air," Appl. Phys. Lett., Vol. 56, pp. 2001~2003, 1990.
3. Piner, R.D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S., Mirkin, C.A., "Dip-Pen Nanolithography," Science, Vol. 283, No. 29, pp. 661~663, 1999.
4. Chou, S.Y., Keimel, C., Gu, J., "Ultrafast and direct imprint of nanostructures in silicon," Nature, Vol. 417, No. 20, pp. 835-837, 2002.
5. Xia, Y., Whitesides, G.M., "Soft lithography," Angew. Chem. Int. Ed., Vol.37, pp. 550-575, 1998.
6. Kawata, S., Sun, H.B., Tanaka, T., Takada, K., "Finer features for functional microdevices," Nature, Vol. 412, No. 16, pp. 697-698, 2001.
7. Serbin, J., Egbert, A., Ostendorf, A., Chichkov, B.N., "Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic-organic hybrid materials for applications in photonics," Opt. Lett., Vol. 28, No. 5, pp. 301-303, 2003.
8. Maruo, S., Kawata, S., "Two-photon-absorbed near-infrared photopolymerization for three-dimensional microfabrication," J. of Microelectromechanical Syst., Vol. 7, No. 4, pp. 411-415, 1998.
9. Sun, H.B., Tanaka, T., Kawata, S., "Three-dimensional focal spots related to two-photon excitation," Appl. Phys. Lett., Vol. 80, No. 20, pp. 3673-3675, 2002.
10. Park, S.H., Lim, T.W., Yang, D.Y., Kong, H.J., Lee, K.S., "Fabrication Process of Nano-precision PDMS Replica using Vacuum Pressure-Difference Technique," Polym.(Korea), Vol. 28, No. 4, pp. 305~313, 2004.
11. Park, S.H., Lim, T.W., Yang, D.Y., Kong, H.J., Kim, K.S., Lee, K.S., "Fabrication of Nano-precision PDMS Replica using Two-photon Photopolymerization and Vacuum Pressure Difference Technique," B. Korean Chem. Soc. (communication), Vol. 25, No. 8, pp. 1119-1120, 2004.
12. Lim, T.W., Park, S.H., Yang, D.Y., "Contour Offset Algorithm (COA) for Precise Patterning in Two-photon Polymerization," Microelectronic Eng., Vol. 77(3-4), pp. 382-388, 2005.
13. Park, S.H., Lim, T.W., Yang, D.Y., Yi, S.W., Kong, H.J., "Direct Fabrication of Micro-Patterns and Three-dimensional Structures using Nano

- Replication Printing (nRP) Process,” *Sens. Mater.*, Vol. 17, No.2, pp. 65-75, 2005.
14. Teh, W.H., Smith, C.G, Guntherodt, H.J., “SU-8 for real three-dimensional subdiffraction-limit two-photon microfabrication,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 20, pp. 4095-4097, 2004.
 15. Park, S.H., Lim, T.W., Yang, D.Y., Yi, S.W., Kong, H.J., “Fabrication of precise patterns using a laser beam expanding technique in nano-replication printing (nRP) process,” *J. KSPE*, Vol. 22, No. 1, pp. 175~182, 2005.
 16. Park, S.H., Lim, T.W., Yang, D.Y., Kong, H.J., Lee, K.S., “A scheme to control laser power and exposure time for fabricating precise 3D microstructures using two-photon polymerization,” *J. Korean Chem. Soc.*, Vol. 49, No. 3, pp. 292-299, 2005.
 17. Park, S.H., Lim, T.W., Yang, D.Y., Yi, S.W., Kong, H.J., “Development of a nano replication printing (nRP) process,” *J. KSPE*, Vol. 21, No. 2, pp. 210~217, 2004.
 18. Sun, H. B., Kawata, S., “Two-Photon Photopolymerization and 3D Lithographic Microfabrication,” *Adv. Polym. Sci.*, Vol. 170, pp. 169-273, 2004.