

유기 자기조립 단분자막의 레이저 포토 패터닝을 이용한 금속 박막의 미세 형상 가공 기술

최무진*(한국기계연구원), 장원석(한국기계연구원), 신보성(한국기계연구원), 김재구(한국기계연구원)

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

Moo Jin Choi(KIMM), Won Seok Chang(KIMM), Bo Sung Shin(KIMM), Jae Gu Kim(KIMM)

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 molecular and bio molecular. Recently, there have been many researches on micro patterning using the advantages of very thin thickness and etching resistance in selective etching of thin metal film of Self-Assembled Monolayers. In this report, we present the micromachining thin metal film by Mask-Less laser patterning of alkanethiolate Self-Assembled Monolayers.

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 자기조립 단분자막 미세 가공

금속 박막 위의 알칸티올분자의 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 alkanethiol Photopatterning 방법을 사용함으로써 microscale 의 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 Gold substrate 위에서 안정적으로 Monolayers 를 형성하는 Alkanethiol 의 자기조립박막과 펄소초 레이저의 직접 패터닝을

이용하여 금 박막의 submicron size 의 미세 형상을 가공하는 방법을 제시하였다.

2. Self-Assembled Monolayers

2.1 원리

SAMs 는 지금도 활발하게 연구되고 있는 LB 막과 함께 대표적인 유기 분자 박막이다. 그러나, SAMs 는 분자막과 표면 사이의 이온결합에만 의존하는 LB 막에 비해 기질 표면과의 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

SAMs 에 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 규칙적인 분자

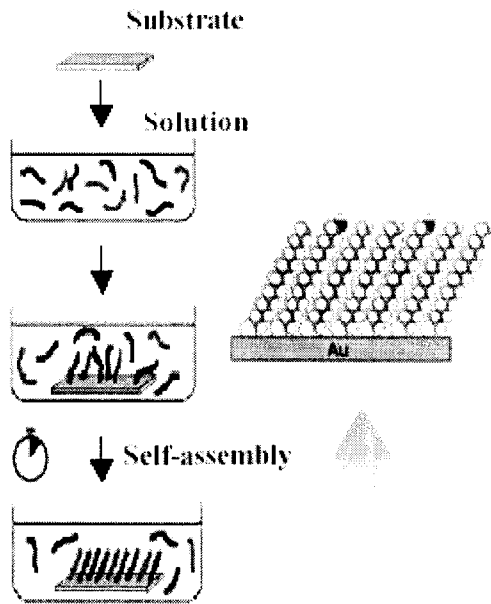


Fig. 1 Schematic diagram of self-assembled monolayers

막 형성을 가능하게 하는 몸통 부분의 긴 알킬 사슬로 구성되어진다. 이 세가지 부분을 적절하게 바꾸면 광에 대한 노광특성이 달라지게 된다.⁴

2.2 제조공정

2.2.1 Gold substrate Preparation

기판이 될 Silicon wafer 를 준비한다. 이 기판 위에 thiol 분자의 흡착을 위한 표면을 준비하기 위해 gold 박막을 올려야 하는데, 이 gold 층과 silicon wafer 와의 adhesion promoter 로써 Crome 막을 Sputtering 을 통해 약 200 Å 올린다. 그 이후 gold layer 를 sputtering 을 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 3:1 의 비율로 섞은 Pirahna Solution 에 시편을 담근다. 약 1 분 후에 시편을 꺼낸 뒤, DI Water 에 충분히 세척을 하고 질소가스로 완전 건조시킨다.

2.2.3 Thiol solution Preparation

SAM 공정에 사용할 thiol 은 Carbon chain 수가 12 개인 Dodecanethiol (CH₃(CH₂)₁₁SH, 1-Dodecanethiol, 98+%, Aldrich)과 Carbon chain 수가 18 개인 Octadecanethiol (CH₃(CH₂)₁₇SH, Octadecyl Mercaptan, 98%, Aldrich)를 사용하였다. 일반적으로 알킬 사슬

에서의 탄소개수가 12 개 이상이면 비교적 안정적인 단분자막을 형성할 수 있다고 알려져 있다.⁵

Dodecanethiol(DDT)과 Octadecanethiol(ODT) 시약을 솔벤트인 에탄올과 혼합하여 DDT, ODT 의 농도가 약 2 mM 정도가 되도록 한다. 이 과정에서 특히 이물질이 용액에 들어가서 polymerization 이 되지 않도록 주의한다.

2.2.4 Self-assembly

준비된 thiol solution 에 시편을 담그고 1 일 간 지속시킨다. 이 과정에서 ODT 는 녹는점이 30 °C 이상이므로 hotplate 를 사용하여 가열함으로써 SAM 공정동안 용액의 온도가 녹는점 이상이 되도록 하였다. 1 일이 경과한 후, 시편을 solution 에서 꺼내어 먼저 ethanol 로 충분히 씻어낸 후, DI water 로 다시 rinsing 을 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 DI water 를 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. 실험결과 및 고찰

3.1 레이저 가공 및 Gold Layer Etching

준비된 SAMs 시편을 펨토초 레이저(800nm 파장, 200 fs 의 Ti:sapphire Laser)를 이용하여 가공하였다. 가공된 시편을 미리 조제한 cyanide gold etchant(1 M KOH, 0.1 M KCN, O₂)에 2 시간 동안 담그며 gold 를 etching 한다. 이 때 gold 의 효과적인 etching 을 위해 필요한 O₂ 는 stirrer 를 사용하여 용액을 격렬하게 stirring 함으로써 공급된다.⁶ DI water 에 세척한 후 질소가스로 시편을 건조시킴으로써 실험을 마무리 한다.

Table 2 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

3.2 AFM 측정 결과 및 고찰

DDT와 ODT 표면에 레이저를 조사하여 직선형 패턴을 형성시킨 3차원 형상을 각각 Fig. 2(a) 그리고 Fig. 2(b)에 나타내었다. SAMs가 Table 2에서 명시된 레이저 가공 조건 하에서 레이저가 조사된 SAMs 부분만이 적절히 제거되었으며, 나머지 영역들은 gold etchant에 대한 resist로서의 기능을 충실히 수행하여 substrate였던 100 Å 두께였던 Gold layer가 완전히 제거되었음을 알 수 있다.

Resist가 제거되는 메커니즘은 재료의 Ablation이 아닌 SAMs의 oxidation에 의한 것으로 (1) C-S 결합이 끊어짐으로 인한 head group의 표면에서의 이탈, (2) head group의 황산화물 형성 (3) 표면에서의 제거의 순서로 발생한다고 설명되고 있다.⁷

Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)에서는 직선 패턴의 폭방향 Profile을 나타내었다. 동일한 레이저 가공 조건하에서 DDT와 ODT 시편에서의 직선 패턴의 선폭이 다를 수 있다. 이는 ODT의 알킬체인의 길이가 DDT에 비해 상대적으로 길어 더 높은 가공 threshold를 갖게 됨으로써 Gaussian Distribution을 갖는 레이저 광원을 고려해 보았을 때 더 좁은 영역에서만 가공이 일어나 선폭이 줄어든 것으로 볼 수 있다.

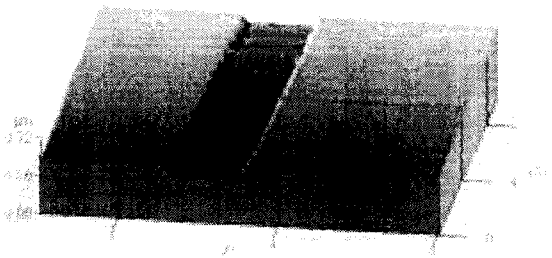


Fig. 2(a) AFM 3D image of the line pattern of DDT

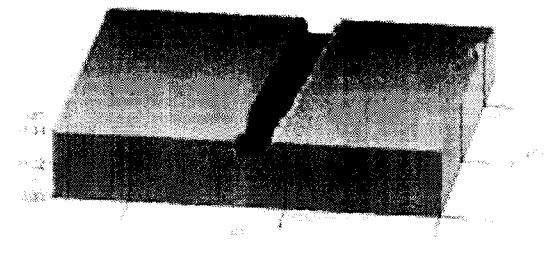


Fig. 2(b) AFM 3D image of the line pattern of HDT

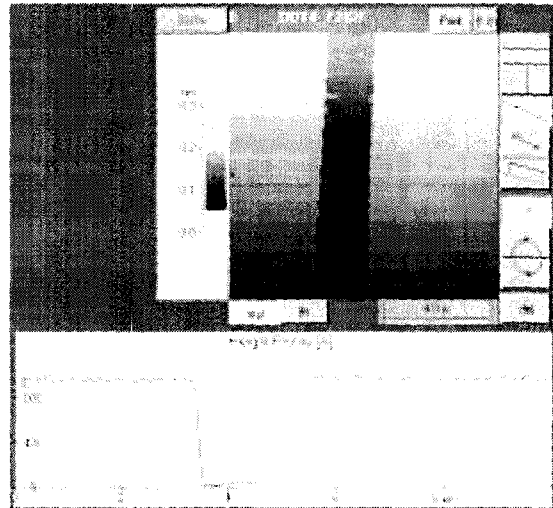


Fig. 3(a) AFM analysis of the line pattern of DDT

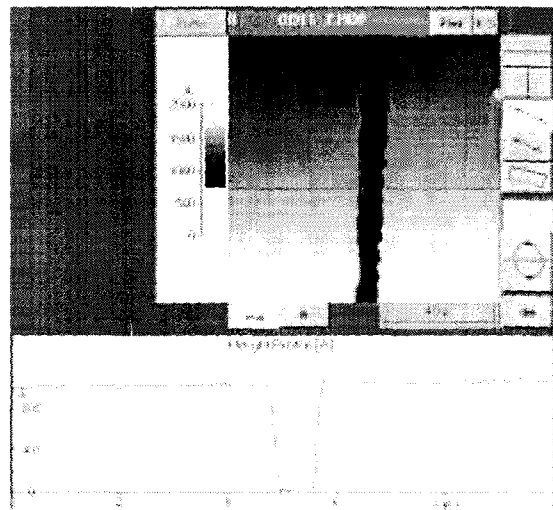


Fig. 3(b) AFM analysis of the line pattern of ODT

4. 결론

DDT와 ODT SAM을 Resist로 사용하여 레이저 포토 패터닝을 수행하였다. DDT 시편에서는 1.6 μm, ODT 시편에서는 0.8 μm 선폭의 미세 패턴을 얻었다. 레이저를 직접 SAM에 조사함으로써 마스크 없는 직접 가공이 가능하였다. 또한, 기존의 관련 문헌¹⁷에서와 같이 200 nm 영역의 단파장이 아닌 800 nm의 장파장 영역의 광원을 펄스초 장비를 사용하여 SAM에 조사하여도 본 연구결과와 같은 submicron 선폭의 초미세 패턴을 형성할 수 있었다.

후 기

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

참고문헌

1. Shuqing Sun, Karen S. L. Chong, and Graham J. Leggett, "Nanoscale molecular patterning fabricated by using scanning near-field optical lithography," 2002, 124, 2414-2415.
2. <http://www.zurich.ibm.com> (Zurich Research Lab.)
3. 이강무, "Si(100) 표면 위에서의 혼합 자기조립 단분자 막," 석사학위논문, 충북대, 2001, pp. 1-3.
4. Nicholas J. Brewer, Rachel E. Rawsterne, Sherry Kothari, and Graham J. Leggett, "Oxidation of Self-Assembled Monolayers by UV Light with a Wavelength of 254 nm," J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 4089-4090.
5. Yasuhiro F. Miura, Mitsuru Takenaga, Thomas Koini, Michael Graupe, Nupur Garg, Robert L. Graham, Jr., and T. Randall Lee, "Wettabilities of self-assembled monolayers generated from CF₃-Terminated Alkanethiols on Gold," Langmuir 1998, 14, 5821-5825.
6. Amit Kumar, Hans A. Biebuyck, Nicholas L. Abbott, and George M. Whitesides, "The use of self-assembled monolayers and a selective etch to generate patterned gold features," J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 9188-9189.
7. M. Lewis, and M. Tarlov, "Study of the photooxidation process of self-assembled alkanethiol monolayers," J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 9574-9575.