

열 반응을 이용한 나노사이즈 마크형성 Nanometer Scale Mark Formation using Thermal Reaction For Storage Application

정문일[†], 김주호*, 황인오*, 김현기*, 배제철*, 박인식*
마사시 구와하라^{**}, 준지 토미나가^{**}

Moon-Il Jung, Joo-Ho Kim, In-Oh Hwang, Hyun-Ki Kim, Jae-Cheol Bae, In-Sik Park,
Masashi Kuwahara, and Junji Tominaga

ABSTRACT

We report a nanometer scale mark formation using a PtO_x thin film or a TbFeCo rare-earth transition metal film and the mechanism. The multi-layer samples ($ZnS-SiO_2/PtO_x/ZnS-SiO_2$, $ZnS-SiO_2/TbFeCo/ZnS-SiO_2$) were prepared with a magnetron sputtering method on a polycarbonate or a glass substrate. By laser irradiation of approximately a few nanoseconds, nanometer scale marks were fabricated. During the fabrication process, the thin films were thermally reacted or inter-diffused during the laser irradiation. 75 nm bubble marks in the PtO_x multi-layer sample by an approximately 4-ns laser irradiation. Inside the bubble mark, Pt particles with a few nanometer sizes are distributed. The 50~100 nm bubble marks in the TbFeCo multi-layer sample by a few nanosecond laser irradiations. We will report the detail structure of the samples, the bubble mark formation process and the mechanism.

Key Words : optical ROM DISK, mutual diffusion, volume change thermal lithography(VCTL), PtO_x , TbFeCo, multi-layer, bubble mark, electron beam(EB)

1. 서론

100nm 이하의 작은 pit 의 제작 기술은 disk 의 고밀도화와 더불어 앞으로의 optical read-only memory(ROM) disk mastering 에 있어서 필수적인 기술이라 할 수 있겠다. 이로 인해 현재 electron beam(EB) 리소그라피가 매우 유용하고 이의 개발에 많은 연구들이 진행되고 있는 상황이나, 거대 장치인데다가 고가인 점이 단점이라 할 수 있겠다. 또한 scanning probe microscope (SPM)와 같은 장비는 나노 scale, 심지어는 원자 scale 까지의 접근이 가능한 구조 제작에 큰 강점을 갖고 있으나 느린

pit 제작 속도는 치명적인 단점이 아닐 수 없다.

이에 대한 대안을 찾기 위해 우리는 충분히 빠른 속도와 적은 비용을 들이고도, photoresist film 에 약 100nm 정도 이하의 작은 크기의 pit 를 만드는 "thermal lithography (TL)" 기술을 연구해 왔다. 집광된 laser beam spot 의 중앙 영역은 가장 높은 온도 분포를 보이고, 이는 film 에 열을 가해 국소 영역에 열적 가교 반응을 불러 일으킨다.

파장 635nm 인 laser 를 이용하여 약 100nm 의 치수를 갖는 점 형태와 독립된 선 형태의 pit 제작에 성공하였는데, 이는 disk 기록 상황과 같은 실질적인 제작 속도를 갖고, 회절한계 이하의 매우 작은 size 를 구현한다는 점에서 향후 고밀도 광디스크 개발에 있어서의 커다란 잠재 능력을 지닌다고 할 수 있겠다. 다층 구조 필름의 독특한 특성은 고온에서 재료들 상호간의 확산에 의한 부피 팽창에서 기인한다고 할 수 있고(Fig.1 참조) 이는 김주호 박사 외 연구원들에 의해 밝혀진 바 있다.[7]

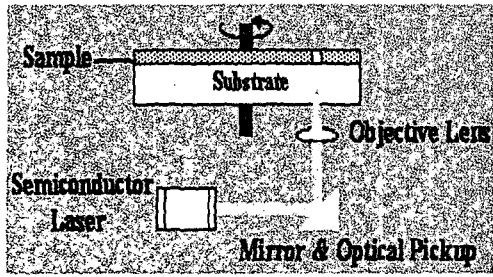
[†] 삼성전자(주) 디지털미디어연구소

E-mail : moonil.jung@samsung.com

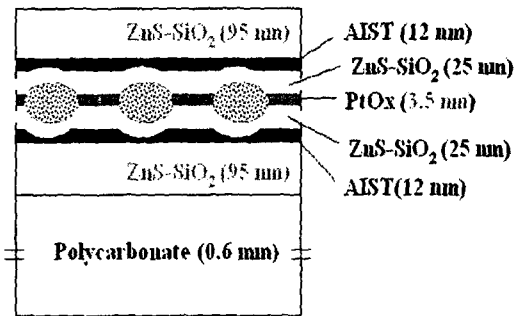
* 삼성전자(주) 디지털미디어연구소

** Center for Applied Near-Field Optics Research National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

논문접수일 (2005년 4월 3일)



(a)



(b)

Fig. 1 Method for dot formation on disk sample (a) structure & expanded volume shape at PtOx layer (b)

우리는 TL 기술과 위에 소개된 재료의 적절한 구조적인 조합을 이용했고, 부피 팽창은 beam spot 중 가장 높은 온도 영역에 맞닿는 곳에서 일어나는 것으로의 의미로 국한시켰다. Laser power 와 디스크 회전 속도의 조절로 PtOx 층 삽입 적용 시 75nm, 그리고 TbFeCo 층 삽입 적용 시 50nm ~100nm 직경의 dot 들을 만드는데 성공하였다.

본 연구 자료를 통하여 ZnS-SiO₂/TbFeCo/ZnS-SiO₂, ZnS-SiO₂/PtOx/ZnS-SiO₂ 의 재료로 고안, 구성된 다층 구조와 “thermal lithography (TL)” 기술이 조합된 “volume change thermal lithography(VCTL)” 에 대하여 소개하고자 한다.

2. 본 론

2.1 PtOx layer 삽입구조

양 유전체 막 사이에 PtOx 가 삽입된 구조의 disk 에 laser beam 의 조사에 의하여 bubble 이 생성되는 disk 형태의 샘플을 제작 하였다. Disk 샘플은 polycarbonate 기관에 RF magnetron sputtering 을 이용하여(괄호 안은 스퍼터 된 재료의 층 두께임) ZnS-SiO₂(95nm)/AgInSbTe(12nm)/ZnS-SiO₂(25nm)/PtOx(3.5nm)/ZnS-SiO₂(25nm)/AgInSbTe(12nm)/ZnS-SiO₂(95nm)와 같은 7 층의 대칭적 구조

로 적층 하는 방법으로 제작 하였다.(Fig.1-(b)참조)

ZnS-SiO₂ 는 유전체 재료로서 광디스크에 있어서 보호 층으로 유용이 쓰이는 재료 중 하나다. 앞서 제작된 디스크를 광디스크 drive tester(DDU-1000, Pulstec Industrial Co., Ltd.)에 장착하고 6m/s 의 일정한 선속도로 회전시킨다. 광디스크 tester 기의 반도체 레이저의 파장(λ)과 대물렌즈의 개구수 (NA: Numerical Aperture)는 각각 405nm, 0.65nm 이고, Laser 의 파워(Pw)는 11.5mW 로 하였으며 한 펄스의 laser beam 조사에 따른 디스크 표면에서의 beam 이 조사되며 이동되는 즉, 실질적인 tangential 방향의 기록(pit 형성)된 거리는 디스크 회전 속도와 duty 의 비율 그리고 펄스의 파장 조절로 조절이 가능하였다. Laser beam 에 의해 생성된 PtOx 층의 bubble 형태는 Fig 2 와 같다. Beam 의 조사는 국부적인 disk 영역의 온도를 높이고 이에 따른 내부 material 의 열적 반응은 급작스런 부피 팽창을 불러 일으키게 되며 팽창된 영역은 딱딱한 bubble 형태로 남게 된다.

Fig 3-(a)는 각 material 층의 Scanning Tunneling Electron Microscopy(STEM)을 이용한 단층 촬영 사진이므로서, 3 가지의 층 영역(1.PtOx layer, 2.boundary, 3.ZnS-SiO₂)을 보여주고 있고, Fig 3-(b)는 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)로 검출된 각 층의 성분 분석 결과를 보이고 있는데, 여기에서 특이할 만한 사항은 PtOx 층에 없던 sulfur 가 pit 가 생성 후에 검출 되었다는 점이다.

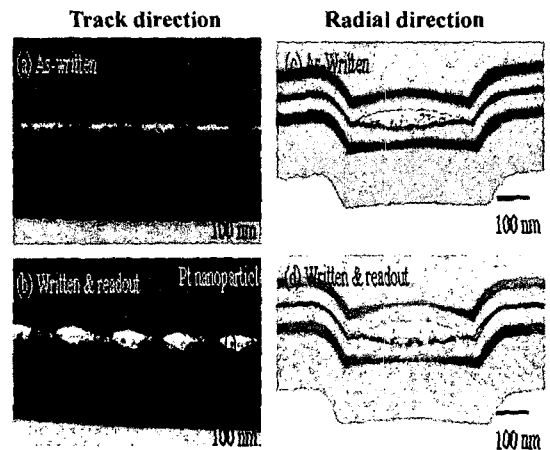


Fig. 2 Rigid mixture (Pt nanoparticle + Gas) bubble formation image by TEM (transmission electron microscope).

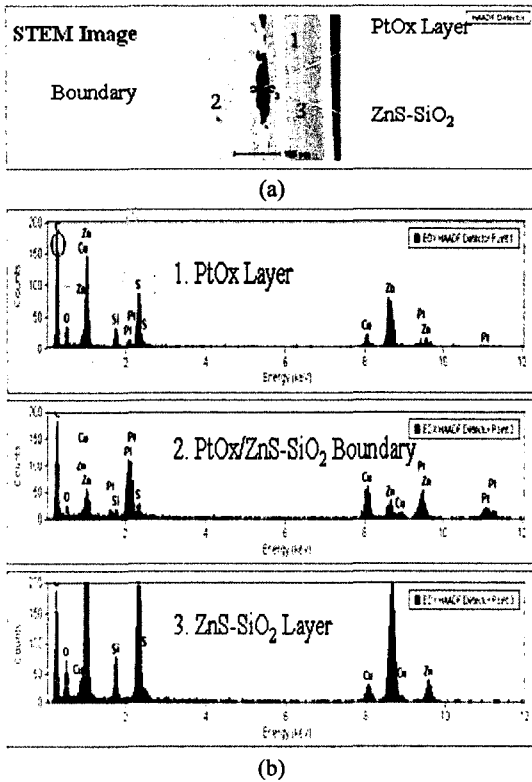


Fig. 3 STEM Image of nano reacted area (a), each layer's components by EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) (b).

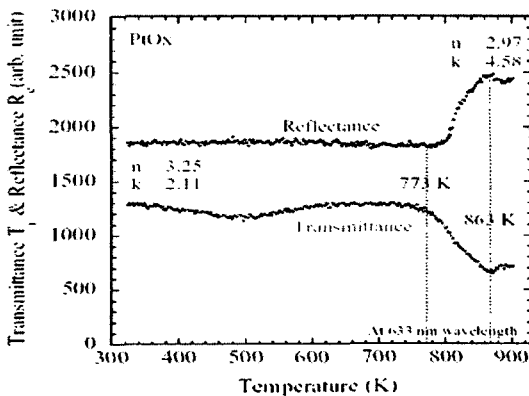


Fig. 4 Thermal-optical property of PtOx by spectrophotometer

각 층의 성분 검출 결과를 통하여, laser beam 에 의한 PtOx 층의 bubble 형성 시, ZnS-SiO₂ 층에 있던 sulfur 가 boundary 영역을 거쳐 PtOx 층의 영역으로 확산 되었다고 추정할 수 있고, 이는 PtOx 의

Pt+Ox 로의 분해 가능성에 관한 반증이기도 하다. Fig. 4 에 제시된 spectrophotometer 로 측정된 PtOx 층의 온도에 따른 투과율과 반사율의 경향을 보면 두 가지 특성 모두 773K 이후 급격한 변화를 보이는데 이를 통해, 열-광학 특성의 변화 또한 PtOx 층의 분해와 관련이 있는 것이라고 할 수 있으며, 위의 결과들을 종합하면 전체적인 반응 메커니즘을 다음과 같이 요약 할 수 있다.

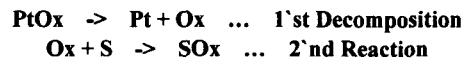


Fig. 5 는 PtOx 층이 삽입된 disk 의 실제 Career to Noise Ratio (CNR) 측정 결과로서 50nm 의 pit 크기에서 약 42.5dB 정도의 CNR 이 측정 되었고, 이는 열적 반응을 통해 생성된 nano bubble 이 이용되는 disk 가 200GB 이상의 고용량 정보 저장 능력을 갖는 매체로 쓰일 수 있음을 보여주고 있다.

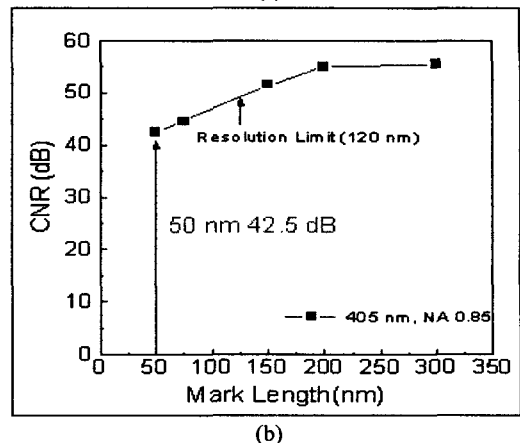
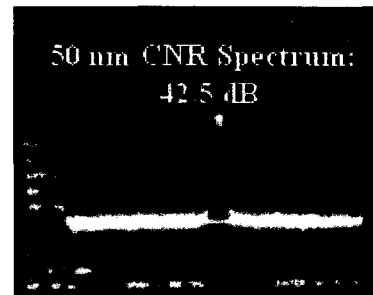


Fig. 5 The result of CNR at minimum mark length (50nm)(a), CNR as a function of each minimum mark length (50, 75, 150, 200, 300nm)(b).

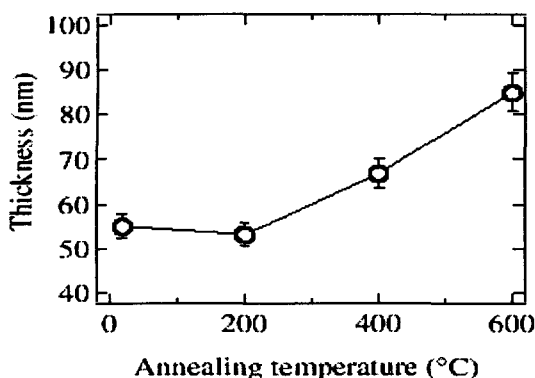


Fig. 6 Total thickness of TbFeCo/ZnS-SiO₂ combination film after annealing

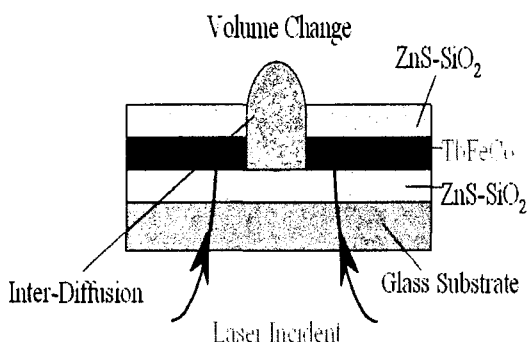


Fig. 7 Volume change of the ZnS-SiO₂/TbFeCo/ZnS-SiO₂ layer structure.

2.2 TbFeCo layer 온도에 따른 부피변화

Annealing 온도에 따른 ZnS-SiO₂/TbFeCo 구조 필름의 부피 변화 비율을 실험하기 위하여 SiO₂ 기판에 RF magnetron sputtering 을 이용하여 ZnS-SiO₂(30nm_top layer)/TbFeCo (30nm)층의 구조로 적층시키는 방식으로 샘플을 제작 하였다.

TbFeCo 합금(각각의 조성비율 = 21:71:8 at%)은 자기 광디스크의 재료로 널리 쓰이고 있다. 여기서의 각 재료 층의 두께는 sputtering ratio 를 보고 가늠할 수 있었고, 이 샘플들은 각각 2분 동안 200℃, 400℃, 600℃에서 annealing 되었다. 각 샘플을 쪼개어 Scanning Electron Microscope(SEM, JEOL-6700F)를 통해 단면을 관측하고 필름의 상호 확산된 재료의 전체 두께를 측정하였다.

200℃까지는 두께 변화가 없었으나 600℃에서는 85nm 까지의 두께 증가를 보였고 이는 본래 대비 50%이상의 변화에 달한다.(Fig.6 참조) 200℃ 이상에서의 부피 증가는 laser beam 에 의한 작

은 dot 제작에 있어서 유용한 한 방법이며, 이는 beam spot 의 크기가 아닌 이보다 작은 가장 높은 온도를 보이는 국부적인 영역에 의해 만들어짐에 기인한다. 이러한 팽창 현상에 관한 정확한 이유는 밝혀진 바가 없으나, 상호 확산에 의한 두 재료들의 결정 구조 변환으로 추측(Fig. 7 참조)하고 있다.

2.3 TbFeCo layer dot 제작

Fig. 8 은 실제 disk 형태의 기판 위에 dot 를 제작하기 위한 실험에 쓰일 샘플 구조의 단면을 보여주고 있다. ZnS-SiO₂/TbFeCo/ZnS-SiO₂ 의 다층구조 역시 SiO₂ 기판 위에 RF magnetron sputtering 방식으로 적층 하였고, 그림상의 X 는 필름 두께에 해당하는데 15nm 와 7.5nm 두 가지를 사용하였고 상대적으로 얇은 7.5nm 두께의 필름은 작은 dot 제작에 사용되었다. TbFeCo 합금은 laser beam 을 흡수하고 열을 발생시킨다. 샘플 디스크는 광디스크 드라이브 테스터(DDU-1000, Pulstec Industrial Co., Ltd.)에 장착되고 air spindle motor 사용으로, 3m/s 의 일정한 선속도로 회전 시킬 수 있었다. 광디스크 테스터기의 반도체 레이저의 파장(λ)과 대물렌즈의 개구수(NA: Numerical Aperture)는 각각 405nm, 0.65nm 이다. 이때의 회절한계는 λ/2NA=310nm 이다. 테스터기의 laser beam 은 dot 제작을 위해 15, 18.75 그리고 30MHz 의 파장으로 기판을 투과하게 되고 duty 비율은 40%로 고정시켰다. 한 펄스의 laser beam 조사에 해당하는 디스크 표면에서의 beam 이 조사되는 거리는 디스크 회전 속도와 duty 의 비율 그리고 펄스의 파장으로 계산 되는데 각각은 80nm, 64nm 그리고 40nm 에 해당된다. 제작된 구조의 모든 이미지는 atomic force microscopy(AFM, Digital Instruments NanoScopeIV)에 의해 구현되었다.

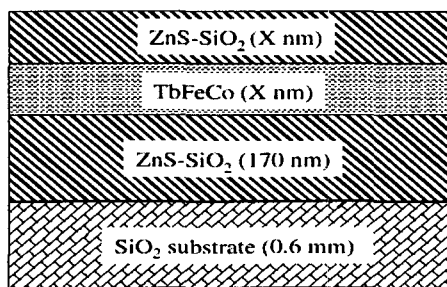


Fig. 8 Cross-sectional view of sample structure

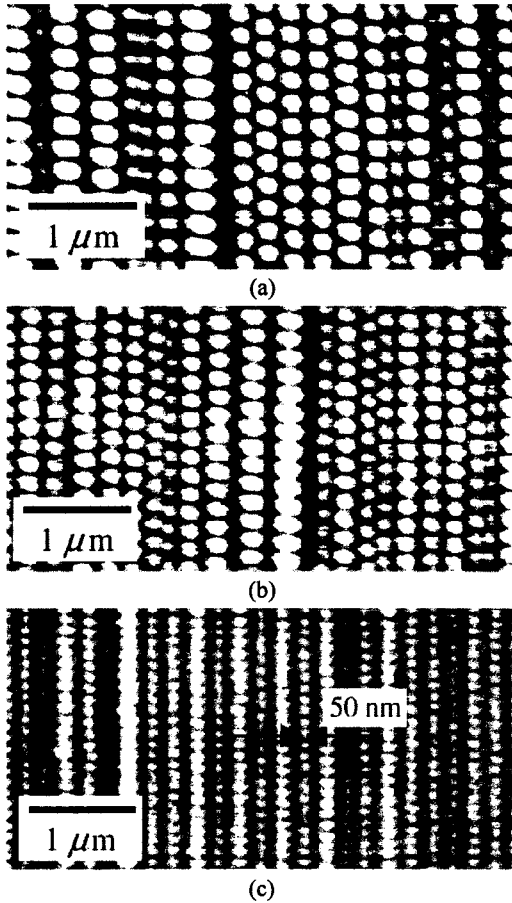


Fig. 9 Top view AFM image of dots fabricated by VCTL technique (a) $f=15\text{MHz}$, $P_w=9\text{mW}$, (b) $f=18.75\text{ MHz}$, $P_w=9\text{mW}$ and (c) $f=30\text{MHz}$, $P_w=10\text{mW}$

Fig. 9 에서는 제작된 dot 들을 위에서 바라본 AFM 이미지를 보여준다. 그림 3(a)-3(c)는 각각의 레이저 파장 15, 18.75 그리고 30MHz 에 해당한다. Laser 의 파워(P_w)는 파장 15 와 18.75MHz 에서 9mW 로 고정 시켰고 30MHz 에서는 10mW 로 하였다. 본 실험에서의 가장 낮은 파워는 1mW 로 고정하였다. 각 dot 의 직경은 대략 120nm(a), 90nm(b), 50nm(c)이고 높이는 각각에 대해 15nm(a), 10nm(b), 8nm(c)이다. Dot 들 사이의 공간의 거리 또한 회절한계 이하이다. (c)에서의 최소 dot 크기는 laser beam 회절한계의 1/6 수준이고 이는 현재의 electron beam 리소그래피의 수준에 견줄만하다.

3. 결 론

본 연구에서는 PtOx 및 TbFeCo 의 재료와 디스크 회전 방향으로의 VCTL 방식에 의해 nano 크기의 dot 를 제작하는데 성공하였고 이를 통해, 저비용과 간략한 공정으로도 향후 고밀도 광 디스크의 제작이 가능함을 제시하였다. Dot 의 경도, 형태, 높이 등이 실질 공정에 유용한 것인지는 계속 연구해야 할 이슈이긴 하지만, 상기 사항과 재연성에 있어서의 개선이 뒤따른다면 VCTL 은 고밀도 디스크 마스터링에 있어서의 새로운 한 영역을 선도할 기술이 될 것으로 예상된다.

참고문헌

- [1] M. Furuki, M. Takeda, M. Yamamoto, Y. Aki, H. Kawase, et al. 2003, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42, pp.759.
- [2] T. Nishida, F. Isshiki, T. Suzuki, M. Yamaoka, Y. Miyauchi, et al. 2003, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.42, pp.772.
- [3] M. Takeda, M. Furuki, M. Yamamoto, M. Koizumi, T. Miyokawa, et al., 2003, Technical Dig. Int. Symp. on Optical Memory (ISOM), pp.249.
- [4] M. Kuwahara, C. Mihalcea, N. Atoda, J. Tominaga, H. Fuji et al. 2002, Microelectron. Eng. Vol.61-62, pp.415.
- [5] M. Kuwahara, C. Mihalcea, N. Atoda, J. Tominaga, et al. 2002, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 pp.L1022.
- [6] M. Kuwahara, J. H. Kim and J. Tominaga, 2003, Microelectron. Eng. Vol.67-68, pp.651.
- [7] J. H. Kim, M. Kuwahara, N. Atoda and J. Tominaga, 2001, Appl. Phys. Lett. Vol.79, pp.2600.