

이온빔 나노 패터닝을 위한 양극산화 알루미늄의 이온빔 투과

신상원¹, 이종한², 이성구¹, 이재용¹, 황정남¹, 최인훈²,
이관희³, 정원용³, 문현찬⁴, 김태곤⁵, 송종한^{5*}

¹연세대학교 물리 및 응용물리연구단, 서울 120-749

²고려대학교 재료공학과, 서울 136-701

³한국과학기술연구원 금속공정연구센터, 서울 136-650

⁴연세대학교 전기전자공학과, 서울 120-749

⁵한국과학기술연구원 특성분석센터, 서울 136-650

(2005년 1월 18일 받음)

양극 산화된 알루미늄 (anodized aluminum oxide : AAO)는 균일하고 일정한 크기의 나노 기공 패턴을 지니고 있다. AAO를 이온빔 나노 patterning을 위한 이온조사 시 마스크로서 사용하기 위해 AAO 나노 기공을 통과하는 이온빔의 투과율(AAO에 입사한 이온에 대한 투과이온의 양의 비)을 측정하였다. Al bulk foil을 양극 산화하여 두께가 4 μm 이고 종횡비(두께와 기공의 지름의 비)가 각각 200:1, 100:1 인 AAO를 Goniometer에 부착하여 500 keV의 O^{2+} 이온빔에 대해 나노기공을 정렬시킨 후, 기울임 각에 따른 투과율을 측정한 결과, 종횡비가 200:1, 100:1 일 때 투과율은 각각 약 10^{-8} , 10^{-4} 로 거의 이온빔이 투과하지 못하였다. 반면에 SiO_2 위에 증착된 Al 박막으로 양극산화하여 종횡비가 5:1인 AAO의 이온빔 투과율은 0.67로 투과율이 현저히 향상되었다. 높은 종횡비를 갖는 AAO의 경우에는 빔과 AAO 기공의 정렬이 쉽지 않은데다 알루미늄의 비전도성으로 인한 charge-up 현상으로 인해 이온빔이 극히 투과하기 어렵기 때문이다. 실제로 80 keV의 Co 음이온을 종횡비 5:1인 AAO에 조사시킨 후에는 AAO 나노기공과 동일한 크기의 나노 구조체가 형성됨을 주사전자현미경(scanning electron microscopy: SEM) 관찰을 통하여 확인하였다.

주제어 : 양극산화 알루미늄, 나노 패터닝, 이온빔, 투과율

I. 서 론

이온주입 또는 이온조사 기술은 현재 반도체 제조 공정에서 널리 사용되고 있을 뿐만 아니라 물질의 전기적, 자기적, 광학적 특성을 개질 하는데 널리 사용되고 있다. 나노 사이즈의 작은 스케일에서 국소적으로 이온조사를 할 수 있다면 이온빔 조사에 의한 나노-패터닝(nano-patterning)이 가능하게 된다. 이를 위해서는 나노 구조의 마스크가 필수적이며 현재 사용중인 리소그래피 방법으로는 크기에 있어서 한계가 있다. Focused Ion Beam(FIB) 또는 전자선 리소그래피(e-beam lithography)를 이용한 이온빔 나노-패터닝 [1,2] 등 현재 구현되고 있는 Top-down 기술은 낮은 생산성과 고비용, 그리고 시간적 제한이라는 기본적인 한계를 갖고 있다.

AAO는 양극산화 과정에서 자체조직(self-organization)에 의해서 형성된 규칙적이고 균일한 크기의 미세기공을 갖는 다공성 나노 구조체이다.^[3] AAO의 균일한 나노기공 패턴을 이용하여 nano dot, nano wire, nano mesh 등의 나노 구조체 제작에 대한 연구가 활발히 진행중이다. [4-6] FIB patterning이나 direct nano molding에 의한 imprinting 방법 등과 같은 indentation 방법을 AAO 제조 시 적용하게 되면 기공(pore)의 배열과 크기에 있어서 거의 완벽하게 긴 범위 질서(long-range order)를 갖는 AAO를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 [7,8], 육각, 사각, 삼각형모양의 기공 또한 제작이 가능하다. [9] 게다가 양극산화 시 단지 전압의 변화만으로도 나노 기공의 간격과 직경을 각각 10 nm에서 500 nm, 4 nm에서 200 nm로 쉽게 조절

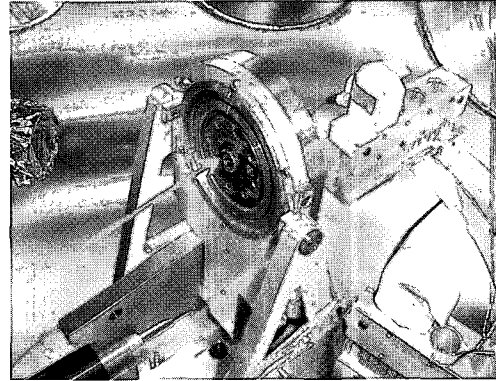
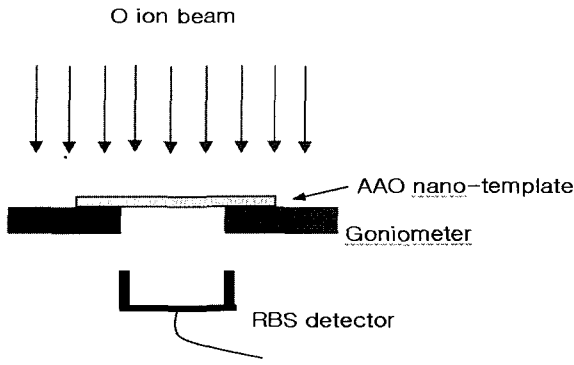


그림 1. AAO의 이온빔 투과율을 측정하기 위한 장치 도식.

할 수 있다. [10] 일반적으로 많이 이용되는 전자선 리소그래피 등의 나노 구조 제작 방법과 비교하여 적은 비용과 제작의 용이성으로 인해 큰 장점을 갖는다. 이러한 AAO는 이온빔 패터닝의 마스크로서 이용이 가능할 것이다.

하지만 AAO 나노기공의 종횡비가 크고, 절연체인 알루미늄에 이온빔이 입사할 때 발생하는 charge-up 현상으로 인해 AAO의 나노기공으로 이온빔의 투과가 쉽지 않다. Al bulk foil(Al 호일)로 제작하는 AAO self-standing 템플레이트는 두께가 수 μm 이상으로 100:1 이상의 높은 종횡비를 갖기 때문에 이온빔과 나노기공의 정렬이 매우 정교해야 한다. 나노 기공에 대해 이온빔이 0.6° 만 벗어나도 알루미늄 벽을 지나지 않고서는 나노기공으로 곧장 통과할 수 없다. 또한 알루미늄과 같은 절연체로 이온빔이 입사할 때, 입사 이온에 의한 전하와 이차전자의 방출로 인해 표면에 전하가 쌓이면서 높은 표면 전압이 발생한다. [11] 이것은 이온빔의 궤적에 영향을 주어 나노기공으로의 투과를 어렵게 한다. 본 연구에서는 두께가 얇고 종횡비가 낮은 박막형태의 AAO를 사용하여 이온빔의 정렬과 전하 배출을 용이하게 함으로써 이온의 투과율(AAO에 입사한 이온에 대한 투과이온의 양의 비)이 개선됨을 확인하였다. 100:1 이상의 종횡비를 갖는 Al 호일의 AAO와 박막형태로 Al을 양극산화 하여 5:1의 종횡비를 갖는 AAO의 이온빔 투과 특성을 연구하였고 실제로 SiO_2 박막을 이온빔 나노 패터닝하였다.

II. 실험 방법

AAO의 이온빔 투과율을 측정하기 위하여, 호일

Al을 양극산화 하여 나노 기공의 종횡비가 100:1 이상인 self-standing AAO 템플레이트(호일 AAO)와 SiO_2 기판 위에 증착한 Al 박막을 양극산화 하여 종횡비가 5인 AAO(박막 AAO), 두 가지 종류의 AAO에 대하여 투과율을 측정하였다.

호일 AAO는 두께 25 μm 의 Al 호일을 두 단계 양극산화 과정을 통하여 두께가 4 μm 이고 나노 기공의 지름이 20 nm, 40 nm 인 (종횡비가 각각 200:1, 100:1) self-standing AAO 템플레이트로 제작하였다. AAO의 두께와 나노 기공의 지름은 SEM을 통하여 확인 하였다. 이온의 투과율을 알아보기 위해 그림 1과 같이 장치를 설치하였다. 이온빔을 AAO의 나노 기공과 정렬시키기 위하여 3방향으로 0.01° 의 간격으로 회전할 수 있는 goniometer에 AAO template를 부착하고 AAO 뒤에는 Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) 분석에 사용되는 입자 검출기를 위치 시킨다. 500 keV O^+ 를 10 nA/cm^2 의 이온 선속으로 입사 시키고 goniometer를 이용하여 AAO의 나노기공을 이온빔이 투과가 가장 잘 되는 방향으로 정렬시킨다. 그 과정에서 이온빔에 대해서 AAO의 기울임 각도에 대한 투과율을 조사 하였다. 가장 투과가 잘 되도록 정렬된 상태에서 이온의 투과 스펙트럼을 측정하였다.

나노 기공의 종횡비가 낮은 박막 AAO에서의 이온빔 투과율을 실험하기 위해서 SiO_2 위에 Al을 전자빔 증발법(e-beam evaporation)을 이용하여 증착된 Al 박막을 양극산화하여 두께 400 nm, 나노 기공의 지름이 80 nm 인, 종횡비가 5:1인 AAO를 제작하였다. Al 호일로 제작된 self-standing AAO 템플레이트와 달리 그림 1과 같은 방법으로 투과율을 측정할 수 없기 때문에 이온 조사 후 선택적 에

칭을 통하여 나노 패터닝을 함으로써 이온의 투과 여부를 직접적으로 확인 하였다. 80 keV Co 음이온을 200 nA/cm^2 의 이온 선속으로 $4.5 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ 의 선량(線量)을 조사하였다. 0.2M 인산용액으로 AAO를 제거하면서 또한 Co 이온이 주입되지 않은 SiO_2 를 선택적으로 에칭하였다. 이 용액에서 Co 이온이 주입된 SiO_2 의 에칭률(etching rate)은 SiO_2 보다 현저히 낮다. SEM 측정을 통하여 SiO_2 나노 구조체 형성을 확인 하였고 RBS측정을 통하여 SiO_2 에 Co이온의 주입량을 확인하였다. 동일 선량으로 이온 주입한 SiO_2 시편과 함께 800°C 에서 1분간 열처리 한 후 magneto-optic Kerr effect (MOKE)을 측정하여 자성 특성을 알아보았다.

III. 결과 및 고찰

그림 2는 나노기공의 지름이 40 nm이고 두께가 $4 \mu\text{m}$ 인 종횡비 100:1의 AAO의 표면 SEM 사진이다. Al 호일을 양극산화하여 얻는 AAO는 그림 2와 같이 비교적 균일하고 규칙적이지만 두께를 얇게 제작하는데 한계가 있기 때문에 매우 큰 종횡비를 갖는다. 용액 내에서 electro deposition을 하여 나노 와이어를 제작하는 경우에는 큰 종횡비가 장점이 될 수도 있으나 이온빔 패터닝을 위한 마스크로 사용하는데 있어서는 이온빔이 통과할 수 있을 만큼 나노 기공을 정렬시키기가 어려울 뿐만 아니라 전하배출이 용이하지 않기 때문에 charging 문제 또한 심각하여 오히려 단점이 된다.

그림 3. (a)는 종횡비 200:1인 AAO의 이온빔과 AAO의 기울임 각에 따른 투과율을 보여준다.

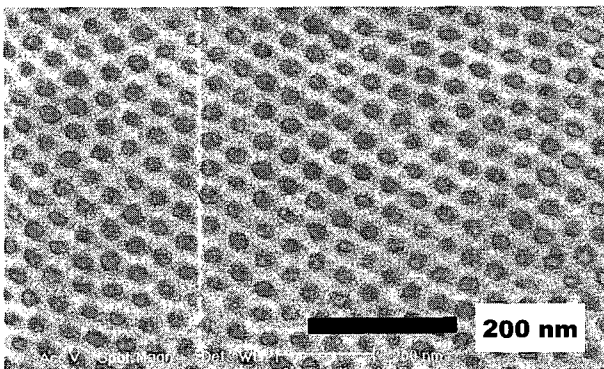


그림 2. Al foil을 양극산화하여 제조한 두께 $4 \mu\text{m}$, 나노기공의 지름이 40 nm인 AAO 템플레이트의 표면 SEM 사진.

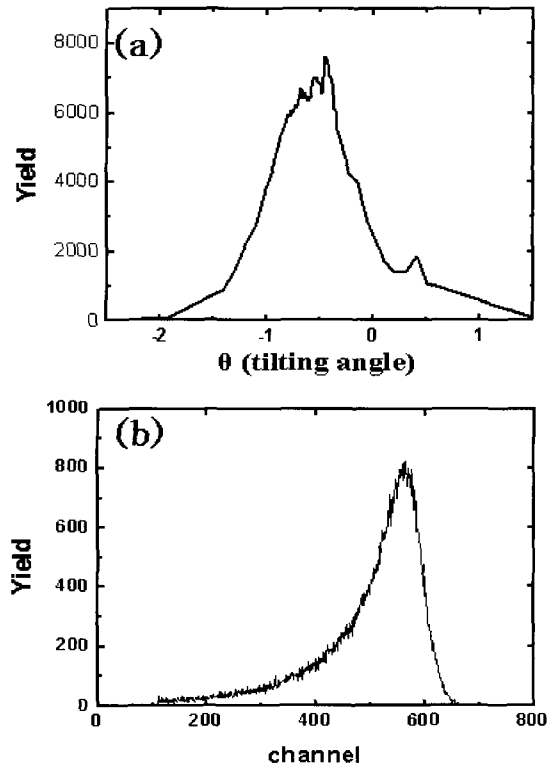


그림 3. 나노기공의 종횡비가 200:1 인 AAO의 (a) 기울임 각에 따른 투과율 (b) 가장 잘 정렬된 상태에서 투과된 이온빔의 spectrum.

FWHM이 약 1° 정도이고, 가장 잘 정렬된 상태에서 0.5° 만 틀어져도 투과율이 절반 이하로 줄어든다. 그 보다 더 기울어진 상태에서는 모든 이온들이 알루미늄 벽을 거치게 되어 있고 이중 일부가 투과하는 것이다. 실제로 쉬운 계산으로도 200:1의 종횡비를 갖는 AAO의 경우는 나노 기공과 이온빔과의 방향이 0.3° 만 벗어나도 알루미늄 벽을 지나지 않고 나노기공 속으로만 곧장 통과할 수 없음을 알 수 있다. 그림 3. (b)는 이온빔의 투과율이 가장 큰 정렬상태에서 500 keV의 O^+ 를 $10 \mu\text{C}$ 입사 시켰을 때 투과 이온의 스펙트럼을 보여준다. 이 스펙트럼에서 channel 600이 O^+ 의 500 keV에 해당한다. 투과 이온 대부분이 약 500 keV의 에너지를 갖고 에너지 소모 없이 투과 하였음을 알 수 있다. 이는 대부분의 투과 이온들은 알루미늄 벽을 지나지 않고 나노기공만을 지나서 투과했다는 것을 의미한다. 600 보다 낮은 channel에 감지된 이온들은 알루미늄 벽을 일부 지나면서 에너지 손실이 있었던 것이다. 스펙트럼에서 수율(yield)을 모두 적분(integration)하여 얻은 총 투과 이온 수는 약

1.1×10^5 이다. 총 입사 이온의 수가 6.25×10^{13} 이고 검출기의 면적이 이온빔 면적의 1/5이었으므로 투과율은 약 10^{-8} order를 갖는 값이다. 같은 방법으로 100:1의 종횡비를 갖는 호일 AAO로 실험한 결과 약 10^{-4} 의 투과율 값을 얻었다. 종횡비 200:1과 100:1을 갖는 AAO에서 나노기공의 면적비율은 각각 약 15%, 59%이다. 나노기공의 면적 비율이 네 배 증가하였을 뿐인데 투과율이 약 만 배 증가하였다. 이것으로부터 AAO 나노기공의 종횡비가 이온빔 투과율에 매우 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있으며, AAO를 마스크로 이용한 이온빔 나노패터닝이 가능하기 위해서는 종횡비가 낮은 AAO가 필요하다.

그림 4. (a)는 SiO_2 위의 Al 박막을 양극 산화한 나노기공의 지름이 80 nm인 박막 AAO의 표면 SEM 사진이고, 그림 4. (b)는 AAO를 마스크로 사용하여 Co 이온을 주입하고 추후 선택적 에칭을 통하여 패터닝된 SiO_2 의 나노 dot 패턴의 SEM 사진이다. 그림 4. (b)의 SiO_2 나노 dot 패턴이 그림 4. (a)에서의 AAO의 나노기공 패턴과 일치함을 알

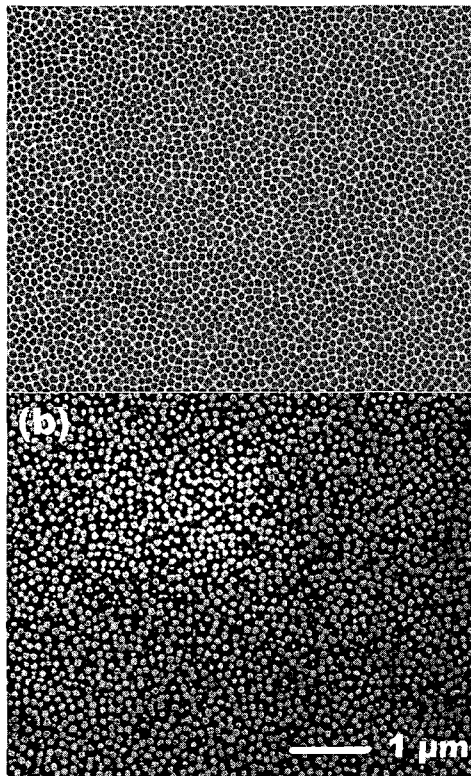


그림 4. (a) SiO_2 위의 박막 AAO의 표면 SEM 사진. (b) AAO를 마스크로 사용하여 이온빔 나노 patterning 한 SiO_2 박막의 표면 SEM 사진.

수 있다. 이는 AAO의 나노기공으로 이온빔의 투과가 있었고 AAO의 알루미늄 벽 부분에서는 이온빔이 차단 됨으로써 AAO가 이온빔 마스크로서 작용했음을 의미한다. 박막 AAO의 경우, 호일 AAO와 비교하여 나노기공의 배열이 규칙적이지 못한 단점이 있지만, 수백 nm의 얇은 두께로 제작이 용이한 장점이 있다. 얇은 두께의 AAO는 낮은 종횡비 때문에 이온빔과의 정렬이 용이하고, 알루미늄의 두께가 얇아 전하 배출이 용이하여 이온빔의 투과율이 매우 높다. 또한 이온 조사 시 음이온을 사용하면 입사된 이온에 의한 음전하가 이차전자 방출로서 charging을 상쇄시키는 효과가 있기 때문에 양이온을 사용하는 것보다 유리하다. [12,13] 그림 5는 SiO_2 나노 dot 패턴 시편의 RBS 데이터이다. 800 channel 근처의 피크가 주입된 Co의 피크이다. RBS data로부터 측정된 Co의 면밀도는 $3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 으로 이온 선량의 67%이며, 즉 종횡비 5의 박막 AAO의 이온빔 투과율은 0.67이다. 그림 4(a)의 AAO의 표면 사진에서 나노기공의 면적비율은 약 67%로 이로부터 나노기공을 향해 입사된 대부분의 이온이 투과 되었음을 알 수 있다.

그림 6은 위의 시편과 함께 동일 선량으로 이온 주입된 SiO_2 를 800 °C에서 1분간 열처리 한 후 상온에서 측정된 MOKE data이다. Trim simulation 결과 SiO_2 내의 Co의 피크에서의 농도는 약 12%이다. 열처리 동안 Co 원자들이 나노 사이즈의 cluster를 형성하였고 Co cluster에 의해서 초상자성(superparamagnetism)을 보이고 있다. 주목할 점은 SiO_2 에 Co 주입된 경우 보다 SiO_2 나노 dot에 Co가 주입된 경우에 강자성(ferromagnetism)에 가까운 것을 알 수 있는데 이는 나노 dot에 주입된 Co

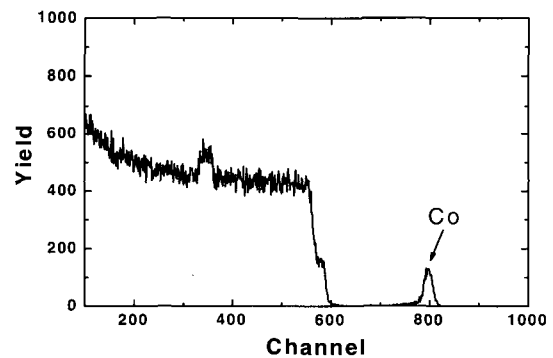


그림 5. AAO를 이온빔 patterning 마스크로 사용하여 Co 이온을 조사한 SiO_2 박막의 RBS 데이터.

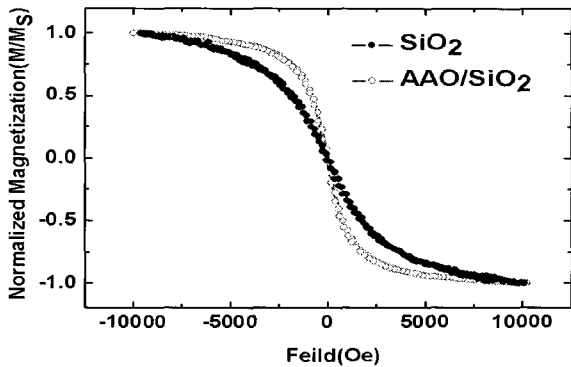


그림 6. Co 이온 주입 후 800°C에서 1분간 열처리한 SiO₂ 박막과, 나노patterning 된 SiO₂의 자기 이력곡선.

가 열처리 과정에서 보다 잘 cluster를 형성했기 때문이다.

IV. 결 론

AAO를 이온빔 나노 패터닝의 마스크로 사용하기 위해서는 나노 기공의 큰 종횡비와 charge-up으로 인해 투과율이 감소하는 문제를 해결하여야 한다. 본 연구에서는 두께가 4 μm 이고 종횡비가 100:1 이상인 Al foil을 양극 산화한 self-standing AAO 템플레이트와 두께가 400 nm이고 종횡비가 5:1 인 AAO 박막에서의 이온빔의 투과율을 비교 실험하였다. 나노기공의 종횡비가 100:1인 AAO에서는 투과율이 최고 10⁻⁴였으나 종횡비가 5:1인 AAO에서의 이온빔의 투과율은 0.67이었다. 이것은 낮은 종횡비 때문에 나노기공과 이온빔의 정렬이 용이했을 뿐만 아니라 얇은 두께로 인해 전하의 배출이 용이해서 charging이 크지 않았기 때문이다. 또한 AAO를 통한 이온빔 패터닝을 통하여 SiO₂ 나노 구조체를 형성함으로써 AAO를 이온빔 나노 패터닝을 위한 나노 마스크로써 이용 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부가 지원하는 신기술융합사업(NT-IT분야)과 원자력연구개발사업의 지원으로 이루어 졌습니다. 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M. Albrecht, C. T. Rettner, M. E. Best, and B. D. Terris, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4363 (2003).
- [2] C. Chappert, H. Bernas, J. Fer, V. Koottler, J.-P. Jamet, Y. Chen, E. Cambril, T. Devolder, F. Rousseaux, V. Mathet, and H. Launois, *Science* **280**, 1919 (1998).
- [3] H. Masuda and K. Fukuda, *Science* **268**, 1466 (1995).
- [4] D. Almawlawi, K. A. Bosnick, A. Osika, and M. Moskovits, *Adv. Mater.* **12**, 1252 (2000).
- [5] O. Jessensky, F. Muller, and U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1173 (1998).
- [6] H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, and T. Tamamura, *Adv. Mater.* **13**, 189 (2001).
- [7] C. Y. Liu, A. Datta, and Y. L. Wan, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 120 (2001).
- [8] N. W. Liu, A. Datta, C. Y. Liu, and Y. L. Wan, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1281 (2003).
- [9] H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, and T. Tamamura, *Adv. Mater.* **13**, 189 (2001).
- [10] A. P. LiF. ller, A. Birner, K. Nielsch, and U. sel, *J. Appl. Phys.* **84**, 6023 (1998).
- [11] Joonkon Kim, Wan Hong, H. J. Woo, and Chul Hun Eum, *J. Korean Phys. Soc.* **43**, 582 (2003).
- [12] P. N. Guzdar, A. S. Sharma, and S. K. Guharay, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3302 (1997).
- [13] Junzo Ishikawa, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 1410 (1996).

Ion Transmittance of Anodic Alumina for Ion Beam Nano-patterning

S. W. Shin¹, J - H Lee², S. G. Lee¹, J. Lee¹, C. N. Whang¹, I - H Choi², K.H. Lee³,
W.Y. Jeung³, H. - C. Moon⁴, T. G. Kim⁵, and J. H. Song^{5*}

¹*Institute of Physics and Applied Physics, Yonsei University, Seoul 120-749*

²*Dept. of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701*

³*Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650*

⁴*Department of Electrical and Electronic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749*

⁵*Metal Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650*

(Received January 18, 2005)

Anodic alumina with self-organized and ordered nano hole arrays can be a good candidate of an irradiation mask to modify the properties of nano-scale region. In order to try using porous anodic alumina as a mask for ion-beam patterning, ion beam transmittance of anodic alumina was tested. 4 μm thick self-standing AAO templates anodized from Al bulk foil with two different aspect ratio, 200:1 and 100:1, were aligned about incident ion beam with finely controllable goniometer. At the best alignment, the transmittance of the AAO with aspect ratio of 200:1 and 100:1 were 10^{-8} and 10^{-4} , respectively. However transmittance of the thin film AAO with low aspect ratio, 5:1, were remarkably improved to 0.67. The ion beam transmittance of self-standing porous alumina with a thickness larger than 4 μm is extremely low owing to high aspect ratio of nano hole and charging effect, even at a precise beam alignment to the direction of nano hole. SiO_2 nano dot array was formed by ion irradiation into thin film AAO on SiO_2 film. This was confirmed by scanning electron microscopy that the SiO_2 nano dot array is similar to AAO hole array.

Keywords : Anodic alumina, Nano-patterning, Ion-beam, Transmittance

* [E-mail] solus@kist.re.kr