

< 논문 >

나노판의 선택적 식각에 의한 이동이 가능한 나노구조체 제작

하동한[†] · 윤용주^{*,**} · 아칠성^{†,***} · 윤완수^{*}
(2005년 10월 11일 접수, 2006년 1월 20일 심사완료)

Fabrication of Movable Nanostructures by Selective Etching of Nanoplates

Dong Han HA, Yong Ju Yun, Chil Seong Ah and Wan Soo Yun

Key Words: Nanoplate(나노판), Nanocomponent(나노부품), Focused Ion Beam(집속이온빔), Selective Etching(선택적 식각), Lithography(리소그래피), Ion Milling(이온 식각)

Abstract

Movable nanometer-scale structures are fabricated by selective etching of single crystalline Au nanoplates. The nanostructures have arbitrary shapes like gear and alphabet 'A' with in-plane size less than 500 nm and thickness of 25 ~ 60 nm. They could be moved successfully on the substrate using a nanomanipulator installed in a focused ion beam system. Our approach is expected to be useful in fabricating various kinds of nanocomponents which can play a role as building blocks for the sophisticated nanodevices or micromachines.

1. 서 론

나노미터 크기로 원하는 형태의 나노구조체를 제작하는 기술은 질병의 진단 및 약물전달, 미세소자 개발, 마이크로머신 제작 등 응용분야가 매우 다양하다.⁽¹⁻³⁾ 또한 나노구조체는 그 크기와 모양에 따라서 전기적·광학적 특성 등이 변하므로, 원하는 형태의 나노구조체를 합성하거나 가공하는 기술은 나노부품이나 나노시스템의 특성이나 신뢰성을 평가하는데 있어서도 기반이 된다.^(4,5) 나노미터 크기의 구조체를 제조하는 방법으로서 바텀-업(bottom-up) 방식과 탑-다운(top-down) 방식이 연구되고 있다. 대표적인 바텀-업 방식인 화학

합성법은 고가의 장비가 필요 없으며 비교적 짧은 시간에 고품질의 유기물 및 무기물 나노구조체를 높은 수율로 생산할 수 있으나, 대체로 둥근 모양, 막대 모양, 삼각형, 프리즘 모양 등 단순한 형태를 제작하는데 그치고 있다.⁽⁶⁻⁹⁾ 반면에 집속이온빔(focused ion beam: FIB), 전자빔(electron beam), 마이크로 컨택프린팅, 나노탐침 등을 이용하는 탑-다운 방식 기술들은 다양한 모양의 나노구조물들을 가공할 수 있다. 그러나 지금까지 이러한 방법들은 표면가공에 국한되어 있으므로, 이때 가공된 나노구조물들은 원하는 기능을 갖는 소자나 시스템의 빌딩블럭 (building block)으로서의 역할을 할 수 있도록, 즉 조립할 수 있도록 제작한 나노구조물의 위치를 이동하는 것이 어렵다는 단점이 있다.⁽¹⁰⁻¹²⁾

이온빔이나 전자빔은 나노구조 관찰, 나노 리소그래피(lithography) 등에 사용될 수 있는 방법으로서 분해능이 뛰어나기 때문에 나노구조물의 제작 및 관찰 등에 이용되고 있다.⁽¹³⁻¹⁵⁾ 본 연구에서는 화학합성법으로 제작한 Au 나노판을, 이온빔 및

† 책임저자, 회원, 한국표준과학연구원, 전략기술연구부
E-mail: dhha@kriss.re.kr

TEL : (042)868-5159 FAX : (042)868-5953

* 한국표준과학연구원, 전략기술연구부

** 서강대학교, 물리학과

*** 현주소: 한국전자통신연구원, IT융합부품연구소

전자빔을 이용하여 위치를 정확히 파악하고 필요 없는 부분을 선택적으로 식각함으로써 크기가 300 ~ 400 nm인 기어와 알파벳 'A' 등으로 가공하였으며, 가공한 나노구조체들을 나노조작기 (nanomanipulator)를 이용하여 기판 위에서 원하는 위치로 움직일 수 있었다. 바텀-업 기술과 탑-다운 기술을 혼합한 본 연구에서의 나노가공 기술은 기어나 알파벳 'A' 모양뿐만 아니라 임의의 형태의 나노구조체를 가공하는 데에도 사용될 수 있다. 더욱이 제작된 나노구조체들은 나노조작기를 이용하여 자유롭게 움직일 수 있으므로, 나노 크기의 소자나 시스템을 제작할 때 부품으로써 사용할 수 있으며, 모양이나 크기 및 배열상태 등에 따른 나노구조체의 특성을 연구하는데 있어서도 매우 유용하게 이용될 수 있을 것으로 기대한다.

2. Au 나노판 준비

Fig. 1은 환원제인 구연산나트륨($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)으로 사염화금산 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)을 환원시킴으로써 합성한 Au 나노판들의 전개방출 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscopy: FE-SEM) 사진이다. Au 나노판은 대부분 삼각형이나 육각형 모양을 하고 있다. 판의 평면상의 크기는 대체로 400 ~ 500 nm이며 두께는 25 ~ 60 nm이다. 나노판에 수직인 방향으로 전자빔을 입사시켜 회절무늬를 관찰한 결과, 각각의 Au 나노판은 단결정으로 되어 있으며 나노판에 수직인 방향이 [111] 방향임을 알 수 있었다.⁽¹⁶⁾

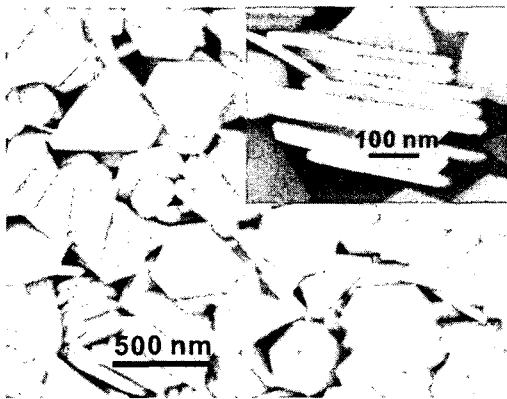


Fig. 1 FE-SEM images of Au nanoplates synthesized by the chemical reaction method

3. 결과 및 논의

집속이온빔을 이용하는 경우에는 아래와 같은 공정을 거쳐서 Au 나노판들을 기어모양으로 가공하였으며 그 공정도를 Fig. 2에 나타내었다. ① 각 Au 나노판의 위치를 정확히 읽기 위하여, 팡 및 전자빔 리소그라피를 이용하여 Si 기판의 작업영역에 10 μm간격으로 1부터 36까지 쓰고 각 숫자 사이에는 다시 2 μm 간격으로 점을 찍는다. ② Au 나노판이 분산되어 있는 수용액을 기판 위에 한 방울 떨어뜨리고 건조시킨다. ③ 집속이온빔 시스템(Nova 200 NanoLab)을 이용하여 나노판의 위치를 읽고 선택적으로 식각하는 동안, 나머지 부분이 손상되지 않도록 Al을 30 nm정도 증착한다. ④ 집속이온빔 시스템 속에서 Au 나노판의 위치를 정확히 읽은 후, 필요 없는 부분을 집속이온빔을 이용하여 선택적으로 식각하여 원하는 형태의 나노부품으로 가공한다. ⑤ 나노부품으로 가공한 후에는 50 °C에서 30초 동안 Al 제거제 (AL-12, Cyantek Corporation Inc. CA)를 이용하여 Al 보호막을 제거하고 증류수로 세척한다.

Fig. 3은 기판 위에 Au 나노판을 위치시키고 관찰한 FIB 사진 및 Ga⁺ 집속이온빔을 이용하여 나노기어 모양으로 가공하고 위에 덮여 있는 Al 보호막을 제거한 후에 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. 나노기어 주위에 남아있는 흔적에서 알 수

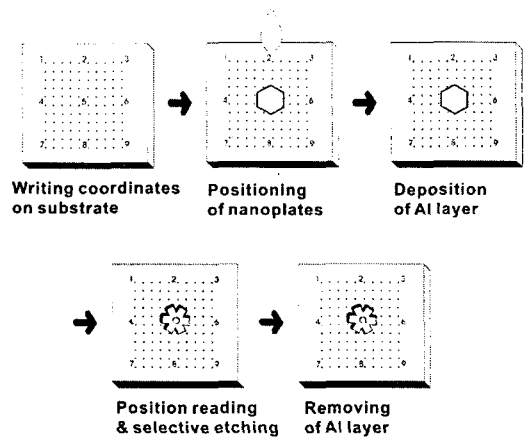


Fig. 2 Fabrication of nanocomponents by the focused ion beam method. A set of numbers and dots is written on the substrate in order to read the accurate position of each Au nanoplate

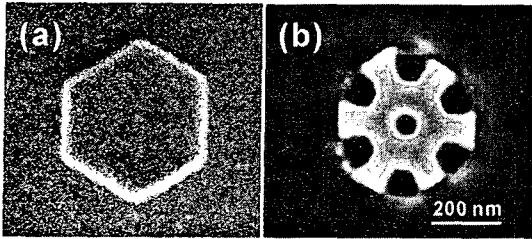


Fig. 3 (a) FIB image of an Au nanoplate before selective etching and (b) FE-SEM image of a nanogear fabricated by selective etching of an Au nanoplate using Ga^+ FIB

있듯이, Fig. 3(a)의 육각형 모양의 Au 나노판의 각 꼭지점 부분을 집속된 Ga^+ 이온빔으로 식각함으로써 Fig. 3(b)의 나노기어로 가공하였다. 나노기어의 지름은 약 400 nm이고 중앙부위의 구멍의 크기는 55 nm 정도로서 지금까지 발표된, 소자나 시스템 제작 시의 빌딩블럭으로서 이용할 수 있는 기어 중, 즉 조립할 수 있도록 위치를 이동시킬 수 있는 기어형태의 부품들 중 가장 작은 것이라고 생각한다. Au 나노판을 가공한 후의 사진들은 모두 Al 보호막을 제거한 후에 FE-SEM으로 관찰한 사진들이다.

집속된 Ga^+ 이온빔의 크기와 강도는 가해진 전류 및 가속전압에 영향을 받기 때문에, Au 나노판의 가공 상태도 전류와 가속전압에 민감하게 영향을 받는다. 대체로 집속이온빔의 전류가 작을수록 정확한 형태의 나노부품을 가공할 수 있었다. Fig. 4는 집속이온빔의 가속전압을 30 kV로 고정하고 전류를 변화시키면서 Au 나노판을 가공한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 집속이온빔의 전류가 1 pA일 경우에는 나노기어 형태로 정확하게 가공할 수 있었으나, 전류를 5 pA 이상으로 증가시키면 집속이온빔의 크기가 커져서 미세하게 가공하기가 어려웠다. 각각의 경우 Ga^+ 집속이온빔으로 식각한 시간은 2분이었다. 집속이온빔을 이용하여 가공할 경우에는, 아래의 전자빔 나노리소그래피를 이용하는 경우와는 달리, 동일한 장비 속에서 위치를 읽고 바로 가공을 할 수 있으므로 공정이 비교적 간단하다.

집속이온빔을 이용하여 가공한 나노기어를, Al 보호막을 제거한 후, 역시 집속이온빔 시스템 속

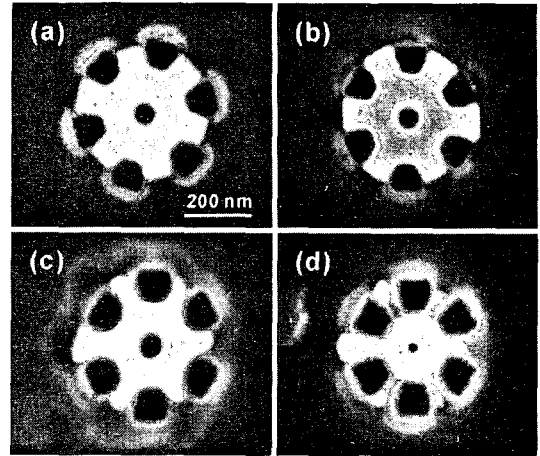


Fig. 4 FE-SEM images of nanostructures after selective etching of Au nanoplates using Ga^+ FIB with ion beam current of (a), (b) 1 pA, (c) 5 pA and (d) 10 pA at constant acceleration voltage of 30 kV

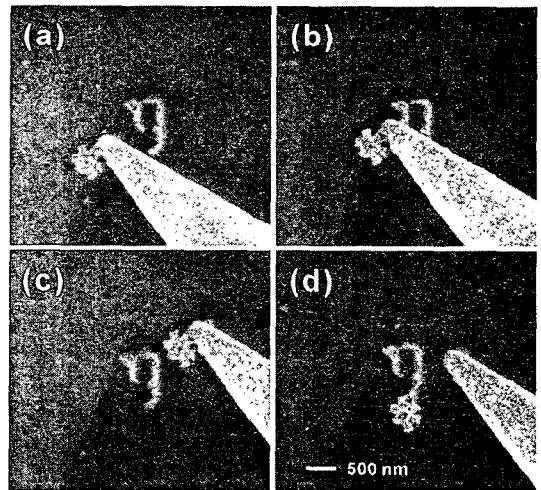


Fig. 5 Successive FE-SEM images which show the nanogear can be moved on the substrate by using nanomanipulator. The nanogear was fabricated using 30 kV and 1 pA Ga^+ FIB. The nanostructure on the center of each image is number 9 written in order to read the position of Au nanoplate

에서 실시간으로 관찰하며 나노조작기(MM3A, Kleindiek nanotechnik)를 이용하여 이동시키는 모습을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 가공한 나노기어를 거의 손상시키지 않고 기판 위에서 자유롭게 이동시킬 수 있으며, 또한 원하는 위치로 이동시킨 후에는 나노기어에서 나노조작기를 안전하게 분리할 수도 있다. 그림에서 끝이 가는 굵은 막대처럼 보이는 것이 나노조작기의 텅스텐 나노탐침 부분이며, 기판에 고정되어 있는, 가운데 부분의 구조물은 Au 나노판의 정확한 위치를 읽기 위하여 미리 기판 위에 써놓은 숫자와 점들 중에서 숫자 9인데, 공정과정 중에 일부가 손상되었다.

Fig. 6은 전자빔 리소그래피법으로 가공할 경우의 공정도이다. FE-SEM으로 관찰하는 동안 탄소막에 의하여 오염되는 것을 방지하기 위하여 역시 30 nm정도 두께의 Al 보호막을 증착하는 단계까지는 즉 ③번 공정까지는 집속이온빔을 이용할 때와 동일하며, 이하의 공정은 다음과 같다. ④ FE-SEM으로 Au 나노판의 위치를 읽는다. ⑤ 고분해능 전자빔 리지스터(ZEP-520A)를 5000 rpm으로 30초간 스핀 코팅하고 170 °C 에서 2분간 열처리한다. ⑥ FE-SEM 시스템 속에서 선택적으로 식각할 부분을 전자빔에 노출한 후, 현상한다. ⑦ Ar⁺ 이온으로 Au 나노판을 선택적으로 식각

하여 원하는 형태로 가공한다. ⑧ 전자빔 리지스터 제거제(ZDMAC) 및 알루미늄 제거제를 이용하여 전자빔 리지스터와 Al 보호막을 각각 제거하고 증류수로 세척한다. 기판을 60 °C의 리지스터 제거제 속에 4 시간동안 담가둠으로써 전자빔 리지스터를 제거하였으며, 전자빔 리소그래피는 SEM (ZEOL, JSM-6400) 장비를 이용하여 수행하였다.

Ar⁺ 이온으로 식각하는 동안 Si 기판홀더를 물이나 액체질소를 이용하여 냉각시켰다. Fig. 7 (a)와 (b)는 Ar⁺ 이온으로 10초간 식각, 5분 휴식의 조건으로 총 3분간 Au 나노판을 식각하여 가공한 결과인데, 글자 'A'의 한 변의 길이는 약 400 nm이다. Au 나노판의 위치를 정확히 읽지 못하거나, 가끔씩 SEM 장비의 오차로 인하여 정확한 위치에 전자빔을 조사하지 못할 경우에는 그림 (c)와 (d)에서처럼 잘못된 부분을 식각하게 된다. 또한 식각 도중 휴식시간이 충분하지 않거나 Si 기판홀더가 충분히 냉각되지 않은 경우에는 (c)와 (d)에서처럼 식각 영역 주위의 전자빔 리지스터가 단단히 굳어지는데, 단단히 굳은 리지스터는 플라즈마 애싱 (ashing), 피라나용액, 리지스터 제거제 등

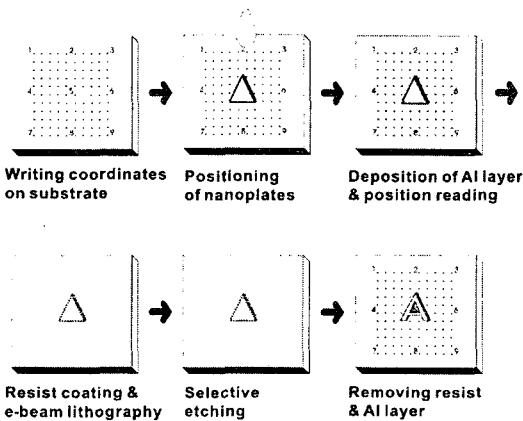


Fig. 6 Fabrication of nanocomponents by the e-beam lithography and Ar⁺ ion milling. A set of numbers and dots is written on the substrate in order to read the accurate position of each Au nanoplate

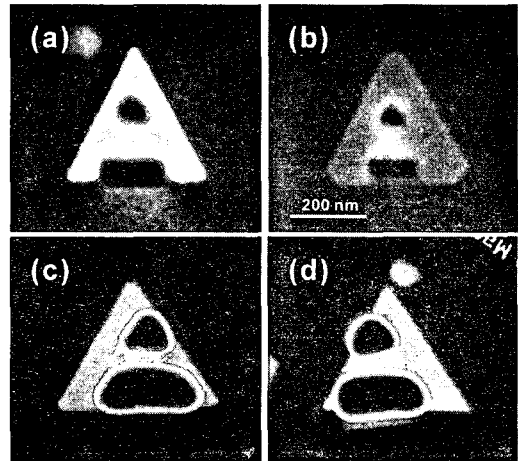


Fig. 7 FE-SEM images of nanostructures fabricated by e-beam lithography and Ar⁺ ion milling. White rings around the etched regions of (c) and (d) are hardened electron beam resist remained even after resist removing process

여러 가지 방법을 이용하여 제거하려 하였으나 제거할 수가 없었다. 전자빔 리쏘그래피 및 Ar^+ 이온식각을 이용하는 방법은 앞에서 설명한 집속된 Ga^+ 이온빔을 이용하는 경우와 마찬가지로 다양한 형태의 나노구조체를 정밀하게 제작할 수는 있으나, 공정이 더 복잡하다는 단점이 있다.

나노구조체는 나노부품으로서의 중요성뿐만 아니라 그 특성이 재질, 크기, 모양, 그들 사이의 거리나 배열상태 등에 민감하게 영향을 받기 때문에^(7,17) 많은 연구 그룹들이 다양한 형태의 나노구조체를 제작하고 또 배열시키는 방법을 연구하고 있다. 최근 Fromm 등은 수십~수백 나노미터 떨어진 위치에 Au재질의 나노삼각형들을 대칭적으로 배열함으로써 'bowtie' 형태의 나노안테나를 제작하였다.⁽¹⁸⁾ 전자빔 리쏘그래피 후 원하는 위치에 전자빔을 이용하여 두께 25 nm의 나노삼각형을 증착하였으나 나노삼각형들의 모양이 정교하지는 않다.

본 연구에서 제작한 몇 가지 복잡한 형태의 나노구조체는 기관의 표면을 가공한 것이 아니라 기관 위에 놓여있는 나노판을 가공한 것이며, 그림 4(a)의 나노기어를 보면 박막 증착에 의한 나노구조체와,⁽¹⁸⁾ 비교해서 가공정밀도도 매우 우수함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 개발된 기술을 이용하면 원하는 크기의 나노삼각형을 가공하고, 집게나 탐침형태의 나노조작기를 이용하여 실시간으로 관찰하며 원하는 위치에 배열함으로써 나노안테나와 같은 새로운 나노소자들을 쉽게 제작할 수 있으며, 새로운 시편을 제작할 필요 없이 단순히 나노삼각형 사이의 거리나 배열 상태를 변화시켜가며 그에 수반되는 특성의 변화 등도 측정할 수 있을 것이다,⁽¹⁹⁻²¹⁾ 특히 Au는 생체분자와 잘 어울리며, 본 연구에서 제작한 나노구조체들은 Au 단결정을 이용하여 제작하였기 때문에 결정성이 우수하므로, 나노소자나 마이크로머신 등의 제작과 같은 전자공학 및 기계공학 분야 뿐만 아니라 질병의 조기진단, 약물전달과 같은 생명공학 분야 등에서도 널리 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 바텀-업 방식과 탑-다운 방식을 혼합한 방법으로, 화학합성법으로 제작한 Au 나노판을 Si 기판 위에 위치시키고 필요 없는 부분

만 Ga^+ 집속이온빔이나 Ar^+ 이온빔을 이용하여 선택적으로 식각함으로써, 원하는 모양의 빌딩블럭용 나노구조체를 가공하는 방법을 개발하였다. 크기가 각각 500 nm 이하인 기어와 알파벳 'A'를 시험적으로 제작하였으며, 나노조작기를 이용하여 거의 손상을 주지 않고 실시간으로 관찰하며 원하는 위치로 이동시켰다. 현재 대표적인 바텀-업 방식인 화학합성법은 수율은 우수하나 대체로 단순한 모양의 나노구조체를 제작하는데 그치고 있으며, 여러 가지의 나노리쏘그래피 방법들은 다양한 형태로 가공할 수는 있으나 표면가공에 그치고 있다. 그러나 본 연구에서 개발한 방법은 크기가 500 nm 이하인 임의의 모양의 나노구조체를 높은 정밀도로 제작할 수 있으며, 또한 제작된 나노구조체들을 자유롭게 이동 및 조립할 수 있으므로, 다양한 재질, 모양, 크기의 나노구조체들을 적절히 배치 혹은 조립함으로써 정교한 나노소자나 마이크로머신을 제작할 수 있을 뿐만 아니라, 크기나 형태 및 배열 상태에 따른 나노구조체의 특성변화를 연구하는 데에도 유용하게 이용될 수 있을 것으로 기대한다.

후 기

집속이온빔 식각공정을 도와주신 나노종합팹센터의 박경진씨와 나모텍(주)의 남정대씨에게 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Patolsky, F. and Lieber, C. M., 2005, "Nanowire Nanosensors," *Materials Today*, Vol. 8, pp. 20~28.
- (2) Huang, Y. and Lieber, C. M., 2004, "Integrated Nanoscale Electronics and Optoelectronics: Exploring Nanoscale Science and Technology Through Semiconductor Nanowires," *Pure Appl. Chem.*, Vol. 76, pp. 2051~2068.
- (3) Craighead, H. G. 2000, "Nanoelectromechanical Systems," *Science*, Vol. 290, pp. 1532~1535.
- (4) Link, S. and El-Sayed, M. A. 1999, "Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods," *J. Phys. Chem. B.*, Vol.

- 103, pp. 8410~8426.
- (5) Peng, X., Manna, L., Yang, W., Wickham, J., Scher, E., Kadavanich A. and Alivisatos, A. P. 2000, "Shape control of CdSe Nanocrystals," *Nature*, Vol. 404, pp. 59~61.
- (6) Xia, Y., Yang, P., Sun, Y., Wu, Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y., Kim, F. and Yan, H., 2003, "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Application," *Adv. Mater.*, Vol. 15, pp. 353~389.
- (7) Jin, R., Cao, Y., Mirkin, C. A., Kelly, K. L., Schatz, G. C., Zheng, J. G., 2001, "Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms," *Science*, Vol. 294, pp. 1901~1903.
- (8) Shankar, S. S., Rai, A., Ankamwar, B., Singh, A., Ahmad, A. and Sastry, M., 2004, "Biological Synthesis of Triangular Gold Nanoprisms," *Nature Mater.*, Vol. 3, pp. 482~488.
- (9) Sun, X., Dong, S. and Wang, E., 2004, "Large-Scale Synthesis of Micrometer-Scale Single-Crystalline Au Plates of Nanometer Thickness by a Wet-Chemical Route," *Angew. Chem.*, Vol. 116, pp. 6520~6523.
- (10) Matsui, S. and Ochiai, Y., 1996, "Focused Ion Beam Applications to Solid State Devices," *Nanotechnology*, Vol. 7, pp. 247~258.
- (11) Yan, F. and Goedel, W. A., 2004, "Preparation of Mesoscopic Gold Rings Using Particle Imprinted Templates," *Nano Lett.*, Vol. 4, pp. 1193~1196.
- (12) Geissler, M., McLellan, J. M. and Xia, Y., 2005, "Edge-Spreading Lithography: Use of Patterend Photoresist Structures to Direct Spreading of Alkanethiols on Gold," *Nano Lett.*, Vol. 5, pp. 31~36.
- (13) Nam, C. Y., Kim, J. Y. and Fischer, J. E., 2005, "Focused-ion-Beam Platinum Nanopatterning for GaN Nanowires: Ohmic Contacts and Patterned Growth," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, pp. 193112.
- (14) Wu, S. and Liu, C., 2005, "Direct Writing of Si Island Arrays by Focused Ion beam Milling," *Nanotechnology*, Vol. 16, pp. 2507~2511.
- (15) Bell, C., Burnell, G., Kang, D., Hadfield, R. H., Kappers M. J. and Blamire, M. G. 2005, "Fabrication of Nanoscale Heterostructure Devices with a Focused Ion Beam Microscope," *Nanotechnology*, Vol. 14, pp. 630~632.
- (16) Ah, C. S., Yun, Y. J., Park, H. J., Kim, W. J., Ha, D. H. and Yun. W. S., 2005, "Size-controlled Machinable Gold Nanoplate by Kinetic Shape Control," *Chem. Mater.*, Vol. 17, pp. 5558~5561.
- (17) Storhoff, J. J., Lazarides, A. A., Mucic, R. C., Mirkin, C. A., Letsinger, R. L., and Schatz, G. C., 2000, "What Controls the Optical Properties of DNA-Linked Gold Nanoparticle Assemblies," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, pp. 4640~4650.
- (18) Fromm, D. P., Sundaramurthy, A., Schuck, P. J., Kino, G. and Moerner, W. E., 2004, "Gap-Dependent Optical Coupling of Single "Bowtie" Nanoantennas Resonant in the Visible," *Nano Lett.*, Vol. 4, pp. 957~961.
- (19) Cao, Y. C., Jin, R. and Mirkin, C. A., 2002, "Nanoparticles with Raman Spectroscopic Fingerprints for DNA and RNA Detection," *Science*, Vol. 297, pp. 1536~1540.
- (20) Maier, S. A., Kik, P. G. and H. A. Atwater, 2002, "Observation of Coupled Plasmaon-Polariton Modes in Au Nanoperticle Chain Waveguides of Different Lengths: Estimation of Waveguide Loss," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, pp. 1714~1716.
- (21) Liu, Z., Song, H., Yu, L. and Yang, L., 2005, "Fabrication and Near-Infrared Photothermal Conversion Characteristics of Au Nanoshells," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, 113109.