



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 47, No. 6, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.6.362>

Dip-pen nanolithography를 위한 이중 팁을 가진 질화규소 프로브의 설계 및 제조

김경호, 한윤수*

한국세라믹기술원 이천분원, 엔지니어링세라믹팀

Design and Fabrication of Dual Tip Si₃N₄ Probe for Dip-pen Nanolithography

Kyung Ho Kim, Yoonsoo Han*

Engineering Ceramic Team, KICET Ichon Branch, Icheon 467-843, Korea

(Received December 8, 2014 ; revised December 26, 2014 ; accepted December 26, 2014)

Abstract

We report the design, fabrication of a Si₃N₄ probe and calculation of its mechanical properties for DPN(dip pen nanolithography), which consists of dual tips. Concept of dual tip probe is to employ individual tips on probe as either an AFM tip for imaging or a writing tip for nano patterning. For this, the dual tip probe is fabricated using low residual stress Si₃N₄ material with LPCVD deposition and MEMS fabrication process. On the basis of FEM analysis we show that the functionality of dual tip probe for imaging is dependent on the dimensions of dual tip probe, and high ratio of widths of beam areas is preferred to minimize curvature variation on probe.

Keywords: Dual tip probe, Mechanical properties, Nanopatterning

1. 서 론

IT산업에서 BT산업까지 폭넓은 산업 영역에 걸친 새로운 가능성으로 인해 나노(1 - 100 nm) 크기의 구조물 및 소자 제작에는 화학적 조성, 크기, 모양을 제어하는 것이 매우 중요하다. 현재 나노크기의 구조물을 제조하는데 여러 가지 방법들이 시도되고 있으며, 이 중 주사탐침리소법(scanning probe microscope-based lithography, SPL)은 초고해상도 패터닝(patterning)과 이미징(imaging)을 가능하게 하므로 나노공정 도구(nanofabrication tool)로 큰 관심을 받고 있다¹⁻³⁾.

대부분의 SPL 기술은 기판에 증착된 패시브 층을 부분적으로 제거하거나 개질한 다음 원료 용액

으로부터 패턴 형성을 원하는 물질을 흡착시키는 과정으로 구성된다. 하지만, 이러한 표면에 손상을 주는 간접 패터닝 방법으로는 나노 크기 수준에서 패턴 가능한 재료의 종류나 수가 제한되기 때문에 근본적인 한계가 있으며, 더욱이 실시간 다중화(parallelization)가 어렵기 때문에 생산성에 제한이 있다.

DPN (Dip-pen nanolithography)은 기판 표면에 원하는 물질(잉크)의 패턴을 형성하기 위해 잉크가 코팅된 AFM 팁을 사용하는 새로운 개념의 SPL 기술이다⁴⁻⁶⁾. 다른 간접 SPL법과는 달리 DPN은 기판에 직접 원하는 물질을 마치 만년필로 종이에 글씨를 쓰듯, 직접 패턴 형성이 가능한 패턴 형성 공법이며, 고분자, 금속, 세라믹 물질을 50 nm 이하의 해상도 수준에서 패턴 형성이 가능하다. 이 때문에 DPN은 기판상의 필요한 부분에 연속적이며, 동시에 다발적으로 정밀 패턴 형성이 가능하고⁷⁻¹³⁾, 더욱이 기존의 패턴 공정들처럼 UV나 전자빔, 유기용매 등

*Corresponding Author : Yoonsoo Han

Engineering Ceramic Team, KICET Ichon Branch
E-mail : corundum69@kicet.re.kr

과 같은 가혹한 환경에 노출시킬 필요가 없으므로 다양한 기관에 바이오 및 고분자 물질을 증착시키는데 탁월한 도구로 사용될 수 있다¹⁴⁻¹⁶). DPN 공법에서 사용되는 탐침은 용도에 따라 Si, Si₃N₄, PDMS 등 여러 가지가 있다. 가장 대표적인 것이 Si인데, 이는 Si가 알칼리 용액에 에칭 이방성을 가지고 있어, 손쉽게 날카로운 팁을 구현할 수 있기 때문이며, 잘 알려진 MEMS 기술을 이용해 탐침을 디바이스화하기 쉽기 때문이기도 하다. 하지만 Si는 경도가 낮아 탐침 팁이 쉽게 마모되며, 접촉모드를 사용하기 위해 낮은 강성을 갖도록 캔틸레버의 크기를 작게 하고, 두께를 얇게 하기 어려운 단점을 가지므로, 이를 극복하기 위해 좀 더 제조 공정이 복잡하기는 하나 Si 단점을 보완할 수 있는 LPCVD법으로 제조한 Si₃N₄를 사용하기도 한다.

여러 가지 물질의 패턴층(layer)을 순서대로 쌓아 디바이스를 완성하기 위해서는 패턴층 간의 정밀한 정렬이 중요하며, 이를 위해서는 등록(registration) 과정이 필요하다. 포토리소법에서는 포토마스크와 기관에 존재하는 정렬기준점(alignment mark)의 상대적 위치를 이용해 패턴층간의 정밀한 정렬 작업을 수행하지만, DPN공법의 경우 프로브의 탐침에 이미 잉크 물질이 묻어 있기 때문에 하나의 탐침으로 등록을 위한 이미지화와 패터닝 기능을 동시에 수행하기 어려우나, 현재 이를 해결하기 위한 연구가 많이 이루어져 있지 않다.

본 연구는 상기 기술한 DPN 공법의 단점을 보완하기 위해서 등록을 위한 이미지화, 패턴의 형성 및 패턴의 이미지화가 연속적으로 가능한 이중 팁을 가진 프로브를 제조하고자 하였다. 이를 위해 0.1 ~ 10N/m 정도의 적당한 스프링 상수를 갖는 프로브를 설계 및 제조하였으며, 구조해석을 통해 제조된 프로브가 이미징 및 패터닝의 기능을 수행할 수 있는지 확인하였다.

2. 본 론

2.1 이중 팁 프로브의 설계

캔틸레버 빔(Cantilever beam) 이론에 의하면 스프링상수(spring constant, k)는 빔의 모양과 크기에 의존하며 다음과 같이 식 1의 식으로 표현 가능하다.

$$k = \frac{E \cdot w \cdot t}{4 \cdot L^3} \quad (1)$$

E : Elastic modulus

w : width of cantilever beam(=probe)

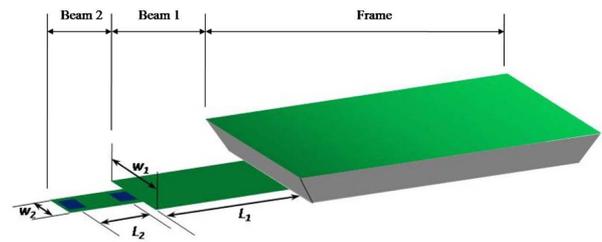


Fig. 1. Probe design parameter. Beam area 1 is defined by w_1 and L_1 , and Beam area 2 is defined by w_2 and L_2 .

t : thickness of cantilever beam

L : length of cantilever beam

Si₃N₄ 캔틸레버 빔(=프로브)의 스프링상수에 영향을 주는 설계 변수는 두께를 제외하면, 프로브의 폭에 해당하는 w 와 길이에 해당하는 L 로 구분할 수 있으므로, 그림 1에서 w_1 , L_1 으로 정의되는 영역의 스프링상수를 k_1 으로 하고, w_2 , L_2 로 정의되는 영역의 스프링상수를 k_2 라고 정의할 수 있다.

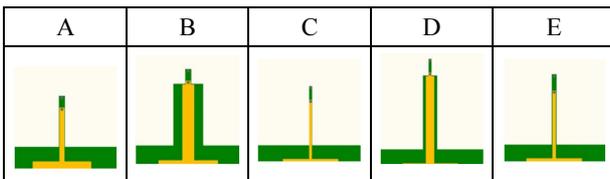
접촉(contact) 모드로 작동하기 위해 작은 힘에도 휨이 가능한(flexible) Si₃N₄ 프로브를 설계하기 위해서는 식 (1)에서 정의한 스프링상수를 제어하는 것이 필요하다. 문헌을 참고하면¹⁷), 빔 영역 1의 스프링상수는 0.1, 빔 영역 2의 스프링상수는 3.0 정도가 적당하다. 본 연구에서 Si₃N₄ 프로브는 5가지 종류를 설계하였는데, w_1 과 w_2 가 20 μm 로 동일하고, L_2 가 40 μm 인 경우를 'A' 프로브라고 명명하였다. 'B' 프로브는 'A'와 동일한 설계치를 가지나 w_1 의 길이만을 100 μm 로 증가시켰다. 'C'는 w_1 과 w_2 를 9.5 μm 로 동일하게 설계하고, L_2 를 50 μm 으로 하였으며, 'D'는 'C'에서 w_1 만을 50 μm 로 변화시켰다. 'E'는 w_1 과 w_2 를 16.5 μm 로 동일하게 설계하고, L_2 를 60 μm 으로 하였다. 모든 프로브의 경우에 L_1 은 스프링상수가 고정되도록 위의 캔틸레버 빔 이론으로 식 (1)로 계산하여 결정하였으며 'A'~'C'는 두께가 0.5 μm , 'D', 'E'는 두께가 0.8 μm 으로 고정시켰다. 아래 표 1은 이러한 설계인자를 정리한 내용이다.

위에서 설명한 각각의 Si₃N₄ 프로브를 도식화하면 표 2처럼 정리되며, 황색 영역은 잉크의 역할을 하는 MHA를 부착시키기 위해 형성한 Au 패턴을 나타낸 것이다. 표 2의 각각의 프로브 그림에서 그림 1에서 볼 수 있는 프레임(frame) 지지대는 일부만 나타내었다. 프레임은 Si₃N₄이 증착된 500 μm 두께의 Si 기관을 의미하므로 Si₃N₄ 프로브 하단부는 기계적으로 안정된 물체에 고정되어 있다고 볼 수 있다.

Table. 1. Design table showing probe dimension in detail from "A" to "E". The unit is micrometer

code	w ₁	w ₂	L ₁	L ₂	L ₁ +L ₂	t	k ₁	k ₂
A	20	20	124	40	164	0.5	0.1	3.1
B	100	20	212	40	252	0.5	0.1	3.1
C	9.5	9.5	155	50	205	0.8	0.1	3.1
D	50	9.5	269	50	319	0.8	0.1	3.1
E	16.5	16.5	186	60	246	0.8	0.1	3.1

Table. 2. Schematic of probes corresponding to condition "A" to "E"



2.2 이중 팁 프로브의 제조

나노패턴용 Si₃N₄ 프로브의 제조 공정은 SiO₂ 패터닝, Si 피라미드 형성, 날카로운 Si 팁 형성, Si₃N₄ 증착 및 패터닝, Au 전극 형성, 2차 EDP (Ethylene-diamine pyrocatechol) 에칭을 통한 프로브 형성 등의 단위공정으로 구성되며, 이를 그림 2에 나타내었다.

2인치 <100> 실리콘 웨이퍼를 BOE (JTBaker, 10 : 1) 용액에 넣어 자연산화막을 제거한 후, 스팀 산화로에서 1100°C, 10분간 열처리하여 두께 200 nm의 실리콘 산화막을 얻었다. 실리콘 산화막이 증착된 웨이퍼는 PR (Dow electronic materials, Microposit S1818)을 코팅, 건조한 후 준비된 포토마스크를 이용하여, 노광·현상하고 다시 BOE용액으로 실리콘 산화막을 부분에칭하여 그림 2(a)와 같은 패터를 얻었다. PR을 아세톤에 넣어 제거하고, 실리콘 웨이퍼를 75°C로 가열된 EDP용액에 약 20분 정도 담가, 실리콘 이방성 에칭을 진행하여 팁을 형성하였다. 피라미드 형태의 팁 꼭지점을 날카롭게 만들기 위해 500 nm 정도의 SiO₂ 막을 만든 후 에칭으로 제거하는 공정을 여러번 반복하였다. 날카로운 Si 팁이 형성된 웨이퍼에 LPCVD를 이용해 800°C에서 Si₃N₄를 증착시켜, 0.5, 0.8 μm의 두께를 가지는 Si₃N₄ 막을 형성하였다. 증착시간은 각각, 120, 180분이었으며, SiH₂Cl₂와 암모니아 기체를 각각 50 sccm, 4 sccm 공급하였다. 이 웨이퍼 위에 PR(Microchemicals, AZ-4620)을 건조두께 7 μm이 되도록 코팅하고, 준비된 포토마스크를 이용해 노광·현상하여 PR 패터를 형성하였다. 이후 웨이퍼는 CH₄ 가스 42 sccm, O₂ 가스 10 sccm를 흘려 넣는 챔버에 넣고 100 W로 RF 플라즈마를 형성시켜 RIE를 진행해 Si₃N₄ 패터를 형성하였다. MHA (16-

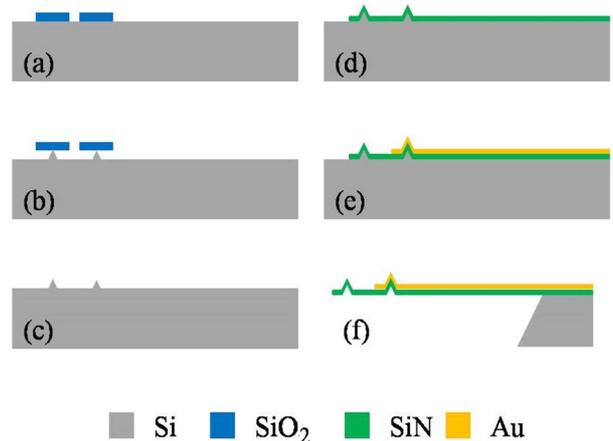


Fig. 2. Fabrication process flow of Si₃N₄ probe.

Mercaptohexadecanoic acid, Sigma-Aldrich) 잉크를 사용하기 위해 필요한 Au 패턴은 lift-off법을 이용해야하므로 PR을 웨이퍼에 코팅, 건조한 후 원하는 Au 패턴의 역상이 되도록 설계한 포토마스크를 이용하여 노광·현상하여 PR 패터를 형성하였다. 이 위에 전자빔 증착기를 이용해 Au를 증착하고 아세톤에 담가 PR을 제거하고, Au 패턴을 얻었다. 최종적으로 프로브를 기관으로부터 분리해 내기 위해 2차 EDP 에칭을 진행하였다. EDP 에칭은 두께 500 μm의 Si를 제거해야하므로 80°C의 EDP 용액에서 2시간동안 진행하였으며, 에칭이 완료된 후 DI에서 세정, 건조하고 각각의 프로브를 Si 웨이퍼에서 분리하였다. 표 3은 제조된 5종의 Si₃N₄ 프로브의 광학 이미지이다.

그림 3는 ‘B’ 프로브를 확대한 것이며, Au가 코팅된 두 번째 피라미드 모양의 팁을 SEM 분석해보면, 팁의 곡률이 50nm이하임을 확인할 수 있다.

2.3 FEM 분석

표면 굴곡의 이미지화를 위해 프로브는 시편의 표면을 접촉 혹은 비접촉 방법으로 스캐닝하면서 표면의 미세한 높이 차이를 알아낸다. 마찰력이 크거나 시편이 약한 경우는 탭핑 방식을 하기도 하나 일반적으로는 프로브에 일정한 압력을 가해 시편의 표면에 접촉시키고 특정방향으로 스캔하는 방식을

Table. 3. Optical images of probe corresponding to code A to E. Scale bars in code B images are applicable to all other images

Code	Top view	Side view
A		
B		
C		
D		
E		

사용한다. 이 때 프로브 끝단에 존재하는 날카로운 팁은 시편 표면 굴곡에 따라 수직방향으로 이동하게 되고, 이로 인해 프로브 윗면의 Au 반사판의 경사가 달라지게 되며, 반사판에 입사된 레이저의 경로에 변화를 주게 된다. 이러한 레이저의 경로 변화는 레이저 위치 센서가 있는 광학 모듈에서 정밀하게 측정되며, 수 나노미터 단위에서 팁의 움직임이 측정 가능하다.

이중 팁 프로브의 작동원리를 그림 4에 나타내었다. 첫 번째 팁이 기관에 존재하는 정렬기준점을 읽으면 계획된 위치로 이동하고, 잉크가 묻어 있는 두 번째 팁을 기관에 접촉시킴으로써 패턴을 형성한다. 이 동작 이후 첫 번째 팁은 패턴이 제대로 형성되어 있는지 바로 스캐닝에 의해 이미징이 가능하다. 이처럼 이중 팁 프로브의 첫 번째 팁의 목적은 이미징이므로, 프로브 중심부에 위치한 레이저 광원을 반사하는 반사판의 각도가 작은 수직변

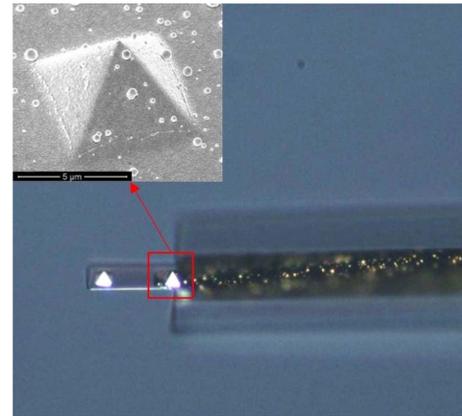


Fig. 3. Gold coated Si₃N₄ probe with the radius of tip under 50 nm.

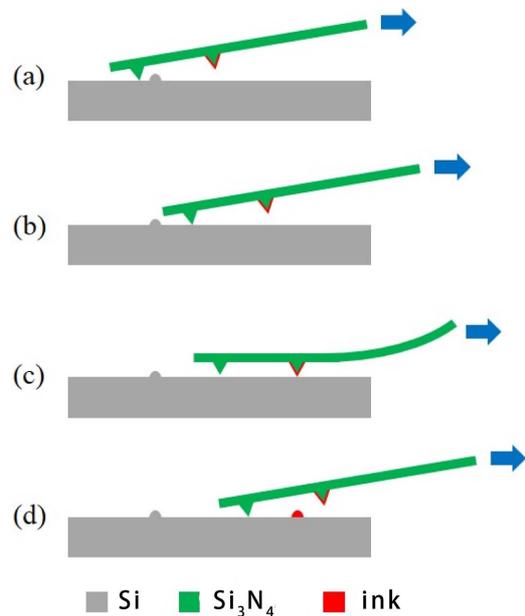


Fig. 4. Schematic diagram of the dual tip probe.

위에도 민감하게 변해야 한다. 하지만, 이중 팁 프로브의 첫 번째 팁과 레이저 반사판이 존재하는 시편 중앙부 사이에는 패터닝을 담당하는 두 번째 팁이 존재한다. 두 번째 팁에 의한 스프링 상수의 왜곡으로 첫 번째 팁이 수직 변화가 레이저 반사막의 곡률 변화에 영향을 주지 못해 이중 팁 프로브가 예상대로 작동하지 않을 수 있으며, 구조해석을 통해 이를 확인하였다.

구조해석은 상용 소프트웨어인 COMSOL 4.4를 사용하여 FEM기법을 이용해 진행하였다. 해석을 위해 DELL사의 PRECISION T7610 (Intel(R) Xeon (R) DUAL CPU E5-2650 v2 @ 2.60GHz, RAM 192 GB)워크스테이션을 사용하였다. 팁의 날카로운 때문에 선형탄성해가 수렴하지 않는 문제를 해결하기 위해 팁 끝은 반경이 100 nm가 되도록 라운드 처

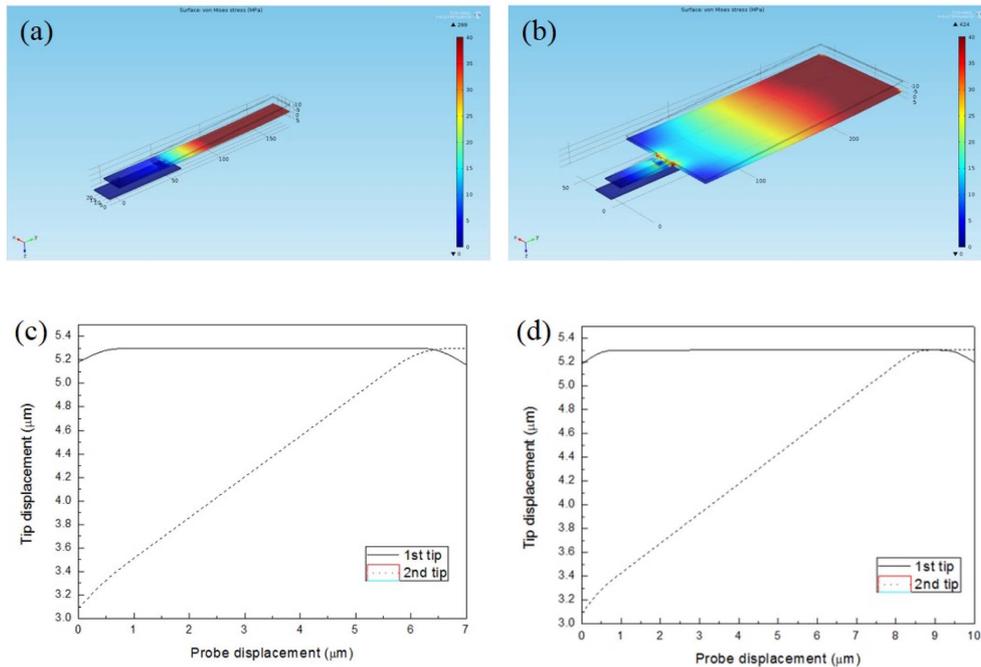


Fig. 5. Stress distribution on (a) probe 'A' (b) probe 'B' and tips displacement of (c) probe 'A' (d) probe 'B'

리를 하였다. 메쉬는 약 16만개의 사면체(tetrahedral element)를 사용했고, 최소 요소 품질(minimum element quality)는 0.061이었다. 프로브 종류에 따라 차이가 나지만, 평균 10시간 정도 계산 시간이 소요되었다.

프로브는 기관에 접촉시키지 않은 초기 상태에서 접촉이 일어나도록 z축 방향으로 일정한 변위(10 μm)를 주었다. 그림 5의 (a)와 (b)는 두 번째 팁이 기관에 닿은 상태에서의 각각 'A'와 'B' 프로브에 걸리는 응력 분포를 보여준다. 두 경우 모두 응력의 대부분은 팁에서 먼 쪽인 프로브의 후단부에 걸리는 것을 알 수 있다. 그림 5의 (c)와 (d)는 각각의 프로브에 존재하는 팁의 상대적인 변위를 보여준다. 그림 5 (c)의 실선은 'A' 프로브의 첫 번째 팁의 z축 위치이고, 점선은 두 번째 팁의 z축 위치이다. 첫 번째 팁이 기관과 접촉한 후 6 μm의 프로브 변위 이후에 두 번째 팁이 기관에 접촉하며, 추가적인 변위에 첫 번째 팁이 기관과 분리되는 현상을 보인다. 그림 5(d)는 'B' 프로브의 거동을 나타냈는데, 'A' 프로브와 유사하나 두 번째 팁이 접촉한 후 첫 번째 팁이 기관과 분리되기까지 좀 더 오랜 시간(프로브의 z축 이동속도가 동일하다고 가정하면)이 걸리는 것을 알 수 있다. 나머지 'C', 'D', 'E' 프로브에 대해서도 분석해 보면, 모두 유사한 거동을 보임을 알 수 있었다. 이 결과로부터 본 연구에서 사용한 이중 팁 프로브 모델이 직관적으로 예측할 수 있는 실제 현상을 잘 설명해 주고 있다고 결론 지을 수 있으며, 이 모델을 크기, 형상, 기울기에 영

향을 받는 프로브의 변형이 레이저 반사판의 곡률 변화에 미치는 영향을 분석하는데 사용해도 무리가 없음을 알 수 있다.

그림 6은 프로브의 z축 변위에 따른 프로브 상의 위치별 곡률 변화를 보여준다. 그림 6 (a)와 (b)는 각각 'A'프로브와 'B'프로브가 기관 표면 기준으로 3°의 기울기를 가지고 접촉하는 경우이며, 그림 6 (c)와 (d)는 10°의 기울기를 가지고 접촉하는 경우이다. 접촉 기울기와 관계없이 프로브 'A'는 레이저가 반사되는 60~140 μm 사이에서 곡률의 급격한 변화를 보이며, 프로브 'B'의 경우 60~200 μm 영역에서 비교적 일정한 곡률 변화를 보인다. 일반적으로 프로브의 변형에 의한 위치별 곡률 변화가 크면, 프로브의 Au 반사판에 입사된 레이저의 반사각이 프로브의 위치에 따라 비선형적으로 움직이므로 표면 굴곡에 따른 높이 차이를 측정할 때 재현성 있는 결과를 얻기 힘들다. 결국, 프로브 'B'가 프로브 'A'에 비해 신뢰성 있는 위치 정보를 제공할 것이며, 이미징과 패터닝을 연속적으로 수행하려는 목적에 더 적합하다고 판단된다.

3. 결 론

본 연구에서는 나노 크기 영역에서 등록을 위한 이미징, 패턴의 형성 및 패턴의 이미징이 연속적으로 가능한 이중 팁을 가진 프로브를 제조하였다. 이를 위해 0.3 N/m의 스프링 상수를 갖는 프로

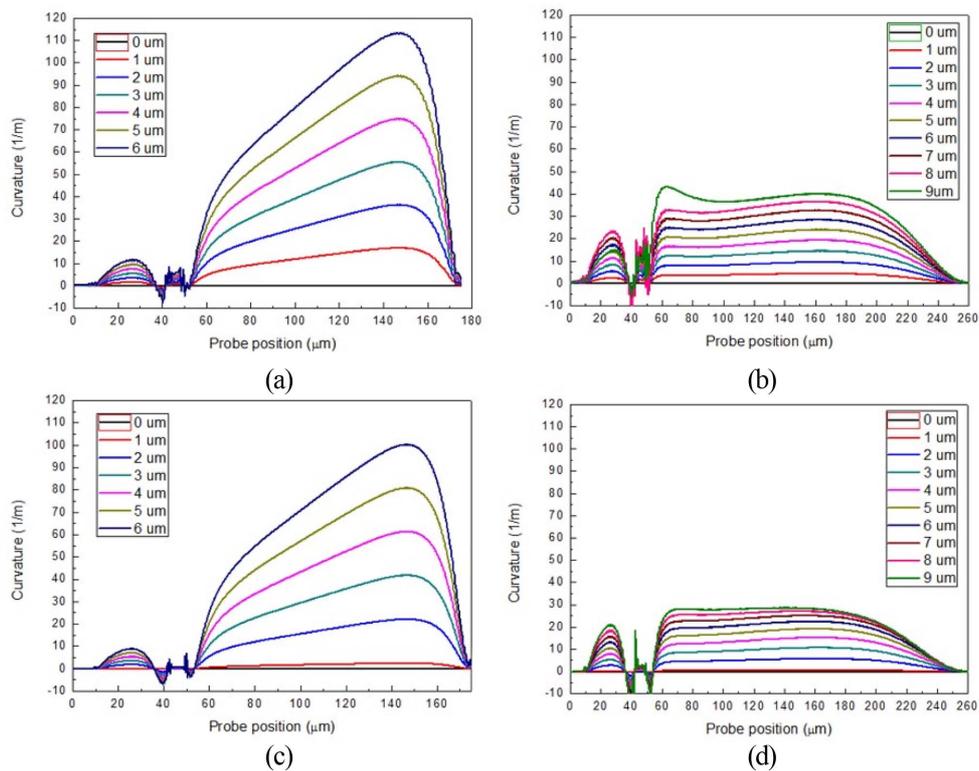


Fig. 6. Curvature of tilted (a) probe 'A' (b) probe 'B' at 3° and (c) probe 'A' (d) probe 'B' at 10°.

브를 설계하고, LPCVD법으로 낮은 잔류응력을 가진 Si_3N_4 프로브를 제조하였다. 설계된 이중 팁 프로브가 이미징 및 패터닝의 기능을 수행할 수 있는지 확인하기 위하여 이중 팁 프로브 모델을 세우고, FEM을 이용해 구조해석을 진행하였다. 이중 팁 프로브 모델을 통한 프로브 위치별 곡률 변화를 계산한 결과, 일정한 폭을 가진 'A'프로브 형상보다는 폭의 비가 1:5인 'B'프로브 형상이 신뢰성 있는 프로브 거동을 보임을 확인할 수 있었다.

References

1. S. Kramer, R.R. Fuieler, C.B. Gorman, Chem. Rev., 103 (2003) 4367.
2. X. Wang, Langmuir, 19 (2003) 8951.
3. J. Zou, J. Micromech. Microeng., 14 (2004) 204.
4. D. S. Ginger, H. Zhang, and C.A. Mirkin, Angew. Chem. Int. Ed., 43 (2004) 1433.
5. K. Salaita, Y. Wang, C.A. Mirkin, Nature, 2 (2007) 145.
6. R. D. Piner, Science, 283 (1999) 661.
7. K. Salaita, Angew. Chem. Int. Ed, 45 (2006) 7220.
8. M. Zhang, Nanotechnology, 13 (2002) 212.
9. D. Bullen, C. Liu, Sensors and Actuators A: Physical, 125 (2006) 504.
10. D. Bullen, Journal of Microelectromechanical systems, 13 (2004) 594.
11. X. Wang, J. Vac. Sci. Technol., 22 (2004) 2563.
12. D. Bullen, Appl. Phys. Lett., 84 (2004) 789.
13. C. Liu and R. Gamble ; Sensors and Actuators A: Physical, 71 (1998) 233.
14. Z. Zheng, Angew. Chem. Int. Ed., 48 (2009) 7626.
15. K. Lee, Science, 295 (2002) 1702.
16. H. Zhang, S. Chung, and C.A. Mirkin, Nano letters, 3 (2003) 43.
17. B. Bhushan, Handbook of Nanotechnology 2nd Edition, (2007).