

템플레이트의 제조 (Template Fabrication)

한국에너지기술연구원

이승재

나노리소그래피 중 가장 대중적이고 값이 싼 방법이 바로 나노미터 크기의 템플레이트를 이용하는 것이다. 이러한 템플레이트는 나노와이어를 만드는데 사용될 수 있으며, 몇몇 경우에는 배열된 형태의 제작이 가능하도록 한다. 화학적 방법을 기초로 하여, 나노와이어가 실제로는 전기적 고정화 (electrodeposition)나 졸-겔 기술, 혹은 증기상으로부터 성장된다. 이러한 기술의 장점은 템플레이트는 나노와이어의 제작과 분리되어 독립적으로 제어될 수 있다는 점이다. 합성에 사용된 템플레이트는 양극산화된 알루미나 막 (anodized alumina membrane: AM)이나 식각된 트랙 폴리-탄산염 (etched track poly-carbonate) 혹은 유사한 고분자 막 (polymeric membrane: PM)이다. 이 밖에도 다른 형태의 템플레이트들이 사용되고 있으나, 제작의 용이성과, 취급, 상업적 이용성이 좋은 AM과 PM이 가장 대중적으로 사용되고 있다. 이들 템플레이트들은 상업적 공급 업체로부터 생산될 수 있으며, 특정 사용 목적을 위해 제작될 수도 있다. 템플레이트는 5-10 nm의 지름을 가지는 작은 원기둥 형태의 세공으로 이루어져 있다. 어떤 경우에는 세공들이 육각형 모양으로 정렬되어 세공의 총진 밀도가 10^{12} - 10^{13} m^{-2} 가 되기도 한다. <표 1>은 다른 형태의 템플레이트에 대해 정리한 것을 보여준다.

<표 1> 나노와이어의 성장을 위해 사용되는 여러 형태의 막과 템플레이트

Type of Membrane	Pore Diameter (nm)	Average Density (m^{-2})
Etched ion track (polymer-mainly polycarbonates)	5-500	10^{11} (random pores)
Etched mica	1-500	10^{10} - 10^{11} (random pores)
Alumina	10-500	10^{11} - 10^{13} (ordered pores)
Block copolymers	10-20	10^{13} - 10^{14} (ordered pores)

1. Polycarbonate etched track templates

식각된 트랙 마이카는 나노와이어 성장을 위한 템플레이트로 종종 사용되고 있다. PC (polycarbonate), PET (polyethylene terephthalate), PP (polypropylene), PVDF (polyvinylidene fluoride), PI (polyimide) 등을 이용한 식각된 트랙은 상대적으로 새로운 기술이며, 지지대가 없는 막에서 높은 중형비를 가지는 세공을 만들 때 일반적으로 사용된다. 여과에 사용되는 이들 막은 일반적으로 높은 순도의 고분자막으로 만들어진다. 이 막들은 핵반응기나 고에너지의 중이온 가속기의 고에너지 (>1MeV)로 하

전된 입자에 노출된다. 수백 KeV 이상의 에너지를 가지는 고에너지 중이온이 절연체를 통해 지나가면, 전자적 에너지 손실로 보이지 않는 트랙이 생성된다. 이러한 트랙은 (n- α) 반응을 사용하는 핵반응기의 α -입자에 의해 생성될 수도 있다.

재빠른 이온들의 조사 동안, 보이지 않는 이온 트랙은 이온이 지나간 자리를 따라 생성된다. 조사 후, 화학적 처리에 따라 보이지 않는 이온 트랙으로부터 빈 채널이 생성된다. 식각된 이온 트랙의 크기와 모양은 화학공정에 의해 결정된다. 식각공정은 지나간 이온의 에너지 고정 밀도 (energy deposition density), 물질의 조사 민감성, 식각 전 이온이 조사된 물질의 저장 상태, 식각물질에 따라 다르다. 식각공정은 일반적으로 트랙 식각비 (track etch ratio)로 정량화된다. 이 비율은 트랙 식각율과 벌크 식각율의 비로 나타낸다. 핵당 약 20 MeV 까지의 특정 에너지에서 Kr이나 Xe 이온이 최적의 이온 형태로 보여진다.

만약 이 소재가 산소에서 저장되면, 조사 동안 형성된 라디칼의 산화로 보이지 않는 이온 트랙의 선택적 식각에 영향을 미칠 수 있다. 고분자의 유리 전이 온도 근처에서 저장한 경우에는 분자 스케일에서 재배열이 일어날 수 있으며, 따라서 이온 트랙의 풀림 현상 (anneal)이 일어날 수 있다. 특히 300-400 nm의 UV선 조사는 광산화 반응을 일으켜, 트랙 식각비를 크게 증가시킨다. Dimethyl formamide나 수용성 가스와 같은 약한 용매의 흡수가 어떤 고분자에서는 이온 트랙에 민감한 영향을 끼칠 수 있다.

템플레이트로 이들 막을 사용하기 위해 요구되는 조건은 트랙 식각비가 높아야 한다는 점이다. PC의 경우, 수 만의 트랙 식각비가 관찰된다. 다른 극한 경우로 PET에서는 메탄올, 에탄올, 프로판올과 같은 용매의 첨가로 트랙 식각비가 2-4로 크게 떨어진다. 비록 이들 용매가 식각공정을 가속시키기는 하지만, PMMA와 같은 고분자에서는 일반적으로 산 매체에서 식각을 하기 때문에 약 1-10의 매우 낮은 트랙 식각비를 나타낸다. Polyallyl diglycol carbonate (PADC) 고분자에 대한 최근 연구에 의하면, 중이온을 PADC에 조사하기 전에 2 MeV에서 100 Mrad dose의 전자를 조사함으로써 PADC의 식각 속도가 4배 가까이 증가되었다. 식각 트랙은 140 MeV Si 이온에 의해 생성되었다.

이들 고분자에서 얻어지는 세공의 가장 높은 밀도는 약 10^9 cm^{-2} 이다. 상업적으로 유용한 막은 10-30 μm 의 두께와 20 nm 정도의 세공 크기를 가지는 식각된 polycarbonate나 polyester이다.

2. 양극산화된 알루미늄 막의 제조

5 N의 고순도 알루미늄 박판의 양극산화를 통해 매우 정렬된 구조의 나노 세공을 가지는 알루미늄 막을 만들 수 있다. 전형적인 세공 크기는 15-100 nm이며, 세공 밀도는 10^{10} - 10^{11} cm^{-2} 이다. 알루미늄 막의 높은 재현성 때문에 수많은 다른 형태의 나노와이어를 생성하는데 템플레이트로 사용된다. 알루미늄 막은 나노와이어의 성장

후 식각으로 제거되고, 나노와이어만 남는다.

다양한 전해질에서 알루미늄의 다공성 산화막 성장이 연구되었다. 알루미늄이 인산, 황산, 옥살산 같은 전해질에서의 양극산화 후 식각을 하는 두단계 공정을 통해, 육각형의 패턴으로 정렬된 close packed cell (pore)의 배열이 형성된다. 각각의 셀 (cell)은 원기둥의 세공으로 이루어지며, 셀의 측은 표면에 수직으로 되어 있다.

양극산화 공정은 순도 높은 알루미늄 박판을 사용한다. 양극산화 전에 알루미늄 박판은 아세톤이나 trichloroethylene으로 탈지한 다음 탄산나트륨으로 약 80°C에서 세척과 약 500°C에서 수시간동안 진공 풀림 (10^{-3} Pa)을 거친다. 그 다음 과염소산과 에탄올의 혼합액이나 H_3PO_4 , H_2SO_4 , CrO_3 혼합액과 같은 산 용액에서 전기화학적으로 세정한다. 양극산화 공정은 두 단계의 공정으로 이루어진다. 첫 번째 단계에서는 5-17 °C 온도의 0.3M-0.5M 산 용액에서 10-24 시간 동안 30과 150V 사이의 전압으로 양극산화를 일으킨다. 이 과정을 통해 알루미늄 박막에 Al_2O_3 층이 형성된다. 생성된 Al_2O_3 층은 일반적으로 50-60 °C 온도의 orthophosphoric acid와 H_2CrO_4 의 혼합액으로 산화물 층의 두께에 따라 10-12 시간 동안 식각된다. 그 결과 알루미늄은 육각형의 배열을 가지는 표면 구조를 형성한다. 두 번째 단계에서는 전과 같은 조건에서 산화시킨다. 그러면 알루미늄에 남겨진 육각 구조가 템플레이트로 작용하여 산화물이 성장한다. 여기서 육각형의 배열에 따라 정렬된 원형의 알루미늄 튜브가 형성되며, 튜브의 밑바닥은 U자 형의 구조를 가지는 Al_2O_3 장벽층으로 막히게 된다.

다음 단계에서 밑바닥의 알루미늄은 $HgCl_2$ 로 제거된다. 그 결과 U자형 튜브 구조로 한쪽 끝이 막힌 다공성 알루미늄 하나씩이 얻어진다. 이 튜브가 바로 막의 두께가 되며, 장벽층을 이온빔을 이용하거나 화학적인 방법으로 제거함으로써 튜브의 막힌 관을 트인다. 장벽층을 화학적으로 제거하는 일반적인 방법은 H_3PO_4 로 식각하는 것으로 식각 시간은 끝에 있는 Al_2O_3 의 두께에 따라 달라진다. 이러한 식각이 제대로 이루어지지 않으면 끝의 크기가 고르지 않게 된다. 장벽층을 식각하는 화학공정은 세공의 크기를 넓히기도 한다. 따라서 Al_2O_3 의 끝을 제거하고 세공을 넓히는 작업은 매우 중요한 공정이다.

최근에는 Ar^+ 이온 밀링 (500eV)을 이용하여 양극산화 알루미늄의 밑바닥 층을 제거하는 기술이 보고되었다. 밀링의 속도는 이온빔의 전류밀도 (일반적으로 ≤ 1 mA cm^{-2})와 투사각 (incident angle)으로 제어될 수 있다. 1 mA cm^{-2} 의 전류밀도로 보통의 투사각을 이용하여 일반적으로 100 $\text{\AA}min^{-1}$ 의 밀링속도를 얻을 수 있다.

3. 물리적 증착을 위한 마스크로서의 양극산화 알루미늄 막

매우 중요한 최근 응용 분야는 알루미늄 처리된 막을 마스크로 사용하는 물리적 증착이다. 이러한 경우, 막은 기판에 부착되거나 알루미늄 박막이 수 마이크로 두께로 Si와 같은 기판에 성장된다. 그 다음 알루미늄 박막을 양극산화시켜, 양극산화된 템플레이트로 변환시킨다. 성장 공정에서는 물리적 증착이나 CVD 방법을 사용하거나,

반응성 이온을 이용한 식각을 위해 마스크를 기판으로 옮기기는 데 막을 이용한다. 이 경우에는 단순한 알루미늄 마스크가 간단히 나노미터 수준의 리소그래피 마스크로 사용된다.

AM 템플레이트를 이용하면, GaAs와 InGaAs의 양자점이 좁은 크기 분포를 가지고 매우 잘 정렬된 상태로 GaAs 기판에 성장시킬 수 있다. 이러한 방법을 이용하면, 격자와 잘 맞는 시스템에 대해서뿐만 아니라 변형된 불균일 구조에서도 양자점들을 성장시킬 수 있다. 템플레이트는 앞에서 언급한 두 단계의 양극산화 방법으로 만들어진다. 마스크를 벗기는 공정 (lift-off process)에서는 포화된 HgCl_2 용액으로 산화되지 않은 알루미늄 박막을 식각하여 제거함으로써, 알루미늄 기판과 얇은 템플레이트를 분리한다. 그리고 튜브 끝의 산화막 장벽을 제거하고 약 80 nm로 세공을 넓히기 위해 H_3PO_4 를 사용하여 식각한다. 만들어진 템플레이트는 van der Waals 결합을 이용하여 GaAs 기판에 직접 결속시킨다. 그런 다음 정렬된 나노세공들을 마스크로 하여 표준 MBE 방법으로 Q-dot를 일정한 방향으로 성장시킨다. 이때 얻어지는 Q-dot의 지름은 20 nm 정도이다.

300 nm의 두께와 10^{12} m^{-2} 의 세공밀도를 가지는 알루미늄 막을 MgO 기판에 마스크로 사용하여 1 cm^2 의 영역에 60 nm 크기의 자성을 갖는 Fe 나노점을 형성하였다. 만들어진 막은 10% NaOH 용액을 이용하여 부차적으로 제거되었다.

알루미늄 막 마스크를 이용하여 SF_6 반응성 이온 식각을 하면 Si 위에 100 nm 간격으로 육각형의 패턴을 형성할 수 있다. 여기서는 구멍의 지름을 약 60nm 정도로 조절된 다음, 이온 식각을 위한 마스크로 사용하였다. 패턴이 생성된 후, 마스크는 H_2SO_4 와 H_2O_2 (1:1) 용액으로 제거되었다.

4. 블록 혼성중합체 (block copolymer)로 만들어진 템플레이트

블록 혼성중합체에 형성되는 자발적인 패턴을 이용하면, $\sim 10^{13} \text{ m}^{-2}$ 의 높은 밀도를 가지는 $\sim 10\text{-}30 \text{ nm}$ 지름의 균일한 세공을 생성할 수 있다. 이것은 나노와이어나 나노입자, 혹은 이온 밀링이나 반응성 이온 식각 (reactive ion etching: RIE)용 마스크를 만들기 위한 넓은 면적의 템플레이트로 사용된다. 블록 혼성중합체에서는 서로 다른 고분자의 체인이나 블록이 공유결합되어 있다. 두개의 블록에 대한 친화성이 낮으면, 두 블록의 유리전이온도 이상으로 가열되었을 때 자발적인 자기 조립이 일어난다. 자기 조립된 구조는 분리된 단량체나 고분자의 조각들로 구성되어 있다. 이들 패턴은 매우 정렬된 형태를 나타내며, 주된 상의 매트릭스 안에 소수의 상이 구형에서 원기둥이나 층의 패턴으로 이루어져 있다. 블록 혼성중합체에 의해 템플레이트를 형성하면 알루미늄 템플레이트보다 좋은 점들이 있다. AM의 경우에는 대부분 세공의 밀도가 10^{12} m^{-2} 정도이지만, 블록 혼성중합체를 이용하는 경우에는 $10^{13}\text{-}10^{14} \text{ m}^{-2}$ 까지 얻을 수 있다. 또한 AM에서는 두 단계의 산화 공정이 필요하지만, 이 경우에는 어느 정도 단일 공정으로 이를 수 있다. 세공의 크기는 $\sim 10\text{nm}$ 까지 얻을 수 있다.

AM의 경우에는 양극산화된 막의 한쪽 끝에 있는 산화막의 장벽을 제거하는 공정으로 세공의 크기가 커지게 된다. 한편 재질 면에서 제조 공정의 온도가 150-170 °C를 넘는 경우에는 블록 혼성중합체로 만들어진 템플레이트를 쓸 수 없다. 그러나 AM의 경우에는 ~500 °C의 높은 온도에서도 사용이 가능하다.

혼성중합체의 일반적인 혼합물로는 PS(polystyrene)-PMMA(polymethylmethacrylate), PS-PB(polybutadiene), PS-PI(polyisoprene) 등이 있다. 일반적으로 PS를 주된 상으로 하여 매트릭스를 형성하고, 다른 고분자를 소수의 상으로 하여 정렬된 구조를 만든다. 주된 PS 상은 일반적으로 소수의 상에 비해 큰 분자량을 가진다. 형성되는 패턴은 체인의 상대적 길이와 조각들의 상호작용에 따라 달라진다. 예를 들어, PS-PB 블록 혼성중합체의 경우에는 PS의 매트릭스에 육각형으로 정렬된 PB 원기둥이 형성된다. 반면, PS-PI 경우에는 PI가 구형으로 존재한다.

구형 입자를 사용하는 템플레이트와 식각 마스크의 경우에는, 정렬된 구조를 얻기 위해 박막의 두께가 입자 (단분자층)의 지름으로 제한될 수 있다. PS-PMMA 계에서는 전기장을 걸어주면 PS 안에서 PMMA가 원기둥 형태로 정렬될 수 있다. 이 경우에는 마이크로 수준의 세공 크기를 가지는 템플레이트를 얻게 된다.

일반적으로 블록 혼성중합체는 기판 위에 스핀-코팅되며, 패턴은 이 위에 성장되거나 옮겨지게 된다. 때로는 구성하고 있는 균일 고분자 성분에 의한 기판의 젖음 정도는 동일한 구성 성분으로 이루어진 임의의 혼성중합체가 가지고 있는 중성 브러쉬 층에 의해 제어된다. 예를 들어, styrene fraction (f)가 0.65 미만인 PS-PMMA의 임의의 혼성중합체 표면에 대해 PS 균일 고분자는 젖음성이 낮다. 반면, $f > 0.5$ 인 경우에 대해서는 PMMA의 젖음성이 낮다. 따라서 블록 혼성중합체로부터 얻어지는 마이크로 상이 분리된 구조의 방향성은 계면 에너지를 조절하여 제어될 수 있다. 수 시간에서 하루 동안 지속되는 치유 공정 (curing process)은 구성하는 고분자들의 유리전이온도 T_g 보다 높은 온도에서 수행된다. 이 공정을 통해 분리된 상이 형성된다. 매트릭스 고분자나 분리된 상이 화학적 혹은 건식 식각에 대해 안정하도록 하기 위해서는 일반적으로 패턴의 식각에 화학적 처리 공정이 포함된다. 예를 들어, PMMS 상이 흑한 아세트산과 탈이온화된 물 속에서 UV 노출과 고주파 분해를 거치면, 변형되어 제거될 수 있다. 유사하게 오존 처리를 거치면, PB의 탄소 이중 결합을 공격하여, 식각하기 좋은 상태로 변형된다.

참고문헌

- A.K. Raychaudhuri, *Nanolithography and Nanomanipulation* in “The Chemistry of Nanomaterials Vol.2” eds. C.N.R. Rao, A. Müller and A.K. Cheetham, Germany, Wiley-VCH, 2004.