



## 저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

2015년 2월  
석사학위논문

# AFM 기반 Tribo-nanolithography 응용 미세패턴 가공에 관한 연구

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

정 윤 준

# AFM 기반 Tribo-nanolithography 응용 미세패턴 가공에 관한 연구

AFM based Micropattern Fabrication using Modified  
Tribo-nanolithography

2015년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

정 윤 준

# AFM 기반 Tribo-nanolithography 응용 미세패턴 가공에 관한 연구

지도교수 박 정 우

이 논문을 공학석사학위신청 논문으로 제출함.

2014년 10 월

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

정 윤 준

정윤준의 석사학위 논문을 인준함.

위원장 조선대학교 교수 이 동 기 ㉠

위 원 조선대학교 교수 조 창 현 ㉠

위 원 조선대학교 교수 박 정 우 ㉠

2014년 11월

조선대학교 대학원

# 목 차

LIST OF TABLES .....	I
LIST OF FIGURES .....	II
LIST OF PHOTOGRAPHS .....	IV
ABSTRACT .....	V
제 1 장 서 론 .....	1
1-1 연구배경 .....	1
1-2 연구목적 및 내용 .....	4
제 2 장 연구 관련 이론 및 장비 .....	6
2-1 원자힘 현미경 .....	6
2-2 Tribo-nanolithography .....	8
2-3 Soft-lithography .....	14
2-4 Pulse electrochemical polishing .....	15
2-5 연구 장비 .....	16
제 3 장 연구 방법 및 연구 결과 .....	20
3-1 취성 재료의 TNL 가공 및 소프트 리소그래피 .....	20
3-2 알루미늄 재료의 TNL 가공 및 소프트 리소그래피 .....	25

3-3 알루미늄 재료에 따른 Micro/Nano 가공 영역 분류 ..... 32

3-4 Cold-TNL과 일반적인 TNL의 가공성 비교 .....35

제 4 장 결론 ..... 41

참 고 문 헌

## LIST OF TABLES

Table 1	Table 1 NSC36 measurement cantilever .....	17
Table 2	Function of pulse power supply .....	18
Table 3	Experimental condition of mechanical process .....	20
Table 4	Experimental result of TNL & soft-lithography .....	20



## LIST OF FIGURES

Fig. 1 Atomic force microscope (AFM) lithography .....	2
Fig. 2 Schematic diagram electrochemical nanopatterning (ECNP) .....	4
Fig. 3 Schematic diagram dip-pen nanolithography (DPN) .....	6
Fig. 4 AFM based tribo-nanolithography(TNL) .....	7
Fig. 5 Experimental procedure of fabricating microstructure .....	10
Fig. 6 Force-distance and relative zone modes .....	12
Fig. 7 Pulse Electrochemical Poling(PECP) .....	14
Fig. 8 Fabrication procedure of polycrystalline diamond tip using CVD process .....	14
Fig. 9 Fabrication procedure of silicon cantilever .....	15
Fig. 10 SEM images of polycrystalline diamond and silicon cantilever .....	16
Fig. 11 schematic of micro/nano scale machining mode .....	22
Fig. 12 Pulse electrochemical poling(PECP) .....	23
Fig. 13 Pulse power supply .....	24
Fig. 14 AFM image and line profile of micro-groove patterns on the silicon wafer .....	26
Fig. 15 AFM image and line profile of micro-hillock patterns on the PDMS .....	26
Fig. 16 AFM images and line profile of Aluminum plates .....	27
Fig. 17 AFM image and line profile of deposited Aluminum using sputtering process .....	27

Fig. 18 AFM image of fabricated micro patterns on the Al plate by Tribo nanolithography ..... 29

Fig. 19 AFM image of duplicated patterns using Polydimethylsiloxane ... 29

Fig. 20 AFM image of fabricated micro patterns on deposited Aluminum over the silicon wafer by Tribo-nanolithography ..... 30

Fig. 21 AFM image of duplicated patterns using Polydimethylsiloxane ... 30

Fig. 22 Scanning electron microscope image of mechanical machined surface of PECP substrate ..... 31

Fig. 23 Scanning electron microscope image of mechanical machined surface of deposited Al substrate ..... 33

Fig. 24 Schematic diagram of Cold Tribo-nanolithography .....33

Fig. 25 AFM & SEM image of groove patterns using conventional TNL ·33

Fig. 26 AFM & SEM image of groove patterns using Cold-TNL .....22

Fig. 27 Relationship between depth of patterns and normal load .....11

Fig. 28 Relationship between width of patterns and normal load .....23

## LIST OF PHOTOGRAPHS

Photo. 1 System for atomic force microscopy .....	17
Photo. 2 Image of micro PCD tool for tribo nanolithography .....	17
Photo. 3 NSC 36 measurement cantilever .....	18

# ABSTRACT

## AFM based Micropattern Fabrication using Modified Tribo-nanolithography

Jung, Yoon-Jun

Advisor : Prof. Park, Jeong-Woo, Ph. D.

Dept. of advanced Part & Materials

Engineering

Graduate School of Chosun University

This paper demonstrated an atomic force microscopy (AFM)-based tribo-nanolithography (TNL) technique as a next-generation process for precision machining and micro-polycrystalline diamond tool fabrication, as a possible replacement for conventional optical lithography or beam lithography techniques. The TNL method, a simple, flexible, maskless process, offers great potential with regard to the future of environmental nanotechnology, in contrast to conventional semiconductor processes that use etchants and radiation.

In this study, micro-/nano-patterning of various materials was conducted using the TNL method. The materials machined included not only brittle materials (e.g., silicon wafers) but also flexible materials (e.g., pulse electrochemical polished aluminum, deposited Al/Si substrates, and Cu/Si substrates from sputtering). In this process, three machine modes were identified with respect to the fabricated pattern shape and chip shape: ploughing mode, cutting mode, and brittle mode; these modes are well known in the nano-cutting industry. In an additional experiment, because the maximum machining ability of the TNL system depended on the nano-tool specification, a cooling stage was added to the TNL system. Minimizes the ductility with the surface of the Al / Si and Cu / Si through

the cooling of the workpiece was increased width and depth of the pattern by changing the nature of the brittle.

To accommodate mass production, polymeric material substrate imprints, such as polydimethylsiloxane stamps, can be replicated from TNL-produced master molds for fine-pattern replication via soft lithography, thus providing a low-cost, highly accurate printing technique. Additionally, the metal master mold fabricated with TNL can also be used as an electrode for electrochemical imprinting, with potential application to various fields related to nanotechnology.

# 제 1 장 서 론

## 1.1 연구배경

현대 산업에 사용되는 많은 전자기기와 시스템들은 점점 소형화, 다기능화 추세로 접어들고 있다. 이에 따라 마이크로/나노 단위의 초미세 가공기술 개발에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 특히, 나노 리소그래피는 초미세, 고정밀도를 실현할 수 있는 나노테크놀러지(NT) 산업의 핵심 가공 기술로써 반도체, 기계, 전자 부품 등 다양한 산업분야에서 나노 디바이스 제작을 위해 적용되고 있다.<sup>1-15)</sup> 기존에 주로 적용되던 Nano-fabrication 기술은 Photo lithography, Electron-beam lithography, Extreme ultra-violet lithography 등과 같은 광학(photonic) 또는 빔(beam)을 이용한 공정이 많은 부분을 차지한다. 이 기술들은 미세 구조물 또는 패턴을 제작하는데 수많은 단계의 복잡한 공정을 거쳐야하고 생산성이 낮으며, 매우 높은 수준의 청정도를 가지는 장소와 고가의 장비 등이 요구되어 비용문제의 단점이 있다.<sup>16-23)</sup>

이러한 일반적인 MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 공정의 문제점을 해결하기 위해 고효율 초정밀 특수 가공 기법들이 개발되고 있다. 이러한 기술에는 대표적으로 SPL (Scanning Probe Lithography)라고도 불리는 AFM lithography가 있다. AFM은 처음 발명될 때 표면 구조물, 분자결합 구조, 촉매 작용 심지어 단일 분자사이의 반응을 연구 및 이해하는데 주로 사용되었다. 하지만 최근에는 측정분야 뿐만 아니라 AFM의 높은 정밀도와 정확도, 단일 프로세스가 가능한 신속성 등의 장점들로 인해 기계적, 화학적 나노 구조물 가공에도 널리 이용되고 있다.<sup>24-27)</sup>

AFM 리소그래피는 Fig. 1에서 확인 할 수 있듯이 전기화학 반응을 이용한 Electrochemical nano patterning (ECNP), 물질 전송 프로세스를 이용한 Dip-pen nanolithography (DPN)와 경도가 높은 공구의 기계적 절삭 가공 능력을 이용한 Tribo nanolithography (TNL) 등 3가지의 가공 기법이 있다. 먼저 Fig. 2에 보이는 ECNP는 습한 분위기에서 전도성 탐침을 공작물 표면에 근접시킨 후 전류를 인가하여 국부적인 산화물 패턴 가공을 하는 기술로서 전기화학적 반응이 진행되는 부분에 공작물 표면과 탐침 끝단 사이에 메니스커스라 불리는 물

기둥을 발생시켜 나노 단위의 구조물을 제작이 가능한 기술이지만 주변 환경에 민감하게 반응하여 낮은 반복정밀도를 해결해야하는 과제를 가지고 있다. 두 번째로 Fig. 3에 보이는 DPN 방식은 펜에 잉크를 묻혀 글자를 쓰는 원리로 탐침을 이용해 샘플 표면으로 특정 원자들을 이동시켜 패턴을 제작하는 기술이다. DPN 기술은 트랜지스터, 다이오드 혹은 센서와 같은 나노 단위의 전기적 장치를 제작하는데 이용되고 있다. Morita 그룹이 최초로 개발하여 선보인 이 공정은 해외 여러 그룹에서 많은 연구가 진행 중이다. 마지막으로 Fig. 4에 보이는 TNL의 경우 특수 제작된 고강성 캔틸레버와 고경도 탐침을 이용해 물리적인 힘으로 표면을 가공하여 패턴을 제작하는 방법이다. 단일 공정으로 짧은 시간에 원하는 패턴을 가공할 수 있는 효율적인 가공 기술이다. 특히 재료에 제약을 받는 기존의 여러 리소그래피와는 달리 전도성재료, 비전도성 재료, 취성재료, 연성재료, 고분자를 비롯한 생물학적 표면 등 어떠한 표면에도 가공을 할 수 있다는 큰 이점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 앞서 언급했던 것 과 같이 다양한 마이크로/나노 단위의 가공 방법 중 가장 단시간에 최소한의 공정으로 패턴 형성이 가능한 고효율 TNL 가공법에 주목하였다. 또한 지금까지의 연구동향을 검토해 볼 때 AFM 기반의 리소그래피 공정은 대부분 Single Tip을 이용한 단선(Single line)을 형성하거나, 단선을 여러 차례 가공하여 단일 패턴제작만이 가능하였다. 이에 TNL 기법으로 원형 틀이 되는 마스터 몰드를 제작하고 소프트 리소그래피를 통한 대량복제를 시도하였다. 소프트 리소그래피 기법은 원형의 구조물을 탄성체 폴리머로 복제하는 기법으로 낮은 표면에너지와 탄성체의 성질을 이용하여 대부분의 물질들로부터 쉽게 복제가 가능한 기법이다. 신속하고 정밀도가 높은 TNL 기법에 쉽게 복제가 가능하여 대량 생산에 적합한 소프트 리소그래피기법을 접목시켰다. 이는 향후 마이크로/나노 단위의 미세 가공 기술시장에서 경제성과 효율성을 극대화 시킬 수 있는 중요한 기술이 될 것으로 예상된다.

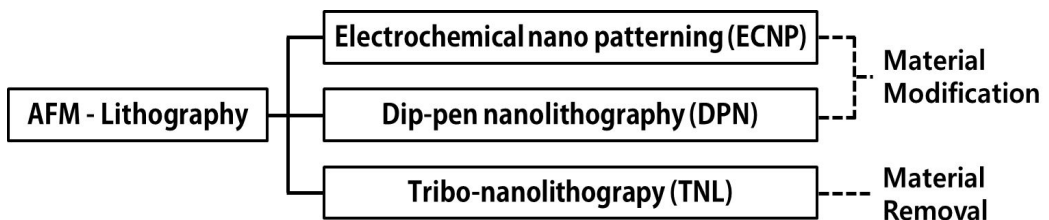


Fig. 1 Atomic force microscope (AFM) lithography

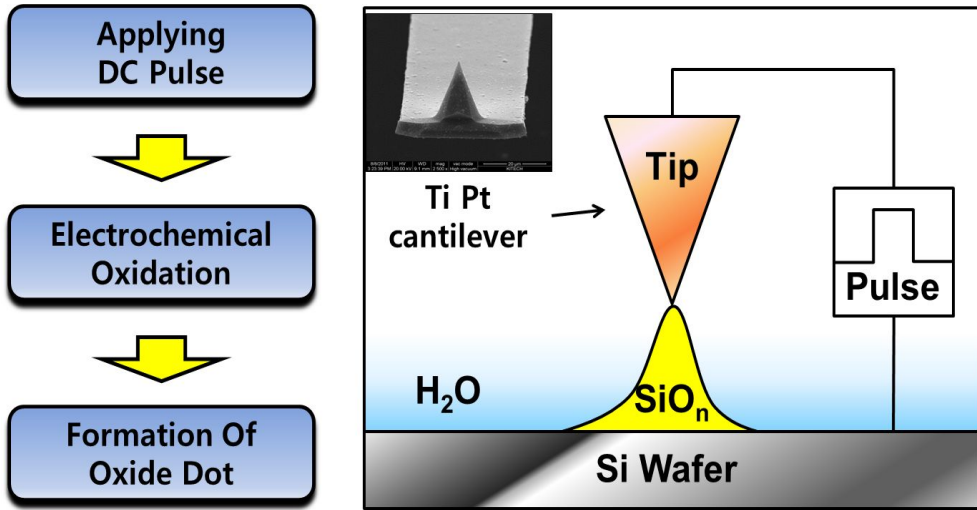


Fig. 2 Schematic diagram electrochemical nanopatterning (ECNP)

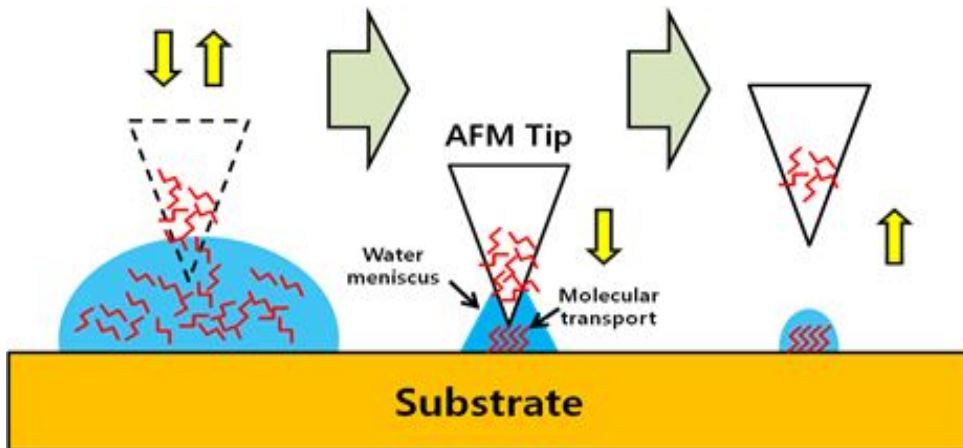


Fig. 3 Schematic diagram dip-pen nanolithography (DPN)



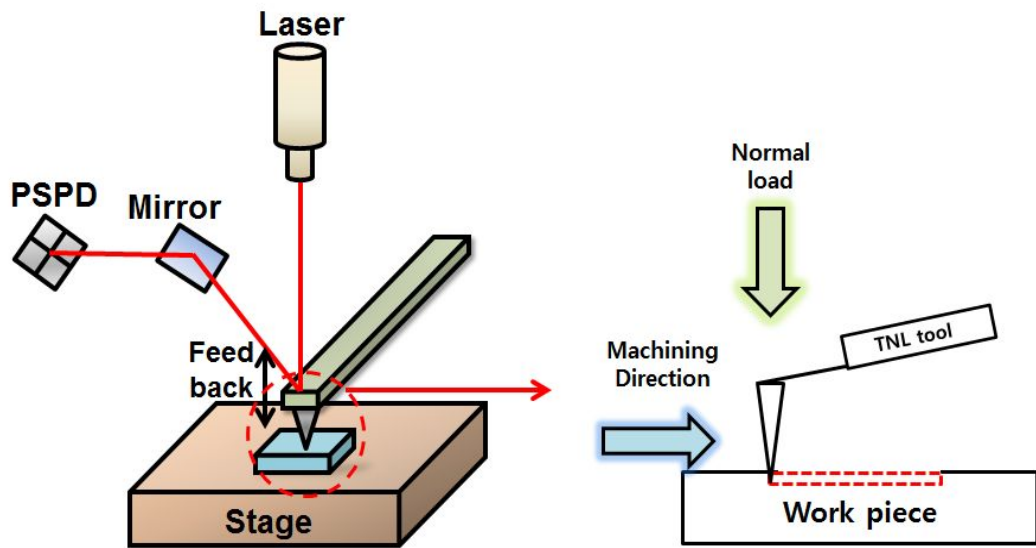


Fig. 4 AFM based tribo-nanolithography (TNL)

## 1.2 연구목적 및 내용

본 연구는 나노 구조물의 저 비용 대량 생산을 위한 공정 개발을 목적으로 TNL 기법과 소프트 리소그래피 기법으로 수행하였다. 수행된 연구의 절차로는 먼저 TNL 기법을 이용해 실리콘 웨이퍼, Pulse Electrochemical Polishing (PECP) 처리된 알루미늄, 스퍼터링을 통해 증착된 알루미늄, 구리 박막 등 각종 재료에 따른 가공 특성을 파악하는 연구를 수행하였고 가공 시 공구의 가공성 한계를 해결하고자 Cold-TNL 기법을 개발하여 PCD 공구의 성능을 향상시켰다.

이를 통해 2D, 3D형상의 다양한 마이크로/나노 패턴들을 공작물 표면에 제작할 수 있었으며, 패턴이 각인된 마이크로 몰드는 소프트리소그래피, 전기화학 임프린팅 등의 대량생산용 마스터 몰드로 응용이 가능하였다.

아래 Fig. 5에 연구 수행 절차도를 나타내었다.

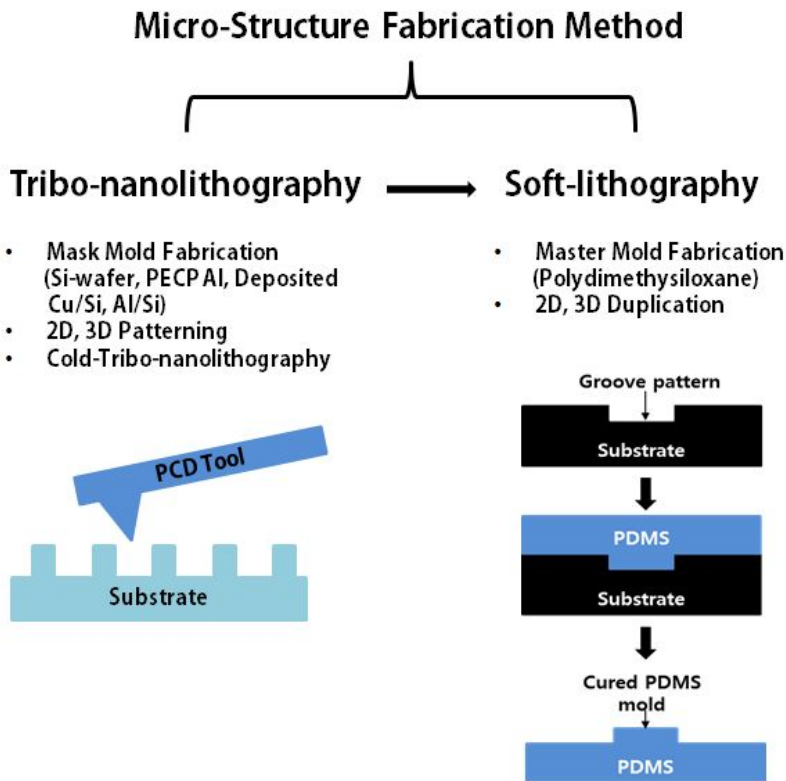


Fig. 5 Experimental procedure of fabricating microstructure

## 제 2 장 연구 관련 이론 및 장비

### 2.1 원자힘 현미경 (atomic force microscopy)

AFM은 고체 표면 측정이 가능한 현미경으로 전기적으로 부도체인 시료는 볼 수 없는 STM (scanning tunneling microscope)의 문제점을 해결하기 위해 고안된 장치이다. 원자힘 현미경은 Fig. 4에서 봤듯이 일정한 힘 상수를 갖는 캔틸레버, 캔틸레버 끝단에 존재하는 날카로운 탐침, 광다이오드 검출기, 레이저 다이오드, 시료 표면 스캐너로 구성된다. Fig. 6에서 확인 할 수 있듯이 측정 시 탐침을 시료 표면에 접근시키면 탐침 끝의 원자와 시료표면의 원자 사이에 서로의 간격에 따라 인력과 척력이 작용한다.

원자간 힘에 대한 간단한 모형으로 Lennard - Jones 포텐셜에 대한 식은 다음과 같이 주어진다.<sup>28-30)</sup>

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

위 식에서  $r$ 은 두 원자간 거리이며  $A, B$ 는 실험적으로 구한 상수이다. 탐침이 샘플에 가까워지면 파울리 배타원리에 의해 강한 척력( $1/r^{12}$ )이 작용하는데 이 힘은 근접영역의 힘이기 때문에 시료 표면의 미세 높낮이에 상당히 민감하다. 이러한 방법을 접촉 모드 (contact mode)라 한다. 접촉 모드에서는 캔틸레버에 반사되어 나오는 레이저를 포토다이오드 검출기로 모니터링 하여 탐침이 시료 표면에 일정한 편향이 유지되도록 스캐너가 역피드백(feed back)을 하는데 항상 팁과 샘플 사이의 거리가 Coulomb Force 대역에서 유지가 되도록 한다. 그리고 이때 탐침은 후크의 법칙으로

$$F = -kx$$

( $F$  = 하중,  $k$  = 스프링 상수,  $x$  = 탐침의 변위)가 되고 이를 통해 국부 면적을 측정 할 때 각 지점에서 스캐너의 수직 이동 거리를 이용해 얻어진 데이터로 시료

표면의 3차원 형상을 얻는다.

이와 반대로 비 접촉 모드(noncontact mode) 탐침과 샘플의 거리가 1nm 이상이 되면  $1/r^6$ 항이 더 지배적이게 되고, 점차 멀어지게 됨에 따라 다른 힘의 효과, 반데르발스의 힘, 자기적 힘, 전기적 힘에 의한 상호작용을 하게 된다. 인력을 사용할 때 그 힘의 크기가 훨씬 작아 캔틸레버가 휘는 각도를 직접 잴 수가 없기 때문에 캔틸레버에 진동을 주어 팁을 아래위로 움직여서 공진점 부근에서의 진폭이나 위상의 변화를 측정한다.

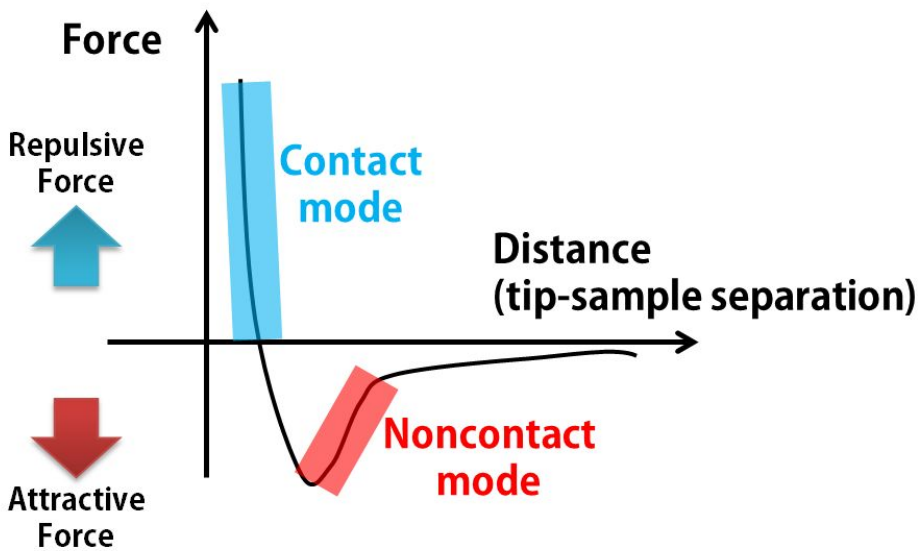


Fig. 6 Force–distance and relative zone modes

이러한 원리의 AFM은 현재 NT, IT, BT 및 바이오 분야 등 다양한 곳에서 재료의 표면을 측정하기 위한 목적으로 사용하고 있으며 더 나아가 미세 가공을 목적으로도 사용되고 있다.

## 2.2 Tribo-nanolithography (TNL)

TNL 가공은 AFM의 측정모드인 표면 스캐닝 원리를 이용한 마이크로/나노 단위의 스크래치 가공이다. 일반적으로 표면 측정을 위한 캔틸레버 및 탐침은  $\text{Si}^3\text{N}^4$  재질을 이용하지만 TNL 가공의 경우 측정용보다 두께와 길이를 증가시켜 휨강성이 뛰어난 실리콘 캔틸레버에 경도가 아주 높은 다이아몬드 팁(tip)을 부착시킨 나노 공구를 이용하여 물리적 가공을 수행한다.

Fig. 7과 같이 충분한 수직하중을 공구에 가해 실리콘, 금속, 생물학적 표면 등 다양한 시료 표면을 가공 할 수 있는 유용한 기술이다. 이때 캔틸레버에 가해지는 하중과 팁의 형상, 제어 방식 등에 따라 패턴을 이루는 선의 폭과 깊이가 결정된다. 하지만 이러한 임계 하중(최대 허용 수직하중)의 경우 모든 탐침의 끝단반경이 일정하지 않기 때문에, 그리고 여러 차례 가공으로 인해 약간의 마모가 되었을 수 있기 때문에 패턴의 형상이 실험마다 다를 수 있다.

최근 들어 TNL에 관한 연구가 국내외로 활발히 진행되면서 PCD의 형상에 따른 가공력에 대한 연구를 통해 피라미드 형태의 다이아몬드 탐침이 가공성이 뛰어나다는 것이 밝혀졌다. 또한, 기존에는 명확한 모양 없이 끝단만 뾰족하게 제작하여 가공을 하였으나 가공 방향에 따라 형성된 패턴의 모양이 바뀐다는 문제점이 있었다. 하지만 4방향의 가공 인선을 보유한 피라미드 형태의 PCD 공구를 통해 어떠한 방향으로 해도 같은 모양의 패턴을 제작할 수 있게 되었다. Fig. 8과 Fig. 9는 TNL을 위한 나노 공구를 제작하는 과정이고 Fig. 10은 공구의 형상 SEM으로 촬영한 사진이다.

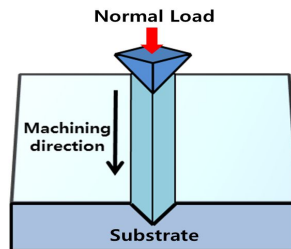


Fig. 7 Schematic of Tribo-nanolithography using PCD tool

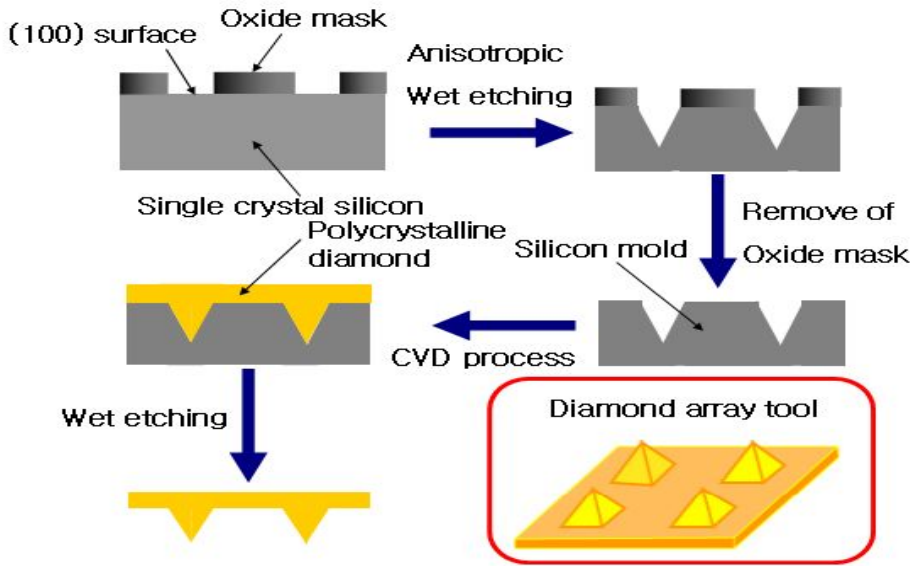


Fig. 8 Fabrication procedure of polycrystalline diamond tip using CVD process

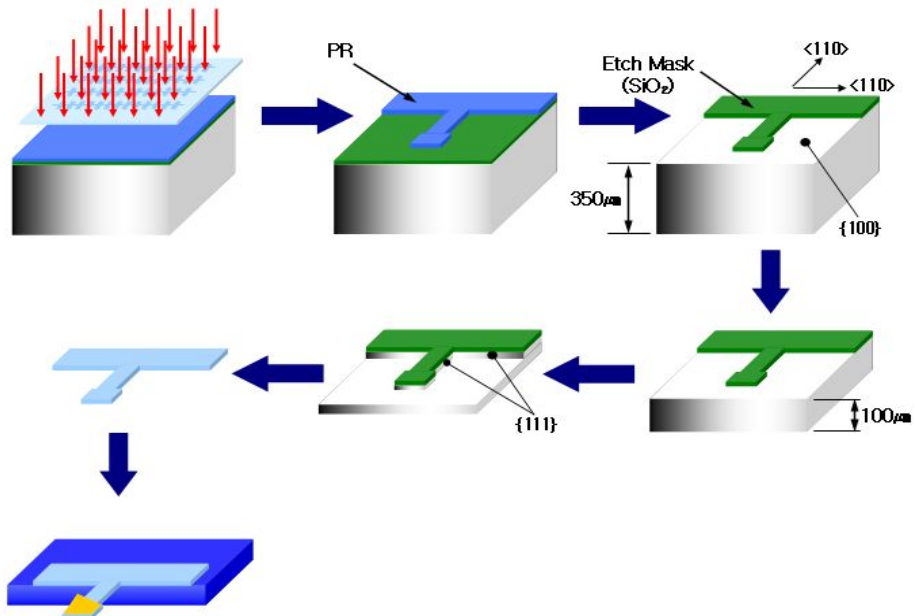
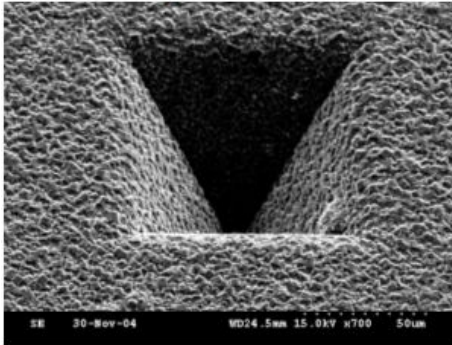
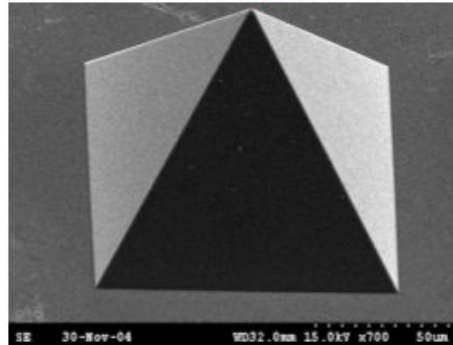


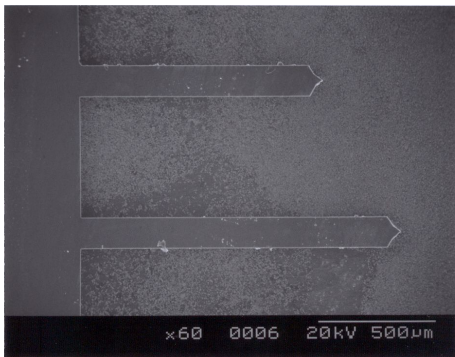
Fig. 9 Fabrication procedure of silicon cantilever



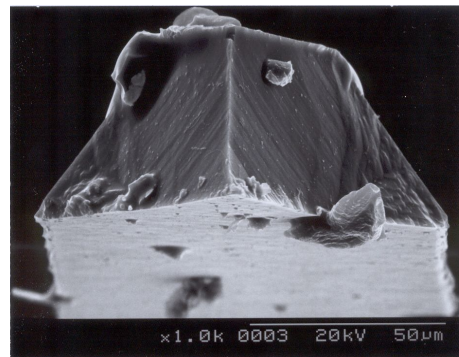
(a) Pyramidal mold for diamond tool



(b) Pyramidal diamond tool



(c) Front view of cantilever



(d) Side view of cantilever

Fig. 10 SEM images of polycrystalline diamond and silicon cantilever

## 2.2.1 재료 제거 가공 메카니즘

TNL 공구의 팁과 공작물과의 접촉면적은 매우 작기 때문에, 팁과 샘플 사이의 상호작용에 대해 이해하기 위해서는 가능한 작은 크기의 접촉면에 대한 역학으로 이해하는 것이 중요하다. 표면이 처음으로 접촉하면, 접촉하는 돌기는 초기에 탄성적으로 변형한다. 이상화적인 경우에 접촉을 평면 위에 완벽하게 매끄러운 구 (sphere)가 접촉하는 것으로 모델화 시킬 수 있다. 구의 표면은 헤르츠(Hertz) 방정식에 따라 탄성적으로 변형된다.  $R_1$ 과  $R_2$ 의 반경을 갖는 두 탄성체에 수직하중  $W$ 를 가하는 문제를 고려하면, 접촉 면적은 반경  $a$ 를 갖는 원이고, 접촉 압력은 접촉 구역에서 반경  $r$ 에 대해  $p(r)$ 의 타원형이 된다. 다음과 같은 Hertz 접촉 방정식들을 얻을 수 있다.<sup>31-33)</sup>

$$a = \frac{\pi p_0 R}{2E^*} = \left( \frac{3WR}{4E^*} \right)^{1/3}$$

$a$  : 접촉 반경

$E$  : Young's modulus

최대 접촉 압력  $p_0$ 는 평균 접촉 압력  $p_m$ 의 3/2가 되고, 다음과 같이 주어진다.

$$p_0 = \frac{3}{2} p_m = \frac{3W}{2\pi a^2} = \left( \frac{6WE^{*2}}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3}$$

복합 modulus는 다음과 같다.

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\gamma_1^2}{E_1} + \frac{1-\gamma_2^2}{E_2}$$

복합 곡률반경은 다음과 같다.



$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

여기서, 만약  $R_1 = \infty$ 이면, 즉, 평면이면,  $1/R_1$ 은  $1/\infty = 0$ 이 되어 다음과 같다.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_2}$$

하중이 증가함에 따라, 낮은 경도를 갖는 물체는 소성변형을 시작할 것이다. 두 접촉하는 고체의 복잡한 응력장에서 소성 flow 또는 소성 항복이 시작하는 하중은, 적절한 항복 판별(criterion)을 통해서 단순 인장 또는 순수전단 시험에서 부드러운 재료의 항복점과 연관된다. Tresca's maximum shear stress criterion을 고려하면 다음과 같다.

$$\max\left\{\frac{1}{2}|\sigma_1 - \sigma_2|, \frac{1}{2}|\sigma_2 - \sigma_3|, \frac{1}{2}|\sigma_3 - \sigma_1|\right\} = k = \frac{Y}{2}$$

k : 순수전단항복점

Y : 단순인장(또는 압축) 항복응력

단순인장 또는 순수전단에서 항복점에서의 비틀림 에너지일 때 항복이 일어날 것이다. von Mises shear strain energy criterion을 고려하면 다음과 같다.

$$J_2 = 1/2(S_{ij}S_{ij}) = 1/6\{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2\} = k^2 \frac{Y^2}{3}$$

두 응력 criterion을 고려하면 다음의 관계를 알 수 있다.

By Tresca's criterion :  $(p_0)_y = 3(p_m)_y/2 = 3.2l = 1.60Y$

By von Mises criterion :  $(p_0)_y = 2.8k = 1.60Y$

항복이 일어나는 하중  $W_y$ 는 criterion에 의한  $1.60Y$ 와 앞의 Hertz 해석 식을

이용하여 다음과 같이 구해진다.

$$W_y = 21.17R^2 Y \left( \frac{Y}{E^*} \right)^2$$

Tabor는 구형 indenter에 대해서 indentation의 크기(a/R)가 증가함에 따라서 평균 압력이 어떤 관계를 갖는지, 또한 소성변형의 거동을 다음과 같은 식으로 표현하였다.

$$\frac{p_m}{Y} = 2 \left\{ 1 + \ln \left( \frac{E}{Y} \right) \left( \frac{a}{R} \right) \right\} / 3$$

### 2.2.2 TNL을 통한 재료의 가공 모드 특성

일반적으로 마이크로/나노 영역의 미세 가공은 탄성 영역, Ploughing mode 영역, Cutting mode 영역, Brittle regime mode 영역 등 4가지 영역으로 구분된다. 먼저 PCD 공구에 하중이 제거된 후 변형된 재료가 탄성 회복하는 영역이다. Fig. 11과 같이 Ploughing mode 영역에서는 재료가 제거 되지 않고 흠의 양 측면으로 밀려 이동하는 현상을 확인 할 수 있다. Cutting mode에서는 공구의 하중이 증가하고 절삭 깊이가 깊어지면서 재료는 연속적인 칩의 형태로 제거가 된다. 마지막으로 공구의 하중이 공작물이 견디지 못할 정도로 증가하게 되면 재료는 크랙이 발생하고 더 나아가 가공부 주변에 파손이 일어나게 되는데 이러한 영역을 취성영역이라고 한다.

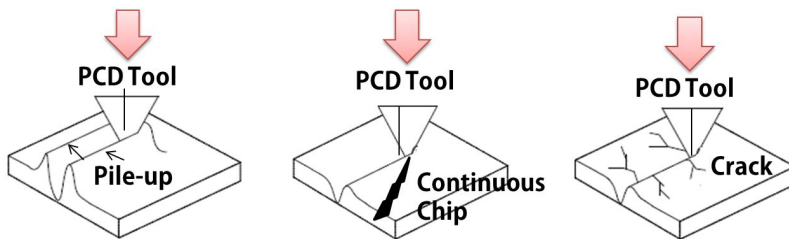


Fig. 11 schematic of micro/nano scale machining mode

## 2.3 Soft-lithography

소프트 리소그래피는 자기조립(self-assembly)와 복제 몰딩(replica molding)에 의하여 마이크로/나노 제조공정을 수행하는 비 광학적 리소그래피 기법이다. 이 기법은 마이크로/나노 패터닝 및 제조에 효과적이고 편리하며, 저비용 방법이다. 소프트 리소그래피에서는 주로 탄성체 스탬프를 사용한다. 소프트 리소그래피는 미세접촉 인쇄, 모세관내 미소몰딩, 용매원용 미소몰딩, 미소 전달 몰딩, 복제 몰딩 등 대표적으로 다섯 가지 기법으로 정의 된다.

본 실험에서는 앞서 Fig. 5을 통해 언급한 바와 같이 복제 몰딩 기법을 활용하였다. 복제 몰딩은 원형 스탬프에 있는 정보(모양, 형태, 구조 등)들을 복제하는 기법이다. 이 방법은 포토리소그래피보다 많은 재료에 적용시킬 수 있다. 또한 포토리소그래피로는 복제가 불가능한 3차원의 모양을 한번에 복제할 수도 있다. 또한 회절격자나 홀로그램, 콤팩트 디스크나 미소공구와 같은 표면의 부조(relief) 구조물들을 대량 생산하기 위해서도 사용되어 왔다. 특히 PDMS(polydimethylsiloxane)를 이용한 복제 몰딩은 복잡한 형상의 구조물이나 광학적인 기능을 가진 표면을 만드는 방법을 제공하고, 또한 단순하고 저렴한 방법을 통해 원형 스탬프에 있는 복잡한 구조물들을 나노미터의 분해능을 갖도록 복제할 수 있다. 복제 몰딩의 정확도는 반데르발스 상호작용과 적심(wetting)과 충전(inking)과 같은 동역학적 요소에 의해 결정된다. 이러한 물리적인 상호작용을 통해 100nm 보다 작은 형상의 정확한 복제가 가능할 것이다.<sup>34-36)</sup>

## 2.4 Pulse electrochemical polishing (PECP)

펄스 전기화학 폴리싱은 전기 화학적 반응을 이용하여 금속의 표면을 가공하는 방법이다. 공작물은 (+)극, 전극에는 (-)극으로 연결하여 양극 표면에서 금속 용해가 일어나도록 하여 공작물 표면의 표면거칠기 향상, 부식 저항성 향상, 광택 효과를 볼 수 있다. 여기서 전기화학 반응(electrochemical reaction)이란, 전자가 관여된 산화 환원 반응을 의미한다.

전자의 이동 측면에서 보면 화합물이 전자를 보내고, 이 전자가 전극으로 이동하는 반응이 산화반응이고, 전극으로부터 방출되어 화합물로 이동하는 반응이 환원 반응이다. Fig. 11에는 전기화학 폴리싱의 장치도와 함께 가공 시 공작물에서 일어난 현상을 보여준 것으로 공작물 표면이 용해되어 흘러내리는 것을 확인 할 수 있다. 전류를 인가하게 되면 전극에는 다량의 수소가스가 발생하고 공작물 표면에는 산소가스가 발생하게 된다. 이는 금속 표면에서 발생하는 것이 아니라 공작물의 바깥부분에서 발생한 것이다. 이후에 산소는 가스화 되어 표면으로 나와 산화층 표면을 따라 전해액으로 이동하게 된다. 이러한 산소 가스의 움직임으로 산화층의 표면 부분을 제거하여 돌출부를 선택적으로 용해하게 되는데 이러한 원리를 이용한 특수가공에 펄스라는 요소를 접목시켜 다량의 가스 발생으로 인해 공작물 표면에 생길 수 있는 마이크로 피트 자국을 줄이는 기술이 바로 펄스 전기화학 폴리싱이다.<sup>37-40)</sup>

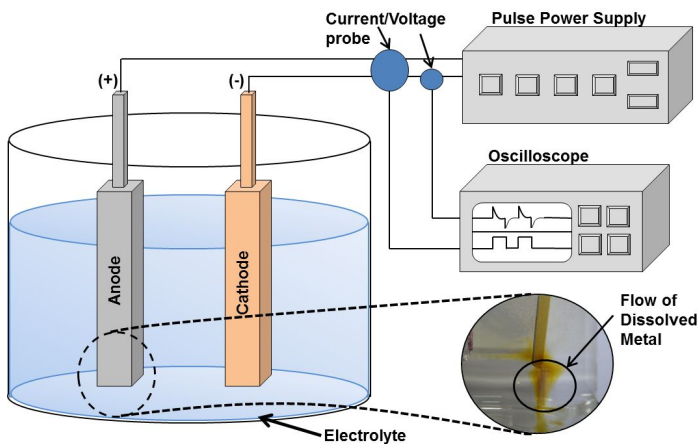


Fig. 12 Pulse electrochemical poling(PECP)

## 2.5 연구 장비

### 2.5.1 원자 현미경 관련 장비

본 연구에서 미세 구조물의 패터닝과 측정은 Parksystems사의 AFM(XE-100)을 사용하였다. X, Y 스테이지의 최대 이동거리는  $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 이고 스테이지에 고정된 X,Y 스캐너는 최대  $50.5\mu\text{m} \times 50.5\mu\text{m}$ 까지 표면 측정이 가능하다. 그리고 X,Y 스캐너와 Z축 스캐너는 분리되어 있고, 최대  $12\mu\text{m}$ 까지 이동이 가능하도록 설계되어 있다. 이러한 측정 범위 내에서 X, Y 분해능은  $0.1\text{nm}$ 이고, Z 분해능은 수평 분해능 보다 높은  $0.01\text{nm}$ 이다. Photo. 1은 본 연구에 사용된 실험 장비의 외형을 나타낸 사진이다. XE-100은 사진과 같이 측정기 본체와 컨트롤러 PC로 구성되어 있다. Photo. 2는 측정과 가공을 수행하는 AFM 내부의 모습이다.

TNL을 이용한 패턴 가공용 나노 공구는 2-2장에서 언급한 방법으로 제작된 초소형 PCD 공구로서 캔틸레버(폭 :  $50\text{--}100\mu\text{m}$ , 길이 :  $750\mu\text{m}$ , 두께 :  $50\mu\text{m}$ , 휨강성 :  $789\text{N/m}$ )의 휨강성과 탐침의 경도가 뛰어나다(Photo. 2). 패턴 가공 후 결과물 측정을 위해 NSC-36C 캔틸레버(Mikro masch, n-type silicon)를 사용하였다(Photo. 3).

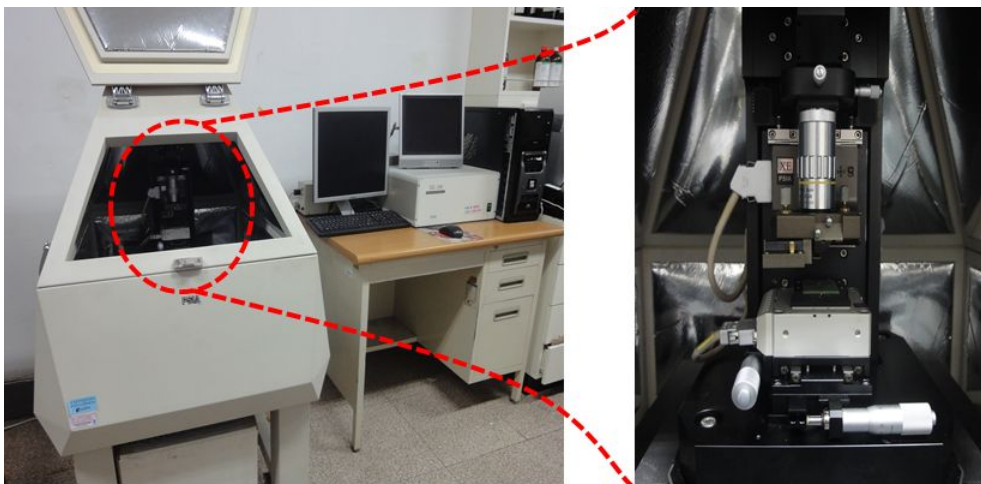


Photo. 1 System for Atomic force microscopy (XE-100)

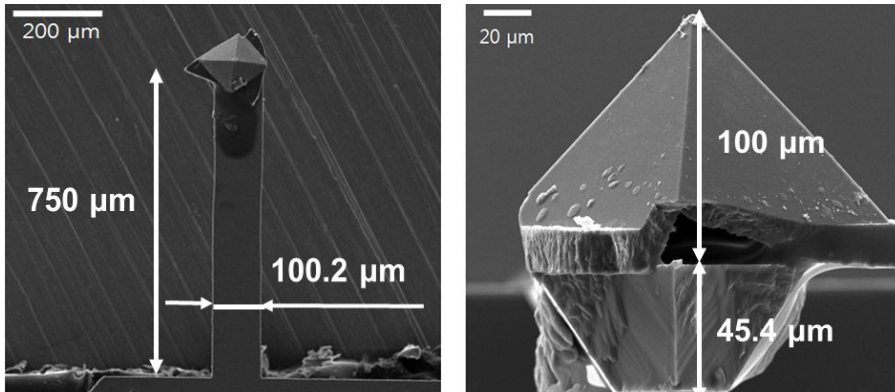


Photo. 2 Micro PCD tool for tribo-nanolithography

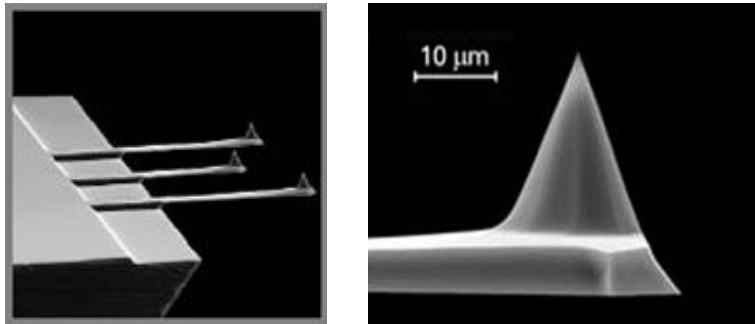


Photo. 3 NSC36 Measurement cantilever

Table 1 NSC36 measurement cantilever

Typical probe tip radius of uncoated tip	10 nm
Full tip cone angle*	40°
Tip aspect ratio	more than 3:1
Total tip height	20~25 μm
Probe material	n-type silicon

## 2.5.2 펄스 전기화학 폴리싱 관련 장비

펄스 전기화학 폴리싱에 사용되는 전력 공급기는 적절한 전원의 사용이 중요하다. Table 2는 본 실험을 위해 개발한 Pulse power supply의 사양이다. 가공 시 사용된 전해액은 황산, 인산, 크롬산, 초순수의 혼합액으로 강산성의 전해액을 사용한다. 그렇기 때문에 50V, 12A의 낮은 전기적 조건을 만족 시키는 전원을 사용한다. Fig. 13과 같이 실험에 사용된 펄스 전원 장치는 정확한 가공 시간을 알기 위해 타이머를 장착하여 사용하였으며 전압, 전류밀도, 주파수 등을 조절이 가능하도록 제작하였다. 가공시 비상사태 및 안전을 대비하여 강제 전원장치를 구성하였다. 메인 본체에는 양극과 음극의 출력단자가 있으며, 이동의 편의성을 부여하기 위해 손잡이를 장착하였다.



Fig. 13 Pulse power supply

Table 2 Function of pulse power supply

PDP50P600	Specification
입력 전압	AC 220V, 60Hz
입력 전력	MAX 1KVA
출력 전압	MAX 50V
출력 전류	MAX 12A
출력 제어 방식	정전압, 정전류 방식 PWM방식 Frequency&Duty factor 가변 방식
출력 주파수	50Hz ~ 40KHz
주파수 선택	Hz(50hz ~ 1900Hz), KHz(19KHz ~40KHz)
출력 펄스폭	0 ~95%



## 제 3 장 연구 방법 및 연구 결과

### 3.1 취성 재료의 TNL 가공 및 소프트 리소그래피

#### 3.1.1 연구방법

마이크로/나노 단위의 미세패턴 가공을 위한 시편은 단결정 실리콘 웨이퍼(100)을 사용하였고 웨이퍼 표면에 존재하는 먼지 및 유기물과 자연적으로 발생한 산화층을 제거하기 위해 Piranha 클리닝 공정을 거쳤다. 이 때 세척은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(98%)와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)의 혼합액 내에 2시간 동안 침지시켜 실시한 후 유기화합물을 제거하기 위해 초음파세척기에서 초 순수 세척(180초), 아세톤 세척(180초), 다시 초 순수 세척(180초) 순으로 수행하였다. 이후 흐르는 물에 약 60초간 세척한 후 표면의 수분을 제거하기 위해 데시케이터 내에서 1시간의 자연건조 과정을 실시하였다. 세척과 건조가 완료된 웨이퍼에 자체 제작한 초소형 PCD 공구가 장착된 AFM을 이용하여 TNL을 수행하게 된다. 이 때 가공 조건으로는 20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ m의 가공 면적에 10 $\mu$ m/s의 가공 속도로 스크래치 가공을 실시하였으며 가변 조건으로는 PCD 공구의 하중을 각각 2.8mN, 2.3mN, 1.8mN, 1.3mN 으로 설정하였다. 본 실험에서 사용한 PCD 공구의 경우 최대 허용 하중이 3.5mN이며 그 이상의 가공은 수행되지 않았다.

위의 기계적 가공을 통해 패턴을 제작한 후 고분자 물질인 PDMS와 경화제의 혼합액을 제조한다. 이 때 복제될 패턴의 정확도를 위해 혼합액내에 존재하는 미세 기포들을 탈포 장치에서 1MPa로 1시간 동안 제거한다. 완성된 혼합액을 웨이퍼 표면에 붓고 적정 온도로 핫플레이트 위에서 베이킹 과정을 거친다. 이후 상온에서 서서히 냉각 시킨 후 웨이퍼 표면으로부터 PDMS를 분리시키면 웨이퍼 표면의 원형 패턴이 좌우 대칭된 형태의 복제 패턴을 얻을 수 있다.

본 실험에 사용된 PDMS 및 경화제는 SYLGARD 184를 사용하였다. 샘플로 사용한 실리콘 웨이퍼는 (100)P-type이며 GLHPS-G 핫플레이트를 이용하여 베이킹 공정을 수행하였다. TNL 공정과 실리콘 웨이퍼 및 PDMS 몰드의 표면 측정 장비로는 Park system의 XE-100 AFM을 이용하였다.

### 3.1.2 연구 결과

#### 가. 하중에 따른 TNL 가공결과

본 실험은 AFM기반의 TNL을 통한 미세 패턴 형성 및 PDMS 몰드 제작에 관한 실험으로 Fig. 14는 초소형 PCD 공구의 하중에 따른 가공 결과를 AFM 이미지와 표면 프로파일을 나타낸 결과이다. 그림을 보면 실리콘 웨이퍼 상에 선 폭이 서로 다른 4개의 그루브 패턴이 있는 것을 확인 할 수 있다. 1, 2, 3, 4 은 공구의 하중의 차이에 따른 가공 깊이와 폭의 차이를 나타내고 있다. 초기에 설정한 하중인 2.8mN, 2.3mN, 1.8mN, 1.3mN에 따른 가공 결과인데 분석을 위해 임의의 구간 A-A 를 정해 패턴의 정보를 획득하였다. 실리콘 웨이퍼 상에 제작된 패턴의 가로 전체의 길이는 18.62 $\mu$ m로 프로그램 입력 값 20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ m보다 조금 작은 수치였다. 1번 선의 경우 가공 깊이는 대략 39nm 이고 2번, 3번, 4번순으로 각각 24nm, 21nm, 18nm였다. 실리콘 웨이퍼 표면 AFM 이미지에 보이는 형성된 패턴은 주변에 Pile-up현상이 보이지 않았다. 이는 앞서 2장에서 언급했던 3가지의 가공 모드 영역 중 Cutting 영역에 해당하는 것으로 확인된다. 취성 재료의 경우

#### 나. PDMS 복제 몰드 제작결과

제작된 실리콘 웨이퍼 표면의 미세패턴을 PDMS를 이용하여 패턴 복제를 시도하였다. 정확한 패턴 복제를 위해 경화제와 PDMS를 1:9의 비율로 혼합한 물질을 사용하였으며 베이킹 조건은 80 $^{\circ}$ C의 온도에서 20분간 실시한 후 상온에서 30분간 냉각 과정을 실시하였다. 원형패턴과는 좌우 대칭된 형태의 패턴이므로 왼쪽부터 차례대로 4, 3, 2, 1번 선이 복제된 4, 3, 2, 1 선임을 알 수 있다. 결과 분석을 위해 임의의 구간 B-B 을 정해 힐록 패턴의 정보를 얻었다. 1 선은 42nm의 힐록이 2, 3, 4 선은 각각 34nm, 22nm, 19nm의 높이임을 확인 할 수 있다. Fig. 8은 복제된 패턴의 SEM 측정 이미지다. 왼쪽으로부터 4, 3, 2, 1 선을 확인 할 수 있다. PDMS에 복제된 패턴의 경우 원형 실리콘 몰드의 패턴들 보다 높이와 폭이 모두 조금씩 증가하였음을 확인 할 수 있다.

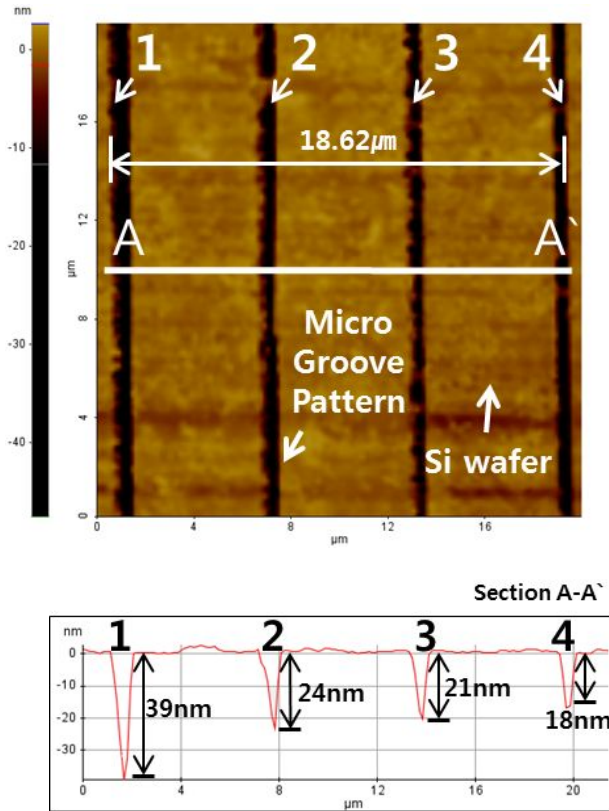


Fig. 14 AFM image and line profile of micro-groove patterns on the silicon wafer

Table 3 Experimental condition of mechanical process

Machining Area	Machining Speed	Normal Load(mN)	
		2.8	2.3
20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ m	10 $\mu$ m/s	1.8	1.3
		1.3	

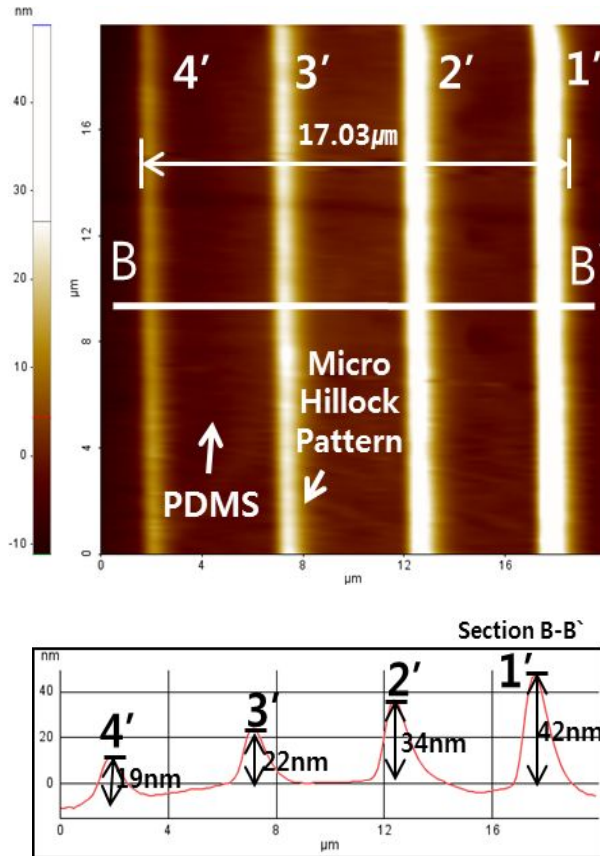


Fig. 15 AFM image and line profile of micro-hillock patterns on the PDMS

### 3.1.3 결론

본 연구는 초소형 PCD 공구 기반의 실리콘 웨이퍼 표면 패터닝을 통한 PDMS 몰드 제작에 대한 실험 결과이다. 위의 실험을 통해 공구에 가해지는 하중과 제작된 패턴의 깊이와 폭이 비례한다는 것을 알 수 있고 실험 결과에서 확인 할 수 있듯이 기계적 가공을 통해 제작된 원형 몰드의 패턴들은 하중에 오래 버티지 못하고 급격히 파괴되는 실리콘 소재의 특성상 Cutting 모드 영역에서 가공이 되었음을 알 수 있었다. 또한 마이크로/나노 단위로 제작된 미세 패턴을 PDMS라는 고분자 물질을 이용하여 패턴을 복제하였다. 이는 원형(마스터) 몰드의 패턴을 단시간에 대량 복제 할 수 있음을 보여줬다. 앞서 소개한 기계적 방식의 TNL 가공을 이용하여 공구의 하중에 따른 선 형태의 패턴의 특성을 확인 하였다.

첫째 이 방법은 과정이 매우 복잡하고 시간이 오래 걸리는 기존의 리소그래피 방식에서 벗어난 기술로서 원하는 모양의 패턴을 간단한 공정과 짧은 시간에 제작 할 수 있었다.

둘째 가격이 저렴하고 생산성이 뛰어나며 고정밀의 마이크로/나노 구조물 및 패턴 전사가 가능한 PDMS를 이용해 미세 패턴의 복제를 수행 할 때 약 92%에 이르는 복제율로 원형의 네가티브 형태의 패턴을 제작 할 수 있었다.

하지만 복제된 패턴에 생기는 팽창 현상과 파형 발생의 문제점을 보완해야 할 필요성이 있다.

본 실험은 TNL의 가공성과 PDMS의 뛰어난 생산성을 활용한 복합 프로세스로서 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 나노 임프린팅에 사용될 스탬프 제작의 차세대 기술이 될 수 있으며 IT, NT, BT 등 다양한 산업 분야에 적용이 가능한 복합 공정 기술이다.

## 3.2 알루미늄 재료의 TNL 가공 및 소프트 리소그래피

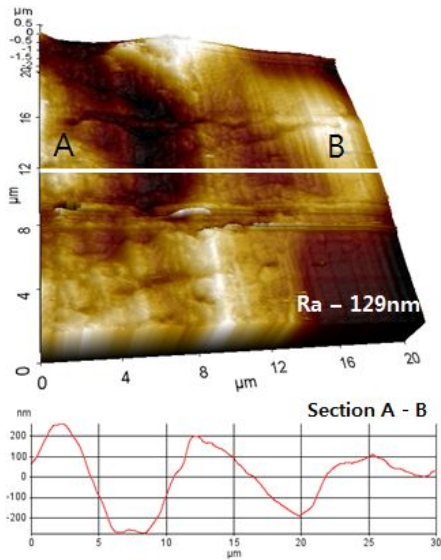
### 3.2.1 연구방법

일반적인 TNL 가공을 위한 공작물 표면은 수 nm에서 수십 nm 대 사이의 표면 거칠기를 가진 표면이어야 가공이 가능하다. 캔틸레버 끝단에 달린 탐침의 R(끝단 반경) 값보다 표면 거칠기가 더 크다면 원활한 가공이 불가능하기 때문이다.

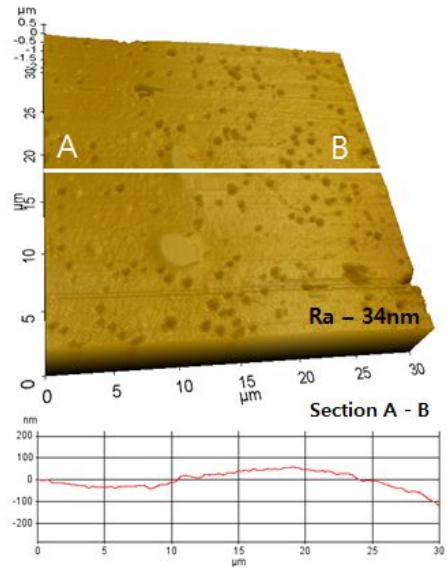
본 실험에서 사용된 기판은 펄스 전기화학 폴리싱 처리된 알루미늄 플레이트와 인라인 스퍼터를 이용하여 실리콘 웨이퍼 위에 알루미늄이 400nm의 높이로 증착된 기판을 사용하였다. 먼저 Fig. 16에서 확인 할 수 있듯이 알루미늄 플레이트의 경우 표면 거칠기가 129nm이다. 폴리싱 전 상태로는 표면이 너무 거칠어 미세가공이 어렵기 때문에 펄스 전기화학 폴리싱으로 알루미늄을 가공하여 표면 개질을 시도하였다. 펄스 전기 화학 폴리싱은 앞서 언급한바와 같이 공작물과 공구가 접촉되지 않는 상태에서 전해액 내에서 가공을 하기 때문에 재료에 무리가 가지 않고 반응 통해 표면에 화학적으로 안정된 산화층을 얻을 수 있다.

펄스 전기화학 폴리싱 가공 조건은 530Hz의 주파수, 70% Duty factor, 4A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 180초간 전류를 인가하였다. Fig. 16은 위의 조건으로 가공된 알루미늄의 AFM(Atomic force microscopy) 이미지이다. Fig. 17은 증착된 알루미늄 표면을 AFM으로 측정된 결과이다. 증착된 알루미늄의 경우 펄스 전기화학 폴리싱 처리된 시편과는 달리 표면에 파형이 없고 화학 반응으로 인한 마이크로 피트 자국이 없으며 표면 평균 거칠기가 3nm대로 웨이퍼 급 평활도를 가지고 있어서 기계적 가공을 수행하는데 적합하다.

펄스 전기화학 폴리싱 처리된 알루미늄 플레이트와 스퍼터링을 이용하여 증착시킨 알루미늄 표면에 미세 패턴 가공 조건으로는 공구의 일반하중을 4mN, 3mN, 2mN, 1mN, 0.5mN 순으로 설정하여 수행하였다. 패턴 가공 수행시 기계적 특성을 파악하기 위함이다. 제작된 미세패턴은 PDMS라는 고분자 물질을 이용하여 80℃의 베이킹 온도에서 복제를 시도하였다. PDMS는 스핀코팅을 통해 공작물 표면에 전체적으로 평활하게 도포된 후 베이킹을 한다. 60분의 베이킹 시간이 지나면 상온에서 30시간 정도의 냉각을 거친 후 공작물로부터 PDMS 몰드를 분리한다. 이후 AFM의 비접촉 모드를 이용하여 복제된 패턴의 형상을 측정한다. 일반적으로 생물학적 표면이나 고분자 표면과 같은 마찰이 높은 표면은 비접촉 방식으로 측정해야한다.



(a) Before PECP



(a) After PECP

Fig. 16 AFM images and line profile of Aluminum plates

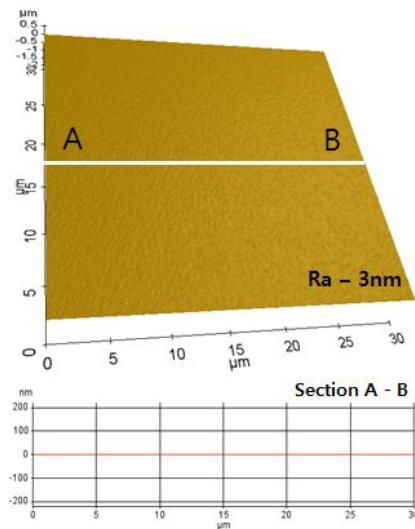


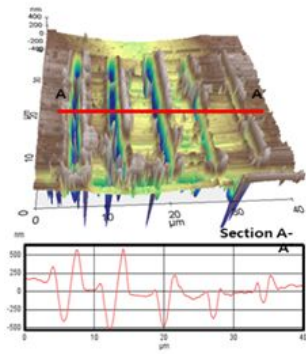
Fig. 17 AFM image and line profile of deposited Aluminum using sputtering process



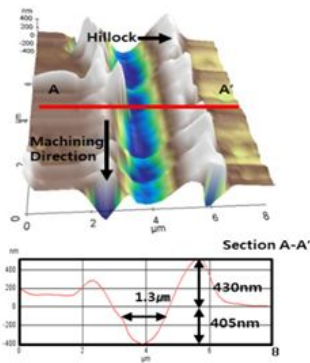
### 3.2.2 연구결과

Fig. 18와 Fig. 19는 폴리싱 처리된 알루미늄 플레이트와 복제 몰드를 AFM의 비접촉 모드로 측정된 결과이다. Fig. 18에서 보이는 가공된 라인은 왼쪽부터 공구의 하중을 각각 4.5mN, 4mN, 3mN, 2mN, 1mN 순으로 설정하였다. 그 결과 4.5mN의 하중으로 가공했을 때 540nm의 깊이와 1.4 $\mu$ m의 폭으로 패턴이 형성이 되었고 4mN의 하중으로 가공했을 때는 520nm의 깊이와 1.2 $\mu$ m의 폭으로 가공이 되었고 3mN의 하중으로 가공했을 때는 420nm의 깊이와 1.1 $\mu$ m의 폭으로 가공이 되었다. 2mN의 힘에서는 300nm의 깊이와 1.0 $\mu$ m의 폭으로 가공이 되었고 1mN의 힘으로 가공한 결과 240nm의 깊이와 0.7 $\mu$ m의 폭으로 가공이 되었다. 위의 과정으로 제작된 알루미늄 플레이트를 Fig. 19와 같이 PDMS로 복제몰드를 제작하였다. Fig. 19는 Fig. 18과 좌우 대칭되어 있다. 따라서 Fig. 19의 오른쪽 첫 번째 라인은 Fig. 18의 왼쪽 첫 번째 라인을 복제한 결과이다. 4.5mN의 힘으로 가공한 패턴의 복제 패턴은 500nm의 높이와 2.5 $\mu$ m의 폭으로 형성이 되었다. 4mN, 3mN, 2mN, 1mN으로 가공한 패턴의 복제 패턴의 높이는 각각 470nm, 360nm, 260nm, 170nm이고 폭은 2.3 $\mu$ m, 1.8 $\mu$ m, 1.4 $\mu$ m, 1.1 $\mu$ m로 측정되었다. Fig. 20과 Fig. 21은 스퍼터링을 통해 알루미늄을 증착시킨 표면에 TNL을 수행하고 가공된 패턴을 원형 몰드로 하여 PDMS로 복제 몰드를 제작한 결과를 나타내는 AFM 이미지이다. 첫 번째 실험과 동일하게 조건을 설정하여 가공과 복제를 실시하였다. 4.5mN, 4mN, 3mN, 2mN, 1mN 순으로 공구에 하중을 가해 가공한 결과 깊이는 각각 340nm, 320nm, 270nm, 200nm, 130nm이고 폭은 1.09 $\mu$ m, 1.02 $\mu$ m, 1.01 $\mu$ m, 0.93 $\mu$ m, 0.7 $\mu$ m로 가공되었다. Fig. 7은 위의 패턴을 원형으로 하여 고분자 복제를 통해 복제 몰드를 제작한 결과이다. 4.5mN의 하중으로 가공한 패턴을 복제한 결과 312nm의 높이와 1.5 $\mu$ m 폭으로 형성되었고 4mN, 3mN, 2mN, 1mN의 경우 높이는 307nm, 270nm, 200nm, 110nm이고 폭은 1.5 $\mu$ m, 1.3 $\mu$ m, 1.0 $\mu$ m, 0.9 $\mu$ m로 측정되었다.

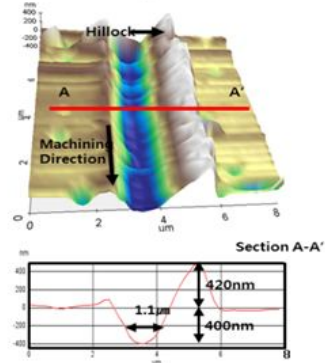




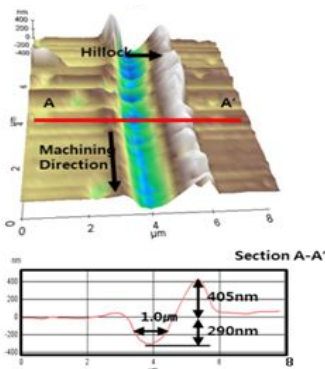
(a) 4.5mN



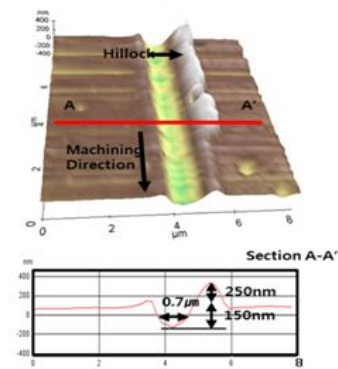
(b) 4mN



(c) 3mN



(d) 2mN



(e) 1mN

Fig. 18 AFM image of fabricated micro patterns on the Al plate by Tribo nanolithography

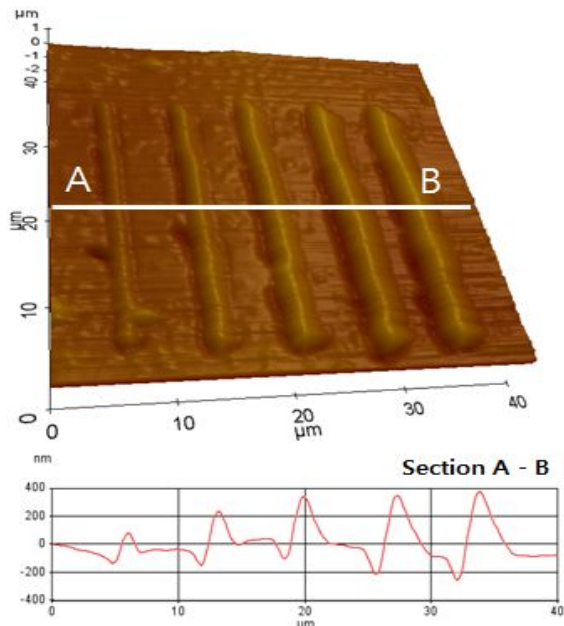


Fig. 19 AFM image of duplicated patterns using Polydimethylsiloxane

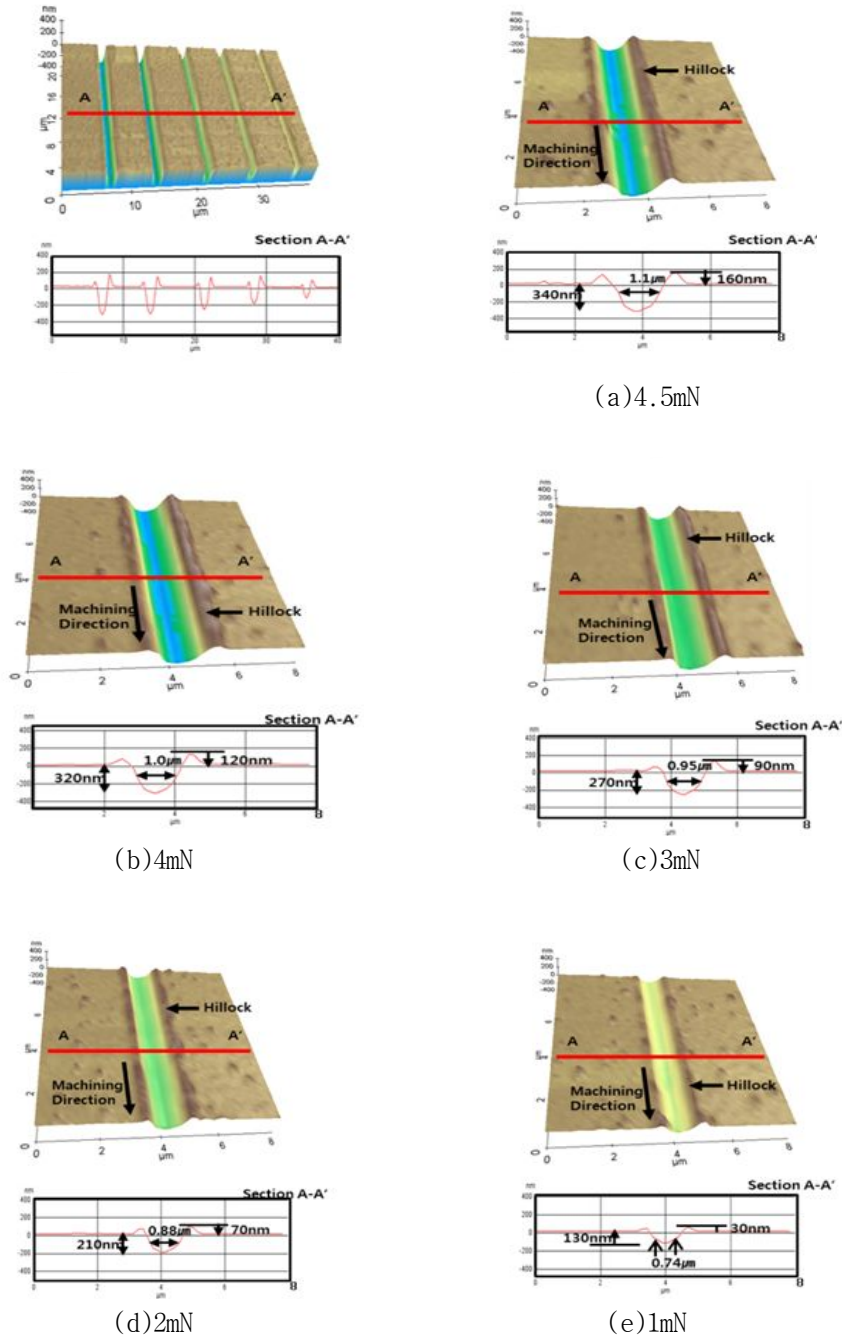


Fig. 20 AFM image of fabricated micro patterns on deposited Aluminum over the silicon wafer by Tribo-nanolithography

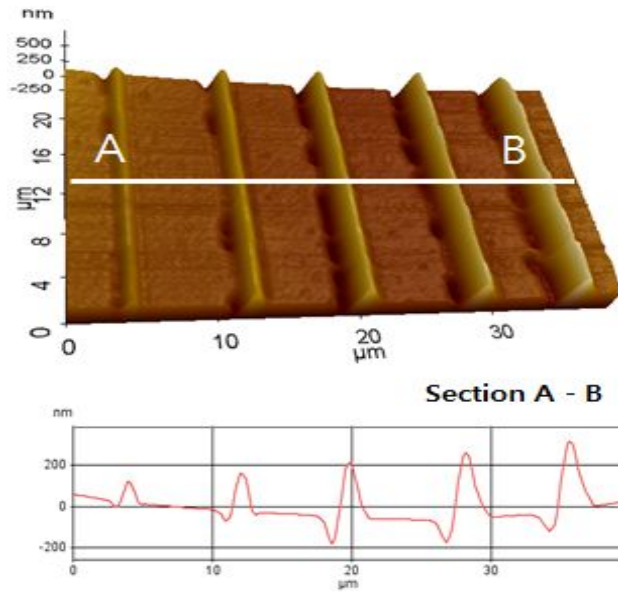


Fig. 21 AFM image of duplicated patterns using Polydimethylsiloxane

Table 4 Experimental result of TNL & soft-lithography

Normal load (mN)		4.5	4	3	2	1
PECP substrate	Width (μm)	1.7	1.3	1.1	1.0	0.7
	Depth (nm)	450	405	400	290	150
Replica mold	Width (μm)	2.3	2.1	1.7	1.3	0.88
	Height (nm)	480	400	380	240	140
Deposition substrate	Width (μm)	1.10	1.0	0.95	0.88	0.74
	Depth (nm)	340	320	270	210	130
Replica mold	Width (μm)	1.5	1.3	1.2	1.0	0.9
	Height (nm)	310	300	265	185	115

### 3.2.3 결론

본 논문은 고분자 임프린팅의 스탬프 역할을 하는 몰드와 전기화학 임프린팅 시 전극의 역할을 하는 금속 몰드의 가공 특성에 대해 기술 되어 있다. 먼저 전기화학 임프린팅용 전극 제작을 위해 가공 전 표면 거칠기가 높아 기계적 미세가공이 힘들기 때문에 펄스 전기화학 폴리싱 처리된 알루미늄 플레이트에 마이크로 패터닝을 하였다. 개질된 표면에 뚜렷한 패턴을 제작 할 수 있었으나 알루미늄 특유의 연성으로 인해 패턴 주변의 칩과 힐록이 다량 발생하고 폴리싱 과정에서 많은 피팅 자국이 생겨 원하는 패턴을 얻기가 힘들고 왜곡현상이 일어난 것을 확인 할 수 있다.

따라서 스퍼터링을 이용하여 알루미늄을 평탄한 실리콘 웨이퍼 위에 증착을 시도하였다. 증착된 알루미늄의 표면 거칠기는 3nm로 미세가공에 아주 적합한 표면 상태를 가지고 있었다. 증착된 알루미늄 표면에 TNL을 수행한 결과 알루미늄 플레이트에서 가공한 결과에 비해 칩 발생과 패턴 주변의 힐록이 눈에 띄게 감소하였으며 피트 자국이 없어 원하는 패턴의 형상을 얻을 수 있었다.

### 3.3 알루미늄 재료의 Micro/Nano 가공 영역 분류

2.2.2절에서 언급한 바와 같이 Micro/Nano 단위의 TNL 가공은 3가지의 영역이 존재한다. 3.2에서 실험을 수행했던 공작물을 가공 후 초음파 세척을 하지 않고 칩이 발생된 상태 그대로의 모습을 SEM으로 측정하였다. Fig.22는 PECP 처리된 알루미늄 표면에 TNL 결과를 촬영한 이미지 이고 Fig. 23은 증착된 알루미늄 표면에 TNL을 한 결과를 보여준다. Fig. 22에서는 모든 패턴의 형태가 재료의 소거됨 없이 양 사이드로 밀려나 있는 것으로 보아 Ploughing 모드에서 가공이 이루어 졌다는 것을 확인 할 수 있고 Fig. 23의 경우 1mN의 영역에서는 Ploughing 모드에서 가공이 되었다가 2mN부터는 가공부 끝단에 연속적인 칩이 발생하였다는 것을 확인 할 수 있다. 이는 Cutting 모드 영역에서 재료 제거 가공이 이루어졌다는 것을 의미한다.

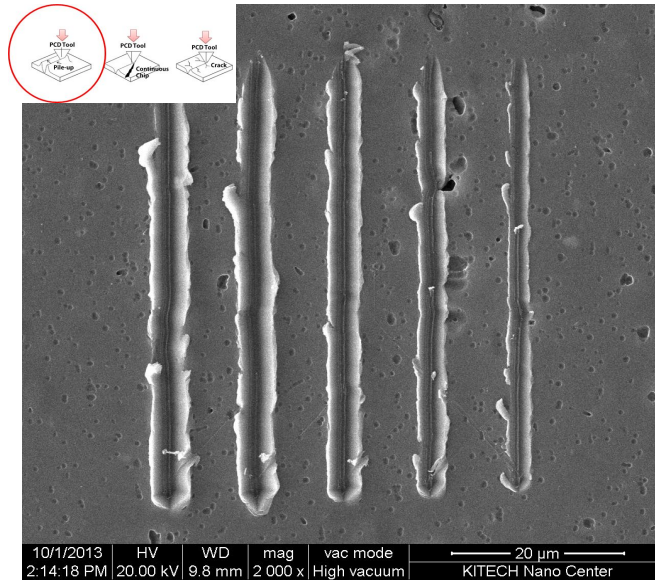


Fig. 22 Scanning electron microscope image of mechanical machined surface of PECP substrate

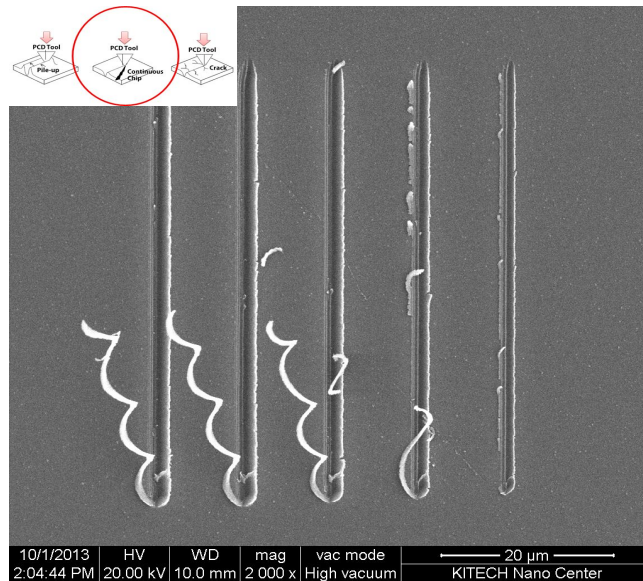


Fig. 23 Scanning electron microscope image of mechanical machined surface of deposited Al substrate



### 3.4 Cold-TNL와 일반적인 TNL과의 가공성 비교

#### 3.4.1 연구방법

TNL의 경우 공구가 가지는 스펙에 따라 가공성의 한계가 정해진다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 본 실험에서는 열전 소자를 활용하여 Cold-TNL 방법을 개발하였다. Cold-TNL은 일반적인 TNL 스테이지에 열전소자를 결합한 후 냉각부에 공작물을 고정시키고 영도 이하의 온도에서 가공을 수행하는 하는 냉각 가공 방법이다. 열전소자는 펠티어 효과를 이용한 전자 냉각이 가능한 소자이며 최근 반도체 소자 공정에서 상당히 중요한 비중을 차지하고 있는 요소이다.

대부분의 구리, 알루미늄, 니켈 등 금속 박막의 경우 연성이 강한 재질로 일반적인 TNL 가공시 절삭 깊이와 폭이 크지 않지만 Cold-TNL로 가공을 하게 되면 금속 공작물 표면의 연성을 감소시키고 취성에 가깝게 하여 두배 이상의 가공 효율을 얻을 수 있는 방법으로 Tip-based nanolithography에서 많은 분야에 적용이 가능하다. Fig. 24는 본 연구에서 소개하는 Cold-TNL의 개략도이다. 열전 소자의 냉각부에 공작물이 위치하게 되고 발열부에 발생하는 열을 방출시키지 않으면 냉각부에 고온의 열이 전달되기 때문에 발열부에는 알루미늄 재질의 방열판과 냉각 시스템을 가동하여 냉각부의 온도를 꾸준히 유지하게 한다.

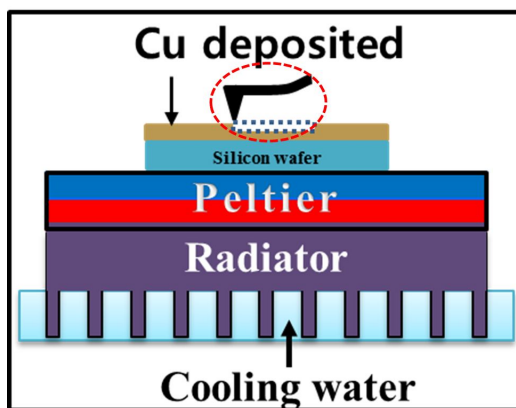


Fig. 24 Schematic diagram of Cold Tribo-nanolithography



### 3.4.2 연구결과

본 실험에서는 절삭 깊이도 200nm이상이고 패턴 주변에 protuberance가 크지 않아 비교적 안정적인 Backward 방향으로 가공하여 Cold-TNL과 일반적인 TNL의 가공성을 비교하였다. Fig. 25은 구리 표면에 일반적인 TNL을 통해 가공한 결과를 25,000배율의 SEM으로 촬영한 결과와 3차원 AFM 이미지, 그리고 라인 프로파일이고 Fig. 26는 Cold-TNL 가공을 한 결과이다. Fig. 25을 보면 4mN의 공구 하중에서는 150nm의 절삭 깊이와 0.7 $\mu$ m의 폭으로 가공된 것을 확인 할 수 있다. 반면 Fig. 26에서도 동일하게 4mN의 하중을 주었지만 Cold-TNL의 경우 370nm의 절삭 깊이와 1.6 $\mu$ m의 폭으로 가공이 되었다.

일반적인 TNL보다 Cold-TNL을 통해 제작된 패턴의 절삭 깊이와 폭이 2배 정도 증가한 것을 확인 할 수 있다. 4mN의 하중뿐만 아니라 3mN, 2mN, 1mN 등 그 이하의 힘에서도 비슷한 가공성 차이를 확인 할 수 있다. 이 때 PCD 공구에 가해지는 하중의 크기가 증가하면 가공된 패턴의 깊이와 폭이 증가하여 하중과 가공성은 비례한다는 것을 알 수 있다. 또한 일반적인 TNL보다 Cold-TNL에서 발생된 칩의 크기와 양이 많이 발견되었다. 이는 구리의 표면이 냉각 스테이지에 의해 온도가 급속히 낮아지면서 구리 특유의 연성이 줄어들고 약간의 취성이 증가하면서 재료 소거 비율이 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 27와 Fig. 28은 실험의 결과를 그래프로 나타낸 그림이다. 공구에 가해지는 일반하중과 가공된 패턴의 깊이와 폭을 확인 할 수 있다. 두 가공 방법 모두 공구에 가해지는 일반 하중의 크기와 패턴의 깊이와 폭은 비례한다는 것을 확인 할 수 있으며 붉은색 선의 Cold-TNL이 검정색 선인 일반적인 TNL보다 가공성이 뛰어나다는 것을 확인 할 수 있다.

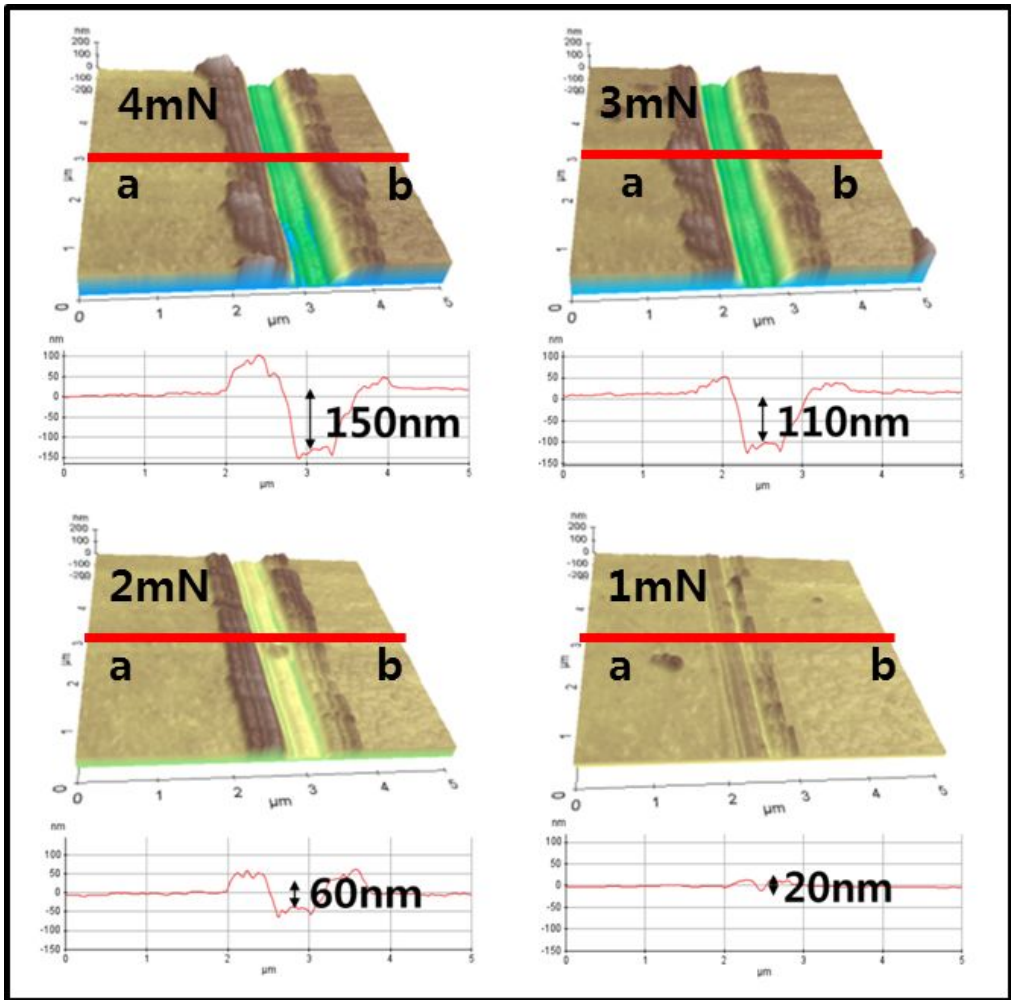


Fig. 25 AFM & SEM image of groove patterns using conventional TNL

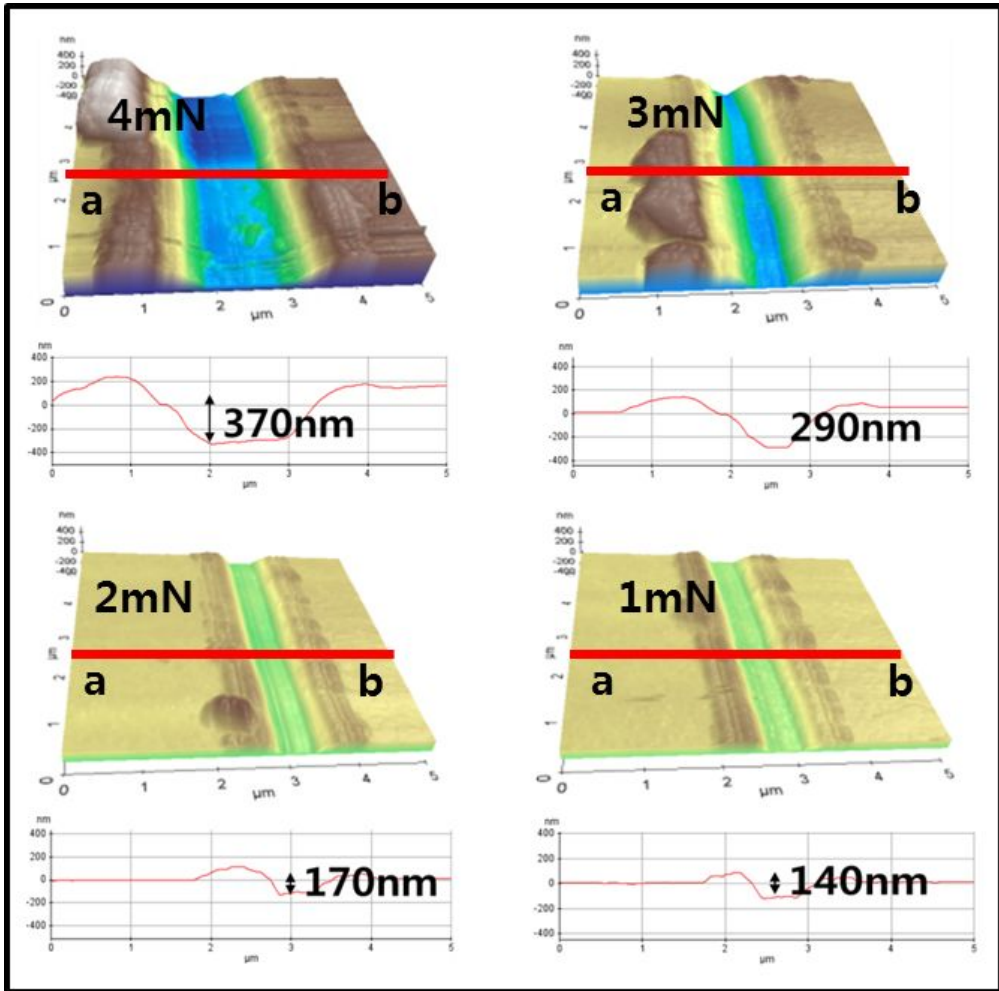


Fig. 26 AFM & SEM image of groove patterns using Cold-TNL

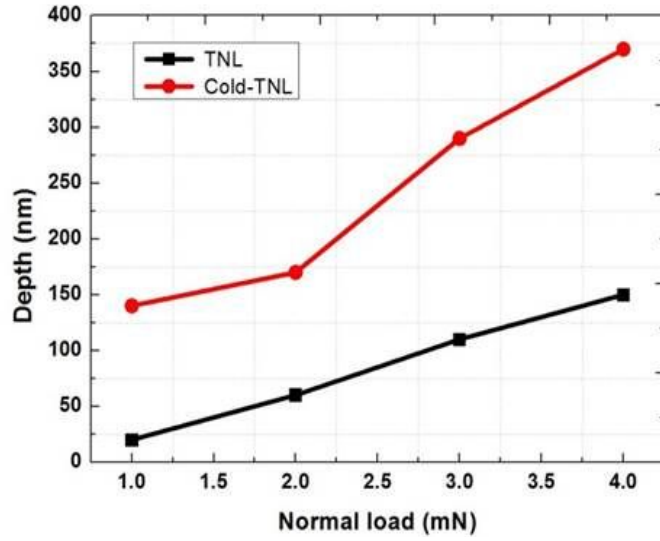


Fig. 27 Relationship between depth of patterns and normal load

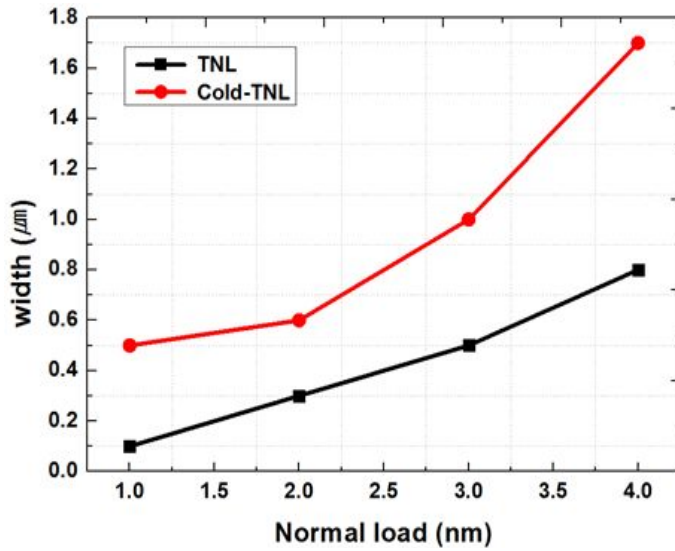


Fig. 28 Relationship between width of patterns and normal load

### 3.4.3 결론

본 연구를 통해 초소형 PCD 공구를 이용하여 AFM 기반의 마이크로 기계가공을 통한 냉각 가공 특성을 확인 할 수 있었다. 일반적인 TNL의 경우 공구의 성능(스프링상수, 휨강성, 길이, 두께 등)에 따라 가공 되는 패턴의 깊이나 폭이 제한적일 수 밖에 없다. 가공력을 증대 시키기 위해서는 실험에서 사용했던 캔틸레버보다 더욱 강한 휨강성을 갖는 캔틸레버를 제작해야하지만, AFM의 캔틸레버 특성상 어느 정도의 힘을 통해 편광을 유도해야 하기 때문에 더 큰 강성의 공구 제작은 불가능하다.

따라서 본 논문에서는 TNL 공구의 가공성 향상을 위해 일반적으로 반도체 공정에서 주로 사용되는 열전소자를 통해 구리 공작물 표면의 온도를 영하로 낮춰 연성을 줄인 후 취성모드에 가깝게 가공을 실시하였다. 그 결과 라인 프로파일을 통해 material removal rate (MRR)가 상당히 증가했다는 것을 확인 할 수 있었다. 실험 결과에서 확인 할 수 있듯이 동일한 공구의 하중에도 불구하고 가공된 패턴의 폭과 깊이가 2배 가까이 증가했다는 것을 확인 할 수 있다. 이는 공구의 스펙(스프링 상수, 경도) 변화 없이 공작물의 온도를 낮춤으로써 공구의 가공성능을 향상 시켰다는 것을 의미한다. 또한 일반적인 TNL로 가공을 했을 때는 패턴 주변의 용기 현상이 크게 일어났지만 Cold-TNL을 활용한 가공에서는 이러한 용기가 크게 줄어들었다는 것을 확인 할 수 있다.

이는 향후 마이크로 몰드 공정에서 마스터로 사용할 때 보다 정확한 패턴 전사가 가능 할 수 있게 되었다. 우리는 위의 실험 과정을 통해 제작된 마이크로 몰드를 이용하여 Soft-lithography의 마스터 몰드로도 활용하였고, 차후 진행될 실험에서는 전기화학 임프린팅의 전극으로 사용하고자 한다. 단순하지만 정밀하고 신속한 TNL 공정을 대량 생산에 적합한 전기화학 임프린팅 방법과 접목시킨다면 기존의 여러 리소그래피보다 고효율, 친환경 나노 가공법이 개발될 것으로 기대된다.

## 제 4 장 결 론

본 연구는 소자의 소형화 및 고집적화 공정에서 발생하는 부대비용의 증가 문제로 인한 집적공정 기술의 한계성 해결을 위한 내용으로, 나노 구조물의 저비용, 대량생산을 위한 공정 개발을 목적으로 수행되었다. AFM 기반의 TNL을 통해 다양한 재료에 나노 구조물을 제작하는 가공 기술과 이를 대량생산이 가능하도록 하기 위한 복합 프로세스로 소프트리소그래피를 접목 시켰다. 기존의 복잡한 공정을 요구하는 리소그래피 공정을 대체 할 수 있는 새로운 기계적 방식의 마이크로/나노 가공 실험으로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) AFM 기반의 Tribo-nanolithography에 의하여 미세구조물을 제작하고, 소프트 리소그래피 기법에 의하여 복제 공정을 수행함으로써 나노 구조물의 저비용 대량복제 공정을 위한 새로운 기법을 제안하였다.

2) Polycrystalline diamond와 고강성 캔틸레버를 이용한 다양한 기관의 스크래치 가공으로 구조물 제작 변수인 공구의 하중은 패턴의 크기와 비례관계임을 확인하였고, 깊이에 비하여 선평이 더욱 민감하게 반응하였음을 확인하였다. 또한 실리콘 웨이퍼, PECP 처리된 알루미늄, 증착된 알루미늄 박막 기관이 가지는 고유의 표면 성질로 인해 TNL 가공 후, 마이크로/나노 단위의 3가지 가공 영역 모드로 분류가 가능하였다.

3) TNL 가공을 위한 알루미늄 플레이트 표면의 상태를 개선하기 위해 펄스 전기 화학 폴리싱 기법을 소개하였고 이를 통해 금속 표면의 평균 거칠기, 화학적으로 안정된 산화층 생성 및 나노 단위의 기계적 가공이 가능한 표면으로 개질을 성공하였다.

4) Tip-based nanolithography (TBN)의 경우 탐침의 경도와 캔틸레버의 형상(캔틸레버의 두께, 폭, 길이)에 따라 스프링 상수가 정해져있고 하중을 가할 수 있는 최대 허용치가 정해져있기 때문에 가공력 역시 공구의 스펙에 따라 한계가 결정된다. 이에 Cold-TNL 기법을 제안하였으며 이를 통해, Conventional-TNL

보다 2배 이상의 가공 성능을 확인 할 수 있었다.

5) 금속 표면의 미세 패턴 제작 공정 확립을 통해 제작된 Cu, Al micro mold를 이용하여 나노 스케일의 펄스 전기 화학 임프린팅 공정을 위한 전극으로의 사용을 제시 할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. Lee, S. K., Lee, K. C. and Lee, S. S., "A simple method for microlens fabrication by the modified LIGA process," Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 12, pp. 334-340, 2002
2. Cheng, X. and Guo, L. J., "A combined nanoimprint and - photolithography patterning technique," Microelectronic Engineering, Vol. 71, pp. 277-282, 2004
3. Craighead, H. G., "10nm linewidth electron beam lithography on GaAs." Applied Physics Letters, Vol.42, pp.38-40, 1983
4. Ehrfeld, W. and Lehr, H., "DEEP X-RAY LITHOGRAPHY FOR THE PRODUCTION OF THREE-DIMENSIONAL MICROSTRUCTURES FROM METALS, POLYMERS AND CERAMICS," Radiation Physics and Chemistry, Vol. 45, pp. 349-365, 1995
5. Richard, J. C., David, R. B., Yves, F. D., John-Bruce, D. G. and Gil, U. L., "Scanning probe microscopy," Current Opinion in Chemical Biology, Vol. 1, pp. 370-377, 1997
6. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. and Weibel E., "Tunneling through a controllable vacuum gap" Apply Physics Letters, Vol. 40 , pp. 178-180, 1982
7. Binnig, G. and Rohrer, H., "Scanning Tunneling Microscopy," Surface Science, Vol. 126, pp. 236-244, 1983
8. Binnig, G. and Quate, C. F., "Atomic Force Microscope," Physical Review Letters, Vol. 56, pp. 930-934, 1986
9. Dai, H. J., Hafner, J. H., Rinzler, A. G., Colbert, D. T. and Smalley, R. E., "Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microscopy," Nature, Vol. 384, pp. 147-50, 1996
10. Hansma, P. K., Elings, V. B., Marti, O. and Bracker, C. E., "Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy: application to biology and technology.," Science, Vol. 242, pp. 209-216, 1988



11. Chen, J. M., Liao, S. W. and Tsai, Y. C., "Electrochemical synthesis of polypyrrole within PMMA nanochannels produced by AFM mechanical lithography," *Synthetic Metals*, Vol. 155, pp. 11–17, 2005
12. Piner, R. D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S.H. and Mirkin, C. A., "Dip-Pen Nanolithography," *Science*, Vol. 29, pp. 661–663, 1999
13. Simeone, F. C., Albonetti, C. and Cavallini, M., "Progress in Micro- and Nanopatterning via Electrochemical Lithography," *The journal of physical chemistry C*, Vol. 113, pp. 18987–18994, 2009
14. Basu, A. S., "Scanning thermal lithography: Maskless, submicron thermochemical patterning of photoresist by ultracompliant probes," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. 22, pp. 3217–3220, 2004
15. Grazulis, L., Tomich, D. H., Eyink, K. G., Walck, S. D., Haas, T. W., Thomas, D. R. and Lampert, W. V., "Mechanical lithography using a single point diamond machining," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, Vol. 16, pp. 1439–1445, 1998
16. Demers, L. M., Ginger, D. S., Park, S. J., Li, Z., Chung, S. W. and Mirkin, C. A., "Direct Patterning of Modified Oligonucleotides on Metals and Insulators by Dip-Pen Nanolithography," *Science*, Vol. 296, pp. 1836–1838, 2002
17. Mohammad A. H. and Mustafizur, R., "Performance analysis of EDM electrode fabricated by localized electrochemical deposition for micro-machining of stainless steel," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 49, pp. 975–986, 2010
18. Martinez, R. V., Martinez, J., Chiesa, M., Garcia, R., Coronado, E., Pinilla-Cienfuegos, E. and Tatay, S., "Large-scale nanopatterning of single proteins used as carriers of magnetic nanoparticles," *Advanced Materials*, Vol. 22, pp. 588–591, 2010
19. Losilla, N. S., Martinez, J. and Garcia, R., "Large area nanoscale patterning of silicon surfaces by parallel local oxidation,"

- Nanotechnology, Vol. 20, pp. 475304(5pp), 2009
20. Chiesa, M., Cardenas P. P., Oton, F., Martinez, J., Mas-Torrent, M., Garcia, F., Alonso, J. C., Rovira, C. and Garcia, R., "Detection of the Early Stage of the Recombinational DNA Repair by Silicon Nanowires," Nano Letters, Vol. 12, pp. 1275-1281, 2012
  21. Lee, J. M. and Park, J. W., "Inter Electrode Gap in Pulse Electrochemical Process for Local Oxidation of (100) Si Wafer," Advanced Science Letters, Vol. 13, pp. 62-65, 2012
  22. Rolf, S., Viola, K., Philippe, A., Gerhard, E., "Electrochemical Micromachining," Science, Vol. 289, pp. 98-101, 2000
  23. Calleja, M., Anguita, J., Garcia, R., Birkelund, K., Pérez-Murano, F. and Dagata, J. A., "Nanometre-scale oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: reproducibility, kinetics and nanofabrication," Nanotechnology, Vol. 10, pp. 34-38, 1999
  24. Sugimura, H. and Nakagiri, N., "Chemical Approach to Nanofabrication: Modifications of Silicon Surfaces Patterned by Scanning Probe Anodization," Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 34, pp. 3406-3411, 1995
  25. Tam, S. C., Loh, N. L., Mah, C. P. A. and Loh, N. H., "Electrochemical polishing of biomedical titanium orificers," Journal of Materials Processing Technology, Vol. 35, pp. 83-91, 1992
  26. Kim, Y. B. and Park, J. W., "Corrosion Rate Evaluation of Pulse Electrochemical Polishing for Stainless Steel," Advanced Science Letters, Vol. 14, pp. 227-230, 2012
  27. Tung, M. P., Tan, F. L., Tien, S. C., Ming, C. L., Fu, H. K. and Chih, P. L., "One-Step Cleaning Solution to Replace the Conventional RCA Two-Step Cleaning Recipe for Pregate Oxide Cleaning," Journal of The Electrochemical Society, Vol. 148, G315-G320, 2001
  28. Werner, K., "The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology," Journal of The Electrochemical Society, Vol. 137, 1887-1892, 1999
  29. Ryuta, J., Morita, E., Tanaka, T. and Shimanuki, Y.,

- "Crystal-Originated Singularities on Si Wafer Surface after SC1 Cleaning," 1. Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 29, pp. 1947-1949, 1990
30. Shenoy, J. N., Chindalore, G. L., Melloch, M. R., Cooper, J. A., Palmour, J. W. and Irvine, K. G., "Characterization and optimization of the SiO<sub>2</sub>/SiC metal-oxide semiconductor interface," Journal of Electronic Materials, Vol. 24, pp. 303-309, 1995
31. Choia, K., Ghosh, S., Lim, J. and Lee, C. M., "Removal efficiency of organic contaminants on Si wafer by dry cleaning using UV/O<sub>3</sub> and ECR plasma," Applied Surface Science, Vol. 206, pp. 355-364, 2003
32. Vos, R., Lux, M., Xu, K., Fyen, W., Kenens, C., Conard, T., Mertens, P., Heyns, M., Hatcher, Z. and Hoffman, M., "Removal of Submicrometer Particles from Silicon Wafer Surfaces Using HF-Based Cleaning Mixtures," 1. Journal of The Electrochemical Society, Vol. 148, G683-G691, 2001
33. Kim, S. H. and Park, J. W., "AFM Based Mechano-Chemical Hybrid Surface Modification Process on PR-Coated Silicon Wafer," Advanced Science Letters, Vol. 13, pp. 193-198, 2012
34. Tello, M. and Garcia, R., "Nano-oxidation of silicon surfaces: Comparison of noncontact and contact AFM methods," Applied Physics Letters, Vol. 79, pp. 424-426, 2001
35. Gomer, R., "Extensions of the Field Emission Fluctuation Method for the Determination of Surface Diffusion Coefficients," Applied Physics A Solids and Surfaces, Vol. 39, pp. 1-8, 1986
36. Jiao, N. D., Wang, Y. C., Xi, N. and Dong Z. L., "AFM based anodic oxidation and its application to oxidative cutting and welding of CNT," Science in China Series E: Technological Sciences, Vol. 52, pp. 3149-3157, 2009
37. Buhler, J., Steiner, F. P. and Baltes, H., "Silicon dioxide sacrificial layer etching in surface micromachining," Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 7, pp. R1-R13, 1997

38. Gwo, S., "Scanningprobeoxidation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> masks for nanoscale lithography, micromachining, and selective epitaxial growth on silicon," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 62, pp. 1673–1687, 2001
39. Zhang, Y. Y., Zhang, J., Luo, G., Zhou, X., Xie, G. Y., Zhu, T. and Liu, Z. F., "Fabrication of silicon–based multilevel nanostructures via scanning probe oxidation and anisotropic wet etching," *Nanotechnology*, Vol. 16, pp. 422–428, 2005
40. Morimoto, K., Araki, K., Yamashita, K., Morita, K. and Niwa, M., "Si nanofabrication using AFM field enhanced oxidation and anisotropic wet chemical etching," *Applied Surface Science*, Vol. 117, pp. 652–659, 1997