(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0098601
(43) 공개일자 2011년09월01일

(51) Int. Cl.
H01L 21/027 (2006.01) *H01L 21/3213* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0101460
(22) 출원일자 2010년10월18일
심사청구일자 2010년10월18일
(30) 우선권주장
1020100018138 2010년02월26일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
이규백
서울특별시 성북구 돈암2동 한진아파트 207동 1101호
이원배
경기도 남양주시 진건읍 용정리 현대아파트 104동 508호
김정숙
대구광역시 북구 대현2동 대현뜨란채 105동 1504호
(74) 대리인
한양특허법인

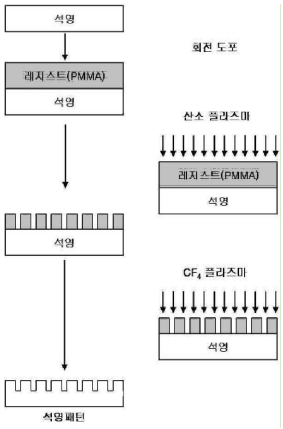
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 마스크 없이 반응성 이온 식각만으로 쉽게 나노 패턴을 형성하는 방법

(57) 요 약

본 발명은 나노 패턴을 형성하는 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 1) 기판 상에 고분자 레지스트를 도포하는 단계, 2) 상기 고분자 레지스트가 도포된 기판에 산소 플라즈마 공정을 수행하여 다음 단계 3)에서 자가 마스크(self-mask) 형성 시 자가 마스크 물질의 부착 선택성을 부여할 수 있는 고분자 모패턴(polymeric mother pattern)을 만드는 단계, 및 3) 불소계 플라즈마 공정을 수행하여 고분자 모패턴에 자가 마스크(self-mask) 물질이 선택적으로 부착되도록 하고 반응성 이온 식각에 의하여 나노 패턴을 제조하는 단계를 포함하는 나노 패턴의 제조방법을 포함한다. 본 발명에 따른 나노 패턴을 형성하는 방법에 따라 포토마스크 및 현상의 단계가 필요 없이 간단한 공정만으로 기판 위에 나노 패턴을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 K2060100000208E010000220
부처명 국제과학기술협력재단
연구관리전문기관 한국과학재단
연구사업명 과학기술국제화사업
연구과제명 (3차년도)다중진단을 위한 나노바이오 센서 카트리지 개발(바텔연구소 유치활용사업)
기여율 1/1
주관기관 한국과학재단
연구기간 2008.07.01 ~ 2009.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

1) 기판 상에 고분자 레지스트를 도포하는 단계,

2) 상기 고분자 레지스트가 도포된 기판에 산소 플라즈마 공정을 수행하여 다음 단계 3)에서 자가 마스크(self-mask) 형성 시 자가 마스크 물질의 부착 선택성을 부여할 수 있는 고분자 모패턴(polymeric mother pattern)을 만드는 단계, 및

3) 불소계 플라즈마 공정을 수행하여 고분자 모패턴에 자가 마스크(self-mask) 물질이 선택적으로 부착되도록 하고 반응성 이온 식각에 의하여 나노 패턴을 제조하는 단계

를 포함하는 나노 패턴의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 1) 단계의 기판은 실리콘 산화물 기판인 것을 특징으로 하는 나노 패턴의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 1) 단계의 고분자 레지스트 형성 이전에 실리콘 산화물을 형성하기 위하여 기판 상에 실리콘 산화막을 성장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 패턴의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 1) 단계의 기판은 석영, 유리, 및 실리콘 웨이퍼로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 패턴의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 1) 단계의 고분자 레지스트는 유기 고분자인 것을 특징으로 하는 나노 패턴의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 3) 단계의 불소계 플라즈마 공정은 CF_4 플라즈마 공정, CHF_3 플라즈마 공정, 및 SF_6 플라즈마 공정으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 나노 패턴의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 3) 단계 이후 패턴 상에 남아 있는 고분자 레지스트 잔류물을 열처리 의해 제거하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 패턴의 제조방법.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 하나의 항의 제조방법으로부터 제조된 것을 특징으로 하는 나노 패턴.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노미터 크기의 반복 미세 구조를 석영, 유리, 실리콘 웨이퍼 등 실리콘 산화물 기판 위에 효과적이면서도 간단한 방법으로 형성하는 기술에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 미세 패턴의 제작은 최근 광 리소그래피가 가지는 막대한 산업적 파급효과에 힘입어 관련기술이 다양하게 개발

되어 왔다. 특히, 패턴의 집적도와 해상도에 있어 매년 놀라운 성장을 거듭하고 있으며, 최근에는 수십~수 나노미터 크기의 패턴도 공업적으로 생산 가능해지는 등 눈부신 발전을 이룬 바 있다. 하지만, 이러한 광 리소그래피 기반의 패턴 제조기술은 정형화된 미세 구조를 정확하게 패턴화하여야 하므로 잘 설계된 마스크가 요구되며, 패턴의 제조단계 단계마다 대형의 시설과 장비를 필요로 하므로, 국내의 경우 삼성, 하이닉스 등의 매머드급 대기업이 주도하는 산업으로 자리잡고 있다. 한편, 이를 대체할 차세대 기술(next generation lithography, NGL)의 개발은 초기의 경우 광 기술의 한계를 뛰어 넘는 고해상도의 패턴 제조에 초점이 맞추어져 있었으나, 오늘날은 간단한 장비만을 이용하여 쉬운 방법으로 나노미터 수준의 패턴을 제조하는 것 또한 중요한 연구목표가 되고 있다. 즉, 목적에 알맞은 적절한 해상도의 패턴을 얼마나 쉽게, 얼마나 큰 면적에, 얼마나 대량으로 제작하여 이를 이용한 응용연구나 기술개발에 이용할 수 있느냐의 여부로 기술개발 구도의 축을 옮기고 있다.

[0003] 알루미늄의 표면을 산 조건 전해 용액에서 양극 산화하면 균일한 육각밀집 형태의 벌집 구조를 가지는 구멍 패턴을 얻을 수 있다. 이 패턴의 간격 및 깊이 등의 물리적 크기는 패턴 제조에 관계된 몇 가지 실험조건을 제어하여 나노미터 수준에서 마이크로미터 수준에까지 조절이 가능하기 때문에 이렇게 얻어진 패턴을 나노 로드나 와이어의 제조에 필요한 템플레이트로 이용하기도 하고, 나노 임프린트 기술 등을 통하여 고분자 평판 위에 원기둥 형태의 패턴을 전사하는데 이용하기도 한다. 또한, 이러한 형태의 다양한 기술로 제조된 나노 패턴들은 그 재료의 물질적 특성, 그리고 제조된 패턴의 형태와 크기에 따라 여러 가지 서로 다른 응용적 가치를 부여할 수 있다. 이를테면 양극 산화된 알루미늄 기판을 임프린트에 의한 고분자 패턴 제작에 이용하거나 및 나노 로드 등과 같은 재료의 제조에 좋은 템플레이트로 이용될 수 있다.

[0004] 이러한 맥락에서, 유리나 석영 등과 같은 재료를 패턴화 하게 되면 각종 나노 물질 및 나노 바이오 물질의 패턴에 대한 연구를 광학적으로 접근할 수 있는 장점을 부여할 수 있다. 뿐만 아니라 패턴의 크기 및 형태를 조절할 수 있다면 빛의 파장에 따라 각기 선별된 선택성을 가지는 표면을 만들 수도 있고, 이를 바탕으로 상용화된 각종 윈도우를 제작할 수도 있다. 그러나, 유리나 석영의 경우 깨지기 쉬운(brittle) 특성을 가지며, 유리 전이 온도(Tg)가 높아서 이를 나노 임프린트 등과 같은 기술에 적용할 수는 없으며, 또한 기존의 광 기술 등을 이용할 경우 감광성 고분자를 도포하여 마스크를 씌우고 이를 다시 현상하는 등의 단계를 거쳐 식각하게 되면 각 단계에서 여러 차례 값비싼 장비의 도입이 요구되고, 이는 그 경제성 측면에서 문제를 재고해 볼 필요가 있다.

[0005] 따라서, 당 기술분야에서는 간단한 공정을 통하여 보다 쉽게 나노미터 수준의 패턴을 제조하는 기술이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명에서는 기존의 광 리소그래피 등에서 요구되는 포토마스크 및 현상의 단계가 필요 없이 간단한 공정만으로 석영, 유리, 실리콘 웨이퍼 등과 같은 실리콘 산화물 기판 위에 나노 패턴을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 이에 본 발명은,

[0008] 1) 기판 상에 고분자 레지스트를 도포하는 단계,

[0009] 2) 상기 고분자 레지스트가 도포된 기판에 산소 플라즈마 공정을 수행하여 다음 단계 3)에서 자가 마스크(self-mask) 형성 시 자가 마스크 물질의 부착 선택성을 부여할 수 있는 고분자 모패턴(polymeric mother pattern)을 만드는 단계, 및

[0010] 3) 불소계 플라즈마 공정을 수행하여 고분자 모패턴에 자가 마스크(self-mask) 물질이 선택적으로 부착되도록 하고 반응성 이온 식각에 의하여 나노 패턴을 제조하는 단계

[0011] 를 포함하는 나노 패턴의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로부터 제조된 나노 패턴을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명으로 간단한 장비와 쉬운 방법으로 석영, 유리, 실리콘 웨이퍼 등과 같은 실리콘 산화물 기판 위에 반복

적인 나노 패턴을 만들어 낼 수 있게 되었다. 이는 저가의 비용으로 미세 구조를 가진 패턴을 쉽게 만들어 낼 수 있음을 의미하며, 특히 패턴의 형성에 의하여 표면적이 크게 증대되면서 나타나는 효과들을 이용하는 각종 응용연구-이를테면 각종 바이오 소자의 개발 등과 같은 분야의 발전에 크게 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명에 따른 나노 패턴의 제조방법의 개략적인 공정도를 나타낸 도이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조한 나노 패턴의 SEM 이미지이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조한 나노 패턴의 SEM 이미지이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조한 나노 패턴의 SEM 이미지이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조한 산소 플라즈마 처리만을 시행한 패턴의 SEM 이미지이다.

도 6은 본 발명에 따른 실시예 5에서 제조한 나노 패턴의 SEM 이미지이다.

도 7은 본 발명에 따른 실시예 6에서 제조한 나노 패턴의 SEM 이미지이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 7에서 제조한 나노 패턴의 SEM 이미지이다.

도 9는 본 발명에 따른 실시예 8에서 제조한 나노 패턴의 SEM 이미지이다.

도 10은 본 발명에 따른 실시예 9에서 제조한 나노 패턴의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하에서, 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다.

[0016] 본 발명에 따른 나노 패턴의 제조방법은 1) 기판 상에 고분자 레지스트를 도포하는 단계, 2) 상기 고분자 레지스트가 도포된 기판에 산소 플라즈마 공정을 수행하여 다음 단계 3)에서 자가 마스크(self-mask) 형성 시 자가 마스크 물질의 부착 선택성을 부여할 수 있는 고분자 모패턴(polymeric mother pattern)을 만드는 단계, 및 3) 불소계 플라즈마 공정을 수행하여 고분자 모패턴에 자가 마스크(self-mask) 물질이 선택적으로 부착되도록 하고 반응성 이온 식각에 의하여 나노 패턴을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 명세서에 있어서 상기 나노 패턴은 1~500의 나노구조물 직경을 갖는 패턴을 의미하는 것으로 한다.

[0018] 본 발명에 따른 나노 패턴의 제조방법에 있어서, 산소 플라즈마에 의하여 초기 기본 패턴에 형성되는 것은 기판의 재질과 상관이 없으므로 상기 1) 단계의 기판은 특별히 제한되는 것은 아니나, 실리콘 산화물 기판인 것이 바람직하다. 상기 실리콘 산화물 기판으로는 석영, 유리 또는 실리콘 웨이퍼 등을 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명에 따른 나노 패턴의 제조방법에 있어서, 상기 1) 단계의 고분자 레지스트는 유기고분자로 산소 플라즈마에 의하여 식각되는 각종 고분자 레지스트를 포함한다. 대표적으로 분자량 50,000~2,000,000 사이의 도포 두께 50~2000인 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA) 계열의 고분자, 폴리스티렌 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0020] 상기 1) 단계에서 기판 상에 고분자 레지스트를 형성하는 방법은 당 기술분야에 알려진 방법을 이용할 수 있고, 예컨대 2500~4000rpm 의 회전수를 갖는 회전 도포법을 이용할 수 있으나 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0021] 기존에 알려진 마스크없이 나노패턴을 제조하는 기술은 불소계 플라즈마 만을 이용하여 실리콘 산화물 기판 등에 컬럼 형태의 패턴을 곧바로 얻어내는 것으로 반복구조의 크기, 간격, 높이의 조절이 용이하지 않은 단점을 가지고 있다. 이에 반하여 본 발명에 따른 나노 패턴의 제조방법에 있어서는, 상기 2) 단계에서 고분자 레지스트가 형성된 기판에 산소 플라즈마 공정을 수행하여 상기 3) 단계에서 형성되는 자가 마스크(self-mask) 물질의 부착 선택성을 부여할 수 있는 고분자 모패턴(polymeric mother pattern)을 만드는 단계를 포함한다. 이는 산소 플라즈마 공정을 통하여 반응성 이온에 의한 식각이 일어나는 동시에 일부 화학종들이 다시금 기판 표면에 안착되어, 그 결과적으로 선택적 마스킹 효과를 유발하게 되고, 자가 마스크(self-mask)를 형성하게 되는 것이다. (삭제예정) 그러므로 다음 단계에서 이용되는 플라즈마의 종류를 이용되는 기판에 적절하게 바꾸어 선택하면 특정 물질로 구성된 기판에 구애되지 않고 다양한 기판에 대하여 본 발명을 적용할 수 있게 된다.

[0022] 이 후, 상기 3) 단계는 불소계 플라즈마 공정을 수행하여 패턴을 형성하는 단계로서, 상기 2) 단계에서 형성된 고분자 모패턴에 자가 마스크 물질이 부착되어 형성된 자가 마스크(self-mask)에 의해 최종 패턴의 형태는 비록

불규칙할 수 있으나, 그 크기의 균일성이 나노미터 수준에서 유지되는 반복적인 패턴을 형성할 수 있다.

[0023] 상기 3) 단계의 불소계 플라즈마 공정으로는 CF_4 플라즈마 공정, CHF_3 플라즈마 공정, SF_6 플라즈마 공정 등을 이용할 수 있다.

[0024] 본 발명에 따른 나노 패턴의 제조방법은 상기 산소 플라즈마 공정 또는 불소계 플라즈마 공정 수행시 플라즈마 노출조건 등을 적절히 조절하여 최종적으로 형성되는 패턴의 크기, 간격 등을 조절할 수 있다.

[0025] 본 발명에 따른 나노 패턴의 제조방법은 상기 3) 단계 이후 패턴 상에 남아 있는 고분자 레지스트 잔류물을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 고분자 레지스트 잔류물의 제거는 700~1100 정도의 고온 열처리 등을 이용하여 수행할 수 있으며 용매를 이용한 방법은 효과적이지 않다.

[0026] 본 발명에 따른 나노 패턴의 제조방법에 있어서, 상기 1) 단계의 기판이 실리콘 웨이퍼인 경우에는 3) 단계의 식각 플라즈마의 종류와 연관하여, 상기 실리콘 웨이퍼 상에 고분자 레지스트를 형성하기 이전에 상기 실리콘 웨이퍼 상에 추가적인 실리콘 산화막을 성장시키는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명에 따른 나노 패턴의 제조방법의 개략적인 공정도를 하기 도 1에 나타내었다.

[0028] 본 발명에 따른 나노 패턴의 제조방법은 기존의 광 리소그래피 등에서 요구되는 포토마스크 및 현상의 단계가 필요 없이 간단한 공정만으로 기판 위에 나노 패턴을 제조할 수 있는 특징이 있다.

[0029] 또한, 본 발명은 또한, 상기 제조방법으로부터 제조된 나노 패턴을 제공한다.

[0030] 본 발명에 따른 나노 패턴은 저가의 비용으로 미세 구조를 가진 패턴을 쉽게 만들어 낼 수 있으므로, 특히 패턴의 형성에 의하여 표면적이 크게 증대되면서 나타나는 효과들을 이용하는 각종 응용연구-이를테면 각종 바이오 소자의 개발이나 나노 패턴에 대한 세포 반응 연구 등과 같이 값싸고 빠른 방법으로 나노 패턴을 제조하여 이용해야 하는 분야의 발전에 크게 기여할 수 있다.

[0031] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 보호범위가 하기 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[0032] **<실시예>**

[0033] **<실시예 1> 석영 기판 위에 형성된 자가 마스크(self-masking) 패턴 제조**

[0034] 1) 석영 기판을 적당한 크기(약 2×2㎠)로 자른 뒤 이를 피라나 용액(pirahna solution, 진한 황산 및 35% 과산화수소의 부피 비 2 : 1 혼합 용액)에 넣어 20분 동안 유지하였다.

[0035] 2) 이 기판을 이온이 제거된 초순수로 잘 세척해 준 뒤 질소 기체를 이용하여 건조시켰다.

[0036] 3) 다시 170℃ 온도조건에서 1분간 가열해 주었다.

[0037] 4) Microchem 495 PMMA A8을 기판 위에 회전 도포하였다. 회전 도포 조건은 500rpm 5초 후, 4,000rpm 25초이다.

[0038] 5) 도포 직후 다시 170℃ 온도조건에서 30분간 가열해 주었다.

[0039] 6) 다음과 같은 조건에서 O_2 플라즈마에 노출시켰다.

[0040] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0041] - RF power: 250W

[0042] - Flow rate: 40sccm

[0043] - Working pressure: 40mTorr

[0044] - Exposing time: 1min.

[0045] 7) 연이어 다음과 같은 조건에서 CF_4 플라즈마에 노출시켰다.

[0046] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0047] - RF power: 250W

[0048] - Flow rate: 40sccm

[0049] - Working pressure: 40mTorr

[0050] - Exposing time: 5min.

[0051] 8) 기판을 챔버에서 꺼내어 액상의 에틸아세테이트(Ethylacetate, EA)에 넣고 13시간 동안 유지하였다.

[0052] 9) 흐르는 아세톤으로 5분간 닦아주고 DIW로 씻어준 뒤 질소 기체로 잘 말려주었다.

[0053] 10) 노(furnace)를 이용하여 1,000℃ 1시간 동안 가열하였다.

[0054] 11) 피라나 용액(piranha solution)에 10분간 노출하고 이를 DIW(deionized water)로 잘 세척(washing)하였다.

[0055] 12) SEM 이미지를 확인하고, 이를 하기 도 2에 나타내었다.

[0056] **<실시예 2> 석영 기판 위에 형성된 자가 마스크(self-masking) 패턴의 원소분석**

[0057] 1) 석영 기판을 적당한 크기(약 2×2㎠)로 자른 뒤 이를 피라나 용액(pirahna solution, 진한 황산 및 35% 과산화수소의 부피 비 2 : 1 혼합 용액)에 넣어 20분 동안 유지하였다.

[0058] 2) 이 기판을 이온이 제거된 초순수로 잘 세척해 준 뒤 질소 기체를 이용하여 건조시켰다.

[0059] 3) 다시 170℃ 온도조건에서 1분간 가열해 주었다.

[0060] 4) Microchem 495 PMMA A8을 기판 위에 회전 도포하였다. 회전 도포 조건은 500rpm 5초 후, 4,000rpm 25초이다.

[0061] 5) 도포 직후 다시 170℃ 온도조건에서 30분간 가열해 주었다.

[0062] 6) 다음과 같은 조건에서 O_2 플라즈마에 노출시켰다.

[0063] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0064] - RF power: 250W

[0065] - Flow rate: 40sccm

[0066] - Working pressure: 40mTorr

[0067] - Exposing time: 1min.

[0068] 7) 연이어 다음과 같은 조건에서 CF_4 플라즈마에 노출시켰다.

[0069] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0070] - RF power: 250W

[0071] - Flow rate: 40sccm

[0072] - Working pressure: 40mTorr

[0073] - Exposing time: 10min.

[0074] 8) 기판을 챔버에서 꺼내어 액상의 에틸아세테이트(Ethylacetate, EA)에 넣고 13시간 동안 유지하였다.

[0075] 9) 흐르는 아세톤으로 5분간 닦아주고 DIW로 씻어준 뒤 질소 기체로 잘 말려주었다.

[0076] 10) 노(furnace)를 이용하여 1,000℃ 1시간 동안 가열하였다.

[0077] 11) 피라나 용액(piranha solution)에 10분간 노출하고 이를 DIW(deionized water)로 잘 세척(washing)하였다.

[0078] 12) 패턴 표면의 원소 분석을 실시하였다. 하기 표 1에 WDS(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 패턴 표면과 석영 표준기판에 대하여 실시한 원소 분석 결과를 정리하였다.

표 1

[0079]

	C_{1s} (%)	O_{1s} (%)	F_{1s} (%)	Si_{2p} (%)
석영	7.06	62.78	0.19	29.97
A8 도포된 석영	73.13	26.87	0	0
O_2 플라즈마 1분 처리	33.63	44.73	7.07	14.57
CF_4 플라즈마 10분 처리	37.82	24.34	30.33	7.52
EA용액으로 세척	35.52	26.7	27.51	10.27
1,000 열처리	9.75	63.04	0.16	27.05

[0080] 상기 표 1의 결과로부터, 본 발명에 따른 패턴 표면은 탄소가 거의 존재하지 않으며, 그 함량이 표준기판과 크게 다르지 않은 것으로 보아 도 2에 제시된 패턴은 레지스트 물질이 존재하지 않는 순수한 석영 패턴임을 알 수 있다.

[0081] **<실시예 3> 회전 도포 효과**

[0082] 1) 석영 기판을 적당한 크기(약 2×2㎠)로 자른 뒤 이를 피라나 용액(pirahna solution, 진한 황산 : 35% 과산화수소 2 : 1의 혼합 용액)에 넣어 20분간 유지하였다.

[0083] 2) 이온이 제거된 초순수로 잘 세척해 준 뒤 질소 기체를 이용하여 건조시켰다.

[0084] 3) 다시 170℃ 온도조건에서 1분간 가열해 주었다.

[0085] 4) Microchem 495 PMMA A8을 500rpm 5초, 2,500rpm 25초의 조건으로 회전 도포하였다.

[0086] 5) 도포 직후 다시 170℃ 온도조건에서 30분간 가열해 주었다.

[0087] 6) 다음과 같은 조건에서 O_2 플라즈마에 노출시켰다.

[0088] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0089] - RF power: 250W

[0090] - Flow rate: 40sccm

[0091] - Working pressure: 40mTorr

[0092] - Exposing time: 1min.

[0093] 7) 연이어 이 기판을 다음과 같은 조건에서 CF_4 플라즈마에 노출시켰다.

[0094] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0095] - RF power: 250W

[0096] - Flow rate: 40sccm

[0097] - Working pressure: 40mTorr

[0098] - Exposing time: 5min.

[0099] 8) 기판을 챔버에서 꺼내어 액상의 에틸아세테이트(Ethylacetate, EA)에 넣고 13시간 동안 유지하였다.

[0100] 9) 흐르는 아세톤으로 5분간 닦아주고 DIW로 씻어준 뒤 질소 기체로 잘 말려주었다.

[0101] 10) SEM 이미지를 확인하였다. 하기 도 3에 해당 이미지를 제시하였다. 이 결과에 의하면 회전 도포 조건에 따라 결과 패턴의 간격이 서로 다르게 나타나는 것을 알 수 있다.

[0102] **<실시예 4> 반응성 이온 기체의 흐름율에 의한 효과**

[0103] 1) 석영 기판을 적당한 크기(약 2×2㎠)로 자른 뒤 이를 피라나 용액(pirahna solution, 진한 황산 : 35% 과산화수소 2 : 1의 혼합 용액)에 넣어 20분간 유지하였다.

[0104] 2) 이온이 제거된 초순수로 잘 세척해 준 뒤 질소 기체를 이용하여 건조시켰다.

[0105] 3) 다시 170℃ 온도조건에서 1분간 가열해 주었다.

[0106] 4) Microchem 495 PMMA A8을 이 기판에 회전 도포하였다. 회전 도포 조건은 500rpm 5초, 4,000rpm 25초이다.

[0107] 5) 도포 직후 기판을 다시 170℃ 온도조건에서 30분간 가열해 주었다.

[0108] 6) 다음과 같은 조건에서 O_2 플라즈마에 노출시켰다.

[0109] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0110] - RF power: 250W

[0111] - Flow rate: 30sccm

[0112] - Working pressure: 40mTorr

[0113] - Exposing time: 1min.

[0114] 7) 연이어 다음과 같은 조건에서 CF_4 플라즈마에 노출시켰다.

[0115] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0116] - RF power: 250W

[0117] - Flow rate: 30sccm

[0118] - Working pressure: 40mTorr

[0119] - Exposing time: 5min.

[0120] 8) 에틸아세테이트(Ethylacetate, EA)에 넣고 13시간 동안 유지하였다.

[0121] 9) 기판을 꺼내어 흐르는 아세톤으로 5분간 닦아주고 DIW로 씻어준 뒤 질소 기체로 잘 말려주었다.

[0122] 10) SEM 이미지를 확인하였다. 하기 도 4에 해당 이미지를 제시하였다. 이 결과에 의하면 주입되는 반응성 이온 기체의 흐름율(flow rate)에 따라 결과 패턴의 간격이 서로 다르게 나타나는 것을 알 수 있는데, 상기 반응성 이온 기체의 흐름율(flow rate)가 낮을수록 더 크고 패턴의 윗부분이 부드러운 결과물이 얻어진다.

[0123] **<실시예 5> 산소 플라즈마 노출시간에 대한 의존도**

[0124] 1) 석영 기판을 적당한 크기(약 2×2㎠)로 자른 뒤 이를 피라나 용액(pirahna solution, 진한 황산 : 35% 과산화수소 2 : 1의 혼합용액)에 넣어 20분간 유지하였다.

[0125] 2) 이온이 제거된 초순수로 잘 세척해 준 뒤 질소 기체를 이용하여 건조시킨다.

[0126] 3) 다시 170℃ 온도조건에서 1분간 가열해 주었다.

[0127] 4) Microchem 495 PMMA A8을 이 기판에 회전 도포하였다. 회전 도포 조건은 500rpm 5초, 4,000rpm 25초이다.

[0128] 5) 도포 직후 기판을 다시 170℃ 온도조건에서 30분간 가열해 주었다.

[0129] 6) 다음과 같은 조건에서 O_2 플라즈마에 노출시켰다.

[0130] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0131] - RF power: 250W

[0132] - Flow rate: 40sccm

[0133] - Working pressure: 40mTorr

[0134] - Exposing time: 15sec, 1min.

[0135] 7) SEM 이미지를 확인하였다. 하기 도 5에 해당 이미지를 제시하였다. 이 결과에 의하면 산소 플라즈마에 노출되는 시간에 따라 결과 마스크 패턴의 간격이 서로 다르게 나타나는 것을 알 수 있는데, 노출시간이 짧을수록 더 간격이 짧은 결과물이 얻어진다. 이로부터 산소 플라즈마 노출 단계에서 자기 마스크 패턴들이 집합체를 이루는 현상이 일어나는 것으로 생각할 수 있다.

[0136] **<실시예 6> CF_4 플라즈마 노출시간에 따른 식각 과정의 모니터링**

[0137] 1) 석영 기판을 적당한 크기(약 2×2㎠)로 자른 뒤 이를 피라나 용액(pirahna solution, 진한 황산 : 35% 과산화수소 2 : 1의 혼합용액)에 넣어 20분간 유지하였다.

[0138] 2) 이온이 제거된 초순수로 잘 세척해 준 뒤 질소 기체를 이용하여 건조시켰다.

[0139] 3) 다시 170℃ 온도조건에서 1분간 가열해 주었다.

[0140] 4) Microchem 495 PMMA A8을 이 기판에 회전 도포하였다. 회전 도포 조건은 500rpm 5초, 4,000rpm 25초이다.

[0141] 5) 도포 직후 기판을 다시 170℃ 온도조건에서 30분간 가열해 주었다.

[0142] 6) 다음과 같은 조건에서 O_2 플라즈마에 노출시켰다.

[0143] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0144] - RF power: 250W

[0145] - Flow rate: 30sccm

[0146] - Working pressure: 40mTorr

[0147] - Exposing time: 1min.

[0148] 7) 연이어 다음과 같은 조건에서 CF_4 플라즈마에 노출시켰다.

[0149] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0150] - RF power: 250W

[0151] - Flow rate: 30sccm

[0152] - Working pressure: 40mTorr

[0153] - Exposing time: 0, 1, 2, 4min.

[0154] 8) 액상의 에틸아세테이트(Ethylacetate, EA)에 넣고 13시간 동안 유지하였다.

[0155] 9) 흐르는 아세톤으로 5분간 닦아주고 DIW로 씻어준 뒤 질소 기체로 잘 말려주었다.

[0156] 10) SEM 이미지를 확인하였다. 하기 도 6에 나타낸 바와 같이 노출시간에 따라 순차적으로 식각이 이루어지는 것을 알 수 있다.

[0157] **<실시예 7> 다른 종류의 레지스트 이용에 관한 패턴 제조결과 1**

[0158] 1) 석영 기판을 적당한 크기(약 2×2㎠)로 자른 뒤 이를 피라나 용액(pirahna solution, 진한 황산 및 35% 과산화수소의 부피 비 2 : 1 혼합용액)에 넣어 20분 동안 유지하였다.

[0159] 2) 이 기판을 이온이 제거된 초순수로 잘 세척해 준 뒤 질소 기체를 이용하여 건조시켰다.

[0160] 3) 다시 170Å℃ 온도조건에서 1분간 가열해 주었다.

[0161] 4) Microchem 950 PMMA A11을 기판 위에 회전 도포하였다. 회전 도포 조건은 500rpm 5초 후 4,000rpm 25초이다.

[0162] 5) 도포 직후 다시 170℃ 온도조건에서 30분간 가열해 주었다.

[0163] 6) 다음과 같은 조건에서 O_2 플라즈마에 노출시켰다.

[0164] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0165] - RF power: 250W

[0166] - Flow rate: 40sccm

[0167] - Working pressure: 40mTorr

[0168] - Exposing time: 1min.

[0169] 7) 연이어 다음과 같은 조건에서 CF_4 플라즈마에 노출시켰다.

[0170] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0171] - RF power: 250W

[0172] - Flow rate: 40sccm

[0173] - Working pressure: 40mTorr

[0174] - Exposing time: 5min.

[0175] 8) 기판을 챔버에서 꺼내어 액상의 에틸아세테이트(Ethylacetate, EA)에 넣고 13시간 동안 유지하였다.

[0176] 9) 흐르는 아세톤으로 5분간 닦아주고 DIW로 씻어준 뒤 질소 기체로 잘 말려주었다.

[0177] 10) 노(furnace)를 이용하여 1,000℃ 1시간 동안 가열하였다.

[0178] 11) 피라나 용액(piranha solution)에 10분간 노출하고 이를 DIW로 잘 세척(washing) 하였다.

[0179] 12) SEM 이미지를 확인하였고, 이를 하기 도 7에 나타내었다. 이와 같은 실시예에 의하여 얻어진 패턴은 레지스트 물질이 다소 두껍게 형성되는 만큼 식각 후 남아 있는 패턴의 깊이 또한 깊다. 아울러 패턴의 윗 모양 역시 A8을 이용했을 때와는 다소 상이한 것을 확인할 수 있는데, 이는 레지스트가 두껍게 코팅되어 있어 나타나는 효과로 생각할 수 있다.

[0180] **<실시예 8> 다른 종류의 레지스트 이용에 관한 패턴 제조결과 2**

[0181] 1) 석영 기판을 적당한 크기(약 2×2㎠)로 자른 뒤 이를 피라나 용액(pirahna solution, 진한 황산 및 35% 과산화수소의 부피 비 2 : 1 혼합용액)에 넣어 20분 동안 유지하였다.

[0182] 2) 이 기판을 이온이 제거된 초순수로 잘 세척해 준 뒤 질소 기체를 이용하여 건조시켰다.

[0183] 3) 다시 170℃ 온도조건에서 1분간 가열해 주었다.

[0184] 4) Microchem 950 PMMA A2를 기판 위에 회전 도포하였다. 회전 도포 조건은 500rpm 5초 후 4,000rpm 25초이다.

[0185] 5) 도포 직후 다시 170℃ 온도조건에서 30분간 가열해 주었다.

[0186] 6) 다음과 같은 조건에서 O_2 플라즈마에 노출시켰다.

[0187] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0188] - RF power: 250W

[0189] - Flow rate: 40sccm

[0190] - Working pressure: 40mTorr

[0191] - Exposing time: 1min.

[0192] 7) 연이어 다음과 같은 조건에서 CF_4 플라즈마에 노출시켰다.

[0193] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0194] - RF power: 250W

[0195] - Flow rate: 40sccm

[0196] - Working pressure: 40mTorr

[0197] - Exposing time: 5min.

[0198] 8) 기판을 챔버에서 꺼내어 액상의 에틸아세테이트(Ethylacetate, EA)에 넣고 13시간 동안 유지하였다.

[0199] 9) 흐르는 아세톤으로 5분간 닦아주고 DIW로 씻어준 뒤 질소 기체로 잘 말려주었다.

[0200] 10) 노(furnace)를 이용하여 1,000℃ 1시간 동안 가열하였다.

[0201] 11) 피라나 용액(piranha solution)에 10분간 노출하고 이를 DIW로 잘 세척(washing) 하였다.

[0202] 12) SEM 이미지를 확인하였고, 이를 하기 도 8에 나타내었다.

[0203] **<실시예 9> 다른 종류의 레지스트 이용에 관한 패턴 제조결과 3**

[0204] 1) 석영 기판을 적당한 크기(약 2×2㎠)로 자른 뒤 이를 피라나 용액(pirahna solution, 진한 황산 및 35% 과산화수소의 부피 비 2 : 1 혼합용액)에 넣어 20분 동안 유지하였다.

[0205] 2) 이 기판을 이온이 제거된 초순수로 잘 세척해 준 뒤 질소 기체를 이용하여 건조시켰다.

[0206] 3) 다시 170℃ 온도조건에서 1분간 가열해 주었다.

[0207] 4) Microchem 950 PMMA A9를 기판 위에 회전 도포하였다. 회전 도포 조건은 500rpm 5초 후 4,000rpm 25초이다.

[0208] 5) 도포 직후 다시 170℃ 온도조건에서 30분간 가열해 주었다.

[0209] 6) 다음과 같은 조건에서 O_2 플라즈마에 노출시켰다.

[0210] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0211] - RF power: 250W

[0212] - Flow rate: 40sccm

[0213] - Working pressure: 40mTorr

[0214] - Exposing time: 1min.

[0215] 7) 연이어 다음과 같은 조건에서 CF_4 플라즈마에 노출시켰다.

[0216] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0217] - RF power: 250W

[0218] - Flow rate: 40sccm

[0219] - Working pressure: 40mTorr

[0220] - Exposing time: 5min.

[0221] 8) 기판을 챔버에서 꺼내어 액상의 에틸아세테이트(Ethylacetate, EA)에 넣고 13시간 동안 유지하였다.

[0222] 9) 흐르는 아세톤으로 5분간 닦아주고 DIW로 씻어준 뒤 질소기체로 잘 말려준다.

[0223] 10) 노(furnace)를 이용하여 1,000℃ 1시간 동안 가열하였다.

[0224] 11) 피라나 용액(piranha solution)에 10분간 노출하고 이를 DIW로 잘 세척(washing) 하였다.

[0225] 12) SEM 이미지를 확인하였고, 이를 도 9에 나타내었다.

[0226] **<실시예 10> 다른 종류의 기판에 관한 패턴 제조결과**

[0227] 1) 실리콘 웨이퍼 기판을 적당한 크기(약 2×2㎠)로 자른 뒤 이를 피라나 용액(pirahna solution, 진한 황산 및 35% 과산화수소의 부피 비 2 : 1 혼합용액)에 넣어 20분 동안 유지하였다.

[0228] 2) 이 기판을 이온이 제거된 초순수로 잘 세척해 준 뒤 질소 기체를 이용하여 건조시켰다.

[0229] 3) 노(furnace)에 넣어 실리콘 산화막의 두께가 100㎛가 될 때까지 산화막을 성장시켰다.

[0230] 4) Microchem 495 PMMA A8을 기판 위에 회전 도포하였다. 회전 도포 조건은 500rpm 5초 후 4,000rpm 25초이다.

[0231] 5) 도포 직후 다시 170℃ 온도조건에서 30분간 가열해 주었다.

[0232] 6) 다음과 같은 조건에서 O_2 플라즈마에 노출시켰다.

[0233] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0234] - RF power: 250W

[0235] - Flow rate: 40sccm

[0236] - Working pressure: 40mTorr

[0237] - Exposing time: 1min.

[0238] 7) 연이어 다음과 같은 조건에서 CF_4 플라즈마에 노출시켰다.

[0239] - Base Pressure: 5×10^{-5} Torr

[0240] - RF power: 250W

[0241] - Flow rate: 40sccm

[0242] - Working pressure: 40mTorr

[0243] - Exposing time: 5min.

[0244] 8) 기판을 챔버에서 꺼내어 액상의 에틸아세테이트(Ethylacetate, EA)에 넣고 13시간 동안 유지하였다.

[0245] 9) 흐르는 아세톤으로 5분간 닦아주고 DIW로 씻어준 뒤 질소 기체로 잘 말려주었다.

[0246] 10) 노(furnace)를 이용하여 1,000℃ 1시간 동안 가열하였다.

[0247] 11) 피라나 용액(piranha solution)에 10분간 노출하고 이를 DIW로 잘 세척(washing) 하였다.

[0248] 12) SEM 이미지를 확인하였고, 이를 하기 도 10에 나타내었다. 이와 같은 실시예에 의하여 얻어진 패턴은 기판은 실리콘 웨이퍼이지만 실리콘 산화막을 인위적으로 성장시켰으므로 그 표면의 화학적 조성은 석영 기판과 유사한 실리콘 산화막으로 이루어져 있다. 따라서, 본 발명에서 제시한 공정 조건에 의하여 도 8에서와 같은 나노 패턴을 제조할 수 있었다. 즉, 본 발명은 실리콘 산화물로 이루어진 표면에 대하여 일반적으로 적용할 수 있는 것이다.

[0249] **<실시예 11> 석영 패턴에 형광신호 감도확인**

[0250] 1) 실시예 1에서 제조한 석영 패턴 기판을 황산과 과산화수소(35%)의 7 : 3(부피비) 혼합 용액인 피라나 용액에 넣었다.

[0251] 2) 10분 뒤 석영 패턴을 꺼내어 DIW로 잘 씻어준 뒤 질소 기체로 말려 주었다.

[0252] 3) 석영 패턴을 질소 기체가 충진된 글로브 박스에 넣고 1mM 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-Aminopropyltriethoxysilane, APS) 용액에 담그었다.

[0253] 4) 1시간 뒤 석영 패턴을 꺼내어 n-헥산(n-hexane)으로 잘 세척하고 글로브 박스에서 꺼냈다.

[0254] 5) 1mM의 NHS-biotin (DMSO/PBS)에 석영 패턴을 담그었다.

[0255] 6) 6시간 후 꺼내어 DMSO, PBS washing으로 잘 세척하였다.

[0256] 7) Fluorescein isothiocyanate(FITC)가 연결된 아비딘(avidin)을 PBS 용액(600nM)에 담그었다.

[0257] 8) 3시간 뒤 꺼내어 PBST, PBS으로 잘 세척하였다.

[0258] 9) 상기 1) ~ 8)에 해당하는 과정을 패턴이 없는 평판 석영 웨이퍼를 이용하여 수행하였다.

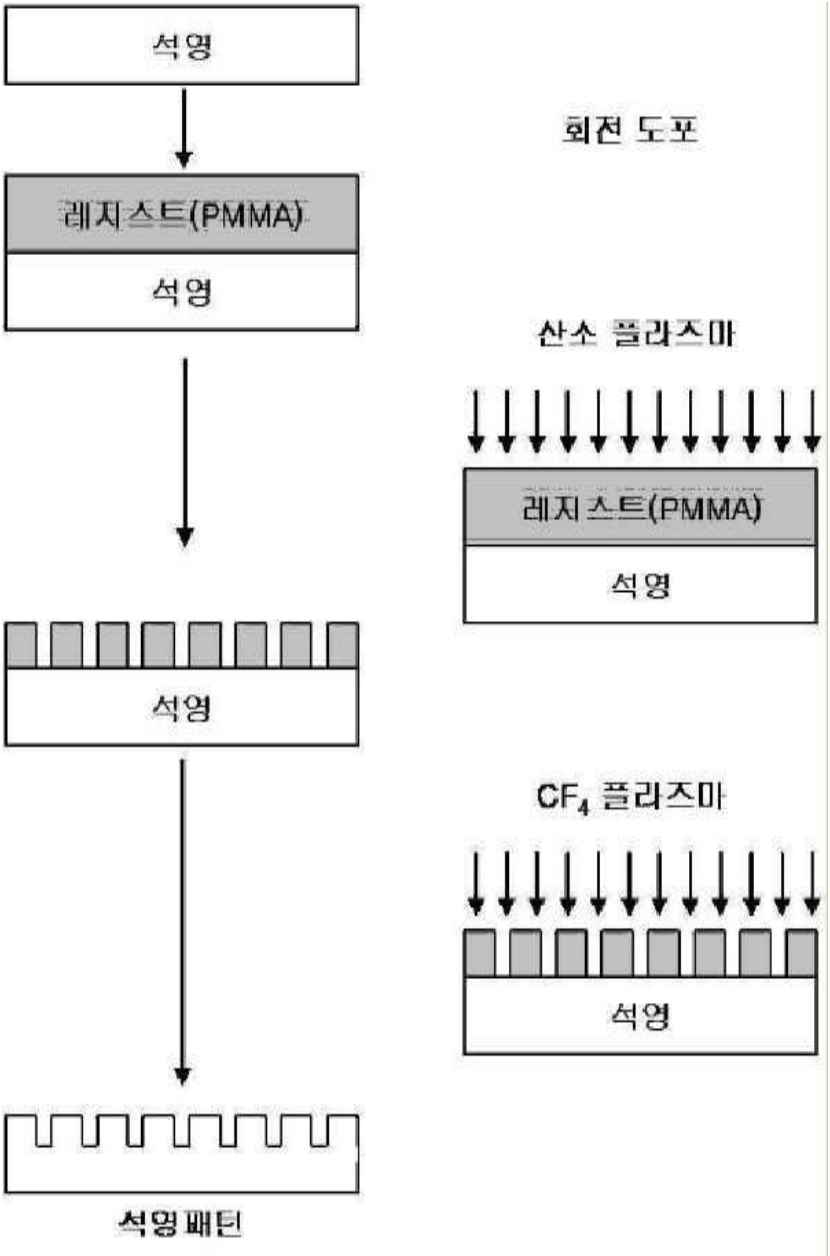
[0259] 10) 상기 1) ~ 2) 및 5) ~ 8)에 해당하는 과정을 패턴이 없는 평판 석영 웨이퍼를 이용하여 수행하였다.

[0260] 11) 이와 같은 과정으로 만들어진 세 가지 시료에 대하여 마이크로플레이트 리더(Microplate reader)를 이용하여 형광 신호를 확인하였다. 그 결과 석영 기판에 FITC를 붙인 경우에 비하여 APS로 개질한 경우 4배, 패턴화된 기판을 APS로 개질한 경우 약 14 ~ 15배에 이르는 높은 형광 세기를 관찰할 수 있었다. 이는 본 발명을 이용하여 제조된 석영 패턴의 표면적 증가에 따른 결과로, 본 발명의 결과 패턴을 바이오 센서로 이용할 경우 매우 높은 감지 효율을 기대할 수 있음을 보여주는 것이다.

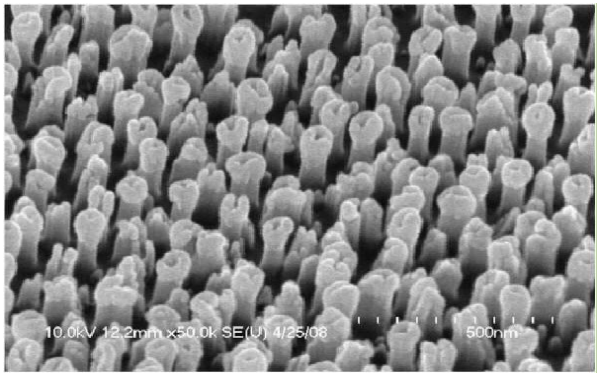
[0261] 이상 상술한 바와 같이 본 발명의 기술적 구성은 본 발명의 기술적 핵심사항이나 필수적으로 수반되는 조건, 즉 회전 도포된 레지스트를 적절한 플라즈마 조건에 노출하여 자가 마스크를 형성한다는 핵심적인 개념에 기반하여 다양한 기판에 대하여 적절한 레지스트의 선택, 적절한 식각 기체의 선택 및 조건 설정 등에 따라 광범위하게 적용될 수 있다. 특히, 패턴의 간격과 크기를 조절할 수 있는 대표적인 실험적 변수에 대한 결과를 함께 제시하였으므로 본 발명에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것으로 해석되어야 하고, 한정적인 것으로 이해되어서는 안 된다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

도면

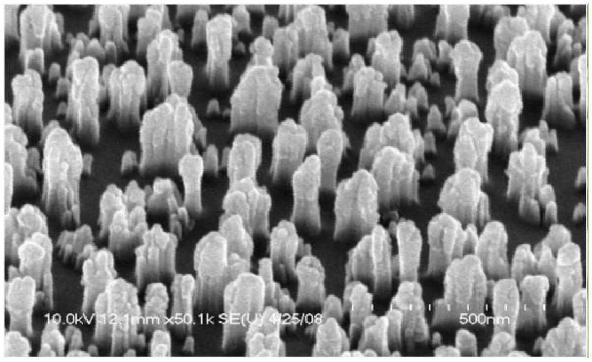
도면1



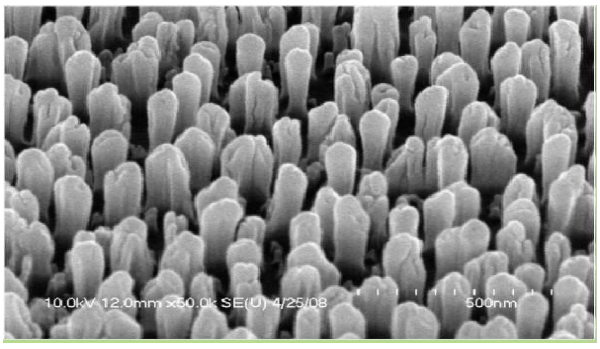
도면2


10.0kV 12.2mm x50.0k SE(U) 4/25/08
500nm

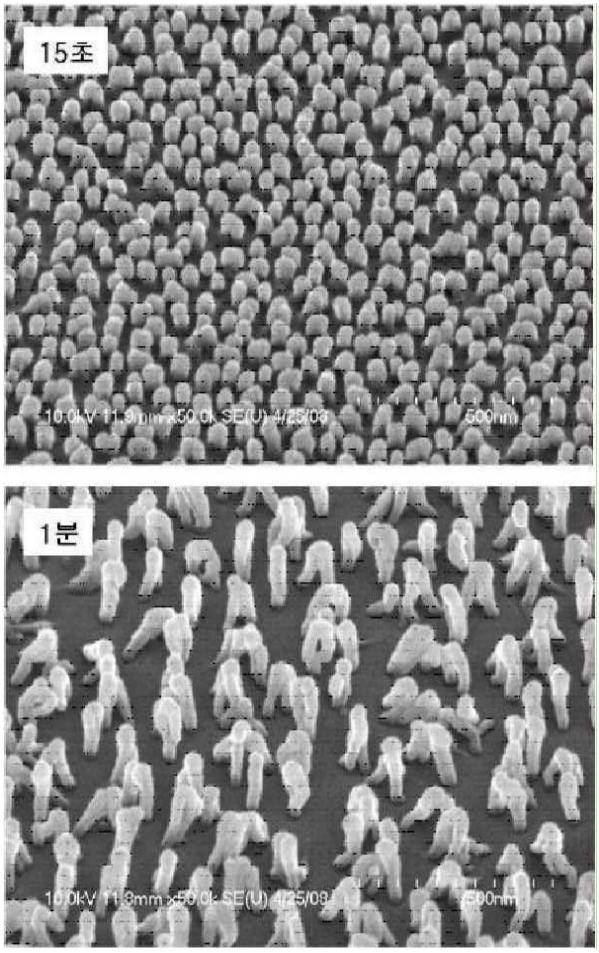
도면3


10.0kV 12.1mm x50.1k SE(U) 4/25/08
500nm

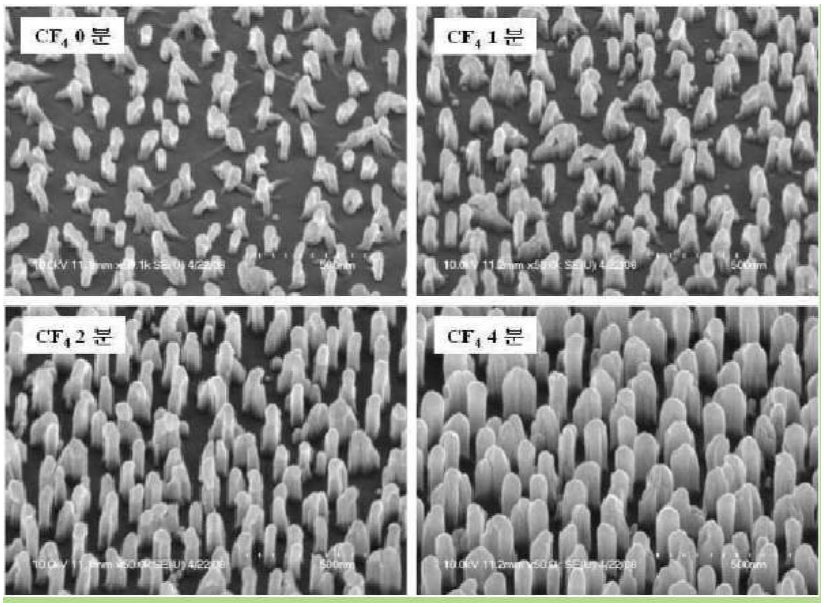
도면4


10.0kV 12.0mm x50.0k SE(U) 4/25/08
500nm

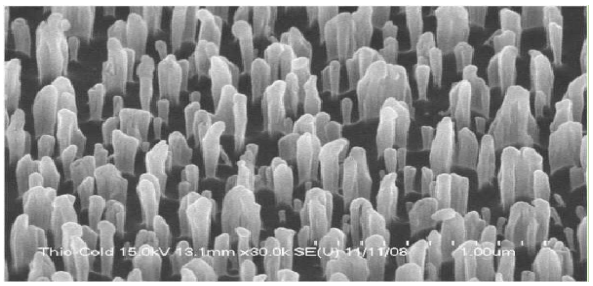
도면5



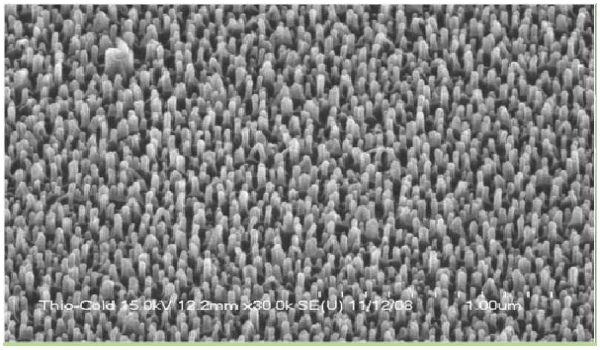
도면6



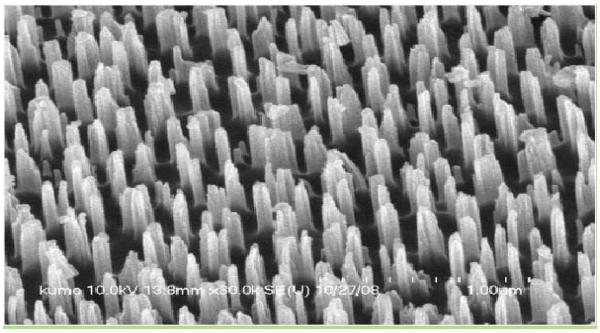
도면7



도면8



도면9



도면10

