

Damage-free LED lithography for atomically thin 2D material devices

원자층 두께의 2D 소자를 위한 손상 없는 LED 리소그래피 기술

Yue Shi, Takaaki Taniguchi, Ki-Nam Byun, Daiki Kurimoto, Eisuke Yamamoto, Makoto Kobayashi, Kazuhito Tsukagoshi & Minoru Osada

2D 재료를 완전히 사용하기 위해 2차원(2D)재료에 원하는 전극 패턴을 만드는 것은 매우 중요하다. 이 논문에서는 2D 재료를 손상시키지 않고 원하는 패턴을 만들기 위해 발광 다이오드(LED) 리소그래피를 소개한다. 이 방법은 일반적인 광학 현미경과 상용 LED 프로젝터를 결합하여 사용할 수 있다. 빛의 에너지에 따라 낮은 에너지를 가지는 적색 광은 광학적 특성 조사나 장치의 정렬에 활용되며, 높은 에너지를 가지는 청색 광은 포토레지스트 노광 및 현상에 활용되어 전극 패턴을 형성한다. 이 방법은 특히 마스크가 필요하지 않고, 기존 리소그래피에서는 손상되어 사용할 수 없는 2D 재료를 사용하기 적합하다. 연구진은 이 방법을 통해 나노시트(MoS₂, 그래핀 산화물 및 RuO₂) 소자를 만들거나, 1–2μm 수준의 다양한 패턴 전극을 손상없이 구현할 수 있었다. 이 방법은 값비싼 장비, 고진공 환경 또는 복잡한 작업 없이 효율적으로 리소그래피를 수행할 수 있도록 한다.

최근 2D 재료의 발전은 새로운 전자 소자에 큰 가능성을 열어주고 있다. 이러한 가능성을 실현시키기 위해 2D 재료에 원하는 전극 패턴을 만드는 과정은 필수적이며 최우선적인 과제이다. 현재까지 가장 대중적으로 사용되는 기술인 포토리소그래피와 전자 빔(e-beam) 리소그래피는 원하는 위치에 고해상도 패턴을 만들기 위해 사용하지만, 값비싼 장비, 고진공 환경, 복잡한 작업, 낮은 처리량 및 소재의 손상과 같은 단점을 가지고 있어 유용성을 크게 제한하고 있다. 예를 들어 전통적인 포토리소그래피(UV 리소그래피)는 맞춤형 포토마스크를 미리 제작하여야 하므로 매우 비싸고 시간이 많이 걸린다. EB 리소그래피는 종종 의도하지 않은 불순물 도핑이나 결정 손상을 초래할 수 있으며, 이러한 문제들은 원하는 결과물을 얻는데 방해될 수 있다. 또한 EB 리소그래피에서는 얇은 2D 재료를 다루기 때문에 빔 손상을 일으키기 쉽고 우수한 전기 특성을 저하시킬 수 있다. 이러한 문제를 해결하지 않으면 2D 재료의 잠재적 이점을 제대로 활용할 수 없게 된다. 따라서 값비싼 장비나 복잡한 작업 없이도 2D 재료 소자를 손상없이 제조할 수 있는 간단한 리소그래피 개발이 필요하다.

연구진은 2D 재료 소자에 손상없이 원하는 패턴을 만들기 위한 방법으로 LED 리소그래피를 소개한다. 이 LED 리소그래피 시스템은 매우 간단하며, 일반적인 광학 현미경과 상용 LED 프로젝터를 결합하여 사용할 수 있다. 빛의 에너지에 따라 낮은 에너지를 가지는 적색 광은 광학적 특성 조사나 장치의 정렬에 활용되며, 높은 에너지를 가지는 청색 광은 포토레지스트 노광 및 현상에 활용되어 전극 패턴을 형성한다. 이 방법은 특히 마스크가 필요하지 않고, 원하는 패턴을 정확하게 위치시키고 빠르게 현상할 수 있다. 연구진은 이 방법을 사용하여 나노시트(MoS₂, 그래핀 산화물 및 RuO₂) 소자 제작이나, 1–2μm 수준의 다양한 패턴 전극을 손상없이 구현할 수 있었다.

결과 및 토의

LED 리소그래피를 위한 장치 제작 Fig. 1a는 LED 리소그래피 시스템의 사진을 보여준다. LED 리소그래피 시스템은 1) 광학현미경 2) LED 프로젝터 3) 컴퓨터 4) 전하결합소자 카메라(CCD; Charge - Coupled Device)의 네 부분으로 구성되며, 카메라 부분과 프로젝터 부분은 각각 점안 렌즈와 어댑터 렌즈에 연결된다. 포토레지스트 층을 예기치 않은 노광로부터 보호하기 위해 광학 현미경과 LED 프로젝터의 광원에 두개의 적색 샤프 컷 필터(R60, ≤ 600 nm)를 적용하였었으며, 자세한 광 경로는 Fig.1b에서 확인할 수 있다. 관찰 중에는 프로젝터의 빛이 차단되었으며, 광학 현미경은 나노시트의 위치를 관측하여 나노시트의 주소 없는 패턴 정렬을 수행할 수 있었다. 노광 중에는 현미경의 빛이 차단되어 LED 프로젝터에 의해 지정한 위치의 패턴이 노광될 수 있었다.

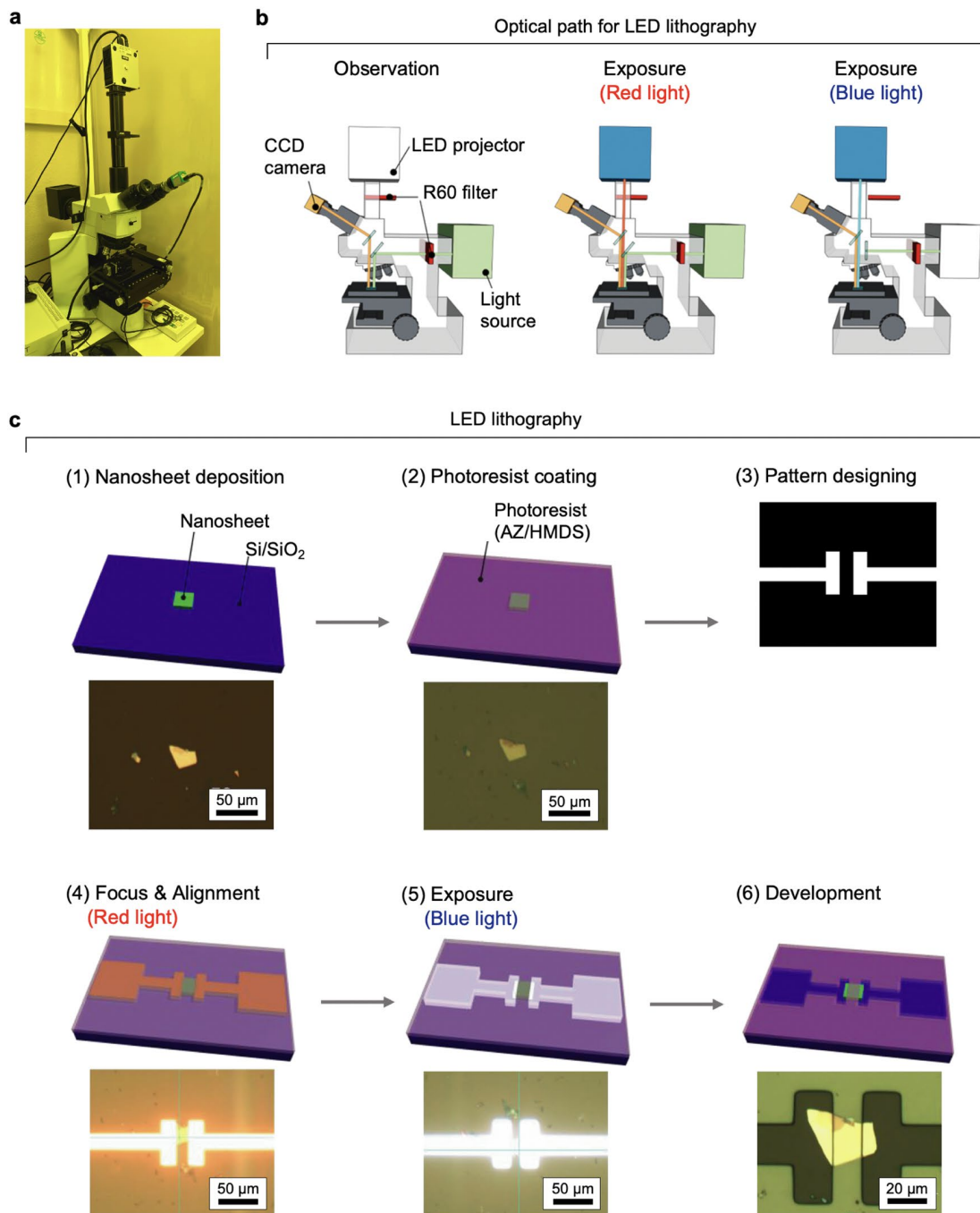


Figure 1. LED 리소그래피. (a) LED 리소그래피 시스템 사진. (b) LED 리소그래피의 광 경로에 대한 도식적 설명. (c) 리소그래피의 일반적인 절차. 상단에는 여섯 단계의 도식적 설명과 해당하는 사진(하단)이 함께 나와 있다.

연구진은 나노시트 소자의 금속 접점을 패턴화하기 위해 LED 리소그래피를 적용했다(Fig. 1c). LED 리소그래피 공정은 1) 나노시트 증착 2) 포토레지스트 코팅 3) 패턴 디자인 4) 적색 광을 이용한 정렬 5) 청색 광을 이용한 노광 6) 현상 의 6단계로 구성되어 있다. 우선 90 nm 또는 290 nm SiO₂/Si 기판에 2D 나노시트를 드롭 캐스팅(drop casting)을 통해 증착하였다. 그 다음, 후속 포토레지스트 층의 접착력을 향상시키기 위해 소수성 처리로 샘플 표면에 헥사메틸디실라잔(HMDS)을 스핀코팅 하였다. 포토레지스트로 AZ1500(4.4cp, Merck group, USA)을 사용했는데, 그 이유는 청색 광 감도가 높고 잔여물 없이 쉽게 현상 할 수 있어 현상액과의 호환성이 우수하기 때문이다. 500 nm 두께의 포토레지스트 층을 헥사메틸디실라잔(HMDS)층 위에 스핀 코팅 하고 필름을 90°C 에서 3분동안 구워 증착하였다. 필름을 제작한 이후, PC에서 설계한 금속 접점의 패턴을 광학 현미경으로 정렬하고 적색 광을 노광하여 패턴의 위치와 초점을 확인하였다. 미세 조정을 한 후 고에너지 청색 광으로 포토레지스트 층을 노광한다. 마지막으로, 포토레지스트 층의 노광된 영역을 제거하여 패턴화된 금속 접점을 위한 마스크를 형성한 후 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(NMD-3)용액(2.38%)으로 현상 공정을 진행하였다. LED 리소그래피 이후 현상된 필름 위에 전자 빔 증발(Electron Beam Evaporation)을 통해 금속 층을 (Au 또는 Ti/Au 등)을 증착하였다. 그 이후, 생성된 필름을 50°C에서 1시간 동안 아세톤에 담가서 여분의 금속 코팅을 벗겨냈다. Fig. 2는 LED 리소그래피로 제작된 2D 소자의 몇 가지 예시를 보여준다. PC 기반 마스크 설계와 적절한 정렬을 통해 2단자, 다중단자와 맞물린 단자를 포함한 다양한 유형의 2D 소자에 성공적으로 패턴을 적용하였다(Supplementary Fig. 1).

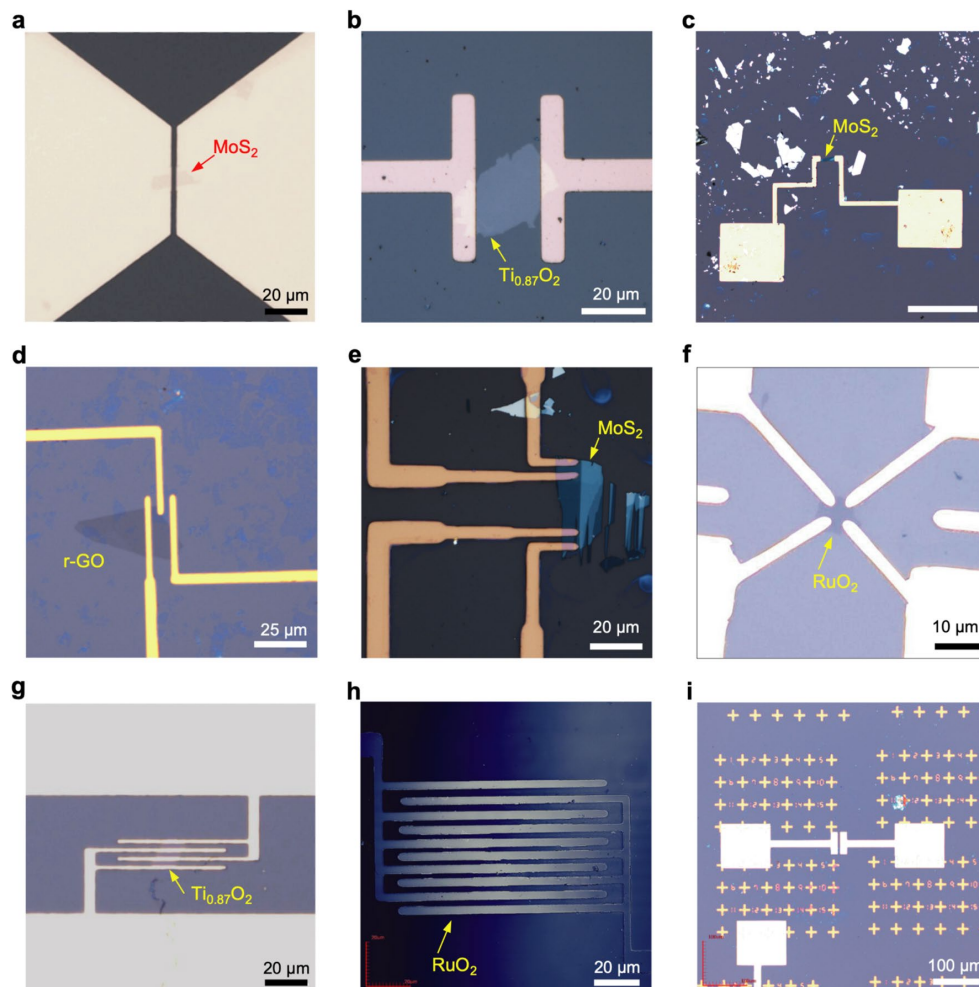


Figure 2. LED 리소그래피로 제작된 2D 나노시트 소자. (a) 단층 MoS₂ 으로 제작된 이중 단자 소자. (b) 단층 Ti_{0.87}O₂ 으로 제작된 이중 단자 소자. (c) 단층 MoS₂ 으로 제작된 이중 단자 소자. (d) 단층 r-GO 으로 제작된 삼중 단자 소자. (e) 단층 MoS₂ 으로 제작된 삼중 단자 소자. (f) 단층 RuO₂ 으로 제작된 반 데르 파우 소자. (g) 단층 Ti_{0.87}O₂ 으로 제작된 삼중 단자 소자. (h) 단층 RuO₂ 필름 으로 제작된 맞물린 소자. (i) 주소 패턴

패턴화된 미세구조의 특성 패턴 형성 능력을 입증하기 위해 4개의 서로 다른 대물렌즈(10x, 20x, 50x 및 100x 배율)를 사용하여 노광 조건을 구분하였다. Fig. 3 (a)는 초기 설계된 패턴(왼쪽)과 비교하여 노광 조건에 따라 현상된 패턴(오른쪽)을 보여주는 것이다. 패턴 형성 능력과 소자 구조는 공초점 레이저 주사 현미경을 통해 확인 하였다. 이러한 데이터는 Fig. 2-6에 나타나 있다. 렌즈의 배율은 현상 속도와 해상도에 명백한 영향을 미친다. 노광 광의 밀도는 직경에 반비례 하므로 배율이 높은 렌즈는 출력 밀도가 향상되어 현상 속도가 증가한다. 결과적으로 더 높은 배율을 위해서는 짧은 노광 시간이 필요하다. 또한 연구진은 다양한 배율의 노광으로 다양한 크기와 간격을 가진 전극을 생성할 수 있다는 점에 주목했다. Fig. 3 (b)는 노광 시간이 전극 간격에 미치는 영향을 보여준다. 일정한 거리를 갖는 두 전극 패턴의 경우, 노광 시간이 길어질수록 전극 간격이 줄어들게 된다. 낮은 배율 (10x 및 20x)의 경우 최소 간격은 $3\ \mu\text{m}$ 였다. 높은 개구수 (NA) (0.75)와 함께 높은 배율 (50x 및 100x)을 사용하면 해상도를 향상시킬 수 있지만 현상 영역의 확장도 초래할 수 있었다. 노광 시간이 길어질수록 두 전극 패턴은 간격이 없이 병합되어 합쳐졌다. 100x 배율의 경우 0.4-0.6초 동안 노광했을 때 가장 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 최소 전극 폭과 간격은 각각 $2\ \mu\text{m}$ 및 $0.7\ \mu\text{m}$ 였다. 최소 간격을 확인하기 위해 다양한 설정으로 간격 전극을 제작하였다(Fig. 7). 100x 배율로 얻은 최소 간격은 $\sim 0.57\ \mu\text{m}$ 에 달했으며, 이는 측면 크기가 1-2 μm 인 작은 나노시트를 사용하는 소자 제작에 적합했다.

LED 리소그래피로 인한 손상 가능성 2D 나노시트의 최대 잠재력을 실현하기 위해 처리 과정에서 발생하는 손상은 중요한 문제이다. 기존의 EB 리소그래피에서는 의도치 않게 불순물 도핑과 결함이 발생하는 경우가 많았다. 이러한 맥락에서 LED 리소그래피는 상당히 독특하다. 이 방법은 청색 LED 컴보넌트를 사용하여 빔 손상을 최소화 하면서도 리소그래피를 할 수 있다.

이제 LED 리소그래피 중에 발생할 수 있는 화학적 손상을 고려해야 한다. HMDS의 잔여물은 손상을 유발할 수 있다. HMDS는 소수성 처리되어 기판과 포토레지스트 사이에 증착되는데, 기판 위의 친수성 실란올기는 포토레지스트 층과 기판 사이의 경계면에서 현상액의 과침투를 유발하기 때문에 노광된 패턴이 부풀어오르며 손상될 수 있다. HMDS의 트리메틸실릴기는 잠재적인 손상을 방지하기 위해 샘플 표면의 하이드록시기와 결합한다. 트리메틸실릴기는 일반적인 Lif-of 공정으로는 거의 제거되지 않기 때문에 나노시트 표면에 HMDS 잔여물이 미치는 영향을 고려해야 한다.

연구진은 LED 리소그래피가 전도성을 가진 RuO₂ 나노시트에 미치는 영향을 조사했다. RuO₂는 표면 손상 또는 오염에 민감하였고 산화 환원 활성과 함께 높은 전도성을 나타내었기 때문에 LED 리소그래피의 영향을 조사하기 적합한 소재였다. 연구진은 용액 기반 화학적 박리법을 통해 RuO₂ 나노시트를 합성했다. 투과 전자 현미경 (TEM; Transmission Electron Microscope) 및 원자 간력 현미경 (AFM; Atomic Force Microscopy)을 통한 측정 결과, 고품질의 단결정 단층(두께 10nm, 측면 크기 10 μm 이상)을 관찰할 수 있었다(Fig. 4a-c). RuO₂ 나노시트의 원자 구조는 결정구조 분석을 위한 전자회절 분석(SAED; selected area electron diffraction)과 고분해능 투과전자현미경(HRTEM; high-resolution transmission electron microscopy)에 의해 확인할 수 있었다. SAED 및 HRTEM 이미지(Fig. 4b,c)는 이전 보고서와 유사하게 단층 RuO₂에 대한 평면 벌집과 같은 원자구조를 보여주었다. 연구진은 LED 리소그래피 전후의 단층 나노시트의 전도 특성을 모니터링하기 위해 전도성 원자 간력 현미경(c-AFM; conductive atomic force microscopy)을 사용하였다(Fig. 4d-f). AFM이미지(Fig. 4e,f)에서 나노시트 구조는 손상이나 잔여물 없이 유지되었다. I-V 곡선은 AFM 이미지(Fig. 4e,f)에 표시된 일련의 위치에서 측정되었다. LED 리소그래피 전후의 다른 지점에서도 전도 특성이 거의 동일했고, I-V 곡선은 원래 곡선과 약 1.2%의 오차로 겹쳐졌다. 이러한 결과를 바탕으로 이 방법은 2D 나노시트의 표면, 구조 또는 금속 접촉에 영향을 주지 않는 리소그래피 방법이라는 것을 알 수 있다.

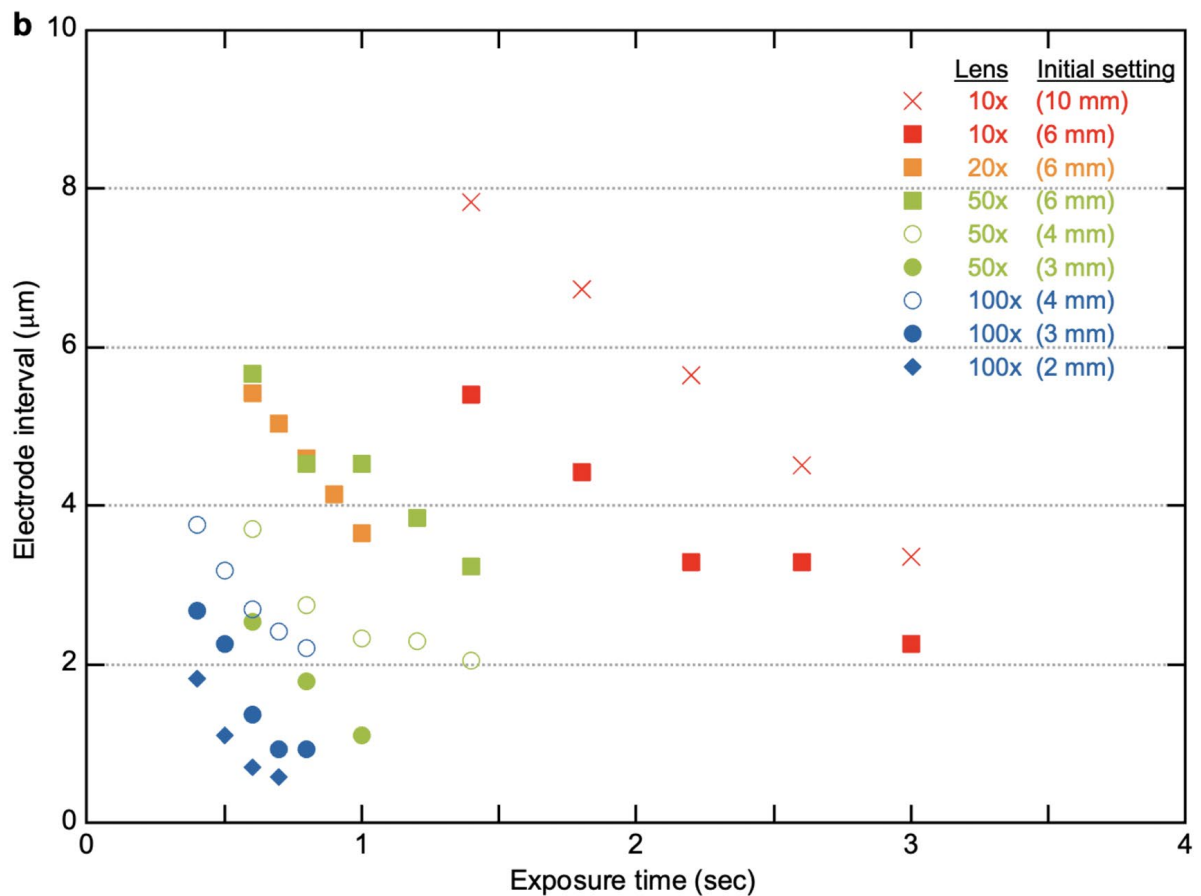
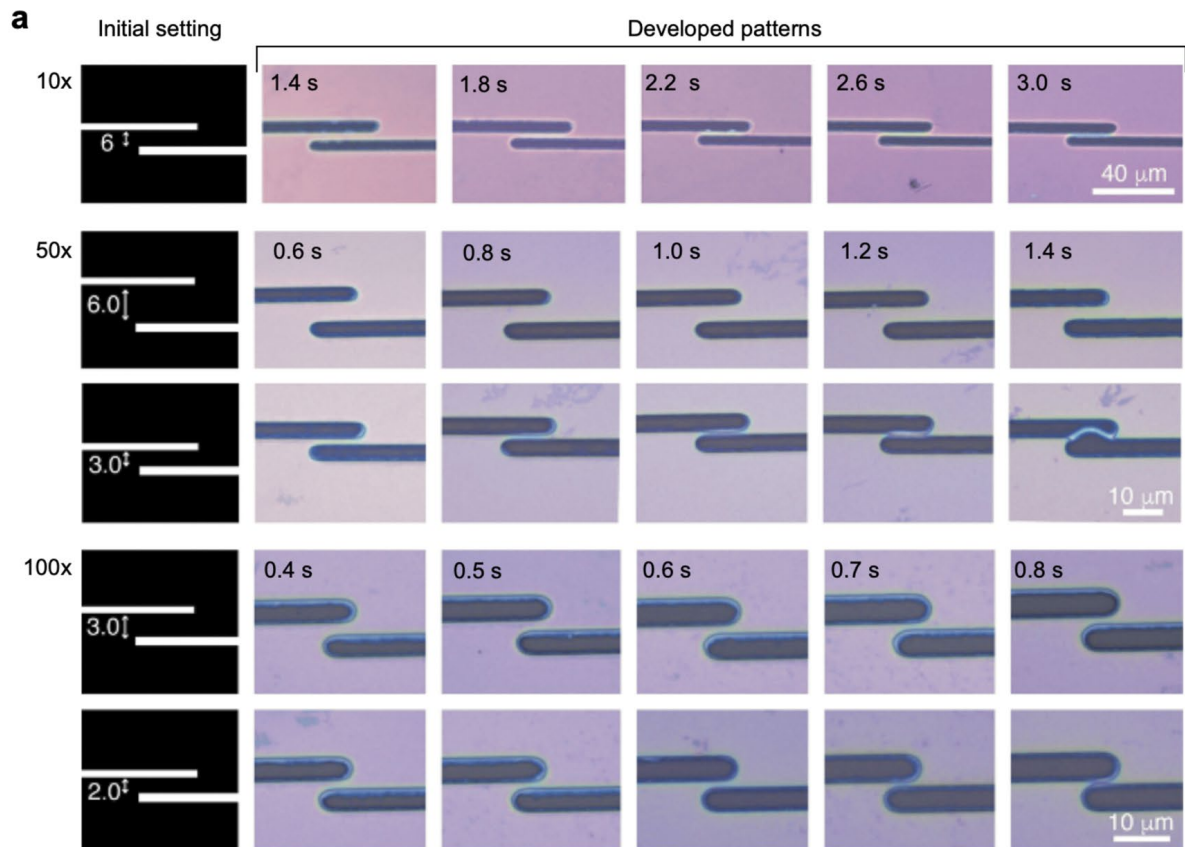


Figure 3. 패터닝 능력. (a) 현상된 패턴이 노광 조건에 미치는 의존성. 초기 설계된 패턴(왼쪽)과 비교하여, 서로 다른 대물렌즈(x10, x50, x100)와 다양한 노출시간을 갖는 LED 리소그래피로 제작된 두 개의 전극. (b) 전극 간격과 노출 시간의 관계. 다양한 설정으로 서로 다른 대물렌즈에 의해 제작된 전극 간격을 평가하였다.

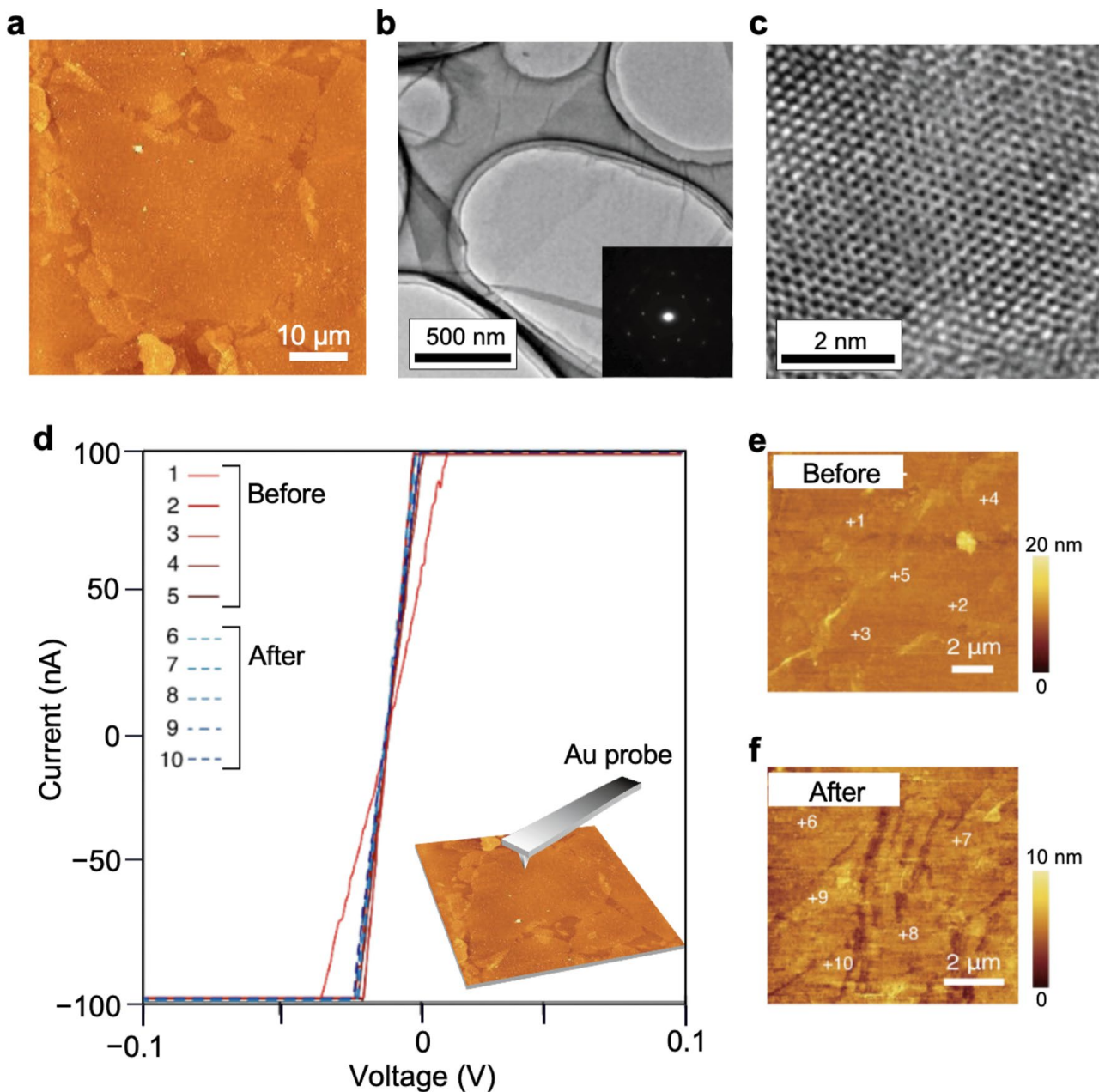


Figure 4. LED 리소그래피에 의해 유발될 수 있는 손상의 종류. (a) 단층 RuO₂ 나노시트의 AFM 이미지. (b) 저배율 TEM 이미지. (SAED 이미지 첨부) (c) 고배율 TEM 이미지. (d-f) LED 리소그래피 전후 단층 RuO₂ 필름의 전도성 AFM 측정. (d) (e,f)에 표시된 일련의 위치에서 측정된 I-V 곡선.

2D 나노시트 소자용 LED 리소그래피 LED 리소그래피의 유용성을 알아보기 위해 나노시트 소자의 특성화를 수행하였다. 첫번째 테스트로 연구진은 단층 MoS₂ 나노시트의 FET(Field Effect Transistor)소자를 제작하였다(Fig. 5a). 이후 레이어 번호와 손상 가능성을 확인하기 위해 라만 분광법을 수행하였다(Fig. 5b). 결과적으로 단층 MoS₂의 385 및 405 cm⁻¹에서 두가지 주요 특징이 관찰되었다. 두가지 특징은 피크 위치와 스펙트럼 특징이었으며, 이는 단층 MoS₂의 고유한 특징이다. Fig. 5c는 단층 소자의 FET 특성을 보여주고 있다. 게이트 전압은 -20V에서 40V까지 인가하였으며, 이 소자는 ON/OFF 비율이 약 10⁶인 전형적인 n-type 동작을 보여주었다. transfer curve의 선형적합을 통해 계산된 이동도는 단층 MoS₂의 경우 약 38cm² V⁻¹ s⁻¹이었으며, 이는 이전 보고서와 유사한 수준이었다.

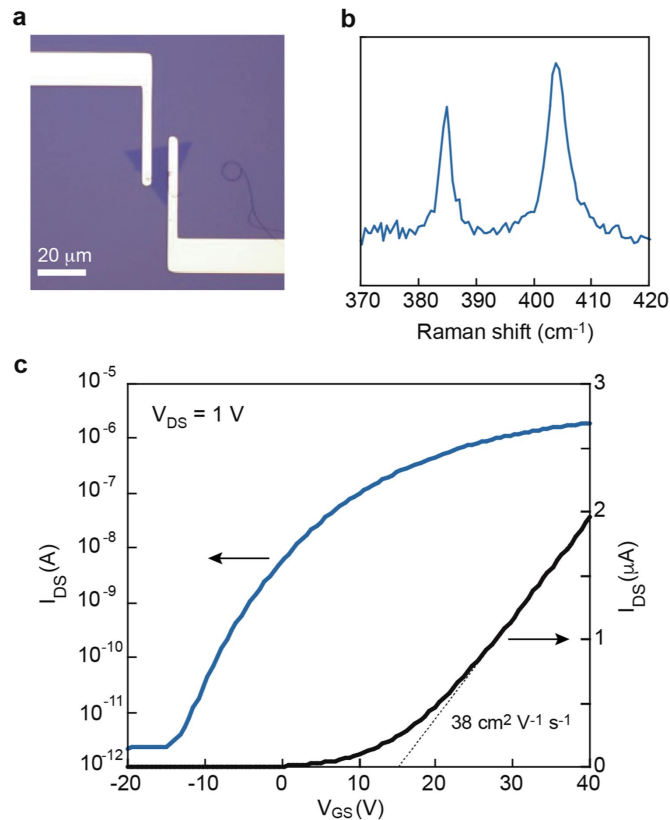


Figure 5. LED 리소그래피로 제작된 FET 소자. (a) 290nm-SiO₂/Si 위에 제작된 단층 MoS₂ FET. (b) 단층 MoS₂ 소자에서 측정된 라만 스펙트럼. (c) 상온에서 측정된 단층 MoS₂ 소자의 Transfer curves

이 방법의 장점은 산화 그래핀(GO; graphene oxides) 및 환원된 산화 그래핀(r-GO; reduced-graphene oxides)과 같은 약한 재료의 소자 제작에 있어서 리소그래피 과정 중 손상이 없다는 것이다(Fig. 6, Supplementary Fig. 8). GO 나노시트는 수정된 Hummers 방법으로 합성되었다. 이후 Ar 가스로 구성된 환경에서 400°C로 열환원이 이루어져 r-GO 나노시트가 생성되었다. 원자 간력 현미경 (AFM; Atomic Force Microscopy) 측정 결과 나노시트 구조가 열환원 이후에도 유지되었다. 두께는 0.9nm(GO)에서 0.5nm(r-GO)로 감소하였으며, 이는 효과적인 환원을 의미한다(Supplementary Fig. 8a-d). 그 이후 LED 리소그래피를 통해 두 샘플 모두에 1.2 μm²의 직사각형 영역을 현상하였다. 현상된 영역의 상태 안정성을 확인하기 위해 라만 분광법을 수행하였다(Supplementary Fig. 8d). GO와 r-GO 모두 약 1380 및 1580cm⁻¹ 에서 두가지 모드를 보여주었으며, 이는 그래핀 및 그래핀과 유사한 물질의 특징이다. D밴드(약 1380 cm⁻¹)는 sp³ 탄소, 가장자리 부분 및 결함으로부터 발생하며, 반면에 G밴드(약 1580 cm⁻¹)는 sp² 탄소의 E_{2g} 모드로 할당되었다. 두 밴드(ID/IG)의 강도 비율은 열환원으로 인해 1.2(GO)에서 1.1(r-GO)로 감소하여 결정도가 향상되었다. 또한 LED 리소그래피 후에도 GO와 r-GO의 라만 스펙트럼에는 뚜렷한 차이가 없음을 알 수 있다. 이는 다시 LED 리소그래피에 의한 뚜렷한 손상이 없음을 나타낸다. Fig. 6c는 GO와 r-GO 소자의 FET 특성을 보여준다. 게이트 전압은 -40V에서 40V까지 인가되었다. GO-FET는 인가된 게이트 전압 범위에서 낮은 전류를 보였으며, 이는 GO 나노시트가 LED 리소그래피에 의해 환원되지 않았음을 확인한다. GO 나노시트는 sp² 탄소 클러스터 사이에 침투 경로 부족으로 인해 높은 절연 특성을 유지했다. 반면, r-GO의 전도성은 그래핀 구조의 부분적 복원으로 상당히 향상되었다. r-GO는 높은 전자 이동도를 나타냈으며, transfer curve의 선형 적합을 통해 계산된 모빌리티는 7.5cm² V⁻¹ s⁻¹ 이었다. 극성은 약 4V에서 전환되어 ON/OFF 비율은 5.48 인 양극성을 나타내었다. 이러한 결과는 감소된 나노시트를 갖는 나노소자를 제조하기 위한 LED 리소그래피의 적용 가능성을 나타낸다.

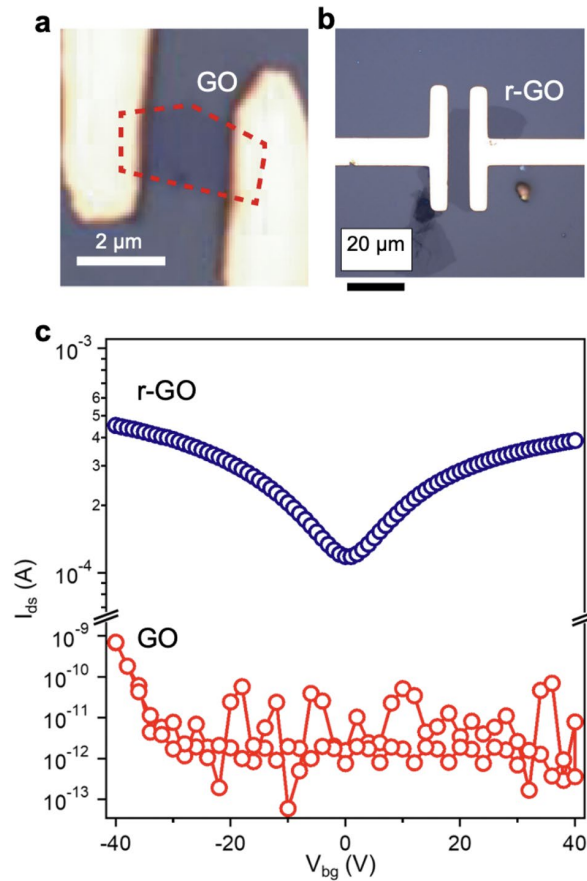


Figure 6. LED 리소그래피로 제작된 Go 소자. (a) GO FET. (b) r-GO FET. (c) 상온에서 측정된 GO 및 r-GO FET 소자의 Transfer curves

LED 리소그래피의 유용성을 더 평가하기 위해 우리는 RuO₂ 나노시트의 소자성능을 조사했다. 이를 위해 2단자, 동일선상의 4단자 및 반데르 파우(van der Pauw) 소자를 포함하는 3종류의 단층 소자에 대한 전기적 특성 분석을 수행하였다(Fig. 7a-c). 2단자 소자의 I-V 측정 결과, RuO₂ 나노시트는 $3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 의 낮은 저항을 나타냈다. 또한 접촉 저항과 프로브 저항의 영향을 제거하기 위해 4단자가 있는 다른 두 소자를 활용했다. 반데르 파우 기하학(Fig. 7d)에서 소자는 다양한 구성에서 선형 I-V 곡선을 나타냈으며, 이는 RuO₂ 나노시트와 금속 전극 사이의 저항 접촉에서 정확한 측정이 이루어졌음을 나타낸다. 반 데르 파우 소자에서도 유사한 저항 값을($3 \sim 3.1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$)관측하였으며, 이는 다양한 RuO₂ 소자에서 정확한 측정이 이루어졌음을 나타낸다. 뿐만 아니라, 연구진은 단층 소자와 다층 필름 사이의 시트 저항을 비교했는데 소자는 이전에 보고된 값보다 높은 전도성을 보였다(Fig. 7e). 이러한 결과는 2D 나노시트의 완전한 잠재력을 실현하기 위한 손상을 최소화 하는 리소그래피의 중요성을 다시 한번 나타낸다.

결론

연구진은 LED 리소그래피를 사용하여 2D소자의 간편하고 신속한 제조방법을 성공적으로 시연하였다. LED 리소그래피는 설계한 패턴을 LED 프로젝터를 통해 포토레지스트 층에 정확하게 위치시키고 빠르게 현상하는 기술이다. 이 방법은 공정중 손상 없으며, 마스크가 필요하지 않는다. 특히, 기존의 EB 리소그래피에 민감한 2D 재료에 적합했으며, 연구진은 LED 리소그래피를 나노시트(MoS₂, GO, r-GO 및 RuO₂) 소자 제조에 적용하여, 1 μm만큼 작은 크기를 가진 다양한 패턴 전극을 손상 없이 리소그래피로 성공적으로 만들어 내었다. 이 방법은 공정 손상 없이 2D 나노시트의 주문형 소자 제조를 가능하게 하며, 2D 나노시트의 실제 특성을 자세히 조사할 수 있다는 장점이 있다.

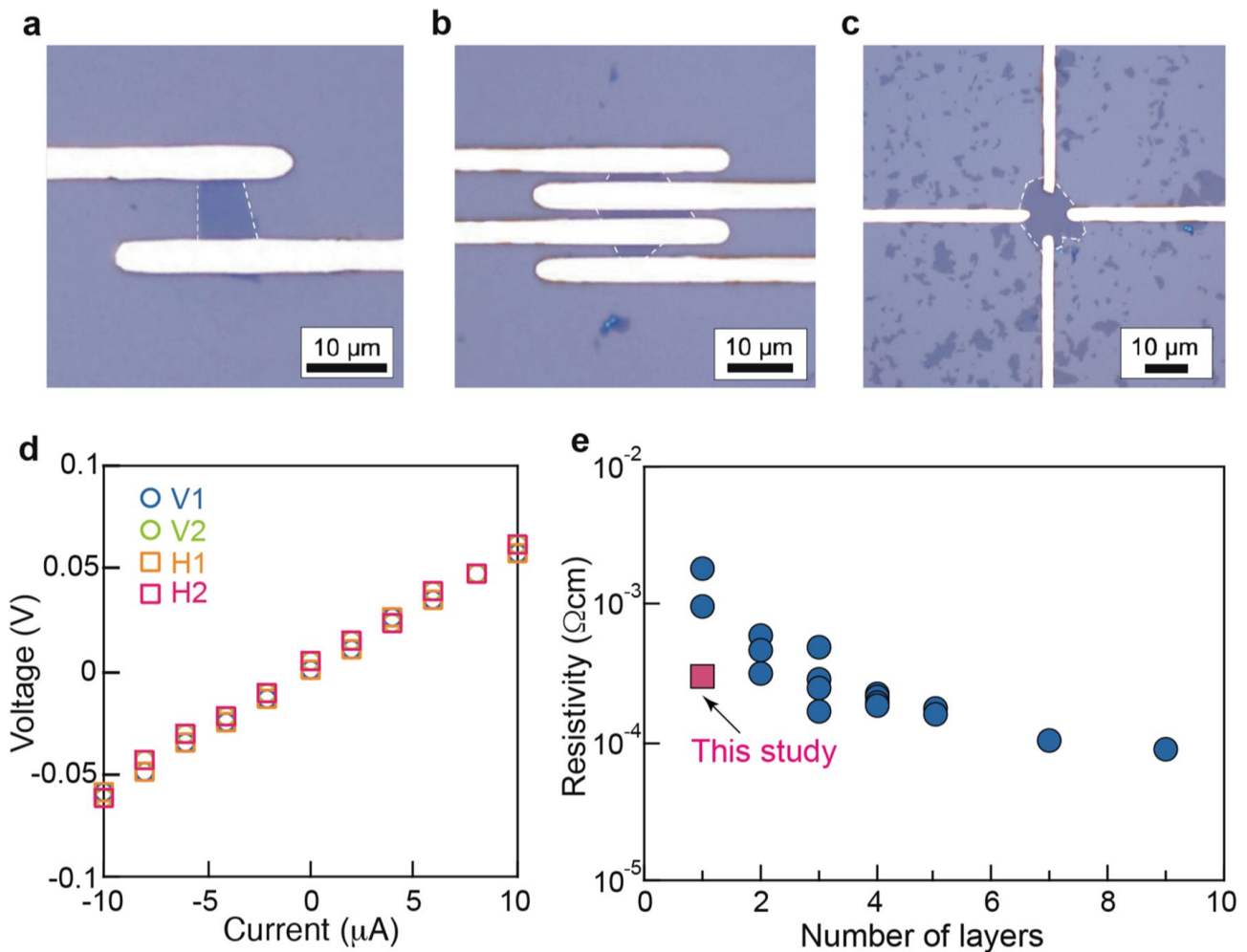


Figure 7. 단층 RuO₂ 나노시트 소자와 전기적 특성. (a) 2단자 FET 소자 (b) 동일선상의 4-프로브 소자 (c) 반 데르 파우 소자 (d) 단층 반 데르 파우 소자의 I-V 곡선 (e) 단층 소자와 박막의 저항률

또 다른 중요한 측면은 시스템의 단순함이다. 연구진이 고안한 LED 리소그래피 시스템은 일반 광학 현미경과 상업용 LED 프로젝터를 결합하는 것으로 구현할 수 있다(약 7000US\$). 이는 기존의 EB 리소그래피와 비교할 때 큰 경제적 이점을 제공한다. 상업용 응용 분야에 사용되는 일반적인 EB 리소그래피 시스템은 매우 비싸다(1,000,000US\$ 이상). LED 리소그래피는 값비싼 장비, 고진공 또는 복잡한 작업 없이 효율적으로 리소그래피에 접근할 수 있도록 한다.