

나노패턴 구현을 위한 μ CP 공정기술

조정대*, 신영재, 김광영(한국기계연구원)

μ CP Process Technology for Nanopattern Implementation

Jeongdai Jo, Young-Jae Shin, Kwangyoung Kim (KIMM)

ABSTRACT

Microcontact printing (μ CP) of alkanethiols on gold was the first representative of soft-lithography processes. This is an attempt to enhance the accuracy of classical to a precision comparable with optical lithography, creating a low-cost, large-area, and high-resolution patterning process.

Microcontact printing relies on replication of a patterned PDMS stamp from a master to form an elastic stamp that can be inked with a SAM solution(monolayer-forming ink) using either immersion inking or contact inking. The inked PDMS stamp is then used to print a pattern that selectively protects the gold substrate during the subsequent etch.

Key Words : microcontact printing(미세접촉인쇄), self-assembled monolayer(SAM, 자가조립막), elastomer stamp(에라스토머 스탬프), s-PDMS, h-PDMS, SAM diffusion(SAM 확산), Alkanethiol(알칸티올)

1. 서론

소프트 리소그래피는 마이크로 또는 나노구조물을 만들기 위해 포토 리소그래피와 복제기술의 대안으로 개발된 리소그래피 기술-microcontact printing(미세접촉인쇄), replica molding(복제 주조), microtransfer molding(미소전이 주조), micromolding in capillaries(모세관내 미소몰딩), solvent-assisted micromolding(용매를 이용한 미소주조)와 엘라스토머 상전이 마스크를 이용한 near-field conformal 포토 리소그래피-을 총칭하여 일컫는 말이다. 이 방법은 주형, 스탬프(stamp) 및 마스크로 패턴이 가공된 엘라스토머(보통 PDMS)를 이용하여 패턴을 만들거나 전이한다. 소프트 리소그래피는 포토 리소그래피나 기존의 마이크로 제조기술보다 많은 장점이 있는데, 평평하지 않은 기층(substrate)이나 특이한 물질 혹은 넓은 면적에 대한 패터닝이 가능하다는 것이다. 특히 MEMS 와 응용광학분야의 센서나 마이크로 분석시스템의 소자로 사용될 수 있는 비교적 단순하고 단층의 구조물을 제작하는데 유용성이 많다.^{[1][2]}

미세접촉인쇄(microcontact printing)의 공정에 있

어, 엘라스토머 스탬프(elastomer stamp)는 패턴이 가공된 마스터(master)로부터 복제하고, 그것을 monolayer-forming ink - wet inking, contact inking-를 적신다. 적혀진 스탬프는 패턴을 인쇄(printing)하는데 사용되고 이 패턴은 식각(etching)과정을 통하여 마스터와 동일한 패턴을 제작할 수 있다.^[3]

제작된 마스터를 사용하여 고해상도의 패턴 구현을 위해서는 고해상도의 Registration 실현방법, 접촉방지방법, PDMS 의 크기 감소문제, Shriking 현상, Elastomer 의 내구성(탄성도), 표면특성(surface property), 열적 화학적 변화 현상, Interfacial Free Energy 값 결정 및 Paring 현상 등의 중요 변수가 제작과정에서 고려되어야 한다.^[4]

본 연구의 미세접촉인쇄에 사용된 PDMS 스탬프는 패턴의 크기와 제작 가능성에 따라 s-PDMS(soft stamp)와 h-PDMS(hard stamp)로 나누어 제작하였다. s-PDMS 의 복합체 몰드재료는 Sylgard 184A(Dow Corning Inc.)와 Sylgard 184B 사용하였으며, 미세패턴이 새겨진 마스터위에 몰드재료들을 반응시켜 제작하였다.

나노크기 패턴의 형태를 구현하기 위한 h-PDMS 는 반응성이 강한 VDT, SIP, Fluka 및 HMS

몰드 재료를 사용하였으며, 혼합된 몰드 재료를 마스터 위에 붓고, Spin Coating 하여 제작하였다. 미세 접촉인쇄에 사용된 SAM 은 확산(diffusion) 억제 및 고 해상도 패턴 구현, Au, Ag, Ti 및 Pd(palladium) 기층(substrate)에 우수한 표면 접촉력 등을 고려하여 에탄올(ethanol(ethyl alcohol))과 알칸티올레이트(Alkanethiolates) 분말가루를 사용하여 용액(solution)을 제작하였다. 이와 같은 방법으로 만들어진 스탬프와 SAM 용액을 사용하여 Immersion inking 및 인쇄를 수행하였다.

Au 가 코팅된 웨이퍼(wafer) 기층을 놓고 기층 표면에 시간과 누르는 힘을 조절하여 PDMS 를 찍는다. 금속(Au, Ag, Pd 등) 위에 자가조립된 알칸티올(Alkanethiols)이 치밀하고 정돈된 단층을 만들었으며, 이러한 자가조립막은 잉크에 젖는 정도, 응착, 화학적 반응성, 전기전도성 그리고 금속으로 이동되는 물질의 양에 따라 크기가 다름을 확인하였다.

2. μ CP 공정

2.1 PDMS 스탬프 제작

고해상도의 미세접촉인쇄 공정의 중요한 점은 스탬프 제조, 잉킹 방법, 인쇄시간, 인쇄도구와 예칭시간이다. 또한, 인쇄될 수 있는 패턴 크기는 스탬프에 찍혀있는 패턴, 스탬프에 묻은 잉크의 양, 인쇄에 필요한 힘, 인쇄시간, 예칭시스템, 구조물의 형상 그리고 패턴의 빈 부분이 얼마나 적은가에 영향을 받는다.^[5]

미세접촉인쇄에 사용되는 PDMS 스탬프를 만들기 위한 방법은 패턴의 크기와 제작 가능성에 따라 소프트 PDMS 스탬프(s-PDMS stamp)와 하드 PDMS 스탬프(h-PDMS stamp)로 나눌 수 있다.

마이크로 크기의 패턴 형성이 가능한 s-PDMS 스탬프 제작은 Sylgard 184A 와 Sylgard 184B 를 10 : 1 비율로 교반혼합기(micromixer)를 이용하여 1분정도 섞은 후, 웨이퍼로 만든 마스터 위에 붓는다. 이 과정에서 기포가 발생하므로 30 분 정도 진공펌프(vacuum pump)를 이용하여 기포를 제거한 후, 1시간 정도 Drying Oven 에 넣어 80°C에서 경화시킨다.

나노 크기 패턴의 형태를 유지하기 위한 h-PDMS 스탬프는 s-PDMS 스탬프 제작과 동일한 과정으로 만들어지나, VDT-731(Sylgard 184A 의 역할), SIP 6831.1(반응 촉매제), Fluka 87927(접착력 강화제)와 HMS-301(Sylgard 184A 의 역할)등의 몰드(mold) 재료를 사용하며, Spin Coater 를 이용하여 스탬프를 제작한다.

Fig. 1 는 quartz 마스터에 마이크로에서 나노 사이의 패턴을 형성한 것이며, (a)는 선폭 비(ratio)가 다른 1 μ m 의 패턴이며, (b)는 800nm, (c) 600nm 와

(d) 400nm 의 패턴을 나타낸 것이다.

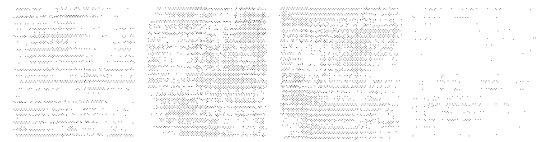


Fig. 1(a) Image of 1um size pattern on quartz master



Fig. 1(b) Image of 800nm size pattern on quartz master

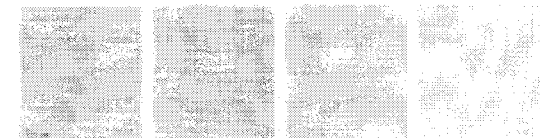


Fig. 1(c) Image of 600nm size pattern on quartz master

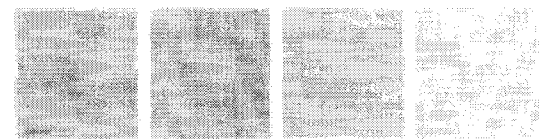


Fig. 1(d) Image of 400nm size pattern on quartz master

스탬프에 생성된 패턴은 인쇄 과정 중에 필요하거나 발생하는 힘을 견딜 수 있게 설계되어야 하며, 열에 의해 발생하는 등방성의 일그러짐은 넓은 범위에 걸친 위치정밀도에 중대한 영향을 미치기 때문에 이를 보상하기 위한 방법도 깊이 고찰되어야 한다.^[6]

2.2 SAM 용액 및 잉킹(inking) 공정

미세접촉인쇄에 사용되는 SAM 용액(solution)은 확산 억제와 고해상도 패턴 구현 등을 고려하고, Au, Ag, Ti 및 Pd 등의 기층(substrate)과 우수한 표면 접촉력이 필요하다.^{[7][8]}

일정량(Mol)의 SAM 용액을 제작하기 위해 에탄올과 알칸티올레이트 분말가루의 양을 계산한다. 알칸티올레이트 분말가루 일정량(g)을 미세저울을 사용하여 측정하고 에탄올이 들어있는 병에 섞는다. 알칸티올레이트 분말가루가 녹을 때까지 Stirrer Plate 또는 메가소닉(megasonic)을 사용한다.

PDMS 스탬프에 잉킹하는 방법에는 Immersion inking 과 Contact inking 이 있다. Immersion inking 은 잉크 용액을 스탬프 위에 떨어뜨리고 일정시간 동안 지속시키는 방법이다. 이 방법은 전달되는 잉크

의 평균적인 양만 조절할 수 있다. Contact inking 은 스탬프 표면 중에서 잉크가 필요한 부분에만 선택적으로 잉크를 묻힌다. 인쇄된 단층(monolayer)의 완성도는 패턴의 형상에 영향을 덜 받으며, 인쇄 중에 일어나는 티올(thiol)의 확산은 최소화 된다. 이 방법은 모세관 현상으로 스탬프에 새겨진 분해 능이 높은 패턴의 변형을 막는다. 전달되는 잉크의 양은 잉크 패드(ink pad)에 사용된 티올 용액의 농도를 바꾸어 조절할 수 있다.

이와 같은 방법으로 만들어진 스탬프와 SAM 용액을 이용한 Immersion inking 및 인쇄 과정은 평탄도가 우수한 접착제를 유리기판 위에 바르고, 스탬프를 붙인 뒤, High Frequency Generator 또는 시간 및 정밀도에서 우수한 Plasma Cleaner 를 사용하여 스탬프를 세정(Cleaning)한다. 세정된 PDMS 스탬프에 일정량의 SAM 용액을 피펫으로 묻힌 후, Spin Coater 를 이용하여 균일하게 코팅한다. SAM 용액이 코팅된 스탬프에 낮은 압력의 질소로 건조(Blow)한 후, 공기로 건조(Dry)한다.

Au 와 Pd 기층 표면의 세정은 Piranha 용액에 넣는 화학적인 방법과 Plasma Cleaner 를 사용하는 방법이 있다.

미세저울 위에 Au 기층을 놓고 패턴 크기에 따라 시간과 누르는 힘을 조절하며 기층 표면에 PDMS 스탬프를 찍는다. 인쇄하고 난 뒤에는 공기로 스탬프 위에 남은 SAM 용액을 제거한다.

Fig. 2 는 quartz 마스터로 제작된 PDMS 스탬프를 나타낸 것이며, (a)는 s-PDMS, (b)는 h-PDMS 스탬프이다. s-PDMS 와 h-PDMS 제작 결과, 400nm 까지 패턴의 결함이 없음을 확인할 수 있었다.



Fig. 2(a) Image of patterned s-PDMS stamp

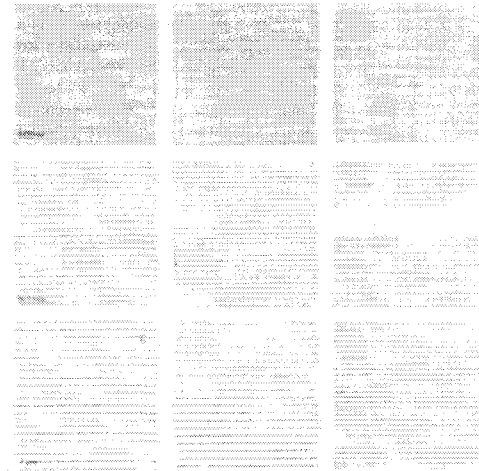


Fig. 2(b) Image of patterned h-PDMS stamp

Fig. 3 은 h-PDMS 스탬프를 이용하여 금(Au) 위에 형성된 패턴을 나타낸 것으로 패턴 전이 (transfer)에 있어 잉크 확산에 의해 패턴의 크기와 패턴간 간격의 변화가 거의 없음을 확인할 수 있다.

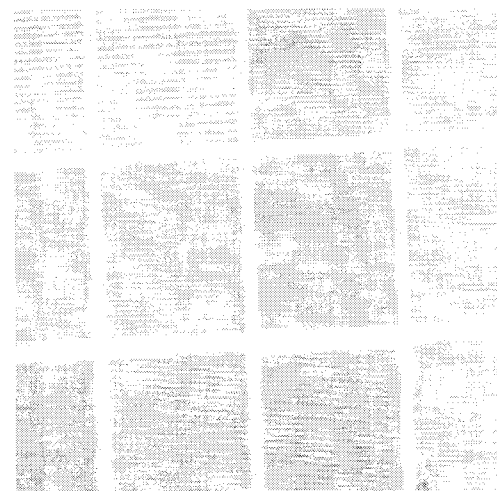


Fig. 3 Fabrication of nano pattern on Au

금속(Au, Ag, Pd 등)위에 자가조립된 알칸티올 (Alkanethiols)이 치밀하고 정돈된 단층을 만든다. 이러한 단층은 잉크에 젖는 정도나, 응착, 화학적 반응성, 전기전도성 그리고 금속으로 이동되는 물질의 양을 조절할 수 있다. 결함이 없는 레지스트를 만들기 위해서는 단층을 만들기 위한 시간과 충분한 반응물이 필요하지만 티올 분자들이 확산 제어할 수 있어야 한다.

4. 결론

본 연구에서는 미세접촉인쇄 기법을 이용하여 마스터와 동일한 패턴 제작을 수행하였다.

미세접촉인쇄를 위하여 s-PDMS 와 h-PDMS 스탬프를 제작하였으며, SAM 은 확산 억제 및 고 해상도 패턴 구현, Au 및 Pd 기층에 우수한 표면 접촉력을 고려하여 에탄올과 알칸티올레이트 분말가루를 사용하여 용액을 제작하였다.

이와 같은 방법으로 만들어진 스탬프와 SAM 용액을 이용하여 시험 결과, quartz 마스터로부터 결함 없는 400nm PDMS 스탬프를 제작할 수 있었으며, SAM 용액으로 패턴을 전이에 있어 잉크 확산에 의해 패턴의 크기와 패턴간 간격의 변화가 거의 없음을 확인할 수 있다.

미세접촉인쇄 기술은 생체분자의 패턴닝-바이오센서(biosensor), 크로마토그래피(chromatography), 면역성 진단, 세포배양, DNA 미소정렬-분야에 나노패턴 및 microfluidic channel 형성을 하기 위하여 뛰어난 응용성을 보여준다. 단점이라면 금(Au)과 같은 금속을 이용해야하므로 분자 말단에 티올의 기능성(thiol functional group)을 반드시 도입해야하는 단점이 있고 대면적의 균일한 패턴형성은 어렵다는 점이다. 두 기술이 적절하게 조화된다면 다층(multi-level) 인쇄방식을 통해서 최상의 나노패턴 형상을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. B. Michel, A. Bernard, A. Bietch, E. Delamarche, M. Geissler, D. Junker, H. Kind, J.-P. Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, P. Schmit-Winkel, R. Stutz, and H. Wolf, "Printing Meets lithography : Soft approaches to high-resolution patterning", IBM J. RES. & DEV. VOL. 45 NO. 5, 2001
2. A. Bietsch, B. Michel, "Confomal Contact and Pattern Stability of Stamps used for Soft Lithography", *Journal of Applied Physics*, Vol. 88, no. 7, 2000
3. A. Bernard, J.P. Renault, B. Michel, H.R. Bosshard, E. Delamarche, "Microcontact Printing of Proteins", *Advanced materials*, Vol. 12, no. 14, 2000
4. H. Kind, M. Geissler, H. Schmid, B. Michel, K. Kern, E. Delamarche, "Patterned Electroless Deposition of Copper by Microcontact Printing Palladium(II) Complexes on Titanium-Covered Surfaces", *Langmuir*, Vol. 16, no. 16, 2000
5. Jeongdai Jo, Kwangyoung Kim, Young-jae Shin, Eungsug Lee, "Trend of Microcontact Printing Technology", *KIMM, Report*, Vol. 15 No. 1, 2003
6. Dae-Geun Choi, Seung-Man Yang, Hyung Kyun Yu, Jeongdai Jo, Eungsug Lee, "Fabrication of Multifunctional Self-Assembled Monolayers by Microcontact Printing and Their Application for Electronic and Biological Devices", *KSME*, 2003
7. Dennis S. Everhart, George M. Whitesides, "Method of Contact Printing on Gold Coated Films", *US Patent No. 6048623*, 2000
8. Dennis S. Everhart, "Polymer Film Having a Printed Self-Assembling Monolayer", *US Patent No. 6020047*, 2000