

나노임프린팅 및 간섭 리소그래피를 이용한 반사방지 나노 구조 제작 Fabrication of Anti-reflection nanostructures by using Interference and Nano-imprinting Lithography

*임형준¹, 장환수¹, #이재종¹

*H. J. Lim¹, H. S. Jang¹, #J. J. Lee(jjlee@kimm.re.kr)¹

¹ 한국기계연구원 나노융합기계연구본부

Key words : Interference lithography, Nano-imprint lithography, Transmittance, Subwavelength, Anti-reflection, Polycarbonate

1. Introduction

최근에 가시광선 파장 이하 크기의 서브파장 구조(Subwavelength structures) 배열을 갖는 반사방지막(Anti-reflection film)에 대한 연구가 태양전지, 발광다이오드, 디스플레이 등 분야에서 진행되고 있다¹⁻². 일반적으로 반사방지막은 빛의 반사율을 줄여 투과율을 향상시키고 기판(Substrate) 위에 한쪽 면 또는 양쪽 면으로 진공 챔버 내에서 스퍼터링(Sputtering)과 졸-겔(Sol-gel) 등의 방식으로 증착되어 다층구조(Multilayer) 형태로 이루어져 있다³⁻⁵. 이 방법들은 높은 온도, 많은 시간과 비용이 소요되며, 재료간의 접착력과 열적 특성 차이 때문에 박막 적층(Thin-film stack)의 안정성이 떨어진다. 또한 낮은 반사도(Low reflectance) 현상이 발생하는 파장 영역과 입사각 범위가 좁다. 그러나 기판 자체(Substrate itself)에 가시광선 파장 이하 크기의 구조를 갖는 반사방지막은 한 재료로 이루어져 있어 열적, 물리적 특성이 같기 때문에 다층구조보다 더 안정적이며, 투과된 파면(Wave front)이 악화되지 않는다. 또한 1 차원(One-dimensional)의 서브 파장 구조를 갖는 표면은 입사 빛의 편광 방향(Polarization direction)에 따라 반사율이 변하지만 2 차원(Two-dimensional)의 서브파장 패턴(Pattern)을 갖는 표면은 빛의 편광 방향과 무관하다. 따라서 반사방지막에 나노 사이즈 패턴을 형성하기 위해 전자빔(Electron beam) writer 등을 사용하여 가시광선 파장 이하 크기의 주기적인 1,2 차원 패턴을 형성하지만 이 방법 또한 생산성이 낮고(Low throughput) 대면적화에 적합하지 않으며, flexible 기판에 적용하기 어렵다. 본 연구에서는 저비용(Low-cost), 고해상력(High resolution), 높은 생산성(High throughput)을 가지며 단순한 공정으로 나노 패턴이 가능한 나노임프린팅 리소그래피(Nano-imprinting lithography) 기술과 대면적의 주기적인 나노 패턴이 가능한 간섭 리소그래피(Interference lithography) 기술을 결합하여 폴리카보네이트(Polycarbonate) 자체에 주기적인 서브파장 크기의 패턴을 형성하여 가시광선 영역(300~750nm wavelength)에서 투과도와 흡광도를 분석하고자 한다.

2. Experiments

Fig.1 은 본 실험에 대한 전체적인 공정 흐름을 나타내고 있다. 첫 번째 단계는 실리콘 웨이퍼 위에 AZ GXR601 포토레지스트를 170nm 두께로 코팅하여 로이드 미러 간섭계(Lloyd's mirror interferometer)를 이용한 간섭 리소그래피 기술로 패턴링을 한다. 로이드 간섭계는 364nm의 단파장을 갖는 빛을 방출하는 아르곤 이온 레이저(Argon ion laser)를 사용하고 있으며 공간 필터(Spatial filter)를 통과하여 빔이 확장되어 기판과 미러(Mirror)가 있는 곳까지 도달하게 된다. Fig.2는 로이드 간섭계의 도식도를 보여주고 있다. 이 공정에 의해 형성된 포토레지스트 패턴은 대면적의 서브파장 이하의 주기(Period)를 갖는 라인(Line)과 스페이스(Space)로 이루어진 그레이팅(Grating) 및 기판 회전과 이중노광(Double exposure)에 의한 육각형 배열(Hexagonal array)의 필러(pillar) 형태의 도트(dot) 모양으로 이루어져 있다. 두 번째로 서브파장 이하의 주기적인 패턴을 가진 실리콘

스탬프(stamp)를 얻기 위해 이 포토레지스트 패턴을 에칭 마스크(Etching mask)로 하여 Cl₂, HBr, He, O₂ 가스를 적당히 혼합하고 실리콘을 에칭(Etching)한다. 에칭 후 잔존하는 포토레지스트는 O₂ 플라즈마(Plasma)와 아세톤(Acetone)으로 각각 2 분 동안 제거한다. 세 번째 단계는 제작된 실리콘 스탬프의 표면에너지(Surface energy)를 낮추어 이형(demolding)할 때 폴리카보네이트와의 접착을 방지하기 위해서 SAM(self assembly monolayer) 처리를 한 후, Fig.3와 같이 한국기계연구원(KIMM)에서 자체 개발한 thermal nano-imprinting tool(ANT-6T)를 사용하여 140℃의 유리전이온도(glass transition temperature)를 갖는 0.3mm 두께의 폴리카보네이트에 직접 스탬프 패턴을 전사(Pattern transfer)한다. 나노 임프린팅 조건은 온도 180℃, 압력 50bar, 가압 시간 10분이다. 임프린팅 방식은 두 가지로, 폴리카보네이트 한쪽 면(One-side)에 전사할 때에는 그레이팅과 도트 패턴을 각각 전사하거나, 양쪽 면(Both-side)에 패턴을 전사할 때에는 한쪽 면(One-side)은 그레이팅 패턴, 다른 쪽 면(The other-side)은 도트 패턴을 전사한다. 실리콘 스탬프의 패턴이 전사된 폴리카보네이트에 대하여 UV-VIS spectrophotometers(Shimadzu UV-3101PC)를 사용하여 투과도(Transmittance)와 흡광도(Absorbance)를 측정한다.

3. Results and Characteristics

간섭 리소그래피에서 패턴의 주기(P)는 $P = \lambda / 2 \sin \theta$ 의 관계식과 같이 일정한 빛의 파장을 갖는 경우 빛의 입사각을 변화시켜 조절이 가능하다. 여기서 λ 는 사용중인 레이저 빛의 파장, θ 는 빛의 입사각이다. 위에 언급된 제작 방법으로 약 290~300nm 주기(period)와 약 110~120nm 에칭 높이(Etching height)를 갖는 실리콘 스탬프를 제작하였다. Fig.4는 제작된 25x25 mm 크기의 실리콘 스탬프의 패턴을 Scanning Electron Microscopy(SEM) 이미지로 보여주고 있다. 그레이팅 패턴의 경우는 라인 패턴 사이에 결점(defect)이 존재하므로 최적의 에칭 조건이 아닌 것 같다. Fig.5는 폴리카보네이트 자체에 실리콘 스탬프의 그레이팅과 도트 패턴이 역 전사(Rverse pattern transfer)된 SEM 이미지를 보여주고 있다. SEM 이미지 관찰을 위해 약 5~10nm의 두께로 백금(Pt)이 코팅되어 있다. 투과도 스펙트럼(Transmittance spectrum)의 정확도(Accuracy)가 반사도 스펙트럼(Reflectance spectrum)의 정확도 보다 높기 때문에 폴리카보네이트의 반사방지 특성(Anti-reflection property)을 투과도 스펙트럼으로 측정한다⁵. 임프린팅 된 폴리카보네이트의 투과도와 흡광도가 각각 Fig.6과 Fig.7에 보여지고 있다. 이 측정은 공기(Air)를 기준(Reference)로 하여 수직 방향으로 입사하는 빛에 대하여 패턴이 없는 폴리카보네이트(Bare polycarbonate)와 비교하기 위한 결과이다. Fig.6에서 처럼 패턴이 있는 폴리카보네이트(Patterned polycarbonate)의 투과도가 패턴이 없는 폴리카보네이트의 투과도 보다 470~750nm 파장 영역에서 높게 나타났다. 이 파장 영역에서 패턴이 없는(Bare), 한쪽 면 홀(One-side hole), 한쪽 면 그레이팅(One-side grating), 그리고 양쪽 면(Both-side) 폴리카보네이트의 평균 투과도(Average transmittance)가 각각 90.4%, 92.4%, 93.8%, 그

리고 96.9%를 나타내고 있다. 게다가 양쪽 면에 패턴 된 폴리카보네이트가 패턴이 없는 폴리카보네이트 보다 약 6.5% 투과도가 증가한 것으로 나타났다. 그러나 300~470nm 범위의 파장에서는 투과도가 급격히 하락하여 패턴이 없는 폴리카보네이트 보다 낮게 나타났다. 이것은 Fig.7 에서 보이는 것 처럼 470nm 근처 이하에서의 흡광도의 급격한 증가와 표면 산란(Surface scattering) 때문인 것으로 판단된다. 폴리카보네이트 기판은 UV 영역(Ultraviolet region)에서 강한 흡수 밴드(Absorption band)를 가지고 있다. 그래서 가시광 영역(Visible light region)에서 약간의 흡수는 가시광 영역에서 투과도의 감소 원인이 되기도 한다³⁾.

4. Conclusions

우리는 저비용과 고 해상력이 가능한 나노 임프린팅, 간섭 리소그래피, 그리고 에칭 기술을 이용하여 대면적의 서브파장 반사방지 구조를 플렉서블 폴리카보네이트 자체에 패터닝(Patterning)하는데 성공하였다. 그 결과 470~750nm 빛의 파장 영역에서 패턴이 된 폴리카보네이트의 투과도가 패턴이 없는 폴리카보네이트의 투과도 보다 높게 나타났으며, 특히 그레이팅과 홀이 각각 한쪽 면에 주기적인 패턴이 된 폴리카보네이트 경우는 평균 투과도가 약 6.5% 상승한 것으로 나타났다. 그러므로 제작된 서브파장 패턴은 상대적으로 넓은 파장 영역에서 반사방지면(Anti-reflection surface)으로 사용이 가능하며 태양전지, LED(Light-Emitting-Diode), 디스플레이 등에 적용될 수 있을 것이다. 또한 300~470nm 범위의 파장에 대한 투과도 향상은 본 연구에 대한 앞으로의 과제가 될 것이다.

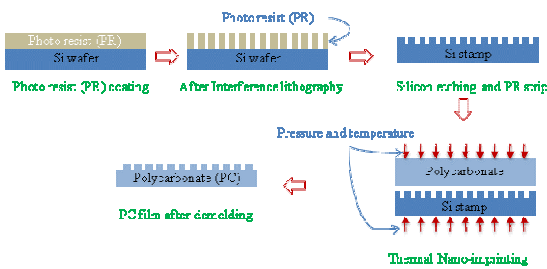


Fig. 1 Experimental process flow

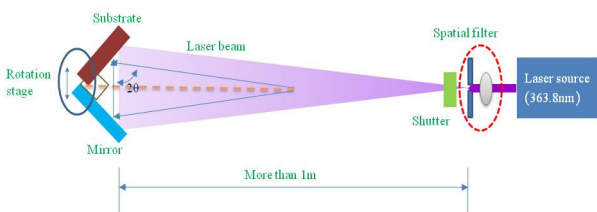


Fig.2 Lloyd's mirror interferometer system configuration



Fig.3 Picture of ANT-6T developed by KIMM

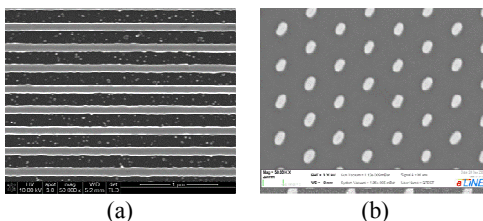


Fig.4 SEM images of silicon stamp (a) grating with 295nm period and (b) dot array with 294nm period

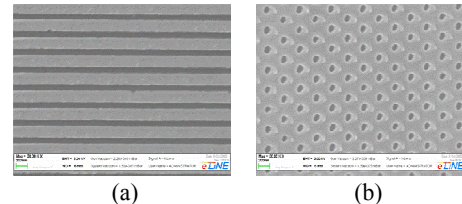


Fig.5 SEM images of imprinted polycarbonate (a) grating and (b) hole array

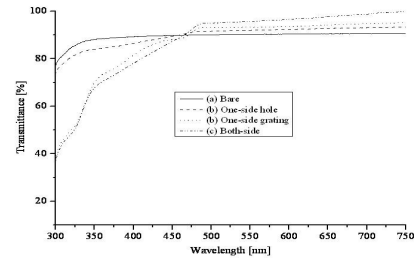


Fig.6 Transmittance of imprinted polycarbonate (a) bare, (b) one-side, and (c) both-side

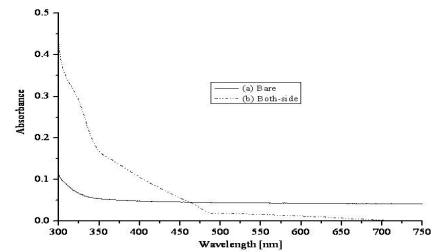


Fig.7 Absorbance of imprinted polycarbonate (a) bare, (b) both-side

후기

This research was supported by Center for Nanoscale Mechatronics & Manufacturing (CNMM), one of the 21st Century Frontier Research Programs, which are funded by the Ministry of Education, Science & Technology (2009K000151).

참고문헌

1. Kang-soo Han, Hyunju Lee, Donghwan Kim, and Heon Lee, "Fabrication of anti-reflection structure on protective layer of solar cells by hot-embossing method," *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2009), doi:10.1016/j.solmat.2009.01.002.
2. Y. Kanamori, M. Ishimori, and K. Hane, "High Efficient Light-Emitting Diodes With Antireflection Subwavelength Gratings," *IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS*, Vol.14, NO.8, AUGUST 2002.
3. Naoko Yamaguchi, Kiyoharu Tadanaga, Atsunori Matsuda, Tsutomu Minami, and Masahiro Tatsumisago, "Formation of anti-reflective alumina films on polymer substrates by the sol-gel process with hot water treatment," *Surface & Coatings Technology*, **201**, 3653-3657, 2006.
4. Y. S. Kim, J. H. Park, and Daeil Kim, "Influence of Au underlayer thickness on the electro-optical properties of ITO/Au layered films deposited by magnetron sputtering on unheated polycarbonate substrates," *Vacuum*, **82**, 574-578, 2008.
5. Naoko Yamaguchi, Kiyoharu Tadanaga, Atsunori Matsuda, Tsutomu Minami, and Masahiro Tatsumisago, "Antireflective properties of flowerlike alumina thin films on soda-lime silica glass substrates prepared by the sol-gel method with hot water treatment," *Thin Solid Films*, **515**, 3914-3917, 2007.