

유리기판의 친수·소수 상태 변화를 이용한 자기정렬 Ag Pattern 형성 연구

추병권¹ · 최정수² · 김건정¹ · 이선희³ · 박규창¹ · 장진^{1,2*}

¹경희대학교 정보디스플레이학과, 서울 130-701

²경희대학교 물리학과, 서울 130-701

³경희대학교 화학과, 서울 130-701

(2006년 2월 20일 받음)

일반적인 포토리소그래피를 사용하지 않고 마이크로미터 혹은 나노미터 단위의 패턴형성을 위한 연구가 최근 많은 연구그룹에 의해 진행되고 있다. 본 실험에서는 패턴이 형성된 polydimethylsiloxane (PDMS) 몰드를 octadecyltrichlorosilane (OTS) 용액에 dipping하여 PDMS표면에 OTS단분자막을 형성하고 micro contact printing (μ -CP) 방법으로 OTS단분자막을 유리기판 표면위로 전사하였다. 전사된 OTS 단분자막은 친수성 유리기판 위에서 소수성 표면특성을 갖게 하며, 친수성은 용액 속에 dipping하였을 때 소수성 표면 위에는 코팅되지 않도록 한 이 방법을 이용하여 유리기판 위에 Ag 패턴을 형성하였다. 또한, 세척직후 친수성 표면 특성을 보이는 유리기판의 시간에 따른 접촉각 측정을 통해 표면에너지의 변화를 분석하였다.

주제어 : 마이크로 컨택 프린팅, 은 용액, 소프트리소그래피, OTS 단분자막, 자기정렬

1. 서론

일반적인 박막의 패턴 형성방법으로 포토레지스트를 이용하는 포토리소그래피가 현재까지의 가장 주된 방법이다. 하지만 포토레지스트를 사용하는 방법은 재료 및 장비의 비용이 크기 때문에 소규모의 자본으로 구현하기에는 쉽지 않다[1-2]. UV노광 공정에서 필연적으로 발생하는 빛의 회절현상은 패턴의 크기를 마이크로미터 크기 이상으로 한정하고 있으며, 마이크로미터 크기 이하의 공정이 실현이 되고 있긴 하지만 공정의 어려움과 높은 생산비용은 새로운 박막 패턴형성법의 구현을 가속화 시키고 있다[3]. 공정시간 단축과 낮은 공정 단가의 실현을 위해 많은 새로운 박막 패턴 형성 방법이 포토리소그래피의 대응책으로 연구되고 있다. 그 중 하나로 일반적인 포토레지스트를 사용하지 않고 새로운 방법으로 박막 패턴을 형성하는 소프트리소그래피 방법이 대두되고 있다[4].

Soft contact optical lithography[4], nano-imprint lithography (NIL)[5], nano transfer printing[6], selective assembly using atomic

layer deposition[7], selective surface modification using plasma discharge[8], micro molding in capillary (MIMIC)[9], micro contact printing (μ -CP)[10] 등이 차세대 박막패턴 형성방법으로 연구되어 지고 있으며, 이중 μ -CP 방법은 대표적인 소프트 리소그래피 방법이다.

본 연구에서는 미세 패턴된 PDMS 몰드를 OTS 용액에 dipping하여 표면에 OTS자기 조립단분자막을 형성한 후 μ -CP를 통하여 유리기판에 전사하였다.[11-12]. 유리기판위에 형성된OTS 단분자막은 소수표면 특성[13-14]을 보이며 아주 낮은 표면에너지를 갖게 된다. 패턴된 OTS 단분자막 위에 spin coating 방법을 이용하여 레지스트 혹은 전도성고분자 등과 같은 용액이 친수 표면에만 코팅되는 성질을 이용하여 패턴을 형성한 연구가 이미 보고 된 바 있다.[15]

이러한 특정 영역에만 코팅이 되게 하는 방법은 다른 공정의 추가 없이 단지 spin coating 혹은 dipping만을 이용하여 빠르게 금속 배선 형성을 가능하게 한다. 또한 반도체 공정, 전자 소자, 광전자 소자의 배선으로서 사용되어 유기 thin film transistor

* [전자우편] jjang@khu.ac.kr

(TFT) 혹은 DNA소자, 센서, 디스플레이 등의 금속배선으로 그 응용의 범위가 다양하게 사용될 수 있다.

본 연구에서는 패턴된 OTS 단분자막 위에 은 용액을 dipping하면 은 용액의 친수성 때문에 친수 표면 위에만 선택적으로 코팅이 되는데 이와 같은 은 용액이 특정 부분에만 코팅되는 방법을 이용하여 은 용액 라인 패턴을 형성하였다. 이후 후속 열처리 공정을 통하여 은 용액 내의 수분과 OTS 단분자막을 제거하고 라인 모양의 은 패턴을 유리기판 위에 형성하였다.

II. 실험방법

우선 포지티브 타입의 포토레지스트를 이용하여 2 μm 패턴두께를 갖도록 유리기판 위에 패턴을 형성한다. 이렇게 형성한 패턴은 원래 포토마스크와 같은 상으로 형성이 되며 이때 레지스트막은 PDMS (Sylgard 184 resin, Dow corning)를 이용하여 스탬프를 제작시 마스터 몰드로 쓰인다. 마스터 몰드를 샤알레 바닥에 놓고 액상 상태인 PDMS를 부어 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 경화를 시켜준 후 마스터 몰드로 부터 경화된 PDMS를 떼어 낸다. 이렇게 하여 포토마스크와 역상을 갖는 2 μm 패턴두께의 PDMS 스탬프를 얻게 된다. 이후 그림 1과 같이 PDMS 스탬프 표면 위에 OTS 단분자막을 형성 하기 위해 10 mM OTS 용액에 상온에서 약 10 초간 dipping 한다. 기판은 유리기판(0.65 mm eagle glass)을 산소 가스 130 sccm을 흘려주면서 20 mTorr 압력을 유지하여 30 watt의 rf 전력에서 45 초간 플라즈마 처리하여 친수 표면 처리한다. 이때의 접촉각은 3 $^{\circ}$ 미만이며 소수성 패턴 형성 시 친·소수성 표면에너지의 큰 차이를 얻기 위한 것이다. OTS 단분자막이 코팅된 스탬프를 $\mu\text{-CP}$ 방법을 이용하여 OTS 단분자막을 플라즈마처리된 유리기판 표면 위에 전사한다. OTS 단분자막이 패턴 모양으로 형성된 유리기판을 은 용액(Ag 0.1 wt. %)에 5초간 dipping하여 OTS 단분자막이 형성되지 않은 친수성 표면 위에만 선택적으로 은 용액을 코팅하였다. 이렇게 선택적으로 형성된 패턴모양의 은 용액 속의 수분과 OTS 단분자막 제거를 위해 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30초간 열처리 하였다. 마지막으로 그림 1의 (e)와 같이 열 처리를 통해서 라인 모양의 Ag 패턴을 얻었다.

기판의 친·소수 특성에 따른 선택적인 은 용액 패턴 형성 가능 여부를 보기 위하여 은 용액의 용매인

물을 이용하여 접촉각 측정장비(Surface-Electro Optics Corporation)로 접촉각을 관찰하였다. 유리기판의 OTS 처리 전·후의 접촉각 변화와 세정 후 유리기판과 산소 플라즈마 처리를 한 기판의 시간에 따른 접촉각을 측정하여 표면에너지의 변화를 관찰 하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 $\mu\text{-CP}$ 방법을 이용하여 OTS 단분자막 패턴 형성 후 dipping 방법을 이용한 자기 정렬된 Ag 패턴 형성 방법의 모식도이다. 그림 1 (a), (b), (c)는 일반적인 OTS 를 이용한 $\mu\text{-CP}$ 방법을, 그림 1 (d), (e)는 OTS 단분자막이 형성 된 유리기판 위에 dipping을 이용하여 은 용액을 선택적으로 코팅하는 모식도 이다.

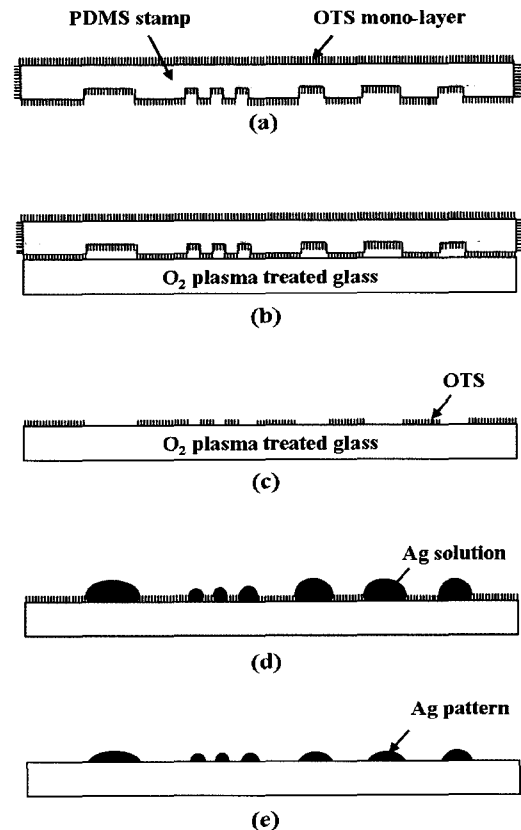


그림 1. OTS 처리된 PDMS 모식도 (a), OTS 단분자막이 전사되는 $\mu\text{-CP}$ 공정의 모식도 (b), OTS 단분자막이 유리기판으로 전사된 모식도 (c), OTS 패턴이 형성된 유리기판은 은 용액에 dipping하여 선택적으로 코팅된 모습 (d), curing을 통하여 OTS 단분자막과 수분이 제거되어 Ag 패턴이 형성된 단면도 (e).

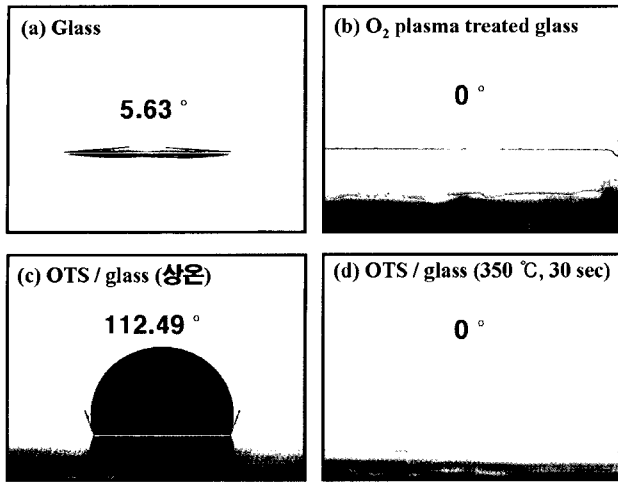


그림 2. 유리기판 세정 직후 접촉각 (a), 산소플라즈마 처리 후 접촉각 (b), 유리기판 위에 OTS 단분자막의 접촉각 (c), 유리기판 위에 OTS 단분자막을 350 °C 에서 30 초간 열 처리 후 접촉각 (d).

그림 2 는 세정직후 유리기판 위에 접촉각 (a), 산소플라즈마 처리 후 접촉각 (b), 유리기판 위에 OTS 단분자막 위의 접촉각 (c), 유리기판 위에 OTS 단분자막을 350 °C 에서 30 초간 열 처리 한 후 접촉각 (d) 이다. 세정직후의 접촉각 5.63° 보다 산소플라즈마 처리된 유리기판의 접촉각 0°(측정불가)이 더욱 낮으며 그림 3에서와 같이 시간에 따라서도 변하지 않는 표면특성을 보였다. OTS 처리된 기판에는 OTS 자기조립단분자막이 형성이 되어 접촉각이 큰 값(112.49°)을 나타낸다[13]. 그리고 350 °C 에서 30초 열처리 후에는 OTS 단분자막의 파괴로 OTS 단분자막이 형성 되기 전 접촉각을 나타내었다. 공정의 마지막 단계에서 OTS 단분자막을 완전히 제거하기 위해서 열처리를 통해서 OTS 단분자막을 제거하였다. OTS 자기조립단분자막이 가지는 낮은 표면에너지 특성은 친수성은 용액의 코팅을 막아 준다. 작은 접촉각은 큰 표면 에너지를 나타내고 큰 접촉각은 낮은 표면 에너지를 나타내게 되며 이러한 표면에너지의 차이는 친수성은 용액의 유착특성 차이를 이용한 선택적인 코팅을 가능하게 한다.

그림 3 의 그래프(a), (b), (c)는 각각 세정 후 유리기판을 130 °C 오븐에 두었을 때 (a), 세정 직후 친수성 유리기판 (b), 그리고 산소플라즈마로 친수 처리된 유리기판 (c) 의 시간에 따른 접촉각의 변화를 나타내는 그래프이다. 세정직후에는 2~3° 정도의 매우 낮은 접촉각을 나타내었고 시간이 지남에 따라 유

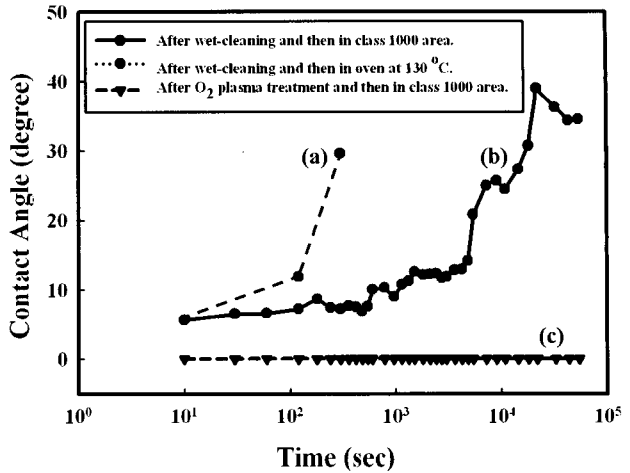


그림 3. 세정 직후 유리기판을 130 °C 오븐에 두었을 때 (a), 세정 직후 유리기판 (b), 산소플라즈마 처리한 유리기판 (c) 의 시간에 따른 접촉각의 변화.

리기판의 접촉각이 45°까지 증가하는 것을 관찰 하였다. 유리기판 표면은 아무런 표면처리 없이 세정직후에는 낮은 접촉각을 나타내었으며, 시간이 지남에 따라 접촉각이 점차적으로 증가함을 볼 수 있다. 이것은 세정직후 표면에 남아있는 수분에 의해 접촉각이 작게 측정되었기 때문이다. 기판표면의 수분이 증발됨에 따라 원래 유리기판의 접촉각(~50°)으로 증가를 보이는 것으로 유리기판 세정직후 접촉각이 작게 나오는 것은 유리기판에 완전히 제거되지 않은 수분에 의한 효과임을 알 수 있다. 이것을 확인하기 위해 유리기판을 130 °C 에서 300초간 오븐에서 열처리로 수분을 빨리 제거한 경우에는 세정만 한 경우보다 더욱 빨리 접촉각이 증가함을 확인 하였다. 하지만 산소플라즈마로 친수 처리된 유리기판은 시간에 따라 표면의 변화가 훨씬 적을 것을 알 수 있다. 이것은 수분에 의해 표면의 접촉각이 작게 나온 것이 아니라 실제 표면이 플라즈마 처리에 의해서 높은 표면에너지를 갖도록 변화된 것이다[16]. 본 실험에서는 산소플라즈마처리를 통해 산소플라즈마 처리전보다 친수성 표면으로 만든 기판을 사용하여 유리기판 표면에서 친수성 부분과 소수성 부분의 접촉각의 차이가 크게 하고, dipping 통한 선택적인 Ag 패턴 형성이 잘 형성 되도록 하였다[17]. 산소플라즈마 처리된 기판에 OTS 단분자막을 형성 함으로서 더 큰 접촉각의 차이를 얻을 수 있었다.

그림 4는 μ -CP 공정 후 dipping 공정을 통해 선택

적으로 형성된 Ag 패턴의 광학 이미지이다. 라인 폭이 36 μm , 라인간 간격이 26 μm 의 Ag 배선을 형성하였다. 이렇게 형성된 Ag라인 배선의 면 저항은 334.5 Ω/sq 을 보였다. 접촉각의 차이가 클 때 은 용액이 선택적으로 coating이 됨을 알 수 있다. 아직 배선의 면 저항이 회로에 적용할 정도로 작지 않으며 패턴의 모양 역시 모서리 부분에서 좋지 않다. 이것은 은 용액과 $\mu\text{-CP}$ 공정의 개선이 필요함을 보여준다.

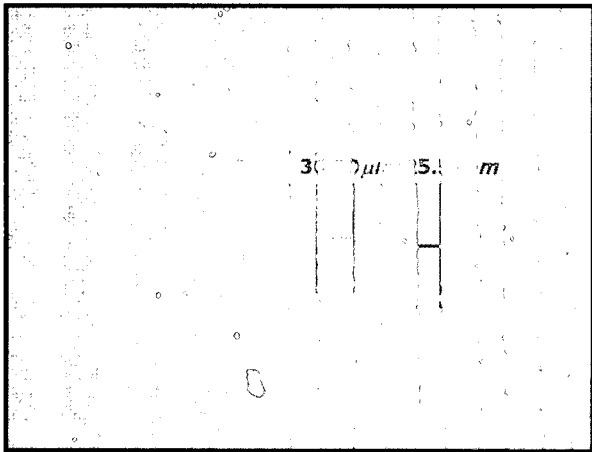


그림 4. 자기 정렬된 Ag패턴의 광학 이미지.

IV. 결 론

이 논문에서는 소자 제작 시 사용되는 전도성 배선의 형성방법으로 표면에너지 차이에 의한 선택적 패턴 형성방법을 이용하여 Ag 라인 패턴을 형성하였다. 일반 포토리소그래피 방법보다 전도성 라인 패턴 형성 시간을 수분 내로 단축하였으며, 25.52 μm 폭을 갖는 라인 배선을 노광공정 없이 제작 하였다. 또한 유리기판 표면에서 접촉각의 변화를 산소플라즈마 처리유무에 대해 관찰 하였고, 산소플라즈마에 의한 유리기판의 친수성으로의 변화와 일반세정에 의한 변화를 비교하였다. 이러한 선택적인 코팅을 이용한 배선 형성방법은 반도체 소자, 광전자 소자의 배선, 유기 TFT 혹은 DNA소자, 센서, 디스플레이 등에서 전도성 배선으로 그 응용 범위가 다양 하게 사용될 수 있으며 기판이 휘는 디스플레이에 까지 그 적용이 가능할 것으로 예상된다. 하지만 일반적인 포토리소그래피방법에 비해서 여기서 소개한 방법은 아직 개선되어야 할 점이 많으며 소자적용을 위해서는 재료의 개발과 공정의 개선이 필요하다.

감사의 글

이 연구는 산업자원부 차세대 성장동력 기술개발사업(과제번호:10016715)의 지원을 받았습니다. 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] S. W. Lee, B. K. Choo, D. Y. Kim, K. S. Kim, and J. Jang, SID International Symposium Digest Technology paper, 916 (2002).
- [2] S. S. Yoo, H. L. Cho, O. N. Kwon, S. H. Nam, Y. G. Chang, K. Y. Kim, S. Y. Cha, B. C. Ahn, and I. J. Chung, International Meeting on Information Display, 948 (2005).
- [3] Y. Xia and G. M. Whitesides, Annu. Rev. Mater. Sci. **28**, 153 (1998).
- [4] T. W. Lee, S. W. Jeon, J. Maria, J. Zaumseil, J. W. P. Hsu, and J. A. Rogers, Adv. Mater. **16**, 1435 (2005).
- [5] K. Felmet, Y. L. Loo, and Y. Sun, Appl. Phys. Lett. **85**, 3316 (2004).
- [6] Y.-L. Loo, R. L. Willet, K. W. Baldwin, and J. A. Rogers, J. Amer. Chem. Soc. **124**, 7654 (2002).
- [7] R. Chen, H. Kim, P. C. McIntyre, D. W. Porter, and S. F. Bent, Appl. Phys. Lett. **86**, 191910 (2005).
- [8] J. Chai, B. Li, and D. Y. Kwok, Appl. Phys. Lett. **86**, 034107 (2002).
- [9] J. A. Rogers, Z. Bao, and V. R. Raju, Appl. Phys. Lett. **72**, 2716 (1998).
- [10] D. Wang, S. G. Thomas, and K. L. Wang, Appl. Phys. Lett. **81**, 15 (2002).
- [11] W. T. S. Huck, L. Yan, A. Stroock, R. Haag, and G. M. Whitesides, Langmuir **15**, 6862 (1999).
- [12] N. L. Jeon, K. Finnie, K. Branshaw, and R. G. Nuzzo, Langmuir **13**, 3382 (1997).
- [13] H. Y. Choi, S. H. Kim, and Jin Jang, Adv. Mater. **16**, 732 (2004).

- [14] J. L. Wilbur, A. Kumar, H. A. Biebuyc, E. Kim, and G. Whitesides, *Nanotechnology* **7**, 452 (1996).
- [15] K. S. Lee, G. B. Blanchet, F. Gao, and Y. L. Loo, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 074102 (2005).
- [16] W. T. Li, R. B. Charters, B. L. Davies, and L. Mar, *Applied Surf. Sci.* **233**, 227 (2003).
- [17] M. Heule, U. P. Sch nholzer, and L. J. Gauckler, *J. Euro. Cera. Soc.* **24**, 2733 (2004).

Self Assembled Patterns of Ag Using Hydrophobic and Hydrophilic Surface Characteristics of Glass

Byoung-Kwon Choo¹, Jung-Su Choi², Gun Jeong Kim¹, Sun-Hee Lee³, Kyu-Cang Park¹, and Jin Jang^{1,2*}

¹*Department of Information Display, Kyung Hee University, Seoul 130-701*

²*Department of Physics, Kyung Hee University, Seoul 130-701*

³*Department of Chemistry, Kyung Hee University, Seoul 130-701*

(Received February 20, 2006)

Recently, the interest in lithography without photo exposure has been increased compare to the conventional photolithography in nano meter and micrometer size patterning area. We studied a self aligned dipping of Ag solution through micro contact printing (μ -CP) with octadecyltrichlorosilane (OTS) treated polydimethylsiloxane (PDMS) soft mold. The OTS monolayer on the patterned PDMS was formed by dipping it into OTS solution. We transferred the OTS monolayer from PDMS mold to the glass. The OTS monolayer changed the surface energy from hydrophilic surface to hydrophobic surface. And then we made self aligned Ag solution patterns just after dipping the substrate, using adhesion difference of Ag solution between OTS treated hydrophobic area and non-OTS treated hydrophilic area. We finally get the Ag patterns through only dip-coating after the μ -CP process. And we observed surface energies on the glass substrate through the contact angle measurements as time goes on.

Keywords : Micro contact printing, Ag solution, Dip-coating, PDMS, OTS

* [E-mail] jjang@khu.ac.kr