

나노 임프린트 기법을 위한 고분자 복제 몰드 제작법

이민정 · 김연상*

이화여자대학교 나노과학부

Fabrication of Replica Polymer Mold for Imprint Lithography

Min Jung Lee and Youn Sang Kim*

Division of Nano Sciences and Department of Chemistry

Ewha Womans University, 11-1 Daehyun-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-750, Korea

We introduce a universal strategy virtually applicable to any types of stamping molds to achieve anti-adhesion surface for simple and rapid fabrication and replication of nanostructures with high fidelity. The surface of various hard and soft molds irrespective of basic mold materials have been bound strongly and covalently with poly(dimethylsiloxane) (PDMS), which has a good and optimum surface property for molding process such as low surface energy and low adhesion property like normal PDMS mold. In particular, nano-featured replica molds were fabricated from SiO₂ nanostructures with general UV-curing polymers. With this method, we replicated complex nanostructures with high aspect ratios on various substrates over several square inches.

Keywords: imprint lithography, replica mold, polymer mold, surface treatment, anti-adhesive coating

1. 서 론

미세패턴을 만드는 미세패턴 가공기술은 여러 산업분야의 기반이 되는 기반기술로서 전자소자, 광학소자, MEMS, 최근에는 바이오 소자에 이르기까지 다양한 분야에 있어서 파급효과를 줄 수 있는 핵심기술이다. 특히 1990년대 이후로 기존의 거시구조에서의 특성과는 다른 현상들이 나노구조에서 발현됨을 주목하는 연구가 속속 소개됨에 따라 이를 이용한 나노소자를 구성하기 위한 미세패턴 가공기술, 즉 패터닝 기술에 대한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다. 또한 전기전자, 화학, 재료, 바이오 등의 전통적인 학문에 나노기술을 바탕으로 여러 혼합-응용기술이 발달함에 따라, 전자산업에서 주로 사용되던 미세패턴 가공기술의 응용은 점차 다양한 나노소자와 광학소자를 비롯하여, 바이오칩과 같은 바이오소자에까지 그 응용성이 날로 넓어지고 있다.

현재 이러한 미세패턴 가공기술의 주류를 이루는 기술은 광을 이용한 감광기술(Photolithography)로서, 패턴의 정확성(Fidelity)과 일치성(Alignment)등의 강점으로 반도체 산업을 비롯한 여러

전자, 전기소자 산업과 MEMS와 같은 미세기계적 소자 산업, 그리고 최근에는 광학용 특성을 요구하는 디스플레이용 광학판과, 바이오칩과 같은 정밀화학 산업에 이르기까지 광범위하게 쓰이고 있다. 그러나, 감광에 쓰이는 광의 물리적인 한계로 인하여 나노소자를 구성하기 위한 수십 nm 이하의 극미세패턴 가공이나 광학소자, 바이오 소자 등을 위한 고단차 (High-aspect Ratio) 미세패턴이나, 렌즈모양이나 다단 프리즘 구조와 같은 고차원적인 복잡한 미세패턴 가공에 있어서는 한계에 부딪히고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 감광기술 안에서 다양한 시도가 이루어지고 있으나, 그에 따른 공정의 경제적인 비용의 증가 또한 급속도로 높아지고 있다. 최근 들어 이러한 인식 아래, 감광기술(Photolithography)의 대안기술로서 100 nm 이하의 나노구조를 구현할 수 있는 새로운 경제성 있는 미세패턴 가공기술이 활발하게 제안되고 있다. 그림 1에서 감광기술과 다양한 미세패턴 가공 대안기술의 미세패턴 구현의 물리적인 범위를 보여주고 있다.

이러한 미세패턴 구현을 위한 감광기술의 대안기술 중에서 가장 대표적 기술로는 Soft lithography^[1], Imprint lithography^[2], E-beam lithography^[3] 등을 꼽을 수 있다.

Soft lithography는 하나의 원판(Master)을 경화성 고분자로

*Corresponding author: younskim@ewha.ac.kr

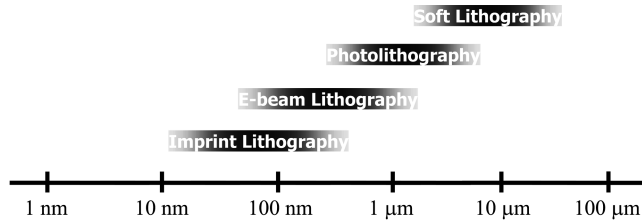


Fig. 1. Diagram of fabrication techniques for various pattern generations.

복제하여 만든 말랑말랑한 틀(Stamp)을 이용하여 경제적으로 미세패턴을 만들 수 있다는 장점을 지니고 있지만, Soft lithography에 널리 쓰이는 경화성 고분자 (PDMS; Silicon poly-mer)의 softness 한계로 인해 100 nm 이하의 극미세패턴으로의 적용이 어렵다는 단점이 있다. Imprint lithography는 딱딱한 원판(Master)을 열적 변형이 가능한 고분자층 위에 직접 각인하는 기술로서 극미세패턴이 가능하고, 원판의 패턴을 그대로 복제할 수 있는 정확성(Fidelity)에 있어서 장점을 지니고 있다. 그러나 원판을 직접 각인하는 과정에서 원판의 마모내지는 피로누적에 의한 균열, 원판과 미세패턴이 전사되는 고분자 층과의 접착성 등의 문제가 아직 해결되어야 할 과제로 남아 있다. E-beam Lithography는 전자빔을 이용하여 직접 기판 위의 고분자층에 그리는 기술로서 극 미세패턴(현재 ~17 nm까지 구현가능)이 가능하다는 장점이 있지만, 공정상 대면적 패턴링을 위해서는 공정시간상의 제약 등으로 경제적인 면에 많은 제약을 받는 기술이다.

비록 아직까지 감광공정(Photolithography)를 대체할 만한 완벽한 대안기술이 나오지는 않았지만, 미세패턴으로 정밀해지면서 생기는 엄청난 공정 비용증가와 수십nm 이하의 패턴이나 입체적인 미세패턴에 대한 감광공정(Photolithography) 자체의 한계성 때문에, 이를 극복하기 위한 대안기술이 계속 꾸준히 연구되고 있다. 또한 최근에는 미세패턴 가공기술의 전면적인 교체를 목표로 하는 대안공정 개발보다는, 현재의 감광공정으로는 경제적 제약이 많고 구현이 어려운 프리즘이나 다단계의 입체패턴을 요구하는 디스플레이용 광학판, SAW 필터와 같은 한 층의 극미세 나노구조를 요구하는 전자소자, 용매에 약한 유기-나노소자, 고단차(High-aspect Ratio)를 요구하는 미세 나노구조 등의 특화된 부분에 적용될 수 있는 미세패턴 가공기술의 대한 연구가 집중되고 있다.

위에서 언급된 여러 가지 감광기술을 대체할 수 있는 기술 중에 현재 실질적인 응용으로서 가장 주목하는 미세패턴 가공기술은 Imprint Lithography를 꼽을 수 있다. Imprint Lithography는 단단한 Hard mold를 기판 위에 코팅된 고분자층에 열과 압력을 가하여 찍어내는 기술로서(그림 2) 1:1 대응에 의한 직접 각인 기술로 원판의 패턴을 그대로 복제할 수 있는 정확성(Fidelity)에 있어서 장점을 지니고 있다. 이 때 Mold는 주로

Imprint Lithography

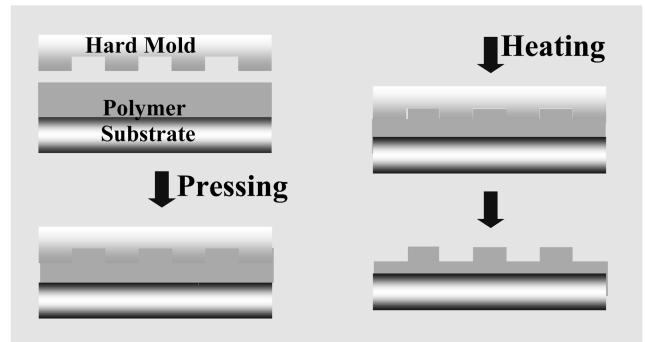


Fig. 2. Schematic illustrations for the fabrication process of Imprint Lithography.

SiO₂나 Si wafer에 미세패턴을 가공하여 제작하거나, 때로는 공정의 필요에 따라 Quartz로 제작하곤 한다. 현재 이러한 공정으로 10 nm 급의 미세패턴을 제작할 수 있을 정도로 미세패턴 제작에 뛰어난 장점을 보이고 있다.

그러나 단단한 Hard mold를 반복적으로 씌에 따라 발생하는 Mold 피로도 누적에 따른 Crack 발생, Mold와 패턴이 전사되는 고분자와의 접착성에 따른 패턴 왜곡현상과 Mold 오염문제 등의 해결해야 할 문제가 여전히 남아 있다.

최근 Hard mold를 반복적으로 씌에 따라 나타나는 Crack 문제를 완화하기 위해, SiO₂나 Si, Quartz 등의 무기물로 제작하던 Mold를 단단한 재질적 특성을 가지는 고분자로 대체하려는 연구가 진행되고 있다^[4,5]. 무기질의 단단한 Mold는 그 특성상 압력에 의한 피로누적을 피할 수 없다는 단점이 있으나, 고분자의 경우 강도는 imprinting 공정을 하기에 충분하면서도, 자체 Modulus 특성상 피로누적을 회피할 수 있다는 장점이 있다. 또한 경화성 저분자의 물질을 사용하여 하나의 원판에서 여러 개의 Mold를 제작할 수 있으므로 원판의 오염을 원천적으로 피하면서 Mold를 제작할 수 있다. 이러한 특징으로 Hard mold를 사용하는 경우에 비해 고비용의 Mold 제작비용을 절감할 수 있으므로 경제성 있는 Imprint Lithography 기술을 구현할 수 있다.

또 다른 중요한 문제인 Mold와 패턴이 전사되는 고분자와의 접착성에 따른 패턴 왜곡현상과 Mold 오염문제를 극복하기 위해 Mold 표면이나 전사되어 지는 고분자 표면에 다양한 표면처리 기법을 통한 접착성 저하를 시도하고 있다^[6]. 주로 표면에 너지가 낮다고 알려져 있는 플로린 계열의 실란을 도입하고 있다. 플로린 계열의 진공 증착 기상 표면처리를 통해 Mold 표면의 에너지를 상당히 낮은 상태로 개질화 하여 상당한 접착성 저하를 시도하고 있다. 그러나 이러한 플로린 계열의 표면처리용 실란등의 경우 처리환경의 습기등에 의해 Mold 표면에 Self-aggregation이 일어난다는 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 진공상태에서의 기상증착에 의한 표면처리기법을 도입하고 있으

나, 고단차의 Mold의 경우 표면에 Uniform-coating이 어렵다는 단점이 나타나고 있다.

이러한 해결해야 할 단점에도 불구하고, Imprint Lithography를 비롯한 미세패턴을 위한 가공 기술은 차세대의 나노기술을 이용한 나노소자의 구현을 위해 필수적인 기술이므로 많은 주목을 받고 있다.

본 연구진은 이러한 연구의 이해를 바탕으로 하나의 원판에서 다양한 경화성 물질을 이용하여 복제 Mold를 만들기 위해서 필요한, 원판과 경화성 물질을 이용한 복제 Mold 사이의 비접착성 증진과 복제 Mold와 전사되어지는 고분자 층과의 비접착성 증진을 동시에 가능하게 할 수 있는 표면처리 기법을 연구하여 제안하였다. 특히, 플루오르기를 이용한 액상 표면처리 기법의 한계를 분석하고, 향상된 비접착성을 부여하기 위한 Siloxane 계열의 표면 처리를 통하여 다양한 고분자 복제 Mold를 이용하여 silicon wafer, glass, electrode와 같은 단단한 기판 위에 다른 여타의 미세패턴 가공기술로 구현이 어렵던 고단차의 수십 나노미터크기의 미세 나노구조를 전사할 수 있음을 보였다.

2. 실험방법

2.1 UV 경화성 고분자 몰드

열경화성 PDMS (Dow Corning, Sylgard 184)를 경화시킨 후 이를 이용하여 복제하고자 하는 원판(Master) 패턴이 들어갈 수 있는 틀(flame)을 만든다. 원판을 PDMS 틀에 고정된 후에 UV 경화성 고분자 (NOA, (Norland company, NJ, USA))를 틀에 붓고 PDMS 뚜껑을 덮는다. (그림 3 참조) UV (~365 nm) 램프를 30분 가량 조사한 후에 적당한 온도 (70°C 이상)에서 부드

러워진 NOA 복제 몰드를 원판으로부터 떼어낸다.

2.2. 플루오르 실란 표면처리

플루오르 실란 -Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-1-trichlorosilane (United Chemical Technologies)-을 고분자 몰드 표면에 골고루 덜어뜨린다. 5분 정도의 반응 후에 주변의 습기에 영향을 받지 않고 표면처리를 완성하기 위해 톨루엔(toluene)으로 20초간 세척한다. 이 때 세척시간이 길어질 경우 톨루엔에 있는 미세한 습기에 의해 플루오르 실란의 Self-aggregation에 의한 표면에 미세한 defect가 형성될 수 있으므로 빠르게 세척해야만 한다.

2.2. Siloxane 고분자 표면처리

몰드의 재질에 상관없이 표면에 hydroxyl 그룹을 형성시키기 위해, 산소 플라즈마 (0.1 torr, 50 W)를 처리한다. 이 때 고분자와 같은 유기물 몰드의 경우에는 약 20~30 초 정도 처리하고, Si wafer와 같은 무기물 몰드에는 약 1~2 분 정도 처리한다. 그 후에 amino-실란 (3-(aminopropyl)triethoxysilane) (APTES) (Aldrich, USA)을 0.5 wt% 농도로 증류수에 희석시킨 용액에 약 10분간 담근다. 질소로 불면서 말려준 후에, 반응성 있는 Siloxane 고분자 (monoglycidyl ether-terminated PDMS (Mn = 5,000) (Aldrich, USA)에 담근 후에 80°C의 hot plater 에서 4시간 반응시킨다. 반응 후에 isopropyl alcohol에 담궈 sonication을 하면서 미반응된 Siloxane 고분자를 약 1분간 세척한다.

2.3. 비접착층이 처리된 고분자 몰드를 이용한 미세패턴 전사 Si wafer로 된 원판(master)에 위의 방법으로 비접착성 처리

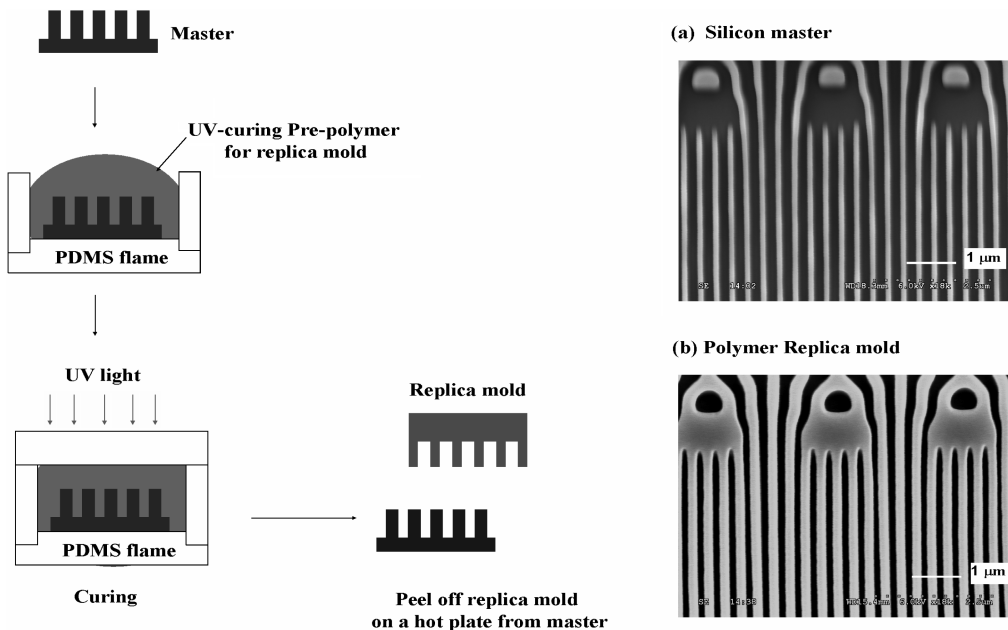


Fig. 3. Schematic illustrations for the fabrication of UV-cured based polymer mold from the master.

를 한다. 그 후에 UV 경화성 고분자를 이용하여 복제 고분자 몰드를 만든 후에, 다시 UV 경화성 고분자를 기판에 spin-coating 한 후에 복제된 고분자 몰드를 살짝 압착시킨 후에 UV (~365 nm) 램프를 5분 가량 조사한다. 그 후에 살짝 탈착하면 원래의 Si wafer 원판과 같은 미세패턴이 원하는 기판에 전사할 수 있다.

3. 실험 결과

3.1. Imprint Lithography 를 위한 고분자 복제 몰드

Hard mold로 인하여 발생할 수 있는 문제를 해결하기 위해, 경화성 저분자물질을 사용하여, 하나의 원판에서 다수의 극미세 나노패턴이 구현될 수 있는 고분자 mold를 만들 수 있는 기법을 개발하였다^[7-9]. 이 연구에 쓰인 고분자는 NOA (Norland company, NJ, USA)라는 상용화된 UV 경화성 고분자로서, PDMS보다 수십 배 이상의 Hardness를 가짐으로 PDMS 몰드에서 구현이 어려웠던 수십 nm 수준의 나노구조가 하나의 원판에서 고분자 틀로 쉽게 전사될 수 있음을 보이고 있다. 특히 이러한 복제 고분자 몰드가 구현되기 위해서는 Si master 원판과의 접착성이 작아야 한다. 상용화된 UV 경화성 고분자인 NOA는 적절한 온도 이상이 되면 급격하게 Si과의 접착성이 작아지는 특징을 가지고 있다. 이를 적절히 이용하면 쉽게 Si master 원판으로부터 복제된 고분자 몰드를 얻을 수 있다[그림 3].

그러나 기본적으로 NOA는 표면에너지가 상당히 높은 상태로 이를 이용한 전사를 위해서는 몰드의 표면처리가 필수적이

다. 본 연구진은 플루오르기가 달린 실란의 기상 증착시 발생할 수 있는 습기등에 의해 Mold 표면에 Self-aggregation 이 일어난다는 단점과, 고단차의 Mold의 경우 기상 증착시 표면에 Uniform-coating이 어렵다는 단점을 극복하기 위해 플루오르기가 달린 실란의 액상처리법을 도입하였다. 그림 4는 이렇게 만들어진 고분자 mold를 이용하여 silicon wafer에 수십 nm 수준의 미세패턴을 전사할 수 있음을 보여 주고 있다. 이러한 경화성 저분자 물질을 사용하여 Mold를 제작하면 기존의 Hard Mold, 즉 원판을 이용한 Imprint Lithography 공정에서의 원판 오염에 따른 제약을 피할 수 있다.

이러한 고분자 복제 몰드를 이용한 미세패턴 기술은 다양성이라는 면에 있어서 기존의 SiO₂나 Si, Quartz 등의 무기물로 제작하던 Hard mold의 제한요인을 극복할 수 있다는 장점이 있고, 하나의 원판에서 다수의 고분자 mold를 만들 수 있으므로 공정비 전체를 경제성 있게 낮출 수 있다는 장점이 있다.

그러나, 고분자 Mold와 전사되어지는 고분자와의 비접착성을 증진시키기 위해 그림 4에서 보듯이 플루오르기가 달린 실란을 이용하여 표면처리를 하는데도 불구하고, 여전히 고단차의 미세 패턴을 전사함에 있어서 Defect가 발생함을 알 수 있다. 이러한 Defect는 주로 플루오르기의 완벽하지 못한 표면 코팅과 코팅된 플루오르 실란과 Mold 사이의 접착력 부족, 미세하게 포함되어 있는 washing 용매 속의 수분에 기인한다. 따라서 이의 해결을 위한 Mold의 새로운 표면처리 기법의 개발이 필요한 상태이다.

또한, 원판에서 복제되는 고분자 mold가 다양한 공정상의 요

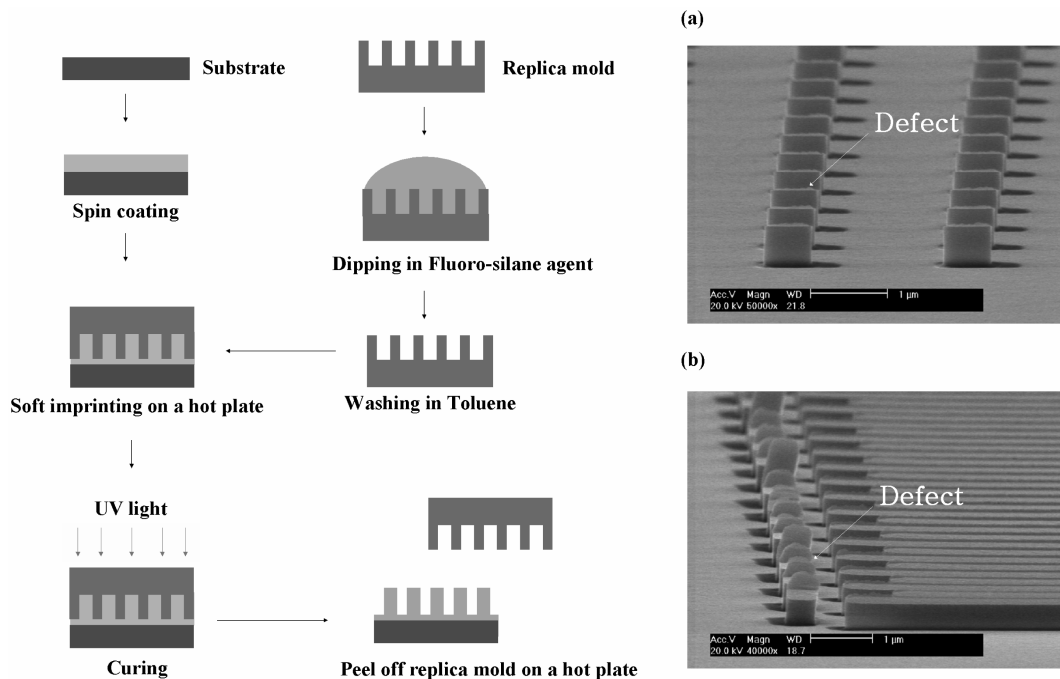


Fig. 4. Surface treatments of polymer mold using fluoro-silane by solution-phase and methods of transferring nanopatterns from the mold.

구를 만족시키기 위해서는 Mold를 이루는 경화성 고분자 물질의 구조를 제어해야 한다. 이를 위해서는 단순히 NOA 뿐만 아니라 다양한 경화성 물질을 사용하기 위해 원판과 복제되는 고분자 mold 사이의 접착성을 낮추기 위한 원판의 표면처리가 중요한 문제로 대두됨에 따라, 이에 대한 보안 연구가 필요한 상태이다. 이는 플루오르기가 달린 실란으로 해결될 수 있으나, 그림 4에서 보듯이 아직 플루오르 실란의 표면처리로서는 해결해야 할 문제가 상당히 남아 있음을 알 수 있다.

3.2. Siloxane을 이용한 비접착성 증진을 위한 몰드의 표면 처리

본 연구진의 방법에 의하면 간단한 표면처리를 통해 하나의 원판에서 경화성 고분자를 이용하여 다수의 고분자 Mold를 복제할 수 있다. 이는 복제된 고분자 몰드를 사용하여 현재 Hard mold에서 발생할 수 있는 피로누적에 의한 Crack 발생을 원천적으로 억제할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 다양한 Imprint Lithography 공정의 요구에 따라 여러 가지 요구(기계적인 성질: Hardness 등)에 맞는 고분자 Mold를 만들기 위해서는 사용하는 경화성 고분자의 구조를 다양하게 변화시켜야 한다. 이 경우, 복제를 위해 원판에 붙는 경화성 물질은 원판과의 접착성이 현저하게 줄어야만 다양한 경화성 물질을 이용해 복제된 Mold를 만들 수 있다. 경화성 물질에 원판과의 접착성을 줄이기 위해 비접착성을 유발하는 물질을 첨가할 수 있으나, 비접착성을 위한 첨가제와 복제 Mold를 만들기 위한 물질과의 호환성 및 유기적인 결합을 고려해야 하는 문제가 발생한다. 또한, 각각의 경화성 물질의 특성에 맞는 비접착성 유발 첨가제를 개발해야 하므로, 다양한 경화성 물질을 이용한 Mold 제작에 상당한 제한을 가하게 된다. 또한, 이러한 비접착성은 복제된 Mold를 이용한 미세 나노패턴의 고분자 층 전사공정에 있어서도 오염 및 공정의 정확성(Fidelity)를 증진시키기 위한 가장 중요한 성질이다.

현재 널리 쓰이고 있는 비접착성을 위한 표면처리는 주로 플루오르기를 중심으로 이루어지고 있다. 이는 플루오르기가 가지고 있는 낮은 Surface Energy의 특성에 기인하고 있다. 낮은 Surface Energy를 가진 표면은 화학적인 안정성을 바탕으로 다른 계면과의 접착성을 크게 낮추는 것으로 알려져 있다. 그러나 위에서 언급하였듯이 현재 표면처리를 위해 사용되는 플루오르 실란의 경우 처리환경의 습기 등에 의해 Mold 표면에 Self-aggregation이 일어난다는 단점이 있다. 이러한 처리환경의 습기 등에 의해 Mold 표면에 Self-aggregation을 극복하기 위해 진공상태에서의 기상증착에 의한 표면처리 기법을 도입하고 있다. 그러나 기상증착에 의한 표면처리 기법은 고 단차의 Mold의 표면에 Uniform-coating을 하기 위해 초고진공을 요구한다는 공정상의 어려움이 있다. 이에 따라 표면처리의 품질을 증가시키기 위해 공정상의 고진공도와 매우 낮은 습도가 필수적이다. 또

한 위에서 보고된 것과 같이 액상에서의 처리법도 플루오르기의 완벽하지 못한 표면코팅과 코팅된 플루오르 실란과 Mold 사이의 접착력 부족, 미세하게 포함되어 있는 washing 용매 속의 수분 등으로 Defect를 발생시키고 있다.

이를 위해 본 연구진은 먼저 플루오르기가 가지고 있는 낮은 Surface Energy에 비견될 수 있는 Siloxane 물질을 표면처리 물질로 도입하였다. 이러한 Siloxane 계열의 Surface Energy는 약 21 mN/m로 플루오르기가 주 화학기인 고분자 테프론(Teflon, PTFE)의 Surface Energy 21 mN/m과 유사한 낮은 Surface Energy를 나타낸다. 또한, 접착성면에 있어서도 플루오르기로 표면 처리된 면에 비해서 오히려 낮은 접착성을 갖는다는 것이 보고되고 있다^[10]. 이러한 Siloxane 계열의 물질은 플루오르기 못지않은 비접착성을 가지고 있다는 점에서 플루오르기 계열의 물질을 대체할 수 있는 좋은 표면처리용 대안물질이라 할 수 있다. 이러한 표면처리를 위해서는 Siloxane 계열의 물질 중에서 상온에서 액상으로 있으면서 표면의 특정 반응기와 결합을 이룰 수 있는 반응기가 달려 있어야 한다. 또한, 표면의 안정적인 비접착층을 형성하기 위해서는 Siloxane이 단순히 있는 것이 아니라 표면에 물리적인 층을 형성하기 위해 거대구조 형태로 Siloxane이 층을 형성해야 한다. 따라서 Siloxane 계열 중에서도 표면 안정성을 위해 적절한 고분자형태로 되어 있는 것이 적절하다고 할 수 있다. 결론적으로, 이러한 반응성, 비접착층의 표면 안정성 등을 동시에 만족시키는 Siloxane 물질은 고분자 형태이고 고분자 끝에 반응기가 있어야 한다. 특히 본 연구진이 소개하는 액상에서의 화학반응을 통해 Mold 표면에만 화학적 결합으로 Uniform-coating이 이루어 질 수 있는 표면처리 기법은 기상 증착과 같은 물리적인 증착법이 아닌 액상에서의 표면과의 화학반응을 통한 Coating법으로 표면에서 한 층만 Uniform하게 Coating될 수 있을 뿐 아니라, 화학반응을 통한 결합의 특성상 매우 안정된 결합을 유지하므로, 증착에 의한 방법보다 좀 더 안정된 표면을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

또한, 표면처리 물질을 Mold 표면에 고정시키기 위해서는 Mold 표면과 이러한 비접착성 표면물질의 반응기가 서로 간에 화학반응을 일으켜야 한다. Mold의 표면 성질에 따라 다양한 표면화학반응을 유도할 수 있는데, 일단 이러한 반응에 앞서, 반응을 통해 비접착층 형성의 목적이 되는 Mold의 물질을 먼저 살펴야한다. Mold는 크게 무기질 계열의 Mold와 본 연구진의 결과에서 소개된 경화성 고분자계열의 Mold로 크게 나눌 수 있다. 기본적으로 Imprint Lithography에 많이 사용되는 Hard mold는 무기질 중에서도 주로 SiO₂, Si, Quartz 등의 wafer 형태로 Mold를 구성한다. 이 경우 표면에 Si-O기가 존재하므로, 이 반응기와 화학결합을 쉽게 이루는 실란을 주로 사용한다. 그러나 플루오르 실란의 경우 여러 단점(Self-aggregation, 습도에 극히 민감 등)들이 있는데, 이러한 단점들은 특히 습도에 민감하다는 것에서 크게 기인한다. 고단차 미세패턴 표면의 균일한 반

응을 위한 액상반응을 유도하기 위해서는 이러한 습도 민감성을 제어할 수 있는 새로운 반응기의 도입이 필요하다.

고분자 Mold의 경우 wafer 형태의 Hard mold에서 보이기 어려운 다양한 물리적인 특성을 부여할 수 있다는 장점과 하나의 원판에서 다수의 Mold를 제작할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 고분자 Mold의 경우, 표면안정성이 이미 상당히 높기 때문에 새로운 표면처리를 도입하기 위해서는 먼저 고분자 표면의 개질공정이 필요하다.

결국, 위에서 언급된 비접착성 물질의 표면 접착 화학 반응을 위해서는 SiO₂, Si, Quartz 등의 wafer 형태의 무기질 Mold와 고분자 형태의 유기질 Mold 모두를 표면 개질화 할 수 있는 반응이 필요하다. 이러한 표면 개질 반응은 첫째, 비접착성의 Siloxane Group의 끝 부분의 반응기와 화학반응을 일으켜야 하고, 둘째, Mold 표면과 화학반응을 통해 이루어진 결합이 안정해야 하고, 셋째, 개질반응 중에 쓰이는 물질이 습도나 상온에서 Self-aggregation이 없어야 한다.

이러한 기준을 만족하는 표면개질 반응은 주로 SAM(Self-

Assembled Monolayer) 물질에서 찾을 수 있다. SAM은 기본적으로 양쪽에 반응기를 가질 수 있다. 이러한 반응기는 한 쪽은 표면과의 화학반응을 통해 결합을 하고, 다른 한 쪽은 새로운 표면 반응기를 형성하여 표면을 개질화 한다. 이러한 SAM은 산업에 이미 많은 응용이 이루어지고 있으며, 특히 반도체 공정 중 감광공정의 포토레지스트와 실리콘 웨이퍼의 접착성을 증진시키기 위해 쓰이는 HMDS(Hexa-Methyl Dichloro-Silane)와 같이, 친수성인 웨이퍼 표면을 SAM처리를 통해 접착성이 좋은 소수성의 표면으로 개질화하는 등의 표면개질에 있어서 상당히 큰 효과를 나타내고 있다.

이에 대한 이해를 바탕으로 앞에서 언급한 Siloxane Group의 비접착성 물질의 반응기와 Mold 표면과의 결합을 위해 상호간의 Binder로서 Amino기가 있는 SAM을 적용하였다. 따라서, 본 연구진이 제시한 위의 Siloxane Group의 반응기와 Mold 표면의 표면특성을 연결할 수 있는 Amino-SAM을 선택하여 화학적으로 안정한 비접착층을 무기물 Mold 또는 고분자 등의 유기물 Mold에 Uniform 하게 액상에서 Coating 하고자 하였다. 아

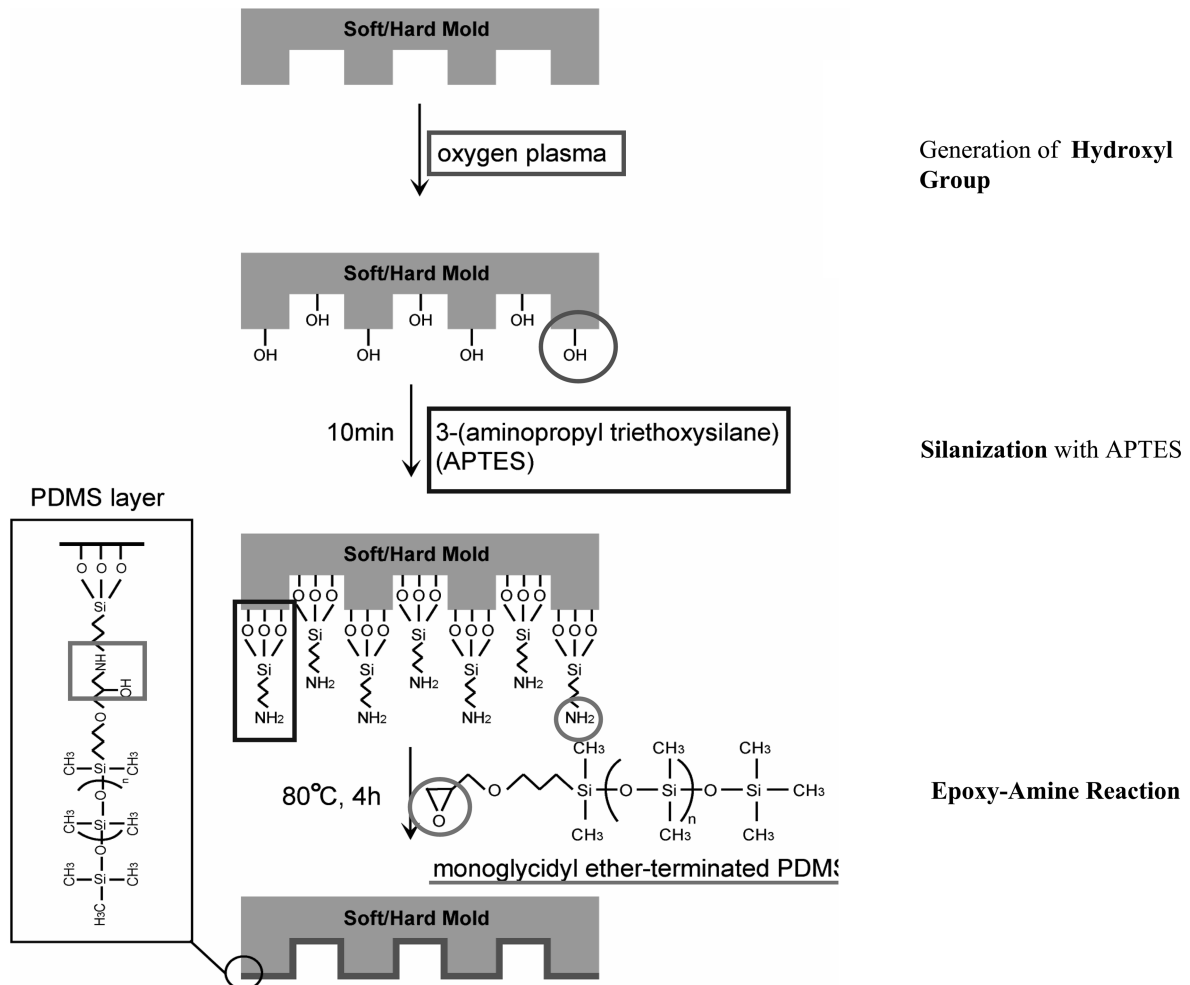


Fig. 5. Surface treatments of Siloxane-based polymer for anti-adhesion layer.

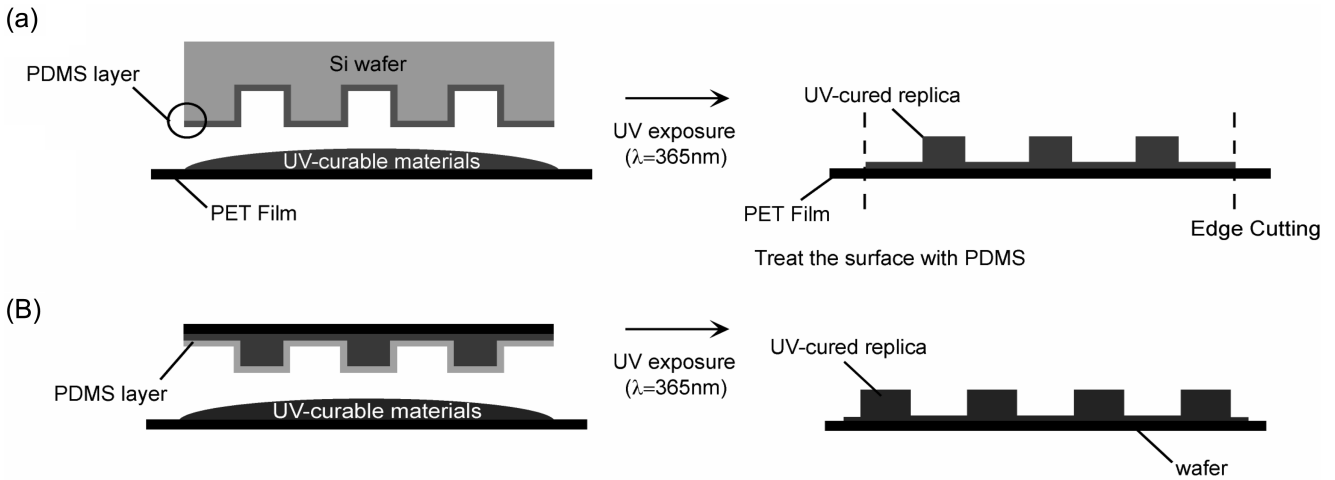


Fig. 6. Schematic illustrations for transferred nanopatterns from mold treated with anti-adhesion layer.

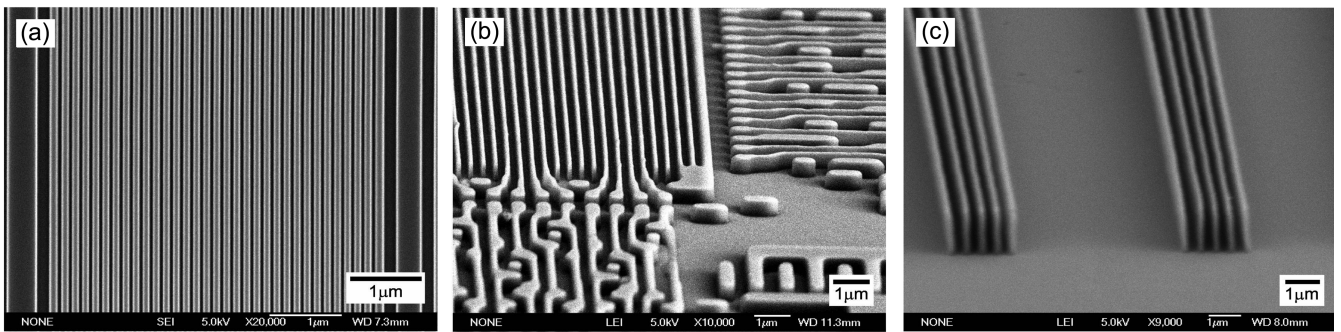


Fig. 7. SEM images of various nanostructures from polymer molds treated with anti-adhesion layer.

래의 그림은 이러한 Amino-SAM을 이용하여 Siloxane 고분자를 다양한 몰드에 고정화 하는 기법을 간략하게 보여주고 있다.

이러한 비접착층 표면개질이 원판에서 이루어지면 다수의 복제 Mold를 얻을 수 있으며, 또한 사용할 수 있는 복제용 Mold 재질에 관계없이 안정적으로 높은 정확성(Fidelity)을 가지고 Mold를 만들 수 있다는 장점이 있다. 이러한 복제 Mold를 이용하여 다시 미세구조를 원하는 기관에 Imprint Lithography를 이용하여 전사시킬 경우에도 이러한 비접착층 처리를 하면 쉽게 다양한 기관에 미세구조를 전사시킬 수 있다. 이 때 사용하는 비접착층은 플루오르기가 달린 실란처리와 같은 기존에 사용되는 비접착층과는 달리 용액상에서 결합이 이루어지므로, 고진공에서의 공정, Self-aggregation, Uniform-coating과 같은 문제를 상당부분 완화할 수 있다.

아래의 그림은 이러한 표면처리 기법을 응용하여 하나의 원판에서 다수의 고분자 몰드를 만들고 이를 다시 기관 위에 전사하는 imprint lithography 공정의 개략도이다. 특히 주목할 것은 이러한 비접착성 표면처리 기법이 단순하게 몰드에 국한되지 않고, 원판의 표면처리 등 다양한 비접착층 형성에 매우 탁월하게 적용될 수 있다는 점이다. 이는 또한, 몰드를 이루는 재질에 관계없이 항상 일정한 비접착층인 PDMS 표면을 몰드가

갖게 함으로써 다양한 기계적인 강도 및 실험적인 특성을 가지는 몰드를 구성할 수 있다는 장점이 있다.

아래의 그림은 이러한 표면처리 기법을 이용한 고분자 몰드로 전사한 미세 나노구조이다. 50 nm의 간격을 가지는 90 nm line 패턴, 400 nm의 단차를 가지는 80 nm line 패턴 그리고, 1.4 μm의 단차를 가지는 150 nm line 패턴등을 보여주고 있다. 특히 150 nm line의 경우 aspect ratio가 9를 넘는 높은 고단차의 미세 나노패턴이 전사될 수 있음을 보여주고 있다. 이러한 SEM 사진은 비접착층 처리가 imprint lithography 기법의 전사능력을 향상시키는데 가장 중요한 부분임을 보여주고 있다. 또한, 본 연구에서 제안된 비접착층이 상당히 우수한 전사능력을 보임을 알려주고 있다.

4. 결 론

본 연구는 앞에서 언급한 바와 같이 차세대 미세패턴 가공기술로 많은 주목을 받고 있는 Imprint Lithography에서 패턴 전사에 있어서 가장 핵심적인 부분인 비접착성 표면처리를 학문적으로 고찰하고, 비접착성이 탁월한 Siloxane Group을 도입하여 기존의 표면처리에서 발생하는 공정상의 어려움(고진공 처

리)과 Defect 발생(Self-aggregation)을 효과적으로 해결할 수 있는 기술을 제시하였다. 이러한 비접착층 표면처리 기법은 Imprint Lithography 기법의 응용성을 넓혀, 다양한 전기전자 산업 및 광학소자 산업, 바이오 소자와 같은 정밀화학산업 등으로의 적용을 쉽게 할 수 있도록 공정의 확실성(Fidelity)을 높여 줄 수 있을 것이다. 또한, 비접착성 표면처리에 대한 새로운 기술을 개발함으로써 최근 미세패턴의 전사가 응용되는 디스플레이 산업에서의 반사판, 확산판 등의 광학적 기관 가공에서 발생하는 접착성 문제 등에 해결방안을 제시할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 서울시 산학연 협력사업(10816)의 지원을 받아서 수행된 과제입니다.

REFERENCES

1. B. Xu, F. Arias, and G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **11**, 492 (1999).
2. L. J. Guo, E. Leobandung, and S. Y. Chou, *Science* **275**, 649 (1997).
3. P. M. Mendes, S. Jacke, K. Critchley, J. Plaza, Y. Chen, K. Nikitin, R. E. Palmer, J. A. Preece, S. D. Evans, and D. Fitzmaurice, *Langmuir* **20**, 3766 (2004).
4. J. P. Rolland, E. C. Hagberg, G. M. Denison, K. R. Carter, and J. M. De Simone, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 5796 (2004).
5. P. J. Yoo, S.-J. Choi, J. H. Kim, D. Suh, S. J. Baek, T. W. Kim, and H. H. Lee, *Chem. Mater.* **16**, 5000 (2004).
6. K. Wu, T. C. Bailey, C. G. Willson, and J. G. Ekerdt, *Langmuir* **21**, 11795 (2005).
7. J. Park, Y. S. Kim, and P. T. Hammond, *Nano Lett.* **5**, 1347 (2005).
8. Y. S. Kim, N. Y. Lee, J. R. Lim, M. J. Lee, and S. Park, *Chem. Mater.* **17**, 5867 (2005).
9. Y. S. Kim, S. J. Baek, and P. T. Hammond, *Adv. Mater.* **16**, 581 (2004).
10. S. K. Thanawala and M. K. Chaudhury, *Langmuir* **16**, 1256 (2000).