

# 나노임프린팅 공정을 위한 점착방지막 형성

차남구, 박창화, 김규채, 박진구†

## Preparation of Antistiction Coatings for Nanoimprinting

N. G. Cha, C. H. Park, K. C. Kim and J. G. Park

### Abstract

Nanoimprint lithography (NIL) is a novel method to fabricate nanometer scale patterns. It is a simple process with low cost, high throughput and high resolution. NIL process creates patterns by the mechanical deformation of imprint resist and physical contact process. This physical contact process causes the stiction between the resist and the stamp. Stiction becomes a key issue especially in the stamps including narrow pattern size and wide area during NIL process development. The antistiction layer coating using fluorocarbon is very effective to prevent this problem and ensure successful NIL. In this paper, the concept of antistiction coating is explained and different preparation methods for nanoimprinting are briefly discussed.

**Key Words** : NIL(nanoimprint lithography), Antistiction, Anti-adhesion, Release layer, De-embossing, Fluorosilane,

### 1. 서론

나노 임프린트 리소그래피 (NIL; nanoimprint lithography)는 낮은 초기 투자 비용으로 경제적이면서 효과적으로 대면적의 나노 구조물을 제작할 수 있는 기술로 평가 받고 있다 [1]. 2003년 ITRS (international technology roadmap for semiconductor)에 NIL 기술이 추가되어 EUV (extreme ultraviolet) 및 ML (maskless lithography) 기술과 더불어 차세대 리소그래피 방법으로 인정받고 있다. NIL 기술은 1995년에 프린스턴 대학의 Chou 교수에 의해 hot embossing 방식으로 처음 소개 되었으며 [2] 단순한 패턴 형성에서 벗어나 실제 소자를 제작할 수 있는 기술로 응용 확대되어 가고 있다. 실제로 NIL 기술을 이용하여 알루미늄 통합전극 [3], 나노구조 반사방지 표면 [4], 반도체 패턴 [5], 고밀도 저장체 [6], 폴리머 메모리 [7], 플렉시블 디스플레이 [8], 미소유체 소자 [9], 소자 연결 구조 [10], 양자 전자 공학 [11], 광 도파관 [12] 등 다양한 분야에서 제작 기법으로 사용되고 있다. NIL

기술은 크게 열을 이용하는 hot embossing 방식과 UV (ultraviolet)을 이용하는 cold embossing 타입으로 나눌 수 있다. 두 방식 모두 나노 구조물이 각인된 스탬프를 이용하여 기판 위에 스펀코팅 또는 디스펜싱된 폴리머 레진(resin)을 눌러 나노 구조물을 전사시키는 기술이다. NIL 공정 중 스탬프와 폴리머 레진의 서로 다른 두 물질이 물리적으로 접촉할 때 두 계면 사이에는 점착력이 발생하게 된다. 특히 패턴이 조밀해질 경우 스탬프의 종류에 상관없이 이러한 점착현상은 더욱 중요하게 된다. 이러한 점착 현상을 방지하기 위하여 점착방지막이 필요하며 효과적인 점착방지막의 형성은 정확한 이형과 동시에 정확한 패턴 형성을 의미하고 효율적인 스탬프 관리를 가능하게 한다. 점착방지(antistiction)에 대한 기술적 고려가 되지 않은 스탬프는 최악의 경우 일회용으로만 사용할 수 없게 된다.

본 논문에서는 사용 목적에 따라 점착방지막을 형성시키는 다양한 방법과 특성을 알아보고자 한다.

† 한양대학교 재료화학부 마이크로바이오칩센터  
jgpark@hanyang.ac.kr

## 2. 점착방지막의 원리

점착력을 감소시키기 위한 노력은 오래 전부터 이루어져 왔다. 점착방지막은 사용하는 목적에 따라서 젖음 방지, 빙설 방지, 부식 방지, 마찰력 감소, 표면 투명 보호 등 다양한 목적으로 사용된다.

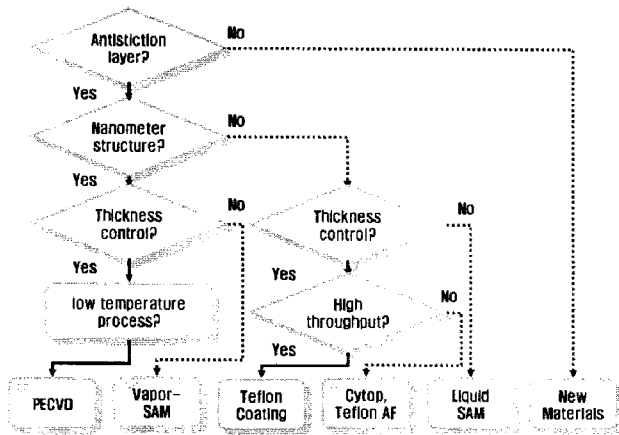


Fig. 1. Flow chart for finding a proper antistiction coating method.

대표적인 반도체 관련 점착방지막의 적용은 MEMS(micro-electro-mechanical system) 제작 분야이다. MEMS 구조물 제작에 있어 점착현상은 가장 심각한 문제 중 하나로 점착 현상을 방지하기 위한 다양한 방법이 연구되었다 [13]. 물리적인 점착 방지 기술로는 표면을 거칠게 하거나, 접촉면적을 줄이거나, 스프링 팁을 설치하여 반발력을 증대시키는 방식이 사용되었다. 이러한 방법은 점착현상을 줄이는데 어느 정도 효과적이었으나 NIL 공정에는 사용할 수 없는 문제점이 있다. 또 다른 효과적인 방법으로 표면의 특성을 화학적인 방법으로 변화시키는 것이 있다. 이러한 화학적인 표면 개질 공정은 일반적으로 높은 표면에너지의 스탬프 표면을 소수성의 낮은 표면에너지를 가지도록 개질 시키는 것이다. 일반적으로 스탬프 소재인 실리콘의 경우 표면에 수산기 그룹(OH)을 가지게 된다. 이러한 수산기 그룹은 자연상태에서 극성으로 친수성 표면이 된다. 그러나 폴리머 표면은 자연상태에서 비극성이며 소수성(낮은 에너지 상태)을 가지고 있다. 즉, 화학적 표면 개질 공정을 통해 높은 에너지의 표면이 낮은 표면에너지의 물질로 덮이게 되는 것이다. 이러한 표면 개질에 의해 소수성의 표면이 점착 문제를 최대한으로 감소시킬 수 있는 것이다. 낮은 표면에너지를 가지

도록 스탬프 표면을 개질 시키는 것은 폴리머 레진과 고체 표면 사이에 일어나는 화학적 결합을 억제하는 중요한 역할을 하게 된다 [14]. 수십 년 동안 이러한 낮은 표면 에너지를 가지는 코팅에 대해 괄목할만한 수의 연구가 이루어 졌으며 그 중에서 가장 대표적인 것이 테플론과 같은 불화유기물(fluorocarbon)을 사용하는 것이다. 불화유기물을 사용한 소수성 박막은 사용목적에 따라 다양한 방법으로 형성시킬 수 있으며 Fig. 1 은 사용목적에 따른 불화유기박막 형성 방법을 제시하고 있다.

## 3. 점착방지막 형성 방법

3.1. 스핀코팅(Spin coating) 또는 스프레이코팅(spray coating)

스핀 코팅은 전통적인 방법으로 매우 잘 알려진 방법이다. 주로 평평한 면에 액체를 떨어뜨린 후 회전시켜 박막을 형성 시킨다. 특별히 비정질(amorphous) 불화유기 폴리머의 경우 테플론과 유사한 박막을 이 방법으로 손쉽게 형성시킬수 있다. 액상으로 판매되는 대표적인 비정질 불화유기 폴리머는 Teflon AF (DuPont, USA) 와 Cytop (Asahi Glass, Japan)이 있다 (Fig. 2) [15].

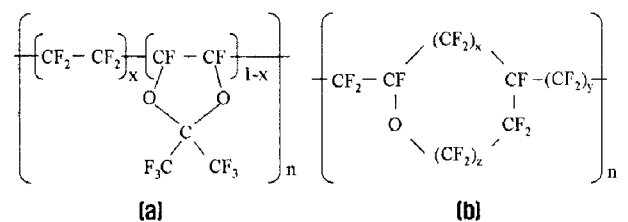


Fig. 2. Molecular structures of liquid type amorphous fluorocarbon polymer; (a) Teflon AF and (b) Cytop.

기판과의 접합력을 높이기 위하여 추가적인 용액이 사용되기도 한다. 이러한 비정질 불화유기 폴리머 용액을 이용하면 손쉽게 테플론과 유사한 점착방지막을 얻을 수 있다. 광학적, 전기적, 물리적 특성도 우수하며 100nm 이상의 후막에 적합하다. 스핀코팅의 경우 패턴이 없는 기판의 경우 손쉽게 형성될 수 있으나 용액의 소모가 많은 것이 단점이다. 스프레이 코팅의 경우 표면에 요철이 있는 경우에도 사용할 수 있고 스핀코팅에 비해

사용량이 적은 장점이 있다. 그러나 액상 방식의 경우 미세한 나노급 패턴을 균일하게 코팅하는데 한계가 있다.

### 3.2. 액상 자기조립박막(Liquid SAM)

액상 자기조립박막(SAM; self assembly monolayer)을 이용한 점착방지막의 형성은 MEMS 구조물의 점착방지막 형성을 위해 널리 사용되는 방법이다. 자기조립박막은 표면과 화학적인 결합을 유도하여 치밀한 단분자막을 형성한다. 실리콘의 경우 주로 클로로실란(chlorosilane)계 화합물이 사용되며 기판의 종류에 따라서 사용되는 화합물의 종류도 변화한다. 이 방법은 비교적 값이 싸고 실험실 규모에서 손쉽게 제작할 수 있는 장점이 있다 [16].

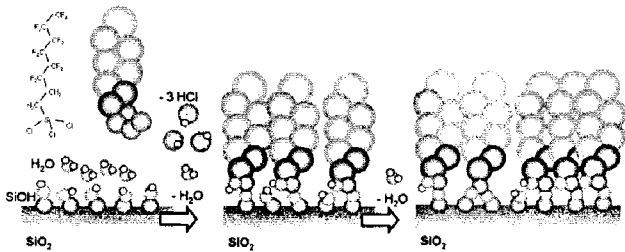


Fig. 3. Schematic illustration of SAM formation on a silicon substrate.

그러나 화학적 결합이 일어날수 있는 기판이 제한적이고 공기중의 수분에 민감하며 산업적으로 응용되기에는 공정 단계가 너무 많은 단점이 있다. 특히 대면적 코팅 공정은 상대적으로 복잡하고 어려우며 매우 높은 주의가 필요하다. Fig. 3은 FOTS( $C_8H_4Cl_3F_{13}Si$ )를 이용한 자기조립박막의 형성원리를 나타내고 있다.

### 3.3. 기상 자기조립박막(Vapor SAM)

최근에 기상 증착법을 이용하여 CVD(chemical vapor deposition)와 유사한 방식으로 SAM을 형성시키는 방법이 개발되어 사용되고 있다. 나노급 패턴의 경우 마이크로급 패턴과 달리 용액의 층분하지 못한 젖음성에 기인한 코팅불량이 발생할 수 있다 (Fig. 4) [17]. 기상 자기조립박막 형성 공정의 경우 습식 방법의 코팅 한계를 극복하고 나노급 패턴에서 균질한 박막 코팅 결과를 얻을수 있는 장점이 있다. 기상 자기조립박막 증착은 저

압 CVD 형태의 반응 챔버를 사용하며 습식에 비해 공정이 매우 단순하고 자동화가 가능하다. 기본 공정은 실리콘의 경우 산소 플라즈마를 이용하여 챔버안과 샘플을 세정하고 증기화된 수증기를 주입하여 표면을 산화시킨 후 기체상태로 된 SAM 용액이 주입하여 자기조립박막을 형성한다. 기상법을 이용하여 형성된 박막은 대면적에 있어 균일성과 재현성이 확보되는 장점이 있다.

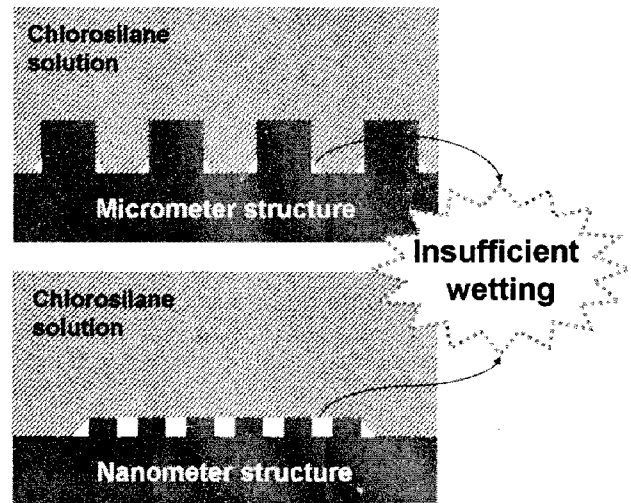
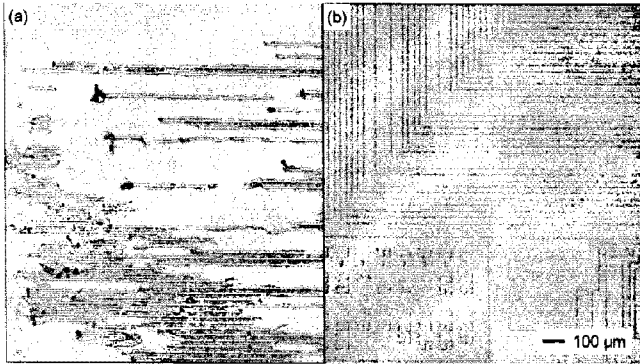


Fig. 4. Wetting defects might occur during liquid SAM process.

### 3.4. 플라즈마 중합반응(plasma polymerization)

불화유기 플라즈마 반응을 통해 테플론과 유사한 박막을 표면에 형성시킬수 있다. 불화유기 플라즈마 공정은 반도체 공정에서 산화막의 식각을 위해 널리 사용되어 왔으며 플라즈마 공정을 변수를 조절하여 불화유기 박막을 형성하는 것이 가능하다 [18]. 플라즈마를 이용한 점착방지막 형성 방법은 두께 조절이 가능하며 저온에서 증착 가능한 장점이 있다. 반도체 기술에 기반을 둔 진공 기술을 사용하므로 자동화가 가능하고 대면적에서도 재현성과 신뢰도가 높은 장점이 있으며 기존 플라즈마 장비를 이용하여 증착하는 것이 가능하다. 고온에서 처리하기 힘든 플라스틱 스탬프나 SAM 박막이 형성되지 않는 금속 또는 세라믹 스탬프에도 적용 가능하다. 그러나 SAM 형성과 달리 물리적으로 표면에 흡착되어 형성되므로 상대적으로 박막의 내구성이 떨어지는 단점이 있다. 불화유기 가스로는  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_4F_8$  등이 주로 사용되고 있으나 점차 환경 문제로 인하여  $C_3F_6$  나

$C_5F_8$  가스로 변화하고 있다. Fig. 5는 플라즈마 중합 방식으로 점착방지막을 형성한 스탬프와 점착방지막이 형성되지 않은 스탬프를 이용하여 임프린트한 결과의 현미경 사진을 보여주고 있다.



**Fig. 5. Optical microscope images of imprinting results (a) without antistiction, (b) with antistiction layer.**

### 3.5. 점착방지 특성 부여

현재 나노임프린트 공정의 경우 기존 리소그래피 공정에서 사용되던 재료를 그대로 이용하여 실험을 진행하던 초기단계에서 벗어나 새로운 소재를 개발하여 평가하는 예가 늘고 있다. 그 중 하나로 점착방지 특성을 부여한 폴리머 레진을 사용하는 경우다. 이런 경우 스탬프에 점착방지막이 필요 없으며 적은 힘으로도 대면적에 패턴 형성이 가능하다. 그러나 폴리머 레진에 점착방지막 특성을 부여하기 위해 첨가제를 넣을 경우 기대하는 물성치가 나오지 않을 수 있으므로 자신의 목적에 맞추어 레진을 설계하는 것이 중요하다. 현재 이러한 특성을 가지고 있는 폴리머 레진이 개발되어 시판되고 있다 [19]. 플라스틱 또는 폴리머 스탬프의 경우 점착방지 특성을 부여하거나 점착방지 특성을 가지고 있는 재료를 사용하여 제작하는 것이 가능하다 [20]. 강도가 필요한 경우 테플론을 직접 가공하여 스탬프로 사용할 수 있으나 시간과 비용이 많이 들고 기계적 가공으로 나노급 패턴의 형성이 불가능한 단점이 있다.

## 4. 결 론

성공적인 나노임프린트 공정을 위하여 반드시 고려해야 할 점착방지막에 대하여 알아보았다. 나

노임프린트 공정은 기존의 노광 공정과 달리 물리적인 접촉을 통해 패턴을 형성하는 기술로 접촉하는 두 계면 사이에는 반드시 점착력이 일어나게 된다. 이러한 점착력을 방지하기 위한 방법으로 친수성의 높은 에너지를 가지고 있는 표면을 소수성의 낮은 에너지를 가지고 있는 표면으로 개질하는 것이 필요하다. 낮은 표면에너지로 가지도록 스탬프 표면을 개질 시키는 것은 폴리머 레진과 고체 표면 사이에 일어나는 화학적 결합을 억제하는 중요한 역할을 하게 된다. 이러한 표면 개질 방법중 가장 대표적인 것이 테플론과 같은 불화유기물(fluorocarbon)을 사용하는 것으로 스탬프 표면에 불화유기 박막을 형성하는 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 액상 자기조립박막, 기상 자기조립박막, 플라즈마 중합법 등 사용되고 있는 물질과 사용 목적에 따라 다양한 방법이 존재한다. 이러한 점착방지막을 효과적으로 활용하면 우수한 품질의 패턴을 가지고 있는 복제물을 지속적으로 생산해 낼 수 있으며 사용되는 스탬프의 수명도 증대시킬 수 있다. 또한 점착방지라는 관점에서 보다 많은 재료에 대한 연구와 시도는 나노임프린트 기술의 미래를 더욱 밝게 보여주리라 생각한다.

## 후 기

본 연구는 과학기술부 21 세기 프론티어 연구개발사업인 나노메카트로닉스 기술개발사업 (과제번호: 05K1401-00215)과 교육인적자원부, 산업자원부, 노동부의 출연금으로 수행한 최우수실험실지원사업의 연구비 지원을 받아 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사 드립니다.

## 참 고 문 헌

- [1] C. M. Sotomayor Torres, *Alternative Lithography – Unleashing the Potentials of Nanotechnology*, Kluwer Academic Publishers (2003)
- [2] S. Y. Chou, P. R. Krauss and P. J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.*, 67, 3114 (1995)
- [3] H. Schiff, R. W. Jaszewski, C. David and J. Gobrecht, *Microelectronic Engineering*, 49, 121 (1999)
- [4] C. David, P. Häberling, M. Schnieper, J. Söchtig and C. Zschokke, *Microelectronic Engineering*, 61, 435 (2002)

- [5] B. J. Smith, et al, Proceedings of SPIE - Emerging Lithographic Technologies VII, 5037, 1029 (2003)
- [6] S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo and L. Zhuang, J. Vac. Sci. Technol. B, 15(6), 2897 (1997)
- [7] Y. Chen, Proceeding of NSF Workshop on 3D Nanomanufacturing (2003)
- [8] H. Lee, S. H. Hong, K. Y. Yang and K. W. Choi, Microelectronic Engineering, in press (2005)
- [9] V. Studer, A. Pépin and Y. Chen, Appl. Phys. Lett., 80, 3614 (2002)
- [10] S. Y. Chou, P.R. Krauss and P. J. Renstrom, Appl. Phys. Lett., 67, 3114 (1995)
- [11] I. Martini, S. Kuhn, M. Kamp, L. Worschech and A. Forchel, J. Vac. Sci. Technol. B, 18(6), 3561 (2000)
- [12] S. J. Park, K. S. Cho and C. G. Choi, J. Colloidal and Interface Sci., 258, 424 (2003)
- [13] W. R. Ashurst, C. Carraro, R. Maboudian and W. Frey, Sensors and Actuators A, 104, 213 (2003)
- [14] A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, 6<sup>th</sup> ed, John Wiley & Sons, Inc. (1997 )
- [15] D. J. Resnick, D. P. Mancini, S. V. Sreenivasan and C. G. Willson, Semiconductor International, 25, 71, (2002)
- [16] R. K. Smith, P. A. Lewis and P. S. Weiss, Progress in Surf. Sci., 75, 1 (2004)
- [17] M. Beck, et al., Microelectronic Engineering, 61, 441 (2002)
- [18] R. W. Jaszewski, et al., Microelectronic Engineering, 35, 381 (1997)
- [19] Ino@flex, Inomat Gmbh, [www.Inomat.de](http://www.Inomat.de)
- [20] D. G. Choi, H. K. Yu and S. M. Yang, Materials Science and Engineering C, 213 (2004)