

나노은입자를 이용한 나노구조 어레이 템플레이트 제작기술 Nanopillar-arrayed Template fabricated using Nanosilver Colloids

*최준혁¹, 박성제¹, 이순원¹, 이지혜¹, 최대근¹

*J. H. Choi (junhyuk@kimm.re.kr)¹, S.J.Park¹, S.W.Lee¹, J.H.Lee¹, D.G.Choi¹

¹한국기계연구원 나노융합기술연구본부

Key words : Nanosilver colloid, Nanotemplate, Stamp, Master pattern, Nanopattern array

1. 서론

차세대 나노리소그래피 기술로 부상하고 있는 나노임프린트 기술[1-2]은 기본적으로 몰드 (다른 용어로 템플레이트 또는 스탬프로 칭함) 를 사용하는 접촉식 성형공정의 일종으로, 공정에 앞서 몰드제작을 필요로 한다. 나노성형용 몰드의 마스터 패턴 제작 방법으로는, 전자빔 조사[3-4], 레이저간섭 리소그래피[5], 극자외선 노광기술[6], AAO (aluminum anodized oxide)[7-8], 그리고 콜로이드 리소그래피[9-10] 등이 있다. 그중 콜로이드 리소그래피와 식각기술은 대면적화가 용이하고 저비용으로 쉽게 접근할 수 있는 장점이 있는 반면 개별 패턴 및 어레이 제어의 한계로 인해 개별패턴의 기능성을 요구하는 제품에 적용은 제한되고 있다. 하지만, 나노패턴 성형기술의 발전과 산업체 관심이 증가하면서, 디스플레이, 조명, 태양전지 등의 발광 또는 광흡수소자의 성형 공정용 마스터 제작에의 적용 가능성이 확인되고 있다.

나노임프린트 및 성형용 몰드 마스터 제작에 적용되는 나노콜로이드로는 제거 및 코팅의 용이성으로 인해 Polystyrene 입자가 주로 사용되며[9-10], 스핀코팅, 딥코팅, 자기조립 등의 증착방법이 적용되고 있다. 이 중 스핀코팅 방법은, 콜로이드 크기에 비례하여 증가하는 Radial Inertia 로 인해, 입자의 증착 커버리지가 나빠지는 문제점을 지니고 있다. 입자크기가 작아지면 커버리지 문제는 개선되는 반면 단일층 형성에 기술적 어려움이 뒤따르게 된다.

또 다른 접근 방법으로는 식각선택비가 좋은 은박막을 진공상태에서 형성하고 고온 열처리를 통해 연속박막을 나노점 배열 형태로 분리시키는 기술이 가능하다. 분리된 은나노점을 식각마스크로 하여 반사방지막 성형용 나노마스터 제작 결과가 발표된 바 있다 [11]. 성형용 몰드제작에의 응용은 아니지만 유사한 기술은 최근 표면플라즈몬을 이용한 발광소자 효율 개선 목적으로[12], 또한 유기태양전지의 광흡수율 개선 목적으로[13] 적용되어 발표된 바 있다.

본 연구에서는 이상의 연구결과를 개선하고 차별화하기 위해 나노은콜로이드 잉크를 스핀증착하고 적절한 열처리 공정을 통해 나노은입자의 효과적인 합침 (coalescence)을 유도하였다. 이는 반사방지막 등의 광학소자에 유효한 크기와 밴드를 지니도록 하기 위함이며, 잉크의 농도 조절을 통해 Nanosilver island 크기를 조절할 수 있음을 확인하였다.

2. 실험

본 연구를 위해, 나노신소재(ANP Inc.)의 나노은입자 페이스트 (DGH 55LT, DGP 40LT)를 희석솔벤트로 사용하여 농도를 조절하여 사용하였다. As-processed colloid 크기는 대략 30~50nm 수준이며, 경화온도는 약 200°C 이상이며, 비극성 용매에 분산되어 있는 것이 특징이다.

나노패턴 크기 제어를 위해 농도를 5~20wt% 로 구분하여 증착 실험을 수행하였으며 Post-spin coat 열처리 온도는 150~250°C 범위에서 열처리 과정을 거치도록 하였다. 패턴간 분리된 나노은패턴을 에칭마스크로 한 나노구조 에칭 실험은 염산 (Cl), 수소 (H2) 개스 등을 이용하여 ICP 장비에서 수행하였다.

3. 결과

본 연구에서는 분산솔벤트가 다른 두가지 종류의 나노은나노

입자 페이스트를 사용하였으며, As-processed Ag colloid 형상의 TEM 이미지가 그림 1에 나타나 있다. Polar 솔벤트 상 Ag 입자이 형상이 비교적 뚜렷하며 크기 범위의 tolerance 가 우수한 것으로 판단된다.

- DGP 40LT-15C, 40wt%, 30~50nm dispersed in polar solvent (alcohol 계열)
- DGH 55LT-25C, 55wt%, 30~50nm dispersed in non-polar solvent (Xylene, Hexane 등)

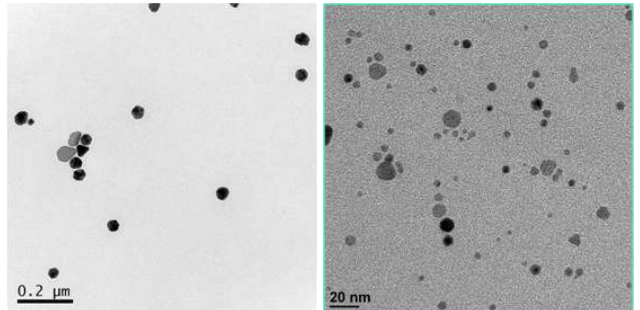


그림 1. As-purchased Ag colloid의 TEM 이미지
Polar Ag (왼쪽), Non-polar Ag (오른쪽)

그림 2~4은, 해당 은콜로이드 잉크를 농도별로 스핀증착한 열처리하여 NCP (non-close packed) Ag islands 형성 결과를 비교하여 보여주고 있다. 그림 2는 농도변화에 따른 Ag 패턴크기 변화를 "DGH 55LT" 소재를 적용하여 도출한 결과이다. 10wt% 농도에서 100nm 내의 스케일인 반면 15wt%에서 약 150nm 이상의 크기로 증가하였음을 알 수 있으며, 은패턴 형상 역시 원형에서 농도가 증가할 수록 타원형 등 비구형적 형상으로 변화하고 있음이 확인되고 있다. 그림 3에서는 사용 소재별 (Polar/Non-polar solvent) 차이에 따른 결과를 보여주고 있는데, 스케일 바를 기준하여 패턴크기에 큰 없는 것으로 판단된다.

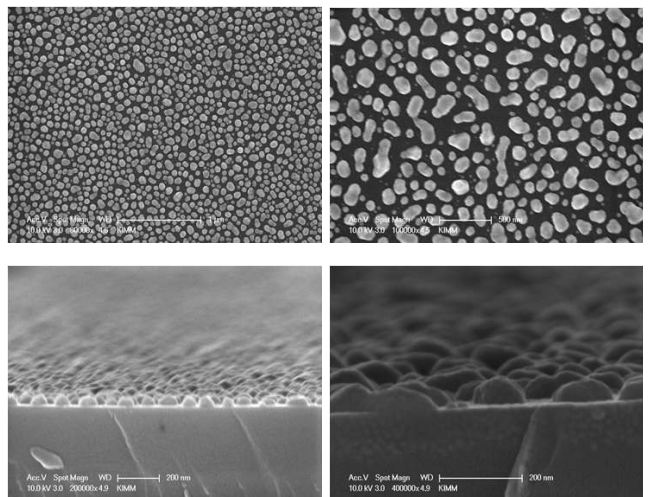


그림 2. 농도변화에 따른 Ag Coalesced Islands 크기 변화
10wt% (왼쪽 상하), 15wt% (오른쪽 상하)

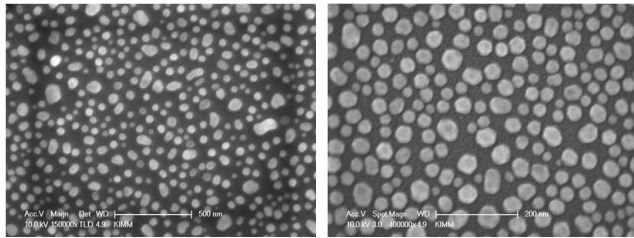


그림 3. Ag 콜로이드 분산솔벤트 차이에 따른 결과 비교
Polar Ag (왼쪽), Non-polar Ag (오른쪽)

그림 4에서는, DGH 55LT (non-polar solven 분산) 소재에 대해 스핀증착 후 Sintering 을 위한 열처리 온도를 달리 하였을 때 결과를 비교해 주고 있다. 경화되어 섬화(Becoming isolated islands) 되는 온도 이상에서, 주어진 온도가 낮을 수록 패턴크기 증가함을 알 수 있었다. 그림 4의 두가지 조건에서 오른쪽의 경우 패턴 크기가 약 20% 가량 증가한 것으로 확인된다. 그 밖에 Ag 잉크 농도가 20wt%에 도달했을 때는, 스핀속도, 열처리 온도의 최적화 노력에도 불구하고, 입자간 네크워킹이 이루어지는 것으로 확인되었다.

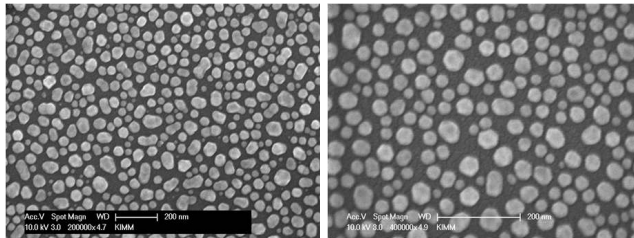


그림 4. 열처리 온도에 따른 결과 비교, DGH 55LT
180°C (왼쪽), 250°C (오른쪽)

이상에서 도출된 Non-close packed Ag islands는 실리콘 기판과의 높은 식각선택비를 가지므로 우수한 에칭마스크로 기능할 수 있다. 각각의 식각 조건에 대해 도출된 결과들은 그림5에서 보여주고 있다. 왼쪽의 그림은 등방성 식각이 이루어진 모습이며, 해당 결과를 은패턴 제거 후 재차 에칭 (Post-RIE) 수행 결과의 모습이 오른쪽에서 나타나 있다.

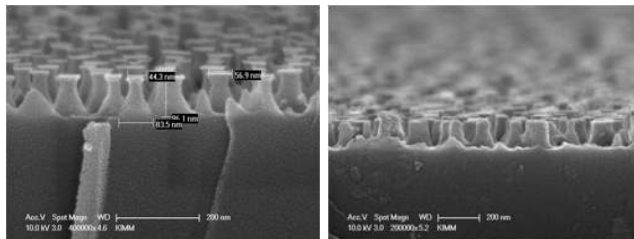


그림 5. Ag 입자마스크를 통한 실리콘 기판 에칭 결과
RIE 에칭 후 입자제거 (왼쪽), Post-REI (오른쪽)

4. 결론

이상에서, 나노입자 잉크를 이용하여 나노구조패턴 어레이 제작에 관한 연구결과를 보고하였다. 기존의 연속막에서 열처리를 통해 랜덤하게 분리된 나노스케일 패턴 형성방법[11] 보다는 입자패턴의 규칙성과 제어가 용이한 것으로 판단되며, 이온화된 질산은의 전기증착법 [12] 보다는 광소자에 의미있는 적용성을 가지는 패턴크기 (100~300nm) 로 증대가 가능한 장점이 있다.

본 연구는 나노구조패턴의 대면적화가 필요한 디스플레이, 발광소자, 광흡수소자 등에서, 기존의 나노입자 (실리카, Polystyrene) 와 이온화된 질산은을 이용한 접근방식에서 탈피하여 적용성 높은 새로운 기술을 제안하였으며, 나노구조의 대면적

화 기술 실용화를 앞당길수 있을 것으로 예상된다.

후기

본 연구는 교육과학기술부 프론티어연구개발 사업-나노메카트로닉스기술개발사업 (08K1401-00511) 의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Chou, S.Y., Krauss, P.R. and Renstrom, P.J. "Imprint of sub-25nm via and trenches in polymers" *Appl. Phys. Letter.* 67 p.3114-6, 1995
2. Guo, L.J. "Recent progress in nanoimprint technology and its applications" *J. Phys.D:Appl.Physics* 37 R123~141, 2004
3. Resnick, D.J., Mancini, D., Dauksher, W.J., Nordquist, K., Bailey, T.C., Johnson, S., Sreenivasan, S.V., Ekerdt, J.G. and Willson, C.G. "Improved and flash imprint lithography templates for nanofabrication" *Microelectronic Eng.* 69 p.412-419, 2003
4. Lin, B.J., "E-beam direct-write lithography/nanoimprint lithography and aviation" *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 6, 010101, 2007
5. Chen, X.Z. and Li, H.Y. "Fabrication of Nanoimprint Stamp Using Interference Lithography" *Chinese Phys. Lett.* 24 p.2830-2832, 2007
6. Park, S.G., Schiff, H., Solak, H.H. and Gobrecht, J. "Stamps for nanoimprint lithography by extreme ultra-violet interference lithography" *J. Vac. Sci. Technol. B.* 22 p.3246-3250, 2004
7. Hong, S.H., Han, H.S., Lee, H., Cho, J.U. and Kim, Y.G. "Fabrication of nano-porous structure on silicon substrate using nanoimprint lithography with an anodic aluminum oxide nano-template" *Chinese Phys. Lett.* 24 p.2830-2832, 2007
8. Kim, Y.S., Lee, K.M., Lee, J.S., Jung, G.Y. and Kim, W.B. "Nanoimprint lithography patterns with a vertically aligned nanoscale tubular carbon structure" *Nanotechnology* 19 365305 2008
9. Wnag, B.H., Zhao, W., Chen, A. and Chua, S.J. "Formation of nanoimprinting mould through use of nanosphere lithography" *J. Crystal Growth*, 288, p.200-204, 2006
10. Xu, W.L., Zhao, W.M., Sun, P., Huang, X.F. and Chen, K.J. "Fabrication of large-scale periodic silicon nanopillar arrays for 2D nanomold using modified nanosphere lithography" *Appl. Surf. Sci.* 253, p.9035-9038, 2007
11. Kurihara, K, Saitou, Y., Nakano, T., Kato, H. and Tominaga, J. "Nano-structured mold to attain anti-reflection on optical element surface" *International Display Workshop 2007*, FMC6-1
12. Kim, S.S., Na, S.I., Jo, J., Kim, D.Y. and Nah, Y.C. "Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited Ag nanoparticles" *Appl. Phys. Letters* 93, 073307, 2008
13. Yed, D.M., Huang, C.F., Chen, C.Y., Lu, Y.C. and Yang, C.C. "Localized surface plasmon-induced emission enhancement of a green light-emitting diode" *Nanotechnology* 19, 345201, 2008