

UV 차단 금속막을 이용한 잔류층이 없는 UV 나노 임프린트 패턴 형성

문강훈 · 신수범¹ · 박인성² · 이 현³ · 차한선⁴ · 안진호*

한양대학교 신소재공학부, ¹하이닉스 반도체, ²한양대학교 디스플레이공학연구소,
³고려대학교 재료공학부, ⁴S&S Tech Co. Ltd

UV-nanoimprint Patterning Without Residual Layers Using UV-blocking Metal Layer

Kanghun Moon, Subum Shin¹, In-Sung Park², Heon Lee³, Han Sun Cha⁴, Jinho Ahn*

Division of Advanced Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

¹Hynix Semiconductor Inc., Icheon-si, Kyoungki-do, Korea

²Information Display Research Institute, Hanyang University, Seoul, Korea

³Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul, Korea

⁴S&S tech Co. Ltd, Dalseo-gu, Daegu, Korea

초 록: 나노 임프린트 (NIL)와 포토 리소그래피를 접목시킨 combined nanoimprint and photolithography (CNP) 기술을 이용하여 나노 미세 패턴을 형성하였다. 일반적인 UV-NIL 스텝프의 양각 패턴 위에 Cr 금속막을 입힌 hybrid mask mold (HMM)을 E-beam writing과 plasma etching으로 제작하였다. HMM 전면에는 친수성 물질인 SiO₂를 코팅하여 점착방지막 역할의 self-assembled monolayer(SAM) 형성을 용이하게 함으로써 HMM과 transfer layer의 분리를 용이하게 하여 패턴 손상을 억제하였다. 또한, transfer layer에는 일반적인 monomer resin 대신에 건식 에칭에 대한 저항력이 높은 negative PR을 사용하였다. Photo-mask 역할을 하는 HMM의 Cr 금속막이 UV를 차단하여 잔류하게 되는 PR의 비경화층(unexpected residual layer)은 간단한 현상 공정으로 제거하여 PR 잔류층이 없는 나노 미세 패턴을 transfer layer에 형성하였다.

Abstract – We propose a new approach to greatly simplify the fabrication of conventional nanoimprint lithography (NIL) by combined nanoimprint and photolithography (CNP). We introduce a hybrid mask mold (HMM) made from UV transparent material with a UV-blocking Cr metal layer placed on top of the mold protrusions. We used a negative tone photo resist (PR) with higher selectivity to substrate the CNP process instead of the UV curable monomer and thermal plastic polymer that has been commonly used in NIL. Self-assembled monolayer (SAM) on HMM plays a reliable role for pattern transfer when the HMM is separated from the transfer layer. Hydrophilic SiO₂ thin film was deposited on all parts of the HMM, which improved the formation of SAM. This SiO₂ film made a sub-10nm formation without any pattern damage. In the CNP technique with HMM, the “residual layer” of the PR was chemically removed by the conventional developing process. Thus, it was possible to simplify the process by eliminating the dry etching process, which was essential in the conventional NIL method.

Keywords: nanoimprint, hybrid mask mold, combined nanoimprint and photolithography

*Corresponding author
E-mail: jhahn@hanyang.ac.kr

1. 서 론

나노 임프린트 리소그래피 (NIL)는 나노 사이즈 패턴이 형성되어 있는 스탬프를 제작하여 이를 기판 위에 도포된 resist에 바로 전사하여 나노 미세 패턴을 형성하는 기술이다. NIL 기술은 저비용으로 고생산 효율을 실현시킬 수 있고 실용과 상압 공정이 가능한 장점을 지니고 있으며, 오직 스탬프에 의해서 해상도가 결정된다. 최근에는 optical waveguide, optical disc, integrated photonic circuit, bio-chip(DNA stretch) 등의 나노 구조물 제작에도 NIL 기술이 적용되어, 그 적용 분야가 확대되고 있다¹⁻³⁾.

NIL 기술은 transfer layer(TL)를 경화시키는 방식에 따라서 크게 2 가지로 나눌 수 있다. 하나는 열을 이용하여 경화시키는 thermal imprint(hot embossing)이고, 다른 하나는 UV 빛을 이용하는 UV-imprint이다⁴⁻⁸⁾. 두 방식 모두 공통적으로 기계적인 몰딩 방식에 기초하고 있어서 여러 가지 기술적인 문제점들이 많은데, 그 중 하나로 패턴전사 공정후의 TL에서 레지스트의 잔류를 들 수 있다⁹⁾. 이런 잔류층(residual layer)은 현재 후속공정으로 비등방성 식각인 건식 에칭 공정으로 제거하고 있다. 전체 공정 중에서 임프린팅 시간이 비교적 짧은 시간 내에 이루어지는 것을 고려하면, 건식 에칭 공정 추가로 전체 공정 시간이 늘어난다는 문제가 발생하며 또한 잔류층이 비균일적이어서 제거 시간 예측에 어려움이 있고 CD(critical dimension) loss가 일어나 균일한 최종 패턴 형성이 힘들어진다¹⁰⁾.

본 연구에서는 UV를 이용한 NIL과 photolithography를 접목시킨 combined nanoimprint and photolithography(CNP)에 관하여 연구하였다. 스탬프의 양각 패턴 위에 Cr 금속막을 입힌 hybrid mask mold(HMM)을 먼저 제작하였다. HMM 전면에는 SiO₂를 코팅하여 접착방지막 역할을 하는 자기조립단일막 형성을 용이하게 함으로써 HMM과 TL의 분리를 용이하게 하여 패턴 손상을 억제하였다. TL로는 DNR-L300-30이라는 네가티브 톤의 PR을 사용하였다. 이러한 방법으로 일반적인 임프린팅 시 발생하는 잔류층을 원천적으로 제거하여 공정 시간 단축과 에칭 과정 중 발생하는 패턴의 critical dimension(CD) loss를 줄일 수 있었다. 또한 전사 과정에서 스탬프가 TL을 누르는 압력과 UV

expose 시간을 조절하였다. 이러한 방법들을 종합적으로 응용하여 패턴 손상이 없으며 잔류층도 없는 나노 미세 패턴을 형성하였다.

2. Combined Nanoimprint and Photolithography (CNP) 기술

먼저 CNP 기술에 의한 패턴 전사 과정을 살펴본다. CNP의 공정 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 네가티브 PR이 도포된 Si 기판을 HMM이라고 불리는 스탬프로 임프린팅하는 과정이다. HMM은 일반적인 NIL 스탬프의 양각 패턴 위에 불투명한 금속막을 입힌 스탬프를 말한다. 본 실험에서는 금속막으로 Cr을 사용하였다. Fig. 1(b)는 기계적인 임프린팅으로 기판과 HMM을 결합시킨 후에 UV를 조사하는 모양을 나타낸 그림이다. 이 때 불투명한 금속막은 UV에 대하여 photo-mask 역할을 하게 되는데, Cr 금속막이 없는 부분에서는 UV가 통과하여 PR이 경화되지만 Cr층 아래에는 UV가 통과하지 못하므로 경화가 진행되지 않는다. Fig. 1(c)는 HMM을 기판에서 분리한 과정을 나타낸 그림이다. Cr층 아래는 UV expose가 되지 않아 경화가 일어나지 않은 PR 잔류층이 남게 된다. TL로 monomer resin을 사용하는 일반적인

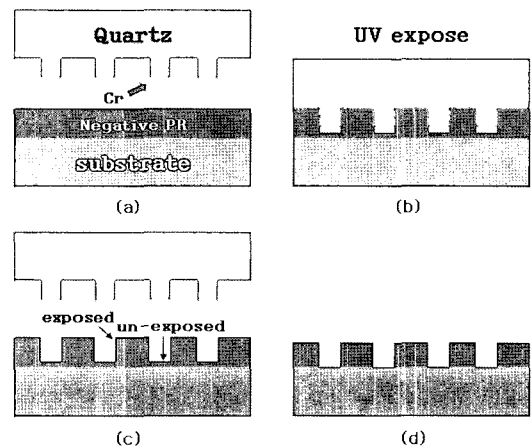


Fig. 1. Schematics of CNP technique: (a) HMM consist of a light-blocking metal layer on top of the protruding patterns, (b) mechanical imprinting with the HMM and UV-exposure process through the HMM, (c) separation of HMM from substrate, and (d) developing to remove the unexposed residual layer.

인 임프린팅 시에도 이러한 잔류층이 발생하는데 이를 제거하기 위해서 O₂를 이용한 건식 reactive ion etching (RIE) 공정을 주로 사용한다. 본 실험에서는 monomer resin 대신에 PR을 사용하고 있으므로 develop solution을 사용하면 이 unexposed된 부분을 화학적으로 쉽게 없앨 수 있다. 즉, 복잡한 건식 에칭 공정없이 그림 Fig. 1(d)와 같은 잔류층이 없는 패턴을 간단하게 형성할 수 있게 된다.

3. Results and Discussion

3.1 스탬프 제작

4인치 웨이퍼에 대한 CNP를 수행하기 위하여, 6 × 6 × 0.25 inch HMM을 제작하였다. 스탬프의 기관으로는 UV가 투과하는 S&S사의 석영판을 사용하였다. 석영판 위에는 100 nm의 Cr과 E-beam resist (ZEP-7000) 300 nm를 도포하였다. 그 후에 10 μm/cm²의 dose의 E-beam을 10 keV 전압으로 가속시켜서 E-beam writing 방법으로 PR을 경화시키고 현상하여 원하는 패턴을 형성하였다. 노출된 Cr층은 inductively coupled plasma(ICP) type인 CP6000-I system에서 Cl₂/O₂/He 가스를 이용하여 plasma etching 하였으며, Cr을 하드 마스크로 사용하여 석영을 SF₆/O₂/He 으로 에칭하여 300 nm 폭의 space와 line를 형성하였다. UV-blocking metal layer로 작용하는 Cr의 두께는 100 nm 이다.

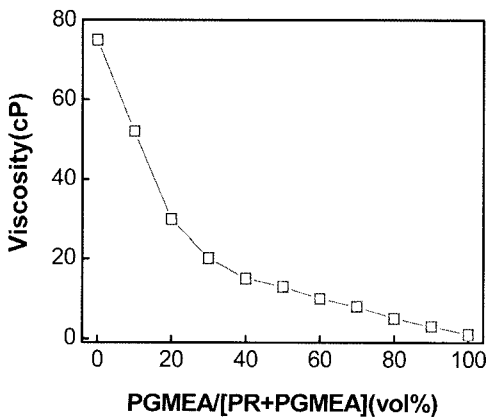


Fig. 2. Viscosity variation as a function of PR/PGMEA solution ratio.

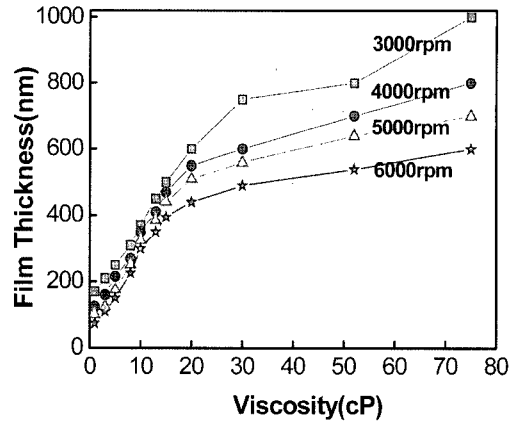


Fig. 3. Film thickness variation as a function of viscosity and spin coating speed.

3.2 Transfer Layer (TL)

HMM으로부터 패턴이 전사될 기관의 TL로는 DNR-L300-30이라는 PR을 사용하였다. 이 PR은 75cP의 viscosity를 가지는 네가티브 톤의 PR이다. 통상 10cP 정도의 viscosity를 가진 유동성이 좋은 TL에 패턴 전사하기가 용이하다¹¹⁾. 본 실험에서는 DNR-L300-30의 임프린팅 시의 유동성을 좋게 하기위해서 Propylene glycol monomethyl ether acetate(PGMEA)라는 용매를 첨가하여 viscosity를 조절하였다(Fig. 2). 10cP 이하의 viscosity를 얻기 위해서는 75% 이상의 용매를 첨가하여야 한다. 그리고 viscosity와 spin coater의 회전속도에 의해서 PR 두께가 결정된다(Fig. 3). 본 연구에서는 viscosity가 15cP인 PR을 4000 rpm의 spin coater 속도로 회전시켜 두께를 450 nm로 고정하였다.

3.3 무결점 패턴 전사용 Hybrid Mask Mold(HMM)

HMM에서 기관으로 패턴을 전사할 때에 HMM과 기관의 분리 용이 여부에 따라서 전사된 패턴의 완성도가 결정된다. TL이 친수성인 PR로 이루어져 있으므로 HMM이 소수성 물질로 구성되어 있다면 TL과 HMM의 분리가 용이해진다. HMM에 소수성의 점착방지막을 형성하기 위하여 self-assembled monolayer(SAM) coating을 실시하였다. SAM의 형성 메커니즘을 살펴보면 heptadecafluoro-1,1,2,2-tetra-hydrodecyl(HTH)와 3개의 Cl 분자가 Si를 중심으로 결합된(heptadecafluoro-1,1,2,2-tetra-hydrodecyl)trichlorosilane(HDFS)이 H₂O 3분자와

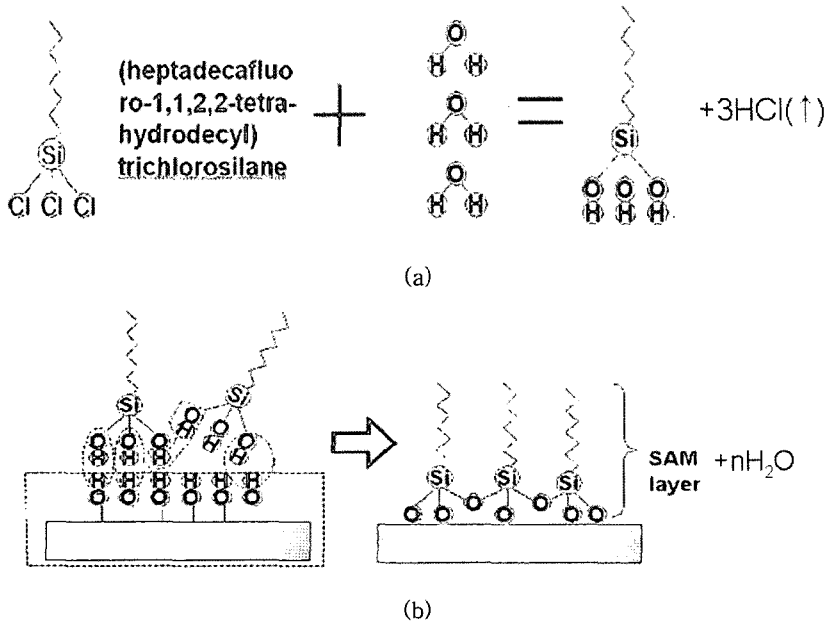


Fig. 4. Schematics of SAM layer formation: (a) reaction of HDFS and H₂O molecules and (b) SAM formation after dehydration reaction.

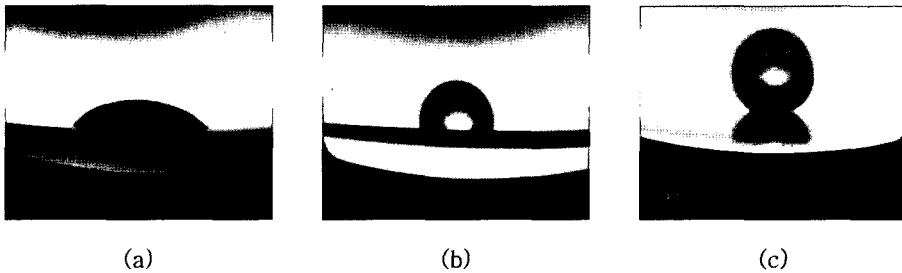


Fig. 5. Optical images of contact angle measurement: (a) before SAM coating on Cr/Qz, 26°, (b) after SAM coating on Cr/Qz layer, 92°, and (c) after SAM coating on SiO₂/Cr/Qz layer, 132°.

반응하여, Si를 중심으로 친수성인 3개의 -OH기와 소수성의 HTH기가 결합한 물질을 형성하게 된다 (Fig. 4(a)). 이 물질을 -OH기가 terminate되어 있는 기판 표면과 반응시키면 H₂O가 빠져나가는 탈수 반응에 의하여 기판 표면에는 Si와 HTH기만 남는 SAM이 형성된다. 따라서 기판 표면은 HTH기에 의해 소수(hydrophobic) 상태로 변하게 된다(Fig. 4(b)).

본 실험에서는 Cr층과 석영(Qz)이 드러난 HMM (Cr/Qz HMM)에 SAM coating을 실시하여 소수성 표면 형성을 시도하였다. 표면의 소수성 여부는 contact angle을 측정하여 판단하였다. HMM에 SAM coating을 실시한 후 30분 이전에 contact

angle을 측정하였다. Si wafer 위에 SAM coating한 직후와 48시간 이후에 측정한 contact angle 값이 각각 106°와 104°인 것을 고려하면, SAM 표면의 시간에 따른 열화는 본 실험에서는 없는 것으로 판단된다. SAM 코팅을 하기 전의 HMM 표면의 접촉각은 26°이며(Fig. 5(a)), SAM 코팅 후에 접촉각이 92°로 증가하여 HMM 표면이 소수성으로 바뀌었다(Fig. 5(b)). HMM 표면 소수성을 증가시키기 위하여 HMM의 표면 위에 chemical vapor deposition(CVD)를 이용하여 SiO₂를 10 nm 증착시킨 새로운 형태의 SiO₂/Cr/Qz HMM을 제작하였다. SiO₂/Cr/Qz HMM 위에 코팅된 SAM의 접촉각은 132°로, HMM 표면이 더욱 더 소수성화 되었다

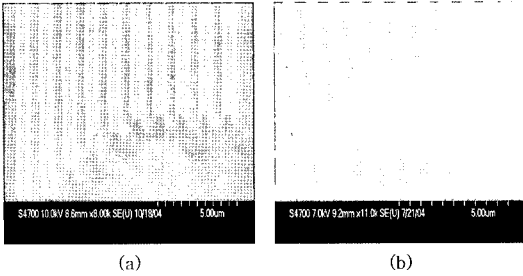


Fig. 6. SEM micrographs of transferred patterns with SAM coating on (a) Cr/Qz HMM and (b) SiO₂ deposited Cr/Qz HMM

(Fig. 5(c)). 이러한 개선으로 임프린팅 시에 TL이 HMM에 엉켜 붙는 현상을 억제하여 HMM이 TL로부터 더욱 용이하게 분리되었다.

기존의 Cr/Qz HMM과 새로운 SiO₂/Cr/Qz HMM의 실제 패터닝 결과를 살펴보았다. Cr/Qz HMM을 스탬프로 패터닝 결과는 Fig. 6(a)과 같이 TL이 부분적으로 뜯겨져 나간 것이 확인되었으나, SiO₂/Cr/Qz HMM의 경우에는 SAM이 잘 형성이 되어서 접촉방지막으로서의 역할을 제대로 수행하여 Fig. 6(b)와 같이 전사 패턴에 손상이 전혀 없었다.

3.4 패턴 전사 공정 최적화

임프린팅 후 PR잔류층을 없애기 위해서 develop 공정을 실시하면 PR 패턴이 사라지는 문제가 발생하였다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 develop 공정 전에 TL에 열을 가하여 패턴 형성 여부를 확인하였다. 본 실험에서는 110°C에서 2 min 동안 hot plate 위에서 baking을 한 후 30 sec 동안 develop을 하였을 때 잔류층이 없어지고 PR패턴이 제대로 형성되었다.

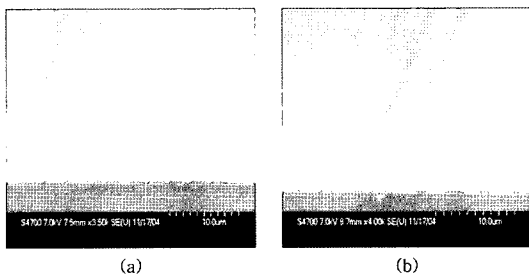


Fig. 7. SEM micrographs of transferred patterns for UV expose time of (a) 900sec and (b) 300 sec

CNP의 패턴 전사 공정 시 중요한 변수로 UV 조사시간을 들 수 있다. UV는 물리적인 가압력을 통하여 변형된 TL를 경화시키는 역할을 한다. 특히 CNP 방법에서는 그 조사 시간이 길어지는 over expose가 될 때에는 UV의 산란에 의하여 Cr층 아래의 PR까지 경화될 염려가 있다. 따라서 UV는 적정량으로 조사하는 것이 중요하다. 본 실험에서는 2.77 mW/cm²의 조사량과 365 nm의 i-line 파장을 사용하는 UV source를 이용하여 300 및 900 sec 동안 조사하는 실험을 실시했다. 900 sec 동안 조사 하였을 때에는 expose 되지 않아야 할 Cr층 아래의 PR도 UV 산란에 의하여 expose 되어 develop 과정을 거치면 PR이 완전히 제거 되지 않아서 잔류층이 남게 되고 동시에 전사된 패턴에 왜곡이 심하게 생긴 것을 확인하였다(Fig. 7(a)). 반면에 UV를 300sec 동안 조사 하였을 때에는 잔류층도 없으며 패턴 왜곡도 없는 패턴을 형성할 수 있었다(Fig. 7(b)).

임프린팅 시 TL의 두께는 스탬프의 형상과 요철 부분의 깊이에 따라 달라져야 한다. 스탬프의 요철 부분과 트렌치 부분 측 라인과 스페이스의 비율이 1:1일 때에 그 요철 부분의 깊이의 절반 정

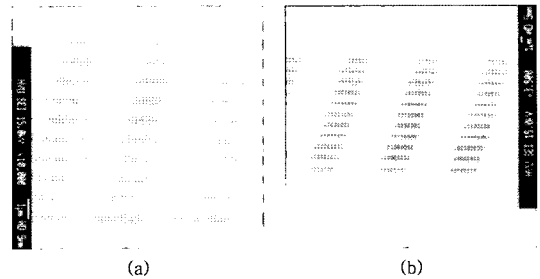


Fig. 8. SEM micrographs of transferred patterns for transfer layer thickness of (a) 800 nm and (b) 450 nm

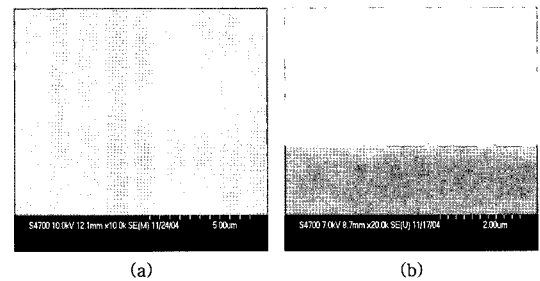


Fig. 9. SEM micrographs of 300 nm line pattern: (a) Top and (b) cross-sectional views

도가 가장 이상적인 두께라고 보고되었다²⁾. 본 연구에서는 스탬프의 요철 부분의 깊이가 400 nm이며 라인과 스페이스의 비율이 1:1이 아닌 여러 가지 패턴들이 포함되어 있어서 CNP 방법에 의한 최적의 두께 설정을 위해서 200 nm에서부터 1 μm 까지 그 두께를 변화시켜가며 실험을 진행하였다. TL의 두께를 800 nm 이상으로 두고 임프린팅을 하였을 때에는, UV 산란 때문에 Cr층 아래 PR도 expose 되는 문제가 발생했다. develop 후의 패턴 상태를 보면, Fig. 8(a)와 같이 패턴이 형성되지 않아야 할 부분에도 패턴이 형성되었다. TL 두께를 450 nm로 설정하였을 때에는 잔류층이 발생하지 않는 원하는 전사 패턴을 얻을 수 있었다(Fig. 8(b)). 그러나 이론상 이상적인 TL 두께인, 요철 부분 깊이의 절반인 200 nm로 두었을 때는 기판에 손상이 일어났다. 이는 TL의 viscosity와 가해주는 압력 등에 따라서 TL의 두께가 달라져야 한다는 것을 암시하는 결과이다.

CNP를 이용하여 PR 잔류층이 남지 않는 최종 패턴을 형성하기 위한 패턴 전사 관련 조건은 다음과 같다. TL인 PR은 450 nm를 코팅하였으며, 임프린팅 시 압력은 3 MPa, UV expose time은 300 sec, 임프린팅 후 110°C에서 120 sec 동안 baking 한 후 30 sec 동안 develop 공정 조건이다. 이러한 조건에서 스탬프의 최소 설계치인 300 nm의 패터닝이 가능하였으며(Fig. 9(a)), 잔류층이 없는 나노 미세 패터닝이 가능하였다(Fig. 9(b)).

4. Conclusion

본 연구에서는 UV-blocking metal layer로써 Cr과 SiO₂를 사용한 HMM을 제작하여 CNP 방법으로 임프린트를 수행하여 PR 잔류층이 없는 300 nm급 미세 패터닝을 실현시켰다. 즉, HMM의 요철 부분인 Cr층과 석영 위에 SiO₂막을 증착하여, 그 위에 코팅된 SAM 접착방지막의 소수성을 증가시켜서 스탬프와 TL이 영겨 붙는 현상을 억제함으로써 패턴 형성을 용이하게 하였다. 또한, TL인 PR의 두께, 전사 시의 공정 압력, UV 조사 시간, 임프린팅 후의 develop 공정 전의 PR baking 등의 CNP 공정 조건을 최적화하여 PR 잔류층이 없는 패턴을 형성함으로써 잔류층 제거 에칭 공정을 생략하여 CNP

의 전체 공정 시간이 대폭 감소하였다.

Acknowledgement

본 연구는 양자 광기능 물성 연구센터(SRC)와 한국학술진흥재단(KRF-2004-005-D00165)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. W. Zhang and S. Y. Chou, "Fabrication of 60-nm transistors on 4-in. wafer using nanoimprint at all lithography levels" *Appl. Phys. Lett.* 83, 1632 (2003).
2. L. J. Guo, X. Cheng, and C.-F. Chou, "Fabrication of Size-Controllable nanofluidic channels by nanoimprinting and application for DNA stretching" *Nano Lett.* 4, 69 (2004).
3. J. G. Fujimoto, W. Drexler, U. Morgner, F. X. Kartner, E. P. Ippen, "Optical Coherence Tomography: High resolution imaging using echoes of light" *Opt. Photonics News* 11, 24 (2000).
4. G. Whiteside, "Organic Materials Science", *MRS Bull.*, 56 (2002).
5. B. Michel, A. Bernard, A. Bietsch, and E. Delamar, et al., "Printing meets lithography: Soft approaches to high-resolution printing" *IBM J. Res. & Dev.* 45, 697 (2001).
6. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers", *Appl. Phys. Lett.* 67, 3114 (1995).
7. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution" *Science* 272, 85 (1996).
8. C. H. Chen, I. Jin, S. P. Pai, Z. W. Dong, R. P. Sharma, C. J. Lobb, T. Venkatesan, K. Edinger, J. Orloff, J. Melngailis, Z. Zhang, and W. K. Chu, "Combined method of focused ion beam milling and ion implantation techniques for the fabrication of high temperature superconductor Josephson junctions" *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 2898 (1998).
9. M. Colburn, S. C. Johnson, M. D. Stewart, S. Damle, T. C. Bailey, B. Choi, M. Wedlake, T. B. Michaelson, S. V. Sreenivasan, J. G. Ekerdt, C. G. Willson "Step and flash imprint lithography: a new approach to high-resolution patterning" *Proc. of SPIE* 3676, 379 (1999).
10. M. Otto, M. Bender, B. Hadam, B. Spangenberg, H. Kurz, "Characterization and application of a UV-based imprint technique" *Microelectron. Eng.* 361, 57 (2001).