

전도성 나노복합소재 응용 나노패터닝 기술

최준혁, 정성운, 정준호 | 한국기계연구원

1. 기술소개

1.1 나노임프린트 공정기술

반도체 회로 집적도 증가에 따른 패턴 미세화 요구가 증가함에 따라 칩생산업체를 중심으로 최근 들어 나노스케일 공정기술 연구개발이 본격적으로 추진되고 있다. 패턴 미세화에 대한 예측은 ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductor) 2005 lithography 편에 나타나 있다 (그림 1). 이에 따르면, 2010년까지 Half-pitch 45nm에 이르고, 2013년 32nm 과 2019년 16nm 패턴크기를 가진 메모리소자 출현을 예고하고 있다. 이러한 시장을 요구에 대응하기 위해서는 현재의 광리소그래피의 물리적 한계를 극복할 수 있는 새로운 나노공정기술 개발이 필요하다. 현재 거론되고 있는 가능기술로는 Immersion lithography, 극자외선빔 이용 리소그래피 등이 있으며 ITRS는 나노임프린트를 32nm 급 공정기술로 주목하고 있다.

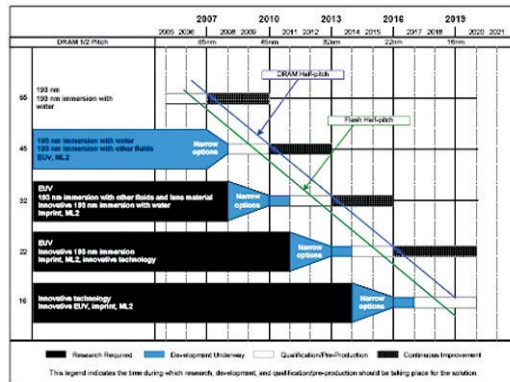


그림 1. ITRS 2005 Lithography 에 나타난 패턴 미세화 예측 및 나노공정기술^[1]

나노임프린트 공정은 고온에서 레지스트 층을 가압하여 마스터 패턴을 전사하는 열가열 방식과 자외선 경화 레지스트를 이용하여 상온 저압에서 패턴전사하는 UV 방식으로 구분된다. 최초의 제안자인 프린스턴 대학의 Stephen Chou 교수가 1995년 발표한 논문^[2]에서 열가열방식의 나노임프린트 기술이 소개된 후, 1999년 텍사스

오스틴 대학의 Wilson과 Sreenivasan 교수 연구진에 의해 UV-NIL 기술이 발표되었다^[3]. UV 방식은 가열식 임프린트에 비해 열변화에 의한 변형을 줄일 수 있으며, 고정밀도 패턴전사, 고속공정 및 다층형상 구현 시 정렬 정밀도를 높일 수 있는 장점을 지니고 있다.

개략적 공정과정을 기술하면, 먼저 E-beam 등의 나노리소그래피 장비를 이용하여 투명한 몰드기판에 마스터 패턴을 제작한다. 자외선에 의해 경화되는 레진 (UV curable prepolymer)을 기판 위에 스핀코팅 (또는 디스펜싱 방식을 이용하기도 함)한 후, 기 제작된 마스터를 레진 위에 접촉 (<0.5 psi) 시킨다. 이때 capillary force에 의해 레진은 패턴 안으로 충전됨으로써 패턴전사가 이루어지게 된다. 충진이 완료된 후, 투명한 기판을 통과한 자외선은 폴리머 경화를 유발하고, 다음 단계에서 마스터 몰드는 제거된다. 임프린트 시 원활한 충전 및 균일한 패턴사이즈 구현을 위해 마스터 몰드는 기판과의 직접 접촉을 피하게 되는데, 이때 발생하는 잔류두께는 물리적 식각에 의해 제거된다. 필요에 따라 후가공을 통해 기판에칭 또는 metal lift-off을 수행할 수 있다.

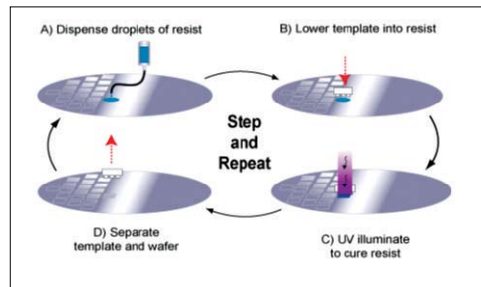


그림 2. SFIL의 step and repeat process^[4]

UV-NIL은 one-shot 방식의 대면적 공정 이외에 그림 2와 같이 반복적 스탬핑 (step and repeat) 방식으로 웨이퍼 스케일 공정이 가능하다. 반복적 스탬핑 UV 임프린팅 기술은 텍사스 오스틴 대학의 연구진이 개발한 SFIL (Step and Flash Imprint Lithography)로 알려져 있다. SFIL에서는 레진을 스핀코팅하지 않고, stamping 되는 구역에 레진을 국소 dispensing하여 스탬핑 공정을 완료한 후, 다음 구역으로 이동하는 multiple dispensing 방식이 적용되고 있다.

1.2 카본나노튜브 기반 나노복합소재 레진

카본나노튜브 (CNT) 기반 나노복합소재는 CNT의 processability를 높이기 위해 CNT를 단량체에 균일하게 분산시키고 경화 후 형성된 CNT networking 에서 비롯된 CNT의 물성을 활용하는 기술이다. 즉, 나노튜브 날개의 특성을 직접 제어하는 것이 아니라 폴리머 내의 네트워킹된 나노튜브 물성을 활용함으로써 CNT의 응용성을 높일 수 있는 기술이다.

CNT 기반 나노복합소재의 합성 방법은 크게 정제, 기능성 부여, 분산 등의 기본적인 과정을 거치게 되며 복합체의 비등방성 물성 향상을 위해서는 CNT의 정렬성 제어가 때로는 필요하다. CNT는 일반적으로 비정질 카본, 금속 등 많은 불순물과 혼합되어 있는 형태로 검출되기 때문에 소재의 원 특성을 최대한 얻기 위해서는 이러한 불순물들을 정제하는 과정이 필요하다. 황산, 염산, 질산, 과망간산칼륨 (potassium permanganate) 등이 혼합된 농축산에 CNTs 일정량 (~1wt% 이하)을 넣고 2~3시간 동안 처리하는 방법이 널리 알려져 있다. 이때 나노튜브간 분리

를 돕기 위해 고주파 분쇄를 동시에 수행하는 것이 더욱 효과적이다. 그 외에 hydrothermal process, air oxidation, thermal oxidation 등 방법을 수행하는 경우도 있다. 이러한 산처리 과정은 불순물 제거 뿐만 아니라 CNT 튜브의 찢림 효과와 카르복실기 (-COOH), 하이드록실기 (-OH) 등의 기능기를 CNT 표면에 부여하여 튜브 간 척력을 발생시키기도 하는 나노복합체 형성에 있어 중요한 과정이다.

CNT 기반 폴리머 나노복합소재는 다양한 분야에서 잠재적 응용성을 확인하고 기술 실용화를 위한 연구가 활발하게 수행되고 있다. 대표적으로 정전기방전용 코팅재, OTFT에서의 유기반도체층 소재, FED, MEMS, 센싱메커니즘, 고온에 견딜 수 있는 플라스틱 소재 등이 있다. 폴리머 소재의 취약점을 CNT의 물성 (전도성, 반도체 특성, 기계적 강성, 고온 물성 등) 을 이용하여 간단하고 저비용으로 개선할 수 있으며, 이들 중에서도 CNT가 부여하는 전도성, 반도체적 특성에 대한 응용기술개발에 많은 관심이 집중되고 있다.

CNT 혼합된 레지스트 패터닝에 대한 연구의 시초는 1998년 Wang등에 의해 발표된 논문^[6]에서 찾아볼 수 있는데, 이들은 CNT-Epoxy 복합레진을 기 제작된 음각패턴 위에 코팅하여 패턴을 구현하고 전계발광전극으로 사용하였다. 또한, Blanchet와 Rogers가 발표한 논문^[6]에서는 열전사몰딩 (Thermal Transfer Molding) 으로 CNT-mixed PANI (Polyaniline) 소스/드레인 전극을 만든 결과를 발표하였다. 부가적 프린팅 방법으로 게이트, 소스, 드레인, 연결선이 모두 폴리머 기초한 소자제작을 시도한 결과이다. 복합소재 레진의 직접 패터닝 관련 연구 결과는 Shao와 Chen의 2004년 논문에서 찾아 볼 수 있다^[7]. 이들은 카본파이버와 HDPE (High Density Polyethylene) 를 혼합한 레진을 사용하면서 Photothermal Imprinting 방법을 제안하였는데, 카본파이버의 높은 광흡수율로 인해 레이저 조사 시 레진의 온도가 상승하게 된다. 따라서 레이저 조사의 영향으로 실질적으로는 가열식 임프린팅 공정이 가능하게 되는 원리이다 <그림 3>.

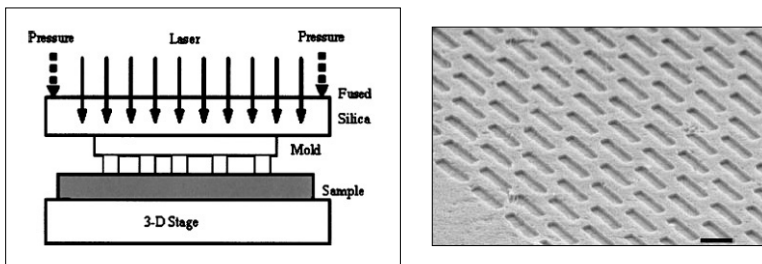
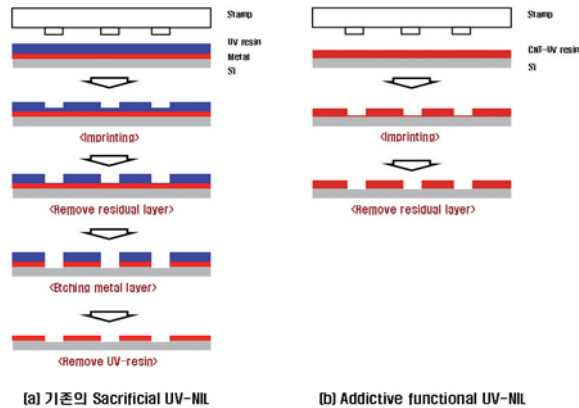


그림 3. VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber)-HDPE 소재에 대한 Photothermal imprinting 공정 (좌) 공정 개략도, (우) 공정 결과 (~1 μ m)^[7]

이러한 나노복합소재 패터닝은 단지 공정 목적으로 CNT를 사용한 것이지만, CNT에서 비롯된 패턴의 전자기적 또는 기계적 특성을 직접적으로 활용하기 위한 목적으로도 응용될 수 있다. CNT의 기계적 강성에 착안하여, 광리소그래피 공정 후 MEMS 구조물로 직접 사용할 수 있는 기능성 레지스트 제작에 관한 연구결과가 2002년 이래 Varadan에 의해 발표되고 있다^[8,9]. 이들은 카본나노튜브를 자외선 경화 레진과 혼합 합성하는 과정에서 나노튜브 표면의 기능기와 레진분자 사이에 중간 매개체 역할을 할 수 있는 이소시아네이트 기능기 (-NCO) 를 넣어 나노튜브간 분리 뿐만 아니라 레진과의 결합을 용이하게 하였다.

지금까지의 CNT 기반 복합소재 분야에서의 연구가 CNT 특성을 소재에 응용하기 위한 목적으로 추진되었지만, 이러한 소재가 나노패터닝 기술과 결합 시 공정비용절감과 생산성 향상이라는 부가적인 이득을 얻을 수 있다.

그림 4는 기존의 희생층 용도의 레진을 사용하는 기존의 UV-NIL 공정과 CNT-incorporated UV curable resin 을 응용한 UV-NIL 로 전도성 패턴을 제작하는 과정을 비교하고 있다. 금속 증착 및 식각단계가 불필요하게 되어 그림 4(b)와 같이 3개의 공정단계를 줄일 수 있어 기존 UV-NIL 의 생산성을 높일 수 있다.



(a) Conventional UV-NIL (b) CNT-incorporated Resist 사용시

그림 4. CNT 혼합 레지스트 응용 UV-NIL 적용하여 전도성 패턴 제작

2. 실험 조건

2.1 CNT 기반 복합소재 준비

본 연구를 위해 (주)일진나노텍에서 구입한 3종류의 CNTs (SWNT, Arc-discharged MWNT, CVD-processed MWNT) 가 사용되었으며, 자외선 경화 레진은 acrylate 기초로 합성하였다. 비정밀카본이나 금속촉매 제 등의 추가적인 불순물 제거를 위해, 구입한 CNTs를 황산과 질산이 3:1로 혼합된 농축산에 넣고 (1wt% 이하 첨가), 초음파 진동을 가하는 가운데 2시간 가량 처리하였다. 필터링 후 D.I. Water 로 세정하고 건조시킨다. 산처리 과정을 거친 나노튜브 표면은 수산화기 등의 기능기와 함께 이온화된 특성을 지니게 되어 나노튜브간 분리가 용이하여 지고 친수성 특성을 띄게 된다.

정제된 나노튜브에 안정화된 분산특성을 부여하기 위해 MWNT, SWNT에 대해 각각 DMF (Dimethylformamide)와 SDS (Sodium Dodecylsulfate) 등의 분산제에서 초음파 처리과정을 거치게 된다. 분산제 처리를 거친 나노튜브에서 이전에 산처리 후 보다 양질의 분산특성을 확인할 수 있었으며, 이후 레진과의 혼합시 분자간 효율적인 결합이 가능할 것으로 예상하였다. 레진과의 혼합은 초음파 진동을 이용한 직접 혼합방식을 택하였으며 이때 사용된 초음파 진동기는 소량의 매체를 적용하는데 있어 유리한 프로브 타입이 사용되었다 (Sonosmasher, 40kHz, 590W). 최종 제작한 CNT 혼합 UV-NIL 레진의 모습이 그림 5에 나타나 있다.

2.2 Soft UV-NIL 공정

나노임프린트 공정은 마스터 패턴이 새겨진 스탬프 준비를 전제조건으로 한다. 본 연구에서는 1차 마스터 패턴



그림 5. 제작된 CNT-incorporated UV-NIL 레진

을 복제한 PDMS (Polydimethylsiloxane) 스탬프를 사용하는 Soft UV-NIL을 적용하였다. PDMS stamp 제작은 Sylgard 184A와 184B를 10:1로 혼합하여 마스터 패턴 위에 캐스팅 한 후 상온에서 24시간 (또는 80°C에서 1시간) 경화시키고 이형하여 완성하였다.

준비된 스탬프에 대한 임프린트 공정은 EVG620 나노임프린터 장비에서 수행되었는데, 먼저 레진을 실리콘 기판 위에 드롭시키고 (~1 μ l) 그 위에 스탬프를 위치시켰다. 100mbar 공기압이 가해지는 가운데 투명한 PDMS 스탬프를 통해 200초간 UV 조사 (강도 ~14.4mW/cm²) 하였다. 레진이 경화되어진다. CNT는 레진 내부에서 UV 빛의 산란 현상을 발생시켜 레진의 불완전 경화결과를 초래하게 되는데 이를 보완하기 위해 본 연구에서는 충분한 UV 조사시간 (200sec) 조건을 설정하였으며 180°C에서 30분간 Post-bake과정을 수행하였다. 그림 6은 마스터 패턴과 이를 복제한 PDMS 스탬프 패턴, 그리고 이를 이용하여 레진 위에 Soft UV-NIL 수행결과를 보여주 고 있다.

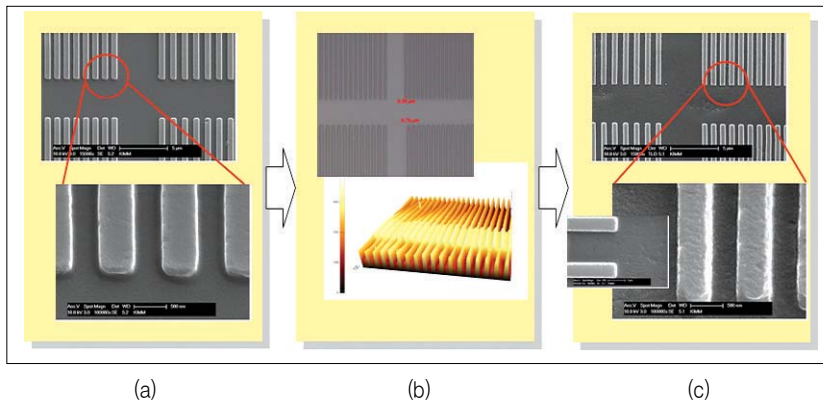


그림 6. 마스터 패턴 (a)과 이를 복제한 PDMS 스탬프(b), 그리고 레진 (CNT 미첨가)에 대한 Soft UV-NIL 결과 (c)

3. 연구 결과

CNT-incorporated resin 에 대한 Soft UV-NIL 수행 결과, 그림 7에서와 같이 마스터 패턴전사가 200nm 수준까지 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있었다. 그림 7의 결과는 0.3wt% MWNT 첨가에 대한 결과로 200nm 선 폭에 높이 270nm로 Aspect ratio 1.5에 가까운 구조물로 CNT 첨가 (0.3wt%) 에 따른 레진 점성 증가는 패턴전

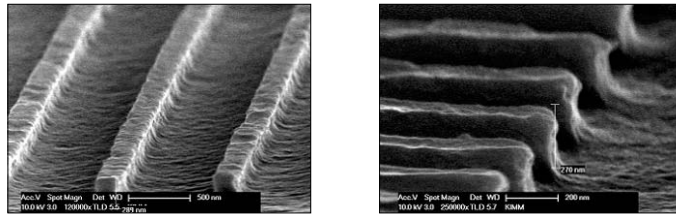


그림 7. CNT-incorporated resin 위에 Soft UV-NIL 수행결과 (Arc-discharged MWNT 0.3wt%), 200nm in width & 270nm in height

사에 영향을 미치지 않은 것으로 사료된다.

패턴 전사도와 밀접한 관계가 있는 레진의 점성은, CNT 첨가량에 의해 가장 많은 영향을 받으며 나노튜브의 구조적 특성에 따라서도 좌우된다. CNTs 종류와 첨가량의 패턴전사도에 미치는 영향에 대한 연구결과는 그림 8~10에서 보여주고 있다. 그림 8(c)에서 SWNT 0.5wt% 첨가된 레진에 대해 패턴전사가 거의 이루어지지 않았으며, 같은 첨가량에 대해 MWMT 경우와 비교하여 패턴전사도가 떨어짐을 알 수 있다. 이 결과는 SWNT 밀도가

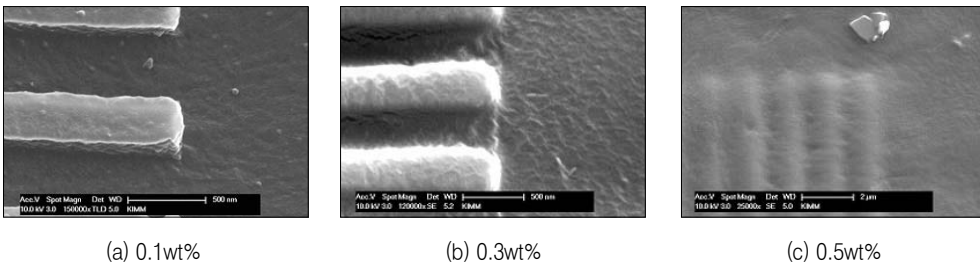


그림 8. 나노튜브 첨가량에 따른 패턴전사도 변화 (SWNT 적용)

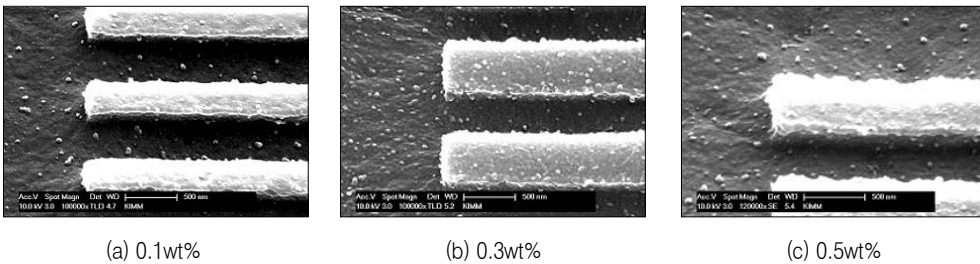


그림 9. 나노튜브 첨가량에 따른 패턴전사도 변화 (Arc-discharged MWNT 적용)

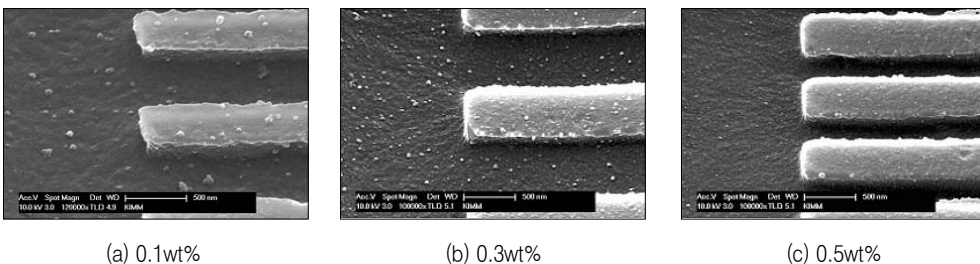


그림 10. 나노튜브 첨가량에 따른 패턴전사도 변화 (CVD-processed MWNT 적용)

MWNT에 비해 50% 수준이며 (0.05g/cc), 지름 대비 길이 비율이 높은 구조적 특성에 기인하는 것으로 판단된다.

본 연구에서 CNT 첨가에 따른 레진 점성 측정이 수행되지는 않았으나 순수 레진 대비 CNT 첨가되었을 시 레진 점성 증가는 상당한 것으로 (10배 이상) 육안으로 확인 가능하였다. 이로 인해 패턴의 박막 두께는 수십 μ m에 이르는 결과가 나타났다. 그럼에도 500nm급 패턴 전사가 성공적으로 형성된 결과는 임프린트 공정이 정밀하고 신뢰성 높은 방식임을 간접적으로 시사해 주고 있다. 물론 CNT 분산을 보다 개선하여 원하는 전기전도성을 낮은 CNT 첨가량에서 얻을 수 있다면 그만큼 공정효율성을 개선할 수 있을 것으로 예상된다.

한편, CNT-incorporated 박막에 대해 two-probe method를 적용하여 전기전도성을 측정하였다 (그림 11). SWNT 박막에서 임의의 세 위치에서 측정 결과, 예상대로 SWNT 첨가량 증가에 따라 전기전도성이 증가하였다. 반면, 증가비율은 2100%에서 300% 수준으로 점차 낮아지고 있어 레진 내에서 나노튜브 네트워크가 형성되어 감에 따라 전기전도성은 안정화된 측정치를 보이는 경향이 나타났다. 그림 11에서 주목할 부분은 첫째 측정위치별 비균일성과 둘째 전기전도성이 전도성 금속에 비해 높지 않다는 점이다. 첫 번째 이슈는, 나노튜브의 분산 균일성과 경화시 재응집 현상을 극복한다면 해결될 수 있는 문제이다. 또한, 0.5wt%에서 0.27 S/m는 낮은 수치임에 틀림없으나, 본 연구결과가 유기전자소자의 전극을 대체할 수 있는 소재로 적용된다면, 카본나노튜브의 일함수가 금속에 비해 높고 유기소재와의 계면 친밀성으로 전자이동도를 개선할 수 있어 성능 향상에 기여할 수 있을 것으로 예상된다.

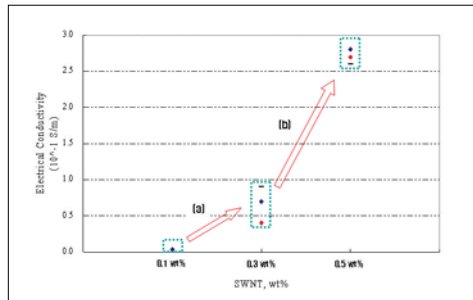


그림 11. 카본나노튜브(SWNT) 함량에 따른 전기전도성 증가

4. 결 론

차세대 나노리소그래피로 주목받고 있는 나노임프린트 공정은, 기능성 레지스트를 통해 직접 패터닝 하는 방식을 적용함으로써 생산성을 대폭 향상시키고 공정비용절감을 실현할 수 있다. 본 연구에서는 카본나노튜브의 전기전도성을 나노임프린트용 레진에 부여하기 위해 두 소재를 서로 혼합하여 임프린트용 레진으로 적용하였다. 이에 따라 임프린트 수행 후 잔류층 제거만으로 전도성 패턴을 형성할 수 있어 기존에 희생층으로 사용되던 레지스트 적용 시 전도성 메탈 증착, 식각 등의 공정단계 제거가 가능해진다.

레진 내에 나노튜브의 첨가는 레진의 점성 증가로 이어져 패턴전사도에 영향을 미치며, 또한 경화 특성이 낮아질 수도 있다. 하지만, 본 연구에서 드러난 결과로 볼 때, 레진의 경화 특성은 Post-bake와 UV 조사시간 조정으로 보완할 수 있으며 패턴 전사도 역시 200nm 수준까지 도달 가능함을 알 수 있었다. 본 연구에서 제작한 패턴의 전기전도성은 CNT 첨가량에 따라 0.03~2.67 S/m² 범위에 있으며, 측정 위치에 따라 최고 30% 변동되는 결과를 얻

었다. 이러한 데이터 레벨은 금이나 은 같은 대표적 전도성 금속과 비교할 수 있는 수준은 아니나, 유기전자소재의 전극물질로 대체 시 유기소재와 상대적으로 우수한 계면 친밀성으로 높은 전하이동도를 도출할 수 있는 잠재적 잇점이 있다. 실제 카본나노튜브는 유기전자소자의 전극 대체 가능 물질로 전세계적으로 활발하게 연구되고 있는 기술이다. 이러한 점을 고려해 볼 때 본 연구에서 제안한 방향과 결과물은 차세대 나노패터닝 공정의 생산성 제고에 크게 기여할 수 있을 것으로 확신한다.

❁ 참고 문헌

- [1] <http://www.itrs.net/Common/2005ITRS/Home2005.htm>
- [2] S.Y. Chou, P.R. Krauss, P.J. Renstrom, "Imprint of sub-25nm vias and trenches in polymers," Appl. Phys. Letter 67(21) p.3114-3116 (1995)
- [3] M.Colburn, S.Johnson, M.Stewart, S.Damle, B.J.Jin, T.Bailey, M.Wedlake, T.Michaelson, S.V.Sreenivasan, J.Ekerdt, C.G.Wilson, "Step and Flash Imprint Lithography: An alternative approach to high resolution patterning," Proc. SPIE 3676 p.379-389 (1999)
- [4] <http://www.molecularimprints.com/Technology/stepandrepeat.html>
- [5] Q.H. Wang, A.A. Setlur, J.M. Lauerhaas, J.Y. Dal, and E.W. Seelig, "A Nanotube-based field-emission flat panel display," Appl. Phys. Letters 72(22), p.2912-2913 (1998)
- [6] G. Blanchet, and J. Rogers "Printing techniques for plastic electronics" J. of Imaging Science and Technology 47(4), p.296-303 (2003)
- [7] Y.Lu.D.B. Shao, and S.C. Chen "Laser-assisted photothermal imprinting of nanocomposites" Appl. Phys. Letters, 85(9) p.1604-1606 (2004)
- [8] J. Xie, N. Zhang, M. Guers, and V.K. Varadan, "Ultraviolet-curable polymers with chemically bonded carbon nanotubes for microelectro-mechanical system applications" Smart Materials and Structures 11 p.575-580 (2002)
- [9] N. Zhang, J. Xie, M. Guers, and V.K. Varadan, "Chemical bonding of multiwalled carbon nanotubes to SU-8 via ultrasonic irradiation" Smart Materials and Structures 12 p.260-263 (2003)



최 준 혁

· 한국기계연구원 나노공정장비연구센터 선임연구원
· 관심분야 : Nanomolding process optimization,
Nano-actuation mechanism
· E-mail : junhyuk@nanomecca.re.kr



정 성 운

· 한국기계연구원 나노공정장비연구센터 위촉연구원
· 관심분야 : Plasma Physics
· E-mail : jsu@kimm.re.kr



정 준 호

· 한국기계연구원 나노공정장비연구센터 선임연구원
· 관심분야 : Nanomanufacturing technology,
Nanoimprint lithography Nanoscale and
microscale fluidics
· E-mail : jhjeong@kimm.re.kr