

# 미세패턴 전사기법을 위한 저가형 고분자 복제 몰드

이민정 · 김연상

## 1. 서론

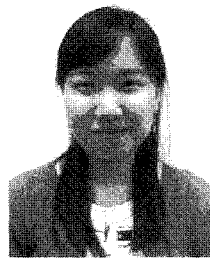
미세패턴을 만드는 미세패턴 가공기술은 여러 산업분야의 기반이 되는 기반기술로서 전자소자, 광학소자, MEMS, 최근에는 바이오 소자에 이르기까지 다양한 분야에 있어서 파급효과를 줄 수 있는 핵심 기술이다. 특히 1990년대 이후로 기존의 거시구조에서의 특성과는 다른 현상들이 나노구조에서 발현됨을 주목하는 연구가 속속 소개됨에 따라 이를 이용한 나노소자를 구성하기 위한 미세패턴 가공기술, 즉 패터닝 기술에 대한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다. 또한 전기전자, 화학, 재료, 바이오 등의 전통적인 학문에 나노기술을 바탕으로 여러 혼합-응용기술이 발달함에 따라, 전자산업에서 주로 사용되던 미세패턴 가공기술의 응용은 점차 다양한 나노소자와 광학소자를 비롯하여, 바이오 칩과 같은 바이오 소자에까지 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 광학판, 바이오 칩과 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, 감광기술의 대안기술로서 100 nm 이하의 나노구조를 구현할 수 있는 새로운 경제성 있는 미세패턴 가공기술이 활발하게 제안되고 있다. **그림 1**에서 감광기술과 다양한 미세패턴 가공 대안기술의 미세패턴 구현의 물리적인 범위를 보여주고 있다.

이러한 미세패턴 구현을 위한 감광기술의 대안기술 중에서 가장 대표적 기술로는 soft lithography,<sup>1</sup> imprint lithography,<sup>2</sup> E-beam lithography<sup>3</sup> 등을 꼽을 수 있다.

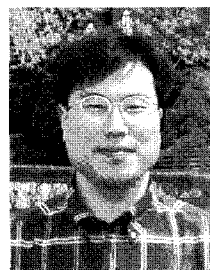
Soft lithography는 하나의 원판(master)을 경화성 고분자로 복제하여 만든 말랑말랑한 틀(stamp 혹은 mold)을 이용하여 경제적으로 미세패턴을 만들 수 있다는 장점을 지니고 있다. 특히, 저가형 고분자를 이용하여 하나의 원판에서 다수의 복제 틀을 만들 수 있으므로, 고가의 가공비용이 들어간 원판의 손상을 근본적으로 피할 수 있다. 따라서 경제성 있는 공정이 가능하고, 또한 하나의 원판만 확보되면 다양한 연구목적에 맞게 미세구조를 가공할 수 있으므로 소규모의 가능성 타진 연구 등에 적합한 공정이다. 그러나, soft lithography에 널리 쓰이는 경화성 고분자(silicon polymer, PDMS)의 softness 한계로 인해 고단차의 미세패턴이나, 100 nm 이하의 극 미세패턴으로의 적용이 어렵다는 단점이 있다.

Imprint lithography(각인기술)는 딱딱한 원판을 열적 변형이 가능한 고분자 층 위에 직접 각인하는 기술로서 극미세패턴이 가능하고, 원판의 패턴을 그대로 복제할 수 있는 정확성(fidelity)에 있어서 장점을 지니고 있다. 특히, 단단한 원판을 그대로 각인 몰드로 사용함에 따라 아주 미세한 패턴(~수 nm)도 전사가 가능하며, 각인기



이민정

2005 동덕여자대학교 응용화학과(학사)  
2007 이화여자대학교 나노과학부(석사)  
2007~ 이화여자대학교 나노과학부(박사과정)  
현재



김연상

1995 서울대학교 화학공학과(학사)  
1997 서울대학교 화학공학과(석사)  
2002 서울대학교 화학공학과(박사)  
2002~ Massachusetts Institute of Technology  
2004 (Post-doctoral Associate)  
2004~ 이화여자대학교 나노과학부 조교수  
현재

### Replica Polymer Mold for Economical Imprint Lithography

이화여자대학교 나노과학부 (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)  
e-mail: younskim@ewha.ac.kr

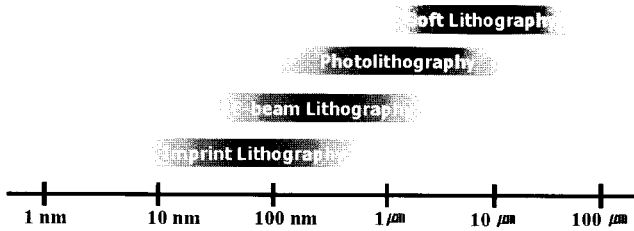


그림 1. 여러가지 패턴 구현기술의 미세패턴 가능 도표.

술의 원판 몰드의 경우 열적 팽창계수 및 변형이 매우 적으므로 정확성을 요구하는 경우 적합한 기술이다. 그러나, 원판을 직접 각인하는 과정에서 원판의 마모 내지는 피로누적에 의한 균열, 원판과 미세패턴이 전사되는 고분자 층과의 접착성 등의 문제가 아직 해결되어야 할 과제로 남아있다.

E-beam lithography는 전자빔을 이용하여 직접 기판 위의 고분자 층에 그리는 기술로서, 극미세패턴(현재~17 nm까지 구현가능)이 자유롭게 구현 가능하다는 장점이 있지만, 대면적 패턴링을 위해서는 하나씩 미세패턴을 전자빔으로 그리는 공정특성 때문에 시간적, 경제적인 면에 많은 제약을 받는 기술이다.

비록 아직까지 감광공정(photolithography)을 대체할 만한 완벽한 대안기술이 나오지는 않았지만, 미세패턴으로 정밀해지면서 생기는 엄청난 공정 비용 증가와 수십 nm 이하의 패턴이나 입체적인 미세패턴에 대한 감광공정 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 연구가 집중되고 있다.

## 2. 극미세패턴 전사를 위한 고분자 복제 Mold

위에서 언급된 여러 가지 감광기술을 대체할 수 있는 기술 중에 현재 실질적인 응용으로서 가장 주목하는 미세패턴 가공기술은 각인기술을 꼽을 수 있다. 각인기술은 단단한 hard mold를 기판 위에 코팅된 고분자 층에 열과 압력을 가하여 찍어내는 기술로서(그림 2) 1:1 대응에 의한 직접 각인기술로 원판의 패턴을 그대로 복제할 수 있는 정확성에 있어서 장점을 지니고 있다. 이때 mold는 주로 SiO<sub>2</sub>나 Si wafer에 미세패턴을 가공하여 제작하거나, 때로는 공정상의 필요에 따라 quartz로 제작하곤 한다. 현재 이러한 공정으로 10 nm 급의 미세패턴을 제작할 수 있을 정도로 미세패턴 제작에 뛰어난 장점을 보이고 있다. 특히 단단한 무기물(주로 SiO<sub>2</sub>, Si, nickel, quartz) mold가 가지는 장점으로서 열 및 압력에 의한 변형이 매우 적으므로 원판과 동일한 미세패턴을 요구하는 공정에 있어서 큰 장점을 가지고 있다.

그러나, 이러한 장점에도 불구하고, 실제 공정에 적용되기 위해서 해결되어야 할 여러 가지 문제점이 남아 있다. 특히 단단한

## Imprint Lithography

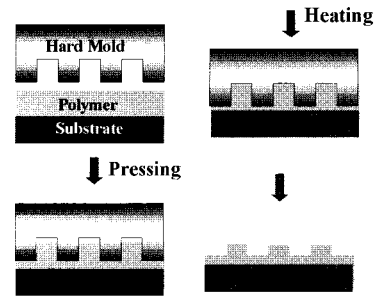


그림 2. Imprint lithography 공정 개략도.

hard mold를 반복적으로 사용함에 따라 발생하는 mold 피로도 누적에 따른 crack 발생과 표면에너지가 상대적으로 높은 hard mold와 패턴이 전사되는 고분자와의 접착성에 따른 패턴 왜곡현상 및 mold 오염문제 등은 각인기술이 갖고 있는 근본적인 한계라고 할 수 있다. 이러한 문제는 기본적으로 원판을 hard mold 그대로 사용한다는 점에서 비롯된다고 할 수 있다.

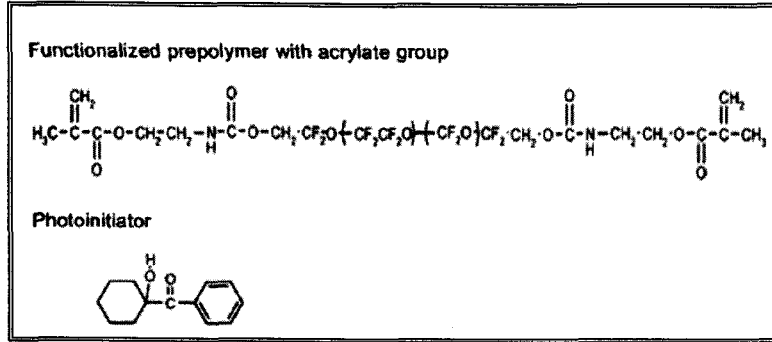
최근 hard mold를 반복적으로 사용함에 따라 나타나는 crack 문제를 완화하기 위해, SiO<sub>2</sub>나 Si, quartz 등의 무기물로 제작하던 mold를 단단한 재질적 특성을 가지는 고분자로 대체하려는 연구가 진행되고 있다.<sup>4-6</sup> 무기질의 단단한 mold는 그 특성상 압력에 의한 피로누적을 피할 수 없다는 단점이 있으나, 고분자의 경우 강도는 imprinting 공정을 하기에 충분하면서도, 자체 modulus 특성상 피로누적을 회피할 수 있다는 장점이 있다. 또한 경화성 저분자의 물질을 사용하여 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 각인기술을 구현할 수 있다. 이러한 개념은 soft lithography의 장점인 복제 고분자 틀을 이용한 미세패턴 전사법을 응용한 것으로 극미세패턴 전사가 가능한 각인기술의 장점을 갖고 있으면서도, 원판을 근본적으로 보호하면서 복제 mold를 이용하여 미세패턴을 전사할 수 있다는 장점을 보일 수 있는 기법이다.

그림 3은 이러한 이해를 바탕으로 개발된 대표적인 고분자 복제 mold의 제작법을 소개하고 있다. Mold로서 가져야 할 가장 중요한 성질 중 하나는 전사패턴과의 비접착성이기 때문에 표면에너지가 낮다고 알려져 있는 플루린 고분자(PFPE) 계열(A)과 PDMS 계열(B)을 응용하고 있음을 보여주고 있다.<sup>4-6</sup>

이러한 imprinting 공정을 하기에 충분한 강도를 갖는 경우에는 mold가 두꺼워지면 UV 경화에 의한 mold 제작시 발생하는 수축과 공정상의 기계적인 충격에 의해 쉽게 crack이 생성될 수 있으므로, 고강도의 고분자 복제 mold 뒤에 탄성이 좋은 PET 필름을 부착하여 rigid 하면서도 flexible한 다층형 고분자 복제 mold를 만들어 공정에 적용하는 방법이 소개되었다. 그림 4는 이러한 다층형 고분자 복제 mold를 이용한 미세패턴 전사공법인 rigiflex lithography를 소개하고 있다.<sup>7</sup> 이러한 rigiflex lithography는 특히 그 동안 전형적인 각인기술에서 불가능했던 roll to roll 연속공정을 가능하게 함으로써, 극미세패턴의 전사가 연속적으로 이루어 질 수 있는 공정상의 큰 발전을 가능하게 했다는 점에서 많은 주목을 받고 있다.

이러한 고분자 복제 몰드를 이용한 미세패턴 기술은 다양성이라는

A) 플루린계열의 고분자 복제 Mold 재료



B) PDMS계열의 고분자 복제 Mold 재료

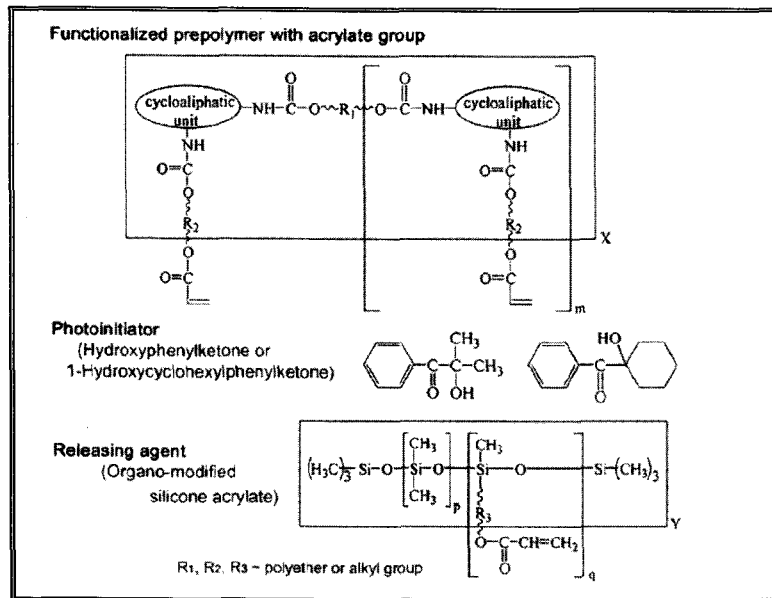


그림 3. 극미세패턴 전사용 고분자 복제 mold 재료.

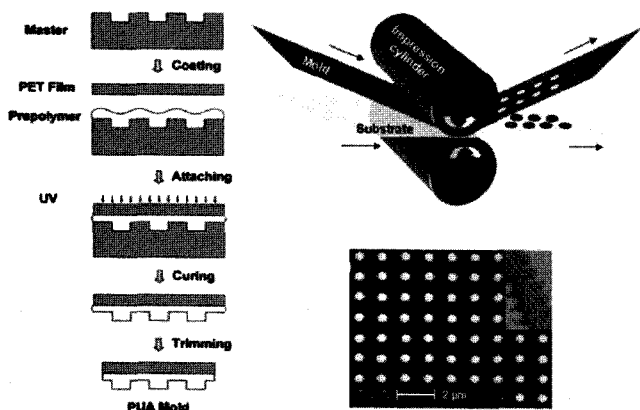


그림 4. 극미세패턴 연속전사를 위한 rigiflex lithography 기법.

면에 있어서 기존의 SiO<sub>2</sub>나 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.

### 3. 비접착성 표면처리기법

#### 3.1 액상 플루오르 실란을 이용한 비접착성 표면처리기법

극미세패턴 전사공정의 또 다른 중요한 문제인 mold와 패턴이 전사되는 고분자와의 접착성에 따른 패턴 왜곡현상과 mold 오염문제를 극복하기 위해 mold의 표면이나 전사된 고분자 표면에 다양한 표면 처리기법을 통한 접착성 저하를 시도하고 있다. 위에서 언급된 고분자 복제 mold 재료의 경우 상당한 비접착성을 부여하기 위해 이미 표면에너지가 낮다고 알려져 있는 플루린 고분자(PFPE) 계열과 PDMS 계열을 비접착성 구성 물질로 응용하고 있다. 그러나, UV경화를 위한 acrylate 그룹과 urethane 그룹 등, 표면에너지가 높은 부분이 고분자 복제 mold 재료상에 상당부분 존재하고 있다. 이러한 부분들은 미세하게 접착성의 증진을 나타내어 반복적인 공정에 있어서 접착성의 증가를 보일 수 있다. 또한, 공정 특성상 확실한 정확성을 위해 hard mold를 사용하는 일반적인 각인기술의 경우 추가적인 비접착 표면처리가 필수적이다. 따라서 추가적인 mold의 표면처리 기법을 통해 이러한 증진된 비접착성을 도모하고자 하는 연구가 진행되고 있다.

현재 가장 널리 쓰이는 비접착성 표면처리법은 표면에너지가 낮다고

알려져 있는 플로린 계열의 실란을 통한 표면처리방법이다. 플로린 계열의 실란의 진공 기상증착 표면처리를 통해 mold 표면의 에너지를 상당히 낮은 상태로 개질화하여 상당한 접착성 저하를 시도하고 있다. 그러나, 이러한 플로린 계열의 표면처리용 실란 등의 경우 처리환경의 습기 등에 의해 mold 표면에 self-aggregation이 일어난다는 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 진공상태에서의 기상증착에 의한 표면처리방법을 도입하고 있으나, 고단차의 mold인 경우 표면에 uniform-coating이 어렵다는 단점이 나타나고 있다.<sup>8</sup>

최근 이러한 기상증착시 나타나는 플루오르기가 포함된 실란의 불안정성과 uniform-coating이 어렵다는 단점을 극복하기 위해 액상으로 처리하는 방법이 본 연구전에 의해 2005년 소개되었다.<sup>9</sup> 이러한 코팅의 불균일성은 주로 대기습기에 의해서 나타나므로 액상인 플루오르 실란 -tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-1-trichlorosilane-을 mold 표면에 골고루 그대로 코팅하고, 5분 정도의 반응 후에 주변의 습기에 영향을 받지 않고 표면처리를 완성하기 위해 무수톨루엔(anhydrous toluene)으로 20초간 세척한다. 이때 세척시간이 길어질 경우 톨루엔에 존재할 수 있는 미세한 습기에 의해 플루오르 실란의 self-aggregation에 의한 미세한 defect가 표면에 형성될 수 있으므로 빠르게 세척해야만 한다. 이러한 액상 표면처리 후에는 액상공정의 특성상 mold의 극미세패턴을 따라서 uniform-coating이 이루어지므로 고단차의 mold 표면처리에 적합한 공정이라고 할 수 있다. **그림 5**는 이러한 표면처리공정과 처리된 mold를 이용하여 전사된 고단차 나노구조를 보여주고 있다.

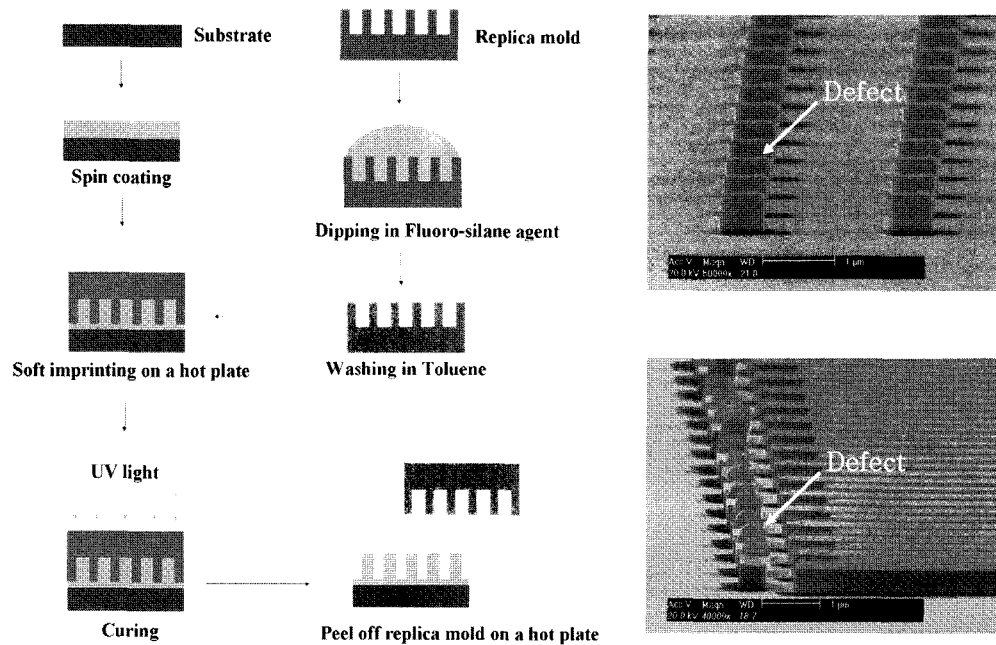
반도체공정 등에 이러한 미세패턴닝기법을 응용하여 원하는 미세 나노구조를 제작하기 위해서는 전사된 고분자 패턴을 에칭 레지스트로 이용하여 dry-etching 기법을 통해 기판의 무기물 구조층에 전사한다. 이러한 에칭 레지스트로 응용되기 위해서는 단차비(aspect ratio)가 중요한 공정변수로 작용한다. 즉 같은 크기의 나노구조라 할지라도 단차가 크면 클수록 후속 에칭공정에 공정 안정성을 좀 더 부여할 수 있다. 따라서, 후속 에칭공정을 통한 패턴 전사의 경우 고단차의

나노구조 전사가 필수적이다. **그림 5**에서 볼 수 있듯이 이러한 액상 처리기법을 통한 mold를 이용해 상당한 고단차의 미세 나노구조가 원하는 기판 위에 전사됨을 알 수 있다. 그러나, mold와 전사된 고분자와의 비접착성을 증진시키기 위해 플루오르기가 달린 실란을 이용하여 표면처리를 함에도 불구하고, 여전히 고단차의 미세패턴을 전사함에 있어서 defect가 발생함을 알 수 있다. 이러한 defect는 주로 플루오르기의 완벽하지 못한 표면코팅과 코팅된 플루오르 실란과 mold 사이의 접착력 부족, 미세하게 포함되어 있는 washing 용매 속의 수분에 기인한다. 이의 해결을 위한 mold의 새로운 표면처리 기법의 개발이 필요한 상태이다.

또한, 미세구조 전사기법을 위한 mold의 표면처리 연구에서는 단순히 낮은 표면에너지를 위한 표면처리가 아닌, 접착(adhesion)이라는 계면현상에 있어서 가장 비접착성이 증진되는 물질의 연구가 집중적으로 요구됨을 알 수 있다.

### 3.2 액상 Siloxane을 이용한 비접착성 표면처리방법

현재 널리 쓰이고 있는 비접착성을 위한 표면처리는 주로 플루오르기를 중심으로 이루어지고 있다. 이는 플루오르기가 가지고 있는 낮은 표면에너지의 특성에 기인하고 있다. 낮은 표면에너지를 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 단점을 극복하기 위해 진공상태에서의 기상증착에 의한 표면처리방법을 도입하고 있다. 그러나 기상증착에 의한 표면처리방법은 고단차의 mold의 표면에 uniform-coating을 하기 위해 초고진공을 요구한다는 공정상의 어려움이 있다. 이에 따라 표면처리의 품질을 증가시키기 위해 공정상의 고진공도와 매우 낮은 습도가 필수적이다. 또한 위에서 보고된 바와 같이 액상에서의 처리법도 플루오르기의 완벽하지 못한 표면코팅과 코팅된 플루오르 실란과 mold 사이의 접착력 부족, 미세하게 포함되어 있는 washing 용매 속의 수분



**그림 5.** 고단차 미세구조를 가지는 mold를 위한 액상 비접착 표면처리방법.

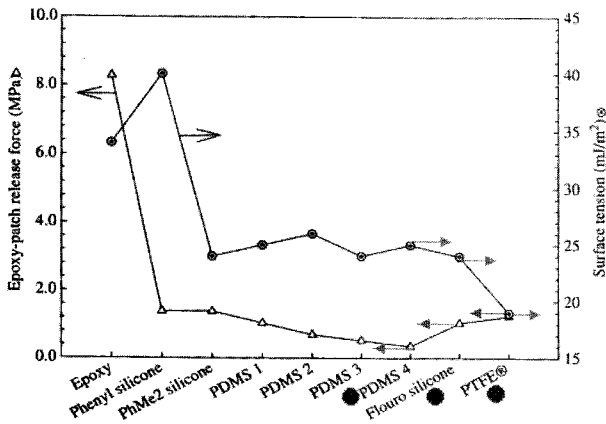


그림 6. 표면에너지와 접착에너지의 비교.

등으로 defect를 발생시키고 있다.

이를 위해 본 연구진은 플루오르기가 가지고 있는 낮은 표면에너지에 비견될 수 있는 siloxane 물질을 표면처리 물질로 도입한 새로운 비접착성 표면처리방법을 2006년에 보고하였다.<sup>10</sup> 이러한 siloxane 계열의 표면에너지는 약 22~24 mN/m로 플루오르기가 주화합기인 고분자 테프론(Teflon, PTFE)의 표면에너지 21 mN/m 과 유사하게 낮은 표면에너지를 나타낸다. 또한, 그림 6에서 볼 수 있듯이 접착성 면에서는 플루오르기로 표면처리된 것에 비해 오히려 낮은 접착성을 갖는다고 보고된 바 있다.<sup>11,12</sup>

Siloxane 계열의 물질은 플루오르기 못지않은 비접착성을 가지고 있다는 점에서 플루오르기 계열의 물질을 대체할 수 있는 좋은 표면 처리용 대안물질이라 할 수 있다. 고단차 mold의 비접착층 표면처리를 위해서는 siloxane 계열의 물질 중에서 상온에서 액상으로 있으면서 표면의 특정 반응기와 결합을 이룰 수 있는 반응기가 달려있어야 한다. 또한, 표면의 안정적인 비접착층을 형성하기 위해서는 siloxane 이 단순히 있는 것이 아니라 표면에 물리적인 층을 형성하기 위해 거대구조 형태로 siloxane 층을 형성해야 한다. 따라서 siloxane 계열 중에서도 표면안정성을 위해 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. 액상에서의 화학반응을 통해 mold 표면에만 화학적 결합으로 uniform-coating이 이루어 질 수 있는 표면처리방법은 기상증착과 같은 물리적인 증착법이 아닌 액상에서의 표면과의 화학반응을 통한 coating법으로 표면에서 한 층으로 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, 표면처리물질을 mold 표면에 고정시키기 위해서는 mold 표면과 이러한 비접착성 표면물질의 반응기가 서로 간에 화학반응을 일으켜야 한다. Mold의 표면성질에 따라 다양한 표면화학 반응을 유도할 수 있는데, 일단 이러한 반응에 앞서, 반응을 통해 비접착층 형성의 목적이 되는 mold의 물질을 먼저 살펴봐야 한다. Mold는 크게 무기질 계열의 mold와 위에서 소개된 경화성 고분자계열의 mold로 크게 나눌 수 있다. 기본적으로 각인기술에 많이 사용되는 hard mold는 무기질 중에서도 주로 SiO<sub>2</sub>, Si, quartz 등의 wafer 형태로 mold를 구성한다. 이 경우 표면에 Si-O기가 존재하므로, 이 반응기와 화학

결합을 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 반응을 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 개질 공정이 필요하다.

결국, 위에서 언급된 비접착성 물질의 표면접착 화학 반응을 위해서는 SiO<sub>2</sub>, Si, quartz 등의 wafer 형태의 무기질 mold와 고분자 형태의 유기질 mold 모두를 표면개질화할 수 있는 반응이 필요하다. 이러한 표면개질 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 개질화한다. 이러한 SAM은 산업에 이미 많은 응용이 이루어지고 있으며, 특히 반도체 공정 중 광공정의 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, siloxane group의 반응기와 mold 표면의 표면특성을 연결할 수 있는 amino-SAM을 선택하여 화학적으로 안정한 비접착층을 무기물 mold 또는 고분자 등의 유기물 mold에 uniform하게 액상에서 coating 하였다. 그림 7은 이러한 amino-SAM을 이용하여 siloxane 고분자를 다양한 몰드에 고정화하는 기법을 간략하게 보여주고 있다.

Siloxane 계열의 고분자 비접착층 표면개질이 원판에서 이루어지면 다수의 복제 고분자 mold를 얻을 수 있으며, 또한 사용할 수 있는 복제용 mold 재질에 관계없이 안정적으로 높은 정확성을 가지고 mold를 만들 수 있다는 장점이 있다. 복제 mold를 이용하여 다시 미세구조를 원하는 기판에 미세패턴 전사기법을 이용하여 전사시킬 경우에도 이러한 비접착층 처리를 하면 쉽게 다양한 기판에 미세구조를 전사시킬 수 있다. 이때 사용하는 비접착층은 플루오르기가 달린 실란 처리와 같은 기준에 사용되는 비접착층과는 달리 용액상에서 결합이 이루어지므로, 고진 공에서의 공정, self-aggregation, non-uniform-coating과 같은 문제를 상당부분 완화할 수 있다.

다양한 미세패턴 전사기법 공정의 요구에 따라 여러 가지 요구(기계적인 성질 : hardness 등)에 맞는 고분자 mold를 만들기 위해서는 사용하는 고분자 복제용 mold용 경화성 고분자의 구조를 다양하게 변화시켜야 한다. 이 경우, 복제를 위해 원판에 붓는 경화성 물질은 원

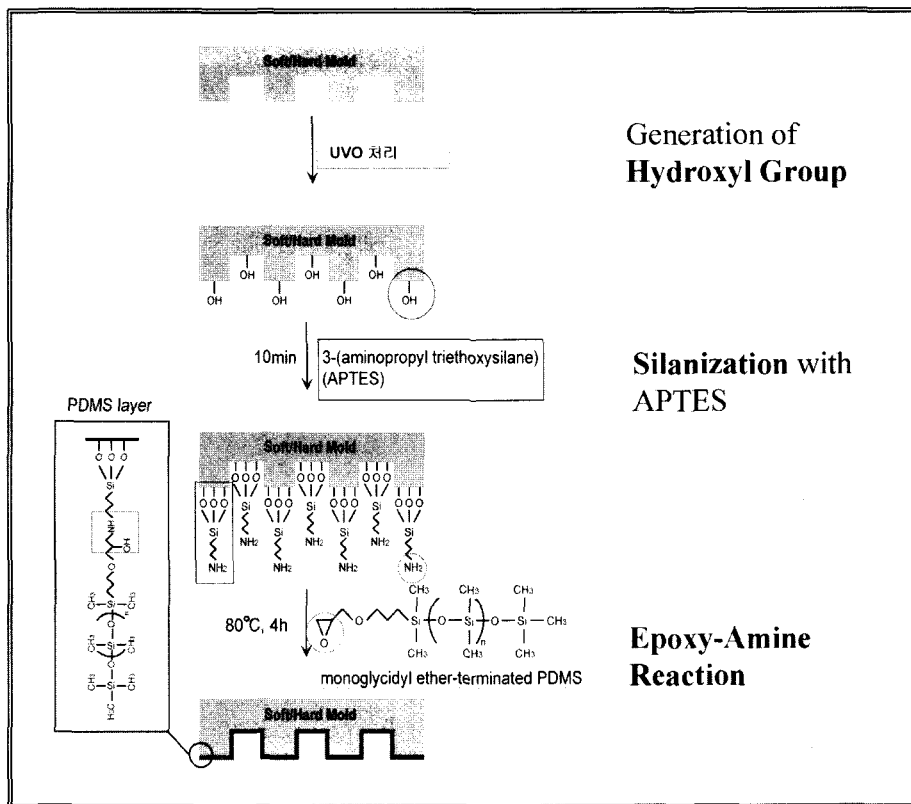


그림 7. Siloxane 고분자(PDMS)을 이용한 비접착 표면처리방법.

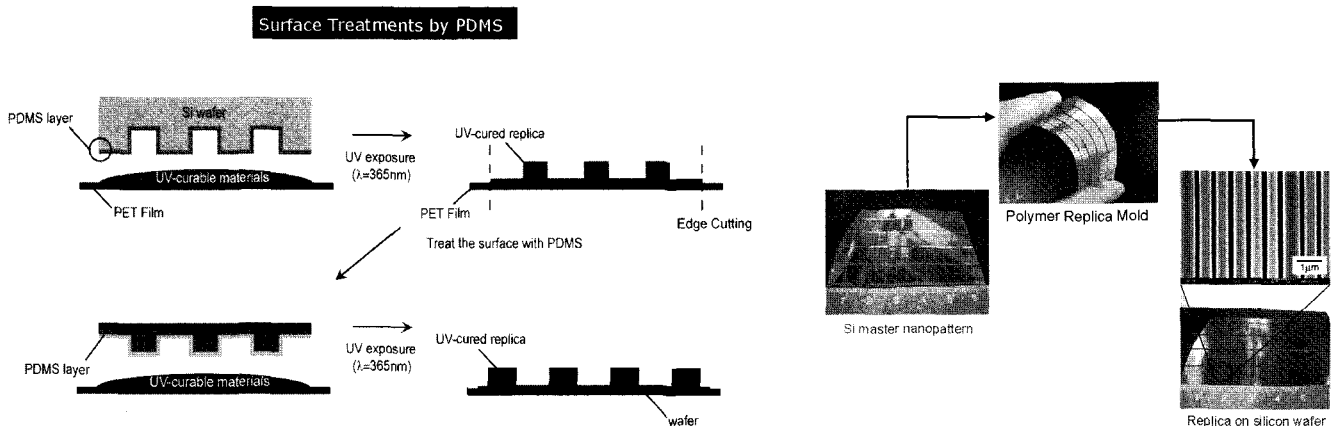


그림 8. Siloxane 고분자(PDMS) 비접착층 처리를 이용한 미세구조 전사기법.

판과의 접착성이 현저하게 줄어들어야만 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.

Siloxane 고분자(PDMS)를 이용한 이러한 비접착성 표면처리방법의 가장 주목할 점은 단순히 mold 처리에 국한되지 않고, 원판의 표면 처리 등 다양한 비접착층 형성에 매우 탁월하게 적용될 수 있다는 점이다. 이는 mold를 이루는 재질에 관계없이 항상 일정하게 비접착층인 PDMS를 mold 표면에 coating함으로써 다양한 기계적인 강도 및

실험적인 특성을 가지는 mold를 제작할 수 있다는 장점이 있다. 따라서, 고분자 복제 mold를 구성하고자 하는 물질에 관계없이 항상 표면에 비접착성을 부여할 수 있으므로, 다양한 공정상의 요구를 만족시킬 수 있는 고분자 복제 mold를 만들 수 있는 기반을 제공하여 준다.

그림 8은 이러한 표면처리방법을 응용하여 하나의 원판에서 다수의 고분자 mold를 만들고 이를 다시 기판 위에 전사하는 미세패턴 전사공정의 개략도이다.

그림 9는 이러한 표면처리방법을 이용한 고분자 몰드로 전사한 미세 나노구조이다. 50 nm의 간격을 가지는 90 nm line 패턴, 400 nm의 단차를 가지는 80 nm line이 포함된 복잡한 패턴 그리고, 1.4  $\mu\text{m}$ 의 단차를 가지는 150 nm line 패턴 등을 보여주고 있다. 특히 150 nm line의 경우 aspect ratio가 9를 넘는 높은 고단차의 미세나노패

턴이 전사될 수 있음을 보여주고 있다. 이러한 SEM 사진은 비접촉식 처리가 미세패턴 전사기법의 전사능력을 향상시키는데 가장 중요한 부분임을 보여주고 있다. 또한, 본 연구진이 보고한 siloxane 고분자 (PDMS)를 이용한 비접촉식이 상당히 우수한 전사능력을 보임을 알려주고 있다.<sup>13</sup>

#### 4. 고분자 복제 Mold를 이용한 다양한 미세패턴 응용

각인기술과 soft lithography의 장점을 적절히 융합하여 응용할 수 있는 이러한 고분자 복제 mold는 최근 다양한 미세패턴 적용에 응용되

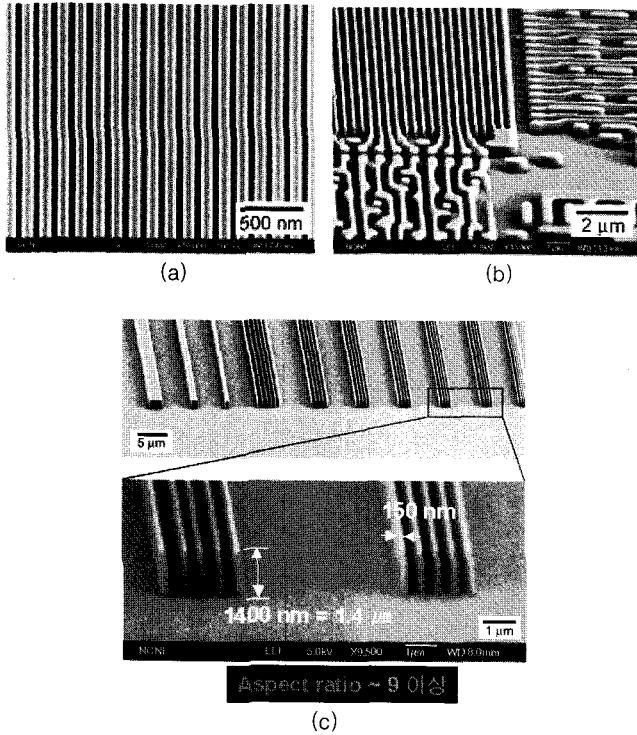


그림 9. 비접촉식 처리된 고분자 몰드를 이용하여 전사된 다양한 미세나노구조.

고 있다. 반도체 산업에만 국한되었던 극미세패턴 가공기법은 다양한 전기소자 산업과 MEMS와 같은 미세기계적 소자 산업, 그리고 최근에는 광학용 특성을 요구하는 디스플레이용 광학판, 바이오 칩과 같은 정밀화학 산업에 이르기까지 광범위하게 적용되고 있다. 현재까지도 많은 연구논문이 날마다 새롭게 보고되고 있다.<sup>14-20</sup> 본 총설에서는 이러한 이해를 돕기 위해 최근 보고되었던 고분자 복제 mold 및 고분자 틀(stamp)의 응용에 대해 간략하게 몇 가지를 중심으로 소개하고자 한다.

최근 들어 미세유체의 흐름을 제어하여 극미량의 시료로 검출 및 진단 등의 kit(lab on a chip)을 생산하려는 연구가 집중적으로 이루어지고 있다.<sup>21-23</sup> 이러한 미세유체 바이오 칩의 경우, 극미량의 시료를 적절하게 배분 또는 분석하기 위한 미세한 패턴이 요구된다. 기존의 PDMS 틀로 제작하던 미세유체 역학기의 경우, 용매의 특이성으로 인한 부풀어오름 현상(swelling)과 PDMS 자체의 소수성(hydrophobic) 성질 때문에 유체의 흐름을 적절하게 제어하기가 어렵다는 단점이 있다. 반면, SiO<sub>2</sub>, Si wafer, quartz 등으로 제작하는 미세유체 역학기의 경우에는 극미세나노구조를 응용한 미세유체 역학기를 가능하게 하나, 제작비용이 상당히 고가임으로 실질적인 대량생산용 제작법으로는 한계가 있다. 위에서 언급한 고분자 복제 mold 또는 고분자 틀(stamp)을 이용한 기법은 나노구조를 저가형으로 대량생산할 수 있기 때문에, 그 동안 미세유체 칩 등에서 연구목적으로만 활용되던 미세패턴구조 등을 경제적으로 실용적인 목적을 갖고 대량생산할 수 있다. 또한 기존의 PDMS로 만드는 미세구조와는 달리 표면에너지를 친수성으로 쉽게 조절할 수 있으므로 유체의 흐름을 외부의 구동펌프 등의 도움 없이 제어할 수 있으므로, 특히 야외용 또는 구급용 kit를 위한 미세유체 역학기 개발에 적절하다고 할 수 있다. **그림 10**은 최근 보고된 고분자 복제 틀(stamp)을 이용한 친수성 미세유체 역학기를 보여주고 있다.<sup>24</sup>

여러 가지 식물 또는 동물에서 보이는 특이한 현상을 인공적으로 재현하려는 바이오 복제법에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 대표적인 연구로서 방오염 표면인 연꽃잎(Lotus-effect)을 들 수 있는데, 이러한 생체적인 구조를 세밀하게 보면 결국 미세나노구조에 의한 현상임을 알 수 있다(**그림 11**). 최근 들어 이러한 현상을 이용하여 다양한 미세나노구조를 통해 초소수성 방오염 표면처리기법

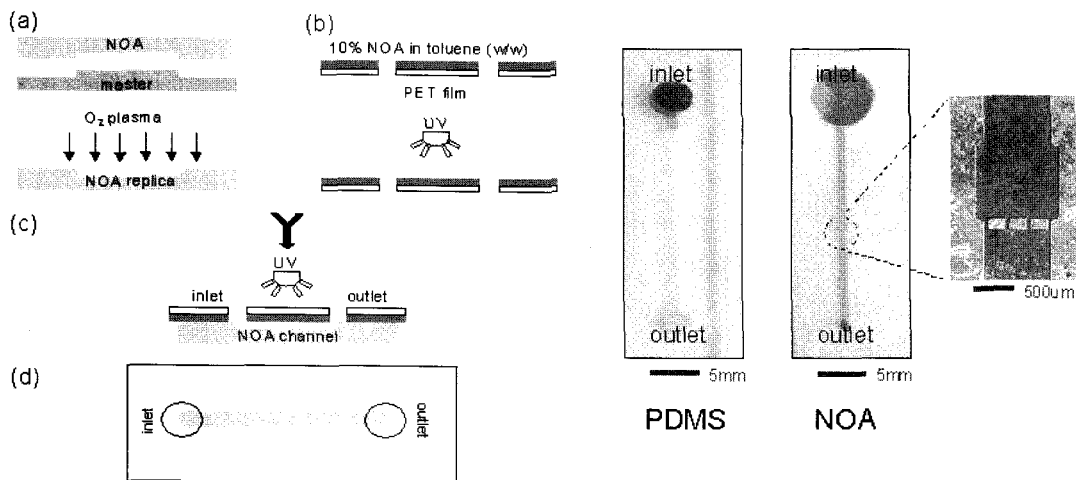


그림 10. 고분자 복제 틀(stamp)을 이용한 저가형 친수성 미세유체 역학기.

**-Super-hydrophobic-**

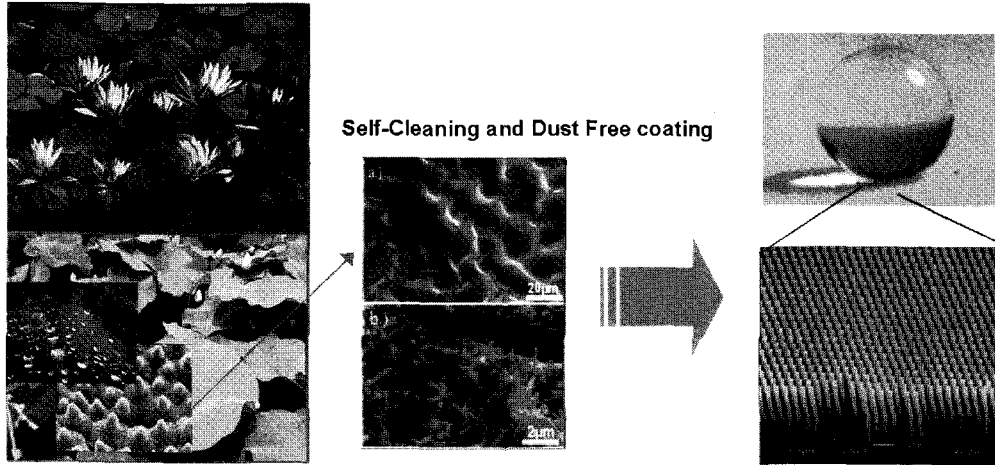
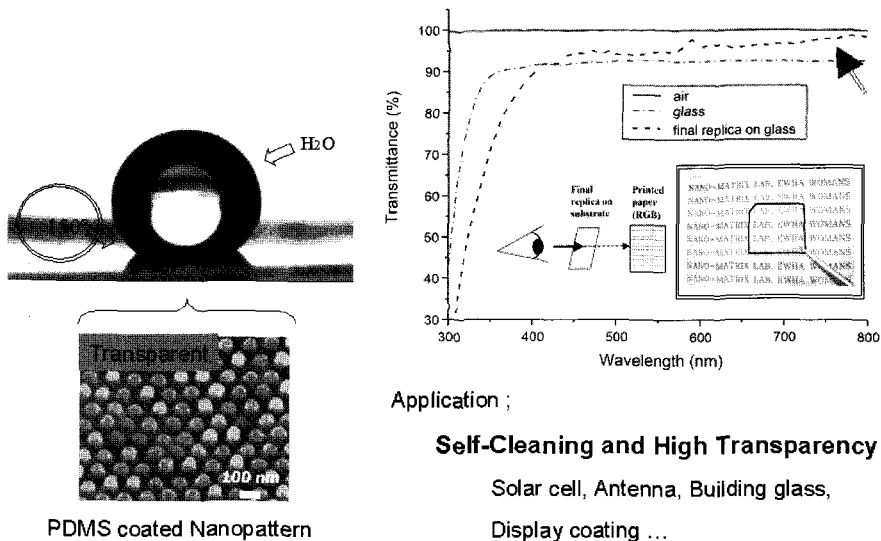


그림 11. 방오염, 초소수성을 나타내는 연꽃잎의 미세구조와 이를 응용한 초소수성 표면.

**- Super-hydrophobic & Transparent -**



Application ;

**Self-Cleaning and High Transparency**

Solar cell, Antenna, Building glass,

Display coating ...

그림 12. 고분자 복제 mold를 이용한 투명한 방오염, 초소수성 표면처리방법.

을 보고되었다.<sup>25,26</sup> 그러나 이러한 나노구조를 이용한 초소수성 방오염 처리는 특정파장을 흡수하거나, 산란현상으로 인한 불투명 현상으로 투과성을 요구하는 건물 유리 및 외벽 등의 직접적인 응용에는 한계가 있다. 본 연구진은 원판에 해당하는 나노구조를 적절히 제어하고, 고분자 복제 mold를 이용한 미세패턴 전사기술을 이용하여, 고투과성을 가지면서도 초소수성 방오염 현상을 인공적으로 재현한 후에, roll to roll 기법에 적용하여 경제적인 방오염 표면처리 기법을 보고하였다(그림 12).<sup>27</sup>

미세패턴의 전사에는 물리적인 구조전사와 화학적인 구조전사가 있다. 물리적인 나노구조의 전사를 통한 여러 가지 응용은 많이 보고되어 있으나, 화학적인 전사의 경우에는 응용성이 상당함에도 실질적인 적용에는 여러 가지 한계를 보이고 있다. 이는 전사된 화학적인 물질 즉 ink를 주로 SAM으로 사용하는데, 전사되는 층의 두께가 매우 얇다는 장점이 있는 반면에 미세하게 발생하는 핀홀과 같은 defect

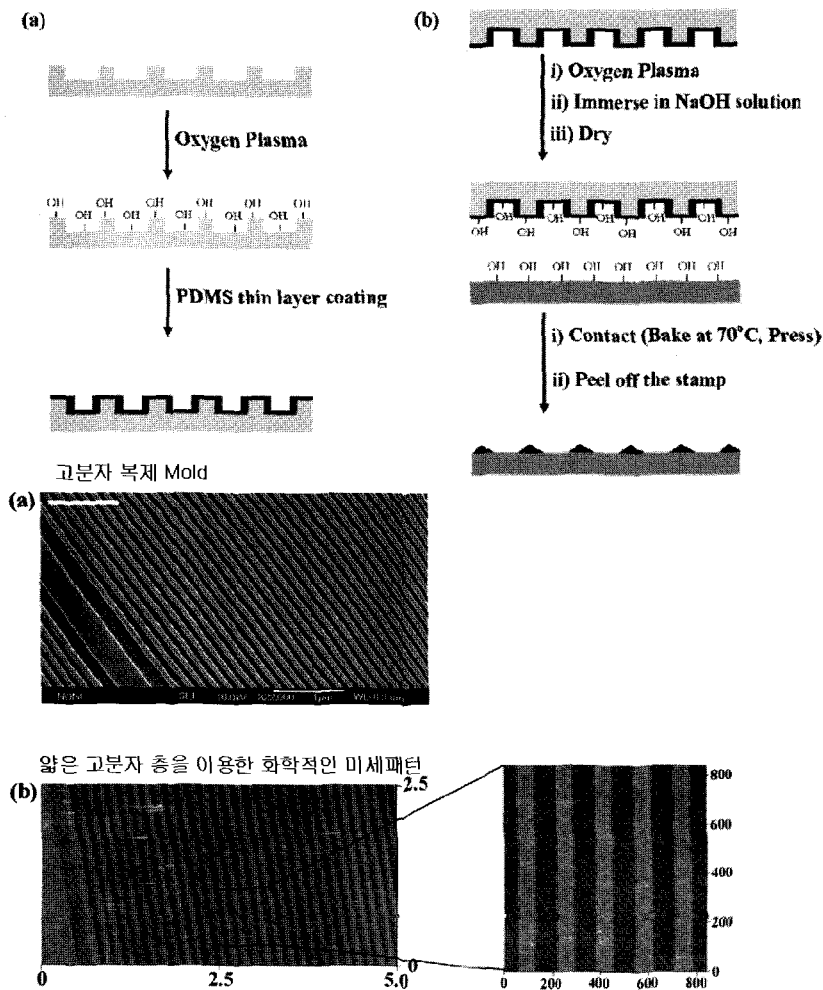
를 효과적으로 제어하기 어렵다는 단점이 있다. 따라서 물리적인 구조를 적절하게 응용하면서도 화학적인 전사법의 장점인 매우 얇은 층의 표면전사를 동시에 구현하려는 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 특히 화학적인 전사의 경우 ink 물질의 확산 등으로 인한 극미세 나노패턴의 전사가 상당한 제약을 받았으나, 위에서 언급한 고분자 복제 mold의 적절한 표면처리를 통해 습식방식의 ink가 아닌 얇은 고분자 층을 화학적으로 monolayer 두께(2~10 nm)로 코팅하여 물리적인 구조를 가지는 고분자 층을 매우 얇게 전사하는 기법이 보고되었다. 그림 13은 이러한 고분자 복제 mold를 이용한 매우 얇은 고분자 층의 전사기법을 개략적으로 보여주고 있다.<sup>28</sup>

**5. 결론**

본 총설에서는 앞에서 언급한 바와 같이 차세대 미세패턴 가공기



**Scheme 1. Schematic Illustration of Nanometer Scale DTL Patterning<sup>a</sup>**



**그림 13.** 고분자 복제 mold를 이용한 화학적인 미세패턴 전사기법.

술로 많은 주목을 받고 있는 미세패턴 전사기법에서 패턴 전사에 있어서 가장 핵심적인 부분인 고분자를 이용한 복제 mold의 재료 및 제작법과 mold 표면의 비접착성 처리를 학문적으로 고찰하고, 비접착성이 탁월한 siloxane group을 도입하여 기존의 표면처리에서 발생하는 공정상의 어려움(고진공 처리)과 defect 발생(self-aggregation)을 효과적으로 해결할 수 있는 기술에 대하여 자세히 제시하였다. 이러한 고분자를 이용한 복제 mold와 비접착성 표면처리기법은 미세패턴 전사기법의 응용성을 넓혀, 다양한 전기전자 산업 및 광학소자 산업, 바이오 소자와 같은 정밀화학산업 등으로의 적용을 쉽게 할 수 있도록 공정의 확실성을 높여 줄 수 있을 것이다. 또한, 미세패턴 전사에 있어서의 비접착성 표면처리에 대한 새로운 기술을 제시함으로써 최근 미세패턴의 전사가 응용되는 디스플레이 산업에서의 반사판, 확산판 등의 광학적 기판 가공에서 발생하는 접착성 문제 등에 해결방안을 제시할 수 있을 것이다.

**참고문헌**

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. Edit.*, **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. S.-J. Choi, P. J. Yoo, S. J. Baek, T. W. Kim, and H. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7744 (2004).  
 7. D. Suh, S.-J. Choi, and H. H. Lee, *Adv. Mater.*, **17**, 1554 (2005).  
 8. K. Wu, T. C. Bailey, C. G. Willson, and J. G. Ekerdt, *Langmuir*, **21**, 11795 (2005).  
 9. (a) Y. S. Kim, N. Y. Lee, J. R. Lim, M. J. Lee, S. Park, *Chem. Mater.*, **17**, 5867 (2005). (b) Y. S. Kim, S. J. Baek, and P. T. Hammond, *Adv. Mater.*, **16**, 581 (2004).  
 10. M. J. Lee, N. Y. Lee, J. R. Lim, J. B. Kim, M. Kim, H. K. Baik,

- and Y. S. Kim, *Adv. Mater.*, **18**, 3115 (2006).
11. S. K. Thanawala and M. K. Chaudhury, *Langmuir*, **16**, 1256 (2000).
  12. D. E. Packham, *Handbook of Adhesion*, 2nd ed., Wiley, New York, 2005.
  13. N. Y. Lee and Y. S. Kim, *Nanotechnology*, **18**, 415303 (2007).
  14. J. Park, Y. S. Kim, and P. T. Hammond, *Nano Lett.*, **5**, 1347 (2005).
  15. D. -Y. Khang and H. H. Lee, *Langmuir*, **20**, 2445 (2004).
  16. 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).
  17. N. Y. Lee, J. R. Lim, M. J. Lee, J. B. Kim, S. J. Jo, H. K. Baik, and Y. S. Kim, *Langmuir*, **22**, 9018 (2006).
  18. N. Y. Lee, J. R. Lim, M. J. Lee, S. Park, and Y. S. Kim, *Langmuir*, **22**, 7689 (2006).
  19. T. W. Odom, V. R. Thalladi, J. C. Love, and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12112 (2002).
  20. D. -G. Choi, J. -H. Jeong, Y. -S. Sim, E. -S. Lee, W. -S. Kim, and B. -S. Bae, *Langmuir*, **21**, 9390 (2005).
  21. B. Wang, Z. Abdulali-kanji, E. Dodwell, and R. D. Oleschuk, *Electrophoresis*, **24**, 1442 (2003).
  22. P. Woias, *Sens. Actuators, B*, **105**, 28 (2004).
  23. J. C. McDonald and G. M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 491 (2002).
  24. S. H. Kim, Y. Yang, M. Kim, S. -W. Nam, K. -M. Lee, N. Y. Lee, Y. S. Kim, and S. Park, *Adv. Funct. Mater.*, in press (2007).
  25. L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, and D. Zhu, *Adv. Mater.*, **14**, 1857 (2002).
  26. T. Sun, L. Feng, X. Gao, and L. Jiang, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 644 (2005).
  27. M. Kim, K. Kim, N. Y. Lee, K. Shin, and Y. S. Kim, *Chem. Commun.*, 2237 (2007).
  28. M. Kim and Y. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11304 (2007).