

## 기상 자기조립박막 법을 이용한 나노임프린트용 점착방지막 형성 및 특성평가

차남구 · 김규채 · 박진구<sup>†</sup> · 정준호\* · 이용숙\* · 윤능구\*\*

한양대학교 재료화공학부

\*한국 기계연구원 지능형정밀기계연구부

\*\*주소로나

## Deposition and Characterization of Antistiction Layer for Nanoimprint Lithography by VSAM (Vapor Self Assembly Monolayer)

Nam-Goo Cha, Kyu-Chae Kim, Jin-Goo Park<sup>†</sup>, Jun-Ho Jung\*, Eung-Sug Lee\* and Neung-Goo Yoon\*\*

Division of Materials and Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan, 426-791, South Korea

\*Precision Machining Group, Korea Institute of Machinery & Materials, Daejeon, 305-343, South Korea

\*\*Sorona Inc., Ltd., 248-8, Dongko Ri, Pyeongtak, 451-841, South Korea.

(2006년 11월 30일 받음, 2007년 1월 15일 최종수정본 받음)

**Abstract** Nanoimprint lithography (NIL) is a new lithographic method that offers a sub-10 nm feature size, high throughput, and low cost. One of the most serious problems of NIL is the stiction between mold and resist. The antistiction layer coating is very effective to prevent this stiction and ensure the successful NIL results. In this paper, an antistiction layer was deposited by VSAM (vapor self assembly monolayer) method on silicon samples with FOTS (perfluorooctyltrichlorosilane) as a precursor for making an antistiction layer. A specially designed LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) was used for this experiment. All experiments were achieved after removing the humidity. First, the evaporation test of FOTS was performed for checking the evaporation temperature at low pressure. FOTS was evaporated at 5 Torr and 110°C. In order to evaluate the temperature effect on antistiction layer, chamber temperature was changed from 50 to 170°C with 0.1 ml of FOTS for 1 minute. Good hydrophobicity of all samples was shown at about 110° of contact angle and under 20° of hysteresis. The surface energies of all samples calculated by Lewis acid/base theory was shown to be about 15 mN/m. The deposited thicknesses of all samples measured by ellipsometry were almost 1 nm that was similar value of the calculated molecular length. The surface roughness of all samples was not changed after deposition but the friction force showed relatively high values and deviations deposited at under 110°. Also the white circles were founded in LFM images under 110°. High friction forces were guessed based on this irregular deposition. The optimized VSAM process for FOTS was achieved at 170°C, 5 Torr for 1 hour. The hot embossing process with 4 inch Si mold was successfully achieved after VSAM deposition.

**Keywords** Nanoimprint, Anti-stiction layer, Vapor self assembly monolayer (VSAM), AFM/LFM.

### 1. 서 론

나노임프린트 리소그래피(NIL; nanoimprinting lithography)는 한번의 리소그래피 공정으로 대면적의 나노 패턴을 적은 비용으로 대량생산이 가능한 기술로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 대면적 나노 패턴의 전사는 6인치 웨이퍼 상에서 구현되었으며<sup>2)</sup> 개별적인 패턴은 6-8 nm의 구조물도 보고 되고 있다.<sup>3)</sup> 이러한 성공적인 나노임프린트 기술을 위한

해결해야 하는 문제 중 하나는 스탬프와 폴리머 사이의 점착 현상이다.<sup>4)</sup>

이러한 점착 현상은 점착방지막을 스탬프에 형성시켜 방지할 수 있으며 이는 효과적으로 대면적 나노 패턴을 구현하는데 적합하다. 점착방지막으로는 일반적으로 낮은 표면에너지를 가지는 Teflon 계열의 박막이 사용된다.

기존에 플라즈마를 이용하여 점착방지막을 형성할 경우 단분자막의 형성이 불가능하고 형성된 점착방지막이 스탬프와 결합력이 약해 사용횟수가 제한적인 단점이 있었다.<sup>4)</sup> 이러한 문제점은 화학적으로 공유결합이 되는 단분자막을 스탬프 표면에 형성시킴으로써 개선될 수 있다. 자

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : jgpark@hanyang.ac.kr (J-G. Park)

기조립 단분자막 (SAM; self assembly monolayer)은 실리콘 산화물, 금 또는 백금 등의 기판을 유기 활성물질 등이 녹아있는 용액에 침전시키면 자발적으로 기판 위에 유기 활성물질이 결합하여 수 나노급의 단분자막을 형성하는 것을 의미한다.<sup>5)</sup> 그러나 나노미터 급 구조물의 표면에 습식 방식으로 박막을 형성시킬 경우 소수성 용매의 충분하지 못한 젖음성에 기인하여 우수한 코팅면을 얻을 수 없다 (Fig. 1). 따라서 기상증착 방식을 이용하여 나노미터 사이즈의 구조물에 증착하는 공정이 개발되었다.<sup>6,7)</sup> 스탬프 재료로 널리 쓰이는 실리콘은 실란계 화합물을 이용하여 점착방지막을 형성 시키는 것이 가능하다. 클로로실란은 실리콘 옥사이드 또는 수소치환된 실리콘 표면과 염산을 배출하면서 연속적으로 반응한다 (Fig. 2). 반응 중 수분은 클로로실란계 용액을 반응시키므로 수분이 없는 공정 조건을 만드는 것은 중요하다.

본 연구에서는 클로로실란계 용액 중 하나인 FOTS (perfluorooctyltrichlorosilane)를 이용하여 기상 자기조립박막 (VSAM; vapor self assembly monolayer) 법으로 점착방지막을 형성하고 그 특성을 평가해 보았다.

## 2. 실험 방법

점착 방지막 형성을 위하여 실리콘 기판이 사용되었다.

실리콘 기판의 경우 황산과 과수가 4:1로 혼합된 piranha 용액을 이용하여 10분 동안 유기물을 제거한 후 초순수를 이용하여 세척되었다. 실리콘 기판의 세정도는 접촉각 측정을 통해 세정 후 접촉각이 5도 미만을 나타내는 것을 기준으로 설정하였다. 점착방지막 형성을 위한 SAM 용액은 FOTS (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>13</sub>Si, Sigma-Aldrich, USA)가 사용되었다. FOTS의 경우 상온에서 192°의 끓는점과 1.65 g/ml의 밀도를 가진다. FOTS의 분자 길이는 소프트웨어(ChemSketch, Advanced Chemistry Development, USA)를 사용하여 분자모델링을 한 후 측정되었다.

VSAM 방법을 이용한 점착방지막 형성을 위하여 (주) 소로나와 공동으로 설계 제작한 LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) 시스템이 사용되었다. 안정적인 최적화된 증착 공정을 위하여 각 부분의 온도조절이 가능하고, 분자량이 큰 액상 SAM 용액의 안정한 기화 성능을 확보하기 위하여 VVC (variable volume controller) 가 도입되었다. Fig. 3에서는 실험에 사용된 장비의 개략도를 보여주고 있다.

점착방지막 증착 전후의 표면 변화를 확인하기 위하여 접촉각 측정기 (G10, Krüss, Germany)가 사용되었으며 서로 다른 3가지 용액을 사용하였다. 표면에너지 계산은 DI (de-ionized) water, formamide, diiodomethane을 사용하여 Lewis acid/base 방법으로 계산되었다.<sup>8)</sup> 표면에너지

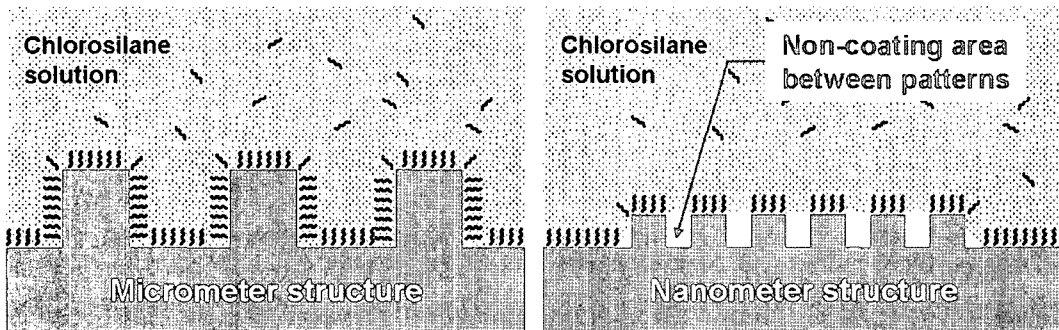


Fig. 1. Schematic illustration of wetting defects occurring during liquid phase deposition of the antistiction layer.

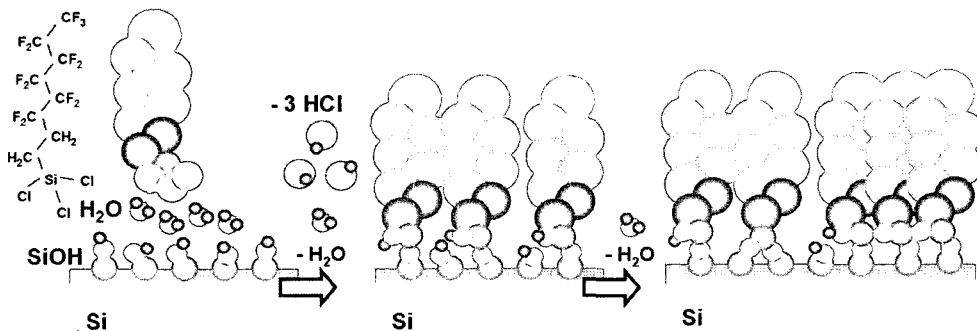


Fig. 2. Schematic illustration to make a self assembly monolayer on Si substrate using FOTS.

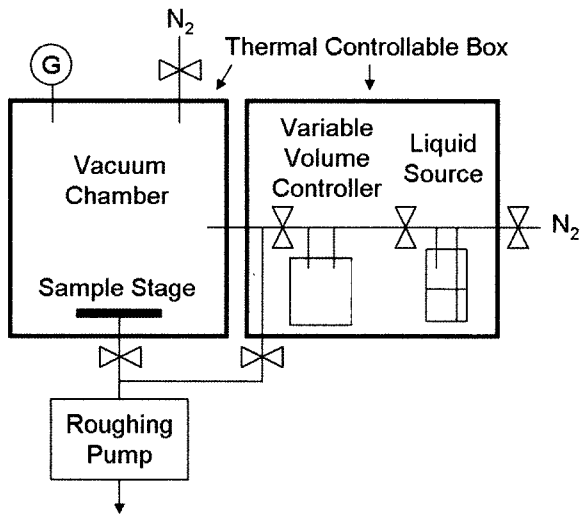


Fig. 3. Schematic diagram of VSAM antistiction layer deposition system.

지를 계산하기 위한 각 용액의 특성은 Table 1에 정리되어 있다. 표면의 균질한 덮힘성을 알아보기 위하여 captive drop method를 이용하여 증착 표면의 전진각과 후진각을 측정 한 후 그 차이 값인 hysteresis를 알아보았다. VSAM 방법으로 형성된 점착방지막의 두께는 VASE (variable angle spectroscopic ellipsometry, Woollam, USA)를 이용하여 측정 한 후 Cauchy 모델을 이용하여 산출되었다. 다양한 증착조건에서 형성된 박막의 특성을 알아보기 위하여 실리콘 팁을(MPP31120, Veeco, USA) 사용하여 contact mode에서 AFM/LFM (XE100, PSIA, Korea) 분석을 수행하였다.<sup>9)</sup> AFM/LFM 측정시 측정 범위는  $3 \times 3 \mu\text{m}$ , 측정 속도는 0.5 Hz, 초기 하중은 50 nN으로 측정되었다. Fig. 4은 개략적인 실험의 공정도를 나타내고 있다.

### 3. 결과 및 고찰

자체적으로 제작한 LPCVD 장비의 초기 base pressure는 약 1 Torr로 유지되었다. 증착 실험을 수행하기 전 진공 챔버는 잔류 수증기의 영향을 제거하기 위하여 150°C에서 진공으로 24시간 동안 유지 한 후 본 실험을 수행하였다.

Fig. 5은 분자모델링을 통해 그려진 FOTS의 형상과 이

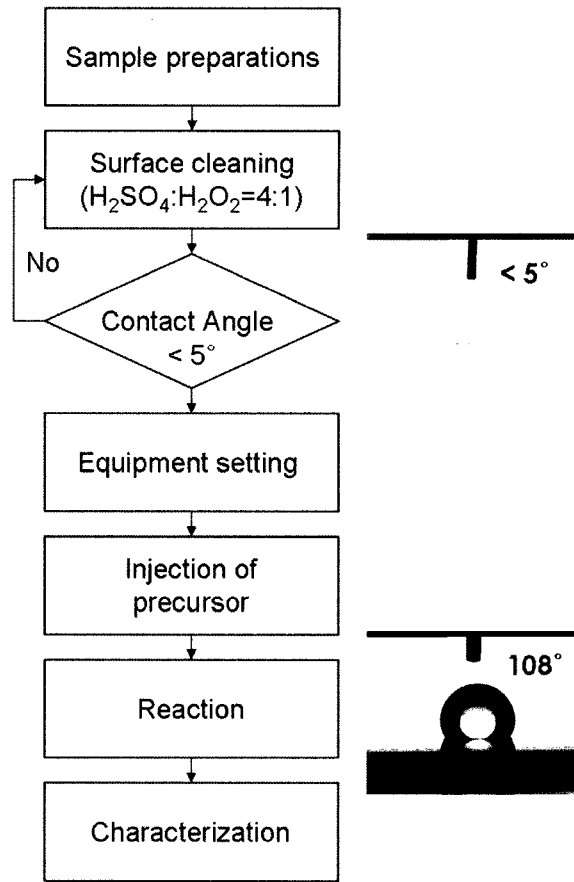


Fig. 4. Schematic flow diagram of the silanization process for VSAM on samples.

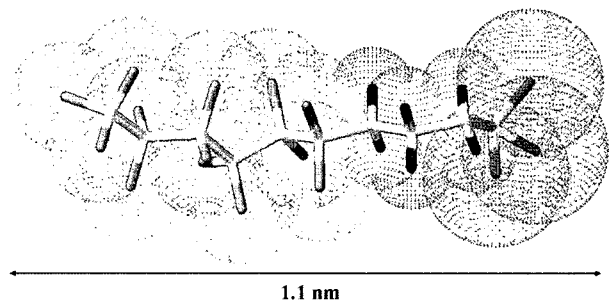


Fig. 5. Schematic illustration of a calculated FOTS molecular length of 1.1 nm.

를 이용하여 측정된 FOTS의 측정길이를 나타내고 있다. 분자 모델링을 통한 분자간 길이를 측정해 본 결과 약

Table 1. Surface tension parameters of testing liquids.

Name	Total Surface Tension (mN/m)	Dispersive	Polar	Polar Acid	Polar Base
DI water	72.8	21.8	51	25.5	25.5
Formamide	58	39	19	2.28	39.6
Diiodomethane	50.8	50.8	0	0	0

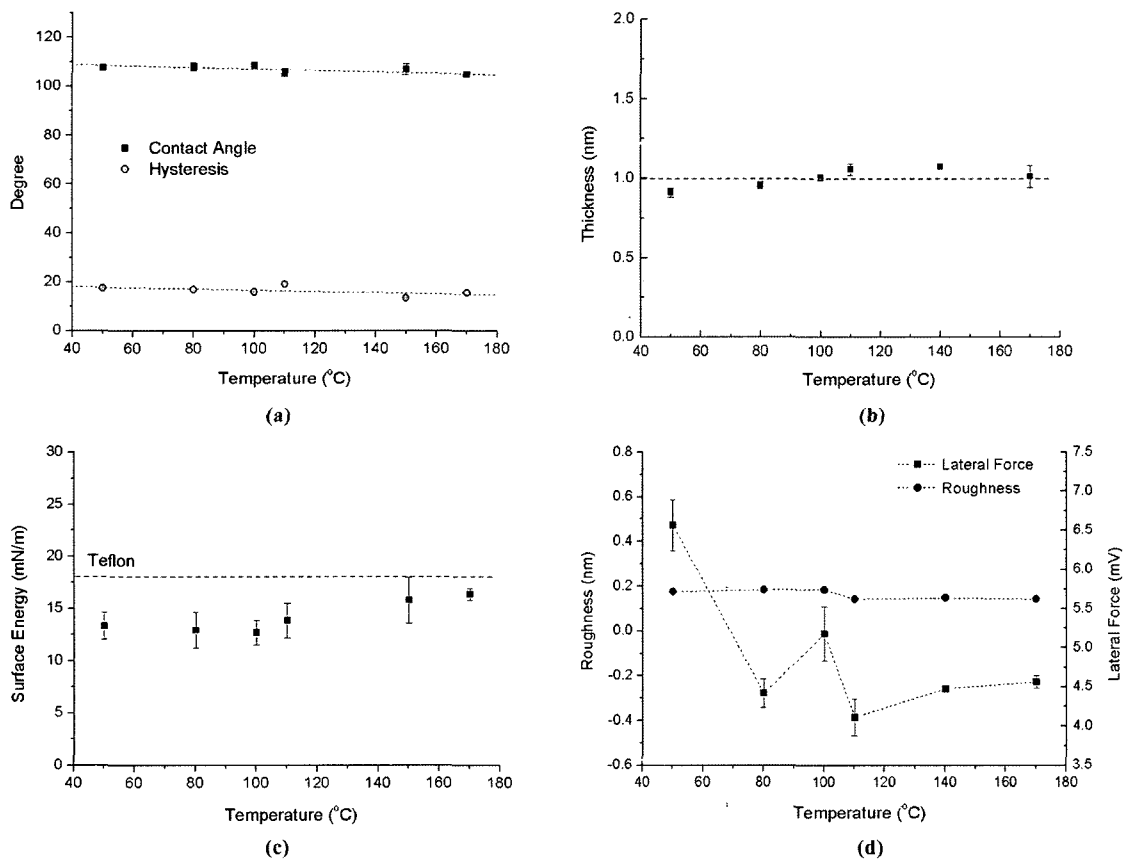
1.1 nm를 얻을 수 있었다. 먼저 FOTS가 진공 챔버 내에서 기화되는 온도를 알아보았다. 온도를 서서히 올려 기화되는 온도를 확인해 본 결과, 5 Torr 압력일 때 110°C 부근에서 기화하는 것을 확인할 수 있었다.

챔버 온도에 따른 표면 증착 특성의 변화를 알아보기 위하여 주입되는 FOTS의 양을 0.1 ml로 고정시킨 후 1 분 동안 증착 온도에 따라 증착시키고 그 변화를 다양한 방법을 통해 알아 보았다.

Fig. 6(a)는 DI water의 접촉각과 DI water의 hysteresis를 나타내고 있다. 모든 샘플에서 증착온도에 관계없이 약 110° 근처의 높은 소수성과 20° 이하의 낮은 hysteresis를 나타내었다.

Table 2는 챔버 온도에 따라 제작된 시편의 서로 다른 세가지 용액을 이용한 접촉각 측정 결과를 나타내고 있다. 이를 토대로 Lewis acid/base 방법을 이용하여 표면에너지를 계산한 후 Fig. 6(b)에 나타내었다. Teflon 과 같은 잘 알려진 소수성 물질의 경우 DI water를 사용한 접촉각이 약 108°, 표면에너지는 18 mN/m로 알려져 있다.<sup>10)</sup> 표면에너지 계산결과 증착 온도에 관계없이 모두 15 mN/m 근처의 낮은 표면에너지 값을 나타내었다.

Fig. 6(c)는 온도에 따라 증착된 박막의 두께를 보여 주고 있다. 보다 정확한 측정결과를 위하여 표면에 형성된 자연산화막의 두께를 먼저 측정한 후 이를 고려하여 증착된 두께를 산출해 내었다. 측정결과 증착 온도에 관



**Fig. 6.** Changes of (a) contact angle and hysteresis, (b) thickness, (c) surface energy, (d) roughness and friction force as a function of chamber temperature at 0.1 ml of FOTS for 1 minute of deposition time.

**Table 2.** Contact angle results as chamber temperatures.

Deposited Temperature (°C)	DI water (°)	Formamide (°)	Diiodomethane (°)
50	107.72 ± 1.3	91.04 ± 0.9	92.52 ± 0.2
80	108.02 ± 1.7	90.44 ± 0.2	93.53 ± 0.2
100	108.46 ± 1.1	87.13 ± 0.7	92.68 ± 1.1
110	105.69 ± 1.6	82.13 ± 0.6	89.86 ± 0.2
140	106.97 ± 2.1	86.10 ± 0.6	85.73 ± 1.3
170	104.87 ± 0.5	85.26 ± 0.8	86.60 ± 1.2

계없이 1 nm 근처의 일정한 두께를 얻을 수 있었으며 분자 모델링을 이용한 길이와 유사한 두께 값을 얻을 수 있었다.

Fig. 6(d)는 AFM/LFM을 이용하여 측정된 결과를 나타내고 있다. AFM을 이용한 측정결과 증착 온도 변화에 따른 표면 거칠기가 모두 유사한 값을 나타내었다. 그러나 LFM을 이용한 측정 결과 무척 흥미로운 결과를 얻어낼 수 있었다. 증착 온도에 따른 마찰력의 변화는 기화점인 110°C 이하의 낮은 온도에서 증착한 경우 상대적으로 큰 마찰력과 큰 편차를 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 기화점을 초과하는 온도에서는 낮은 마찰력과 작은 편차를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7에서는 LFM 측정을 통해 얻어진 마찰 이미지를 보여주고 있다. 110°C 이하의 온도에서는 작은 하얀색 구형을 보이며 증착된 것을 확인할 수 있으나 140°C 이상에서는 확인할 수 없었다. 이러한 나노 범위의 불균질한 증착이 마찰력을 증가시키는 원인이라고 생각된다.

4인치 크기의 실리콘 웨이퍼를 이용하여 대면적에서의 박막의 균질성을 평가해 보았다. 170°C의 공정온도에서 1 ml의 FOTS를 주입하고 2시간 동안 공정을 진행시켜 보았다. 실험 결과 전 범위에서 107° 이상의 높은 접촉각과 1 nm 근처의 균질한 박막을 얻을 수 있었으며 이를 이용하여 핫 엠보싱을 수행한 결과 성공적인 임프린트 결과를 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 최근에 나노임프린팅용 접착방지막 제조 기술로 연구되고 있는 기상자기조립박막 (VSAM; vapor self assembly monolayer)법을 이용하여 증착 온도 별로 접착방지막을 형성하고 그 특성을 평가해 보았다.

먼저 충분한 기화 특성을 가지는 LPCVD 장비를 설계한 후 이를 이용하여 실험을 수행하였다. 본 실험을 실시하기 전에 잔류 수증기의 영향을 제거하기 위하여 150°C에서 진공으로 24시간 동안 유지 한 후 증착 실험을 수행하였다. 접착방지막 형성을 위한 precursor로 FOTS가 사용되었다. 분자 모델링을 통해 약 1.1 nm의 분자 길이를 가지는 것을 알 수 있었으며 진공챔버가 5 Torr 압력일 때 110°C 부근에서 기화하는 것을 확인할 수 있었다. 증착 온도에 따라 제작된 접착방지막의 특성의 변화를 알아보기 위하여 주입되는 FOTS의 양을 0.1 ml로 고정시킨 후 1분 동안 공정을 진행시켰다.

DI water를 이용한 접촉각 측정의 경우 증착 온도에 관계없이 모두 110° 정도의 높은 소수성과, 15 mN/m 근처의 낮은 표면에너지 값을 나타내었다. 엘립소미터를 이용하여 증착두께를 확인해 본 결과 분자 모델링을 이용한 길이와 유사한 1 nm 근처의 일정한 두께를 얻을 수 있었다. AFM을 이용한 측정결과 증착 온도 변화에 따른 표면 거칠기가 모두 유사한 값을 나타내었으나 LFM

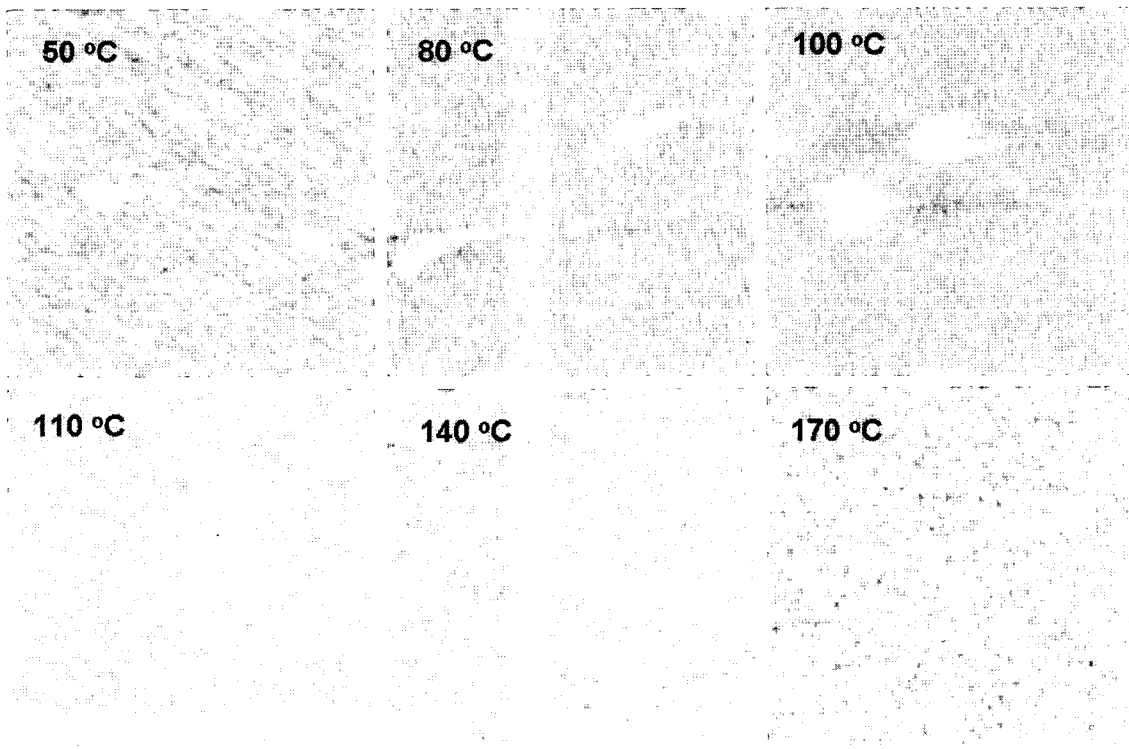


Fig. 7. LFM images as a function of chamber temperature. (Scan Area was 3×3 μm)

을 이용한 측정 결과 기화점인 110°C 이하의 낮은 온도에서 증착한 경우 상대적으로 큰 마찰력과 큰 편차를 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 기화점을 초과하는 온도에서는 낮은 마찰력과 작은 편차를 보이는 것을 확인할 수 있었다. LFM 이미지에서 110°C 이하의 온도에서는 구형을 보이며 증착된 것을 확인할 수 있었으나 140°C 이상에서는 확인할 수 없었다. 이러한 나노 범위의 불균질한 증착이 마찰력을 증가시키는 원인이라고 생각된다. 최적화된 공정 조건을 이용하여 4인치 면적의 실리콘 웨이퍼에 증착시킨 결과 웨이퍼 전 범위에서 107° 이상의 높은 접촉각과 1 nm 근처의 균질한 박막을 얻을 수 있었다.

### 감사의 글

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

### 참고 문헌

1. C. M. Sotomayor Torres, *Alternative Lithography*, Chapter 1, Kluwer Academic Publishers, USA (2003).
2. E. S. Lee, J. H. Jeong, K. D. Kim, Y. S. Sim, D. G. Choi, J. H. Choi, S. H. Park, T. W. Lim, D. Y. Yang, N. G. Cha, J. G. Park and W. R. Lee, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **6**(11), 3619 (2006).
3. S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo and L. Zhuang, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **15**(6), 2897 (1997).
4. N. G. Cha, C. H. Park, H. W. Lim and J. G. Park, *J. Kor. Phys. Soc.*, **47**(11), 530 (2005).
5. F. Schreiber, *Progress in Surface Sci.*, **65**, 151 (2000).
6. M. Beck, M. Graczyk, I. Maximov, E. L. Sarwe, T. G. I. Ling, M. Keil and L. Montelius, *Microelectronic Engineer.*, **61**, 441 (2002).
7. W. R. Ashurst, C. Carraro, R. Maboudian and W. Frey, *Sensors and Actuators A*, **104**, 213 (2003).
8. K. Ma, T. S. Chung and R. J. Good, *J. Poly. Sci. B: Polymer Physics*, **36**, 2327 (1998).
9. S. G. Park, C. Padeste, H. Schiff and J. Gobrecht, *Microelectronic Engineer.*, **67**, 252 (2003).
10. A. Busnaina, *Nanomanufacturing Handbook*, Chapter 9, CRC, USA (2006).