



고분자 금형을 이용한 소프트 나노임프린트 리소그래피

박찬익, 정훈의, 서갑양 / 서울대학교 기계항공공학부

서 언

소프트 리소그래피(soft lithography)는 마이크로 크기의 패턴을 만드는데 필요한 금형(mold)을, 기존의 단단한 물질이 아니라, 탄성체인 PDMS(polydimethyl siloxane)로 만든 데에서 유래되었다. 근래에는 이와 더불어 나노 크기의 패턴을 형성할 수 있는 PUA(polyurethane acrylate)와 같은 고분자 물질이 개발되었으며, 이를 계기로 소프트 리소그래피 기술 및 관련 응용 분야 연구가 더욱 활발히 진행되고 있다. 소프트 리소그래피는 공정비용이 저렴할 뿐 아니라 포토 리소그래피와는 달리 평평하지 않은 기판에도 형상을 쉽게 만들 수 있고, 이로 인해 내부의 공기가 갇히지 않고 쉽게 빠져나감으로써 균일한 성형이 용이하다. 또한 제작 시간이 빠르며 다양한 물질을 이용하여 구조물을 만들 수 있고, 대개 투명하기 때문에 자외선 등 빛에 의해 경화되는 고분자를 이용할 수 있다는 장점이 있다. 소프트 리소그래피는 크게 molding을 기반으로 하는 replica molding (REM), micro molding in capillaries (MIMIC), micro-transfer molding (M₂M), solvent-assisted micromolding (SAMIM)과 printing을 기반으로 하는 micro-contact printing (MCP)으로 분류할 수 있다. 여기서 기존의 PDMS로 수행하는 몰딩 기술을 PUA 몰드로 대체할 경우 소프트 리소그래피와

임프린트 리소그래피의 장점을 결합한 새로운 몰딩 기술을 개발할 수 있으며, 이를 소프트 나노임프린트 리소그래피로 명명하여 이번 기고에서 살펴보고자 한다.

재 료

먼저 금형으로 쓰이는 몇 가지 고분자 재료의 특성에 대해 알아보도록 하자. PDMS는 화학적으로 안정하므로 낮은 표면 에너지(21.6 mJ/m²)값을 가지고 있어 다른 물질과 반응하지 않고 쉽게 분리되며, 물을 머금어 휘는 swelling 현상을 일으키지 않는다. 또한 가스를 쉽게 통과시키며 열에 안정(~186°C)하다. 그리고 300nm 파장의 빛까지 통과시킬 수 있어 자외선에 의해 경화되는 고분자를 성형할 수 있다. 결정 구조상으로는 등방성을 지니며 계면특성을 쉽게 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있고, 동일 금형을 50회 이상 사용 가능하므로 금형으로서 적합한 물질이라고 할 수 있다. 그러나 PDMS는 기계적 강도가 작기 때문에 (Young's modulus~1.8 MPa) 400nm 이하의 구조물이나 종횡비(폭과 높이의 비율)가 큰 구조물을 성형할 때, 혹은 고압이 가해지거나 넓은 면적을 성형할 때, 금형이 변형되어 원하는 구조물을 얻을 수 없다는 한계를 가지고 있다(그림 1. 참조).

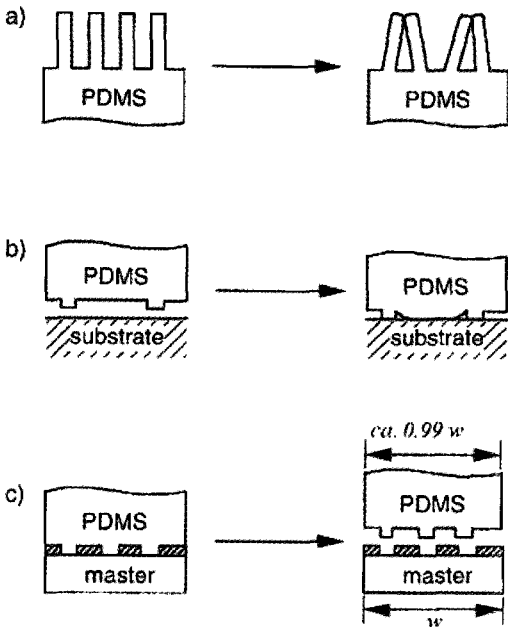


그림 1 PDMS 금형의 문제점 a) 고중형비 구조물 성형 시 반 데르 발스 힘에 의해 발생하는 구조물 간의 부착, b) 고압 적용 시 금형의 탄성력에 의한 변형, c) 고온에서 발생하는 금형의 수축

이를 보완하기 위해 만들어진 물질이 바로 PUA²⁾이다. PUA는 PDMS에 비해 비교적 기계적 강도가 크기 때문에(Young's modulus~40 MPa) 때문에 100nm 이하의 구조물까지도 형성할 수 있는 장점을 가지고 있다. PUA 금형은 합성 조건에 따라 표면 에너지 조절이 가능하며 (20~60 mj/m²), 이영 특성을 좋게 하는 불소계 화합물 자체를 포함하여 이영이 쉽게 되고, 화학적으로 안정하며 물에 의해 휘는 swelling 현상을 일으키지 않는다. 또한 자외선에 경화시켜 단시간(수초~수분)의 공정으로도 금형을 얻어낼 수 있기 때문에 공정 시간을 단축할 수 있다는 장점도 지니고 있다. 무엇보다도 기존의 PDMS 금형으로는 할 수 없었던 대면적의 성형이 가능하다는 점과, 자연계에 존재하는 다층(multi-scale)의 구조물을 형성할 수 있다는 점, 그리고 고온 고압을 적용하여 중형비가 높은 나노구조물을 형성할 수 있다는 점은 PUA 금형이 지닌 가장 큰 장점이라고 할 수 있다.

대면적 성형법

PUA를 이용한 금형은 간단한 몇 가지 단계를 통해 쉽게 제작될 수 있다. 먼저 기존의 포토 리소그래피 방

법을 통해 실리콘과 같은 단단한 원판에 구조물을 양각(+)이나 음각(-)으로 제작한다. 양각 원판의 경우, 이 위에 PUA를 붓고 PET 필름을 덮은 뒤, 롤러로 공기 방울을 제거하고 수십 초간 자외선을 조사하면 음각의 구조물이 형성되며 이 과정을 반복할 경우 원판과 같은 양각의 구조물을 형성할 수 있다(그림 2. 참조). 이때 복제된 구조물은 경화가 완전히 진행된 상태가 아니기 때문에 약 10시간 내외의 자외선 조사를 통해 안정화시켜 주어야 금형으로 완성된다. 대면적의 구조물을 성형하는 경우에도, 원판을 대면적으로 형성하고 롤러로 공기방울을 제거하는 과정에서 적용되는 압력을 잘 조절하는 것 이외에는 특별한 공정을 거칠 필요가 없어 시간과 장비 측면에서 많은 노력을 절약할 수 있는 장점을 가지고 있다.

다층구조 성형법

자연계에 존재하는 기능성 표면은 대개 다층 구조를 가지고 있기 때문에³⁶⁾ 자연 모사 연구를 진행함에 있어 다층 구조를 형성하는 것은 유용하다. 그러나 전통적인 임프린트 공정은 이러한 다층 구조를 형성하는데 큰 어려움이 있었기에 많은 연구자들은 마이크로 구조를 화학적으로 처리하거나, 구조 자체를 화학적으로 형성³⁷⁾함으로써 표면에 다층 구조를 만들고자 했다. 그러나 고분자 금형을 이용하여 구조를 성형하는 경우에는 오로지 임프린트 공정만을 통해 자연계의 다층 구조를 모사할 수 있다.

먼저 PS(polystyrene)이나 PMMA(polymethyl methacrylate)와 같이 열경화성 고분자를 기판위에 도포한 뒤, PDMS 금형을 이용하여 마이크로 구조물을 형성하고, PUA 금형을 적용하여 열과 압력을 통해 2중 구조를 형성³⁸⁾할 수 있다(그림 3. 참조). 이 방법은 다층 구조를 성형하는데 상당히 효과적이거나, 열을 이용하는 과정에서 마이크로 구조물에 열적 뒤틀림 현상이 발생할 가능성을 가지고 있다는 한계점을 가지고 있다. 따라서 현재는 이러한 열적 뒤틀림 현상이나 결함을 방지하고자, 자외선에 의해 경화되는 PUA 등의 고분자를 이용하여 마이크로 구조를 부분적으로 성형하고 압력을 통해 덜 경화된 표면에 나노 구조를 성형하여 다층 구조를 제작하는 연구를 진행하고 있다.

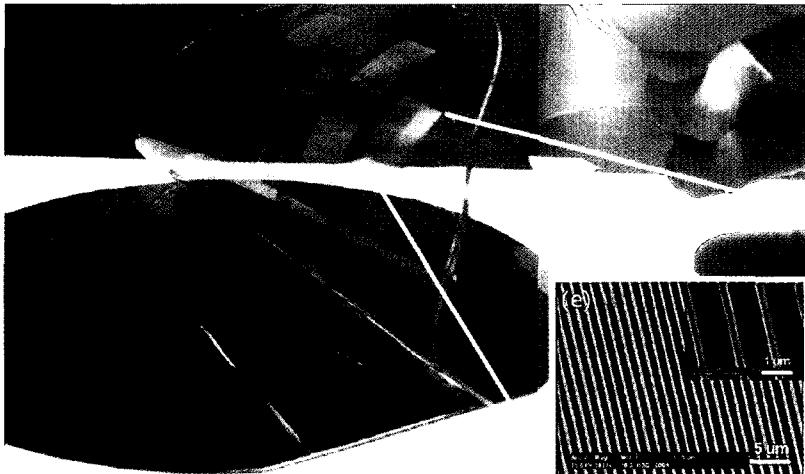
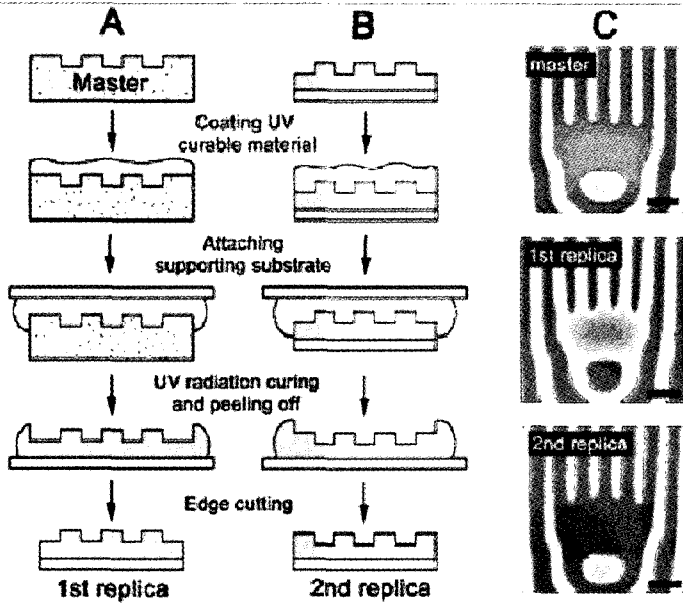


그림 2 원판으로부터 금형을 복제하는 과정과 복제된 구조물의 주사전자현미경 사진 위) A: 원판(+)으로부터 1차 복제 금형(-)을 형성하는 과정, B: 10시간 내외의 안정화를 거친 1차 복제 금형(-)으로부터 2차 복제 구조물(+)을 형성하는 과정, C: 복제된 구조물의 주사전자현미경 사진(위로부터 원판, 1차 복제 금형, 2차 복제 구조물. 1차 복제된 금형으로부터 얻어진 2차 복제 구조물이 원판과 거의 동일함을 확인¹할 수 있다.) 아래) 6인치 실리콘 원판으로부터 PUA 금형을 복제하는 과정과 형성된 나노 구조물의 주사전자현미경 사진

고온, 고압을 이용한 신장법

나노 구조에 있어 종횡비(구조물 폭과 높이의 비율)가 클수록 그 구조의 효과는 증대된다. 게코 도마뱀의 발바닥과 연꽃잎 표면을 보면 잘 알 수 있듯이, 반 데르 발스 힘에 의한 구조의 접착 특성¹⁰이나 표면 장력에 의한 소수성은 다층 구조에 의해서 뿐 아니라 나노 구조

의 종횡비에 의해서도 큰 영향을 받는다. 그러나 기존의 방식에서 고종횡비를 갖는 구조를 형성하는 것은 많은 비용이 소요되고 기술적으로도 쉽지 않았다. 하지만 PUA 금형의 표면에너지와 구조 형성 고분자 간의 접촉 특성을 조절하여 고온, 고압을 적용하면 종횡비 20 이상의 큰 신장효과를 나타냄을 확인¹¹할 수 있었다.

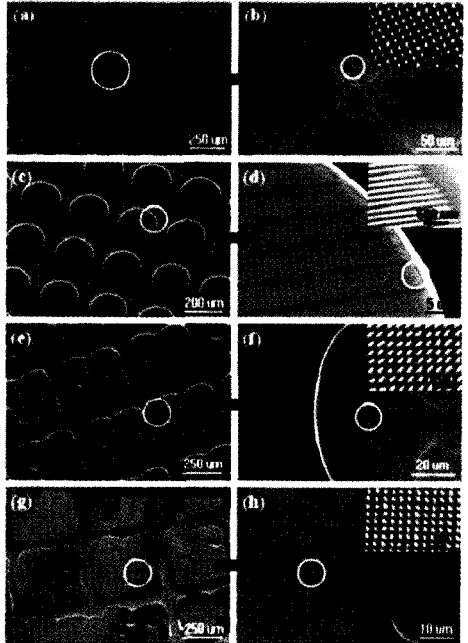
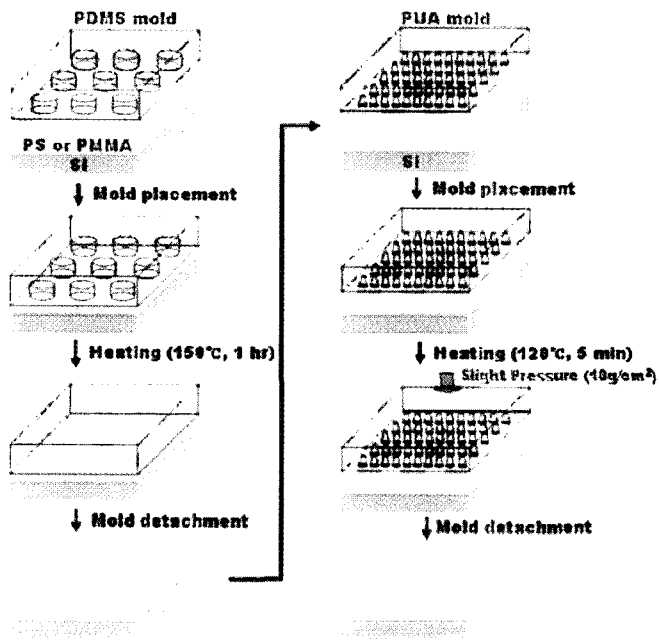


그림 3 고분자 금형을 이용하여 다층 구조를 형성하는 방법과 형성된 구조의 주사전자현미경 사진⁸ (먼저, 실리콘 기판 위에 PS 혹은 PMMA를 회전 도포한 뒤, PDMS 금형을 이용하여 열로 마이크로 크기의 구조물을 형성한다. 그 다음, PUA 금형을 이용하여 열과 압력을 가해주면 마이크로 구조물 위에 나노 구조물이 형성된다.)

또한 이를 이용하여 게코 도마뱀의 발바닥처럼 끈적임 없이 전압력(pre-load)만으로 접착 및 탈착이 가능한 초고접착 표면을 제작할 수 있었다(그림 4. 참조).

결 언

이상에서 소개한 것과 같이 고분자 금형을 이용한 소프트 임프린트 리소그래피 방법은 전통적인 방법과 비교할 때 공정 시간이나 비용 측면에서 유리한 점이 많다. 또한 재료 자체의 특성으로 인하여 빛의 투과도나 금형의 flexibility 측면에서도 효과적이며, 때문에 적용 범위 역시 넓어졌다고 할 수 있겠다. 다만 여전히 원판을 제작하는 과정이나 이를 복제하는 과정에서 발생하는 열팽창 계수 차이로 인한 변형, 정렬(alignment)의 어려움 등은 아직 풀어야 할 과제로 남아 있다.

참고문헌

1. Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 550-575.
2. S. J. Choi, P. J. Yoo, S. J. Baek, T. W. Kim, H. H.

Lee, *JACS* 2004, 126, 7744-7745.

3. C. Neinhuis, W. Barthlott, *Ann. Botany* 1997, 79, 667-677.
4. P. Ball, *Nature* 1999, 400, 507-509.
5. C. Gao, *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71, 1801-1803.
6. C. Sanchez, H. Arribart, M. M. G. Giraud-Guille, *Nat. Mat.* 2005, 4, 277-288.
7. T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir* 1996, 12, 2125-2127.
8. K. Valle, P. Belleville, F. Pereira, C. Sanchez, *Nat. Mat.* 2006, 5, 107-111.
9. H. E. Jeong, S. H. Lee, J. K. Kim and K. Y. Suh, *Langmuir* 2006, 22, 1640-1645.
10. K. Autumn, M. Sitti, Y. Liang, A. Peattie, W. Hansen, S. Sponberg, T. Kenny, R. Fearing, J. Israelachvili, R.J. Full., *PNAS* 2002, 99, 12252-12256.
11. H. E. Jeong, S. H. Lee, P. Kim and K. Y. Suh, *Nano Lett.* 2006, 6, 1508-1513.

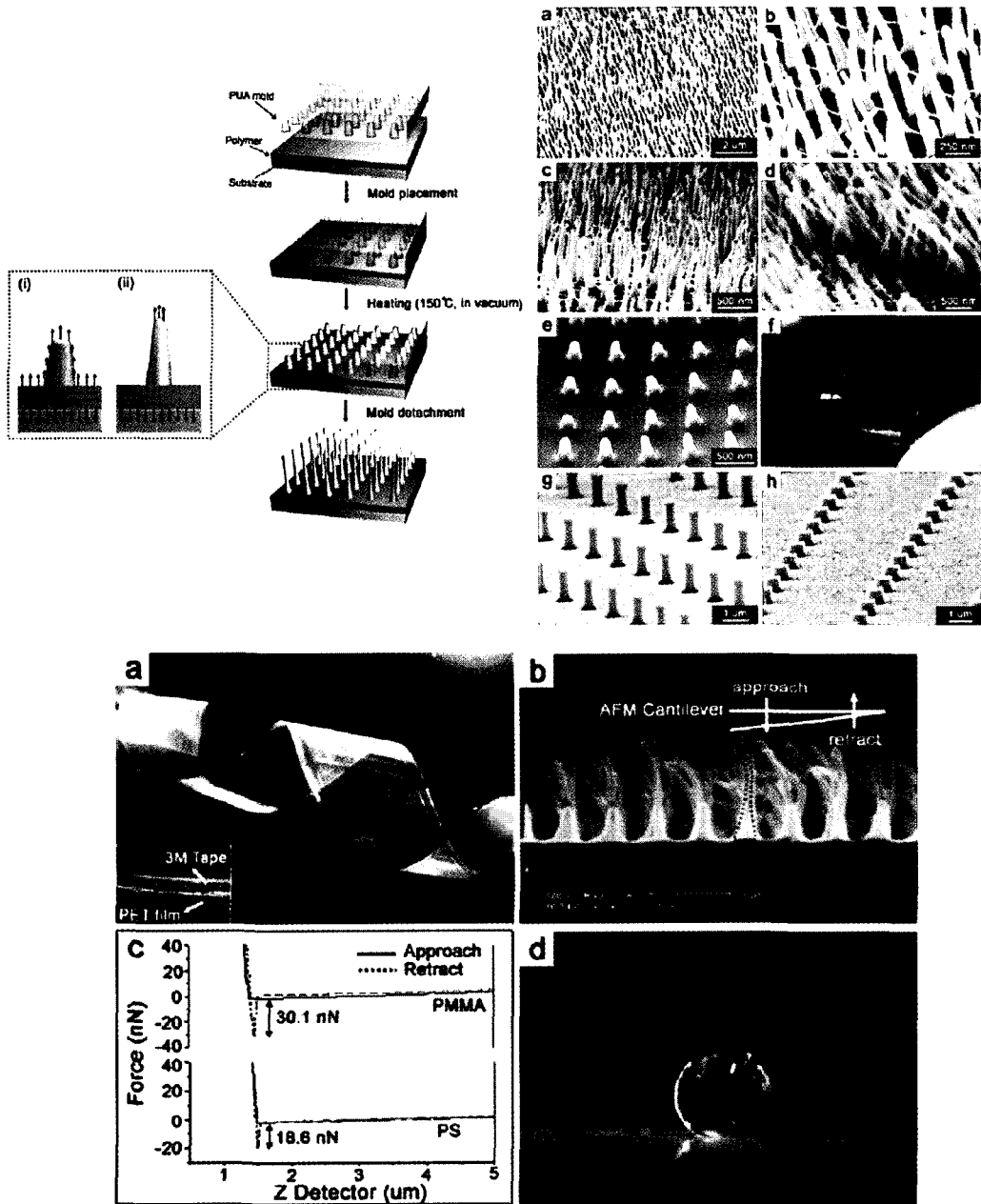


그림 4 표면 에너지 조절 및 고온, 고압을 통해 고중형비 나노 구조를 형성하는 방법과 형성된 구조의 주사전자현미경 사진 및 게코 테이프의 접착 특성" 위 왼쪽) 기판에 열경화성 고분자를 회전 도포하고 PUA 금형을 이용하여 열을 가하면서 서서히 금형을 끌어올리면 고분자와 금형 사이의 접착 특성으로 인해 고분자가 늘어나면서 큰 중형비를 갖는 나노구조를 형성한다. 위 오른쪽) a-d) 형성된 나노 머리카락(nano-hair) 구조의 주사전자현미경 사진, e-h) 신장시키지 않고 형성한 나노구조의 사진과 주사전자현미경 사진 아래) a) 신장된 나노 머리카락 구조를 이용하여 제작된 게코 테이프, b,c) 전자탐침현미경의 접착 성능 평가 모식도와 평가된 접착 성능, d) 게코 테이프의 소수성 측정 사진