[단 신] 한국재료학회지
Kor. J. Mater. Res.
Vol. 19, No. 4 (2009)

DOI: 10.3740/MRSK.2009.19.4.224

Poly Vinyl Alcohol 몰드를 이용한 Nano Transfer Printing 기술 및 이를 이용한 Mo 나노 패턴 제작 기술

양기연 · 윤경민 · 한강수 · 변경재 · 이헌†
고려대학교 신소재공학과

Fabrication of Mo Nano Patterns Using Nano Transfer Printing with Poly Vinyl Alcohol Mold

Ki-Yeon Yang, Kyung-Min Yoon, Kang-Soo Han, Kyung-Jae Byun and Heon Lee†
Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

(2008년 12월 23일 접수 : 2009년 3월 4일 최종수정 : 2009년 3월 9일 채택)

Abstract Nanofabrication is an essential process throughout industry. Technologies that produce general nanofabrication, such as e-beam lithography, dip-pen lithography, DUV lithography, immersion lithography, and laser interference lithography, have drawbacks including complicated processes, low throughput, and high costs, whereas nano-transfer printing (nTP) is inexpensive, simple, and can produce patterns on non-plane substrates and multilayer structures. In general nTP, the coherency of gold-deposited stamps is strengthened by using SAM treatment on substrates, so the gold patterns are transferred from stamps to substrates. However, it is hard to apply to transfer other metallic materials, and the existing nTP process requires a complicated surface treatment. Therefore, it is necessary to simplify the nTP technology to obtain an easy and simple method for fabricating metal patterns. In this paper, asnTP process with poly vinyl alcohol (PVA) mold was proposed without any chemical treatment. At first, a PVA mold was duplicated from the master mold. Then, a Mo layer, with a thickness of 20 nm, was deposited on the PVA mold. The Mo deposited PVA mold was put on the Si wafer substrate, and nTP process progressed. After the nTP process, the PVA mold was removed using DI water, and transferred Mo nano patterns were characterized by a Scanning electron micrograph (SEM) and Energy Dispersive spectroscopy (EDS).

Key words nano-transfer printing (nTP), poly vinyl alcohol (PVA), Mo nano pattern.

1. 서 론

최근 많은 가전 제품들의 디지털화가 진행되면서, 소비자들은 점점 더 작은 크기의 고성능 전자 제품을 원하고 있다. 이러한 소비자의 요구를 충족시키기 위해서는 디지털 제품들 내부 칩의 크기가 작아지면서도 다양한 기능을 가져야 하는데, 이러한 추세를 바탕으로 하여 나노 패턴을 이용하는 나노 테크놀로지 (Nano Technology) 가 활발하게 연구되고 있다. 기존의 e-beam lithography[1] DUV lithography,[2] dip-pen lithography[3]와 같은 나노 패터닝 기술은 생산성이 매우 낮고 공정 비용이 높아 이러한 기술을 직접 나노 소자 제작 공정에 적용하여 제품을 생산하기는 어려운 실정이다. Nano-transfer printing (nTP) 기술은 고분자 몰드 위에 금속 박막을 증착하고 이를 기판위로 전사시키는 기술로써 간단하고 저렴한 공정을 통해 직접 금속 나노 패턴을 형성할 수 있는 기술이고 다양한 나노 소자 제작 공정에 적용 가능한 기술이다.[4] 기존의 nTP 기술은 금속 박막 위의 자기 조립 단분자 막과 기판 위에 자기 조립 단분자 막 간의 공유 결합을 통해 금속 박막을 기판 위로 전사시키는 기술로써 이를 위한 공정이 매우 복잡하고 특정 금속과 박막 위에만 전사가 가능하다.

본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 poly vinyl alcohol (PVA) 몰드를 이용하여 nTP 공정을 진행하였다. PVA 몰드는 마스터 몰드로부터 쉽게 복제 가능하면서 물에 쉽게 녹기 때문에 이러한 PVA 몰드의 성질을 이용하면 기존의 nTP 공정에 비하여 간단하게 금속 나노 패턴을 전사할 수 있다. PVA 몰드를 이용하여 nTP 공정을 진행하기 위해 먼저 PVA 몰드 위에 Mo 박막을 증착하고, 이를 기판과 접촉시킨 후 가열, 가압 공정을 진행하여 Mo 박막과 기판 사이의 흡착력을 증가

†Corresponding author
E-Mail: heonlee@korea.ac.kr (H. Lee)

시킨 후 PVA 몰드를 물에 녹임으로써 제거하여 기판 위에 Mo 나노 패턴을 전사하였고 형성된 Mo 나노 패턴을 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscopy, SEM)과 Energy Dispersive spectroscopy (EDS)를 이용하여 분석하였다.

2. 실험 방법

마스터 몰드는 Si wafer 기판 위에 DUV lithography를 이용하여 sub-micron급의 photo-resist (PR) 패턴을 제작하고 이를 식각 마스크로 이용한 reactive ion etching (RIE) 공정을 통해 제작하였다. Si 식각은 bias power 250W, pressure 50mTorr, C_4F_8 50sccm, SF_6 45sccm의 조건에서 3분간 진행하여Si를 250 nm 식각하였다. PVA 몰드의 복제 시에 Si 마스터 몰드에서 쉽게 분리하기 위하여 Si 마스터 몰드에 소수성 자기 조립 단분자 막을 코팅하여 이형처리를 하였다. 소수성 자기 조립 단분자 막을 형성하기 위해 Si 마스터 몰드를 piranha ($H_2So_4 : H_2O_2 = 7:3$) 처리하여 Si 마스터 몰드 표면에 수산기를 형성하고 이를 n-hexane에 1000:1로 희석된 heptadecafluoro-1,1,2,2-tetra-hydrodecyl trichlorosilane (HDFS) 용액에 10분간 담그어 Si 마스터 몰드 표면에 소수성의 자기 조립 단분자막을 형성하였다.[5)]

Si 마스터 몰드로부터 PVA 몰드를 복제하기 위해 먼저 DI water에 58kwt의 PVA를 10wt% 첨가하고 녹여 PVA resin을 제작하였다. 이렇게 제작된 PVA resin을 이형 처리된 Si 마스터 몰드 위에 스핀 코팅을 이용하여 도포한 후 진공 분위기에서 30분간 PVA resin내의 기포를 제거하는 공정을 진행한 후 80 °C에서 1시간 동안 가열공정을 진행하여 PVA resin내의 수분을 완전히 제거하고 PVA 층을 Si 마스터 몰드로부터 분리하여 PVA 몰드를 복제하였다.[6,7)]

Fig. 1은 PVA 몰드를 이용한 nTP 공정의 모식도를 나타낸 그림이다. PVA 몰드를 이용하여 전사할 Mo 박막은 RF 스퍼터링을 이용하여 증착되었다. Mo 박막 증착

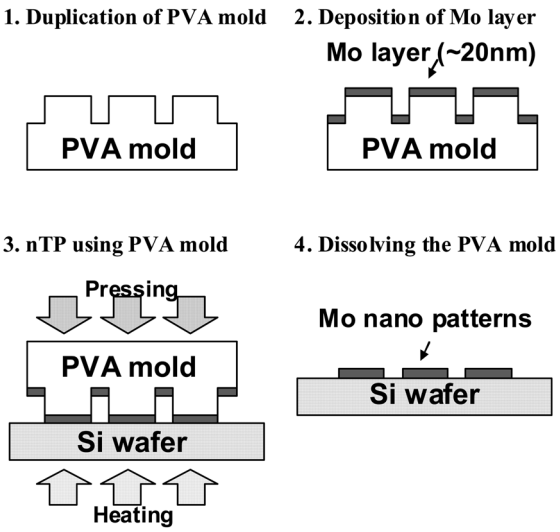

Fig. 1. Schematic diagram of nTP process with PVA mold.

을 위한 스퍼터링은 base pressure 2×10^{-6} Torr, working pressure 5×10^{-3} Torr, RF power 100W의 조건에서 Ar 플라즈마를 이용하여 진행하였고 이 조건에서 Mo의 증착 속도는 약 6.5 nm/min으로 나타났다.

Mo 박막이 증착된 PVA 몰드를 piranha 용액 에서 1시간 동안 처리하여 표면에 수산기가 다량 형성된 Si wafer 위에 올려 놓은 후 5atm, 50~100 °C에서 30분 동안 가열, 가압 공정을 진행하였다. 이 때 전면적에 균일한 압력을 가하기 위해 본 연구에서는 pressure vessel type의 임프린팅 시스템을 이용하여 nTP 공정을 진행하였다. Pressure vessel type의 임프린팅 시스템은 챔버 내의 압력을 증가시키면 챔버 내의 공압이 내부의 inner assembly의 elastomeric film을 통해 시편에 전달되어 압력을 가하는 시스템으로 전면적에 균일한 압력을 가할 수 있어 대면적에 균일한 패턴을 형성시킬 수 있는 장점이 있는 장비이다.[8)] Pressure vessel type의 임프린팅 시스템을 이용한 nTP 진행하여 기판과 Mo 박막 간의 흡착력을 증가시킨 후 시편을 DI water에 넣고 1시간 동안

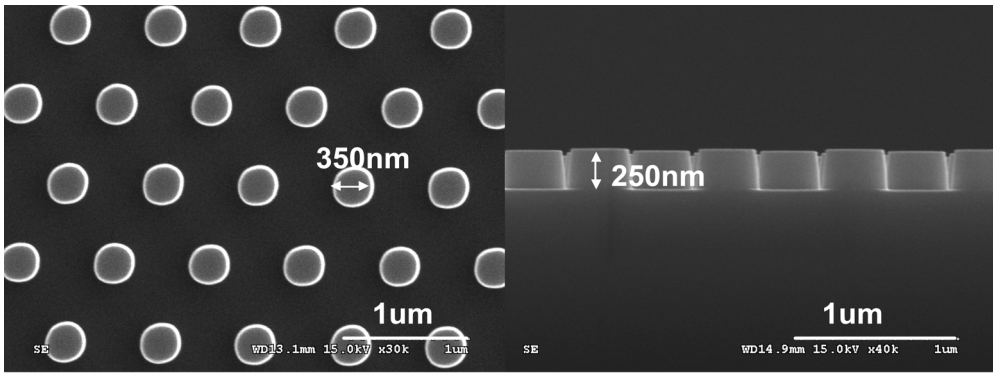

Fig. 2. SEM micrographs of the Si master mold, fabricated using DUV lithography and RIE process.

PVA 몰드를 녹임으로써 Si wafer 기판 위에 Mo 나노 패턴을 전사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 DUV lithography와 RIE 공정을 진행하여 제작된 Si 마스터 몰드의 SEM 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 Si 마스터 몰드 표면에 지름과 주기가 각각 350 nm, 800 nm이고 높이가 250 nm인 nano dot array가 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

nTP 공정을 위한 PVA 몰드는 이형 처리된 Si 마스터 몰드에 PVA resin을 도포하고 PVA resin 내의 기포를 제거한 후 가열 공정을 통해 PVA resin 내의 수분을 제거하는 공정을 통해 제작되었다. Fig. 3은 PVA resin을 이용하여 복제된 PVA 몰드의 SEM 사진이다. Fig. 2의 Si 마스터 몰드의 패턴이 역전되어 완전하게 PVA 몰드로 전사된 것을 확인할 수 있고 전면적에 균일한 패턴이 형성된 PVA 몰드가 복제된 것을 확인할 수 있다. 이렇게 복제된 PVA 몰드는 매우 큰 유연성을 지니기 때문에 곡면 기판 등 3차원 형상의 기판에도 nTP 공정의 적용을 가능하게 한다.

PVA 몰드 위에 스퍼터링을 통해 Mo 박막을 20 nm 증착하고 Si wafer를 piranha 처리하여 nTP 공정을 위한 시편을 준비하였다. 본 실험에서 사용된 PVA 몰드의 유리 전이 온도는 약 102 ℃이기 때문에 공정 중의 PVA 몰드 변형을 방지하기 위해서 100 ℃이하의 공정 온도에서 실험을 진행하였다. 또한 PVA 몰드와 기판 간의 완벽한 접촉을 위하여 pressure vessel type의 임프린팅 시스템을 이용하여 5atm의 압력으로 가압하면서 가열 공정을 진행하였다. 먼저 piranha 처리를 하지 않은 Si wafer를 기판으로 사용하여 실험을 진행한 결과, 100 ℃의 공정 온도에서도 Mo 박막의 전사가 이루어 지지 않았다. 반면 piranha 처리한 Si wafer를 기판으로 사용하여 실험을 진행하였을 경우, 80 ℃ 이상의 공정 온도에서 Mo 박막의 전사가 이루어 지는 것을 확인하였다. 이러한 실험 결과, Si wafer의 piranha 처리를 통하여 형성된 수산기가 기판과 Mo 박막간의 접착력을 향상시켜 Mo 박막의 전사가 가능함을 알 수 있다. Fig. 4는 PVA 몰드를 이용한 nTP 공정을 통해 제작된 Mo 나노 패턴의 SEM 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 복제된 PVA 몰드와 동일한 모양의 Mo 나노 패턴이 깨끗하게 Si wafer 기판으로 전사된 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 nTP 공정 중에 Mo 박막과 Si wafer 기판 사이의 흡착력이 확실하게 증가된 것을 확인할 수 있다. 패턴의 가장 자리 부분이 rabbit ear 형상이 미세하게 나타나지만 이는 Mo 박막의 sputtering에 의하여 PVA 몰드의 패턴 가장자리에도 Mo가 일부 증착되어 형성되는 것으로 이를 줄이기 위해서는 고진공 분위기에서 증착을 진행하는 e-beam evaporation과 같은 증착법을 이용하여 증착하면 된다. Fig. 4 (b)는 Mo 나노 패턴이 전사된 Si wafer 기판의 EDS 성분 분석 결과이다. 그림에서와 같이 기판인 Si peak과 Mo peak만이 검출된 것으로 보아 Si wafer 기판 위에 Mo 나노 패턴이 깨끗하게 전사되었고 DI water를 이용한 PVA 몰드 제거 공정 중에 PVA 몰드가 확실하게 제거된 것을 확인할 수 있다.

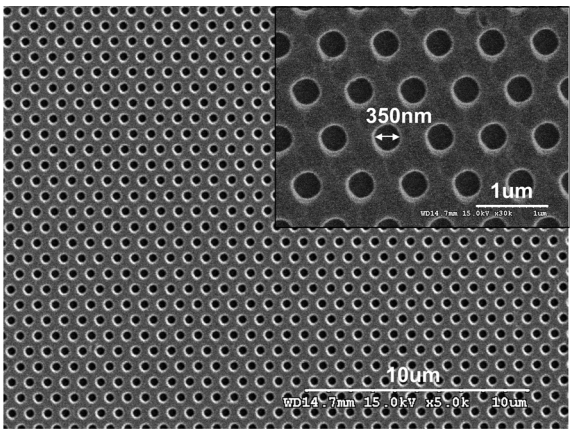

Fig. 3. SEM micrographs of the duplicated PVA mold from the Si master mold.

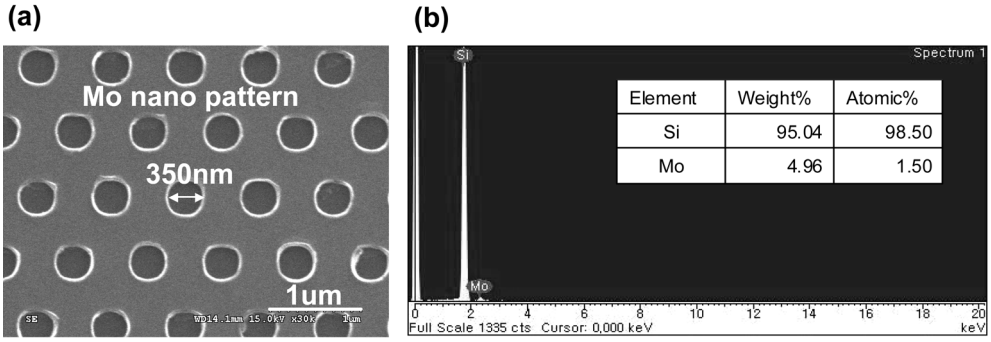

Fig. 4. (a) SEM micrograph of the transferred Mo nano patterns by nTP process with PVA mold (b) EDS spectra of the Mo nano patterns on the Si wafer substrate.

4. 결 론

기존의 포토리소그래피, e-beam 리소그래피 등의 나노 패터닝 기술은 생산성이 낮고 고가의 공정 비용이 드는 한계로 인하여 디스플레이, 메모리 소자 등 다양한 분야로 적용하는데 있어 경제적인 제약이 따르는 문제점이 있었다. 본 연구에서는 이를 해결하기 위한 한 방법으로써 nTP 기술을 이용하여 금속 나노 패턴을 Si 기판 위에 형성하는 기술을 개발하였다. 먼저 DI water를 이용하여 쉽게 제거가 가능한 PVA 몰드를 Si 마스터 몰드로부터 복제하여 nTP 공정에 사용하였다. 이 후 PVA 몰드 표면의 요철 패턴 위에 Mo 박막을 증착한 뒤 수산기가 형성되어 있는 Si 기판과 접촉시킨 후 가열, 가압 공정을 진행하여 Mo 박막과 기판 사이의 흡착력을 증가시키고 최종적으로 PVA mold을 DI water에 녹임으로써 제거하여 Si wafer 기판 위에 sub-micron 크기의 Mo 패턴을 전사시켰다. 이러한 PVA 몰드를 이용한 nTP 공정은 특별한 화학 작용을 통해 이루어 진 것이 아니라 가열, 가압 공정을 통한 흡착력 증가와 nTP 공정에 사용된 고분자 몰드의 용해를 통해 진행되는 기술이기 때문에 Mo 뿐만 아니라 다른 다양한 종류의 금속 물질의 나노 패턴 형성에도 적용 가능할 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단을 통해 교육과학기술부의 나노기술개발사업으로부터 지원받아 수행되었습니다. (2008-04501)

참 고 문 헌

1. K. Liu, P. Avouris, J. Bucchignano, R. Martel, S. Sun and J. Michl, Appl. Phys. Lett., **80**, 865 (2002).
2. B. J. Lin, J. Vac. Sci. Technol., **12**, 1317 (1975).
3. R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong and C. A. Mirkin, Science, **283**, 661 (1999).
4. S. H. Hur, D. Y. Khang, C. Kocabas and J. A. Rogers, Appl. Phys. Lett., **85**, 5730 (2004).
5. A. Ulman, Chem. Rev., **96**, 1533 (1996).
6. C. D. Schaper, Nano Lett., **3**, 1305 (2003).
7. K. S. Han, S. H. Hong and H. Lee, Appl. Phys. Lett., **91**, 123118 (2007).
8. H. Lee and G. Y. Jung, Microelectron. Eng., **77**, 168 (2005).