

능동 폴리머 펜 어레이를 이용한 미세 패터닝

한윤수^{1,a}, 홍지화¹

¹ 한국세라믹기술원 이천분원 엔지니어링 세라믹센터

Micro Patterning Using Active Polymer Pen Array

Yoonsoo Han^{1,a} and Jihwa Hong¹

¹ KICET Ichron Branch, Icheon 467-843, Korea

(Received October 24, 2013; Revised October 30, 2013; Accepted November 21, 2013)

Abstract: We design, develop and test a parallel active polymer pen lithography (PPL) device, which consists of individually addressable elastomeric probe tips. The PPL array chip is fabricated using soft lithography method with polydimethylsiloxane (PDMS) material. Individual probe can be pneumatically actuated via a computer controlled interface. We demonstrate parallel writing with 16 individually addressed pens, with each pen producing a different pattern in the same run. The largest proof-of-concept array fabricated is 4×4 with a spacing of 250 μm in both x and y axes.

Keywords: Polymer pen array soft lithography

1. 서 론

폴리머 펜 리소그래피 (polymer pen lithography, PPL)는 탐침을 이용한 나노리소그래피 (tip based nanolithography, TBN)의 여러 방법 중에 가장 최근에 개발된 방법에 속한다 [1,2]. TBN 방법에는 딥펜 나노리소그래피 (dip pen nanolithography, DPN)와 주사탐침 컨택프린팅 (scanning probe contact printing, SPCP)이 대표적인 방법에 해당하는데 MEMS (micro electromechanical systems) 공정으로 제조된 날카로운 팁 (tip)을 화학적 처리를 이용해 기능화하여 사용한다. 화학적으로 기능화된 팁을 기판에 접촉시키면 화학물질이 팁에서 기판으로 이동하여 궁극적으로 기판의

원하는 영역에 나노패턴을 형성한다. DPN과 SPCP법은 단일 팁, 수동 팁 어레이, 능동 팁 어레이의 형태로 여러 연구자에 의해 구현되어 있다 [3-9].

전통적인 TBN 탐침 (probe)은 반도체용 실리콘을 건식 에칭하거나 LPCVD법으로 증착된 질화규소 (Si₃N₄)와 같은 탄성계수가 높은 물질로 만들어진 반면, PPL 팁은 실리콘 고무인 PDMS 같은 낮은 탄성계수를 가진 물질로 제조된다. PPL 탐침은 실리콘이나 질화규소 탐침과 유사하게 화학적으로 기능화되어 기판에 접촉하여 물질을 전사하는 방법으로 패턴을 형성한다. 이러한 PPL 팁은 약한 압력으로도 변형 가능하기 때문에 PPL이 만든 패턴의 크기는 수직으로 누르는 힘에 의존한다 [10-18].

이전의 연구는 어레이를 구성하는 수많은 PPL 팁들이 동시에 움직여 같은 모양의 패턴을 어레이의 형태로 구현하는 수동 PPL 모듈 제작에 초점이 맞춰져 있었다 [1,19,20]. 하지만, 복잡하고 대형 패턴을 형성하기 위해서는 같은 크기와 모양을 갖는 패턴 어레이를 형성하는 것에 특화된 수동 PPL로는 한계가 있으

a. Corresponding author; corundum69@kicet.re.kr

며, 이러한 한계를 극복하기 위해서는 독립적으로 조절 가능한 팁들로 구성된 능동 PPL 모듈 개발이 요구된다. 본 연구에서는 능동 폴리머 펜 어레이를 제작하여 그 응용성을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 능동 PPL의 개념

능동 PPL의 개략도는 그림 1과 같으며, 개념을 설명하기 위해 네 개의 대표적인 팁만 표시하였다. 각각의 PPL 팁은 피라미드 형태의 PDMS 팁, PDMS 팁이 부착된 변형가능한 멤브레인, 그리고 액추에이터의 역할을 위한 마이크로 챔버로 구성되어 있다. 마이크로 챔버에 가해지는 공기압에 의해 멤브레인이 수직으로 움직이게 되고, 여기 부착된 PDMS 팁이 같이 수직 운동을 하면서 능동 PPL이 작동을 한다. 그러므로 팁의 수직 방향 움직임은 챔버에 가해지는 공기압에 의해 결정되며, 컴퓨터로 조절되는 공기압 컨트롤러를 통해 동시에 각각의 챔버에 다른 공기압이 가해짐에 따라 팁 어레이는 독립적으로 움직이게 된다. 잉크의 역할을 하는 MHA (16-Mercaptohexadecanoic acid)가 코팅되어 있는 PDMS 팁은 수직 운동에 의해 Au가 코팅된 기관과 물리적인 접촉을 하고, 이때 팁의 끝단과 기관 사이에 존재하는 H₂O를 따라 MHA 분자는 팁에서 기관으로 이동하여 self-assembled monolayer를 형성하므로 제어된 패턴을 형성한다.

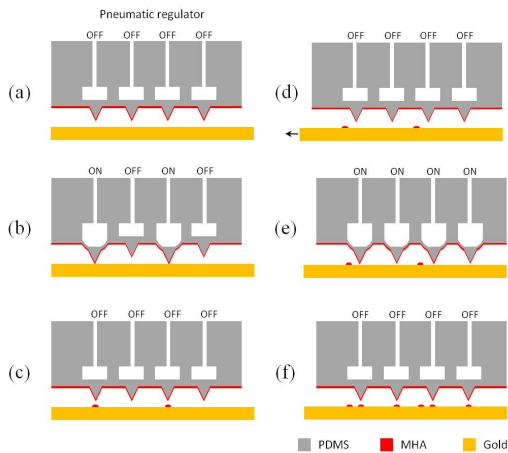


Fig. 1. Schematic diagram of the active PPL probe array. Four tips are shown to represent the concept.

2.2 능동 PPL의 설계 및 제조

각각의 챔버에 독립적인 공기압을 가하려면 챔버들은 그림 2(a)처럼 독립적인 마이크로채널과 연결되어야 한다. 또한 각각의 피라미드 형태의 PDMS 팁들은 그림 2(b)에서 보이듯이 마이크로 챔버의 중앙에 하나씩 위치해야 하므로 총 2개의 포토 마스크에 대한 레이아웃 설계가 필요하다. 유효 인쇄 영역의 마이크로 챔버에서 출발하는 미세채널은 외부의 공기압 컨트롤러에서 오는 inlet과 연결되어야 하므로 중심에서 벗어날수록 채널의 간격이 넓어지는 방사 형태의 구조를 가진다. PDMS 팁과 팁 사이의 거리는 공정 조건의 난이도를 고려하여 250 μm로 하였으며, 피라미드 형태의 PDMS 팁의 끝단부는 그림 2(c)에서 보듯이 날카로운 형태를 지닌다.

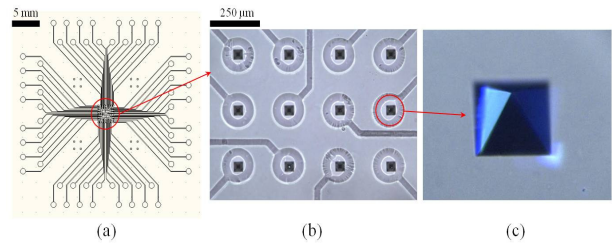


Fig. 2. A micrograph of a single PPL probe consisting of a circular membrane and pyramidal tip (a) design layout of an active PPL array, (b) close-up micrograph of a PPL array section, (c) a pyramidal tip.

능동 PPL의 제조는 그림 3에 개략적으로 나타내었다. PDMS 팁은 그림 3(a1)에서 그림 3(a4)까지 순차적으로 진행하여 제작하였고, 마이크로 챔버와 채널은 그림 3(b1)에서 그림 3(b3)까지 진행하여 제작하였다. 팁 레이어는 실리콘 습식 에칭법을 이용하여 실리콘 기관 표면에 역피라미드 (inverted pyramid) 배열을 형성하고, 그 위에 PDMS 용액 (Dow Corning Sylard 184, 10:1 prepolymer solution)을 코팅하여 제작하였다. 마이크로 챔버와 채널은 실리콘 기관 위에 포토리소그라피법으로 포토레지스터 (AZ electronic materials, AZ-P4620) 몰드를 만든 다음 PDMS 용액을 부어 제작하였다. 이렇게 제작된 두 레이어는 O₂ 플라즈마에 노출시켜 표면을 활성화시킨 후 얼라이너를 이용해 조립하였다. 이렇게 조립된 PPL 칩은 그림 4에 나타내었다.

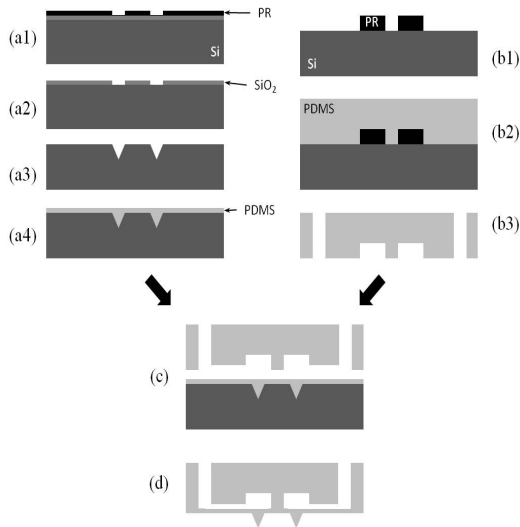


Fig. 3. Fabrication process.

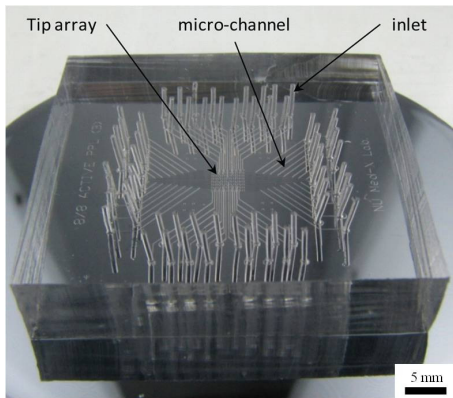


Fig. 4. Perspective view of a chip consisting of the PPL array.

2.3 능동 PPL의 구동

PPL 칩을 이용하여 Au가 코팅된 실리콘 기판에 패턴을 만들기 위한 프린팅 시스템은 그림 5에 나타내었다. PPL 칩에 존재하는 probe를 구동시키기 위해 컴퓨터에 의해 구동되는 공기압 컨트롤러 (pneumatic controller)에 연결시켰다. PPL 칩은 z축 스테이지에 고정된 레버의 끝에 부착시켜서 프린팅 위치에 정확히 접근하도록 하였다. 패턴이 형성될 기판은 수동 x, y축 위치 스테이지, 로터리 스테이지와 고니오미터 위에 부착된 진공척에 고정시켰다.

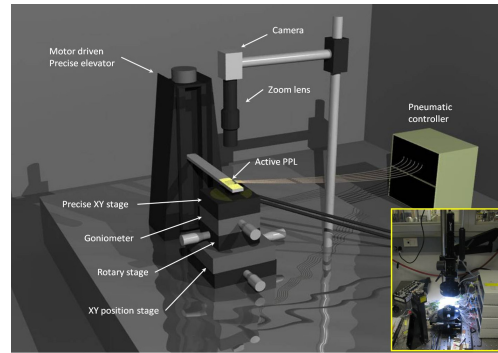


Fig. 5. The computer controlled printing system.

Probe의 구동에 의한 인쇄 과정을 관찰할 수 있도록 CCD 카메라가 부착된 vision system을 PPL 칩 위에 장착하였다. 공기압 컨트롤러와 z축 스테이지의 구동은 RS-232 카드를 이용한 시리얼 통신으로 컴퓨터와 연결하였고, LabVIEW 소프트웨어를 이용하여 프로그래밍하여 구현하였다.

3. 결과 및 고찰

앞에서 기술한 프린팅 시스템에 PPL 칩을 장착하고 실제 패턴을 형성하였으며, 그림 6에 이러한 과정을 도시적으로 나타내었다. 기판에 프린팅하고 싶은 이미지를 읽으면 자동으로 4×4의 16조각의 분리되고 각각의 이미지는 100×100 해상도의 binary 이미지로 변환된다. 이러한 이미지 정보들은 인쇄 시 16개의 팁에 순차적으로 보내어져 팁들이 각각 특정 위치에서 독립적으로 다른 타이밍에 구동된다. 즉, 그림 6(a)에서 400×400 해상도를 가진 이미지를 선택하면, 그림 6(b)에서 나타낸 LabVIEW 프로그램은 입력된 이미지를 16개로 구획하고, 각각의 이미지 정보를 시간에 맞춰 순차적으로 공기압 컨트롤러로 보내, 공기압 컨트롤러에 연결된 16개의 능동 PPL의 팁들을 구동시켜 MHA 잉크를 Au막으로 전사한다. 이런 과정을 통해 얻어진 MHA 잉크가 인쇄된 Au막은 예칭을 하여, 최종적으로 그림 6(c)에 보이는 Au 패턴을 완성시켰다. 그림 6(a)의 원본 이미지와 그림 6(c)의 Au 패턴 이미지가 동일함을 알 수 있고, 이러한 결과로부터 각각의 독립된 팁의 구동하는 데 있어, 인접한 팁 사이의 cross-talk은 일어나지 않음을 알 수 있었다.

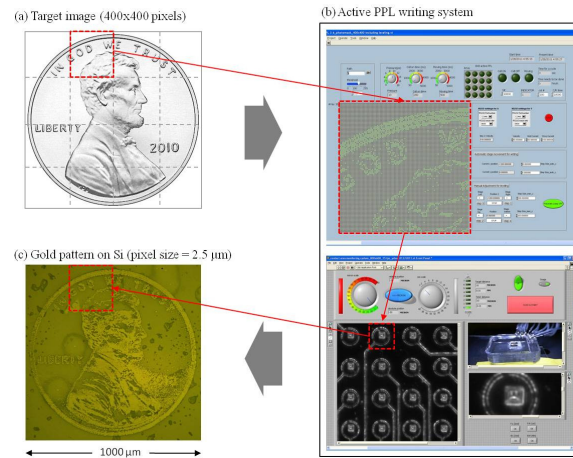


Fig. 6. Schematic diagram of image processing and printing on Au substrate.

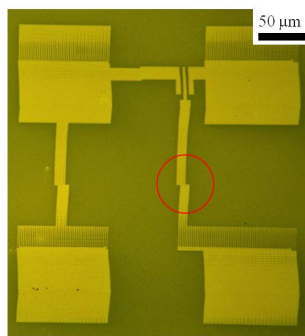


Fig. 7. Mis-alignment between image sections patterned by independent PPL tips.

이러한 조각 이미지를 하나의 큰 이미지로 만드는 과정에는 stitch 문제가 존재한다. 그림 7과 같이 본 실험의 결과에서도 같은 문제가 발생했으며, 이는 PPL 칩의 수평도와 기판과의 평행도 문제와 크게 연관되어 있다. 최근 여러 가지 연구자에 의해서 마이크로 및 나노 크기 수준에서 평행도 문제를 해결하고자 하였으나, 효과가 만족스럽지 못하다 [21]. 본 실험에서는 tip을 관찰하고자 장착된 고해상도 vision system을 이용하여 tip과 기판이 접촉했을 때 tip 끝단의 변형되는 정도를 확인하여 이 문제를 최소화하였다. 구축된 프린팅 시스템을 이용하여 실리콘 기판 위로 직접 패턴을 형성하는 것 외에 응용 분야를 확대하기 위해 간단한 포토 마스크를 제작하였다.

Cr/Au를 코팅된 유리 기판에 앞서 기술한 방법으로 MHA 잉크를 사용하여 전극 도면을 인쇄하였다.

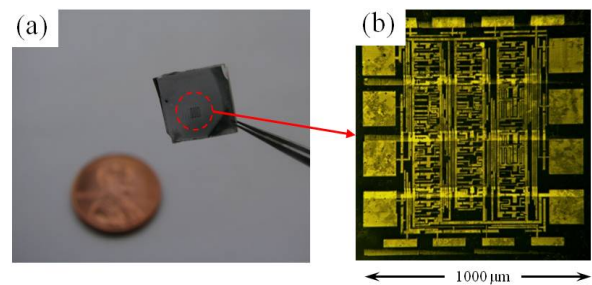


Fig. 8. Photomask fabrication with PPL probe printing system on glass.

이후 실리콘 기판에서 패턴 형성 시 사용한 방법과 동일한 방법으로 에칭을 하였고, 그림 8(a)에 보이는 소형 포토 마스크 (10×10 mm)를 제조하였다. 그림 8(b)는 이러한 포토 마스크의 특정 영역 (1×1 mm)을 확대한 것이다. 능동 PPL을 이용한 포토 마스크 제작의 성공적인 예시는 능동 PPL을 이용한 패턴 공정이 제조 원가 높은 e-beam 혹은 레이저가 사용된 현재의 포토 마스크 제조 공정과 대비하여 경쟁력을 가지는 새로운 공정이 될 수 있음을 보여준다.

4. 결론

본 연구에서 능동 폴리머 펜 어레이를 이용하여 새로운 패턴 인쇄 방법을 연구하였다. 기존에 발표된 수동형 폴리머 펜 어레이를 개선하여 능동형 펜 어레

이를 제조하였으며, 이를 이용하여 실리콘과 유리 기판에 Au 패턴을 형성하였다. 이러한 새로운 인쇄법 응용의 하나로 저가형 포토 마스크 제작을 예로 들었으며, 수동 폴리머 펜 리소그래피가 신물질 개발 관련한 화학, 재료, 생물학 분야로 큰 영향을 주고 있음을 고려해 볼 때, 능동 폴리머 펜 어레이를 이용한 본 연구 결과 역시 이들 분야에 큰 영향을 줄 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] F. Huo, Z. Zheng, G. Zheng, L. R. Giam, H. Zhang, and C. A. Mirkin, *Science*, **321**, 1658 (2008).
- [2] S. Kramer, R. R. Fuieler, and C. B. Gorman, *Chem. Rev.*, **103**, 4367 (2003).
- [3] D. S. Ginger, H. Zhang, and C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1433 (2004).
- [4] K. Salaita, Y. Wang, and C. A. Mirkin, *Nature*, **2**, 145 (2007).
- [5] X. Wang, K. S. Ryu, D. A. Bullen, J. Zou, H. Zhang, C. A. Mirkin, and C. Liu, *Langmuir*, **19**, 8951 (2003).
- [6] J. Zou, X. Wang, D. A. Bullen, K. Ryu, C. Liu, and C. A. Mirkin, *J. Micromech. Microeng.*, **14**, 204 (2004).
- [7] S. Li and C. Liu, *ECS Transactions*, **3**, 463 (2006).
- [8] S. Li, K. A. Shaikh, S. Szegedi, E. Goluch, and C. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 173125 (2006).
- [9] K. Ryu, X. Wang, K. Shaikh, D. Bullen, E. Goluch, J. Zou, C. Liu, and C. A. Mirkin, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 136 (2004).
- [10] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, and C. A. Mirkin, *Science*, **283**, 661 (1999).
- [11] S. Li, T. M. Dellinger, Q. Wang, S. Szegedi, and C. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 023109 (2007).
- [12] K. Salaita, Y. Wang, J. Fragala, R. A. Vega, C. Liu, and C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7220 (2006).
- [13] M. Zhang, D. Bullen, S. Chung, S. Hong, K. Ryu, Z. Fan, C. A. Mirkin, and C. Liu, *Nanotechnology*, **13**, 212 (2002).
- [14] D. Bullen and C. Liu, *Sens. and Actuat., A: Phys.*, **125**, 504 (2006).
- [15] D. Bullen, X. Wang, S. Chung, C. A. Mirkin, and C. Liu, *Journal of Microelectromechanical Systems*, **13**, 594 (2004).
- [16] X. Wang, D. Bullen, J. Zou, C. Liu, and C. A. Mirkin, *J. Vac. Sci. Technol.*, **22**, 2563 (2004).
- [17] D. Bullen, S. Chung, X. Wang, J. Zou, C. A. Mirkin, and C. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 789 (2004).
- [18] C. Liu and R. Gamble *Sens. and Actuat. A: Phys.*, **71**, 233 (1998).
- [19] J. Jang, R. G. Sanedrin, A. J. Senesi, Z. Zheng, X. Chen, S. Hwang, and C. A. Mirkin, *Small*, **5**, 1850 (2009).
- [20] Z. Zheng, W. L. Daniel, L. R. Giam, F. Huo, A. J. Senesi, G. Zheng, and C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7626 (2009).
- [21] X. Liao, A. B. Braunschweig, and C. A. Mirkin, *Nano Lett.*, **10**, 1335 (2009).