

고정렬 Pt 라인 및 크로스-바 미세패턴의 구조적 안정성 연구

박태완, 박운익^a

한국세라믹기술원 전자융합소재본부

Structural Stability for Pt Line and Cross-Bar Sub-Micron Patterns

Tae Wan Park and Woon Ik Park^a

Electronic Convergence Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

(Received September 11, 2018; Revised September 21, 2017; Accepted September 27, 2018)

Abstract: This study discusses and demonstrates the structural stability of highly ordered Pt patterns formed on a transparent and flexible substrate through the process of nanotransfer printing (nTP). Bending tests comprising approximately 1,000 cycles were conducted for observing Pt line patterns with a width of 1 μm formed along the direction of the horizontal (x-axis) and vertical (y-axis) axes (15 mm \times 15 mm); and adhesion tests were performed with an ultrasonicator for a period greater than ten minutes, to analyze the Pt crossbar patterns. The durability of both types of patterns was systematically analyzed by employing various microscopes. The results show that the Pt line and Pt crossbar patterns obtained through nTP are structurally stable and do not exhibit any cracks, breaks, or damages. These results corroborate that nTP is a promising nanotechnology that can be applied to flexible electronic devices. Furthermore, the multiple patterns obtained through nTP can improve the working performance of flexible devices by providing excellent structural stability.

Keywords: Nano-transfer printing, Pattern, Flexible device, Structural stability

1. 서론

최근 몸에 부착할 수 있는 웨어러블 전자기기 [1,2], 휘어지는 디스플레이 [3-5] 등에 대한 사람들의 관심이 증대되면서, 플렉시블 전자소자의 구현이 세계적으로 주목을 받고 있다 [6]. 이러한 플렉시블 전자기기는 말 그대로 휘어질 수 있고 접을 수 있고 그리고 신체에 착용할 수 있다는 점에서 많은 관심을 받고 있다 [7]. 이러한 세계시장의 트렌드에 맞춰 디스플레이 및 반도체 분야에서는 유연한 기판 위 형성된 전자회로를 통해 정보를 전달하는 유연전자기기의 구현사업에 지

속적인 투자를 하고 있으며, 이에 대한 연구 역시 지속적으로 발전되고 있다 [8-10].

그러나 이러한 플렉시블 전자기기는 오랫동안 반복적으로 사용하면 소자에 물리적인 힘과 응력이 가해지면서 기판의 피로에 따른 소자 내 나노 물질의 파괴 등으로 이어질 수 있고 결국 성능이 저하되는 문제가 있다. 즉, 소자의 내구성 및 지속성에 있어서 여전히 해결해야 할 문제가 남아 있다. 따라서 최근에는 유연소자 제작에 있어서 소자의 안정성과 신뢰성을 높이려는 연구가 활발하게 진행되고 있다 [11-13]. 또한 소자의 성능을 향상시키기 위하여 쉽고 간편한 공정으로 더욱 미세한 패턴을 형성하려는 관심도 크게 증대되고 있다 [14,15].

본 연구에서는, 패턴전사 프린팅 기술을 이용하여 투명하고 유연한 기판 위 형성된 1 μm 선폭을 갖는 Pt 패턴의 구조적인 안정성을 살펴보았다. 먼저, 유연기판 위 고정렬성 Pt 라인 패턴을 형성한 후, 벤딩 평가를

a. Corresponding author; thane0428@gmail.com

통해 패턴의 손상 여부에 대해 분석하였다. 또한, 4회 의 패턴전사 프린팅 공정을 통하여 3차원 적층 구조인 Pt 크로스-바(cross-bar) 패턴을 형성하였으며, 적층 된 크로스-바 패턴에 초음파 처리로 미세하고 강한 진 동을 가함으로써 기판과 패턴의 접착 내구성을 관찰하 였다. 결론적으로, Pt 가로 및 세로 라인 패턴과 적층 형 크로스-바 패턴에 물리적인 외력을 가해 준 후, 구 조적인 분석을 통해 패턴의 형상 및 선폭, 선 간격의 손상 여부에 대한 내구성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1 유연기판 위 Pt 미세 패턴의 형성

본 연구에서는 유연하고 투명한 기판 위 금속 패턴 을 형성하기 위하여 나노 패턴전사 프린팅 (n-TP) 공 정을 이용하였다. 먼저, 포토리소그래피 공정으로 제작 된 Si 마스터 패턴 위 poly (methyl methacrylate) (PMMA) 5 wt% 용액을 4,500 rpm의 회전 속도로 30 초 동안 스펀코팅하였다. PMMA는 120 kg/mol의 분 자량을 갖는 고체 형태로서 톨루엔(toluene) 용액과 아 세톤(acetone) 용액을 2:1로 혼합한 용액에 녹여 사용 하였다. 이때, 사용된 마스터 패턴의 선폭은 1 μm , 선 간격 250 nm, 깊이는 200 nm이며, 접착성이 있는 캡 톤 테이프(kapton tape)로 스펀코팅된 PMMA 박막을 박리하여 복제 패턴을 얻었다. 복제 패턴의 돌출 상단 부에 스퍼터링(sputtering)을 통해 Pt 금속을 증착하였 고, 증착공정은 3-inch 크기의 Pt 타겟에 5×10^{-3} Torr 로 작업 진공도를 설정하여 250 W의 전력을 인가하여 진행되었다. 증착된 Pt 소재를 패턴전사하기 위하여, acetone과 toluene을 1.5:1로 혼합한 용액에 노출시켜 용 매(vapor) 어닐링을 진행하였으며, 어닐링된 PMMA 복제 패턴 위 증착된 Pt와, 전사를 하고자 하는 polyethylene terephthalate (PET) 기판을 마주 보게 하여 프린팅 공정을 실시하였다. 마지막으로, 접착성 테이프를 박리 하고 PMMA 복제 폴리머 패턴을 toluene으로 제거함 으로써 PET 기판 위 Pt 패턴을 형성하였다.

2.2 유연기판 위 형성된 Pt 패턴의 내구성 평가

그림 1은 유연기판 위 형성된 Pt 패턴에 물리적인 외력을 가하는 방법의 모식도이다. PET 기판 위 각각 x축(그림 1(a)), y축(그림 1(b)) 방향으로 형성된 1 μm

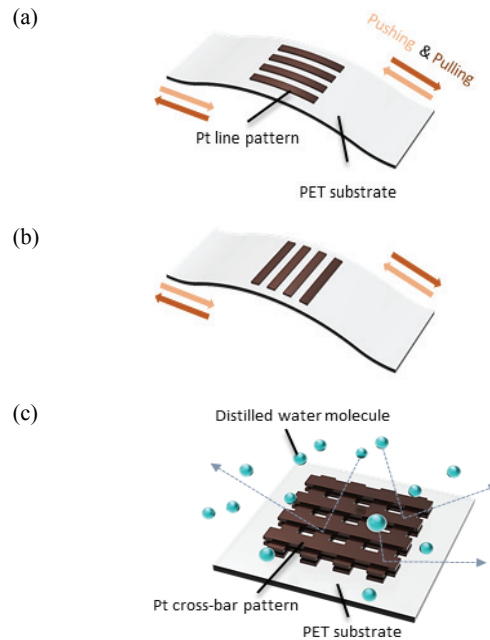


Fig. 1. Schematic illustration of pattern durability test for pattern-transferred Pt metal structures formed on transparent and flexible PET films. Bending test for Pt line pattern in (a) x-direction, (b) y-direction, and (c) ultra-sonic test for Pt cross-bar pattern.

선폭의 Pt 라인 패턴을 벤딩기기에 장착한 후 1,000회 이상 밀고 당김을 반복하는 벤딩평가를 실시하였다. 그림 1(c)는 1 μm 선폭의 Pt 라인 패턴을 4회 적층한 크로스-바 패턴으로, 증류수에 담근 후 10분 동안 초 음파 처리를 진행함으로써 물 분자의 미세하고 강한 진동을 가해 주었다. 최종적으로, 벤딩 평가 및 초음파 처리를 진행하고, 전자현미경 구조 분석을 통해 Pt 라인 및 크로스-바 패턴의 갈라짐, 절단 여부를 관찰하 였고 패턴의 선폭을 측정하여 패턴의 늘어짐, 손상 여 부를 관찰하였을 뿐만 아니라 패턴과 기판의 접착 우 수성까지 확인하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는, n-TP를 통하여, 투명하고 유연한 기 판 위에 1 μm 선폭을 갖는, 고정렬성의 Pt 라인 패턴 과 Pt 크로스-바 패턴을 성공적으로 형성하였고, 두 패 턴에 대한 구조적 안정성 평가를 진행하여 플렉시블-웨어러블 전자소자로의 응용 가능성을 살펴보았다. 구 체적으로는, 패턴전사를 통해 형성된 Pt 라인 구조물에

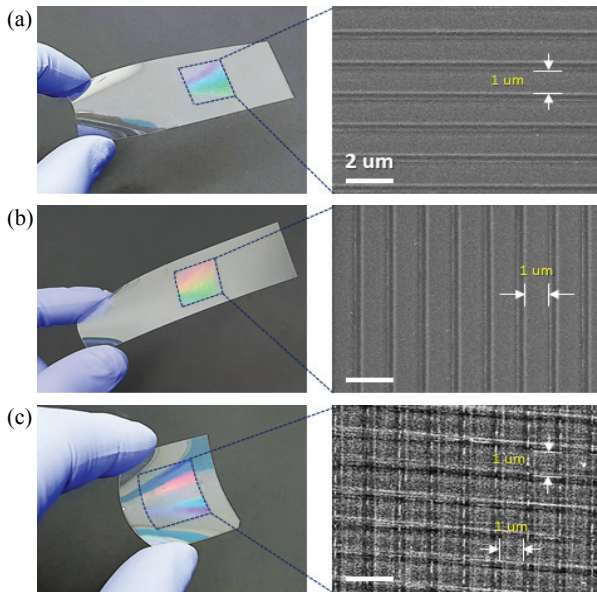


Fig. 2. Highly ordered Pt line and cross-bar structures (width=1 μm) on transparent and flexible PET substrate obtained by nTP process. Photograph and SEM images for Pt line pattern aligned in (a) x-direction, (b) y-direction, and (c) Pt cross-bar pattern. Scale bars 2 μm .

대하여 1,000회 이상 벤딩 평가를 실시하였고, 4회의 n-TP 공정을 통하여 형성된 Pt 크로스-바 적층 패턴에 대하여, 10분 이상 초음파 처리를 진행하여 패턴이 구조적으로 안정한 지에 대한 평가 및 분석을 진행하였다.

그림 2는 PET 기판 위 n-TP 공정을 통해 프린팅된 고정렬 Pt 1 μm 패턴의 사진 및 SEM 이미지이다. 그림 2(a)는 PET 필름의 긴 부분에 대하여 가로방향, 짧은 부분에 대하여 세로방향으로 기준하였을 때, 라인 패턴의 방향이 x축으로 정렬되도록 프린팅하였고, 이때 패턴이 형성된 영역의 면적은 15 x 15 mm^2 이다. 패턴전사된 부분을 주사전자현미경(SEM)을 통하여 x축 방향으로 패턴이 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 그림 2(b)는 그림 2(a)와 동일한 공정을 이용하여 패턴이 y축 방향으로 정렬되도록 패턴을 형성하였으며, 이는 관찰 각도에 따라 빛의 굴절 및 산란에 의하여 무지개색으로 보일 수 있고, 패턴의 형성 여부를 확인할 수 있다. 그림 2(c)는 Pt 라인 패턴을 4회 적층하여 3차원 크로스-바 패턴을 얻은 결과로, 사진과 SEM 이미지를 통해 정렬성이 우수한 패턴이 전 영역에 성공적으로 형성되었음을 확인할 수 있었다.

그림 3에서는 그림 2에서 형성된 두 가지의 패턴에

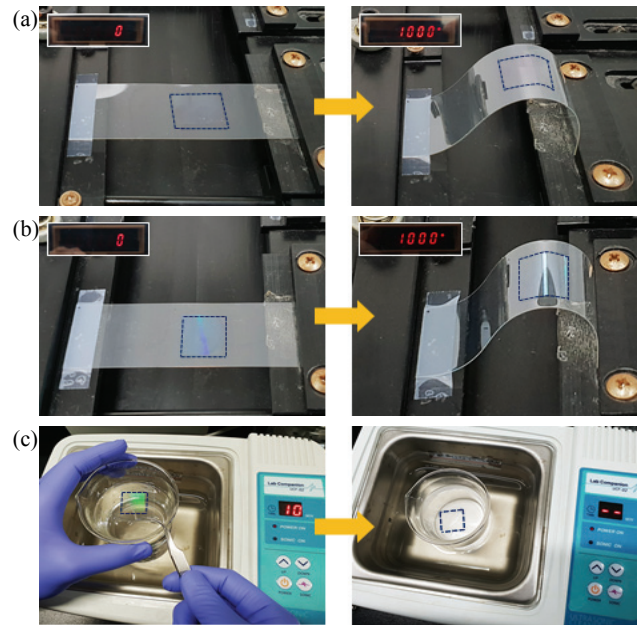


Fig. 3. Structural stability test for Pt line/cross-bar structures on PET formed by nTP process. Bending test (1,000 cycles) for Pt line pattern in (a) x-direction, (b) y-direction, and (c) ultra-sonic test (10 min) for Pt cross-bar pattern.

물리적인 외력을 가해 준 다음 구조적인 분석을 통해 패턴의 내구성을 살펴보았다. 그림 3(a)는 x축 방향으로 형성된 라인 패턴을 같은 방향(x축)으로 벤딩 평가하는 사진 이미지이다. 라인 패턴 중, 같은 라인을 양 끝에서 밀고 당겨 줌으로써 패턴이 갈라지거나 끊어지는 현상이 발생하는지 알아보려고 하였고, 그림 3(b)는 y축 방향으로 형성된 라인 패턴을 수직(x축) 방향으로 벤딩 평가를 진행하여 기판 위 형성된 라인 패턴의 이탈 및 밀림 현상 등으로 선폭, 선 간격이 변화되는지 관찰하는 데에 목적을 두었다. 그림 3(c)는 PET 기판 위 적층된 크로스-바 패턴을 초음파 처리하는 사진 이미지이다. 200 ml 비커에 증류수를 채우고 패턴닝된 기판을 담근 후, 10분 동안 초음파 처리를 진행하였다.

위 세 가지의 실험 후, 각 패턴에 대하여, 전자현미경을 사용하여 구조를 분석한 결과, PET 기판 위에서 패턴의 정렬성이 유지됨을 확인할 수 있었다. 즉, 패턴전사 프린팅을 통하여 형성된 패턴은 물리적인 힘을 가하더라도 구조적으로 매우 안정하다는 것을 알 수 있다(그림 4). 또한, 그림 4(c)의 SEM 이미지를 통해서, 미세하고 강한 진동에도 안정적으로 패턴 형상을 유지함을 확인할 수 있었다. 이는 패턴전사 프린팅된 Pt 구조물과 기판과의 접착력이 매우 우수함을 보여준

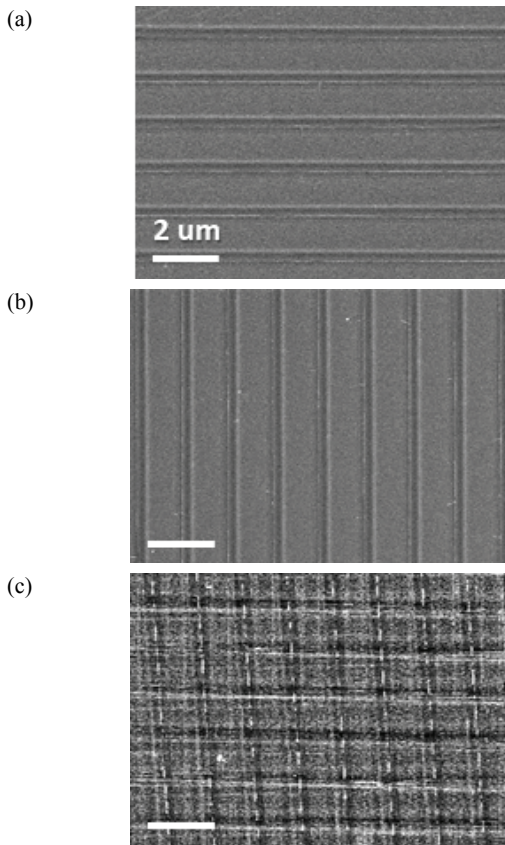


Fig. 4. SEM images for highly stable Pt line/cross-bar patterns after bending and ultra-sonic test. Pt line structures in (a) x-direction, (b) y-direction, and (c) cross-bar pattern. Scale bars=2 μm.

다. 추가적으로, 패턴의 구조적 안정성을 보다 정확하게 확인하기 위하여, 각 샘플의 패턴닝된 영역 중, 임의로 10군데에 대하여 SEM을 관찰하였다. 또한, 패턴의 선폭을 측정하고, 평균 및 표준편차 값을 계산하여 패턴의 손상 정도를 분석하였다. 그 결과, 선폭의 평균 값은 각각 999 nm, 1,003 nm, 1,001 nm로 측정되었으며, 측정 선폭의 오차 범위는 2.5% 미만으로 매우 낮고 균일한 패턴을 유지함을 알 수 있었다(그림 5).

본 연구의 결과는, n-TP 공정을 통하여 형성된, 유연기판 위의 Pt 금속 패턴은 물리적인 외력이 가해짐에도 그 형상을 유지할 수 있을 정도로 안정적이고, 기판과의 접착성 역시 매우 우수하다는 것을 보여준다. 따라서 n-TP 공정은 향후 플렉시블/웨어러블 디바이스의 배선 공정 등에 있어서 소자 안정성에 기여할 수 있을 것으로 판단되며, 향후 관련 응용 분야에 대한 연구가 활발하게 진행될 필요가 있다고 판단된다. 그리고 Pt 금속 외의 다양한 금속, 금속산화물, 반도체 재

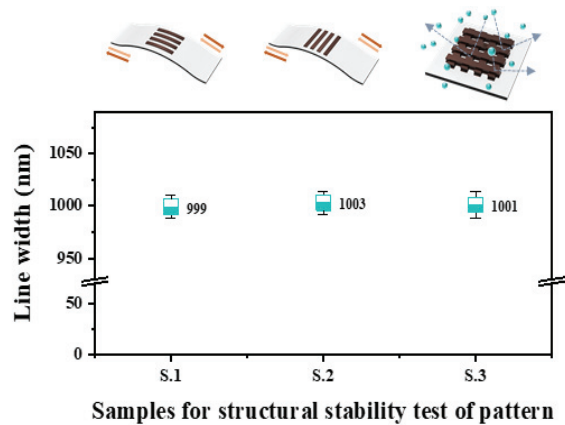


Fig. 5. Graph of line-width variation for Pt line/cross-bar patterns after durability test (S.1, S.2: bending test for Pt line pattern, S.3: ultra-sonic test for Pt cross-bar pattern).

료 등 각종 소재 및 구조에 관한 후속 연구 또한 이루어질 필요가 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

본 연구에서는, 투명하고 유연한 PET 기판 위 n-TP 공정으로 형성된 Pt 패턴에 물리적인 외력을 가하여 관찰되는 구조적 변화를 통해 내구성을 확인하고자 하였다. 우선, n-TP 공정을 통해 유연기판 위 고도로 정렬된 1 μm 선폭을 갖는 Pt 라인 패턴과 적층된 형태의 크로스-바 패턴을 얻었다. 라인 패턴을 각각 x축, y축을 바라보게 하여 x축 방향으로 1,000회 벤딩 평가를 하였고, 적층된 크로스-바 패턴에 10분 동안 초음파 처리를 실시하였다. 이를 통해, 같은 라인 상에서 밀고 당김을 반복하여 패턴의 갈라짐, 끊어짐 현상이 발생하는지 알아보고, 그와 수직(패턴의 형성 방향과 반대) 방향으로 벤딩 평가를 실시하여 패턴의 밀림 또는 선폭 및 선 간격의 변화가 있는지 알아보려고 하였다. SEM 분석을 통해 패턴의 구조를 분석해 본 결과, 패턴의 정렬성, 손상 등의 변화가 발견되지 않았으며, 기판과의 접착성 역시 우수함을 확인할 수 있었다. 즉, n-TP 공정으로 유연기판 위 형성된 패턴은 물리적인 외력과 미세하고 강한 진동에도 구조적으로 안정하다는 것을 보여주었다. 이러한 결과를 볼 때, n-TP 공정 기술은 향후 차세대 웨어러블 전자소자 및 광 인터커넥션 기술을 위한 플렉시블 전기배선 등의 분야로 응용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부의 이공학 개인기초연구지원사업(NRF-2017R1D1A1B03034490), 한국세라믹기술원 세라믹전략기술개발사업(KPP17005), 과학기술정보통신부의 한국연구재단-글로벌프론티어사업(2013M3A6B1078874) (재)하이브리드 인터페이스기반 미래소재연구단의 지원을 받아 수행된 연구임.

REFERENCES

- [1] K. H. Kim, S. K. Hong, N. S. Jang, S. H. Ha, H. W. Lee, and J. M. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 17499 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06119>]
- [2] W. Seung, M. K. Gupta, K. Y. Lee, K. S. Shin, J. H. Lee, T. Y. Kim, S. Kim, J. Lin, J. H. Kim, and S. W. Kim, *ACS Nano*, **9**, 3501 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn507221f>]
- [3] J. Jang, H. G. Im, J. Jin, J. Lee, J. Y. Lee, and B. S. Bae, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 27035 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07140>]
- [4] S. Kim, H. J. Kwom, S. Lee, H. Shim, Y. Chun, W. Choi, J. Kwack, D. Han, M. Song, S. Kim, S. Mohammadi, I. S. Kee, and S. Y. Lee, *Adv. Mater.*, **23**, 3511 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201101066>]
- [5] X. Chen, B. Liu, C. Zhong, Z. Liu, J. Liu, L. Ma, Y. Deng, X. Han, T. Wu, W. Hu, and J. Lu, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1700799 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201700779>]
- [6] C. Yan, W. Kang, J. Wang, M. Cui, X. Wang, C. Y. Foo, K. J. Chee, and P. S. Lee, *ACS Nano*, **8**, 316 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nm404061g>]
- [7] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, **432**, 488 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature03090>]
- [8] K. Takei, W. Honda, S. Harada, T. Arie, and S. Akita, *Adv. Healthcare Mater.*, **4**, 487 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adhm.201400546>]
- [9] S. Choi, H. Lee, R. Ghaffari, T. Hyeon, and D. H. Kim, *Adv. Mater.*, **28**, 4203 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201504150>]
- [10] J. Jin, D. Lee, H. G. Im, Y. C. Han, E. G. Jeong, M. Rolandi, K. C. Choi, and B. S. Bae, *Adv. Mater.*, **28**, 5169 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201600336>]
- [11] M. K. Choi, J. Yang, T. Hyeon, and D. H. Kim, *npj Flexible Electron.*, **2**, 10 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41528-018-0023-3>]
- [12] L. Huang, D. Santiago, P. Loyselle, and L. Dai, *Small* (2018) e. 1800879. [DOI: <https://doi.org/10.1002/smll.201800879>]
- [13] J. H. Jun, H. Song, C. Kim, I. S. Choi, Y. Jeong, and J. H. Lee, *Small* (2018) e. 1702145. [DOI: <https://doi.org/10.1002/smll.201702145>]
- [14] J. W. Jeong, S. R. Yang, Y. H. Hur, S. W. Kim, K. M. Baek, S. Yim, H. I. Jang, J. H. Park, S. Y. Lee, C. O. Park, and Y. S. Jung, *Nat. Commun.*, **5**, 5387 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms6387>]
- [15] J. W. Jeong, W. I. Park, L. M. Do, J. H. Park, T. H. Kim, G. Chae, and Y. S. Jung, *Adv. Mater.*, **24**, 3526 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201200356>]