

유연기판 위 형성된 나노-마이크로 Pt 금속선 패턴의 내구성 연구

박태완 · 최영종 · 박운익[†]

한국세라믹기술원 전자융합소재본부

Durability of Nano-/micro- Pt Line Patterns Formed on Flexible Substrate

Tae Wan Park, Young Joong Choi, and Woon Ik Park[†]

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

(Received September 4, 2018: Corrected September 26, 2018: Accepted September 28, 2018)

초 록: 정렬된 미세 패턴을 형성하는 기술은 차세대 전자소자를 제작함에 있어서 기틀이 되는 기반기술이기 때문에, 최근 더욱 미세한 패턴을 구현하기 위하여 많은 노력들이 이루어지고 있다. 그 중, 본 연구에서는 패턴닝 공정에 있어서 비용이 저렴하고 단시간 내에 고해상도 미세패턴의 형성이 가능한 장점을 갖는 나노 패턴전사 프린팅 공정을 이용하였다. 투명하고 유연한 기판 위에 250 nm, 500 nm, 그리고 1 μm 의 선폭을 갖는 Pt 금속 라인 패턴을 성공적으로 형성하였으며, 벤딩기기를 사용하여 500회 벤딩평가 후 패턴의 파괴가 일어나는지에 대한 내구성을 평가하였고, 전자현미경을 통하여 분석하였다. 벤딩 전과 후의 패턴에 대한 손상 여부에 대하여 확인한 결과, 다양한 선폭의 금속 라인 패턴이 초기 상태와 변함없이 형상을 유지할 뿐만 아니라, 패턴주기 또한 안정적으로 유지됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 볼 때, 나노 패턴 전사 프린팅 공정은 다양한 금속 패턴을 형성하는데 매우 유용하다고 판단되며, 향후 차세대 유연 전자소자 또는 배선 및 인터커넥션 기술로 응용이 가능할 것으로 기대된다.

Abstract: Since various methods to form well-aligned nano-/micro- patterns are underlying technologies to fabricate next generation wearable electronic devices, many efforts have been made to realize finer patterns in recent years. Among lots of patterning methods, the present invention includes a nano-transfer printing (n-TP) process which is advantageous in that a processing cost is low and high-resolution patterns can be formed within a short processing time. We successfully achieved pattern formation of highly ordered Pt lines with line-width of 250 nm, 500 nm, and 1 μm on transparent and flexible substrates. In addition, we analyzed the durability of the patterns, showing excellent stability of line-shape even after a physical and repeated bending test of 500 times using a bending machine. As a result, it is expected that a n-TP process is very useful for forming various metal patterns, and it is also expected to be applied to wiring and interconnection technology of next generation flexible electronic devices.

Keywords: Metal line pattern, Nano-transfer printing, Bending test, Durability

1. 서 론

미세패턴을 형성하는 나노패터닝 기술은 반도체 산업 분야에서 중요한 기틀이 되는 기술로서 트랜지스터,¹⁾ 메모리,²⁾ 그리고 에너지 수확기기³⁾ 소자 등의 다양한 전자소자에 응용되고 있다. 왜냐하면, 정렬된 나노-/마이크로-패턴은 소자에 기능성을 부여하고 소자의 성능까지 향상시켜 줄 수 있기 때문이다.^{4,5)} 따라서, 더욱 미세한 나노 패턴을 차세대 나노 소자에 적용하기 위한 노력들이 이루어지고 있으며 Extreme Ultraviolet (EUV),^{6,7)} Direct Self-Assembly (DSA),⁸⁻¹⁰⁾ Nanoimprint Lithography (NIL)¹¹⁻¹³⁾

등의 많은 패턴닝 기술이 등장하였고 활발하게 연구되고 있다.

하지만, 이러한 기술들은 미세한 패턴을 형성할 수 있다는 장점 외에 패턴을 만들기 위한 공정비용이 비싸거나 패턴을 얻기까지의 시간이 많이 걸린다는 단점이 여전히 해결과제로 남아있다.¹⁴⁾ 이를 극복하기 위하여 최근에는 패턴전사 프린팅 기술이 대두되고 있다.^{14,15)} 이 기술은 기존의 방식에 비해 나노 패턴을 형성하기 위해 발생하는 공정비용이 저렴하며, 단시간 내에 초미세 나노 구조체 패턴을 만들 수 있다는 장점이 있기 때문에, 최근 매우 각광받고 있다. 이뿐만 아니라, 패턴전사 프린팅 기

[†]Corresponding author
E-mail: thane0428@gmail.com

© 2018, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

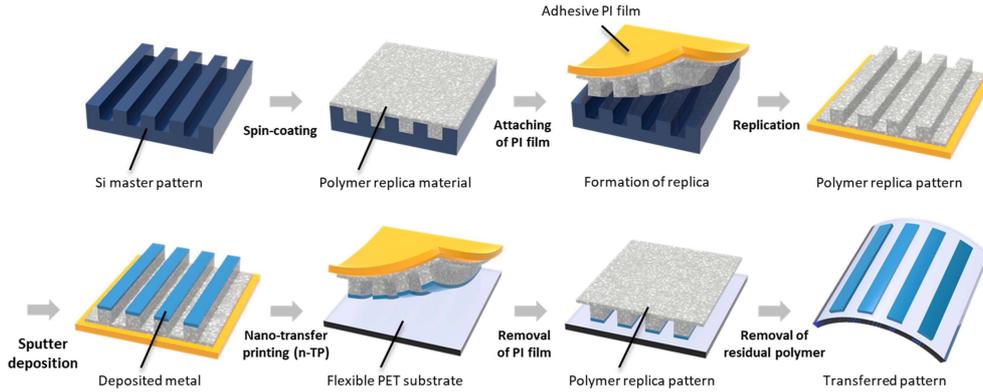


Fig. 1. Procedure to form well-ordered metallic nano-/micro- line patterns on flexible substrate by using a nano-transfer printing (n-TP) process.

술은 단단하거나 평면적인 기판 외에 굴곡이 있거나 휘어질 수 있는 기판에도 적용이 가능하기 때문에, 웨어러블 전자소자에도 적용이 가능하며, 관련 분야에 대한 응용연구가 지속적으로 이루어지고 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾

본 연구에서는, 패턴전사 프린팅 기술을 기반으로 유연기판 위에 형성된 금속 나노-마이크로 라인패턴의 내구성에 대한 연구를 진행하였다. 우선, 투명하고 유연한 PET 기판 위 250 nm, 500 nm, 그리고 1 μm 선폭을 갖는 고정렬성의 Pt 라인패턴을 형성하였다. 그리고, 다양한 선폭을 갖는 Pt 금속 라인패턴에 물리적인 힘을 가하는 벤딩 평가를 진행하였다. 벤딩 평가 장비를 통하여 500회 이상 벤딩을 실시한 후, Pt 금속 라인패턴의 형상 및 패턴크기가 유지되는지에 대한 안정성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1 유연기판 위 나노 패턴의 형성

Fig. 1은 유연기판 상에 금속 라인 패턴을 형성하기 위한 Nano-Transfer Printing (n-TP) 공정의 순서도이다. 우선, 포토리소그래피(Photolithography) 공정으로 제작된 Si 마스터 패턴을 준비하였다. 그리고 마스터 패턴 상에 복제패턴 형성을 위하여 폴리머 소재를 스핀 코팅하였다. 해당 폴리머는 분자량 120 kg/mol을 갖는 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 사용하였고, 고체 상태인 PMMA를 톨루엔(Toluene) 용액과 아세톤(Acetone) 용액을 1:1로 혼합한 용액에 6wt%로 녹여 사용하였다. 코팅된 폴리머 박막에 접착성 폴리이미드(Polyimide, PI) 테이프를 부착 및 탈착하여 복제 패턴을 얻었고, 복제패턴 위, 물리적 증착공정 중 하나인 스퍼터링을 통해 Pt 금속소재를 증착하였다. 이 때, 메인 챔버 내의 기저압력은 3×10^{-6} torr 이하로 유지하였고, 고순도(99.99%) Ar가스를 주입하여 작업진공도를 5×10^{-3} Torr로 맞추어 고순도(99.999%) Pt 타겟에 DC power, 200 W를 인가하여 증착 공정을 진행하였다. PMMA 복제 패턴에 증착된 Pt를 원하는 대상 기판 위에 이동 또는 전사프린팅하기 위하여, Acetone과

Toluene을 1.5:1로 혼합한 용액에 노출시키는 용매 vapor 어닐링을 진행하였고, 어닐링된 복제패턴 위 Pt 금속 패턴을 대상 기판인 Polyethylene terephthalate (PET) 기판에 부착하여 프린팅을 진행하였다. 끝으로, 접착성 테이프를 탈착하고 함께 전사된 PMMA 복제 폴리머 패턴을 Toluene으로 제거해 줌으로써, 원하는 금속 라인패턴을 투명하고 유연한 PET기판 위에 형성하였다.

2.2 나노 패턴의 벤딩 평가 및 분석

PET기판 위 형성된 Pt 라인 패턴을 벤딩기기를 이용하여 500회 벤딩평가를 실시하였다. 그리고 난 후, SEM 분석을 실시하여 금속 패턴의 갈라짐, 끊어짐 등의 손상 또는 선폭의 변화 등의 변형이 발생하는지 살펴보았다. 특히, 위치별 손상여부를 확인하기 위하여, 패턴이 전사된 영역의 좌측, 중앙부, 그리고 우측(P.1, P.2, P.3) 총 세 부분에 대하여 주사전자현미경(SEM)을 통한 구조 분석을 하였으며, 라인 패턴의 선폭을 측정 및 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는, 유연기판 위 패턴전사 프린팅 공정을 통하여, 다양한 선폭을 갖는 고정렬성의 금속 라인 패턴을 형성하고, 형성된 금속 라인 패턴의 내구성을 벤딩 평가를 통하여 확인하였으며, 향후 유연소자로의 응용이 가능한지를 분석하였다. 구체적으로는, 유연하고 투명한 PET기판 상에 n-TP 공정을 사용하여 Pt 나노-마이크로 패턴을 형성하였고, 500회 이상의 벤딩 평가를 실시하였으며, 패턴전사된 Pt 라인패턴의 안정성에 대한 결과를 분석하였다.

Fig. 2(a)는 포토리소그래피 공정을 통하여 제작된 250 nm, 500 nm 그리고 1 μm 선폭을 갖는 Si 마스터 패턴의 SEM 이미지이다. 세 가지 마스터 패턴의 선폭 및 선간격은 모두 1:1 비율로 같고, 깊이는 250 nm로 동일하다. Si 마스터 패턴은 물리적 손상이 발생하기 전까지 거의 영구적으로 반복 사용이 가능하다. Fig. 2(b)는 해당 마

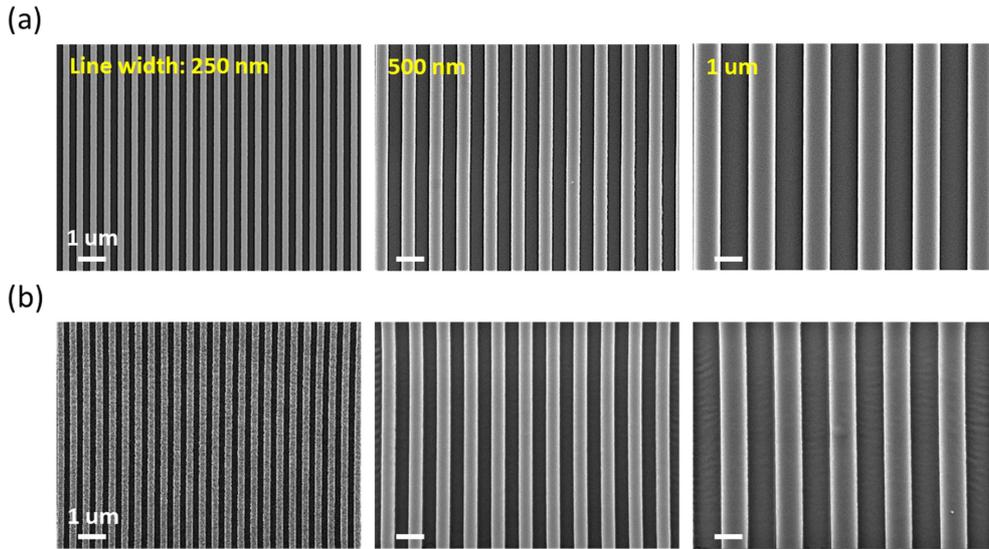


Fig. 2. SEM images of (a) Si master pattern and (b) replicated PMMA patterns for line structures with width of 250 nm, 500 nm, and 1 μm.

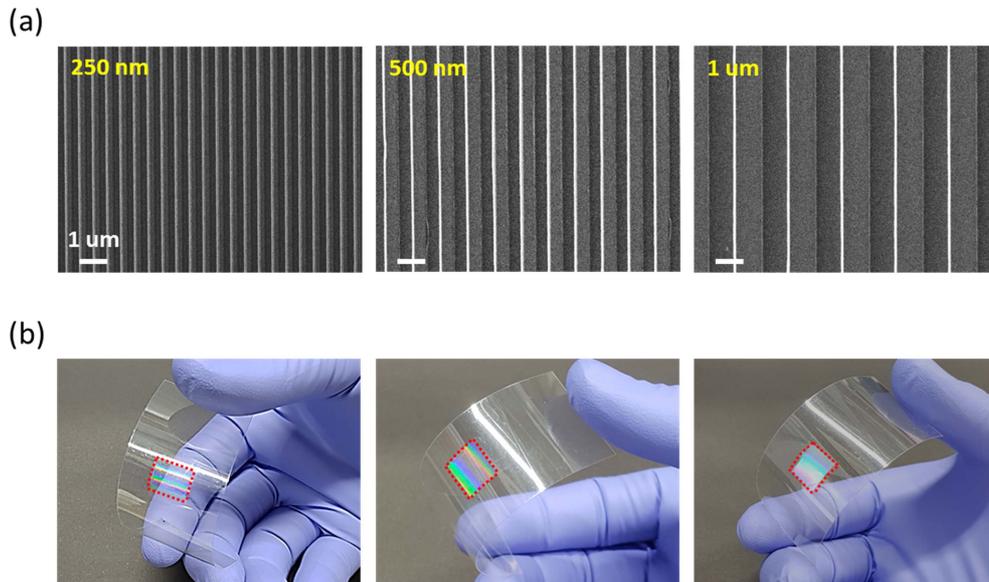


Fig. 3. (a) SEM images of replicated polymer line patterns with line-width of 250 nm, 500 nm, and 1 μm, (b) photograph images of transfer-printed Pt line patterns on transparent and flexible PET films.

스터 패턴을 사용하여 만들어진 PMMA 복제 패턴의 SEM 이미지이며, PMMA 6 wt% 용액을 사용하여 만들어졌다. 이는 마스터 패턴과 역상의 형태를 나타내고, 역상 또한 라인 형태를 갖는다. 즉, 마스터패턴의 들어간 trench 부분이 복제 패턴의 튀어나온 mesa영역이 되고, 마스터 패턴의 mesa부분이 복제 패턴의 trench영역이 된다.

Fig. 3(a)는 Fig. 2(b)의 복제 패턴 상에 금속(Pt) 재료를 스퍼터링 한 후, 나노 패턴전사 프린팅 공정을 통해 PET 필름에 프린팅 전사된 라인패턴의 SEM 분석 결과이다. 그 결과, 250 nm, 500 nm 그리고 1 μm의 선 폭을 갖는 라인 패턴이 성공적으로 형성되었음을 확인할 수 있었다. 해당 패턴은 투명하고 유연한 PET 기판에 전사되었고,

패턴이 형성된 면적은 10 × 10 mm² 이다(Fig. 3(b)).

Fig. 4는 유연기판 위 형성된, 다양한 선폭을 갖는 Pt 라인 패턴의 내구성에 대한 평가 결과이다. Fig. 4(a)는 벤딩 평가에 대한 실험 셋업 모식도로서, 필름의 양 끝을 고정시켜 밀고 당김을 반복함으로써 Pt 라인 패턴의 내구성을 평가하였다. Fig. 4(b)는 실제 벤딩기기를 이용한 벤딩에 의한 Pt 패턴의 내구성 평가에 대한 사진 이미지이다. 총 500회의 벤딩 평가를 실시하였으며, 물리적인 힘(밀고 당김)에 대한 Pt 금속 패턴의 내구성을 확인하고자 하였다. Fig. 4(c)는 벤딩 평가를 진행한 후의 SEM 분석 결과이다. 250 nm, 500 nm, 그리고 1 μm의 선폭을 갖는 Pt 라인 패턴이, 벤딩 평가 전(Fig. 3(a))과 비교하여 손상

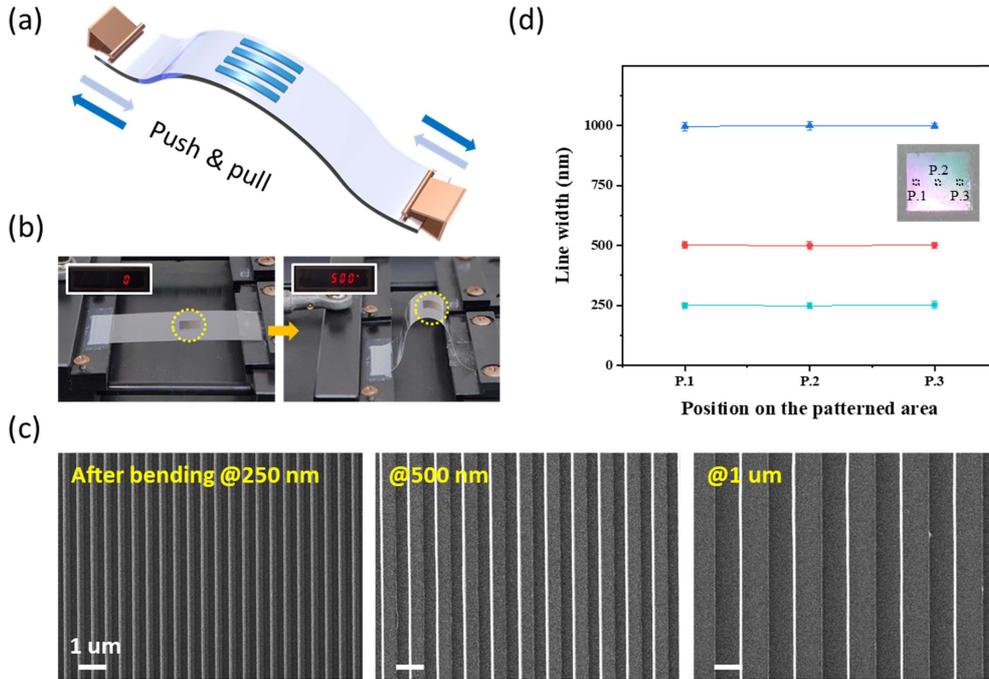


Fig. 4. (a) Schematic illustration for experimental set-up of bending test, (b) photograph images for bending test of Pt line structures, (c) SEM images of the line patterns after 500 cycles of bending test, and (d) graph for variation of line-width of Pt structures with 250 nm, 500 nm, and 1 μ m after bending test, showing excellent shape-stability.

(갈라짐 또는 끊어짐 형상) 없이 안정적으로 잘 유지됨을 확인할 수 있다. 최종적으로, 벤딩 평가 후의 패턴의 안정성을 보다 정확하게 확인하기 위하여 패턴전사 프린팅이 된 영역의 좌측(P.1), 중앙부(P.2), 우측(P.3) 부분에 대하여, SEM 이미지 상 10개의 라인에 대하여 선폭을 측정하였고, 평균값을 계산하여 패턴의 내구성 정도를 확인하였다. 그 결과, 측정 선폭의 오차는 3.5% 미만으로 매우 낮았으며, 250 nm, 500 nm, 그리고 1 μ m 선폭을 갖는 패턴 모두 변형 또는 손상이 없었다.

본 연구의 결과는, 패턴전사 프린팅을 통하여 형성된 유연기관 위의 Pt 금속 나노-마이크로 패턴에 물리적인 힘을 가하더라도 패턴의 손상 및 변형 없이 높은 내구성 또는 구조적 안정성을 갖는다는 것을 보여준다. 이러한 결과를 볼 때, 향후 Pt 금속 외에도 다양한 금속 및 각종 산화물 등의 여러가지 소재로의 후속 연구가 이루어질 필요가 있다.

4. 결 론

본 연구에서는, 투명하고 유연한 기관 위 나노 패턴 전사 프린팅 공정으로 형성된 Pt금속 라인패턴에 물리적인 힘을 가하여 나타나는 패턴 선폭의 변화를 토대로 내구성을 확인하고자 하였다. 우선, 패턴전사 프린팅 공정을 통하여 성공적으로 다양한 선폭(250 nm, 500 nm, 그리고 1 μ m)을 갖는 고정렬성의 Pt 라인 패턴을 얻을 수 있었다. 유연기관 위 패턴전사 된 Pt 라인 패턴에 대하여 500회

벤딩 평가를 진행하였고, 다양한 선폭을 갖는 Pt 라인 패턴 샘플의 각 10군데의 영역을 전자현미경으로 확인하였다. 그 결과, 벤딩 평가 전의 형상을 유지함을 확인하였을 뿐만 아니라, 패턴의 갈라짐 또는 끊어짐 없이 선폭 또한 매우 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 따라서, 패턴전사 프린팅 공정으로 형성된 고정렬 Pt 금속 라인패턴은 물리적인 힘에도 지속적인 내구성을 갖는다고 말할 수 있다. 이러한 결과를 볼 때, 패턴전사 프린팅 공정기술은 향후 차세대 유연 소자 및 배선, 인터커넥션 기술로 응용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부의 이공학개인기초연구 지원사업(NRF-2017R1D1A1B03034490), 한국세라믹기술원 세라믹전락기술개발사업(KPP17005), 과학기술정보통신부의 한국연구재단-글로벌프론티어사업(2013M3A-6B1078874) (재)하이브리드 인터페이스기반 미래소재연구단의 지원을 받아 수행된 연구임.

References

1. J. P. Colinge, C. W. Lee, A. Afzalain, N. D. Akhavan, R. Yan, I. Ferain, P. Razavi, B. O'Neill, A. Blake, M. White, A. M. Kelleher, B. McCarthy, and R. Murphy, "Nanowire transistors without junctions", *Nat. nanotechnol.*, 5, 225 (2010).

2. W. I. Park, J. M. Yoon, M. Park, J. Lee, S. K. Kim, J. W. Jeong, K. Kim, H. Y. Jeong, S. Jeon, K. S. No, J. Y. Lee, and Y. S. Jung, "Self-assembly-induced formation of high-density silicon oxide memristor nanostructures on graphene and metal electrodes", *Nano Lett.*, 12, 1235 (2012).
3. Y. Hu, L. Lin, Y. Zhang, and Z. L. Wang, "Replacing a battery by a nanogenerator with 20 V output", *Adv. Mater.*, 24, 110 (2012).
4. X. Duan, C. Niu, V. Sahi, J. Chen, J. W. Parce, S. Empe-docles, and J. L. Goldman, "High-performance thin-film transistors using semiconductor nanowires and nanoribbons", *Nature*, 425, 274 (2003).
5. S. Harrell, T. Seidel, and B. Fay, "The National Technology Roadmap for Semiconductors and SEMATECH future directions", *Microelectron Eng.*, 30, 11 (1996).
6. W. Li, and M. C. Marconi, "Extreme ultraviolet Talbot interference lithography", *Opt Express*, 23, 25532 (2015).
7. S. K. Kim, "Extreme Ultraviolet Multilayer Defect Compensation in Computational Lithography", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 16, 5415 (2016).
8. W. I. Park, K. Kim, H. I. Jang, J. W. Jeong, J. M. Kim, J. Choi, J. H. Park, and Y. S. Jung, "Directed self-assembly with sub-100 degrees Celsius processing temperature, sub-10 nanometer resolution, and sub-1 minute assembly time", *Small*, 8, 3762 (2012).
9. S. J. Jeong, J. Y. Kim, B. H. Kim, H. S. Moon, and S. O. Kim, "Directed self-assembly of block copolymers for next generation nanolithography", *Mater. Today*, 16, 468 (2013).
10. J. M. Kim, Y. J. Kim, W. I. Park, Y. H. Hur, J. W. Jeong, D. M. Sim, K. M. Baek, J. H. Lee, M. J. Kim, and Y. S. Jung, "Eliminating the Trade-Off between the Throughput and Pattern Quality of Sub-15 nm Directed Self-Assembly via Warm Solvent Annealing", *Adv. Funct. Mater.*, 25, 306 (2015).
11. Q. Xia, J. J. Yang, W. Wu, X. Li, and R. S. Williams, "Self-aligned memristor cross-point arrays fabricated with one nanoimprint lithography step", *Nano Lett.*, 10, 2909 (2010).
12. X. Liang, T. Chen, Y. S. Jung, Y. Miyamoto, G. Han, S. Cabrini, B. Ma, and D. L. Olynick, "Nanoimprint-induced molecular stacking and pattern stabilization in a solution-processed subphthalocyanine film", *ACS Nano*, 4, 2627 (2010).
13. X. Yang, S. Xiao, W. Hu, J. Hwu, R. van de Veerdonk, K. Wago, K. Lee, and D. Kuo, "Integration of nanoimprint lithography with block copolymer directed self-assembly for fabrication of a sub-20 nm template for bit-patterned media", *Nanotechnol.*, 25, 395301 (2014).
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, "High-resolution nanotransfer printing applicable to diverse surfaces via interface-targeted adhesion switching", *Nat. comm.*, 5, 5387 (2014).
15. J. W. Jeong, W. I. Park, L. M. Do, J. H. Park, T. H. Kim, G. Chae, and Y. S. Jung, "Nanotransfer printing with sub-10 nm resolution realized using directed self-assembly", *Adv. Mater.*, 24, 3526 (2012).
16. M. C. McAlpine, H. Ahmad, D. Wang, and J. R. Heath, "Highly ordered nanowire arrays on plastic substrates for ultrasensitive flexible chemical sensors", *Nat. Mater.*, 6, 379 (2007).
17. J. H. Ahn, H. Lee, and S. H. Choa, "Technology of flexible semiconductor/memory device", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 20(2), 1 (2013).
18. J. G. Seol, D. J. Lee, T. W. Kim, and B. J. Kim, "Reliability study on rolling deformation of ITO thin film on flexible substrate", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 25(1), 29 (2018).