

전사 인쇄에 의한 3차원 백금 다공성 다층구조

정승재 · 최용호 · 조정호[†]

Three-dimensional and Multilayered Structure Prepared by Area of Platinum Transfer Printing

Seung-Jae Jeong, Yong Ho Choi, and Jeong Ho Cho[†]

Abstract

A three-dimensional porous structure was fabricated by pattern transfer printing for applications of electrodes in gas sensors. To form replica patterns, solutions were mixed with acetone, toluene, heptane, and poly(methyl methacrylate). These replica patterns can also be formed on substrates such as polyimide, polydimethylsiloxane, and silicon. The wide range of line widths from 1 to 5 μm was derived from the surface grating patterns of master substrates. The cross-bar pattern with 40 layers showed a thickness of 600 nm. The area of platinum transferred patterns with different line widths was enhanced to 20 \times 25 mm, which is applicable to various electrode patterns of gas sensors.

Keywords: Gas sensors, Transfer printing, Three-dimension

1. 서 론

최근 반도체 소자의 미세화 및 고집적화가 진행됨에 따라 한정된 셀 영역 내에 보다 많은 패턴을 형성하기 위한 노력이 이루어지고 있다[1]. 이러한 미세패턴 형성 기술과 반도체 산업의 발전에 따라 각종 전자 소자를 미세한 크기로 구현하는 것이 가능해짐으로써 디스플레이 산업과 센서 기술도 발달하기 시작하였으며, 나노 기술이 접목된 가스센서, 웨어러블 센서 등의 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다[2-5].

대표적으로 사용되고 있는 미세패턴 형성 방법은 광리소그래피(photolithography) 방법으로서, 노광장치에 의한 노광, 식각 등의 공정을 포함하며 미세하고 정교한 패턴 형성이 가능하다는 장점이 있다[6,7]. 하지만 이러한 미세패턴 형성 방법은 공정 방법이 복잡하고 비용이 많이 들며 생산성이 떨어진다는 문제점이 있기 때문에 나노임프린트 리소그래피(nanoimprint

lithography), 블록공중합체(block copolymers) 자기조립(self-assemble), 나노 패턴전사 인쇄(nanotransfer printing) 등의 방법들이 꾸준히 연구되고 있다[9-13].

이러한 방법들 중에서 나노 패턴전사 인쇄 방법은 저렴한 공정 비용으로 손쉽고 빠르게 반복 인쇄를 통한 다층 적층이 가능하며 기판의 종류에 상관없이 패턴을 형성할 수 있어 응용범위가 넓다는 장점이 있다[12-14].

다공성 구조의 전극은 대표적으로 유연성에 대한 이점을 가지고 있다. 이로 인해 구조적 디자인적 측면에서 다양한 설계를 가능하게 한다. 가스센서의 경우 감지 가스의 물질에 따라 기공도를 조절하거나 형상을 조절하여 효율성을 향상시킬 수 있으며, 웨어러블 디바이스에는 유연성을 이용한 다양한 형태의 전극을 제조할 수 있다[15].

따라서 본 연구에서는 나노 패턴전사 인쇄 방법을 사용하여 다공성 polytetrafluoroethylene(PTFE) 기판에 3차원 다공성 다층구조물을 형성하고자 하였으며, 이를 통하여, 우수한 비표면적을 가진 센서 소재 제조 기술로서의 적용 가능성을 제시하였다.

2. 연구 방법

2.1 마스터 패턴 및 복제 패턴 제작

광리소그래피 공정을 통해서 Si 웨이퍼 위에 각각 1, 2, 5

한국세라믹기술원 광·전자소재부품센터(Photo & Electric Component Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology) Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Soho 101, Jinju, Gyeongsangnam-do, Korea

[†]Corresponding author: goedc@kicet.re.kr

(Received: Mar. 9, 2019, Accepted: Mar. 26, 2019)

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.

μm 의 선폭을 가지며 패턴의 간격과 깊이는 250 nm로 동일한 마스터 패턴을 Fig. 1과 같이 제작하였다. 이후 분자량 120 kg/mol의 poly(methyl methacrylate)(PMMA)를 아세톤, 톨루엔, 헵탄의 혼합용매 (부피비 4.5:4.5:1)에 2 wt% 녹여 복제 패턴을 형성하기 위한 코팅용액을 제조하였다. 제조한 용액을 준비한 마스터 패턴에 투여하고 3000 rpm으로 30초 동안 스퀴팅을 실시하였다. 접착성 캡톤 테이프(Kapton tape)로 마스터 패턴 위에 스퀴팅된 PMMA를 떼어내어 복제 패턴을 획득하였다.

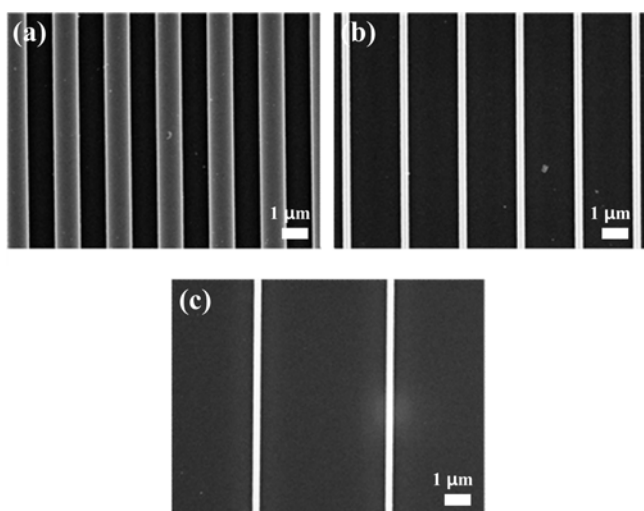


Fig. 1. SEM images of master pattern with line widths of (a) 1 μm , (b) 2 μm (c) 5 μm wafer etched by photolithography

2.2 전처리 된 PTFE 기판 위 패턴 형성 및 분석

형성된 복제 패턴의 상단 돌출부에 스퍼터링(sputtering) 공정을 통해서 Pt 소재를 증착하였다. 이 때, Pt 타겟을 사용하였으며 200 W의 전력을 3분 동안 인가하였다. 복제 패턴에 증착된 Pt 소재를 전사하기 전 Pt 소재와 PTFE 기판 소재간의 접착력을 향상시키기 위하여 전처리 공정을 진행하였다. 전처리 공정은 PTFE 기판을 Ar 가스 분위기에서 200 W의 출력으로 10초간 플라즈마 처리를 하였다. 전처리를 한 PTFE 기판은 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)를 이용하여 분석을 하였다. Pt 소재를 PTFE 기판에 전사하기 위하여 열판(hot plate) 위 챔버 내에 아세톤과 톨루엔 용액을 1:1의 부피비로 혼합하여 담고 65 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분 동안 증발되는 기체에 노출시켰다. 이후 복제 패턴을 PTFE 기판과 마주 보게 하여 프린팅을 진행하였다. 프린팅 후 잔여 PMMA는 톨루엔 용액으로 워싱(washing)을 통하여 제거해서 PTFE 기판 위에 Pt 패턴만 남게 하였다. 이러한 전체적인 공정을 도식화 한것은 Fig. 2와 같다. 기판 위에 형성된 Pt 패턴들은 Scanning Electron Microscopy(SEM)을 통하여 분석하였다.

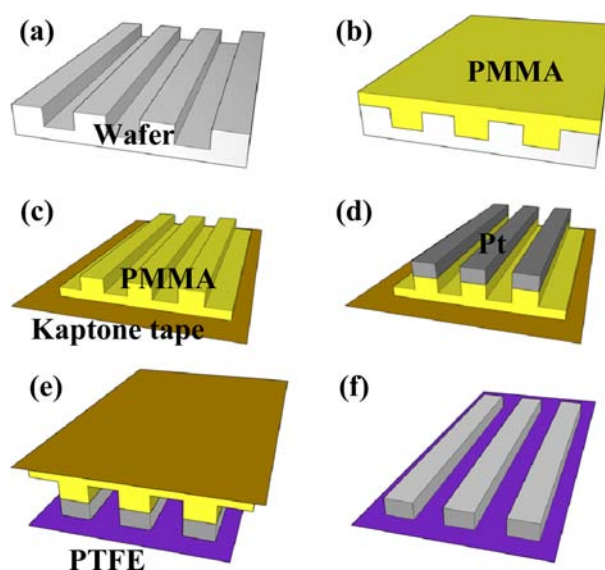


Fig. 2. Schematic of transfer printing process, (a) master patterns, (b) PMMA spin coating, (c) pattern transfer, (d) Pt sputtering on protruded PMMA, (e) pattern printing, and (f) after washing process.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에 1, 2, 5 μm 의 선폭을 가지는 전사 인쇄된 Pt 라인의 SEM 사진을 나타내었다. 라인패턴이 일정한 방향으로 끊김 없이 깨끗하게 형성되어 정밀한 품질의 패턴을 형성할 수 있음을 확인하였다. 이러한 공정은 폴리머의 Adhesion 변환 성질을 이용해 전사하기 때문에 깨끗한 패턴을 얻기 위해 프린팅 후 잔존 폴리머 제거가 필요하기 때문에 후처리 공정으로 유기용매 워싱을 이용하였다[13,15].

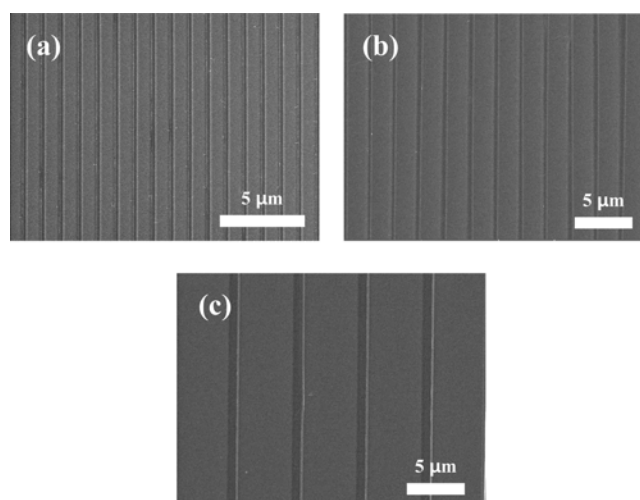


Fig. 3. SEM images of transfer-printed Pt lines with line widths of (a) 1 μm , (b) 2 μm and (c) 5 μm .

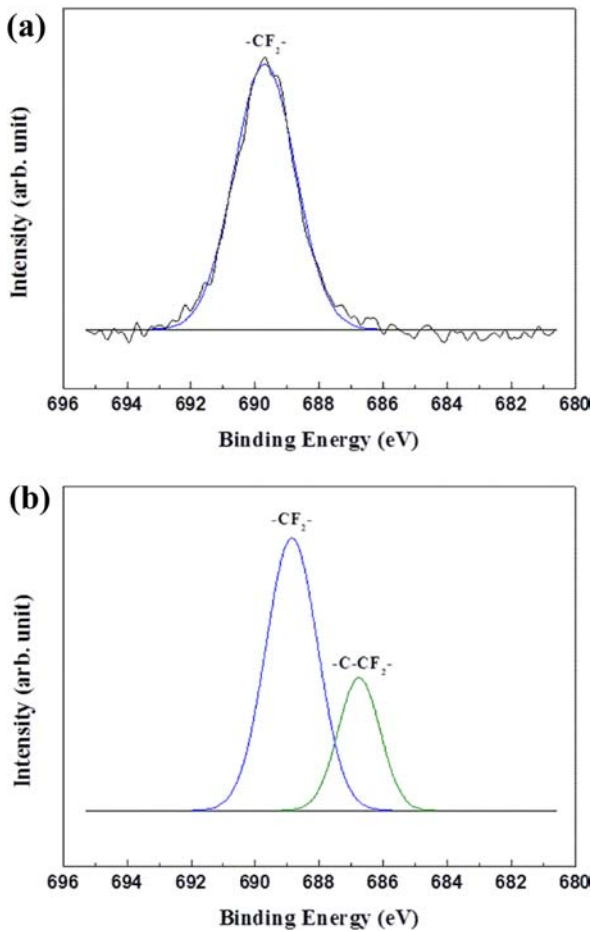


Fig. 4. XPS analysis of (a) untreated and (b) Ar plasma treated PTFE substrate.

Fig. 4는 패턴 전사 프린팅 공정 전 PTFE 기판을 전처리 전-후의 XPS 분석 결과를 나타낸 것이다.

PTFE는 기본적으로 $C-F_2$ 결합을 가지고 있는 매우 안정한 상태의 물질이기 때문에, 표면에너지가 낮아서 패턴 전사 프린팅 시 접착이 원활하게 이루어지지 않는다는 단점이 존재한다. 이를 보완하기 위해서 Ar 플라즈마 처리를 하였다. Ar 플라즈마 공정을 통하면 안정한 $C-F_2$ 결합이 끊어지고 $C-CF_2$ 결합으로 바뀌어서 표면에너지가 증가하게 된다. 이는 프린팅 공정시 패턴 물질의 부착을 원활하게 하고 프린팅 후에도 접착력을 증가시키게 된다.

Fig. 5의 (a), (b)는 라인패턴이 적층되는 방식을 도식화한 것이다. 기판에 형성된 패턴라인 위에 수직으로 교차하여 프린팅 공정을 진행하면 사각형의 기공을 가지는 구조를 만들 수 있다. 이를 반복하면 균일한 간격의 기공이 있는 3차원 구조물을 얻을 수 있다. 그 다음 Fig. 2의 (c), (d), (e)는 선폭이 1, 2, 5 μm 인 Pt 라인이 두 층으로 구성된 교차 선 구조의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 선폭의 크기에 상관없이 잘 정렬된 구조가 형성되었음을 확인할 수 있다. 특별한 화학적 처리가 없이 물리적인 프린팅 적층 방식만으로도 라인패턴으로 레이어(layer)를 구성할 수 있다. 이로 인해 단순한 직선 형태의 라인패턴뿐만 아니라 교차 각

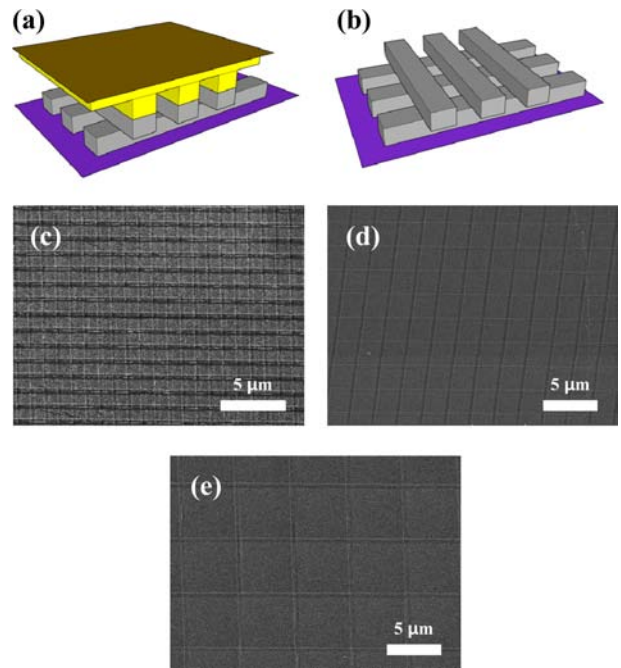


Fig. 5. Schematic of stacking transfer printing process (a) & (b) and SEM images of cross-wire structures composed of two layers of Pt lines with line widths of (c) 1 μm , (d) 2 μm and (e) 5 μm .

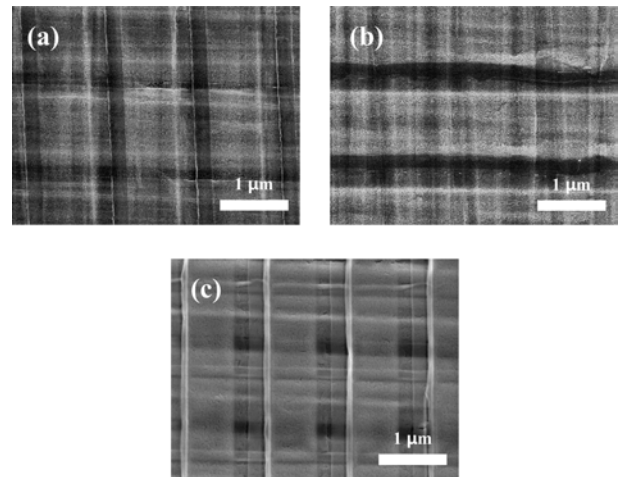


Fig. 6. SEM images of three-dimensional structures of 1 μm wide Pt lines with multilayers of (a) 10, (b) 20 and (c) 40 layers.

도를 조절하여 다양한 형태의 적층 패턴을 만들어 낼 수 있다.

Fig. 6에 10, 20, 40층의 교차 선 다층 구조를 가지는 1 μm 폭 Pt 라인의 3차원 구조 SEM 사진을 나타내었다.

각 개별의 Pt 라인의 두께는 수 nm에서 수십 nm로 얇은 두께를 가지고 있기 때문에, 구조의 안정성과 특성 발현을 위해서는 여러 층의 적층이 가능해야 하며, 형태의 유지도 필수적인 요건이다. 이에 대해 전사 인쇄로 제조한 3차원 다층구조는 이러한 조건을 만족한다고 할 수 있다.

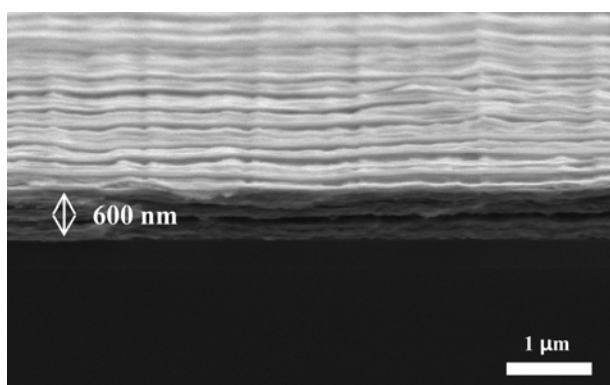


Fig. 7. Cross-sectional image of three-dimensional structure with 1 μm wide Pt wires stacked 40 layers.

Fig. 7는 $1\mu\text{m}$ 폭을 가지는 Pt 라인을 40층 적층한 3차원 구조의 파단면을 나타낸 것이다. 총 두께는 약 600 nm로 한 층의 라인패턴 두께가 약 15 nm로 매우 얇은 것을 알 수 있다. 이러한 나노 레이어가 수십 층으로 적층 되어도 구조적으로 매우 안정하다는 것을 알 수 있다. 이는 실제 응용분야에서 구조 안정성에 대한 보장을 할 수 있기 때문에 많은 분야에서 응용이 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 다공성 PTFE 기판 위에 전사 인쇄 방식으로 3차원 다공성 다층 구조물을 성공적으로 제조하였다. 다양한 굵기의 선폭을 가진 Pt 라인 패턴을 프린팅 하였으며, 이를 적층하여 사각형의 기공을 가지는 3차원 다공성 구조물을 제조하였다. Ar 전처리를 통하여 PTFE기판과 Pt 패턴과의 접착력을 상승시켜 구조물의 안정성을 향상시켰다. 이러한 3차원 다공성 다층 구조물은 비표면적이 높고 기공도가 높기 때문에 화학가스 센서의 전극으로 활용되거나, 우수한 유연성을 가지기 때문에 플렉시블 디바이스에 활용 등이 가능하리라 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 산업핵심기술개발사업 (과제번호: 10069215, 다공성 전극과 고전도성 전해질을 이용한 초소형 전기화학 가스센서 및 계측전송 기술개발)과 한국세라믹기술원 (KICET) 정책연구사업으로부터 지원 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

[1] K. W. Guarini, C. T. Black, K. R. Milkove, and R. L. Sand-

- strom, "Nanoscale patterning using self-assembled polymers for semiconductor applications", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 19, No. 6, pp. 2784-2788, 2001.
- [2] H. Jin and J. C. Sturm, "Super-high-resolution transfer printing for full-color OLED display patterning", *J. Soc. Inf. Disp.*, Vol. 18, No. 2, pp. 141-145, 2010.
- [3] F. Blais, "Review of 20 years of range sensor development", *J. Electron. Imaging*, Vol. 13, No. 1, pp. 231-240, 2004.
- [4] H. Gong, J. Q. Hu, J. H. Wang, C. H. Ong, and F. R. Zhu, "Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO", *Sens. Actuators B*, Vol. 115, No. 1, pp. 247-251, 2006.
- [5] S. Gong, W. Schwalb, Y. Wang, Y. Chen, Y. Tang, J. Si, B. Shirinzadeh, and W. Cheng, "A wearable and highly sensitive pressure sensor with ultrathin gold nanowires", *Nat. Commun.*, Vol. 5, pp. 3132(1)-3132(8), 2014.
- [6] R. H. French, R. C. Wheland, W. Qiu, M. F. Lemon, E. Zhang, J. Gordon, V. A. Petrov, V. F. Cherstkov, and N. I. Delaygina, "Novel hydrofluorocarbon polymers for use as pellicles in 157 nm semiconductor photolithography: fundamentals of transparency", *J. Fluor. Chem.*, Vol. 122, No. 1, pp. 63-80, 2003.
- [7] T. F. Scott, B. A. Kowalski, A. C. Sullivan, C. N. Bowman, and R. R. McLeod, "Two-Color Single-Photon Photoinitiation and Photoinhibition for Subdiffraction Photolithography", *Science*, Vol. 324, No. 5929, pp. 913-917, 2009.
- [8] D. Qin, Y. Xia, and G. M. Whitesides, "Soft lithography for micro- and nanoscale patterning", *Nat. Protoc.*, Vol. 5, pp. 491-502, 2010.
- [9] L. J. Guo, "Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements", *Adv. Mater.*, Vol. 19, No. 4, pp. 495-513, 2007.
- [10] T. W. Park, H. Jung, Y. R. Cho, J. W. Lee, and W. I. Park, "Pattern Formation of Highly Ordered Sub-20 nm Pt Cross-Bar on Ni Thin Film", *Korean J. Met. Mater.*, Vol. 56, No. 12, pp. 910-914, 2018.
- [11] J. Zaumseil, M. A. Meitl, J. W. P. Hsu, B. R. Acharya, K. W. Baldwin, Y. L. Loo, and J. A. Rogers, "Three-Dimensional and Multilayer Nanostructures Formed by Nanotransfer Printing", *Nano Lett.*, Vol. 3, No. 9, pp. 1223-1227, 2003.
- [12] T. W. Park and W. I. Park, "Structural Stability for Pt Line and Cross-Bar Sub-Micron Patterns", *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, Vol. 31, No. 7, pp. 510-514, 2018.
- [13] J. W. Jeong, M. M. P. Arnob, K. M. Baek, S. Y. Lee, W. C. Shih, and Y. S. Jung, "3D Cross-Point Plasmonic Nanoarchitectures Containing Dense and Regular Hot Spots for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Analysis", *Adv. Mater.*, Vol. 28, No. 39, pp. 8695-8704, 2016.
- [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. Commun.*, Vol. 5, pp. 5387(1)-5387(12), 2014.
- [15] D. J. Wales, J. Grand, V. P. Ting, R. D. Burke, K. J. Edler, C. R. Bowen, S. Mintova, and A.D. Burrows, "Gas sensing using porous materials for automotive applications", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 44, No. xx, pp. 4290-4321, 2015.