증착 각도 조절 기반 패턴전사프린팅을 통한 패턴 형상의 제어

박태완¹ · 박운익^{2,*}

¹한국세라믹기술원 전자융합본부

²부경대학교 재료공학과

Pattern Transfer Printing by Controlling the Deposition Angle to Form Various Patterns

Tae Wan Park¹ and Woon Ik Park^{2,*}

¹Electronic Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Republic of Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Pusan 48513, Republic of Korea

Abstract: The nanofabrication of modern electronic devices requires advanced nanopatterning technologies. To fabricate desirable nanodevices with excellent device performance, controlling the shape and dimension of the pattern is very important. However, to achieve more facile and faster device fabrication, with better pattern resolution, pattern-tunability, process simplicity, and cost-effectiveness, some remaining challenges still need to be resolved. In this study, we introduce a simple and practical method to generate various patterns using a nanotransfer printing (nTP) process. To obtain functional materials with diverse shapes on a polymer replica pattern, in the nTP process we controlled the angle of deposition before transfer-printing. First, we obtained three different pattern shapes with a thickness of ~ 30 nm on polymethyl methacrylate (PMMA) replica patterns. Then, the deposited functional patterns on the PMMA patterns are successfully transfer-printed onto SiO₂/Si substrates, showing line, L-shape line, and concavo-convex patterns. We observed the pattern shapes of the patterns by scanning electron microscope (SEM) and optical microscope. Moreover, we systemically analyzed how to form patterns of various shapes using one kind of master mold. We expect that this simple approach will be widely used to fabricate various useful patterns for electronic device applications.

(Received November 18, 2019; Accepted December 18, 2019)

Keywords: nanopattern, angle deposition, nanotransfer printing

1. 서 론

산업기술의 발전에 따라, 폴더블 스마트폰, 대형 태블릿 PC, 플렉서블 디스플레이 등의 다양한 전자소자 개발의 필요성이 증대되고 있으며, 그 생산기술은 더욱더 높은 기능을 요구하는 현대인의 요구에 맞춰 정밀화, 미세화, 지능화 등에 초점을 맞추어 가고 있다. 그 중, 소자의 성능을 향상시키기 위한 전자기기의 핵심 부품을 제작하는 데에 있어서, 나노-마이크로 미세패턴의 형상제어 [1-3] 및 고집적

화 [4-7], 이의 대면적화 [8-10]는 소자의 성능과 직결될 수 있는 중대한 요인으로 여겨지고 있다. 특히, 미세패턴의 선폭 및 형상에 따라 광학적인 특성, 빛의 흡수율 및 반사율 등이 달라지고, 이를 제어하는 다양한 기술이 지속적으로 개발된다면, 광전자 산업에 큰 영향을 줄 것으로 예상된다 [11-13].

하지만, 나노 소자를 제작하기 위한 나노패터닝 기술은 일반적으로 공정이 복잡하고, 공정 비용이 많이 드는 문제가 있다. 특히, 포토리소그래피 공정의 경우는 빛의 파장에 있어서 물리적인 한계를 갖고 있기 때문에, 패턴 분해능의 한계를 갖는다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근에는, 필터를 도입한 플라즈마 처리방법을 활용한 10 nm 이하의 나노패턴 3차원 수직 배향 기술[14], 액체 거품 구조를 제

- 박태완: 박사과정, 박운익: 교수

*Corresponding Author: Woon Ik Park

[Tel: +82-51-629-6355, E-mail: thane0428@pknu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

어하는 기법에서 기인한 신개념 나노패터닝 공정 [15], 아조벤젠 물질의 수직 방향 이동성을 이용한 다양한 형상의 초미세 나노구조물 형성 공정 [16] 등이 소개되었다.

본 연구에서는, 패턴전사프린팅 공정에 있어서, Si 마스터 패턴으로부터 얻어진 복제 폴리머 패턴 위에 기능성 소재를 증착할 때, 증착 각도를 조절하여 최종적으로 구현되는 패턴의 형상을 제어하고자 하였다. 먼저, 복제패턴의 돌출부가 바라보는 방향과 증착이 이루어지는 방향의 각도를 θ 로 명명하고, θ 를 조절하여 증착 후, 원하는 기판 위에 증착된 기능성 패턴을 전사 프린팅하였다. θ 는 $90^\circ \sim 180^\circ$ 범위에서 조절하였는데, 90° 에서는 라인 패턴이 형성되었고, 135° 에서는 라인 패턴에서 한 쪽이 솟아있는 알파벳 L 모양의 라인 패턴이 형성되었다. 마지막으로 θ 가 180° 일 때에는, 분리된 패턴이 아닌 모든 부분이 이어져있는 요철 모양의 필름 형태가 구현되었다. 이러한 새로운 접근법을 통한 결과는, 더욱 다양한 패턴의 형상제어를 가능하게 할 것으로 생각되며, 차세대 전자소자의 제작을 위한 공정으로 응용될 수 있을 것이다.

2. 실험 방법

2.1. 폴리머 복제 패턴 위 기능성 물질 증착

그림 1은 형상 제어된 다양한 나노패턴을 얻기 위한 개념도 및 패턴전사프린팅 (nanotransfer printing, nTP) 공정의 순서도이다. 먼저, 포토리소그래피 공정을 통하여, 트렌치 (trench) 영역의 너비가 $1\ \mu\text{m}$, 메사 (mesa) 영역의 너비가 $250\ \text{nm}$, 그리고 깊이가 $250\ \text{nm}$ 인 Si 마스터 몰드를 준비한다. 마스터 몰드 상에 복제패턴 (replica pattern)이 되기 위한 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 스핀코팅하고, 스핀코팅된 PMMA 박막을 접착성 폴리이미드 (Polyimide, PI) 필름으로 박리하여 복제 패턴을 만든다. 이 때, 박리를 통해 얻어진 PMMA 복제 패턴은 Si 마스터 몰드와 역상을 나타내므로, 돌출된 선포이 $1\ \mu\text{m}$ 이고 선 간격이 $250\ \text{nm}$ 를 나타낸다. 해당 복제 패턴 위, 물리적 증착방법 중 하나인 스퍼터링 (sputtering) 을 통해 Pt 소재를 증착한다. 증착이 이루어지는 챔버 내의 기저 압력은 $3 \times 10^{-6}\ \text{torr}$ 이하로 유지하고, 고순도 (99.99%) 아르곤 (Ar) 가스를 주입하여 작업 진공도를 $5 \times 10^{-3}\ \text{torr}$ 로

Fig. 1. Schematic diagram of the formation of various patterns by controlling the deposition angle. Various nano-/micro- structures can be created by nanotransfer printing (nTP) process, which can be greatly affected by deposition angle, resulting in the formation of well-defined various patterns.

Fig. 2. Procedure for pattern formation by solvent assisted nanotransfer printing (S-nTP) process. (a) Si master mold, (b) PMMA replica pattern, (c) Pt-deposited replica pattern, (d) Transfer-printed patterns on the SiO₂/Si substrate, and (e) PI adhesive film after nTP process. All tops are photograph images of each process. All bottoms are optical microscope (OM) images.

설정하며, 200W의 DC power를 Pt 타겟 (size: 3-inch, purity: 99.99%)에 인가함으로써 증착을 진행한다. 이 때, 복제패턴의 돌출된 부분이 바라보는 각도와 증착되는 방향의 각도를 θ 라고 가정하여, θ 를 90°부터 180°까지 조절하며 증착함으로써 다양한 형상의 패턴을 얻을 수 있다.

2.2. 패턴전사프린팅 공정을 통한 패턴 형성

PMMA 복제패턴 위 θ 를 조절 (90 ~ 180°) 하여 증착된 Pt 소재의 패턴을 SiO₂/Si 기판 상으로 전사하기 위하여, 아세톤 (acetone)과 톨루엔 (toluene)을 혼합한 용액 (acetone: toluene = 1 : 1)에 70 °C의 열을 가해 용매를 주입시키는 용매 보조 나노패턴전사프린팅 공정 (solvent-assisted nanotransfer printing, S-nTP)을 사용한다. 용매에 노출되기 전에는 접착성 PI필름에 강하게 붙어있던 PMMA가 용매에 노출되고 난 후, PMMA의 불림현상 (swelling)이 발생하는 동시에 접착성 PI필름의 접착력은 약화되어 최종적으로 SiO₂/Si 기판 상으로 전사된다. 이때, 기판 위 증착된 기능성 물질을 성공적으로 프린팅 하기 위해 압력을 가해주는데, 이는 매우 작은 힘을 적용하더라도 손쉽게 가능하다. 즉, nTP 공정 후에는 PI 접착성 필름 상의 모든 패턴은 사라지고, 증착된 Pt 소재와 PMMA 폴리머 패턴이 기판 위로 프린팅 된다. 마지막으로, 함께 전사된 PMMA 복제 패턴을 제거해 줌으로써 기판 위에는 Pt 소재의 패턴만이 남게 된다. 본 공정에서는, PMMA를 제거하기 위하여 일차적으로 톨루엔으로 세척을 하고, 최종적으로 반응성 이온 에칭 시스템 (Reactive Ion Etching, RIE)을 통하여 잔류 폴리머를 제거함으로써 기능성 패턴을 얻는다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 기능성 소재의 패턴을 형성하기 위하여 사용된 기술은 용매 보조 패턴전사프린팅 공정이다. 패턴전

사프린팅 공정 중, 폴리머 복제패턴 위 기능성 물질을 형성할 때, 증착하는 각도를 조절하는 새로운 접근을 통해 최종적으로 프린팅되는 패턴의 형상을 제어하고 다양한 모양의 패턴을 구현하는 것을 목적으로 하였다.

그림 2는 패턴전사프린팅 공정을 보다 상세하게 나타내주는 사진 및 광학현미경 (Optical Microscope, OM) 이미지이다. 마스터 패턴 (그림 2a)로부터 얻어진 PMMA 복제 폴리머 패턴 (그림 2b) 상에 Pt 소재가 증착되고 (그림 2c), 이를 SiO₂/Si 기판 위 프린팅 하였다 (그림 2d). 그림 2e와 같이, 패턴을 전사하고 난 후에는, PI 접착성 필름 상에는 아무것도 남지 않게 된다. 즉, PMMA 복제패턴은 Pt 패턴이 기판 위에 성공적으로 형성될 수 있도록 일회성으로 도움을 주는 역할을 한다.

그림 3은 다양한 형상으로 전사된 패턴의 결과로, 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM)을 통한 이미지이다. 먼저, 물리적 증착 공정 중 하나인 스퍼터링을 사용하여 θ 를 90°, 135°, 180°로 조절하여 복제패턴 위 Pt 금속소재를 형성하였다. 그리고 나서, nTP 공정을 사용하여 증착된 Pt를 SiO₂/Si 기판으로 전사하였다. 스퍼터링을 통한 증착을 진행할 때, 증착되는 소재의 입자는 직진성이 있기 때문에, 증착 각도 조절에 따라 서로 다른 형상의 패턴이 구현 가능하다. θ 가 90°일 때에는 복제패턴 위 돌출된 부분에만 국부적으로 증착된 Pt 소재가 라인 패턴으로 형성되었고 (그림 3a), θ 가 135°일 때는 알파벳 L과 유사한 한 쪽이 솟아있는 모양의 라인 패턴이 형성되었으며 (그림 3b), 180°일 때에는 분리된 라인 형상이 아닌 모든 부분이 오르락 내리락을 반복하며 연결되어 있는 요철 모양의 필름 형상이 구현되었다 (그림 3c). 즉, 그림 3의 SEM 단면 이미지와 같이, 증착 각도를 조절하는 접근법을 통해 최종적으로 구현되는 패턴의 형상을 제어할 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 볼 때, 나노패턴의 형상을 제어하여 광학적 특성, 방열 특성 등의

Fig. 3. Transfer-printed various nanostructures which depend on the angle deposition. (a) Pt line patterns, (b) L-shape Pt line patterns, and (c) concavo-convex Pt film. The cross-sectional SEM images obviously show the various structures with different shapes.

성능을 중요시하는 광전자, 전자, 에너지 소자의 전극 또는 활성층으로 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

그림 4는 형성된 패턴 및 필름을 조금 더 구체적으로 분석한 결과이다. 먼저, 상위 실험방법에서 언급한대로, 본 연구에서 사용된 마스터 몰드는 trench 길이가 1 μm , mesa 길이가 250 nm, 깊이가 250 nm인 Si 몰드이다. 따라서, 해당 몰드로 복제된 폴리머 패턴은 그와 역상으로, 돌출된 폭이 1 μm 이고 그 간격이 250 nm를 나타낸다. 이를 통해 전사된 패턴은, 기판과 맞닿은 부분을 패턴의 선 폭, 선과 선의 사이를 선 간격이라고 표현하겠다.

본 연구에서는, 증착 각도를 제어하여 다양한 형상의 패턴을 만들었는데, 복제패턴의 돌출된 방향과 증착 방향이 이루는 각도인 θ 를 90°로 설정하여 증착한 후 패턴을 전사한다면, 1 μm 선 폭을 갖고 250 nm 선 간격을 갖는 라인 패턴이 형성된다. 이와 다르게, θ 가 135°인 경우에는, PMMA 복제패턴의 상단부 뿐만 아니라 좌 또는 우측에도 함께 증착 되기 때문에, 1 $\mu\text{m} + \alpha$ 선 폭을 갖고 250 nm $-\alpha$ 선 간격을 갖는 패턴이 형성되며, 그 형상은 L 모양이 된다. 또한, θ 가 180°인 경우에는, 선 폭이 1 $\mu\text{m} + 2\alpha$ 이고 선 간격이 250 nm -2α 인 요철 모양의 필름이 형성된다 (그림 4a). 예를 들어, 증착된 두께가 50 nm라고 가정한다면, θ 가 135°인 경우에는 1.05 μm 선 폭 및 200 nm 선 간격을 갖는 L 모양의 라인 패턴, 180°인 경우에는 1.10 μm 선 폭을 갖고 간헐 공간의 간격이 100 nm인 필름이 형성되는 것이다. 따라서, 본 연구의 접근법을 활용하여 증착 두께를 조절한다면 간격이 조절된 요철 필름의 제작까지 가능할 것이다. 즉, 평면이 아닌 패턴화된 표면에 기능성 물질을 형성하고 기판 상으로 전사하는 공정을 사용하였기 때문에, 복제패턴 상에 증착각도를 조절하여 기능성 물질이 어떻게 형성되는지가 최종적으로 프린팅되는

Fig. 4. Graph for deposition angle dependency on the pattern shapes. (a) Final pattern information based on the deposition angle (θ). (b) Graph of the line width and height of the patterns, depending on the deposition angle.

형상에 직접적으로 영향을 미치게 된다. 그림 4b는, 전사된 패턴의 신뢰성을 분석하기 위하여, 본 연구에서 Pt 소재를 증착한 두께 (30 nm)와 여러 가지 증착각도 θ 에 대하여, 전사된 패턴을 10 군데씩 측정하고 선 폭 및 높이의 평균 값을 나타낸 그래프이다. 패턴의 높이는, 90°, 135°, 180°의 경우, 각각 30 nm, 280 nm, 280 nm로 관찰되었다. 반면, 선폭의 평균 값은 각각 1003 nm, 1033 nm, 1070 nm로 약간 다르게 나타났지만, 그 오차범위는 1.5% 미만을 나타내므로 전사된 패턴은 매우 균일하게 잘 프린팅 되었

다고 말할 수 있다. 이러한 결과는, 그림 4a에서 제시한 이론을 뒷받침할 수 있고, 유사한 논리를 바탕으로 더욱 다양한 형상을 갖는 패턴을 만들 수 있을 것으로 기대된다. 여기서, 우리는 하나의 template (Si 마스터 패턴)을 사용하여 3가지의 형상을 갖는 패턴을 제조할 수 있었다. 그리고, 각도를 더 섬세하게 조절한다면, 그 형상 또한 다양할 수 있다는 것을 강조하고 싶다. 그리고, trench의 종류를 다양화할 경우, 패턴의 크기와 모양을 조절이 가능하기 때문에 더욱 많은 형상을 갖는 패턴 구현이 가능하며, 반복된 nTP 공정을 진행한다면 적층된 패턴 구현 또한 가능할 것으로 판단된다. 특히, 적층된 패턴의 경우, 비표면적이 넓기 때문에, 화학적 반응을 요구하는 곳에 널리 응용될 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는, 복제패턴과 증착되는 방향이 이루는 각도를 조절하여 기능성 물질을 형성하고, 이를 타겟 기판 상에 패턴전사프린팅 공정으로 패터닝 하여 그 형상을 제어하였다. 구체적으로는, trench의 너비가 1 μm , mesa의 너비가 250 nm, 그리고 깊이가 250 nm인 마스터 몰드를 사용하여 복제패턴을 제작하고, 복제 패턴의 돌출부와 증착되는 방향의 각도 (θ)를 90° 부터 180°까지 조절하여 Pt 소재를 증착한 후, SiO₂/Si 기판 상에 프린팅하여 다양한 패턴을 형성하였다. 본 연구에서 Pt 소재를 30 nm 두께 조건으로 형성하였고, θ 를 90°로 설정하고 증착을 한 결과, 복제패턴 위 돌출된 부분에 선택적으로 증착이 이루어지기 때문에 최종적으로 1 μm 선폭을 갖는 30 nm 두께의 라인 패턴이 형성되었다. 이와 다르게 θ 가 135°일 때에는, 복제패턴의 침강부에도 증착이 이루어지므로, 약 1.03 μm 선 폭을 갖고 220 nm 선 간격을 갖는 높이가 280 nm인 L 모양의 패턴이 형성되었다. 또한, θ 가 180°일 때에는, 복제패턴의 돌출부와 침강부 모든 부분에 균일하게 증착이 이루어지므로 분리된 라인 형상이 아닌 전체가 이어져있는 1.06 μm 선 폭 및 190 nm의 선 간격을 갖는 요철 필름이 형성되었다. 즉, 하나의 마스터 몰드로부터, 각도 조절을 통한 패턴전사프린팅 공정을 통하여, 3가지의 형상 (라인, L-형 라인, 요철)의 패턴을 만들 수 있었다. 이러한 결과를 토대로, 각도를 더욱 미세하게 조절하거나, 다양한 형상의 몰드를 사용함으로써 더욱 다양한 형상을 나타내는 패턴을 만들 수 있을 것으로 생각된다. 향후, 본 접근법을 활용하여 제작된 다양한 형상의 나노/마이크로 패턴들은 다양한 소자들의 전극 및 활성층으로 응용될 것으

로 기대된다. 끝으로, 현존하는 나노패터닝 방법들은 대부분 칩 레벨 수준의 패터닝 영역에 대한 한계를 갖고 있기 때문에, 나노패터닝 분야의 가장 큰 도전 항목 중 하나인 웨이퍼 스케일 대면적화를 실현한다면, 산업분야에도 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다. 따라서, 다양한 형상의 패턴을 대면적으로 구현하는 후속 연구개발은 큰 의미가 있을 것이다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. W.-G. Bae, H. Ko, J.-Y. So, H. Yi, C.-H. Lee, D.-H. Lee, Y. Ahn, S.-H. Lee, K. Lee, J. Jun, H.-H. Kim, N. L. Jeon, W. Jung, C.-S. Song, T. Kim, Y.-C. Kim, and H. E. Jeong, *Sci. Trans. Med.* **11**, eaaw3329 (2019).
2. D. K. Oh, S. Lee, S. H. Lee, W. Lee, G. Yeon, N. Lee, K. S. Han, S. Jung, D. H. Kim, D. Y. Lee, S. H. Lee, H. J. Park, and J. G. Ok, *ACS Nano* **13**, 11194 (2019).
3. T. W. Park, H. Jung, Y.-R. Cho, J. W. Lee, and W. I. Park, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 910 (2018).
4. 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).
5. B. K. You, W. I. Park, J. M. Kim, K.-I. Pakr, H. K. Seo, J. Y. Lee, Y. S. Jung, and K. J. Lee, *ACS Nano* **8**, 9492 (2014).
6. 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).
7. H.-S. Moon, J. Y. Kim, H. M. Jin, W. J. Lee, H. J. Choi, J. H. Mun, Y. J. Choi, S. K. Cha, S. H. Kwon, and S. O. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 4343 (2014).
8. Y. C. Kim, T. J. Shin, S.-M. Hur, S. J. Kwon, and S. Y. Kim, *Sci. Adv.* **5**, eaaw3974 (2019).
9. J. W. Jeong, Y. H. Hur, H.-J. Kim, J. M. Kim, W. I. Park, M. J. Kim, B. J. Kim, and Y. S. Jung, *ACS Nano* **7**, 6747 (2013).
10. J. H. Jun, H. Song, C. Kim, I. S. Choi, Y. Jeong, and J. H. Lee, *Small* **14**, 1702145 (2018).
11. E. Yu, S. C. Kim, H. J. Lee, K. H. Oh, and M. W. Moon, *Sci. Rep.* **5**, 9362 (2015).

12. J. Kim, J. K. Koh, B. Kim, J. H. Kim, and E. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6864 (2012).
13. P. D. Bhuyan, S. K. Gupta, D. Singh, Y. Sonvane, and P. N. Gajjar, *Met. Mater. Int.* **24**, 904 (2018).
14. J. Oh, H. S. Suh, Y. Ko, Y. Nah, J. C. Lee, B. Yeom, K. Char, C. A. Ross, and J. G. Son, *Nat. Commun.* **10**, 2912 (2019).
15. J. Bae, K. Lee, S. Seo, J. G. Park, Q. Zhou, and T. Kim, *Nat. Commun.* **10**, 3209 (2019).
16. J. Choi, W. Cho, Y. S. Jung, H. S. Kang, and H.-T. Kim, *ACS Nano* **11**, 1320 (2017).