

# 미세접촉인쇄기법을 이용한 다기능성 자기조립막 제작과 전자·생물소자로의 응용

최대근<sup>†</sup>·유형균<sup>†</sup>·양승만<sup>†</sup>·조정대\*·이응숙\*\*

## Fabrication of Multi-functional Self-Assembled Monolayers by Microcontact Printing and Their Application for Electronic and Biological Devices

Dae-Geun Choi, Seung-Man Yang, Hyung Kyun Yu, Jeongdai Jo and Eungsug Lee

**Key Words:** microcontact printing(미세접촉인쇄), self-assembled monolayer(자기조립막)

### Abstract

In this work, we fabricated various 2D metallic and polymeric nanopatterns with the feature resolution of sub-micrometer scale by using the method of microcontact printing ( $\mu$  P) based on soft lithography. Silicon masters for the micromolding were made by e-beam lithography. Composite poly(dimethylsiloxane) (PDMS) molds were composed of a thin, hard layer supported by soft PDMS layer. Finally, monodisperse metal or polymer particles could be obtained in the prepared pattern for the application of electronic devices.

### 1. 서 론

지금 까지 반도체 공정에서 광식각공정 (photolithography)는 1959년 반도체가 만들어진 이후에 가장 중요한 역할을 해왔다. 현재 반도체 공정에 쓰이고 있는 광식각 기법은 많은 수의 공정을 통하여 감광제(photoresist)가 있는 웨이퍼위에 패턴을 전사시키는 방법을 이용한다. 하지만, 기존의 광식각공정은 빛의 회절과 간섭현상으로 100nm 이하의 선폭을 만들기 어렵기 때문에 해상도의 범위를 100nm 이하로 줄이기 위한 새로운 반도체 공정이 시도되고 있다. 즉, 100nm 이하의 선폭을 갖는 차세대 식각(lithography) 기술

로 이온빔(ion beam), 전자빔(E-beam), 엑스선(X-ray)를 이용한 식각기술이 현재 연구되어지고 있으나 위의 방법들은 복잡한 장비가 필요로 하고 비용이 많이 들 뿐 아니라, 공정시간이 오래 걸리고 표면이 평평하지 않은 표면에는 패턴링 (patterning) 할 수 없다는 것이 난제로 떠오르게 되었다.

최근 이를 대체할 기술들이 (소위 "soft lithography") 개발되었다. 그 중 접촉식 프린팅 (microcontacting printing), 임프린팅(imprinting), 레플리카몰딩(replica molding) 기술들이 마이크로이하의 패턴을 저렴한 비용으로 제작할 수 있는 공정으로 차세대 식각공정으로 인식되고 있다. 이 중 표면의 평탄도에 관계없이 굽은 표면에도 패턴을 전이시키는 방법으로 접촉식 프린팅 방법을 들 수 있다. 접촉식 프린팅(microcontacting printing)은 PDMS(poly(dimethylsiloxane)) 주형을 제작하고 패턴부분에 관능기(functional)를 달아 기질(substrate)위에 전이시킴으로서 몰드(mold)와

† 한국과학기술원 생명화학공학과

E-mail : smyang@mail.kaist.ac.kr

TEL : (042)869-3922 FAX : (042)869-3910

\* 한국기계연구원 첨단산업기술연구부

\*\* 한국기계연구원 지능형정밀기계연구부

똑같은 모양을 가지게 하는 기술이다. 이 공정은 마스터 제작공정과, PDMS를 이용한 몰드 제작공정, 그리고 몰드에 원하는 관능기를 붙인후, 기질 위에 전이시키고 최종적으로 식각공정, 혹은 증착공정을 통해 원하는 패턴을 얻을 수 있다. 공정에 사용되는 PDMS는 넓은 영역에 안정적으로 점착하여 평탄하지 않은 곡면에도 적용이 가능하며, 표면에너지가 몰딩(molding) 시에 접착문제가 없으며, 광학적으로 투명하여 광학장치(optical device)에 적용이 가능하며, 내구성이 강하여 반복 사용해도 파손이 되지 않는 장점이 있다.

또한 성공적으로 접촉식 프린팅이 이루어지면 몰드의 패턴이 잉크물질에 의해서 성공적으로 표면으로 전이되어 자기조립막(self-assembled monolayer)이 형성되어야 한다. 이 과정에서 잉크물질이 번짐 현상없이 원하는 패턴부분에만 전이되어야 한다. 하지만 100nm 이하의 해상도를 갖는 공정에서 자기조립막은 결함(defect)이나 용액의 확산(diffusion) 때문에 패턴이 정확하게 전사되지 않아서 식각공정이나 금속증착공정에서 resist로 쓰기에는 아직은 미흡한 점이 있다. 이에 결함을 최소화하고 패턴을 성공적으로 전이시키기 위한 자기조립막에 관한 연구가 필수적이다. 또한 자기 조립막은 접촉식프린팅 뿐만 아니라 광식각(photolithography), 전자빔식각(E-beam lithography), Dip-pen lithography 등의 에칭공정에서의 리지스터(resist)로 사용이 가능하기 때문에 이에 대한 연구가 중요한 의미를 가진다.

## 2. 연구 내용 및 실험방법

### 2.1 연구의 필요성

실제로 접촉식 프린팅 기술이 반도체 공정 및 생물 및 전자소자에 적용되기 위해서 몇 가지 문제점이 있는데 첫번째로, 몰드로 사용되어지는 PDMS의 탄성체적인(elastic) 성질 때문에 복잡한 무늬의 구조를 형성하기가 어려운데 특히 100nm 이하의 해상도에서는 이 PDMS의 변형과 뒤튐림 현상을 막는 것이 필수적이다. 이러한 변형의 원인은 PDMS 몰드가 탄성체적인 성질을 가지고

있어 가해지는 압력에 견디지 못하기 때문에 일어나는 현상들이다. 따라서, 접촉식 프린팅이 광식각공정을 대신하여 반도체 공정에 성공적으로 적용되기 위해서는 첫번째로, 몰드의 탄성체적인 성질로 인한 고해상도(high resolution)의 실현이 어려운점, 두번째로, 형성된 패턴의 구조와 정밀도, 즉 자기조립막의 결함(defect) 형성과 확산으로 인한 문제점, 세번째로 자기조립막에 의해 형성된 패턴공정이 현재 사용되어지는 반도체 공정에 사용가능한 상보성(compatibility)등의 문제점들이 해결 되어야 한다.

이에 본 연구팀은 나노패턴화된 PDMS로부터 미세접촉인쇄 기법을 이용하여 자기조립 나노패턴 박막을 제조하고 이를 이용한 정보저장 소재 및 생물기능소자의 응용가능성을 연구중이며, 마이크로이하의 고해상도를 위해 PDMS의 변형과 뒤튐림을 최소화하는 강도가 강한 h-PDMS와 PDMS의 나노 복합체 몰드를 만들고, 자기조립막의 확산(diffusion)에 의한 결함을 제어해서 고해상도의 나노패턴을 제작하는 연구를 수행중이다.

### 2.2 실험방법

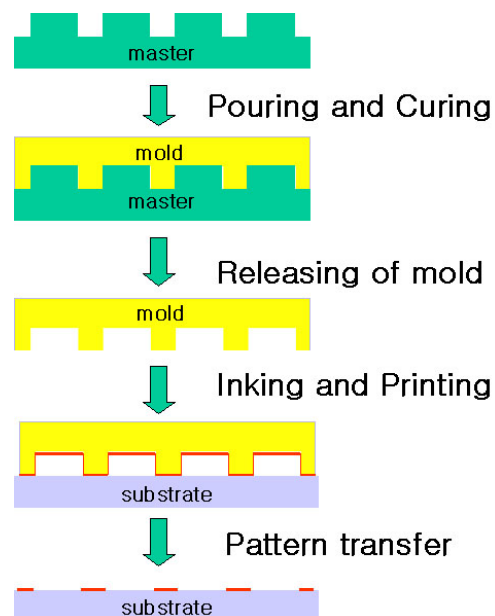


Fig.1 Experimental schemes

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 실험 방법을 보여 준다. 본 연구에서 사용된 실리콘 마스터는 전자 빔 식각에 의해서 음각(negative) 구조로 만들어졌다. 몰드의 재료로 사용된 PDMS와 h-PDMS의 재료는 다우코닝사(Dow-corning)의 Sylgard 184와 Gelest. Inc의 시약들을 사용하였다. 미세패턴이 그려진 마스터위에 몰드재료들을 넣고 60 °C에서 2시간동안 반응시켜 몰드를 제조하였다. 잉크물질로는 일반적으로 많이 사용되는 사이올(thiol) 관능기를 가지는 옥타데칸티올(Octadecanethiol(Aldrich)) 과 자기조립 특성을 보이는 유기물 및 폴리머들이 사용되었다. 기질로(substrate)로 사용된 물질은 실리콘 웨이퍼와 실리콘 웨이퍼위에 팔라듐(palladium)이나 금(gold)이 코팅된 기질을 사용하였으며 접착력을 증가시키기 위해 접착층으로 크롬(Cr)을 사용하였다. 금과 팔라듐과 같은 귀금속의 에칭을 위해 FeCl<sub>3</sub>-based 된 에칭용액을 사용하였다.

### 3. 결 과

#### 3.1 몰드의 제작

Fig. 2 는 실리콘 마스터위에 PDMS와 h-PDMS 복합체 재료를 넣고 반응시켜 만든 복합체 몰드의 구조를 보여준다. 나노기둥의 크기는 약 150nm이며 기둥 중심에서 중심까지 간격은 약 1um 이다.

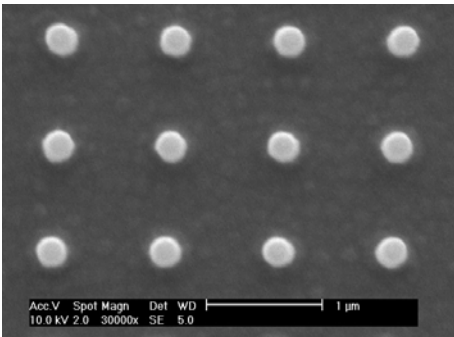


Fig.2 Positive composite mold

#### 3.2 복제몰딩에 의한 역전된 구조

Fig. 3 은 Fig.2의 양각(positive) 몰드를 사용하

여 제작된 역전된 구조(negative structure)로 약 150nm의 구멍(hole)들이 1um 간격으로 규칙적으로 배열되어 있다.

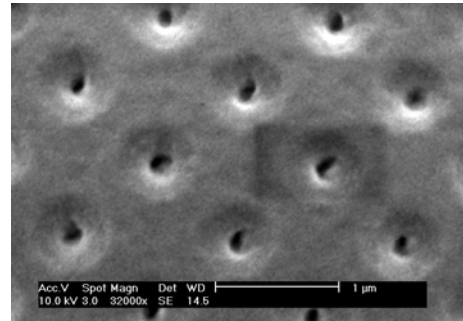


Fig.3 Negative reverse pattern

#### 3.3 자기조립막의 전이(pattern transfer)

Fig. 4는 실험에 사용된 여러 가지 잉크물질 중에서 자체적으로 자가조립(self-assembling)하여 미세구조를 가지는 블록공중합체(PS-b-PMMA)를 이용하여 패턴을 웨이퍼위에 전이시킨 것이다. 그림 4에서 보면 잉크의 확산에 의해서 패턴의 크기가 실제보다 커지고 패턴간의 간격이 좁아진 것을 알 수 있다.

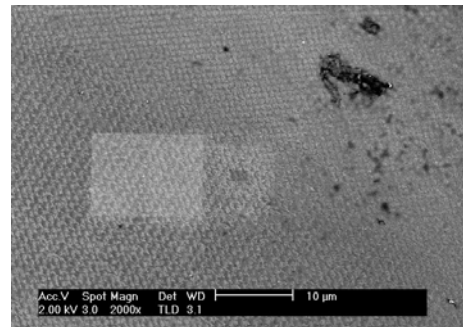


Fig.4 Ink transfer by microcontact printing

이러한 패턴을 진공하에서 고온에서 열처리(annealing)을 해주면 블록공중합체의 자가조립성으로 인하여 규칙적인 구조를 가지게 되는데, 온도를 급격히 낮추어 구조를 고정(quenching)시키고 아세트산과 반응성이온에칭(Reactive ion etching)을 해주면 Fig. 5와 같이 약 20 nm의 구멍(hole)을 가지는 패턴들을 제조할 수 있게 된다.

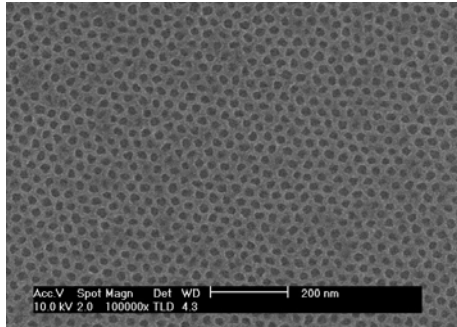


Fig.5 Polymer film with nanoholes

#### 4. 결론

본 기술의 확립시 기존의 광식각 공정을 대신하여 접촉식 프린팅 공정이 반도체 공정 및 생물 및 전자소자의 패터닝 공정에 사용되어지는데 중요한 기여를 할 수 있다고 기대된다. 또한, 마이크로 이하의 고해상도 패턴을 제조하기 위해서는 복합체 몰드의 제조와 잉크의 확산문제를 제어하는 것이 필수적이며 접촉 힘과 접촉시간 및 몰드의 설계가 중요한 요소이다. 본 연구실은 2-D 패턴(pattern) 내부에 선택적으로 단분산 금속입자, 실리카(silica), 폴리머 입자 등을 접착 혹은 성장시켜서 생물·전자소자로의 응용 가능성을 모색하고 있다. (Fig. 6)

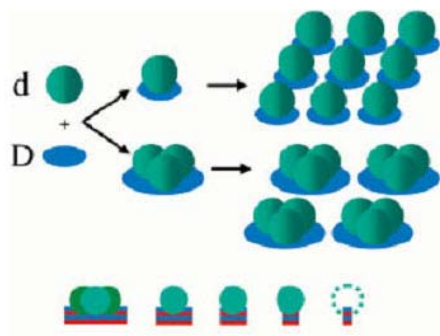


Fig. 6 D: Diameter of SAM pattern, d: Diameter of colloidal spheres (I. Lee et al., 2002, *Adv. Mat.*)

#### 감사의글

본 연구는 Brain Korea 21 프로그램과 21세기 프론티어연구개발사업인 나노메카트로닉스기술개발사업단의 연구비 지원 (M102KN010001-02K1401-00212)에 의해 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- (1) A. Kumar and G. M. Whitesides, 1993, "Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol "ink" followed by chemical etching", *Appl. Phys. Lett.* Vol, 63, No. 14, pp. 2002~2004.
- (2) H. Schmid and B. Michal, 2000, "Siloxane Polymers for High-Resolution, High -Accuracy Soft Lithography", *Macromolecules*, Vol, 33, No. 8, pp. 3042~3049.
- (3) I. Lee, H. Zheng, M. F. Rubner and P. T. Hammond, 2002, "Controlled Cluster Size in Patterned Particle Arrays via Directed Adsorption on Confined Surfaces", *Advanced Materials*, Vol, 14, No. 8, pp. 572~577.
- (4) M. Toprak, D. K. Kim, M. Mikhailova and M. Muhammed, 2002, "Patterning 2D Metallic Surfaces by Soft Lithography", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol, 705, pp. Y7.22.1~Y7.22.6.
- (5) Y. Xia and G. M. Whitesides, 1998, "Soft Lithography", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Vol, 28, pp. 153~184.
- (6) Y. Xia, J. Tien, D. Qin, and G. M. Whitesides, 1996, "Non-Photolithographic Methods for Fabrication of Elastomeric Stamps for Use in Microcontact Printing", *Langmuir*, Vol, 12, No. 16, pp. 4033~4038.