

# 고분자스탬프를 이용한 전도성나노잉크 패터닝 Conductive Nanoink patterning by Nanoimprint Lithography using polymer stamp

\*김영자<sup>1</sup>, 장환수<sup>1</sup>, 배미숙<sup>1</sup>, #이재종<sup>1</sup>

\*Y. J. Kim<sup>1</sup>, H. S. Jang<sup>1</sup>, M. S. Bae<sup>1</sup>, #J. J. Lee(jjlee@kimm.re.kr)<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 한국기계연구원 나노기계연구본부

Key words : nanoimprint lithography, patterning, conductive nanoink

## 1. 서론

일반적인 금속 패턴은 박막형태의 금속 막 위에 고분자를 코팅하여 노광 공정으로 고분자를 패터닝, 이 후 에칭 공정 거쳐 완성된다. 이는 고분자 패턴을 이용한 간접적인 패터닝 법으로 여러 단계를 거쳐야 한다. 금속이 갖는 높은 융점 때문에 금속자체의 유동성을 이용하여 직접 패터닝 하기 위해서는 융점 이상의 온도에서 공정이 이루어져야 하므로 더 많은 비용이 요구될 뿐 아니라 금속 융점 이상의 고온에 적합한 스탬프 및 스탬프의 표면처리 물질의 선택이 중요한 문제로 대두될 것이다. 이러한 문제점을 해결하고자 고체상태의 금속을 직접 패터닝하기 위한 노력이 시도되었다<sup>1,2)</sup>. 고체 박막을 연한 성질의 재료 위에 코팅하여 스탬프로 가압하여 패턴을 형성하는 방법이다. 그러나 이러한 방법은 금속 박막 하부에 존재하는 연한성질을 갖는 패드나 젤이 금속박막 패터닝 후에도 잔존한다는 문제점을 갖고 있다.

나노 기술의 발달로 크기가 매우 작은 나노 크기의 입자가 제조 가능해지면서 재료가 나노 크기가 되었을 때 나타나는 특이 현상 중 하나는 융점의 변화이다. 본 연구에 사용된 은(Ag)의 경우 벌크 형인 경우의 융점은 섭씨 960 도를 나타낸다. 그러나 입경 20nm 크기의 나노 입자 형태의 은의 경우 섭씨 150 도 이하에서도 소결이 가능해진다<sup>5)</sup>. 이러한 특이 성질은 나노 입자라는 형상 특성과 함께 금속의 직접 패터닝을 가능하게 한다. 보고된 연구자료에 의하면 나노 입자를 잉크형태로 만들어 프린터 인쇄하듯 패턴을 제조하고 있다<sup>6,8)</sup>. 그러나 아직은 공정상 한계 때문에 마이크로 크기의 패턴을 형성할 뿐 나노 크기 패턴의 형성 가능성은 보고되지 않았다. Dip-Pen lithography의 경우 나노 크기의 패턴 형성은 가능하다고 보고되어 있으나 선형으로 패턴을 그려나가는 방식이기 때문에 일정한 면적에 패턴을 만들기 위해서는 많은 시간이 소비된다. 여러 개의 pen 을 면적단위로 연결한 어레이(array)와 같은 보조장치가 장착될 경우 속도가 증가할 것이나 이러한 복잡한 구조를 만들어 사용하기 때문에 고비용이 요구된다.

반면에 나노 임프린팅 기술은 단순히 강성을 갖는 스탬프를 이용하여 패턴을 찍어내는 기술로, 기존의 광학을 이용한 패턴전사 공정의 회절 한계를 극복 할 수 있는 접촉식 패턴전사 방법으로 알려져 있다. 이는 단순한 패터닝 공정으로 저비용, 고생산성의 장점을 가지며 나노 크기의 패턴도 복제가 가능하다. 그래서 본 연구에서 은 나노 잉크의 나노 크기의 패턴 제조에 나노 임프린트 기술을 이용하고자 하다.

## 2. 본론

### 2.1. 실험재료 및 실험장비

본 실험에 사용된 은 나노 잉크의 특성은 Table 1 과 같다. 나노 크기의 은 입자가 용매에 분산되어 있는 형태로 소결되기 전에는 자일렌(Xylene)으로 제거가 가능하다. 패터닝 후 소결온도에 따라 저항특성은 달라지면 보통 130°C 에서 10 분 동안 열처리할 경우  $8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  의 저 저항 특성이 나타난다. 이는 거의 벌크형의 은과 거의 동일한 저항값이다.

Table 1. The properties of silver nanoink (Sukgyung AT. Co., Ltd.).

Contents ( wt% )	20
Viscosity ( cP )	10
Specific resistance ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$8 \times 10^{-6}$
Average particle size ( nm )	4.7

실험장비는 Fig.1 과 같이 본 연구원에서 자체 개발한 UV-imprint 장비인 ANT-4 를 이용하였다. 본 연구에서는 연한성질의 고분자를 스탬프로 사용하기 때문에 낮은 압력을 조절할 수 있는 UV 장비가 이용되었다.



Fig. 1 UV-imprint machine ANT-4 developed by KIMM.

### 2.2. 실험 방법

나노 잉크의 패터닝 방법은 Fig.2 와 같다. 나노 잉크를 실리콘기판에 스핀코팅 한 후 용매가 흡수된 PDMS(Polydimethylsiloxane) 스탬프를 나노 잉크가 코팅된 실리콘기판 위에 1bar 의 압력으로 15 분간 상온에서 가압한다. 그리고 PDMS 스탬프를 제거하여 은(Ag) 패턴을 얻는다.

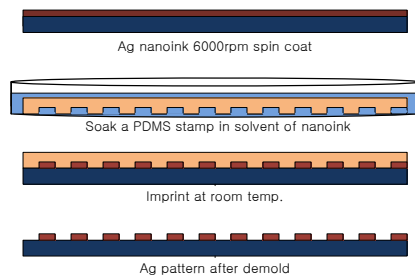


Fig. 2 Silver nanoink patterning process using a Xylene soaked PDMS stamp.

4. 결론

본 실험에 사용된 은 나노 잉크의 경우 실리콘기판 이외에도 PC(Polycarbonate)나 PES(polyethersulfone)와 같은 고분자 유연필름에도 접착성이 매우 좋다. 그런데 이러한 특성은 임프린트 공정에서 스탬프와의 탈착 특성이 좋지 못해 스탬프의 선택에 제약을 준다. 그래서 본 연구에서는 표면에너지(~21.6dyn/cm)가 낮아 나노 잉크와의 탈착(demold)이 가능한 PDMS 를 사용하였다. PDMS 는 비극성 용매를 빠르게 흡수하여 부피팽창을 일으킨다. 그러나 흡수할 용매가 없어지면 이를 다시 외부로 배출하여 원상태로 되돌아가는 성질이 있다. 이러한 성질을 이용하여 본 연구에서는 Fig.2 와 같이 용매가 흡수된 PDMS 스탬프를 이용하여 잔여층(residual layer)이 거의 없는 패턴을 형성하였다. 용매가 흡수되지 않은 PDMS 스탬프가 스핀 코팅된 나노 잉크와 만날 경우 액상의 나노 잉크 속 용매가 PDMS 스탬프로 흡수되면서 안정한 고체상태의 나노잉크 패턴이 형성된다. 그러나 이렇게 형성된 패턴은 Fig.3 (a)에서 보는 바와 같이 가압에 제대로 이루어지기 전에 고체화가 되기 때문에 많은 잔여층(residual layer)이 남는다. 이를 해결하기 위해 용매가 흡수된 PDMS 스탬프를 사용하게 되면 나노 잉크와 닿는 순간 함유된 용매가 스핀 코팅된 나노 잉크에 유동성을 부여하여 돌출된 스탬프 표면에서는 나노 잉크가 밀려나 함몰된 스탬프 패턴 내부로 이동하게 된다. 이러한 현상에 의해 잔여층이 거의 없는 패턴이 형성된다. 형성된 패턴은 Fig. 3 (b)와 Fig. 4 에서 보는 바와 같다.

본 실험에서 사용한 나노잉크의 경우 6000rpm 의 속도로 스핀 코팅되었을 때 생성된 패턴의 깊이는 50nm 이다. 이는 Fig.5(a)의 PDMS 스탬프 패턴 깊이 110nm 보다 낮다. 이는 코팅된 나노잉크 자체가 너무 적은 양이어서 패턴이 채워지지 않았기 때문이다. 그래서 스핀코팅 속도를 낮춰 나노 잉크를 30nm 두께로 코팅하였을 경우 생성된 패턴은 Fig.5 (b)와 같다. 이는 패턴의 원형인 PDMS 스탬프 형상과 같은 패턴 깊이 112nm 를 갖는다. 그러나 패턴 크기는 2%정도 감소된다. 이는 호형태의 패턴 돌출부가 가압력에 의해 눌러 평평한 형태가 되면서 나노 잉크가 밀려나는 부분이 넓어져 상대적으로 패턴 크기가 작아진 것으로 보여진다.

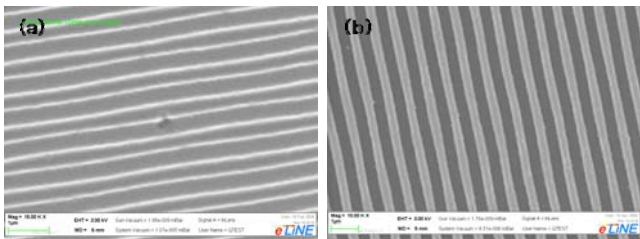


Fig. 3 SEM images of silver patterns by nanoimprint lithography using (a) a PDMS stamp without Xylene and (b) a PDMS stamp with Xylene.



Fig. 4 SEM images of the cross sectional silver patterns by nanoimprint lithography using a PDMS stamp with Xylene (a) x50000 (b) x50000.

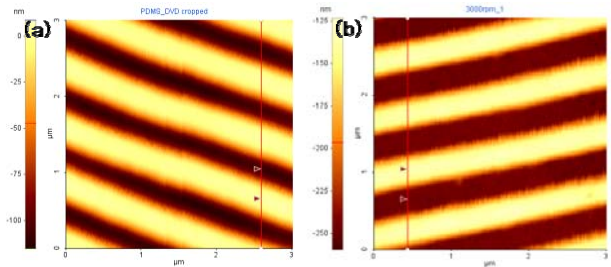


Fig. 5 AFM images of (a) PDMS stamp\_half pitch:394nm, depth:112nm (b) Silver nanoink patterns by nanoimprint lithography using a PDMS stamp with Xylene\_half pitch:387nm, depth:112nm.

후기

This research was supported by Center for Nanoscale Mechatronics & Manufacturing (CNMM) which is supported by Ministry of Science and Technology, KOREA.

참고문헌

1. Chen, H.L., Chuang, S.Y., Cheng, H.C., Lin, C. H. and Chu, T.C., "Directly patterning metal films by nanoimprint lithography with low temperature and low pressure", *Microelectronic Engineering*, **83**, 4-9, 893-896, 2006
2. Hsieh, K.C., Chen, H.L., Lin, C.H. and Lee, C. Y., "Directly patterning ferroelectric films by nanoimprint lithography with low temperature and low pressure", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, **24**, 6, 3234-3238, 2006
3. Xiuyu Wang, Zhishen Zhang, "Nano-silver paste with low roasting temperature", *IEEE. 6<sup>th</sup> International Conference on Electronic Packaging Technology*, 2005
4. Tao Wang, Xu Chen, Guo-quan Lu and Guang-Yin Lei, "Low-Temperature Sintering with Nano-Silver Paste in Die-Attached Interconnection", *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, **36**, 10, 2007
5. Kyoung-Sik Moon, Hal Dong, Radenka Maric, Suresh Pothukuchi, Andrew Hunt, Yi Li and C. P. Wong, "Thermal behavior of silver nanoparticles for low-temperature interconnect applications", *Journal of Electronic Materials*, **34**, 168-175, 2007
6. joerg Puetz, Michel A. Aegerter, "Direct gravure printing of indium tin oxide nanoparticle patterns on polymer foils", *Thin Solid Films*, 2007
7. C. Curtis, T. Rivkin, A. Miedaner, J. Alleman, J. Perkins, L. Smith, and D. Ginley, "Metallizations by Direct-Write Inkjet Printing", *National Renewable Energy Laboratory*, 2001
8. Debdulal Roy, Martin Munz, Paolo Colombi, Sanjib Bhattacharyya, Jean-Paul Salvétat, P.J. Cumpson, Marie-Louise Saboungi, "Directly writing with nanoparticles at the nanoscale using dip-pen nanolithography", *Applied Surface Science*, **254**, 1394-1398, 2007
9. Seung H. Ko, Inkyu Park, Heng Pan, Costas P. Grigoropoulos, Albert P. Pisano, Christine K. Luscombe and Jean M. J. Fechet, "Direct Nanoimprinting of Metal Nanoparticles for Nanoscale Electronics Fabrication", *Nano Letters*, **7**, 1869-1877, 2007