

## 핫 엠보싱용 접착방지막으로 사용되는 10 nm급 두께의 Teflon-like 박막의 형성 및 특성평가

차남구 · 김인권 · 박창화 · 임현우 · 박진구<sup>†</sup>  
한양대학교 마이크로바이오칩센터

### The Deposition and Characterization of 10 nm Thick Teflon-like Anti-stiction Films for the Hot Embossing

Nam-Goo Cha, In-Kwon Kim, Chang-Hwa Park, Hyung-Woo Lim and Jin-Goo Park<sup>†</sup>  
Micro Biochip Center, Hanyang University, Ansan, 426-791, South Korea

(2004년 12월 22일 받음, 2005년 2월 11일 최종수정본 받음)

**Abstract** Teflon like fluorocarbon thin films have been deposited on silicon and oxide molds as an antistiction layer for the hot embossing process by an inductively coupled plasma (ICP) chemical vapor deposition (CVD) method. The process was performed at C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> gas flow rate of 2 sccm and 30 W of plasma power as a function of substrate temperature. The thickness of film was measured by a spectroscopic ellipsometry. These films were left in a vacuum oven of 100, 200 and 300°C for a week. The change of film thickness, contact angle and adhesion and friction force was measured before and after the thermal test. No degradation of film was observed when films were treated at 100°C. The heat treatment of films at 200 and 300°C caused the reduction of contact angles and film thickness in both silicon and oxide samples. Higher adhesion and friction forces of films were also measured on films treated at higher temperatures than 100°C. No differences on film properties were found when films were deposited on either silicon or oxide. A 100 mm silicon template with 1 to 500 μm patterns was used for the hot embossing process on 4.5 μm thick PMMA spun coated silicon wafers. The antistiction layer of 10 nm was deposited on the silicon mold. No stiction or damages were found on PMMA surfaces even after 30 times of hot embossing at 200°C and 10 kN.

**Key words** nanoimprinting, hot embossing, anti-stiction layer, chemical vapor deposition, AFM/LFM.

### 1. 서 론

나노 임프린팅 리소그래피(NIL; nanoimprinting lithography)는 낮은 가격으로 대면적에 마이크로 또는 나노 구조를 손쉽게 형성할 수 있는 기술로 평가되고 있다.<sup>1)</sup> 기본적으로 나노 임프린팅 리소그래피 공정은 기계적인 변형을 기본으로 하고 있으며 나노 임프린팅 리소그래피 기술 중 하나인 핫 엠보싱(hot embossing)의 경우 폴리머가 도포된 기판과 마스터로 불리는 스템프가 가열된 상태에서 가압되는 방식으로 진행된다. 핫 엠보싱에서 성공적인 임프린팅을 위해서는 재료적 특성과 공정조건 및 계면간의 특성을 이해하는 과정이 반드시 필요하다. 재료적 특성에는 사용되는 기판 폴리머의 점도, 분자량, 체인 구조, 유리 전이 온도, 수축률 등이 있으며 공정조건에는 장비의 균질한 압력분포, 균일가열, 진공설정, 가압 방식, 파괴한계, 공정시간 등을 생각할 수 있다. 서로 다

른 이종의 물질이 접촉하므로 스템프와 폴리머의 접착 특성은 임프린팅 공정의 최종 결과를 결정하는 중요한 변수로 작용한다. 성공적인 나노 임프린팅 공정을 개발하기 위해서는 이러한 폴리머의 특성과 다른 임프린팅 변수들 간의 상관관계를 잘 이해하는 것이 중요하다.<sup>1-6)</sup>

스템프의 패턴 구조가 점차 작아지고 복잡해 질수록 핫 엠보싱 공정 후 분리과정이 더욱 중요해 진다. 스템프를 분리시키는 동안에 발생하는 폴리머의 접착현상은 복제물의 마모나 변형등의 손상을 가져오게 된다. 이런 현상은 스템프의 물리적인 손상이나 잔류 폴리머에 의한 표면 오염원으로 존재할 수 있다. 성공적인 임프린팅 결과와 스템프를 보호하기 위한 핵심 사항은 폴리머가 스템프에 붙지 않게 하는 것이다. 스템프를 보호하기 위한 방법 중 하나는 낮은 표면에너지를 가지는 접착 방지막을 스템프 표면에 형성시키는 것이다.<sup>3,4)</sup>

기존의 방식은 이러한 접착을 방지하기 위하여 표면에 SAM(self assembly monolayer)을 형성시키는 방법을 사용하고 있다. 그러나 나노급 패턴의 경우 SAM용액의 충

<sup>†</sup>E-Mail : jgpark@hanyang.ac.kr

분하지 못한 젖음성으로 인하여 용액이 미세한 패턴 사이로 들어갈 수 없어 균질한 코팅을 얻기 어렵다. 최근에 이러한 불충분한 젖음성에 기인하는 불균질한 코팅을 극복하기 위하여 Vapor 방식의 SAM이 이용되고 있다.<sup>7,8)</sup> 플라즈마를 이용하여 접착 방지막을 증착 시키는 방법의 경우 기상 방법이므로 균질한 코팅 결과를 얻을 수 있고 두께 조절이 가능하며 기존의 진공기술을 이용하여 양질의 박막 형성이 가능한 장점이 있다.<sup>9)</sup>

대량생산과 실용화를 앞두고 효과적인 접착방지막을 형성하고 이렇게 형성된 박막을 정확하게 판별할 수 있는 능력을 보유하는 것은 실제 산업에 응용하는 과정에서 수반되는 공정상 문제점을 해결하고 그 응용 범위를 효과적으로 증대시키는 효율적 방안이 된다.<sup>10)</sup>

본 연구에서는 나노급 패턴에 응용할 수 있는 10 nm 금 박막을 플라즈마를 이용하여 형성시키고 그 열적 안정성과 내구성에 대해 알아 보았다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 샘플 준비 및 실험 절차

박막 증착 실험용 시편은 Si(100) 웨이퍼와 Si 위에 TEOS(tetraethyl orthosilicate)를 이용하여 산화막을 100 nm 성장시킨 웨이퍼를 각각 20×15 mm의 직사각형 형태로 절단하여 사용하였다. 먼저 제작된 기판은 표면의 유기 오염을 제거하기 위하여 습식 세정을 실시하였다. 습식 세정 방법은 Si 기판의 경우 황산과 과수가 4:1로 혼합된 piranha 용액과 5% HF(hydrofluoric acid) 용액을 이용하여 세정하였고, TEOS 기판은 piranha 용액을 이용하여 세정하였다.<sup>9)</sup>

박막을 성장시키기 위하여 Fig. 1에서 보여주는 것과 같이 자체적으로 제작된 13.56 MHz의 ICP(inducted coupled plasma) 플라즈마 장비를 이용하였다. 박막 증착을 위한 가스로는 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>(octafluorocyclobutane) 가스를

사용하였다. 증착 조건별로 접촉각의 변화를 알아내기 위하여 Kruss G10 접촉각 측정기를 이용하였고 증착된 박막의 두께 측정은 J. A. Woollam 사의 VASE(variable angle spectroscopic ellipsometer) 엘립소미터를 이용하였으며 FESEM(field emission scanning electron microscope)을 통하여 확인되었다.

### 2.2. 열적 안정성 평가

최적조건에서 성장된 약 10 nm 두께를 가지는 Teflon-like 박막의 열적 안정성 평가를 위하여 진공오븐에서 Si 기판과 TEOS 기판을 가지고 실험해 보았다. 진공오븐의 경우 100 Torr 압력을 유지하고 온도를 100°C, 200°C, 300°C로 바꾸어 가면서 일주일 동안 매일 박막의 접촉각, 두께와 AFM/LFM(atomic force microscope/lateral force microscope)을 이용한 표면 거칠기, 접착력 및 마찰력을 측정해 보았다.

박막의 특성 평가를 위한 AFM 장비는 Veeco 사의 AutoProbe CP-Research 모델을 이용하였으며 모든 측정은 Class 100 조건의 클린룸에서 20°C, 50% 습도 조건에서 측정하였다. 측정에 사용된 팁은 Veeco 사에서 구입한 Microlever C type(Si4N<sub>4</sub>, V-shape, 0.01 N/m)을 사용하였다.<sup>10,11)</sup>

### 2.3. 핫 엠보싱 공정을 통한 신뢰성 평가

마지막으로 증착된 박막의 신뢰성 평가를 위하여 핫 엠보싱 장비(EVG, EVG520HE)를 이용하였다. 핫 엠보싱 공정을 통해 접착 방지막의 특성을 연구하였다. 실험에 사용된 스템프는 Si 위에 thermal oxide를 200 nm 성장시킨 4인치 웨이퍼를 이용하였다. 스템프는 1 μm에서 500 μm까지 다양한 패턴 선폭을 가지는 마스크를 이용하여 노광 공정을 통해 패턴을 형성시켰다. 그 후 oxide etcher(A-tech, AS1045) 장비를 이용하여 150 nm 건식 식각한 후 사용되었다. 복제물을 형성하기 위한 기판은 PMMA(polymethyl methacrylate, Microchem, 950k)를 Si 웨이퍼에 4.5 μm 두께로 스픬 코팅하여 사용하였다. 핫 엠보싱 공정은 200°C, 10 kN에서 10분 동안 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 나노 미터급 박막 형성을 위한 공정 조건 확립

자체적으로 제작한 ICP 장비의 초기 base pressure는  $5 \times 10^{-6}$  Torr로 유지되었으며 주입된 Si 기판과 TEOS 기판은 O<sub>2</sub>를 30 sccm 주입하고 100 W 파워에서 3분 동안 플라즈마를 이용하여 챔버내에서 건식세정 되었다. 건식 세정후 다시 Ar을 30 sccm 주입하고 100 W 파워에서 3분 동안 플라즈마를 이용한 표면 활성화 공정을 진행하

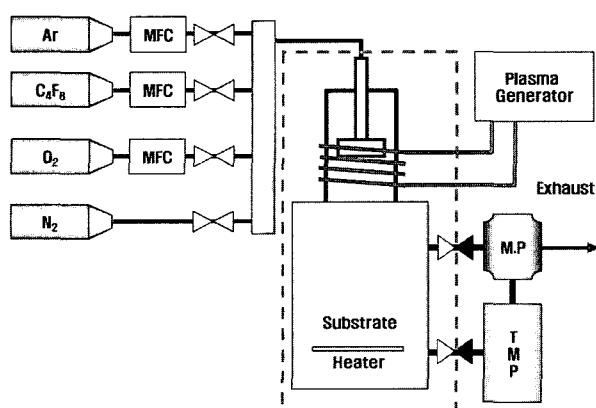


Fig. 1. Schematic illustration of ICP plasma equipment.

였다.

표면활성화 공정 후  $C_4F_8$  가스를 이용하여 Teflon-like 불화유기 박막을 증착하였다. 나노급 박막 형성을 위하여  $C_4F_8$  가스를 2 sccm 주입하면서 30 W 파워 상태에서 5 분간 증착 시켰다. 동일한 조건에서 챔버내 기판의 온도를 점차 증가 시키면서 박막의 두께를 조사해 보았다. Fig. 2(a)에서 보여주는 것과 같이 기판의 온도를 증가시킬수록 박막의 증착된 두께가 감소함을 알 수 있다. 200°C에서 5분간 증착할 경우 Si 기판의 경우 약 18 nm, TEOS 기판의 경우 16 nm의 증착 두께와 Teflon과 비슷한 110°의 접촉각을 얻을 수 있었다. 그러나 Fig. 2(b)에서 보여주듯이 200°C 이상에서는 접촉각이 감소되는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 3은  $C_4F_8$ 을 2 sccm 주입하고 30 W 파워에서 기판의 온도를 200°C로 유지한 후 10분간 증착시켰을 경우 증착된 기판의 FESEM 사진을 보여주고 있다. 사진에서 약 32 nm의 박막의 두께를 얻을 수 있었다. 이 결과는 엘립소미터를 이용해서 측정된 실험결

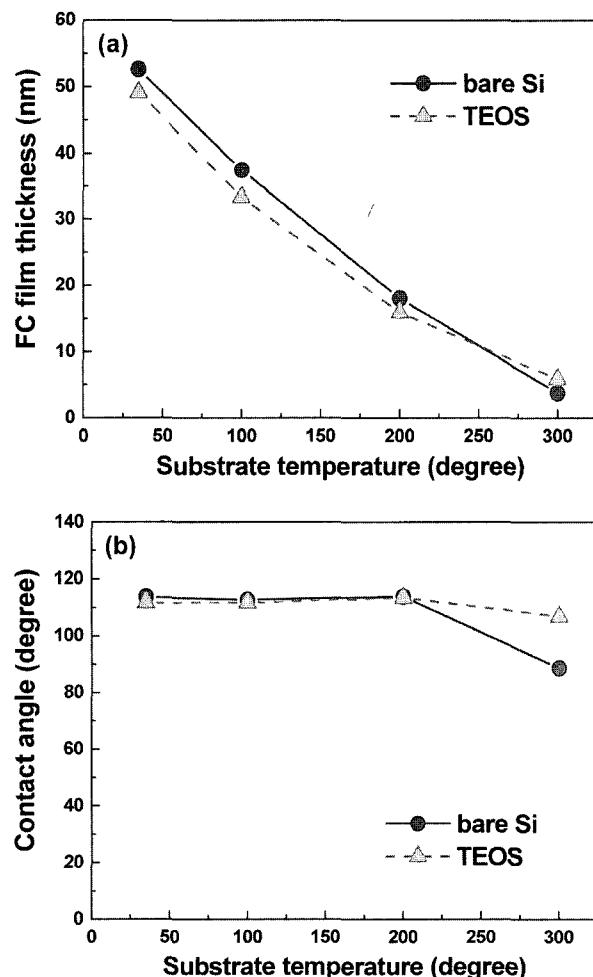


Fig. 2. The change of the (a) fluorocarbon (FC) film thickness and (b) contact angle as a function of substrate temperature.

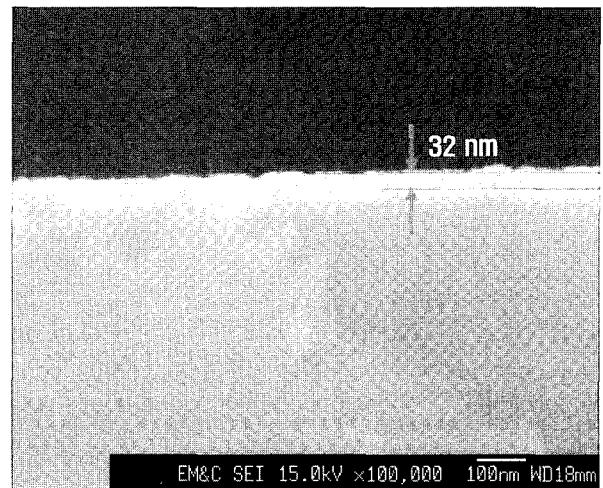


Fig. 3. Cross sectional FESEM image of deposited FC thin film on a silicon substrate.

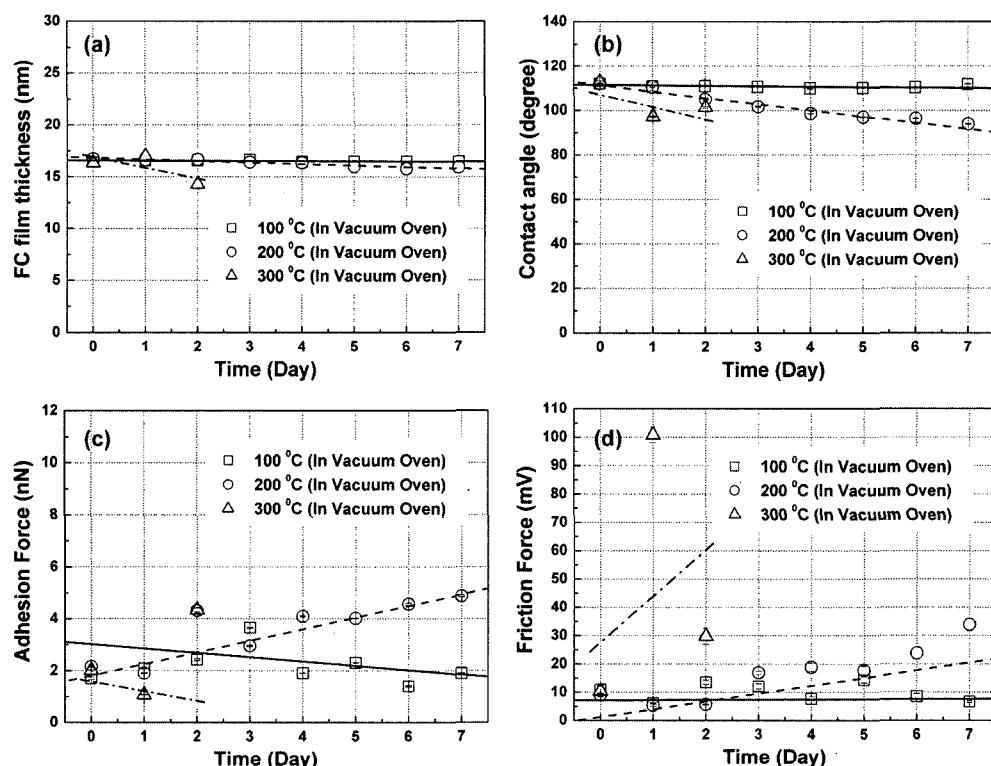
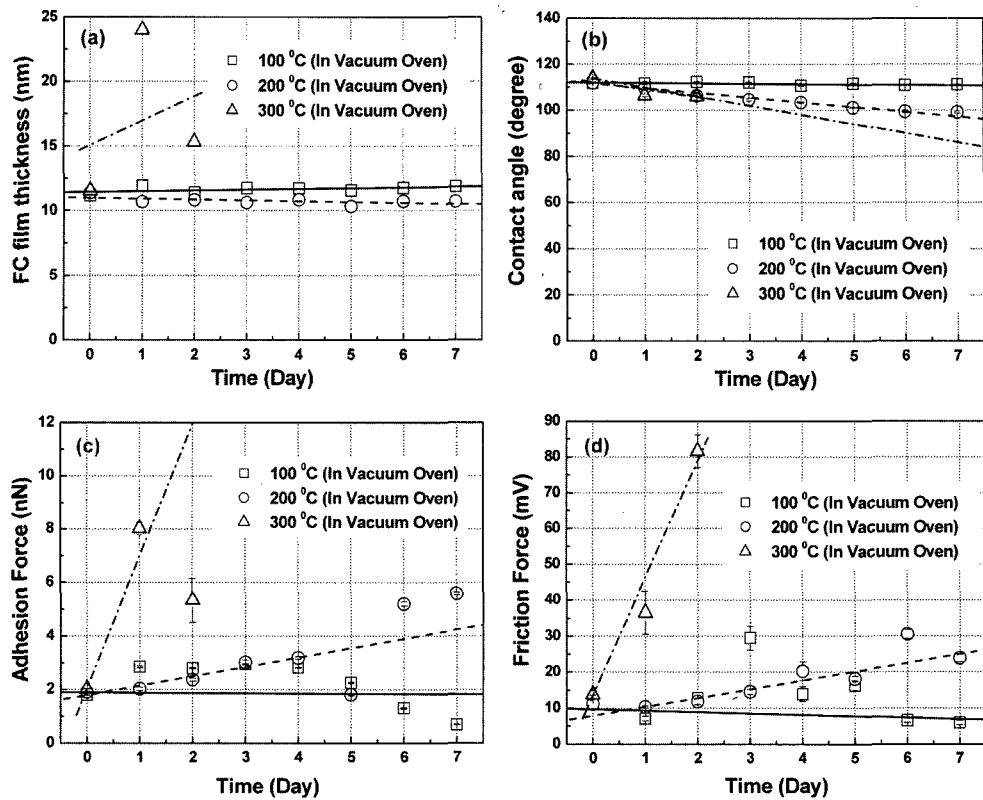
과와 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 실리콘 스템프를 구성하고 있는 두 가지 표면에 박막을 형성 시킬 두 기판 모두 나노급 박막의 형성이 가능하며 동일한 박막의 특성을 나타내었다.

### 3.2. 박막의 열적 안정성 평가

$C_4F_8$  가스를 2 sccm 주입하면서 30 W 파워로 200°C에서 3분간 증착시켜 약 10 nm 정도 Teflon-like 불화유기 박막을 형성시킨 Si 기판과 TEOS 기판을 이용하였다. Fig. 4와 5는 각각 Si 기판과 TEOS 기판위에서 증착된 박막의 두께, 접촉각, 접착력 그리고 마찰력의 시간에 따른 변화를 보여주고 있다.

Fig. 4(a)에서 Si 기판의 경우 100°C와 200°C의 경우 두께 변화가 거의 일어나지 않았고 300°C의 경우 두께 값이 큰 편차를 보이면서 변화하는 모습을 나타내었다. 접촉각 측정의 경우 모두 큰 변화를 나타내지 않았으나 높은 온도에서는 24시간 이후부터 약간의 감소를 측정하였다(Fig. 4(b)). AFM을 이용한 접착력을 측정해 본 결과 100°C의 경우 그리 큰 변화를 보이지 않았으나 200°C의 경우 완만한 증가 경향을 나타냈고 300°C의 경우 큰 폭의 증가치를 나타내었다(Fig. 4(c)). LFM을 이용한 마찰력을 측정한 결과에서도 100°C의 경우 거의 변화가 없었으나 200°C의 경우 약간씩 증가하는 모습을 나타냈고 300°C의 경우 측정치 이상으로 값이 증대되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4(d))。

TEOS 기판위의 박막의 경우에도 약간의 차이는 있으나 100°C의 경우 변화량이 거의 없고 200°C의 경우 약간씩 증가하는 형태를 보이며 마찰력의 경우 300°C에서 측정치를 완전히 벗어나는 결과를 보였다(Fig. 5). 300°C에서 박막의 성질이 급격하게 쇠퇴하는 것은 일반적으로



알려진 Teflon 박막의 사용한계 온도를 넘어 녹는점을 지났기 때문으로 생각된다.<sup>5)</sup> Si 기판의 300°C 두께 곡선에서 박막의 두께가 큰 편차를 보이는 현상은 고온에서 Teflon-like 불화유기 박막이 녹는 점을 지나 서로 뭉치거나 퍼지면서 생기는 현상으로 보이며 실제 300°C 실리콘 기판의 경우 AFM 측정시 용액과 같은 것이 측정 팁 하부에 맺히는 것을 경험할 수 있었다.

박막의 두께나 접촉각과 같은 거시적인 측정 방법은 표면의 미시적인 변화량을 알아내기 어렵지만 AFM/LFM을 이용한 미시적인 측정결과, 박막의 특성이 감퇴되는 것을 보다 정확하게 추적할 수 있었다. 전체적으로 박막의 내구성을 변화시키는 요인은 시간에 의한 영향보다는 온도에 의한 영향이 지배적이라고 생각할 수 있었으며 특히 300°C 고온에서 빠르게 박막의 성능이 감퇴되는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.3. 핫 엠보싱 장비를 이용한 박막의 내구성 평가

핫 엠보싱 공정에 사용될 스템프 재료로 thermal oxide를 약 200 nm 성장시킨 4인치 Si 기판을 이용하였다. 노광 공정을 통하여 1  $\mu\text{m}$ 부터 500  $\mu\text{m}$ 까지 다양한 선폭을 가지는 패턴을 형성하고 oxide etcher를 이용하여 150 nm 식각하여 스템프를 제작하였다. 그 후 스템프에 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>를 2 sccm 주입하고 30 W 파워에서 3분 동안 증착하여 약 10 nm 두께를 가지는 접착방지막을 형성하였다. Fig. 6은 접착 방지막이 형성된 스템프의 사진을 나타내고 있다. 이 스템프를 이용하여 PMMA가 4.5  $\mu\text{m}$  도포된 기판에 핫 엠보싱을 수행하였다. Fig. 7은 핫엠보싱 공정을 통해 제작된 복제물의 사진을 나타내고 있다. 사진에서 다양한 패턴을 가지고 있는 스템프와 동일한 형상이 4인치 웨이퍼에 성공적으로 전사된 것을 확인할 수 있었다(Fig. 7(a), (b)). 접착 방지막이 형성된 스템프를 이용하여 동일한 공정을 반복 수행한 결과 30회 동안 패

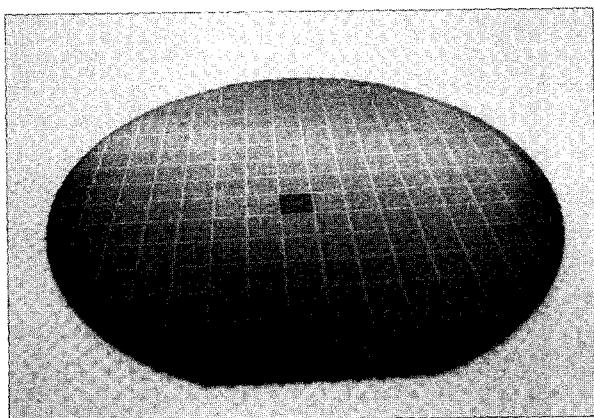
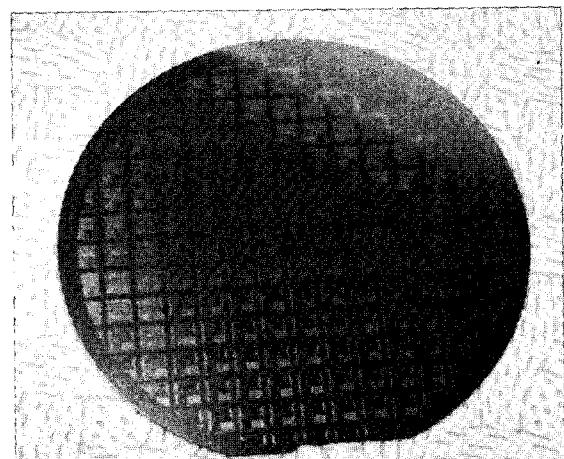


Fig. 6. Photograph of the antistiction layer coated 4 inch Si stamp for hot embossing.



(a)

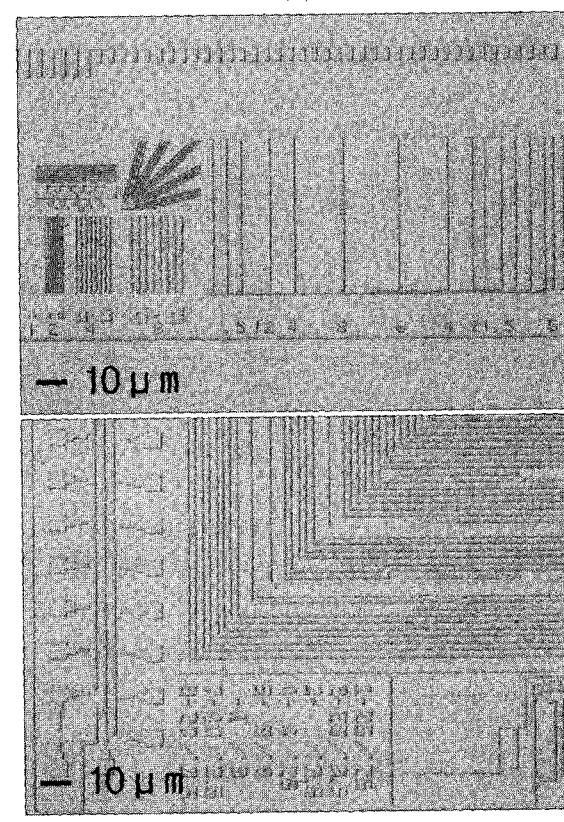


Fig. 7. (a)Photograph of imprinted result of 4.5  $\mu\text{m}$  PMM on Si wafer. (b) Microscopy images of large and dense patterns.

턴의 뜯김이 없이 스템프와 일치하는 성공적인 패턴을 얻을 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 Si와 TEOS 기판위에 약 10 nm 두께를 가지는 Teflon-like 한 박막을 형성하고 이렇게 형성

된 박막의 열적 안정성과 내구성을 평가해 보았다.  $C_4F_8$  가스와 ICP 플라즈마를 이용하여 약 10 nm 박막을 Si 기판과 TEOS 기판에 성장시키고 이 기판을 이용하여 열적 안정성 평가를 실시하였다. 두 기판에서 100°C의 경우 실험기간 동안 두께, 접촉각, 접착력 그리고 마찰력이 크게 변하지 않았다. 200°C의 경우 접촉각과 두께의 변화는 눈에 띄지 않았으나 접착력과 마찰력이 조금씩 증가함을 알 수 있었다. 300°C의 경우 이틀이 지난 후 실험 측정치를 넘는 마찰력을 나타내었으며 이를 통해 고온에서 박막의 막질이 빠르게 쇠퇴하는 것을 확인할 수 있었다. 박막의 두께나 접촉각과 같은 거시적인 측정 방법은 변화량을 알아내기 어렵지만 AFM/LFM을 이용한 미시적인 측정 결과 박막의 특성이 감퇴 되는 것을 보다 정확하게 추적할 수 있었다.

실제 공정을 통한 박막의 내구성 평가를 위하여 핫 엠보싱 공정을 수행하였다. 다양한 선폭을 가지는 4인치 실리콘 스템프를 제작하고 접착방지막을 형성시켰다. 복제물을 제작하기 위한 기판은 PMMA가 4.5  $\mu m$  두께로 코팅된 Si 기판을 이용하였다. 접착 방지막이 형성된 스템프를 이용하여 핫 엠보싱 공정을 수행한 결과 30회 동안 성공적인 패턴을 얻을 수 있었다.

### 감사의 글

이 논문은 과학기술부 21세기 프론티어연구개발사업인

'나노메카트로닉스기술개발사업단'의 지원(과제번호: 04K 1401-00213)과 2000년 한양대학교 교내연구비 지원으로 연구 되었습니다.

### 참 고 문 헌

1. Alternative Lithography, Edited by C. M. Sotomayor Torres, Kluwer Academic Publishers (2003).
2. H. Schulz, D. Lyebyedev, H. C. Scheer, K. Pfeiffer, G. Bleidiessel, G. Grutzner and J. Ahopelto, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**(6), 3582 (2000).
3. D. J. Resnick, D. P. Mancini, S. V. Sreenivasan and C. G. Willson, *Semiconductor International*, June, 71 (2002).
4. M. Beck, M. Graczyk, I. Maximov, E.-L. Sarwe, T. G. I. Ling, M. Keil and L. Montelius, *Microelectronic Engineering*, **61-62**, 441 (2002).
5. R. W. Jaszewski, H. Schift, B. Schnyder, A. Schneuwly, P. Groning, *Applied Surface Science*, **143**, 301 (1999).
6. R. W. Jaszewski, H. Schift, P. Groning and G. Margaritondo, *Microelectronic Engineering*, **35**, 381 (1997).
7. F. Schreiber, *Progress in Surface Science*, **65**, 151 (2000).
8. R. K. Smith, P. A. Lewis and P. S. Weiss, *Progress in Surface Science*, **75**, 1 (2004).
9. K. K. Lee, N. G. Cha, J. S. Kim, J. G. Park and H. J. Shin, *Thin Solid Films*, **377-378**, 727 (2000).
10. A. J. Piddock and G. C. Smith, *Wear*, **212**, 254 (1997).
11. Springer Handbook of Nanotechnology, Edited by Bhushan, Springer, 631 (2004).