

PECVD를 이용한 금속 스탬프용 점착방지막 형성과 특성 평가

차남구 · 박창화 · 조민수 · 김규채 · 박진구[†] · 정준호* · 이응숙*

한양대학교 재료화학공학부 마이크로바이오칩센터

*한국기계연구원 시공형정밀기계연구부

Fabrication and Characterization of an Antistiction Layer by PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) for Metal Stamps

Nam-Goo Cha, Chang-Hwa Park, Min-Soo Cho, Kyu-Chae Kim, Jin-Goo Park[†],
Jun-Ho Jeong* and Eung-Sug Lee*

Division of Materials and Chemical Engineering, Micro Biochip Center, Hanyang University

*Precision Machining Group, Korea Institute of Machinery & Materials

(2006년 12월 26일 접수, 2006년 3월 13일 최종수정본 접수)

Abstract Nanoimprint lithography (NIL) is a novel method of fabricating nanometer scale patterns. It is a simple process with low cost, high throughput and resolution. NIL creates patterns by mechanical deformation of an imprint resist and physical contact process. The imprint resist is typically a monomer or polymer formulation that is cured by heat or UV light during the imprinting process. Stiction between the resist and the stamp is resulted from this physical contact process. Stiction issue is more important in the stamps including narrow pattern size and wide area. Therefore, the antistiction layer coating is very effective to prevent this problem and ensure successful NIL. In this paper, an antistiction layer was deposited and characterized by PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) method for metal stamps. Deposition rates of an antistiction layer on Si and Ni substrates were in proportion to deposited time and 3.4 nm/min and 2.5 nm/min, respectively. A 50 nm thick antistiction layer showed 90% relative transmittance at 365 nm wavelength. Contact angle result showed good hydrophobicity over 105 degree. CF₂ and CF₃ peaks were founded in ATR-FTIR analysis. The thicknesses and the contact angle of a 50 nm thick antistiction film were slightly changed during chemical resistance test using acetone and sulfuric acid. To evaluate the deposited antistiction layer, a 50 nm thick film was coated on a stainless steel stamp made by wet etching process. A PMMA substrate was successfully imprinting without pattern degradations by the stainless steel stamp with an antistiction layer. The test result shows that antistiction layer coating is very effective for NIL.

Key words Nanoimprint lithography (NIL), Anti-stiction layer, PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition).

1. 서 론

나노 임프린트 리소그래피(NIL; nanoimprint lithography)는 낮은 초기 투자 비용으로 경제적이면서도 효과적으로 대면적의 나노 구조물을 제작할 수 있는 기술로 평가 받고 있으며¹⁾ 2003년 ITRS (international technology roadmap for semiconductor)에 NIL 기술이 추가되어 EUV (extreme ultraviolet) 및 ML (maskless lithography) 기술과 더불어 차세대 리소그래피 방법으로 인정받고 있다. NIL 기술은 1995년에 프린스턴 대학의 Chou 교수에 의해 hot embossing 방식으로 처음 소개 되었으며²⁾ 최근 에 단순한 패턴 형성에서 벗어나 실제 소자를 제작할 수

있는 기술로 응용 확대되어 가고 있다. 실제로 NIL 기술을 이용하여 알루미늄 통합전극,³⁾ 나노구조, 민사방지 코팅,⁴⁾ 빈도체 패턴,⁵⁾ 고밀도 저장체,⁶⁾ 폴리머 메모리,⁷⁾ 플렉시블 디스플레이,⁸⁾ 미세유체 소자,⁹⁾ 소자 연결 구조,¹⁰⁾ 양자 전자 공학,¹¹⁾ 광 도파관¹²⁾ 등 다양한 분야에서 제작 기법으로 자리잡아 가고 있으며 적용 분야도 더욱 확대 될터라 예상되어 진다.

NIL 기술은 크게 열을 이용하는 hot embossing 방식과 UV (ultraviolet)를 이용하는 cold embossing 타입으로 나눌 수 있다. 두 방식 모두 구조물이 가진된 스탬프를 이용하여 기판 위에 소켓코팅 또는 디스펜싱된 고분자 재료를 눌러 구조물을 전사시키는 기술이다. NIL 기술의 핵심은 고분자 재료를 물리적인 접촉을 통해 스탬프와 동일한 형상의 패턴을 제작하는데 있다. NIL 기

[†]E-Mail : jgpark@hanyang.ac.kr

법에 사용되는 스탬프 재료도 Si이나 quartz와 같은 세라믹 계열에서 Ni이나 스텐레스 스틸과 같은 금속과 에폭시 등을 이용한 플라스틱 계열까지 다양하게 사용되고 있다.¹³⁾ NIL 공정 중 스탬프와 고분자 재료의 서로 다른 두 물질이 물리적으로 접촉할 때 두 계면 사이에는 접착력이 발생하게 된다 (Fig. 1). 특히 패턴이 조밀해질 경우 스탬프의 종류에 상관없이 이러한 접착현상은 더욱 중요하게 된다. 이러한 접착현상을 방지하기 위하여 접착방지막이 필요하며 이러한 접착방지막을 형성시키는 방법은 사용 목적에 따라 다양하게 분류 될 수 있다. PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition)를 이용한 접착방지막 형성 방법은 반도체 진공 기술에 기반을 두고 있는 건식 방법으로 저온 공정이며 두께 조절이 가능한 장점이 있다.^{14,15)} 일반적으로 SAM (self assembly monolayer) 방식의 경우 스탬프 표면과 화학적 결합을 유도하기 위하여 스탬프 표면과 친화도가 있는 시약이 사용되어야 하고 두께조절이 용이하지 않은 단점을 가지고 있다. PECVD를 이용할 경우 표면의 상태나 종류에 관계없이 손쉽게 접착 방지막을 형성 시킬 수 있는 장점이 있으며 습식 방식에 비해 환경 오염이 적고 대면적에 균일한 코팅 결과를 얻을 수 있다.

본 논문에서는 금속 스탬프 소재에 적용 가능한 접착 방지막을 PECVD 법을 이용하여 형성시키고 그 특성을 평가해 보았다.

2. 실험 방법

접착방지막 형성 실험에 Si, Ni 및 quartz 기판이 사용되었다. Si와 Ni 기판은 박막의 특성 평가를 위해 사

용되었고 quartz 기판은 박막의 투과도 측정을 위해 사용되었다. Si 기판의 경우 황산과 과수가 4:1로 혼합된 piranha 용액과 1% HF 용액을 이용하여 세정한 후 사용하였다. Ni 기판은 Si 웨이퍼 위에 접착층으로 50 nm 두께의 Ti를 올리고 200 nm의 Ni을 sputtering 한 것을 사용하였다. Quartz 기판은 piranha 용액으로 세정하였다. 접착방지막의 형성은 13.56 MHz의 corn-type TCP (transformer coupled plasma) 소스를 장착한 PECVD (FC-CVD, Sorona, Korea) 장비를 사용하였다 (Fig. 2). 건식 세정과 활성화 공정을 위하여 O₂ 가스와 Ar 가스가 사용되었으며 박막 증착을 위한 가스로는 C₄F₈ (octafluorocyclobutane) 가스가 사용되었다. 먼저 Si 기판과 Ni 기판은 O₂ 플라즈마 세정 및 Ar 플라즈마 활성화 공정 후 증착 공정을 수행하였다. O₂ 플라즈마 세정공정과 Ar 플라즈마 활성화 공정은 각각 20 sccm, 100 mTorr, 300 W

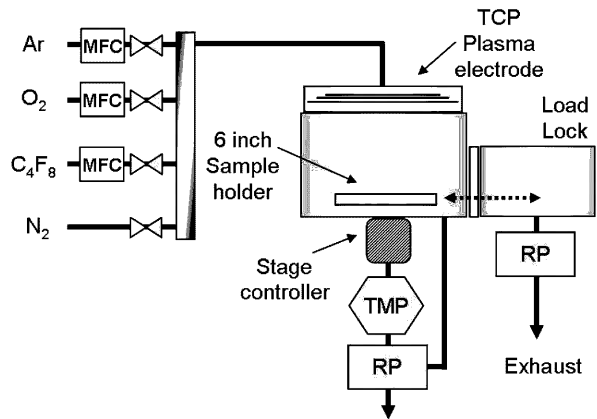


Fig. 2. A schematic diagram of the PECVD system to make an antistiction layer.

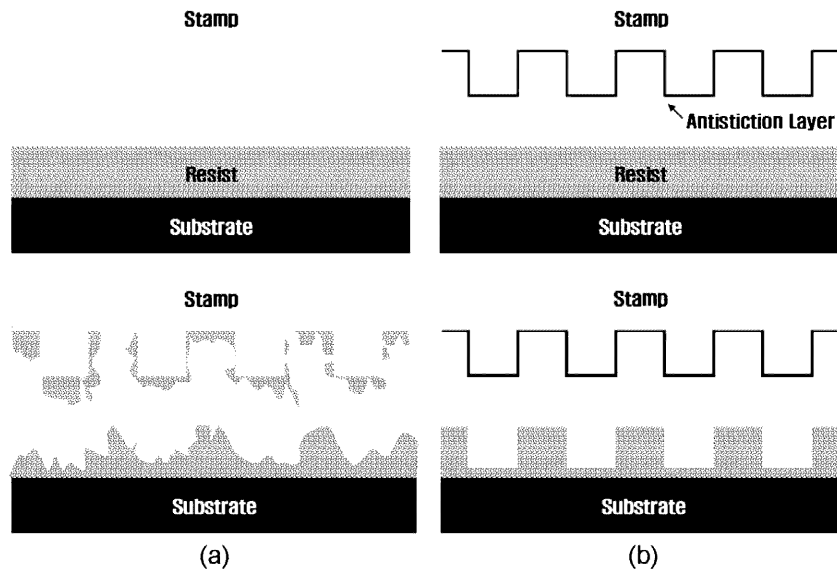


Fig. 1. Schematic illustration of NIL results (a) without and (b) with an antistiction layer.

에서 1분 동안 수행되었다. C₄F₈ 플라즈마 증착 공정은 히터 온도가 140°C, C₄F₈의 유량은 5 sccm, 공정 압력은 50 mTorr, 플라즈마 파워는 100 W에서 실험이 수행되었다. 다양한 두께의 점착방지막은 증착 시간을 조절하여 제작되었다.

점착방지막의 형성을 확인하기 위해서 접촉각 측정기 (G10, Kruss, Germany)가 사용되었으며 접촉각 측정을 위한 시약으로 초순수가 사용되었다. 접촉각 hysteresis는 captive drop method 방법을 사용하여 전진각과 후진각의 차이로 계산되었다.^{16,17} 점착 방지막의 두께와 투과도 측정은 VASE (variable angle spectroscopic ellipsometry) (Woollam, USA)를 사용하였다. 두께는 자체 소프트웨어의 Cauchy 모델을 이용하여 산출하였다.¹⁸⁻²⁰ 투과도는 입사각을 90도로 변경한 후 quartz의 투과도를 기준으로 박막이 증착된 quartz 시편의 상대 투과도를 측정하였다. 점착방지막의 화학적 성분분석을 위해 ATR-FTIR (attenuated total reflectance Fourier transform infrared) (FTS6000, Bio-Rad, USA)를 이용하여 성분을 분석하였다.^{21,22} 박막의 내화학성 실험을 위해 아세톤(100%)과 황산(98%)이 사용되었다.

점착방지막의 성능을 평가하기 위하여 스테레스 스틸 (1mm thickness, SUS304)을 이용한 금속 스탬프가 제작되었다. Fig. 3은 금속 스탬프를 제작하는 공정을 보여 주고 있다. 먼저 4인치 웨이퍼 형태로 가공된 스테레스 스틸위에 positive 감광액(AZ1518, Clariant Corporation, USA)을 스핀코팅 하였다. 감광액은 3000 rpm, 30초 동

안 스핀 코팅하여 1.5 μm의 두께를 형성하였다. 100 μm 직경의 hole pattern을 가지고 있는 마스크를 이용하여 UV Aligner(EVG620, EVG, Austria)를 이용하여 노광 한 뒤 현상되었다. 노광 후 선택적으로 홀 부위만 제거된 스테레스 스틸 기판을 염화제이철 용액(Fe₂Cl₃, Junsei, Japan)에 10분 동안 담가두어 약 10 μm의 패턴 깊이를 가지도록 제작하였다. 복제물을 제작하기 위하여 1 mm 두께의 PMMA (Sehwa Polytech, Korea) 기판을 4인치 웨이퍼 형태로 가공하여 사용하였다. 핫 엠보싱은 EVG520HE (EVG, Austria) 장비를 사용하였으며 기존 실험 조건을 바탕으로 140°C, 12.6 bar에서 10분 동안 진행한 후 상온에서 분리하였다.²³ 제작된 스탬프 및 최종 결과물의 치수를 확인하기 위하여 profiler (P1, Tencor Instruments, USA)와 현미경(L150, Nikon, Japan)이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

스테레스 스틸 스탬프를 습식 식각으로 제작할 경우 표면거칠기로 엘립소미터를 이용하여 직접 두께를 측정할 수 없었다. 따라서 스테레스 스틸 기판과 유사하고 표면이 균질한 시편을 얻기 위하여 스테퍼링된 Ni 시편을 이용하여 점착방지막의 증착률을 알아보았다. 동시에 기존에 수행된 실험과 연관성을 알아보기 위하여 Si 시편이 사용되었다. 먼저 점착방지막의 증착률을 알아보기 위하여 시간에 따른 증착 실험이 수행되었다. 실험조건으로 히터 온도는 140°C, C₄F₈의 유량은 5 sccm, 공정 압력은 50 mTorr, 플라즈마 파워는 100 W 조건에서 수행되었다. 실험결과 Si와 Ni 기판 위에서의 증착률은 약 3.4 nm/min와 2.5 nm/min로 시간에 따라 선형적으로 증가하는 것으로 나타났다 (Fig. 4).

Fig. 5는 Si와 Ni 표면 위에서 증착시간에 따른 점착

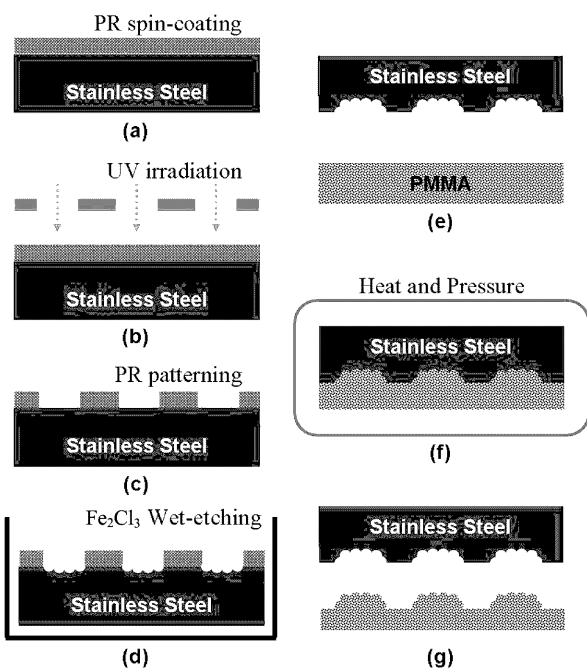


Fig. 3. Schematic process of the stamp fabrication and hot embossing.

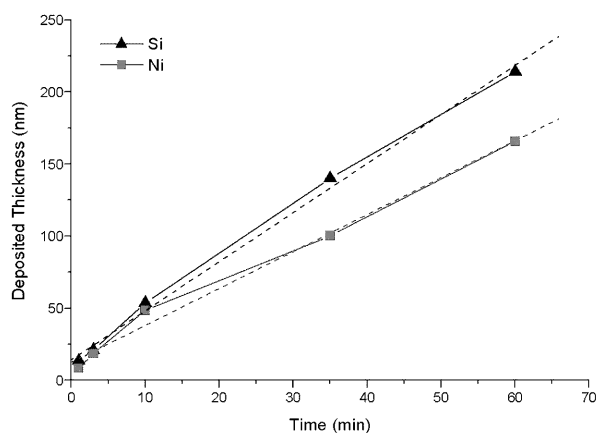


Fig. 4. The change of deposited thicknesses as a function of time. The plasma conditions were 5 sccm of C₄F₈ flow rate, 50 mTorr of working pressure, and 100 W of plasma power at 140°C.

방지막의 접촉각과 hysteresis 나타내고 있다. 접촉각 측정은 표면의 친/소수성을 확인할 수 있는 손쉬운 방법으로 점착방지막이 형성된 샘플은 기판의 종류와 증착시간에 관계없이 모두 105도 이상의 소수성 특성을 나타내었다. 표면의 화학적 균질도를 알아볼 수 있는 접촉각 hysteresis는 작은 값일수록 표면이 안정하고 균질하다는 것을 의미한다. 실험결과 1분 증착한 것을 제외하고 모두 20도 근처로 낮은 값을 나타내었다.

점착방지막의 두께에 따른 상대 투과도가 quartz 기판을 이용하여 측정되었다. Fig. 6은 quartz 기판의 투과율을 100%로 두고 측정한 상대 투과율을 나타내고 있다. 점착방지막의 두께가 증가할수록 UV 파장 영역 쪽에서 투과도가 많이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 10분 증착한 약 50 nm의 두께의 가지는 점착방지막의 경우 365 nm의 파장 영역에서 약 90%의 상대 투과율을 나타내었다.

Fig. 7(a)와 Fig. 7(b)는 ATR-FTIR을 이용하여 Si와 Ni 표면 위의 시간에 따라 성장시킨 점착방지막의 분석

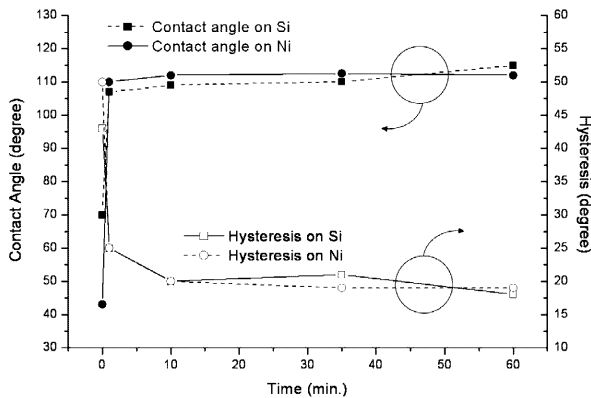


Fig. 5. Contact angles and hysteresises of antistiction layers on Si and Ni surface as a function of time.

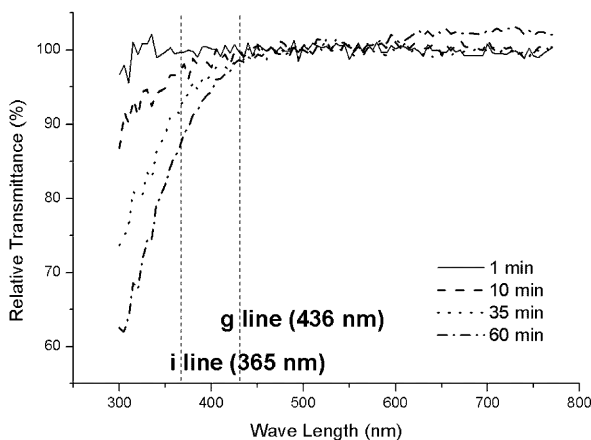


Fig. 6. Relative transmittance of antistiction layers on quartz surface as a function of wavelength.

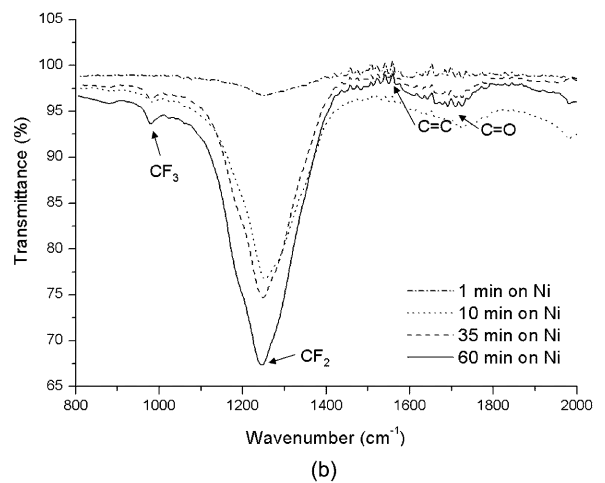
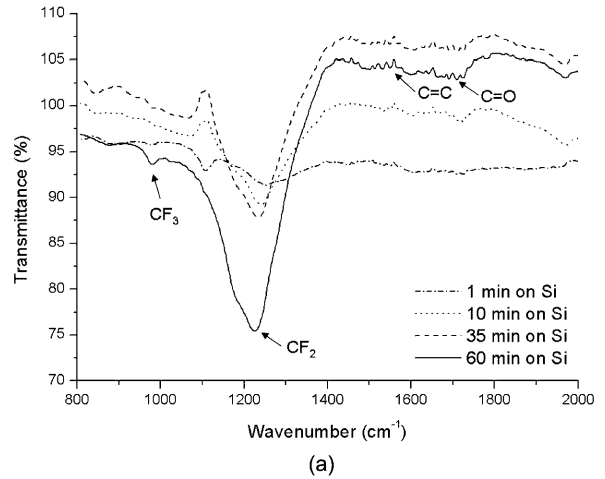


Fig. 7. ATR-FTIR spectra of the deposited films on (a) Si and (b) Ni surface.

결과를 각각 나타내고 있다. Ni의 경우는 피크들이 균일하게 잘 나타났으나 이에 반해 Si의 경우는 반사율이 낮아 측정값이 불안정하게 나타났다. 흡수와 관계되는 주요 밴드는 CF-의 경우 1090(1046~1070) cm^{-1} , 1340 cm^{-1} 로 알려져 있고 CF₂-의 경우에는 1170 cm^{-1} (symmetric)과 1220 cm^{-1} (asymmetric), CF₃-의 경우에는 982~986 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} 로 알려져 있다.^{21,22} 두 기판 위에서 모두 CF₂ (1220 cm^{-1})와 CF₃ (982 cm^{-1}) 피크가 발견되었으며 이를 통해 Si와 Ni 표면에 테플론과 유사한 박막이 존재함을 알 수 있었다.

내화학성 특성 평가 평가를 위하여 50 nm 두께의 점착방지막을 Ni 샘플에 형성시킨 후 황산과 아세트산에 30분 동안 담가 박막의 두께와 접촉각 변화를 관찰해 보았다 (Fig. 8). 두께변화의 경우 아세트산과 황산에 거의 영향을 받지 않았다. 접촉각의 경우 아세트산과 황산에 약간 감소했으나 90도 이상의 소수성을 처리시간 동안 유지하였다. 이를 통해 제작된 점착방지막이 유기용매나 강산에도 강한 저항성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

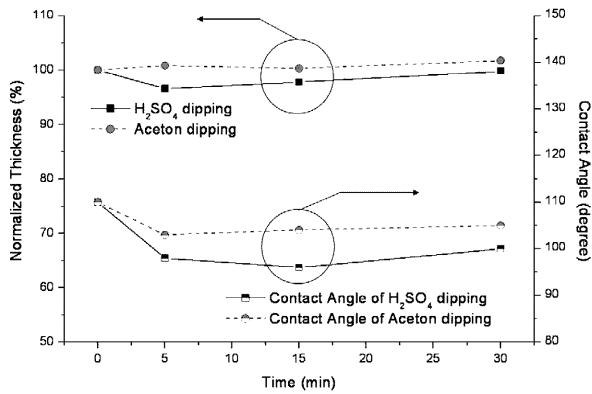
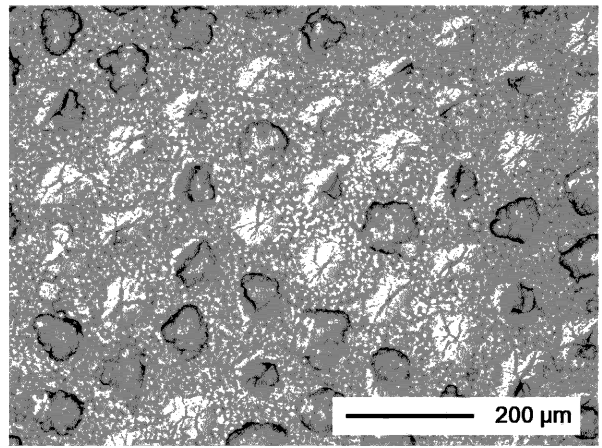


Fig. 8. The changes of FC film thicknesses and contact angles as a function of dipping time in acetone and sulfuric acid.



(a)

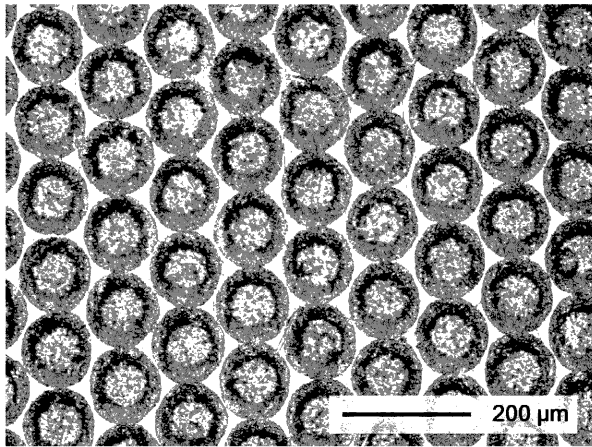
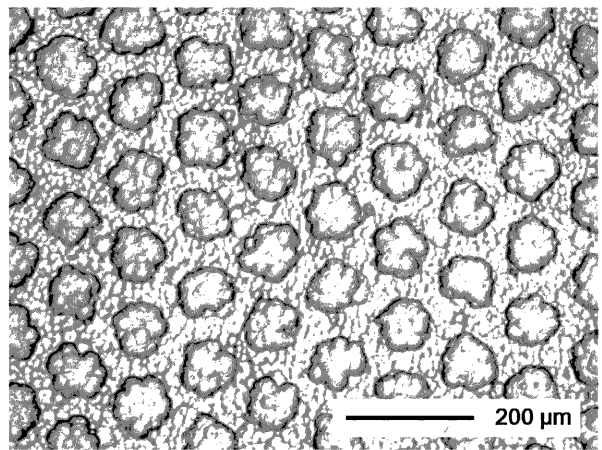


Fig. 9. Microscopy image of the fabricated stainless steel stamp.



(b)

Fig. 10. Microscopy image of imprinting results (a) without an antistiction coating and (b) with an antistiction coating which thickness was 50 nm.

점착방지막의 성능을 평가하기 위하여 스텐레스 스틸을 이용한 금속 스탬프가 제작되었다. 4인치 웨이퍼 크기로 가공된 스텐레스 스틸 기판은 반도체 공정을 통하여 패터닝된 후 염화제이철 용액을 사용하여 습식 식각되었다. Fig. 9은 제작된 금속 스탬프 패턴의 현미경 사진을 보여주고 있다. 현미경 사진에서 어둡게 보이는 부분은 염화철 용액에 의해서 식각된 부분으로 프로파일 측정 결과 약 115 μm 지름과 약 10 μm의 깊이를 가지고 있었다. 제작된 금속 스탬프와 PMMA 웨이퍼를 이용하여 핫 엠보싱 공정을 수행한 결과가 Fig. 10에 나타나 있다. Fig. 10(a)는 점착방지막을 스탬프에 적용하지 않고 핫엠보싱 공정을 수행한 결과를 보여주고 있다. 거의 모든 지역에서 패턴이 뜯어져 나와 정상적인 임프린트 결과를 얻을 수 없었다. 국부적으로 형성된 개별적인 패턴도 대부분 손상된 것을 확인할 수 있었다. Fig. 10(b)는 50 nm 두께의 점착방지막을 적용한 결과를 보여주고 있다. 점착방지막 형성 후 전 구역에서 성공적인 임프린트

결과를 얻을 수 있었다. 개별적인 패턴의 형상도 손상 없이 깨끗하게 형성됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 금속 스탬프 소재에 적용 가능한 점착방지막을 PECVD 법을 이용하여 형성시키고 그 특성을 평가해 보았다. 먼저 점착방지막의 증착률을 알아보기 위하여 시간에 따른 증착 실험이 수행되었다. 실험결과 Si 과 Ni 기판 위에서의 증착률은 약 3.4 nm/min와 2.5 nm/min로 각각 선형적으로 증가하는 것으로 나타났다. 점착막 측정 결과 증착 시간에 관계 없이 일정하게 105도 이상의 높은 소수성을 유지하였다. 박막의 hysteresis도 1분 증착한 결과를 제외하고 모두 20도 근처의 낮은 값을 나타내었다. 점착방지막의 두께에 따른 투과도를 quartz 기판을 이용하여 측정한 결과 박막의 두께가

증가할수록 UV영역에서 투과율이 감소하는 것을 확인하였다. ATR-FTIR 측정 결과 Si과 Ni 표면 모두에서 CF_2 와 CF_3 의 피크가 형성되어 있음을 확인할 수 있었고, 황산과 아세톤을 이용한 내화학성 실험을 통해 증착된 박막이 유기용매나 강산에도 강한 저항성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 절착방지막의 성능을 평가하기 위한 금속 스텝프가 스텝리스 스티를 이용하여 4인치 웨이퍼 크기로 제작되었고 제작된 금속 스텝프와 PMMA 웨이퍼를 이용하여 핫 엠보싱 공정을 수행하였다. 절착방지막을 스텝프에 적용하지 않고 핫엠보싱 공정을 수행한 결과 거의 모든 지역에서 패턴이 떨어져 나와 정상적인 인프린트 결과를 얻을 수 없었다. 그러나 50 nm 두께의 절착방지막을 적용한 결과 전 구역에서 성공적인 인프린트 결과를 얻을 수 있었으며 개별적인 패턴의 형상도 깨끗하게 형성됨을 확인하였다. 본 실험을 통하여 PECVD로 형성된 절착방지막이 금속 스텝프에도 적용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 나노메카트로닉스 기술개발사업 (과제번호: 05K1401-00215)과 교육인적자원부, 산업자원부, 노동부의 출연금으로 수행한 최우수실험실지원사업의 연구비 지원을 받아 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고 문헌

1. C. M. Sotomayor Torres, Alternative Lithography - Unleashing the Potentials of Nanotechnology, 1st ed. Kluwer Academic Publishers, chapter 1 (2003).
2. S. Y. Chou, P. R. Krauss and P. J. Renstrom, Appl. Phys. Lett., **67**, 3114 (1995).
3. H. Schiff, R. W. Jaszewski, C. David and J. Gobrecht,

- Microelectronic Engineering, **49**, 121 (1999).
4. C. David, P. Haberling, M. Schnieper, J. Sochtig and C. Zschokke, Microelectronic Engineering, **61**, 435 (2002).
5. B. J. Smith, et al, Proceedings of SPIE - Emerging Lithographic Technologies VII, **5037**, 1029 (2003).
6. S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo and L. Zhuang, J. Vac. Sci. Technol. B, **15**(6), 2897 (1997).
7. Y. Chen, Proceeding of NSF Workshop on 3D Nanomanufacturing Birmingham, AL, Jan. 5-6, 1 (2003).
8. H. Lee, S. H. Hong, K. Y. Yang and K. W. Choi, Microelectronic Engineering, **83**, 323 (2005).
9. V. Studer, A. Pepin and Y. Chen, Appl. Phys. Lett., **80**, 3614 (2002).
10. S. Y. Chou, P. R. Krauss and P. J. Renstrom, Appl. Phys. Lett., **67**, 3114 (1995).
11. I. Martini, S. Kuhn, M. Kamp, L. Worschech and A. Forchel, J. Vac. Sci. Technol. B, **18**(6), 3561 (2000).
12. S. J. Park, K. S. Cho and C. G. Choi, J. Colloidal and Interface Sci., **258**, 424 (2003).
13. N. G. Cha, C. H. Park, H. W. Lim, J. G. Park, J. H. Jeong and E. S. Lee, Kor. J. Mater. Res., **15**, 589 (2005).
14. R. W. Jaszewski, H. Schiff, B. Schnyder, A. Schneuwly, and P. Groning, Appl. Surface Sci., **143**, 301 (1999).
15. N. G. Cha, C. H. Park, M. S. Cho, J. G. Park, J. H. Jeong and E. S. Lee, Kor. J. Mater. Res., **15**, 705 (2005).
16. Adamson A. W., Physical Chemistry of Surfaces, 6th ed, John Wiley & Sons, Inc. 355 (1997).
17. Mittal, K. L., Contact Angle, Wettability and Adhesion, Vol 1, VSP BV, Netherlands 139 (1993).
18. Tompkins, H. G., A user's Guide to Ellipsometry, Academic Press, New York, chapter 3 (1993).
19. K. K. Lee, N. G. Cha, J. S. Kim, J. G. Park and H. J. Shin, Thin Solid Films, **377**, 727 (2000).
20. S. Y. Kim, J. Optical Soc. Kor., **3**, 92 (1992).
21. I. P. Vinogradov and A. Lunk, Plasma Pro. Polymer, **2**, 201 (2005).
22. I. P. Vinogradov, A. Dinkelmann and A. Lunk, Surf. Coatings Tech., **174**, 509 (2003).
23. N. G. Cha, C. H. Park, H. W. Lim and J. G. Park, J. Kor. Phys. Soc., **47**, 530 (2005).