

## 무기고분자의 나노임프린트법에 의한 세라믹 선형 패턴의 제조

박준홍 · 팜안투앙 · 이재종\* · 김동표†

충남대학교 공과대학 공업화학과, \*한국기계연구소 나노공정장비연구센터  
(2006년 5월 24일 접수, 2006년 8월 29일 채택)

### Fabrication of Ceramic Line Pattern by UV-Nanoimprint Lithography of Inorganic Polymers

Jun-Hong Park, Tuan Anh Pham, Jae-jong Lee\*, and Dong-Pyo Kim†

Department of Fine Chemical Engineering, Chungnam National University,  
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*Nano-Mechanical Systems Technology, Korea Institute of Machinery & Materials,  
171 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received May 24, 2006; accepted August 29, 2006)

**초록 :** 액상의 고분자 전구체 polyvinylsilazane(PVS) 혹은 allylhydridopolycarbosilane(AHPCS)를 실리콘 기판 위에 스핀 코팅한 다음, DVD 마스터로부터 제조된 polydimethylsiloxane(PDMS) 몰드를 이용한 자외선 나노임프린트법으로 나노 크기의 고분자 패턴을 제조하였다. 나아가 질소 분위기하에서 800 °C 열처리함으로써 각각 SiCN, SiC 세라믹 패턴도 제조하였다. 가교된 고분자와 세라믹 패턴의 폭과 높이를 원자힘현미경(AFM)과 주사전자현미경(SEM)으로 관측한 결과 PVS와 AHPCS의 패턴 높이는 각각 38.5%와 24.1%, 패턴 폭은 18.8%와 16.7%의 수축률을 나타내었다. 즉 전구체의 세라믹 수율이 높을수록 세라믹 패턴 수축률은 낮아졌고, 패턴과 기판과의 접촉에 의한 수축억제로 이방성 수축현상도 관찰되었다. 본 연구결과는 새로운 세라믹 MEMS 소자 제작공정으로서 나노임프린트법의 가능성과 수축률 제어 연구가 필요함을 제시하고 있다.

**Abstract :** The SiC-based ceramic nanopatterns were prepared by placing polydimethylsiloxane (PDMS) mold from DVD master on the spincoated polyvinylsilazane (PVS) or allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) as ceramic precursors to fabricate line pattern via UV-nanoimprint lithography (UV-NIL), and subsequent pyrolysis at 800 °C in nitrogen atmosphere. As the dimensional change of polymeric and ceramic patterns was comparatively investigated by AFM and SEM, the shrinkage in height was 38.5% for PVS derived pattern and 24.1% for AHPCS derived pattern while the shrinkage in width was 18.8% for PVS and 16.7% for AHPCS. It indicates that higher ceramic yield of the ceramic precursor resulted in less shrinkage, and the strong adhesion between the substrate and the pattern caused anisotropic shrinkage. This preliminary work suggests that NIL is a promising route for fabricating ceramic MEMS devices, with the development on the shrinkage control.

**Keywords :** UV-nanoimprint lithography, inorganic polymer, shrinkage, ceramic pattern.

## 서 론

최근 나노기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 그 결과로 미세 화학 시스템의 제조에도 많은 노력이 이루어지고 있다.<sup>1,2</sup> 미세 화학공정 시스템이란 미세 가공기술로 제작한 수십 nm부터 수 백 um 크기의 미세 channel과 상호 연결된 밸브, 화학 반응부, 미세검출 시스템, 분리필터부 등의 미세요소를 결합하여 화합물의 탐색 및 생산을 포함한 화학적 변환 및 연계공정을 일으킬 수 있는 시스템을 말한다. 지금까지 대부분 그 가능성을 확인하기 위해 가

공성이 용이한 유기고분자 물질을 사용하였으며 최근에는 바이오 칩 (bio chip) 혹은 바이오 MEMS (micro electromechanical system) 분야에서 활발하게 응용되고 있다.<sup>3,4</sup> 그러나 화학적으로 거친 조건이나 높은 온도에서 장기간 작동 가능한 미세화학 세라믹 반응 시스템을 구현하기 위해서는 세라믹 재료가 적합하다고 볼 수 있다.<sup>5,6</sup> 한편, 강도가 높은 세라믹 재료를 기존의 마이크로 머시닝법으로 가공하는 것은 적절치 못하므로 새로운 재료와 그에 적합한 가공법이 요구된다. 이러한 관점에서 다른 원료물질들과의 혼합이 용이하고, 성형성이 우수한 액상 무기 고분자 (preceramic polymer)를 이용한 비산화물 세라믹스 제조법이 점차 관심을 끌고 있다. 즉, 유기고분자에 적용되는 각종 새로운 미세 성형공정을 무기고분자에 활

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: dpkim@cnu.ac.kr

용하여 미세 구조를 제조한 다음, 비활성 분위기하에서 가교 및 열처리 공정을 통해 고분자 구조를 세라믹 구조로 변환할 수 있는 방법들이 최근 보고되었다. 1980년 중반 일본탄소(주)에서 무기고분자로부터 탄화규소(SiC) 섬유를 제조 상업화한 이후, 미국과 구미 선진국에서 각종 고온용 세라믹 복합재의 제조 등 주로 우주 군사 항공용 구조재료 분야에서의 응용이 가능해짐에 따라 그 중요성이 점차 높아지고 있다.<sup>7,8</sup> 그러나 저밀도 고분자가 고밀도 세라믹 재료로 전이되는 열처리 과정에서 발생하는 수축현상은 세라믹 구조물 제조시 고려되어야 할 중요 요소 중의 하나이다.<sup>9</sup> 특히 아직 초기 단계로서 무기고분자를 이용한 세라믹 미세 구조 제조 시에 각종 성형법과 변수에 따른 수축현상의 정확한 이해는 정밀 형상 제어를 위해 필수적으로 이루어져야 하나 아직 이에 대한 보고는 미미하다.

본 연구에서는 마이크로 크기의 패턴뿐만 아니라 나노크기의 패턴까지 효과적으로 전사가 가능하다고 알려진 자외선 나노임프린트법(UV-nanoimprint lithography, UV-NIL)을 사용하여 몰드의 패턴을 무기고분자 막에 전사한 다음, 이를 질소분위기에서 800 °C 열처리함으로써 세라믹 패턴을 제조하고 이때 발생하는 수축에 대해 조사하였다. 실험에는 상용화되어 있는 액상 무기고분자 전구체의 사용을 통하여 다루기 쉬우며, 보편적인 물질의 특성을 제시하고자 하였다. 분석에서는 열중량분석기(TGA)를 통해 얻어진 각 세라믹의 수율을 토대로, 일정한 크기의 패턴이 수축되는 정도를 원자힘현미경(AFM)과 주사전자현미경(SEM)으로 측정하고, 그 결과를 고찰하였다.

실 험

**전구체 고분자.** 실험에 사용된 액상 무기고분자로서 SiCN 세라믹 전구체 polyvinylsilazane(PVS, KiON VL20, www.ceraset.com)과 SiC 세라믹 전구체 allylhydridopolycarbosilane(AHPCS, SP matrix, www.starfiresystems.com)을 사용하였다. Figure 1은 전구체의 화학적 구조를 보여주고 있으며, 용어의 편의를 위해 PVS와 AHPCS라 하겠다.

용매로는 톨루엔(M.W=92.14, 99.8%, Sigma-Aldrich)을 사용하였고, 자외선 가교를 위해서는 광개시제 Irgacure 500(benzophenone/1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone, 50/50 blend)을 사용하였다. 습기에 민감한 세라믹 전구체는 모든 과정에 걸쳐

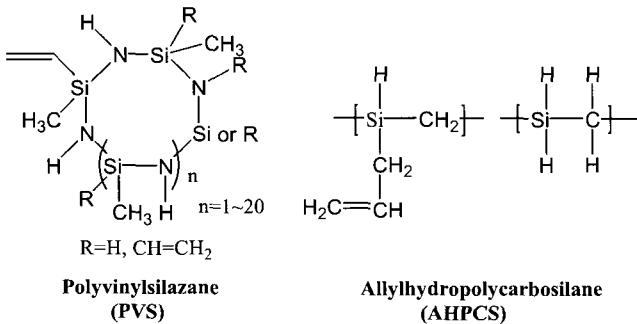


Figure 1. Chemical structure of liquid polymer precursor used in this study.

질소 분위기하에서 다루어졌다.

**Patterned Master 및 PDMS 몰드제작.** Master는 광식각법(photolithography)을<sup>10</sup> 이용하여 제조하거나 100 nm 이하의 패턴은 전자빔(electron beam lithography)을<sup>11</sup> 이용하나 그 제조비용이 높다. 따라서 본 연구에서는 DVD 디스크의 안쪽 표면에 존재하는 물리적 패턴을<sup>12</sup> 이용하였는데 크기는 500 nm(폭)×160 nm(높이)이고 패턴과 패턴 사이는 250 nm이다.

몰드는 Dow Corning의 polydimethylsiloxane(PDMS, www.dowcorning.com)의 Sylgard 184를 사용하였으며, 전구체와 경화제는 10 : 1의 일정 비율로 혼합되어 충분한 시간의 안정화 상태를 유지하는 고분자 용액이다. 이 안정화된 PDMS 용액을 master에 일정 높이의 두께가 유지되도록 붓고, 패턴 사이의 PDMS 용액의 충전효과 극대화 및 포집된 기포를 제거하기 위하여 진공펌프를 사용하였으며, 경화는 60 °C 오븐에서 6시간 이상 열가교시켜 제조하였다.

Figure 2는 DVD master와 몰드의 원자힘현미경 패턴 이미지를 보여주고 있으며, master의 패턴이 변형없이 전사되었음을 확인할

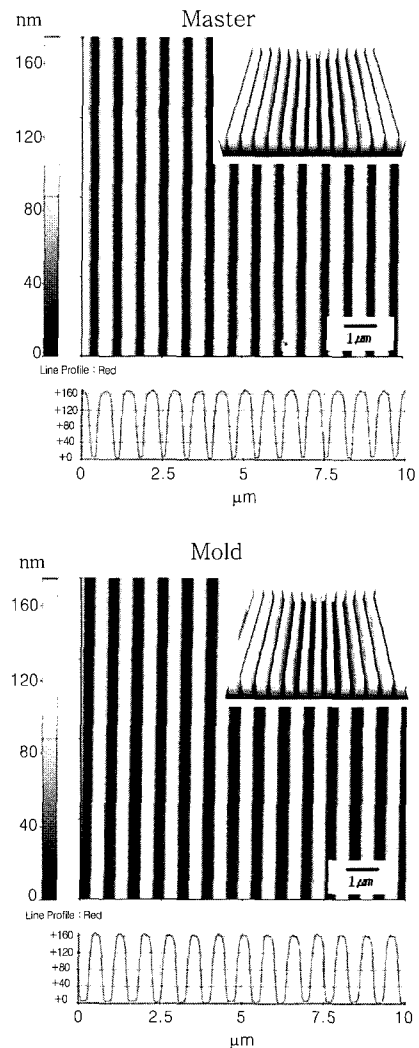


Figure 2. Surface morphology of DVD master and PDMS mold, observed by AFM.

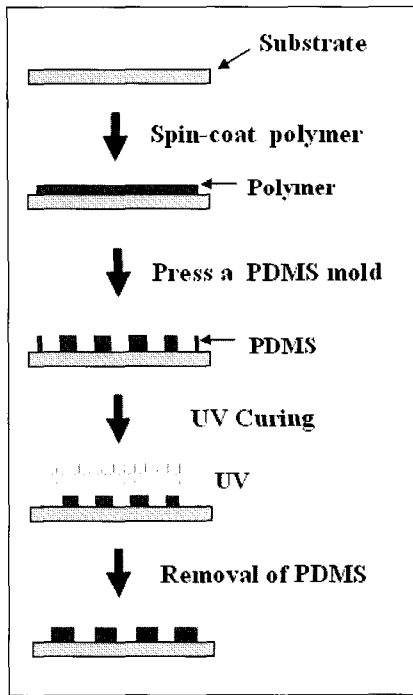


Figure 3. Scheme of UV-nanoimprint process.

수 있다.

**패턴링 및 열처리.** 본 연구에서 PDMS 몰드의 패턴을 전사하기 위해 자외선 나노임프린트(UV-NIL)법을 사용하였고, 공정도를 Figure 3에 도시하였다.<sup>13</sup>

공정을 실행하기에 앞서, 무기고분자 전구체는 높은 점도로 인해 이용에 어려움이 있으므로 점도를 낮추기 위해 톨루엔을 이용하여 50 wt% 용액으로 희석시켜 사용하였으며, 용이한 광가교를 위해서는 자외선 가교제 0.5 wt%를 혼합하였다. 또한, 자외선 나노임프린트 공정 후 PDMS 몰드의 용이한 제거를 목적으로 PDMS 몰드의 표면을 개질하는 처리가 필요하다. 표면개질은 몰드이형제(tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydroctyl)-1-trichlorisilane)를 PDMS 위에 떨어뜨리고, 스핀 코팅하여 얇게 코팅시킨 후 60 °C 오븐에서 3시간 동안 건조하는 방법을 사용하였다.

공정에서는 준비된 실리콘 웨이퍼(1×1 cm)에 무기고분자 전구체 혼합물 1 mL를 떨어뜨린 후 실리콘 웨이퍼를 충분히 적시었을 때 스핀 코팅기를 이용하여 3000 rpm에서 30초간 스핀 코팅시켰다. 그리고 그 위에 PDMS 몰드를 조심스럽게 놓고 균일한 1 bar의 압력을 가하면서 300 nm 파장의 자외선을 5분간 조사하였다. 여기서 나노임프린트를 이용하여 패턴을 제조할 때에 사용하는 고분자의 점도, 스핀 코팅의 시간과 속도, 몰드를 눌러주는 압력 조건 등은 항상 동일하게 실험하였다. 가교 후 PDMS 몰드는 조심스럽게 들어 올리면서 제거하였으며, 몰드 제거 후에 패턴 속에 남아 있을 용매 제거와 열가교를 위해 120 °C에서 1시간 동안 가열해 주었다. 마지막으로, 제조된 고분자 패턴은 열처리를 통하여 세라믹으로 전이되는데 질소분위기 하에서 2 °C/min의 속도로 800 °C까지 가열하였다.

**분석.** 액상 고분자 전구체의 열적 성질은 열중량분석기(TGA, TA Instrument 2950)를 사용하여 질소분위기에서 10 °C/min으로 1000 °C까지 가열하며 분석하였다. 또한, 수축 여부를 측정하기 위한 패턴의 분석은 고배율 주사전자현미경(FE-SEM, Sirion)과 원자힘현미경(AFM, PSIA XE100)을 사용하였다.

결과 및 토론

Figure 4에서는 이번 실험에 사용된 무기고분자 물질의 열중량 분석 곡선을 통해 온도의 증가에 따른 질량 감소량을 보여주고 있다. AHPCS와 PVS는 800 °C의 온도까지 15%와 25%의 질량 손실을 나타내며, 각각 85%와 75%의 높은 세라믹 수율을 보였다. 두 물질의 다른 세라믹 수율은 무기물의 함량 차이에서 오는 것으로 보이는 한편, 800 °C 이후에서 무게 변화가 거의 없음은 고분자가 세라믹으로 전이되었음을 의미하며, 그 이상의 온도에서는 결정화에 의한 고밀도화가 발생한다.

액상의 무기고분자가 열처리를 통해 세라믹으로 전이되는 과정은 핵자기공명법과 X선 회절분석법(XRD)을 통해 그 화학적 구조변화가 이미 연구 보고되었다.<sup>14</sup>

다음으로 나노임프린트 공정을 통해 제작된 패턴의 열처리 전후 크기를 비교하여 세라믹 구조물의 수축 여부를 측정하였다. 분석은 원자힘현미경과 주사전자현미경을 통해 이루어졌고, 그 결과를 Figures 5와 6에서 보여주고 있다. 대체로 점성이 낮은 무기고분자에 대한 몰드의 나노 크기의 패턴 전사가 우수하게 이루어 졌음을 알 수 있다.

Figure 5(a)는 가교된 PVS 패턴의 원자힘현미경 이미지를 보여주고 있으며, 패턴의 높이는 약 130 nm, 폭은 480 nm를 나타내고 있다. 이는 master와 PDMS 몰드의 160 nm와 500 nm의 패턴 크기에 비교하여 약간의 차이를 보여주고 있는데, 이는 자외선 및 열 가교 동안 발생한 고분자의 수축에 의한 것으로 추측되며, 특히 패턴의 높이 수축(18.75%)이 폭(4%)에 비해 상대적으로 큰 이방성을 나타내었다. 이러한 가교단계에서의 수축현상은 포토레지스트용 유기고분자에서도 대체로 나타나며 그 수축범위는 0.1~20% 범위이다.<sup>15</sup> 나아가 (b)는 800 °C까지 열처리한 PVS 패턴으로 약 80 nm의 높이, 폭은 390 nm를 나타내며, 가교된 패턴 (a)와 비교하여 높이는 38.5%, 폭은 18.8%로 상당한 수축이 발생하였다. 고

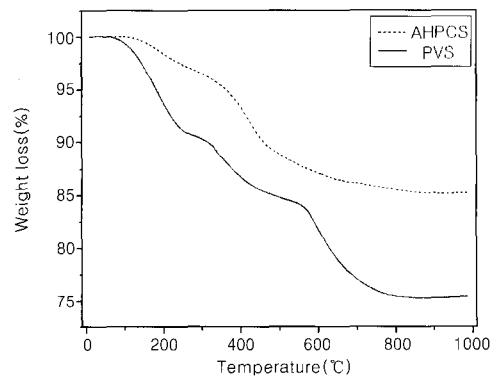
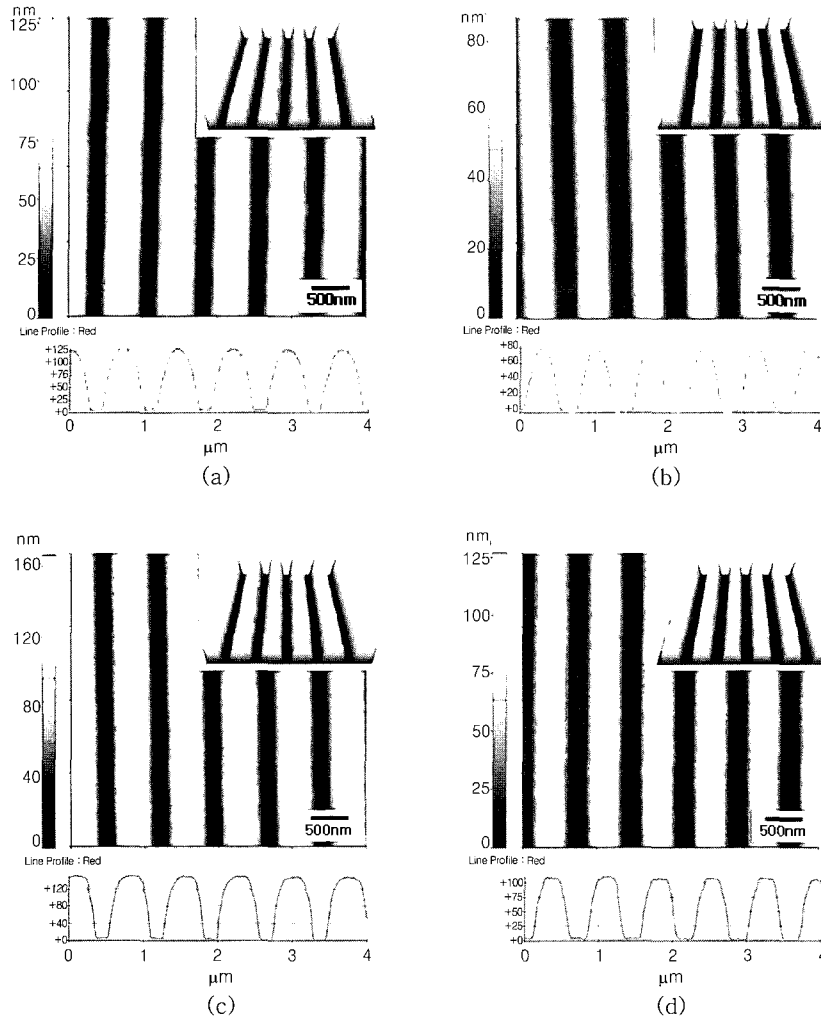


Figure 4. TGA curves of AHPCS and PVS.

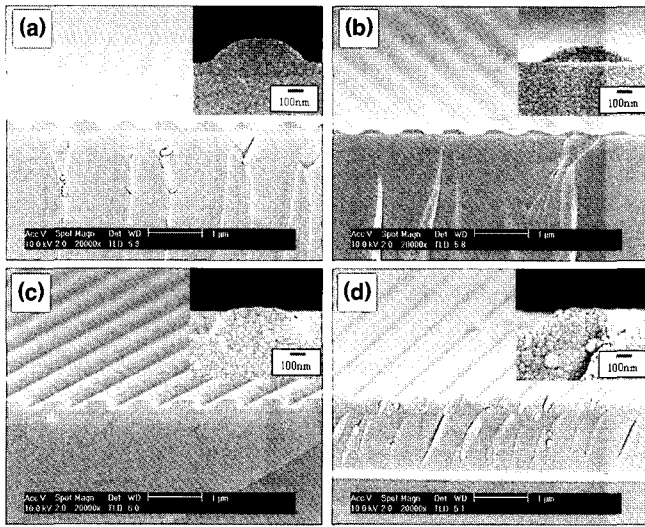


**Figure 5.** AFM images of pattern fabricated using UV-nanoimprint process: (a) cured PVS pattern, (b) PVS pattern after pyrolysis, (c) cured AHPCS pattern, and (d) AHPCS pattern after pyrolysis.

분자 단계에서와 같이 표면과 평행한 폭의 수축이 높이에 비해 월등하게 낮은 이유는 기관과의 접촉상에 의해 수축이 억제되었기 때문으로 판단된다. 이에 따라 내부응력(residual stress) 발생이 예측되고 세라믹의 기계적 특성에도 영향이 있을 것으로 추측된다.

Figure 5(c)는 가교된 AHPCS 고분자의 패턴 이미지로 145 nm의 높이와 폭은 480 nm를 나타내며, 즉 높이 수축률 9.36%, 폭 수축률 4%로 가교된 PVS 패턴의 수축 변형에 비해 낮은 높이 수축값을 나타내었다. AHPCS 패턴과 PVS 패턴의 미세한 수축률 차이는 고분자의 구조(선형, 환형) 및 밀도(1.56, 2.5 g/cm<sup>3</sup>) 차이에 기인한다고 판단된다. 고분자 열처리 후 이루어진 (d)에서는 110 nm의 높이와 폭 400 nm를 갖으며, 열처리 전후로 24.1, 16.7%의 세라믹 수축이 일어났다. 대체로 AHPCS로부터 제조된 세라믹 패턴의 수축률이 PVS로부터 제조된 세라믹 패턴에 비해 월등히 낮은 높이 수축률을 보여주었는데 이는 두 무기고분자의 세라믹 수율(85, 75%)의 차이에 기인한다고 판단된다. 또한, 이번 실험에서 얻은 수축률 값을 방법을 달리한 이전의 실험값들과 5% 안쪽의 차이를 보였다.<sup>9</sup>

한편, 원자힘현미경에서 분석된 수축률은 Figure 6의 주사전자현미경 이미지를 통하여 열처리 전후에서 일어난 패턴의 높이와 폭의 변화를 재확인하였다. PVS 패턴과 AHPCS 패턴의 크기 측정 결과가 원자힘현미경의 값과 일치하며, 그 값을 Table 1에 정리하였고, 주사전자현미경에서만 관찰된 바탕층은 둘 다 동일하여 이에 따른 수축률의 차이는 나타나지 않았다. 따라서 무기고분자의 나노임프린트 공정법은 세라믹 구조물을 제조하기 위한 공정으로서 단순성과 경제성은 검증되었으나, 수축으로 인한 세라믹 구조물의 낮은 치수안정성을 보완하기 위한 연구가 필요함을 알 수 있다. 이를 위해 무기고분자의 세라믹 수율 향상을 위한 합성 연구와 나노입자 충전제를 사용한 방법 등이 연구되어야 할 것으로 사려된다. 한편으로 PDMS 몰드를 사용한 soft lithography법을 이용하는 것도 가능하다고 보고되었다. PDMS는 일반 용매나 공기를 투과시킬 수 있으며 가시광선 영역이나 자외선 영역의 빛을 통과시키고, 표면에너지(21.6 mJ/m<sup>2</sup>)가 낮아 계면에서 접촉되지 않으며, 150 °C까지 열적으로 안정하다는 등의 많은 장점이 있다.<sup>16</sup> 방법으로는 MIMIC(micromolding in capillaries),<sup>17</sup>  $\mu$ -TM(micro-



**Figure 6.** SEM images of pattern fabricated using UV-nanoimprint process: (a) cured PVS pattern, (b) PVS pattern after pyrolysis, (c) cured AHPCS pattern, and (d) AHPCS pattern after pyrolysis.

**Table 1. Measured Shrinkage Data of Ceramic Pattern**

	Pattern height			Pattern size		
	curing	pyrolysis	%	curing	pyrolysis	%
PVS	130 nm	80 nm	38.5%	480 nm	390 nm	18.8%
AHPCS	145 nm	110 nm	24.1%	480 nm	400 nm	16.7%

transfer molding),<sup>18</sup> CFL(capillary force lithography) 등이<sup>19</sup> 있으며, 대표적으로 MIMIC은 깨끗한 패턴을 얻을 수 있고, 응용할 수 있는 범위가 다양하다는 장점을 갖고 있다. 그러나 패턴닝할 수 있는 패턴 한계가 마이크로 크기이고, 몰드와 기판 간 접촉성이 우수하여야 하며, 몰드의 양쪽 끝이 개방되어야 하기 때문에 나노패턴 제조 공정으로서 나노임프린트 공정이 가장 유망하다고 알려져 있다.

### 결 론

본 연구에서는 액상고분자 전구체를 자외선 나노임프린트법으로 고분자 선형 패턴을 제조한 다음, 질소분위기에서 800 °C 열처리하여 SiCN 세라믹스 패턴을 제조하였다. 제조된 세라믹 패턴은 열처리 과정에서 생긴 수축 때문에 master 보다 작은 크기의 패턴을 가지게 됨을 원자현미경과 주사전자현미경을 사용하여 정량적으로 확인하였다. 액상 고분자 전구체인 PVS와 AHPCS는 각각 75, 85%의 세라믹 수율을 나타내는데, 패턴의 수축률에서도 이에 상응하는 결과를 보였다. 즉 열처리 전후 패턴을 비교한 결과 PVS와 AHPCS의 패턴 높이가 각각 38.5%와 24.1%, 패턴 폭은 18.8%

와 16.7%로 감소하였다. 나노 크기의 패턴을 대면적으로 제작 가능한 나노임프린트법에 세라믹 재료를 적용시킨 것은 특정한 조건의 미세 화학공정 시스템의 개발에서 중요한 의미를 갖는다.

**감사의 글 :** 본 연구는 나노메카트로닉스 프론티어 사업단(M102 KN010007-06K1401-00712)의 연구지원에 의하여 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. M. Mehregancy, C. A. Zorman, N. Rajan, and C. H. Wu, *IEEE*, **86**, 1594 (1998).
2. P. Baldus, M. Jansen, and D. Spoorn, *Science*, **285**, 699 (1999).
3. C. K. Fredrickson and Z. H. Fan, *Lab on a Chip*, **4**, 526 (2004).
4. A. Y. Fu, C. Spence, A. Scherer, F. H. Arnold, and S. R. Quake, *Nat. Biotechnol.*, **17**, 1109 (1999).
5. H. Yang, P. Deschatelets, S. T. Brittain, and G. M. Whitesides, *Adv. Mat.*, **13**, 54 (2001).
6. S. Roy, C. A. Zorman, M. Mehregany, and R. DeAnna, *ANASYS Solutions*, **1**, 22 (1999).
7. Y. Dong, C. Zorman, and P. Molian, *J. Micromech. Microeng.*, **13**, 680 (2003).
8. D. Gao, M. J. Wijesundara, C. Carraro, R. T. Howe, and R. Maboudian, *IEEE*, **4**, 441 (2004).
9. L. Liew, Y. Liu, R. Luo, T. Cross, L. An, V. M. Bright, M. L. Dunn, J. W. Daily, and R. Raj, *Sensor. Actuat. A*, **95**, 120 (2002).
10. M. D. Levenson, *Solid State Technol.*, **33**, 6 (1996).
11. T. H. P. Chang, M. G. R. Thomson, M. L. Yu, E. Kratschmer, H. S. Kim, K. Y. Lee, S. A. Rishton, and S. Zolgharnain, *Microelectron. Eng.*, **32**, 113 (1996).
12. M. Cavallini, M. Murgia, and F. Biscarini, *Mater. Sci. & Eng. C*, **19**, 275 (2002).
13. I. Haisma, M. Verheijen, K. Heuvel, and J. Vac, *Sci. Technol. B*, **14**, 4124 (1996).
14. I. K. Sung, Christian, M. Mitchell, D. P. Kim, and Paul J. A. Kenis, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1336 (2005).
15. L. H. Nguyen, M. Straub, and M. Gu, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 209 (2005).
16. A. Kumar, H. A. Biebuyck, and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **10**, 1498 (1994).
17. E. Kim, Y. Xia, and G. M. Whitesides, *Nature*, **376**, 581 (1995).
18. X. M. Zhao, Y. Xia, and G. M. Whitesides, *Adv. Mater.*, **8**, 837 (1996).
19. K. Y. Suh, Y. S. Kim, and H. H. Lee, *Adv. Mater.*, **13**, 1386 (2001).