

# ZnO 나노 입자 분산 레진의 thermal imprinting 공정을 통한 기능성 패턴 제작

## Fabrication of Functional ZnO Nano-particles Dispersion Resin Pattern Through Thermal Imprinting Process

권무현<sup>1</sup>, 이현<sup>2,✉</sup>  
Moo-Hyun Kwon<sup>1</sup> and Heon Lee<sup>2,✉</sup>

<sup>1</sup> 우석대학교 응용화학과 (Department of Applied Chemistry, Woosuk Univ.)

<sup>2</sup> 고려대학교 신소재공학과 (Department of Materials Science and Engineering, Korea Univ.)

✉ Corresponding author: heonlee@gmail.com, Tel: 02-3290-3284

Manuscript received: 2011.11.1 / Revised: 2011.11.6 / Accepted: 2011.11.11

*Nanoimprint lithography is a next generation lithography technology, which enables to fabricate nano to micron-scale patterns through simple and low cost process. Nanoimprint lithography has been applied in various industry fields such as light emitting diodes, solar cells and display. Functional patterns, including anti-reflection moth-eye pattern, photonic crystal pattern, fabricated by nanoimprint lithography are used to improve overall efficiency of devices in that fields. For these reasons, in this study, sub-micron-scaled functional patterns were directly fabricated on Si and glass substrates by thermal imprinting process using ZnO nano-particles dispersion resin. Through the thermal imprinting process, arrays of sub-micron-scaled pillar and hole patterns were successfully fabricated on the Si and glass substrates. And then, the topography, components and optical property of the imprinted ZnO nano-particles/resin patterns are characterized by Scanning Electron Microscope, Energy-dispersive X-ray spectroscopy and UV-vis spectrometer, respectively.*

Key Words: ZnO Nano-particles Dispersion Resin (ZnO 나노 입자 분산 레진), Nanoimprint Lithography (나노 임프린트 리소그래피), Thermal imprinting (열경화식 임프린팅)

### 1. 서론

나노 임프린트 리소그래피는 수십 나노미터에서 수십 마이크로미터에 이르는 패턴을 간단하고 저비용으로 웨이퍼, 글라스 플레이트, 유연 폴리머 필름 등의 대면적 기판에 제작할 수 있어 차세대 패터닝 기술로써 주목 받고 있다.<sup>1,2</sup> 이처럼 공정이 간단하고 저비용이라는 장점으로 인하여 나노 임프린트 리소그래피는 현재 다양한 분야에서 널리 활용되고 있다. 특히, 발광소자, 태양전지 디스플

레이 등의 분야에서는 저반사 나노패턴, 광결정 패턴 등 기능성 패턴을 제작하고 이를 적용하는 연구가 활발히 진행 중에 있다.<sup>3-6</sup>

일반적인 나노 임프린팅 공정은 단량체 기반의 레진 또는 열가소성 고분자로 이루어진 레진을 몰드로 가압한 후 열이나 자외선 조사를 통해서 굳혀서 패턴을 제작하는 것으로, 제작된 패턴은 주로 하부 물질을 패터닝 하기 위한 마스크 용도로 쓰이고 있다.<sup>7-9</sup> 따라서 기능성 물질을 패터닝 하기 위해서는 기존의 포토리소그래피와 마찬가지로 추

가적인 박막 증착과 식각 공정이 필요하게 된다.

이에 본 연구에서는 박막 증착 및 식각 공정 등 여러 단계의 공정으로 이루어지는 기존의 기능성 ZnO 패턴 제작 방식과는 다른, 나노 임프린트 리소그래피 기술을 기반으로 ZnO 나노 입자가 분산된 레진을 임프린팅하여 기능성 ZnO 패턴을 직접 패터닝하는 새로운 방식의 기능성 ZnO 패턴 제작방법을 개발하여 sub-micron 크기의 기능성 ZnO 패턴 제작을 시도하였다. ZnO 는 우수한 광투과성, wide band gap energy, large exciton binding energy 등의 특성을 가지고 있어 UV light emitting diodes 나 laser diodes 의 투명 전극, thin film gas sensors 등에 활용되고 있는 광소재이다.<sup>10,11</sup> 일반적으로 기능성 ZnO 패턴을 제작하기 위해서는 일련의 ZnO 박막 증착과 리소그래피 그리고 에칭 과정이 필요하다. 하지만, 본 연구에서는 ZnO 나노 입자가 분산된 레진을 직접 패터닝함으로써 기능성 ZnO 패턴을 간단한 공정으로 제작할 수 있었다. 일반적인 폴리머 재질의 임프린트 레진에 ZnO 나노입자를 넣어 굴절률을 크게 향상시켜 다양한 광학소자 제조에 사용될 수 있으며, 레진으로 응집된 ZnO 나노 입자들의 패턴을 열처리하여 직접 ZnO 나노 구조물을 만들 수도 있다.

## 2. 실험 과정

### 2.1 ZnO 나노 입자 분산 레진 제조

ZnO 나노 입자 분산 레진은 크기 35nm 이하의 ZnO 나노 입자가 butyl acetate 용매에 분산된 분산액을 Sigma Aldrich 로부터 구입하여 Benzyl methacrylate 레진(Sigma Aldrich)에 균일하게 혼합하여 제조하였다. ZnO 나노 입자 분산액을 레진과 혼합할 때는 ZnO 나노 입자의 재응집을 유발하는 용매 충격(solvent shock)을 최소화하기 위해 레진은 마이크로 기포가 발생하지 않도록 준비하고, ZnO 나노 입자 분산 용매를 교반하면서 레진을 투입하였다.

이 때 ZnO 나노 입자 분산 레진의 조성은 나노 입자의 상 안정성과 레진의 도막 형성 등 thermal imprinting 공정에서의 접목성을 고려하여 Table 1 과 같이 구성되었다.

위와 같은 방식으로 ZnO 나노 입자 분산 레진이 얻어지면 디스크가 장착된 고속 혼합기 또는 진탕기를 사용하여 나노 입자의 상 안정성과 분산도를 향상시켰다. 최종적으로 제조된 ZnO 나노 입

Table 1 Components of ZnO nano-particles dispersion resin

Components	Ratio(wt%)
ZnO nano-particles	9.5%
BzMA monomer	71.5%
Intrinsic solvent (Butyl Acetate)	14%
Thermal initiator(Trigonox™)	5%
Total	100%

자 분산 레진에 thermal curing agent(Trigonox™)를 첨가하여 thermal imprinting 을 통한 패터닝이 가능하게 하였다. Fig. 1 은 제조된 ZnO 나노 입자 분산 레진의 사진이다. 제조된 ZnO 나노 입자 분산 레진의 나노 입자의 재응집 여부를 확인하기 위하여 3 일간 관찰하였고 재응집에 의한 나노 입자의 침착은 발생하지 않았다.



Fig. 1 Photograph of ZnO nano-particles dispersion resin

### 2.2 Si stamp 및 PDMS mold 제작

ZnO 나노 입자 분산 레진의 thermal imprinting 공정에는 Si 마스터 스탬프와 이를 복제한 Polydimethylsiloxane(PDMS) 몰드가 사용되었다. Si 스탬프는 Si wafer 표면에 Deep-UV lithography 를 이용하여 sub-micron 크기의 photo-resist 패턴을 형성하고 이를 식각 마스크로 reactive ion etching 공정을 통해 지름 300nm, 높이 300nm 의 pillar 형태와 hole 형태로 제작되었다. Si 마스터 스탬프의 패턴 크기는, light emitting diodes 등 광학 소자의 상부에 200nm 에서 300nm 에 이르는 패턴을 형성하였을 경우 광추출 효율이 향상되었다는 기존의 연구 결과<sup>3</sup> 를 바탕으로 하여 위와 같은 크기로 제작하였다. Si 스탬프에 표면에는 소수성 자기 조립 단분자 막을 코팅하여 PDMS 몰드 복제시에 PDMS 몰드가 Si 스탬프로부터 쉽게 분리되도록

이형처리 하였다. 소수성 자기 조립 단분자막은 Si 스탬프를 UV ozone 처리기에서 10 분간 처리하여 표면에 -OH 기를 형성시킨 후 이를 n-hexane 에 1000:1 로 희석된 heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl trichlorosilane 용액에 10 분간 담구어 형성하였다. Fig. 2(a)는 sub-micron 크기의 pillar 패턴이 Si wafer 상부에 제작된 Si 스탬프의 실제 사진이다.

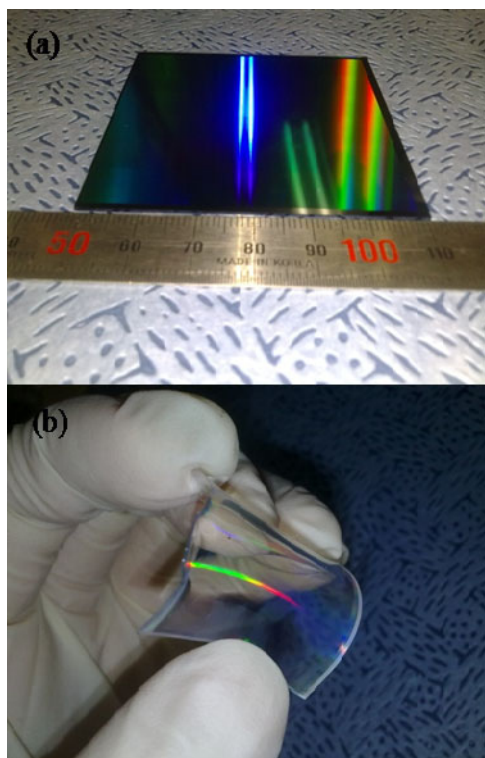


Fig. 2 Photographs of (a) Si stamp and (b) PDMS mold

ZnO 나노 입자 분산 레진의 thermal imprinting 에는 Si 스탬프를 복제한 PDMS 몰드가 사용되었다. PDMS 몰드의 제작 과정은 Fig. 3 과 같다. PDMS 몰드를 만들기 위해 먼저 Sylgard184 A™ 와 Sylgard184 B™ 를 10:1 비율로 균일하게 혼합하고 혼합액을 Si 스탬프에 도포한 후 degassing 과정을 통해 혼합액과 Si stamp 사이에 air bubble 을 제거한다. 그 후 혼합액이 도포된 스탬프를 hot plate 에서 1 시간 동안 90° C 로 가열하여 혼합액이 경화되게 한 후 Si 스탬프로부터 떼어낸다.

Fig. 2(b)는 실제 제작된 PDMS 몰드의 사진이다. 사진에서처럼 PDMS 몰드는 투명하면서 유연성이

있다. 또한 고온 저항성 및 투습성이 뛰어나 평면 곡면 기판 imprinting 에 사용되는 폴리머 몰드이다. ZnO 나노 입자 분산 레진에는 용매(Butyl acetate) 가 포함되어 있다. Thermal imprinting 을 통해 패턴을 균일하게 제작을 위해서는 thermal imprinting 시에 용매가 제거되어야 하는데 PDMS 의 경우 imprinting 과정에서 몰드의 변형없이 용매를 흡수하며 열처리가 가능하고 낮은 표면 에너지를 갖기 때문에 ZnO 나노 입자 분산 레진의 thermal imprinting 에 사용할 몰드로 선택하였다.

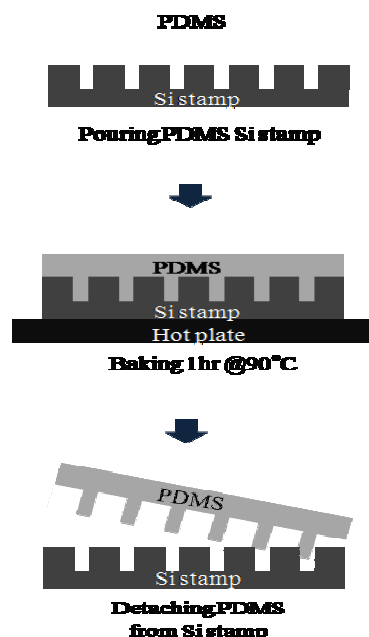


Fig. 3 Schematic diagram of PDMS mold fabrication process

### 2.3 ZnO 나노 입자 분산 레진의 thermal imprinting 을 통한 패턴 제작

Fig. 4 는 ZnO 나노 입자 분산 레진을 thermal imprinting 을 통해 패턴이 하는 과정의 모식도이다. 먼저, 기판(Si wafer) 상부에 레진을 3000rpm, 30sec 로 스핀 코팅하여 기판에 레진 도막이 전면적으로 균일하게 형성되도록 한다. 그 후 레진 도막에 PDMS 몰드를 접촉시키고 pressure vessel type 의 imprinting 장비를 통해 500kPa 의 압력을 10 분간 가하여 PDMS 몰드 패턴에 레진이 들어차도록 한다. 그런 다음 압력을 유지하면서 130° C 로 10 분간 가열하여 레진을 경화시킨다. 마지막으로 기판

과 PDMS 몰드를 분리하면 기판 상부에 PDMS 몰드의 패턴의 역상이 형성된다.

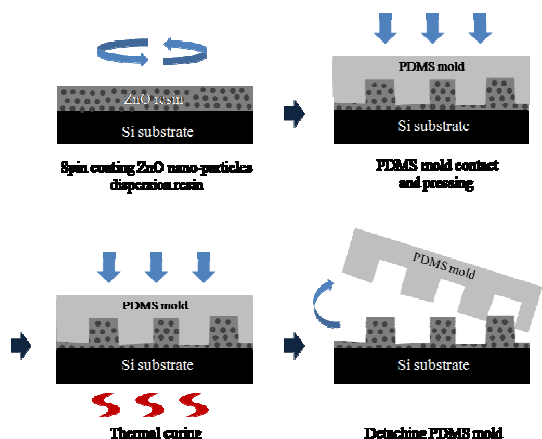


Fig. 4 Schematic diagram of ZnO nano-particles dispersion resin thermal imprinting process

### 3. 실험 결과

Fig. 5는 thermal imprinting을 통해 제작된 sub-micron 크기의 pillar 패턴의 Scanning Electron Microscope(SEM, Hitachi S-4300) 사진이다. Fig. 5에서 보이는 바와 같이 지름 300nm, 높이 300nm의 크기로 제작된 Si 마스터 스탬프를 복제한 PDMS 몰드를 이용하여 ZnO 나노 입자가 함유된 임프린트 레진으로 형성된 패턴은 지름 약 220nm, 높이 약 250nm의 크기로 균일하게 형성되었다. 임프린트 패턴의 크기는 Si 마스터 스탬프의 패턴 크기에 비하여 대략 높이 17%, 지름 26% 정도 감소하였는데, 이는 ZnO 나노 입자가 함유된 임프린트 레진의 thermal imprinting 과정에서 레진에 함유되어 있는 용매(Butyl acetate)가 PDMS 몰드에 흡수 되었기 때문이다. 한편, Fig. 5(b), Fig. 5(d)의 고배율 SEM 사진을 통해 크기 35nm 이하의 ZnO 나노 입자가 패턴에 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

ZnO 나노 입자가 함유된 임프린트 레진으로 패턴이 형성된 Si wafer 기판을 Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX, Horiba EX-200)로 분석한 결과에 따르면 기판의 성분인 Si peak과 패턴의 성분 원소인 Zn peak, O peak, C peak이 각각 검출되었으며 이는 형성된 sub-micron 크기의 패턴에 ZnO 나노 입자가 분산되어 존재함을 의미한다.

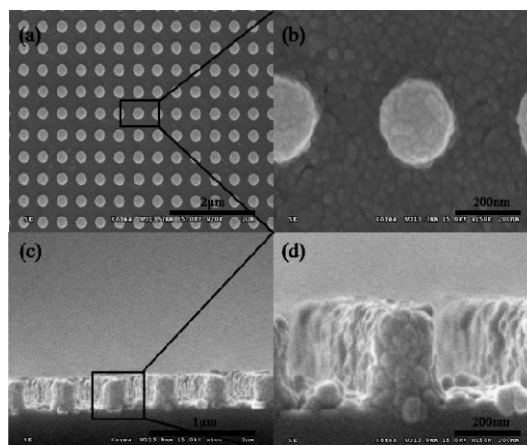


Fig. 5 SEM images of sub-micron scale pillar pattern of ZnO nano-particles dispersion resin (a) low magnification of top view, (b) high magnification of top view, (c) low magnification of cross section view, (d) high magnification of cross section view

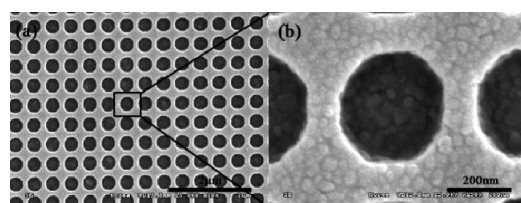


Fig. 6 SEM images of sub-micron scale hole patterns of ZnO nano-particles dispersion resin (a) low magnification of top view, (b) high magnification of top view

Fig. 6은 지름 300nm, 깊이 300nm의 hole 형태로 제작된 Si 마스터 스탬프를 복제한 PDMS 몰드로 ZnO 나노 입자가 함유된 레진을 임프린팅하여 제작한 임프린트 패턴의 SEM 사진이다. Fig. 6에서 보이는 바와 같이 제작된 임프린트 패턴은 지름 약 320nm의 크기로 형성되었다. 임프린트 패턴의 크기는 Si 마스터 스탬프의 크기에 비하여 지름의 크기가 약 7% 정도 증가하였는데, 이러한 현상이 발생한 이유는 ZnO 나노 입자 분산 레진을 thermal imprinting 하는 과정에서 ZnO 나노 입자 분산 레진의 용매가 PDMS 몰드에 흡수되면서 hole 패턴의 크기가 증가하였기 때문이다. 또한, Fig. 6(b)의 고배율의 SEM 사진을 통해서 ZnO 나노 입자가 임프린트 패턴속에 포함되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

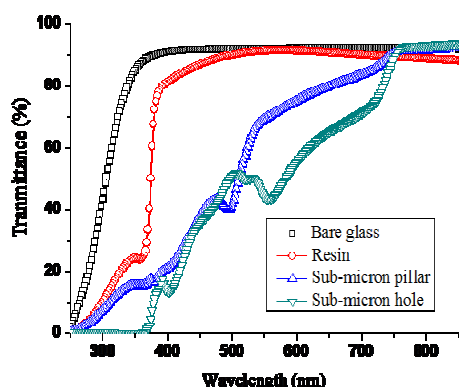


Fig. 7 Transmittance of sub-micron scale patterns including ZnO nano-particles

Fig. 7은 20mm x 20mm 의 크기로 코닝 글라스 기판 위에 ZnO 나노 입자 분산 레진으로 형성된 sub-micron 크기의 pillar 및 hole 패턴이 있는 시편의 투과도를 TS Science사에서 제조한 UV-vis spectrometer를 이용하여 250nm 부터 850nm 사이의 파장대에서 측정한 결과이다. Sub-micron 크기의 패턴은 thermal imprinting 공정을 통해서 제작되었다. 아무런 처리를 하지 않는 순수한 코닝 글라스와 비교하여 패턴이 없는 임프린트 레진층만 형성한 경우 레진층의 형성으로 인하여 약 2%에서 7%에 이르는 전반적인 투과도의 저하가 가시광선 파장대에서 관찰되었으며 레진에 함유된 ZnO 나노 입자에 의한 UV의 흡수로 인하여 400nm 이하의 파장대에서 투과도의 급격한 저하가 관찰되었다. ZnO 나노 입자 분산 레진으로 sub-micron 크기의 pillar 및 hole 패턴이 형성된 글라스의 경우 패턴에 의한 광산란의 효과로 입사광선이 전 방향으로 산란되어 직진 투과도(specular transmittance)는 더욱 감소하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 박막 증착 및 식각 공정 등 여러 단계의 공정으로 이루어지는 기존의 기능성 ZnO 패턴 제작 방식과는 다른, 나노 임프린트 리소그래피 기술을 기반으로 ZnO 나노 입자가 분산된 레진을 임프린팅하여 기능성 ZnO 패턴을 직접 패터닝하는 새로운 방식의 기능성 ZnO 패턴 제작 방법을 개발하였다.

기능성 ZnO 패턴을 직접 패터닝하기 위하여 ZnO 나노 입자 분산 레진을 제조하였고 이를

thermal imprinting 공정으로 임프린팅하여 ZnO 나노 입자가 함유된 sub-micron 크기의 pillar 및 hole 형태의 기능성 ZnO 패턴을 제작하였다. SEM 과 EDX 및 투과도 분석을 통하여, 제작된 기능성 ZnO 패턴의 형태와 성분 및 광학적 특성을 분석하였다. SEM 분석을 통하여 기능성 ZnO 패턴이 thermal imprinting 공정에 사용된 Si 마스터 스탬프의 패턴과 동일한 형태로 형성되었으며 패턴의 크기는 thermal imprinting 공정 과정에서 ZnO 나노 입자 분산 레진의 용매가 PDMS 몰드에 흡수됨에 따라서 Si 마스터 스탬프의 패턴 크기에 비해 패턴의 형태에 따라서 감소 또는 증가 되었음을 확인하였다. 한편, EDX 및 SEM 분석 결과를 통해서 크기 약 35nm 의 ZnO 나노 입자가 기능성 ZnO 패턴에 함유되어 있는 것을 확인하였으며 투과도 분석 결과를 통하여 기능성 ZnO 패턴이 형성된 코닝 글라스의 투과도는 패턴에 함유되어 있는 ZnO 나노 입자의 UV 흡수와 패턴의 광산란 효과에 의해 순수한 코닝 글라스에 비하여 감소하였음을 확인하였다.

#### 참고문헌

1. Chou, S. Y., Krauss, P. R. and Renstrom, P. J., "Nanoimprint lithography," Journal of Vacuum Science and Technology B, Vol. 14, No. 6, pp. 4129-4133, 1996.
2. Chou, S. Y., Krauss, P. R. and Renstrom, P. J., "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers," Applied Physics Letters, Vol. 67, No. 21, pp. 3114-3116, 1995.
3. Byeon, K. J., Hwang, S. Y. and Lee, H., "Fabrication of two-dimensional photonic crystal patterns on GaN-based light-emitting diodes using thermally curable monomer-based nanoimprint lithography," Applied Physics Letters, Vol. 91, No. 9, Paper No. 091106, 2007.
4. Yang, K. Y., Yoon, K. M., Lim, S. W. and Lee, H., "Direct indium tin oxide patterning using thermal nanoimprint lithography for highly efficient optoelectronic devices," Journal of Vacuum Science and Technology B, Vol. 27, No. 6, pp. 2786-2789, 2009.
5. Han, K. S., Lee, H. J., Kim, D. H. and Lee, H., "Fabrication of anti-reflection structure on protective

- layer of solar cells by hot-embossing method,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 93, No. 8, pp. 1214-1217, 2009.
6. Hong, S. H., Yang, K. Y. and Lee, H., “Sub-100nm Hybrid stamp fabrication by Hot embossing,” *Proceedings of the Korean Society of Precision Engineering Spring Conference*, pp. 1168-1170, 2005.
  7. Jeong, J. H., Sim, Y. S., Sohn, H. and Lee, E. S., “UV-nanoimprint lithography using an elementwise patterned stamp,” *Microelectronic Engineering*, Vol. 75, No. 2, pp. 165-171, 2004.
  8. Byeon, K. J., Hong, E. J., Park, H. Y., Yang, K. Y., Baek, J. H., Jhin, J., Hong, C. H., Kim, H. G. and Lee, H., “Enhancement of the photon extraction of green and blue LEDs by patterning the indium tin oxide top layer,” *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 24, No. 10, Paper No. 105004, 2009.
  9. Yang, K. Y., Hong, S. H. and Lee H., “Fabrications of nano-sized patterns using bi-layer UV Nano imprint Lithography,” *Proceedings of the Korean Society for Precision Engineering Spring Conference*, pp. 1489-1492, 2005.
  10. Xia, Y., Yang, P., Sun, Y., Wu, Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y., Kim, F. and Yan, H., “One Dimensional Nanostructure,” *Advanced Materials*, Vol. 15, No. 5, pp. 353-389, 2003.
  11. Aranovich, J. A., Golmayo, D., Fechenbruch, A. L. and Bube, R. H., “Photovoltaic properties of ZnO/CdTe heterojunctions prepared by spray pyrolysis,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 51, No. 8, pp. 4260-4268, 1980.