

비전통적인 방법에 의한 고분자 패터닝

- 모세관력 리소그래피 (Capillary force lithography)

1. 서론

모세관 현상은 고분자 물질을 이용한 패턴 형성에서 유용한 개념중의 하나이다. 액체가 모세관을 적실 때, 낮은 자유에너지를 갖게 되며, 그 젖음 현상은 액체의 모세관 오름 현상을 일으킨다. 대표적인 모세관 현상을 통한 패턴 형성 방법으로 micromolding in capillaries (MIMIC) [1]이 있다.

MIMIC에서의 다소의 약점을 극복하기 위해서 용매의 도움을 받는 solvent-assisted microcontact molding (SAMIM)이 그 후 개발되었는데 [2]이 방법은 기관에 두꺼운 고분자층을 형성하고 탄성체 주형(elastomeric mold)에 용매를 적셔 표면의 얇은 층만 패턴을 형성하는 방법이다.

여기서 소개하는 모세관력 리소그래피(Capillary force lithography, CFL)[3]는 한마디로 열을 가하여 고분자의 유동성을 유발하는 나노임프린트 방법(nanoimprinting)과 탄성체 몰드를 이용하는 미세접촉 인쇄법(microcontact printing)[4]의 결합 형태라고 볼 수 있다. 그 결과 임프린트 방법의 우수한 패턴 형성 특성과 압력을 가할 필요가 없는 탄성체 몰드의 장점을 동시에 수용할 수 있으며 더욱이 패턴 형성 과정에서 고분자의 얇은 층이 직접 노출되어 이 후의 고분자 에칭 공정이 불필요해지는 장점을 가진다.

2. 기술 개요

CFL의 공정 개략도를 그림 1(a)에 나타내었다. 탄성체 몰드로써 연구진은 polydimethylsiloxane(PDMS, Sylgard 184, Dow corning)을 사용하였고 노광공정이나 전자빔 리소그래피를 통해 만들어진 원형 패턴에 부어서 PDMS 마스터를 만들었다. 고분자는 범용 PS(molecular weight = 2.3×10^5)와 styrene-butadiene-styrene (SBS) 블록 공중합체 (molecular weight = 3×10^5 , styrene fraction = 0.3)을 사용했다. 또한, 실리콘웨이퍼(100)를 기관으로 사용했다. 물론 PDMS몰드가 균일하게 접촉할만한 평평한 표면을 갖는다면 유기 또는 무기소재의 기관도 사용가능하다. 실리콘 웨이퍼는 trichloroethylene과 methanol에 각각 5분씩 초음파 처리한후 질소로 건조시켰다. 고분자막은 실리콘 기관위에 30나노미터에서 1.5마이크로미터 두께까지 스핀코팅된다. PDMS몰드를 기관위에 올려놓을 때 PDMS의 자체적인 wetting 성질에도 불구하고 작은 흠이나 기포가 생기지 않도록 주의할 기울여야 한다.

보통, PDMS가 기판에 비해서 열팽창계수가 크다. 그 결과 가열온도가 높을 때 몰드는 고분자 막으로부터 분리되려고 성질이 있다. 이 분리 현상을 막기위해 몰드가 소프트하게 제조되어야 하고(경화제~6-7%) 가열은 상온에서 목적온도까지 점층적으로 이루어져야 한다. 이 경우에는 몰드를 기판에 부착시키기 위해서 어떤 무게나 압력이 필요하지 않다. 그러나 가열이 반복될수록 몰드가 가교되어 버리기 때문에 접착력이 떨어지게 되며 몰드를 15번이상 사용하려면 100g/cm²정도의 약한 압력이 필요함을 알아냈다.

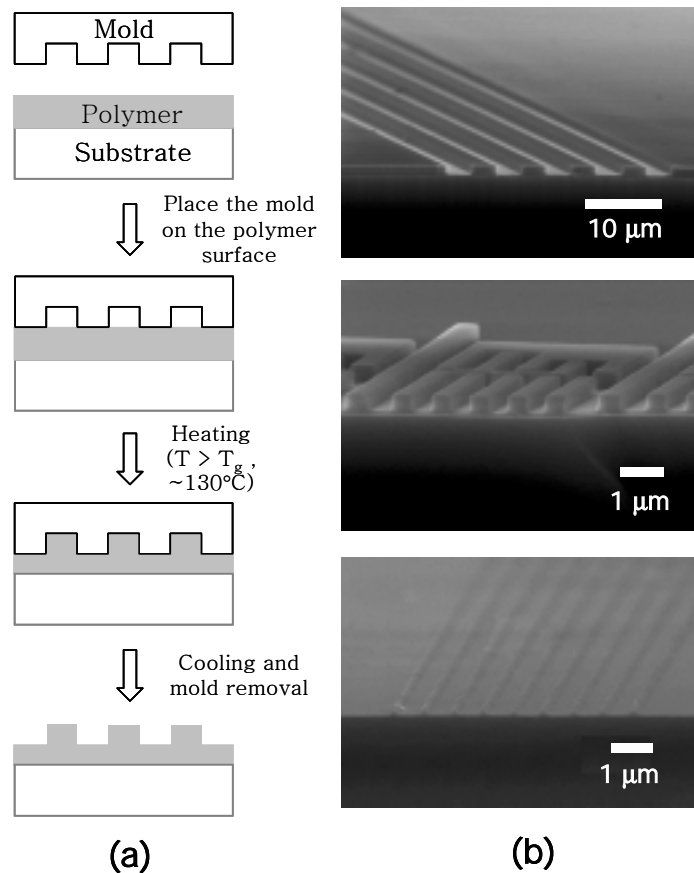


그림 1. (a) CFL의 공정 개략도 (b) 패턴 형성 예들: 3 μ m line and space, 500nm network, and 100nm line pattern (위에서 아래로).

PS의 경우에는 약 130도, SBS의 경우에는 약 120도 정도가 고분자 사슬이 충분히 움직일만한 가열온도이다. PDMS는 여러 가지 장점이 있는데 고분자 막과 거의 반응하지 않으며 탄성도가 커서 고분자막으로부터 쉽게 분리된다. 보통, 고분자 막을 코팅한 후 30분에서 24시간까지 가열하였고 상온까지 냉각한 후 기판으로부터 몰드를 떼어내었다. 남아있는 고분자구조는 원자탐침현미경(AFM)과

주사전자현미경(SEM)을 이용해 분석한다.

그림1(b)는 다양한 고분자 패턴의 SEM 이미지를 보여주고 있다. 고분자막이 몰드의 빈 공간을 다 채울 정도로 충분히 두꺼울 때 잔여의 고분자는 기관 위에 남게 된다. 그러나 고분자 막이 얇고 고분자와 기관간의 상호영향력이 충분히 작을 때 기관 위엔 고분자가 남지 않게 되고, 기관이 노출되게 된다. 후자의 경우엔 고분자가 채워진 부분에 메니스커스가 관찰된다. 이것은 CFL이 모세관 현상에 기초한다는 결정적인 증거라고 할 수 있다. 여기서 주의해야 할 점이 있는데 고분자가 몰드의 빈 공간을 완전히 채우지 못할 때 초기 wetting 조건이 매우 중요하다는 사실이다. 만약 몰드가 한쪽으로 치우칠 경우, 비대칭적인 구조가 형성되고 메니스커스 자체도 한쪽으로 치우치게 된다. 이 경우에 채널을 형성한 고분자 패턴이 균일하지 못하다. 게다가 고분자의 열적 불안정성에 주의를 기울여야 한다. 그림 1(b)에서 보듯이 패턴 형성이 대체로 우수하였으며 100nm 정도의 미세패턴까지 구현할 수 있었다. 미세 패턴의 경우 정확한 edge 구현이 되지 못한 것은 미세패턴으로 갈수록 우수한 탄성체 몰드를 만들기 어렵기 때문이다.

대면적 패턴 형성에 대해 테스트해 본 결과 균일하게 몰드가 부착되었다고 봤을 때 4x4cm²의 면적 내에 결함없이 구조를 구현할 수 있었다.

CFL의 가장 중요한 개념은 고분자가 PDMS몰드의 벽에 wetting되는 현상이다. 만약에 고분자/기관 계면 사이의 상호작용이 무시할만하다면 고분자는 유리전이온도 이상에서 액체처럼 작용할 것이다. 모세관 힘을 이용해서 근접 채널의 폭 L을 따라서 올라갈 수 있는 최대높이는 중력에 저항하는 모세관력을 계산해서 구할수 있다 [5].

$$h_{\max} = \frac{2\gamma_{\text{polymer/air}} \cos \theta}{\rho GL} \quad (1)$$

여기서 h_{\max} 는 최대높이, $\gamma_{\text{polymer/air}}$ 는 고분자/공기 계면사이의 표면장력, θ 는 고분자와 몰드 계면사이의 접촉각이다. ρ 는 고분자의 밀도이고 G는 중력상수이다. SEM 단면 이미지의 메니스커스로부터 접촉각은 약 85도로 측정되었다. (1)의 방정식에 SBS의 경우에 표면장력은 30dyne/cm, 밀도는 0.95g/cm³, L은 300nm라고 대입했을 때, 최대높이는 1.87미터가 구해진다. 이 사실로부터 고분자 막이 올라갈 수 있는 높이에는 거의 한계가 없다는 것을 알 수 있다. 만약 고분자/계면간의 상호작용과 고분자의 점탄성을 고려한다면 이론적인 최대높이는 달라질 것이다. 좀 더 정확한 모델을 위해서 앞으로 연구가 계속 요구된다.

고분자가 몰드와 고분자간의 빈 공간을 다 채우는데 걸리는 시간은 계산이 가능하다. 만약 중력의 영향을 무시한다면 고분자의 표면장력과 점도, 그리고 모세관의 크기는 흐름의 속도를 결정한다 [6].

$$t = \frac{2 \eta z^2}{R \gamma_{\text{polymer/air}} \cos \theta} \quad (2)$$

여기서 z 는 모세관을 따라 흘러간 길이, t 는 시간, η 는 고분자의 점도, 그리고 R 은 수압반지름(hydrodynamic radius)이다. SBS의 경우 100도에서 600nm의 단차와 400nm의 폭을 갖는 패턴을 형성하는데는 약 30분이 걸리는 것으로 관찰되는데 식에 대입하여 계산해 보면 1377초(23분)으로 실험결과보다 조금은 짧은 시간이다. CFL의 속도식에 대한 연구도 앞으로 계속 진행될 예정이다.

3. 결론

RT-NIL은 이전의 고온 각인법에서는 불가능했던 넓은 면적에 걸친 step-and-repeat 공정을 가능하게 하였으며 몰드의 분리와 변형에서 오는 문제점이 없어 좀더 실용적인 방법이라 할 수 있다.

또한, CFL은 각인 방법에서 필요한 강한 압력이 필요 없고 또, 기관이 직접적으로 노출될 수 있기 때문에 대면적 패턴 형성 공정에서 있어 매우 효율적인 방법이다. 이 두 방법은 지속적인 연구를 통하여 향후 미세패턴 영역에서 노광공정을 부분적으로 대체할 수 있는 유력한 공정이 될 수 있을 것이다.

4. 참고문헌

- [1] E. Kim, Y. Xia, and G. M. Whitesides, *Nature*, 376, 581 (1995).
- [2] E. Kim, Y. Xia, X. M. Zhao, and G. M. Whitesides, *Adv. Mater.*, 9, 651 (1997).
- [3] K. Y. Suh, Y. S. Kim, and H. H. Lee, *Adv. Mater.*, 13, 1386 (2001).
- [4] Y. Xia and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 3274 (1995).
- [5] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, New York, chap.1 (1997).
- [6] D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids*, VCH, New York, pp 87-109 (1991).