

소프트 리소그래피 (마이크로 컨택프린팅을 중심으로...)

나노 임프린트가 주로 hard한 스탬프를 이용하여 나노스케일 패턴을 쉽게 제작할 수 있는 반면 소프트리소그래피는 주로 soft 한 몰드를 이용하여 패턴을 제작하는 공정을 말한다. 지금까지 주로 PDMS가 몰드로 많이 사용되어져 왔으나 최근에는 새로운 기능을 가지는 몰드재료에 대한 연구가 진행되어지고 있다. 나노 임프린트에 비해 나노 스케일 패턴제작에는 단점을 가지고 있지만 대신 저렴한 몰드 가격의 장점을 가지고 있어 sub-micron scale의 저가 대면적 패턴닝에 유리하고 바이오 응용등에 많은 장점을 가지고 있다.

본 고 에서는 Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 550-575 (1998) 의 REVIEW 논문을 소개하고 최근의 이슈들을 소개하고자 한다.

1. Soft-Lithography (mCP)

- *Microcontact printing*
- *REM (replica molding)*
- *Microtransfer molding*
- *Micromolding in Capillaries (MIMIC)*
- *Solvent-assisted Micromolding (SAMIM)*

Microfabrication은 microelectronics에 기반을 두고 있고, 앞으로 머지 않은 미래에 IT(information technology)에 쓰이는 microprocessor, memory등의 제조에도 기초가 되는 기술이다. 또한, 이러한 microelectronics외의 분야에서도, 많이 쓰이게 될 것이다. (Fig. 1)

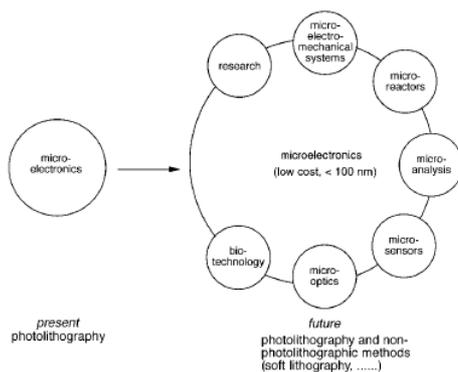


Fig. 1 photolithography 가 100-nm 이하로는 쓰이는 파장의 최소한계가 있기 때문에 patterning하기가 힘들다. 따라서 non-photolithography 방법이 모색되고 있다.

반도체 공정에서 소형화, 기기의 고집적화는 시간, 비용, reagents, sample의 크기, 에너지의 감소시키고, 새로운 기능을 향상시키기 위해서 필요한 공정이다. 지금까지의 반도체 공정에서 photolithography는, 1959년에 반도체가 만들어진 이후에 가장 중요한 역할을 해왔다. 현재 반도체 공정에 쓰이고 있는 photolithography기법은 많은 수의 les system을 통하여

한국기계연구원 최대근 (Choi, Dae-Geun)

photoresist가 있는 wafer에 고분자막들을 이용하여 spin-coating을 하고 난 뒤, 그 얇은 필름 위에 빛을 전사하여 특정지역의 film의 두께가 변화하는 모양을 patterning하는 'projection-printing(흔히, stepper라고 불리운다.)'에 기반하고 있다. . Stepper의 해상도 R은 Rayleigh Eq.에 따라 광학적 회절에 의해 규정된다.

$$R = k_1 \lambda / NA$$

결과적으로 더 짧은 파장을 가진 빛의 소스일수록, 더 작은 구조를 형성할 수 있다. 하지만, 구조가 더 작아질 수록 제조하기가 더 어렵고, 가격도 훨씬 비싸지게 된다. 1960년대 후반, Fairchild Semiconductor와 Intel의 창업자인 Gordon Moore는 일정 크기의 IC(integrated circuits)속의 트랜지스터의 개수가 18개월마다 두배로 증가할 것이라고 예측했다. 이러한 예상은 후에 Moore's Law라고 하는데, 지난 30년 동안, 6년마다 원래길이의 반씩 그 resolution이 높아진 photolithography 기술의 발전의 영향으로 인하여, 많은 반도체 공업의 발전 경향이 이 법칙에 따랐다. (Fig. 2)

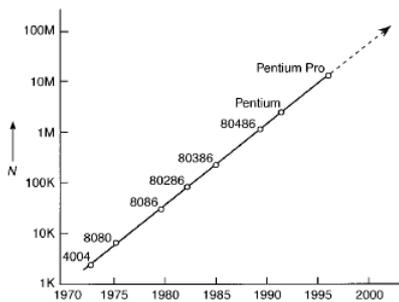


Fig. 2 Moore's Law에 따른 경향; 1973년부터 얼마나 많은 트랜지스터가 집적되어 있는 지를 보여준다.

2. mCP (microcontact printing) 의 원리 및 장점

resolution의 범위가 100nm이하로 내려가면서 새로운 반도체 공정 방법을 시도하게 되었다. 즉, 발전된 lithography의 영향으로 인하여 현재, extreme UV(EUV) lithography, soft X-ray lithography, electron beam writing등의 기법의 사용이 시도되고 있다. 하지만, 100nm이하의 resolution을 얻기 위해서 위에 언급된 방법들을 사용하자면 비용이 비쌀 뿐만이 아니라, 환경 친화적이지도 않고(소스가 방사능의 누출을 유발할 수 있기 때문에), 평평하지 않은 표면에 patterning할 수 없다 것도 난제로 떠오르게 되었다. 이러한 한계로 인하여 또다시 새로운 방법을 모색하게 되는데, 가장 유력한 방법이 soft lithography이고, 그 중에서 대표적인 예로 mCP(micro contact printing)을 들 수 있다. mCP에 대해서 간단하게 말하자면, '도장찍기'와 비교할 수 있다. 즉, 적당한 alkanethiol 용액을 elastomeric PDMS (poly(dimethylsiloxane)stamp에 잉크처럼 묻혀서 alkanethiol이 찍히는 부분에 'ink molecule'이 전달되도록 하는 것이다.

실험방법: 여기서 PDMS molding기법을 알아보자. 표면에서 선명한 구조를 가지고 있는, elastomeric stamp, mold나 mask는 soft lithography에서 가장 중요한 요소이다. PDMS replica는 표면에서 선명한 구조를 가진 master에 대고, 탄성이 있는 liquid prepolymer를 casting하고, 그것을 replica molding(Fig. 3)의 방법으로 만들 수 있다

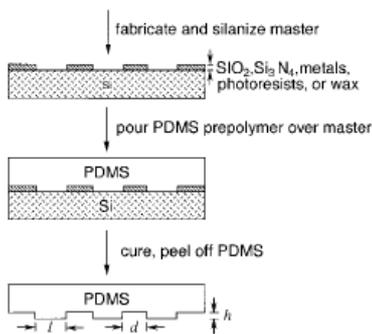


Fig. 3 PDMS stamp 제조 개념도

여기서 사용된 elastomer인 PDMS의 장점을 간단하게 말하자면, 다음과 같다.

첫째, substrate의 상대적으로 넓은 영역에 안정적으로 점착할 수 있을 수 있다. 이는 평탄하지 않은 surface에 대해서도 동일하게 만족한다. 둘째, PDMS는 interfacial free energy가 낮다. 따라서, PDMS로 다른 polymer를 molding할 때, 접착이 잘 일어나지 않는다. 셋째, PDMS는 homogeneous, isotropic하고, 광학적으로는 300nm의 두께까지는 투명하다. 따라서 이러한 성질을 이용하여 optical device를 만드는 데 이용될 수 있다. 넷째, PDMS는 매우 내구성이 강한 elastomer이다. 이 것은 실험에서 molding한 PDMS stamp로 수백번, 몇 달 동안이나 사용해도 눈에 띄는 degradation이 일어나지 않은 것으로 파악할 수 있다. 다섯 번째, PDMS의 surface property는 SAMs(self-assembly monolayers)의 형성에 의해 생기는 plasma의 조절에 의해서 쉽게 modified될 수 있고, 이는 물질간에 적절한 interfacial 상호작용에 의해서 interfacial energy값이 넓은 영역에 걸쳐 나타날 수 있다.

원하는 mCP이 이루어지려면, substrate의 surface와 stamp간의 적당한 접촉이 필요하다. 즉, 접촉을 할 때, 사방에서 가해지는 압력에 따라 같은 모양을 하고 있는 PDMS stamp라도 patterning을 하고 난 후의 모양이 달라질 수 있기 때문이다.

이러한 과정을 거치면, self-assembly의 결과로서 highly ordered된 monolayer가 빠른 시간 (~0.5s)에 형성된다. 또, 'autophobicity'에 의해서 ink가 substrate의 surface 주위로 퍼져나가는 것을 막는다. 즉, 'ink molecules'는 원하는 patterning을 위해 hydrophilic이나 hydrophobic한 부분중 한 군데로만, 도장 찍히듯이 찍히게 되는 것이다. 따라서, 이러한 과정을 살펴보면, 한번 찍는 것으로 간단하고도 빠른 시간에 ~50cm²의 영역에 이르는 넓은 영역에 SAMs(self-assembly monolayers)를 형성하게 된다. 이런 방법을 사용하면, substrate의 surface의 면이 굴곡이 많아도 pattern이 잘 형성되므로 3-dimensional fabrication에도 유용하게 쓰일 수 있다.

앞에서 언급되었던 내용을 자세하게 언급해보자. 왜 photolithography가 아니고 soft

lithography를 사용하려는 지에 대해 알아보자면 다음과 같다. 먼저 photolithography와 soft lithography를 개념적으로 비교해 보면, 전자는 writing의 개념으로 이해할 수 있고, 후자는 replication의 개념으로 이해할 수 있다. 그런데, photolithography는 공정을 계속하는 동안에 photoresist로 작용하는 mask가 강한 빛에 의해서 reduced되고, 그 빛의 소스가 매우 비싸고, 초기 장치비가 많이 든다. 반면에 soft lithography는 clean room이 필요 없을 뿐만이 아니라, 초기에 mask만 photolithography로 금속을 이용하여 제작할 뿐, 거기에 molding하는 PDMS를 이용하여, 직접 사용하거나 PDMS를 master로 PU와 같은 elastomeric한 polymer를 replication을 이용하여 patterning을 할 수 있다.

3. 문제점 및 해결방안

3.1 문제점: PDMS가 앞에서 언급한 장점만 있는 것은 아니다. PDMS의 elastomeric한 성질은 복잡한 무늬의 구조를 형성하는 데에 있어 풀어야할 문제의 원인이 된다. (Fig. 4)

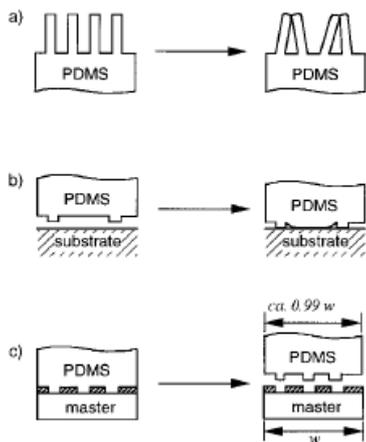


Fig. 4. 가능한 PDMS의 변형, 뒤틀림 schematic illustration a) paring b) sagging c) shrinking

그림에 나타난 각각의 원인에 대해 알아보자면, 첫째, paring의 원인은 중력, 접착력, 모세관 힘이 elastomeric한 형태에 가해짐으로써, 그 형태가 붕괴하거나 defect가 형성될 수 있다. 둘째, sagging은 patterning된 형태의 비율이 나머지 patterning되지 않은 나머지 부분에 비해서 그 비가 너무 낮다면, PDMS stamp를 누를 때의 압력을 견디지 못해서, 뭉그러지게 되는 것이다. 셋째, shrinking은 rigid한 물질에 비해 PDMS가 elastomeric 하기 때문에 정확한 기록을 할 수 없기 때문에 일어나는 것이다. 따라서, molding된 PDMS가 mask 모양대로 나오지 않고, shrinking도 일어나는 것이다.

3.2 해결방안 및 앞으로 할 일

최근 H. Schmid and B. Michal 등은 Siloxane을 이용하여 hard-Mask를 제작하여 기존의 PDMS가 가지는 문제점인 mold의 파괴와 뭉침에 의한 패턴의 파괴현상을 줄이고 100 nm 이하의 패턴형성을 위해서 마이크로 패터닝 방법이 적용될 수 있는 가능성을 제시하였다. 그 후

composite mold와 fluoropolymer 등 다양한 고분자들이 소프트 PDSM의 단점을 극복하고 100 nm 이하의 패턴을 제작할 수 있는 몰드로 시도되고 있다. (그림 5)

마이크로 컨택 프린팅의 경우에는 새로운 mold의 제작뿐 아니라 새로운 잉크물질에 대한 연구가 활발히 진행되어지고 있다.

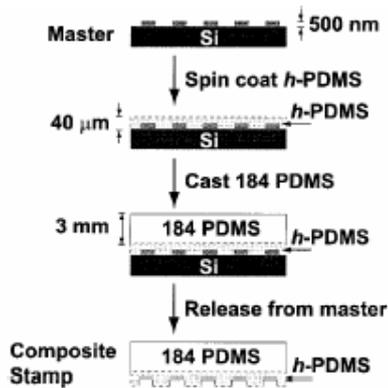


그림5. 나노복합체 몰드를 이용한 Hard mask

3. 앞으로의 동향

Photolithography가 앞으로도 기술적으로 반도체 기기를 만드는데 필요한 microfabrication 방법에서 주요한 기술로 쓰이게 될 것이다. 하지만, 이와 비교해서, soft lithography에 많은 장점이 있다는 것은 앞에서도 언급한 바가 있다. Soft lithography에서 사용되는 물질인 PDMS는 실험실에서 patterning을 할 때, 간단하고, 유연하고 가격이 싸기 때문에 쉽게 사용될 수 있다. 또한 1 um이상의 크기를 가진 형태를 만들 때는 밀폐된 공간이 아니라도 실험이 가능하다. 요즘, soft lithography는 photolithography가 가진 여러 가지 단점(precise alignment, continuity, isolation, uniformity가 필요하다.) 때문에 대체 기술로 각광을 받고 있는 것은 사실이다. 실제로 이 방법을 사용하면, microelectrode의 전극배열, biosensor, microanalytical system의 간단한 제조를 할 수 있다. 또한 간단한 display 기기, 광학 기기, 기초적인 microelectronic 기기도 현재 이 방법으로 만드는 것이 현실화되고 있다. 하지만, soft lithography는 photolithography의 문제이기도 한 풀어야 할 여러 가지 핵심적인 문제가 있다. 첫째로, elastomeric한 물질로 높은 resolution(<20nm)이 실현되어야한다. Elastomeric한 물질이 찌그러지고 뒤틀리는 현상이 controll되고, pattern이 정확하게 재구성될 수 있어야한다. 두 번째, 형성된 pattern과 구조의 정밀도가 높아져야한다. 얇은 선과 같은 pattern은 아직도 복잡한 microeletronic 기기에 쓰기에는 아직 정밀도가 향상되지 않았다. SAMs의 defect의 형성이나 분산은 etching을 할 때, soft lithography로 형성된 pattern이 resist로 작용하기에는 아직은 큰 영향을 미친다. 셋째,

한국기계연구원 최대근 (Choi, Dae-Geun)

microelectronic 기기의 생산에 사용되는 patterning을 할만큼 공정의 compatibility가 미흡하다. 즉, SAMs로 형성된 pattern이 반도체에 바로 적용되고, 지금의 공정(RIE<reactive ion etching>)과 사용되는 물질의 compatibility가 optimizing되어야 한다.

4. Reference

- Y. Xia, G. M. Whitesides, *Langmuir*, **12**, 4033–4038 (1996)
- Y. Xia, G. M. Whitesides, *Langmuir*, **13**, 2059–2067 (1997)
- X. M. Zhao, G. M. Whitesides, *J. Mater. Chem*, **7**, 1069–1074 (1997)
- Y. Xia, G. M. Whitesides, *Langmuir*, **14**, 363–371 (1998)
- Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 550–575 (1998)
- Y. Xia, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **99**, 1823–1848 (1999)
- Schmid, H., Michel, B. *Macromolecules*, **33**, 3042–3049 (2000)