

나노임프린트 리소그래피 적용을 위한 CHF₃ 플라즈마를 이용한 실리콘 몰드 표면 처리 특성

김용근¹, 김재현¹, 유반석¹, 장지수¹, 권광호^{1,a}

¹ 고려대학교 제어계측공학과

A Study of the Silicon Mold Surface Treatment Using CHF₃ Plasma for Nano Imprint Lithography

Youngkeun Kim¹, Jaehyun Kim¹, Banseok You¹, Jisu Jang¹, and Kwang-Ho Kwon^{1,a}

¹ Department of Control and Instrumentation Engineering, Korea University, Sejong 339-700, Korea

(Received July 20, 2011; Revised September 14, 2011; Accepted September 22, 2011)

Abstract: In this study, the surface modification for a silicon(Si) mold using CHF₃ inductively coupled plasma(ICP). The conditions under that plasma was treated a input ICP power 600 W, an operating gas pressure of 10 mTorr and plasma exposure time of 30 sec. The Si mold surface became hydrophobic after plasma treatment in order to CF_x(X= 1,2,3) polymer. However, as the de-molding process repeated, it was investigated that the contact angle of Si surface was decreased. So, we attempted to investigate the degradation mechanism of the accurate pattern transfer with increasing the count of the de-molding process using scanning electron microscope (SEM), contact angle, and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of Si mold surface.

Keywords: Degradation characteristic, Nano imprint lithography, ICP, XPS, Contact angle

1. 서 론

나노임프린트 리소그래피 (NIL) 공정기술은 스텝프 (혹은 몰드)를 이용하여 실리콘 (Si), 유리 (glass) 기판위에 나노 구조물을 복제하여 패턴을 전사하는 기술로써 리소그래피 공정의 스텝을 약 33% 정도 줄일 수 있는 차세대 리소그래피 기술로써 많은 연구가 진행 중이다 [1]. 또한 제조 공정에서 패턴의 형성에 필요한 디스플레이, 솔라셀, 발광 다이오드 등 즉, 패턴이 필요한 모든 분야에서 활발하게 응용되고 있다 [2,3]. NIL 공정에서 가장 중요한 요소는 정확한 패턴 전사이다 [4]. 패턴전사를 정확히 하기 위해서는 몰드

가 중요하며 대부분 몰드는 실리콘 (Si), 산화실리콘 (SiO₂) 그리고 석영 (quartz) 등이 몰드 제작이 용이한 장점으로 많이 사용된다 [5]. 하지만 NIL 공정 중에 비균일성 패턴 전사, 기포의 생성, 탈형(demolding) 시 몰드 (mold)에 패턴전사 물질이 달라붙는 현상 등의 많은 문제점이 있다 [6]. 이 중에서 탈형 시 몰드에 패턴전사 물질이 달라붙는 현상은 몰드표면의 높은 표면에너지 때문에 패턴의 전사가 정확히 되지 않는 문제점이 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 몰드 표면을 낮은 표면에너지로 개질하여야 한다.

몰드의 표면을 낮은 에너지로 개질하기 위해서 접촉 방지막을 형성하게 되는데 종류에는 플루오르 실란 단층코팅 (fluorinated silane monolayers coating), 플루오르 다이아몬드화 탄소 (fluorinated diamond-like

a. Corresponding author; kwonkh@korea.ac.kr

carbon layers coating) 그리고 불소 기반의 플라즈마 처리 (fluorine-based plasma treatment) 등이 사용되고 있다 [7]. 이 중에서는 불소 기반의 플라즈마 처리는 다른 코팅방법 비교할 때 공정스텝을 줄일 수 있으므로 매우 유용한 표면 개질 방법이다 [8].

따라서 우리는 유도결합 CHF₃ 플라즈마 (ICP)를 이용하여 실리콘 몰드의 표면을 개질하였다. 그 표면 개질된 표면을 접촉각과 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy)을 이용하여 표면 개질된 Si 표면을 분석하였다. 그리고 이 표면 개질된 몰드를 이용하여 디몰딩 공정을 진행하였다. 하지만 디몰딩 공정이 진행됨에 따라 정확한 패턴의 전사가 되지 않았다. 이와 같은 이유를 알아보기 위해 디몰딩 공정이 진행됨에 따라 Si 몰드의 표면을 접촉각과 XPS 분석을 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 Si 몰드는 Si (100)에 SiO₂를 저압 화학 기상증착 (LPCVD)를 사용하여 1.2 μm 성장시켰다. SiO₂ 위에 패터닝하기 위해 positive 감광제 (AZ5214, AZ electronic materials, USA)를 사용하여 SiO₂에 도포하여 라인폭과 넓이를 0.8 μm로 고정하고 라인폭과 라인의 간격을 0.5에서 4까지 패터닝하였다. 그 후 C₄F₆/O₂ 플라즈마를 이용하여 패터닝된 SiO₂의 식각 공정을 진행하였으며, 잔여 감광제는 O₂ 플라즈마를 이용하여 스트립하였다. 마지막으로 Si 몰드를 제작하기 위해서 SF₆/O₂ 플라즈마를 이용하여 Si의 식각공정을 진행하였다.

Si 몰드의 표면을 개질하기 위해 고진공 하에서 고밀도 플라즈마를 형성하는 ICP (inductively coupled plasma) 식각 장비를 사용하였다 [9]. 플라즈마 생성을 위해 챔버 상부에 유도 코일이 5번 감겨져 있으며 13.56 MHz의 RF 전원이 인가된다.

Si 몰드의 표면개질 실험의 공정조건은 압력(p) 10 mTorr, 총 가스 유량(q) 40 sccm, ICP 파워 600 W 그리고 플라즈마 노출시간은 30초이다. Si 몰드 표면의 전과 후 표면의 변화를 알아보기 위하여 접촉각 (DSA 100 KRuss GmbH)과 XPS (VG scientific ESCALAB)을 분석하였다. x-ray source로는 Mg Kα 1253.6(eV)를 이용하였다.

디몰딩 공정에서 이용한 복제재료는 poly-dimethylsiloxan (PDMS, Dow Corning)을 이용하였다. PDMS의 일반적

인 화학조성비는 (C₂H₆OSi)_n 이다 [10]. 복제 재료를 만들 수 있는 base와 경화제를 10: 1 비율로 섞어 공기 방울을 제거하기 위해 데시케이터를 이용하여 0.8 bar에서 10분 간 공기 방울을 제거하였다. 우리가 사용한 디몰딩 방법은 열적경화 방법이며 경화온도는 150°C, 시간은 3분 그리고 압력은 250 mbar이다.

디몰딩 공정이 진행됨에 따라 정확한 패턴 전사를 확인하기 위해 SEM (JSM-6335F, JEOL, JAPAN)을 사용하였으며, Si 몰드의 표면의 변화를 알아보기 위해 접촉각 및 XPS 분석을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 표면 개질 이전의 접촉각사진(a) 과 CHF₃ 플라즈마를 이용하여 표면 개질 이후의 접촉각 사진(b)이다. Si 표면의 고유한 접촉각을 우리에 시스템으로 측정 시 80°로 조사되었다. CHF₃ 플라즈마를 이용하여 Si 표면을 개질 후에는 Si 고유한 접촉각보다 높은 118°가 조사되었다. 이와 같은 이유는 Si 표면에 변화가 있기 때문이라 사료된다. 그래서 우리는 그림 1(a)와 같은 이유를 알아보기 위해 우리는 Si 표면을 XPS 분석하였다.

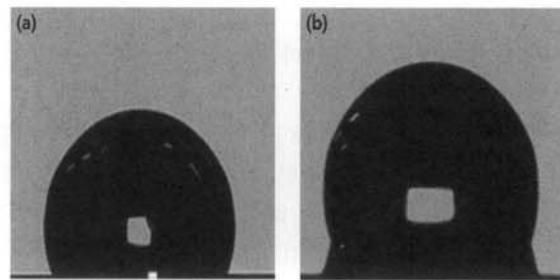


Fig. 1. The images of contact angle on Si (a) non-treated, (b) treated using CHF₃ plasma.

그림 2는 CHF₃ 플라즈마를 이용하여 표면개질 이전과 이후의 Si 표면을 XPS 분석한 그림이다. 표면 개질 이전의 Si 표면에서는 C 그래파이트 만이 조사되었다. 그러나 표면개질 이후에는 CF_x (X= 1,2,3) 폴리머가 형성됨을 확인할 수 있었다 [11]. CF_x 폴리머의 형성으로 인하여 표면의 접촉각이 증가되어 점착 방지막으로 사용할 수 있는 Si 표면이 개질되었다는 것을 확인할 수 있었다.

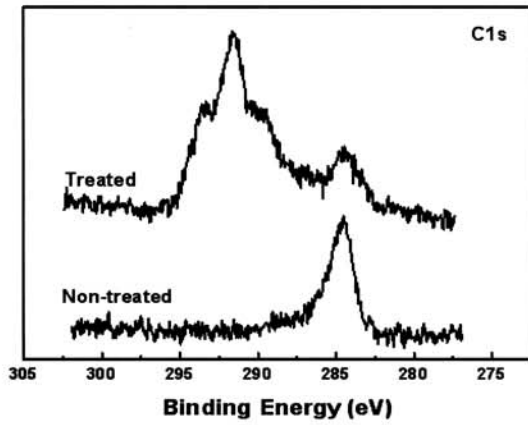


Fig. 2. The C1s narrow spectrum treated by CHF₃ and non-treated.

그래서 우리는 Si 몰드 표면을 CHF₃ 플라즈마로 개질하여 디몰딩 공정을 진행 하였고, 패턴의 정확한 전사가 되었는지 확인하기 위해서 레플리카 (replica) 패턴을 SEM을 이용하여 확인하였다.

그림 3(a),(b)는 디몰딩 횟수의 증가에 따른 레플리카 패턴의 SEM 사진이다. 그림 3(a)는 1회 디몰딩 공정 후의 레플리카 패턴 SEM 사진이다. 사진을 보면 패턴 간격 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 그리고 4 : 1은 정확한 패턴 전사가 조사되었다. 그러나 0.5 : 1은 우리의 시스템에서는 정확한 패턴 전사가 되지 않았다.

그림 3(b)는 10회 디몰딩 공정 후 레플리카 SEM 사진이다. 그림을 보면 패턴 간격 1 : 0.5과 1 : 1에서 정확한 패턴전사가 되지 않음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상을 분석하기 위해 디몰딩 횟수 증가에 따른 접촉각과 XPS 분석을 조사하였다. 하지만 Si 몰드는 패턴으로 인하여 접촉각 측정이 정확히 되지 않았다. 그러므로 우리는 벌크 Si를 사용하여 디몰딩 공정의 횟수증가에 따른 접촉각의 변화와 XPS 분석을 조사하였다.

그림 4는 디몰딩 공정증가에 따른 Si 표면의 접촉각의 변화이다. 디몰딩 공정이 진행됨에 따라 Si 표면의 접촉각은 118°에서 63°까지 감소하게 되고, 디몰딩 공정횟수가 50회 이후에는 Si표면에 PDMS가 달라붙어 디몰딩 공정을 진행할 수 없었다. 이와 같은 이유를 알아보기 위해 우리는 디몰딩 공정의 증가에 따른 XPS 분석을 조사하였다.

그림 5는 디몰딩 공정의 증가에 따른 Si 표면의 상

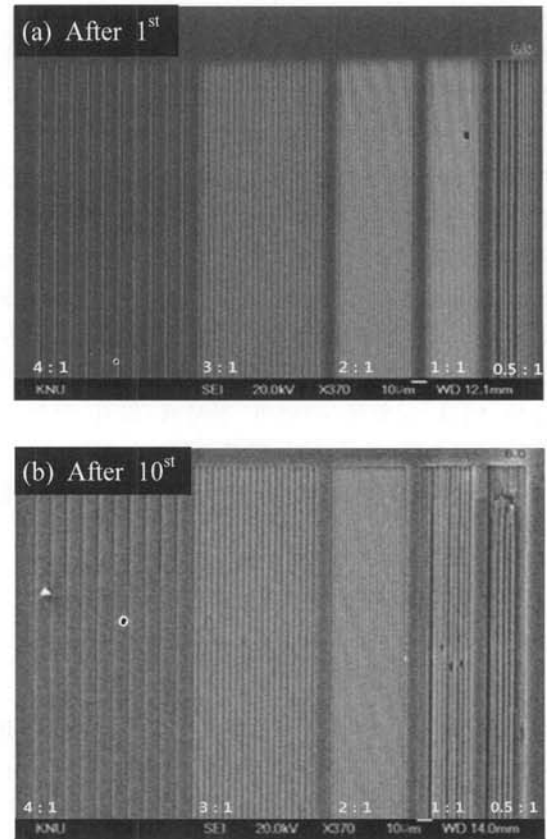


Fig. 3. The SEM images of replica patten with number of demolding process.

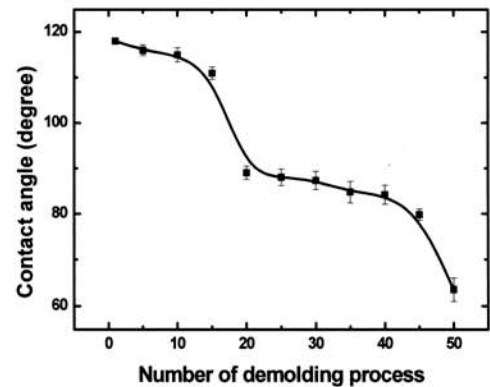


Fig. 4. The contact angle of Si with increased number of demolding process.

대적인 원자비율이다. 그림을 보면 점착 방지막의 역할을 하는 CF_x 폴리머를 구성할 수 있는 C1s 피크와 F1s 피크는 디몰딩 공정의 횟수가 증가됨에 따라 감

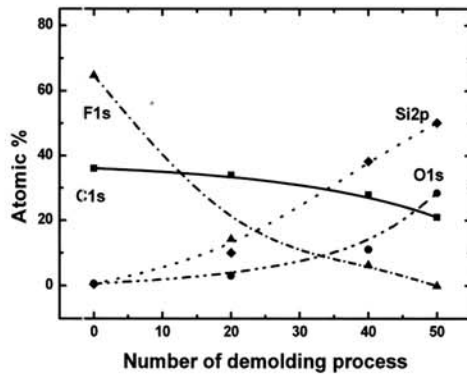


Fig. 5. The relative atomic percentage on Si surface with increased number of demolding process.

소멸이 조사되었다. 이와 같은 이유는 디몰딩 공정의 횟수가 증가됨에 따라 점착 방지막인 CF_x 폴리머의 소멸을 확인할 수 있었다. 이와는 반대로 O1s 피크와 Si2p 피크는 디몰딩 공정의 횟수가 증가됨에 따라서 증가되었다. O1s 피크와 Si2p 피크가 증가된 원인은 우리가 사용한 패턴전사 물질인 PDMS가 디몰딩 공정의 횟수가 증가됨에 따라 Si 표면을 오염시키게 되어 증가된 것이라 사료되며, 실리콘 표면이 오염됨에 따라 실리콘 표면은 거의 SiO_x 표면화되어 기존의 표면 개질 전의 접촉각(80°) 보다 낮은 접촉각이 조사된 것으로 사료된다. 이와 같은 결과를 바탕으로 우리는 그림 3(b)와 같이 정확한 패턴전사가 되지 않은 이유는 디몰딩 횟수의 증가로 인하여 Si 표면에 점착 방지막인 CF_x 폴리머가 소멸되고 디몰딩 공정 중 PDMS에 의하여 Si 표면이 오염된 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 나노 임프린트 리소그래피 공정 중 디몰딩 공정에 적용하기 위해 ICP 장비를 이용하여 Si 표면을 CHF_3 플라즈마를 이용하여 개질하였다. Si 표면 개질 전과 후의 접촉각은 80° 에서 118° 로 증가되었다. 이와 같은 이유를 확인하고자 XPS 분석을 조사하였고, 그 결과 Si 표면에 CF_x ($x = 1, 2, 3$) 폴리머가 형성되어 높은 접촉각이 조사되었고, 점착 방지막을 형성할 수 있었다. 그 후 디몰딩 공정을 수행하였고, 디몰딩 공정이 증가됨에 따라 정확한 패턴

전사가 되지 않음을 SEM 사진을 통하여 확인하였다.

이와 같은 이유를 알아보기로 디몰딩 횟수 증가에 따른 접촉각과 XPS 분석을 조사하였다. 그 결과 디몰딩 횟수의 증가로 인하여 Si 표면에 점착 방지막인 CF_x 폴리머가 소멸이 중요한 요소이며 디몰딩 공정 중 PDMS에 의하여 국부적인 Si 표면이 오염된 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부, 산업기술연구회의 협동연구 사업 일환인 “3D Printed 전자소자기반 그린 스마트 카드 Platform 기술” 사업의 지원에 의한 것입니다.

REFERENCES

- [1] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *J. Vac. Sci. Technol.*, B14, 4129 (1996).
- [2] D. Y. Khang, H. Kang, T. I. Kim, and H. H. Lee, *Nano Lett.*, 4, 633 (2004).
- [3] H. C. Scheer, N. Bogdanski, M. Wissen, T. Konishi, and Y. Hirai, *J. Vac. Sci. Technol.*, B23, 2963 (2005).
- [4] T. Haatainen, T. Makela, J. Ahopelto, and Y. Kawaguchi, *Microelectron. Eng.*, 86, 2293 (2009).
- [5] T. Glinsner, T. Veres, G. Kreindl, E. Roy, K. Morton, T. Wieser, C. Thanner, D. Treiblmayr, R. Miller, and P. Lindner, *Microelectron. Eng.*, 87, 1037 (2010).
- [6] Y. J. Weng, Y. C. Weng, S. Y. Yang, and J. L. Wong, *Polym. Adv. Technol.*, 19, 1704 (2008).
- [7] D. Truffier-Boutry, A. Beaurain, R. Galand, B. Pelissier, J. Boussey, and M. Zelsmann, *Microelectron. Eng.*, 87, 122 (2010).
- [8] F. Hamouda, G. Barbillon, S. Held a, G. Agnus, P. Gogol, T. Maroutian, S. Scheuring, and B. Bartenlian, *Microelectron. Eng.*, 86, 583 (2009).
- [9] A. Efremov, N. K. Min, J. Jeong, Y. Kim, and K. H. Kwon, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 19, 045020 (2010).
- [10] D. Y. Chu and J. K. Thomas, *Macromolecules*, 23, 2217 (1990).
- [11] H. H. Park, K. H. Kwon, J. L. Lee, K. S. Suh, O. J. Kwon, K. I. Cho, and S. C. Park, *J. Appl. Phys.*, 76, 4596 (1994).