

마이크로컨택 프린팅을 이용한 나노와이어 패터닝 기술 개발

조성진^a

경북대학교 에너지공학부

Development of Nanowire Patterning Process Using Microcontact Printing

Sungjin Jo^a

School of Energy Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

(Received August 16, 2016; Revised August 18, 2016; Accepted August 20, 2016)

Abstract: Recently, there has been much focus on the controlled alignment and patterning process of nanowires for nanoelectronic devices. A simple and effective method for patterning of highly aligned nanowires using a microcontact printing technique is demonstrated. In this method, nanowires are first directionally aligned by contact printing, following which line and space micropatterns of nanowire arrays are accomplished by microcontact printing with a micro patterned NOA mold.

Keywords: Nanowire, Microcontact printing, Patterning, Softlithography

1. 서 론

나노미터 크기의 직경을 가지며, 수백 나노미터에서 수십 혹은 수백 마이크로미터 길이의 큰 종횡비를 가지는 일차원 구조의 나노물질은 전기적, 물리적, 화학적 특성이 우수하기 때문에 차세대 나노소자로서 많은 관심을 받고 있다 [1,2].

특히 Si, InP, GaN, ZnO 등과 같은 반도체 나노와이어는 일차원 나노구조로 이루어져있어 전하의 이동에 최적화되어 있으며, 기존 반도체와 같이 p-type 및 n-type 도핑이 가능하기 때문에 반도체를 기반으로 하는 트랜지스터, 태양전지, 센서 등과 같은 다양한 전자소자에 적용되고 있다 [3-5]. 반도체 나노와이어를 이용하여 전자소자를 제작하기 위해서는 랜덤한 방향으

로 성장된 나노와이어를 재현성 있고 균일한 밀도를 가지며 일정한 방향으로 정렬시킬 수 있는 대면적 배열 기술 및 원하는 부분에만 나노와이어를 선택적으로 위치시킬 수 있는 패터닝 기술의 개발이 필요하다. 나노와이어를 배열하기 위해서 미세 채널 배열 [6], Langmuir-Blodgett 배열 [7], 공기방울 배열 [8], 컨택 프린팅 배열 [9] 등과 같은 다양한 기술이 연구되고 있다. 미세 채널 배열 기술은 미세 채널에 나노와이어 용액을 흐르게 하여 나노와이어를 배열하는 기술로 균일한 밀도로 배열이 가능하지만 대면적 기판에 적용하기 어려운 단점을 가지고 있다. 공기방울을 이용한 배열 기술은 나노와이어 용액을 공기방울 형태로 형성시키면 공기의 방향에 따라 나노와이어가 배열되는 특성을 이용한 것으로 대면적 기판에서도 균일한 밀도로 나노와이어를 배열할 수 있지만 일정한 농도의 나노와이어 용액을 제조하기 어려워 나노와이어 밀도를 제어하기 어려운 문제점이 있다. Langmuir-Blodgett 배열기술은 나노와이어를 물 위에 띄운 후 물을 한 방향으로 흐르게 하고 양옆에서 좌우로 반복 운동을 하여

a. Corresponding author; sungjin@knu.ac.kr

나노와이어를 배열시키는 방법으로 복잡한 공정이 필요한 단점을 가지고 있다. 컨택 프린팅 방법은 나노와이어가 성장된 기판과 배열할 기판을 서로 붙인 후 물리적인 힘을 가해 한쪽 방향으로 밀어서 나노와이어를 배열하는 방법으로 가장 손쉽게 나노와이어를 배열할 수 있는 기술로 현재 많은 연구가 진행 중이다.

본 연구에서는 컨택 프린팅 방법을 이용하여 실리콘 나노와이어를 배열하고 마이크로컨택 프린팅 방법으로 원하는 부분만 선택적으로 나노와이어를 제거하여 실리콘 나노와이어를 패터닝하는 기술을 개발하였다.

2. 실험 방법

실리콘 나노와이어 성장을 위한 촉매를 균일하게 코팅하기 위하여 실리콘 기판을 산소 플라즈마를 이용하여 친수성으로 처리한 후 초순수에 콜로이드 형태로 분산된 금 입자를 코팅한다. CVD (chemical vapor deposition) 반응기에 SiH_4 가스와 H_2 가스를 주입하여 실리콘 나노와이어를 성장시킨다. 실리콘 나노와이어가 성장된 기판을 배열하고자하는 기판과 접합시킨 후 한 방향으로 밀어 실리콘 나노와이어를 원하는 방향으로 배열한다. PDMS (polydimethylsiloxane) 단분자층의 접착 방지막이 코팅된 마이크로 패턴 간격의 NOA (norland optical adhesive) 마스터 몰드에 NOA를 붓고 UV를 조사하여 경화시켜 실리콘 나노와이어 패터닝을 위한 NOA 몰드를 제작한다 [10]. 컨택 프린팅 방법으로 배열된 실리콘 나노와이어 기판에 NOA 몰드를 접합시킨 후 접착력을 증가시키기 위해 80°C 로 기판을 가열하고 NOA 몰드를 기판으로부터 분리시키면 실리콘 나노와이어가 NOA 몰드와 함께 떨어지면서 NOA 몰드의 패턴 간격으로 실리콘 나노와이어를 패터닝할 수 있게 된다. 또한, 실리콘 나노와이어가 붙어 있는 NOA 몰드를 트랜스퍼 프린팅 방법으로 다른 기판으로 옮겨 NOA 몰드의 패턴 간격으로 실리콘 나노와이어를 패터닝할 수 있다. 이때 NOA 몰드와 실리콘 나노와이어간의 접착력이 강하여 기판으로 트랜스퍼 프린팅이 잘 되지 않기 때문에 기판과 실리콘 나노와이어의 접착력을 증가시키기 위해 PVP (poly-4-vinylphenol) 폴리머층을 먼저 코팅한 후 NOA 몰드를 접합한다. NOA 몰드를 접합한 후 PVP 폴리머층을 완전히 경화시키면 NOA 몰드 위의 실리콘 나노와이어가 PVP 폴리머층으로 트랜스퍼 프린팅 되어 원하는 간격으로 실리콘 나노와이어를 패터닝할 수 있다.

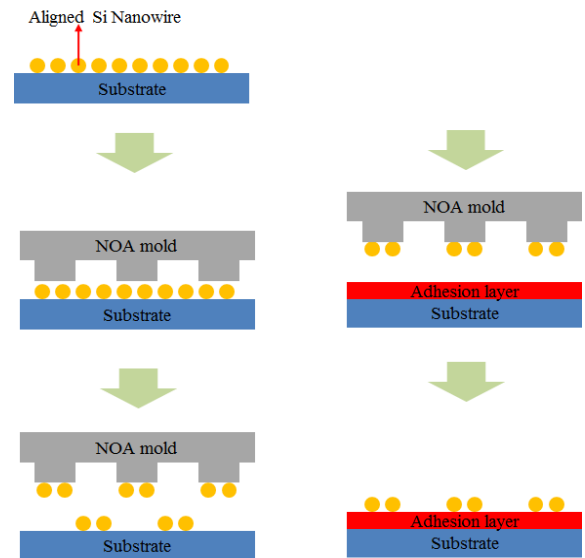


Fig. 1. Schematic of the process flow for Si nanowire patterning by microcontact printing.

그림 1에 마이크로컨택 프린팅 방법을 이용하여 실리콘 나노와이어를 패터닝하는 공정 모식도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

실리콘 나노와이어를 일정한 방향으로 배열하기 위해서 그림 2와 같이 실리콘 나노와이어가 성장된 기판을 다른 기판과 접합시킨 후 한 방향으로 밀어주면 기판이 움직이는 방향을 따라 나노와이어의 배열이 일어나게 된다. 이때 성장된 기판에 있던 나노와이어는 반데르발스 상호작용에 의해서 다른 기판으로 이동하게 된다. 촉매를 이용하여 성장된 실리콘 나노와이어는 그림 2(a)의 SEM (scanning electron microscope) 이미지에 나타난 것처럼 일정한 방향성 없이 불규칙하게 배열이 되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 불규칙하게 배열된 나노와이어는 다양한 전자소자를 제작하는데 어려움이 있기 때문에 한 방향으로 배열이 필요하다. 그림 2(b)의 SEM 이미지를 통해 컨택 프린팅 방법을 이용하여 한 방향으로 실리콘 나노와이어가 배열된 것을 확인할 수 있다.

컨택 프린팅을 이용한 나노와이어 배열 공정에서 배열되는 나노와이어의 배열 정도는 나노와이어의 길이

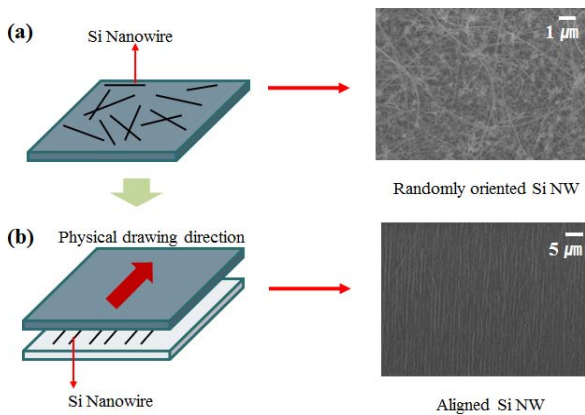


Fig. 2. (a) SEM image of randomly oriented Si nanowire arrays, (b) SEM image of aligned Si nanowire arrays by contact printing.

에는 크게 영향을 받지 않는다 [9]. 컨택 프린팅 공정 중 배열되는 기판과의 상호작용에 의해서 성장된 기판에서 배열되는 기판으로 직접 나노와이어의 이동이 일어나기 때문에 배열되는 나노와이어의 밀도는 배열되는 기판의 표면 특성에 직접적인 영향을 받는다. 표면에너지가 낮은 $-CF_3$ 기로 처리된 기판에서는 배열되는 기판과 나노와이어가 성장된 기판의 접착력이 약하기 때문에 나노와이어의 이동이 거의 일어나지 않는 반면에 $-NH_3$ 기로 처리된 기판에서는 기판과 나노와이어의 상호작용이 강하게 일어나서 나노와이어의 이동이 잘 일어나게 된다 [11].

이번 실험에서는 동일한 표면 특성을 가지는 기판에 컨택 프린팅 공정 시 가해지는 압력을 조절하여 압력이 컨택 프린팅된 나노와이어 밀도에 미치는 영향을 관찰하였다. 일정한 압력으로 컨택 프린팅 공정을 진행하기 위하여 일정하게 한 방향으로 기판을 움직일 수 있는 지그를 제작하고, 기판 위에 가해지는 무게를 조절하여 실험을 진행하였다.

그림 3에 컨택 프린팅 공정 시 가해지는 압력에 따른 배열된 나노와이어의 광학이미지를 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 컨택 프린팅 공정 시 눌러주는 압력이 증가함에 따라 배열되는 나노와이어의 밀도가 증가함을 알 수 있으며, 가해지는 압력이 75 g/cm^2 이상이 되면 배열되는 나노와이어의 밀도는 가해지는 압력에 따라 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 따라서 배열되는 실리콘 나노와이어의 밀도를 조절하기 위해서는 배열되는 기판의 표면 특성뿐만 아니라 공정 시 기판에 가해지는 압력을 최적화시켜야 한다.

그림 4와 5는 컨택 프린팅 공정에 의해서 배열된 나

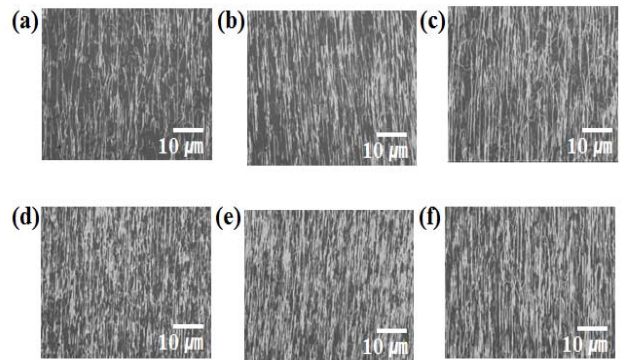


Fig. 3. Dark-field optical images of aligned Si nanowire arrays as a function of pressure for contact printing. (a) 5 g/cm^2 , (b) 12.5 g/cm^2 , (c) 25 g/cm^2 , (d) 50 g/cm^2 , (e) 75 g/cm^2 , and (f) 100 g/cm^2 .

노와이어를 NOA 몰드를 이용하여 선택적으로 패터닝 하는 공정 모식도 및 패터닝된 실리콘 나노와이어의 SEM 및 광학이미지이다. 마이크로미터 크기의 간격을 가지는 NOA 몰드를 이용한 나노와이어 패터닝은 두 가지 방법으로 가능하다. 그림 4(a)의 공정 모식도와 같이 NOA 몰드를 나노와이어가 배열된 기판과 접합시킨 후 떼어내면 나노와이어와 기판간의 접착력보다 나노와이어와 NOA 몰드와의 접착력이 크기 때문에 NOA 몰드를 이용하여 나노와이어를 기판으로부터 선택적으로 떼어낼 수 있다. NOA 몰드 패턴 간격을 조절함에 따라 다양한 패턴 간격의 나노와이어 패턴을 형성할 수 있게 된다. 그림 4(a)는 패터닝된 NOA 몰드를 이용하여 선택적으로 기판으로부터 실리콘 나노와이어를 제거한 후의 SEM 이미지이다. SEM 이미지에 나타난 것처럼 선택적으로 제거된 부분에 잔여 실리콘 나노와이어가 없음을 확인할 수 있으며, NOA 몰드를 이용하여 기판으로부터 선택적으로 실리콘 나노와이어를 제거하여 실리콘 나노와이어를 패터닝할 수 있음을 확인할 수 있다. 그림 4(b)와 (c)는 NOA 몰드의 간격에 따른 실리콘 나노와이어의 패터닝 특성을 살펴보기 위해 각각 $20 \mu\text{m}$ 와 $30 \mu\text{m}$ 의 간격을 가지는 NOA 몰드를 이용하여 실리콘 나노와이어를 패터닝한 후의 광학 이미지이다. 그림 4(b)와 4(c)의 왼쪽 이미지는 50배, 오른쪽 이미지는 200배 확대한 이미지이다. SEM 결과와 마찬가지로 패터닝 간격에 상관없이 NOA 몰드를 이용하여 선택적으로 실리콘 나노와이어를 배열된 기판으로부터 선택적으로 제거하여 실리콘 나노와이어를 패터닝할 수 있음을 확인할 수 있다.

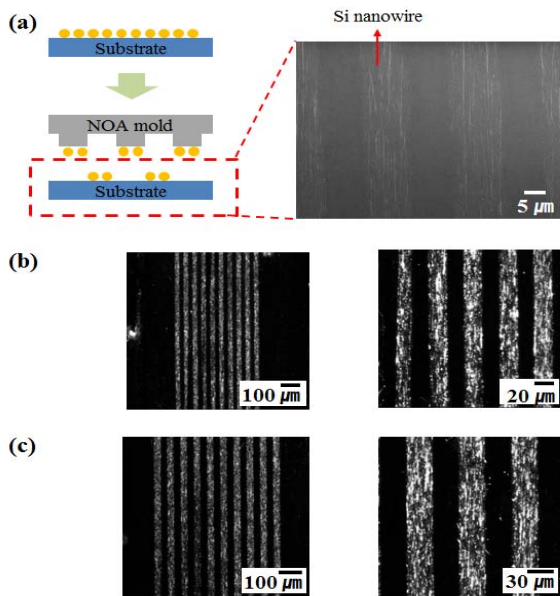


Fig. 4. (a) SEM image of patterned Si nanowire arrays by detaching Si nanowires. Dark-field optical images of aligned Si nanowire arrays with (b) 20 μm line and space patterns and (c) 30 μm line and space patterns.

두 번째 패터닝 방법은 첫 번째 패터닝 공정에서 NOA 몰드를 이용하여 떼어낸 나노와이어를 다른 기판으로 트랜스퍼 프린팅 공정을 이용하여 옮기는 것이다. 그림 5(a)의 공정 모식도와 같이 나노와이어를 옮기고자 하는 기판위에 접착층을 코팅한 후 나노와이어를 떼어낸 NOA 몰드를 접합시킨 후 접착층을 완전히 경화시키면 NOA 몰드 위의 나노와이어가 접착층으로 옮겨지게 되어 나노와이어를 패터닝할 수 있게 된다. 이때 접착층은 NOA 몰드와 나노와이어간의 접착력보다 접착층과 나노와이어간의 접착력을 더욱 강하게 하여 나노와이어를 성공적으로 옮기기 위한 역할을 한다. 본 실험에서는 PVP를 접착층으로 사용하였으나 다양한 폴리머층을 나노와이어 패터닝을 위한 접착층으로 사용 가능하다. 그림 5(a)는 패터닝된 NOA 몰드위의 나노와이어를 다른 기판으로 트랜스퍼 프린팅한 후의 SEM 이미지이다. SEM 이미지에 나타난 것처럼 NOA 몰드위의 실리콘 나노와이어가 접착층을 이용하여 기판으로 성공적으로 트랜스퍼 프린팅된 것을 확인할 수 있다. 그림 5(b)와 (c)는 NOA 몰드의 간격을 따른 실리콘 나노와이어의 패터닝 특성을 살펴보기 위해 20 μm 와 30 μm 의 간격을 가지는 NOA 몰드를 이용하여

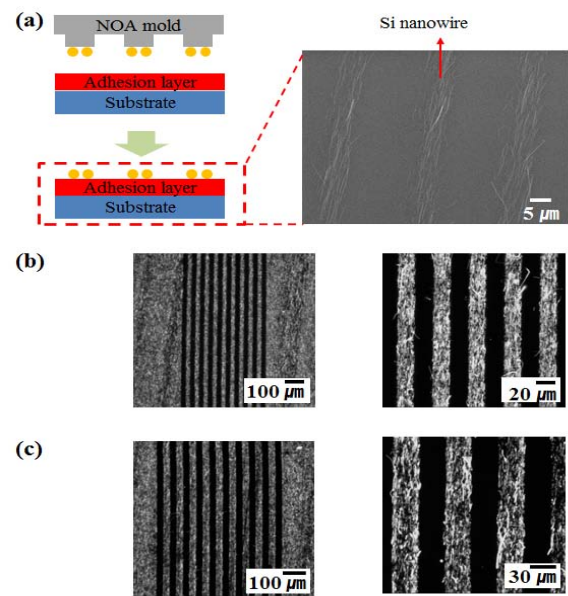


Fig. 5. (a) SEM image of patterned Si nanowire arrays by attaching Si nanowires. Dark-field optical images of aligned Si nanowire arrays with (b) 20 μm line and space patterns and (c) 30 μm line and space patterns.

실리콘 나노와이어를 떼어낸 후 다른 기판으로 트랜스퍼 프린팅한 후의 광학이미지이다. 그림 5(b)와 5(c)의 왼쪽 이미지는 50배, 오른쪽 이미지는 200배 확대한 이미지이다. 광학이미지에서 관찰할 수 있는 것처럼 패터닝 간격에 상관없이 NOA 몰드를 이용하여 실리콘 나노와이어를 패터닝할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 컨택 프린팅 방법으로 배열된 나노와이어를 패터닝하기 위한 마이크로컨택 프린팅 기술을 개발하였다. 실리콘 나노와이어 패터닝을 위해 우선 성장된 나노와이어를 컨택 프린팅 방법으로 한 방향으로 배열한 후, 마이크로미터 크기의 간격으로 패터닝된 NOA 몰드를 이용하여 실리콘 나노와이어를 패터닝하였다. 실리콘 나노와이어의 패터닝은 배열된 기판으로부터 NOA 몰드를 이용하여 선택적으로 나노와이어를 제거하여 패터닝하는 방법과 NOA 몰드를 이용하여 제거된 나노와이어를 다른 기판으로 옮겨 패터닝하는 두 가지 방법을 비교하였다. 두 가지 패터닝 방법 모두

효과적으로 배열된 실리콘 나노와이어를 원하는 간격으로 패터닝할 수 있음을 확인하였고, 패터닝을 위해 제거된 나노와이어를 다시 다른 기판으로 트랜스퍼 프린팅하여 재사용할 수 있기 때문에 공정비용을 절감할 수 있을 것이다. 본 연구에서 개발한 마이크로컨택 프린팅 방법을 이용한 나노와이어 패터닝 기술은 나노와이어를 이용한 다양한 전자소자 제작에 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부와 한국산업기술진흥협회의 산학협력클러스터지원사업(KOITA-2015-6) 및 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(2015R1D1A1A01061165)의 연구 결과임.

REFERENCES

- [1] W. Lu and C. M. Lieber, *Nature Mater.*, **6**, 841 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2028>]
- [2] K. Q. Peng, X. Wang, L. Lia, Y. Hua, and S. Lee, *Nanotoday*, **8**, 75 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2012.12.009>]
- [3] A. M. Burke, D. J. Carrad, J. G. Gluschke, K. Storm, S. F. Svensson, H. Linke, L. Samuelson, and A. P. Micolich, *Nano Lett.*, **15**, 2836 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl5043243>]
- [4] J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. Huffman, I. Åberg, M. H. Magnusson, G. Siefert, P. Fuss-Kailuweit, F. Dimroth, B. Witzigmann, H. Q. Xu, L. Samuelson, K. Deppert, and M. T. Borgström, *Science*, **339**, 1057 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1230969>]
- [5] I. J. Kim, B. H. Oh, J. H. Lee, and S. M. Koo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **25**, 91 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2012.25.2.91>]
- [6] B. Messer, J. H. Song, and P. D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10232 (2000). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja002553f>]
- [7] D. Whang, S. Jin, Y. Wu, and C. M. Lieber, *Nano Lett.*, **3**, 1255 (2003). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl0345062>]
- [8] G. H. Yu, A. Y. Cao, and C. M. Lieber, *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 372 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2007.150>]
- [9] Z. Fan, J. C. Ho, Z. A. Jacobson, R. Yerushalmi, R. L. Alley, H. Razavi, and A. Javey, *Nano Lett.*, **8**, 20 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl071626r>]
- [10] M. J. Lee, N. Y. Lee, J. R. Lim, J. B. Kim, M. Kim, H. K. Baik, and Y. S. Kim, *Adv. Mat.*, **18**, 3115 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200601268>]
- [11] Y. Huang, X. F. Duan, Q. Q. Wei, and C. M. Lieber, *Science*, **291**, 630 (2001). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.291.5504.630>]