

자기조립 단분자 막과 나노패터닝

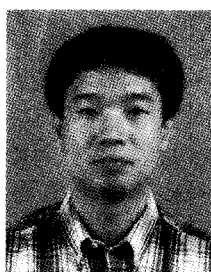
성 명 모 · 정 덕 영

1. 서 론

자기조립 단분자 막(self-assembled monolayers, SAMs)은 주어진 기질의 표면에 자발적으로 입혀진 규칙적으로 잘 정렬된 유기 분자 막이다(그림 1). SAMs의 제조에 이용되는 계면 활성제 분자는 그림 2에서 보여주듯이 세 개의 부분으로 이루어져 있다. 먼저 기질과 결합하는 머리 부분의 반응기, 규칙적인 분자 막 형성을 가능하게 하는 몸통 부분의 긴 알칸사슬, 그리고 분자 막의 기능을 좌우하는 꼬리 부분의 작용기로 나누어진다. 가장 간단한 작용기로는 알킬그룹이 있으나 분자 막에 특수한 기능을 부여하기 위해서는 여러 가지 다른 그룹들(예: NH_2 , OH , COOH 등)이 이용되고 있다.¹

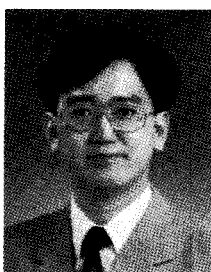
최근 20년 동안 다양한 종류의 SAMs가 개발되고 연구되어 왔는데 이들은 기질과의 상호작용에 따라 다음과 같이 나눌 수 있다: 기질과 이온 결합을 이루는 alkanolic acid로 만들어진 SAMs, charge-transfer complex를 형성하는 유기황(organosulfur)으로 만들어진 SAMs, 그리고 순수한 공유 결합을 이루는 유기규소(organosilicon)로 만들어진 SAMs. SAMs는 지금도 활발하게 연구되고 있는 Langmuir-Blodgett(LB) 막과 함께 대표적인 유기 분자 박막이다. LB 막과 SAMs가 뚜렷하게 차이를 보이는 부분은 막을 형성하는 과정이다. LB 막의 경우 막을 만들기 위해서는 Langmuir trough 라는 기구를 이용하여 수평 방향으로 일정한 표면 압력을

가하여 분자들을 주로 물의 표면에 이차원으로 정렬 시키고 여기에 기질을 수직으로 용액에 담갔다 뺐다 하여 분자들이 기질의 표면에 막의 형태로 올라 붙게 하여야 한다. 그리고 분자 막과 기질 사이에는 이온 결합만이 존재하므로 튼튼한 분자 막이 형성되기는 어렵다. 이에 반하여 SAMs는 아무런 기구를 필요로 하지 않으며 기질의 표면과 막을 이루게 되는 분자들 사이에 직접적인 화학 결합이 있는 경우가 많아서 매우 튼튼한 분자 막을 만들 수 있다. 그



성명모

1986 서울대학교 화학과(학사)
1992 한국화학연구소 무기소재 연구부 연구원
1992~ 미국 University of Houston
1996 화학과(박사)
1996~ 미국 University of California, Berkeley 화공과 (Post-doctoral)
1997 한국화학연구소 화학소재 5팀
현재 선임연구원



정덕영

1987 서울대학교 화학과(학사)
1989 서울대학교 화학과(석사)
1991~ 보르도1대학교(프랑스) 화학과 (박사)
1995~ 일리노이대학교, 백크만연구소
1998 화학부 및 재료연구센터 연구원
1993~ 성균관대학교 자연과학부 화학과
현재

Self-Assembled Monolayers and Nanopatterning

한국화학연구소 화학소재 5팀(M. M. Sung, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea)

성균관대학교 화학과(D.-Y. Jung, Department of Chemistry, SungKyunKwan University, Suwon, Kyungki-do 440-746, Korea)

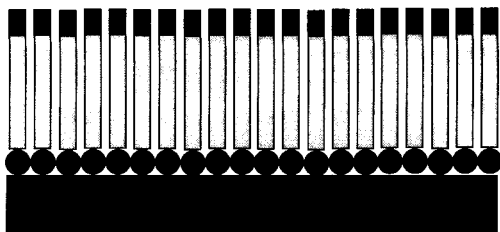


그림 1. 자기조립 단분자 막 (SAMs).



그림 2. 자기조립 단분자 막 제조에 이용되는 분자의 구조.

리고 기질의 모양이나 크기에 영향을 받지 않아 복잡한 모양의 기질 위에서도 제조가 가능하며 대면적화에도 용이하다. 따라서 SAMs는 LB보다 한 단계 발전한 유기 분자 박막이라고 하겠다.

SAMs는 최근 수 십년간 전세계적으로 많은 그룹들에 의해서 연구되어 왔고 지금은 더욱 더 많은 연구가 진행 중에 있는 매우 활발한 연구 분야이다. 초기 연구는 주로 SAMs의 화합물 개발, 형성기구나 구조 그리고 열 안정성 등 기초적인 연구에²⁻⁶ 집중되어 오다가 1990년대에 들어서서 보다 응용 연구 쪽으로 발전해 나가고 있다. 그 대표적인 응용 분야는 표면개질, 마찰학, 화학센서, 고해상도 전자법(high resolution lithography), 금속의 산화 방지 막 등으로 매우 광범위한 분야에 SAMs가 이용되고 있다.

본 논문에서는 SAMs의 세계적인 연구 동향을 역사적인 입장에서 기술하고 최근에 연구가 집중되고 있는 SAMs를 이용한 나노패터닝에 관하여 자세히 설명하려고 한다.

2. 세계적 연구 동향

자기조립 단분자 막(self-assembled monolayers, SAMs)은 1946년에 Bigelow, Zisman 등에 의해 처음 발표되었는데 이들은 긴 알킬기를 가진 알코올이나 카르복실산이 유리나 백금의 깨끗한 표면에 흡

착되어 그 표면을 소수성(oleophobic)으로 만들며 흡착된 분자들은 촘촘히 배열된 단분자 층임을 밝혔다.⁷ 나중에 이 실험에서 만들어진 단분자 막을 자기조립 단분자 막 (self-assembled monolayer, SAM)이라고 부르게 되었다. 초기에 Zisman의 연구는 크게 관심을 끌지 못했는지 그 뒤로 뚜렷한 연구가 진전되지 않았고 유사한 연구를 수행한 연구자도 거의 없었다. 그러다가 1980년에 와서야 Sagiv 등에 의해 본격적인 SAMs에 관한 연구가 시작되었다.² 이 때까지만 해도 SAMs라는 말이 제대로 정립되지 않았었다. Sagiv는 긴 사슬의 포화 카르복실산과 긴 사슬의 치환된 시아닌 염료, *n*-옥타데실트리클로로실란 (OTS)과 긴 사슬의 치환된 시아닌 염료, 카르복실산과 OTS 등의 혼합 단분자 막을 연구하였다.

이 연구에서 무엇보다도 주목할 만한 것은 자기조립 반응을 일으키기 위해서 알킬트리클로로실란이 사용되었다는 점이다. 알킬트리클로로실란은 유리 표면에 흡착되어 있는 물에 의해 가수 분해되어 염소를 잃고 수산화기를 대신 갖게 된다. 그러면 이것이 유리의 표면에 존재하는 수산화기와 반응하여 튼튼한 규소-산소-알킬기의 화학 결합이 형성되고, 표면과 반응하지 않고 남은 다른 수산화기들이 축합 반응으로 물을 잃음으로써 규소-산소-규소 등의 중합 반응이 일어나 유리의 표면 위에서 분자들이 서로 단단히 결합하고 알킬기들이 한 방향으로 정렬되는 자기조립 막이 생긴다. 이와같은 알킬클로로실란의 사용은 SAMs 분야가 많은 사람들로부터 관심을 받게 되고 이로 인하여 발전하게 되는 계기를 가져왔다. 1983년에 Netzer와 Sagiv는 15-헥사데세닐트리클로로실란의 SAMs를 만들고 단분자 막 위쪽 끝의 이중 결합을 디보란의 수소화붕소 첨가 반응을 거쳐 최종 수산화기로 바꾸어, 그 위에 두 번째의 단분자 층이 화학 결합할 수 있는 방법을 고안하였다. 이로부터 LB 막처럼 다분자 막을 만드는 것이 가능하게 되었다.

같은 해에 Nuzzo와 Allara에 의해 금 표면에 여러 가지의 이황화물이 잘 흡착된다는 사실이 밝혀지면서 알킬클로로실란과는 다른 분자들의 SAMs가 시작되었다.³ Porter와 Allara 등은 1987년에 티올이 새로이 증발된 금의 표면에 SAMs를 잘 형성함을 발표하였다. 이들은 *n*-알칸티올인 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ 의 단분자 막을 $n=1, 3, 5, 7, 9, 11, 15, 17, 21$ 에 대하여 제조하고 이 단분자 막들의 물에 대한 접촉각을

조사하였다. 그 이후로 금 표면 또는 운모에 증착된 금 표면에 황화물 및 티올의 분자를 이용한 SAMs의 제조에 대한 연구가 활기를 띠게 되어 Strong과 Whitesides의 전자 회절 연구, Bain과 Whitesides의 혼합 분자 막 연구가 잇달아 진행되었다. 특히 Bain과 Whitesides는 1988년에 사슬의 길이가 다른 두 가지의 알칸티올의 혼합 분자 막을 금 (크롬으로 에벌 코팅한 연마한 규소 웨이퍼에 증발시킨 금) 표면에 자기조립시키고 이들의 표면 농도의 비와 표면의 젖음성 즉 접촉각 크기의 변화의 상관 관계를 연구하였다.

사슬의 길이가 다른 분자들에 의한 혼합 분자 막의 제조는 표면의 성질을 점진적으로 변화시키는 방법으로 중요한 의미를 가진다. 한 좋은 예로 1997년에 발표된 Wirth 등의 연구를 들 수 있다. 이들은 서로 다른 분자들인 디메틸옥타데실실록산과 메틸실록산의 혼합 분자 막을 실리카 위에 만들어 유전학적으로 다른 cytochrome c의 분리를 성공적으로 수행하였다. 즉, 소, 말, 개의 cytochrome c들은 분자량이 1% 정도 달라서 디메틸옥타데실실록산만을 입힌 실리카 판 물질을 쓰는 크로마토그래피 법으로는 잘 분리되지 않는데, 혼합 분자 막을 입힌 판 물질을 씌으로써 이들이 깨끗하게 분리될 수 있었다. 그 이유는 크기가 작은 메틸실록산이 디메틸옥타데실실록산으로 다 덮이지 않고 남은 실리카의 표면을 덮어서 그 산성도를 효과적으로 감소시켰기 때문이다. 이것은 SAMs가 혼합물의 분리에 적절하게 이용될 수 있음을 증명하는 좋은 예이다.

한편, 1988년에 Lee와 Mallouk 등은 규소와 금의 표면에서 잘 정렬된 zirconium phosphonate의 다층 막을 만드는데 성공하였다.⁸ 이들의 방법에서는 $X-(CH_2)_n-PO_3H_2$ 를 규소 또는 금 기질에 입히고 용액 중에서 $ZrOCl_2$ 를 단분자 막의 끝에 있는 $-PO_3^{2-}$ 기와 반응시켜 한 개의 지르콘 양이온이 두 개의 $-PO_3^{2-}$ 기와 결합하면 여기에 다시 1,10-decanediylbis(phosphonate) ($H_2O_3PC_{10}H_{20}PO_3H_2$, DDBP)를 첨가하여 두 개의 DDBP가 처음의 지르콘 양이온에 차례로 결합함으로써 이분자 층이 생기도록 하였다. 이 과정을 거듭하면 zirconium phosphonate의 다층 박막이 만들어진다. 이 연구자들은 그들의 방법으로 만든 막을 LB 막의 무기 유사체 (inorganic analogue)라고 불렀다. 그러나 이 방법은 이중 결합을 가지는 알킬클로로실란을 쓰는 Sagiv의 방법보다는 널리 이용되는 것까지는 않았는데, 최근에 와서 이

방법으로 Snover와 Thompson 등에 의해 광활성과 전기 활성을 가지는 zirconium bisphosphonate의 다분자 막이 제조되었다. 이들의 연구에서는 두 개의 $-PO_3^{2-}$ 기의 사이에 광활성이나 전기 활성을 가지는 화학종 (phenylenediamine group)을 넣음으로써 바라는 활성이 나타나도록 하였다. 이는 Mallouk 등의 방법에서 한 단계 더 발전한 것이다.

SAMs는 이제 미세 구조에서의 선택적인 자기조립의 형태로 발전하기 시작하였다. 1989년에 Laibinis, Hickmann, Wrighton, Whitesides는 금의 표면에 줄 모양으로 알루미늄을 증착시키고 그 표면이 산화되어 알루미늄으로 변화된 뒤에 이 기질을 알칸티올과 알칸 카르복실산이 혼합되어 있는 하나의 용액에 넣어 금 표면에는 알칸티올이, 알루미늄 표면에는 알칸 카르복실산이 자기조립하는 계를 만들고 이렇게 두 성분이 서로 독립적으로 각각의 물질 표면에 형성한 단분자 막을 직교 자기조립 막 (orthogonal self-assembled monolayer)이라고 불렀다.⁹ 이들의 방법은 반도체 제조 공정에서 만들어지는 아주 미세한 구조 중 어느 한 성분 위에만 원하는 분자들이 선택적으로 자기조립하는 가능성을 제시한 것으로서 아주 중요하다고 하겠다. Hickman, Whitesides 등은 곧 이어 백금 미세 도선 위에 이소노트릴이 선택적으로 결합하여 분자 자기조립함을 보였다. 여기서는 질화규소 (Si_3N_4) 기질 위에 형성된 백금 미세 배열에만 이소노트릴이 자기조립하도록 함으로써 백금 미세 도선의 선택적 변형을 피하였는데, 이소노트릴의 끝 쪽에는 ferrocenyl기가 있어서 철에 관한 XPS, AES 등의 분석 방법으로 이소노트릴이 질화규소에는 결합하지 않고 백금에만 결합하였음이 확인되었다.

이와 유사한 선택적 자기조립의 원리에 의해 Collins와 Sukenik 등은 1996년에 광무늬화에 의해 규칙적인 정사각형의 배열 형태로 표면 성질이 변한 자기조립 막에 TiO_2 나노결정을 선택적으로 입히는데 성공하였다. 자기조립 막을 만드는 데에 쓰인 분자는 티오아세트산기 ($-SCOCH_3$)를 한 쪽 끝에 가진 헥사데실트리클로로실란이었는데 빛에 드러난 부분은 광분해에 의해서 산성인 술폰산기 ($-SO_3H$)로 바뀌고 이것이 수용액에서 수소를 잃고 음전기를 띠므로 $TiCl_4$ -HCl 용액으로부터 TiO_2 나노결정과 결합하게 된 것이다. 이 연구도 미세 구조를 만드는 방법의 한 가지 발전으로 볼 수 있을 것이다.

지금까지의 연구에서는 규소 웨이퍼 위에 SAMs

를 만들기 위해서는 비결정성 산화 층이나 금을 입혀야만 하는 방법상의 제한을 피할 길이 없다. 그러나 1995년에 Cleland, Horrocks, Houlton이 발표한 알코올의 자기조립에 의해 규소를 직접 기능화한 연구는 위와 같은 번거로움을 없애기 위한 새로운 시도로서 평가할 수 있겠다. 이들은 규소 웨이퍼의 표면에 존재하는 이산화규소 층을 녹여 내고 깨끗하게 드러난 규소의 표면을 플루오르화암모늄 (NH_4F) 용액으로 처리하여 표면의 규소 원자에 수소 원자가 화학 결합하도록 한 후, 여러 가지의 알코올을 이와 반응시켜 규소-산소의 직접적인 화학 결합을 가지는 분자 자기조립을 성공적으로 수행하였다. 이들이 지적한 바와 같이 분자를 바탕으로 하는 전자 시스템의 개발을 위해서는 규소를 기능화(functionalization)하는 능력이 중요하다. 그리고 벌크 규소와 자기조립된 막 사이에 전기적인 접촉을 유지하기 위해 산화층이 없는 규소의 표면을 직접 기능화하는 것은 매우 중요하다. 마찬가지로 Linford와 Chidsey 등은 수소가 흡착된 (111) 규소 웨이퍼를 기질로 쓰고 그 위에 1-알켄을 반응시켜 알킬 단층을 만들었다.¹⁰ 여기서는 1-알켄들의 가열에 의해서도 알킬 단층이 형성되지만 이들을 과산화디아실과 함께 쓰면 자유 라디칼 개시 반응에 의해 더 질이 좋은 알킬 단층이 생긴다고 하였다. 과산화디아실을 쓰는 경우에는 알킨들도 알킬 단층을 형성한다고 한다.

초분자 물질로 흥미의 대상이 되고 있는 calixarene도 SAMs에 의해 막의 형태로 만들어졌다. Schönherr, Vancso, Huisman, Reinhoudt 등은 원자 힘 현미경법(atomic force microscopy, AFM)으로 금 위에 자기조립된 calix⁴ resorcinarene의 단분자 막을 관찰하여 이 분자들이 매우 잘 정렬되어 있음을 밝혔다. 이들의 연구에서도 금 표면과 결합하는 분자의 끝 부분은 네 개의 알킬 황화물로 되어 있어 자기조립에서 금-황의 연합이 아직도 유용하게 이용됨을 알 수 있다.

나노입자 또는 나노결정도 SAMs에 의해 박막으로 만들어지기도 한다. 1992년에 Colvin, Alivisatos 등은 두 작용기가 있는 유기 단분자 층을 금 표면에 자기조립하고 이를 다리 화합물로 사용하여 그 위에 황화카드뮴 반도체 나노결정을 자기조립함으로써 황화카드뮴 나노결정의 자기조립 막을 만들었다. 이 과정을 반복하여 유기 단분자 층과 황화카드뮴 나노결정 층이 차례로 쌓인 다층 막도 제조되었다. 같은

방법으로 알루미늄 기질 위에도 황화카드뮴 나노결정 층이 성장될 수 있었다. 이처럼 수직 방향으로 나노결정 층을 입히는 것과는 달리 Andres 등은 1996년에 금의 나노결정에 도데칸티올을 자기조립하고 아릴 디티올 또는 아릴 디이소나트릴을 분자 연결자(interconnect)로 써서 벌집 모양의 규칙적인 배열을 갖는 금 나노결정의 막을 MoS_2 표면에 만들었다. 이들은 나노결정의 크기와 분자 연결자의 길이 및 화학 구조를 바꿈으로써 넓은 범위의 전기적 거동을 얻을 수 있다고 결론지었다.

SAMs을 이용한 응용 연구 중 최근 들어 가장 활발하게 연구되고 있는 분야는 SAMs를 이용한 나노패터닝에 관한 것이다. 나노패터닝 기술은 반도체 소자, 센서, microelectromechanical systems (MEMS), 생명 공학 등 다양한 분야에 필요로 하여 이를 위한 나노과학과 나노기술의 빠른 발전을 재촉하고 있다. 패터닝을 위한 전사법(lithography)은 반도체 제조의 핵심 기술로서 최근 십 년간 눈부신 발전을 해왔으나 최근 들어 패터닝 해상도가 나노미터 크기로 줄어들면서 많은 어려움을 겪고 있다. 따라서 고해상도 전사법을 위해서 폭넓은 기술이 개발되고 있다. 예를 들어 deep UV($\lambda=200\text{-}290\text{ nm}$)와 extreme UV($\lambda<200\text{ nm}$) 전사법, 상-이동 노광기술(phase-shift photolithography), 전자-선 기술(electron-beam writing), 이온-살 전사법(ion beam lithography), X-선 전사법, scanning probe 전사법 등을 들 수 있다. 이 같은 많은 노력에도 불구하고 나노패터닝 기술은 장치, 시약 등의 기술비용이 크고 감광저항체(photoresist)로 이용되는 고분자의 한계, 그리고 느린 패터닝 속도 등 여러 가지 어려움 때문에 새로운 미래기술은 이런 문제를 해결하는 방향으로 진행되고 있다. 1990년부터 SAMs를 이용하여 이러한 문제점들을 해결하려는 노력들은 고해상도 전사법을 위하여 기존의 감광저항체로 사용되던 고분자 대신에 SAMs를 사용하는 방법과 SAMs를 이용한 완전히 새로운 개념의 패터닝 기술인 soft 전사법으로 나누어 질 수 있다. 다음은 그 각각의 기술에 대하여 좀더 자세히 기술하려고 한다.

3. 고해상도 전사법

반도체 산업의 발전에 따라 반도체 소자의 초고집

적화에 대한 요구는 더욱 더 작은 크기의 패터닝 기술을 필요로 하게 되었다. 지금의 광학 전사법(photolithography) 경우 패터닝 크기가 ~ 100 nm 수준이 그 한계점으로 드러나고 있다. 나노미터 크기의 고해상도 전사법의 개발을 위해서는 다음과 같은 조건들을 고려하여야만 한다. 첫째 전사된 광의 해상도가 좋아야 하는 데 이것은 광의 파장이 짧을수록 좋아지므로 고해상도를 위해서는 보다 단 파장의 광원을 사용해야 한다. 최근 들어 deep UV($\lambda=200\text{--}290$ nm), extreme UV($\lambda<200$ nm), X-선, 전자-선, 이온-살 등 단 파장의 광원을 사용하려는 것은 광의 해상도를 증가시키기 위해서 이다. 둘째 광의 초점 거리(depth of focus)와 감광저항제 막의 두께가 맞아야 한다. 광의 초점 거리는 그 파장에 반비례하므로 단 파장의 경우 초점 거리가 짧아지게 되며 따라서 감광저항제의 두께도 얇아져야만 한다. 셋째로 사용하는 광에 대해 감광저항제 막의 투과성이 높아야만 하는 데 deep UV 이하의 단 파장의 경우 나노미터 크기의 아주 얇은 유기막만을 투과할 수 있다. 이상에서 기술한 고해상도 전사법에 필요한 조건들 때문에 발생하는 문제들을 극복할 수 있는 한가지 방법은 매우 얇은 두께의 감광저항제 막을 이용하는 것이다. 하지만 기존에 감광저항제로 사용되는 고분자들을 균열없이 잘 입히기 위해서는 적어도 마이크로 이상의 두께는 입혀야만 한다. 이와 같은 문제점을 해결할 수 있는 방법으로 제시된 것이 유기 단분자 막을 이용하는 것으로 LB나 SAMs를 감광저항제로 사용하려는 연구가 진행되어 왔다. 그러나 LB 막의 경우 기질 표면과의 결합이 약해서 에칭 과정에서 쉽게 박리가 되므로 최근 들어 SAMs를 이용한 고해상도 전사법 연구가 집중되고 있다.

1990년 초에 Naval Research Laboratory (NRL)의 Calvert 그룹은 SAMs와 얇은 금속 막을 이용하여 deep UV 광원으로 나노미터 크기의 패터닝을 하는 데 성공했다. 그들은 유기규소 SAMs로 균열이 없는 유기 단분자 막을 만들고 deep UV와 마스크를 이용하여 선택적으로 노광을 하고 금속을 입혔다. 노광되지 않은 부분은 금속에 반응성이 좋아서 그곳만 선택적으로 금속이 입혀지므로 플라즈마 에칭을 하면 금속이 입혀진 부분은 에칭이 되지 않고 남게 된다. 그들은 이와 같은 방법으로 400 nm 크기의 패터를 만드는 데 성공했다.¹¹

SAMs는 또한 전자-선을 이용한 전사법의 저항체

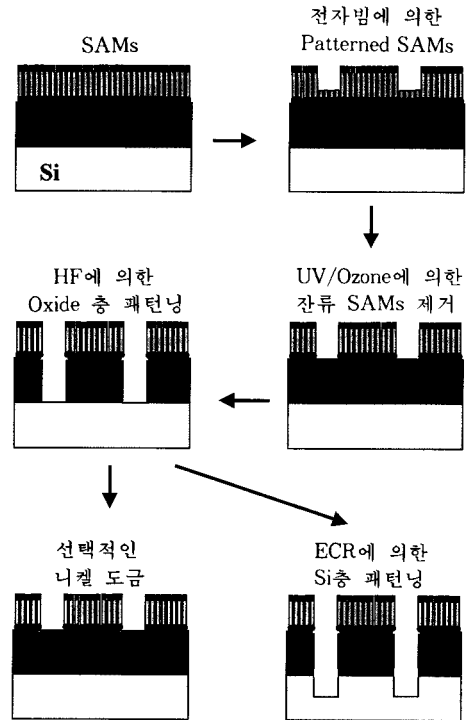


그림 3. SAMs와 전선을 이용한 나노패터닝.

(resist)로 많이 사용되고 있는데 1997년 Craighead와 Allara는 organosilane SAMs와 전자-선 전사법으로 25 nm 크기의 고해상도 패터닝에 성공하였다.¹² 그들은 그림 3에서 보여 주듯이 OTS를 이용하여 실리콘 산화 층위에 SAMs를 만들고 전자-선으로 선택적인 노광을 한 후 UV/ozone으로 잔유물을 제거했다. 그리고 HF로 에칭을 하면 유기막이 제거된 부분의 산화막만을 제거할 수 있다. 여기에 니켈을 입히면 산화막이 제거된 부분만 선택적으로 니켈이 입혀진다.

이외에도 SAMs는 이온-살 전사법 등 나노미터 크기의 고해상도 전사법의 저항체로 가장 많이 사용되고 있는 유기 박막이다.

4. Soft 전사법

1990년 초부터 Harvard대학의 Whitesides교수는 미세접촉인쇄(microcontact printing, μ CP)와 미세주물(micromolding)를 “soft 전사법(soft lithography)” 방법으로 정의하고 많은 독보적인 연구

결과들을 발표하였다.¹³ “Soft lithography” 방법은 soft한 유기물질(작용기를 갖는 알칸과 고분자물질)을 사용하여 빛이나 큰 에너지의 입자를 사용하지 않고 형상(pattern)이나 구조물을 만든다. 따라서 장단점의 측면에서 다른 기술과 큰 차이를 보인다. 현재 이 기술은 사실상 개발 단계이지만 빠르고 값싸게 30 nm이상의 형상과 구조물을 제작하기에 용이하다. Soft 전사법에는 미세접촉인쇄(μ CP), 복제 주물(replica molding), 모세 관-미세 주물(micro-molding in capillaries, MIMIC), 미세전이주물(microtransfer molding, μ TP) 등이 있다.

4.1 미세접촉인쇄(Microcontact Printing, μ CP)

형상화된 SAMs은 100 nm이하의 전사법의 저항제로 사용되므로 되도록 작은 크기의 정밀한 SAMs의 형상화가 기술적 열쇠가 될 것이다. 다른 전사법으로 광화학산화(photochemical oxidation), 교차결합(cross-linking)과 반응기발생(generation of reactive groups) 등이 있으나 미세접합인쇄보다 불

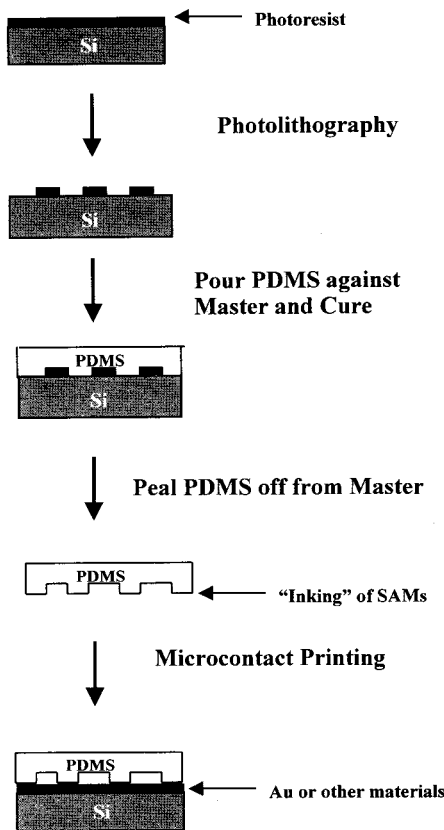


그림 4. 미세접촉인쇄를 위한 도장제작.

편하고 마이크로미터이하의 형상화가 어렵다는 단점이 있다. 그림 4에 미세접합인쇄를 도식화하였다. 보통 폴리다이메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)으로 만든 탄성중합체(elastomer) 도장에 알칸티올 분자(“잉크”)를 묻혀 접촉에 의해 금 표면에 옮기는 과정이다. 실험은 매우 간단하고 연쇄작업이 가능하여 마이크로미터이하의 형상을 갖는 50 cm² 표면을 30초 안에 끝낼 수 있다.¹²

미세접합인쇄는 (i) 알칸티올레이트(alkanethiolate)를 금, 은, 구리, GaAs에 적용한 경우, (ii) 유리, 규소/산화규소, 고분자 등에 알칸실록산(alkanesiloxane)을 적용한 예, (iii) 금속의 산화막 위에 카르복실(carboxylic)이나 히드록사믹산(hydroroxamic acid)을 적용한 경우, 산화지르코늄에 알킬포스포네이트(alkylphosphonate)를 적용한 경우, 인듐-틴-산화물에 알킬포스포닉산(alkylphosphonic acid)을 적용한 경우 등이 보고되었다. 이와 같은 마이크로 전사법의 원리는 금과 은에 대해 가장 잘 밝혀져 있는데 긴 사슬의 알칸티올레이트의 말단에 위치한 소수성의 메틸기가 아래쪽의 기질을 수용성 에칭용액의 용해로부터 보호하기 때문이다.¹⁴ 형상화된 금속의 박막은 바닥의 기질인 SiO₂, Si 또는 GaAs의 에칭에 대한 새로운 마스크로 사용이

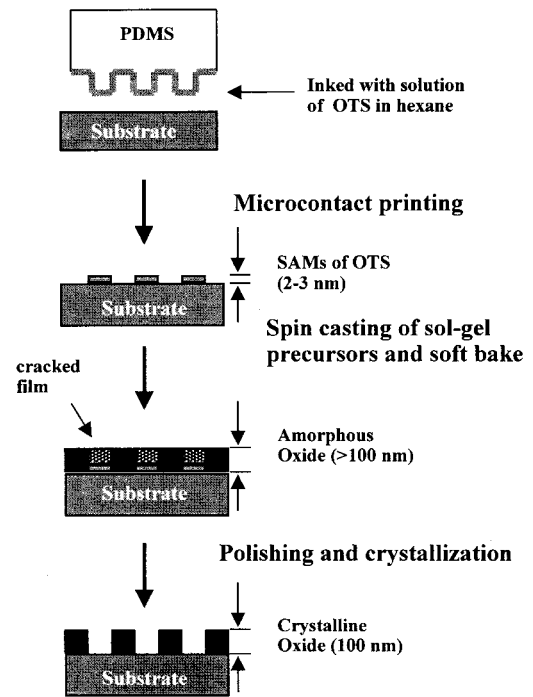


그림 5. 선택적 박막 형상화.

가능하다. 미세접촉인쇄는 곡면에 적용이 용이하여 모세관에 SAMs를 적용하면 기계로는 만들 수 없는 70 μm 넓이의 코일 모세관에 감을 수 있고 이와 같은 마이크로 코일은 나노리터 부피의 고분해능 양성자 핵자기공명($^1\text{H-NMR}$)용 분석에 사용할 수 있다. 또한 원하는 모양의 3차원적 금속 구조물을 손으로 종이모형을 만드는 것처럼 마이크로의 크기를 제작할 수 있어 미세가공이 가능하다(그림 5).

200 nm이상의 SAMs의 형상화는 미세접합인쇄에 용이하며 더 작은 크기(100 nm이하)는 도장의 모양이나 인쇄방법을 변화시키면 가능하다. 일례로, 쉐기모양의 도장을 압력을 조절하여 인쇄하거나 수용액에서 티올을 인쇄하면 작은 형상도 만들 수 있다(그림 6).

선택적 에칭을 수반하는 미세접합인쇄는 조절된 모양과 크기의 다양한 물질의 마이크로미터 내지는 나노미터 크기의 구조를 제작할 수 있다. 이와 같은

활용성은 셀-부착, 센서, 전기화학, 광학회로 등의 연구 등에 적합하도록 디자인하여 용도에 맞게 직접 이용이 가능하다. 또한 적심(wetting)이나 접착(adhesion)과 같은 마찰학(tribology)의 기초적인 연구가 가능하다. 그러나, 최종산물의 품질이 아직 몇 가지 측면에서 반도체 소자의 제조에 적합하지 못하다. 첫째, SAMs 중에 금과 은에 형성된 것이 레지스터 물질로는 가장 훌륭하지만 전자재료 제작에서 마스크로는 적절하지 못하다. 둘째, 최고의 품질의 SAM에서 초차 결함밀도가 5 pits/ mm^2 로 비교적 크다.¹⁵ 셋째, 다층막 제조공정은 레지스터 형상화에 필요한 기술은 아직 잘 정립되지 못한 상태이다. 미세접촉인쇄 기술은 이러한 문제를 해결하는 방향으로 빠르게 연구가 활발히 이루어지고 있다. 미세접촉인쇄는 전자재료의 제작공정에서 통상적인 전사법에 병행되는 미래기술로서 연구가 계속되어질 것이다.

현재 진행되고 있는 소자제작기술에 관한 예를 들어보면 다음과 같다. 산화물 박막에 대한 형상화는 일반적인 증착방법으로 기질에 박막을 고르게 입힌 후에 레지스터를 코팅하고 전사법으로 선택적인 에칭을 하는 방법을 쓰고 있으나 에칭이 고르지 않고

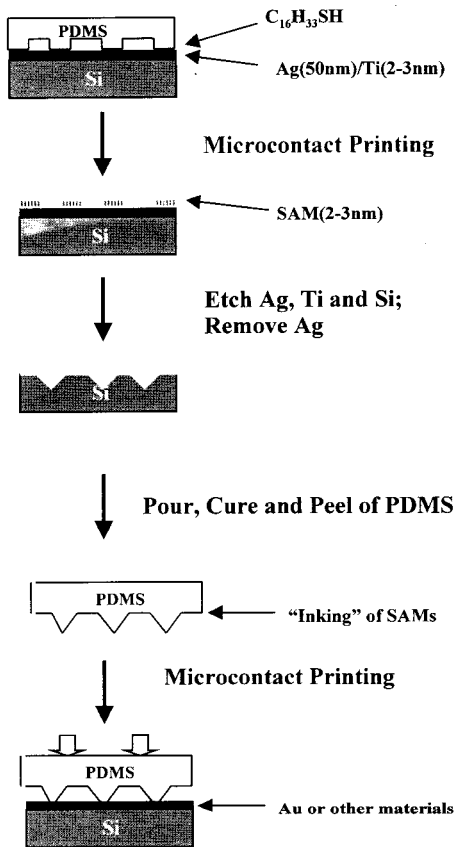


그림 6. 압력조절인쇄에 의한 형상크기 조절.

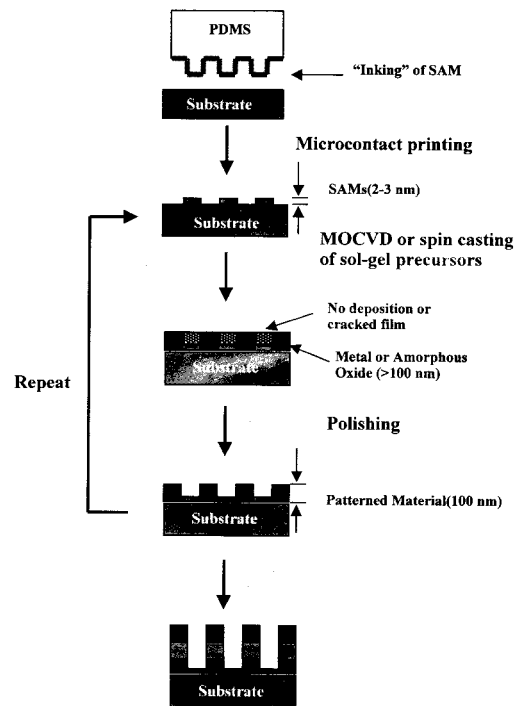


그림 7. 다층 박막 형상화.

산화물의 경우 에칭이 어렵기 때문에 레지스터의 선택이 용이하지 않다. 반면 SAMs을 이용하여 표면의 특성을 변화시키면 원하는 부분만을 박막으로 만들 수 있다. 이와 같은 선택적 형상화는 박막물질과 기질사이의 접착성(adhesion)과 긴장(strain)에서 기인된다. Ta_2O_5 , $LiNbO_3$, $(Pb, La)TiO_3$, $Pb(Zr, Ti)O_3$, $LaMnO_3$ 등과 같은 산화물의 박막이 SAMs를 이용하여 미세접촉인쇄로 산화물 박막을 형상화하여 보고한 바 있다. 또한 미세접촉인쇄의 장점인 손쉽다는 점으로 비교적 큰 크기(1마이크론 이상)를 갖는 형상의 다층박막의 제조를 선택적 박막 코팅 방법으로 전사법을 쓰는 반도체 공정 실험실이 아닌 화학실험실에서 가능하게 되었다는 점이다(그림 7).

4.2 복제주물(Replica Molding) 및 관련기술

고분자물질의 마이크로 형상과 구조물의 형상화는 전사법, 복제주물,¹⁶ 각인(imprinting or embossing) 및 관련기술들에 의해 이미 제작에 이용되고 있는데 100 nm이하의 형상화를 위해 deep UV, 전자-선, X-선 등의 방법을 사용하기 때문에 사용의

제약이 크다. 회절격자, 콤팩트디스크, MEMS 등의 기능성 나노구조는 이미 양산에 들어가 있다. 최근 고분자의 탄성중합체를 기반으로 한 여러 가지 응용 기술이 발표되었는데 복제주물, 모세관-미세주물(MIMIC), 미세전이주물(μ TP), 각인 등이다.

PDMS를 복제주물로 사용하는 경우는 복제되는 물질의 기계적 성질이 약할 경우 특히 효과적이다. 그림 8에서 나노구조의 폴리우레탄의 복제과정을 설명하고 있다.¹⁷ 그리고 금의 박막으로 60 nm 두께와 높이의 선(line) 형상을 복제할 경우 30회 이상의 복제에서 원판과 복제판의 손상이 발견되지 않고 있다. 또한 PDMS의 탄성을 이용하여 압축과 같은 성형으로 다양한 크기와 모양의 형상을 복제할 수 있는 장점이 있다.

모세관-미세주물(MIMIC)의 합성은 그림 9에서와 같이 모세관에 용액이나 고분자를 채워 넣어 형상화시키는 방법이다. 이 방법은 모세관의 크기가 작을 때 채워지는 속도가 느려 오래 걸리며 완전히 채우는 것이 어렵다는 문제점이 있다. 한편 그림 10

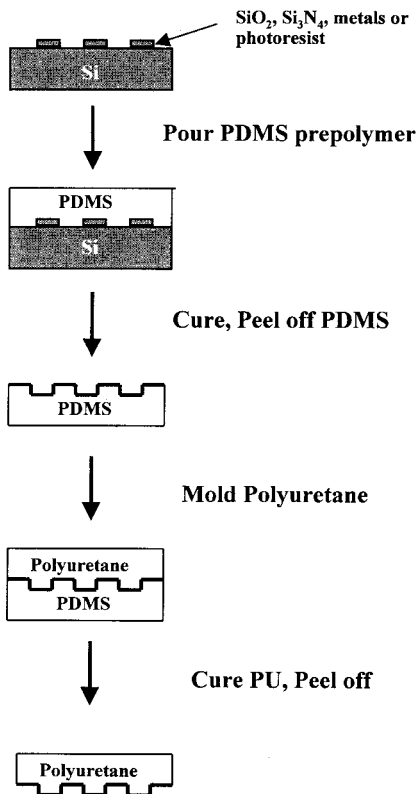


그림 8. 복제주물.

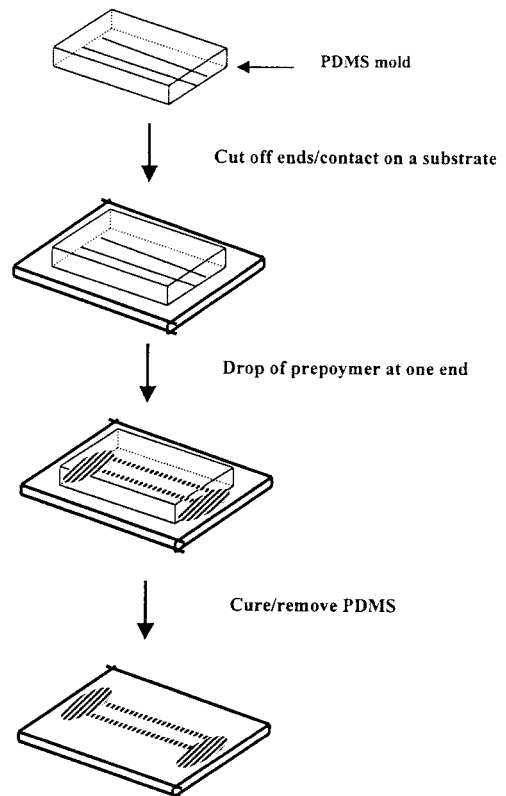


그림 9. 모세관-미세주물.

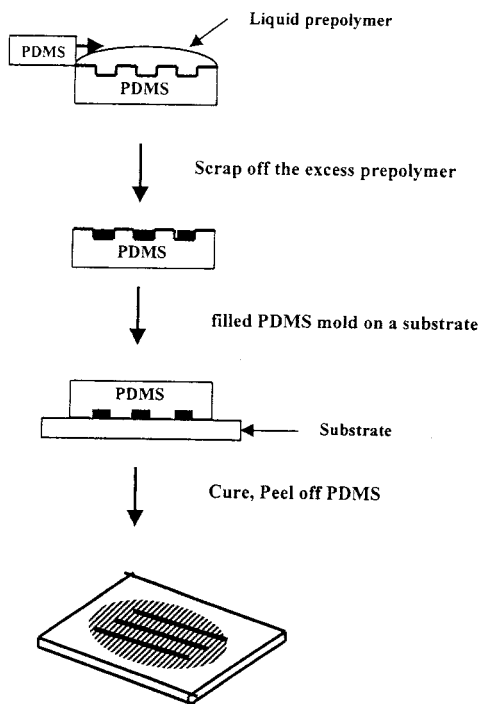


그림 10. 미세전이주물.

에 소개한 미세전이주물(μ TP)은 훨씬 빠르고 손쉽게 복제가 가능한 방법이지만 모세관-미세주물 방법과 달리 얇은 고분자 잔여물이 기질 위에 남게 되는 단점이 있다. 이 두 가지 주물방법으로 고분자, 무기화합물, 졸-겔 물질 등을 기질 위에 마이크로 크기로 형상화할 수 있으며 고분자의 망상조직, 다층 박막, 고분자 파동유도(waveguide) 등의 기능성 물질의 제작에 용이하다. 최근에는 미세주물(micromolding), 구형 고분자 주형(polystyrene sphere templating), 무기 졸-겔 입자의 자기조립(cooperative assembly of inorganic sol-gel species) 등 3가지 아이디어를 결합하여 다공성 실리카, 나이오비아, 티타니아 등의 3차원 구조를 형상화하는데 성공한 사례가 보고되어 있다.

미네소타의 Chou교수 연구팀은 압축 주물(compression molding)과 형상전이(pattern transfer)의 방법으로 나노각인 전사법(nanoimprinting lithography-NIL)¹⁸을 사용하여 나노크기의 형상화를 금속 박막을 합성하여 발표하였다. 그림 11에서 보는 바와 같이 고분해능 전자선 전사법(high resolution electron beam lithography)과 반응성 이온 에칭(reactive ion etching)으로 제작한 SiO_2 주

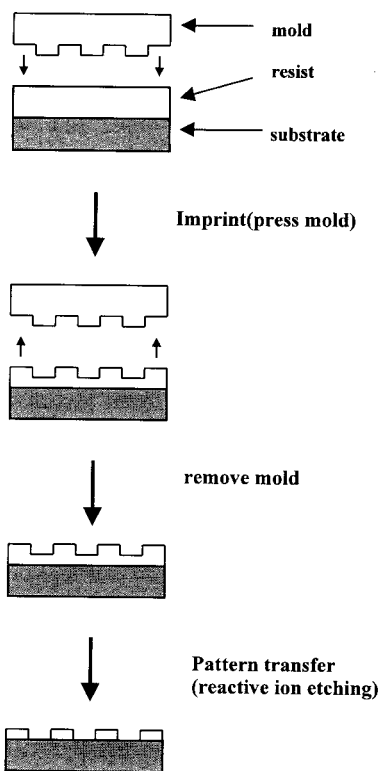


그림 11. Nanoimprinting 전사법.

물을 90 nm두께의 고분자(polymethylmethacrylate-PPMA) 박막에 각인하고 반응성 이온 에칭으로 나노-컴팩트 디스크를 제작할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", Academic Press, Boston, MA, 1991.
2. J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 92 (1980).
3. R. G. Nuzzo and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4481 (1983).
4. G. E. Poirier and E. D. Pylant, *Science*, **272**, 1145 (1996).
5. M. M. Sung, G. J. Kluth, O. W. Yauw, and R. Maboudian, *Langmuir*, **13**, 6164 (1997).
6. G. J. Kluth, M. M. Sung, and R. Maboudian, *Langmuir*, **13**, 3775 (1997).
7. W. C. Bigelow, D. L. Pickett, and W. A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.*, **1**, 513 (1946).
8. H. Lee, L. J. Kepley, H.-G. Hong, and T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 618 (1988).
9. P. E. Laibinis, J. J. Hickman, M. S. Wrighton, and G.

- M. Whitesides, *Science*, **245**, 845 (1989).
10. M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3145 (1995).
 11. D. Suh, J. K. Simons, J. W. Taylor, T. S. Koloski, and J. M. Calvert, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B11**, 2850 (1993).
 12. D. W. Carr, M. J. Lercel, C. S. Whelan, H. G. Craighead, K. Seshadri, and D. L. Allara, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A15**, 1446 (1997).
 13. A. Kumar and G. M. Whitesides, *Science*, **263**, 60 (1994).
 14. Y. Xia, X.-M. Zhao, E. Kim, and G. M. Whitesides, *Chem. Mater.*, **7**, 2332 (1995).
 15. X.-M. Zhao, J. L. Wilbur, and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **12**, 3257 (1996).
 16. J. F. Dijkman, *Philips Tech. Rev.*, **44**, 212 (1989).
 17. Y. Xia, E. Kim, X.-M. Zhao, J. A. Rogers, M. Prentiss, and G. M. Whitesides, *Science*, **273**, 347 (1996).
 18. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Science*, **272**, 85 (1996).