

## 플라스틱기판 미세회로구조 제조를 위한 소프트 석판 기술의 적용

박민정 · 주형규\* · 박진원†

서울과학기술대학교 에너지바이오대학 화공생명공학과

139-743 서울특별시 노원구 공릉로 232

\*가천대학교 자연과학대학 물리학과

461-701 경기도 성남시 수정구 성남대로 1342

(2012년 4월 25일 접수, 2012년 6월 7일 채택)

## Soft-lithography for Manufacturing Microfabricated-Circuit Structure on Plastic Substrate

Min-Jung Park, Heongkyu Ju\* and Jin-Won Park†

*Department of Chemical & Biomolecular Engineering, College of Energy and Biotechnology, Seoul National University of Science and Technology, 232 Gongreung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea*

*\*Department of Physics, College of Natural Science, Gachon University, 1342 Seongnam-daero, Sujeong-gu, Seongnam-si, Gyeonggi, Korea*

(Received 25 April 2012; accepted 7 June 2012)

### 요 약

화면표시장치 제조에 널리 이용되고 있는 미세구조 제조용 노광공정을 대신할 기반기술을 개발하고자 한다. 저가의 Polycarbonate 기판에 미세구조를 제조하기 위하여, Spin Coating으로 Polystyrene 박막을 형성하고 박막 위에 Polydimethylsiloxane 주형으로 소프트석판술을 적용하였다. 제조된 구조에 나노입자들을 배열하기 위해 계면작용을 이용하고자 하므로, 구조의 표면을 화학반응에 의해 소수성으로 개질하였다. 소수성으로의 개질은 Polystyrene 표면을 과망간칼륨으로 처리하고 Aminopropyltriethoxysilane을 반응시켜서 수행되었다. 개질된 특성은 X선광전자분광기로 분석되었다. 개질된 표면에서 친수성나노입자들이 분산되어 있는 수용액을 마이크로리터 단위의 방울로 떨어뜨리고, 수용액을 증발시킨다. 증발과정에서 계면상호작용과 미세구조의 물리적 유도로 특정 영역에 나노입자들이 배열되었다. 그리고, 이 배열의 전기적 응용을 확인하였다.

**Abstract** – Novel platform technology has been developed to replace the photolithography used currently for manufacturing semiconductors and display devices. As a substrate, plastics, especially polycarbonates, have been considered for future application such as flexible display. Other plastics, i.e. polyimide, polyetheretherketon, and polyethersulfone developed for the substrate at this moment, are available for photolithography due to their high glass transition temperature, instead of high price. After thin polystyrene film was coated on the polycarbonate substrate, microstructure of the film was formed with polydimethylsiloxane template over the glass transition temperature of the polystyrene. The surface of the structure was treated with potassium permanganate and octadecyltrimethoxysilane so that the surface became hydrophobic. After this surface treatment, the nanoparticles dispersed in aqueous solution were aligned in the structure followed by evaporation of the DI water. Without the treatment, the nanoparticles were placed on the undesired region of the structure. Therefore, the interfacial interaction was also utilized for the nanoparticle alignment. The surface was analyzed using X-ray photoelectron spectrometer. The evaporation of the solvent occurred after several drops of the solution where the hydrophilic nanoparticles were dispersed. During the evaporation, the alignment was precisely guided by the physical structure and the interfacial interaction. The alignment was applied to the electric device.

**Key words:** Polycarbonate Substrate, Polystyrene Film, Polydimethylsiloxane Template, Interfacial Interaction, Nanoparticle Alignment

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jwpark@seoultech.ac.kr

\*이 논문은 KAIST 홍원희 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

## 1. 서 론

화면표시장치(흔히 쓰이는 용어로 디스플레이)의 제조를 위하여, 고온 진공증착, 사진식판술(포토리소그래피), 그리고 습식 및 건식 식각이 현재 범용적으로 사용되고 있다[1]. 회로가 제조되는 기판이 점차 대면적화 되고 있는 상황에서, 위에서 언급된 방법들은 많은 에너지와 재료를 소모하고 유독한 용매들이 사용되어야 하며 그에 따라 환경에 해로운 폐액들을 다량 발생한다[2]. 이러한 문제점들을 개선하기 위한 방안으로 대두되고 있는 방법이 나노입자배열 인쇄 공정이다[3-5]. 이 공정을 적용함으로써 위 문제점들을 개선한다면, 원가경쟁력을 확보할 수 있으며 공정의 친환경화가 가능해진다. 추가적으로, 상온과 상압에서 진행되는 나노입자배열 인쇄 공정은 플라스틱 기판에도 활용될 수 있으며 미세구조 제작에 이용되는 재료의 제약이 없다. 즉, 나노입자배열 인쇄 공정의 개발을 통하여, 휘어질 수 있는 디스플레이(흔히 플렉서블 디스플레이)의 제조도 가능하게 되는 부가적 장점을 획득할 수 있다.

화면표시장치를 제조하기 위한 일부 공정에서는 제한적으로나마 나노입자배열 공정을 시도하였으나, 범용화되지 못하는 실정이다. 그 이유는 지금까지 개발된 나노입자배열 인쇄 공정은 여러 가지 문제점들을 가지고 있기 때문이다. 제조된 회로의 배선이 기판과의 부착력이 낮고 전도도가 변성되며, 잉크의 낙하점 제어력이 미흡한 것으로 밝혀졌다[6-8]. 이 문제점들은 나노입자배열 인쇄 공정이 디스플레이 공정에 널리 적용되기 위해서는 반드시 극복되어야 할 사항들이다. 이 문제점들을 해결하기 위한 노력들이 기울여지고 있는데 아직 뚜렷한 해결방안을 찾지 못하고 있다. 지금까지 제시된 방안들은 잉크의 개발-회로제조에 사용되는 분말과 페이스트, 나노입자의 개발에 집중되어 있다[7]. 본 연구에서는 위에서 기술된 문제점들을 해결하기 위해, 기판 표면개질을 바탕으로 한 나노입자와의 계면 상호작용 및 소프트석판술(소프트리소그래피)과의 조합을 적용하고자 한다. 그리하여, 기판에서 나노입자의 배열에 대한 제어력을 향상시키는 것을 기대한다.

## 2. 실험

폴리디메틸실록산 주형 제조를 위하여, 실리콘웨이퍼에 너비 3  $\mu\text{m}$ 와 길이 1  $\mu\text{m}$ 의 선을 음각으로 전자빔 석판술에 의해 형성하고 웨이퍼 위에 폴리디메틸실록산(Sylgard184, Dow Corning)의 단량체와 경화제를 10:1로 섞은 용액을 붓는다. 용액을 붓고 60  $^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 진공을 가한 채로 고체화되기를 기다린 후에, 실리콘웨이퍼로부터 조심스럽게 폴리디메틸실록산 주형을 떼어낸다. 미세 구조를 형성하는 기판으로 범용성이며 가격이 저렴한 플라스틱인 폴리카보네이트( $T_g=155^{\circ}\text{C}$ , 준코퍼레이션)를 선택한다. 폴리스티렌( $M_w=2.3 \times 10^5$ ,  $T_g=100^{\circ}\text{C}$ , Aldrich)을 톨루엔에 10%(w/v)로 녹이고, 폴리카보네이트기판 위에 회전으로 박막을 형성한다. 이 박막 위에 기 제조된 폴리디메틸실록산 주형을 올려놓고, 박막에 압력이 균일하게 가해지도록 조정한다. 그리고, 박막을 150  $^{\circ}\text{C}$ 까지 서서히 가열시키고 1시간 동안 유지한 후에 상온으로 서서히 식힌다. 식힌 후에, 폴리디메틸실록산 주형을 박막으로부터 떼어낸다.

폴리스티렌 박막에 형성된 미세구조표면을 소수성으로 개질시키기 위하여, 먼저 4:1(w/w)의 과망간산칼륨( $\text{KMnO}_4$ )과 황산 혼합액으로 1분간 산화시킨다. 산화된 결과는 X선광전자분광기(XPS)로 분석된

다. 산화된 표면은 옥타데실트리메톡시실란(*N*-octadecyl trimethoxysilane, Sigma) 용액으로 질소환경에서 2시간 동안 처리된다. 사용된 옥타데실트리메톡시실란용액은 0.5%(v/v)농도이며 용매로는 무수톨루엔이 쓰인다. 이 실란물질의 처리로 기판 표면에 화학적으로 결합된 긴 알킬기들이 존재하게 되며, 소수성으로 개질된 결과는 접촉각 측정으로 알 수 있다[9,10]. 개질된 미세구조 표면에 직경이 20 nm인 나노입자(농도 30~35%, DGP 40LT-15C, (주)나노신소재)를 분사시킨다. 이 나노입자의 용매는 Triethyleneglycol- monoethylether로 계면장력이 35~38 mN/m에 해당되며 점도는 대략 10 cP로 물보다 매우 높다(제조사 제공정보). 분사직전에 10배의 물에 섞으며, 분사 후에 용매를 1시간 동안 대기 중에서 증발시키고 입자들 사이의 접촉을 향상시키기 위해 150  $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 소결을 수행하였다. 분사, 증발, 소결의 과정을 동일한 영역의 표면에 대하여 세 차례 반복하여 단선 없이 배선으로 응용될 수 있도록 하며, 그 결과는 광학현미경으로 나노입자들의 배열을 관찰한다.

## 3. 결과 및 고찰

미세구조의 형성과 나노입자의 소성을 위하여 150  $^{\circ}\text{C}$ 에서 최대 1시간까지 폴리카보네이트 기판이 노출된다. 따라서, 폴리카보네이트 기판이 온도로부터 받는 영향을 파악한다. 153  $^{\circ}\text{C}$ 에서 놓였던 기판의 형태가 휘어진 반면에, 150  $^{\circ}\text{C}$  조건의 기판은 그대로 유지됨을 알 수 있다(Fig. 1). 기판 위에 폴리스티렌 박막 미세구조가 형성된 후에, 과망간산칼륨과 황산 혼합용액으로 산화된 미세구조의 표면 분석결과가 Fig. 2에 제시된다. 분광봉우리의 강도가 산소의 결합에너지 영역에서 산화 전후에 현격하게 달라지는 것을 관찰할 수 있다. 산화된 기판을 옥타데실트리메톡시실란으로 처리한 결과, 접촉각이 30 $^{\circ}$  미만에서 105 $^{\circ}$ 로 급격히 향상되었다[11]. 실란반응으로 폴리카보네이트 기판 위에 형성된 구조(Fig. 3(A)) 표면이 소수성으로 개질된 것을 알 수 있다. 미세구조의 너비는 대략 3  $\mu\text{m}$ 로 이용된 주형 구조의 너비와 유사하다.

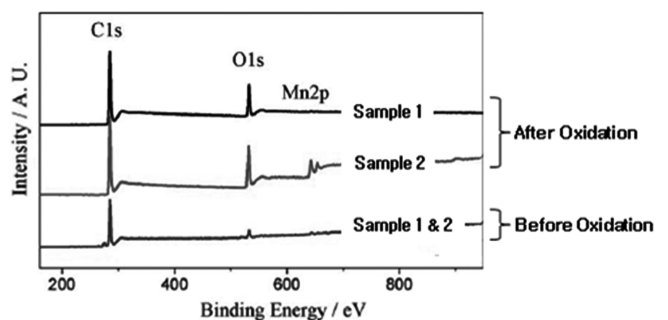


Fig. 1. XPS spectrum. Oxygen peak increase after the  $\text{KMnO}_4$  treatment of polystyrene microstructure on polycarbonate substrate.

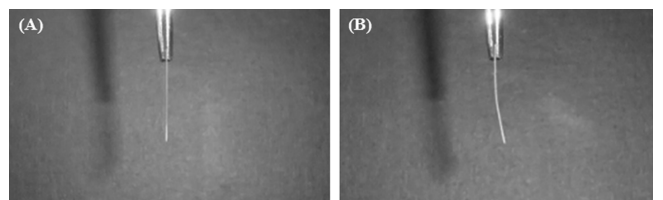


Fig. 2. Thermal effect on polycarbonate substrate. (A) Polycarbonate substrate heated at 150  $^{\circ}\text{C}$  for 1 hour, (B) Polycarbonate substrate heated at 155  $^{\circ}\text{C}$  for 1 hour.

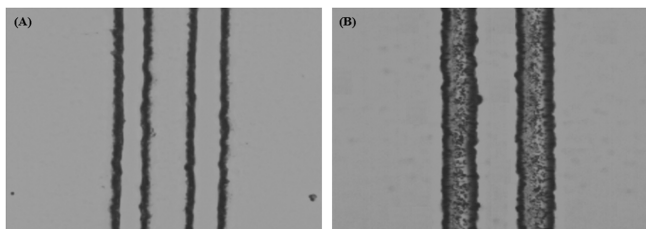


Fig. 3. Intaglio lines of polystyrene formed on polycarbonate substrate, line width - about 3  $\mu\text{m}$ . (A) Before the addition of nanoparticle solution, (B) After three steps - Ag nanoparticle solution addition, solvent evaporation, and Ag nanoparticle annealing.

개질된 미세 구조의 표면에서 은 나노입자 용액을 분사하고 용매를 증발시키며 입자들을 소결하였다. 그 결과, 구조의 물리적 형태와 계면상호작용으로 특정 영역에만 입자들이 위치함을 알 수 있다(Fig. 3(B)). 실리코네이퍼가 음각으로 제조됨에 따라 폴리디메틸실록산 주형은 양각의 형태를 갖는다. 따라서, 폴리카보네이트 기판 위에 미세구조는 음각이다. 나노입자 용액은 마이크로주사기(SYR-11, Narashige)에 의해 100~200  $\mu\text{L}$ 의 방울단위로 선모양의 구조를 따라 분사되었다. 분사는 광학현미경으로 관찰되며 수행되었다. 분사된 직후에는, 용액들은 구조 바깥부분까지 퍼진 상태였다. 분사, 증발, 소결이 완료된 후에 얻어진 Fig. 3(B)의 결과로부터, 음각영역에 나노입자들이 모여 있음을 알 수 있다. 증발과정에서 음각영역에 나노입자 용액의 용매가 가장 나중에 증발되었고, 그에 따라 친수성입자들이 음각영역으로 모여들게 된 것으로 생각된다. Fig. 3(B)에 제시된 바와 같이, 음각영역 바깥에는 나노입자들이 관찰되지 않고 있다.

나노입자 용액에는 분산안정성을 위한 물질들이 포함되어거나 나노입자제조과정에서 분산안정을 위한 기능기들이 표면에 존재하도록 한다. 구매한 나노입자용액에 계면활성제가 포함되지 않았으나, 입자표면에 분산안정을 위한 기능기들이 존재하며 이는 추후에 배선활용 시에 저항으로 작용한다. 따라서, 나노입자들의 분산안정성에 기여하는 물질들을 제거하고 금속나노입자들 사이의 접촉을 증대시키기 위해 소결을 수행한다. 또한, 소결을 통해 금속나노입자와 기판 사이의 친화력도 증대된다. 기능기들의 제거로 Hamaker 상수가 큰 금속나노입자표면이 기판표면에 직접 접촉하기 때문이다[12,13]. 소결 온도는 금속원자의 이동을 유도하되 원자의 증발을 일으키지 않으며 기판의 변형을 발생시키지 않는 범위로 결정하므로, 150  $^{\circ}\text{C}$ 로 결정되었다. 소결 후에, 플라스틱 기판에서 배선으로서의 기능을 수행하는지 검증하였다. 전원공급장치(PWS-3003D, Provice)로부터 5 V의 전압을 공급하고, 배선의 중간에 본 실험과정들에 의해 은나

노입자들이 배열된 플라스틱기판을 설치하였다. 그리고, LED(하나 기술) 전구에 불이 들어오는지 확인하였다. 그 결과가 Fig. 4에 제시되어 있다.

#### 4. 결 론

저가의 Polycarbonate 기판에 Polystyrene 박막을 형성하고 박막 위에 Polydimethylsiloxane 주형으로 소프트석판술을 적용하여 미세구조를 제조하였다. 이 구조에 계면작용을 이용하여 나노입자들을 배열하기 위해 구조의 표면을 화학반응에 의해 소수성으로 개질하였다. 소수성으로의 개질은 Polystyrene 표면을 과망간칼륨으로 처리하고 Aminopropyltriethoxysilane을 반응시켜서 수행되었다. 개질된 특성은 X선광전자분광기와 접촉각으로 각각 분석되었다. 개질된 표면에 친수성나노입자들이 분산되어 있는 수용액을 마이크로리터 단위의 방울로 떨어뜨리고, 수용액을 증발시켰다. 증발과정에서 계면상호작용과 미세구조의 물리적 유도로 특정 영역에 나노입자들이 배열되었으며, 이 배열의 전기적 응용을 확인하였다. 화면표시장치 제조에 널리 이용되고 있는 미세구조 제조용 노광공정을 대신할 공정기술로 응용될 수 있다.

#### 감 사

이 연구는 2011년도 산학협동재단의 지원에 의한 결과입니다.

#### 참고문헌

1. Madou, M., Fundamentals of Microfabrication, CRC Press, New York, 2-86(1997).
2. Huang, D. and Kim, E. S., "Micromachined Acoustic-wave Liquid Ejector," *J. Microelectromech. Syst.*, **10**, 442-449(2001).
3. Tseng, F. G., Kim, C. J. and Ho, C. M., "A High-resolution High-frequency Monolithic Top-shooting Microinjector Free of Satellite Drops - Part I: Concept, Design, and Model," *J. Microelectromech. Syst.*, **11**(5), 427-436(2002).
4. Tseng, F. G., Kim, C. J. and Ho, C. M., "A High-resolution High-frequency Monolithic Top-shooting Microinjector Free of Satellite Drops - Part II: Fabrication, Implementation, and Characterization," *J. Microelectromech. Syst.*, **11**(5), 437-447(2002).
5. Meinhart, C. D. and Zhang, H. J., "The Flow Structure Inside a Microfabricated Inkjet Printhead," *J. Microelectromech. Syst.*, **9**(1), 67-75(2000).
6. Shereshefsky, J. L. and Steckler, S., "A Study of the Evaporation of Small Drops and of the Relationship Between Surface Tension and Curvature," *J. Chem. Phys.*, **4**, 108-115(1936).
7. Carvert, P., "Inkjet Printing for Materials and Devices," *Chem. Mater.*, **13**(10), 3299-3305(2001).
8. Siringhaus, H., Kawase, T., Friend, R. H., Shimoda, T., Inbasekaran, M., Wu, W. and Woo, E. P., "High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits," *Science*, **290**(5499), 2123-2126(2000).
9. Lee, G. U., Metzger, S., Natesan, M., Yanavich, C. and Dufrêne, Y. F., "Implementation of Force Differentiation in the Immunoassay," *Anal. Biochem.*, **287**, 261-271(2000).
10. Park, J.-W. and Lee, G. U., "Properties of Mixed Lipid Mono-

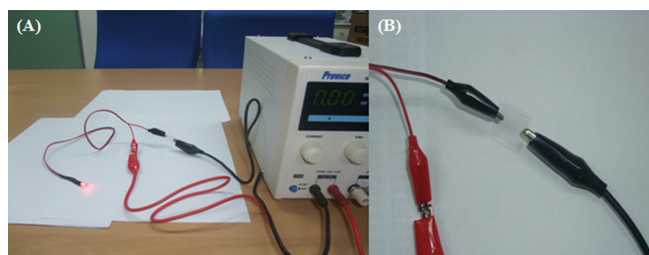


Fig. 4. (A) Proof for the current through the Ag nanoparticles aligned on the intaglio lines of polystyrene formed on polycarbonate substrate. LED lamp on by DC current through the aligned nanoparticles, (B) Magnification of polycarbonate substrate connected between LED lamp and power supply.

- layers Assembled on Hydrophobic Surfaces through Vesicles," *Langmuir*, **22**, 5057-5063(2006).
11. Lee, S. W., Shang, H., Haasch, R. T., Petrova, V. and Lee, G. U, "Transport and Functional Behaviour of Poly(ethylene glycol)-Modified Nanoporous Alumina Membranes," *Nanotechnology*, **16**, 1335-1340(2005).
12. Israelachvili, J. N., *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, New York, 183-192(1991).
13. Park, J.-W., "Surface Properties of Glutathione Layer Formed on Gold Surfaces," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **50**(2), 379-384(2012).