

나노성형 공정 조건이 자기조립 단분자막의 이형 특성에 미치는 영향

이남석¹ · 한정원¹ · 강신일[#]

The Effect of Process Condition in Nano-molding on the Property of SAM (self-assembled monolayer)

Namseok Lee, Jeongwon Han, Shinill Kang

Abstract

In this study, SAM (self-assembled monolayer) was applied as an anti-adhesion layer in the nano molding process, to reduce the surface energy between the nano-stamper and the molded polymeric nano patterns. Before depositing SAM on the stamper, the nickel stamper was pretreated to remove oxide on the nickel stamper surface. Then, using the solution deposition method, alkanethiol SAM as an anti-adhesion layer was deposited on nickel surface. To examine the effectiveness of the SAM deposition on the metallic nano stamper, the contact angle and the lateral friction force were measured at the actual processing temperature and pressure for the case of nano compression molding and at the actual UV dose for the case of nano UV molding. The surface energy due to SAM deposition on the nickel nano stamper markedly decreased and the high hydrophobic quality of SAM on the nickel stamper maintained under the actual molding environments.

Key Words : Nano-stamper (나노 스탬퍼), Nano-molding process (나노 성형 공정), self-assembled monolayer (자기조립 단분자막), Anti-adhesion property (이형 특성)

1. 서 론

최근 플라스틱 미세 성형품의 수요가 증대됨에 따라, 미세 패턴을 갖는 금형 및 스탬퍼를 이용한 마이크로/나노 성형에 대한 관심이 증대되고 있다. DVD 등의 광 디스크의 정보저장용량 및 광통신의 정보전달 속도가 증가함에 따라 광부품의 전사에 필요한 스탬퍼의 패턴 사이즈 또한 나노 사이즈로 극미세화 되어 가고 있다. 이에 따라 스탬퍼 표면과 폴리머 수지간의 부피에 대한 표면적의 증가로 인해 계면 현상이 성형 결과에 미치는 영향이 증대되어 성형 공정시 접촉현상과 같은 표면 현상이 증가할 수 있다. 접촉 현상에 의해

성형된 나노 패턴의 표면 품위 저하 및 수십 나노 미터 크기의 형상 결함이 나타날 수 있다[1~2]. 나노 패턴 성형 공정시 성형품의 표면 품위를 향상시키기 위해, 스탬퍼의 이형 특성을 개선하기 위한 연구가 요구되고 있다. 나노 패턴 성형 공정에서 계면 현상을 조절하기 위해, 스탬퍼의 표면을 개질하는 방법에 관한 연구가 많이 이루어진 바 있다[3~5]. 표면 개질 방법 중, SAM (self-assembled monolayer) 은 수 nm 의 박막이면서도 열화학적으로 안정되어 있으며, 작용기에 따라 표면 에너지를 조절할 수 있다는 장점으로 인해 이를 응용하는 연구가 이루어지고 있다[5~6].

나노 성형 공정에서 몰드 재료로 응용되는 니

1. 연세대학교 대학원 기계공학과
교신저자: 연세대학교 기계공학부, snlkang@yonsei.ac.kr

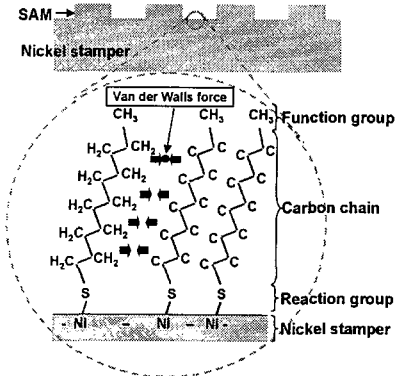


Fig. 1 Schematic structure of n-dodecanethiol monolayers ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$) deposited on the nickel stamper

켈은 우수한 기계적 특성을 지니고 있으나, 니켈 표면 위에 형성되는 산화막으로 인해 SAM 증착 시 이형 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 니켈 재료 위의 안정적인 SAM 증착을 위해, 전처리 공정에 관한 연구가 많이 진행된 바 있다[5~6]. Fig. 1 은 니켈 스탬퍼 위에 형성된 n-dodecanethiol SAM 의 구조를 개략적으로 보여주고 있다. Fig. 1 에서 보는 바와 같이 n-dodecanethiol SAM 은 12 개의 carbon 사슬 구조를 갖고 있고, 니켈 원자와 결합되어 있는 ‘-SH-’ 구조의 작용기를 지니고 있다. 또한, 반데르 발스 힘에 의해 결합되어 있는 ‘-CH₂-’ 사슬들이 니켈 표면 위에 단분자 구조를 이루고 있고, 가장 외부 표면의 function 그룹들은 낮은 표면 에너지를 갖는 특성을 지니게 한다.

나노 사출 성형, 나노 핫 엠보싱, 나노 압축 성형 및 나노 UV 성형 공정 등 실제 나노 성형 공정은 다양한 성형 온도 및 UV 노광 환경에서 이루어진다. 사출 성형 및 핫 엠보싱 공정은 100~300 °C 의 고온 조건에서 이루어지며, UV 성형 공정은 높은 에너지의 UV (ultraviolet) 광에 노출되어 실험이 이루어진다. 이러한 성형 공정 조건은 유기 박막인 SAM 의 특성에 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 실제 나노 성형 공정에 SAM 을 적용하기 위해, 실제 성형 조건인 온도 및 UV 노광 시간에 따른 SAM 의 특성에 미치는 영향을 검증해 보고자 한다.

2. SAM 증착 실험

2.1 나노 스탬퍼의 제작 및 SAM 증착

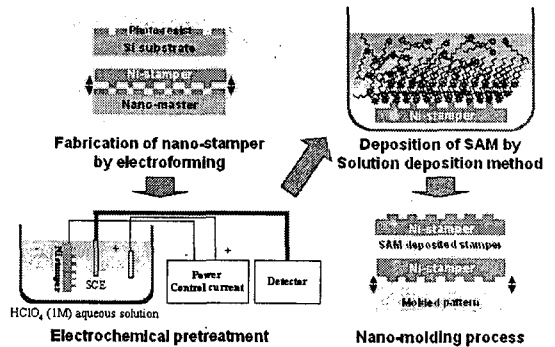


Fig. 2 SAM deposition process on nickel nano-stamper using solution deposition method, and nano-molding process with SAM deposited nickel stamper

본 연구에서는 전자빔 리소그래피, 나노 전주 공정을 통해 금속 나노 스탬퍼를 제작하였다. 전자빔 리소그래피를 응용하여 나노 사이즈의 패턴을 지닌 나노 마스터를 제작하였다. 나노 마스터 위에 전도층의 형성을 위해, 니켈 기지층 (nickel seed layer) 을 증착한 후, 니켈 전기구조 공정을 통해, 니켈 나노 스탬퍼를 제작하였다. Fig. 2 는 니켈 스탬퍼 제작 공정 및 스탬퍼 위에 SAM 을 증착하는 공정을 보여준다. Fig. 2 에서 보는 바와 같이, 전기 영동법 (electrochemical method) 을 응용한 전처리 공정이 끝난 스탬퍼 시편을, solution deposition 방법을 통해 alkanethiol 계열의 SAM 을 증착하였다.

2.2 SAM 의 이형 특성 평가

SAM 이 증착된 시편의 이형 특성을 평가하기 위해, 접촉각 및 LFM (Lateral Friction Microscopy)

Table 1 Comparison of surface properties between the bare nickel stamper and the SAM deposited nickel stamper

	Bare nickel stamper	SAM deposited nickel stamper
Contact angle (°)	70.37	109.22
Wet energy (mN/m)	24.46	-23.97
Lateral friction force (eV)	0.0969	0.0605

3. 나노 성형 조건에서의 SAM 특성 변화

3.1 온도 변수에 대한 SAM 특성 변화

실제 성형 온도 조건이 SAM의 특성에 미치는 영향을 분석하기 위해, 실제 성형 온도 조건인 100~300 °C의 범위를 실험 조건으로 선정하였다. SAM이 증착된 니켈 스템퍼를 각각의 성형 온도까지 가열한 후에, 성형 온도에서 5분간 유지시켰다. 5분 동안 가열된 니켈 스템퍼를 상온까지 냉각시킨 후, 접촉각 및 표면 마찰력 (lateral friction force)을 각각 측정하였다.

Fig. 3은 온도에 따른 접촉각 및 표면 마찰력의 변화를 보여주고 있다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, 200 °C까지 온도 변화에 따라 접촉각 및 표면 마찰력의 변화가 거의 없음을 볼 수 있다. 그러나, 200 °C 이상의 고온 조건에서 접촉각이 급격히 감소하고, 표면 마찰력이 급격히 증가함을 볼 수 있다. 실험 결과를 통해, 200 °C까지는 SAM의 이형 특성이 유지되지만, 200 °C 이상의 고온 조건에서 소수성 (hydrophobic property)이었던 SAM의 특성이 친수성 (hydrophilic property)으로 급격히 변화되어 이형 특성이 저하되는 것으로 사료된다.

3.2 UV 노광 시간에 따른 SAM 특성 변화

UV 성형 공정에서 UV 노광 시간이 SAM 특성에 미치는 영향을 분석하기 위해, 실제 UV 노광 조건인 450 sec ~ 1800 sec의 범위를 선정하여 실험하였다. SAM이 증착된 나노 스템퍼를 각각의 노광 시간 동안 UV로 노광시킨 후, 접촉각 및 표면 마찰력을 각각 측정하였다. Fig. 4은 상온에서 UV 노광 시간에 따른 접촉각 및 표면 마찰력 변화를 보여준다. Fig. 4에서 보는 바와 같이, UV 노광 시간이 450 sec 이상에서, 접촉각이 크게 감소되고, 표면 마찰력이 크게 증가함을 볼 수 있다. 또한, UV 노광 시간이 1350 sec 이상일 경우에는 접촉각이 90°로 안정됨을 볼 수 있다.

4. 토 의

Fig. 3 및 Fig. 4의 결과를 비교해 볼 때, 노광 시간 및 온도 변화에 따라 SAM의 이형 특성이 유사하게 변화됨을 볼 수 있다. 온도 조건의 경우, 200 °C 이상에서 SAM의 이형 특성이 급격히 저하되고, UV 노광 시간 450 sec 이상에서 이형 특성이 크게 저하됨을 확인할 수 있다. 과도한 온도

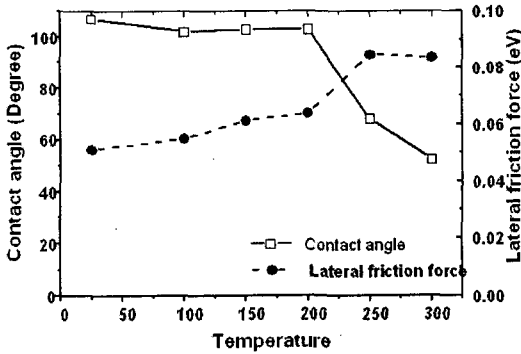


Fig. 3 Contact angle and lateral friction force as function of molding temperature

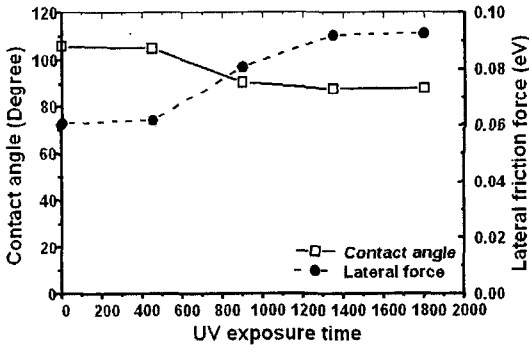


Fig. 4 Contact angle and lateral friction force as function of UV-exposure time

측정을 통한 측정 및 평가를 실시하였다. Table 1은 SAM 증착 스템퍼 및 순수 니켈 스템퍼에 대한 접촉각 및 LFM 측정 결과를 보여준다. Table 1에서 보는 바와 같이, SAM 증착한 후, 니켈 스템퍼에 대한 접촉각이 70°에서 109°로 크게 향상되었으며, 수분 접촉각을 이용한 'wet energy'와 표면 마찰력이 크게 낮아진 것을 확인하였다. 또한, SAM을 증착한 후, 표면 마찰력 (Lateral Friction Force)이 감소했음을 확인할 수 있다. 본 실험 결과를 통해, SAM 증착을 통해 니켈 스템퍼의 이형 특성이 향상되었음을 볼 수 있으며, 이를 통해 SAM을 실제 성형공정에 응용할 때, 성형품의 품질 향상을 기대할 수 있다.

및 UV 노광 조건에서 SAM 의 표면 특성 변화는 과도한 열 및 UV 에너지에 의해 SAM 의 단분자 구조를 이루고 있는 '-CH₂-' 사슬들간의 반데르발스 힘이 약화되어, Fig. 1 에서 보이는 균일한 단분자 구조가 깨어지기 때문으로 사료된다. 이와 같은 단분자 구조의 변화는 SAM 이 가지고 있는 낮은 표면 에너지의 변화를 가져와 고유의 소수성의 표면 특성을 저하시킨다.

SAM 이 200°C 이상의 고온에서 접촉각이 90° 미만으로 급격히 감소되어 이형 특성이 급격히 저하되었지만, UV 성형 공정에서는 450 초 이상의 노광 조건에서도 접촉각이 90° 로 유지되고 소수성 (hydrophobic property) 의 표면 특성이 유지됨을 확인할 수 있다. 이를 통해, SAM 이 UV 노광에 대해 상대적으로 안정한 특성을 가지며, 실제 UV 성형 공정에 대한 내구성이 우수함을 볼 수 있다. 결과를 통해, 실제 나노 UV 성형 공정에서 이형층으로서 SAM 의 응용 가능성을 기대할 수 있다.

또한, 온도 조건에 대해서는 200°C 이하에서 SAM 의 이형 특성이 유지됨을 볼 수 있다. 이를 통해 200°C 이하에서 성형 공정이 이루어지는 'Hot-Embossing' 및 'Nano Compression Molding' 공정에서 SAM 이 응용 가능성을 볼 수 있다.

5. 결론

본 연구에서는 n-dodecanethiol SAM 의 실제 나노 성형 공정에서 점착 방지막으로의 응용을 위한 연구를 수행하였다. SAM 의 효용성을 평가하기 위해 접촉각 및 LFM 등의 이형 특성을 분석하였다. 실제 성형 조건에서 SAM 의 효용을 위해, 실제 나노 성형 공정에서의 중요한 환경 요인인 온도 및 UV 노광 시간에 대한 SAM 의 안정성 및 내구성 평가를 실시하였다. SAM 이 UV 노광에 대해 상대적으로 안정한 특성을 가지며, 실제 UV 성형 공정에 대해 내구성이 우수함을 볼 수 있었다. 또한, 온도 조건에 대해서는 200°C 이하에서 SAM 의 이형 특성이 유지됨을 볼 수 있다. SAM

이 실제 나노 성형 공정에서 이형층으로서 응용 가능성을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 21 세기 프론티어 연구 개발 사업인 나노 메카트로닉스 기술개발사업단의 연구비 지원(M102KN010001-04K1401-00610)에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] K. Seong, S. Moon, and S. Kang, 2001, "An optimum design of replication process to improve optical and geometrical properties in DVD-RAM substrate", J. Inf. Stor. Process. Syst. Vol. 3, pp. 169-176
- [2] R. W. Jaszewski et al., 1999, "The deposition of anti-adhesive ultra-thin teflon-like films and their interaction with polymers during hot embossing", Applied Surface Science, Vol. 143, Issues 1-4, pp. 301-308
- [3] M. Bender et al, 2002, "Multiple imprinting in UV-based nanoimprint lithography: related material issues", Microelectronic Engineering, Vol. 61-62, pp. 407-413
- [4] Younan Xia, et al, 1996, "Pattern transfer: Self-assembled monolayers as ultrathin resists", Microelectronic Engineering, Vol. 32, Issues 1-4, pp. 255-268
- [5] Z. Mekahalif et al. 1997, "Self-assembled monolayers of n-dodecanethiol on electrochemically modified polycrystalline nickel surfaces", Langmuir, 13, 2285-2290
- [6] Z. Mekahalif et al., 2003, "Elaboration of self-assembled monolayer of n-alkanethiols on nickel polycrystalline substrates: time, concentration, and solvent effects", Langmuir, 19, pp. 637-645