마이크로몰딩의 이형성 향상을 위한 소수성 Self-assembled Monolayer(SAM) 코팅

論 文
51C-4-7

Hydrophobic Self-assembled Monolayer(SAM) Coating for Enhanced Demolding Performance in Micromolding

朴 相 賀*** · 韓 承 峼*** · 朴 鍾 淵*** · 文 盛 昱§ · 朴 政 浩§§
(Sang-Ha Park · Seungoh Han · Jong-Yeon Park · Sung Moon · Jungho Pak)

Abstract - In this paper, the surface modification effect of self-assembled monolayer(SAM) of 1-dodecanethiol [$CH_3(CH_2)_{11}SH$] used as an anti-adhesive film in micromolding process was studied. Monolayers of 1-dodecanethiol[$CH_3(CH_2)_{11}SH$] were obtained by immersing a metal plate in pure 1-dodecanethiol. SAM film on the nickel plate has been examined by using X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). The focus has been placed on S-Ni bonding. From the XPS analysis, sulfur atoms were detected from the SAM film as a chemical composition of S-Ni. In order to measure an adhesion force of the SAM-coated nickel surface, atomic force microscopy(AFM) was used in force-distance mode, which shows the micro-adhesive force on solid surfaces. It was shown that adhesion forces measured from the SAM-coated nickel surface and the Ni surface without SAM coating were 3.52nN and 5.32nN, respectively. In order to investigate the effect of SAM coating on the surface roughness of the replica in demolding process, hot embossing experiments were performed using a SAM-coated nickel master and a nickel master without SAM coating. Surface roughness of replica from the SAM-coated master showed 25nm and that of replica from master without SAM coating was 35nm. The smoother surface roughness of the replica from the SAM-coated master is believed to result from reduction in the adhesion forces

Key Words : MEMS, Micromolding, Adhesion force, XPS, AFM

1. 서 론

MEMS 구조물을 제작하는 제조 방법은 반도체 공정을 일반적으로 이용하며 일반적으로 사용되는 물질이 단결정 실리콘 등으로 가격이 비싸다는 문제점을 가지고 있다. 최근 반도체 제조 기술의 향상으로 집적도가 높아졌으며 칩 크기가 작아지고 그에 따른 칩 당 재료비가 감소되기 때문에 가격 문제의 영향이 조금씩 줄어들고 있지만 여전히 높은 생산비용이 문제가 되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 미세 금형 마스터를 이용하여 동일한 형상의 마이크로 구조물을 대량 생산하는 미세 성형(micromolding) 기술이 최근 각광을 받고 있다. 미세 성형 공정은 제작한 마스터를 이용하여 폴리머 기판에 미세 구조물을 형성하게 된다. 이 성형 과정 중 최종적으로 마스터와 폴리머 기판을 분리시키는 이형(demolding) 과정이 반드시 수행되게 되는데 이형시 성형 구조물을 마스터에서 쉽게 떼어내려면 두 물질 사이에서 non-sticking하려는 경향이 있어야 한다. 이러한 이형 기술은 마스터 자체의 기계적인 damage 또는 성형 구조물에서 발생하는 부정확한 패턴을 방지를 위해 중요하다. 또한 금속 마스터 구조물과 폴리머 기판을 분리시킬 때 마스터 구조물과 폴리머 물질 사이에 접착 현상이 발생해서 전사된 폴리머 구조물과 마스터 구조물의 표면이 깨끗하지 못하게 되어 성형 구조물의 성능을 저하시키는 요인이 되기 때문에 이러한 계면에서의 접착력을 줄이는 것이 이형 과정에서 중요한 요소로써 작용되게 된다. 금속과 폴리머 사이의 adhesion에 대한 문제 고찰이 최근 들어 이루어지고 있으며[1] 폴리머 기판과 마스터 구조물간의 접착 방지를 위해서 마스터 표면에 낮은 표면 에너지 값을 갖는 PTFE 박막을 coating하는 방법이 제안되었다. 낮은 표면 에너지 값을 가지는 박막을 증착하는 방법은 여러 가지가 있지만 얇은 두께를 가지는 막을 형성하는 방법으로 plasma 중합을 이용해서 낮은 표면 에너지 값을 갖는 불화유기 박막을 증착하는 방법[2-4]과 self assembled monolayer를 마스터 구조물 표면에 coating함으로써 소수성의 얇은 유기박막을 형성하는 것이 가능하다. 이 중 coating 방법이 다른 방법보다 비교적 간단한 과정(금속 기판을 용액에 dipping)으로 막이 자발적으로 형성되는 SAM coating 방법이 타 코팅방식보다 많은 장점을 가지고 있다. 본 논문에서는 미세 성형 공정의 이형과정에서 금속과 폴리머 물질간에 발생하는 접착력을 줄이기 위해 SAM coating을 Ni 표면에 실시하였다. SAM

* 准 會 員 : 高麗大 電氣工學科 碩士課程
** 准 會 員 : KIST 마이크로시스템 硏究센터 硏究員
*** 正 會 員 : 高麗大 電氣工學科 博士課程
§ 正 會 員 : KIST 마이크로시스템 硏究센터 先任硏究員
§§ 正 會 員 : 高麗大 電氣工學科 副敎授 · 工博
接受日字 : 2001年 9月 12日
最終完了 : 2002年 1月 31日

막이 금속 표면에 형성되었는가의 여부를 확인하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, X선 광전자 분광법)를 이용하였으며 SAM coating된 금속 표면의 접착력(Adhesion force)의 감소 여부를 측정하기 위해 Atomic force microscopy(AFM)를 이용하였다. 마스터와 폴리머 성형 구조물간의 접착 현상을 감소 여부를 실험적으로 증명하기 위해 SAM coating된 마스터를 이용하여 실질적인 미세 성형 공정인 hot embossing 공정을 수행하였으며 성형 구조물의 표면 조도가 향상된 것을 실험적으로 증명하였다.

2. 본 론

본 논문에서는 일반적으로 금(Au)에 적용하는 alkanethiol 계열의 SAM 물질인 1-dodecanethiol($CH_3(CH_2)_{11}SH$)을 이용하였다[5]. 일반적으로 얇은 두께를 가지는 유기막인 SAM막을 분석하기 위해서 화학 결합 상태를 알려주는 XPS 분석을 이용한다. XPS 분석은 각 원소별로 고유의 결합 에너지를 측정함으로써 화학 결합에 따른 미소한 결합 에너지의 차이를 이용하여 원소간의 화학적 결합 상태를 알려 준다. SAM coating된 금속 표면의 접착력을 AFM 분석을 통해 추정할 수 있다. AFM 측정은 나노 크기의 표면 형상을 시각적으로 보여 주는 기능과 AFM probe를 구성하는 cantilever tip과 샘플 표면간의 접착력을 force-distance 모드를 이용해서 구할 수 있게 해준다. SAM coating된 금속 표면이 SAM coating이 되지 않은 일반 금속 표면보다 낮은 접착력을 가지고 있음을 AFM의 force-distance curve를 통해서 확인하였다.

2.1 SAM 형성 원리

SAM coating은 금속 기판을 반응기(-SH)를 함유하고 있는 SAM coating 용액에 담가둠으로써 용액 내의 반응기가 자발적으로 금속 표면에 화학적으로 흡착함으로써 형성되는 monolayer(단분자막)를 총칭해서 부르는 명칭이다. SAM 박막은 크게 기판과 화학적 흡착을 하는 head group, 중간의 몸체를 형성하는 backbone, SAM 끝단의 end group의 세 부분으로 구성되어져 있다. 일반적으로 금속과 반응을 하는 head group으로는 -SH(thiol)반응기이고 Si와 반응을 하는 head group은 -SiCl(chlorosilane) 반응기이다[6]. SAM의 몸체를 이루는 긴 탄화수소(CH) 사슬과 끝단의 CH_3기에 의해 소수성 특성을 가지게 한다. 일반적인 SAM의 구조를 그림 1에 나타내었다.

SAM을 금속 표면에 흡착시키기 위해서는 SAM coating 용액 안에 금속 표면과 화학적으로 결합하려는 경향이 높은 원소를 포함한 반응기를 head group에 포함하고 있어야 한다. 일반적으로 금속에 흡착되는 경향이 높은 반응기는 -SH(thiol)로써 이 thiol기의 sulfur 원자가 금속 표면과 화학적으로 잘 흡착하려는 물질로 알려져 있다[7-8]. 마스터 구조물을 Ni 도금을 이용해서 제작하기에 앞서 우선 Ni 표면에 SAM coating이 적용되는지를 확인하는 것이 우선 필요하다. 따라서 Ni을 thermal evaporation으로 실리콘 표면에 증착한 후 Ni 표면에 SAM coating을 진행하였다.

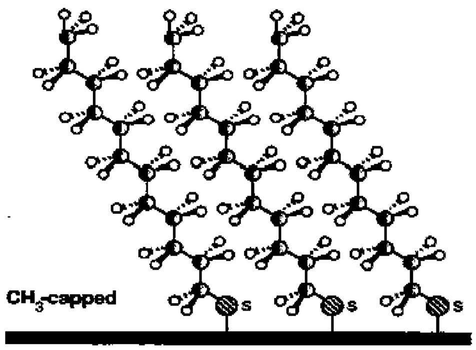


그림 1 Self-assembled monolayer 구조
Fig 1. Self-assembled monolayer structure

2.2 SAM coating 실험 과정

실리콘 기판에 adhesion layer로 Ti를 300Å 올린 후 Ni 1000Å을 thermal evaporation으로 증착한 다음 SAM coating을 진행하였다. SAM coating을 진행하기 위해 Ni 표면을 아세톤과 에탄올에 2-3회 세척시킨 후 Ni 표면의 산화막 제거를 위한 환원 처리를 진행하였다. SAM을 금속 표면에 형성시킬 때 문제점은 금속 표면에 견고한 SAM의 형성을 방해하는 황화물 형태를 계면 사이에 형성시키는 금속 표면의 산화막이다. 이러한 금속 표면의 산화막은 SAM을 금속 표면에 형성시키는 thiol 반응기의 sulfur 원소와 금속 표면과의 계면에서 금속-sulfur 의 직접 결합이 아닌 금속-SO_3 등의 황화물 형태로 계면 사이에 존재하기 때문에 견고한 SAM의 형성을 방해한다. 이러한 문제점을 줄이기 위해 금속 표면의 산화막을 제거해야 하며 일반적으로 전기화학적 환원 처리를 통해 제거한다[5]. 환원 처리는 potentiostat를 이용한 일반적인 3전극 시스템을 이용하여 진행하였다. 그림 2에서와 같이 Ni 시편에 연결한 working 전극은 +극에 연결하고 Pt(백금) 전극을 연결한 counter 전극을 -극에 연결시킨다. 그리고 reference 전극에 AgCl 전극을 연결시킨 후 Ni에 대한 환원 전위를 인가하여 20분간 환원 처리하였다.

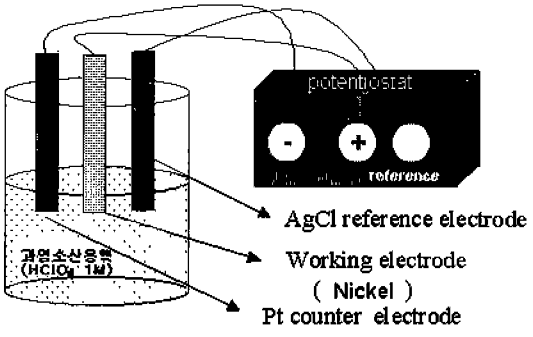


그림 2 Potentiostat를 이용한 3 전극 시스템
Fig. 2 Three electrode system using potentiostat

문헌상에서 제시된 Ni의 환원 전위는 -0.7 V[5]였지만 실제로 -0.7 V를 인가하여 시간에 따른 환원 전류의 양상을 살펴보았을 때 정상적인 환원 전류가 발생하지 않았다. 측정하려는 금속에 해당하는 환원 전위를 인가했다면 환원 전류는 지수적으로 감소해서 일정값을 유지해야 하는데 처음에는 전류가 감소하다가 시간이 지남에 따라 다시 상승하는 양상을 보였다. 이는 Ni에 대해 정확한 환원 전위가 인가되지 않음을 보여주는 것이기 때문에 실질적인 Ni의 환원 전위를 알아내기 위해서 정성적으로 환원 전위를 바꾸어 가면서 시간에 대한 환원 전류 양상을 관찰하였다. 환원 용액으로는 $HClO_4$ 1M 용액을 이용하였고 각 환원 전위에 따른 시간 대 환원 전류에 대한 데이터를 그림 3에 제시하였다.

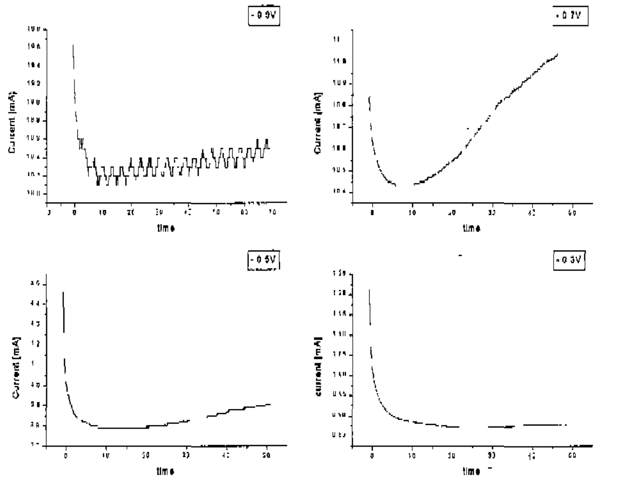


그림 3 각각의 환원 전위값에 따른 환전 전류 양상 (환원 전위 : -0.9V, 환원 전위 : -0.7V, 환원 전위 : -0.5V, 환원 전위 : -0.3V 인가시 환원 전류 양상)

Fig. 3 Reduction current data in each reduction voltage (When reduction voltage is -0.3V, only reduction reaction occur)

그림 3의 좌측 상단에 있는 문헌상에 제시된 Ni의 환원 전위 -0.7 V를 인가한 상태[5]에서 환원 전류는 시간이 지남에 따라 지수적으로 감소하는 모습이 아닌 일정 시간 후에 증가하는 모습을 보여주었다. 이는 적당치 않은 환원 전위가 Ni에 인가되었기 때문이라고 판단되었기 때문에 환원 전위를 -0.9 V로 증가시킨 후 환원 전류를 살펴보았다. 환원 전류는 심하게 왜곡된 모습을 보였으므로 -0.7 V보다 큰 환원 전위를 인가하는 것은 적당하지 않다고 판단이 되었다. 따라서 -0.7 V 이하로 환원 전위를 줄여가면서 환원 실험을 진행하였다. -0.7 V 보다 -0.2 V 낮은 -0.5 V 환원 전위를 인가하였을 때 -0.7 V에서보다는 전류가 상승하는 양상이 감소되는 현상이 관찰되었다. -0.3 V를 Ni 에 인가하였을 때 환원 전류는 더 이상 상승하지 않는 정상적인 환원 전류를 보여주었으며 이 값이 Ni에 대한 환원 전위임을 결정할 수 있었다. 따라서 -0.3 V를 인가하여 Ni에 대해서 20분간 환원 처리를 진행하였다. 환원 처리가 끝난 직후 Ni 표면에 다시 산화막이 생성되는 것을 최대한 억제하기 위해 5초 이내에 SAM coating 용액에 Ni을 담갔다[5]. SAM coating 용액에 15분간 SAM coating을 진행한 후 Ni 샘플을 꺼내서 고순도 아세톤과 에탄올에 2-3회 세척한 후 에탄올에 담근 후 15분간 초음파 세척을 진행하였다. 초음파 세척을 통해서 화학적으로 흡착되지 않은 물리적으로 Ni 표면에 붙어 있을 수 있는 SAM 분자와 기타 오염 물질을 제거하였으며[5] 초음파 세척이 끝난 후 Ni 샘플을 N_2 gas로 건조시킨 다음에 XPS 분석을 위해 표면에 산화막이나 기타 오염 물질에 오염되는 것을 방지하기 위해 진공 데이게이터에 보관한 후 24시간 이내에 XPS 측정을 실시하였다. 일련의 실험 과정에 대해 표 1에 정리하였다.

표 1 SAM coating 실험 절차

Table 1 SAM coating experiment process

Ni 기판 rinse(Acetone 및 ethanol)
↓
Ni 기판 환원 처리(20분)
↓
1-dodecanethiol SAM coating(15분)
↓
Acetone 및 ethanol 세척
↓
초음파 세척(에탄올, 15분) (물리적 흡착물 제거)
↓
N_2 건조 & 진공 데시게이터에 보관

2.3 SAM coating막의 형성 여부에 대한 XPS 분석

SAM막이 금속 표면에 형성되었는가를 판단하기 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석법을 이용하였다. XPS 분석은 원자들간의 화학적 결합상태를 측정할 수 있기 때문에 ESCA(Electron spectroscopy of Chemical analysis)라고도 부른다. XPS 분석법은 X선을 샘플 표면에 조사함으로써 여기 되는 광전자의 운동 에너지를 측정함으로써 원자 내에서의 전자의 결합 에너지를 계산해 준다. 이러한 결합 에너지는 원소들마다 고유(예: C1s전자 284.6 eV, O1s전자 532 eV등)한 값을 갖기 때문에 표면에서 방출되는 광전자의 스펙트럼을 관측함으로써 표면의 조성, 화학적 결합상태 및 구성 원소를 정량 분석할 수 있다. SAM은 탄화수소의 사슬과 금속 표면과 화학적 흡착을 하는 -SH(thiol) 반응기로 구성되어져 있기 때문에 sulfur에 대한 스펙트럼을 관찰해서 sulfur 원소 고유의 결합 에너지와 sulfur가 금속 표면과 화학적 흡착을 함으로써 금속-S 결합을 이루어서 발생하는 결합 에너지의 전이(shift)된 정도를 비교함으로써 두 원소간의 화학적 결합 상태를 관찰할 수 있게 된다.

2.3.1 Dodecanethiol의 XPS 분석

본 논문에서는 일반적으로 금(Au) 전극에 형성시키기 위해 사용되는 alkanethiol 계열의 SAM coating 물질인

1-dodecanethiol($CH_3(CH_2)_{11}SH$, 98%, Aldrich)을 SAM coating 용액으로 사용하였다. SAM의 형성 여부는 -SH(thiol)기의 sulfur 원소와 Ni 표면과의 직접적인 결합 상태인 NiS에 대한 결합 에너지에서 peak값을 검출함으로써 증명할 수 있다. 따라서 sulfur와 Ni 각각의 원소에 대해서 NiS에 대한 결합 상태를 검출해야 한다. SAM coating된 Ni에 대한 reference XPS 스펙트럼(survey spectrum)과 본 논문에서 실시한 SAM coating된 Ni 시편에 대한 XPS의 survey spectrum은 그림 4와 5에 각각 제시하였다.

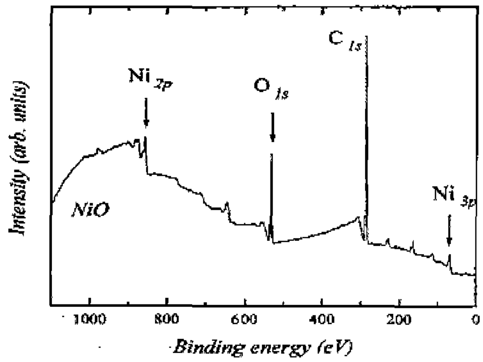


그림 4 Nickel에 대한 survey XPS spectrum [5]
Fig. 4 Survey XPS spectrum of nickel foil

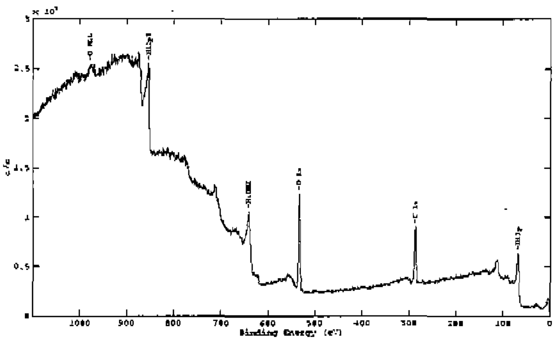


그림 5 SAM coating한 nickel 샘플의 survey scan spectrum
Fig. 5 Survey Scan spectrum of the SAM coated sample

각 원소간의 결합 여부를 분석하기 위해서 세부 원소에 대해서 고분해능 scan을 실시하였다. 이는 survey scan에서 나온 각 원소에 대한 데이터를 세부적으로 살펴 볼 수 있게 해준다. XPS 분석에서는 X선을 샘플 표면에 조사함에 따라 샘플 내부에 전자의 부족으로 인해 하전 현상이 발생할 수 있다. 이러한 하전 현상으로 인해서 결합 에너지에 대한 peak값이 조금씩 이동하는 수가 있으므로 C 1s 기준 peak (284.6 eV)값을 이용해서 보정한 후 원소 확인과 화학적 결합상태를 확인해야 한다. C 1s 원소에 대한 보정 작업 후 Ni에 대한 XPS 스펙트럼을 살펴보았다. Ni 2p에 대한 문헌상의 스펙트럼과 실제 측정된 스펙트럼을 그림 6과 7에 각각 제시하였다.

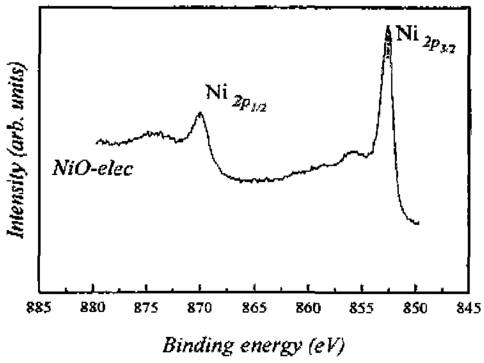


그림 6 환원 처리한 nickel의 중심 준위에 대한 XPS 참고 자료[5]
Fig. 6 Reference data of Ni core level XPS spectrum

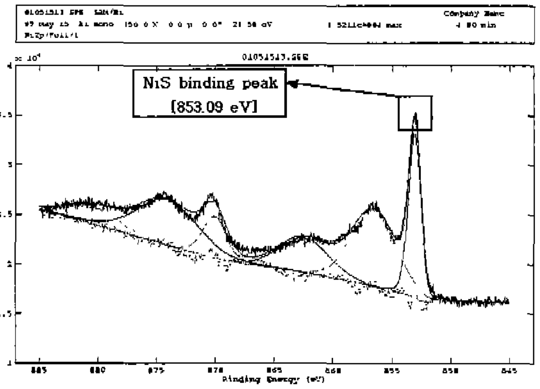


그림 7 Ni 표면에 흡착된 1-dodecanethiol의 Ni 2p 준위의 XPS 스펙트럼
Fig. 7 XPS spectrum of the Ni 2p core level of 1-dodecanethiol absorbed on nickel substrate

Ni 금속 자체의 결합 에너지 값은 852.3 eV이다. Curve fitting을 통해서 peak값들을 분리한 후 분석했을 때 Ni 2p에 main peak가 Ni-S 결합 에너지에 해당하는 853.1 eV 임을 알 수 있었다. 따라서 SAM이 금속 Ni 표면에 형성되었음을 알 수 있었다. Sulfur 2p에 대한 XPS 스펙트럼을 통해서 금속 위에 SAM이 형성되는 것을 재확인 할 수 있었다. Sulfur에 대한 표준 스펙트럼과 실제 측정된 S 2p의 XPS 스펙트럼을 그림 8, 9에 각각 제시하였다. Ni 표면과 흡착을 하는 -SH(thiol)기가 결합하지 않은 상태에서의 sulfur에 대한 결합 에너지는 163.3 eV이다. 그림 9를 살펴보면 S $2p_{3/2}$와 S $2p_{1/2}$에 대한 peak값이 doublet으로 나타난다. 즉 peak값이 명확히 구분이 나는 것이 아니라 함께 합쳐져서 보여진다. 따라서 curve fitting에 의해 peak값들을 분리하였다.

S 2p3/2의 peak값은 162.7 eV 이고 S 2p1/2는 164.05 eV값을 나타내었다.

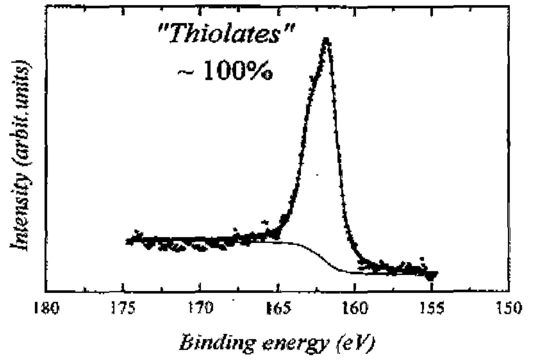


그림 8 문헌상의 Ni 표면에 흡착된 S 2p 준위의 XPS 스펙트럼 [5]

Fig. 8 XPS spectrum of the S 2p core level of absorbed on nickel substrate

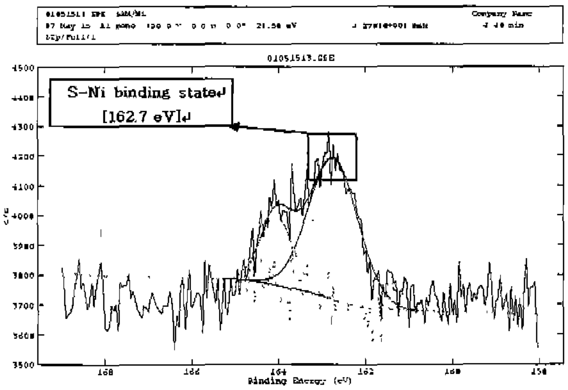


그림 9 Ni 표면에 흡착된 1-dodecanethiol의 S 2p 준위의 XPS 스펙트럼

Fig. 9 XPS spectrum of the S 2p core level of 1-dodecanethiol absorbed on nickel substrate

그리고 SAM의 금속과의 견고한 결합을 방해하는 산화물 형태가 그림 9의 높은 결합 에너지 영역에서 나타나지 않았다[5,9]. SAM coating된 nickel 표면에 대해서 접촉각을 측정하였으며 그 결과를 표 2에 제시하였다.

표 2 접촉각 실험 측정 데이터 (Ni 및 SAM 코팅한 Ni)

Table 2 Contact angle measurement data of Ni & SAM coated Ni

	Bare Ni	No 환원처리& Pure
Water	51°	89°

접촉각을 측정하였을 때 SAM을 코팅하지 않은 Ni 표면에서는 51 °를 보였으며 SAM coating을 실시한 Ni에서는 89 °의 접촉각을 보였다. 따라서 표면의 소수성 향상 여부를 관찰할 수 있었다. 따라서 직접적으로 SAM coating된 표면에 대해서 접착력을 측정함으로써 SAM coating막의 anti-adhesive한 특성을 관찰하기 위해 AFM을 이용하여 표면의 접착력을 측정하였다.

2.4 AFM mode를 이용한 SAM coating 표면의 접착력 측정

소자의 사이즈가 마이크로 크기로 작아지면서 거시적 세계에서는 고려되지 않았던 미세한 힘들이 구조물의 제작 및 동작 과정에서 큰 영향을 미치게 된다[4]. SAM coating이 Ni 표면에 형성되었음을 XPS 분석을 통해 알아내었고 이에 따른 SAM coating 되어진 표면의 접착력을 정량적으로 측정하여 SAM의 표면 개질 여부를 비교하고자 하였다. 최근에 들어서 이러한 계면에서 작용하는 힘들을 정량적으로 분석하는 기술이 개발되었다. AFM(Atomic force microscopy) 등을 이용하면 표면의 형상을 nano 크기로 측정하는 것이 가능하다. 이렇게 작고 미세한 표면의 형상을 측정할 수 있는 원리는 AFM의 측정 방식이 tip 끝의 원자와 샘플 표면의 원자간의 인력에 의해 tip이 연결되어 있는 cantilever가 변형을 일으키게 되는데 이러한 작은 변형을 검출기로 측정하여서 표면의 morphology를 볼 수 있게 해준다. AFM은 이러한 표면 형상의 측정 이외에도 tip과 샘플간의 접착력을 force-distance curve를 통해 구할 수 있게 해준다. Cantilever 끝단의 tip과 샘플이 접촉한 후 떨어뜨리는 과정에서 떨어지는 순간의 pull-off force를 주기적으로 측정함으로써 샘플 표면의 접착력에 보여준다[10-11]. 이 pull-off force 값이 tip과 측정하고자 하는 샘플 표면의 접착력 값이다. 그림 7에 force-distance curve를 통해서 접착력을 측정하는 방법에 대해 제시하였다. AFM의 tip이 측정하고자 하는 샘플 표면에 접근함에 따라 샘플 표면의 원자와 tip 끝단의 원자간에 인력이 발생하게 된다. 그림 10에서 화살표가 왼쪽은 tip과 샘플이 접근함으로 의미하고 화살표가 오른쪽으로 향함은 tip과 샘플이 멀어짐을 의미한다. Tip이 샘플 표면과 수 십 Å이내에 접근하게 되면 tip과 표면과의 인력이 cantilever의 스프링 상수값을 뛰어 넘어 tip과 샘플 표면이 접촉하게 된다.

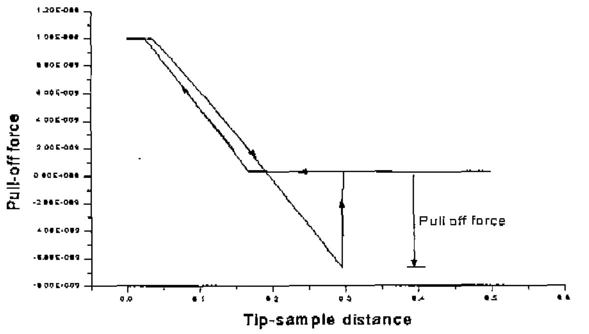


그림 10 힘 대 거리 곡선에서의 접착력 측정

Fig. 10 Adhesion force measurement in force distance curve

이후 계속해서 tip에 힘이 인가되고 그림 10에서와 같이 힘이 증가하게 된다. 그런 후에 다시 tip과 샘플간의 거리가 멀어짐에 따라(tip을 샘플에서 떨어뜨림) 샘플에 작용하는 힘은 감소하지만 tip이 샘플에 붙은 거리 지점에서 tip과 샘플의 접착력이 큼에 따라 떨어지지 않는 현상이 발생한다. 하지만 점점 거리가 멀어짐에 따라 순간적으로 tip이 샘플 표면에서 떨어지게 된다. 그림 10에서 수직으로 상승하는 직선 선분이 이것을 의미하고 있다. 이와 같이 force-distance curve를 통해서 SAM이 coating되지 않은 bare Ni과 SAM coating된 Ni 표면의 접착 현상이 차이를 정량적으로 분석하였다[12].

2.4.1 Bare Ni에 대한 pull-off force 측정

SAM coating된 표면이 SAM을 coating 하지 않은 bare Ni 표면보다 작은 접착력을 가지고 있을 것으로 판단되므로 SAM coating Ni 막과 bare Ni의 접착력을 비교하기 위해 우선 접착력이 감소됨을 보이기 위해 bare Ni에 대해 pull-off force값을 측정하였다. 본 측정에서 접착(또는 응착) 현상을 정량적으로 비교하기 위해서 bare Ni과 SAM coating한 Ni 시편을 동일한 습도(48 %)에서 수행되어졌다. Bare Ni 시편의 임의의 지점 1 ㎛×1 ㎛ 지점을 scan한 후 scan 영역 내의 임의의 5 지점에 대한 pull-off force를 측정한 데이터를 표 3에 제시하였다.

표 3 순수한 Ni 표면의 pull off force
Table 3 Pull off force of bare Ni surface

	측정 지점					평균
	① 지점	② 지점	③ 지점	④ 지점	⑤ 지점	
Force[nN]	-6.229	-4.882	-5.13	-5.082	-5.169	-5.32

고체 표면의 미소한 접착력을 측정하기 위해서 여러 지점(본 논문에서는 1 ㎛×1 ㎛ 영역 안의 5 지점)에 대해 tip과 고체 표면과의 접착력을 측정해야 한다. 그리고 측정한 데이터들의 평균값을 가지고 표면의 접착력을 구할 수 있게 된다. Bare Ni에 대한 평균 pull-off force값은 5.32 nN 이었다.

2.4.2 SAM coating 되어진 Ni에 대한 pull-off force 측정

SAM coating 되어진 Ni 표면에 대해서도 AFM 장비를 이용하여 pull-off force를 측정하였다. Bare Ni에서와 똑같이 scan 영역을 1 ㎛×1 ㎛로 해서 측정을 하였고 scan 영역 안의 5 지점에 대해 force-distance curve를 통해 pull-off force 값을 측정하였다. SAM coating Ni 표면의 5 지점에 대한 pull-off force 값을 측정한 데이터를 표 4에 제시하였다. 측정한 5 지점에 대한 pull-off force 값의 평균값은 3.52 nN이었다. Bare Ni에서의 평균 pull-off force 값보다 약 2 nN 정도 낮아진 pull-off force 값을 SAM coating된 Ni 막에서 보여 주었다. 즉 SAM coating막이 두 계면 사이에 발생하는 접착력(Adhesion force or pull off force)을 감소시켰음을 보여주는 결과이다. Bare Ni과 SAM coating된 Ni에서의 접착력 비교에 관한 데이터를 그림 11에 제시하였다.

표 4 SAM coating된 Ni 표면의 pull off force
Table 4 Pull off force of SAM coating Ni surface

	측정 지점					평균
	①지점	②지점	③지점	④지점	⑤지점	
Force[nN]	-3.927	3.957	-3.88	-2.907	-2.898	·3.5

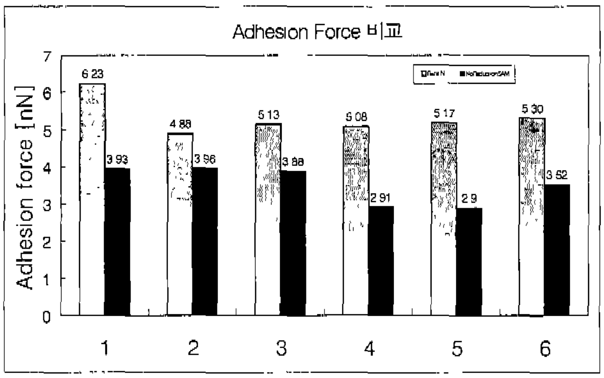


그림 11 Bare Ni & SAM coating Ni의 adhesion force 비교
Fig. 11 Adhesion force comparison of bare Ni & SAM coating Ni

2.5 Hot embossing 공정에서의 SAM coating막의 이형성 향상 분석

미세 성형 공정 방법 중 빠른 제작 시간을 보이며 대량 생산에 적합한 공정인 hot embossing 공정을 이용해서 성형 실험을 진행하였다. Embossing 공정의 주요 변수는 온도와 압력, 그리고 성형 시간이다. 사용한 폴리머 재질은 PMMA이며 PMMA에 대한 성형 온도는 140 ℃(±5 ℃) 에서 진행되어진다. 따라서 embossing force값과 성형 시간을 변화시켜 최적 성형 공정 조건을 설정하였고 성형 조건을 적용시켜 anti-adhesive layer로써 SAM coating을 master 표면에 형성시킨 후 성형된 성형 구조물의 표면 조도를 측정 및 비교함으로써 master와 polymer 물질 사이의 접착 현상이 감소되었음을 보이고자 하였다.

2.5.1 Hot embossing 공정

Hot embossing 공정은 독일의 Jenoptik사에서 제작한 HEX03을 이용하여 수행하였다. Embossing 성형 공정에 사용한 polymer 물질은 PMMA(Polymethylmethacrylate)이며 성형 조건은 일반적으로 적용되는 145 ℃와 32 kN을 이용하여 성형 공정을 진행하였다[13]. 상기와 같이 정해진 조건에서 성형 시간을 변화시키면서 공정을 수행하였고 최적 성형 시간을 설정한 후 마스터 표면에 SAM coating을 실시하여 성형된 구조물의 표면 조도를 비교하였다.

2.5.2 SAM 코팅하지 않은 마스터 구조물에 의한 성형 구조물의 특성 평가

Hot embossing 성형 공정에 사용한 마스터 구조물은 도금한 nickel 표면을 polishing 한 후 정밀 기계 가공을 실시하여 반복적인 패턴을 형성한 것이다. 그림 12에 가공한 마스터 구조물 형상의 개략도를 나타내었다.

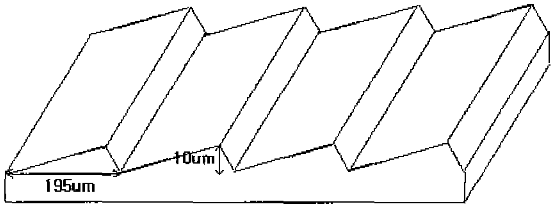


그림 12 초정밀 기계 가공을 통해 제작한 마스터 구조물의 형상

Fig. 12 Master structure using precision micro machining

마스터 패턴은 광학적 기능을 가지는 패턴으로써 폭은 195 ㎛이며 구조물 단차는 10 ㎛로 형상비 0.05를 가진다. 형상비가 낮은 광학적 패턴을 가지는 성형 구조물에서 표면 조도에 따라 광손실이 좌우되므로 기본적으로 성형 조건 설정시 성형 구조물의 표면 조도를 낮추어야 한다. 따라서 성형 시간을 20초 간격으로 증가시켜서 20초부터 최종 180초의 성형 시간에 대해 embossing 공정을 진행한 후 성형 시간에 따른 성형 구조물의 표면 조도를 측정하였다. 성형된 구조물의 5지점(중앙, 4방향의 가장자리)에 대해 측정된 표면 조도를 이용하여 평균값을 산출하였고 마스터 구조물에 대한 표면 조도를 기준으로 하여 성형 시간에 따른 성형 구조물의 표면 조도와 비교한 데이터를 그림 13에 제시하였다.

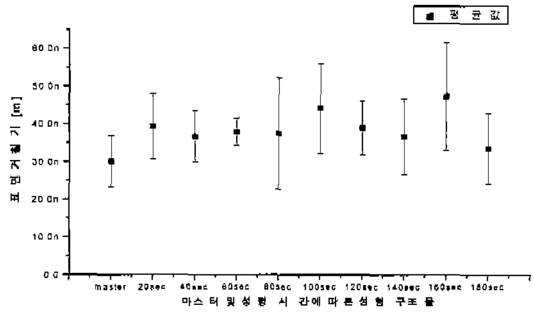


그림 13 SAM막을 코팅하지 않은 마스터에 의해 성형된 구조물의 표면 거칠기값

Fig. 13 Surface roughness value of embossed structure using no-SAM coated master

32kN의 embossing force와 성형 시간을 160초로 하여 성형한 구조물에 대한 SEM 이미지를 그림 14에 나타내었다.

마스터 구조물의 표면 조도는 30 nm인데 반해 성형 시간을 달리한 구조물들의 표면에서는 40 nm의 조도를 보여주었으며 전반적으로 거친 표면 조도를 보이고 있었다. 성형 시간에 따른 성형 구조물에 대한 표면 조도를 비교한 결과 마스터의 표면 조도와 작은 편차로 근접하는 성형 시간으로는 60, 120, 140초로 관찰되었다.

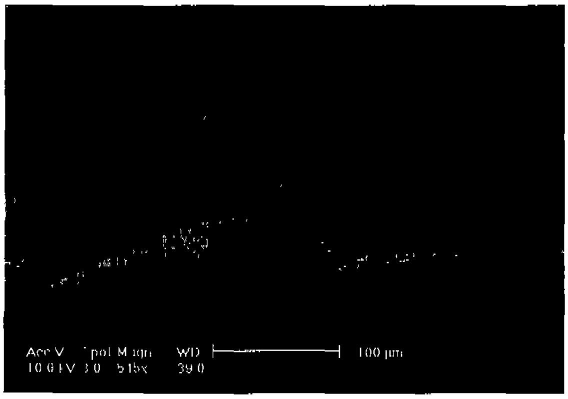


그림 14 32kN, 160sec의 성형시간을 이용해 성형한 구조물의 표면 SEM 이미지

Fig. 14 The SEM image of embossed structure using 32kN of embossing force and 160sec of embossing time

2.5.3 SAM coating한 마스터 구조물에 의한 성형 구조물의 표면 조도 비교

SAM coating막에 의한 계면 접착 현상의 감소 여부를 실험적으로 입증하기 위해 앞서 얻은 embossing 조건 (embossing force: 32 kN, embossing time: 60, 120, 140초)에서 SAM coating된 마스터를 이용하여 embossing 성형 공정을 수행하였다. 앞서 언급한 동일한 방식으로 성형 구조물 표면의 5지점에서 측정한 표면 조도와 마스터 표면 조도를 비교한 데이터를 그림 15에 제시하였다.

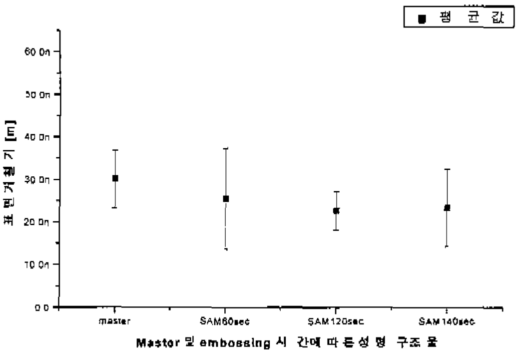


그림 15 SAM coating한 마스터에 의한 성형 구조물의 표면 거칠기값 데이터 [최소 편차 : 120 sec]

Fig. 15 Surface roughness value of embossed structure using SAM coating master

마스터 구조물의 표면 조도가 30 nm인데 반해 SAM coating 한 마스터에 의해 60, 120, 140초의 성형 시간으로 성형된 구조물의 표면 조도는 20~25 nm로 대략 20 %의 향상을 보였다. 성형 시간에서는 120초에서 가장 적은 표면 조도와 편차를 보였다. SAM 코팅을 수행한 마스터를 이용해서 32 kN, 120초에서 성형된 구조물의 SEM 이미지를 그림 16에 제시하였다. SAM coating한 마스터에 의해 성형된 구조물 표면이 SAM coating을 하지 않은 마스터를 이용해 성형된 구조물 표면보다 깨끗해 졌음을 SEM 이미지를 통해서 관찰할 수 있었다.

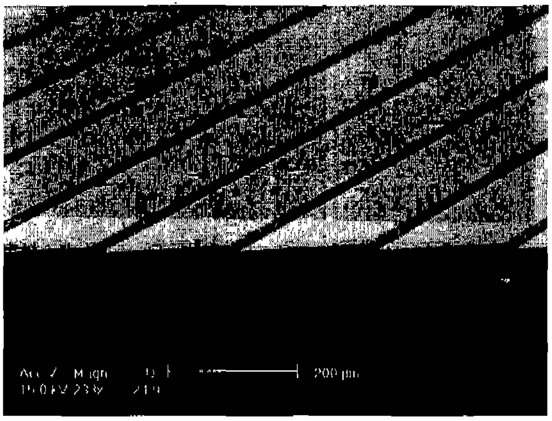


그림 16 최적 성형 조건에 의해 성형된 성형 구조물의 SEM 이미지 [embossing force : 32kN, embossing time : 120sec, SAM coating 마스터 사용]

Fig. 16 The SEM image of embossed structure using optimal embossing parameter

3. 결 론

Micromolding의 성능 향상을 위한 일환으로 demolding시 금속 마스터 구조물과 폴리머 기판을 분리시킬 때 발생하는 두 구조물 표면간의 접착력을 감소시키기 위해 소수성의 SAM을 금속 표면에 coating하였다. 일반적으로 금의 표면에 SAM을 형성시키기 위해 사용한 alkanethiol 계열의 SAM을 Ni 표면에 적용시켰으며 표면 분석장비인 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, X 선 광전자 분광법)를 이용하여 SAM이 금속 표면에 형성되었음을 확인하였다. Ni 표면과 화학적 흡착을 통해 SAM이 형성되게 하여주는 -SH(thiol) 반응기의 sulfur 원자와 Ni 원자와의 직접적인 결합인 Ni-S 결합이 XPS를 통해서 형성되었음을 알 수 있었다. 그리고 SAM coating이 Ni 표면에 형성됨으로써 친수성인 금속 표면을 소수성으로 개질되었음을 AFM 분석과 접촉각 측정을 통해 확인하였다. AFM의 force-distance mode를 이용하면 고체 표면의 미세한 접착력 측정을 가능하게 해준다. Force-distance mode를 이용하여 SAM coating을 하지 않은 bare Ni과 SAM coating 처리를 한 Ni 시편에 대해서 표면의 접착력을 측정하였다. Bare Ni 시편의 adhesion force값은 5.3 nN을 보여 주었으며 SAM coating된 Ni 샘플 표면의 adhesion force값은 3.52 nN을 보여 주었다. 이러한 결과로부터 SAM coating된 Ni 표면이 bare Ni 표면보다 접착력이 낮아졌음을 실험적으로 보여주는 실험적으로 보여주는 결과이다. SAM coating막을 실제 성형 공정에 적용했을 때 이형성이 향상되는지의 여부를 확인하기 위해 SAM coating을 한 Ni 마스터와 하지 않은 Ni 마스터를 이용해서 hot embossing 공정을 수행하였으며 성형 구조물의 표면 조도를 관찰한 결과 SAM coating막을 형성한 마스터에 의해 성형된 구조물의 표면 조도가 SAM coating 하지 않은 마스터에 의해 성형된 구조물의 표면 조도에 비해 20 % 정도 향상됨을 관찰할 수 있었다. SAM coating막에 의한 성형 구조물의 표면 조도 향상은 이형 과정에서 마스터와 폴리머 성형 구조물간의 계면 접착력을 감소시킨 결과라고 판단된다. 향후 미세 성형 공정에서 SAM 코팅 박막이 계면간의 접착력을 효과적으로 억제시키는 새로운 코팅막으로의 이형성 향상을 위해 활발한 사용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지능형 마이크로시스템 개발 사업단의 지원 아래 이루어졌으며 BK 21 사업의 일부분도 지원받아 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] S.-Y. Kook, J. M. Snodgrass, A. Kirtikar, R. H. Dauskardt, "Adhesion and Reliability of Polymer/Inorganic interface," The Journal of Electronic Packaging, Transaction of the ASME, Vol. 120, pp. 328-335, 1998.

[2] P. Gröning, A. Schneuwly, and L. Schlapbach, ""Self-thickness-limited" plasma polymerization of an ultrathin antiadhesive film," J. Vac. Sci. Technol., A 14(6), pp. 3043-3048, Nov/Dec 1996

[3] R. W. Jaszewski, H. Schift, P. Gröning, and G. Margaritondo, "Properties of thin anti-adhesive films used for the replication of microstructures in polymers," Microelectronic Engineering 35, pp. 381-384, 1997

[4] R. W Jaszewski, H. Schift, B. Schnyder, A. Schneuwly, and P. Gröning, "The deposition of anti-adhesive ultra-thin teflon-like films and their interaction with polymers during hot embossing," Applied Surface Science, 143, pp. 301-308, 1999

[5] Z. Mekhalif, J. Riga, J.-J. Pireaux, and J. Delhalle, "Self-assembled monolayers of n-Dedecanethiol on electrochemically modified polycrystalline Nickel surfaces," Langmuir, Vol. 13, pp. 2285-2290, 1997

[6] Uthara Srinivasan, Michael R. Houston, Roger T. Howe, and Roya Maboudian, "Self-assembled fluorocarbon films for enhanced stiction reduction," Transducers'97, pp. 1399-1402, 1997

[7] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, J. Am. Chem. Soc, Vol. 105, Page 4481, 1983

[8] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 109, page 3559, 1987

[9] Takao Ishida, Masahiko Hara, Isao Kojima, Satoshi Tsuneda, Naoki Nishida, Hiroyuki Sasabe, and Wolfgang Knoll, "High resolution X-ray photoelectron spectroscopy measurements of Octadecanethiol self-assembled monolayers on Au(111)," Langmuir, Vol. 14, pp. 2092-2096, 1998

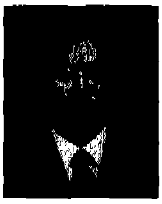
[10] Q. Quyang, K. Ishida, and K. Okada, "Investigation of micro-adhesion by atomic force microscopy," Applied Surface Science, 169-170, pp. 644-648, 2001

[11] Eui-Sung Yoon, Ji Hyun Park, Seung Ho Yang, Hung-Gu Han, and Hosung Kong, "An Experimental study on the micro-adhesion of Octadecyltrichlorosilane SAM on Si surface," Proc. 1st Intelligent Microsystem Symposium, pp. 157-161, 2001

[12] 박상하, 박정호, 문성욱, 박종오, "Micromolding 기술의 성능 향상을 위한 소수성 SAM coating," 대한전기학회 하계학술대회 논문집, pp. 1887-1889, 2001

[13] H. Becker and C. Gärtner, "Polymer microfabrication methods for microfluidic analytical applications," Electrophoresis, Vol. 21, pp. 12-26, 2000

저 자 소 개



박 상 하 (朴 相 賀)

1974년 5월 19일생. 2000년 광운대 제어계측공학과 졸업(공학사). 2002년 고려대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사)

Tel : (02)3290-3693

Fax : (02)921-0544

E-mail : darksh@elec.korea.ac.kr

한 승 오(韓 承 山牛)

1973년 6월 14일생. 1999년 고려대 전기공학과 졸업(공학사). 1998년 동 대학원 마이크로머시닝학과 졸업(석사). 1998년~현재 동대학원 전기공학과 박사 과정.

Tel : (02)3290-3238

E-mail : hsohso@mail.korea.ac.kr

박 종 연 (朴 鍾 淵)

1972년 9월 14일 생.

1999년 한국외대 전자제어공학부 졸업

2000년-현재 고려대학교 전기공학과 석사과정 및 한국과학기술연구원(KIST) 마이크로시스템연구센터 학연 연구원

Tel : (02)958-6758

E-mail : jypark@kist.re.kr

문 성 욱(文 盛 昱)

1961년 12월 5일생, 1986년 연세대 금속공학과 졸업. 동 대학원 금속공학과 석사, 박사 졸업. 1989년~ 현재 한국과학기술연구원(KIST) 마이크로시스템 연구센터 선임연구원,

관심분야 : Optical MEMS

Tel: 02-958-5776, Fax : 02-958-6909

E-mail : s.moon@kist.re.kr

박 정 호 (朴 政 浩)

1960년 2월 5일생, 1985년 미국 Purdue 대 전기공학과 졸업(학사), 1988년 동대학원 전기공학과 졸업(석사), 1992년 동대학원 전기공학과 졸업(공박), 1992년~1995년 미국 Intel사 책임연구원, 현재 고려대 공대 전기공학과 부교수.

Tel : 02-3290-3238

Fax : 02-921-0544

E-mail : pak@korea.ac.kr