

열가소성 폴리머 필름의 마이크로 접착 거동에 대한 온도의 영향

김광섭[†] · 허정철* · 김경웅*

한국기계연구원 나노융합기계연구본부
*한국과학기술원 기계항공시스템학부

Effect of Temperature on the Micro-scale Adhesion Behavior of Thermoplastic Polymer Film

Kwang-Seop Kim[†], Jung-Chul Heo* and Kyung-Woong Kim*[†]

Nano-Mechanical systems Research Division, KIMM
104 Sinseongno, Yuseonggu, Deajeon, Korea

School of Mechanical, Aerospace & Systems Engineering, KAIST, Korea

(Received November 16, 2008; Revised January 29, 2009; Accepted February 5, 2009)

Abstract - Adhesion tests were carried out in order to investigate the effect of temperature on the adhesion behavior between a PMMA film and a fused silica lens in the micro scale. For the tests, a microtribometer system was specially designed and constructed. The pull-off forces on the PMMA film were measured under atmospheric condition as the temperature of the PMMA film was increased from 300 K to 443 K and decreased to 300 K. The contact area between the PMMA film and the lens was observed during the test. The adhesion behavior was changed with the change of the PMMA surface state as the temperature increased. In glassy state below 363 K, the pull-off force did not change with the increase of temperature. In rubbery state from 383 K to 413 K, the pull-off force increased greatly as the temperature increased. In addition, the area of contact was enlarged. In viscous state above 423 K, the fingering instability was observed in the area of contact when the PMMA film contacted with the lens. It was also found that the adhesion behavior can be varied with the thermal history of the PMMA film. The residual solvent in the PMMA film could emerge to the PMMA surface due to the heating and reduced the pull-off force.

Key words - adhesion(접착), thermoplastic polymer film(열가소성 폴리머 필름), thermal effect(온도 효과), microtribometer(마이크로트라이보미터)

1. 서 론

최근 마이크로 및 나노제조(micro/nano fabrication) 공정에서 폴리머 필름의 사용이 증가하고 있다. 폴리머 필름은 기존의 Silicon 기반의 마이크로제조 공정에서 사용되는 재료들에 비해 적은 비용으로 손쉽게 공정이

가능하며, 다양한 물리적 특성을 갖는 제품을 만들 수 있다는 장점이 있기 때문이다. 폴리머 필름을 이용한 대표적인 마이크로나노 제조공정으로 나노임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography, NIL)공정을 들 수 있다[1,2]. 이 방법은 마이크로 또는 나노미터 크기의 미세한 패턴이 표면에 각인된 단단한 몰드(mold)로 기판 위에 코팅된 폴리머 필름을 눌러서 변형시켜 필름 표면에 패턴을 전사하는 방법이다. 폴리머 필름으로는 Poly(methylmethacrylate) (PMMA)와 같은 열가소성

[†]주저자 : kskim08@kimm.re.kr

[‡]책임저자 : taeho@kaist.ac.kr

폴리머 필름이 주로 사용되며 폴리머가 몰드 패턴에 따라 쉽게 변형될 수 있도록 폴리머를 유리전이온도 (glass-transition temperature, T_g) 이상으로 가열해 준 후, 높은 압력으로 폴리머 필름을 눌러주고, 폴리머 필름을 T_g 이하로 냉각시킨 후에 몰드를 떼어낸다. 이 방법을 이용하여 10 nm이하의 패턴이 전사되었으며 [3,4], 많은 전기적, 광학적 구조물들이 제작되고 있다 [5-10]. NIL은 나노 구조물뿐만 아니라 마이크로미터 크기의 구조물을 제작하는데도 이용되고 있으며, 공정이 단순하여 다른 공정에 비해 쉽고, 빠르게 경제적으로 미세구조물을 제작할 수 있다는 장점이 있다.

하지만 NIL은 몰드를 폴리머 필름에 직접적으로 접촉시켜 패턴을 전사하는 방법이기 때문에 몰드와 폴리머 필름 사이에서 마찰 및 점착 현상이 반드시 발생하며, 이로 인해 여러 가지 문제점이 발생한다. 특히 몰드를 폴리머로부터 떼어내는 분리 과정(separation process)에서 몰드 패턴과 폴리머 필름 사이의 마찰력과 점착력에 의해 폴리머 필름에 전사된 패턴이 변형되거나 파괴되는 현상이 발생하며 [11] 심할 경우 몰드의 패턴도 손상될 수 있다 [12]. 또한 패턴의 세장비 (aspect ratio)가 증가할수록 접촉면적이 증가하기 때문에, 마찰 및 점착으로 인한 결함이 증가할 수 있다 [13]. 패턴의 형상이 복잡해지고 다양해지고 있으며, 생산성을 위해 임프린팅 면적이 점점 더 대면적화 되고 있는 실정에서 이러한 문제점은 NIL의 발전에 큰 걸림돌이 되고 있다.

이러한 점착 및 마찰로 인한 문제점을 해결하기 위해 지금까지 수행된 연구들은 몰드의 표면에너지를 낮추기 위한 점착방지막의 개발 [14-16] 및 이의 코팅 방법의 개발 [17,18], 그리고 개발된 점착방지막의 성능 평가 [19-21]에 주로 초점이 맞춰져 있었다. 또한 점착 방지막이 필요 없는 표면에너지가 낮은 몰드의 개발에 관한 연구도 수행되었다 [22]. 이에 반해 NIL공정 조건과 같은 가혹한 조건에서 열가소성 폴리머 필름의 점착 및 마찰 거동에 대한 근본적인 연구는 미미한 실정이다. 최근에 미소유체채널(microfluidic channel)을 이용한 Bio-MEMS 및 microfluidics 분야에서 폴리머 필름의 사용이 급증함에 따라 PMMA 등의 폴리머 필름에 대해 다양한 환경조건에서의 마이크로/나노트라이볼로지 특성에 관한 연구가 활발히 진행되었다 [23-26]. 이 연구들은 유용한 결과를 제시하였지만, 대부분의 실험들이 T_g 이하의 온도에서 수행되어 T_g 부근이나 그 이상의 고온 환경에서 발생하는 트라이볼로지

현상에 대해서는 조사되지 않았다. 몇몇 폴리머 필름에 대해 마이크로/나노 트라이볼로지 특성에 대한 온도의 영향이 조사되었으며 [27-31], 이를 통해 폴리머 필름의 T_g 부근에서 점착력 및 마찰력이 증가한다고 보고되었다.



NIL 공정 중에 폴리머 필름은 T_g 이상의 고온으로 가열되었다가 냉각되며, 몰드와 고압으로 접촉하게 된다. 폴리머 필름의 물리적, 기계적 특성은 온도에 따라 크게 달라지므로 [32] 몰드와 폴리머 필름 사이의 트라이볼로지 특성도 온도 조건에 따라 크게 달라질 수 있다. 그러므로 NIL에서 몰드와 폴리머 필름 사이의 점착 및 마찰 현상을 이해하기 위해서는 앞서 언급된 NIL 공정 조건하에서의 몰드와 폴리머 필름 사이의 점착 및 마찰 특성을 조사하는 것이 필요하다. 최근에 AFM을 이용하여 열가소성 폴리머 필름의 나노 점착 및 마찰 거동에 대한 온도의 영향이 조사되었다 [33]. 이번 연구에서는 마이크로트라이볼로지를 이용하여 열가소성 폴리머 필름의 마이크로 점착 거동에 대한 온도의 영향을 조사하였다. 접촉하는 재료는 NIL공정에서 주로 사용되는 몰드 및 폴리머 재료를 고려하여 용융실리카(fused silica)와 PMMA 필름으로 선정하였다. 두 재료가 점접촉 형태로 접촉하고, 접촉면의 접촉반경이 수십 μm 크기인 경우에 대해 상온 대기압 환경에서 PMMA 필름을 T_g 이상의 온도까지 가열시켰다가 냉각시켜가며 각각의 온도 조건에서 점착력을 측정하고 접촉면의 변화를 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 재료 및 시편

분자량이 540,000 g/mol이고, T_g 가 396 K인, PMMA (Cat#.037D, Scientific Polymer Products) 분말 3 g을 27 g의 anisole (No. 123226, Sigma-Aldrich)에 녹여 10% PMMA 용액을 준비하였다. 이 용액을 piranha 용액으로 클리닝된 Si 기판에 3000 rpm으로 30초 동안 스핀코팅 한 후, 용매를 제거하기 위해 413 K의 핫플레이트에서 2분간 베이킹 (baking) 하여 실험 시편인 PMMA 필름을 제작하였다. 일반적인 NIL 공정에서 PMMA 필름은 위의 베이킹 조건과 같이 유리전이온도보다 약간 높은 온도에서 2~3분 정도 베이킹된다. 폴리머 필름 내부에 존재하는 잔류용매의 영향을 알아보기 위한 조건으로 제작된 PMMA 필름을 433 K의 대류오븐에서 24시간

Table 1. Physical properties of materials.

Material	Property	
AmorphousSiO ₂ ^a (UV grade)	Density (g/cm ³)	2.2
	Young's modulus (GPa)	73
	Poisson's ratio	0.17
PMMA ^b	Structure	
	Molecular weight (g/mol)	540,000
	Glass-transition temperature, T _g (K)	396
	Young's modulus (GPa)	5.0
	Hardness (GPa)	0.41
	Poisson's ratio	0.34-0.40
	Film thickness (μm)	1
Anisole ^c	Structure	
	Density (g/cm ³)	0.995
	Molecular weight (g/mol)	108.14
	Boiling point (K)	427
	Melting point (K)	236

^a ref.[34], ^b ref.[35], ^c ref.[36]

동안 추가적으로 베이킹을 수행한 시편도 제작하였다. PMMA가 코팅된 Si 기판을 잘라 단면을 SEM (scanning electron microscope)으로 관찰한 결과 PMMA필름의 두께는 약 1 μm이었다. 원자힘 현미경 (XE-100, PSIA Inc.)으로 측정된 제곱근 평균 거칠기는 약 0.3 nm이었다.

PMMA 필름과 접촉하는 상대재료로서 Plano-Convex형태의 합성 용융실리카(synthetic fused silica, UV grade) 렌즈(014-0001, Opto-Sigma)를 사용하였다. 렌즈의 곡률 반경은 3.625 mm이다. 실험 전에 다음과 같은 방법으로 렌즈를 세척하였다. 렌즈에 묻은 이물질을 제거하기 위해 아세톤을 적신 솜으로 렌즈 표면을 10회 이상 닦은 후, 아세톤에 넣어 10분간 초음파 세척을 수행하였다. 그 후 메탄올에 넣어 초음파 세척을 10분간 더 수행하고, 탈이온수(deionized water)로 세척한 후, 최종적으로 N₂ 가스로 불어주어 표면을 건조시켰다. 이와 같은 렌즈의 세척은 클린룸(Class1000)에서 진행되었다. 각 재료의 물성은 Table 1에 정리되어 있다.

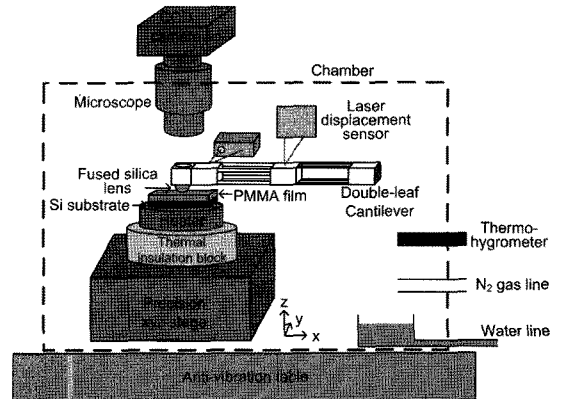


Fig. 1. Schematics of experimental apparatus.

2-2. 실험 장치

마이크로 점착 실험을 위해 마이크로트라이보미터 (microtribometer)를 설계 및 제작하였다. Fig.1은 실험 장치의 개략도이다. 실험 장치는 공압제진테이블 위에 설치되어 있으며, 습도를 변화시킬 수 있는 아크릴 챔버 내에 구성되어 있다. 하중의 변화로 인한 접촉점의 미끄러짐을 방지하기 위해 double-leaf 형태의 캔틸레버를 사용하여 점착력을 측정하였다[37]. 캔틸레버의 한쪽 끝은 챔버 내에 고정되고, 다른 한쪽 끝에는 PMMA 필름과 접촉하는 용융실리카 렌즈가 설치된다. 정밀 xyz 스테이지 위에 단열블럭(thermal insulation block)과 실험 시편을 가열하기 위한 히터(heater)가 차례로 설치되어 있으며, 그 위에 PMMA 시편이 놓여 지게 된다. Z축 스테이지(KS301-20NHD, Suruga Seiki)를 이용하여 PMMA 필름을 +z축 방향으로 이동시키면 PMMA 필름은 렌즈와 접촉하게 되고, 캔틸레버는 +z축 방향으로 변형하여 PMMA 필름에 하중(load)을 가하게 된다. 이때 발생하는 캔틸레버의 변형량은 z축 방향으로 설치되어 있는 레이저 변위 센서(LC-2100(controller), LC-2220(head), Keyence)를 이용하여 측정하였다. 캔틸레버에 작용하는 힘을 정량적으로 측정하기 위해, z축 방향으로 일정한 무게 추를 올려 놓았다가 내려놓으면서 그에 따른 레이저 변위 센서의 출력을 측정하여, 캔틸레버에 작용하는 힘과 센서의 출력을 보정하였다.

히터 중심에 구멍을 가공하고 k-형 열전대를 설치하여 PMMA 시편의 뒷면, 즉 Si 기판의 온도를 측정하였다. 챔버 내에 온습도계(thermo-hygrometer)를 설치하여 챔버 내의 온도와 습도를 측정하였다. 챔버 내로 N₂ 가스와 물을 적절히 주입하여 챔버의 습도를 실험

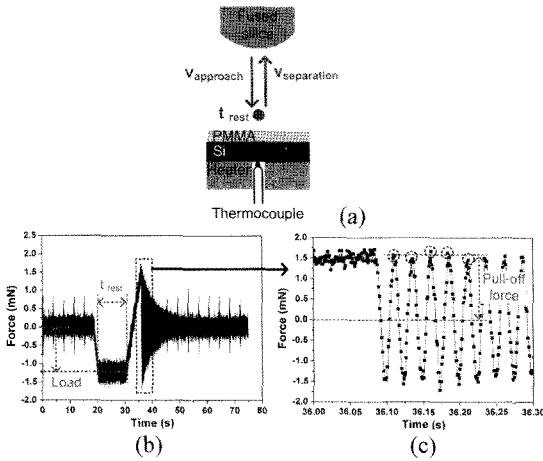


Fig. 2. Method (a) and a result (b, c) of the adhesion experiment for measuring pull-off force on the PMMA film.

조건에 알맞게 조절하였다. 또한 캔틸레버 위에 고정되어 있는 현미경과 디지털 CCD 카메라를 통해 실험 중에 렌즈나 PMMA 필름의 표면 및 두 재료의 접촉 면을 관찰하였으며, 촬영된 이미지는 동영상 파일로 컴퓨터에 저장된다.

2.3. 실험 방법

점착 실험은 Fig. 2(a)와 같이 PMMA 필름을 용융 실리카 렌즈에 접촉시켰다 떼어내는 방법으로 수행된다. 화살표의 방향은 PMMA 필름에 대한 용융실리카 렌즈의 상대 이동 방향을 나타낸다. PMMA 필름을 일정한 접근 속도(approach velocity)로 이동시켜, 렌즈와 접촉시킨다. 일정한 하중(load)이 가해진 상태로 정지시간(rest time) 10초 동안 접촉을 유지한 후 일정한 분리 속도(separation velocity)로 PMMA 필름을 렌즈로부터 분리시킨다. 점착 실험으로부터 얻어지는 시간에 대한 캔틸레버에 작용하는 수직력의 변화는 Fig. 2(b)와 같다.

이 그래프의 y축에서 음의 부호는 캔틸레버에 대해 +z축 방향으로 작용하는 힘을 의미하며 양의 부호는 그 반대방향으로 작용하는 힘을 의미한다. 하중은 정지시간 동안 캔틸레버에 작용한 수직력의 평균을 의미한다. 또한 PMMA 필름을 렌즈로부터 떼어낼 때, 두 재료 사이의 점착력으로 인해 인장력이 작용하여도 서로 떨어지지 않다가 인장력이 점착력보다 커지는 순간에 서로 떨어지게 된다. 두 재료가 분리된 직후, 캔틸레버는 Fig.2(c)와 같이 자유진동을 하게 되는데 이때

Table 2. Experimental conditions for adhesion tests

Load (mN)	1
Approach velocity, v_{approach} ($\mu\text{m/s}$)	20
Rest time, t_{rest} (s)	10
Separation velocity, $v_{\text{separation}}$ ($\mu\text{m/s}$)	10
Temperature of Si substrate (K)	300-443
Temperature and relative humidity in the chamber	301 ± 3 K, $40 \pm 5\%$

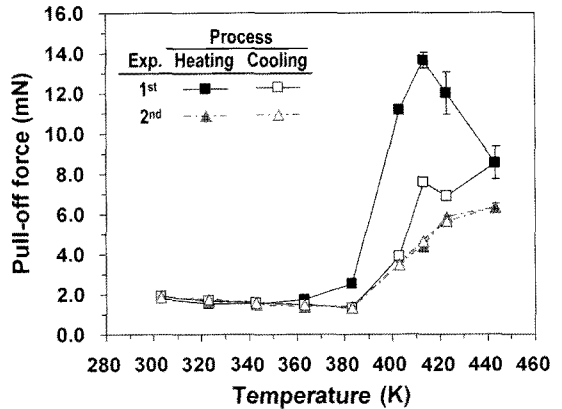


Fig. 3. Pull-off forces on the PMMA film baked at 413 K for 2 minutes according to temperature during heating and cooling process.

최초 5회의 자유진동 진폭의 최대값의 평균값을 점착력이라 하였다.

PMMA 필름의 점착 거동에 대한 온도의 영향을 알아보기 위해 PMMA 시편의 온도를 300 K부터 443 K 까지 10 또는 20 K씩 증가시켜가며 각각의 온도에서 점착력을 측정하였으며, 그 후 다시 온도를 낮춰가며 점착력을 측정하였다. 여기서 온도를 높여가며 실험을 수행하는 것을 가열과정(heating process), 다시 온도를 낮춰가며 실험을 수행한 것을 냉각과정(cooling process)이라 각각 명명하였다. 가열과정에서는 약 3분에 걸쳐 온도를 증가시킨 후, 약 2분간 일정한 온도로 유지시킨 다음 점착력을 측정하였다. 냉각과정에서는 히터의 전원을 끄고 히터를 공냉시킨다. 냉각과정에서도 실험온도에서 온도를 2분 이상 일정하게 유지시킨 후, 점착력을 측정하였다. 각각의 실험 온도에서 점착력을 2회 이상 측정하였다. 동일한 PMMA 시편에 대해 위와 같은 방법으로 2회씩 실험을 수행하였으며, 모든 실험은 PMMA 필름 표면의 서로 다른 위치에서 수행되었다. 실험 중에 챔버 내의 온도는 301 ± 3 K,

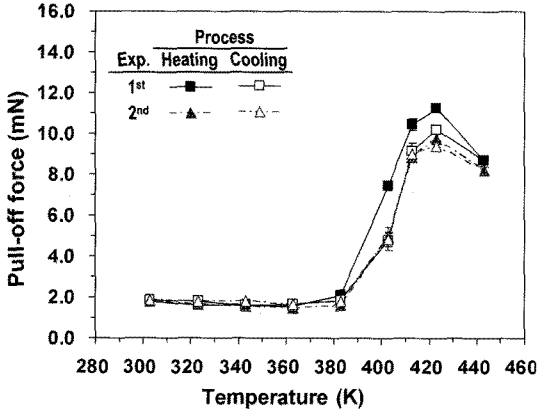


Fig. 4. Pull-off forces on the PMMA film baked at 433 K for 24 hours according to temperature during heating and cooling process.

상대습도는 $40 \pm 5\%$ 로 유지되었다. 점착 실험 조건은 Table 2에 정리되어 있다.

3. 실험 결과

3-1. 점착력

Fig. 3은 413 K에서 2분간 베이킹한 PMMA 필름에 대해 온도 변화에 따른 점착력의 변화를 보여준다. 모든 그래프에서 오차 막대(error bar)는 측정치의 최대, 최소 값을 의미한다. 동일한 PMMA 샘플에 대해 온도를 변화시켜가며 실험을 2회 실시하였으며, 첫 번째 실험을 수행한 이후, 1시간 이내에 두 번째 실험을 수행하였다. 첫 번째 실험의 가열 과정에서 점착력은 363 K까지는 1.8 ± 0.2 mN으로 일정하게 유지되다가, 그 이후 온도가 증가함에 따라 PMMA의 T_g 부근에서 급격히 증가하여 413 K에서 최대가 된 후 다시 감소하는 경향을 보였다. 가열 과정 후, 냉각 과정에서 383 K이상의 온도에서 가열 과정에서 측정된 점착력보다 매우 작은 점착력이 측정되었다. 점착력은 413 K까지 크게 변하지 않다가 403 K부터 큰 폭으로 감소하여 383 K에서 최소가 되었다. 첫 번째 실험을 수행한 후 수행된 두 번째 실험에서는 점착력의 크기가 첫 번째 실험결과에 비해 크게 감소하였다. 두 번째 실험의 경우, 가열과정에서 403 K까지 온도 증가에 따른 점착력의 변화 경향은 첫 번째 실험에서의 냉각과정에서 측정된 것과 매우 유사하였다. 하지만, 413 K부터 443 K까지 점착력은 꾸준히 증가하였으나,

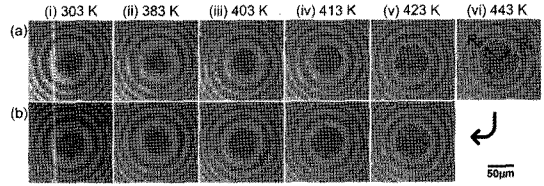


Fig. 5. Microscope images of contact surface during the (a) heating and (b) cooling process of the first experiment for the PMMA film baked at 413 K for 2 minutes.

대체적으로 첫 번째 실험의 가열과정에서 측정된 점착력에 비해 매우 작았다. 두 번째 실험의 냉각과정에서의 온도 변화에 대한 점착력의 변화는 가열과정에서 측정된 것과 일치하였다. 즉, 첫 번째 실험에서는 온도 변화에 따른 점착력의 변화에서 큰 이력(hysteresis) 현상이 관찰되었지만, 두 번째 실험에서는 이러한 이력 현상은 나타나지 않았다.

Fig. 4는 433 K에서 24시간 베이킹한 PMMA 필름에 대해 온도 변화에 따른 점착력의 변화를 보여준다. 413 K에서 2분간 베이킹한 PMMA 필름의 경우와 유사하게 첫 번째 실험의 가열과정에서 점착력은 온도가 증가함에 따라 T_g 부근에서 급격히 증가하여 423 K에서 최대가 된 후 감소하였다. 냉각과정에서는 가열과정에 비해 약간 작은 점착력이 측정되었지만 변화경향이 가열과정과 매우 유사하였다. 413 K에서 2분간 베이킹한 PMMA 필름의 경우와는 다르게 온도 변화에 따른 점착력의 이력 현상은 나타나지 않았으며, 점착력은 다소 감소하였고, 10 K 높은 423 K에서 최대가 되었다. 두 번째 실험에서 측정된 온도에 따른 점착력의 변화는 첫 번째 실험의 냉각과정에서 측정된 것과 일치하였다. 즉, 413 K에서 2분간 베이킹한 PMMA 필름의 경우와는 달리 실험 횟수에 상관없이 재현성 있는 결과를 얻을 수 있었다.

3-2. 접촉면

Fig. 5는 413 K에서 2분간 베이킹한 PMMA 필름에 대한 점착 실험 중 첫 번째 실험에서 현미경을 통해 관찰된 접촉면의 사진을 보여준다. 점착 실험에서 렌즈와 PMMA 필름은 최대 인가 하중이 가해진 상태로 정지 시간(rest time, t_{rest}) 10초 동안 접촉을 유지한 후 분리되게 된다. Fig. 5에서 보여지는 모든 사진은 정지 시간이 9~10초 사이일 때 촬영한 접촉면을 보여준다. 이때는 두 재료가 접촉해 있는 상태이

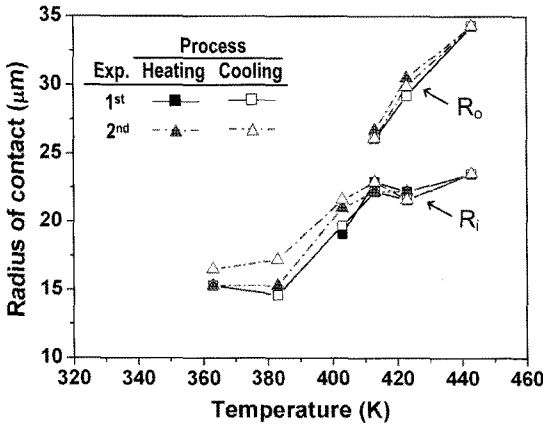


Fig. 6. Radius of contact between the fused silica lens and the PMMA film baked at 413 K for 2 minutes according to temperature during heating and cooling process.

로 접촉면 주변에 형성된 렌즈와 필름 사이의 얇은 공기막으로 인해 빛의 간섭이 발생하여 사진에서와 같이 접촉면 주변에 동심원의 뉴턴 고리(Newton's ring)가 관찰된다. 가열과정 중(Fig. 5(a)), 383 K 이하의 온도에서는 접촉면이 명확히 관찰되지 않았다. 하지만 403 K부터는 접촉면이 명확히 관찰되기 시작하며, 온도가 증가함에 따라 그 크기가 점점 증가하였다. 423 K부터는 접촉 시 fingering 불안정성이 관찰되기 시작하였고[38], 443 K에서는 423 K에 비해 접촉면의 크기 및 fingering의 길이가 더욱 증가하였다. 냉각과정(Fig. 5(b))에서는 413 K까지도 fingering 불안정성이 관찰되었으며 가열 과정과는 다르게 383 K에서도 접촉면이 관찰되었다.

Fig. 6은 413 K에서 2분간 베이킹한 PMMA 필름에 대한 접촉 실험 중에 관찰된 온도 변화에 대한 접촉 반경의 변화를 보여준다. 첫 번째 실험의 가열과정에서는 403 K부터 접촉면의 크기를 측정할 수 있었다. Fig. 5(a-vi)에서 보여지는 것과 같이 fingering이 관찰되는 경우에는 접촉 반경을 fingering을 제외한 반경(R_i)과 포함한 반경(R_o)으로 각각 측정하였다. Fingering이 관찰되기 시작하는 423 K이상의 온도에서는 온도가 증가함에 따라 R_o 는 증가하지만, R_i 는 거의 변화가 없었다. 443 K까지 가열한 후, 냉각과정에서는 가열과정과 거의 유사한 접촉반경이 형성되었다. 하지만 가열과정과 달리 413 K까지도 fingering 불안정성이 나타났으며, 363 K까지 접촉반경을 측정할 수 있었다. 두 번째 실험에서 관찰된 접촉반경은 첫 번째 실험의 경우와 거

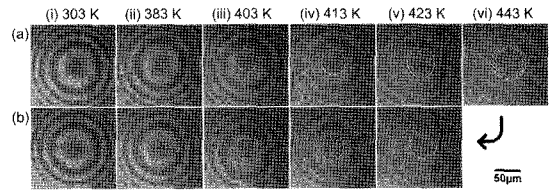


Fig. 7. Microscope images of contact surface during the (a) heating and (b) cooling process of the first experiment for the PMMA film baked at 433 K for 24 hours.

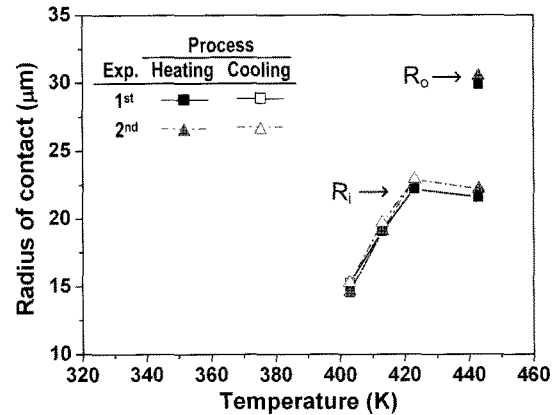


Fig. 8. Radius of contact between the fused silica lens and the PMMA film baked at 433 K for 24 hours according to temperature during heating and cooling process.

의 유사하게 변화하였다. 냉각과정에서는 온도가 감소함에 따라 다른 경우에 비해 약간 더 큰 접촉면이 형성되었다.

Fig. 7은 433 K에서 24시간 베이킹한 PMMA 필름에 대한 접촉 실험 중 첫 번째 실험에서 관찰된 접촉면의 사진을 보여준다. 가열과정(Fig. 7(a))에서는 403 K부터 접촉면이 명확히 관찰되기 시작하여, 온도가 증가함에 따라 접촉면의 크기가 증가하였다. fingering 불안정성은 443 K에서만 관찰되었다. 냉각과정(Fig. 7(b))에서는 온도가 감소함에 따라 접촉면의 크기가 감소하였으며, 413 K까지 부분적으로 매우 작은 fingering이 관찰되었다. 383 K 이하의 온도에서는 접촉면이 명확히 관찰되지 않았다.

Fig. 8은 433 K에서 24시간 베이킹한 PMMA 필름에 대해 온도 변화에 대한 접촉 반경의 변화를 보여준다. 온도가 증가함에 따라 접촉반경은 증가하며, 첫 번째 실험과 두 번째 실험에서 측정된 접촉반경의 크기

가 거의 일치하였다. 413 K에서 2분간 베이킹한 PMMA 필름과는 다르게, 403 K 이상의 온도에서만 접촉반경을 측정할 수 있었으며, 443 K인 경우에만 *fingering* 불안정성이 발생했다. 또한 413 K에서 2분간 베이킹한 PMMA 필름의 경우에 비해 접촉면의 크기가 전체적으로 감소하였다.

4. 고찰

4-1. 온도 변화의 영향

온도가 증가함에 따라 PMMA 필름의 표면 상태가 변화하고, 이로 인해 용융실리카 렌즈에 대한 마이크로 점착 특성도 확연히 달라졌다. 363 K 이하의 온도에서 점착력은 온도가 증가함에 따라 거의 변화가 없었으며, 접촉면에서도 큰 변화는 관찰되지 않았다. 하지만 PMMA의 T_g 부근인 383 K부터 413 K까지의 온도에서는 점착력과 접촉면적이 크게 증가하였다. 이것은 온도 증가로 인해 PMMA 필름이 연해져서 발생한 현상으로 생각된다. 즉, PMMA의 T_g 부근인 383 K부터 413 K까지의 온도에서 PMMA 표면은 온도가 증가함에 따라 더욱 연해지고, 이로 인해 접촉면적이 증가하여 점착력이 증가한 것으로 추정된다. 따라서 이 온도 범위에서 PMMA 필름 표면은 *rubbery* 상태인 것으로 추정된다. 423 K 이상의 온도에서는 렌즈와 필름이 접촉할 때 *fingering* 불안정성이 관찰되었다. *Fingering* 불안정성은 밀도가 낮은 액체가 높은 액체를 밀어낼 때[38] 또는 액체가 고체 표면에서 퍼져나갈 때[39] 나타나는 불안정성(*instability*) 현상으로 용융된 폴리머와 고체의 접촉[39,40], 용융된 폴리머 사이의 접촉[41] 등 최근 여러 가지 접촉 시스템에서도 관찰되고 있다. 이러한 *fingering* 불안정성의 발생은 PMMA 필름의 상태가 *viscous flow* 상태라는 증거로서 점성 유체와 같이 거동하는 PMMA 필름이 용융실리카 렌즈 표면에 젖어 든 것으로 판단된다. 또한 이 온도 범위에서는 PMMA 필름의 베이킹 조건에 상관없이 온도가 증가함에 따라 접촉면적은 증가하지만 (Fig. 6과 8), 점착력은 오히려 감소하였다 (Fig. 3과 4). 이것은 PMMA의 상태가 *viscous flow* 상태가 되면서 필름의 강성이 더욱 작아져 동일한 하중 하에서의 접촉면적은 증가하지만, PMMA 필름과 렌즈 사이의 계면강도와 PMMA 필름의 강도는 오히려 감소하기 때문에 점착력이 감소한 것으로 추정된다. 또 다른 이유로는 가열로 인해 PMMA 필름과

렌즈 사이에 잔류 용매가 존재하게 되어 점착력이 작아진 것으로 생각되며, 이에 대해서는 다음 절에서 자세히 논하겠다. 결과적으로 온도 변화에 따른 PMMA 필름의 표면 상태 변화가 마이크로 점착 특성에 직접적으로 영향을 미침을 확인하였다. 앞에서 언급한 온도 변화에 따른 PMMA 필름의 마이크로 점착 거동의 변화로부터 필름 표면의 상태를 추정해 보면, 363 K 이하의 온도에서는 *glassy* 상태, 383 K부터 413 K까지는 *rubbery* 상태, 423 K 이상의 온도에서는 *viscous flow* 상태로 변화하는 것으로 판단된다.

폴리머의 물리적, 기계적 성질은 폴리머의 T_g 를 기점으로 크게 달라지며[32], 폴리머 필름에 대한 마찰력 및 점착력은 T_g 부근의 온도에서 최대가 된다고 보고되고 있다[30,31]. 본 실험에서는 점착력이 T_g 보다 약 15~25 K 높은 온도에서 최대가 되었으며, PMMA 필름의 베이킹 조건에 따라 온도에 따른 점착 거동이 다르게 나타났다. 이러한 결과는 PMMA를 용해시킬 때 사용한 용매의 종류 및 베이킹 후에 필름 내부에 남아 있는 용매에 의한 폴리머 필름의 물리적 특성의 변화와 깊은 연관이 있는 것으로 추정된다. 실제로 스피코팅 방법으로 제작된 PMMA 박막은 PMMA를 용해시킨 용매에 따라 T_g 가 달라질 수 있다는 보고가 있다[42]. 폴리머 필름의 물리적 특성에 대한 용매의 영향에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것이다.

4-2. 잔류 용매의 영향

Fig. 3에서 보여지는 것과 같이 413 K에서 2분간 베이킹한 PMMA 필름의 경우, 첫 번째 실험의 가열 과정과 냉각 과정을 거치는 동안 점착력의 큰 이력 현상이 관찰되었다. 또한 두 번째 실험에서 측정된 점착력은 첫 번째 실험 결과에 비해 대체적으로 감소하였으며, 가열과정과 냉각 과정에서 첫 번째 실험과 같은 점착력의 이력 현상은 나타나지 않았다. 이와는 다르게 433 K에서 24시간 베이킹을 수행한 PMMA 필

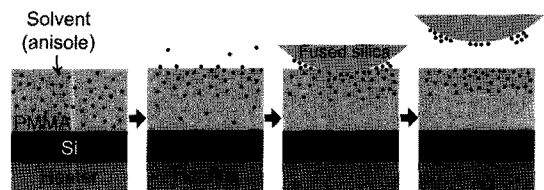


Fig. 9. Schematics of the migration of anisole molecule due to heating.

름의 경우엔 Fig. 4에서 보여지는 것과 같이 첫 번째 실험에서도 점착력의 이력 현상은 나타나지 않았으며, 두 번째 실험에서 측정된 온도 변화에 대한 점착력의 변화 경향이 첫 번째 실험 결과와 거의 일치하였다. 이와 같이 PMMA 필름의 베이킹 조건에 따라 점착 특성이 달라지는 이유는 PMMA 필름 내부에 존재하는 잔류 용매 때문인 것으로 추정된다.

PMMA를 용해시킬 때 사용한 유기용매인 anisole은 스펀코팅을 한 후, 413 K에서 2분간 베이킹을 하여도 어느 정도 필름 내부에 존재하게 된다. Fig. 9에서 도식적으로 보여지는 것과 같이 점착 실험의 가열 과정에서 필름을 추가적으로 가열하게 되면 필름 내부에 잔류해 있던 anisole이 표면에 들어나게 되고, 이것이 PMMA 필름과 용융실리카 렌즈 사이의 계면에 존재하게 되어 점착 거동에 영향을 미친 것으로 판단된다. 가열 과정에서 PMMA 필름이 rubbery 상태를 보이는 383 K부터 413 K 사이의 온도에서는 PMMA 체인 사이의 운동이 가능한 상태이므로 체인 사이에 존재하는 anisole 분자들이 표면 쪽으로 이동하기 시작했을 것으로 생각된다. 또한 anisole의 끓는점과 유사한 423 K과 그 이상의 온도에서는 많은 양의 잔류 anisole분자들이 표면으로 이동하여, 필름과 렌즈 사이의 계면에 존재하게 되고, 접촉면의 형성 및 점착력에 영향을 미치게 된다. 가열 과정 후 냉각 과정에서 온도가 감소하여 PMMA의 표면 상태가 차례로 rubbery 와 glassy로 바뀌어도 표면에 존재하게 된 anisole은 계속적으로 존재하여 점착 거동에 영향을 미친 것으로 생각된다.

이러한 관점에서 고찰해 보면, 413 K에서 2분간 베이킹한 PMMA 필름의 경우에 나타난 점착력의 이력 현상 및 실험 횟수에 따라 점착력의 변화 경향이 달라지는 현상은 첫 번째 실험의 가열과정 이후에 표면에 존재하게 된 anisole로 인한 것으로 추정된다. 잔류 용매의 영향이 거의 없을 것이라고 판단되는 433 K에서 24시간 동안 베이킹한 시편의 경우에는 점착력의 이력현상이 관찰되지 않았으며, 첫 번째 실험과 두 번째 실험 결과가 거의 일치하였다. 이 필름의 경우에는 온도에 따른 점착력의 변화가 순전히 온도에 따른 PMMA 필름의 상태 변화에 기인한 것으로 보인다. 따라서 표면에 존재하게 되는 잔류 용매는 점착력을 감소시키는 역할을 하는 것으로 판단된다. 그 외에 433 K에서 24시간 베이킹한 PMMA 필름에 비해 413 K에서 2분간 베이킹한 PMMA 필름에 대한

실험에서 fingering 불안정성이 더 낮은 온도에서 나타나며, 냉각과정에서 더 낮은 온도까지 접촉면이 명확히 관찰되고, 대체적으로 접촉면의 크기가 큰 것도 용융실리카 렌즈와 PMMA 필름 사이에 존재하는 잔류용매의 영향일 것으로 추정된다.

지금까지의 결과를 종합해 보면, PMMA 필름의 온도 이력(history)에 따라 잔류용매의 표면 존재 유무 및 이것의 양이 달라지며, 이로 인해 점착 거동이 달라질 수 있는 것으로 확인되었다. 이러한 잔류 용매는 마이크로 마찰 거동에도 큰 영향을 미치며 고온의 마찰 실험 중에 실제로 용융실리카 렌즈와 PMMA 필름 사이에서 anisole로 추정되는 액체가 관찰되었다 [43]. 즉, 계면에 존재하는 anisole은 마찰 및 점착 거동에 영향을 미치며, 점착 거동의 경우 점착력을 크게 감소시키는 역할을 하는 것으로 확인되었다. 따라서 이러한 잔류 용매의 특성을 이용하면 NIL 공정에서 잔류 용매를 자기유히 제거로 사용할 수 있을 것이다. 예를 들어, 의도적으로 잔류용매를 필름 내부에 존재하게 하여, 필름을 가열하는 과정에서 잔류 용매를 표면에 들어나도록 한다면, 잔류 용매가 유히 제거 역할을 하여 몰드와 폴리머 필름 사이의 점착력 및 마찰력을 감소시킬 것이다. 이를 통해 점착력 및 마찰력으로 인해 패턴이 변형되거나 파괴되는 문제점을 줄일 수 있을 거라 기대된다.

5. 결 론

열가소성 폴리머 필름인 PMMA 필름의 마이크로 점착 거동을 조사하였다. 미소 점착 시험기를 이용하여, 온도 변화가 PMMA 필름의 마이크로 점착 거동에 미치는 영향을 알아보기 위해 PMMA 필름의 온도를 달리하여 점착 실험을 수행하였고, 이로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 363 K이하의 온도에서는 PMMA 필름 표면은 glassy 상태로 점착력은 온도 변화에 따라 크게 변하지 않는다.
- (2) PMMA의 T_g 부근인 383 K부터 413 K까지 PMMA 필름은 rubbery 상태이며, 온도가 증가함에 따라 접촉면적 및 점착력이 급격히 증가한다.
- (3) 423 K 이상의 온도에서 PMMA 필름은 viscous flow 상태이며, 렌즈와 접촉 시 fingering 불안정성이 관찰되고 접촉면적은 증가하지만 점착력은 오히려 감소한다.

(4) PMMA 필름의 짐작 거동은 온도 변화에 의한 필름 표면의 상태 변화뿐만 아니라 PMMA 필름의 온도 이력에 의해 표면에 존재하는 잔류 용매에 의해서도 달라질 수 있으며, 표면에 존재하는 잔류용매는 짐작력을 감소시키는 역할을 한다.

후 기

본 연구는 21세기 프론티어연구개발 사업인 나노메카트로닉스기술개발사업단 (08K1401-00611) 및 두뇌한국21 사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Chou, S.Y., Krauss, P.R. and Renstrom, P.J., "Imprint of sub-25nm vias and trenches in polymers," *Applied Physics Letters*, Vol. 67, No. 21, pp. 3114-3116, 1995.
2. Chou, S.Y., Krauss, P.R. and Renstrom, P.J., "Nanoimprint lithography," *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 14, No. 6, pp. 4129-4133, 1996.
3. Chou, S.Y., Krauss, P.R., Zhang, W., Guo, L.J. and Zhuang, L., "Sub-10 nm imprint lithography and applications," *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 15, pp. 2897-2904, 1997.
4. Austin, M.D., Ge, H., Wu, W., Li, M., Yu, Z., Wasserman, D., Lyon, S.A. and Chou, S.Y., "Fabrication of 5 nm linewidth and 14 nm pitch features by nanoimprint lithography," *Applied Physics Letters*, Vol. 84, No. 26, pp. 5299-5301, 2004.
5. Zhang, W. and Chou, S.Y., "Fabrication of 60-nm transistors on 4-in. wafer using nanoimprint at all lithography levels," *Applied Physics Letters*, Vol. 83, No. 8, pp. 1632-1634, 2003.
6. Chao, C. and Guo, L.J., "Polymer microring resonators fabricated by nanoimprint technique," *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 20, No. 6, pp. 2862-2866, 2002.
7. Arakcheeva, E.M., Tanklevskaya, E.M., Nesterov, S.I., Maksimov, M.V., Gurevich, and S.A., Seekamp, J., Torres, C.M.S., "Fabrication of semiconductor- and polymer-based photonic crystals using nanoimprint lithography," *Technical Physics*, Vol. 50, no. 8, pp. 1043-1047, 2005.
8. Cheng, X., Hong, Y.T., Kanicki, J., and Guo, L.J., "High-resolution organic polymer light-emitting pixels fabricated by imprinting technique," *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 20, No. 6, pp. 2877-2880, 2002.
9. Kao, P.C., Chu, S.Y., Chen, T.Y., Zhan, C.Y., Hong, F.C., Chang, C.Y., Hsu, L.C., Liao, W.C., and Hon, M.H., "Fabrication of large-scaled organic light emitting devices on the flexible substrates using low-pressure imprinting lithography," *IEEE Transactions on Electrical Devices*, Vol. 52, No. 8, pp. 1722-1726, 2005.
10. Ahn S W, Lee K D, Kim J S, Kim S H, Park J D, Lee S H and Yoon P W, "Fabrication of a 50 nm half-pitch wire grid polarizer using nanoimprint lithography," *Nanotechnology*, Vol. 16, No. 9, pp. 1874-1877, 2005.
11. Hirai, Y., Yoshida, S., and Takagi, N., "Defect analysis in thermal nanoimprint lithography," *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 21, No. 6, pp. 2765-2770, 2003.
12. Hirai, Y., Yoshida, S., Takagi, N., Tanaka, Y., Yabe, H., Sasaki, K., Sumitani, H., and Yamamoto, K., "High Aspect Pattern Fabrication by Nano Imprint Lithography Using Fine Diamond Mold," *Japanese Journal of Applied Physics Part 1*, Vol. 42, pp. 3863-3866, 2003.
13. Kang, J.H., Kim, K.S., and Kim, K.W., "Molecular dynamics study of pattern transfer in nanoimprint lithography," *Tribology Letters*, Vol. 25, No. 2, pp. 93-102, 2007.
14. Jaszewski, R. W., Schiff, H., Gröning, P., and Margaritondo, G., "Properties of thin anti-adhesive films used for the replication of microstructures in polymers," *Microelectronic Engineering*, Vol. 45, No. 1-4, pp. 381-384, 1997.
15. Bailey, T., Choi, B.J., Colburn, M., Meissl, M., Shaya, S., Ekerdt, J.G., Sreenivasan, S.V., and Willson, C. G., "Step and flash imprint lithography: Template surface treatment and defect analysis," *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 18, No. 6, pp. 3572-3577, 2000.
16. Beck, M., Graczyk, M., Maximov, I., Sarwe, E. L., T. G. I. Ling, Keil, M., and Montelius, L., "Improving stamps for 10 nm level wafer scale nanoimprint lithography," *Microelectronic Engineering*, Vol. 61-62, pp. 441-448, 2002.
17. Jung, G.Y., Li, Z., Wu, W., Chen, Y., Olynick, D.L., Wang, S.Y., Tong, W.M., and Williams, R.S., "Vapor-phase self-assembled monolayer for improved mold release in nanoimprint lithography," *Langmuir*, Vol. 21, pp. 1158-1161, 2005.
18. Schiff, H., Saxer, S., Park, S. G., Padeste, C., Pieves, U., and Gobrecht, J., "Controlled co-evaporation of silanes for nanoimprint stamps," *Nanotechnology*, Vol. 16, pp. S171-S175, 2005.
19. Chen, J. K., Ko, F. H., Hsieh, K. F., Chou, C. T., and Chang, F. C., "Effect of fluoroalkyl substituents on

- the reactions of alkylchlorosilanes with mold surfaces for nanoimprint lithography,” *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 22, No. 6, pp. 3233-3241, 2004.
20. Park, S. G., Schiff, H., Padeste, C., Schnyder, B., Kötzt, R., and Gobrecht, Jens., “Anti-adhesive layers on nickel stamps for nanoimprint lithography,” *Microelectronic Engineering*, Vol. 73-74, pp. 196-201, 2004.
 21. Kim, K.S., Kang, J.H., and Kim, K.W., “Adhesion characteristics between mold and thermoplastic polymer film in thermal nanoimprint lithography,” *Tribology Letters*, submitted, 2008.
 22. Choi, D.G., Jeong, J.H., Sim, Y.S., Lee, E.S., Kim, W.S., and Bae, B.S., “Fluorinated organic-inorganic hybrid mold as a new stamp for nanoimprint and soft lithography,” *Langmuir*, Vol. 21, No. 21, pp. 9390-9392, 2005.
 23. Tambe, N.S., and Bhushan, B., “Scale dependence of micro/nano-friction and adhesion of MEMS/NEMS materials, coatings and lubricants,” *Nanotechnology*, Vol. 15, pp. 1561-1570, 2004.
 24. Tambe, N.S., and Bhushan, B., “Durability studies of micro/nanoelectromechanical systems materials, coatings and lubricants at high sliding velocities (up to 10 mm/s) using a modified atomic force microscope,” *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 23, No. 4, pp. 830-835, 2005.
 25. Tambe, N. S., and Bhushan, B., “Micro/nanotribological characterization of PDMS and PMMA used for BioMEMS/NEMS applications,” *Ultramicroscopy*, Vol. 105, pp. 238-247, 2005.
 26. Bhushan, B., and Burton, Z., “Adhesion and friction properties of polymers in microfluidic devices,” *Nanotechnology*, Vol. 16, pp. 467-478, 2005.
 27. Hammerschmidt, J.A., Gladfelter, W.L., and Haugstad, G., “Probing polymer viscoelastic relaxations with temperature-controlled friction force microscopy,” *Macromolecules*, Vol. 32, No. 10, pp. 3360-3367, 1999.
 28. Wang, X.P., Tsui, O.K.C., and Xiao, X., “Dynamic study of polymer films by friction force microscopy with continuously varying load,” *Langmuir*, Vol. 18, pp. 7066-7072, 2002.
 29. Tsui, O.K.C., Wang, X.P., Ho, J.Y.L., Ng, T.K., and Xiao, X., “Studying surface glass-to-rubber transition using atomic force microscopic adhesion measurements,” *Macromolecules*, Vol. 33, pp. 4198-4204, 2000.
 30. Luengo, G., Pan, J., Heuberger, M., and Israelachvili, J.N., “Temperature and time effects on the adhesion dynamics of poly(butyl methacrylate) (PBMA) surfaces,” *Langmuir*, Vol. 14, No. 14, pp. 3873-3881, 1998.
 31. Zeng, H., Maeda, N., Chen, N., Tirrell, M., and Israelachvili, J., “Adhesion and friction of polystyrene surfaces around T_g ,” *Macromolecules*, Vol. 39, pp. 2350-2363, 2006.
 32. Pocius, A.V.: *Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction*, Hanser/Cardner Publications, Inc., New York (1997).
 33. Kim, K.S, Ando, Y., and Kim, K.W., “The effect of temperature on the nano-scale adhesion and friction behaviors of thermoplastic polymer films,” *Nanotechnology*, Vol. 19, pp. 105701, 2008.
 34. Callister, W.D., *Material science and engineering: an introduction*, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000, pp. 791-796.
 35. Wei, G., Bhushan, B., Ferrell, N., and Hansford, D., “Microfabrication and nanomechanical characterization of polymer microelectromechanical system for biological applications,” *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 23, No. 4, pp. 811-819, 2005.
 36. *Sigma-Aldrich homepage*, www.sigma-aldrich.com
 37. Christenson, H.K., “Adhesion between surfaces in undersaturated vapors-a reexamination of the influence of meniscus curvature and surface forces,” *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 121, No.1, pp. 170-178, 1988.
 38. Saffman, P.G., and Taylor, G., “The penetration of a fluid into a porous medium or Hele-Shaw cell containing a more viscous liquid,” *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 245, No. 1242, pp. 312-329, 1958
 39. Zeng, H., Tian, Y., Zhao, B., Tirrell, M., and Israelachvili, J., “Transient interfacial patterns and instabilities associated with liquid film adhesion and spreading,” *Langmuir*, Vol. 23, pp. 6126-6135, 2007.
 40. Mary, P., Chateauinois, A., and Fretigny, C., “Deformation of elastic coatings in adhesive contacts with spherical probes,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 39, pp. 3665-3673, 2006.
 41. Zeng, H., Tian, Y., Zhao, B., Tirrell, M., and Israelachvili, J., “Transient surface patterns and instabilities at adhesive junctions of viscoelastic films,” *Langmuir*, Vol. 23, pp. 6126-6135, 2007.
 42. Bistac, S., and Schultz, J., “Study of solution-cast films of PMMA by dielectric spectroscopy: influence of the nature of the solvent on a and b relaxations,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 17, No. 3, pp. 197-201, 1997
 43. Kim, K.S., Heo, J.C., and Kim, K.W., “Effect of temperature on the friction behavior of thermoplastic polymer film,” in preparation.