

Micromolding 기술의 성능 향상을 위한 소수성 SAM coating

박상하, 박정호, 문성욱, 박종오
고려대학교 전기공학과, 한국과학기술연구원

Hydrophobic Self-assembled monolayers(SAMs) coating for enhanced micromolding

Sang Ha Park, Jungho Pak, Sung Moon, Jong-Oh Park
Dept. of Electrical Eng., Korea University, Korea Institute of Science and Technology

Abstract - 금속 재질의 MEMS 구조물의 모양을 폴리머에 전사하는 micromolding 과정에서 금속 구조물과 폴리머 사이를 분리(demolding)시킬 때 금속 구조물과 폴리머 기판 사이에 분리를 방해하는 응착(Adhesion) 문제가 발생한다. 이러한 응착 문제를 줄이고자 표면 에너지가 낮은 Self-Assembled Monolayer(SAM) coating을 금속(Ni) 표면에 시도하였다. SAM coating 막의 형성 여부와 응착력(Adhesion force) 값을 구하기 위해 각각 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)와 AFM(Atomic force microscopy)을 이용하여 측정하였고 측정 결과 Ni 표면에 SAM이 형성되었음을 XPS로부터 알 수 있었고 SAM coating된 Ni 시편에서 더 낮은 응착력값을 보여 주었다.

1. 서 론

Micromechanical structure의 fabrication 방법(예를 들면 silcon etching)과 일반적으로 사용된 물질은 단결정 실리콘등으로 일반적으로 가격이 비싸다는 문제점을 가지고 있다. Microelectronic manufacturing에서 chip size가 작아지고 그에 따라 chip당 재료비가 감소되기 때문에 가격문제의 영향이 조금씩 줄어들고 있지만 여전히 높은 생산비용이 문제가 되고 있다. 따라서 비싼 반도체 공정을 제품을 만들 때마다 수행하지 않고 master를 만든 후 그것을 mold insert로 사용해서 같은 형상의 micro structure를 대량 생산하는 micromolding기술이 최근 각광을 받고 있다. 이 기술은 금속 마스터 구조물(주물)을 폴리머 기판에 전사하는 기술을 통칭해서 말하는데 금속 마스터 구조물과 폴리머 기판을 분리시킬 때 구조물과 폴리머 물질 사이에 응착 현상이 발생해서 전사된 폴리머 구조물과 마스터 구조물의 표면이 깨끗하지 못하게 되어 구조물의 성능을 저하시키는 요인이 된다[1,2,3]. 소자 크기가 마이크로 단위로 작아지면서부터 큰 구조물에서는 무시할 수 있었던 힘들이 계면에서 상호 작용하게 되며[4,5] 이러한 힘들의 영향을 감소시키기 위해 SAM을 Si 구조물 표면에 coating하여 표면을 소수성을 개질화하는 연구가 수행되어져 왔다. 본 연구에서는 금속 표면에 SAM을 형성하여 표면이 소수성으로 개질되었는가의 여부를 XPS와 AFM을 통하여 정량적으로 분석하였다.

2. 본 론

2.1 Self-assembled monolayer 형성

금속 구조물과 폴리머 기판을 분리시 Ni 구조물과 폴리머 기판 사이의 계면에서 응착력이 작용하게 된다. 이러한 응착력을 줄이기 위해 금속 구조물 표면에 표면 에너지값이 낮은 얇은 coating 막을 형성한다. Fluorocarbon 막을 중합으로 형성하는 방법[1,2,3]과 소수성의 SAM을 coating하여 표면을 소수성으로 개질시킬 수 있다[6]. SAM coating 막막은 크게 금속 표

면과 화학적 흡착을 하는 head group과 몸체를 이루는 hydrocarbon 사슬, 외부(예:공기 및 폴리머 기판)와 직접적으로 접촉하는 end group으로 이루어져 있다. 일반적으로 금속에 화학적 흡착을 하는 반응기는 -SH(thiol)이다. 또한 외부 환경(공기, 폴리머)에 대해 소수성을 가지도록 end group에 methyl기를 형성하여 표면 에너지값을 낮추게 한다. 따라서 금속 구조물 표면에 SAM coating을 적용함으로써 구조물과 폴리머 기판을 분리할 때 계면에서 발생할 여지가 있는 응착 문제를 줄일 수 있다.

2.1.1 SAM coating 과정

Si 기판에 adhesion layer로 Ti를 300Å 올린 후 Ni 1000Å을 thermal evaporation으로 증착한 다음 SAM coating이 형성되었는가의 여부를 비교하기 위해 여러 가지 SAM coating 조건에서 SAM coating을 진행하였다. SAM coating은 금속 표면에 sulfur가 포함된 반응기를 흡착시킴으로써 형성되게 되는데 이 과정을 표 1에 제시하였다.

표 1. SAM coating 실험 절차

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

금속 표면의 산화막이 sulfur와 금속 사이의 강한 결합을 방해하기 때문에 표면을 전기 화학적으로 환원시켜 산화막을 제거한 후 SAM coating하였다[7].

2.2 XPS 분석

SAM막의 금속 표면과의 결합 여부를 판단하기 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)분석법을 이용한다. XPS 분석은 화학적 결합상태를 측정할 수 있기 때문에 ESCA(Electron spectroscopy of Chemical analysis)라고도 불린다. 화학적 흡착을 통해 SAMs를 금속 표면에 고정시키는-SH(thiol) 반응기에 대한 XPS 분석을 통해서 sulfur 원소 자체의 고유 binding energy state와 금속 표면과 화학적 결합을 통해 binding energy값이 얼마만큼 shift되는가를 비교해 봄으로써 금속 표면과 sulfur 원자가 화학적으로

binding이 되어 있는가를 볼 수 있다[7,8].

2.2.1 1-dodecanethiol의 XPS 분석

본 논문에서는 일반적으로 Au 전극에 적용시키는 alkanethiol 계열의 SAM coating 물질인 1-dodecanethiol($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$, 98%, Aldrich)을 Ni에 적용하였다. Ni에 SAM coating이 적용될 수 있는지를 살펴 보기 위해 Ni을 si wafer에 evaporation 방법으로 증착한 후 SAM coating을 하였다. SAM의 형성 여부는 XPS 분석을 통해서 알 수 있다. 즉 Ni 표면과 화학적 흡착을 하는 -SH 반응기의 sulfur 원소의 chemical shift값을 이용하여 Ni 표면과의 흡착 여부를 XPS 분석을 통해서 알 수 있게 된다. 이에 sulfur의 core 준위에 대한 XPS spectrum을 측정하였고 그 결과를 그림 1에 나타내었다.

XPS 분석은 PHI Model 5700 MultiTechnique Systems 장비를 이용하였으며 X-ray source는 Monochromated Al $k\alpha$ 를 이용하였다. Sulfur의 spectrum에서 Ni과의 결합 binding state에서 peak가 검출되었다.

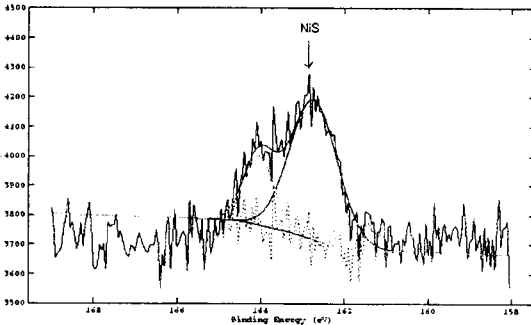


그림 1. S 2p core level spectrum

Sulfur에 대한 spectrum의 raw data가 다른 원소에 비해 노이즈가 많이 포함되어 나온 것은 sulfur가 타원소에 비해 함유량이 적기 때문에 XPS spectrum이 다소 거칠게 나온 것이라고 생각한다. Ni 2p에 대한 XPS spectrum은 그림 2와 같다. 명확한 Ni에 대한 spectrum을 볼 수 있었으며 curve fitting에 의해 NiO, NiS, Ni의 화학적 결합 상태를 구성하고 있음을 알 수 있었다. NiS의 binding state를 보여주었으므로 SAM이 Ni 표면에 형성되었다는 것을 알 수 있다.

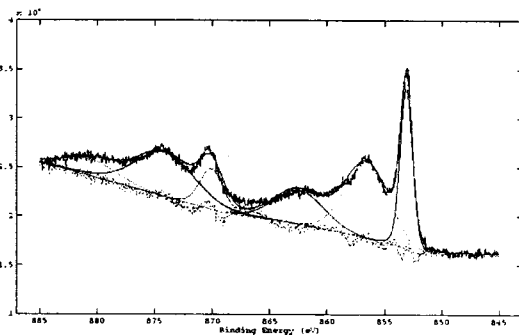


그림 2. Ni 2p core level spectrum

Sulfur와 Ni과의 결합 상태를 확인할 수 있었지만 금속 표면의 산화막을 완전히 제거할 수는 없었다. NiO

성분의 spectrum이 측정되었으므로 환원 처리가 완전히 되지 않은 것으로 추정된다.

2.3 AFM 분석

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 알아 내었고 이에 따른 SAM coating 되어진 표면의 응착력값을 측정하여 정량적으로 비교를 하고자 하였다. 이러한 계면에 작용하는 힘들을 정량적으로 분석하는 기술로 최근에 개발된 AFM(Atomic force microscopy)을 이용한 측정법이 있다. 이 AFM 측정은 tip 끝의 원자와 샘플 표면의 원자간의 force에 의해 측정하고자 하는 표면의 morphology를 볼 수 있게 해 준다. 이러한 표면 형상의 측정 이외에도 tip과 샘플간의 응착력을 AFM의 force-distance curve를 통해 구할 수 있다. 캔틸레버의 끝 단의 tip과 샘플이 접촉한 후 떨어뜨리는 과정에서 떨어지는 순간의 pull-off force를 측정할 수 있다. 이 pull-off force 값이 tip과 측정하고자 하는 샘플 표면의 응착력 값이다.

2.3.1 Bare Ni의 응착력 측정

SAM coating 된 Ni 표면에서의 응착력과 bare Ni에서의 응착력의 차이를 정량적으로 보이기 위해 우선 bare Ni에 대해 force distance curve를 측정하였다. $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ scan 영역에 대한 표면 morphology 측정 데이터를 그림 3에, 측정된 force-distance curve 값을 그림 4에 각각 나타내었다.

Bare Ni. 1-1um, humidity=47%, Temp=20C, RMS=1.70A

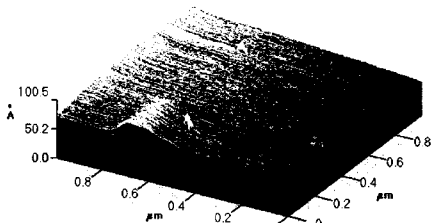


그림 3. AFM image of bare Ni

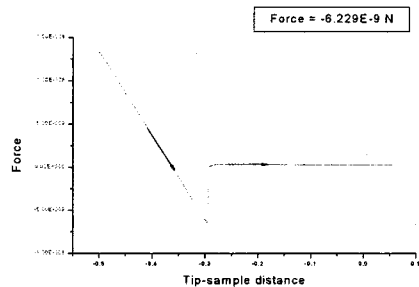


그림 4. Force-distance curve of bar

샘플의 표면에서 임의의 5지점에 대한 force-distance curve를 측정한 후 5지점의 평균 pull-off force값은 그림 6에서 알 수 있듯이 -5.3 nN 이었다.

2.3.2 SAM coated Ni의 응착력 측정

SAM coating 막의 소수성 성질에 의해 표면 에너지 값이 낮아졌을 것이라고 예상을 했으며 응착력을 AFM mode의 force-distance curve를 통해 측정을 시도하였다. 측정된 SAM coating된 Ni 표면의 morphology는 그림 5에 나타내었다.

SAM coated Ni, 1-1um, humidity=47%, Temp=28C, RMS=1.70 Å

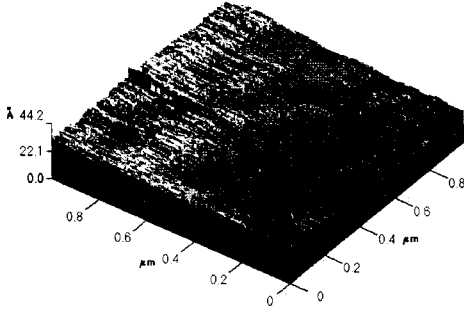


그림 5. SAM coating 샘플의 AFM image

SAM coating된 샘플의 임의의 5지점의 pull-off force의 평균값은 -3.52nN이었다. Bare Ni과 SAM coating되어진 샘플의 pull-off force값을 비교한 데이터를 그림 6에 제시하였다.

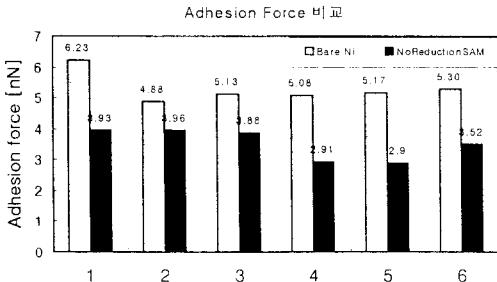


그림 6. Bare Ni & SAM coated sample adhesion force 비교

그림 6의 데이터를 비교하면 SAM coating 된 샘플의 pull-off force값이 bare Ni에 비해 2nN 정도 낮은 값을 보였다. 따라서 SAM coating이 되어진 Ni 박막에서 bare Ni 박막에서보다 응착력값이 낮아졌음을 알 수 있었다.

3. 결 론

마이크로 사이즈의 구조물을 폴리머 기판에 반복적으로 생산할 수 있는 micromolding 기술은 저가, 대량 생산이 가능하기 때문에 최근 MEMS분야에서 그 중요성이 날로 증대하고 있다. 본 논문에서는 micromolding 기술의 핵심 단계중 하나인 demolding 시 금속 구조물과 폴리머 기판 사이의 응착 문제를 줄이기 위해 소수성 SAM coating을 Ni 표면에 적용시켰다. Sulfur 와 Ni에 대한 XPS 분석을 통해 SAM이 Ni 표면에 성공적으로 형성되었음을 확인하였고, AFM의 pull-off force 측정값 비교를 통해 SAM이 coating된 Ni 표면에서의 응착력이 bare Ni 보다 감소되었음을 확인할 수 있었다. 따라서 이러한 얇은 유기 박막

(SAM coating)이 micromolding에 적용될 경우 demolding 단계에서 두 물질의 계면에서 발생하는 응착력을 효과적으로 억제시킴으로써 보다 신뢰성 있는 마이크로 구조물의 반복 재생산을 가능하게 해 줄 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구는 과학기술부 21C 프론티어 사업의 지원을 받아서 진행되었으며 이에 감사드립니다.

[참 고 문 헌]

- [1] 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
- [2] R. W. Jaszewski, H. Schiff, 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
- [3] R. W. Jaszewski, H. Schiff, 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
- [4] Q. Quyang, K. Ishida, and K. Okada, "Investigation of micro-adhesion by atomic force microscopy," Applied Surface Science, 169-170, pp. 644-648, 2001
- [5] 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
- [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] 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
- [8] 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