

# 금속 나노 스탬퍼 점착방지막으로서의 자기조립 단분자막 특성 연구

최성우\*·강신일\*\*

## Study on Properties of Self-Assembled Monolayer as Anti-adhesion Layer on Metallic Nano Stamper

S. Choi, S. Kang

### Abstract

In this study, application of SAM (self-assembled monolayer) to nano replication process as an anti-adhesion layer was presented to reduce the surface energy between the nano mold and the replicated polymeric nano patterns. The electron beam lithography was used for master nano patterns and the electroforming process was used to fabricate the nickel nano stamper. Alkanethiol SAM as an anti-adhesion layer was deposited on metallic nano stamper using solution deposition method. To analyze wettability and adhesion force of SAM, contact angle and LFM (Lateral Force Microscopy) 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. It was found that the surface energy due to SAM deposition on the nickel nano stamper markedly decreased and the quality of SAM on the nickel stamper maintained under the actual molding environments.

**Key Words** : self-assembled monolayer(SAM), anti-adhesion layer, nano replication, contact angle, LFM(lateral force microscopy)

### 1. 서 론

최근 들어 대용량 정보저장기기 초미세 광부품의 수요가 급격히 증가함에 따라, 마이크로/나노 패턴의 대량 복제 공정이 중요한 문제로 대두되고 있다. 패턴이 나노 수준으로 미세해짐에 따라 스탬퍼 표면과 폴리머 수지간의 부피에 대한 표면적의 증가로 인해 계면현상이 성형

품질을 결정하게 된다. 이런 현상은 성형시 sticking 및 미충전과 같은 다양한 문제점들을 유발시켜 성형품의 특성을 떨어뜨린다.<sup>(1)</sup> 이런 문제점들은 제품의 형상을 변화시킬 뿐 아니라, 표면 품질이 저하되어 초미세 광부품의 성능 저하를 유발한다. 미세 패턴 제작 공정에서 계면현상의 조절을 위해, 표면 특성을 변화시키는 방법이 많이 연구된 바 있다.<sup>(2)</sup> 많은 표면 개질 방법 중에 SAM은

\* 연세대학교 대학원 기계공학과

\*\* 책임저자, 연세대학교 기계공학부, e-mail: snlkang@yonsei.ac.kr

anti-adhesion layer 로서의 뛰어난 특성으로 인해 활발하게 연구되고 있다. SAM은 용매에 녹아 있는 분자들이 기판에 접촉하여 자발적 흡착을 통해 표면에 자기 조립체를 형성하는 단분자로 구성된 thin film을 말한다. SAM은 2~3nm정도의 박막이면서도 열화학적으로 안정되었으며, functional group에 따라 표면에너지 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다.

기존에 연구된 바 있는 SAM의 응용은 Si·Au을 이용한 미세 패턴 제작과 MEMS 공정을 통한 구조물 성형 공정에 한정되어 많은 연구가 이루어 졌다.<sup>(3)</sup> 그러나 사출성형과 같은 양산공정에서 금형 재료로 사용되는 니켈의 경우, 현재 연구 초기 단계로서 alkanethiol 계열의 단분자막 증착 공정에 대한 이론적인 연구만이 진행된 바 있다.<sup>(4)</sup> SAM은 탄소사슬로 구성된 분자가 결합된 박막이므로, 사출성형과 Hot embossing 공정의 높은 온도와 압력, UV성형 공정의 자외선과 같은 외부 환경 요소로 인해 분자 구조나, 막 구조에 단분자 결합간의 결합이 발생하여 표면 특성이 변화될 수 있다.

본 연구에서는 성형 공정에 이용되는 금속 나노 스탬퍼의 anti-adhesion layer로서의 응용을 위해, 실제 성형공정의 환경요인에 대한 SAM의 특성 변화를 연구하였다. 환경 요인으로는 나노 압축 성형기술을 위한 실제 성형 조건인 압력 및 온도, 그리고 나노 UV 성형<sup>(5)</sup>을 위한 실제 성형 변수인 UV dose를 선정하였다. SAM의 특성 변화를 분석하기 위하여 접촉각 측정과 LFM (Lateral Force Microscopy)을 이용한 표면마찰력 측정을 통해 macro scale과 nano scale의 특성 변화를 각각 측정한 후, 두 영역의 결과를 비교·분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 SAM 증착 공정

본 실험에서는 무전해 도금을 통한 기지층 적층 후 전주 도금을 통해 제작된 니켈 시편을 사용하였다. 니켈 시편은 전처리 공정을 통해 표면의 산소를 제거한 후 solution deposition 방법을 통해 증착하였다. 증착에 사용된 solution 재료는 alkanethiol계열의 중 가장 안정적이던 증착 특성을 보인 n-dodecanethiol을 사용하였다<sup>(4)</sup>.

### 2.2 SAM의 환경 변화 실험

SAM이 증착된 니켈 시편이 온도·압력·UV dose에 따른 환경 요인에 따른 표면 특성 변화를 분석하고자 DI water를 이용한 접촉각 측정과 LFM (Lateral Force

Microscopy)을 이용한 lateral friction force 측정을 통해 표면에너지 변화를 분석하였다. 시편에 가해지는 여러 조건은 성형조건을 기초로 선정하였다. Table 1은 각 성형공정에 따른 대표적인 성형 조건이다.

환경 요인중 온도 영역은 성형 온도와 유사한 온도영역인 100~300℃로 설정하였다. 이 범위에서 분위기를 조절할 수 있는 Hot-plate에서 50℃간격으로 5분 동안 가열한 후 상온에서 접촉각과 lateral friction force를 측정하였다. 압력에 대한 환경 실험은 성형 공정에 4~8MPa의 압력을 가하는 것을 근거로 하여, 0~18MPa의 영역에서 3MPa간격 10분 동안 폴리카보네이트 필름에 대해 압력을 가한 후 접촉각 측정을 하였다. 또한 LFM의 하중 변화(4~12nN)를 통해 나노 영역의 압력에 대한 lateral friction force의 변화 실험을 진행하였다. 자외선 조사에 따른 SAM의 특성 변화 실험은 450초를 단위로 0~1800초의 자외선 조사시간 범위를 설정하였다. 이와 같은 실험 범위는 UV 성형이 1회(400mJ/cm<sup>2</sup>) 공정이 약 5초 동안 자외선 조사가 이뤄지는 것을 바탕으로, 90회 공정 시간인 450초를 단위로 360회인 1800초까지를 범위로 설정하였다.

## 3. 실험 결과

SAM의 증착 여부를 확인하기 위해 순수 니켈과 SAM 증착 시편을 접촉각과 lateral friction force측정을 통해 비교하였다. Fig. 1은 증착 공정 후 니켈 시편에 SAM이 증착되어 접촉각이 높아졌음을 보여준다. Table 2는 접촉각과 LFM의 측정 결과를 통해 증착된 SAM의 효과로 표면에너지의 현저히 감소함을 보여준다. 위 결

Table 1 Parameters of molding processes

	Injection molding	Hot embossing	UV molding
Temp.	150~250℃	100~200℃	Room Temp.
Pressure	8~10MPa : DVD-RAM	8MPa : 10nm line width	-
UV dose	-	-	400mJ/cm <sup>2</sup>

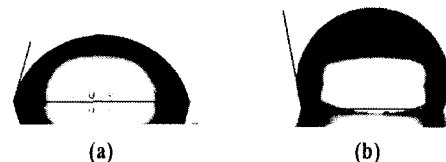


Fig. 1 Contact angle of (a) bare Ni and (b) SAM on Ni

Table 2 Comparison between bare Ni and SAM on Ni

	bare Ni	SAM on Ni
Contact angle	70.37°	109.22°
Wetting energy	24.46mN/m	-23.97mN/m
Lateral force	0.0969eV	0.0605eV

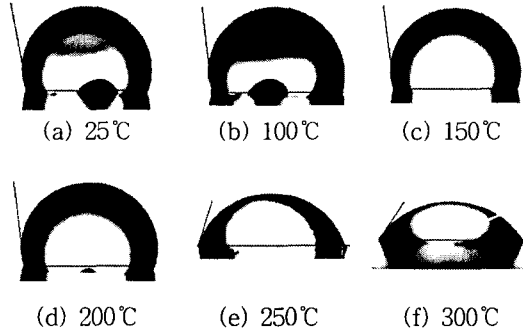


Fig. 2 Water contact angle as function of maximum molding temperature; SAM on Ni was cooled at room temperature after heated at different maximum molding temperatures for 5 minutes

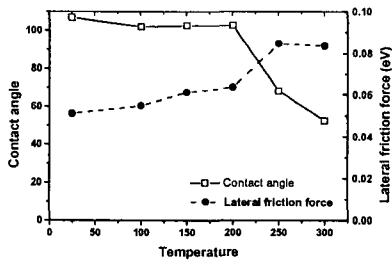


Fig. 3 Water contact angle and lateral friction force as function of maximum molding temperature; SAM on Ni was cooled at room temperature after heated at different maximum molding temperatures for 5 minutes

과를 통해 니켈 위에 낮은 에너지를 가진 SAM이 증착되어, anti-adhesion layer로서의 가능성을 기대할 수 있다.

### 3.1 온도에 따른 SAM 특성변화

Fig. 2는 시편의 최대 가열 온도 후의 안정성을 접촉각을 통해 보여주고 있다. 또한 Fig 3은 접촉각 및 lateral friction force의 변화를 보여주고 있으며, SAM이 약 200°C까지 표면 특성을 유지하는 것을 알 수 있다. 특히 수분 접촉각 측정의 결과는 200°C까지 거의 변화가 없으며, 성형 공정이 수 초 동안에 200°C 안팎의 수지가 급형 안을 채운 후 냉각되는 것을 고려할 때 성형공정에서

충분한 적용가능성을 기대할 수 있다. 그러나, LFM을 통한 lateral friction force 측정 결과는 온도가 상승할수록 저항이 커지는 것을 볼 수 있으며, 이것은 국부적으로 단분자막의 파손이 발생하고 있는 것으로 판단할 수 있다. 온도에 대한 특성 변화를 통해 SAM이 사출 성형 및 Hot embossing과 같은 성형공정에서 충분한 anti-adhesion layer로서 적용 가능한 것으로 판단할 수 있다. SAM을 통한 스탬퍼의 표면에너지 감소는 수지와 스탬퍼 간의 adhesion force를 줄여 수월한 이형효과를 보일 것을 기대된다.

### 3.2 압력에 따른 SAM 특성변화

복제 후 이형 시 발생할 수 있는 SAM과 폴리머 표면간의 sticking현상을 모사하여, 폴리카보네이트 필름을 이용한 압력 변화 실험을 실시하였다. 0~18MPa 범위에서의 압력 변화 실험을 실시하였고, 9MPa까지는 SAM의 접촉각 변화가 거의 없지만, 12MPa의 압력을 가해주면 약 10~15.의 접촉각 감소를 확인할 수 있다. 이와 같은 현상은 SAM과 폴리머 표면간의 과도한 압력에 따른 sticking 현상에 의해 단분자 표면에 파손이 발생하여 나타나는 현상으로 판단된다. Fig. 4는 LFM의 팁에 작용하는 수직 하중에 따른 SAM이 증착된 시편과 순수 니켈의 lateral friction force를 보여주고 있다. 수직 하중이 낮을 때에는 lateral friction force의 감소량이 적으나, 하중이 증가할 때에는 lateral friction force의 감소량이 증가함을 확인할 수 있다. 이 결과를 통해, 사출성형이나 Hot embossing의 스탬퍼의 SAM 증착을 응용하여 압력에 의한 표면 에너지의 절감으로 고압 성형에서 발생하는 수지와 스탬퍼간의 sticking 현상의 감소를 기대할 수 있다.

### 3.3 자외선 dose에 따른 특성변화

Fig. 5과 Fig. 6는 UV dose 횟수에 따른 접촉각의 변화와 lateral friction force 특성 변화를 나타낸다. 접촉각 변화 데이터를 통해 약 90회(450s)까지는 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 이와 유사하게 LFM의 측정결과에서 자외선 조사시간이 증가함에 따라 lateral friction force가 증가함을 확인할 수 있다. 이 두 결과로 낮은 표면 에너지를 지녔던 SAM의 표면이 자외선 조사로 인해 분자 결합이 깨어져 균일한 단분자막이 파손되어 나타나는 동일한 경향을 가지는 것을 알 수 있다. 조사시간이 1350초 후 접촉각이 안정화되는 것을 확인할 수 있으며, Table 2에서 보여준 순수 니켈 표면의 접촉각과 온도 영향에 의해 변화된 접촉각보다 높은 것을 확인할 수 있

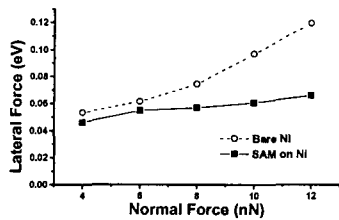


Fig. 4 Lateral friction force with different normal force of LFM of bare Ni and SAM on Ni

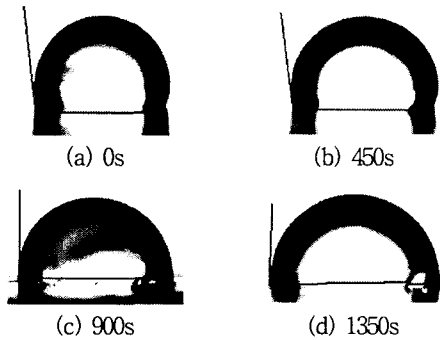


Fig. 5 Water contact angle as function of UV exposure time

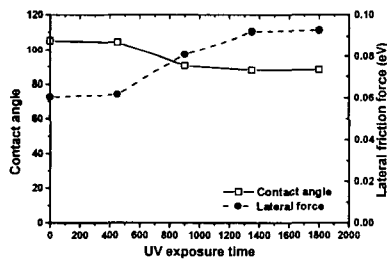


Fig. 6 Water contact angle and lateral friction force as function of UV exposure time

다. 이 결과는 온도영향으로 인한 SAM의 파손보다 자외선에 의한 경우가 단분자막 파괴가 적은 것으로 판단할 수 있다. 또한, 사출 성형과 Hot embossing과 같은 온도와 압력의 두 영향요소가 복합적으로 작용하는 공정에 비해 UV 성형에서 SAM의 효과가 지속될 수 있음을 기대할 수 있다. UV 성형과 같은 경우 SAM의 분자 결합을 깨뜨리는 고에너지의 광선은 UV 경화 폴리머에 의해 대부분 흡수되는 것을 고려할 때 90회 이상의 공정에 서도 SAM특성이 유지될 것을 기대할 수 있다.

#### 4. 결론

나노 성형 공정의 이형 특성 향상을 위해 금속 나노

스텝퍼 위에 SAM을 증착한 후 anti-adhesion layer로서의 특성을 분석하였다. 성형공정과 유사한 환경 요소로서 온도, 압력, UV dose에 대해 SAM의 특성변화를 접촉각과, LFM의 lateral friction force로 측정하였다. 낮은 표면에너지의 SAM은 200°C 이상의 온도와, 12MPa의 압력에서 파손되며, 90회의 UV 조사에 견딜 수 있는 것을 확인하였다. 이와 같은 환경변수에 대한 anti-adhesion layer로서의 특성 변화는 SAM이 성형공정의 적용을 위한 성형조건으로 응용될 수 있다. 위 실험 결과를 토대로 나노 패턴 성형기술에 SAM을 접목하는 연구를 진행 중에 있다.

#### 후 기

본 연구는 21 세기 프론티어연구개발사업인 나노메카트로닉스기술개발사업단의 연구비 지원(M102KN010001-03K1401-00610)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) 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