

Sub-micrometer 크기의 패턴의 복제시 발생하는 이형 특성의 분석

이남석* · 강신일†

Analysis of anti-adhesion property in replication of patterns of sub-micrometers

Namseok Lee and Shinill Kang

Key Words : Anti-adhesion property(비접착특성), Contact angle(접촉각), Micro-/nano-molding(미세 성형), Stamper(스탬퍼), Surface quality(표면품질)

Abstract

With the increasing demand for plastic micro components, micro-/nano-molding using the mother stamper has received much attention. If the replication temperature is too high, the adhesion between the stamper and the polymer melt may deteriorate the surface quality of the replicated part, excessively wearing down the stamper. In this paper, an experimental method analyzes the temperature dependency of the anti-adhesion property between the actual stamper with patterns of sub-micrometer and the polymer melt. As a practical example, a correlation between the contact angle of the stamper and the surface quality of the molded substrates as a function of the replication temperature, respectively, was obtained quantitatively.

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 오더의 극미세화 되어가고 있다¹. 이에 따라 성형되는 스탬퍼 내의 수백, 수십 나노 크기의 미세 패턴의 전사성 향상을 위해서는 고온의 성형 공정이 요구되고 있다. 그러나, 과도한 고온 성형 조건에서 용융 폴리머는 스탬퍼 표면에 접촉될 수 있다. 접촉에 의한 이형시의 성형된 부품의 표면품질의 저하와 수십 나노크기의 형상 결함은 수백나노의 패턴에서 커다란 결함으로 나타날 수 있다. 또한 이러한 접촉현상은 스탬퍼의 수명에도 영향을 미칠 수 있다^{2,3}. 따라서, 미세 성형 공정 시 유리화 온도 (glass transition temperature) 이상의 성형

온도가 스탬퍼와 용융 폴리머 간의 이형 특성에 미치는 영향에 관한 연구가 많이 요구되고 있다.

금형 표면의 이형 특성 분석을 위한 연구는 상온에서 초순수 (D.I. Water) 등의 측정 용액을 이용한 접촉각 (contact angle) 측정 방식에 의해 이루어진 바 있다⁴. 일반적으로 고체와 액체 상의 두 물질간의 접촉각은 두 물질 사이의 접촉성을 나타내는 값으로 접촉각이 클수록 접촉성이 낮음을 의미한다. 초순수 등의 측정 용액은 가열시에 증발하는 문제로 인하여 고온 조건에서의 접촉각 측정이 불가능하며, 성형에 사용되는 폴리머가 아닌 측정 용액을 이용한 방식이므로 실제 스탬퍼와 용융 폴리머 간의 이형 특성을 정밀하게 분석하기 어려운 단점이 있다. 이러한 측정 용액의 단점을 보완하기 위해, 실제 용융 폴리머를 이용하고 고온조건에서 측정가능한 방식이 필요하게 되었다. 그러나 고온에서 용융 폴리머를 이용한 접촉각 측정에 관한 연구는 점성이 크고 열적으로 불안정한 폴리머 특성으로 인해 제한적으로 이루어 졌다. K. Grundke 등은 wilhelmy balance 방식을 응용하여 용융 폴리머의 wetting tension 분석을 위한 장치 개발 및 응용에 관한 연구를 수행한 바 있으며⁵, M. Wulf 등은 sessile drop 방식을 응용하여 온도 변화에 따른 용융 폴리머의 표면 장력 및 밀도 변화 분석에 관한 연구를 수행한 바 있다⁷. 그러나,

† 연세대학교 기계공학부

E-mail : snlkang@yonsei.ac.kr

TEL : (02)2123-2829 FAX : (02)362-2736

* 연세대학교 대학원 기계공학과

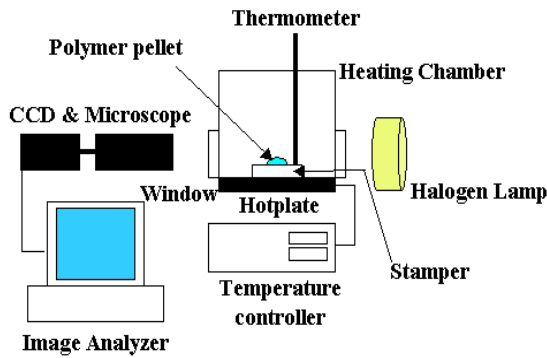


Fig. 1 Experimental setup for contact angle measurements

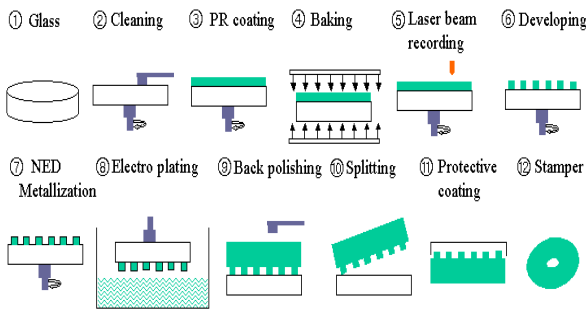


Fig. 2 Fabrication processes of stamper

고온 성형 공정에서 스탬퍼 표면에 대한 이형 특성의 정밀한 분석을 위해서는, 실제 성형 공정과 동일한 온도 조건에서 스탬퍼 표면에서의 폴리머의 접촉각 분석이 이루어져야 하기 때문에 실제 스탬퍼와 용융 폴리머 간의 이형특성에 대한 분석은 아직까지 이루어진 바 없다.

이에, 본 연구에서는, 실제 스탬퍼의 이형 특성 분석을 위한 방법론을 제시하였다. 실제 성형 공정과 동일한 고온 조건에서 sub 마이크론 패턴을 지닌 스탬퍼에 대한 용융 폴리머의 접촉각 및 금형 온도 이력을 분석하였다. 실험적 검증을 위해, 접촉각 측정 조건과 동일한 성형 온도 조건에서 sub 마이크론 패턴을 지닌 스탬퍼를 이용한 미세 압축성형을 실시하고 성형된 플라스틱 기관의 표면 특성을 분석하였다. 이를 통해, 접촉각 측정 결과를 검토하고, 금형 표면 및 용융 폴리머 사이의 접촉각의 변화가 스탬퍼의 이형 특성 및 플라스틱 기관의 표면 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 접촉각 측정 실험 및 결과

2.1 접촉각 측정 시스템의 구성

Fig.1 은 실제 성형 공정과 동일한 조건에서 이형 특성 분석을 위한 접촉각 측정 시스템을 보여준다. 실제 성형 공정 환경을 구현하기 위해, 표면 온도를 실제 성형 조건까지 높일 수 있는 가열판

및 분위기 온도 제어를 위한 가열 챔버를 설치하였다. 가열판에는 0 ~ 1200 °C 까지 온도 조절이 가능한 온도 조절 장치가 연결되어 있고, 금형 표면의 온도 변화 측정을 위해 표면 측정용 온도계를 장착하였다. 스탬퍼에 대한 용융 폴리머의 접촉각을 측정하기 위해서 스탬퍼를 가열 챔버 안에 고정시킨 후, 그 위에 플라스틱 재료를 올려 놓고 접촉각을 측정 하였다. 가열 챔버에는 용융 폴리머의 drop image 를 관찰할 수 있도록 가열 챔버의 양쪽에 창을 설치 하였고, 광원으로서 할로겐 램프를 이용하였다. Microscope 및 CCD 카메라를 통해 측정된 drop image 는 이미지 분석 시스템을 이용한 분석을 통해 접촉각 값을 측정하였다.

2.2 스탬퍼 시편 제작 및 접촉각의 측정

다양한 성형온도에서 성형된 기관의 전사성 및 표면 특성을 측정하고 스탬퍼의 접촉각을 평가하기 위해서 sub 마이크론 패턴을 지닌 스탬퍼를 제작하였다. Fig. 2 는 나노 피트 구조를 갖는 스탬퍼의 제조 공정을 보여준다. 접촉각의 측정을 위한 용융 폴리머의 재료로서 PC (Poly Carbonate Rexan 141 1020) 와 PMMA (Polymethyl Methacrylate) 를 사용하였다. Fig.3 (a) 는 상온에서 용융되기 전의 PMMA 의 CCD 측정사진이며, Fig.3 (b) 는 유리화 온도 이상의 온도에서 용융된 PMMA 의 CCD 측정 사진이다. 폴리머에 대한 접촉각 측정은 폴리머의 유리화 온도이상의 용융된 상태에서만이 의미있는 값을 가진다. 이에, 본 연구에서는 PC 와 PMMA 의 유리화 온도를 고려한 반복 실험 결과를 바탕으로 각각의 폴리머 재료의 접촉각 측정을 위한 최저 측정 온도로서 185 °C 를 결정하였다. 실제 성형 공정 조건과 동일한 조건의 실험을 실시하기 위하여, 가열 챔버내의 스탬퍼를 일정 온도 이상 가열한 후 냉각하면서 접촉각의 변화를 관찰하였다. 이때의 스탬퍼의 최고 온도를 최고 금형온도 (Maximum mold temperature) 라 칭하였는데 본 연구에서는 각각 200, 220, 240 °C 의 세 경우에 대하여 실험을 수행하였다. 가열 속도는 10 °C /min 로 유지 하였고, 스탬퍼가 최고 금형 온도에 도달하면, 등온으로 15 분 간 유지시킨 뒤, 공기 냉각 (Air Cooling) 방식으로 냉각하였다. 또한 이형 온도는 최저 측정 온도인 185 °C 로 설정하였다.



(a) before becoming glassy (b) in the glassy state

Fig. 3 CCD images of PMMA pellet

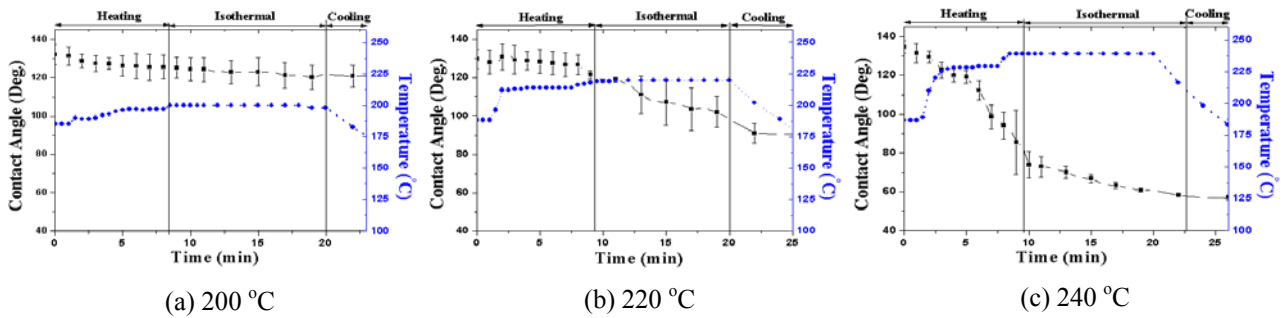


Fig. 4 The histories of mold temperatures and contact angle on the stamper by PMMA for different mold temperature

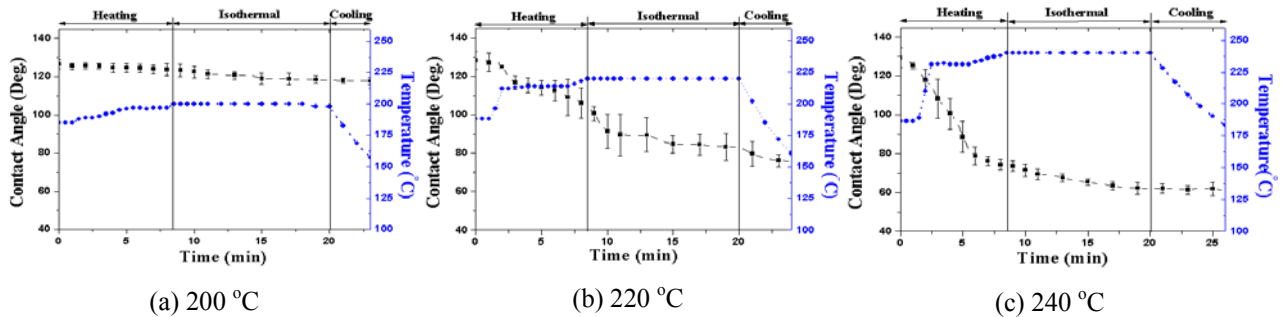


Fig. 5 The histories of mold temperatures and contact angle on the stamper by PMMA for different mold temperature (····· Mold Temperature, —■— Contact Angle)

2.3 최고 금형온도에 따른 접촉각 측정 결과

Fig.4 와 Fig.5 는 금형 시편의 최고 금형온도가 달라질 때, 가열, 등온 유지, 냉각 조건에 따른 금형의 온도 이력 및 스탬퍼에 대한 PMMA 수지와 PC 수지의 접촉각 변화를 보여준다. Fig.4 와 Fig.5 에서 알 수 있듯이, 스탬퍼 시편을 가열하는 동안 접촉각은 급격한 감소를 보이며, 가열 후 등온으로 유지되는 구간에서도 접촉각이 계속 감소함을 볼 수 있다. 최고 금형온도가 증가함에 따라, 가열 및 등온 조건에서의 시간에 따른 접촉각의 감소율이 급격히 증가 하고 있으며, 최고 금형온도 210 °C 와 220 °C 사이에서의 접촉각 감소율이 뚜렷이 증가함을 볼 수 있다. 냉각 구간에서는 접촉각 변화가 거의 없어서, 최고 금형 온도에서의 접촉각이 이형시까지 유지됨을 볼 수 있다.

Fig.6 는 폴리머의 재료별, 최고 금형온도와 최종 접촉각 간의 관계를 보여준다. 동일한 스탬퍼에 대해 PC 와 PMMA 등 폴리머 재료별 접촉각을 각각 측정한 결과, 폴리머의 재료에 관계없이 스탬퍼 시편의 최고 금형온도가 높아질수록 스탬퍼에 대한 폴리머 수지의 접촉성이 증가하는 경향을 보였다. 220 °C 이하의 온도에서는 PMMA 의 접촉각이 더 커서 스탬퍼에 대한 wettability 가 상대적으로 작지만, 220 °C 이상의 온도에서는 PC 의 접촉각이 더 커서 스탬퍼에 대한 wettability 가 더 작음을 볼 수 있다. 용융된 PC 의 접촉각은 모든 온도 구간에서 균일한 감소를 보이는 반면, 용융된 PMMA 의 경우 최고 금형온도가 210 °C 까지는 접촉각이 완만하게 감소하고, 210 ~ 220 °C 에서는

급격하게 감소함을 알 수 있다. 용융된 PMMA 의 접촉각이 급격히 감소하는 210 ~ 220 °C 사이에서의 온도 지점은 본 연구에서 사용된 PMMA 의 용융점인 220 °C 와 일치하는 지점이며, 폴리머의 용융점에서 수지의 점성의 급격한 감소에 의해 수지의 wettability 가 증가하였다고 볼 수 있다.

3. 토의

실제 성형 공정과 동일한 조건에서의 접촉각 분석 방식은, 실제 스탬퍼의 이형 특성을 간접적으로 예측할 수는 있으나, 스탬퍼의 전사성 및 이형 특성을 직접적으로 분석하는 것은 불가능하다. 이에, 스탬퍼를 이용하여, 성형 온도 별로 미세 압

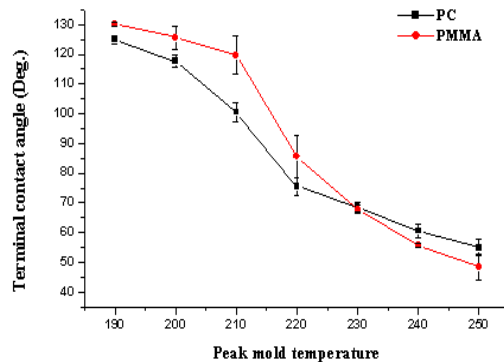


Fig. 6 The terminal contact angle by the PMMA and the PC for various peak mold temperature

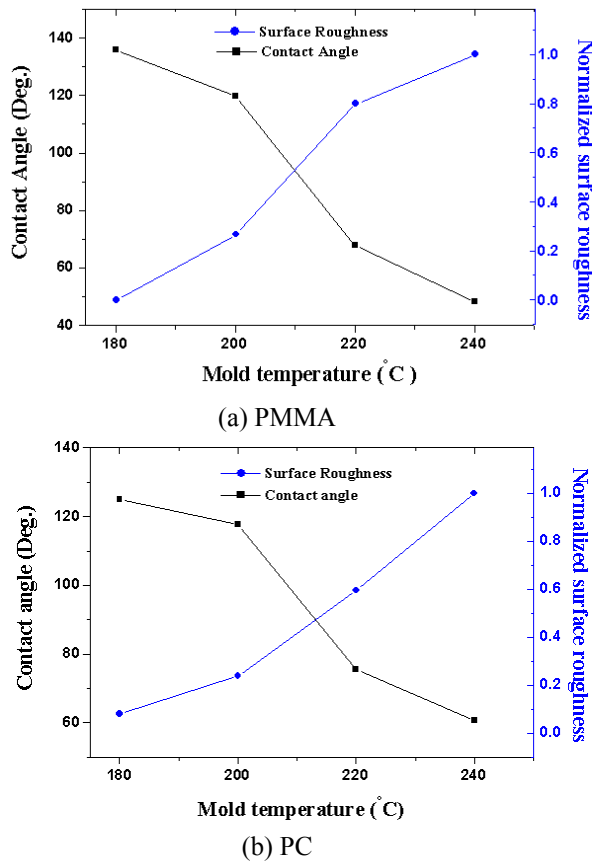


Fig. 7 Comparison between surface roughness of the molded plastic substrate and contact angle of the stamper at various mold temperature

축성형 (micro-compression molding) 실험을 한 뒤, 성형된 플라스틱 sub 마이크론 패턴을 지닌 기관에 대한 표면 특성을 분석 하였다. 성형온도는 접촉각 측정 실험의 최고 금형 온도와 동일한 조건인 180~250 °C 로 설정하였다. PMMA 및 PC 분말을 스탬퍼 위에 도포하고 금형을 성형온도까지 가열시킨 뒤 금형을 가압하여 성형하는 방식을 이용하였다. 금형 표면이 성형온도에 도달하면 성형압력을 가하였고, 이후 보압을 가하는 동안 금형을 냉각하였다. 이형 온도는 80 °C 이다. Fig.7 은 최고 금형 온도의 변화에 따라, 접촉각과 플라스틱 기관의 표면 거칠기 간의 관계를 보여준다. 플라스틱 기관의 표면 거칠기는 surface profiler 로 측정하였다. Fig.7 에서 온도의 증가에 따라 플라스틱 기관의 표면 거칠기가 증가함을 알 수 있고 이는 접촉각의 감소 경향과 반비례 관계임을 보여주고 있다. 이것은 고온에서 스탬퍼 표면과 폴리머 수지 간 wettability 의 증가에 의해 스탬퍼와 폴리머 수지 간 접촉 현상이 증가되어, 스탬퍼의 이형 특성이 저하되었고 결과적으로 성형된 플라스틱 기관의 표면 특성이 저하됨을 보여준 것이다. Fig.7 (a)에서 보여지듯이 PMMA 의 용융점 부근인 220 °C 부근에서 접촉각이 급격하게 감소될 때, 플라

스틱 기관의 표면 거칠기가 급격히 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이를 통해, 성형 온도가 폴리머의 용융점 이상의 고온일 때, 수지의 유동성 증가에 의해 스탬퍼의 전사성은 증가하지만, 스탬퍼 표면과 폴리머 수지 간 wettability 의 증가에 의해 스탬퍼의 이형 특성 및 플라스틱기관의 표면 특성이

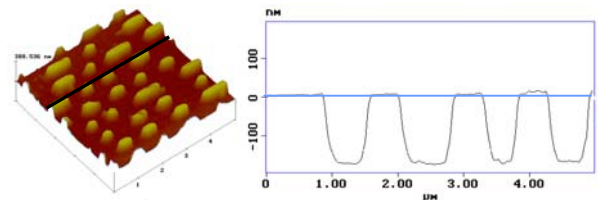


Fig. 8 The pit structure in the stamper ; AFM data in the left and pit profile in the right

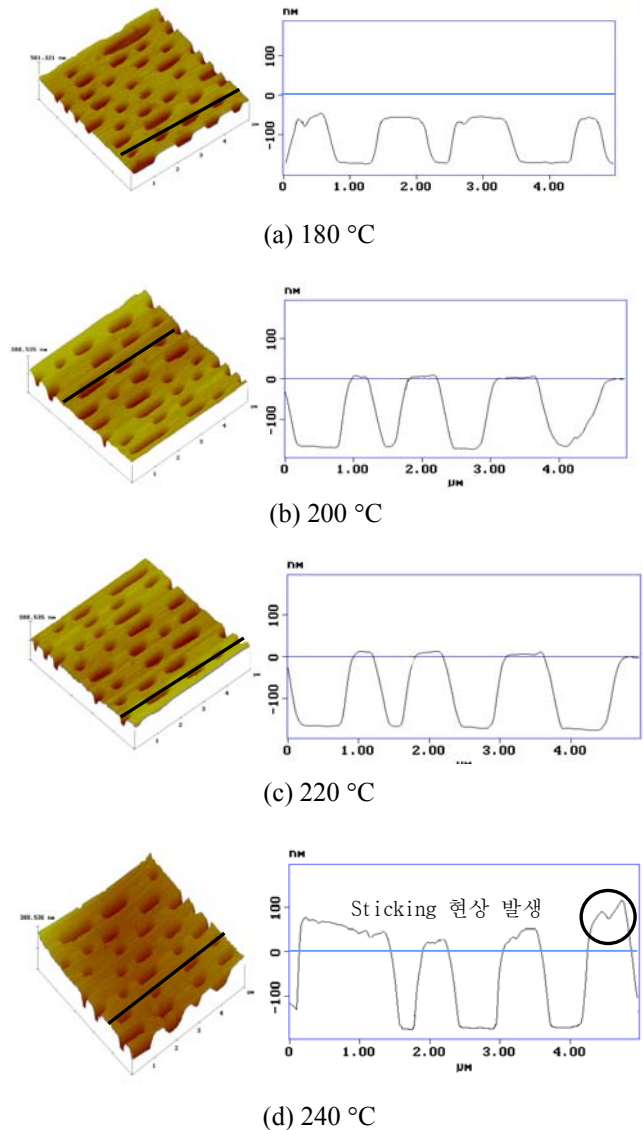


Fig. 9 The pit structure and the plastic substrate molded with various mold temperature ; AFM data in the left and pit profile in the right

심각하게 저하됨을 확인할 수 있다. AFM(Atomic Force Microscope)을 이용하여 성형 온도에 따른 나노 피트 구조의 전사 특성을 측정하였다. Fig. 8 과 Fig. 9 는 스탬퍼와 성형 온도에 따른 플라스틱 기판의 AFM 데이터 와 프로파일을 보여주고 있다. Fig. 9 에서 성형 온도의 증가는 용융 폴리머의 유동성을 증가시키며 스탬퍼의 전사성을 향상시킴을 볼 수 있다. 하지만 PMMA 의 용융점인 220 °C 부근일 때, 전사성이 향상되었으나, 용융점 이상의 성형 온도에서는 플라스틱 기판의 나노패턴이 스탬퍼에 들러붙는 현상(sticking)이 발생하였다. 이러한 접촉현상은 피트부의 수십나노이상의 깊이 오차를 발생시키는 치명적인 문제가 될 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는, sub-micrometer 크기의 패턴복제에 있어서 스탬퍼의 이형 특성 분석을 위한 방법론을 제시하였다. 실제 스탬퍼와 용융 폴리머 간의 이형 특성을 분석하기 위해, 실제 성형 공정과 동일한 온도 조건에서 스탬퍼와 용융 폴리머간의 접촉각 및 금형 온도 이력을 분석하였고, 최고 금형 온도와 동일한 성형 온도 조건에서 sub 마이크로 크기의 패턴을 지닌 스탬퍼를 이용한 미세 압축성형을 수행한 뒤, 성형 된 플라스틱 기판의 표면 특성을 분석하였다. 스탬퍼의 온도를 증가시키면 스탬퍼와 폴리머간의 접촉각은 꾸준히 감소하는 경향을 보이나, 이 후 냉각과정에서는 접촉각의 변화가 없음을 보여 주었다. 스탬퍼의 최고 금형 온도가 높아질수록 스탬퍼와 폴리머 수지 간 wettability 가 증가하는 경향을 보였으며, 최고 금형온도가 폴리머의 용융점 이상일 때 wettability 가 급격히 증가함을 알 수 있었다. 또한, 압축성형 공정을 통하여 성형 온도의 증가에 따라, 스탬퍼와 용융 폴리머 간의 wettability 증가에 의해 스탬퍼의 이형 특성 및 나노 패턴의 표면 특성이 저하되는 상관 관계를 확립할 수 있었다.

본 연구의 실험 결과를 응용하여, 스탬퍼의 전사성 및 이형 특성을 동시에 향상시킬 수 있는 성형 공정 개선에 관한 연구 및 고온 조건에서 스탬퍼에 대한 용융 폴리머의 이형 특성 향상을 위한

non-wettability 표면 재료 개발에 관한 연구가 진행되고 있다.

후 기

본 연구는 21 세기 프론티어연구개발사업인 나노메카트로닉스기술개발사업단의 연구비 지원(M1-02-KN-01-0001-02-K14-01-006-1-0)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) J.Y. Kim, S.W. Suh, and K.C. Park, 2000, "High Density Optical Disk System adopting 0.3mm-thick Plastic Substrate and a Blue Laser Diode", Satellite ISOM 2000, pp.52-53.
- (2) K. Seong, S. Moon and S. Kang, January. 2001, "An optimum design of replication process to improve optical and geometrical properties in DVD-RAM substrates", Micro- & Nanosystems and Information Storage and Processing Systems, Vol. 3, pp. 169-176.
- (3) K. Seong, S. Moon, H. Kim and S. Kang, 2000, "A design methodology to replicate the sub-micron land-groove structure in DVD-RAM substrates by injection-compression molding", International Mechanical Engineering Congress and Exposition(IMECE), Orelnado, U.S.A., pp. 1063-1069
- (4) Da-Yung Wang, Ko-Wei Weng, Chi-Lung Chang and Wei-Yu Ho, November 1999, "Synthesis of Cr₃C₂ coatings for tribological applications,"Surface and Coatings Technology, Vol 120-121, pp 622-628.
- (5) K. Grundke, P. Uhlmann, T. Gietzelt, B. Redlich and H. -J. Jacobasch, September 1996, "Studies on the wetting behaviour of polymer melts on solid surfaces using the Wilhelmy balance method,"Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol 116, Issues 1-2, pp 93-104, 16.
- (6) M. Wulf, S. Michel, K. Grundke, O. I. del Rio, D. Y. Kwok and A. W. Neuman, February 1999, " Simultaneous Determination of Surface Tension and Density of Polymer Melts Using Axisymmetric Drop Shape Analysis," Journal of Colloid and Interface Scienc, Vol 210, Issue 1, 1 pp 172-181.