

핫엠보싱 공정에서 PMMA 의 마이크로/나노 레올로지 특성

김병희* · 김광순** · 반준호** · 신재구** · 김현영*

Micro/Nano Rheological Characteristics of PMMA in Hot Embossing Process

B. H. Kim, K. S. Kim, J. H. Ban, J. K. Shin and H. Y. Kim

Abstract

The hot embossing process as a method for the fabrication of polymer is becoming increasingly important because of its simple process, low cost, high replication fidelity and relatively high throughput. In this paper, we carried out experimental studies and numerical simulations in order to understand the viscous flow of polymer film during hot embossing process. As the initial step of quantitating the hot embossing process, simple parametric studies for the embossing conditions have been carried out using high resolution masters which patterned by DRIE process. Under different embossing times and pressures, the viscous flow of PMMA films into micro/nano cavities has been investigated. Also, the viscous flow during the hot embossing process has been simulated by the continuum based FDM analysis considering micro/nano effect, such as surface tension and contact angle.

Key Words : Hot embossing(핫엠보싱), PMMA(polymethylmethacrylate), Micro/nano rheology, Viscosity(점성), Contact angle(접촉각), ASS(auxiliary sinking structure, 보조함몰구조), Throughput(재료처리량)

1. 서 론

대면적 나노 구조물(nanostructures)의 대량 생산을 위한 기술의 발전이 점진적으로 이루어지고 있다. 현재 100nm 이하의 구조물을 제조하는 방법에는 전자빔(e-beam), 이온빔(ion-beam), X-ray 리소그래피(lithographies)등과 같은 공정이 있다[1]. 그러나 이와 같은 공정들은 재료처리량이 적고 고가라는 한계를 지니고 있다. 기존의 광학 리소그래피 또한 빛의 회절로 인해 대략 100nm 라는 분해능의 한계를 가진다. 이와 같은 한계를 극복하기 위해 Chou의 공동연구자들에 의해 처음으로 핫 엠보싱 리소

그래피(hot embossing lithography)가 제안되었다[2]. 이 공정은 레지스트 폴리머(resist polymer)를 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)이상으로 가열하여 몰드 형성 후, 이를 압축하여 폴리머를 변형시키는 방법[3]으로 마스터(master)와 열가소성 폴리머와의 열적·기계적 물성의 차이를 이용한다[4]. 핫엠보싱은 10nm 이하의 분해능을 가지며 재현성도 뛰어나고 재료처리량도 크며 매우 경제적이다. 그러나 구조물이 점점 작아지고 복잡해지고 있기 때문에 불완전충진(non-fill), 불연속(discontinuity), 스트레치(stretch)등 많은 문제점이 나타나게 되었다. 이와 같은 문제점을 근본적으

* 강원대학교 기계·메카트로닉스공학부

** 강원대학교 기계·메카트로닉스공학과 대학원

로 해결하기 위해서는 성형과정에서 폴리머의 유동 특성을 파악할 필요가 있다.

본 연구에서는 폴리머의 마이크로/나노 유동 특성을 파악하기 위하여 핫엠보싱 공정에 대한 기초 시험을 수행하였고 매크로(macro) 스케일의 유한차분법을 이용하여 유동해석을 수행하였다. 성형해석에는 연속체 기반의 상용 FDM 해석 프로그램인 FLOW-3D를 사용하였다.

2. 기초 성형 시험

2.1 PMMA의 물성 측정

핫엠보싱 공정에서 PMMA의 나노 유동 특성을 이해하기 위해서는 재료의 온도에 따른 점도와 접촉각을 알아야 한다. 본 연구에서는 마이크로/나노 패턴 성형 실험 및 해석을 위한 PMMA의 온도에 따른 점도와 접촉각 측정 실험을 수행하였다. 현재 용융된 폴리머의 점도는 쉽게 구할 수 있으나 Gel 상태의 폴리머에 대한 데이터는 전무한 상태이다. Fig. 1은 Mold-Flow에서 제공된 PMMA의 점도 데이터이다.

온도의 변화에 따른 PMMA의 접촉각을 측정하기 위하여 Fig. 2와 같이 광학현미경과 핫플레이트를 이용하여 접촉각 측정장치를 구성하였다. Fig. 3은 이를 이용하여 측정한 온도에 따른 PMMA의 접촉각 결과이다. PMMA는 저온의 경우에는 Gel 상태의 거동을 보이지만 온도가 증가함에 따라 유동성이 증가하여 점성유체의 특성을 가지게 되며 니켈표면의 소수성 특성에 따라 100° 이상의 높은 접촉각을 보이게 된다. 한편 온도가 계속 증가하면 니켈표면의 퍼짐성(wetability)이 증가하여 접촉각은 점점 감소하게 된다.

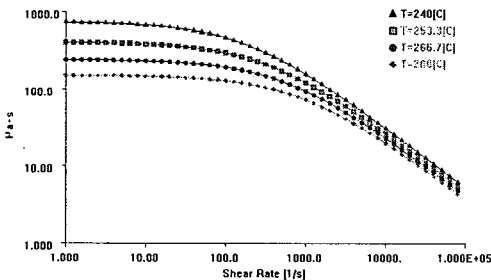


Fig. 1 The diagram of viscosity vs shear rate relationship by temperature

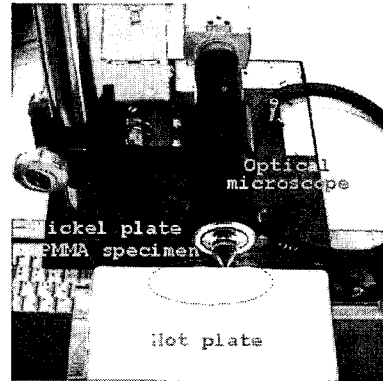


Fig. 2 The measuring equipment of contact angle

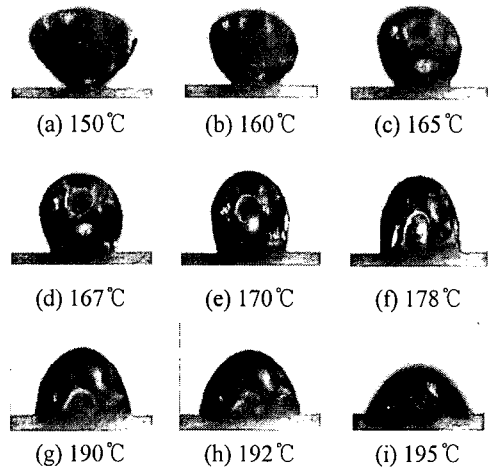


Fig. 3 The PMMA's contact angle at various temperature

2.2 엠보싱 공정

패턴 폭 100 μm 트랜치와 400 nm DVD 니켈 스템플을 이용하여 성형시험을 수행하였다. 일반적인 핫엠보싱 공정에서는 PMMA를 기판(substrate)에 스핀 코팅(spin coating)하여 사용하지만 본 시험에서는 판재의 PMMA를 사용하여 시험을 수행하였다.

Fig. 4는 핫엠보싱 공정의 개략도이다. 전체적인 시험공정은 PMMA 필름을 유리전이온도 이상으로 가열하고 압축시킨 후 일정 시간이 경과하면 온도를 유리전이온도 이하로 냉각시켜 마스터를 디몰드 하는 순서로 수행하였다.

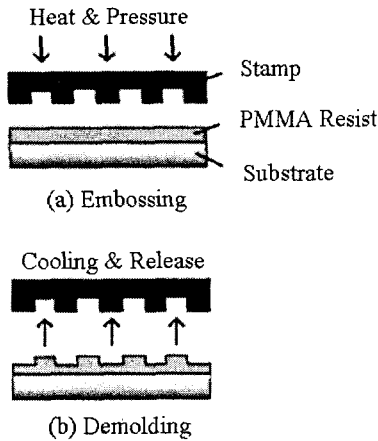


Fig. 4 Schematic representation of hot embossing

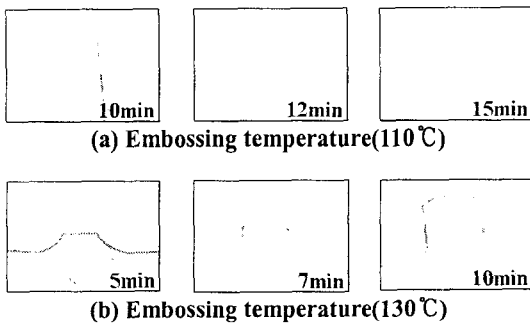


Fig. 5 Optical microscope images of microstructure formed by 100 μm trench stamp at low temperature

2.3 마이크로 패턴의 저온 성형특성

마이크로 패턴의 저온성형 시 폴리머의 거동을 파악하기 위하여 패턴 폭 100 μm 트랜치를 설계하여 스탬프를 제작한 후 40bar의 동일한 압력하에서 110~130 $^{\circ}\text{C}$ 사이의 온도조건으로 비교 시험을 수행하였다.

Fig. 5와 같이 저온성형에서 PMMA는 고무(rubber)처럼 거동하는 것을 확인하였다. 일반적인 고온성형에서의 폴리머의 충진은 공동(cavity)의 벽면을 따라 충진이 시작되는데 저온성형 시에는 접촉시의 반경을 유지하면서 충진이 시작되는 것을 시험을 통해 관찰하였다. 즉, 고온의 경우에는 점성유체의 유동특성을 보이고 저온의 경우에는 점탄성 거동을 보이는 것으로 판단된다.

Temp. (deg)	Process time (min)			
	5	10	15	30
110	X	X		
130				
160				
190				

Fig. 6 SEM images of PMMA's nanostructure formed by DVD nickel stamp

2.4 공정변수에 따른 나노 성형특성

나노 패턴의 공정변수에 따른 성형특성을 파악하기 위하여 선폭 400 nm의 DVD 니켈 스탬프를 이용하여 시험을 수행하였다. 성형 시 온도, 압력, 시간을 공정변수로 하여 그 특성을 파악하였다.

Fig. 6은 성형시험 결과를 SEM으로 측정한 이미지이다. 40bar의 동일한 압력에서 시험을 수행한 결과 온도가 증가함에 따라 성형 시간은 줄어들며 저온에서의 성형을 위해서는 긴 성형 시간이 필요하다는 것을 확인했다. 특히 유리전이 온도 전후에서의 성형을 위해서는 높은 압력을 필요로 하며 30분 정도의 긴 공정시간이 소 요된다.

3. 성형 해석

현재까지는 마이크로/나노 단위에서 완벽히 검증된 해석 사례가 보고된바 없기 때문에 해석의 정확성을 논하기는 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 나노 패턴 성형 공정의 해석적 접근을 수행하기 위한 방법으로 FDM(finite difference method)을 이용하였다. 프로그램은 상용유동해석 소프트웨어인 FLOW-3D를 사용하였다. 해석 내용은 PMMA의 성형온도에 따른 유동 특성, 패턴 형상 변화에 따른 성형 특성, ASS(auxiliary sinking structure : 보조함몰구조)에 의한 성형 특성에 대한 것이다.

3.1 해석 조건

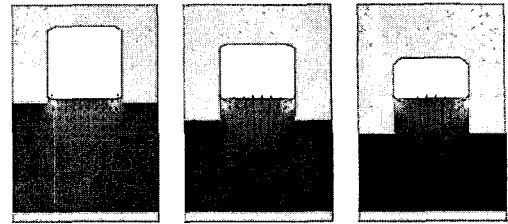
해석모델은 스탬프와 PMMA, 기판(substrate)으로 이루어져있으며, 스탬프와 기판은 강체로 처리하였다. PMMA 는 해석 모델에 따라 150℃에서 200℃ 사이의 온도가 사용되었으며, 그에 따른 접촉각(contact angle)은 실제 실험에서 측정된 각 온도에서의 값이 사용되었다. 모든 해석 모델에서 공동(cavity)의 종횡비는 1:1 로 하였으며 성형이 이루어지는 동안에 PMMA 의 온도변화는 해석에서 고려하지 않았다. 유체적인 특성으로 점성(viscous flow), 비압축성(incompressible flow), 층류(laminar flow) 조건을 사용하였다. 사용단위는 mm, g, sec 이다.

3.2 PMMA 의 성형온도에 따른 유동 특성

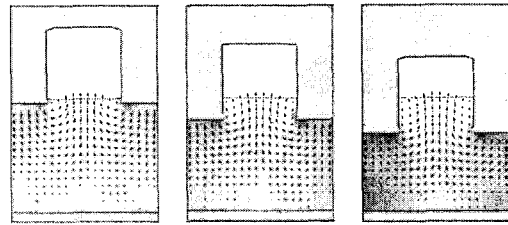
각각의 성형 온도에 따라 공동 내부에 채워지는 PMMA 의 마이크로 유동 양상을 비교하였다. 해석모델은 폭 100 μm , 높이 100 μm 의 트랜치 형상을 사용하였고 Fig. 7 에 온도에 따른 그 해석 결과를 나타내었다. Fig. 7 (a)에서와 같이 고온에서는 PMMA 의 퍼짐성이 증가하게 되어 표면장력이 커지기 때문에 공동 내벽 쪽에 작은 접촉각을 유지하며 전체적인 상승을 하는 반면 Fig. 7 (b), (c)와 같은 경우에는 PMMA 와 니켈표면 사이의 퍼짐성이 감소하여 마운드형태로 충전이 일어나는 것을 볼 수 있었다. 따라서 폴리머의 경우 마이크로 고온 성형에서는 Fig. 7 (a)와 같은 유동양상이 나타나게 되고, 상대적으로 낮은 온도에서는 Fig. 7 (c)와 같은 유동특성을 보이게 될 것이다.

3.3 A.S.S.의 적용에 따른 성형 특성

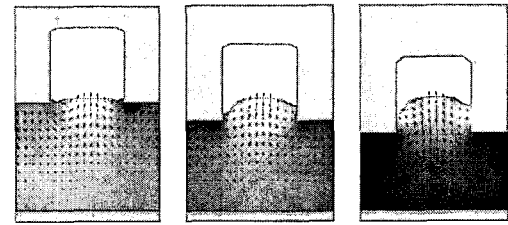
A.S.S.의 적용여부에 따른 성형 특성을 파악하기 위하여 해석을 수행하였다. 모델은 왼쪽 면을 기준으로 좌우대칭이고 폭 5 μm , 높이 5 μm 의 공동 5 개가 각 모델에 적용되었으며 공동 사이의 간격은 15 μm 로 동일하다. Fig. 8 은 A.S.S.의 적용여부에 따른 해석결과이다. A.S.S.가 적용된 Fig. 8 (b), (c) 모델에서는 A.S.S.와 인접한 부분의 피치(pitch) 크기(W)가 전체 압력분포에 어떠한 영향을 미치는지 비교하였다. PMMA 의 두께는 7.5 μm 이며 ASS 의 크기는 50 μm 이다. A.S.S.가



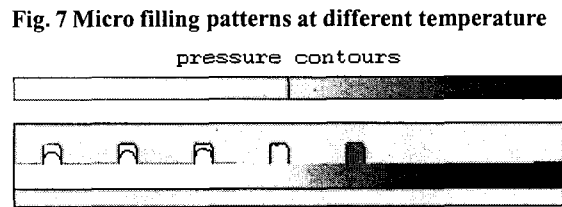
(a) Temperature=190~200℃ (contact angle=45°)



(b) Temperature=175~180℃ (contact angle=90°)



(c) Temperature=150~160℃ (contact angle=135°)



(a) Without A.S.S.



(b) With A.S.S. , w=12.5 μm



(c) With A.S.S. , w=22.5 μm

Fig. 8 Influence of A.S.S. (auxiliary sinking structure) in flow pattern

없는 Fig. 8 (a)의 경우에는 충전이 밖에서 안으로 순차적으로 일어나는 것을 볼 수 있다. 이는 성형이 이루어지는 동안 패턴 사이의 내부 스퀴즈 (squeeze) 압력이 패턴이 없는 부분의 외부 스퀴즈 압력에 의해 상쇄 됨으로써 압력 불균형이 발생하기 때문으로 보인다. 이를 해결하기 위해 A.S.S. 를 적용한 Fig. 8 (b), (c) 모델의 해석을 수행하였다. 이 경우 Fig. 8 (a) 모델보다 압력분포가 균일함을 볼 수 있고, 패턴 마지막 부분 피치의 크기(W)를 변화시켜, 보다 균형적인 압력 분포가 되도록 할 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 고른 내부 스퀴즈 압력을 유지시켜 주기 위해서는 패턴과 A.S.S. 사이에 적당한 크기의 피치(W)를 설계 시 고려해 주어야 할 것이다.

3.4 패턴 형상 변화에 따른 성형 특성

패턴 크기는 100nm 로 동일하고, 피치의 크기가 100nm 와 200nm 인 두 가지 모델로 패턴 형상을 변화시켜 압력과 잔류두께(residual thickness)가 어떠한 관계를 보이는지 관찰하였다. Fig. 9 는 패턴피치에 따른 그 해석결과이고 Fig. 10 은 그에 따른 압력과 잔류두께의 관계를 그래프로 나타낸 것이다. 성형 전 PMMA 의 두께는 100nm 이다. Fig. 10 의 그래프에서 보여지듯이 모든 공동 안에 PMMA 가 충전되는 순간을 기점으로 잔류두께는 크게 변하지 않고 압력은 급격히 상승하게 되는 것을 볼 수 있다. 이 결과로부터 성형에 필요한 최소 압력 및 PMMA 의 잔류두께를 예측할 수 있다.

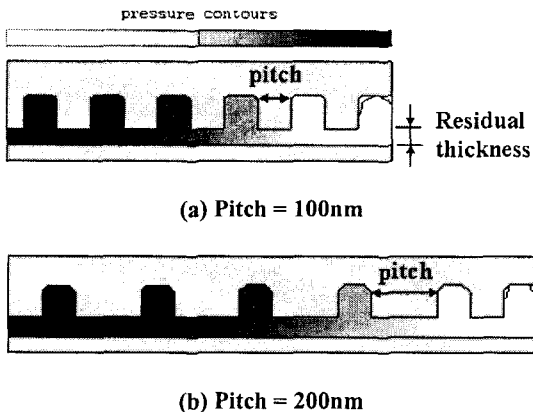


Fig. 9 Flow patterns by changing the pitch size

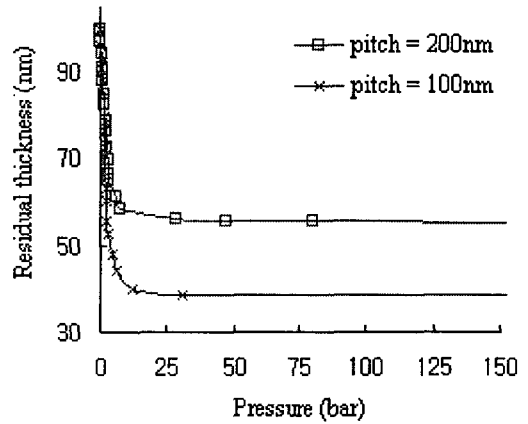


Fig. 10 Comparison of residual thickness by changing pitch size

4. 결론

핫엠보싱 시 공정조건에 따른 마이크로/나노 레올로지 특성을 관찰하였다. 기초성형 시험으로 PMMA 의 점도와 접촉각에 대한 물성치를 추출 하였으며 시험적인 방법으로 저온에서의 마이크로 성형특성과 공정변수 변화에 따른 나노 패턴 성형특성을 파악하였다. 또한, 시험을 통하여 얻은 접촉각 데이터를 해석에 직접 적용하여 온도에 따른 성형 특성을 알아 보았고 A.S.S. 유무에 따라 동시충진(simultaneous filling)과 순차충진(sequential filling)이 발생하는 것을 확인 하였다. 그리고 해석을 통하여 공정에 필요한 최소 압력과 잔류두께를 대략적으로 예측해 보았다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 21C프론티어 사업 중 한국기계연구원이 주관하고 있는 나노메카트로닉스 기술개발 사업의 세부과제인 “나노패턴 성형 공정기술”의 위탁과제 수행결과의 일부로 세부과제 주관기관인 연세대학교의 도움에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- (1) L.Piroux, J.M.George, J.F.Despres, C.Leroy, E.Ferain, R.Legras, K.Ounadjela, A.Fert, 1994,

- "Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires", Applied Physics Letters, vol.65, issue19, pp. 2484-2486
- (2) Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, Preston J. Renstrom, 1995, "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers", Applied Physics Letters, vol.67, p. 3114
- (3) Yoshihiko Hirai, Masaki Fujiwara, Takahiro Okuno and Yoshio Tanaka, 2001, "Study of the resist deformation in nanoimprint lithography", Journal of Vacuum Science and Technology B, vol.19, issue6, pp. 2811-2815
- (4) H.Schift, R.W.Jaszewski, C.David and J.Gobrecht, 1999, "Nanostructuring of polymers and fabrication of interdigitated electrodes by Hot Embossing Lithography", Microelectronic Engineering, vol.46, pp. 121-124