

열가소성 폴리머 필름의 트라이볼로지 특성에 대한 온도의 영향

김광섭[†] · 허정철* · 김경웅*[‡]

한국기계연구원 나노융합기계연구본부
*한국과학기술원 기계항공시스템학부

Effects of Temperature on the Tribological Characteristics of Thermoplastic Polymer Film

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

Nano-Mechanical Systems Research Division, Korea Institute of Machinery & Materials(KIMM), Korea
*School of Mechanical, Aerospace & Systems Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology(KAIST), Korea

(Received April 30, 2009; Revised June 10, 2009; Accepted June 27, 2009)

Abstract – Friction tests were carried out in order to investigate the effects of temperature on the friction and wear behaviors between a PMMA film and a fused silica lens using a microtribometer. The friction forces on the PMMA film were measured under atmospheric condition as the temperature of the film was increased from 300 K to 443 K. The contact area between the film and the lens was observed. The tribological characteristics of the film were significantly changed as the temperature increased. The changes were discussed with the change of the film state from glassy to viscous flow. In addition, the results showed that the friction behavior can be varied with the thermal history of the PMMA film. Residual solvent in the PMMA film could emerge to the PMMA surface due to an additional heating and the solvent on the film surface decreased the friction force.

Key words – friction(마찰), wear(마모), thermoplastic polymer film(열가소성 폴리머 필름), thermal history(온도 이력), microtribometer(마이크로트라이보미터)

1. 서 론

폴리머 필름은 가공성 및 생체적합성이 뛰어나고, 다양한 기계적 물성을 갖기 때문에 최근 마이크로 및 나노 제조(micro/nano fabrication) 공정에서 구조용 및 기능성 재료로 폭넓게 이용되고 있다. 폴리머 필름을 이용한 대표적인 마이크로/나노 제조 공정으로 나노임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography, NIL) 공정을 들 수 있다[1]. 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(methyl methacrylate) (PMMA)와 같은 열가소성 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. NIL 공정은 다른 공정에 비해 쉽고, 빠르고, 경제적으로 미소 구조물을 제작할 수 있다는 장점이 있다. 이 방법을 통해 마이크로미터 크기의 패턴뿐만 아니라 10 nm 이하의 패턴도 제작되었으며[2], 여러 가지

[†]주저자 : kskim08@kimm.re.kr

[‡]책임저자 : taeho@kaist.ac.kr

전기적, 광학적 구조물들이 제작되고 있다[3-6].

하지만 NIL 공정은 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[7] 심할 경우 몰드의 패턴도 손상될 수 있다[8]. 또한 패턴의 세장비(aspect ratio)가 증가할수록 접촉면적이 증가하기 때문에, 마찰 및 점착으로 인한 결함이 증가할 수 있다[9].

점착 및 마찰로 인한 문제점을 해결하기 위해 지금까지 수행된 연구들은 대부분 몰드의 표면에너지를 낮추기 위한 점착방지막의 개발[10-12] 및 이의 코팅 방법의 개발[13,14], 그리고 개발된 점착방지막의 성능 평가[15-17]에 주로 초점이 맞춰져 있었다. 또한 점착방지막이 필요 없는 표면에너지가 낮은 몰드의 개발에 관한 연구도 수행되었다[18]. 최근 Bio-MEMS 및 microfluidics 분야에서 폴리머 필름의 사용이 급증함에 따라 PMMA 등의 폴리머 필름에 대해 다양한 환경조건에서의 마이크로/나노트라이볼로지 특성에 관한 연구가 활발히 진행되었다[19-21]. 또한 몇몇 폴리머 필름에 대해 마이크로/나노 트라이볼로지 특성에 대한 온도의 영향이 조사되었으며, 이를 통해 폴리머 필름의 T_g 부근에서 점착력 및 마찰력이 증가한다고 보고되었다[22,23]. 하지만 NIL 공정 조건과 같이 가혹한 온도 조건에서의 열가소성 폴리머 필름의 트라이볼로지 특성에 대한 근본적인 연구는 여전히 미미한 실정이다.

NIL 공정 중에 폴리머 필름은 T_g 이상의 고온으로 가열되었다가 냉각되며, 몰드와 고압으로 접촉하게 된다. 폴리머 필름의 물리적, 기계적 특성은 온도에 따라 크게 달라지며[24], NIL 공정에서 주로 사용되는 PMMA 필름과 같은 열가소성 폴리머 필름의 경우에는 필름의 제조 공정, 즉 사용 용매, 온도 및 온도 이력 등에 따라 트라이볼로지 특성이 달라질 수 있다고 보고되고 있다[25,26]. 그러므로 NIL에서 몰드와 폴리머 필름 사이에서 발생하는 트라이볼로지 현상을 이해하기 위해서는 NIL 공정 조건하에서의 몰드와 폴리머 필름 사이의 트라이볼로지 특성을 조사하는 것이 필요하다. 최근에 NIL 공정 조건하에서 열가소성 폴리머 필름의 나노 점착 및 마찰 거동에 대한 온도의 영향[27] 및 마이크로 점착 거동에 대한 온도의 영향이 조사되었다[28]. 본 연

구에서는 마이크로트라이보미터를 이용하여 열가소성 폴리머 필름의 마이크로 마찰 거동에 대한 온도의 영향을 조사하였다. 접촉하는 재료는 NIL공정에서 주로 사용되는 몰드 및 폴리머 재료를 고려하여 용융실리카(fused silica)와 PMMA 필름으로 선정하였다. 구면의 용융실리카 렌즈와 평평한 PMMA 필름이 접촉하게 되며, 접촉반경이 수십 μm 인 접촉면이 형성되었다. 상온 대기압 환경에서 PMMA 필름을 T_g 이상의 온도까지 가열시켜가며 각각의 온도 조건에서 마찰력을 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) 분말을 anisole (No. 123226, Sigma-Aldrich)에 녹여 10% PMMA 용액을 준비하였다. 이 용액을 piranha 용액으로 클리닝한 Si 기판에 3000 rpm으로 30초 동안 스핀코팅 한 후, 용매를 제거하기 위해 413 K의 핫플레이트에서 2분간 베이킹(baking) 하여 PMMA 필름을 제작하였다. 일반적인 NIL 공정에서 PMMA 필름은 위의 베이킹 조건과 같이 유리전이온도보다 약간 높은 온도에서 2~3분 정도 베이킹된다. 폴리머 필름의 트라이볼로지 거동에 대한 온도 이력의 영향을 알아보기 위해 위의 조건으로 제작된 PMMA 필름을 추가적으로 433 K의 대류 오븐에서 24시간 동안 베이킹을 수행한 시편도 제작하였다. 본 논문에서는 413 K에서 2분간 베이킹을 수행하여 제작된 PMMA 필름을 Sample 1, 433 K에서 24시간 동안 추가로 베이킹을 수행하여 제작된 PMMA 필름을 Sample 2라 각각 명명한다. PMMA가 코팅된 Si 기판을 잘라 단면을 SEM(scanning electron microscope)으로 관찰한 결과 PMMA 필름의 두께는 약 1 μm 이었다.

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 렌즈에 묻은 이물질 제거를 위해 아세톤을 적신 솜으로 렌즈표면을 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 N_2 가스로 불어주어 표면을

Table 1. Physical properties of materials

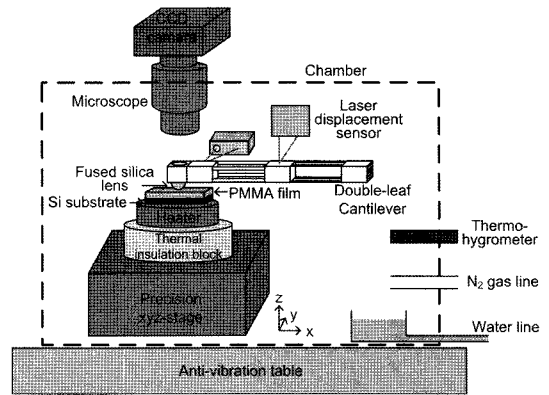
Material	Property	
AmorphousSiO ₂ ^a (UV grade)	Density(g/cm ³)	2.2
	Young's modulus(GPa)	73
	Poisson's ratio	0.17
PMMA ^b	Structure	
	Molecular weight(g/mol)	540,000
	Glass-transition temperature, T _g (K)	396
	Young's modulus(GPa)	5.0
	Hardness(GPa)	0.41
	Poisson's ratio	0.34-0.40
	Film thickness(μm)	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.[29], ^b ref.[30], ^c ref.[31]

건조시켰다. 이와 같은 렌즈의 세척은 클린룸(Class1000)에서 진행되었다. 각 재료의 물성은 Table 1에 정리되어 있다.

2-2. 실험 장치

마찰 실험을 위해 마이크로트라이보미터(microtribometer)를 설계 및 제작하였다. Fig. 1은 실험장치의 개략도이며, 실험장치는 문헌[28]에 자세히 설명되어 있다. 마찰력을 측정하기 위해 double-leaf 형태의 캔틸레버를 사용하였다. 캔틸레버의 한쪽 끝은 챔버 내에 고정되고, 다른 한쪽 끝에는 PMMA 필름과 접촉하는 용융 실리카 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 놓여지게 된다. Z축 스테이지를 이용하여 PMMA 필름을 +z축 방향으로 이동시키면 PMMA 필름은 렌즈와 접촉하게 되고, 캔틸레버는 +z축 방향으로 변형되며 PMMA 필름에 하중(load)을 가하게 된다. 하중이 가해진 상태에서 y축 스테이지를

**Fig. 1. Schematics of experimental apparatus.**

+y축 방향으로 이동시켜 렌즈와 PMMA 필름을 마찰시킨다. 이때 마찰력으로 인해 캔틸레버는 +y축 방향으로 변형하게 된다. 캔틸레버의 변형량은 y축 및 z축 방향으로 설치되어 있는 레이저 변위 센서를 이용하여 측정하였고, 이를 통해 캔틸레버에 작용하는 y축 및 z축 방향의 힘을 측정하였다.

히터 중심에 구멍을 가공하고 k-형 열전대를 설치하여 PMMA 시편의 뒷면, 즉 PMMA 필름이 코팅된 Si 기판의 온도를 측정하였다. 챔버 내에 온습도계(thermo-hygrometer)를 설치하여 챔버 내의 온도와 습도를 측정하였다. 챔버 내로 N₂ gas와 물을 적절히 주입하여 챔버의 습도를 실험 조건에 알맞게 조절하였다. 또한 캔틸레버 위에 고정되어 있는 현미경과 디지털 CCD 카메라를 통해 실험 중에 렌즈나 PMMA 필름의 표면 및 두 재료의 접촉면을 관찰하였으며, 촬영된 이미지는 동영상 파일로 컴퓨터에 저장되고, 추후 이미지 분석에 사용되었다.

2-3. 실험 방법

마찰 실험은 Fig. 2(a)와 같이 렌즈를 이용하여 PMMA 필름에 하중을 가한 후, 상대 운동시키는 방법으로 수행된다. 그림에서 화살표의 방향은 PMMA 필름에 대한 용융실리카 렌즈의 상대 이동 방향을 나타낸다. 마찰 실험으로부터 얻어지는 시간에 대한 하중 및 마찰력의 변화는 Fig. 2(b)와 같다. Y축 스테이지가 이동하는 동안 측정된 하중 및 마찰력의 평균값을 각각의 실험에 대한 하중 및 마찰력이라 하였고, 마찰계수는 마찰력을 하중으로 나눈 값으로 정의하였다.

마찰 실험은 고온 실험과 상온 실험으로 나뉜다. PMMA 필름의 온도를 변화시켜가며 수행한 마찰 실험

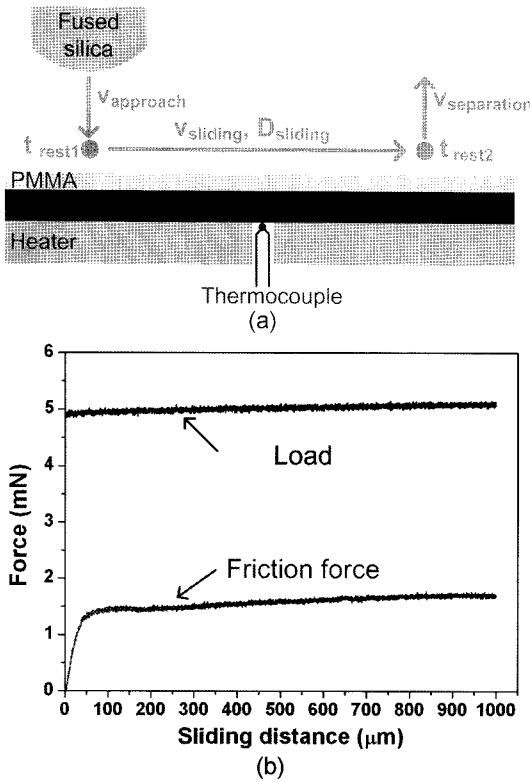


Fig. 2. Procedure (a) and a result (b) of the friction experiment.

험을 고온 실험, 상온에서 하중을 변화시켜가며 수행한 마찰 실험을 상온 실험이라 각각 명명한다. PMMA 필름의 마찰 및 마모 거동에 대한 온도의 영향을 알아보기 위해 수행한 고온 실험에서는 PMMA 시편의 온도를 300 K부터 443 K까지 20 K씩 증가시키며 각각의 온도에서 마찰력을 측정하였다. PMMA 시편을 약 5분에 걸쳐 가열하여 시편의 온도를 증가시킨 후, 약 3분간 일정한 온도로 유지시킨 다음 마찰 실험을 수행하였다. 상온 실험은 동일한 시편에 대해 고온 실험 전과 후에 하중을 40 mN까지 증가시켜가며 마찰력을 측정하는 실험으로서 온도 이력이 PMMA 필름의 마찰 및 마모 거동에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험이다. 모든 실험은 동일한 조건에서 2회 이상 수행되었으며, 각각의 실험은 PMMA 필름 표면의 서로 다른 위치에서 수행되었다. 또한 Sample 1과 Sample 2에 대해 가열 및 냉각 조건은 동일하게 하였다. 실험 중에 챔버 내의 온도는 301 ± 3 K, 상대습도는 $40 \pm 5\%$ 로 유지되었다. 마찰 실험 조건은 Table 2에 정리되어 있다.

Table 2. Experimental conditions for friction tests

	High-temperature experiment	Room-temperature experiment
Load(mN)	5	5~40
Temperature of Si substrate(K)	300~443	300
Approach velocity, v_{approach} (mm/s)		20
Rest time 1, $t_{\text{rest}1}$ (s)		5
Sliding velocity, v_{sliding} ($\mu\text{m/s}$)		10
Sliding distance, D_{sliding} (μm)		1000
Rest time 2, $t_{\text{rest}2}$ (s)		5
Separation velocity, $v_{\text{separation}}$ ($\mu\text{m/s}$)		20
Temperature and relative humidity in the chamber	301 ± 3 K, $40 \pm 5\%$	

3. 실험 결과

Fig. 3은 고온 실험의 각각의 온도 조건에서 미끄럼 거리에 대한 마찰력의 변화를 보여준다. 모든 마찰 실험에서 하중은 5 mN, 미끄럼 거리는 1000 μm , 마찰 속도는 10 $\mu\text{m/s}$ 로 일정하게 하였다. 재질은 동일하지만 베이킹 조건이 서로 다른 Sample 1과 Sample 2는 상이한 마찰 거동을 보였다. Fig. 3(a)는 Sample 1에 대한 결과이다. 대부분의 온도 조건에서 렌즈는 실험 초기부터 필름 위를 미끄러지기 시작하며, 마찰력은 미끄럼 거리가 100 μm 될 때까지 꾸준히 증가하였다. 그 이후의 미끄럼 거리에서는 마찰력은 거의 일정한 값을 유지하였다. 미끄럼 초기에 렌즈와 필름 사이의 상대적인 미끄럼이 연속적으로 발생하여 최대정지마찰력은 뚜렷이 나타나지 않았다. 온도가 증가함에 따라 마찰력은 대체적으로 증가하였다. 383 K과 403 K의 온도 조건에서는 미끄럼 거리가 각각 550 μm , 780 μm 부근에서 마찰력의 급격한 감소가 관찰되었다. 383 K의 경우, 마찰력은 급격히 감소한 이후 낮은 수준으로 유지되었지만, 403 K의 경우에는 마찰력이 급격히 감소한 이후에 다시 서서히 증가하였다. Sample 2의 경우에는 Fig. 3(b)에 나타난 것처럼 Sample 1과는 다른 마찰 거동을 보였다. 301 K에서는 비교적 큰 마찰력이 발생했지만 343 K에서는 감소하였다. 363 K에서 마찰력은 다시 증가하였고, 스틱-슬립 현상과 같이 마

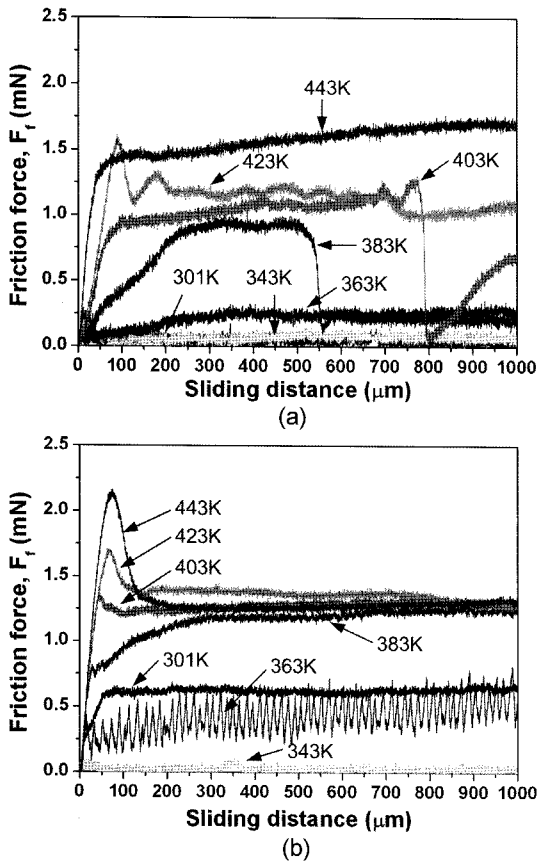


Fig. 3. Friction forces according to temperature for (a) the PMMA film baked at 413 K for 2 minutes and (b) the PMMA film baked at 433 K for 24 hours.

찰력의 주기적인 변동이 발생하였다. 그 이후 온도가 증가함에 따라 미끄럼 초기에 발생하는 마찰력의 최대 값은 크게 증가하지만, 미끄럼 거리가 200 μm 이상에서는 마찰력이 거의 일정하게 유지되었으며, 온도의 영향은 작은 것으로 나타났다. Sample 2의 경우에는 대부분의 온도 조건에서 미끄럼 초기의 마찰력 증가율은 유사하게 나타났다. 온도에 따른 마찰 특성의 변화 및 베이킹 조건에 따른 마찰 특성의 차이는 동일한 베이킹 조건으로 제작된 다른 여러 시편에 대해서도 동일하게 관찰되었다.

Fig. 4는 각각의 Sample에 대한 온도에 따른 마찰 계수의 변화를 보여준다. 베이킹 조건에 따라 온도에 따른 마찰 계수의 변화가 확연히 달라짐을 알 수 있다. Sample 1의 경우, 온도가 증가함에 따라 마찰력은 연속적으로 증가하며, 그 증가율 또한 증가하였다. 이에 반해 Sample 2는 상온에서는 비교적 큰 마찰 계수가

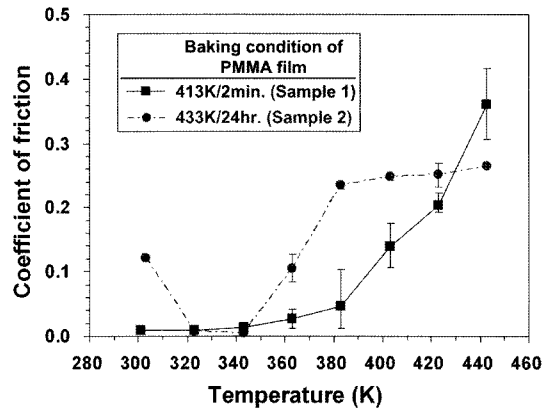


Fig. 4. Coefficient of friction with respect to temperature for the PMMA film baked at 413 K for 2 minutes (■) and the PMMA film baked at 433 K for 24 hours (●).

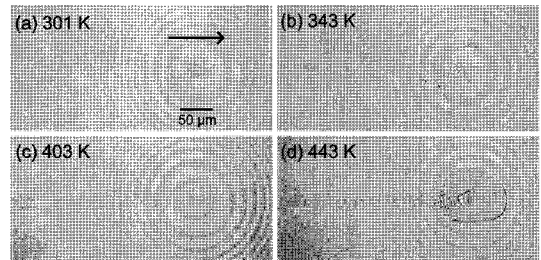


Fig. 5. Microscope images of contact area at the end of sliding for the PMMA film baked at 413 K for 2 minutes according to temperature.

측정되고, 온도가 증가함에 따라 323 K과 343 K에서 크게 감소하였다가 다시 급격히 증가하였다. 하지만 383 K 이상의 온도에서는 마찰 계수의 증가율이 크게 감소하여, 온도 증가에 대한 마찰 계수의 증가량은 매우 작았다.

Fig. 5는 Sample 1에 대한 마찰 실험 중에 관찰된 온도에 따른 접촉면의 사진을 보여준다. Fig. 5(a)의 화살표는 렌즈의 상대 운동 방향을 나타낸다. 사진은 미끄럼 마찰이 끝난 직후, 즉 마찰 거리가 1000 μm 일 때 촬영한 것이다. 301 K과 343 K에서는 접촉면의 크기가 작아 접촉면을 명확히 관찰할 수 없었다. 하지만 마찰로 인해 PMMA 필름 표면이 간헐적으로 뜯겨져 생성된 마모 입자가 렌즈와 필름 사이의 계면에서 관찰되었다. 363 K 이상의 온도에서는 이러한 마모 현상은 사라지고, 온도가 증가함에 따라 접촉면적이 증가하여 403 K에서는 Fig. 5(c)에서 보여지는 것과 같이 큰 접촉면적이 형성되었다. 또한 필름 표면에 필름의 변형으로 인한 마찰 트랙이 선명하게 관찰되었다. 443 K에서는 접촉면적이 더욱 증가하였으며, 접촉면 주

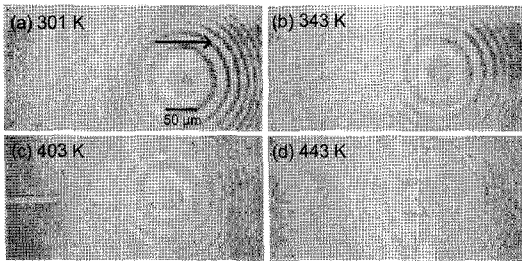


Fig. 6. Microscope images of contact area at the end of sliding for the PMMA film baked at 433 K for 24 hours according to temperature.

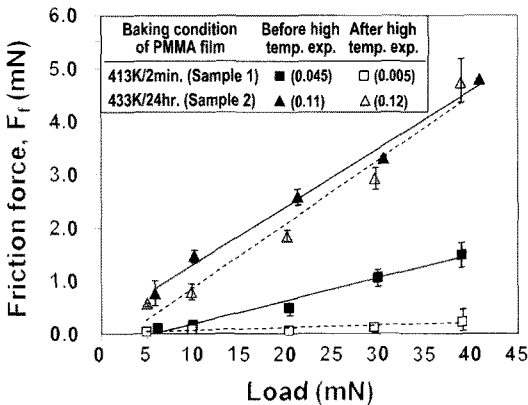


Fig. 7. Friction force with respect to load for the PMMA film baked at 413 K for 2 minutes and the PMMA film baked at 433 K for 24 hours at room temperature before and after the high-temperature experiment.

변에 필름의 이동 방향으로 fingering 불안정성과 같은 물결 무늬의 접촉면이 형성되었다. 또한 접촉면 내부에 공동(cavity)과 같이 두 재료가 접촉하지 않은 영역이 발생하였으며, 마찰로 인해 필름 표면에 미끄럼 방향의 수직 방향으로 빗살 모양의 변형이 관찰되었다.

Fig. 6은 Sample 2에 대한 온도에 따른 접촉면의 변화를 보여준다. Sample 1과는 달리, 343 K까지도 마모는 발생하지 않았으며, 렌즈와 필름 사이에서 마모 입자는 관찰되지 않았다. 그 이상의 온도에서는 온도가 증가함에 따라 접촉면이 증가하여 Fig. 6(c)에서 보여지는 것과 접촉면적이 뚜렷이 관찰되었지만 그 크기는 Sample 1에 비해 매우 작았다. 443 K에서는 접촉면적이 크게 증가하였으며, Sample 1과 유사하게 필름의 이동 방향으로 물결 무늬의 접촉면이 형성되었다.

Fig. 7은 고온 실험 전후에 실시한 상온 실험결과를 보여준다. 베이킹 조건에 따라 하중에 대한 마찰력의 변화율이 크게 차이가 남을 알 수 있다. 또한 Sample

1의 경우, 고온 실험 전에는 하중에 대한 마찰력의 변화율이 0.045이지만, 고온 실험 이후에는 0.005로 크게 감소하였다. 이에 반해 Sample 2의 경우에는 고온 실험 전에 마찰력의 변화율이 0.11으로 Sample 1에 비해 상대적으로 컸으며, 고온 실험 후에도 Sample 1에서 관찰되었던 마찰력 변화율의 감소는 발생하지 않았다. 즉, 베이킹 조건에 따라 고온 실험 전의 상온 마찰 특성 및 고온 실험 이후의 마찰 특성의 변화 경향도 다르게 나타났다.

4. 고찰

4-1. 온도 변화의 영향

온도가 증가함에 따라 용융실리카 렌즈에 대한 PMMA 필름의 트라이볼로지 특성은 크게 달라졌다. NIL공정에서 일반적으로 사용되는 베이킹 조건으로 제작된 Sample 1의 경우, 343 K 이하의 온도에서는 마찰 계수가 0.02 이하로 매우 작게 유지되며, 마모가 발생하여 필름과 렌즈 사이에 마모 입자가 관찰되었다. 하지만 363 K부터는 온도가 증가함에 따라 마찰 계수 및 접촉 면적이 증가하며, 마모는 사라지고 마찰로 인해 필름 표면에 변형이 발생하여 마찰 트랙이 선명하게 관찰되었다. 이러한 경향은 403 K까지 유지되었다. 383 K 과 403 K의 온도에서 나타난 마찰력의 급격한 감소는 마찰로 인해 렌즈의 앞쪽에 필름의 변형으로 인해 형성된 둔덕을 렌즈가 넘어갈 때 발생한 것으로 추정된다. 423 K과 443 K에서도 온도 증가에 따라 마찰 계수는 꾸준히 증가하며, 접촉면적은 크게 증가하고, 필름의 미끄럼 방향으로 fingering 불안정성과 같은 물결 무늬의 접촉면이 관찰되었다. Fingering 불안정성은 밀도가 낮은 액체가 높은 액체를 밀어낼 때[32] 또는 액체가 고체 표면에서 퍼져나갈 때[33] 나타나는 불안정성(instability) 현상으로 최근 용융된 폴리머와 고체의 접촉 및 용융된 폴리머 사이의 접촉 등과 같은 여러 가지 접촉 시스템에서 관찰되고 있다[34,35].

Sample 1보다 더 높은 온도에서 충분한 시간동안 베이킹을 수행하여 제작된 Sample 2는 온도에 따른 트라이볼로지 특성의 변화가 Sample 1과는 다소 다르게 나타났다. Sample 2의 경우, 상온에서는 비교적 큰 마찰 계수가 측정되었으나, 323 K과 343 K에서는 Sample 1과 유사하게 매우 작은 마찰 계수가 측정되었다. 하지만 Sample 1의 경우에는 이 온도 범위에서 마모가 발생했지만, Sample 2의 경우에는 마모가 발생

하지 않았으며, 온도 증가에 따른 접촉면의 변화도 관찰되지 않았다. 하지만 363 K 부터 403 K에서는 온도가 증가함에 따라 마찰 계수가 급격히 증가하였으며, 마찰로 인해 발생한 필름 표면의 변형으로 마찰 트랙이 관찰되었다. 접촉면적은 온도 증가에 따라 증가하였지만, Sample 1의 경우에 비해 상대적으로 작았다. 423 K과 443 K에서는 접촉면적이 급격히 증가하였지만, 마찰 계수는 크게 증가하지 않았다. 이 온도 구간에서는 Sample 1과 유사하게 접촉면 주변에서 *fingering* 불안정성으로 보이는 물결 무늬의 접촉면이 형성되었지만, Sample 1과 같이 심각한 필름 표면의 변형은 발생하지 않았다.

실험 결과, Sample 1과 2는 모두 온도가 증가함에 따라 필름의 마찰 및 마모 특성이 확연히 달라지는 것을 확인하였으며, 이는 온도에 따른 필름 표면의 상태 변화와 밀접한 관계가 있는 것으로 추정된다. PMMA의 T_g 가 396 K인 것을 감안하면, 필름 표면이 glassy 상태일 것으로 추정되는 상온부터 343 K까지의 온도 범위에서는 마찰 계수 및 마모 거동이 유사하게 나타났다. Sample 2의 경우, 이 온도 구간에서 접촉면에서는 큰 변화가 없지만, 상온에서의 마찰 계수가 가장 크게 나타났다. 이것의 원인으로 PMMA의 β -완화를 생각해 볼 수 있다[36]. 마찰 계수의 증가와 PMMA의 β -완화 사이의 상관 관계에 대해서는 좀더 자세한 연구가 필요하다. 그 이후 PMMA의 T_g 부근인 363 K 부터 403 K까지의 온도 구간에서는 온도가 증가함에 따라 마찰 계수 및 접촉면적이 급격히 증가하였으며, 마찰로 인한 필름 표면의 변형으로 마찰 후에 마찰 트랙이 뚜렷이 관찰되었다. 이러한 현상은 온도 증가에 따라 필름 표면이 점점 더 연해져서 발생한 것으로 생각되며, 이로부터 이 온도 구간에서 필름 표면은 *rubbery* 상태로 추정된다. 423 K 이상의 온도에서는 접촉면 주변에서 *fingering* 불안정성과 유사한 물결 무늬의 접촉면이 형성되었으며, 이로부터 이 온도 구간에서는 필름이 더욱 연해져 필름의 상태가 *viscous flow* 상태로 변화한 것으로 추정된다. 즉, 온도에 따른 PMMA 필름의 트라이볼로지 특성의 변화로부터 필름 표면의 상태를 추정해 보면, 343 K 이하의 온도에서는 glassy 상태, 363 K부터 403 K까지는 *rubbery* 상태, 423 K 이상의 온도에서는 *viscous flow* 상태로 변화하는 것으로 생각된다. 참고로, 이러한 온도 영역의 구분은 필름의 온도 측정 방법에 따라 수 K의 오차가 발생할 수 있다. 본 실험에서는 필름이 코팅된 Si 기판의 뒷면에

서 k-형 열전대를 이용하여 측정된 온도를 기준으로 결과를 고찰하였다.

온도에 따른 마찰 및 마모 특성의 변화뿐만 아니라 필름의 베이킹 조건에 따라서도 마찰 및 마모 특성이 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다. 즉, 베이킹 조건이 서로 다른 Sample 1과 Sample 2는 온도 변화에 따른 마찰 및 마모 특성이 다르게 나타났다. 이러한 차이는 베이킹 조건에 따라 필름 내부에 남아 있는 잔류 용매의 양이 다르기 때문에 발생한 현상으로 생각되며, 이에 대해서는 다음 절에서 자세히 논의하겠다.

4.2. 잔류 용매의 영향

폴리머 필름을 기판에 코팅하기 위해 일반적으로 사용되는 방법은 액상의 폴리머 용액을 기판에 스프인코팅한 후, 용매를 제거하기 위해 베이킹 공정을 수행하는 것이다. 이때 용매의 종류 및 베이킹 조건에 따라 베이킹 공정을 수행한 후에도 용매가 모두 증발하지 않고 일정량이 필름 내부에 남아 있을 수 있다. PMMA를 용해시키기 위한 용매로서 *anisole*을 사용하였다. Table 2에 기재된 바와 같이, *anisole*의 끓는점은 427 K이다. 따라서 *anisole*의 끓는점보다 낮은 413 K에서 2분간 베이킹을 수행한 Sample 1의 경우엔 필름 내부에 비교적 많은 양의 *anisole*이 남아 있을 것으로 생각되며, 이외는 반대로 *anisole*의 끓는점보다 높은 433 K에서 충분히 오랜 시간동안(24시간) 베이킹을 수행한 Sample 2의 경우에는 상대적으로 매우 적은 양의 *anisole*이 필름 내부에 존재하게 될 것이다. 따라서 베이킹 조건 즉, 온도 이력이 다른 Sample 1과 Sample 2는 각각의 필름 내부에 존재하는 잔류 용매의 양이 다르기 때문에 트라이볼로지 특성이 다르게 나타난 것으로 생각된다.

실제로 Sample 1의 경우, 443 K까지 가열해가며 고온 마찰 실험을 수행한 후, 다시 샘플을 서서히 냉각하는 과정에서 렌즈와 필름 사이에 액체가 존재하는 것으로 확인되었다. Fig. 8은 필름을 냉각하는 과정 중에 423 K~433 K 사이의 온도에서 관찰한 렌즈 표면의 사진을 보여준다. Sample 1의 경우, Fig. 8(a)에서 보여지는 것과 같이 렌즈와 필름 사이의 거리를 가까이 하면 어느 순간 계면에 액체가 응집되는 것을 볼 수 있다. 반면에, Sample 2의 경우 그러한 액체는 발견되지 않았다(Fig. 8(b)). 관찰된 액체는 PMMA를 용해시키기 위해 사용된 *anisole*인 것으로 추정된다. 즉, Sample 1의 경우, 고온 실험 중에 시편에 가해진 추가적인 가열로 인해 필름 내부에 남아있던 *anisole*이

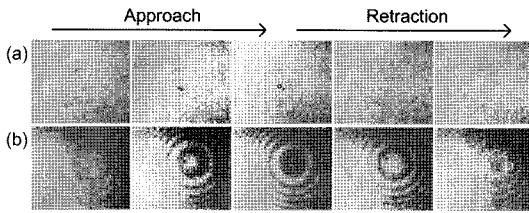


Fig. 8. Microscope images of the lens surface when the polymer film was approached and withdrew during cooling process: (a) the PMMA film baked at 413 K for 2 minutes and (b) the PMMA film baked at 433 K for 24 hours.

표면으로 드러나온 것으로 생각된다. 만약 이 액체가 접촉점 주변의 급격한 온도 변화로 인해 공기 중의 수증기가 응축되어 발생한 것이라면 베이킹 조건에 상관없이 두 Sample에서 공히 관찰되어야 한다. 하지만 Sample 2에서는 이러한 액체가 전혀 관찰되지 않았으며, 각 Sample의 냉각 속도는 약 4 K/min으로 충분히 서서히 냉각시켰기 때문에 Sample 1의 경우에 관찰된 액체는 수증기가 응축되어 생성된 것으로 생각되지 않는다.

표면에 존재하게 된 anisole은 윤활제 역할을 하여 마찰력을 감소시키는 것으로 나타났다. Fig. 7에서 보여지는 것과 같이 액체가 관찰된 Sample 1의 경우, 고온 실험 후에 고온 실험 전보다 마찰력이 크게 감소하였다. 하지만 잔류 용매가 거의 없을 것이라 추정되는 Sample 2의 경우에는 냉각 중에 계면에서 액체가 관찰되지 않았으며, 고온 실험 후에도 Sample 1에서 관찰된 것과 같은 마찰력의 감소는 발생하지 않았다.

Sample 1과 2는 고온 실험 전에 마찰력의 크기가 큰 차이를 보이는데, 이것의 원인에도 잔류 용매가 어느 정도 관여하고 있을 것이라 생각된다. 필름 내부에 존재하는 잔류 용매는 필름의 기계적, 열적 특성에 영향을 미칠 수 있음이 보고되었으며[26,36], 필름의 트라이볼로지 특성에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[25]. 따라서 베이킹 조건이 다른 Sample 1과 2는 같은 재질이지만 서로 다른 온도 이력을 갖게 되고, 이로 인해 필름 내부에 존재하는 잔류용매의 양이 달라지게 된다. 그 결과 필름의 표면 및 기계적 특성이 변화하여 두 PMMA 필름은 고온 및 상온 마찰 실험에서 다른 트라이볼로지 특성을 보이는 것으로 생각된다.

지금까지의 결과를 종합해 보면, PMMA 필름의 온도 및 온도 이력에 따라 필름의 트라이볼로지 특성이 변화할 수 있으며, 특히 필름 내부에 잔류 용매가 존

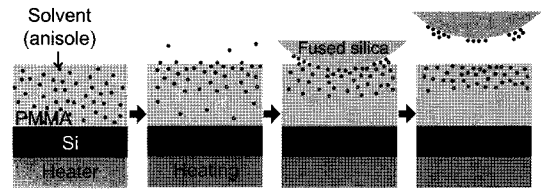


Fig. 9. Schematics of the migration of anisole molecule due to heating.

재할 경우, 잔류 용매의 양 및 잔류 용매의 표면 존재 여부에 따라 필름의 마찰 및 마모 거동이 달라질 수 있는 것으로 확인되었다. 또한 표면에 존재하는 잔류 용매는 마찰력을 감소시키는 역할을 하는 것으로 나타났다. 이러한 잔류 용매의 영향은 점착 거동에서도 유사하게 나타나는 것으로 보고 되었다[28]. 따라서 실제 NIL 공정 및 폴리머 필름을 코팅제로 사용하는 공정의 경우에는 의도적으로 필름 내부에 용매를 잔존하게 하여, 이 잔류 용매를 공정 중에 표면으로 흘러나오게 하여 자가윤활제로 사용함으로써 필름과 접촉하는 재료와 필름 사이의 점착력 및 마찰력을 감소시킬 수 있을 거라 기대된다.

5. 결 론

열가소성 폴리머 필름인 PMMA 필름에 대해 온도에 따른 트라이볼로지 특성을 조사하였으며, 이로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) PMMA 필름의 마찰 및 마모 거동은 필름의 온도 변화로 인한 필름 표면의 상태 변화뿐만 아니라 필름의 온도 이력(history)에 의해서도 크게 달라진다.
- (2) 343 K 이하의 온도에서 PMMA 필름 표면은 glassy 상태로 마찰 및 마모 거동은 온도 변화에 따라 크게 변하지 않는다.
- (3) PMMA의 T_g 부근인 363 K부터 403 K까지 PMMA 필름은 rubbery 상태이며, 온도가 증가함에 따라 접촉 면적 및 마찰력이 급격히 증가하며, 마찰로 인해 필름 표면에 마찰 트랙이 형성된다.
- (4) 423 K 이상의 온도에서 PMMA 필름은 viscous flow 상태이며, 접촉면 주변에 물결 무늬의 fingering이 관찰되고, 마찰력은 꾸준히 증가하나 베이킹 조건에 따라 증가율은 다르게 나타난다.
- (5) 상대적으로 많은 양의 잔류용매가 존재하는 PMMA 필름은 추가적인 가열로 인해 잔류용매가 필름 표면에 드러나올 수 있으며, 표면에 존재하게 된

잔류용매는 마찰력을 감소시키는 역할을 한다.

후 기

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

참고 문헌

- Chou, S.Y., Krauss, P.R., and Renstrom, P.J., "Nanoimprint Lithography", *J. of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 14, No. 6, pp. 4129-4133, 1996.
- 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.
- 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.
- Chao, C. and Guo, L.J., "Polymer Microring Resonators Fabricated by Nanoimprint Technique", *J. of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 20, No. 6, pp. 2862-2866, 2002.
- Arakcheeva, E.M., Tanklevskaya, E.M., Nesterov, S.I., Maksimov, M.V., Gurevich, S.A., Seekamp, J., and 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.
- 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.
- Hirai, Y., Yoshida, S., and Takagi, N., "Defect Analysis in Thermal Nanoimprint Lithography", *J. of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 21, No. 6, pp. 2765-2770, 2003.
- 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 J. of Applied Physics Part I*, Vol. 42, pp. 3863-3866, 2003.
- 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.
- 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.
- 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", *J. of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 18, No. 6, pp. 3572-3577, 2000.
- 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.
- 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.
- Schift, 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.
- 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", *J. of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 22, No. 6, pp. 3233-3241, 2004.
- Park, S. G., Schiff, H., Padeste, C., Schnyder, B., Kötz, R., and Gobrecht, Jens., "Anti-adhesive Layers on Nickel Stamps for Nanoimprint Lithography", *Microelectronic Engineering*, Vol. 73-74, pp. 196-201, 2004.
- Kim, K.S., Kang, J.H., Choi, D.G., and Kim, K.W., "Effects of the Anti-sticking Layer Derived from (1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) Trichlorosilane on Adhesion Between the Mold and Thermoplastic Polymer Film in Thermal Nanoimprint Lithography", *Tribology International*, submitted, 2009.
- 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.
- 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.
- 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.
21. Bhushan, B. and Burton, Z., “Adhesion and Friction Properties of Polymers in Microfluidic Devices”, *Nanotechnology*, Vol. 16, pp. 467-478, 2005.
 22. 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.
 23. 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.
 24. Pocius, A.V.: Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction, Hanser/Cardner Publications, Inc., New York 1997.
 25. Briscoe, B.J. and Thomas, P.S., “Structure-property Relationships in Thin Solid Poly(methyl methacrylate) Boundary Films”, *Tribology Transactions*, Vol. 38, pp. 382-388, 1995.
 26. Briscoe, B.J., Akram, A., Adams, M.J., Johnson, S.A., and Gorman, D.M., “The Influence of Solvent Quality on the Mechanical Properties of Thin Cast Isotactic Poly(methyl methacrylate) Coatings”, *J. of Materials Science*, Vol. 37, pp. 4929-4936, 2002.
 27. 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.
 28. Kim, K.S, Heo, J.C., and Kim, K.W., “Effect of Temperature on the Micro-scale Adhesion Behavior of Thermoplastic Polymer Film”, *J. of the KSTLE*, Vol. 25, No. 2, pp. 86-95, 2009.
 29. Callister, W.D., Material science and engineering: an introduction, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000, pp. 791-796.
 30. Wei, G., Bhushan, B., Ferrell, N., and Hansford, D., “Microfabrication and Nanomechanical Characterization of Polymer Microelectromechanical System for Biological Applications”, *J. of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 23, No. 4, pp. 811-819, 2005.
 31. Sigma-Aldrich homepage, www.sigma-aldrich.com
 32. 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.
 33. 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.
 34. Mary, P., Chateauminois, A., and Fretigny, C., “Deformation of Elastic Coatings in Adhesive Contacts with Spherical Probes”, *J. of Physics D: Applied Physics*, Vol. 39, pp. 3665-3673, 2006.
 35. 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.
 36. 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 J. of Adhesion and Adhesives*, Vol. 17, No. 3, pp. 197-201, 1997.