

미소접촉인쇄 공정용 철형 PDMS 스탬프 제작을 위한 Pyrex 7740 glass 표면의 연성영역 나노패터닝

김현일* · 윤성원* · 강충길**

Ductile-Regime Nanopatterning on Pyrex 7740 Glass Surface and Its Application to the Fabrication of Positive-tone PDMS Stamp for Microcontact Printing (μ CP)

H. I. Kim, S. W. Youn and C. G. Kang

Abstract

Stamps for microcontact processing are fabricated by casting elastomer such as PDMS on a master with a negative of the desired pattern. After curing, the PDMS stamp is peeled away from the master and exposed to a solution of ink and then dried. Transfer of the ink from the PDMS stamp to the substrate occurs during a brief contact between stamp and substrate. Generally, negative-tone masters, which are used for making positive-tone PDMS stamps, are fabricated by using photolithographic technique. The shortcomings of photolithography are a relative high-cost process and require extensive processing time and heavy capital investment to build and maintain the fabrication facilities. The goal of this study is to fabricate a negative-tone master by using Nano-indenter based patterning technique. Various sizes of V-grooves and U-groove were fabricated by using the combination of nanoscratch and HF isotropic etching technique. An achieved negative-tone structure was used as a master in the PDMS replica molding process to fabricate a positive-tone PDMS stamp.

Key Words : Nanoscratch, Pyrex 7740 glass, PDMS, Replica molding, Micro contact printing

1. 서 론

미소접촉인쇄(micro contact molding, μ CP)은 철형 스탬프를 이용하여 나노/마이크로 패턴을 복제하는 기술이다 (Fig. 1)⁽¹⁾. 단층잉크에 적셔진 PDMS 스탬프는 패턴을 인쇄하는데 사용되고, 표면에 형성된 잉크패턴 이어지는 식각공정에서 금속 기층을 보호하는 역할을 한다. μ CP 공정에서는 스탬프와 기층 표면의 정합접촉이 매우 중요하기 때문에 표면에 요철 구조를 가지는 일래스토머 (폴리디메틸실록산, 폴리우레탄, 페놀포름알데히드

수지) 스탬프가 사용되고 있다. 이 중에서 폴리디메틸실록산 (PDMS)은 시편 표면과의 정합 접촉성, 낮은 계면자유에너지와 화학적 불활성을 가지는 표면, 균질성 및 등방성 등의 특징으로 인하여 극 미세 패턴과 구조물을 만드는 데 널리 쓰이고 있다. 미세접촉인쇄에 사용되는 스탬프는 크게 마이크로 패턴 전사를 위한 소프트스탬프와 나노패턴 전사 (>50 nm)를 위한 하드스탬프로 나눌 수 있는데, 두 경우 모두 철형(positive tone) 패턴을 복제할 수 있는 요형(negative tone) 마스터가 필요하다. 일반적으로 마스터 제작을 위해서는 광리소그래피

* 부산대 정밀기계공학과

** 부산대 기계공학부

공정이 사용된다.

본 연구에서는 나노인텐터를 이용한 나노/마이크로 패터닝 기술^(2,3)과 복제몰딩 기술을 병용한 마스크리스 PDMS 스탬프 제작기술을 간략히 소개하고자 한다.

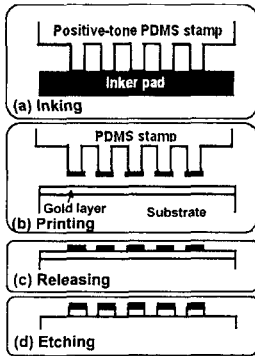


Fig. 1 principle of microcontact printing

2. 실험 및 장비

나노/마이크로 패터닝 실험에는 미국 MTS (Material Testing System)사에서 제작된 나노인텐터® XP 의 일정하중스크래치(CLS)옵션을 사용하였으며, 공구로는 팁 반경이 >40 nm 로 알려진 다이아몬드 Berkovich 팁을 사용하였다.

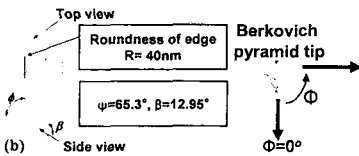


Fig. 2 Geometry of tool and meaning of symbol Φ

시편 표면의 관찰에는 PSIA 에서 제작된 AFM 장비인 XE-100 이 사용되었다. 초기세척 후 측정된 시편의 표면조도는 2-4 nm 였다. CLS, 식각실험 및 시편표면관찰은 정상적인 대기 환경(온도: 22-24°C, 상대습도 45-50 %) 하에서 이루어 졌다. 시편의 세척 및 식각 공정에는 초음파 세척기를 사용하였다. Berkovich 팁의 형상, 치수와 기호 Φ 의 의미는 Fig. 1 에 나타내었다. 스크래치 속도는 10 $\mu\text{m/s}$ 로 설정하였다. 포스트 프로파일 하중은 0.1 μN 으로 설정하였다.

2.1 Pyrex 7740 표면의 나노 패터닝

마스터 제작용 소재로는 5 mm 두께의 비정질 등방성의 Pyrex 7740 ($80.9\text{wt.}\% \text{SiO}_2\text{-}12.7\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2.3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}4.0\text{Na}_2\text{O}_3\text{-}0.04\text{K}_2\text{O}_3\text{-}0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$)를 사용하였다. Pyrex 7740 은 열팽창계수가 실리콘과 거의 같기 때문에, MEMS 분야에서는 실리콘 웨이퍼와의 본딩 소재로 널리 쓰이고 있다. 또한, 경취성 소재이기 때문에 연성-영역 나노 가공에 적합하다.⁽⁴⁾ 마이크로 U-groove 를 가공하는 경우에는 스크래치 된 시편을 5 wt. % HF 용액에서 20 분간 식각시켰다.

2.2 복제몰딩에 의한 PDMS 스탬프 제작

본 연구에서 PDMS 스탬프를 제작하기 위하여 사용한 복제몰딩 공정은 Fig. 3 과 같다. PDMS 내부의 기포 감소를 위해서 진공장비를 사용할 수 있으며, PDMS 의 가교반응(cross-linking)을 단축시키기 위하여 가열을 할 수도 있다.

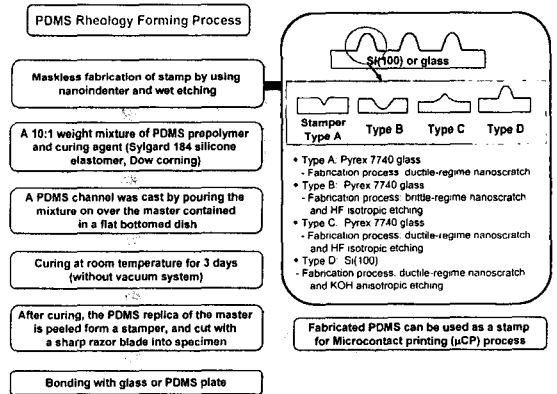


Fig. 3 PDMS replica molding process

3. 결과 및 토론

3.1 나노 V-groove 패턴 가공

Fig 4 는 수직하중(L_n)조건을 변화시키면서 가공한 후의 표면모습을 나타내고 있다 ($L_n=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 5, 10$ mN). 매우 깨끗한 가공표면과 싱크-인이 관찰되었다. 경취성 재료의 가공에서는 가공깊이가 나노스케일로 매우 낮은 경우에는 수직하중이 매우 큰 경우라도 균열이 발생하지 않는다. 반면에 절삭깊이가 큰 경우에는 스크래치면 양쪽에 측면균열이 발생되며, 절삭 깊이의 증가와 더불어 chip 발생량이 증대된다. 또한, 측면균열뿐만이 아니라 스크래치된 부분의 밑으로 발

생하는 Median 균열도 발생될 수 있다. 가공깊이의 감소에 따른 절삭기구의 취성모드에서 연성모드로의 전이는 가공영역에 있어서의 응력상태의 변화에 기인한다. 즉, 가공깊이가 깊은 경우 팁선단부 방향 하부의 인장응력이 지배적이 되어 가공방향의 전방하부에 크랙이 발생하기 쉽다. 또한, 가공깊이가 감소함과 더불어 가공선단부 상부의 전단응력이 지배적이 되어, 전단슬립이 발생한다. 가공깊이의 감소와 더불어 가공선단부 하에 생성되었던 인장모드의 균열이 전단모드로 전이된다.

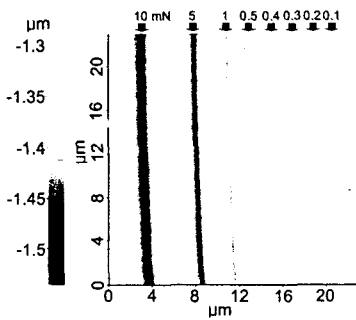


Fig. 4 Grooves machined under various normal load conditions

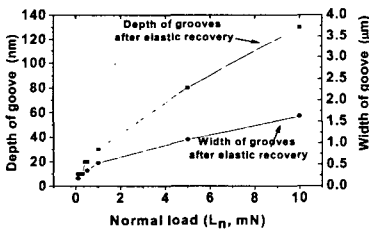


Fig. 5 Variation of the size and width of grooves with increasing normal load

수직하중에 따른 폭과 깊이변화를 정리하면 Fig. 5 와 같다. 그루브의 폭과 깊이는 수직하중의 감소와 더불어 감소하였다. 그러나, 0.1-0.4 mN 의 범위에서는 치수변화가 거의 없었는데, 이는 다이아몬드 팁과 시편표면과의 탄성접촉 현상이 원인으로 판단된다. 이러한 크기효과(Indentation size effect)는 나노인덴테이션 시험에서 압입깊이에 따른 경도 값의 변화로 조사될 수 있다. 따라서, 나노인덴테이션 실험을 통해 크기효과를 무시할 수 있는 임계 가공 깊이를 측정한다면, 유효 가공 가능 깊이를 예측할 수 있을 것이다. 또한, 다이아몬드 팁의 마모도 고려되어야 할 것이다.

Fig. 6 은 CLS 실험 중 실시간으로 측정된 마

스크래치 길이-압입깊이 곡선 및 마찰계수 곡선을 나타내고 있다. Fig. 6(a)로부터 탄성회복 후의 최종 가공깊이를 알 수 있는데 Fig. 6(a)를 이용하여 구한 탄성회복량 변화 곡선을 Fig. 7 에 나타내었다. 0.4 mN 이하의 수직하중조건에서는 탄성회복량이 급격히 증가하고 있음을 관찰할 수 있다.

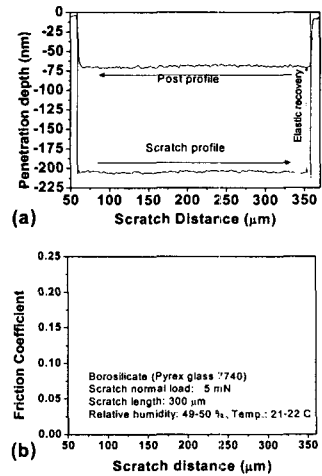


Fig. 6 Tribological characteristics of Pyrex 7740 glass surface with increasing scratch distance

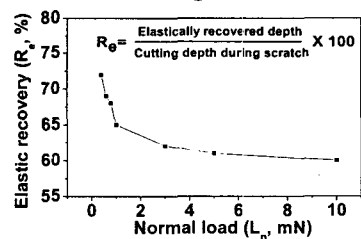


Fig. 7 The relationship between elastic recovery and normal load

3.2 마이크로 U-groove 가공

팁의 배향성(Φ)은 피 가공재의 변형거동뿐만 아니라 식각거동에도 큰 영향을 미친다. 예를 들면, $\Phi=45^\circ$ 인 경우는 $\Phi=0^\circ$ 에 비하여 변형에 대한 저항을 많이 받으므로 마찰계수 값이 상대적으로 크다. 또한, $\Phi=0^\circ$ 인 경우에는 탄소성변형에 의한 연성-영역 가공이 성립하는데 반해, $\Phi=45^\circ$ 인 경우에는 취성파괴에 의한 취성-영역가공이 성립한다. 또한, 저자들의 과거 연구에 따르면 H $\Phi=0^\circ$ 인 경우에는 HF 식각 후 가공된 부위가 솟아오르는 hillock 현상이 주로 관찰되는데 반해, $\Phi=45^\circ$ 인 경우에는 가공된 표면이 더 깊어지는 pitting 현상이 주로 관찰되었다. Fig. 8 은 $\Phi=45^\circ$ 조건에서 가공된

표면을 5 wt % HF 용액에서 20분간 식각 시킨 후의 표면 모습을 나타내고 있다. 이 결과는 취성-영역 가공과 등방성 식각 기술을 병용하여 U-groove를 제작할 수 있음을 나타낸다.

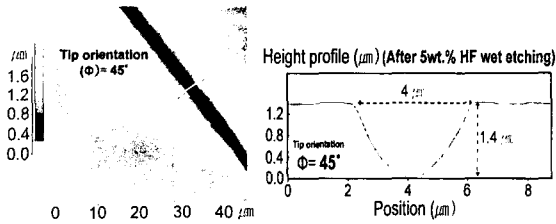


Fig. 8 Groove with $\Phi=45^\circ$ after 5 wt% HF wet etching for 20 min

3.3 PDMS 스템프 제작

나노스크래치에 의하여 제작된 매스터의 PDMS 스템프 제작으로의 응용가능성을 검토하였다. 각기 다른 크기의 수직하중 조건에서 나노스크래치에 의해 형성된 마이크로 그루브를 이용하여 (Fig. 8) 소프트 PDMS 스템퍼를 제작하였다.(Fig. 9)

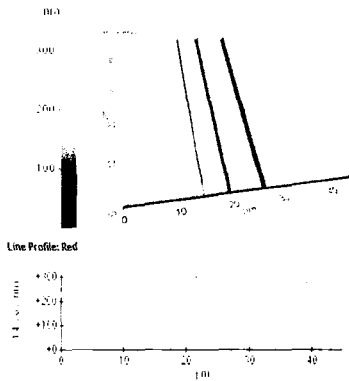


Fig. 8 Negative-tone Pyrex 7740 glass master

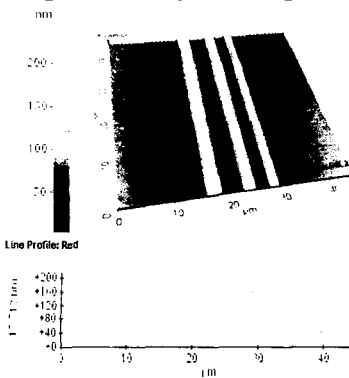


Fig. 9 Positive-tone PDMS stamp

복제된 PDMS 구조체의 높이는 매스터에 형성된 그루브의 깊이보다 다소 낮았다. PDMS의 낮은 wetability에 의해 발생하는 성형성 문제는 경화제와의 혼합비율을 바꾸거나 하드스탬프 제작공정을 이용함으로써 개선될 수 있을 것이다. 또한, 복제된 후의 PDMS 구조체 폭은 Pyrex 7740 glass의 것에 비해 오히려 컸는데, 이는 상온경화공정이 완료한 후에 약간의 완화(relaxation)현상이 발생하였음을 나타낸다.

4. 결론

본 연구에서는 나노스크래치와 복제물딩 기술을 병용하여 샘플 철형 PDMS 스템프를 제작하였다. 나노스크래치에 의하여 Pyrex 7740 glass 표면에 형성되는 그루브의 크기를 조절하기 위하여 수직하중 조건($L_n=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 5, 10$ mN)에 따른 그루브의 폭 및 깊이의 변화를 정량적으로 조사하였다. 0.1-0.4 mN의 수직하중조건에서는 수직하중의 감소와 함께 탄성회복량이 급격히 증가하였는데, 이는 다이아몬드 팁과 시편표면과의 탄성접촉 현상이 원인으로 판단된다. 서로 다른 수직하중 조건에서 제작된 마이크로 그루브를 복제물딩 공정용 매스터로 사용하여 크기가 다른 철형 PDMS 구조체를 제작하였다. 이 구조체들을 μ CP 용 스템프로 이용하기 위해서는 PDMS의 유동성, 접착, 수축, 내구성, 표면특성, 열적 화학적 변화현상 등을 고려한 연구가 추가적으로 이루어져야 할 것으로 판단된다.

후기

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구 되었음.(KRF-2003-041-D20042)

참고 문헌

- (1) 신영재, 조정대, 이응숙, 2003, 한국정밀공학회지, 20 권, 4 호, pp. 5~11.
- (2) 윤성원, 강충길, 2004, 한국소성가공학회지, 13 권, 4 호, pp. 326~333.
- (3) 윤성원, 강충길, 2004, 한국정밀공학회지, 21 권, 4 호, pp. 24~31.
- (4) Shapiro, K.Li., Li, J.C.M., 1998, Acta mater., Vol. 46, No. 15, pp. 5569~5578.