

UV 나노임프린트를 위한 UV 경화성 수지 개발 및 경화 특성 평가

이진우*(포항공대 대학원 기계공학과), 이승재(포항공대 대학원 기계공학과),
이응숙(한국기계연구원 지능형정밀기계연구부), 정준호(한국기계연구원 지능형정밀기계연구부),
조동우(포항공대 기계공학과),

Development of UV curable polymer and curing characteristics estimation for UV nanoimprint

J. W. Lee(Mechanical Eng. Dept., POSTECH), S. J. Lee(Mechanical Eng. Dept., POSTECH),
E. S. Lee(Research Department of Intelligent Precision Machine, KIMM), J. H. Jeong(Research Department of
Intelligent Precision Machine, KIMM), D. W. Cho(Mechanical Eng. Dept., POSTECH)

ABSTRACT

The UV nanoimprint technology uses the UV light as the energy source. Because the imprint process is carried out in room temperature and low pressure, this technology has its own merits compared to the thermal nanoimprint. However, in UV nanoimprint technology, a resin which has low viscosity is essential for the improvement of accuracy. In this research, a resin (named as IMS01) which has relatively low viscosity was developed. And a measurement system was developed in order to measure the degree of cure of the resin. The measurement system which is composed of FT-IR, UV light source and optical guide can measure the degree of cure in real time. From the experimental results, it was found that the IMS01 is cured more rapidly than existing resin (PAK01).

Key Words : UV nanoimprint(UV 나노임프린트), UV curable resin(UV 경화성 수지), Real time degree of cure measurement(실시간 경화도 측정)

1. 서론

나노테크놀러지는 현재 전세계적으로 주목 받고 있는 기술이며 이 기술에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 나노테크놀러지 중의 한 가지인 나노임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography)에 관한 연구도 활발하다. 나노임프린트 리소그래피 기술은 수 ~ 수십 나노 급의 선폭을 가지는 스탬프(stamp)를 전자빔 리소그래피(electron beam lithography)를 이용하여 제작한 후 스탬프에 형성된 패턴과 동일한 형상을 원하는 곳에 모사하는 기술이다. 이 기술의 장점은 기존의 반도체 노광 공정에서 빛의 회절 현상에 의해 필연적으로 발생하는 선폭의 한계를 해결할 수 있다. 또한 경제적으로 나노 구조물을 비교적 빠른 속도로 제작할 수 있다. 이러한 나

노임프린트 리소그래피 기술은 크게 열을 가하는 방식과 UV 경화성 수지를 이용한 방식이 있다^[1]. Fig. 1 은 네덜란드 Philips 연구소의 Haisma 등에 의하여 개발된 UV 나노임프린트의 개략도이다^[2].

한편 열을 가하는 나노임프린트 리소그래피 방식의 경우는 열 경화성 수지를 이용하여 고온 조건에서 스탬프를 고압으로 눌러 원래의 형상을 모사하며, UV 나노임프린트는 광경화 반응을 이용하여 수지를 경화 시켜 모사하는 차이점이 있다. UV 를 이용한 방식은 상온 저압에서 모사가 가능한 장점 때문에 최근에 여러 곳에서 연구가 활발히 진행되고 있다.

UV 나노임프린트 공정에서의 핵심은 나노 단위의 형상 정밀도를 가지는 스탬프를 정확하게 제작하는 것과 이러한 스탬프를 사용하여 패턴 형상을

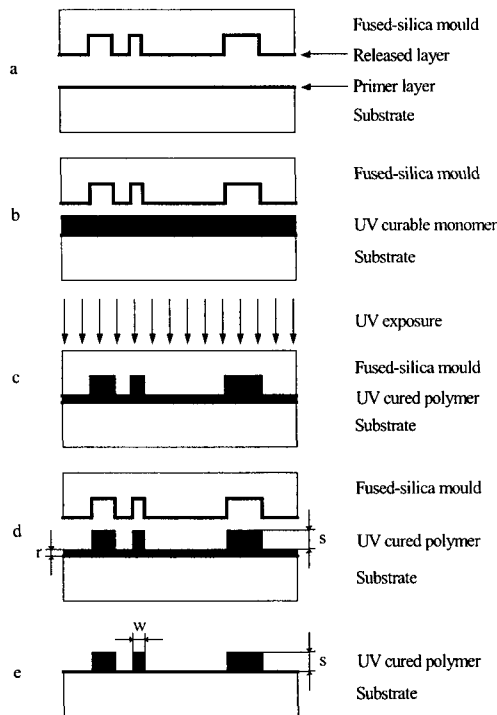


Fig. 1 Schematic of an UV nanoimprint process.

정확히 모사하는 것이다. 후자의 경우처럼 모사된 패턴이 원래의 형상을 잘 반영하기 위해서는 UV 조사에 의한 수지 경화 특성을 파악하는 것이 필수적이다.

따라서, 본 연구에서는 나노임프린트 공정에 적합한 UV 경화성 수지를 개발하였고 UV 조사에 의한 수지 경화 특성을 평가하였다.

2. UV 경화성 수지의 개발

UV 나노임프린트를 위해서는 UV 에 반응하는 수지가 필요하다. 현재 많이 사용되는 UV 경화성 수지의 경우 대부분 폐속 조형(rapid prototyping)을 위한 수지이다. 이러한 수지는 UV 에 대한 수지의 반응성이 높아 경화 속도가 빠른 장점이 있으나 대부분 수백 mPa·s 이상의 높은 점성을 가지고 있다.

또한, 이러한 수지가 스탬프 속으로 충전될 때 washburn equation^[3]에 의하여 수지 충전 속도는 점성에 반비례하게 된다. 그러므로 폐속 조형용 수지의 경우는 높은 점성 때문에 스탬프의 형상을 빠른 시간에 모사하는데 한계가 있다.

따라서 본 연구에서는 UV 파장 영역에서 빠른 경화 속도를 가지는 저점도의 수지인 IMS 01 을 개발하였다. 본 연구에서 개발한 수지의 성분은 다음과 같다. 모노머(monomer)로는 TPGDA (Tripropylene

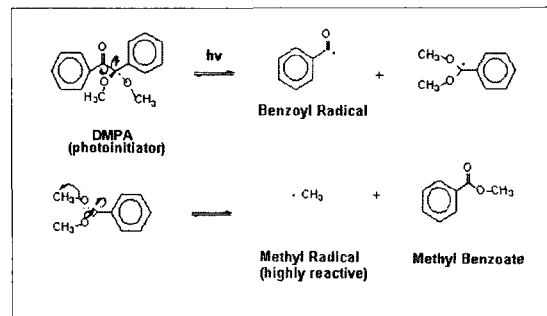


Fig. 2 The mechanism of photoinitiator free radical cleavage.

glycol diacrylate), TMPTA (Trimethylol propane triacrylate), NVP(N-vinyl-2-pyrrolidone)를 사용하였고, 광 개시제(photoinitiator)로는 DMPA(Dimethoxy phenyl acetophenone)를 사용하였다.

수지의 경화 반응을 살펴보면 다음과 같다. 교반된 수지에 UV 가 조사되면 UV 에너지가 DMPA 와 반응하여 자유기(free radical)을 생성하고 자유기는 모노머와 반응하여 수지 경화 반응을 일으킨다. 자유기는 Fig. 2 에서 보는 것과 같은 반응을 거쳐 생성된다.

일본에서 UV 나노임프린트 연구에서 사용된 적이 있는 PAK01 은 Toyo Gosei Co.에서 제조된 수지로서 일본 동경과학대학의 Taniguchi 로부터 성분표를 제공받아 제조하였다.

IMS01 는 PAK01 의 성분을 조절하여 경화 속도를 향상시킨 수지이다. 점도 측정계(Viscometer)를 이용하여 점성을 측정된 결과는 다음과 같다. PAK01 과 IMS01 의 점성이 26 °C 에서 8 mPa·s 로 측정되어 두 수지 모두 낮은 점성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

제조된 수지의 경화 여부를 파악하기 위하여 수지에 UV 를 조사하여 경화 현상을 확인하였다. 이때 사용된 UV 램프와 Ar ion laser 의 파장은 각각 290 ~ 450 nm 와 351.1 nm 이었다.

3. 경화도 측정 시스템의 구성

경화 특성을 정확히 분석하기 위해서는 경화도를 실시간으로 측정하는 것이 중요하다. 나노임프린트 공정에서 수지 경화에 필요한 최적의 UV 조사 시간을 찾는 것은 공정의 생산성 향상에 큰 영향을 준다. 또한 스탬프 내부에 충전된 수지는 UV 조사에 의한 경화가 진행됨에 따라 그 물성이 변하게 되므로 공정에 적합한 시간을 찾는 것이 중요하다. 또한, 수지에 UV 를 조사한 후 UV 조사를 중지한다 하더라도 수지 내부에서는 이와 관계 없이 경화가 계속 진행된다. 만약 경화도를 실시간으로 측정

하지않았다면 UV 조사가 멈춘 후에 진행된 경화가 추가적으로 더해져서 경화도의 최종값은 실제 값보다 크게 관찰된다.^[4] 그러므로 공정의 생산성 향상과 정확한 경화도의 측정을 위해서는 실시간 측정 데이터가 필수적이다.

경화 현상의 실시간 분석을 위하여 Fig. 3 과 같은 시스템을 구성하였다. 시스템을 살펴보면 크게 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)과 실시간 UV 조사 장치의 두 부분으로 나눌 수 있다.

FT-IR 은 경화도 변화를 감지하는 장치이며, 기본 원리는 다음과 같다. 분자 내의 원자는 항상 기본 진동을 하고 있으며 기본 진동수는 적외선 영역에 걸쳐 있다. 만약 기본 진동을 하고 있는 분자에 그 기본 진동과 같은 진동수를 가진 적외선을 쬐면 이 분자는 적외선 에너지를 흡수하고 그 본래의 기본진동의 진폭이 증가하게 된다. 그러므로 FT-IR 은 기기 내에서 시편에 적외선을 방출한 후 시편을 통과한 후의 적외선 흡수량의 변화를 파악하여 시료의 분자 구조를 파악할 수 있다. 이를 응용하면 시료 내부의 분자 구조가 변할 때 FT-IR 을 통하여 분자 구조의 변화를 파악할 수 있게 된다.

UV 광원은 시료 내부의 분자 구조를 변화시키기 위한 것이다. 즉, UV 경화성 수지에 UV 를 조사하면 경화가 진행되면서 내부의 분자 구조는 변하게 된다. 하지만 UV 광원 자체도 적외선을 방출하기 때문에 FT-IR 의 흡수량에 영향을 주지 않기 위하여 콜드 미러(cold mirror)를 설치하여 IR(적외선)을 차단하게 된다. 셔터(Shutter)는 조사하려는 시간을 조절할 수 있으며, UV 광원에서 발생한 UV 는 광 가이드(light guide)를 통하여 원하는 위치로 안내되고 집광 렌즈는 광 가이드에서 나온 UV 의 직진성을 강화시킨다. X-Y 스테이지는 UV 를 측정 시간 동안 정확한 측정 위치에 조사가 가능하도록 한다.

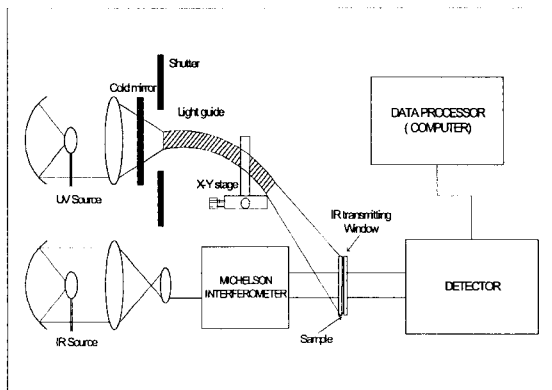


Fig. 3 Schematic of real time degree of cure measurement system of UV curable polymer.

4. 실험 방법

본 실험에서는 경화도 측정 시스템을 이용하여 PAK01 과 IMS01 의 시간에 따른 경화도의 변화량을 측정하였다.

FT-IR 내부에 장착할 실험 시편을 제작하기 위하여 먼저 적외선을 흡수하지 않는 KBr 분말을 틀에 넣고 압축기로 압축하여 원형 판을 제작하였다. 시편의 한면에 액상의 UV 경화성 수지를 코팅한 후 또 다른 KBr 원형 판을 수지 위에 덮고 고정대에 고정시켜 FT-IR 내부에 장착 시켰다. UV 광원으로부터 나온 광 가이드를 45° 각도로 고정시켜 시편에 UV 가 조사될 수 있도록 설치하였다. 최종적으로 FT-IR 과 UV 광원을 동시에 작동시킨 후 시간에 따른 적외선 스펙트럼(IR spectrum)의 변화를 관찰하였다.

5. 실험 결과

UV 경화성 수지의 FT-IR 스펙트럼은 Fig. 4 와 Fig. 5 에 나타나 있다.

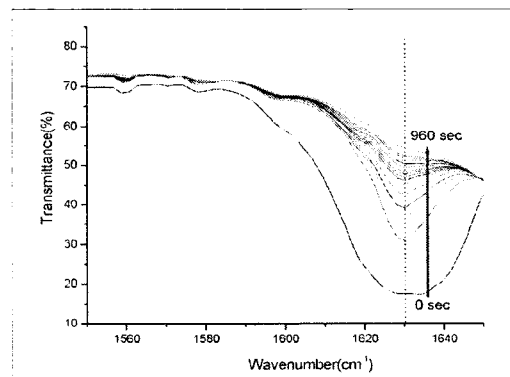


Fig. 4 IR spectrum of PAK01.

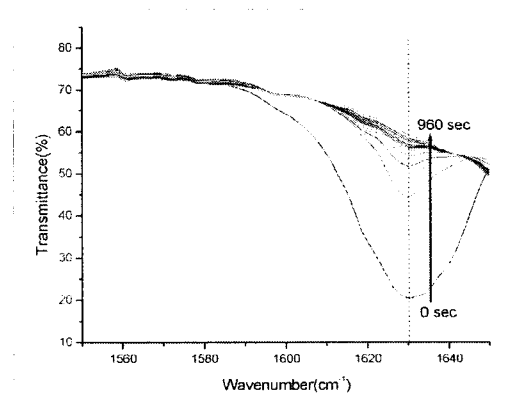


Fig. 5 IR spectrum of IMS01.

FT-IR 스펙트럼을 분석해보면 PAK01 수지와 IMS01 수지 모두 1630 cm^{-1} 부근의 C=C 결합에서 급격한 변화가 발생됨을 알 수 있다. UV 조사에 의해 광 개시제에서 발생한 자유기들이 C=C 의 이중결합을 가진 모노머들과 반응하여 C-C 의 단일 결합으로 바뀌면서 수지내의 C=C 이중결합의 양이 줄어든다. 결국 그래프에서 C=C 결합을 나타내는 정점(peak) 이 사라지게 된다. UV 조사 시간이 증가함에 따라 적외선의 투과도가 높아지고 있고 경화가 진행되고 있음을 스펙트럼의 변화를 통해 확인할 수 있다.

FT-IR 스펙트럼을 통해 얻어진 데이터를 이용하여 경화도를 판단하기 위한 변환식^[5]은 다음과 같다.

$$\text{Degree of cure} = \frac{(A_t - A_0)}{(A_{\max} - A_0)} \quad (1)$$

A_0 : UV 조사를 시작하기 전의 적외선 투과율
 A_t : 조사 시간 t에서의 적외선 투과율
 A_{\max} : 경화가 완료된 후의 적외선 투과율

Fig. 4 와 Fig. 5 의 스펙트럼의 변화를 식(1)을 사용하여 계산하면 UV 조사 시간에 따른 경화도의 변화를 측정할 수 있다. Fig. 6 은 PAK01 과 IMS01 의 경화도를 나타낸 그래프이다.

두 그래프를 비교해 보면 IMS01 의 경화도의 변화 속도가 PAK01 보다 빠름을 알 수 있다. 또한 UV 조사 초기에 경화도의 변화가 급격함을 알 수 있다. Fig. 6 의 경화도 그래프를 식(2)^[5]으로 나타내면 다음과 같다.

$$\text{Degree of cure} = 1 - \exp(-(kt)^\beta) \quad (2)$$

PAK01 : $k = 0.261, \beta = 0.201$

IMS01 : $k = 0.549, \beta = 0.092$

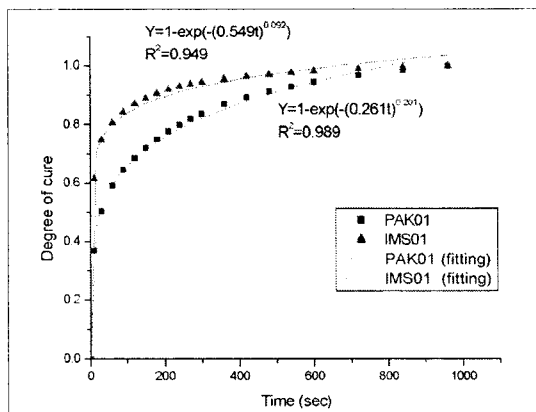


Fig. 6 The plot of degree of cure at PAK01 and IMS01.

예를 들어 경화도가 95 % 가 되었을 때 소요된 시간을 측정해보면 PAK01 은 620 초가 소요되었으며 IMS01 은 379 초가 소요되었다.

6. 결론

본 연구에서는 나노임프린트 공정에 적합한 수지로서 PAK01 을 제조하고 이를 기초로 하여 IMS01 을 개발하였으며, UV 에 의한 경화 현상을 확인하였다. PAK01 과 IMS01 의 점성은 $26\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 모두 $8\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 로 측정되었다.

또한, 수지의 경화 특성을 확인하기 위하여 FT-IR 과 UV 광원을 이용한 실시간 경화도 측정 시스템을 구성하였다. 이를 이용하여 앞서 개발된 수지에 대하여 실시간으로 경화도의 변화를 측정하였으며, IMS01 수지가 PAK01 수지보다 경화 속도가 빠른 것을 확인하였다.

후 기

본 연구는 과학기술부 21 세기 프론티어 연구개발사업인 나노메카트로닉스 기술개발사업(과제번호: M012KN010001 - 02K1401 - 00211)의 연구비 지원을 받아 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. 정준호, 신영재, 이응숙, 황경현, “나노임프린트 리소그래피 기술 동향,” 한국 정밀공학회지, 제 20 권, 제 3 호, pp. 15-22, 2003.
2. J. Haisma, M. Veheijen, K. van den Heuvel and J. van den Berg, "Mold-assisted nanolithography : A process for reliable pattern replication," J. Vac. Sci. & Technol. B 14, pp. 4124 - 4128, 1996.
3. M. Colburn, S. Johnson, M. Stewart, S. Damle, T. Bailey, B. Choi, M. Wedlake, T. Michaelson, S.V. Sreenivasan, J. G. Ekerdt, and C. G. Willson, "Step and Flash Imprint Lithography: A New Approach to High-Resolution Patterning," Proc. SPIE 3767(I): pp. 379 - 389, 1999.
4. Decker, C., Moussa K, "Real-time Monitoring of Ultrafast Curing by UV radiation and Laser Beams." Journal of Coating Technology, 62(786), 55, 1990.
5. Dong hoon Choi, Sang Joon Oh, Si Young Ban, and Kwang Young Oh, "Effect of Photopolymerization on the Rate of Photocrosslink in Chalcone-based Oligomeric Compounds," Bull. Korean Chem. Soc. Vol.22, No. 11, pp. 1207 - 1212, 2001.