

## 공정인자들이 나노임프린트 리소그래피 공정에 미치는 영향에 대한 분자동역학 연구

강지훈<sup>†</sup> · 김광섭 · 김경웅<sup>‡</sup>

한국과학기술원 기계공학과

### Molecular Dynamics Study on the Effect of Process Parameters on Nanoimprint Lithography Process

Ji-Hoon Kang<sup>†</sup>, Kwang-Seop Kim and Kyung-Woong Kim<sup>‡</sup>

Dept. of Mechanical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST)

**Abstract** – Molecular dynamics simulations of nanoimprint lithography (NIL) are performed in order to investigate effects of process parameters, such as stamp shape, imprinting temperature and adhesive energy, on nanoimprint lithography process and pattern transfer. The simulation model consists of an amorphous SiO<sub>2</sub> stamp with line pattern, an amorphous poly-(methylmethacrylate) (PMMA) film and an Si substrate under periodic boundary condition in horizontal direction to represent a real NIL process imprinting long line patterns. The pattern transfer behavior and its related phenomena are investigated by analyzing polymer deformation characteristics, stress distribution and imprinting force. In addition, their dependency on the process parameters are also discussed by varying stamp pattern shapes, adhesive energy between stamp and polymer film, and imprinting temperature. Simulation results indicate that triangular pattern has advantages of low imprinting force, small elastic recovery after separation, and low pattern failure. Adhesive energy between surface is found to be critical to successful pattern transfer without pattern failure. Finally, high imprinting temperature above glass transition temperature reduces the imprinting force.

**Key words** – nanoimprint lithography, molecular dynamics simulation, process parameters, pattern transfer.

#### 1. 서 론

나노스케일의 구조물들을 보다 빠르고 대량으로 제조할 수 있는 능력이 요구됨에 따라 최근 나노임프린트 리소그래피가 큰 주목을 받고 있다[1,2]. 나노임프린트 리소그래피는 나노스케일의 패턴을 가진 스탬프로 변형이 쉬운 폴리머 박막을 압력을 가해 눌러 패턴을 복제하는 방법으로, 수십~수백 nm 크기의 패턴 전사가 가능하고 대량 생산에 적합하여 기존의 리소그래피 공정이나 공정 중 일부를 대신할 기술로 기대되고 있다.

나노임프린트 리소그래피를 이용하여 최초로 크기가

수십 nm에 달하는 점패턴과 선패턴을 제조한 이후[1,2], 현재까지 이에 대한 많은 연구가 수행되고 있다. 현재 나노임프린트 리소그래피로 제작되는 패턴의 크기는 10 nm 이하에 이르고 있으며[3] 세장비(aspect ratio)가 10 이상인 구조물을 만들려는 연구도 진행 중이다[4]. 또한 액상의 UV 경화성 수지를 이용, 임프린팅 후 UV를 조사하여 수지를 경화시킴으로써(Step-and-flash imprint lithography, SFIL) 상온 및 상압에 가까운 조건에서 패턴을 전사시키는 연구도 진행되고 있다[5]. 이러한 연구들을 통해 나노임프린트 리소그래피 기술이 기존의 나노리소그래피를 대신할 효과적인 방법이라는 사실이 검증되고 있으나, 이를 성공적인 기술로 확립하기 위해서는 해결해야 할 점들이 여전히 남아 있다. 현재까지 패턴 전사 중에 일어날 수 있는 문제로 크게

<sup>†</sup>주저자 : deli@kaist.ac.kr

<sup>‡</sup>책임저자 : taeho@kaist.ac.kr

스탬프 압입 중에 폴리머 박막이 스탬프 형상에 따라 제대로 변형하지 않는 것과 스탬프 분리 중에 전사된 패턴이 스탬프와의 점착에 의해 파괴되는 것을 들 수 있다[6]. 폴리머 박막의 불충분한 변형[7,8], 응력 집중 및 재료 경화에 의해 잔류층 두께의 제한[9] 및 탄성 회복에 의해 전사된 패턴이 일그러지는 현상[10]들이 지금까지 실험적으로 관찰되었다. 또한 스탬프와 박막 사이의 점착 및 마찰은 스탬프 분리시 전사된 패턴의 일그러짐과 파괴를 일으키고[11] 스탬프의 내구도를 떨어뜨려 스탬프의 수명을 단축시키는 원인이 되고 있다.

이러한 문제점들을 해결하기 위해서는 해석적인 방법을 통해 나노임프린트 공정 중에 일어나는 현상을 규명하는 일이 필요할 것이다. 일례로 공정 중의 폴리머 박막의 변형 특성이나 점착력의 크기를 예측하는 일은 폴리머 재료 및 점착 방지막 선정 및 설계에 이용될 수 있을 것이다. 또한 해석적인 방법은 공정 인자들을 제어하기가 실험적인 방법에 비해 훨씬 용이하기 때문에 각각의 공정 인자들이 패턴 전사에 미치는 영향을 보다 자세하게 규명할 수 있다. 따라서 해석적인 방법으로 스탬프 형상, 점착에너지, 온도 등과 같은 공정 인자들이 패턴 전사 중에 일어나는 폴리머 박막의 변형 특성이나 점착 현상에 미치는 영향을 규명하는 일은 효율적인 공정 설계에 큰 도움이 될 것이다.

이를 위해 본 연구에서는 나노임프린트 공정에 대해 공정인자인 스탬프 형상, 표면 사이의 점착에너지 크기, 온도를 달리하여 분자동역학 해석을 수행하여 이들의 영향에 대해 연구하였다. 현재까지 나노임프린트 공정에 대해 유효요소법을 이용한 연구들이 진행되고 있다[11,12]. 그러나 나노임프린트 공정으로 제조되는 패턴의 크기는 수십~수백 nm에 이르기 때문에 재료의 특성이 거시적인 스케일과는 매우 다르며, 나노스케일의 점착력은 원자간력에 의해 결정되기 때문에 연속체 역학보다는 분자동역학 방법이 바람직한 면이 있다. 이러한 분자동역학 방법은 나노시스템의 해석에 이용되어 왔으며[13-15] 최근에는 나노임프린트 리소그래피 공정 해석에도 이용되기 시작했다[16-18]. Hsu등은 니켈스탬프로 구리 박막을 임프린팅하여 속도, 온도, 스탬프 형상이 미치는 영향에 대해 연구하였고[16,17], Kang등은  $\alpha$ -quartz SiO<sub>2</sub> 스탬프로 PMMA박막을 임프린팅하여 세장비에 따른 박막의 변형 특성과 점착 및 마찰의 영향을 규명한 바 있다[18]. 이러한 연구에서 해석모델의 크기와 해석 시간은 컴퓨터의 계산 성능에 의해 제약 받기 때문에 실제 실험 공정의 조건과는 큰

차이가 있다. 비록 분자동역학을 이용하여 실제 공정과 같은 스케일의 해석을 수행할 수는 없지만, 분자 수준에서 폴리머 박막의 변형 거동 예측이나 점착력 예측 등 연속체 역학으로는 밝히기 곤란한 부분에 있어 정성적인 예측을 가능하게 해 준다. 또한 연속체 역학에서 직접적으로 고려하기 어려운 공정인자들-온도, 점착에너지 등의 영향을 살펴보는 데 도움을 줄 수 있을 것이다.

본 연구에서는 실제 공정과 가까운 비정질(amorphous) SiO<sub>2</sub> 스탬프와 PMMA 박막으로 이루어진 해석모델을 제안하였으며, 해석모델의 공정인자를 달리하며 폴리머 박막의 변형 양상을 관찰하고 박막 내부의 응력 분포 및 분리 중의 점착력을 계산하여 공정인자들이 박막의 변형 특성과 패턴 전사에 미치는 영향에 대해 알아보았다.

## 2. 해석 방법

### 2-1. 해석 모델

Fig. 1은 나노임프린트 공정의 개략도 및 해석모델

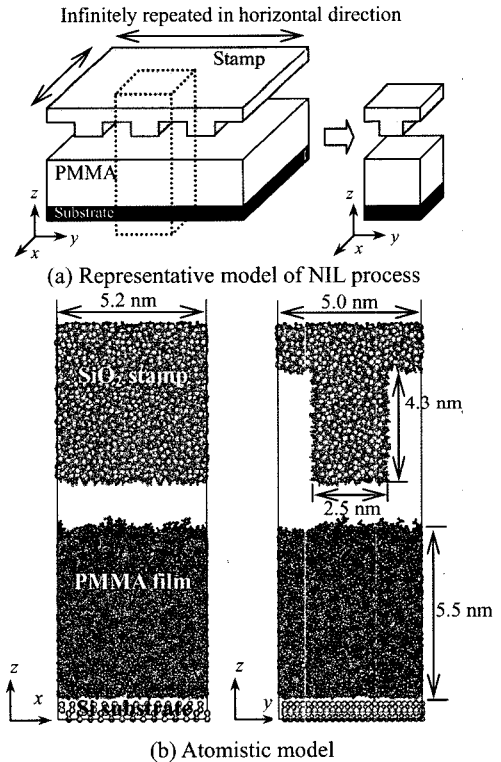


Fig. 1. Model of analysis.

을 나타내고 있다. 본 연구에서는 Fig. 1(a)와 같이 주기적인 선형 패턴을 복제하는 실제의 나노임프린트 리소그래피 공정의 일부를 해석 대상으로 선택하여, 선택한 일부 영역에 대해 수평 방향으로 주기조건을 적용하여 계산 효율을 높이고 선택한 일부 영역이 실제 공정을 적절히 묘사할 수 있게 하였다. Fig. 1(b)는 선택된 영역에 대한 분자동역학 해석모델을 나타내고 있다. 해석모델은 선형 패턴을 가지고 있는 비정질 SiO<sub>2</sub> 스탬프, PMMA 박막, Si 기층으로 이루어져 있다. PMMA 박막은 분자량이 10,016인 신디오택틱(syndiotactic) PMMA 분자로 이루어져 있으며 비정질 상태이다. PMMA 박막 밑에는 두 개의 격자층으로 이루어진 Si 기층이 있으며 수직 방향으로 (111)면을 가진다. SiO<sub>2</sub> 스탬프는 비정질 상태로 스탬프 표면에는 친수성인 OH기가 결합되어 있다. 패턴 형상의 영향을 알기 위해 패턴의 높이가 같고 단면이 각각 정삼각형, 사다리꼴, 직사각형인 스탬프들을 해석에 이용하였다. SiO<sub>2</sub>와 Si의 Young's modulus는 각각 70 GPa와 160 GPa로서 PMMA의 3 GPa에 비해 매우 크기 때문에 본 연구에서는 SiO<sub>2</sub> 스탬프와 Si 기판은 변형이 없다고 가정하였다. 또한 해석 과정 Si 기판에는 고정경계조건을 부여하여 해석 과정 동안 움직이지 않게 하였고 SiO<sub>2</sub> 스탬프는 원하는 궤적을 따라 강제 운동을 하게 하였다.

## 2.2. 포스 필드(force field)

본 연구에서는 PMMA를 이루고 있는 원자들 사이의 상호작용력과 PMMA와 SiO<sub>2</sub> 사이의 상호작용력을 나타내기 위해 OPLS 포스필드[19,20]를 사용하였다. 단, OPLS 포스필드는 Si 원자에 대한 포텐셜을 제공하지 않기 때문에 이에 대해서는 OPLS 포스필드를 이용한 다른 연구에서 사용된 값을 이용하였다[21].

SiO<sub>2</sub> 스탬프와 Si 기판은 변형이 없다고 가정하였기 때문에 스탬프 원자들끼리의 상호작용이나 Si 원자들끼리의 상호작용은 고려하지 않았다. 그러나 비정질 상태의 SiO<sub>2</sub>를 생성하기 위한 분자동역학 완화과정을 위해[22], SiO<sub>2</sub>에 대해 수정된 BKS 포텐셜[23,24]을 이용하였다. BKS 포텐셜에서 사용된 상수들은 참고문헌[24]에 나타나 있다.

PMMA와 Si 사이의 포텐셜은 레너드존스 포텐셜을 사용했으며, 이때 상수는 gromos 포스필드[25]에서 제공되는 값을 이용하였다.

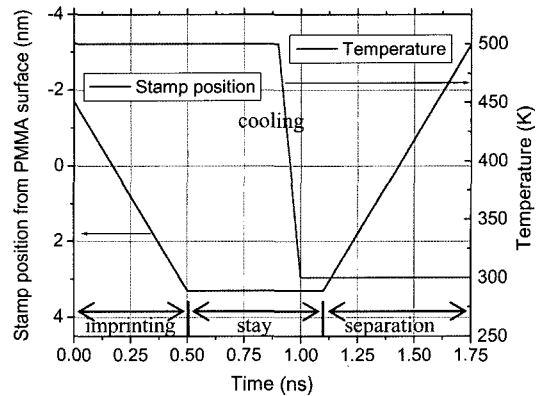


Fig. 2. Stamp position and temperature profile.

## 2.3. 해석 절차

비정질 구조의 SiO<sub>2</sub> 스탬프를 구성하기 위해 기존 연구에서 수행된 방법을 적용하였다[22,26]. 결정 구조가 알려진  $\alpha$ -quartz SiO<sub>2</sub>의 결정구조로부터 초기 상태를 생성한 후, 이에 대해 xyz 방향으로 주기경계조건을 적용하고 Nose-Hoover-Andersen constant NPT 방법으로 이를 7000 K까지 가열해 녹였다가 300 K로 식혀서 비정질 상태의 SiO<sub>2</sub>를 얻는다. 이후 xy 방향으로 주기경계조건을 유지하고 수직방향으로 주기경계조건을 제거하여 수직방향으로 두 개의 표면을 갖는 박막형태의 SiO<sub>2</sub>를 만든다. 이에 대해 패턴 형상에 따라 원하는 영역의 원자들만 남겨 놓고 다른 원자들은 제거하여 패턴 형상을 만든다. PMMA와 접촉하게 될 표면의 O원자들과 Si 원자들에는 각각 H원자들과 OH기를 결합시켜 친수성 표면을 만든다. PMMA 박막과 Si 기층은 스탬프의 수평방향 크기에 맞추어 구성하였다[18,26].

해석은 다음과 같은 단계를 거쳐 이루어진다. 우선 스탬프는 일정한 속도로 PMMA 박막을 약 3.3 nm 깊이로 압입하게 된다. 압입 온도의 영향을 살펴보기 위해 압입 온도를 달리하였는데, 이때 압입 온도가 PMMA의 유리전이온도보다 높거나 낮도록 하였다. 압입이 끝나고 난 후, 480,000스텝 동안 스탬프를 머무르게 한다. 이때, 처음의 320,000 스텝 동안은 압입 온도를 유지하고, 다음의 80,000 스텝 동안은 시간 경과에 비례하도록 온도를 원하는 분리 온도까지 낮추었으며, 마지막 80,000 스텝 동안은 분리 온도로 유지하였다. 이후, 일정한 속도로 스탬프를 위로 움직여 PMMA 박막으로부터 완전히 분리되도록 한다. 압입 및 분리 속도는 10 m/s로 일정하게 하였다. Fig. 2는

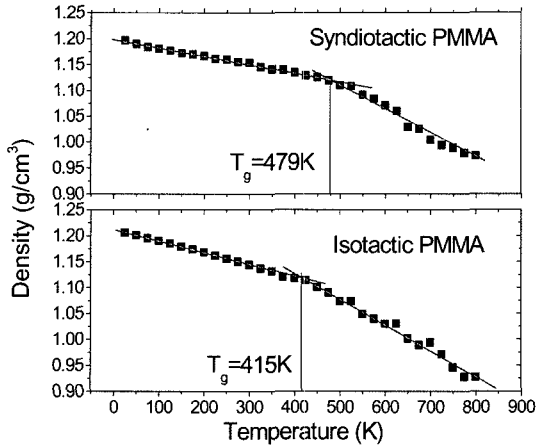


Fig. 3. Simulated density-temperature curves for two PMMA configurations.

공정중의 스탬프 위치 및 온도를 나타내고 있다.

PMMA 박막의 온도를 조절하기 위해 Nosé-Hoover 서모스탯을 이용하였으며, 계산 시간을 줄이고 정확도를 높이기 위해 PPPM 방법으로 정전기 포텐셜을 계산하였다. 운동 방정식을 수치 적분하기 위해 rRESPA 알고리즘을 이용하였으며 시간 간격의 크기는 결합길이와 결합각 포텐셜에 대해서는 0.3125fs, 뒤틀림 포텐셜에 대해서는 0.625fs, 비결합 포텐셜에 대해서는 1.25fs이었다. 모든 계산은 LAMMPS 프로그램[27]을 이용하여 수행되었으며 본 해석에서 필요한 포스필드 및 기타사항들을 반영하기 위해 프로그램을 수정하였다.

#### 2-4. 유리전이온도

나노임프린트 공정에서 중요한 공정 조건중의 하나는 압입 온도이다. 폴리머의 특성은 온도에 따라 매우 달라지며 고체 상태의 폴리머라도 유리전이온도(glass transition temperature)를 중심으로 폴리머의 유동성 및 탄성이 크게 변하기 때문이다. 신디오택틱 PMMA의 경우 유리전이온도는 약 380 K이다. 그러나 분자동역학 해석처럼 해석시간이 매우 짧은 경우, 냉각속도가 실제 실험에 비해  $10^3$ 배 정도로 매우 크기 때문에, 시간-온도 중첩 효과(time-temperature superposition effect) [28]에 의해 유리전이온도가 실험치보다 높게 계산된다. 따라서 본 연구에서도 해석시 고려될 PMMA의 유리전이온도를 결정하기 위해, 분자량 10,016인 PMMA 분자 4개로 구성된 해석모델에 대해 Nose-Hoover-Andersen constant NPT 방법으로 일정한 압력하에 온

도에 따른 밀도 변화를 구하여 이를 통해 유리전이온도를 계산하였다. 자세한 해석 방법은 참고 문헌에 나타나 있다[29]. 초기 온도의 영향을 줄이기 위해 100 ps 동안의 완화 과정을 거쳤으며, 이후의 100 ps 동안 부피의 시간 평균값을 구해 이를 해당 온도의 부피라 하였다. 모든 계산은 본 해석에서 필요한 포스필드 및 기타사항들을 반영하기 위해 수정을 거친 LAMMPS 프로그램을 이용하여 수행되었으며 2.3에 나타난 것과 동일한 PPPM 방법, rRESPA 알고리즘 및 시간 간격을 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 유리전이온도

Fig. 3은 계산된 신디오택틱(syndiotactic) 및 아이소택틱(isotactic) PMMA의 온도에 따른 밀도변화를 나타낸다. 각각의 점은 계산된 밀도를, 각각의 선은 저온과 고온 영역에서 각각 10개의 점에 대해 최소자승법으로 구한 직선이다. 각각의 직선이 나타내는 저온 부분과 고온 부분의 밀도변화율이 다른 것을 알 수 있으며 이렇게 밀도 변화율이 달라지는 점, 즉 두 직선이 만나는 점을 유리전이온도라 하였다. 이렇게 구한 유리전이온도를 실험 및 다른 분자동역학 계산결과[30]와 함께 Table 1에 나타내었다. 모든 계산 결과는 실험값에 비해 유리전이온도가 약 100 K 이상이었는데 이는 2.4에서 언급한 시간온도중첩효과 때문이라 생각된다. 아이소택틱 PMMA와 신디오택틱 PMMA의 유리전이온도의 차는 본 해석 결과와 다른 해석결과가 실험치를 잘 재현해내고 있는 것으로 판단되는데 이는 시간온도 중첩효과가 각각의 PMMA에 대해 동일하게 나타나고 있기 때문이라 생각된다. 이로부터 앞으로 수행될 나노임프린트 분자동역학 해석에서도 신디오택틱 PMMA의 유리전이온도는 479 K라 하는 것이 타당할 것이라 생각되어 이 온도를 중심으로 고온 및 저온에서 해석을 수행하였다.

#### 3-2. 스탬프 형상이 미치는 영향

Fig. 4는 단면이 각각 직사각형, 사다리꼴, 정삼각형의 패턴을 가진 스탬프에 대해 해석 동안의 몇몇 단계를 x방향에서 본 모습을 나타낸다. 압입온도는 3.1에서 계산한 유리전이온도보다 21 K 높은 500 K로 하였으며, 분리 온도는 상온에 해당하는 300 K로 하였다. 직사각형 스탬프나 사다리꼴 스탬프의 경우 jump-to-

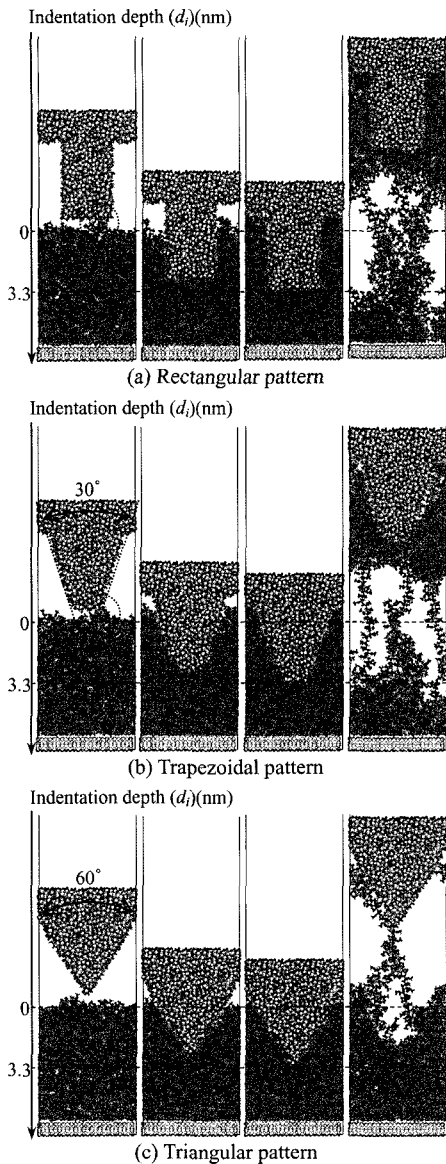


Fig. 4. Simulation snapshots before and during imprinting and before and after separation.

Table 1. Glass transition temperature of PMMA obtained by experiments and MD simulations

	$T_g$ (K) (i-PMMA)	$T_g$ (K) (s-PMMA)	$\Delta T_g$ (K)
Experimental	318	387	69
AMBER	595	611	16
AMBER/OPLS	474	538	64
pcff	430	485	55
Current result	415	479	64

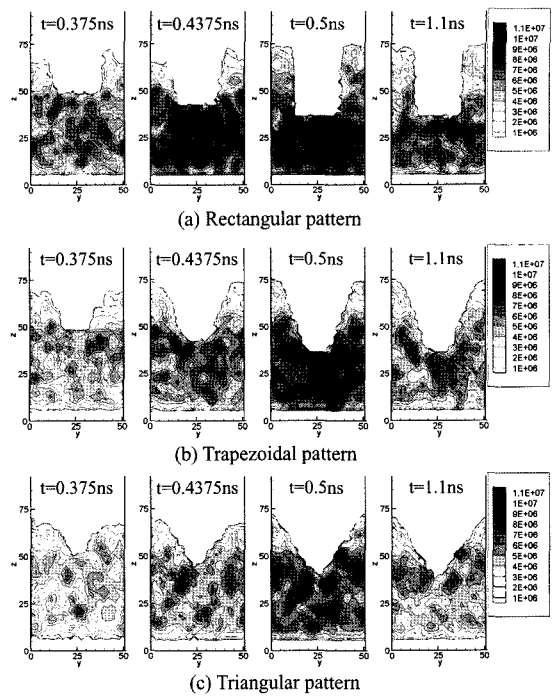


Fig. 5. Normal stress distribution of PMMA film during imprinting, after imprinting, and after stay.

contact 현상이 관찰되었다(원안). 직사각형 스탬프의 경우, 스탬프의 공동이 상대적으로 덜 채워지게 되는 것을 볼 수 있다. 이는 직사각형 패턴의 경우, 패턴 형성 영향 때문에 PMMA 분자들의 이동 및 변형이 다른 형상의 패턴에 비해 보다 어렵기 때문이라 생각된다. 직사각형과 사다리꼴 패턴의 경우, 스탬프 분리 후 PMMA 박막 전체가 찢어지는 현상이 관찰된 반면, 정삼각형 패턴 스탬프의 경우 일부의 PMMA 분자들이 떨어져 나가는 현상이 관찰되었는데, 이는 정삼각형 패턴의 상대적으로 작은 접촉면적과 접촉면이 분리되는 방향의 영향 때문이라 생각된다. 이로부터 수 nm 크기의 패턴을 갖는 SiO<sub>2</sub> 스탬프와 PMMA를 이용한 나노임프린트 리소그래피의 경우, 직사각형이나 사다리꼴 패턴에 비해 정삼각형 패턴을 전사하는 경우 전사된 패턴의 파괴가 덜 일어날 것이라 기대된다. Fig. 5는 공정 중 압입 도중( $t=0.375\text{ns}$ ,  $t=0.4375\text{s}$ ), 압입 직후( $t=0.5\text{ns}$ ), 분리 직전( $t=1.1\text{ns}$ )에 대해 PMMA 박막 내부의 수직 응력  $\sigma_z$  분포를 나타내고 있다. 압입 전에는 수직응력의 분포가 입자들의 운동에 의해 발생한 국부적인 압축이나 인장을 제외하고는 거의 일정하다. 스탬프 압입이 진행됨에 따라 패턴 바로 아랫부분

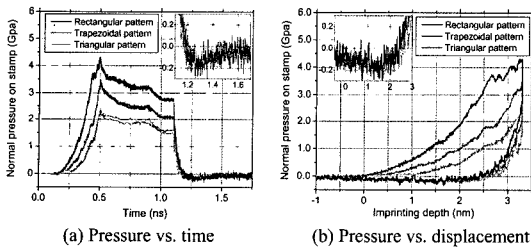


Fig. 6. Normal pressure on stamp.

에서 압축 응력이 발생하게 된다. 직사각형 패턴의 경우, 압입이 진행됨에 따라 점점 높은 응력이 패턴 바로 아래부분에서 발생하게 되며 사다리꼴 패턴의 경우도 마찬가지이다. 이러한 응력 집중 현상은 스탬프가 압입됨에 따라 패턴 아래의 PMMA 박막이 압축되기 때문에 발생하게 된다. 다만 정삼각형의 경우는 앞의 두 패턴에 비해 낮은 응력이 발생하며 그 분포도 직사각형 패턴이나 사다리꼴 패턴에 비해 넓게 퍼져 있어 응력 집중 현상 또한 다른 패턴에 비해 심하지 않음을 알 수 있다. 압입이 끝난 직후( $t=0.5\text{ns}$ )의 응력분포를 관찰해보면 직사각형과 사다리꼴 패턴의 경우 높은 응력을 갖는 부분이 패턴 바로 아래부분에 밀집되어 있는 반면 정삼각형 패턴의 경우는 발생하는 응력도 그리 높지 않으며 그 분포 또한 박막에 널리 퍼져 있다. 스탬프를 분리하기 직전( $t=1.1\text{ns}$ )의 응력 분포를 살펴보면 압입 직후의 밀도 분포에 비해 패턴 바로 아래의 응력이 낮아져 전체적으로 응력 집중 현상이 완화된 것을 관찰할 수 있다. 그러나 사다리꼴이나 정삼각형 패턴에 비해 직사각형 패턴의 경우는 패턴 바로 아래의 응력이 다른 부분에 비해 높음을 알 수 있다. 이는 Kang[18]등이 언급했듯이 박막의 불균일한 탄성회복을 일으켜 잔류층의 두께를 얇게 하는데 걸림돌로 작용할 것이다.

Fig. 6은 공정 동안 스탬프에 작용하는 압력을 나타낸 것이다. 압입이 진행됨에 따라 압입력은 압입 깊이에 거의 선형적으로 증가한다. 발생하는 압입력의 크기는 앞서 응력 분포에서 관찰한 것처럼 직사각형 패턴이 가장 크며 정삼각형 패턴이 가장 작다. 압입이 끝난 후 스탬프가 머무르는 동안, 압입력의 크기가 점점 감소하여 일정한 값에 수렴하게 되는데 이는 Fig. 6에서 설명했듯이 PMMA 박막이 소성 변형하면서 응력집중현상이 줄어들기 때문이다. 정삼각형 패턴의 경우는 응력집중이 심하게 발생하지 않았기 때문에 감소하는 압입력의 크기 또한 작다. PMMA 박막의 온도

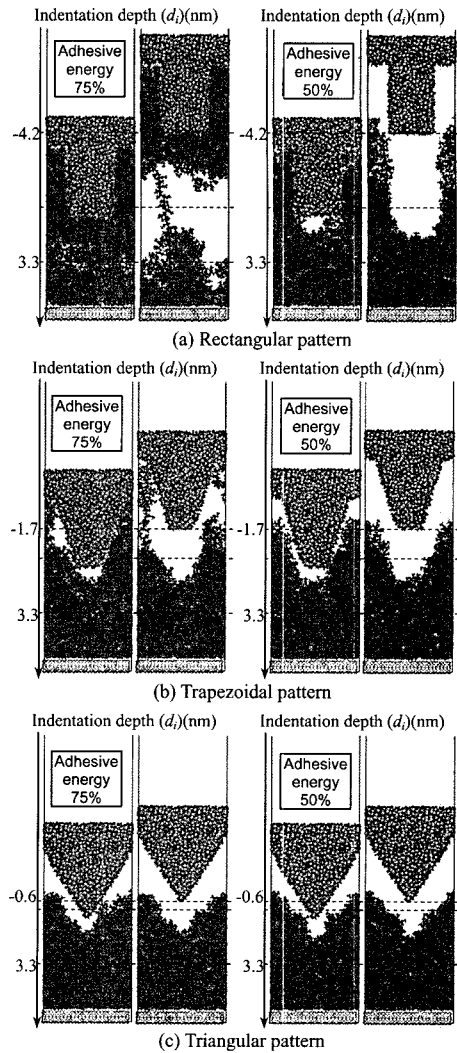


Fig. 7. Simulation snapshots during separation and after separation.

를 낮추게 되면 PMMA 박막의 밀도가 증가하고 부피가 감소하기 때문에 스탬프 작용하는 압력 또한 감소하게 된다. 스탬프를 분리시키는 동안에는 세 경우 모두 PMMA 박막의 파괴가 일어났기 때문에 모든 스탬프에 비슷한 크기의 힘이 작용하며 이는 PMMA 박막이 찢어지는데 필요한 힘에 해당한다.

3-3. 점착에너지(adhesive energy)의 영향

앞절의 결과에 따르면 패턴 형상에 관계없이 PMMA 박막의 찢어짐이 발생하였는데 이는 SiO<sub>2</sub>와 PMMA 사이의 점착에너지가 크기 때문이다. 본 절에서는 점

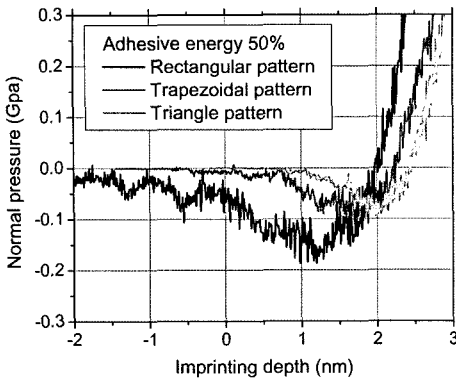


Fig. 8. Normal pressure on stamp during separation.

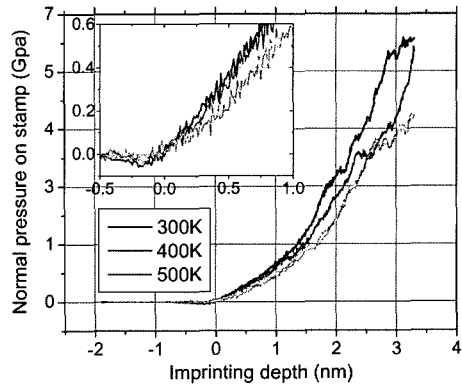


Fig. 9. Normal pressure on stamp during.

착에너지가 미치는 영향을 알기 위해 PMMA 입자들과 SiO<sub>2</sub> 입자들간 레너드-존스 포텐셜의 점착에너지항의 크기를 원래 포스필드 값에 비해 각각 75%, 50%로 줄여서 해석을 수행하였다. Fig. 7은 세 가지 패턴에 대한 분리과정의 모습을 나타낸다. 직사각형 패턴의 경우, 점착에너지의 크기가 75%일 때에는 PMMA 박막의 찢어짐이 발생하나 점착에너지의 크기가 50%일 때에는 찢어짐이 발생하지 않았다. 사다리꼴 패턴에 대해서는 점착에너지의 크기가 75%일 때 전사된 패턴의 윗부분이 일부 파괴되는 것을 관찰할 수 있으며, 점착에너지의 크기가 50%일 때에는 패턴의 일그러짐 없이 비교적 깨끗한 분리가 일어났다. 정삼각형 스탬프의 경우는 점착에너지의 크기가 75%, 50%인 경우 모두 전사된 패턴의 손상 없이 패턴이 전사된 것을 관찰할 수 있다. 직사각형 패턴의 경우, 점착에너지가 50%일 때에는 비록 PMMA박막의 찢어짐은 일어나지 않았으나 사다리꼴이나 정삼각형 패턴에 비해 전사된 패턴의 형상이 심하게 일그러진 것을 관찰할 수 있다. 특히 전사된 패턴의 윗부분이 길게 늘어난 것을 볼 수 있는데, 이는 Kang 등[18]이 밝힌 바와 같이 스탬프와 PMMA 박막 사이의 마찰력의 영향이라 생각된다. Fig. 8은 공통적으로 전사된 패턴의 파괴가 일어나지 않는 점착에너지의 크기가 50%인 경우에 대해 분리 과정 동안 스탬프에 작용하는 힘을 나타낸 것이다. 직사각형 패턴의 경우가 최대 점착력의 크기가 가장 크며 사다리꼴과 정삼각형 패턴의 경우 직사각형 패턴에 비해 최대점착력의 크기가 각각 55%와 40% 정도로 줄어들었다. 이러한 경향은 3.2에서 언급한 정삼각형 패턴이 PMMA 박막의 파괴를 덜 일으키는 현상과도 밀접한 연관이 있으며 Yu 등이 삼각형과 사각

형 패턴에 대해 나노임프린트 실험을 수행하여 분리과정 동안 측정된 점착력 결과[31]와도 일치하고 있다.

### 3-4. 압입온도 영향

나노임프린트 리소그래피 공정의 중요한 인자중의 하나는 압입 온도라 할 수 있다. 이는 온도에 따라 폴리머의 변형 특성이 매우 달라지기 때문이다. 온도의 영향을 알기 위해 압입시의 온도를 각각 300 K, 400 K, 500 K로 달리하여 정사각형 패턴을 갖는 스탬프에 작용하는 압입력을 구하였다.

Fig. 9는 압입과정 동안 스탬프에 작용하는 힘을 나타낸다. 압입력의 크기는 온도가 낮을수록 크며 온도가 증가할수록 감소한다. 이는 온도가 낮을수록 패턴 전사를 위해 보다 큰 압입력이 필요함을 의미한다. 압입 초기, 300 K와 400 K의 압입력 증가율을 비슷한 반면, 500 K의 압입력 증가율은 이들보다 작음을 알 수 있으며 또한 압입이 거의 끝날 무렵 또한 300 K와 400 K에서의 압입력의 크기가 비슷한 것이 관찰되었다. 이는 본 연구에서 이용된 PMMA의 유리전이온도가 약 480 K이기 때문에 이보다 낮은 온도에서는 PMMA가 비슷한 성질을 지니고 있기 때문이라 생각된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 분자 동역학을 이용하여 나노임프린트 리소그래피 공정을 모델링하고 중요한 공정 인자인 스탬프 패턴 형상, 스탬프와 폴리머 박막 사이의 점착에너지, 압입온도를 달리하며 패턴 전사 과정을 관찰하였다. 압입 과정 동안 폴리머 박막의 변형 특성은

패턴 형상과 압입온도에 따라 많은 차이를 보였다. 정사각형 패턴의 경우, 다른 부분에 비해 패턴 바로 아래 부분에서 밀도 및 응력 값이 증가하는 응력집중현상이 심각한데 비해 정삼각형의 경우는 상대적으로 밀도 및 응력의 집중이 덜하였으며 압입력의 크기 또한 줄어들었다. 또한 압입온도가 낮을수록 밀도 및 응력 집중현상이 심각하게 일어나며 압입력의 크기 또한 증가하였다. 분리 과정 동안에는 스탬프와 박막 사이에 점착력이 작용하며 그 크기는 점착에너지와 패턴의 형상에 따라 달라졌다. 두 표면 사이의 점착에너지가 작을수록 전사된 패턴의 파괴가 줄어들며, 정사각형 패턴의 경우 다른 형상에 비해 점착력의 크기가 크며 다른 형상에서는 일어나지 않은 PMMA 박막의 찢어짐이나 패턴의 파괴가 발생하기도 하였다.

## 후 기

본 연구는 2006년도 두뇌한국 21사업과 과학기술부가 주관하는 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 나노메카트로닉스기술개발사업단의 연구비 지원(M102KN010009-06K1401-00911)에 의해 수행되었습니다.

## 참고 문헌

1. S. Y. Chou, P. R. Krauss and P. J. Renstrom, "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 67, No. 20, pp. 3114-3116, 1995.
2. S. Y. Chou, P. R. Krauss and P. J. Renstrom, "Nanoimprint lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 14, No. 6, pp. 4129-4133, 1996.
3. M. D. Austin, H. Ge, W. Wu, M. Li, Z. Yu, D. Wasserman, S. A. Lyon and S. Y. Chou, "Fabrication of 5 nm linewidth and 14 nm pitch features by nanoimprint lithography," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 26, pp. 5299-5301, 2004.
4. Y. Hirai, S. Yoshida, N. Takagi, Y. Tanaka, H. Yabe, K. Sasaki, H. Sumitani and K. Yamamoto, "High aspect pattern fabrication by nanoimprint lithography using fine diamond mold," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, pp. 3863-3866, 2003.
5. M. Colburn, S. Johnson, M. Stewart, S. Damle, T. Bailey, B. Choi, M. Wedlake, T. Michaelson, S. V. Sreenivasan, J. Ekerdt and C. G. Wilson, In SPIE's 24th Int. Symposium on Microlithography: Emerging Lithographic Technologies III, Santa Clara, CA, Vol. 3676(I), pp. 379, 1999.
6. H. C. Scheer and H. Schulz, "A contribution to the flow behaviour of thin polymer films during hot embossing lithography," *Microelectronic Eng.*, Vol. 54, pp. 311-332, 2001.
7. D. S. Macintyre and S. Thoms, "A study of resist flow during nanoimprint lithography," *Microelectronic Eng.*, Vol. 78-79, pp. 670-675, 2005.
8. G. L. W. Cross, B. S. O'Connell and J. B. Pethica, "Influence of elastic strains on the mask ratio in glassy polymer nanoimprint," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, 081902, 2004.
9. C. Martin, L. Ressler and J. P. Peyrade, "Study of PMMA recoveries on micrometric patterns replicated by nano-imprint lithography," *Physica E*, Vol. 17, pp. 523-525, 2003.
10. Y. Hirai, S. Yoshida and N. Takagi, "Defect analysis in thermal nanoimprint lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 20, No. 6, pp. 2765-2770, 2003.
11. Y. Hirai, T. Konishi, T. Yoshikawa and S. Yoshida, "Simulation and experimental study of polymer deformation in nanoimprint lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 22, No. 6, pp. 3288-3293, 2004.
12. W. B. Young, "Analysis of the nanoimprint lithography with a viscous model," *Microelectronic Eng.*, Vol. 77, pp. 405-411, 2005.
13. S. Bair, C. McCabe and P. T. Cummings, "Comparison of nonequilibrium molecular dynamics with experimental measurements in the nonlinear shear-thinning regime," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 88, No. 5, 058302., 2002.
14. I. Szlufarska, R. K. Kalia, A. Nakano and P. Vashita, "Nanoindentation-induced amorphization in silicon carbide," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 2, pp. 378-380, 2004.
15. R. Komanduri, N. Chandrasekaran and L. M. Raff, "Molecular dynamics simulation of atomic-scale friction," *Phys. Rev. B*, Vol. 61, No. 20, pp. 14007-14019, 2000.
16. Q. C. Hsu, C. D. Wu and T. H. Fang, "Deformation mechanism and Punch taper effects on nanoimprint process by molecular dynamics," *Jpn. J. of Appl. Phys.*, Vol. 43, No. 11A, pp. 7665-7669, 2004.
17. Q. C. Hsu, C. D. Wu and T. H. Fang, "Studies on nanoimprint process parameters of copper by molecular dynamics analysis," *Comp. Mater. Sci.*, Vol. 34, pp. 314-322, 2005.
18. J. H. Kang, K. S. Kim and K. W. Kim, "Molecular dynamics study of pattern transfer in nanoimprint lithography," *Tribol. Lett.*, in press, 2006.
19. W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell and J. Tirada-Rives, "Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and proper-



- ties of organic liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 118, pp. 11225-11236, 1996.
20. E. K. Watkins and W. L. Jorgensen, "Perfluoroalkanes: Conformational analysis and liquid-state properties from ab initio and Monte Carlo calculations," *J. Chem. Phys. A*, Vol. 105, No. 16, pp. 4118-4125, 2001.
  21. C. D. Lorenz, E. B. Webb III, M. J. Stevens, M. Chandross and G. S. Grest, "Frictional dynamics of perfluorinated self-assembled monolayers on amorphous SiO<sub>2</sub>," *Tribo. Lett.*, Vol. 19, No. 2, pp. 93-99, 2005.
  22. B. P. Feuston and S. H. Garofalini, "Topological and bonding defects in vitreous silica surfaces," *J. Chem. Phys.*, Vol. 91, No. 1, pp. 564-570, 1989.
  23. B. W. H. van Beest, G. J. Kramer and R. A. van Santen, "Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 64, No. 16, pp. 1955-1958, 1990.
  24. S. Mukhopadhyay, P. V. Sushko, A. M. Stoneham and A. L. Shluger, "Modeling of the structure and properties of oxygen vacancies in amorphous silica," *Phys. Rev. B*, Vol. 70, Article No. 195203, 2004.
  25. W. F. van Gunsteren, S. R. Billeter, A. A. Eising, P. H. Hünenberger, P. Krüger, A. E. Mark, W. R. P. Scott and I. G. Tironi, "Biomolecular simulation: The GROMOS96 manual and user guide," Zürich, Switzerland: Hochschulverlag AG and der ETH zürich, 1996.
  26. J. H. Kang, K. S. Kim and K. W. Kim, "Molecular dynamics study on adhesion between PMMA and bare SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> coated with alkylsilane self-assembled monolayers," *J. Korean Soc. Mech. Eng. A*, submitted, 2005.
  27. S. J. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," *J. Comput. Phys.*, Vol. 117, No. 1, pp. 1-19, 1995.
  28. N. C. Ekdawi-Sever, P. B. Conrad and J. J. de Pablo, "Molecular simulation of sucrose solutions near the glass transition temperature," *J. Phys. Chem. A*, Vol. 105, pp. 734-742, 2001.
  29. D. Rigby and R. J. Roe, "Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. I. Glass transition," *J. Chem. Phys.*, Vol. 87, 7285-7292, 1987.
  30. A. Soldara and N. Metatla, "Study of the glass transition temperature of stereoregular PMMAs using different force fields," *Internet Elec. J. Mol. Design*, Vol. 4, pp. 721-736, 2005.
  31. Z. N. Yu and S. Y. Chou, "Triangular profile imprint molds in nanograting fabrication," *Nano Lett.*, Vol. 4, No. 2, pp. 341-344, 2004.