

UV 나노임프린트 공정에서의 수지 액적 증발 거동 분석

최두순¹ · 김기돈[#]

Analysis of the Evaporation Behavior of Resin Droplets in UV-Nanoimprint Process

D. S. Choi, K. D. Kim

(Received February 23, 2009)

Abstract

Ultraviolet nanoimprint lithography (UV-NIL), which is performed at a low pressure and at room temperature, is known as a low cost method for the fabrication of nano-scale patterns. In the patterning process, maintaining the uniformity of the residual layer is critical as the pattern transfer of features to the substrate must include the timed etch of the residual layer prior to the etching of the transfer layer. In pursuit of a thin and uniform residual layer thickness, the initial volume and the position of each droplet both need to be optimized. However, the monomer mixtures of resin had a tendency to evaporate. The evaporation rate depends on not only time, but also the initial volume of the monomer droplet. In order to decide the initial volume of each droplet, the accurate prediction of evaporation behavior is required. In this study, the theoretical model of the evaporation behavior of resin droplets was developed and compared with the available experimental data in the literature. It is confirmed that the evaporation rate of a droplet is not proportional to the area of its free surface, but to the length of its contact line. Finally, the parameter of the developed theoretical model was calculated by curve fitting to decide the initial volume of resin droplets.

Key Words : UV-nanoimprint, Droplet, Evaporation

1. 서 론

나노임프린트(nanoimprint lithography, NIL) 공정 기술은 나노 스케일의 패턴을 경제적으로 대량 생산할 수 있는 장점을 가진 기술이다. 일반적으로 이와 같은 나노임프린트 공정은 크게 가열에 의한 방식(thermal-type NIL)[1~2]과 광경화 방식(UV-NIL)[3,4]으로 나누어진다. 가열에 의한 방식은 열가소성수지를 고온으로 가열 후 압력이 가해진 스탬프(stamp)로 나노 구조물을 제작하는 방법이다. 하지만, 높은 압력과 열 영향으로 몰드의 내구성 및 몰드의 변형에 의한 위치 제어에 취약하며, 집적

도를 높이기 위한 다층의 제조 방법에 제약이 따른다. 이에 반하여, 광경화 수지를 이용한 나노임프린트공정은 저압과 상온에서 공정 수행이 가능하여 다층 구조 제작에 유리하며, 공정의 안정성 유지가 용이하다.

UV-나노임프린트 공정은 나노크기의 패턴(pattern)을 갖는 투명한 스탬프를 사용하여 박막 수지 층 또는 수지 액적을 가압한 상태에서 스탬프를 통과하여 조사된 자외선으로 수지를 경화시켜 Fig. 1 과 같이 웨이퍼(wafer)에 패턴을 전사한다.

이러한 나노임프린트 공정 시 몰드로 고분자를 누른 후 기판에는 항상 일정 두께 이상의 고분자

1. 인하공업전문대학 기계설계과

교신저자: 한국기계연구원 나노공정장비연구실,

E-mail: kdkim@kimm.re.kr

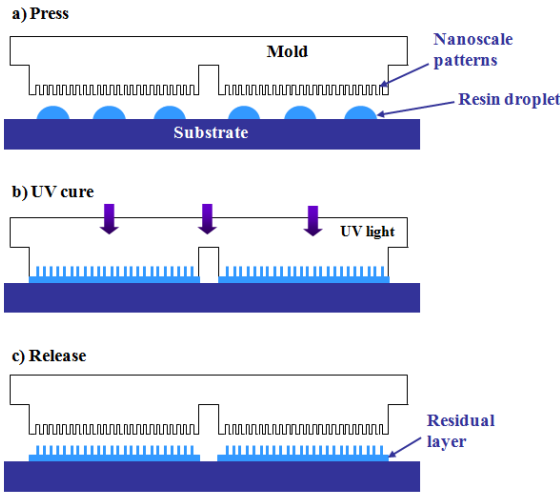


Fig. 1 Schematic imprint process of UV-NIL

잔류층이 남는데, 에칭(etching) 공정을 거쳐 패턴이 전사되는 것이 임프린트의 최종 목적이므로 잔류층의 두께를 얇고 균일하게 하는 것이 매우 중요하다. 특히, 불균일한 잔류층의 분포는 대면적 임프린트 공정에 치명적인 문제[5]로 작용하기 때문에 Kim[6] 등은 수지 액적의 초기부피와 위치를 최적화시켜 잔류층의 두께를 최소화하는 방법을 제시하였다. 이때 수지 액적은 시간에 따라 증발하기 때문에 증발율을 고려한 초기부피의 예측이 요구된다. 그러나 수지 액적의 증발율은 시간 뿐 아니라 액적의 초기부피에 따라서도 달라지므로 [7], 이를 정확히 예측하는 것은 쉽지 않다. 실험 측정값을 이용하는 경우에도 모든 초기부피와 시간에 대한 증발율 값을 얻는데는 한계가 있으며, 얻어진 증발율로부터 다시 초기부피를 역추산 하여야 하기 때문에 반복계산 과정이 필요하다[6].

따라서 정확한 초기부피를 결정하기 위해서는 어떠한 초기부피, 시간에 대하여도 증발 거동을 정확히 예측할 수 있는 수학적 모델이 필요하다.

본 연구에서는 UV 나노임프린트 공정에서의 수지 액적의 증발 거동을 이론적으로 분석하고, 실험결과와 비교 및 검증함으로써, 필요한 액적의 초기부피를 정확히 예측할 수 있는 수학적 모델을 개발하였다.

2. 이론적 모델

나노임프린트 공정에서 수지 액적을 웨이퍼에

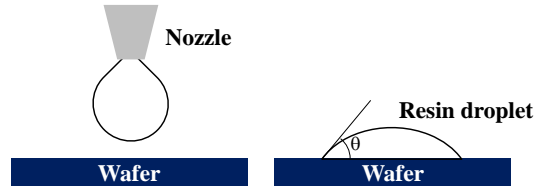


Fig. 2 Schematic diagram of a droplet deposition

떨어뜨리면 액적은 웨이퍼 위에서 퍼지면서 표면과의 모세관 힘과 자유표면에서의 표면장력으로 인하여 Fig. 2 와 같은 형태를 이룬다. 나노임프린트 공정에서의 수지 액적의 부피는 매우 작기 때문에 증발의 효과는 무시할 수 있고, 표면장력은 액적의 표면적을 최소화시키기 때문에 액적의 자유표면은 구면 형태를 이룬다[8]. 액적이 노즐에서부터 떨어져서 Fig. 2 와 같은 형태를 이루기까지의 시간은 매우 짧으므로 이시간동안의 액적의 증발량은 무시할 수 있다. 또한, 증발이 일어나는 동안 액적의 형상은 자유표면에서는 표면적을 최소화시키는 구면 형상을 유지하고, 웨이퍼와의 접촉선 (contact line)에서는 일정한 접촉각(contact angle)을 유지하므로 증발에 의해 부피가 감소하더라도 초기형상과 항상 닮은꼴 형상을 유지한다고 볼 수 있다. 따라서 해석의 단순화를 위하여 다음과 같이 가정하였다.

- (1) 액적이 노즐로부터 떨어져 웨이퍼 표면에 구면형상을 이루기까지의 증발량은 무시한다.
- (2) 증발이 일어나 부피가 감소하여도 액적의 형상은 초기 형상과 항상 닮은꼴을 유지한다.
- (3) 증발이 일어나는 동안 액적의 온도변화와 대기의 증기압 변화는 무시한다.

증발 과정 시 액체 분자는 액체의 자유표면에서 기화된다. 따라서 액체의 증발율은 자유표면의 면적에 비례한다고 알려져 있다. 그러나 기판면 위의 액적 증발에 관한 많은 실험적 연구[9~11]들은 증발율이 액적의 표면적이 아닌 액적 바닥의 반지름에 비례하는 결과를 보여주었다.

Hu 등[9]은 Fig. 3 과 같이 증발 선속(evaporation flux)이 가장자리의 접촉선(contact line)에 집중되어 있기 때문에 액적의 증발율이 표면적이 아닌 접촉선의 길이에 비례한다는 것을 보여주었다.

따라서 본 연구에서는 액적의 증발율이 표면적

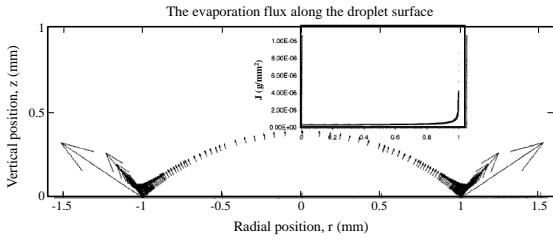


Fig. 3 Evaporation flux along a sessile drop surface[9]

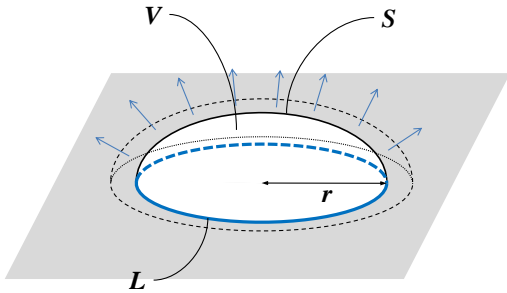


Fig. 4 Schematic diagram of evaporating droplet

에 비례하는 경우(case 1)와 접촉선 길이에 비례하는 경우(case 2)의 두 가지에 대하여 시간에 따른 부피변화율에 대한 이론적 모델링을 수행하고, 문헌의 실험결과와 비교 및 검증하였다.

2.1 Case 1(면적에 비례하는 증발율)

Fig. 4 와 같은 증발하고 있는 액적에서 2 절의 가정 2)와 같이 액적의 형상이 항상 닦은꼴을 유지한다면, 액적의 자유표면의 면적 S 와 액적의 부피 V 는 액적 바닥면의 반지름 r 과 다음의 관계식으로 표현할 수 있다.

$$S = br^2, \quad V = cr^3 \quad (1)$$

여기서 b, c 는 비례상수이다.

이 때 증발율이 면적 S 에 비례한다고 가정하였으므로 단위면적당 증발율을 α 라 하면 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\frac{dV}{dt} = -\alpha S \quad (2)$$

식 (1)로부터 S 를 V 에 대해 정리한 후 식 (2)에 대입하면 다음과 같다.

$$\frac{dV}{dt} = -\alpha b \left(\frac{V}{c}\right)^{\frac{2}{3}} = -\frac{\alpha b}{c^{2/3}} V^{2/3} \quad (3)$$

$$V^{-\frac{2}{3}} dV = -\frac{\alpha b}{c^{2/3}} dt \quad (4)$$

액적의 초기부피를 V_0 , 임의의 시간 t 에서의 부피를 $V(t)$ 라 하면 다음과 같이 양변을 적분할 수 있다.

$$\int_{V_0}^{V(t)} V^{-\frac{2}{3}} dV = \int_0^t -\frac{\alpha b}{c^{2/3}} dt \quad (5)$$

$$\therefore \frac{V(t)}{V_0} = \left(1 - \frac{\alpha b}{c^{2/3}} \cdot \frac{t}{V_0^{1/3}}\right)^3 \quad (6)$$

따라서 증발율이 자유표면의 면적에 비례하는 가정하에서는 식 (6)과 같은 초기부피 V_0 와 시간 t 에 따른 부피변화율을 얻을 수 있다.

2.2 Case 2(길이에 비례하는 증발율)

Fig. 4에서 액적의 접촉선의 길이 L 은 바닥면의 반지름 r 에 비례하므로 비례상수 a 를 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$L = ar \quad (7)$$

이 때 증발율이 길이 L 에 비례한다고 가정하면 단위길이당 증발율 β 를 이용하여 다음과 같은 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dV}{dt} = -\beta L \quad (8)$$

2.1 절에서와 같이 식을 전개하면 다음과 같은 부피변화율을 얻을 수 있다.

$$\frac{dV}{dt} = -\left(1 - \frac{2\beta a}{3c^{1/3}} \cdot \frac{t}{V_0^{2/3}}\right)^2 \quad (9)$$

3. 검증 및 고찰

2 절에서 유도한 이론식을 검증하기 위하여 Fig. 5에 나타낸 Sreenivasan[7]의 실험결과를 사용하였다. Fig. 5는 액적의 세가지 초기부피에 대하여 시

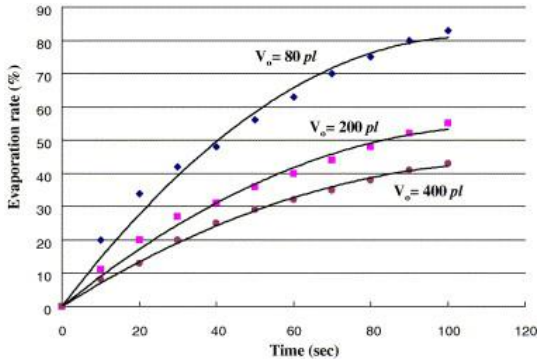


Fig. 5 Measured evaporation trend of monomer resin [7]

간에 따라 변화하는 증발비율 (ε)을 나타낸 것으로, 초기부피가 적을수록 액체의 증발속도가 더 빨라지는 것을 알 수 있다. 이 때 증발비율은 초기부피에 대한 증발한 부피의 비로써 정의되며, 다음과 같은 시간에 따른 수식으로 나타낼 수 있다.

$$\varepsilon(t) = \frac{\Delta V(t)}{V_0} = \frac{V_0 - V(t)}{V_0} = 1 - \frac{V(t)}{V_0} \quad (10)$$

식 (6)과 식 (9)를 각각 식 (10)에 대입하면 Case 1에서의 증발비율 ε_1 과 Case 2의 증발비율 ε_2 를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\varepsilon_1(V_0, t) = 1 - \left(1 - C_1 \frac{t}{V_0^{1/3}}\right)^3, \quad C_1 = \frac{\alpha b}{c^{2/3}} \quad (11)$$

$$\varepsilon_2(V_0, t) = 1 - \left(1 - C_2 \frac{t}{V_0^{2/3}}\right)^2, \quad C_2 = \frac{2\beta a}{3c^{1/3}} \quad (12)$$

식 (11), (12)의 ε_1 , ε_2 는 모두 초기부피 V_0 와 시간 t 의 두 개의 독립변수를 가진 함수이다. 그러나 C_1 , C_2 는 상수이므로 식 (11), (12)는 각각 다음과 같이 나타내면 하나의 독립변수를 가진 함수로 표현할 수 있다.

$$\varepsilon_1(V_0, t) = f_1\left(\frac{t}{V_0^{1/3}}\right) \quad (13)$$

$$\varepsilon_2(V_0, t) = f_2\left(\frac{t}{V_0^{2/3}}\right) \quad (14)$$

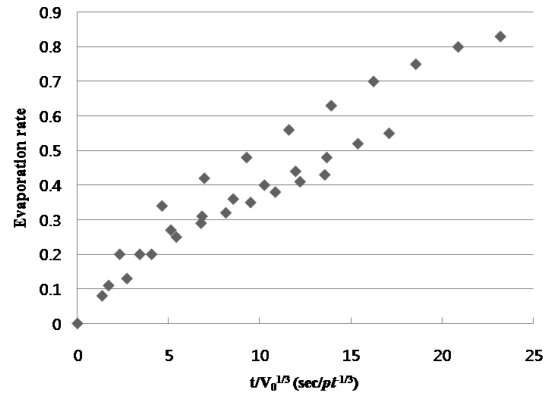


Fig. 6 Evaporation rate vs. replaced time ($t/V_0^{1/3}$) of monomer resin in case 1

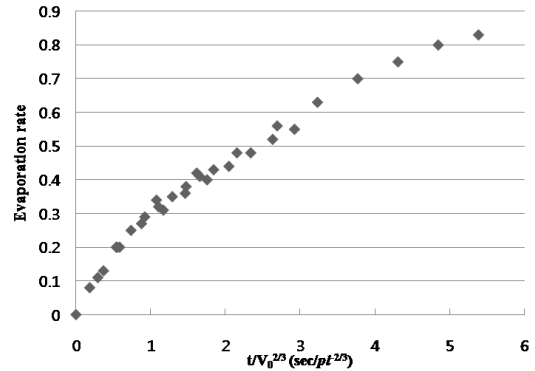


Fig. 7 Evaporation rate vs. replaced time ($t/V_0^{2/3}$) of monomer resin in case 2

Case 1과 Case 2의 비교 및 검증을 위하여 Fig. 5의 그래프에서 시간 t 를 $t/V_0^{1/3}$ 로 치환한 결과를 Fig. 6에, 시간 t 를 $t/V_0^{2/3}$ 로 치환한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 6과 Fig. 7을 비교하여 살펴보면 Fig. 6의 경우에는 증발비율과 치환된 시간 $t/V_0^{1/3}$ 의 함수 관계가 잘 나타나지 않는 반면, Fig. 7의 경우에는 증발비율과 $t/V_0^{2/3}$ 의 함수 관계가 잘 나타남을 알 수 있다. 즉, 증발비율의 측정결과는 식 (12)에 나타난 거동을 따르며, 이것은 증발율이 표면적이 아닌 접촉선의 길이에 비례함을 의미한다.

이때 식 (12)는 결정되어야 할 상수가 C_2 하나 뿐이다. 따라서 임의의 초기부피, 시간에서의 증발비율값 하나만 측정하여도 C_2 의 값을 얻을 수 있다. 이것은 곧 단 하나의 측정값으로부터 모든

구간에서의 초기부피, 시간에 따른 증발비율을 얻을 수 있다는 것을 의미한다.

그러나 좀 더 정확한 값을 얻기 위하여 Fig. 7의 값들을 이용하여 식 (12)의 상수 C_2 를 최소자승법 (least square method)으로 계산하였고, 결과는 다음과 같다.

$$C_2 = 0.15751, \quad (15)$$

$$\therefore \varepsilon_2(V_0, t) = 1 - \left(1 - 0.15751 \cdot \frac{t}{V_0^{2/3}} \right)^3$$

이때 시간 t 는 [sec]단위, 초기부피 V_0 는 [μ] 단위이다. 식 (15)의 결과를 측정값과 비교하여 Fig. 8에 나타내었다.

얻어진 결과는 나노임프린트 공정 시 각 위치에 떨어뜨릴 초기 액적의 부피를 계산하는데 유용하게 사용될 수 있다. 웨이퍼의 어떤 위치에 수지 액적을 떨어뜨린 후 t^* 초 후에 가압과정이 이루어 지는데, 가압 시 필요한 액적의 부피가 V_{r^*} 라 한다면 증발을 고려하여 그 위치에 떨어뜨릴 액적의 초기부피는 다음과 같다.

$$V_0 = (V_{r^*}^{2/3} + 0.15751t)^3 \quad (16)$$

식 (16)을 사용하면 반복계산 없이 곧바로 필요한 액적의 초기부피를 얻을 수 있으므로, 나노임프린트 공정 시 각 위치의 액적을 계산하는데 유용하게 사용할 수 있다.

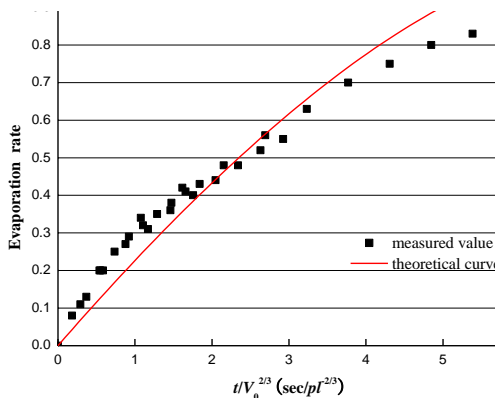


Fig. 8 Comparison of evaporation rate between the theoretical and measured values

4. 결론

본 연구에서는 UV 나노임프린트 공정에서의 수지 액적의 증발 거동을 이론적으로 분석하고, 실험결과와 비교 및 검증하였다. 이러한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 액적의 증발율이 표면에 비례하는 경우와 접촉선 길이에 비례하는 경우에 대하여 시간에 따른 부피변화율에 대한 이론적 모델링을 수행하였다.

(2) 유도된 두 가지 식을 문헌의 실험결과와 비교 및 검증하였고, 액적의 증발율은 접촉선 길이에 비례함을 확인하였다.

(3) 문헌의 실험결과를 이용하여 유도된 식의 상수값을 최소자승법으로 구하였고, 얻어진 식을 다시 실험값과 비교하여 검증하였다.

(4) 액적의 초기부피, 시간, 증발비율에 대한 측정값이 하나만 있어도 모든 구간에서의 초기부피, 시간에 따른 증발비율을 얻을 수 있는 이론적 모델을 마련하였다.

본 연구에서의 수지 액적의 증발 거동에 대한 이론적 모델은 향후 나노임프린트 공정 시 액적의 부피를 결정하는데 사용되어 공정의 정밀한 제어를 가능하게 할 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, 1996, Nanoimprint Lithography, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 14, No. 6, pp.4129~4133.
- [2] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, 1995, Imprint of Sub-25 nm Vias and Trenches in Polymers, Appl. Phys. Lett., Vol. 67, Issue 21, pp. 3114~3116.
- [3] M. Otto, M. Bender, B. Hadman, B. Spangenberg, H. Kurz, 2001, Characterization and Application of a UV-based Imprint Technique, Microelectron. Eng., Vol. 57-58, pp. 361~366.
- [4] J. H. Jeong, Y. S. Sim, H. Sohn, E. S. Lee, 2004, UV-nanoimprint Lithography Using an Elementwise Patterned Stamp, Microelectron. Eng., Vol. 75, pp. 165~171.
- [5] H. Hiroshima, S. Inoue, N. Kasahara, J. Taniguchi, I. Miyamoto, M. Komuro, 2002, Uniformity in Patterns Imprinted Using Photo-Curable Liquid

- Polymer, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, pp. 4173~4177.
- [6] K. D. Kim, J. H., Jeong, Y. S. Sim, E. S. Lee, 2006, Minimization of residual layer thickness by using the optimized dispensing method in S-FIL™ process, Microelectron. Eng., Vol. 83, pp. 847~850.
- [7] S. V. Sreenivasan, 2005, SPIE Microlithography, Short Course Notes.
- [8] G. Guéna, C. Poulard, A. M. Cazabat, 2007, The leading edge of evaporation droplets, J. Colloid Interf. Sci., Vol.312, pp. 164~171.
- [9] H. Hu, R. G. Larson, 2002, Evaporation of a sessile droplet on a substrate, J. Phys. Chem. B, Vol. 106, pp. 1334~1344.
- [10] K. S. Lee, C. Y. Cheah, R. J. Copleston, V. M. Starov, K. Sefiane, 2008, Spreading and evaporation of sessile droplets: Universal behaviour in the case of complete wetting, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 323, pp. 63~72.
- [11] V. M. Starov, K. Sefiane, 2009, On evaporation rate and interfacial temperature of volatile sessile drops, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 333, pp. 170~174.