

연속체 개념에 기반한 나노 임프린트 공정해석 연구

김현철*,이우일**

Numerical Analysis Based on Continuum Hypothesis in Nano-imprinting process

H.C. Kim and W.I. Lee

Abstract

Nano-imprint lithography(NIL) is a polymer embossing technique, capable of transferring nano-scale patterns onto a thin film of thermoplastics such as polymethyl methacrylate(PMMA) using this parallel process. Feature size down 10 nm have been demonstrated. In NIL, the pattern is formed by displacing polymer material, which can be squeeze flow of a viscous liquid. Due to the size of the pattern, a thorough understood of the process through experiments may be very different. Therefore we need to resort to numerical simulation on the embossing process. Generally, there are two ways of numerical simulation on nano-scale flow, namely top-down and bottom-up approach. Top-down approach is a way to simulate the flow assuming that polymer is a continuum. On the contrary, in the bottom-up approach, simulation is performed using molecular dynamics(MD). However, as latter method is not feasible yet. we chose the top-down approach. For the numerical analysis, two dimensional moving grid was used since the moving grid can predict the flow front. Effects of surface tension as well as the slip at the boundary were also considered.

Key Words : Nanoimprint, Embossing, Surface tension effect, Slip, Numerical simulation

1. 서론

나노 스케일의 구조물을 만드는 데는 여러 가지 방법이 있다. 이 중 nanoimprint lithography(이하 NIL)는 마이크로, 나노 스케일의 구조물을 만드는 저비용, 고효율의 인쇄기술이다. 이 기술은 compact disc molding과 holographic security feature의 생산 예와 같이 지금까지는 대부분 마이크로 구조 제작 등의 상용분야에 잘 이용되어 왔으나 최근 들어서는 나노 스케일의 구조물을 이 기술을 이용하여 제작하기 위해 많은 연구가 진행 중이

다. NIL 공정기술은 다른 제작 기술에 비해 많은 장점을 가지고 있다. Optical lithography와 비교해서, 빛의 굴절 현상과 얇은 레지스트 필름에 대한 제한이 없기 때문에 10nm 까지 패턴을 만들 수 있다.[1] 또한 NIL에 비해 Electron beam, SPM lithography는 공정과정이 연속적이기 때문에 생산 속도가 느리며 X-rat lithography는 자본 집약적인 공정 기술이다. NIL 공정절차는 그림 1과 같다. NIL 공정의 조건인 온도, 압력, 공정시간, 수행절차는 NIL의 재료로 쓰이는 polymethyl methacrylate(이하 PMMA) 고분자 재료의 유동에 많은 영향을 끼친다.

* 서울대학교 기계항공공학부 대학원

** 서울대학교 기계항공공학부

특히 구조가 점점 작아지고 스탬프의 형상이 복잡해짐에 따라 그림 2와 같은 여러 가지 결함이 생기므로 embossing 공정과 이형 공정 시 고분자 재료 유동의 거동에 대한 이해는 필수적이다. 따라서 고분자 재료의 거동에 대한 유동해석을 바탕으로 해서 embossing 조건과 스탬프 디자인을 최적화 할 필요가 있다. 그러나 지금까지의 NIL 공정 해석은 대부분 작업자의 경험에만 의존하고 있으므로 이에 대한 좀 더 체계적인 연구가 필요하다.

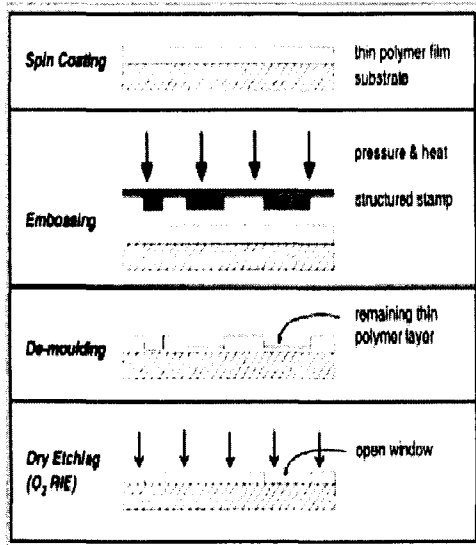


Fig. 1 Process of NIL

나노 스케일의 유동을 해석하기 위해서는 크게 두 가지 방식이 있다. Top-down 방식과 Bottom-up 방식이 있다. 먼저 Top-down 방식은 나노 스케일의 유동을 연속체로 가정하여 해석하는 방법이다. 그러나 나노 스케일의 유동은 매크로 스케일의 유동과는 다른 특성을 가지기 때문에 나노 스케일의 유동을 해석하기 위해서 여러 가지 가정 및 조건이 필요하다. 즉 나노 스케일에서는 매크로 스케일과는 달리 표면 장력 효과 및 접촉각에 의한 capillary force가 크게 나타나므로 이에 대한 고려가 있어야 하고 구조물의 크기가 PMMA 분자 크기의 수십 배이기 때문에 벽면에서 slip이 발생하므로 slip 조건이 필요하다. 또한 NIL 공정의 재료가 고분자 재료이므로 이에 대한 점도 특성을 정확히 표현할 수 있는 적절한 점도 모델이 필요하다.

이에 반해 Bottom-up 방식은 분자동역학(MD, MC)을 이용하여 나노 스케일의 유동을 해석하는 것이다. 그러

나 아직 고분자 재료에 대한 포텐셜 모델이 확실히 정립되지 않았고 정립이 되더라도 분자동역학을 이용해 NIL 공정을 해석하기 위해서는 컴퓨터의 계산능력이 아직 부족하기 때문에 Bottom-up 방식으로 NIL 공정을 해석하는 방법연구는 계속 진행 중에 있다. 즉 지금의 분자 동역학을 이용한 해석은 유동 해석을 하는 것이 아니라 재료의 특성을 얻어내기 위한 방법으로 많이 사용하고 있다. 그러므로 본 연구에서는 나노 스케일 유동에 대한 적절한 가정을 통해, NIL 공정 중 특히 embossing 공정에 대해 연속체 개념에 기반한 Top-down 방식을 이용하여 해석하고자 한다. 또한 유동 해석 방법 중에서 FEM(Finite Element Method)을 이용하여 나노 스케일에서의 2차원 고분자 재료 유동에 대한 해석을 하였다.

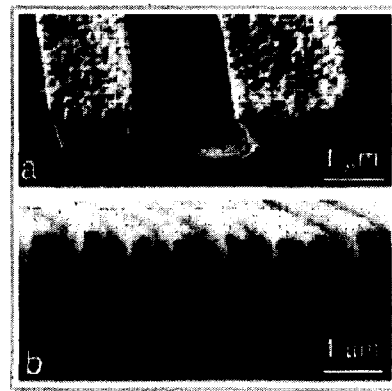


Fig. 2 Defect of NIL process

FEM을 이용한 유동 해석을 격자 생성의 관점에서 보면 크게 고정 격자계(VOF: Volume Of Fluid) 방법과 이동 격자계 방법이 있다. 고정 격자계 방법은 multi phase 유동을 해석하는 데에는 좋지만 방법의 특성상 정확한 유동 선단 찾기가 쉽지 않다. 그러므로 본 연구에서는 유동의 선단을 잘 찾을 수 있고 표면 장력효과도 적절하게 표현할 수 있는 이동 격자계 방법을 사용했다. 그러나 이동 격자계 방법에서는 매 시간 스텝마다 유동 선단의 모양이 변하기 때문에 새롭게 격자를 생성해야 한다. 그러므로 본 연구에서는 매시간 격자생성은 Fluent의 Gambit과 연동하여 생성하였고, 나머지 pre-processor 및 processor는 자체 개발 코드를 이용하였다.

2. 본 론

2.1. 연속체 기법

2.1.1. 지배방정식

유동의 지배방정식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

Continuity equation :

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot u = 0 \quad (1)$$

Navier-Stokes equation :

$$\rho \frac{Du}{Dt} = \nabla \cdot \sigma + \rho f \quad (2)$$

여기서 $\sigma = -PI + 2\mu D$ 이다.

Energy equation :

$$\rho C_v \frac{DT}{Dt} = -\nabla \cdot q + Q \quad (3)$$

2.1.2. Penalty Method

Penalty method는 압력을 penalty parameter를 이용해 속도의 항으로 가정하여 자동으로 질량보존을 만족하도록 하여 푸는 방법이다. Lagrange multiplier method처럼 penalty method은 제약이 있는 경우와 없는 경우로 공식화된다. 즉, 비압축성 점성 유체 흐름의 문제는 제약에 따라 변화할 수 있는 문제로서 다시 제기되어야 한다. Penalty function method를 서술할 목적으로 2차원에서의 정적인 Stokes 흐름의 문제를 고려해야 한다. Penalty method에서 압력은 다음과 같이 나타낸다.[2]

$$p = -\gamma_e \nabla \cdot u \quad (4)$$

여기서 γ_e 는 penalty parameter이다.

2.2. 표면 장력 모델링

2.2.1. 표면 장력 효과

일반적으로 매크로 스케일에서는 표면 장력 효과가 자유 표면 유동에 큰 영향을 끼치지 않기 때문에 그 효과를 고려하지 않는다. 그러나 마이크로 및 나노 스케일에서는 유체의 표면적이 부피에 비해 크므로 표면 장력효과, 특히 다른 물질과의 접촉 때 생기는 접촉각이 유동의 형태에 큰 영향을 끼친다. 유체의 포텐셜 에너지를 최소화하기 위해서는 그 표면적을 최소화해야 한다. 또

한 접촉각은 유체표면과 벽면이 만났을 때 생기는 각이다.

먼저, 두 유체 사이의 표면 장력에 대한 조건은 다음과 같다.[2]

$$(p_1 - p_2 + \sigma \kappa) \hat{n}_i = (\tau_{1ik} - \tau_{2ik}) \hat{n}_k + \frac{\partial \sigma}{\partial x} \quad (5)$$

이때 σ 는 표면장력계수이고 p_α 는 유체 α ($\alpha=1,2$)의 압력이며 $\tau_{\alpha ik}$ 는 viscous stress tensor 이고 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\tau_{\alpha ik} = \mu_\alpha \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right)_\alpha, \quad \alpha = 1, 2 \quad (6)$$

또한 κ 는 곡률이며

$$\kappa = \frac{1}{R} = -(\nabla \cdot \hat{n}) \quad (7)$$

이다.

만약에 유체가 비점성 비압축성 유동이고 표면 장력 계수가 일정하다고 가정하면 식 5는 다음과 같이 간단히 나타낸다.[2]

$$p_s \equiv p_2 - p_1 = \sigma \kappa \quad (8)$$

표면의 압력은 곡률에 비례하고 표면 장력은 표면 곡률의 중심 방향으로 수직 힘을 야기하기 때문에 경계면에 불룩한 표면을 만든다.

2.2.2. Wall adhesion

고체벽면과의 접촉면에서 wall adhesion effect는 $\theta_{e,q}$ 을 사용하여 표현할 수 있다. 이때 $\theta_{e,q}$ 은 static contact angle이라고 부르며 그것은 실험적으로 찾아낼 수 있다. 즉 $\theta_{e,q}$ 은 유체의 특성이 아니라 벽면의 거칠기와 형상에 따라 달라진다.

벽면에서의 단위 수직 벡터는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\hat{n} = \hat{n}_{wall} \cos \theta_{e,q} + \hat{n}_t \sin \theta_{e,q} \quad (9)$$

이때 \hat{n}_i 는 벽면에 평행한 단위 벡터이고 \hat{n}_{wall} 는 벽면의 수직인 단위 벡터이다. 그러나 벽면이 움직일 때의 벽면 조건은 더 복잡해진다. 즉 벽면이 이동할 때에는 static contact angle, θ_{eq} 대신에 dynamic contact angle, θ_d 를 사용하고 그것은 유체와 벽면의 조건에 따라 달라진다.

static contact angle, θ_{eq} 과 dynamic contact angle, θ_d 와의 관계식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.[4]

$$v = \frac{\sigma}{\pi} \frac{\frac{\bar{\mu}}{\mu} (\sin^2 \theta_d - \theta_d^2) + \sin^2 \theta_d - \theta_d (\theta_d + \pi)}{(\mu - \bar{\mu}) \sin^2 \theta_d} (\cos \theta_d - \cos \theta_{eq}) \quad (10)$$

이때 v 는 접촉점 부근의 속도이며 $\bar{\mu}$ 는 공기의 점도이고 μ 는 유체의 점도이다.

2.3. Slip condition

표면 장력 효과와 접촉각을 고려할 때 접촉점에서 non-slip condition을 적용하면 non-integrable stress가 발생한다. 그래서 몇몇 학자들은 접촉점에서의 slip boundary condition을 제안했다. 또한 나노 스케일 구조물은 고분자 재료 크기의 수십 배이므로 나노 스케일에서의 고분자 재료의 거동을 표현하기 위해 slip condition을 사용했다.

Slip boundary condition은 경계면의 수평 속도에 비례하는 전단응력을 이용하여 표현할 수 있다.[6]

$$\Delta u_w^0 = u_{fluid} - u_{wall} = L_s \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_w = L_s \dot{\gamma} \quad (11)$$

여기서 L_s 는 slip length이나 유체는 slip length를 정의할 수 없으므로 Lennard-Jones 포텐셜 모델을 이용하여 정의내릴 수 있다.[7]

$$L_s = L_s^0 \left[1 - \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c} \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad \dot{\gamma}_c^{-1} \approx \tau^{wf} = \left(\frac{m \sigma^{wf}}{\epsilon^{wf}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

이때 L_s^0 는 $0 \sim 17\sigma$ 의 값을 가지고 τ 는 Lennard Jones 포텐셜 모델의 characteristic time이며 σ^{wf} 는 wall-fluid coupling length, ϵ^{wf} 는 strength of wall fluid coupling, m 은 한 분자의 질량이다.

2.4. 점도 모델

고분자 재료의 점도는 일반 유체와는 달리 온도에 따라 점도 값이 변하게 된다. 그러므로 이를 적절히 표현할 수 있는 Williams-Landel-Ferry(WLF) 점도 모델을 사용하였다.

$$\log a_T = - \frac{C_1 (T - T_0)}{C_2 + T - T_0} = \log \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \quad (13)$$

이때 $C_1=12.21K$, $C_2=70.1K$ 이다.

3. 결과

해석을 간단히 하기 위해 고분자 재료는 비압축성이며 스탬프의 속도가 일정하다고 가정을 하였고 밀도는 $1.17 \times 10^3 \text{kg/m}^3$, 표면장력 계수는 29.7mN/m 를 사용하였다. 그리고 스탬프 및 고분자 재료 층의 geometry는 그림 3과 같다.

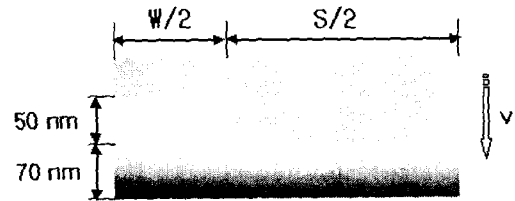


Fig. 3 Geometry of Stamp

우선 $S=500 \text{nm}$, $W=100 \text{nm}$, $T=413.15 \text{K}$, $v=0.2 \text{nm/s}$ 일 때 표면 장력 및 접촉각에 따른 현상을 살펴보면 그림 4와 같다. 표면 장력 효과를 고려하지 않은 경우는 벽면에 달라붙는 유동이 없음을 볼 수 있지만, 표면 장력 및 접촉각을 고려한 경우는 모세관 힘에 의해 고분자 재료가 벽면에 달라붙는 현상을 볼 수 있었다.

그리고 벽면 근처에서의 streamline을 살펴보았다. 즉 접촉각을 가지고 유체가 벽면과 접촉하는 경우 streamline은 그림 5의 (a)와 같이 형성된다. 그리고 $S=500 \text{nm}$, $W=100 \text{nm}$ 이며 $T=413.15 \text{K}$, $v=0.2 \text{nm/s}$ 이고 접촉각이 140° 일 때의 벽면 근처의 streamline은 그림 5의 (b)와 같이 형성이 된다. 그리고 NIL 공정의 경우는 스탬프가 누르는 힘에 의해 높은 압력으로 고분자 재료가 올라오므로 그림 5의 (b)와 같은 순환 현상이 발생함을 볼 수 있다.

스탬프의 속도가 0일 때 모세관 힘에 의한 고분자 재료의 거동을 살펴보았다. 즉 $S=500 \text{nm}$, $W=100 \text{nm}$,

$T=413.15K$, $v=0$ nm/s이고 접촉각이 25° 일 때 그림 6을 보면 고분자 재료가 벽면에 달라붙으면서 질량보존 때문에 중심부분은 오목하게 되는 유동 현상이 나타남을 볼 수 있다.

또한 접촉각에 따른 유동의 현상에 대해서 해석해 보았다. $S=500nm$, $W=100nm$ 이고 $T=413.15K$, $v=0.2nm/s$ 일 때, 접촉각이 (a) 130° , (b) 140° , (c) 150° 일 경우에 대해 살펴보았다. 그 결과 접촉각이 커질수록 고분자 재료의

유동이 모세관 힘에 의해 접촉면에 더 빨리 달라붙고 있음을 볼 수 있다.

그리고 스템프의 형상에 따른 유동 현상도 살펴보았다. $S=500nm$, 접촉각을 140° , $T=413.15K$ 로 고정시킨 후 $W=100nm$, $v=1.2nm/s$ 일 경우와 $W=500nm$, $v=3nm/s$ 일 경우에 대해 살펴보았다. 그림 8을 보면 S 에 비해 W 가 상대적으로 커지면 벽면 근처에서 모세관 힘에 의한 고분자 재료의 상승이 일어남을 볼 수 있다.

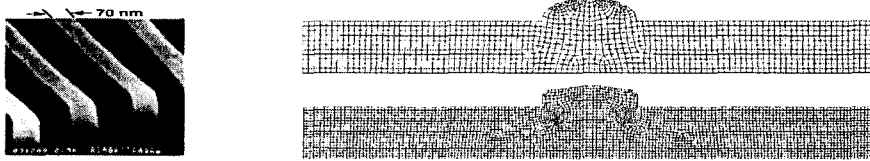


Fig. 4 NIL SEM image and at $t=20sec$, the case of not considering and considering the surface tension effect

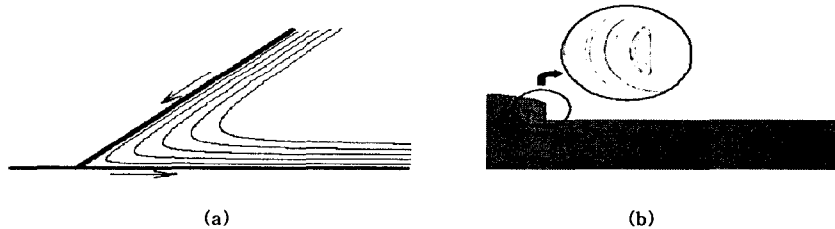


Fig. 5 Streamline near the contact line

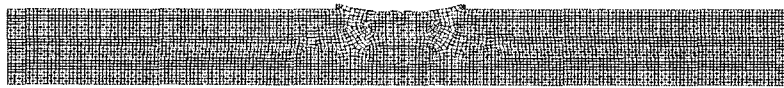


Fig. 6 The free surface shape for $S=500nm$, $W=100nm$, $T=413.15K$, $v=0nm/s$ and contact angle 25° at $t=20sec$

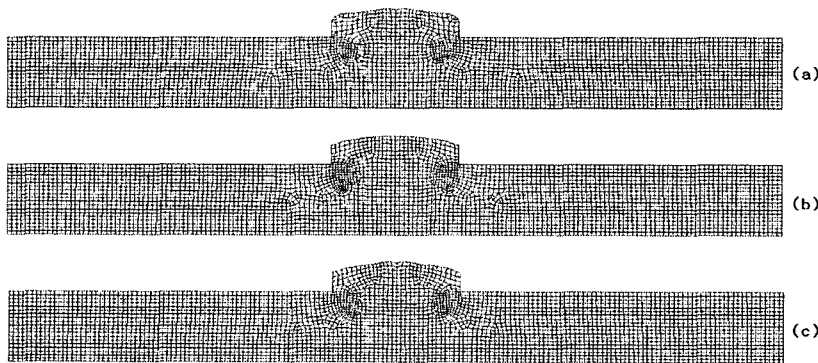


Fig. 7 The free surface shapes for $S=500nm$, $W=100nm$, $T=413.15K$, $v=0.2nm/s$ and contact angle 130° , 140° , 150° at $t=20sec$

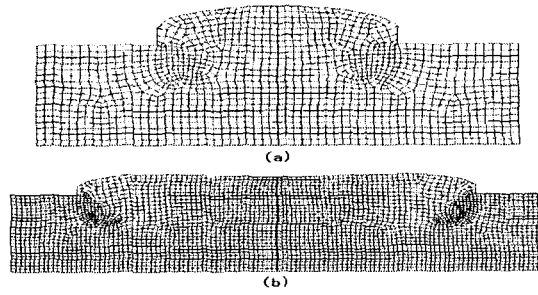


Fig. 8 The free surface shapes for stamp geometry
 for $S=100\text{nm}$, $W=100\text{nm}$, $T=413.15\text{K}$, $v=1.2\text{nm/s}$ at $t=10\text{sec}$
 for $S=100\text{nm}$, $W=500\text{nm}$, $T=413.15\text{K}$, $v=3\text{nm/s}$ at $t=5\text{sec}$

4. 결론

나노 스케일에서 NIL 공정, 특히 embossing 공정에서의 고분자 재료의 유동 현상에 대해서 살펴보았다. 접촉각의 영향에 의한 유동의 변화도 살펴보았고 스탬프의 형상에 따른 유동 현상에 대해서도 살펴보았다. 그 결과 나노 스케일에서는 포면 장력효과에 의해 유동의 모습이 많이 달라짐을 볼 수 있었고 특히 접촉각에 따라 고분자 재료가 접촉면에 달라붙는 정도가 달라짐을 볼 수 있었다. 또한 스탬프의 형상에 따라서도 모세관 힘에 의해 유동 선단의 모양이 달라짐을 알 수 있었다. 그리고 나노 스케일 유동 현상을 표현할 수 있는, 적절한 가정을 거친 연속체 기반 시뮬레이션으로 나노 스케일의 유동을 해석할 수 있음을 알 수 있었다.

후 기

본 논문은 과학기술부 21세기프론티어연구개발사업의 나노메카트로닉스기술개발(M102KN010001-02K1401-01220)에 의해 수행되었으며, 이에 관계자 여러분들께 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] S. Chou et al., 1996, "Imprint lithography with 25-nanometer resolution", Science, Vol. 272, pp.85-87()
 [2] J.N. Reddy and D.K. Gartling, The Finite Element

Method in Heat Transfer and Fluid Dynamics, CRC Press

[3] L. D. Landau and E.M. Lifshitz, 1959, Fluid Mechanics, Pergamon, New York,
 [4] Arian Novruzzi et al., " An analytical study on the dynamical contact angle of a drop in steady-state motion"
 [5] J. U. Brackbill et al., "A continuum method for modeling surface tension", Theretical Division, Los Alamos Nathinal Laboratory, Los Alamos, New Mexico
 [6] Mohamed Gad-el-Hak, "Flow physics in MEMS", Department of Aerospace & Mechanical Engineering, University of Notre Dame, Notre
 [7] SARAF, VINAY, 2001, "A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces", University of Michigan Department of Chemical Engineering Dame, USA
 [8] L.J. Heyderman et al., 2000, "Flow behaviour of thin polymer films used for hot embossing lithography, Microelectronic Engineering, Vol. 54, pp.229-245
 [9] Jun-Ho,Jeong et al., 2002, "Flow Behavior at the Embossing Stage of Nanoimprint Lithography", Fiber and Polymer 2002, Vol.3, No3, 113-119
 [10] Y.D. Shikhmurzaev, 1991, "The moving contact line on a smooth solid surface", Institute of Mechanics, University of Moscow, Russia