

# 분자동역학기법을 이용한 나노 임프린트 리소그래피 공정에서의 고분자 변형모사

우 영 석\* · 이 우 일\*

## Deformation of Polymer Resist in NIL Process by Molecular Dynamic Simulation

Young Seok Woo and Woo Il Lee

**Key Words:** Nano Imprint Lithography(나노 임프린트 리소그래피), Molecular Dynamics Simulation(분자동역학 모사)

### Abstract

In this study, molecular dynamics simulation of nano imprint lithography in which patterned stamp is pressed onto amorphous polyethylene(PE) surface are performed to study the behaviour of polymer. Force fields including bond, angle, torsion, and Lennard Jones potential are used to describe the inter-molecular and intra-molecular force of PE molecules and stamp, substrate. Periodic boundary condition is used in horizontal direction and canonical NVT ensemble is used to control the system temperature. As the simulation results, the behaviour of polymer is investigated during the imprinting process. The mechanism of polymer deformation is studied by means of inspecting the surface shape, volume, density, atom distribution. Deformation of the polymer resist was found for various of the stamp geometry and the alignment state of the polymer molecules.

	기호설명	$\lambda$	: 속도보정계수
F	: 힘 [kg·m/s <sup>2</sup> ]		
$k_B$	: (1.380622×10 <sup>-22</sup> [J/K])		하첨자
m	: [kg]	i, j	: i, j !째의 원자
N	: 원자의 개수	0	: (initial)
r	: [m]	c	: (cut-off)
T	: [K]	a	: (atom)
t	: [sec]		
v	: [m/s]		

### 1. 서론

미세한 기기와 부품 등을 만들기 위해서는 수십~수백nm 크기의 구조 및 형상들을 대량으로 만들 수 있는 제조기술이 필수적으로 요구된다. 그러나, 현재 미소 구조물들을 제작하는데 가장 널리 사용되고 있는 포토리소그래피 방법은 몇 가지 문제점을 갖고 있다. 포토리소그래피는 빛의 회절현상에 의해 분해능이 제한되며, 또한 가공

그리스 문자

$\Phi$  : 포텐셜 함수

† 책임저자, 회원, 서울대학교 기계공학과 대학원

E-mail : yswoo72@snu.ac.kr

TEL : (02)880-1657 FAX : (02)886-0631

\* 서울대학교 기계항공공학부

하는 데 많은 공정이 순차적으로 이루어지기 때문에 시간 및 비용이 많이 소요되며, 가공하려는 재료와 표면 상태에 많은 제약을 받는 등의 단점들이 있다. 이러한 포토리소그래피의 한계 때문에 현재 이를 대안으로 할 수 있는 여러 제조기술들이 연구되고 있다.

대안적인 제조기술중에 주목받고 있는 기술로는 Chou<sup>(1)</sup>등이 제안한 나노 임프린트 리소그래피를 들 수 있는데 이 기술은 nm크기의 패턴이 각인된 스탬프를 폴리머 레지스트(resist)표면에 눌러서 패턴을 전사하는 방법이다. 이 방법은 제작된 스탬프를 반복적으로 사용할 수 있고, 한번에 대면적의 패턴을 전사할 수 있기 때문에 매우 경제적이다. 그러나, 이 방법으로 패턴을 성형하는 과정 중에는 스탬프와 폴리머 레지스트 사이에 물리적인 접촉이 일어난다. 그에 따라 두 재료 사이에는 응착과 마찰이 수반되며 이는 패턴전사의 품질을 떨어뜨리는 원인이 된다. 따라서 스탬프와 폴리머 레지스트 사이에서 벌어지는 현상을 이해하고 폴리머 레지스트의 변형을 예측하는 일은 올바른 패턴 성형을 위해 매우 중요하다.

나노 임프린트 리소그래피 제조기술을 확립하기 위해서는 패턴 성형 중에 일어나는 폴리머 레지스트의 변형특성이나 접촉 중에 일어나는 현상을 이론적으로 규명하여 이러한 정보를 실제 나노 임프린트 리소그래피 공정설계에 이용하는 일이 반드시 필요할 것이다.

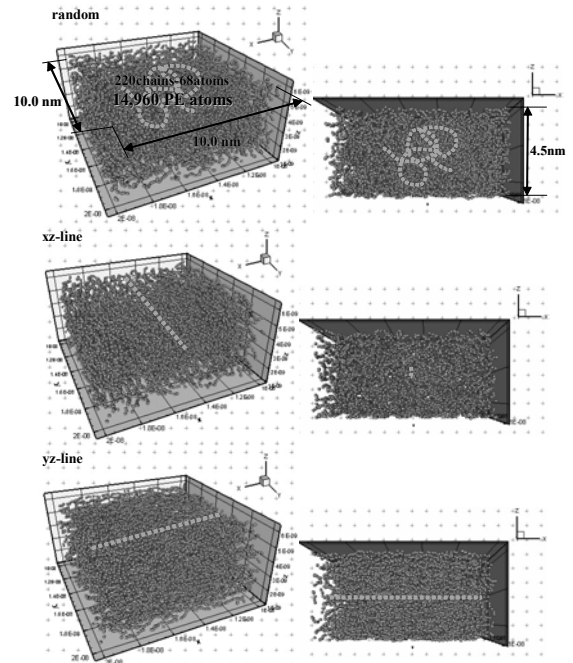
분자 동역학은 원자나 분자 스케일의 시스템처럼 그 크기가 매우 작아 연속체 역학을 적용하기 곤란한 경우에 적용이 가능하며, 최근에는 나노 스케일 시스템의 미세특성 및 나노 공정 등을 예측하고 모사하는 이론적인 수단으로 개발 및 응용되고 있다. 본 연구에서는 나노 임프린트 리소그래피 공정에서 스탬프와 폴리머 레지스트의 조건변화에 따라 일어나는 폴리머 레지스트의 변형특성 및 성형 후의 여러 특성 등을 관찰하고 이해하기 위하여 분자동역학 시뮬레이션을 수행<sup>(2,3)</sup>하였다.

## 2. 해석방법

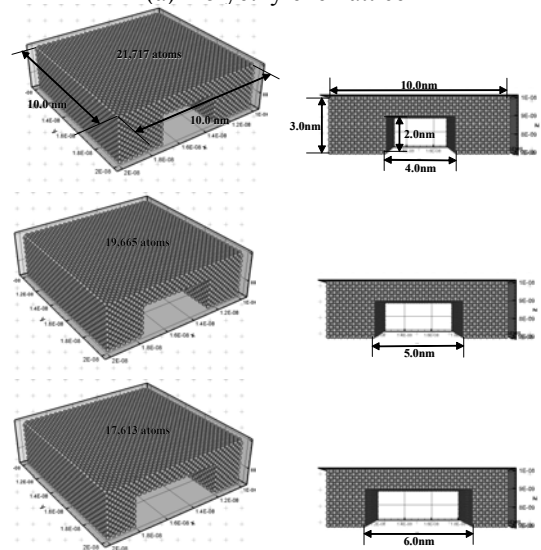
### 2.1 분자모델

고분자의 초기 격자(initial lattice)는 간단한 사슬구조의 폴리에틸렌(polyethylene)으로 가정하고, 메틸기(methyl)와 에틸기(ethyl)를 각각 하나의 결

합원자(united atom)로 고려<sup>(4)</sup>하였다. 다음의 Fig.1 (a)와 같이 일정한 부피( $10 \times 10 \times 4.5 \text{ nm}^3$ )내에 원자간 안정한 결합거리, 결합각등을 만족하면서, 분자량이  $954 \text{ g/mol}$ 이고 각각 68개의 단위체(monomer)로 구성된 220개의 폴리에틸렌 분자의 무결정(amorphous)상태로 혹은 일방향 배열(Y방향, X방향)상태로 고려하였다. 이렇게 구성된 폴리머는  $400 \text{ K}$ 에서의  $0.706 \text{ g/cm}^3$ 으로 실제 밀도값과 매우 잘 일치한다. 또한 스탬프는 21,717개, 19,665개, 17,613개의 원자로 이루어진 격자길이(lattice parameter)  $0.352 \text{ nm}$ , 면심입방구조(FCC)의 니켈



(a) Polyethylene lattice



(b) Stamp lattice

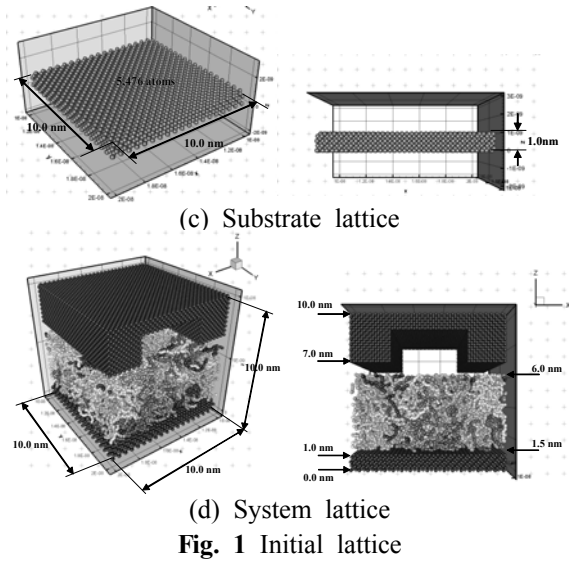


Fig. 1 Initial lattice

(nickel)로 스탬프(stamp)와 캐비티(cavity)의 크기가 각각 6nm : 4nm (3 : 2), 5nm : 5nm (1 : 1), 4nm : 6nm (2 : 3)으로 Fig.1 (b)와 같다. 기저부(substrate)는 5,476개의 원자로 이루어진 격자길이 0.543nm, 다이아몬드구조(diamond)의 실리콘(silicon)<sup>(5)</sup>으로 Fig.1 (c)와 같이 구성하였고, 전체 해석시스템은 Fig.1 (d)와 같다.

## 2.2 해석모델

본 연구에서 고려하는 폴리에틸렌은 사슬내의 원자간 결합을 유지시켜주는 bond포텐셜(Eq.1), 사슬내의 원자배치가 일정한 각으로 유지될 수 있도록 하여주는 angle포텐셜(Eq.2), 사슬구조의 뒤틀림각을 유지시켜주는 torsion포텐셜(Eq.3), 그리고 사슬내외부의 원자간과 스탬프 및 기저부에 위치한 원자와의 힘을 고려하는 LJ(Lennard Jones) 12-6포텐셜(Eq.4) 등을 적용(beads spring

$$\Phi_{bond} = \frac{1}{2} K_{bond} (l_{ij} - l_0)^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\Phi_{angle} = \frac{1}{2} K_{angle} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\Phi_{torsion} = \sum_{m=0}^3 a_m \{ \cos(\phi_{ijkl}) \}^m \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\Phi_{LJ} = 4 \epsilon_{ij} \left\{ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \beta \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (\text{Eq. 4})$$

for  $|r_{ij}| \leq r_{cutoff}$

$$F_i = - \sum_{j \neq i}^{N_a} \frac{\partial \Phi(r_{ij})}{\partial r_i} = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (\text{Eq. 5})$$

Table 1 Parameter's value

parameter	value	
LJ $\phi$ $\sigma$ [nm]	CH <sub>3</sub>	0.393
	CH <sub>2</sub>	0.393
	Ni	0.228
	Si	0.209
LJ $\phi$ $\epsilon$ [J]	CH <sub>3</sub>	3.769e-22
	CH <sub>2</sub>	1.544e-22
	Ni	2.325e-20
	Si	1.625e-20
Bond $\phi$	$K_{bond}$ [J/m <sup>2</sup> ]	5.746
	$l_0$ [nm]	0.154
Angle $\phi$	$K_{angle}$ [J/m <sup>2</sup> ]	9.394e-19
	$\theta_0$ [deg]	144
Torsion $\phi$	$a_0$	1.605e-20
	$a_1$	-3.208e-20
	$a_2$	2.167e-21
	$a_3$	5.032e-20
	$a$ [J]	
mass[g/mol]	CH <sub>3</sub>	15.021
	CH <sub>2</sub>	14.014

model)<sup>(4)</sup>해 모사를 수행(Eq.5)하였다. 또한 각각의 포텐셜에 사용된 파라미터<sup>(6)</sup>는 Table 1과 같다.

## 2.3 모사조건 및 가정

나노 임프린트 리소그래피 공정을 모사하기 위하여 앞서 기술한 포텐셜을 Fig.2과 같이, 사슬내에 인접한 원자들끼리는 bond, angle, torsion 포텐셜과 1-4 LJ포텐셜(4개 이상 떨어진 원자들만을 고려)을 이용하였고, 사슬외부의 원자들끼리는 LJ포텐셜을 적용하였다. 단 LJ포텐셜의 경우 효율적인 연산을 위해 각각의 임계거리(cutoff radius)를 2.5  $\sigma$  (0.928nm)로 고려하였다.

그리고, XY방향으로는 주기경계조건(periodic boundary condition)<sup>(7,8)</sup>을 부여하였고, 모사 중 온도 등의 조건을 일정하게 유지하기 위하여 다음의 Eq.6과 같이 canonical NVT ensemble방법<sup>(7,8)</sup>을 이용하였으며, 빠른 연산수행을 위해 전체 시스템을 10<sup>3</sup>개의 cell로 구분하고 인접 cell끼리만을 연산에서 고려하는 서브셀(subcell)기법을 이용하

$$\lambda = \sqrt{\frac{3k_B T_0}{m \cdot v_i^2}}, \quad v_i^{new} = v_i^{old} \cdot \lambda \quad (\text{Eq. 6})$$

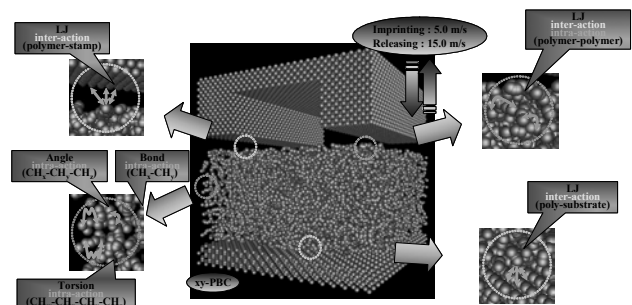


Fig. 2 Force field of NIL system

였다. 수치 적분법은 leap frog 방법<sup>(7,8)</sup>을 이용하였다. 연산시간은 time step을 4fs로 하여 1.6ns까지 총 400,000step을 수행하였고, 연산결과는 매 2,000step마다 측정하였다.

본 모사 중에는 스탬프와 기저부 내부에 위치한 각각의 니켈 및 실리콘 원자들 간의 힘은 고려하지 않았으며, 이 원자들과 폴리머 레지스트를 구성하는 원자들 간에는 반발력(repulsive force)만 고려하였다. 또한, 모사 중에는 사슬의 해리(dissociation)나 사슬 간 교차결합(cross-linking)은 발생하지 않으며, 임프린트 과정중의 시스템은 비평형상태(non-equilibrium state)로 간주하였다.

#### 2.4 모사과정

모사에 앞서서 폴리머 레지스트는 포텐셜 에너지가 낮은 상태로 잘 완화(well-relaxed)되어 있어야 한다. 이를 위해 폴리머 레지스트에 대해 XY방향으로는 주기경계조건을, Z방향으로는 대칭적인 기저부조건(sandwich형상)을 부여하여 1fs로 약 50,000step이상의 연산을 선행하였다. 이를 통해 여러 포텐셜 에너지가 충분히 낮은 상태로 수렴함을 확인 할 수 있었다.

그리고 본 모사에서는 나노 임프린트 리소그래피과정의 온도와 스탬핑(stamping)의 조건을 다음의 Fig.3과 같이 단순화 하여 고려하였다. 온도조건은 처음 모사의 시작(0.0ns)부터 임프린팅이 끝나는 시점(0.8ns)까지 450K으로 유지하고, 안정화가 끝날 때(1.4ns)까지 6e-4K/step의 속도로 350K까지 냉각을 시키며, 스탬프를 완전히 제거되는 모사의 종료시점(1.6ns)까지 이 온도조건을 유지시킨다. 또한 스탬프는 가장 밑단에 있는 원자를 기준으로 초기에는 폴리머 레지스트보다 약 1nm상단인 7nm에서 임프린팅이 시작하는 시점(0.2ns)부터 끝나는 시점(0.8ns)까지 5m/s의 속도로 4nm가

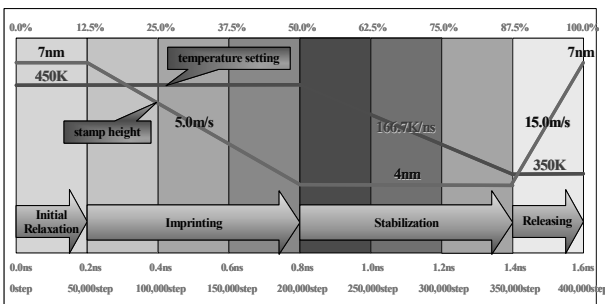


Fig. 3 NIL simulation process

지 하강하고 안정화가 끝나는 시점(1.4ns)부터 모사의 종료시점(1.6ns)까지 15m/s로 상승하게 된다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 성형과정 및 레지스트 변형

다음의 Fig.4는 모사의 진행과정동안 각 단계의 모습을 나타낸 것이다. (1)과정은 초기 안정화 상태이고, (2~3)는 임프린팅과정이다. 이 과정 중의 폴리머 레지스트는 스탬프의 표면형상을 따라 변형하고 있음을 관찰할 수 있으며, 폴리머 재료의 구조특성에 따라, 스탬핑 초기에는 스탬프의 측면 벽과는 일정한 각을 갖고 채워짐을 알 수 있다. (4)과정에서는 스탬핑이후의 안정화 및 냉각 과정이고, 마지막 (5~6)과정에서는 릴리징(releasing)이후 스탬프가 압입되었던 자리에 패턴이 전사되었음을 알 수 있다.

스탬프가 제거되고 나면, Fig.5에서와 같이 레지스트가 스탬프가 내려왔을 때의 형상에 비해 패턴의 골(bottom)영역과 구석(edge)부분에서 레지스트가 다소 부풀어 오르는 것을 볼 수 있으며, 그에 따라 패턴의 형상이 사각에서 사다리꼴 형태로 변형하였다. 이는 스탬프에 의한 구속조건이 제거되면서 폴리머의 압착과 구조에 따른 변형의 결과로 사료된다.

또한, Fig.6 (1)~(3)에서와 같이 스탬프의 캐비

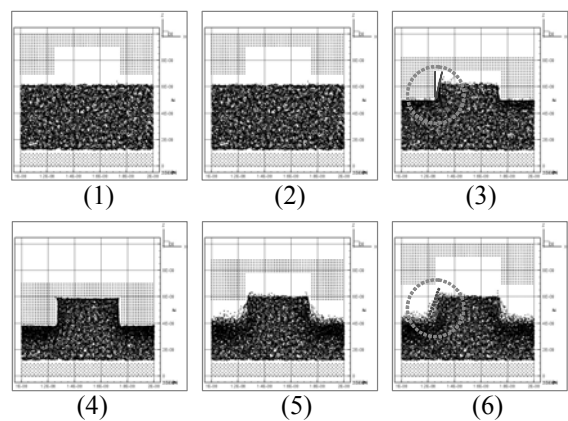


Fig. 4 Snapshot of NIL simulation

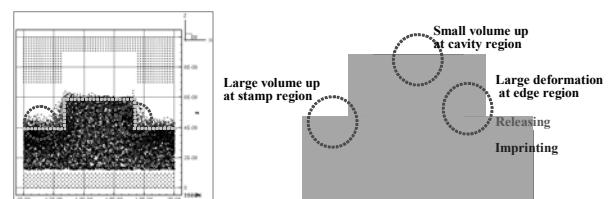
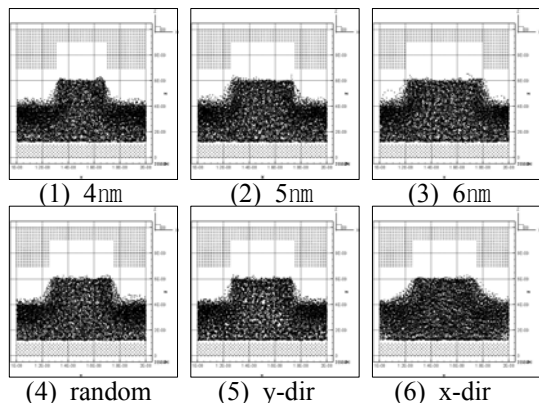


Fig. 5 Surface variation of polymer resist

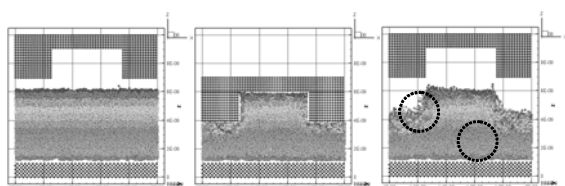


**Fig. 6** Surface variation of depending on the changing of stamp geometry & resist alignment

티 크기가 4nm, 5nm, 6nm로 변화함에 따라, 앞서의 경우(Fig.5)와 같이 레지스트의 변형을 관찰할 수 있다.

캐비티의 크기가 작을수록 스탬프 아랫부분인 골쪽에 상대적으로 많은 원자들이 분포하는 것을 볼 수 있으며, 이는 캐비티쪽으로 레지스트원자들이 잘 들어가지 못하는 병목현상으로 설명될 수 있다. 그리고 (4)~(6)에서는 레지스트의 배열에 따라, 무결정한 형태(4)에 비해 스탬프와 나란한 Y방향으로 레지스트가 배열한 경우(5)는 릴리징 이후에 패턴의 모습이 가장 잘 성형된 형태로, 스탬프와 수직인 X방향으로 레지스트가 배열한 경우(6)는 패턴의 모습이 가장 잘 성형되지 못한 것으로 보여진다. 이 결과는 나노 임프린팅 등의 미세 성형패턴공정 수행 시에 폴리머 레지스트의 배열 혹은 정렬상태가 패턴의 성형성에 영향을 줄 수 있는 인자로 고려될 수 있음을 보여준다.

모사의 진행과정중의 위치에 따른 레지스트를 구성하는 원자들의 변형을 관찰하기 위하여 Fig.7 과 같이 모사의 시작 시에 Z축방향으로 0.5nm간격으로 원자들의 위치에 따른 표시를 하고 모사 진행과정에 따른 각 층별에 따른 위치변화를 관찰하였다. 레지스트 상단에 위치하여 스탬프와 인접한 거리의 원자일수록 X,Y,Z방향으로 위치의 많은 변화가 일어났음을 알 수 있다. 이는 상단

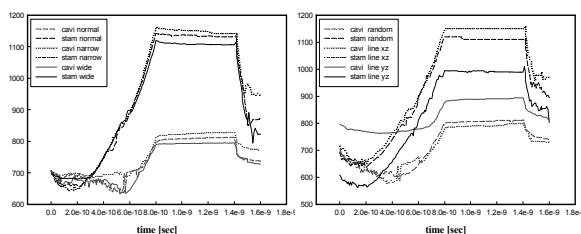


**Fig. 7** Change of position mark in polymer resist

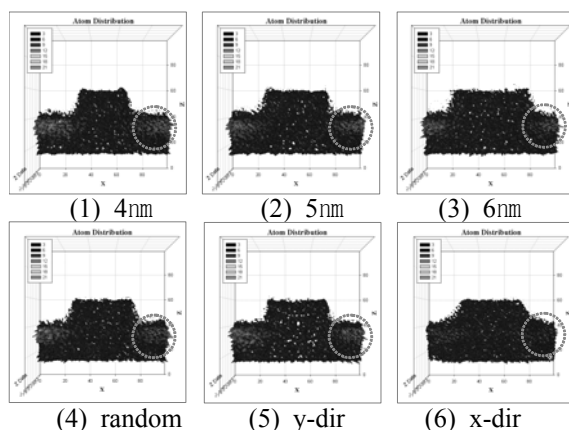
부분에 위치한 레지스트가 하단부분에 비해 분자 구조에 많은 변형이 가해진다는 것을 의미하는 것이다.

### 3.2 밀도, 원자분포 및 밀집도

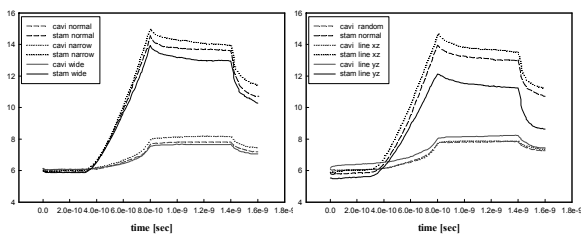
모사 중 레지스트의 산(top)과 골(bottom)영역에 따른 밀도변화(Fig.8, Fig.9)를 관찰하여보면, 캐비티의 크기에 따라서는 4nm, 5nm, 6nm 일 때, 각각  $0.773 : 0.947\text{g/cm}^3$  (1 : 1.225),  $0.736 : 0.873\text{g/cm}^3$  (1 : 1.185),  $0.728 : 823\text{g/cm}^3$  (1 : 1.131)이고, 레지스트의 배열에 따라서는 무결정, Y방향, X방향일 때, 각



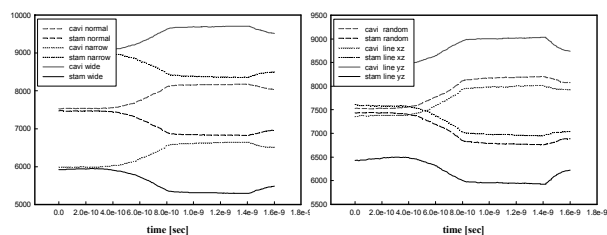
**Fig. 8** Density of polymer resist in each region



**Fig. 9** Atom distribution of polymer



**Fig. 10** Crowd No. of polymer



**Fig. 11** No. of atom in cavity & stamp region

각  $0.742 : 0.895\text{g/cm}^3$  ( $1 : 1.206$ ),  $0.730 : 0.967\text{g/cm}^3$  ( $1 : 1.324$ ),  $0.815 : 0.801\text{g/cm}^3$  ( $1 : 0.983$ )이다. 대부분의 경우에 골영역의 밀도가 산영역의 밀도에 비해 높게 나타나는 것을 알 수가 있었고, 또한, 임의의 한 원자를 기준으로 임계거리( $\sigma$ )내에 얼마나 많은 원자가 위치해 있는지를 가늠하는 밀집도(crowd No.)를 관찰(Fig.10)하여도 스탬프영역에 위치한 원자들이 더 많이 국부적으로 밀집하여 위치하는 것을 알 수 있다.

캐비티의 크기에 따라서는 캐비티영역이 좁아질수록 밀도 값의 차이가 크게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이는 골영역에 위치한 원자들이 쉽게 산영역으로 들어가지 못하는(Fig.11) 병목현상과 같은 이유로 해석된다. 또한, 레지스트의 배열의 차이에 따라서는, 스탬프의 방향과 일치하는 Y방향일 때 밀도차가 가장 크게 나타났으며, 이는 스탬프영역에 위치한 원자들이 산영역으로 상대적으로 쉽게 들어갈 수 있으며(Fig.11), 골영역에 위치한 레지스터가 쉽게 내부의 공간(dead volume zone)을 줄여나갈 수 있는 배열구조로 구성되어 있기 때문으로 해석된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 나노 임프린트 리소그래피 과정을 분자동역학 기법을 이용하여, 모사를 수행하였으며, 인프린팅 과정중의 폴리머 레지스트의 거동을 분석하였다. 스탬핑 과정 중 폴리머 레지스트는 스탬프와 접촉하는 표면 근처의 분자들이 많이 변형하였으며, 표면과 멀리 떨어져 있는 분자들은 거의 변형하지 않았다. 또한, 스탬프의 캐비티 사이즈와 폴리머 레지스트의 배열의 변화에 따른 패턴의 산과 골에서의 밀도와 원자분포 등의 구별되는 특성을 확인 할 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 나노메카트로닉스 기술개발사업단의 연구비지원(06K1401-01020)과 한양대학교의 나노 스코피아 센터를 통한 연구비지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참고문헌

(1) Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, and Preston J. Renstrom, 1996, "Nanoimprint lithography,"

Journal of Vacuum Science and Technology, Vol. 14, No. 6, 1996, pp. 4129-4133.

(2) Q.C. Hsu, C.D. Wu, and T.H. Fang, 2000, "Flow behaviour of thin polymer films used for hot embossing lithography," Microelectronic Engineering No. 54, pp. 229~245

(3) Ji-Hoon Kang, Kwang-Seop Kim and Kyung-Woong Kim, 2004, "Molecular dynamics simulation of deformation of polymer resist in nanoimprint lithography," KSME proceeding pp. 410~415

(4) Akira Koyama, Takashi Yamamoto, Koji Fukao and Yoshihisa Miyamoto, 2001, "Molecular dynamics studies on local ordering in amorphous polyethylene," J. Chemical Physics, vol. 115, No. 1, pp. 560~566

(5) D E Kim and S I Oh, "Atomistic simulation of structural phase transformations in monocrystalline silicon induced by nanoindentation" Nanotechnology, 17, 2006, pp. 2259-2265

(6) Takashi Yamamoto, 2003, "Molecular dynamics modeling of polymer crystallization from the melt," Polymer, vol. 45, pp. 1357-1364.

(7) D.C. Rapaport, 1995, The art of molecular dynamics simulation, Cambridge university press., chap2.

(8) J.M. Haile, 1997, Molecular dynamics simulation, A Wiley interscience publication, chap5.