

분자동역학 전산모사를 이용한 나노임프린트 리소그래피 공정에서의 스탬프-레지스트 간의 상호작용 및 원자분포에 관한 연구

양승화* · 조맹효†

A study on the stamp-resist interaction mechanism and atomic distribution in thermal NIL process by molecular dynamics simulation

Seunghwa Yang* and Maeghyo Cho †

Key Words : Molecular dynamics simulation(분자동역학 전산모사), Nanoimprint lithography(나노임프린트 리소그래피), Interaction energy(상호작용에너지)

Abstract

Molecular dynamics study of thermal NIL (Nano Imprint Lithography) process is performed to examine stamp-resist interactions. A layered structure consists of Ni stamp, poly-(methylmethacrylate) thin film resist and Si substrate was constructed for isothermal ensemble simulations. Imposing confined periodicity to the layered unit-cell, sequential movement of stamp followed by NVT simulation was implemented in accordance with the real NIL process. Both vdW and electrostatic potentials were considered in all non-bond interactions and resultant interaction energy between stamp and PMMA resist was monitored during stamping and releasing procedures. As a result, the stamp-resist interaction energy shows repulsive and adhesive characteristics in indentation and release respectively and irregular atomic concentration near the patterned layer were observed. Also, the spring back and rearrangement of PMMA molecules were analyzed in releasing process.

1. 서 론

1995 년 Chou⁽¹⁾등에 의해 개발된 나노임프린트 리소그래피(Nanoimprint lithography, NIL)기술은 효과적이고 경제적으로 나노수준의 패턴을 전사하는 기술로써 반도체 및 디스플레이 제작 공정에 있어서 차세대 핵심기술로 주목받고 있다. 이중 열 나노임프린트 공정(Thermal NIL)은 나노구조물이 각인되어 있는 스탬프로 열가소성 고분자 레지스트가 코팅된 기판(Substrate) 표면을 눌러 패턴을 전

사하는 방법으로써, 반복적인 패턴전사가 가능하면서도 단순한 공정으로 이루어져있다는 점에서 높은 생산성을 가지고 있으며 수십 nm 급의 패턴 전사를 가능하게 할 수 있다. 그러나 열 가소성 레지스트에 패턴을 전사하기 위해서는 폴리머 소재가 충분한 유연도(flexibility)를 가질 수 있도록 스탬프의 압입시 온도를 유리전이온도 이상으로 유지시켜야 하며, 스탬프를 고압으로 눌러주어야 하기 때문에 불가피한 물리적 접촉과 이에 기인한 결함이 공정 전후에 발생하게 된다. 이러한 결함은 식각공정(Etching)을 통해 기판에 스탬프의 형상이 옮겨지는 과정에서 직접적인 패턴의 결함으로 이어지게 되므로, 폴리머 레지스트에 얼마만큼 정확한 패턴이 각인되는지는 나노임프린트 공정에서 가장 중요한 부분이다.

* 서울대학교 기계항공공학부
E-mail : fafa77@snu.ac.kr
TEL : (02)880-1645 FAX : (02)886-1693

† 서울대학교 기계항공공학부

나노임프린트 공정을 통해 전사된 패턴의 형상 및 결함에 대한 연구는 스탬프의 압입 이후 폴리머 레지스트에 발생하는 응력집중현상과 가열공정에 따른 기관과 스탬프의 열팽창으로 인한 가로방향 변형률⁽²⁾을 비롯하여, 패턴전사 과정에서 나타나게 되는 레지스트의 유동⁽³⁾, 레지스트와 기관 사이에서 관찰되는 층간분리(delamination)와 파괴⁽⁴⁾(fracture), 스탬프와 레지스트간의 응착⁽⁵⁾(sticking) 등에 관한 연구를 중심으로 진행되어 왔다. 그러나 현재까지의 연구들은 대부분이 실험적 접근법을 통한 최적공정 예측이나 연속체 스케일에 기반한 해석을 중심으로 수행되어 왔으며, 나노스케일 구조를 가지는 물질에서 나타나게 되는 현상에 대한 충분한 이해가 뒷받침되지 않았다. 일례로 고분자 나노-박막구조(nano-thin film)의 경우 두께가 점차 얇아질 경우 나노임프린트 리소그래피의 중요한 공정인자라 할 수 있는 유리전이 온도가 거시적 스케일에서와는 달라진다는 특징⁽⁷⁾을 가지고 있으나 연속체 수준의 전산모사에서는 이러한 특징을 반영할 수 없다. 따라서 스탬프와 레지스트간의 상호작용의 근원인 반 데르 발스(van der Waals) 2 차결합을 비롯하여 고분자 사슬들의 거동을 묘사하는 다양한 원자가(valence) 포텐셜과 이들의 상호작용을 통해 나타나는 고분자재료의 나노수준에서의 거동에 관한 이해를 토대로 한 원자 수준의 전산모사를 수행할 필요가 있다.

분자동역학 전산모사는 나노-구조물의 기계적, 열적 물성해석⁽⁶⁾에 주로 이용되어 왔으며, 최근에는 나노임프린트 공정 해석에도 적용되고 있다^(7,8). 이를 통해 패턴전사시의 결함과 이에 대한 공정인자들의 영향을 비롯하여 스탬프의 형상에 따른 패턴전사 효과 등이 연구되었다. 그러나 나노 임프린트 공정 시 스탬프와 레지스트간의 상호작용 메커니즘에 대해서는 충분한 연구결과가 제시되지 못하였으며, 레지스트의 변형과정에서 보여지는 점착 에너지(cohesive energy)의 변화와 같이 패턴결합을 정량적으로 분석할 수 있는 후처리 방법에 관한 연구가 부족하다.

본 연구에서는 분자동역학 전산모사를 이용하여 열 나노임프린트 공정을 해석하였으며, 압입이탈 공정에서의 상호작용 에너지와 폴리머 레지스트의 점착 에너지 변화를 관찰하였다. 이를 통해 레지스트의 변형과정을 정량적으로 분석하였고, 압입 및 이탈과정에서 레지스트 각 부분의 원자들이 어떠한 경로로 움직이는지에 대해서도 분석하였다. 또한 압입 전,후 과정에 따른 레지스트 원자들의 분포밀도도 함께 관찰하였다.

2. 방법론

2.1 원자간 포텐셜

분자동역학 전산모사를 수행하기 위해서는 원자 상호작용을 묘사하는 포텐셜이 정립되어야 하며, 시뮬레이션 대상에 따른 적절한 포텐셜의 선택은 시뮬레이션 결과를 좌우하는 중요한 사항이라고 할 수 있다. 본 연구에서는 COMPASS[®] forcefield⁽⁹⁾를 사용하였으며 (1)과 같다.

$$\begin{aligned}
 E_{total} = & \sum_b \left[k_2(b-b_o)^2 + k_3(b-b_o)^3 + k_4(b-b_o)^4 \right] + \\
 & \sum_\theta \left[k_2(\theta-\theta_o)^2 + k_3(\theta-\theta_o)^3 + k_4(\theta-\theta_o)^4 \right] + \\
 & \sum_\phi \left[k_1(1-\cos\phi) + k_2(1-\cos 2\phi) + k_3(1-\cos 3\phi) \right] + \\
 & \sum_x k_2 x^2 + \sum_{b,b'} k(b-b_o)(b'-b'_o) + \\
 & \sum_{b,\theta} k(b-b_o)(\theta-\theta_o) + \sum_{b,\phi} k(b-b_o)[k_1 \cos\phi + \\
 & k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi] + \sum_{\theta,\phi} (\theta-\theta_o)[k_1 \cos\phi + \\
 & k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi] + \sum_{b,\theta} k(\theta-\theta_o)(\theta-\theta_o) + \\
 & \sum_{\theta,\phi} k(\theta-\theta_o)(\theta-\theta_o) \cos\phi + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \\
 & \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^\sigma}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]
 \end{aligned} \tag{1}$$

여기서 1~3 항은 각각 결합길이, 굽힘, 비틀림에 의한 포텐셜이고, 4 항은 out-of-plane 의 영향을 고려한 항이다. 5~10 항은 결합, 굽힘, 비틀림 간의 상호작용에 의한 에너지를 묘사하는 교차 항(cross term)이며, 11~12 항은 비결합 에너지를 묘사하는 항으로써 각각 정전기력을 묘사하는 Coulomb 포텐셜과 반데르발스 결합력을 묘사하는 L-J 포텐셜이다. 비결합 에너지의 경우, L-J 포텐셜은 절단 반경(cutoff radius) r_c 를 9.5Å 으로 설정하여 시뮬레이션 시간을 단축하였고, 정확한 결과를 위해 장거리 보정(long range correction)을 추가적으로 고려하였다.

2.2 전산모사 셀 구성

나노 임프린트 공정을 묘사하기 위한 단위 셀은 Fig. 1 에 주어져 있다. 스탬프와 기관은 각각 면심입방 구조를 가지는 2970 개의 실리콘(Si) 원자들과 2352 개의 실리콘(Ni) 원자들로 구성되어 있다. 패턴이 각인될 레지스트는 열가소성 고분자인 poly-

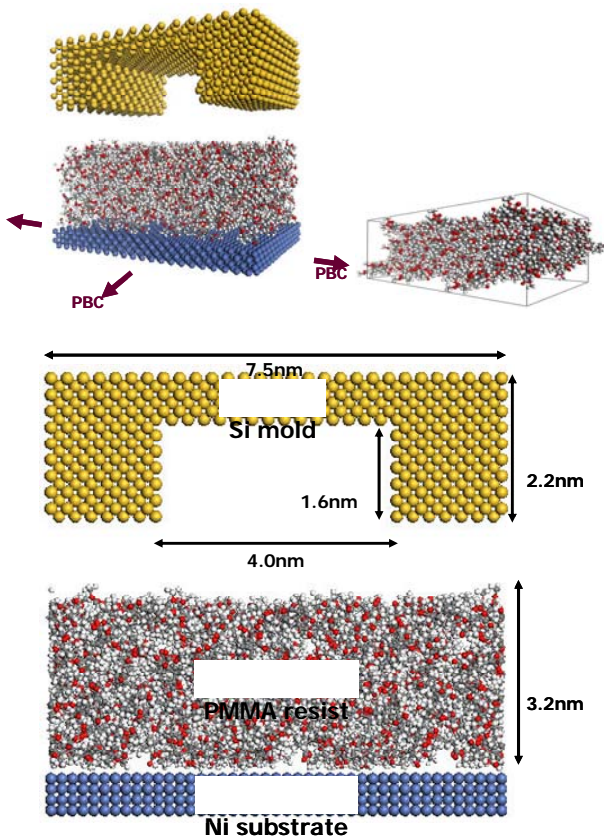


Fig. 1 Layered system for NIL simulations

(methylmethacrylate)을 사용하였으며 10 개의 단위 체로 구성된 36 개의 고분자 사슬들이 비정질 (amorphous)박막구조를 가지도록 초기구조를 형성 하였다. 이 때 PMMA 박막의 밀도는 실제 값에 가까운 1g/cm^3 가 되도록 하였고 NVT 시뮬레이션을 통해 주기 셀(periodic cell)로 구성하여 주기경계조건이 적용되도록 하였다. 각각의 구조물은 나노임프린트 공정을 모사하기 위한 단위 셀 구조로 배열되기 전 conjugate gradient 법으로 최소에너지 상태로 안정화 되었다. 이후 각각의 구조물을 3 개의 층상으로 배열한 후 실리콘 스탬프의 셀 내부에서 실리콘 스탬프의 이동이 가능하도록 하기 위해 실리콘 스탬프 상단에는 30\AA 의 진공영역이 생성되도록 하였다. 단위 셀 구조로 형성한 후 실리콘 스탬프를 비 결합 절단반경보다 먼 위치로 이동시킨 후 conjugate gradient 법을 이용하여 다시 최소 에너지 상태로 안정화 시켜 최종적인 전산모사 셀을 구성하였다. 전산모사 셀은 3 방향으로 주기경계 조건이 작용하게 되나, 전산모사 셀의 z 방향으로서는 실리콘 스탬프 상단에 진공영역을 형성 시켰기 때문에 실제로 주기성이 나타나는 방향은 x 방향과 y 방향으로 제한된다.

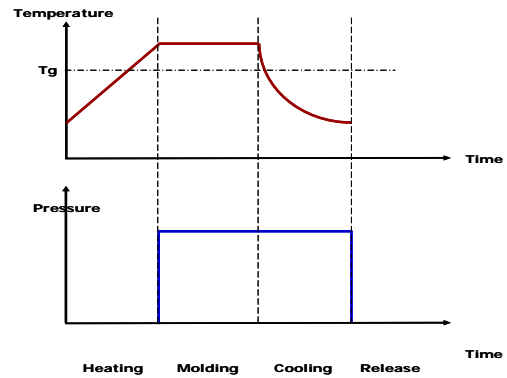


Fig. 2 Temperature and Pressure variation cycle in nanoimprint process.

2.3 NVT 전산모사

나노 임프린트 공정에서의 온도와 압력변화는 Fig.2 와 같다. 공정온도 변화를 반영하기 위해서 Andersen⁽¹⁰⁾ 정온기(thermostat)를 이용한 NVT 전산모사를 선택하였고, 압력에 의해 스탬프가 압입되는 과정과 냉각 이후 이탈되는 과정은 스탬프의 위치를 변화시키는 방법으로 모사하였다. 압입과정에서의 온도는 본 연구에서 도입한 포텐셜인 COMPASS forcefield 를 이용하여 계산 된 PMMA의 유리전이 온도(415K)⁽¹¹⁾를 기준으로 결정하였으며, 500K 의 온도에서 압입이 진행되도록 하였다. 이를 위해 스탬프가 압입 되기 이전 100 피코 초(ps)동안 NVT 앙상블 시뮬레이션을 수행하여 각각의 PMMA 원자들이 충분한 운동에너지를 가질 수 있도록 하였다. 스탬프와 기판을 구성하는 실리콘과 니켈은 PMMA 보다 높은 강성을 가지고 있으므로 변형하지 않는다는 가정하에, 각 방향으로의 변위를 고정시켰다. 스탬프와 레지스트 간의 상호작용은 압입이 진행되기 시작하는 이후부터 관찰했으며 스탬프가 레지스트 표면에 닿기 전까지의 과정은 전산모사 과정에서 배제하였다. 스탬프를 레지스트 표면에 닿도록 이동시킨 이후, 스탬프를 0.5\AA 씩 이동시키면서 각 단계에서 10 피코 초(ps) 동안 NVT 전산모사를 수행하였다. 스탬프의 전체 이동 거리가 1.9nm 이며 이때 PMMA 분자들은 실리콘 스탬프의 내부에 완전히 채워진 상태가 된다. 스탬프의 형상부에 PMMA 레지스트가 충분히 채워진 이후에는 냉각 과정을 반영하기 위해 40K 씩 온도를 낮추며 각 과정마다 40 피코 초(ps)의 NVT 시뮬레이션을 수행하였다. 냉각 과정은 PMMA 분자들이 충분한 압력을 유지하면서 높은 강성을 가지게 되는 300K 까지 진행하였으며, 300K 에 도달 한 이후 다시 40 피코 초 동안 평형 상태를 유지시켰다.

3. 전산모사 결과

3.1 레지스트-스탬프 상호작용 에너지 변화

NIL 공정에 따른 PMMA 레지스트와 스탬프간의 상호작용 에너지는 Fig. 3에 주어져 있다. 스탬프가 PMMA 박막의 표면에 닿아있는 시점에서는 상호작용 에너지가 거의 0에 가까우나, 압입이 진행될수록 상호작용 에너지는 점차 증가하게 된다. 이는 스탬프의 압입에 따라 PMMA 원자와 Stamp를 구성하는 실리콘 원자간의 거리가 가까워지게 되면서 상호 반발력이 증가하게 되어 나타나는 것이다. 결과로부터 스탬프와 PMMA 레지스트 모두 압축을 받게 됨을 알 수 있으며 이는 Kang⁽⁷⁾등에 의해 제시된 결과와 잘 일치한다. 압입이 끝나고 PMMA의 온도가 유리전이 온도 이하로 내려가게 되는 영역에서는 PMMA 분자들이 압입 이후의 안정화 단계를 거치게 되므로 상호작용 에너지가 약간 감소하게 된다. 이후 스탬프가 이탈되기 시작하면서 상호작용 에너지는 급격하게 감소되어 음의 값을 가지게 된다. 이것은 스탬프가 제거되면서 상호반발력이 급격히 감소하고, PMMA 분자들이 스탬프 표면에 접촉되기 때문에 발생하게 된다. 그러나 상호작용 에너지는 스탬프가 압입 이전의 위치로 돌아가게 되면 PMMA와 스탬프간의 접촉 에너지는 거의 0에 가까워지게 된다.

상호작용 에너지의 변화와 함께 PMMA 레지스트의 포텐셜 에너지와 반데르 발스 에너지의 변화도 함께 관찰하였으며 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 도시하였다. 포텐셜 에너지의 경우, 압입이 진행됨에 따라 점차적으로 증가하게 되는데 이는 실제 공정에서 스탬프를 누르는 압력에 의한 에너지가 PMMA의 포텐셜 에너지 증가로 전환되어 저장되기 때문이며, PMMA 분자들의 결합, 굽힘, 비틀림 형상에 많은 변화가 발생하게 됨을 의미한다. 스탬프가 원래의 위치로 돌아가게 될 경우 포텐셜 에너지도 원래의 값으로 돌아가게 되며, PMMA 분자들은 점차 안정화 된 구조를 형성하게 된다.

PMMA 분자들의 반데르 발스 에너지 변화는 포텐셜 에너지 변화와는 달리 스탬프가 원래의 위치로 되돌아가도 원래의 값으로 되돌아가지는 않고 압입 이전보다 큰 값으로 되돌아 간다. 이는 NIL 공정 시 스탬프의 형상부에 의해 압축을 받아 패턴이 각인된 부분의 PMMA 분자들이 각인된 패턴을 유지하게 되어 나타나는 것으로써, 비결합 원자간의 거리가 압입 이전으로 완전히 회복되지 않음을 나타낸다.

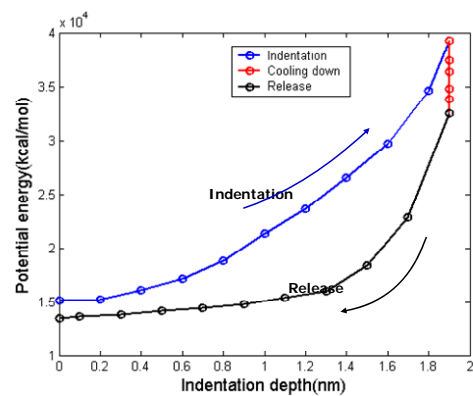
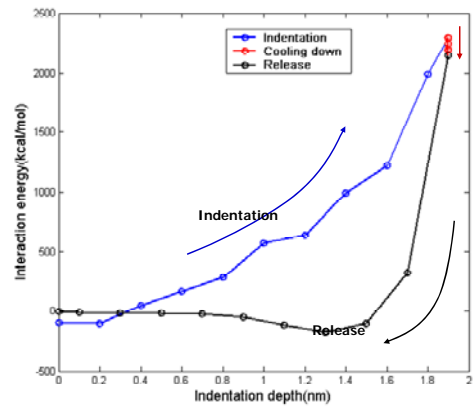


Fig. 4 Total potential energy of PMMA resist

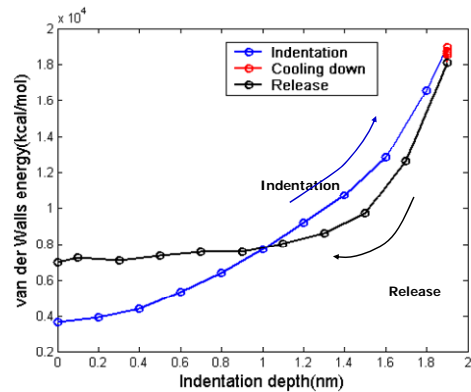


Fig. 5 van der Waals energy of PMMA resist

3.2 레지스트의 변형

NIL 공정에 따른 PMMA 레지스트의 변형은 Fig. 6에 도시하였으며, Fig. 6(a~d)는 압입시의 스탬프 이동거리에 따른 변화를, Fig. 6(e~f)는 냉각이후 이탈거리에 따른 변화를 나타낸다. 압입이 진행되는 초기에는 PMMA 레지스트가 전체적으로 하강하여 니켈 기판과의 초기 평형거리보다 더 가까운 비결합 거리를 유지하게 된다. 그러나 압입이 계속 진행될수록 스탬프의 형상부에 맞닿은 PMMA는 스탬프에 의해 작용하는 압력으로 인해 점차 눌러

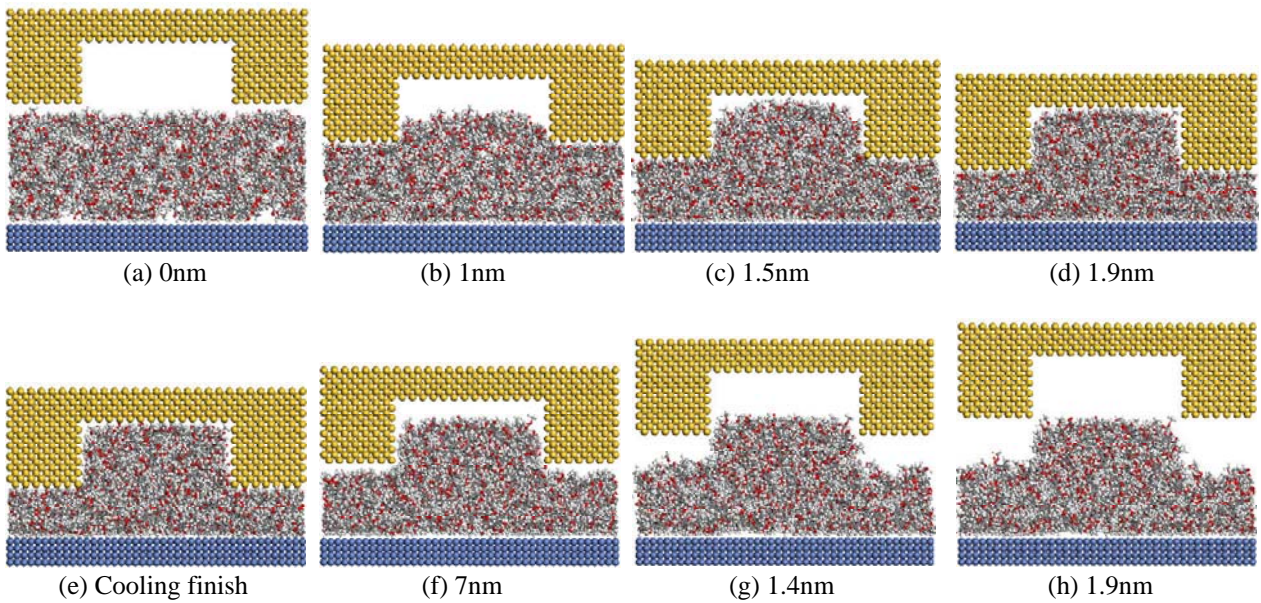


Fig. 6 Resist deformation in NIL process

지게 되고 점진적으로 패턴이 각인되기 시작한다. 압입이 진행되는 동안 스탬프 내부에 채워지게 되는 PMMA 원자들은 압입 전 후 거의 높이 변화가 없으며, 형상부의 압력에 의해 눌러진 원자들의 유입에 큰 영향을 받지 않는 것으로 보여진다. 냉각과정이 진행된 이후 스탬프가 원래의 위치로 되돌아가는 동안 PMMA 분자들은 탄성에너지의 회복에 의한 스프링백(spring back)현상을 보이게 된다. 특히 이러한 스프링 백은 형상부에 의해 눌러진 부분에서 두드러지게 일어나게 되며, 압입이 완전히 진행되고 난 후와 비교할 때 완전한 패턴이 각인되지 않았음을 알 수 있다.

압입이 진행되는 동안 각 부분에서의 원자들의 움직임을 확인하기 위해 PMMA 의 세로방향으로 총 9 개의 층으로 구분하여 압입 전 후의 움직임을 분석해 보았으며 이는 Fig. 7에 도시되어 있다.

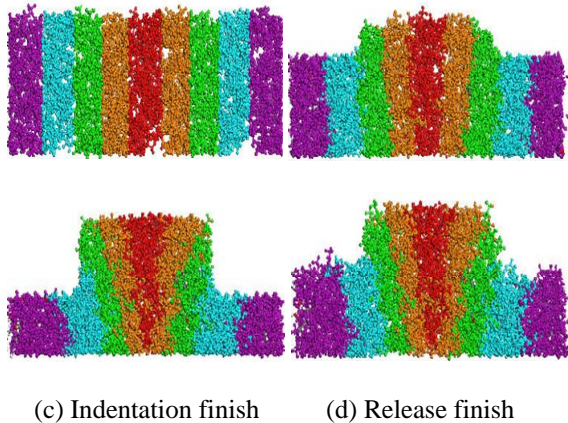


Fig. 7 Resist movement in NIL

압입이 진행되는 동안 스탬프의 형상부에 의해 눌러지는 원자들은 점차 정 중앙으로 진입하게 되고, 이에 따라 정 중앙 하단에 위치하던 원자들은 상승하게 된다. 그러나 하단부에 위치한 원자들로 인해 스탬프 내부로 진입하는 현상은 발생하지 않고 밀려 올라간 원자들이 스탬프 주위에서 높은 밀도로 분포하는 것으로 판단된다. 이에 대한 보다 세밀한 분포는 다음 절에서 논의될 것이다.

3.3 레지스트 원자들의 분포 해석

NIL 공정에서의 원자들의 분포밀도를 파악하기 위해 5 개의 층에 대해 스탬프의 압입 전 후에 대해 z 방향에 따른 원자 집중(atomic concentration)을 분석하였으며 이는 Fig. 8에 주어져 있다. 모든 영역의 초기 분포는 거의 동일한 것을 확인할 수 있으며, 스탬프의 형상과 위치에 따라 서로 다른 분포를 보이고 있다. 스탬프에 의해 눌러지는 Column1 과 Column2 의 분포는 압입 후 영역간의 밀도 편차가 더 커지는 경향을 보였으며, 상대적으로 압력을 적게 받는 Column3 과 Column4 는 분포에 있어서 큰 변화가 없으며, 정중앙에 가깝게 위치한 Column4 의 경우 스탬프와 인접한 영역의 밀도가 높게 나타남을 알 수 있다. Column 5 의 경우 압입 이후의 분포를 살펴보면 스탬프에 의한 압력을 가장 적게 받는 부분임에도 불구하고 스탬프와 인접한 부분의 밀도가 매우 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이것은 3.2 절에서 언급한 것처럼 형상부에 의해 눌러지는 원자들이 중앙으로 유입되면서 Column1 에 위치한 원자들을 상승시켰기 때문이다. 따라서 전체적인 원자들의 분포

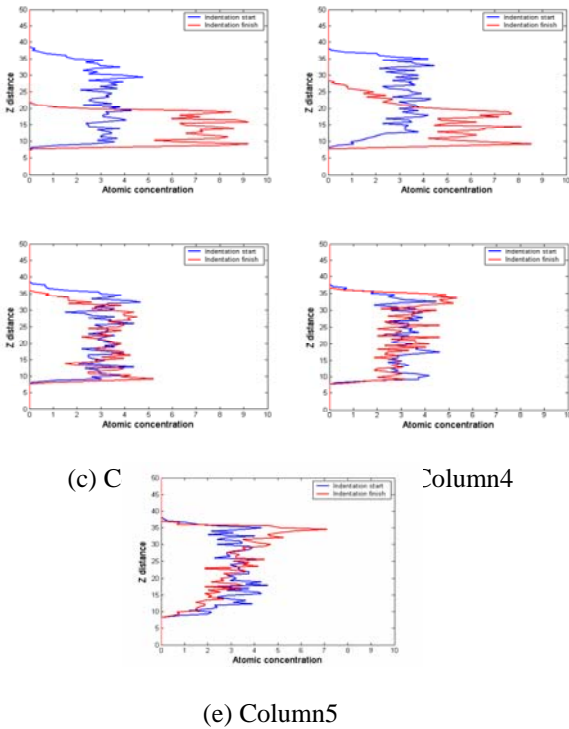
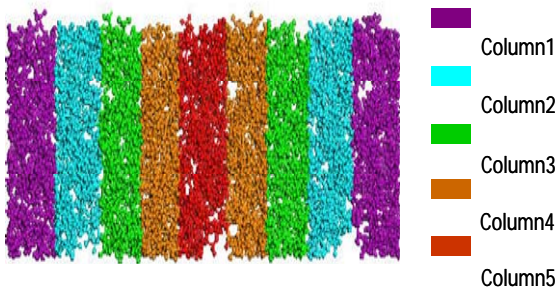


Fig. 8 Atomic concentration of PMMA

밀도는 형상부에 의해 눌러지는 영역과 정 중앙에서 가장 높게 나타난다고 볼 수 있다. 이러한 불균질한 분포는 국부적인 원자 충전의 차이로 인해 식각(etching)에 대한 저항성을 불균일하게 하는 원인이 될 수 있으며, 최종 패턴의 품질을 떨어뜨리는 요인으로 작용하게 된다.

4. 결론

본 연구에서는 열 나노임프린트 공정에 대한 분자동역학 전산모사를 수행하였으며, 스탬프의 압입이 진행되는 동안 스탬프와 폴리머 레지스트 간의 상호작용 에너지 변화를 관찰한 결과 스탬프와 레지스트 간의 반발과 점착현상을 확인할 수 있었다. 또한 폴리머 레지스트 원자들은 스탬프가 이탈되는 과정에서 탄성에너지 회복에 의해 스프링백 현상을 보였으며, 패턴전사 후 나타나게 되는 국부적인 고밀도 영역은 최종적인 패턴의 품질을 저하시키게 된다. 본 연구는 향후 스탬프와 기판의 재료에 따른 레지스트의 변형과 압입속도 및

이탈속도와 같은 공정조건을 고려한 연구로 확장될 예정이다.

후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 21 세기 프론티어 연구개발 사업의 일환인 나노 메카트로닉스 기술개발사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P. J. Renstrom, 1996, "Nanoimprint lithography," *Journal of vacuum science and engineering*, Vol.14, No.6, pp.4126-4133.
- (2) Y. Hirai, S. Yoshida, and N. Tagaki, 2003, "Defect analysis in thermal nanoimprint lithography", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol.21, No.6, pp.2765-2770.
- (3) H.C. Scheer, H. Schulz, T. Hoffmann, and C. M. S. Torres, 1998, "Problems of the nanoimprinting technique for nanometer scale pattern definition," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol.16, No.6, pp.3917-3921.
- (4) C. H. Hsueh, S. Lee, H. Y. Lin, L. S. Chen, and W. H. Wang, 2006, "Analysis of mechanical failure in nanoimprint processes," *Material Science and Engineering A*, Vol.433, pp.316-322.
- (5) Y. Hirai, T. Konish, T. Yoshikawa, and S. Yoshida, 2004, "Simulation and experimental study of polymer deformation in nanoimprint lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol.22, No.6, pp.3288-3294.
- (6) S. Yang, M. Cho, 2007, "Molecular dynamics simulation for the mechanical properties of CNT/polymer nanocomposites", *Trans. of the KSME(A)*, Vol.31, No.2, pp.237-244.
- (7) J. H. Kang, K. S. Kim, and K. W. Kim, 2007 "Molecular dynamics study of pattern transfer in nanoimprint lithography," *Tribology Letters*, Vol.25, No.2, pp.93-102.
- (8) J. H. Kang, K. S. Kim, and K. W. Kim, 2005 "Molecular dynamics study of deformation of polymer resist in nanoimprint lithography," *Trans. of the KSME(A)*, Vol.29, No.6, pp.852-859.
- (9) Accelrys Inc, San Diego, www.Accelrys.com
- (10) H. Andersen, 1980, "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature," *J. Chem. Phys.*, Vol.71, No.4, pp.2384-2393.
- (11) R. R. Patel, R. Mohanraj, C. Pittman Jr, 2006, "Properties of polystyrene and polymethyl methacrylate copolymers of polyhedral oligomeric silsesquioxanes : a molecular dynamics study," *Jour. of Polymer Sci*, Vol.44, pp.234-248.