

# 미세 공정에서 폴리머 마찰특성에 대한 실험 및 해석 연구

## A Study of Polymer Friction For Nano/Micro Manufacturing Process

\*문성남<sup>1</sup>, 김석범<sup>1</sup>, 이릉업<sup>1</sup>, #이우일<sup>1</sup>

\*S. N. Moon<sup>1</sup>, S. P. Kim<sup>1</sup>, D. E. Lee<sup>1</sup>, #W. I. Lee(wilee@snu.ac.kr)<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 서울대학교 기계항공공학부

Key words : Nano Imprint Lithography(NIL), Atomic Force Microscope(AFM), Molecular Dynamics(MD), Surface Treatments

### 1. 서론

나노 임프린트 리소그래피(NIL)는 공정의 효율성과 생산성의 측면에서 차세대 패터닝 기법으로 많은 기대를 받고 있다. 몰드에 의한 폴리머로의 패턴 전사 시 유동 문제와 함께 이형 과정에서 몰드와 폴리머 패턴과의 접촉문제에 대한 많은 연구가 진행 중이다. 특히 이형 시 몰드와 폴리머 재료간의 큰 이형력의 발생은 폴리머 패턴의 파괴와 몰드의 재사용 측면에서 큰 문제를 발생시킬 수 있다.

이러한 이형 과정에서의 이형력에 대한 고찰은 몰드와 폴리머 재료의 응착 특성과 마찰 특성을 고려함으로써 살펴볼 수 있지만, 나노 스케일에서의 마찰 특성을 측정할 수 있는 장비의 부족과 기존 매크로 스케일에서의 마찰과는 다른 특성으로 인해 이에 대한 추가적인 연구들이 필요하다.<sup>[1]</sup>

이에 본 연구에서는 NIL 공정 중 폴리머 Resist의 마찰력에 대해 AFM (Atomic Force Microscope) 실험과 MD (Molecular Dynamics) 시뮬레이션을 통해 살펴보았다. AFM 실험에서는 Lateral Force 측정 모드를 통해 Cantilever가 수평 방향 이동 중 받게 되는 힘에 의한 전기 신호 데이터를 수집하였고, 서로 다른 표면 처리에 따른 Lateral Force 신호의 경향성을 살펴보았다. MD 시뮬레이션에서는 AFM Tip을 폴리머 위에서 이동시켜 Lateral Force를 살펴보고 실험에서 구한 그래프와 비교하였다.

### 2. 실험방법

실험에 사용된 AFM은 Park Systems에서 생산한 XE-150 모델을 사용하였다. 실리콘 웨이퍼 위에 도포되는 Resist으로는 Thermal NIL 공정 시 주로 사용되는 PMMA (Polymethyl methacrylate / Micro Chem)를 선정하였다. 4000rpm, 40 초 동안 스핀코팅을 진행하여 분자량이 495K 인 PMMA를 500nm 두께로 도포하고, 180℃ 대기상에서 90 초 동안 pre-bake를 진행하였다.

AFM 상에서 Lateral Force 측정을 위한 Cantilever 로써 Fig. 1 과 같은 원뿔 형태의 Tip 을 가지는 NANOSENSORS 사에 PPP-CONTSCR Cantilever 를 사용하였다. Cantilever 의 스프링 상수는 0.2N/m 이며, Tip 끝에 반지름은 10nm, 재질은 Si 이다. Lateral Force 의 측정의 원리는 Sample 과 접촉된 Tip 이 스캔 방향으로 이동할 때, Sample 과의 interaction 으로 인해 Cantilever 가 뒤틀리게 되고 그것을 AFM 상에서 Voltage 값으로 구현하게 된다.

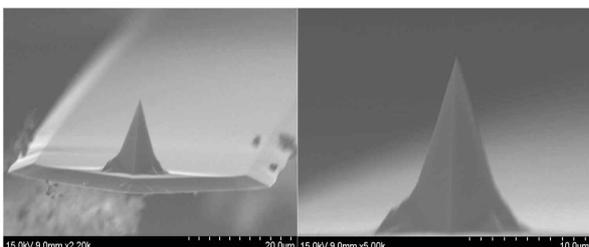


Fig.1 Cantilever SEM images

Tip 의 표면상태를 바꾸주기 위해 Cantilever 에 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리와 SAM(Self-Assembled Monolayer) 처리를 진행하였

다. 플라즈마 처리는 O<sub>2</sub> 를 활성기체로 사용하여, 1 분간 진행하였으며, SAM 표면 처리는 플라즈마 처리를 통해 표면에 -OH 기가 부착된 Cantilever 에 나노/마이크로 공정에서 Anti-sticking layer 로 사용되는 FOTS(Trichloro 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl silane / Chemical Aldrich)을 증착하였다. 증착 공정은 상온 0.02Mpa 의 진공챔버에서 FOTS 를 1 시간 동안 vapor 상태로 증착하였고, 이후 온도 150℃의 대류 오븐에서 1 시간 동안 어닐링 공정을 수행하였다.<sup>[2]</sup>

Lateral Force 신호 측정 시 스캔속도는 10nm/s 로 진행하였으며, PMMA 가 도포된 실리콘 웨이퍼 위에 서로 다른 10nm × 10nm 영역을 측정하였다.

분자동역학을 이용한 시뮬레이션에서는 AFM tip 을 diamond 결정구조를 가진 Si 으로 모델링하였고, Resist 로는 polyethylene 을 모델링하여 수행하였는데, CH<sub>2</sub> 를 하나의 united atom 으로 가정하여 200 개의 united atom 들이 결합된 각각의 체인분자 총 75 개로 구성하였다.

Fig.2 에서 ① AFM Tip 내부의 Si 입자들 사이의 힘에 의한 운동은 고려하지 않았고, 오른쪽 방향으로 5.71m/s 의 일정한 속도로 이동시켰다.

②polyethylene 의 각 chain 내의 운동은

bonding(Eq.1),

bending(Eq.2),

torsional potential((Eq.3), LJ(Lennard Jones) 12-6 potential(Eq.4)

을 사용하여 계산하였고, 폴리머 resist 와 AFM Tip 간의 interaction 및 폴리머 chain 간의 interaction 은 LJ 12-6 potential 을 사용하였다 이때 parameter 값은 Table.1 과 같다.<sup>[5,6]</sup>

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

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

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

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

AFM Tip 이 폴리머 위를 이동하는 동안 AFM Tip 을 이루는 각각의 Si 원자들이 폴리머로부터 x, y, z 축 방향으로 받는 힘을 계산한 후, 모든 원자들의 각각의 축 방향으로의 힘을 합산하였다.

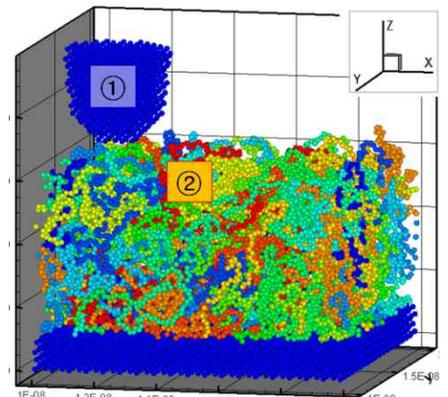


Fig.2 MD simulation scheme

parameter	value
K <sub>bond</sub> [J/m <sup>2</sup> ]	625.3
l <sub>0</sub> [nm]	0.154
K <sub>angle</sub> [J]	8.63E-19
θ <sub>0</sub> [deg]	114
K <sub>torsion</sub> [J]	a0 1.39E-20
	a1 2.79E-20
	a2 1.88E-21
	a3 -4.37E-20
LJ σ[nm]	CH3 0.393
	CH2 0.393
	Si 0.209
LJ ε[J]	CH3 1.57E-21
	CH2 6.49E-22
	Si 1.63E-20

Table.1 parameters

### 3. 실험결과 및 해석

표면처리를 하지 않은 일반 실리콘 Tip 과 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리, SAM(FOTS) 표면처리가 된 Tip 을 통해 측정된 Lateral Force 신호를 Fig. 3 에 함께 나타내었다.

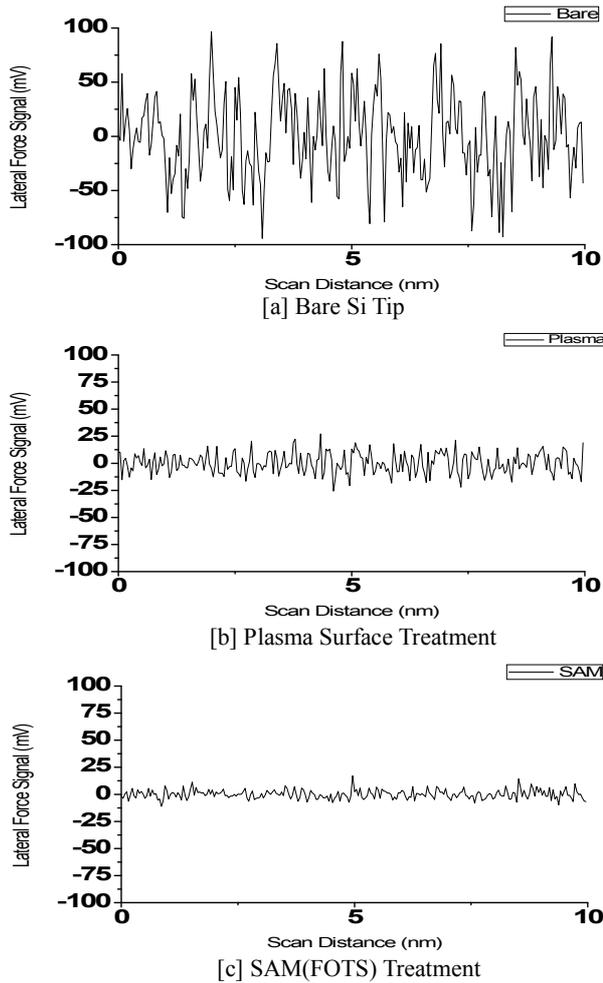


Fig. 3 Lateral Force Signals

위의 그래프에서 보여지듯이 표면처리를 수행하지 않은 Tip 에 비해 플라즈마 처리를 하거나 SAM(FOTS)을 증착했을 경우, Tip 에 의해 측정된 Lateral Force 신호 값의 변동폭과 함께 최소, 최대값이 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 또한 SAM 에 의한 감소효과가 플라즈마 처리보다 더 크다는 것도 확인할 수 있다.

AFM Tip 이 폴리머로부터 받는 힘을 분자동역학을 이용하여 시뮬레이션하여 그래프로 나타내었다. Fig. 4[a]는 AFM Tip 이 이동하는 방향(x 축 방향)으로 작용하는 힘을 나타내었고, Fig. 4[b]는 그의 수직 방향(y 축 방향)으로 작용하는 힘을 나타낸 것이다. 그래프에서 보여지듯이 AFM Tip 이 받는 힘이 아주 짧은 순간에도 빠르게 진동하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 실험에서 나온 그래프의 진동과 유사한 형태를 보인다.

시뮬레이션 상에서 각 CH<sub>2</sub> united atom 이 상온에서 진동하는 속도는 AFM Tip 이 움직이는 속도보다 약 100 배 정도 빠르다. ( $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$  로 단순계산시) 따라서 AFM Tip 주변의 폴리머 분자들이 빠르게 진동하면서 AFM Tip 과의 거리가 시시각각 변화하며 이것이 AFM Tip 과 폴리머 구성입자들 사이의 힘의 크기에 영향을 주는 것으로 보인다. 이러한 원인으로 인하여 AFM Tip 이 이동하는 방향(x 축방향)의 수직 방향(y 축 방향)으로 전달되는 힘(Fig. 4[b]) 또한 앞선

그래프(Fig. 4[a])와 유사한 모양을 보이며 진동하는 것으로 생각된다.

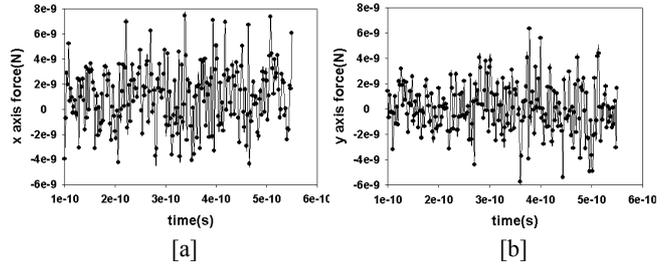


Fig. 4

### 4. 결론

나노/마이크로 스케일에서의 마찰력의 고찰을 위해 AFM 의 Lateral Force 신호와 MD 시뮬레이션 결과를 살펴 보았다. 측정에 사용되는 실리콘 Tip 에 플라즈마 처리와 나노/마이크로 공정에서 Anti-sticking layer 로 사용되는 SAM(FOTS)을 증착한 뒤, Lateral Force 신호를 측정하였고 표면처리를 하지 않은 기존의 Tip 과 그 결과를 비교하였다. 플라즈마와 SAM 에 의한 표면처리를 통해 Lateral Force 의 신호 값을 줄일 수 있음을 확인할 수 있었고, SAM 에 의한 표면처리가 플라즈마에 비해 그 효과가 크다는 것을 알 수 있었다. 각 실험에서 그래프의 빠른 진동은 MD 시뮬레이션 결과 유사한 패턴을 보이고, 이것은 Tip 과 폴리머 사이에 상호 작용하는 힘의 크기에 의한 영향으로 생각된다.

### 후기

본 연구는 한국 연구재단을 통해 교육과학기술부의 세계수준의 연구중심대학육성사업(WCU)로부터 지원받아 수행되었습니다 (R31-2008-000-10083-0)

### 참고문헌

1. Tallal, J., Gordon, K., Berton, K., Charley, A. L., and Peyrade, D., "AFM characterization of anti-sticking layers used in nanoimprint," *Microelectronic Engineering*, 83, 851-854, 2006
2. 허정철, 김광섭, 김경웅, "AFM 을 이용한 MEMS/NEMS 공정용 재료의 트라이볼로지 특성에 관한 연구," *한국윤활학회지*, 24, 63-71, 2008
3. Vladimir, V., Tsukruk., and Valery, N., Bliznyuk., "Adhesive and Friction Forces between Chemically Modified Silicon and Silicon Nitride Surfaces," *Langmuir*, 14, 446-455, 1998
4. 김홍준, Wang, F., 윤의성, 공호성, "원자현미경(AFM)에서 마찰력 측정을 위한 새로운 보정 기술 연구," *한국윤활학회지*, 21, 221-226, 2005
5. Y. S. Woo, D. E. Lee, W. I. LEE, "Molecular Dynamic Studies on Deformation of Polymer Resist During Thermal Nano Imprint Lithographic Process," *Tribol Lett*, 36, 209-222, 2009
6. J.D. Moore, S.T. Cui, H.D. Cochran, P.T. Cummings, "A molecular dynamics study of a short-chain polyethylene melt. I. Steady-state shear," *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, 93, 83-99, 2000
7. Carpick, R. W., Ogletree, D. F., and Salmeron, M, "Lateral stiffness: A new nanomechanical measurement for the determination of shear strengths with friction force microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, 70, 1548-1550, 1997