

## 열 나노임프린트 리소그래피에서의 몰드와 열가소성 폴리머 필름 사이의 응착 특성

김광섭\* · 강지훈\* · 김경웅

한국과학기술원 기계항공시스템학부, \*삼성전자(주) 반도체총괄 스토리지사업부

### Adhesion Characteristics between Mold and Thermoplastic Polymer Film in Thermal Nanoimprint Lithography

Kwang-Seop Kim<sup>†</sup>, Ji-Hoon Kang\* and Kyung-Woong Kim

School of Mechanical, Aerospace & Systems Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Korea

\*R&D Group, Storage System Division, Semiconductor Business, Samsung Electronics Co., Ltd., Korea  
(Received May 27, 2008; Accepted August 20, 2008)

**Abstract** – Adhesion tests were conducted to investigate the adhesion characteristics between mold and thermoplastic polymer film. Coating of anti-sticking layer (ASL), a kind of polymer material, imprint pressure, and separation velocity were considered as the process conditions. A piece of fused silica without patterns on its surface was used as a mold and the thermoplastic polymer films were made on Si substrate by spin-coating the commercial polymer solution such as mr-I PMMA and mr-I 7020. The ASL was derived from (1H, 1H, 2H, 2H - perfluorooctyl) trichlorosilane(F<sub>13</sub>-OTS) and coated on the fused silica mold in vapor phase. The pull-off force was measured in various process conditions and the surfaces of the mold and the polymer film were observed after separation. It was found that the adhesion characteristics between the mold and the thermoplastic polymer film and the release performance of ASL were changed according to the process conditions. The ASL was effective to reduce the pull-off force and the damage of polymer film. In cases of the mold coated with ASL, the pull-off force did not depend on imprint pressure and separation velocity.

**Key words** – thermal nanoimprint lithography(열 나노임프린트 리소그래피), adhesion(응착), anti-sticking layer(응착방지막), thermoplastic polymer film(열가소성 폴리머 필름)

#### 1. 서 론

나노미터 크기의 구조물을 빠르고 경제적으로 제조하기 위한 요구는 나노과학 및 나노기술 발전의 큰 원동력이며, 이를 위한 다양한 가공 기술 및 제조 방법이 개발되고 있다. 지금까지 개발된 여러 가지 나노 제조 기술 중, 1990년대 중반에 Chou 등[1]이 제안한 나노 임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography, NIL) 방법은 적은 비용으로 나노미터 크기의 구조물을 빠르게

대량생산할 수 있는 기술로 최근 각광받고 있다. 나노 임프린트 리소그래피는 표면에 나노미터 크기의 패턴이 각인된 단단한 몰드(mold)로 폴리머 필름(polymer film)을 눌러서 변형시킴으로써 폴리머 필름의 표면에 패턴을 전사하는 방법이다. Chou 그룹이 NIL 방법을 제시한 이후, 나노임프린트 리소그래피는 많은 연구를 통해 여러 가지 형태로 발전해왔으며, 사용하는 폴리머 필름의 경화 방법에 따라 크게 thermal NIL과 UV NIL로 구분할 수 있다[2]. 이 방법을 이용하여 트랜지스터(transistor)[3,4,5]나 필터(filter)[6,7]와 같은 전기 전자 소자 및 광학 결정(photonic crystal)[8], OLEDs

<sup>†</sup>주저자 · 책임저자 : kimks@kaist.ac.kr

(organic light emitting devices)[9,10], 편광기(polarizer)[11] 등의 광학 소자, 바이오 디바이스[12,13] 등의 제작이 보고되고 있다.

나노미터 크기의 구조물을 제작하는데 있어서 나노 임프린트 방법과 다른 방법 사이의 주요한 차이점은 몰드를 폴리머 필름에 직접적으로 접촉시켜 패턴을 전사한다는 것이다. 접촉을 통한 패턴 전사 방법은 수 나노미터 크기의 패턴 전사가 가능하며[14], 기존의 전자빔(e-beam) 리소그래피나 탐침(probe) 리소그래피 방법에 비해 나노 구조물을 더 빠르고 경제적으로 제작할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 패턴 전사 시 몰드와 폴리머 필름의 직접적인 접촉에 의해 응착 및 마찰 현상이 필연적으로 발생하며, 이로 인해 몰드를 폴리머 필름으로부터 떼어낼 때 폴리머 필름에 전사된 패턴이 변형되거나 파괴되며[15], 심할 경우 몰드의 패턴도 파괴되는[16] 문제가 발생한다.

나노임프린트 공정에서 주로 사용되는 몰드 재료는 표면에너지가 큰 Si, SiO<sub>2</sub>/Si, Quartz, Ni 등으로 폴리머 필름과 직접 접촉할 경우 전사된 패턴의 파괴가 매우 빈번히 발생하며, 이를 방지하기 위해 일반적으로 몰드에 응착방지막(anti-sticking layer, ASL)을 코팅한다. 따라서 ASL 및 ASL의 코팅 방법의 개발, 개발된 ASL의 효과 및 폴리머 필름과의 응착 특성에 대한 연구가 중요하게 되었다. thermal NIL의 ASL로서 polytetrafluorethylene (PTFE) 필름[17] 및 self-assembled monolayer (SAM) [18]가 제안되었다. 현재는 SAM이 주로 사용되는데, SAM용액을 기화시켜 몰드에 코팅하는 방법이 SAM 용액에 몰드를 담궈서 코팅하는 방법보다 더 우수한 ASL을 형성시킨다고 보고되었으며[18], 사슬 길이가 긴 silane으로부터 형성된 SAM이 사슬 길이가 짧은 것으로부터 형성된 SAM보다 더 우수한 응착방지 특성을 나타낸다고 보고되었다[19]. 또한 사슬 길이가 다른 두 종류의 SAM용액을 동시에 기화시킴으로써 더 낮은 표면에너지를 갖는 ASL이 만들어 질 수 있음이 보고되었다[20]. 지금까지 이러한 ASL의 응착 방지 성능은 몰드에 ASL을 코팅한 후 접촉각을 측정하고 이로부터 표면 에너지를 계산하거나[19], 간단한 임프린트 실험을 수행한 후에 폴리머 필름 표면에서 발생하는 결함 정도를 관찰하는 [21] 방법 등을 사용하여 예측 및 평가되어져 왔다. 최근에는 AFM을 이용한 나노인덴테이션 실험을 통해 상온에서 여러 가지 ASL과 폴리머 필름 사이의 응착력을 측정하여 각 재료 사이의 응착 특성이 조사되었

다[22]. 하지만 열 나노임프린트 리소그래피 공정에서 폴리머 필름은 몰드의 패턴에 따라 쉽게 변형될 수 있도록 폴리머의 유리전이온도 (glass-transition temperature, T<sub>g</sub>) 이상으로 가열되고, 5~13 MPa의 고압으로 몰드와 접촉하며, T<sub>g</sub> 이하로 냉각된 후 몰드와 분리되는 등 가혹한 조건에 놓이게 된다. 이러한 조건하에서 몰드와 폴리머 필름 사이의 응착 특성 또는 몰드에 코팅된 ASL과 폴리머 필름 사이의 응착 특성은 기존의 방법으로부터 도출된 결과와 크게 달라질 수 있다. 따라서 몰드와 폴리머 필름 사이의 응착 특성은 실제 공정 조건을 적용한 실험을 통해 평가되는 것이 바람직하며, 이로부터 얻어진 결과는 적합한 소재의 선택 및 공정 개발에 유용한 정보를 제공할 것이다.

본 연구에서는 열 나노임프린트 공정에서 사용되는 열가소성 폴리머 필름과 용융실리카(fused silica) 몰드 사이의 응착 특성 및 이에 대한 공정 조건의 영향을 조사하였다. 이를 위해 폴리머 필름의 종류, ASL의 유무, 임프린트 압력, 분리 속도와 같은 공정 조건을 달리하여 열가소성 폴리머 필름과 용융실리카 몰드 사이의 응착력을 측정하였으며, 실험 후 폴리머 필름과 몰드의 표면을 관찰하여 표면 손상 정도를 조사하였다. 이를 통해 각각의 공정조건이 응착 특성에 미치는 영향을 알 수 있었으며, 특히 적용된 ASL의 응착력 감소 효과 및 폴리머 필름의 표면 손상의 감소를 확인할 수 있었다.

## 2. 실험

### 2-1. 재료 및 시편

응착 실험을 위해 몰드는 크기가 6 mm×24 mm×500 μm인 UV 등급의 양면 폴리싱된 용융실리카를 사용하였다. 용융실리카는 NIL에서 몰드 재료로 많이 사용되는 재료로서, 응착 특성을 알아보기 위한 실험이므로 패턴이 각인되지 않은 평평한 용융실리카를 사용하였다. 몰드의 표면 세정 순서는 다음과 같이 진행되었다. 먼저 몰드를 piranha용액(황산:과산화수소 = 2 (v):1 (v))에 넣어 10분 동안 반응시킨 후, 탈이온수(deionized water) (specific resistance ≈ 18.3 MΩ)에 3번 세척하고 질소 가스로 불어주어 표면에 남아 있는 탈이온수를 제거하였다. 세정 후에 atomic force microscope (AFM, XE-100, PSIA Inc., Korea)으로 측정된 몰드의 RMS 표면 거칠기는 약 2.4 Å이었다.

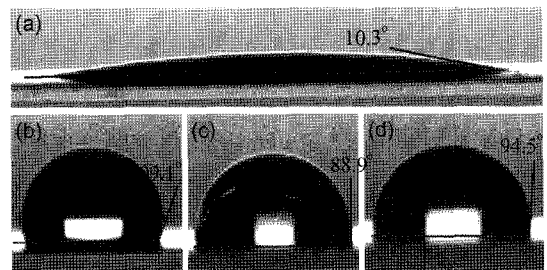
ASL의 효과를 알아보기 위해 ASL이 코팅된 몰드와

코팅되지 않은 몰드 모두 실험에 사용되었다. ASL로서 F<sub>13</sub>-OTS로부터 유도된 SAM을 사용하였다. F<sub>13</sub>-OTS와 같은 trichlorosilane은 물의 가수분해를 통해 수산화기로 덮힌 표면과 공유결합을 하여 표면에 단분자층(monolayer)을 형성하는 것으로 알려져 있다[23]. 용융실리카 몰드 표면에 ASL을 코팅하기 위해 진공챔버에서 기화된 F<sub>13</sub>-OTS를 몰드와 반응시켰다. 코팅방법은 다음과 같다. 먼저 몰드를 메인챔버에 넣고 350 mTorr의 진공을 만든 후, 180초 동안 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리를 해준다. 메인챔버와 연결된 서브챔버에서 F<sub>13</sub>-OTS를 100°C까지 가열한 후 메인챔버와 연결된 밸브를 열어 기화된 F<sub>13</sub>-OTS를 메인챔버로 흘러 들어가게 하여 몰드와 15분동안 반응시켰다. 반응 후, 챔버를 열어 몰드를 꺼내 톨루엔에 집어 넣고 3분간 초음파세척을 하였다. 그 후, 아세톤과 메탄올로 각각 3분간 세척하고, 탈이온수에 3번 세척한 후 질소 가스로 불어 주어 표면에 남아 있는 탈이온수를 제거하였다. SAM이 용융실리카 표면과 더욱 강하게 결합할 수 있도록 120°C의 대류 오븐에서 1시간 동안 놓아 두었다. 몰드 표면에 ASL이 잘 형성되었는지 확인하기 위해 ASL 코팅 전후에 접촉각 측정기(DSA -100, KRÜSS, GmbH)를 이용하여 몰드 표면의 접촉각을 측정하고 표면에너지 계산을 하였다. 접촉각 측정을 위한 용액 시료로 탈이온수, Diiodomethane, Ethylenglycol을 사용하였고, 각 용액 3 µl를 몰드 표면에 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다. Fig. 1과 같이 F<sub>13</sub>-OTS SAM이 형성된 몰드의 접촉각은 ASL이 형성되기 전보다 크게 증가하였으며, Acid-Base 이론[24]을 이용하여 계산된 표면에너지는 12.34 mJ/cm<sup>2</sup>이었다. Fig. 2은 코팅 전후에 AFM을 이용하여 측정한 몰드의 표면 형상을 보여준다. 코팅 후의 RMS 표면거칠기가 0.22 nm로 코팅 전과 유사하며, 접촉각 및 표면에너지, 표면거칠기 등의 결과는 기존의 연구에서 보고된 결과와 유사하였다 [19,25].

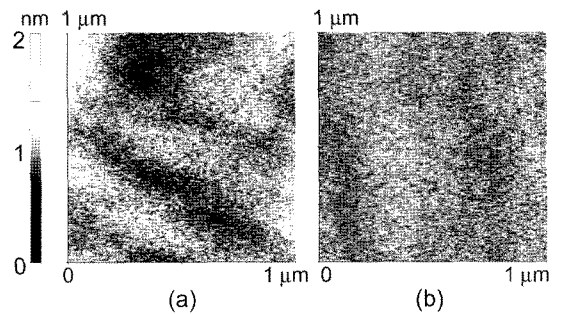
폴리머 필름은 폴리머 용액을 정사각형 돌기가 있는 Si 기판에 스핀코팅하여 만들어진다. Si 기판은 크기가 1 cm×1 cm이고 두께는 약 350 µm이며, 중앙에 정사각형 모양의 돌기가 있다. 돌기는 일반적인 포토리소그래피와 deep RIE(reactive ion etching) 공정을 이용하여 제작하였으며, 높이는 약 150 µm, 면적은 약 0.35 mm<sup>2</sup>이다. 응착 실험 시 이 돌기에 코팅된 폴리머 필름만이 용융실리카 몰드와 접촉하게 된다. Si 기판은 용융실리카 몰드의 세척 방법과 동일한 방법으로

**Table 1. Physical properties of polymer materials and conditions for preparing polymer films**

Material	mr-I 7020	mr-I PMMA
Molecular weight (g/mol)	Not available	35,000
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.98	1.01
Glass transition temp., T <sub>g</sub> (°C)	60	105
Condition for spin coating	500 rpm for 10 s and 1000 rpm for 35 s	
Baking	140°C for 2 min. on hotplate	



**Fig. 1. Contact angles of test liquids on a fused silica mold: (a) deionized water on the fused silica mold without ASL, (b) deionized water, (c) diiodomethane, and (d) ethyleneglycol on the fused silica mold with ASL.**



**Fig. 2. AFM topography images of (a) a clean fused silica mold (RMS roughness=0.24 nm), and (b) a fused silica mold coated with ASL (RMS roughness=0.22 nm).**

세척된 후, Si 기판 위에 액상의 폴리머가 스핀코팅된다. 액상의 폴리머는 상용화된 나노임프린트 공정용 열가소성 폴리머인 mr-I 7020과 mr-I PMMA(micro resist technology, GmbH)를 사용하였다. 각 폴리머의 물리적 특성 및 스핀코팅 조건은 Table 1과 같다.

2-2. 실험 장치 및 방법

응착 실험은 본 연구를 위해 특별히 설계 및 제작된 실험장치를 이용하여 수행되었다. Fig. 3은 실험장치 및 실험장치의 개략도를 보여준다. 용융실리카 몰드는 베이스에 고정되며, 폴리머 필름이 코팅된 Si 기판은 히터에 고정된다. 5축 정밀 스테이지 위에 로드셀이 놓여있고, 로드셀 위에 히터로부터 열전달을 막기 위한 단열블럭 및 폴리머 필름을 가열하기 위한 히터가 차례로 설치된다. 히터의 온도는 열전대로 측정하였다. 5축 정밀 스테이지는 실험 전에 폴리머 필름을 베이스에 고정된 몰드 표면과 평행하게 조정하기 위해, 그리고 실험 중에 폴리머 필름을 몰드와 접촉 및 분리시키기 위해 위아래로 이동시키는데 사용된다. 몰드 위에 설치된 현미경을 이용하여 실험 중에 몰드와 폴리머 필름 사이의 접촉면을 관찰하였다.

응착 실험은 실제 나노임프린트 리소그래피 공정과 유사한 순서 및 조건으로 진행된다. Fig. 4는 실험 결과의 한 예이며, 시간에 따라 측정된 접촉압력 및 히터의 온도를 보여준다. 여기서, 접촉압력은 로드셀로 측정된 하중을 Si 돌기의 면적으로 나눈 값으로 정의된다. 실험에 앞서 정밀 스테이지를 이용하여 Si 돌기 위에 코팅된 폴리머 필름의 표면이 몰드 표면과 전면에 걸쳐 접촉할 수 있도록 두 표면을 평행하게 정렬한다. 폴리머 필름을 몰드에 살짝 접촉시키면 몰드와 폴리머 필름 사이에 존재하는 얇은 공기 막의 두께 차이로 인해 발생하는 간섭무늬로 정렬상태를 확인할 수 있으며, 간섭무늬가 나타나지 않도록 5축 정밀 스테이지를 이용해서 몰드 표면에 대해 폴리머 필름을 정렬한다. 정렬 후, 히터의 온도를 폴리머 필름의 유리전이 온도보다 약 100°C 높은 임프린트 온도(imprint temperature,  $T_i$ )까지 가열한다. 그 다음 스테이지를 위로 올려 폴리머 필름을 몰드에 접촉시킨다. 이때 접촉압력이 5 MPa이 될 때까지 스테이지를 올려 하중을 가해준다. 그 후 히터의 온도와 가해진 하중을 일정하게 5분 동안 유지시킨 후, 히터의 전원을 끄고 공기 중에서 냉각시킨다. 히터의 온도가 분리 온도(separation temperature,  $T_s$ )까지 낮아지면 스테이지를 내려 폴리머 필름을 몰드로부터 떼어내기 시작한다. 스테이지를 충분히 내려 몰드와 폴리머 필름 사이에 인장력이 가해져도 응착력으로 인해 서로 떨어지지 않다가, 인장력이 응착력보다 커지는 순간 순간적으로 떨어지게 된다. Fig. 4에서 보여지듯이 몰드와 폴리머 필름이 완전히 분리되기 직전에 로드셀에 작용한 최대

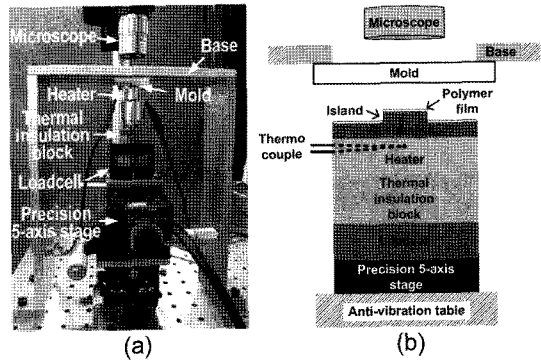


Fig. 3. Photography (a) and schematics (b) of experimental apparatus.

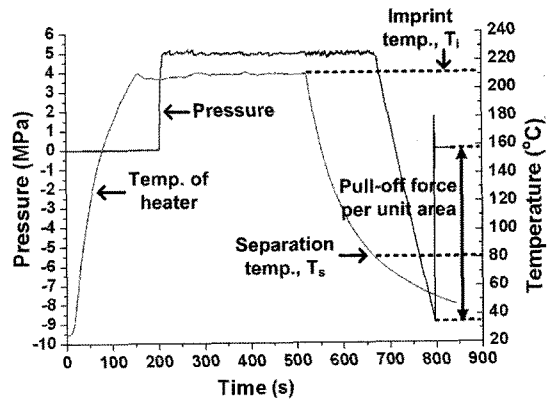


Fig. 4. Experimental result for the mold without ASL and mr-I PMMA polymer film. ( $P_i=5$  MPa,  $v_s=1$   $\mu$ m/s).

Table 2. Experimental conditions

Material	mr-I 7020	mr-I PMMA
Imprint temp., $T_i$ (°C)	170~185	200~220
Imprint pressure, $P_i$ (MPa)	5	2, 5, 10
Imprint time (min.)	5	5
Separation temp., $T_s$ (°C)	50	80
Separation velocity, $v_s$ ( $\mu$ m/s)	10	1, 5, 25, 100
Environmental temp. (°C)	26±3	
Environmental relative humidity (%)	45±10	

인장력을 응착력이라 하였다.

몰드와 폴리머 필름의 응착 특성에 큰 영향을 미칠

것으로 예상되는 ASL의 유무, 폴리머 필름의 종류, 임프린트 압력, 분리 속도와 같은 공정 조건에 대해 각 공정조건이 응착 특성에 어떠한 영향을 미치는지 알아 보았다. 이를 위해 ASL이 코팅되지 않은 몰드와 코팅된 몰드에 대해 각각 응착 실험을 수행하여 그 결과를 비교하였다. 임프린트 압력과 분리 속도의 영향을 알아보기 위한 실험은 mr-I PMMA 폴리머 필름에 대해서만 수행되었다. 실험조건은 Table 2에 정리된 바와 같다. 모든 실험은 실내온도가  $26 \pm 3^\circ\text{C}$ , 습도가  $45 \pm 10\%$ 의 실험실 환경에서 수행되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. $F_{13}$ -OTS SAM 응착방지막의 응착 방지효과

Fig. 5은 응착 실험 동안 현미경을 통해 관찰된 폴리머 필름과 몰드의 표면 및 접촉면을 보여준다. 접촉하기 전에 촬영된 폴리머 필름의 모습을 보면(Fig. 5(i)) Si 돌기 가장자리에 스핀코팅 시에 형성된 폴리머 필름의 edge bead가 관찰된다. 폴리머 필름을 가열한 후 스테이지를 올려 폴리머 필름과 몰드를 접촉시키면 edge bead의 높이가 다른 부분에 비해 상대적으로 높기 때문에 폴리머 필름의 가장자리부터 몰드와 접촉하게 된다(Fig. 5(ii)). 폴리머 필름은  $T_g$  이상으로 가열되었기 때문에 수 MPa의 접촉압력이 가해지면 edge bead 부분뿐만 아니라 Si 돌기의 전면적에 걸쳐 몰드와 접촉하게 된다(Fig. 5(iii)). 이 상태로 접촉압력과 온도를 5분간 일정하게 유지한 후, 히터의 전원을 끄고 폴리머 필름을 공냉시켜 히터의 온도가 분리 온

도까지 낮아지면 스테이지를 내려 폴리머 필름을 몰드로부터 떼어내는 분리과정이 시작된다. 분리되는 동안 접촉면적은 점점 감소하여, 떨어지기 직전에는 접촉면적이 돌기 면적보다 훨씬 작아지게 된다(Fig. 5(iv)). Fig. 5(v, vi)는 폴리머 필름이 몰드와 분리된 후 관찰한 몰드 표면과 폴리머 필름 표면을 각각 보여준다. ASL이 코팅되지 않은 몰드의 경우, 분리 과정 동안 응착으로 인해 폴리머 필름의 일부가 떨어져나가 몰드 표면으로 전이되는 현상이 발생했다(Fig. 5(a-v, vi)). 분리 후의 폴리머 필름과 몰드 표면을 관찰해 보면 폴리머 필름이 뜯겨져 나간 형상 그대로 몰드 표면에 폴리머 필름이 들러붙어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이와는 다르게 ASL이 코팅된 몰드의 경우, 응착으로 인한 폴리머 필름의 손상이나 뜯겨진 폴리머 필름이 몰드로 전이되는 현상은 발견되지 않았다(Fig. 5(b-v, vi)). ASL이 코팅되지 않은 몰드의 경우엔 정도 차이는 있지만 대부분의 경우 폴리머 필름이 손상되었고, 그 일부분이 몰드 표면으로 전이되는 현상이 발생했다. 하지만 ASL이 코팅된 몰드의 경우엔 그러한 폴리머 필름의 손상 및 전이 현상을 상당히 감소시킬 수 있음을 확인하였다. 또한 ASL은 응착력을 감소키시는데도 큰 효과가 있었는데, 이에 대해서는 다음 절에서 설명하겠다.

#### 3-2. 폴리머 필름 소재의 영향

Fig. 6은 폴리머 필름 종류를 달리하며 측정된 단위

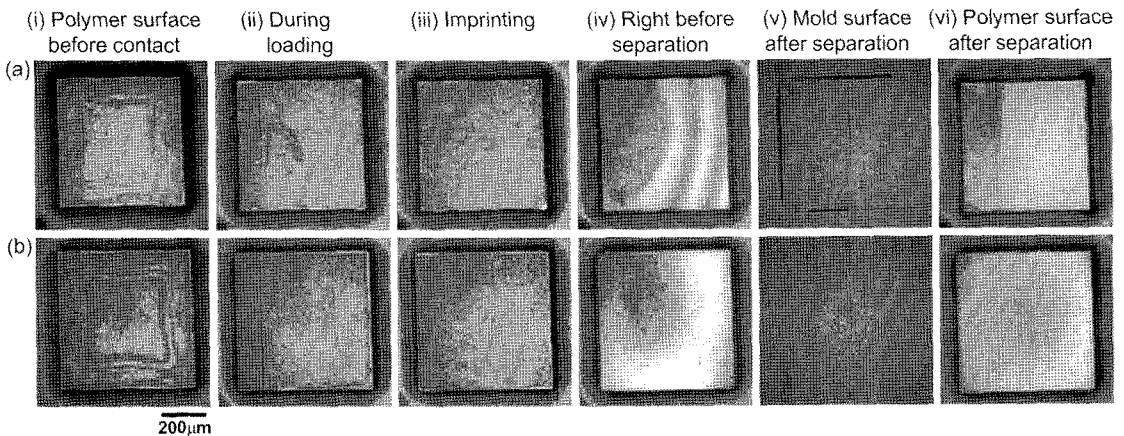


Fig. 5. Microscope images during experiment: (a) for the mold without ASL and mr-I PMMA, and (b) for the mold with ASL and mr-I PMMA. ( $P_i=5$  MPa,  $v_i=5$   $\mu\text{m/s}$ ).

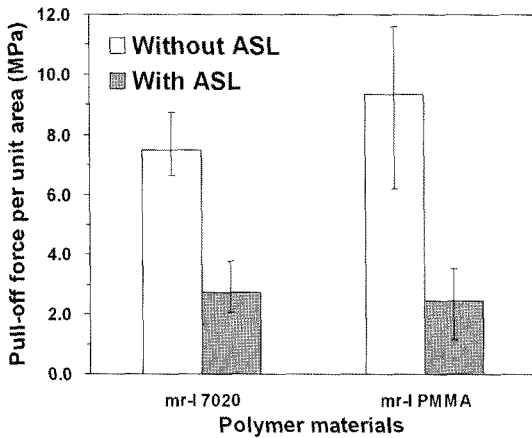


Fig. 6. Pull-off force per unit area according to polymer film. ( $P_i=5$  MPa,  $v_s=5$   $\mu$ m/s).

면적당 응착력(pull-off force per unit area)을 보여준다. 임프린트 압력은 5 MPa, 분리 속도는 5  $\mu$ m/s로 일정하게 하였다. 두 폴리머 재료의 유리전이온도( $T_g$ )가 다르므로 임프린트 온도( $T_i$ )와 분리 온도( $T_s$ )를 Table 2와 같이 각각의 폴리머 필름에 대해 다르게 하였다. 각각의 폴리머 필름 재료에 대해 ASL이 코팅되지 않은 경우와 코팅된 경우에 대해 응착력을 측정하여 비교하였다. ASL이 코팅되지 않은 경우, mr-I 7020 폴리머 필름에 대한 평균 단위면적당 응착력은 약 7.5 MPa이고, mr-I PMMA 폴리머 필름의 경우에는 약 9.3 MPa로서 mr-I PMMA의 경우에 더 큰 응착력이 발생하였다. 하지만 ASL이 코팅된 경우에는, mr-I 7020 폴리머 필름에 대한 평균 단위면적당 응착력은 약 2.7 MPa로 감소하였고, mr-I PMMA의 경우에는 약 2.5 MPa로 감소하였다. 따라서 ASL이 코팅되지 않은 경우의 응착력에 대한 ASL이 코팅된 경우의 응착력 감소량의 비율인 응착력 감소율은 mr-I 7020의 경우에는 약 64%, mr-I PMMA의 경우에는 약 73%로  $F_{13}$ -OTS SAM ASL은 mr-I PMMA와 접촉할 때 더 효과적으로 응착력을 감소시키는 것으로 나타났다. 이로부터 ASL으로서  $F_{13}$ -OTS SAM을 코팅할 경우, 두 폴리머 필름에 대해 공히 응착력은 감소하지만, 그 감소 효과는 접촉하는 폴리머 필름의 종류에 따라 달라짐을 알 수 있었다.

3-3. 임프린트 압력의 영향

Fig. 7은 임프린트 압력에 따른 단위면적당 응착력의 변화를 보여준다. mr-I PMMA 폴리머 필름에 대

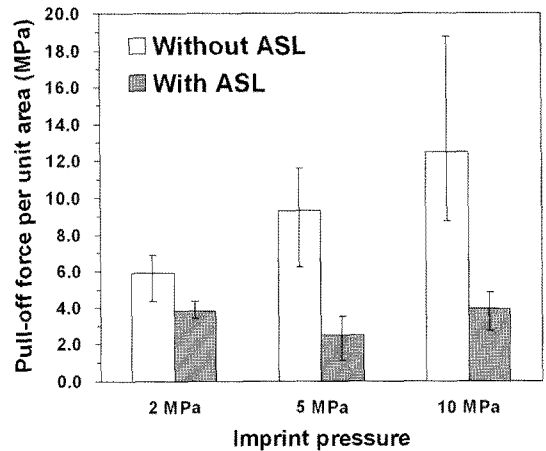


Fig. 7. Pull-off force per unit area according to imprint pressure for mr-I PMMA polymer film and the mold with/without ASL. ( $v_s=5$   $\mu$ m/s)

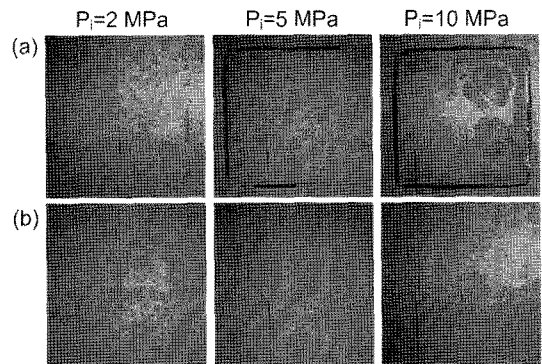


Fig. 8. Microscope images of mold surface after separation according to imprint pressure for mr-I PMMA polymer film and (a) the mold without ASL, (b) the mold with ASL. ( $v_s=5$   $\mu$ m/s)

해서 응착 실험을 수행하였으며, 분리 속도는 5  $\mu$ m/s로 일정하게 하였다. 각 조건에 대해 실험을 수행하여 측정된 결과의 평균값과 최대값, 최소값을 그래프에 나타내었다. ASL이 코팅되지 않은 경우에는 임프린트 압력이 2, 5, 10 MPa로 증가함에 따라 평균 단위면적당 응착력도 5.9 MPa에서 12.5 MPa로 증가하였다. 하지만 ASL이 코팅된 경우에는 임프린트 압력에 상관없이 단위면적당 응착력이 약 2.5~3.9 MPa로 큰 차이 없이 거의 일정하게 유지되었다. 따라서 임프린트 압력이 증가함에 따라 ASL에 의한 응착력 감소량은 상대적으로 증가하였으며, 10 MPa의 임프린트 입력까지는  $F_{13}$ -OTS SAM의 응착 방지 효과가 유지됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 8(a, b)는 몰드와 폴리머 필름이 분리된 후에 현미경을 통해 관찰된 몰드 표면의 사진을 보여준다. Fig. 8(a)에서 보여지듯이 ASL이 코팅되지 않은 경우, 임프린트 압력이 증가함에 따라 응착으로 인해 뜯겨져 몰드로 전이된 폴리머 필름의 양이 증가하였다. 하지만 Fig. 8(b)와 같이 ASL이 코팅된 경우에는, 임프린트 압력이 증가하여도 폴리머 필름의 전이는 발생하지 않았다. 위의 결과들로부터 ASL이 코팅되지 않은 경우에는 임프린트 압력이 증가함에 따라 단위면적당 응착력이 증가하며, 폴리머 필름이 뜯겨져 몰드 표면으로 전이되는 폴리머의 양 또한 증가하는데 반해, ASL이 코팅된 경우에는 ASL이 코팅되지 않은 경우 보다 응착력이 크게 감소하고, 임프린트 압력이 증가하여도 응착력은 변함없이 거의 일정하였으며, 폴리머 필름의 전이는 전혀 발생하지 않음을 알 수 있었다. ASL이 코팅되지 않은 경우, 임프린트 압력이 증가함에 따라 응착력 및 폴리머 필름의 전이량이 증가한 이유는 임프린트 압력이 증가함에 따라 몰드와 폴리머 필름 사이의 계면 및 폴리머 필름 내부에 존재하는 공기 방울로 인한 결함이 감소하기 때문으로 생각된다. 폴리머 필름은 몰드와 접촉할 때 모서리 부분에서 먼저 접촉이 발생하며 돌기의 중심부분에 공기가 갇히게 된다(Fig. 5(ii)). 그 후 하중을 증가시키기에 따라 몰드와 폴리머 필름 사이의 접촉 면적이 증가하면서 공기가 차 있는 부분의 영역은 감소하여 마침내 몰드와 폴리머 필름이 돌기의 전면적에 걸쳐 접촉하게 된다(Fig. 5(iii)). 이때 몰드와 폴리머 필름 사이에 갇혀있던 공기는 몰드와 폴리머 사이의 계면과 폴리머 필름 내부를 통해 외부로 빠져나갈 것으로 생각된다. 하지만 일부 공기는 계면 및 폴리머 필름 내부에 잔류하게 되고, 이는 공동 결함으로 작용하여 몰드와 폴리머 필름의 접착강도를 크게 감소시킬 수 있다[26]. 따라서 작은 임프린트 압력이 가해질수록 계면 및 폴리머 필름 내부에 잔류하는 공기에 의한 결함이 증가하여, 응착력이 ASL이 코팅된 몰드의 경우와 비슷한 수준까지 감소한 것으로 생각된다. ASL이 코팅된 경우에는 ASL으로 인해 접착 강도가 충분히 감소하여, 공기에 의한 결함의 영향이 크게 나타나지 않은 것으로 생각된다.

3-4. 분리 속도의 영향

Fig. 9은 여러 가지 분리 속도에 대한 단위면적당 응착력의 변화를 보여준다. mr-I PMMA 폴리머 필름에 대해 분리 속도가 1, 5, 25, 100  $\mu\text{m/s}$ 인 경우에

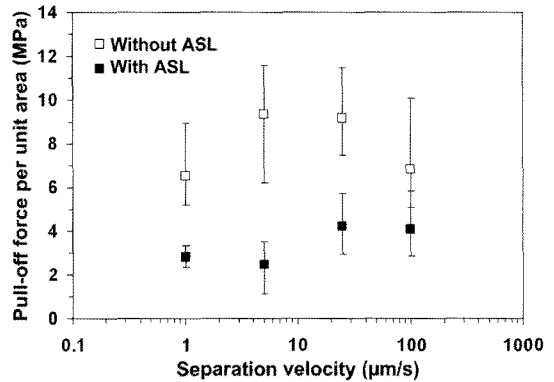


Fig. 9. Pull-off force per unit area according to separation velocity for mr-I PMMA polymer film and the mold with/without ASL. ( $P_i=5\text{ MPa}$ )

응착 실험을 수행하였으며, 임프린트 압력은 5 MPa로 일정하게 하였다. ASL이 코팅되지 않은 경우, 분리 속도가 1  $\mu\text{m/s}$ 로 느릴 때는 응착력이 6.5 MPa로 작았지만, 5  $\mu\text{m/s}$ 로 증가하자 응착력은 9.3 MPa로 증가하였다. 분리속도가 25  $\mu\text{m/s}$ 일 때도 응착력은 약 9.2 MPa로 비슷하였지만 100  $\mu\text{m/s}$ 가 되자 응착력은 6.8 MPa로 다시 감소하여 1  $\mu\text{m/s}$ 인 경우에 측정된 응착력과 비슷하였다. 이와는 다르게 ASL이 코팅된 경우에는 응착력이 감소하여 분리속도가 1, 5  $\mu\text{m/s}$ 일 때는 응착력이 약 2.7 MPa정도였다. 하지만 분리속도가 25, 100  $\mu\text{m/s}$ 로 증가하자 응착력도 약간 증가하여 약 4.1 MPa로 측정되었다. 따라서 ASL이 코팅된 경우, 코팅되지 않은 경우에 비해 전체적으로 응착력은 감소하지만 그 감소량은 분리 속도에 따라 크게 달라졌다. 특히 분리 속도가 100  $\mu\text{m/s}$ 인 경우에는 ASL의 응착력 감소 효과가 가장 작게 나타났으며, 이때는 ASL이 코팅된 경우의 응착력이 코팅되지 않은 경우의 응착력보다 더 큰 경우도 발생했다. 결과적으로, ASL으로 인한 응착력 감소율은 분리 속도가 5  $\mu\text{m/s}$ 일 때 73%로 가장 높았으며, 분리 속도가 100  $\mu\text{m/s}$ 일 때 40%로 가장 낮았다.

4. 결론

본 연구에서는 나노임프린트 공정용 열가소성 폴리머 필름과 몰드 사이의 응착 특성에 대한 공정 조건의 영향에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1)  $F_{13}$ -OTS SAM 응착방지막은 응착력 및 폴리머

필름의 표면 손상을 감소시키는데 매우 효과적이다. 특히 일반적인 열 나노임프린트 공정에서 사용되고 있는 공정조건인 임프린트 압력이 10 MPa 이하인 경우와 분리속도가 100  $\mu\text{m/s}$  이하인 경우에 응착방지막의 응착방지 효과가 유지됨을 확인하였다.

(2) 응착방지막의 응착력 감소효과는 mr-I 7020에 비해 mr-I PMMA에 대해 더 효과적으로 나타났다.

(3) 응착방지막의 응착력 감소 효과는 임프린트 압력에 따라 증가하며, 응착방지막이 코팅된 경우에는 10 MPa 이하의 임프린트 압력에서 응착력이 일정하게 유지되었다.

(4) 분리 속도에 따라 응착방지막의 응착력 감소 효과는 달라지며, 응착방지막으로 인한 응착력의 감소율은 분리 속도가 5  $\mu\text{m/s}$ 인 경우에 약 73%로 가장 높고, 100  $\mu\text{m/s}$ 인 경우에 약 40%로 가장 낮았다.

(5) 응착방지막의 응착 방지 효과는 폴리머 필름의 종류와 임프린트 압력, 분리 속도에 따라 크게 달라지므로, 응착력 및 이로 인해 발생하는 결함을 줄이기 위해서는 본 연구에서 수행한 실험과 같이 실제 NIL 공정을 모사한 응착 실험을 통해 응착력 및 폴리머 필름의 손상이 최소가 되는 최적의 공정 조건을 찾아내는 것이 필요하다.

## 후 기

본 연구는 21세기 프론티어연구개발 사업인 나노메카트로닉스기술개발사업단(08K1401-00611) 및 Brain Korea 21 프로젝트의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

## 참고 문헌

- Chou, S. Y., Krauss, P. R., and Renstrom, P. J. "Imprint of sub-25 nm Vias and Trenches in Polymers", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 67, No. 21, pp. 3114-3116, 1995.
- Guo, L. J., "Recent Progress in Nanoimprint Technology and its Applications", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 37, pp. R123-R141, 2004.
- Macintyre, D. S., Chen, Y., Gourlay, D., Boyd, E., Moran, D., Cao, X., Elgaid, K., Stanley, C. R., Thayne, I., and Thoms, S., "Nanoimprint Lithography Process Optimization for the Fabrication of High Electron Mobility Transistors", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 21, No. 6, pp. 2783-2787, 2003.
- Zhang, W. and Chou, S. Y., "Fabrication of 60-nm Transistors on 4-in. Wafer Using Nanoimprint at All Lithography Levels", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 8, pp. 1632-1634, 2003.
- Ye, P. D., Wilk, G. D., Tois, E. E., and Wang, J. J., "Formation and Characterization of Nanometer Scale Metal-oxide-semiconductor Structures on GaAs Using Low-temperature Atomic Layer Deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, No. 1, pp. 13501-13503, 2005.
- Puscasu, I., Boreman, G., Tiberio, R. C., Spencer, D., and Krchnavek, R. R., "Comparison of Infrared Frequency Selective Surfaces Fabricated by Direct-write Electron-beam and Bilayer Nanoimprint Lithographies", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 18, No. 6, pp. 3578-3581, 2000.
- Ahn, S. W., Lee, K. D., Kim, D. H., and Lee, S. S., "Polymeric Wavelength Filter Based on a Bragg Grating Using Nanoimprint Technique", *IEEE Photon. Technol. Lett.*, Vol. 17, No. 10, pp. 2122-2124, 2005.
- Arakcheeva E. M., Tanklevskaya E. M., Nesterov S. I., Maksimov M. V., Gurevich S. A., Seekamp J., and Torres C. M. S., "Fabrication of Semiconductor- and Polymer-based Photonic Crystals Using Nanoimprint Lithography", *Tech. Phys.*, Vol. 50, No. 8, pp. 1043-1047, 2005.
- Cheng, X., Hong, Y. T., Kanicki, J., and Guo, L. J., "High-resolution Organic Polymer Light-emitting Pixels Fabricated by Imprinting Technique", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 20, No. 6, pp. 2877-2880, 2002.
- Kao, P. C., Chu, S. Y., Chen, T. Y., Zhan, C. Y., Hong, F. C., Chang, C. Y., Hsu, L. C., Liao, W. C., and Hon, M. H., "Fabrication of Large-scaled Organic Light Emitting Devices on the Flexible Substrates Using Low-pressure Imprinting Lithography", *Elec. Dev., IEEE Transactions*, Vol. 52, No. 8 pp. 1722-1726, 2005.
- Ahn, S. W., Lee, K. D., Kim, J. S., Kim, S. H., Park, J. D., Lee, S. H., and Yoon, P. W., "Fabrication of a 50 nm Half-pitch Wire Grid Polarizer Using Nanoimprint Lithography", *Nanotechnology*, Vol. 16, No. 9, pp. 1874-1877, 2005.
- Ohtake, T., Nakamatsu, K. I., Matsui, S., Tabata, H., and Kawai, T., "DNA Nanopatterning with Self-organization by Using Nanoimprint", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 22, No. 6, pp. 3275-3278, 2004.
- Bunk, R., Carlberg, P., Månsson, A., Nicholls, I. A., Omling, P., Sundberg, M., Tågerud, S., and Montelius, L., "Guiding Molecular Motors with Nano-Imprinted Structures", *Jap. J. Appl. Phys. part 1*, Vol. 44, No. 5A, pp. 3337-3340, 2005.
- Austin, M. D., Ge, H. X., Wu, W., Li, M. T., Yu, Z.



- N., Wasserman, D., Lyon, S. A., and Chou, S. Y., "Fabrication of 5 nm Linewidth and 14 nm Pitch Features by Nanoimprint Lithography", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 26, pp. 5299-5301, 2004.
15. Hirai, Y., Yoshida, S., and Takagi, N., "Defect Analysis in Thermal Nanoimprint Lithography", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 21, No. 6, pp. 2765-2770, 2003.
16. Hirai, Y., Yoshida, S., Takagi, N., Tanaka, Y., Yabe, H., Sasaki, K., Sumitani, H., and Yamamoto, K., "High Aspect Pattern Fabrication by Nano Imprint Lithography Using Fine Diamond Mold", *Jap. J. Appl. Phys. Part 1*, Vol. 42, pp. 3863-3866, 2003.
17. Jaszewski, R. W., Schiff, H., Gröning, P., and Margaritondo, G., "Properties of Thin Anti-adhesive Films Used for the Replication of Microstructures in Polymers", *Microelectron. Eng.*, Vol. 45, No. 1-4, pp. 381-384, 1997.
18. Beck, M., Graczyk, M., Maximov, I., Sarwe, E. L., T. G. I. Ling, Keil, M., and Montelius, L., "Improving Stamps for 10 nm Level Wafer Scale Nanoimprint Lithography", *Microelectron. Eng.*, Vol. 61-62, pp. 441-448, 2002.
19. Chen, J. K., Ko, F. H., Hsieh, K. F., Chou, C. T., and Chang, F. C., "Effect of Fluoroalkyl Substituents on the Reactions of Alkylchlorosilanes with Mold Surfaces for Nanoimprint Lithography", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 22, No. 6, pp. 3233-3241, 2004.
20. Schiff, H., Saxer, S., Park, S. G., Padeste, C., Pieles, U., and Gobrecht, J., "Controlled Co-evaporation of Silanes for Nanoimprint Stamps", *Nanotechnology*, Vol. 16, pp. S171-S175, 2005.
21. Park, S., Schiff, H., Padeste, C., Schnyder, B., Kotz, R., and Gobrecht, J., "Anti-adhesive Layers on Nickel Stamps for Nanoimprint Lithography", *Microelectronic Eng.*, Vol. 73-74, pp. 196-201, 2004.
22. Tallal, J., Gordon, M., Berton, K., Charley, A. L., and Peyrade, D., "AFM Characterization of Anti-sticking Layers Used in Nanoimprint", *Microelectron. Eng.*, Vol. 83, pp. 851-854, 2006.
23. Ulman, A., "Formation and Structure of Self-assembled Monolayers", *Chem. Rev.*, Vol. 96, pp. 1533-1554, 1996.
24. Jańczuk, B., Bialopiotrowicz, T., and Zdziennicka, A., "Some Remarks on the Components of the Liquid Surface Free Energy", *J. Colloid. Interface Sci.*, Vol. 211, pp. 96-103, 1999.
25. Kasai, T., Bhushan, B., Kulik, G., Barbieri, L., and Hoffmann, P., "Micro/nanotribological Study of Perfluorosilane SAMs for Antistiction and Low Wear", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 23, No. 3, pp. 995-1003, 2005.
26. Jones, Richard A.L., and Richards, Randal W., *Polymers at surfaces and interfaces*, Cambridge University, pp. 293, 1999.