

열-나노임프린트 공정의 점탄성 유한요소해석

김남웅 · 김국원^{1*} · 신호철

서울대학교 기계항공공학부, ¹순천향대학교 기계공학과

A Viscoelastic Finite Element Analysis of Thermal Nanoimprint Lithography Process

Nam Woong Kim, Kug Weon Kim^{1*} and Hyo-Chol Sin

School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-744, Korea

¹Department of Mechanical Engineering, Soonchunhyang University, Asan, 336-745, Korea

초 록: 최근 나노임프린트 리소그래피 공정이 마이크로/나노 스케일의 소자 개발에 있어서 경제적으로 대량 생산할 수 있는 기술로 주목 받고 있다. 나노 스케일의 패턴을 성공적으로 전사하기 위해서는 폴리머의 기계적 거동에 대한 이해를 바탕으로, 적절한 공정 조건 즉, 압력, 온도, 시간 등의 선택이 필요하다. 본 연구에서는 열-나노임프린트 공정에서의 충전과정을 해석하기 위하여 비선형 유한요소법을 이용하였으며, 폴리머의 거동을 점탄성으로 가정하여 재료의 응력완화 효과를 고려하였다. 해석을 통하여 온도 및 몰드의 패턴형상이 열-나노임프린트 공정에 미치는 영향을 살펴보았다.

Abstract: Nanoimprint lithography (NIL) is an emerging technology enabling cost-effective and high-throughput nanofabrication. To successfully imprint a nano-sized pattern, the process conditions such as temperature, pressure, and time should be appropriately selected. This starts with a clear understanding of polymer material behavior during the NIL process. In this work, the squeezing of thin polymer films into nanocavities during the thermal NIL has been investigated based upon a two-dimensional viscoelastic finite element analysis in order to understand how the process conditions affect a pattern quality. The simulations have been performed within the viscoelastic plateau region and the stress relaxation effect has been taken into account.

Keywords: Thermal nanoimprint lithography, Viscoelastic behavior, Finite element analysis, Stress relaxation

1. 서 론

나노 임프린트 리소그래피 (Nanoimprint Lithography, NIL) 공정은 나노미터 스케일의 패턴을 제작하는 공정으로서, 1996년 Chou 등에 의해 최초 제안되었다.^{1,2)} 이 방법은 공정의 단순성에 기반하여, 고해상도의 패턴을 저가격으로 대량 생산할 수 있는 가능성이 매우 높기 때문에 반도체 및 디

스플레이 산업에서 기존 고가의 포토 리소그래피 공정을 대체할 수 있는 유력한 대안으로 부각되고 있다.

NIL은 기본적으로 몰드(혹은 스탬프)에 기 형성되어 있는 나노 구조의 패턴을 기계적 가압을 통해 반복적으로 기판에 전사시키는 기술로서, 레진의 종류 및 경화시키는 방법에 따라 대체적으로 열 나노임프린트 리소그래피 (Thermal NIL)와 자

*Corresponding author
E-mail: kimkug1@sch.ac.kr

외선 나노임프린트 리소그래피(UV NIL)로 대별된다. 이중 Thermal NIL은 공정이 간단하여 현재까지 많은 연구가 이루어지고 있는데 그 공정의 순서는 다음과 같다. 먼저 기판 위에 폴리머 레진을 도포한 후, 유리전이온도(Glass Transition Temperature, T_g) 이상으로 온도를 높여 폴리머 레진의 점도를 낮춘다. 다음으로, 그 상면에 몰드를 올려 놓고 가압하여 몰드의 나노 구조 내부로 레진의 충전도를 도포하고, 가압한 채로 냉각시켜 레진을 경화시킨다. 마지막으로 몰드를 기판으로부터 이형하고 에칭 공정을 수행함으로써 기판에 나노 패턴을 전사하게 되는 것이다.

Thermal NIL 공정을 통해 성공적으로 나노 패턴을 전사시키기 위해서는 무엇보다도 폴리머의 기계적 거동에 대한 이해를 기본으로, 적절한 공정 조건 즉, 압력, 온도, 시간 등의 선택이 필요하다. 최근까지 많은 연구자들이 최적의 공정 조건을 구하기 위해 Thermal NIL 공정에 대한 수치해석적 접근을 시도해왔다. Hirai 등^{3,4)}은 초탄성 재료의 구성방정식인 Mooney-Rivlin 모델을 이용해 가압 중의 폴리머의 거동에 대한 유한요소해석을 수행하여 각 공정조건의 민감도에 대한 분석을 수행했으나, 온도 변화에 대해서는 고려하지 않았다. Hocheng & Nien⁵⁾은 같은 초탄성 모델을 이용해 NIL 공정에서 패턴 밀도 및 마찰의 민감도를 분석했다. Young⁶⁾은 T_g 이상에서 폴리머를 고정된 온도 하의 비압축성 점성 유체로 가정하여 해석을 수행했다. Song 등⁷⁾은 상온에서의 NIL 공정을 해석하기 위해 점소성 모델을 적용하여 가압속도와 패턴 밀도에 대한 민감도를 분석하였다.

한편 Thermal NIL 공정은 일반적으로 폴리머 레진을 T_g 로부터 80°C 이상으로 가열했다가 다시 T_g 이하로 냉각하는 공정주기를 갖기 때문에 제조 속도 면에서는 UV NIL 공정에 비해 상대적으로 불리하다. 이에 저온에서 Thermal NIL을 가능하게 하는 연구가 필요한 것으로 사료된다.

본 논문에서는 폴리머가 반용융상태(Semi-molten State)가 되어 고무유사재료의 거동을 나타내는 $T_g < T < T_g + 40^\circ\text{C}$ 의 온도 범위를 고려하여, Thermal NIL 공정 중, 가압에 의한 폴리머의 충전 과정을 유한요소해석을 통해 분석하였다. 고려되는 폴리머는 Polymethyl Methacrylate(PMMA)이며 점탄성체로 가정되어 재료의 응력완화 현상을 고

려했다. 최종적으로 해석 결과로부터 공정 조건인 온도 및 몰드 패턴의 형상의 영향을 살펴 보았다.

2. 열-나노임프린트 공정해석

2.1 점탄성 폴리머 거동

Thermal NIL에서 레지스트로 사용되는 열가소성 폴리머 레진의 온도에 따른 거동은 Fig. 1과 같이 세개의 구간으로 분류할 수 있다. T_g 이하는 유리 상태(Glassy State)로서, 탄성계수가 일정한 이상적인 탄성체로 가정되며, T_g 이상에서는 고무 상태(Rubbery State)로서 온도가 높아짐에 따라 탄성계수와 점성은 급격히 감소되며 변형은 비가역성을 띄게 되어, 점탄성체로 가정될 수 있다. 고무 상태에서 온도가 더욱 높아져 유동온도(Flow Temperature, T_f) 이상의 유동 상태(Flow State)가 되면, 응력완화가 매우 빨라져 탄성효과가 거의 사라지며 따라서 폴리머의 거동은 유체와 같아진다. 본 논문에서는 일반적인 공정온도 보다, 저온에서의 Thermal NIL의 거동을 해석하기 위해, 해석 상의 온도 범위는 $T_g < T < T_g + 40^\circ\text{C}$ 의 온도 범위 즉, 고무상태(Rubbery State)를 고려하므로 폴리머 레진을 점탄성체로 가정하였다.

2.2 지배방정식 및 구성방정식

점탄성체의 응력해석을 위한 지배방정식 및 적합조건은 다음과 같다.

$$\sigma_{ij,j} + \rho f_i = 0 \quad (1)$$

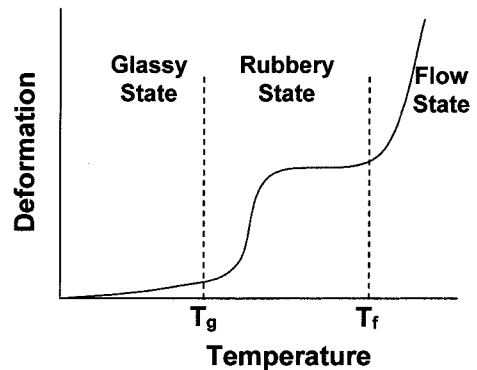


Fig. 1. Typical deformation behavior of thermal plastic polymer as a function of temperature

$$\varepsilon_{ij} = (u_{i,j} + u_{j,i})/2 \quad (2)$$

여기서 σ_{ij} , ε_{ij} , f_i 는 각각 응력, 변형, 외력을 나타낸다.

재료의 거동에서 탄성(가역적)인 부분과 점성(비가역적)인 부분이 동시에 나타날 때, 그 거동을 점탄성(Viscoelasticity)이라 한다. 반응응상태에서 Thermal NIL 공정을 수행할 때, 폴리머 레진은 압력에 대해 즉각적으로 탄성 변형을 하고, 시간이 지남에 따라 일정한 변형을 유지하는데 필요한 가압력이 점점 줄어들게 되는데 이는 점성에 의한 재료 내부의 응력완화 현상 때문이다. 점탄성 모델은 스프링과 대쉬 포트의 기계요소로 나타낼 수 있는데, 본 논문에서는 일반화된 맥스웰 모델(Generalized Maxwell model)을 사용한다. 다음은 Duhammel 적분형태로 나타낸, 등방성 점탄성체의 구성 방정식을 나타낸다.⁸⁾

$$\sigma_{ij}(t) = \int_0^t G_{ijkl_\infty}(t-\tau) \frac{d\varepsilon_{kl}}{d\tau} d\tau + G_{ijkl}(t) \varepsilon_{kl}(0) \quad (3)$$

여기서 $G_{ijkl}(t)$ 은 응력완화계수(Stress Relaxation Modulus), t 는 현재 시간, τ 는 과거 시간을 나타낸다. 응력완화계수는 다음과 같이 이산화된 스펙트럼을 갖는 Prony Series의 형태로 나타낼 수 있다.

$$G_{ijkl}(t) = G_{ijkl_\infty} + \sum_{n=1}^N G_{ijkl_n} \exp(-t/\lambda_n) \quad (4)$$

여기서 G_{ijkl_∞} 은 무한시간에서의 계수를 나타내며 G_{ijkl_n} 은 완화 강도(Relaxation Strength), λ_n 은 완화 시간(Relaxation Time), N 은 고려된 Prony Series의 총개수를 나타낸다.

열탄성 문제에 대해서, 해석 대상을 열유변학적 단순(Thermorheologically Simple)재료로 가정하면, t 와 τ 는 시간-온도의 중첩을 통해, 환산시간(Reduced Time) t' 와 τ' 로 대체할 수 있다. 환산시간 $t'(T, t)$ 은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$t' = \int_0^t \frac{1}{a_T(t)} dt \quad (5)$$

여기서 온도-시간 이동인자(Shift Factor) a_T 는 기준온도(Reference Temperature) T_0 에서의 응답함수

에 대해 새로운 온도 T 에서의 응답함수의 관계를 나타내는 물성치이다. 본 논문에서는 이동인자로서 WLF(Williams-Landel-Ferry) 식을 사용한다.

$$\log_{10} a_T(T) = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)} \quad (6)$$

2.3 물성치

일반적으로 PMMA와 같은 비경질 폴리머의 응력완화 특성을 구할 때, 현대의 점도계(rheometer)로부터 구할 수 있는 측정시간(혹은 진동수)의 범위는 대수척도(Logarithmic Scale)로 4 Decade정도에 불과하다. 넓은 시간 범위에서 마스터 응력완화 곡선(Master Stress Relaxation Curve)를 구하기 위해서는 먼저, 온도 조건을 변화시키면서 데이터를 측정하고, 다음으로 대수 척도의 그래프 상에서 평행이동시켜 단일의 마스터 응력완화 곡선을 완성시키게 되는데, 이 작업에는 많은 시간을 필요로 한다.

본 논문에서는 McLoughlin과 Tobolsky의 측정 결과에 따른 PMMA의 마스터 응력완화 곡선을 Schapery의 Collocation Method를 통해 Curve Fitting하여, Table 1에 나타낸 10차의 Prony Series 계수를 구하였다.^{9,10,11,12)} Figure 2는 구해진 Prony Series를 이용해서 구한 전단 응력완화 곡선을 나타낸다. 여기서 G 는 2.04 MPa이다. 한편 PMMA의 T_g 는 109°C, WLF 식의 T_0 는 T_g , C_1 과 C_2 는 같은 McLoughlin과 Tobolsky의 측정결과로부터 각각 16.14, 56을 사용하였다.^{9,10)}

Table 1. Prony series constants for the shear stress relaxation functions of PMMA

n	λ_n (sec)	G_n (MPa)
1	7.92E-05	1.40E+02
2	6.12E-03	2.25E+02
3	1.79E-01	1.71E+02
4	2.67E+00	9.05E+01
5	2.75E+01	2.63E+01
6	2.16E+02	8.55E+00
7	2.49E+03	2.13E+00
8	4.89E+04	6.68E-01
9	1.94E+06	2.71E-01
10	1.39E+08	1.02E-01

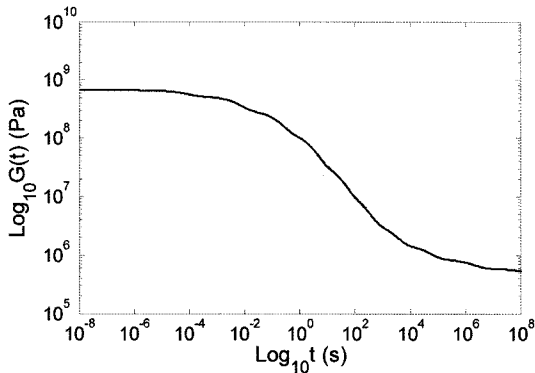


Fig. 2. Master curve for polymethyl methacrylate (PMMA)

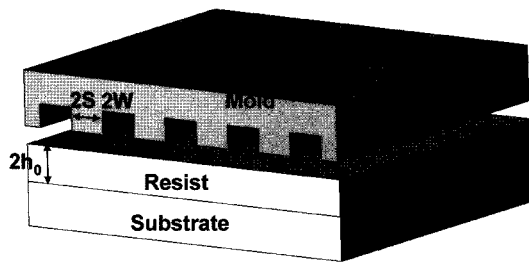


Fig. 3. Geometrical definitions used for thermal NIL

2.4 유한요소모델

몰드가 한 방향으로 Fig. 3과 같은 일정한 형상을 가지는 사각평판인 경우 그 방향에 수직한 단면에 대해서 2차원 해석이 가능하다. 몰드의 요철 부위가 규칙적으로 배열되어 있다고 가정하고 대칭성을 고려하면 Fig. 4와 같은 단위형상을 갖는 2차원 평면변형을 유한요소모델을 생각할 수 있다. 레지스트의 초기 두께는 $2h_0$, 몰드의 돌출부 너비 및 높이는 각각 $2S$ 와 h_m , 동공부 너비는 $2W$ 이다.

본 논문의 해석에는 상용 비선형해석 전문 유한요소해석 프로그램인 MARC가 사용되었다. Figure 5는 구현된 유한요소모델을 나타낸다. Thermal NIL에 사용되는 몰드는 대개 Quartz 등의 강성이 높은 재료로 제작되어 그 강성이 폴리머에 비해 대단히 크다. 이에 따라 몰드는 강체면으로 가정하였다. 몰드의 가압을 구현함에 있어, 속도나 변위 경계 조건이 아닌 압력하중 조건을 부여하여, 실제 Thermal NIL 공정조건을 모사할 수 있도록 하였다. 한편 몰드와 폴리머 레지스트 간의 접촉 해석을 수행할 때, 몰드의 돌출부의 삼입에 의해

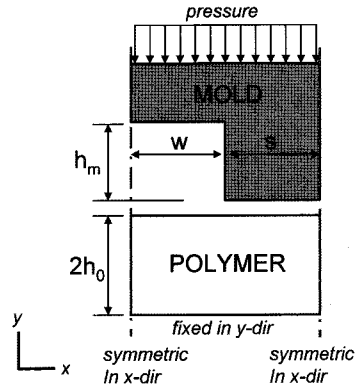


Fig. 4. Computational domain and boundary conditions

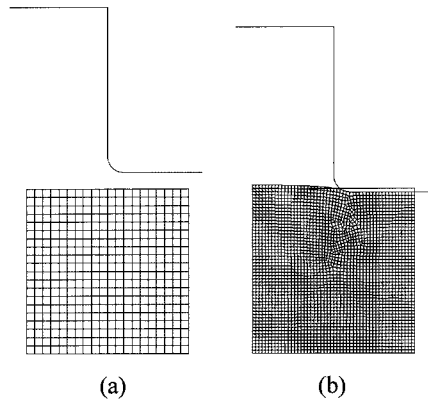


Fig. 5. Finite element model: (a) initial state (b) deformed state with remeshing

큰 변형이 생기는데 이에 따른 요소의 왜곡 (distortion)이 커지면, 부정확한 결과가 나올 수 있기 때문에 Remesh 기법을 사용하여 해석의 정확성을 높였다. 공정환경은 진공으로 고려하여 몰드의 중공부에 갇힐 수 있는 공기의 거동은 고려하지 않았다.

몰드 패턴의 형태 및 폴리머 레진의 초기 두께에 따른 Thermal NIL 결과에의 민감도를 분석하기 위해, h_m 과 $(S+W)$ 를 100 nm의 기본 치수로 고정하고, 다음과 같이 패턴의 밀도를 나타내는 Duty Ratio(DR) 및 패턴 깊이에 대한 폴리머의 초기 두께비를 나타내는 Thickness Ratio(TR) 매개변수를 정의하였다.

$$DR = W/(S+W) \tag{7}$$

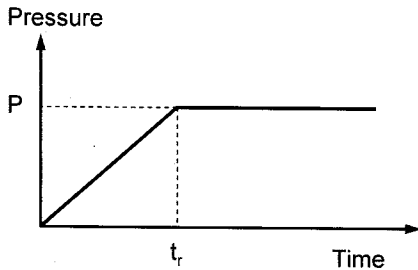


Fig. 6. Imprinting pressure curve used in the simulation

$$TR = 2h_0/h_m \quad (8)$$

해석에서 고려되는 공정조건 중, 가압력 곡선은 Fig. 6에 나타난 바와 같이 t_r 까지 Ramp형태로 증가하여, 이후 일정치를 유지하는 것으로 설정되었다.

3. 해석 결과

본 논문의 해석에서 공통적으로 적용된 가압 조건은 Fig. 6에 나타난 가압력 곡선을 기준으로, $t_r = 5$ s이다. 즉, 5 s까지 압력이 선형적으로 증가하고, 그 이후에 일정한 압력을 유지하는 것이다.

먼저 몰드의 가압에 의한, 폴리머 레지스트의 시간에 따른 변형양상을 보기 위해, $P = 5$ bar, $t_r = 5$ s, $TR = 1$, $DR = 0.67$ 의 공정조건에서 200 s까지의 Thermal NIL 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Figure 7(a)와 (b)는 공정 개시 후 각각 2 s 및 5 s에서의 결과로서, 압력이 2 bar에서 5 bar로 상승하는 구간이다. 압력이 높아짐에 따라 몰드의 전진변위가 증가하고, 폴리머의 변형이 커짐을 볼 수 있다. Figure 7(c)와 (d)는 공정 개시 후 각각 50 s 및 200 s에서의 결과로서, 압력은 5 s이후 5 bar를 유지하고 있는 구간이다. 압력이 일정하게 유지됨에도 불구하고, 몰드는 지속적으로 전진하고 있고, 폴리머의 변형도 지속되고 있음을 보인다. 이는 점탄성 재료의 응력완화 특성에 의한 것이며, 실제 공정에서도 발생하기 때문에 Thermal NIL 공정을 해석하기 위해서는 반드시 고려되어야 함을 알 수 있다.

한편 Fig. 7(a)의 2 s의 결과에서, 몰드의 중공부로 충전되는 폴리머의 형상이 전반적으로 위로 볼록한 형상을 유지하나, 압력이 높아짐에 따라 Fig.

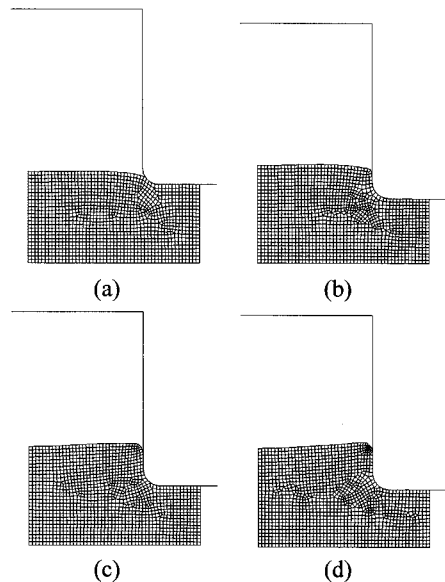


Fig. 7. Deformation profiles of polymer resist with time ($P = 5$ bar, $t_r = 5$ s, $TR = 0.5$, $DR = 0.67$, $T = T_g + 40$): (a) $t = 2$ s, (b) $t = 5$ s, (c) $t = 50$ s, (d) $t = 200$ s

7(b)에 보듯이 몰드의 돌출부로 재료의 이동이 증가한다. 이후, 일정압력조건에서 응력완화에 의해 가압이 이루어진 Fig. 7(d)의 200 s에서의 결과를 보면 전반적인 형태가 위로 오목한 형태가 된다. 이러한 내용은 Hirai 등의 연구 결과와 일치하는 것이다.⁴⁾

다음은, 온도에 따른 Thermal NIL 결과를 모사한 내용에 대해 기술한다. Figure 8~11은 $P = 5$ bar, $t_r = 5$ s, $TR = 1$ 의 공정조건으로 Thermal NIL 공정을 해석을 수행했을 때, 결과를 보인다. 온도가 증가함에 따라 폴리머의 점도가 낮아져서 동일한 가압력에 대해 몰드의 전진변위가 커지는 전형적인 현상을 잘 모사함을 볼 수 있다. 한편 Duty Ratio(DR)에 따른 변화를 살펴보면, 당연히 DR이 클수록 몰드의 돌출부의 면적이 작아져 큰 힘이 작용하므로 몰드의 전진변위가 커지며, 그에 따라 폴리머의 최대 압력도 높아진다. 응력 분포를 보면, 몰드의 돌출부 모서리 부분에서 최대 응력을 발생시킨다.

한편 특이할 점은, 몰드의 중공부와 돌출부 아래 부분에 존재하는 폴리머에서 발생하는 응력 양상이 DR에 따라 다르게 나타난다는 것이다. 먼저, DR이 0.50일 경우를 살펴 보면, 몰드의 돌출부 옆

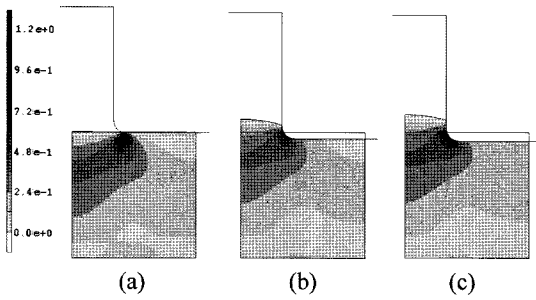


Fig. 8. Cross sectional profiles and Von Mises stress distribution in MPa for temperature variation at 200 s ($P = 5$ bar, $t_r = 5$ s, $TR = 1.0$, $DR = 0.33$): (a) $T = T_g$, (b), $T = T_g+20$, (c) $T = T_g+40$

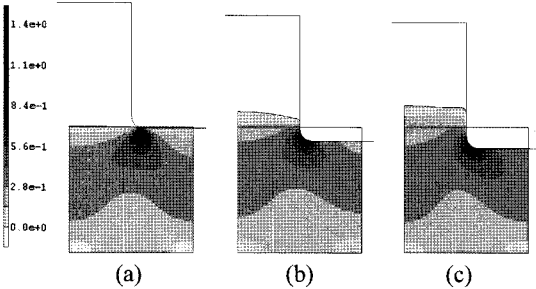


Fig. 9. Cross sectional profiles and Von Mises stress distribution in MPa for temperature variation at 200 s ($P = 5$ bar, $t_r = 5$ s, $TR = 1.0$, $DR = 0.50$): (a) $T = T_g$, (b), $T = T_g+20$, (c) $T = T_g+40$

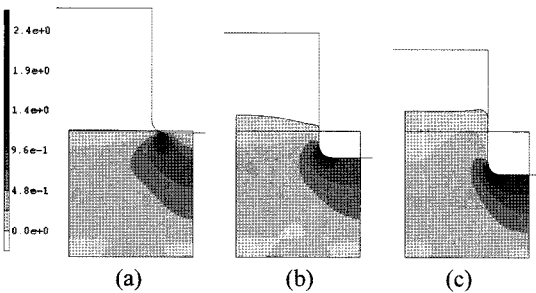


Fig. 10. Cross sectional profiles and Von Mises stress distribution in MPa for temperature variation at 200 s ($P = 5$ bar, $t_r = 5$ s, $TR = 1.0$, $DR = 0.67$): (a) $T = T_g$, (b), $T = T_g+20$, (c) $T = T_g+40$

모서리를 기준으로 중공부와 돌출부 하부의 응력 분포가 비교적 대칭적인 양상을 보인다면, DR 이 0.33일 때는, 몰드의 돌출부 하부의 폴리머에서 응력이 높고, 반대로 DR 이 0.67의 경우에는 몰드의

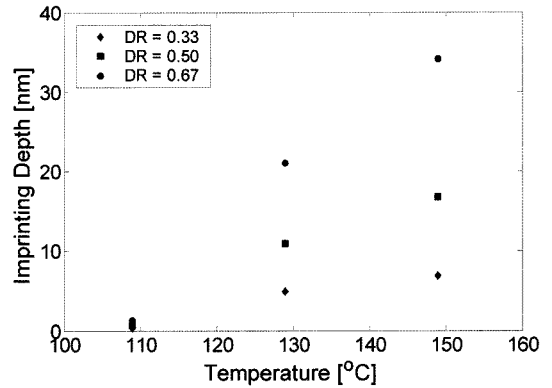


Fig. 11. Imprinting depth with process temperature at 200 s ($P = 5$ bar, $t_r = 5$ s, $TR = 1.0$)

중공부로 충전되는 폴리머의 하부에 응력이 집중되는 현상을 보였다.

4. 결 론

열-나노임프린트 리소그래피(Thermal NIL)에 대한 유한요소해석 연구를 통하여 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1) 폴리머가 반용융상태(Semi-molten State)로 존재하는 $T_g < T < T_g + 40^\circ\text{C}$ 정도의 저온 Thermal NIL공정에 대해 폴리머의 응력완화특성을 고려한 점탄성 유한요소해석을 수행하여, 폴리머의 변형 형태와 응력 몰드의 가압력에 따른 전진 변위/속도 등을 계산할 수 있었다. 또한, 공정 조건(온도)과, 패턴의 형태(Duty Ratio, DR), 폴리머의 초기 두께가 Thermal NIL 결과에 미치는 영향에 대해 검토했다.

2) DR 이 작은 몰드 패턴의 경우 즉, 몰드 패턴의 돌출부 면적이 중공부 면적에 비해 커질수록, 동일압력에 대한 몰드의 전진속도는 느리다. 한편, DR 이 0.5보다 작을 경우에는 몰드 패턴 돌출부 하부의 폴리머의 응력이 중공부 하부로 충전되는 폴리머의 응력에 비해 크고, DR 이 0.5보다 클 경우에는 반대의 현상을 보였다.

참고문헌

1. S. Chou and P. Krauss, "Imprint lithography with sub-10nm feature size and high throughput", *Microelec-*

- tronic Engineering*, 35, 237 (1997).
2. L.J. Guo, "Recent progress in nanoimprint technology and its applications", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37, R123 (2004).
 3. T. Hirai, M. Fujiwara, T. Okuno, Y. Tanaka, M. Endo, S. Irie, K. Nakagawa and M. Sasago, "Study of the resist deformation in nanoimprint lithography", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 19(6), 2811 (2001).
 4. Y. Hirai, T. Konish, T. Yoshikawa and S. Yoshida, "Simulation and experimental study of polymer deformation in nanoimprint lithography", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 22(6), 3288 (2004).
 5. H. Hocheng and C.C. Nien, "Numerical analysis of effects of mold features and contact friction on cavity filling in the nanoimprint lithography", *Journal of Microlithography Microfabrication and Microsystems*, 5(1), 011004-1 (2006).
 6. W.-B. Young, "Analysis of the nanoimprint lithography with a viscous model", *Microelectronic Engineering*, 77, 405 (2005).
 7. J.H. Song, H. Huh, S.H. Kim and H.T. Hahn, "Finite Element Analysis of Room Temperature Nanoimprint Lithography Process with Rate Dependent Plasticity", *Material Science Forum*, 505-507, 85 (2006).
 8. R.M. Christensen, "Theory of viscoelasticity, an introduction", *Academic, New York* (1971).
 9. J.R. McLoughlin and A.V. Tobolsky, "The viscoelastic behavior of polymethyl methacrylate", *Journal of Colloid Science*, 7, 555 (1952).
 10. M. Takahashi, M.C. Shen, R.B. Taylor and A.V. Tobolsky, "Master curves for some amorphous polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, 8, 1549 (1964).
 11. Schapery, R. A., "A simple collocation method for fitting viscoelastic models to experimental data", *Technical Report 61-23 A*, California Institute of Technology, Pasadena, CA (1961).
 12. Cost, T. L., Becker, E. B., "A multidata method of approximate laplace transform inversion", *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2, 207 (1970).