

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 總計畫及子計畫一：奈米壓印之力學分析

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC93-2218-E-002-013-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立臺灣大學應用力學研究所

計畫主持人：吳光鐘

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 24 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 奈米壓印微影設備技術-總計畫及子計畫一：奈米壓印之力學分析

國科會計畫編號： NSC- 93-2218-E-002-013

執行期限： 2004 年 8 月 1 日至 2005 年 7 月 31 日

主持人：吳光鐘 台灣大學應用力學研究所

### 摘要

本計畫運用有限元素法研究熱壓型奈米壓印過程中，光阻高分子受壓變形的狀況。壓印是假設在玻璃轉換溫度以上之恆溫進行，而光阻則以橡膠彈性材料來模擬。文獻中類似研究皆有因網格變形過大而無法進行較大深度之壓印的問題，本研究採用適應性網格重建法(adaptive remeshing) 及更新拉格朗日法(updated Lagrangian)來克服此一問題。藉由數值模擬，本文探討模仁倒圓角半徑、光阻厚度及光阻與基板間接觸條件對壓印成型所需壓力之影響，以為相關設計之參考。

**關鍵字：**奈米壓印、熱壓成型、有限元素法

### 1. 前言

奈米壓印技術可說是經常應用在光碟製造及塑膠零件製造上的熱壓印技術(hot embossing)及射出成形技術的延伸，將已具有凹凸圖形的印模壓在基板上的液態樹脂，用來作為圖形轉寫技術的一種方法。此技術已被嘗試於製作半導體元件、光元件奈米構造及生醫晶片等之應用。因為此技術可用於獲致大約 10nm 左右的奈米結構並具有低價大量生產及高精度化的特色，所以近年來十分受到注目。

奈米壓印技術目前主要可分為四種方式：(a)熱壓型[1] (b)光硬化型[2] (c)軟微影型[3] (d)雷射輔助直接壓印型[4]。

熱壓型首先是在基板上塗佈熱塑性高分子樹脂材料(如PMMA, Poly(methyl methacrylate))，之後再將金屬或矽晶圓製成之奈米模仁、基板、樹脂一起昇溫至樹脂的玻璃轉換溫度 $T_g$  (glass transition temperature) 以上，趁著樹脂軟化的狀態，將印模施壓，使得此熱塑性高分子材料隨著模仁表面結構圖案成形，並保持此加壓狀態，待冷卻至玻璃轉換溫度以下，等樹脂固化後將印模分離，並以乾蝕刻方式清除殘餘之薄光阻層，因而將模仁上之圖案轉印至基板上，如圖 1 所示。

熱壓成型過程中溫度及壓力之時間歷程如圖 2 所示。對以高分子PMMA為光阻之材料之熱壓成型而言， $T_g$ 約為 105°C，通常 $T_g+10^\circ\text{C} < T < T_g+70^\circ\text{C}$ ，施壓大小視壓印尺寸、溫度、時間等情況約為 1~20MPa， $\Delta t_2$ 約為 1~5 分鐘[1][5]。

2001 年 Hirai 等人探討奈米壓印過程中光阻的變

化情形[6]。藉由有限元素法軟體 MARC，以 Mooney-Rivlin 材料模式來模擬光阻成形時的形變過程，由軟體 MARC 模擬出來的數據，得到所施加之壓力越大，則圖案轉移的深寬比也就越大，並隨後以實驗證明了這項模擬數據結果。此模擬也提供了光阻厚度、殘留厚度、圖案深寬比和壓印壓力的相對關係圖。然而 Hirai 的模擬結果與實驗結果在數值上存在相當大之誤差，而且 Hirai 的模擬方法在網格變形過大時，易造成不易收斂的問題，大約只能壓印至原光阻厚度之 3/4~4/5 高度。無法進一步模擬整個壓印之完整成型過程。

本文以有限元素法軟體 MARC。採用適應性網格重建法(adaptive remesh) 及更新拉格朗日法(updated Lagrangian)來解決壓印時，網格變形過大而無法收斂或無法進行較大深度之壓印模擬問題，並進一步以接觸分析來模擬光阻與基板之附著力及摩擦係數對壓印成型之影響。

### 2. 分析模型與分析方法

#### 2.1 光阻材料模式

光阻是高分子材料，其一般力學特性包含彈性(elasticity)、黏滯性(viscosity)及黏彈性(viscoelasticity)。彈性變形的特徵是卸載時即迅速回復原形，而黏滯性則為不可逆，黏彈性變形雖然可逆，但其回復過程須經一段時間方能達成。

對熱塑性高分子材料(如PMMA)而言，這幾種力學反應之比重與溫度有極大的關係。在低溫時，材料基本上呈現線彈性行為。當溫度升高至接近轉換溫度 $T_g$ 時。材料開始有黏彈性的反應。當溫度再升高時，材料會伴隨著大變形而呈現非線性或橡膠彈性(rubber elasticity)的行為。如果溫度繼續升高，最後材料基本上表現有如黏滯性流體一樣。除溫度外，加載速率亦會影響材料的行為。通常速率愈大，材料的彈性效應愈大，反之速率愈小則黏性的效應愈顯著。

Schmidt and Carley [7] 和 Day[8]等人運用超彈性體模型模擬高分子在半熔融狀態下的材料特性，其中半熔融態係指溫度在 $T_g < T < T_g+60$ 。一般應變能密度函數 $U$ 可以表示為：

$$U = U(I_1, I_2, I_3) \quad (1)$$

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad (2)$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 \quad (3)$$

$$I_3 = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \quad (4)$$

$$\lambda a_i = F_{iR} A_R \quad (5)$$

其中 $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_3$ 為應變的不變量(strain invariants)， $\lambda$ 為主拉伸率(principal stretch ratio)， $F_{iR}$ 為變形梯度(deformation gradient)， $a_i$ 、 $A_R$ 為線元素變形前後之單位向量[9]。對於橡膠等超彈性材料應變能密度函數可以進一步分解為：

$$U = U_1(I_1 - 3, I_2 - 3) + U_2(I_3 - 1) \quad (6)$$

其中 $U_1$ 、 $U_2$ 分別由偏離(deviatoric)及體積(volumetric)變形所產生。

本文以 Hirai [6] 等人模擬所使用之 Mooney-Rivlin 材料模式來模擬高分子材料，假定光阻材料為不可壓縮，則 Mooney-Rivlin 模式之應變能密度可簡化為：

$$U = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) \quad (7)$$

$$\mu_0 = \frac{E_0}{2(1+\nu)} = 2(C_{10} + C_{01}) \quad (8)$$

$$C_{01} = 0.1C_{10} \sim 0.25C_{10} \quad (9)$$

其中 $\mu_0$ 、 $E_0$ 、 $\nu$ 分別為光阻材料之壓印初始時之剪力模數、彈性模數及波松比， $C_{10}$ 及 $C_{01}$ 為 Mooney-Rivlin 模式之相關常數。對不可壓縮材料 $\nu$ 為 0.5，本文所採用之 $E_0$ 為 10MPa，並假定為不可壓縮，所採用之 $C_{10}$ 及 $C_{01}$ 分別為 1.33MPa、0.33MPa。

本文假定在壓印歷程中，恆溫及恆壓時間 $\Delta t_2$ 夠長，足以使得我們直接以材料之長期彈性模數(long term modulus) 及靜態模擬來分析壓印歷程中 $\Delta t_2$ 之變形機制。

## 2.2 分析模式

圖 3 為本文分析模式之示意圖。假設模仁為一不斷重複之結構，因此在光阻之兩側設定為對稱條件。 $W_0$ 為模仁週期性結構半寬度， $W_1$ 為模穴半寬度， $W_2$ 為模穴半間距， $h_m$ 為模穴深度、 $h_0$ 為光阻厚度， $R_1$ 為模仁轉角處之導角半徑， $\theta$ 為模壁傾斜角度。由於模仁材料一般為矽、二氧化矽或金屬材料，在壓印過程中其變形遠小於高分子光阻材料，故本文將其假設為剛體。

在壓印的過程中模仁與光阻間、光阻與基板間皆發生接觸行為。在一般的接觸力學分析中，可以考慮接觸正向力與接觸摩擦力。若接觸過程，發生黏著行為還可以考慮使黏著發生脫離之最小分離之應力或力量(separation stress、force)，即當接觸的雙方開始發生分離時，必須在接觸正向之應力或力量大於所設定之分離應力或力量值時才會分離。

雖然模仁與光阻間之接觸亦可能發生摩擦與附著之行為，但為簡化分析，本文忽略其摩擦及分離應力，即不考慮其摩擦係數及光阻與模仁在壓印過程其

間之可能之附著行為。

Hirai [6] 並無考慮基板與光阻間之接觸行為，而以固定邊界來簡化分析。本文為考量基板之表面粗糙度所造成之壓印結果之影響，以接觸分析來模擬基板與光阻間之力學行為。並分析兩種特殊之條件對壓印結果之影響：1. 基板與光阻完全黏著 2. 基板與光阻沒有摩擦力及假定發生分離時所需之最小分離應力為零。

假設光阻材料不可壓縮，當光阻壓印深度為  $d$ ，則光阻填充於模穴之體積  $V$  可表示為：

$$V = (W_1 + W_2)d \quad (10)$$

而模穴完全填充所需之體積 $V_f$ 可表示為：

$$V_f = h_m(W_1 - \frac{h_m \tan \theta}{2}) + R_1^2 \left( \tan \frac{\phi}{2} - \frac{\phi}{2} \right) \quad (11)$$

其中 $\phi = \pi/2 - \theta$ 。由(10)、(11)，則可將模穴填充比 $\alpha$ 可表示為：

$$\alpha = \frac{V}{V_f} \quad (12)$$

當模穴完全填滿，則 $\alpha = 1$ ，因此可推得填滿模穴所需之壓印深度 $d_f$ 為

$$d_f = \frac{h_m(W_1 - \frac{h_m \tan \theta}{2}) + R_1^2 \left( \tan \frac{\phi}{2} - \frac{\phi}{2} \right)}{W_1 + W_2} \quad (13)$$

## 2.3 分析方法

隨著壓印過程，光阻產生極大之變形，造成網格之嚴重扭曲。Hirai [6] 為增加分析收斂性及避免網格之過份扭曲與穿透，在模仁之轉角做一相當於 $W_2$ 大小之導角半徑來解決計算網格扭曲嚴重問題。要解決此一問題，除了歐拉法(Euler method)[10]與無網格法(mesh-free methods)[11]外，最常用的就是適應性網格重建法[12]。即在進行下一求解步之分析前，根據所設定的條件，判斷是否進行網格重建。若進行網格重建，則將前一求解步之分析結果，映射至新建之網格，而後才繼續進行分析。

在進行大應變之非線性結構分析一般是採用全部拉格朗日法(total Lagrangian)，即整體平衡方程是轉換到結構初始狀態的坐標系，以初始幾何為結構求解之參考幾何。本文採用更新拉格朗日法(updated Lagrangian)，即整體平衡方程是轉換到結構上一個平衡狀態的坐標系，以上一個求解步之最後變形為求解之參考幾何，並以牛頓勒普森法(Newton-Raphson Method)作平衡迭代。

本文採用對模仁進行剛體強制位移，求取反作用力，並除以模仁寬度 $W_0$ 來計算壓印所需之作用壓力。

## 2.4 參數分析

本文採用參數分析來比較不同條件下對壓印成型之影響。本文考慮兩參考尺寸，如表 1 所示。所計算之參數分析如表 2 所示。

圖 4 為尺寸 1 光阻與基板完全黏著所求得之壓印深度對作用壓力關係圖。圖 5 為圖 4 所對應之不同壓印深度之變形圖。由圖 5 可知，當光阻壓印深度為  $d_f$  時，光阻已近乎完全填滿模穴(僅留一非常小之圓角)，當壓印深度略大於  $d_f$  時，已完全填滿，此時要增加深度所需之壓力急遽增加。

### 3. 參數分析結果

#### 3.1 $R_1$ 參數分析結果

圖 6 為變換  $R_1$  值，不同光阻壓印深度  $d$  所需施加之壓印壓力關係圖。圖 7 為變換  $R_1$  值之無因次化結果之比較。

#### 3.2 尺寸 1 光阻厚度 $h_0$ 參數分析結果

圖 8~圖 11 為尺寸 1，變化光阻厚度  $h_0$  參數分析結果。圖 8 為基板與光阻沒有摩擦力及假定發生分離時所需之最小分離應力為零，不同光阻壓印深度  $d$  所需施加之壓印壓力關係圖。圖 9 為基板與光阻完全黏著，不同光阻壓印深度  $d$  所需施加之壓印壓力關係圖。圖 10 為兩種光阻與基板接觸條件之部分結果比較。圖 11(a) 為基板與光阻沒有摩擦力及假定發生分離時所需之最小分離應力為零，光阻厚度為  $0.6h_m$  所得之分析結果之變形圖。圖 11b 為基板與光阻間完全黏著時，光阻厚度為  $0.6h_m$  所得之分析結果之變形圖。

#### 3.3 尺寸 2 光阻厚度 $h_0$ 參數分析結果

圖 12~圖 16 為尺寸 2，變化光阻厚度  $h_0$  參數分析結果。圖 12 為基板與光阻沒有摩擦力及假定發生分離時所需之最小分離應力為零，不同光阻壓印深度  $d$  所需施加之壓印壓力關係圖。圖 13 為基板與光阻完全黏著，不同光阻壓印深度  $d$  所需施加之壓印壓力關係圖。圖 14 為兩種光阻與基板接觸條件之部分結果比較。圖 15(a) 為基板與光阻沒有摩擦力及假定發生分離時所需之最小分離應力為零，光阻厚度為  $0.6h_m$  所得之分析結果最後變形圖。圖 15(b) 為基板與光阻間完全黏著時，光阻厚度為  $1.0h_m$  所得之分析結果最後變形圖。圖 16 為兩種標準尺寸，變化光阻厚度，光阻與基板完全黏著之部分結果之比較。

### 4. 討論

由圖 4、圖 5 可以得知在壓印的過程，一開始 A-C 過程中，壓印壓力與壓印深度成線性增加。隨著壓力增加，光阻開始碰觸模仁模穴之底部，C-E 所需施加壓力急遽增加，當壓力在 E 時，光阻已近乎填滿整個模壁穴，而後即使再增加壓力，也無法再進一步擠壓。

由圖 6、圖 7 可知，增加倒圓角半徑，會使得光阻壓印相同深度  $d$  所需之壓力增加。不管壓印角度之變化為何，在壓印深度約 40nm~120nm 過程中，壓力對光阻壓印深度  $d$  增加率(斜率)是相當接近。倒圓角半徑  $R_1$  對作用壓力之影響在壓印初期較為明顯，壓印深

度約大於圓角半徑約 1/2 後，影響較不明顯。

由圖 8、圖 9、圖 12、圖 13 可知，當光阻初始厚度大於某一厚度時，再繼續增加光阻厚度，所得之光阻壓印深度對作用壓力之曲線，將趨近於相同。本文在此定義一最小臨界厚度  $h_{cr}$ ，當光阻厚度大於  $h_{cr}$ ，則所得之壓印深度對作用壓力之曲線，將趨近相同。

當光阻初始厚度較小時，兩種光阻與基板接觸條件，所得之壓印結果有明顯之差異。如圖 11(a) 與圖 15(a) 所示，當光阻初始厚度較小時，如基板與光阻沒有摩擦力及假定發生分離時所需之最小分離應力為零，則在壓印中間過程將發生光阻與基板有脫離之行為。如圖 11(b) 與圖 15(b) 所示，當光阻初始厚度較小時如光阻與基板間完全黏著，則在壓印中間過程光阻與基板將不會發生有脫離之行為發生。由分析結果發現，第一種尺寸必需在光阻初始厚度大於  $0.7h_m$  時才不會有脫離行為之發生，而第二種尺寸必須在初始厚度大於  $1.1h_m$  時，才不會有分離行為之發生。因此模穴寬度越大，必須有較大之初始光阻厚度才能避免分離之行為發生。

由圖 10、圖 14 之結果可以得知，當初始光阻厚度大於  $h_{cr}$ ，則兩種光阻與基本接觸條件所得之則所得之壓印深度對作用壓力之曲線亦將相同。

由圖 16 所示，模穴寬度較大時，當光阻初始厚度大於  $h_{cr}$ ，壓印相同深度所需之作用壓力較小。

### 5. 結論

本文以適應性網格分析法來模擬熱壓成型中溫度大於  $T_g$  之恆溫恆壓過程，光阻填充模穴之情形，並探討模仁倒圓角半徑與光阻厚度對壓印成型所需壓力之影響。

由分析之結果可知，倒圓角越小，所需之壓力越小，光阻初始厚度越大，所需之壓力越小。但光阻厚度在大於某一臨界厚度後，所需之壓力無法更小，即必須大於一最小之壓印之壓力。

光阻與基板之附著力及摩擦係數對壓印成型之影響甚巨。本文以兩種接觸條件來模擬光阻與基板間之兩種極端之接觸條件。光阻與基板間需有足夠的附著力，才能使光阻與基板在壓印過程中不會脫離。

本文以長期彈性模數，並假定光阻為不可壓縮，以靜態模擬來模擬整個壓印過程。若配合材料應力應變拉伸或壓縮實驗及潛變(creep)及應力釋放(stress relaxation)測試及體積壓縮等材實驗，來獲得完整之材料動態黏彈性[13]，並以壓力來取代強制位移，則可以模擬整個壓印之恆溫恆壓之完整光阻填充行為，並進一步估計填充時間。

### 6. 參考文獻

1. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, Nanoimprint lithography, J. Vac. Sci. Technol., B14(6), pp. 4129-4133, 1996.

2. M. Komuro et al, Imprint Characteristics By Photo-Induced Solidification Of Liquid Polymer, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.39, No.12B, pp. 7075-7079, 2000.
3. T. K. Whidden et al, Pattern Transfer To Silicon By Microcontact Printing And RIE, Nanotechnology, Vol.7, pp. 447-451, 1996.
4. S. Y. Chou, C. Keimel and J. Gu, Ultrafast and direct imprint of nanostructures in silicon, Nature, pp. 417, 2002.
5. Y.-J. JUANG, L. J. LEE, and K. W. KOEL-LIN, Hot Embossing in Microfabrication, Part I: Experimental, Polymer Engineering and Science, 42(3), pp. 539-550, 2002
6. Y. Hirai, M. Fujiwara, T. Okuno, and Y. Ta-naka, "Study Of The Resist Deformation In Nanoimprint Lithography, J. Vac. Sci. Technol. B 19(6), pp. 2811-2815, 2001
7. L. R. Schmidt and J. F. Carley, Biaxial-stretching of heat-softened sheets: Experiments and results, Polymer Engineering and Science, 15(1), pp. 51-62, 1975.
8. A. J. Day, J. M. Allport, W. P. Fischer, P. D. Coates and A. Mimaroglu, Finite element modelling of polymer deformation processes, ABAQUS User's Conference, pp. 151-163, 1993.
9. ABAQUS Inc., Rubber and Viscoelasticity with ABAQUS, 2004
10. Ted Belytschko, Wing Kam Liu, Brian Moran, Nonlinear Finite Elements for Continua and Structures, Wiley, 2000.
11. G. R. Liu, Mesh Free Methods: Moving Beyond the Finite Element Method, CRC Press, 2002
12. MSC.Software Corp., MSC.Marc Volume A : Theory and User Information, 2005.
13. C. R. Lin, R. H. Chen and C. Hun, The Characterisation and Finite Element Analysis of a Polymer under Hot Pressing, Int. J. Adv. Manuf. Technol., 2002.

### 8. 圖表彙整

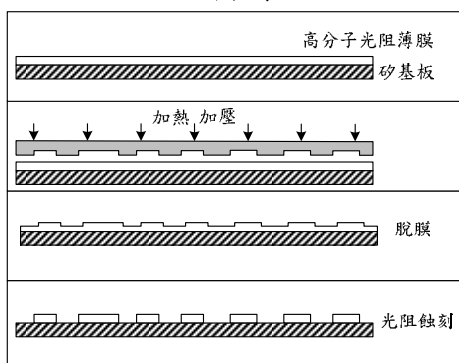


圖 1 熱壓成型過程

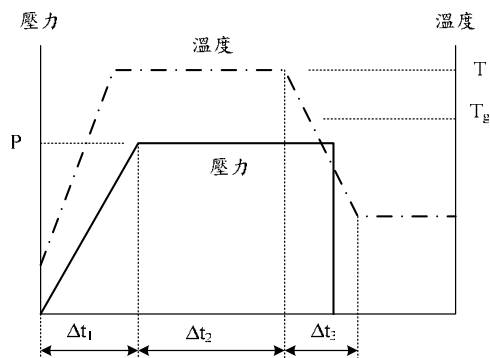


圖 2 熱壓成型過程中溫度及壓力之時間歷程

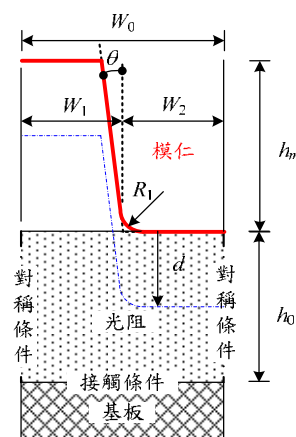


圖 3 分析模型

表 1 參數分析之參考尺寸

	尺寸 1	尺寸 2
$W_1$ (nm)	100	175
$W_2$ (nm)	100	175
$R_1$ (nm)	30	30
$h_m$ (nm)	270	270
$h_0$ (nm)	270	270
$\theta$ ( $^\circ$ )	0	0
$d_f$ (nm)	135.97	135.55

表 2 參數分析表格

參數名稱	基本尺寸	光阻與基板之接觸條件
$R_1$	20nm~90nm	尺寸 1 完全黏著
$h_0$	$0.6h_m \sim 1.5h_m$	尺寸 1 尺寸 2 1. 基板與光阻沒有摩擦力及假定發生分離時所需之最小分離應力為零 2. 完全黏著

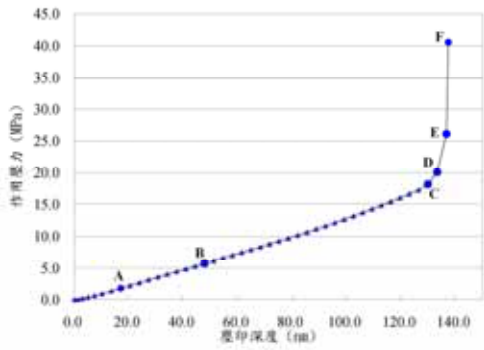


圖 4 尺寸 1 壓印深度對作用壓力關係圖

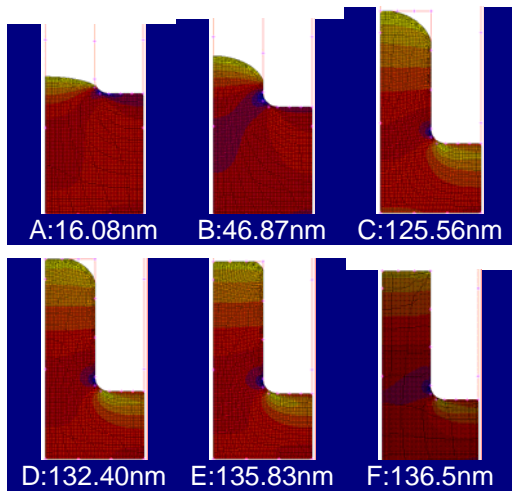


圖 5 不同壓印深度之變形圖

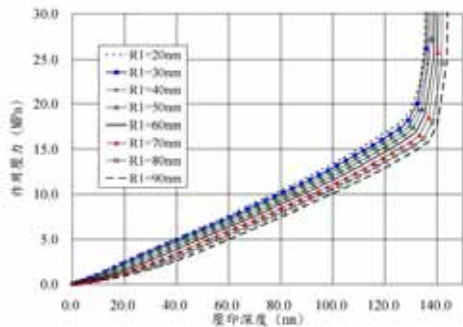


圖 6 變換 $R_1$ 值，不同壓印深度，需施加壓印壓力圖

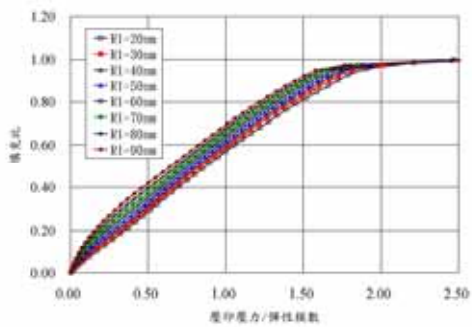


圖 7 倒圓角半徑，對作用壓力與填充比例之關係圖

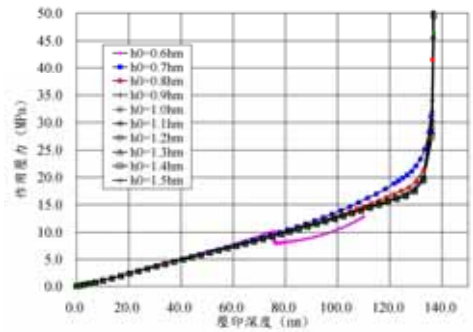


圖 8 尺寸 1，基板與光阻沒有摩擦力及假定發生分離時所需之最小分離應力為零，變化光阻厚度，不同壓印深度需施加之壓印壓力圖

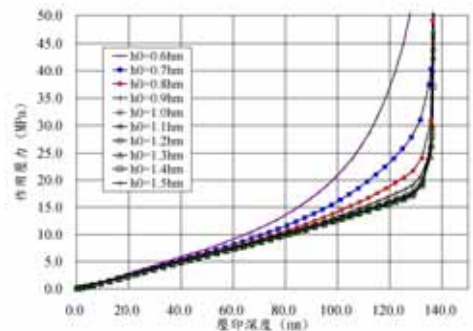


圖 9 尺寸 1，基板與光阻完全黏著，變化光阻厚度，不同壓印深度需施加之壓印壓力圖

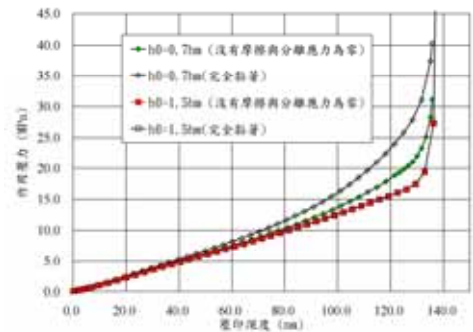


圖 10 尺寸 1，為變化光阻厚度，兩種光阻與基板接觸條件之部分結果比較。

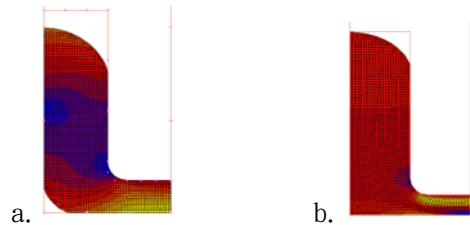


圖 11 尺寸 1，(a)基板與光阻沒有摩擦力及假定發生分離時所需之最小分離應力為零 (b)基板與光阻間完全黏著時，光阻厚度為 $0.6h_m$ 所得之分析結果之變形圖

結果最後變形圖

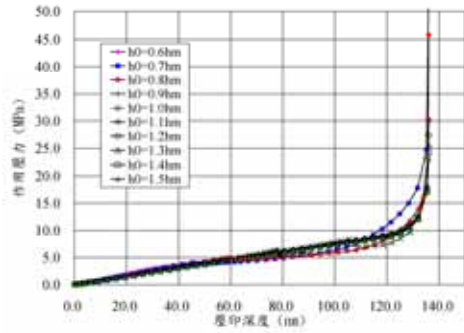


圖 12 尺寸 2，基板與光阻沒有摩擦力及假定發生分離時所需之最小分離應力為零，變化光阻厚度，不同壓印深度需施加之壓印壓力圖

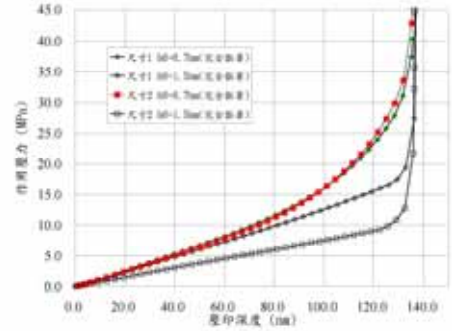


圖 16 兩種尺寸，為變化光阻厚度，光阻與基板完全黏著之部分結果比較。

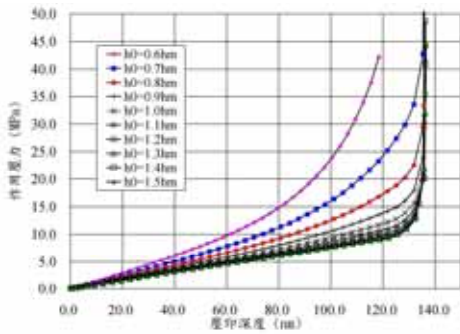


圖 13 尺寸 2，基板與光阻完全黏著，變化光阻厚度，不同壓印深度需施加之壓印壓力圖

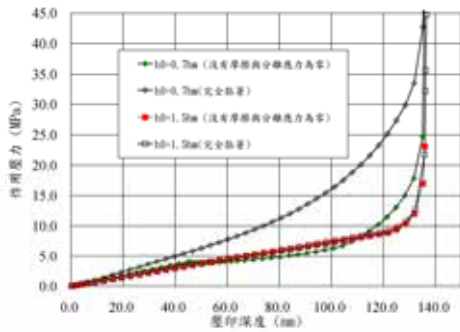


圖 14 尺寸 2，為變化光阻厚度，兩種光阻與基板接觸條件之部分結果比較。

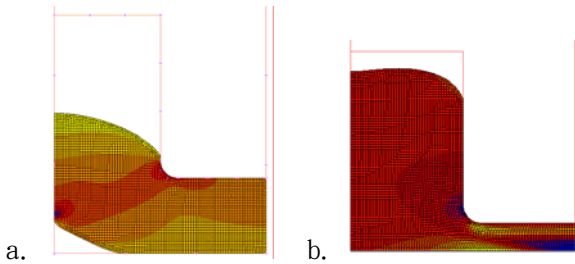


圖 15 尺寸 2，(a)基板與光阻沒有摩擦力及假定發生分離時所需之最小分離應力為零(b)基板與光阻間完全黏著時，光阻厚度為  $0.6h_m$  所得之分析