

모스아이 패턴의 충전공정에 대한 점탄성 유한요소해석

김국원¹, 이기연¹, 김남웅^{2*}

¹순천향대학교 기계공학과, ²동양미래대학교 기계공학부

Viscoelastic Finite Element Analysis of Filling Process on the Moth-Eye Pattern

Kug Weon Kim¹, Ki Yeon Lee¹ and Nam Woong Kim^{2*}

¹Department of Mechanical Engineering, SoonChunHyang University

²School of Mechanical Engineering, Dongyang Mirae University

요약 나노 임프린트 리소그래피는 수십 나노미터에서 수십 마이크로에 이르는 패턴을 간단하고 저비용으로 대면적 기판에 제작할 수 있어 차세대 패터닝 기술로 주목 받고 있다. 특히, 발광소자, 태양전지, 디스플레이 등의 분야에서는 저반사 나노패턴, 광결정 패턴 등 기능성 패턴을 제작하고 이를 적용하는 연구가 활발히 진행 중에 있다. NIL 공정을 통해 성공적으로 패턴을 전사시키기 위해서는 적절한 공정조건 선택이 필요하다. 이에 본 연구에서는 열 나노임프린트를 이용하여 모스아이 패턴을 전사할 때, 충전과정 및 잔류층 형성을 수치 해석하여 폴리머 레지스트의 점탄성 거동을 살펴 보았고, 레지스트 초기 코팅 두께의 변화 및 가압력의 변화가 충전과정 및 잔류층에 미치는 영향을 조사하였다. 해석결과 본 논문에서 고려된 PMMA의 경우, 4 MPa 이상의 압력에서 100초 내로 충전공정이 완료되는 것으로 나타났다.

Abstract Nanoimprint lithography (NIL) fabrication process is regarded as the main alternative to existing expensive photo-lithography in areas such as micro- and nano-electronics including optical components and sensors, as well as the solar cell and display device industries. Functional patterns, including anti-reflective moth-eye pattern, photonic crystal pattern, fabricated by NIL can improve the overall efficiency of such devices. To successfully imprint a nano-sized pattern, the process conditions such as temperature, pressure, and time should be appropriately selected. In this paper, a cavity-filling process of the moth-eye pattern during the thermal-NIL within the temperature range, where the polymer resist shows the viscoelastic behaviors with consideration of stress relaxation effect of the polymer, were investigated with three-dimensional finite element analysis. The effects of initial thickness of polymer resist and imprinting pressure on cavity-filling process has been discussed. From the analysis results it was found that the cavity filling can be completed within 100 s, under the pressure of more than 4 MPa.

Key Words : Filling process, Moth-eye pattern, Nanoimprint lithography, Viscoelastic finite element analysis

1. 서론

최근 들어 나노기술에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 나노기술이 가진 고유 특성을 이용하여 다양한 분야에 적용할 수 있어 활용 가능성이 매우 크다. 현재 나노기술은 계면효과에 대한 기술이 대다수를 이루고

있으며, 나노기술의 특성은 로터스 효과(Lotus effect)라고 불리는 연꽃잎이 물에 대한 발수성을 가지는 효과부터 용이한 세척 (Easy-to-clean), 지문방지 (Anti-fingerprint), 흠집 방지제 (Anti-fog), 반사방지 코팅 (Anti-reflective coating) 등이 있다. 이중 반사방지 코팅은 디스플레이나 안경 등 강한 반사에 의한 불편을

본 논문은 2011년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2011-0023783).

*Corresponding Author : Nam Woong Kim(Dongyang Mirae Univ.)

Tel: +82-2-2610-5194 email: freedesign@dongyang.ac.kr

Received December 9, 2013

Revised January 20, 2014

Accepted April 10, 2014

해소하기 위해 표면에 나노크기의 돌기를 만들거나 화학 처리를 하여 빛의 반사를 줄인다. 자연계에는 다양한 나노구조물이 존재하며 이중 곤충의 날개, 나방의 눈 등을 모사하여 빛의 반사율을 줄일 수 있다. 이를 모사이 효과 (Moth-eye effect) 라고 한다. 나노스케일의 모사이 패턴은 넓은 파장 영역, 넓은 입사각에 영향을 받지 않아 무반사 코팅을 대체할 방법으로 많은 연구가 진행 중이다[1-4].

나노크기의 돌기를 제작하기 위해서는 전자빔 리소그래피, 극자외선 리소그래피 등의 기술이 있으나 이들 방법은 공정시간 및 고가의 장비사용으로 인해 대면적의 힘들고 가격이 비싼 단점이 있어 상용화에는 많은 어려움이 있다. 그래서 최근 나노임프린트, 소프트 리소그래피, 사출성형 등을 통한 패턴 복제 기술들이 연구되고 있다. 이 중에서 나노임프린트 리소그래피 (Nanoimprint Lithography, NIL) 공정은 나노 구조물이 각인된 몰드 (혹은 스탬프) 를 폴리머 레지스트가 코팅된 기판위에 놓고 가압하면서 열이나 (Thermal-NIL) 자외선 조사 (UV-NIL) 를 통해 몰드의 나노 패턴을 기판에 전사하는 기술이다. 공정이 단순하고 저비용으로 대량 생산을 할 수 있어 기존의 광 리소그래피 (Photo lithography) 를 대체 할 수 있는 차세대 기술로 각광 받고 있다[5].

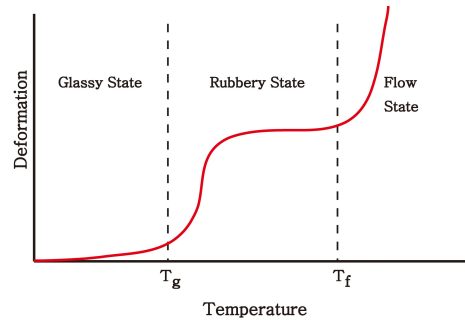
NIL 공정에 대한 점탄성 유한요소해석은 그간 소수의 연구자들에 의해 주로 2차원 단면 형상을 갖는 줄무늬 패턴에 대한 2차원 해석이 주류를 이루었다[6-8]. 그러나 모사이와 같은 3차원 광학 패턴에 대한 해석적 접근에는 반드시 3차원 해석이 요구된다. 본 연구에서는 열 나노임프린트를 이용하여 모사이 패턴을 전사할 때, 충전공정에 대해 3차원 점탄성 유한요소해석을 수행하였다. 공정에 대한 또한 초기 잔류응과 가압력에 따른 점탄성 레지스트의 충전 거동을 분석하였다.

2. 점탄성 유한요소모델

2.1 레지스트의 점탄성 거동

열 나노임프린트 공정에서의 레지스트에는 열가소성 폴리머를 사용하는데, 온도에 따른 거동은 Fig. 1과 같이 유리전이온도 T_g 이하는 유리 상태 (Glassy state) 로서, 탄성계수가 일정한 이상적인 탄성체로 가정되며, T_g 이상에서는 고무 상태 (Rubbery state) 로서 온도가 높아질

에 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 폴리머의 거동은 유체와 같아진다. 본 연구에서는 열 나노임프린트 공정 중 레지스트의 온도가 $T_g + 75^\circ\text{C}$ 일 때의 충전과정과 잔류응을 해석하므로 레지스트는 점탄성체로 가정하고 응력완화 현상을 고려하였다.



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

2.2 지배방정식 및 구성방정식

점탄성체의 해석을 위한 지배방정식과 적합조건은 다음과 같다.

$$\sigma_{ij,j} + \rho f_i = 0 \tag{1}$$

$$\epsilon_{ij} = (u_{i,j} + u_{j,i})/2 \tag{2}$$

여기서 σ_{ij} , ρ , f_i , ϵ_{ij} , u_i 는 각각 응력, 밀도, 외력, 변형률, 변위를 나타낸다.

점탄성은 가역과 비가역, 즉 탄성과 점성인 부분이 동시에 나타나는 것을 말하며, 반응용상태에서 폴리머 레지스트는 압력에 대해 즉각적인 반응을 보이며 탄성변형을 하고, 시간이 지남에 따라 변형에 필요한 가압력이 줄어들게 되는데 이는 점성에 의한 재료 내부의 응력완화 현상 때문이다. 본 연구에서는 일반화된 맥스웰 모델 (Generalized Maxwell model) 을 사용한다. 다음은 Duhammel 적분형태로 나타낸, 등방성 점탄성체의 구성방정식이다.

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

여기서 G_{ijkl} 는 응력완화계수 (Stress relaxation modulus), t 는 현재시간, τ 는 과거시간을 나타낸다. 응력완화계수는 다음과 같이 이산화된 스펙트럼을 갖는 Prony series로 나타낼 수 있다.

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

여기서 $G_{ijkl_{\infty}}$ 는 무한시간에서의 계수, G_{ijkl} 는 완화강도 (Relaxation strength), λ_n 는 완화시간 (Relaxation time), N 는 Prony series의 총 개수를 나타낸다.

온도변화를 고려한 열점탄성 (Thermal visco-elastic) 문제를 풀기 위해서 폴리머 레지스트를 열유변학적 단순 (Thermo rheologically simple) 재료로 가정하였고 WLF(Williams-Landel-Ferry)모델을 사용하였다. 열유변학적 단순 재료로 가정하면 t 와 τ 는 시간-온도 중첩원리에 의해 t' 와 τ' 로 대체되고 다음과 같이 환산시간 (Reduced time)을 계산하여 온도변화를 고려할 수 있다.

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

여기서 온도-시간 이동인자 (Shift factor) a_T 는 기준 온도 (Reference temperature) T_0 에서의 응답함수에 대해 새로운 온도 T 에서의 응답함수의 관계를 나타내는 물성치이다. 본 연구에서는 이동인자로서 WLF 식을 사용한다.

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

2.3 폴리머 레지스트 물성

점탄성체는 일정한 변형이 일어난 후 시간이 지남에 따라 응력완화 현상에 의해 변형을 유지하는데 필요한 응력이 달라진다. 이러한 폴리머 레지스트의 거동을 응력과 시간 그래프로 표현한 것을 마스터 응력완화 곡선

이라 한다. 일반적으로 PMMA와 같은 비정질 폴리머의 응력완화 특성을 구할 때, 한대의 점도계 (Rheometer) 로 부터 구할 수 있는 측정시간의 범위는 대수적도 (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 된다.

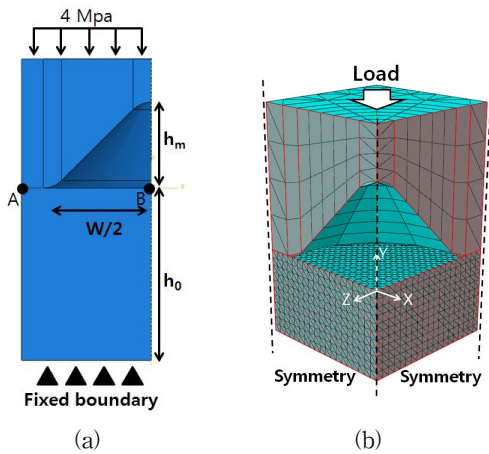
본 논문에서는 PMMA의 마스터 응력완화 곡선을 Table 1과 같이 Zhichao Song의 논문에서 제시한 Maxwell model에 대한 탄성률과 이완시간에 대한 10개의 요소를 사용하였다[6]. 여기서 G_0 는 2.41 MPa, 폴리머 레지스트의 T_g 는 110 °C, WLF 식의 T_0 는 T_g , C_1 과 C_2 는 각각 12.796, 74.787을 사용하였다.

[Table 1] Elastic modulus and relaxation time of PMMA

n	λ_n (sec)	G_n (MPa)
1	3.9780E-06	1.0456E-01
2	8.0000E-05	1.3355E-01
3	1.5400E-03	1.2741E-01
4	2.3630E-02	1.6223E-01
5	2.1832E-01	1.9654E-01
6	1.0730E+00	1.5835E-01
7	7.0342E+00	8.6638E-02
8	8.3983E+01	2.0769E-02
9	4.3456E+03	6.7752E-03
10	1.6603E+06	3.1756E-03

2.4 유한요소모델

본 연구에서는 유한요소해석 프로그램인 ABAQU S 를 이용하여 해석하였다 [9]. 연구에 사용된 유한요소모델은 Fig. 2와 같이 중공부가 원뿔 타입의 3차원 형상을 가진다. 모스아이 패턴은 원뿔 모양이 규칙적으로 배열되어 있으므로 한 개의 패턴에 대해 1/4 모델링을 하였다. Step type은 Visco를 사용하였다. 그림에서 h_0 는 폴리머 레지스트의 초기 코팅 두께이며, W 는 패턴의 중공부 너비, h_m 은 패턴의 중공부 높이를 나타낸다. 본 연구에서 사용된 모스아이 패턴 형상은 $W = 250$ nm, $h_m = 100$ nm 이다. 가압력은 4 MPa로 설정하였다.



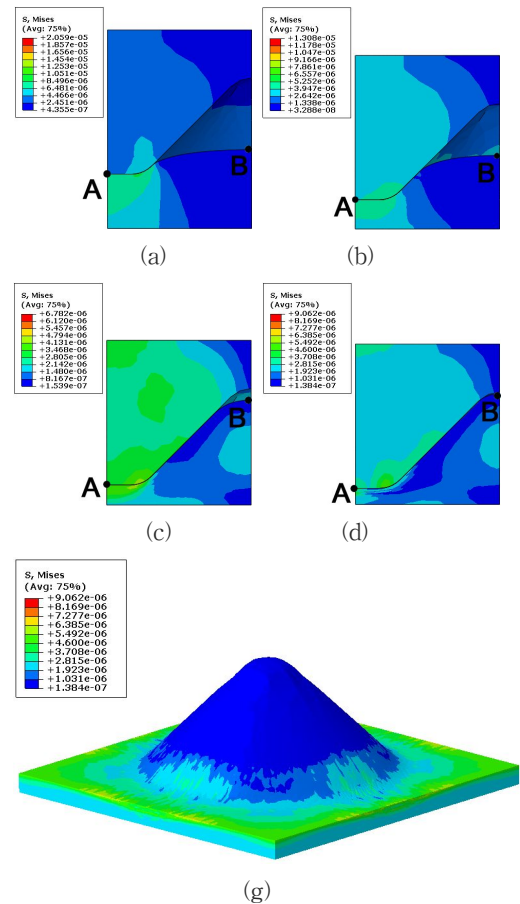
[Fig. 2] Finite element model and boundary condition: (a) mold shape(W , h_m) and initial resist thickness h_0 ; (b) quarter of mold shape

한편, 폴리머 레지스트가 몰드에 충전 될 때 매우 큰 변형이 생기고, 이에 따라 요소의 왜곡이 커지면, 부정확한 결과가 나올 수 있다. 따라서 Adaptive Remesh Rule을 사용하여 해석의 정확성을 높였다. 폴리머의 온도는 $T_g + 75$ °C인 185 °C로 가압과정 동안 일정하다. 몰드의 안쪽은 점착 방지 코팅(Anti-adhesion coating)을 한다. 따라서 마찰이 없다고 가정하고, Frictionless로 설정한다.

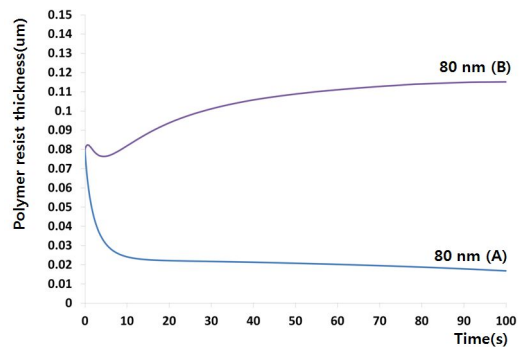
3. 해석결과 및 검토

1/4 모스아이 패턴을 이용하여 시간에 따른 충전과정을 해석하였고, 레지스트의 초기 코팅 두께 h_0 가 80 nm일 때의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 모스아이 형상의 중공부 크기는 앞서 언급한대로 $W = 250$ nm, $h_m = 100$ nm이다. 몰드를 누르는 가압력은 4 MPa이다. Fig. 3(a)~(d)는 가압력에 의해 폴리머 레지스트는 몰드의 중공부 안쪽 벽을 타고 충전이 진행되는 것을 보여준다. Fig. 3(e)는 가압 후 100초에서 충전된 형태를 나타내고 있다.

가압 후 약 1 초까지 레지스트 중심부(B)는 약간 상승하다 약 5 초까지 몰드의 주변부(A)와 중심부(B)는 같이 하강한다. 5 초 뒤 B는 다시 상승하며 몰드 안으로 충전된다. 처음 중심부(B)가 약간 상승하는 이유는 몰드에 의해 주변부(A)가 눌리면서 상대적으로 중심부(B)로 레지스트의 이동이 발생하기 때문이다.

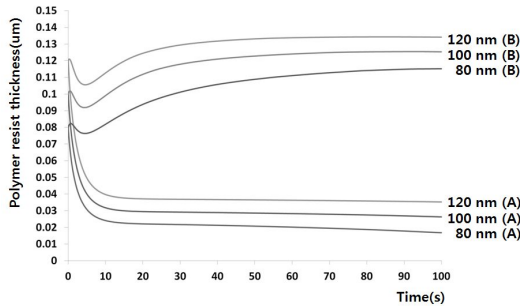


[Fig. 3] Filling deformation and residual layer formation with time: (a) $t = 1$ s; (b) $t = 5$ s; (c) $t = 50$ s; (d) $t = 100$ s; (e) completely filling shape at $t = 100$ s



[Fig. 4] Change of polymer resist thickness with time for initial resist thickness 80 nm

Fig. 4는 레지스트 중심부(B)와 주변부(A)의 시간에 따른 위치변화를 그래프로 나타낸 그림이다. B - A의 값은 전사된 원뿔 모양의 높이를 나타내는데, 가압 후 100초에서 B - A의 값은 98.3 nm 이다. A는 시간에 따른 변화는 잔류층의 두께 변화를 나타낸다. 초기 레지스트 코팅 두께는 80 nm 였으며 가압 후 100초에서 잔류층 두께는 16.84 nm 이다.

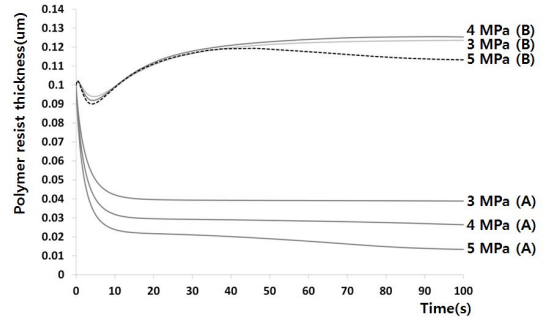


[Fig. 5] Change of polymer resist thickness with time for initial resist thickness 80 nm, 100 nm, 120 nm

Fig. 5는 레지스트 초기 코팅 두께 변화에 따른 충전거동을 비교한 그림이다. 초기 코팅 두께는 각각 80 nm, 100 nm, 120 nm 이다. 세 경우 모두 비슷한 경향을 보이고 있지만 초기 코팅 두께 100 nm, 120nm의 경우, 80 nm의 경우와 달리 100 초 부근에서 그래프의 변화가 거의 없으며 안정된 상태를 보이고 있다. 반면 80 nm의 경우 A 와 B 모두 약간씩 변하고 있다. 이는 100 초까지 완전히 충전되지 않고 충전공정이 진행 중임을 의미한다. 또한 가압 초기 레지스트 중심부인 B 가 하강했다가 다시 상승하는데, 초기 코팅 두께가 클수록 하강 폭이 더 커짐을 알 수 있다. 초기 코팅 두께 80 nm, 100 nm, 120 nm에 대하여 전사된 원뿔 모양의 높이인 B - A의 값은 각각 98.3 nm, 99.0 nm, 98.8 nm이고, 잔류층 두께인 A의 값은 각각 16.844 nm, 26.308 nm, 35.306 nm 이다.

Fig. 6은 레지스트 초기 코팅 두께 100 nm에 대해 가압력을 각각 3 MPa, 4 MPa, 5 MPa로 변화시켰을 때의 충전거동을 나타내고 있다. 3 MPa의 경우 100 s일 때 완전히 충전되지 않았다. 그래프에서 B의 기울기가 계속 증가하는 모습을 보이고 있다. 완전히 충전이 되면 기울기는 수평이 되고 A가 내려감에 따라 B의 높이도 다시 낮아지는 경향을 보인다. 5 MPa의 경우 압력이 높아 완전히 충전된 약 30s 이후에도 지속적으로 내려가는 모습

을 보이고 있다. B 역시 약 30 s에서 완전히 충전되고 그 이후 A와 유사하게 지속적으로 내려간다. 가압력 3 MPa, 4 MPa, 5 MPa에 대하여 전사된 원뿔 모양의 높이인 B - A의 값은 각각 84.8 nm, 99.0 nm, 99.9 nm이고, 잔류층 두께인 A의 값은 각각 38.840 nm, 26.308 nm, 13.345 nm 이다.



[Fig. 6] Change of polymer resist thickness with time for pressure 3 MPa, 4 MPa, 5 MPa

4. 결론

본 연구는 열 나노임프린트를 이용하여 모스아이 패턴을 전사할 때, 폴리머 레지스트의 충전 거동을 점탄성 유한요소법을 이용하여 해석하였다. 본 연구를 통하여 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1. 레지스트 초기 코팅 두께 변화에 따른 충전거동을 분석하였다. 초기 코팅 두께 100 nm, 120 nm의 경우 가압 후 100 초가 지난 시점에서 충전이 거의 완료된 모습을 보이고 있으나 초기 코팅 두께 80 nm의 경우에는 충전이 계속 진행 중이었다. 즉 초기 코팅 두께가 작을수록 충전시간이 오래 걸린다는 것을 알 수 있다. 또한, 초기 코팅 두께가 클수록 가압 초기 레지스트가 더 많이 하강한 후 다시 상승하는 모습을 보여준다.
2. 압력변화에 따른 충전거동을 분석하였다. 3 MPa의 경우 가압 후 100 초가 지난 시점에서 충전이 계속 진행 중이었다. 그러나 4 MPa 과 5MPa의 경우 가압 후 100 초가 지난 시점에서 전사된 원뿔의 높이가 몰드 증공부 높이와 거의 일치하므로 충전공정이 완전히 이루어졌음을 알 수 있다. 특히 5 MPa의 경우 완전히 충전 된 후에도 높은 압력에 의해 레지

스트 잔류층과 전사된 패턴의 높이가 계속 내려가는 그래프를 보이고 있다. 즉 압력이 높을수록 충전공정이 빨리 이루어지고, 잔류층의 두께도 더욱 감소하는 것을 알 수 있다.

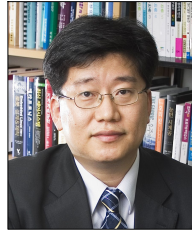
References

- [1] M.-H. Kwon, H. Lee, "Fabrication of Functional ZnO Nano-particles Dispersion Resin Pattern Through Thermal Imprinting Process", Journal of the Korean Society for Precision Engineering, Vol. 28, No. 12, pp. 1419-1424, 2011.
- [2] B. J. Bae, S. H. Hong, S. U. Kwak, H. Lee, "Fabrication of Moth-Eye Pattern on a Lens Using Nano Imprint Lithography and PVA Template", Journal of the Korean institute of surface engineering, Vol. 42, No. 2, pp. 59-62, 2009.
DOI: <http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2009.42.2.059>
- [3] C. J. Ting, H. Y. Tsai, C. P. Chou, H. Y. Lin, T. C. Wu, "Optical characteristics of silver film on the moth-eye structure", Journal of Mechanical Science and Technology, Vol. 21, No. 10, pp. 1752-1755, 2007.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF03177405>
- [4] T. Glaser, A. Ihring, W. Morgenroth, N. Seifert, S. Schroter, V. Baier, "High temperature resistant antireflective moth-eye structures for infrared radiation sensors", Microsystem Technologies, Vol. 11, No 2-3, pp. 86-90, 2005.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-004-0412-5>
- [5] S. Y. Chou, P. R. Krauss, "Imprint lithography with sub-100nm feature size and high throughput", Microelectronic Engineering, Vol.35, pp. 237-240, 1997.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-9317\(96\)00097-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-9317(96)00097-4)
- [6] Zichao Song, "Study of Demolding Process in Thermal Imprint Lithography via Numerical Simulation and Experimental Approaches", M.S. Thesis, Louisiana State University 2007.
- [7] H. Takagi, M. Takanishi, R. Maeda, Y. Onishi, Y. Iriye, T. Iwasaki, Y. Hirai, "Analysis of Time Dependent Polymer Deformation Based on a Viscoelastic Model in Thermal Imprint Process", Microelectronic Engineering, Vol. 85, No. 5, pp. 902-906, 2008.
- [8] N. W. Kim, K. W. Kim, H.-C. Sin, "Finite Element Analysis of Low Temperature Thermal Nanoimprint lithography Using a Viscoelastic Model", Microelectronic Engineering, Vol. 85, No. 9, pp. 1858-1865, 2008.

[9] ABAQUS User Manual

김 국 원(Kug Weon Kim)

[정회원]



- 1988년 2월 : 서울대학교 기계설계학과 (공학사)
- 1990년 2월 : 서울대학교 기계설계학과 (공학석사)
- 1995년 2월 : 서울대학교 기계설계학과 (공학박사)
- 1995년 2월 ~ 1999년 2월 : LG 전자 디지털미디어연구소 책임연구원
- 2001년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 기계공학과 교수

<관심분야>

CAD/CAM, 초정밀가공

이 기 연(Ki-Yeon Lee)

[정회원]



- 2005년 2월 : 은양고등학교
- 2012년 2월 : 순천향대학교 기계공학과 (학사)
- 2012년 3월 ~ 현재 : 순천향 대학교 기계공학과 (석사)

<관심분야>

기계설계, 나노임프린트, 정밀가공

김 남 웅(Nam Woong Kim)

[정회원]



- 1995년 2월 ~ 2003년 8월 : LG전자 디지털미디어연구소 선임연구원
- 2008년 8월 : 서울대학교 기계항공공학부 (공학박사)
- 2009년 3월 ~ 현재 : 동양미래대학교 기계공학부 조교수

<관심분야>

전산역학, 나노생산공정, 진동학