大面积纳米压印揭开式脱模建模与模拟

李增辉^①, 兰红波^{①②*}, 刘红忠^②, 丁玉成^②

① 青岛理工大学纳米制造与纳光电子实验室, 青岛 266033;

② 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 西安 710049

* E-mail: hblan99@126.com

收稿日期: 2014-03-02; 接受日期: 2014-06-23

国家自然科学基金“纳米制造的基础研究”重大研究计划(批准号: 91023023)、国家自然科学基金(批准号: 51375250)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-11-1029)和青岛市创业创新领军人才计划(批准号: 13-CX-18)资助项目

摘要 大面积纳米压印是一种高效、低成本和批量化制造大面积微纳米结构的方法, 已经被看作最具有工业化应用前景的微纳米制造方法之一. 脱模是当前大面积纳米压印所面临的最大挑战性问题, 是制约大尺寸晶圆级纳米压印进入工业化应用最大的瓶颈. “揭开”式脱模已经被认为是实现大面积纳米压印最为有效的一种脱模方法, 本文开展了大面积纳米压印揭开式脱模理论建模和数值模拟的研究. 基于应变能法, 并结合脱模过程中能量的守恒, 建立了“揭开”式脱模预估脱模力理论模型. 以光栅图形垂直式脱模为例, 建立了目前工业界广泛采用的气体辅助揭开式脱模在脱模过程中所需气压脱模力理论模型. 利用 ABAQUS 工程模拟软件, 揭示了模具材料特性、特征图形几何参数对于“揭开”式脱模影响规律. 该研究为大面积纳米压印工艺奠定重要理论基础, 并为晶圆级纳米压印工艺优化和压印装备开发与性能的改进提供理论基础和方向性指导.

关键词

纳米压印
揭开式脱模
复合软模具
断裂
纳米制造

1 引言

纳米压印光刻(nanoimprint lithography, NIL)是一种全新的纳米制造方法, 它是通过抗蚀剂的受力变形而实现图形化. NIL 较之现行的投影光刻和下一代光刻(NGL)技术, 具有高分辨率、超低成本(国际权威机构评估同等制作水平的 NIL 比传统光学投影光刻至少低一个数量级)和高生产率的特点, 其最显著的优势在于大面积、复杂三维微纳结构制造的能力以及非平整衬底的图形化, 尤其是软紫外纳米压印工艺具有在非平整(弯曲、翘曲或者台阶)、曲面、易碎衬底上底上实现大尺寸晶圆级纳米压印的潜能, 以

及滚压印工艺所特有的连续压印图形化能力, 已经成为目前最具工业化应用潜能的纳米制造技术^[1~3]. 目前纳米压印的最小特征尺寸已经达到 2.4 nm^[2], 2011 年 EVG 宣布已将基于软模具软分子尺度 UV-NIL (soft molecular scale UV-nanoimprint lithography)压印图形的分辨率推进到 12.5 nm^[4]. 纳米压印现在已经被应用于高密度磁盘(HDD), 微透镜, 太阳能光伏器件, 微流控器件, 量子点, LEDs, MEMS/NEMS 等众多领域, 并且已经显示了很好的工业化应用前景^[5,6]. 因为 NIL 突出的优点和巨大的商业化应用潜能, NIL 已被纳入 2009 版的国际半导体蓝图(ITRS), 并被排在 ITRS 蓝图 16 和 11 nm 节点^[7].

引用格式: 李增辉, 兰红波, 刘红忠, 等. 大面积纳米压印揭开式脱模建模与模拟. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 1087–1096

Li Z H, Lan H B, Liu H Z, et al. Theory and simulations of peel demolding for large-area nanoimprint lithography (in Chinese). Sci Sin Tech, 2014, 44: 1087–1096, doi: 10.1360/N092014-00043

作为一种接触式几何约束流变成形方法, 纳米压印光刻包括两个基本的工艺过程: 1) 压印过程: 压印力作用下液态抗蚀剂在模具微纳米结构腔体的流变和填充; 2) 脱模过程: 固化后抗蚀剂微纳米结构与模具的分离. 脱模对于压印图形的质量、生产率、模具寿命和压印缺陷控制起到决定性的影响^[3], 尤其对于大面积纳米压印和晶圆级纳米压印工艺, 以及高深宽比结构压印(脱模过程中易于被撕裂, 并且在根部残余应变最大易于造成损伤), 脱模已经成为大面积和高深宽比纳米压印工艺最大挑战问题之一, 是制约晶圆级纳米压印进入工业化应用的最大瓶颈之一. 一旦固化后的抗蚀剂与模具发生黏连或者黏附, 脱模一方面可能破坏抗蚀剂上已生成纳米图型结构的完整性(structural integrity), 例如图形结构的微观撕裂、缺损或抗蚀剂薄膜从衬底上的宏观剥离等; 另外, 如果抗蚀剂黏附在模具上, 将导致模具产生缺陷, 必须对模具进行处理, 这将严重影响压印的生产率和模具的使用寿命.

根据纳米压印工艺和使用模具的不同, 现有 NIL 工艺的脱模主要采用以下两种方式: 1) 模具与固化后的抗蚀剂之间的平行分离(硬模具), 亦称为平行脱模(parallel demolding); 2) “揭开”(peeling-off)式脱模(软模具或者薄膜结构模具)(图 1). 对于平行整体分离脱模, 需要的脱模力较大, 过大的脱模力极易在脱模过程中造成压印图形根部断裂、局部撕裂等缺陷, 尤其是对于大面积纳米压印(或者晶圆级纳米压印), 随着压印面积的增大, 需要脱模力则是非常巨大的. 平行脱模适用于步进重复压印或者小面积压印工艺, 但是对于大面积压印和整片晶圆纳米压印工艺如果仍采用平行整体脱模是极为困难的甚至是不可行的. 由于“揭开”式脱模在脱模过程采用线接触顺序逐渐分离, 需要的脱模力非常小, 因此, 对于模具和压印图形影响非常小, 缺陷率低, 易于实现大面积脱模. 对于大面积纳米压印工艺, “揭开”式脱模已经被看作

理想的脱模方法之一, 也是目前大面积纳米压印最为有效的一种脱模方法^[8,9].

目前, 国内外学者对于整体平行式脱模已经开展了非常深入的研究^[10~13], 但是, 对于揭开式脱模的研究则很少, 尤其在揭开式脱模机理方面的研究几乎还是空白, 这已经严重影响了大面积纳米压印发展和工业化的应用, 制约整片晶圆纳米压印光刻机性能改进和提高. 因此, 迫切需要开展揭开式脱模理论建模和机理方面的研究, 为大面积纳米压印工艺奠定理论基础, 并为整片晶圆纳米压印工艺优化和压印装备开发与性能的改进提供理论基础和方向性指导.

2 理论模型

由于化学反应和分子间相互作用力(如范德华力, Van der Waals forces), 固化后的抗蚀剂与模具存在黏附力, 脱模时首先需要破坏界面间的黏附力, 在脱模过程中还要克服抗蚀剂与模具侧壁之间的摩擦力、倒切和侧壁粗糙度等形成的界面阻力、以及固化后收缩引起的热或机械应力等^[12~14]. 紫外纳米压印工艺脱模过程中的施加的主要作用力如图 2 所示(没有考虑抗蚀剂固化后的收缩力). 此外, 成功的脱模还依赖于界面间(抗蚀剂和衬底、抗蚀剂和模具)力的平衡, 模具与抗蚀剂之间的黏附力需要小于抗蚀剂和衬底之间的黏附力. 脱模过程中需要的脱模力还是动态变化的, 脱模力主要克服模具和固化的抗蚀剂之间的黏附力(初始分离阶段), 脱模过程中模具与抗蚀剂之间的侧壁摩擦力较小. 另外一些力可能也需要被克服, 例如高深宽比结构被拔出, 外界的大气压力阻止空腔的生成.

脱模本质上就是破坏模具和固化抗蚀剂界面间的黏附力, 因此, 脱模可以被假定为界面断裂问题

图 1 (网络版彩图)纳米压印两种脱模方式示意图

(a) 整体平行脱模; (b) 揭开式脱模

图 2 UV 压印工艺脱模过程中的主要作用力

(克服界面间的黏附力), 断裂力学尤其是界面断裂力学(interfacial fracture mechanics)是研究脱模的主要理论基础, 应变能法(strain energy)、应力强度法(stress intensity)、界面表面能等各种方法已经被应用于传统脱模的理论分析和建模, Dirckx 还引入了脱模功的概念分析热压印脱模的内在机理, 以及临界脱模力的大小预估^[12]. Kim 等人^[14]综述了纳米压印中的各种摩擦问题, 尤其是界面间黏附和摩擦, 包括界面黏附的表征, NIL 材料的摩擦和磨损, 以及黏附能控制的各种方法.

基于“揭开”式脱模的实际特性, 本文采用应变能法, 并结合脱模过程中能量的守恒来建立预估脱模力的理论模型.

影响脱模的主要因素是界面间黏附力, 理论上, 黏附力与表面能和杨氏模量有关, 两平行板之间的黏附力可用 Pollock 方程^[13]表达

$$F_{\text{adhesion}} = \left(\frac{3}{2} \pi \gamma K a_0^3 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

其中 γ 为两材料间的黏附能(又称 W_n), K 为两材料综合弹性模量, a_0 为有效接触半径.

两种材料之间的黏附能 γ 可由下式得出:

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}, \quad (2)$$

其中 γ_1 和 γ_2 是分别是两种材料的表面能, γ_{12} 是两种材料间的界面能.

综合弹性模量 K 可由下式求出:

$$\frac{1}{K} = 0.75 \left[\frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2} \right], \quad (3)$$

其中, E_1 , E_2 , ν_1 和 ν_2 分别代表两种材料的杨氏模量和泊松比. Pollock 方程意味着: 当施加法向力去分离两个固体, 其中的一个分力引起弹性变形, 施加在界面上的实际作用力是法向力减去产生弹性变形的分力. 因此, 通过减小模具和抗蚀剂的杨氏模量以实现降低表面能(减少黏附力, 减小脱模力)也是一种有效的方法^[13].

为了计算出两表面间的黏附应力, 采用表面接触力学. 根据表面接触力学^[15,16], 在固体表面分布着很多的类似于球状的微凸起, 两固体表面接触并不是整个面接触, 而被看作是这些微凸起的综合接触效应. 因此, 固化后抗蚀剂与模具之间的接触也看作是两者之间微凸起的接触.

对于固体表面接触, 采用赫兹接触模型(图 3).

根据 Hertz(赫兹)弹性接触理论, 接触区域的压力分布

$$p(r) = \frac{3P}{2\pi a^2} \sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}}, \quad (4)$$

$$a = \left(\frac{RP}{K} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (5)$$

其中 a 为接触半径, K 为综合弹性模量, R 为综合半径, $R = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2}$, $P(r)$ 为接触区域的压力分布, r

为接触区域的半径变量, P 为外加载荷.

考虑黏附作用的影响, 采用修正的赫兹模型, 即 JKR 模型^[16](图 4),

相对应的接触区域的压力分布为

$$p(r) = \frac{3a}{2\pi KR} \sqrt{1 - r^2/a^2} \sim \sqrt{\frac{3r}{\pi Ka}} (1 - r^2/a^2), \quad (6)$$

$$a = \left(\frac{3\pi R^2 \gamma}{2K} \right)^{\frac{1}{3}} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{2P}{3\pi R \gamma}} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (7)$$

当外界载荷 P 为 0 时, 由于黏着力存在, 此时仍处于挤压状态, 将 $P=0$ 代入(7)式

$$a_0 = \left(\frac{3\pi R^2 \gamma}{K} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (8)$$

图 3 赫兹弹性接触模型

图 4 (网络版彩图)JKR 模型对赫兹模型的修正

其中 R 是综合半径, γ 为黏着能, K 为综合弹性模量, 将它们的值分别代入可得到 a_0 .

当外界载荷 P 为 0 时, a_0 为有效接触半径, 代入黏附力计算公式

$$F_{\text{adhesion}} = \left(\frac{3}{2} \pi \gamma K a_0^3 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

可得到由黏着力引起的表面接触应力

$$\sigma = \frac{F_{\text{adhesion}}}{\pi a_0^2}. \quad (10)$$

根据得到黏附应力, 采用应变能法可以得到所需的脱模力.

在 Griffith 弹性能释放理论基础上, Irwin 和 Orowan 从热力学的观点重新考虑了断裂问题, 提出了能量平衡理论^[16].

设 W 为外界对系统所做的功, U 为系统储存的应变能, T 为动能, E 为不可恢复的消耗能, 则 Irwin-Orowan 能量平衡理论可以用下式表达:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{dU}{dt} + \frac{dT}{dt} + \frac{dE}{dt}. \quad (11)$$

假定裂纹是以稳定速度扩展, 则动能不变化, 即有 $dT/dt = 0$. 如果所有不可恢复的消耗能都用来制造裂纹新面积, 则有

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dA_t} \frac{dA_t}{dt} = \gamma_p \frac{dA_t}{dt}, \quad (12)$$

A_t 为裂纹总面积, γ_p 为表面能.

裂纹扩展模型如图 5 所示, 根据 Irwin-Orowan 能量平衡理论有

$$\frac{dW}{dA} - \frac{dU}{dA} = \frac{dE}{dA}, \quad (13)$$

W 为外力所做的功, U 是系统所增加的应变能, E 为用来制造新裂纹所消耗的能量. 外力所做功 W 与脱模力有着直接的关系, 应变能 U 可以通过外力功求出^[12], 制造新裂纹的能量释放率 $G = dE/dA$ 应大于

图 5 裂纹扩展模型

两界面之间的黏附功 W_n , 根据以上关系就可以得出外力功 W 的表达式, 从而得出所需脱模力的大小.

基于以上理论基础和理论模型, 下面以光栅图形为例, 具体分析脱模力的推导过程.

光栅结构两种脱模方式(图 6), 分别是垂直式脱模(图 6(a))和平行式脱模(图 6(b)), 本文以垂直式脱模为例, 分析该种条件下揭开式所需要的脱模力.

图 7 为气体辅助揭开式脱模原理图^[3,8], 上部灰色部分代表气阀板, 蓝色部分代表复合软模具支撑层, 粉红色的代表复合软模具图形层(特征结构层), 下部绿色部分代表与复合软模具图形层相接触的抗蚀剂, 淡蓝色部分为压印特征残留层, 黄色部分代表衬底. L 为施加气压力长度, H 为抗蚀剂与气阀板之间的距离, θ 为脱模过程中复合软模具的折弯角, R 代表脱模过程中的折弯半径.

图 8 为脱模部分的局部放大图, 其中 c 代表脱模区间的长度, S 为单个侧壁面积, d 为支撑层 PET 的厚度, h_0 为抗蚀剂薄膜初始厚度, h_r 为压印特征高度, h_f 压印残留抗蚀剂厚度.

脱模过程中主要克服上下表面和侧壁的黏附力以及侧壁的摩擦力如图 9, 因为上下表面和侧壁的脱模机理不同, 因此, 分别进行分析.

图 6 (网络版彩图)光栅结构脱模示意图

(a) 垂直式脱模示意图; (b) 平行式脱模示意图

图 7 (网络版彩图)气体辅助式揭开式脱模原理示意图

图 8 (网络版彩图)气体辅助揭开式脱模局部放大示意图

图 9 揭开式脱模微观示意图

对于水平面(包括微结构上表面和下表面, 它们可以统一的看作一个整面), 有下列关系:

$$\frac{dW_p}{dA_p} - \frac{dU_p}{dA_p} = \frac{dE_p}{dA_p}, \quad (14)$$

其中, W_p 是外力所做的功, U_p 是脱模过程中的弹性应变能, E_p 是不可恢复的耗散功(这里仅由克服接触面黏附作用的功构成), A_p 是水平接触面总面积, B 是压印区总宽度.

$$W_p = F_p \cdot h_r, \quad (15)$$

F_p 为揭开水平面所需脱模力,

$$F_p = P_1 \cdot L \cdot B \cdot \cos \theta. \quad (16)$$

施加气压力长度 L 近似于

$$L = H \cdot \cos \theta. \quad (17)$$

将(17)代入(16)式, 则揭开水平面所需脱模力

$$F_p = P_1 \cdot H \cdot B \cdot \cos^2 \theta. \quad (18)$$

脱模过程中的弹性应变能

$$U_p = \frac{1}{2} \cdot F_p \cdot h_r. \quad (19)$$

水平接触面总面积

$$A_p = c \cdot B, \quad (20)$$

其中 c 为脱模区间的长度,

$$c = \sqrt{h_r^2 + 2h_r R + 2h_r d}. \quad (21)$$

由于折弯半径 R 和模具支撑层厚度 d 远远大于微结构高度 h_r , 所以将脱模区间长度近似为

$$c = \sqrt{2h_r R + 2h_r d}. \quad (22)$$

为了实现模具的脱离, 水平面的能量释放率应该大于两界面之间的黏附功, 因此有

$$\frac{dE_p}{dA_p} = G_1 \geq W_n, \quad (23)$$

$$\frac{d \frac{1}{2} \cdot P_1 \cdot H \cdot B \cdot \cos^2 \theta \cdot h_r}{d \sqrt{h_r^2 + 2h_r R + 2h_r d}} \geq W_n. \quad (24)$$

脱开上下水平面所需气压力

$$P_1 \geq \frac{4W_n \sqrt{2h_r R + 2h_r d}}{HB \cos^2 \theta}. \quad (25)$$

对于侧壁面, 同样有公式

$$\frac{dW_s}{dA_s} - \frac{dU_s}{dA_s} = \frac{dE_s}{dA_s}. \quad (26)$$

但不过同水平表面, 其不可恢复的耗散功 E_s 是由侧壁摩擦耗散的功 E_f 和克服接触面黏附作用的功 E_a 两部分构成, 所以侧壁公式

$$\frac{dW_s}{dA_s} - \frac{dU_s}{dA_s} - \frac{dE_f}{dA_s} = \frac{dE_a}{dA_s}. \quad (27)$$

同上分析,

$$W_s = F_s \cdot h_r, \quad (28)$$

其中, F_s 为揭开水平面所需脱模力, 根据下式确定

$$F_s = P_2 \cdot L \cdot B \cdot \cos \theta. \quad (29)$$

侧壁脱模过程中的弹性应变能

$$U_s = \frac{1}{2} \cdot F_s \cdot h_r. \quad (30)$$

侧壁接触面总面积

$$A_s = S \cdot \frac{B}{w}, \quad (31)$$

其中, w 是侧壁宽度, B 为模具总宽度, $\frac{B}{w}$ 为侧壁个数, S 为单个侧壁面积, 因此,

$$S = \pi \cdot R^2 \cdot \frac{\theta}{360} - c \cdot (R - h_r), \quad (32)$$

$$S = \frac{\pi R^2 \theta}{360} - (R - h_r) \cdot \sqrt{2h_r R + 2h_r d}. \quad (33)$$

侧壁摩擦耗散的功 E_f ,

$$E_f = f \cdot h_r, \quad (34)$$

$$f = \sigma \cdot S \cdot \frac{B}{w} \cdot \mu. \quad (35)$$

对于侧壁同样模具脱离时, 侧壁的能量释放率应该大于两界面之间的黏附功, 因此有

$$\frac{\partial E_a}{\partial A_s} = G_2 \geq W_n, \quad (36)$$

$$\frac{\partial \frac{1}{2} P_2 \cdot H \cdot B \cdot \cos^2 \theta \cdot h_r - \sigma \cdot \left[\frac{\pi R^2 \theta}{360} - (R - h_r) \cdot \sqrt{2h_r R + 2h_r d} \right] \cdot \frac{B}{w} \cdot \mu \cdot h_r}{\partial \left[\frac{\pi R^2 \theta}{360} - (R - h_r) \cdot \sqrt{2h_r R + 2h_r d} \right] \cdot \frac{B}{w}} > W_n. \quad (37)$$

因此, 可求出脱开侧壁所需气压力

$$P_2 \geq \frac{2 \left[\frac{\pi R^2 \theta}{360} - (R - h_r) \cdot \sqrt{2h_r R + 2h_r d} \right] \cdot w \cdot (W_n + \sigma \cdot \mu \cdot h_r)}{H \cdot B^2 \cdot \cos^2 \theta \cdot h_r}. \quad (38)$$

所以, 脱模过程中所需总气压力 P 为

$$P = P_1 + P_2 = \frac{4W_n \sqrt{2h_r R + 2h_r d}}{H \cdot B \cdot \cos^2 \theta} + \frac{2 \left[\frac{\pi R^2 \theta}{360} - (R - h_r) \cdot \sqrt{2h_r R + 2h_r d} \right] \cdot w \cdot (W_n + \sigma \cdot \mu \cdot h_r)}{H \cdot B^2 \cdot \cos^2 \theta \cdot h_r}, \quad (39)$$

$$P = \frac{4Bh_r W_n \sqrt{2h_r R + 2h_r d}}{H \cdot B^2 \cdot \cos^2 \theta \cdot h_r} + \frac{2 \left[\frac{\pi R^2 \theta}{360} - (R - h_r) \cdot \sqrt{2h_r R + 2h_r d} \right] \cdot w \cdot (W_n + \sigma \cdot \mu \cdot h_r)}{H \cdot B^2 \cdot \cos^2 \theta \cdot h_r}. \quad (40)$$

基于同样的推导过程, 可以得到不同特征结构揭开式脱模所需要的脱模力。

3 数值模拟

为了进一步揭示“揭开”式脱模的机理和规律, 下面通过数值模拟方法研究模具材料、模具图形特征

结构等因素对于“揭开”式脱模影响规律。采用 ABAQUS 有限元软件。

1) 几何建模。采用 PDMS 为模具图形层材料, 抗蚀剂材料选择 PUA。两种材料的基本属性见表 1。压印微结构高度 h_r 和宽度 w 均为 $2 \mu\text{m}$, 在模具和抗蚀剂接触区域施加表面接触的相互作用, 模具 PDMS 和抗蚀剂的材料属性见表 1, 损伤采用最大分离准则, K 取 3 MPa, σ 取 2.48 MPa, 能量释放率取 $\gamma = 0.0429 \text{ J/m}^2$ 。

2) 约束和载荷。脱模过程中必须抗蚀剂是黏附于衬底之上, 对抗蚀剂下表面施加完全固定约束; 由于取整个模型的一段进行分析, 抗蚀剂两侧边也施加完全约束, 模具两侧边施加 x 向约束, 最后在模具上表面施加位移载荷。如图 10 所示边界模型的条件。

3) 网格划分。模具和抗蚀剂的网格控制属性都采用四边形自由网格划分, 指派单元类型为四边形平面应变。因为接触面选取抗蚀剂侧为主面, 所以模具的网格划分比抗蚀剂的网格划分要精细, 模型所划分的网格如图 11 所示。

在 ABAQUS 中建立模型和设置参数, 位移载荷设为 $1 \mu\text{m}$, 脱模过程中的应力分布如图 12 所示。根据模拟的结果, 脱模时在两侧接触区域应力较大, 抗蚀剂结构上部的 2 个尖角处应力最大, $\sigma_{\max} = 0.0309 \text{ MPa}$ 。

根据要求, 纳米压印通常使用多种不同的模具材料, 不同的模具材料, 对于脱模可能有不同的影响,

表 1 模具图形层 PDMS 和压印材料 PUA 基本材料参数

	弹性模量 (MPa)	泊松比	表面能 (mJ/m ²)	密度 (kg/m ³)
PDMS	1.8	0.45	20	965
PUA	2700	0.40	23	1010

图 10 (网络版彩图)模型边界条件

图 11 模型网格划分

图 13 Teflon 模具分离应力图

图 12 PDMS 模具分离应力图

选取 Teflon 为另外一种模具材料(表 2), 比较它与 PDMS 材料在脱模过程中的区别.

对 Teflon 和 PUA 的接触属性进行重新计算并定义, K 取 1.6 GPa, σ 取 54 MPa, 能量释放率取 $\gamma=0.0384 \text{ J/m}^2$. 位移载荷也设为 $1 \text{ }\mu\text{m}$. Teflon 模具脱模过程中的应力分布如图 13 所示.

对比图 12 和 13 可以看出: 二者应力分布大致相同, 但 Teflon 模具接触应力 $\sigma_{\max}=17.86 \text{ MPa}$, 较 PDMS 材料大了几个数量级. 这是由于材料属性尤其是弹性模量的增大而导致的. 因此, 对于揭开式脱模在符合所要求的前下尽量选择较低弹性模量的材料, 或者如果选择高弹性模量模具材料, 减小图形层的厚度.

除了材料特性对揭开式脱模影响较大外, 特征图形几何参数, 尤其是特征图形的深宽比对于揭开

式脱模有着非常大的影响. 以下将研究不同特征图形的深宽比对于揭开式脱模的影响及其规律.

选取深宽比分别为 0.5, 1, 1.5, 2 的特征图形为研究对象, 模具材料为 PDMS. 不同深宽比下模具分离应力如图 14 所示, 图 15 给出不同深宽比下最大应力折线图.

由图 14 和 15 可看出, 随着特征图形深宽比的增大, 最大应力近似是线性增加. 因此, 对于揭开式脱模方法不适合大深宽比特征图形的制造, 尤其对于大深宽比纳米孔等的脱模, 产生的最大应力更大, 易于产生脱模缺陷.

4 讨论

针对不同的纳米压印工艺, 基于不同的理论方法, 国内外学者已经提出一些纳米压印脱模理论模型, 主要包括以下几种代表性模型.

美国麻省理工学院(MIT)Dirckx 和 Hardt^[17]提出一种用脱模韧度的方法来描述热压印工艺脱模模型

$$G_{\text{DM}} = G_{\text{DMa}} + G_{\text{DMf}}, \tag{41}$$

其中,

$$G_{\text{DMa}} = G_0 - E_p(1 - \nu_p)(\alpha_p - \alpha_m)^2 \Delta T^2 t_p, \tag{42}$$

$$G_{\text{DMf}} = \frac{\Gamma_{\text{fric}}}{A} = \frac{\int_0^h (F_{\text{sw}\mu}) dx}{L_c W_c}, \tag{43}$$

$$G_0 = \frac{t_p(1 - \nu^2)}{2E} \left(\frac{F_A}{\pi r_p^2} \right). \tag{44}$$

该脱模模型考虑黏附、热应力和侧壁摩擦力的综合效应, 脱模韧度 G_{DM} (demolding toughness)为黏附脱模韧度 G_{DMa} 和侧壁摩擦力脱模韧度 G_{DMf} 之和, G_0

表 2 模具图形层 Teflon 和压印材料 PUA 基本材料参数

	弹性模量 (MPa)	泊松比	表面能 (mJ/m ²)	密度 (kg/m ³)
Teflon	1600	0.40	16	2150
PUA	2700	0.40	23	1010

图 14 PDMS 模具不同深宽比下模具分离应力图

(a) 深宽比 0.5, 分离 1 μm 时的最大应力为 0.0242 MPa; (b) 深宽比 1, 分离 1 μm 时的最大应力为 0.0309 MPa; (c) 深宽比 1.5, 分离 1 μm 时的最大应力为 0.0566 MPa; (d) 深宽比 2, 分离 1 μm 时的最大应力为 0.0662 MPa

图 15 PDMS 模具不同深宽比下最大应力折线图

是初始黏附强度. 该模型的理论基础是界面断裂力学和脱模功.

Guo 等人^[18]对热压印过程中的脱模力进行了分析, 提出一种接触应力的计算模型

$$\sigma = \frac{S}{\pi a^2} \quad (45)$$

其中 S 为界面黏附力, a 是接触圆的有效半径. 该模

型仅考虑了界面黏附力对于脱模的影响, 因素比较单一.

滚-对-滚纳米压印的脱模(压印图形与模具的分离)可以被看作一种连续揭开式脱模, 基于脱模过程中的能量释放率, Ahn 和 Guo^[19]提出一种滚-对-滚纳米压印的脱模模型,

$$G = \frac{F}{l} \cdot (1 - \cos(\theta)) \quad (46)$$

其中 F 为脱模时的拉力, l 为模具宽度, θ 是揭开方向的角度. 该模型着重阐述了脱模时揭开方向的角度对于脱模的影响.

已经建立和提出的纳米压印脱模模型大多集中在热压印工艺, 以及平行式脱模. 有关揭开式脱模理论模型和数值模拟的研究很少, 揭开式脱模预估脱模力模型目前还是空白.

5 结论

“揭开”式脱模是目前大面积纳米压印最为有效的一种脱模方法, 本文通过对“揭开”式脱模的理论

分析和数值模拟的研究, 得到以下结论.

1) 基于应变能法, 并结合脱模过程中能量的守恒, 建立了“揭开”式脱模预估脱模力的通用理论模型.

2) 以光栅图形垂直式脱模为例, 首次建立了目前工业界广泛采用的气体辅助揭开式脱模在脱模过程中所需总气压力理论模型, 为脱模工艺和参数的优化奠定了理论基础, 并提供了方向性指导.

3) 模具的材料特性是“揭开”式脱模最重要的影响因素之一, 尤其是模具材料的弹性模量, 对于揭开式脱模在满足所要求的前下尽量选择较低弹性模量的材料.

4) 随着特征图形深宽比的增大, 最大应力近似是线性增加. 采用“揭开”式脱模方法不适宜高深宽比特征结构的制造.

参考文献

- 1 Chou S Y, Krauss P R, Renstrom P J. Imprint lithography with 25-nanometer resolution. *Science*, 1996, 272: 85–87
- 2 Hua F, Sun Y, Gaur A, et al. Polymer imprint lithography with molecularscale resolution. *Nano Lett*, 2004, 4: 2467–2471
- 3 Lan H, Ding Y, Liu H. *Nanoimprint Lithography: Principles, Processes and Materials*. New York: Nova Science Publishers, 2011. 20–30
- 4 Kreindl G, Kast M, Treiblmary D, et al. Soft UV-NIL at the 12.5 nm Scale. *Proc SPIE*, 2011, 7970: 79701M-2
- 5 Guo J. Recent progress in nanoimprint technology and its applications. *J Phys D Appl Phys*, 2004, 37: R123–R141
- 6 Schichft H. Nanoimprint lithography: An old story in modern times? A review. *J Vac Sci Technol B*, 2008, 26: 458–480
- 7 International Technology Roadmap for Semiconductors, 2009, Edition, Lithography [EB/OL], <http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/Home2009.htm>, 2012
- 8 Verschuuren M A, Sprang H A, Polman A. Large-area nanopatterns: Improving LEDs, lasers, and photovoltaics. *Nanotechnology*, 2011, 22: 505201
- 9 Lan H, Liu H. UV-Nanoimprint lithography: Structure, materials and fabrication of flexible molds. *J Nanosci Nanotech*, 2013, 13: 3145–3172
- 10 Trabadelo V, Schiff H, Merino S, et al. Measurement of demolding forces in full wafer thermal nanoimprint. *Microelectron Eng*, 2008, 85: 907–909
- 11 Perumal J, Yoon T H, Jang H S, et al. Adhesion force measurement between the stamp and the resin in ultraviolet nanoimprint lithography-an investigative approach. *Nanotechnology*, 2009, 20: 055704
- 12 Dirckx M E. Demolding of Hot Embossed Polymer Microstructures. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, 2010. 20–60
- 13 Amirsadeghi A, Lee J J, Park S. Surface adhesion and demolding force dependence on resist composition in ultraviolet nanoimprint lithography. *Appl Surf Sci*, 2011, 258: 1272–1278
- 14 Kim K S, Kim J H, Lee H J, et al. Tribology issues in nanoimprint lithography. *J Mech Sci Tech*, 2010, 24: 5–12
- 15 Johnson K L. *Contact Mechanics*. New York: Cambridge University Press, 1985. 80–100
- 16 王自强, 陈少华. 高等断裂力学. 北京: 科学出版社, 2009. 30–60
- 17 Dirckx M E, Hardt D E. Analysis and characterization of demolding of hot embossed polymer microstructures. *J Micromech Microeng*, 2011, 21: 1–10
- 18 Guo Y, Liu G, Zhu X, et al. Analysis of the demolding forces during hot embossing. *Microsyst Technol*, 2007, 13: 411–415
- 19 Ahn S H, Guo L J. High-speed roll-to-roll nanoimprint lithography on flexible substrate and mold-separation analysis. *Proc SPIE*, 2009, 7205: 72050U

Theory and simulations of peel demolding for large-area nanoimprint lithography

LI ZengHui¹, LAN HongBo^{1,2}, LIU HongZhong² & DING YuCheng²

¹ *Nanomanufacturing and Nano-Optoelectronics Lab, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China;*

² *Micro- and Nano-manufacturing Research Center, State Key Laboratory for Manufacturing System Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

Nanoimprint lithography (NIL) is an emerging nanopatterning approach for producing large-area micro/nano scale structures with low cost, high throughput and high resolution. Demolding has now been considered as one of the most challenging issues for large area NIL, and a bottleneck hindering the industrialization of full wafer NIL. Peel demolding mode has been proven to be an effective way implementing large area nanoimprinting. This paper investigated the theoretical model and numerical simulation of peel demolding for large are NIL. A general model estimating demolding force was established based on the combination of the strain energy method and the conservation of energy in demolding stage. The required separating force for vertical demolding of grating patterns was achieved using the proposed model. Furthermore, the influence of the properties of mold materials and the aspect ratio of feature patterns for peel demolding was revealed by numerical simulation using ABAQUS software. These findings are valuable in providing a theoretical basis for large area NIL, optimizing demolding process and further enhancing the performance of full wafer NIL tool.

nanoimprint lithography, peel demolding, composite mold, fracture, nanomanufacturing

doi: 10.1360/N092014-00043