

奈米轉印成形技術

前言

近幾年奈米科技研究熱潮席捲全世界，相關研究領域包羅萬象，應用領域非僅止於單一產業，被視為全球第四波工業革命；美國國家科學基金會奈米科技小組推估，未來十到十五年內，奈米科技產值可望達到一兆美元。過去近幾十年來，微影技術從G-line (436nm)、I-line(365nm)的0.35~0.5 微米製程技術發展到目前的KrF (248nm) 及ArF (193nm) 的0.25~0.1 微米製程技術，微影技術的進步使得摩爾定律 (Moore's law) 的預言實現，但隨著未來奈米製造技術對線寬解析度的要求愈來愈高，光學微影已逐漸逼近它的物理極限，使得它的技術困難度以及研發製作成本相繼倍增。

自從1965年英特爾公司共同創辦人高登·摩爾 (Gordon Moore) 提出摩爾定律預測每隔18 到24 個月在相同大小的晶片上電晶體數目會倍增。將近40 年來半導體、積體電路 (IC) 產業技術演進的驅動力就是跟上摩爾定律，其中最關鍵的就是微影技術的關鍵尺寸微縮化，然而，隨著加工線寬 (Linewidths) 與線距 (Spacewidths) 逐漸縮小進入100奈米以下 (sub-100nm) 的範圍，現行製造晶片的標準方法—光學微影製程 (Photo lithography) 即將遇到光學成像的物理障礙，製程技術的困難度和生產設備的成本倍增，因此半導體產業界目前正積極地研發各種可用來取代現行光學微影技術的下世代微影技術，繼續挑戰摩爾定律的極限。2003 年版的國際半導體技術藍圖針對微影技術規劃出中短期和長期的

解決方案

中短期目標（2003-2008）：利用目前ArF（波長193 nm）或F2（波長157 nm）準分子雷射光曝光機，結合浸潤式微影技術（Immersion lithography）與光學微距校正（Optical Proximity Correction, OPC）技術、相位移光罩（Phased Shift Mask, PSM）、偏軸照射（Off-Axis Illumination, OAI）等解析度增強技術，將目前的光學微影製程技術延伸到65奈米和45奈米節點。

長期目標（2009以後）：針對32奈米節點以下的需求，就必須倚賴下世代微影技術來克服技術瓶頸，目前較有潛力的技術可以分成兩類解決方案，一類為開發更短曝光源波長的光學微影技術，包括：使用雷射誘發電漿產生極短波長的極短紫外光（Extreme Ultraviolet, EUV）微影技術、利用平行電子束直接刻寫的電子束投影微影技術(Electron-beam Projection Lithography, EPL)；另一類採用「無光罩」微影技術(Maskless Lithography)，亦即奈米轉印微影技術(NIL)。

奈米轉印微影技術（Nano-Imprint Lithography, NIL）由於不受光學式微影繞射極限之限制且具有加工解析度高、速度快以及成本低廉等特色，可應用於生醫產品、超高密度碟片、光學元件、有機電子學、分子電子學等，應用領域相當廣泛，同時也被譽為十大可改變世界的科技之一；奈米科技是否能正如預言創造鉅額產值、甚至改變人類的生活，製造技術成熟與否將扮演很重要的角色。如果奈米製造技術發展成熟，那麼各種新奇的構想才有機會商品化，改變人類的生活；否則奈米科技對人類的影響將僅止於科技雜誌裡的幾篇文章而已。

生產奈米尺度等級的產品，必須先製作顆粒甚小的 pattern，現今技術主要倚賴微影曝光技術製程，但由於光阻本身就有一定的厚度，造成技術進一步微小化的限制，因此如果依賴傳統的微影曝光技術生產奈米級產品，成本將是非常高、而且速度緩慢。

Nanoimprint主要是針對100nm以下線寬的微影技術，其概念為利用一在表面具有100nm以下結構之精密模仁(mold)，其可用電子束微影直寫、X光微影、離子光微影技術...等方法製作，再利用此精密模仁壓印(imprint)在一塗佈熱塑形高分子材料(如PMMA)之基板上，並將溫度提高至T_g點(玻璃轉換溫度)以上，使得此熱塑形高分子材料會隨著模仁表面結構而成形，之後再將溫度冷卻，移開模仁，並以乾蝕刻清除殘餘光阻，進而將模仁上之圖案轉印至基板上。其轉印過程中只先製作好奈米線寬之模仁，即可大量複製，具量產之優勢，可彌補電子束直寫微影技術生產率(throughput)低之缺點，且其設備成本也較光學步進機來得低，而成為開發奈米元件的利器。

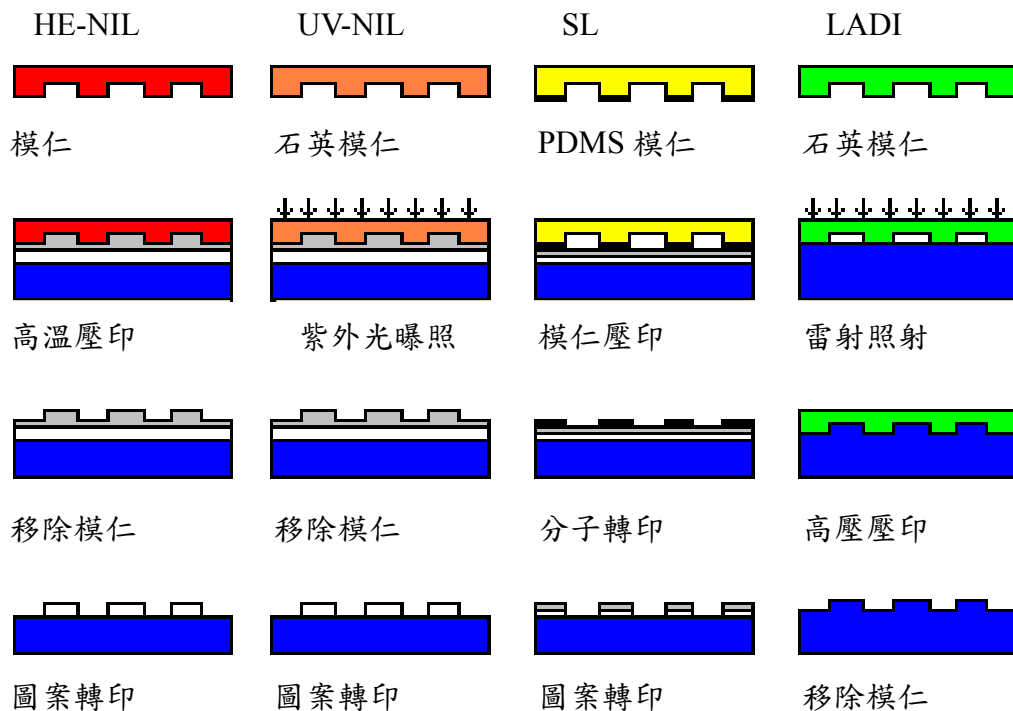
奈米轉印技術介紹

其係利用印刷術的壓印概念，將一具有奈米圖案的模仁以機械力在塗佈高分子光阻的矽基板上等比例(1X)壓印複製奈米圖案，其加工解析度與模版圖案的臨界尺寸(critical dimension, CD)直接相對應，而此法相較於傳統光學微影技術可相對不受光源曝光的物理限制，即可達到奈米尺度的微影能力，目前技術

已經可以製作線寬在 5 奈米的圖案；此技術未來將對所謂的次世代（Next Generation Lithography, NGL）的奈米製造技術帶來無限的衝擊與挑戰。奈米轉印技術發展至今已屆十年之久，奈米轉印技術被提出來的最終目的是可以替代半導體光學微影技術在遇到瓶頸時，可以作為新興的奈米線寬微影技術。因為專家估計 2010 年時，在 Moore's Law (摩爾定律)的線寬預測將遭遇物理極限以及成本的考量下，光學微影將難以突破並且繼續使用。進一步來說，目前製作 100nm 以下之圖案結構而言，就有許多不同的技術在發展。如在傳統半導體製程中，黃光微影技術從 DUV 的 KrF 248nm 曝光源往前縮短至 ArF 193nm 及 F₂ 157nm 等，此類均屬於光學微影技術領域；另外非光學微影技術也有電子束直寫技術 (E-beam direct write)、限角度散射投影式電子束微影術 (SCALPEL)、X-ray 微影技術、聚焦離子束微影技術等，其製程技術都具有將線寬縮小至 100nm 以下之能力，然而其設備成本也呈現倍數式成長。一般而言，較具量產能力之 EUV 和 SCALPEL 的設備成本約在 5 仟萬美金以上，而電子束直寫技術 (Electron Beam Direct Writing, EBDW) 雖具有極短之波長(電子波長極短)、極佳之解析度(可至 10 nm 以下)且不須要光罩，然而電子束微影術無法像光學步進機大量生產晶片，而限制其發展。而奈米轉印技術其轉印過程中只先製作好奈米線寬之模仁，即可大量複製，有量產之優勢，可彌補電子束直寫微影技術產率低之缺點，且其設備成本也遠較光學步進機來得低。

根據技術發展趨勢，目前可歸納為四大主流技術：

- 一、熱壓成形奈米轉印 (Hot Embossing Nano-Imprint Lithography, HE-NIL)：利用高溫高壓，將模仁上的奈米結構轉印成形；
- 二、紫外光硬化成形奈米轉印 (UV-curing Nano-Imprint Lithography, UV-NIL)：係於常溫狀態下，對模仁施以輕微的壓力 (<1 bar)，配合UV光源照射使奈米結構成形；
- 三、軟微影技術 (Soft Lithography)：仿照沾墨蓋章的原理，以可撓性模仁進行奈米結構轉印成形
- 四、雷射輔助直接轉印技術 (Laser-Assisted Direct Imprint, LADI)：利用透明之石英當作模仁，將具有奈米圖案之模仁直接與矽基材接觸，當以雷射光照射下，雷射光的能量瞬間使得矽基材的表面加熱融化，再以較大之壓力施予模仁向下壓印矽基材，而將模仁上的圖案轉印至基材上，所需要的成形時間週期非常地短，大約數百個奈秒即可完成。



上圖：奈米轉印技術簡圖

熱壓成形奈米轉印 (Hot Embossing Nano-Imprint Lithography, HE-NIL)

奈米轉印微影技術是美國普林斯頓大學的Stephen Y.Chou 教授提出的一種奈米微影製程，其原理是結合熱塑性高分子熱壓印成形(Hot Embossing)和半導體製造的乾蝕刻(Dry Etching)製程。NIL的製程包含下列步驟：

1. 首先，利用電子束直寫技術、X光微影、離子光微影技術……等技術製作一片具有奈米圖案的Si或SiO₂模版 (template)，並且準備一片均勻塗佈熱塑性

高分子光阻（通常以PMMA為主要材料）的矽基板。

2. 將矽基板上的光阻加熱到玻璃轉換溫度以上，利用機械力將模版壓入高溫軟化的光阻層內，並且維持高溫、高壓一段時間，使熱塑性高分子光阻充填到模版的奈米結構內。
3. 待光阻冷卻固化成形之後，釋放壓力並且將模版脫離矽基板。
4. 最後對矽基板進行反應離子蝕刻（Reactive Ion Etching, RIE）去除殘留的光阻，即可以複製出與模版等比例的奈米圖案。

熱壓成形式奈米轉印有一個較大之缺點，就是模仁在高溫高壓狀態下，其表面之奈米結構會有熱擴張(thermal expansion)之問題，會造成後續圖案轉印時尺寸上之誤差。

紫外光硬化成形奈米轉印（UV-curing Nano-Imprint Lithography, UV-NIL）

為了改善熱壓成形式之熱變形缺點，德國阿亨工業大學的M.Bender和M. Otto 教授提出在室溫、低壓環境下利用紫外光硬化高分子的奈米轉印技術，則是利用了光敏性高分子取代了熱塑性高分子，而且利用了一透光模仁(如石英)來作轉印，在模仁下壓時不需很大的壓力(4~5psi)，也不需加溫，只需以He-Xe紫外光或是紫外光LED光源對光敏性高分子曝光，使其隨著模仁上之奈米結構固化成形。如此製程則可降低製程溫度和大幅提高產率，而補足熱壓式奈米轉印之缺點。由於UV-NIL 使用的UV 感光高分子光阻的黏滯性低，不易在大面積的矽基

板上均勻地塗佈，而且一次壓印大面積容易出現缺陷，為了改善上述的技術問題，美國德州奧斯丁大學的C. G. Wilson 和S. V. Sreenivasan教授在1999年的SPIE會議發表一種稱為步進式快閃壓印微影技術（Step-and-Flash Imprint Lithography, S-FIL），可以壓印出30奈米的結構。因此以紫外光硬化原理取代熱壓亦被各界所看好。然而此種製程之關鍵則在於光敏性光阻之塗佈過程，因沒有經過加熱之步驟，無法有效排出光阻中之微氣泡，在經紫外光曝光後，對結構造成微缺陷。所以在步進式的製程中，如何開發黏滯(viscosity)係數低的光阻且利用毛細現象控制好單次光阻塗佈的量以及塗佈位置分佈而不造成微小氣泡，也是極待進一步研究的課題。

軟微影技術（Soft Lithography）

軟微影或稱微觸轉印（Microcontact Print, μ -CP）[1]是由哈佛大學化工系教授懷特塞斯（George M. Whitesides）提出的一種微接觸轉印薄膜製程，仿照沾墨蓋章的原理，首先利用軟性的聚二甲基矽氧烷(PDMS)製作微結構模具，然後將PDMS 模具沾附一種有機高分子硫醇（Thiol），接著將PDMS 模具與鍍上金箔的矽基板接觸微壓（小於 100 牛頓），由於硫醇很容易與金產生化學鍵結而形成自組裝單層（Self-Assembly Monolayer, SAM），因此硫醇可以由下而上（Bottom-Up）在金箔表面慢慢形成薄膜，由於此自我組裝單分子膜可以抵抗化學腐蝕，最後對矽基板進行蝕刻即可得到所需的奈米圖案。軟微影技術最大的優點是製程簡單（室溫、低壓）、便宜，而且 PDMS 模具有可撓性可在非平面的

基板上形成轉印圖案，此外，軟微影形成的 SAM 薄膜的分子呈高度緊密排故穩定性好，並具有選擇性，適合用來做生物測定（Bioassay）和化學檢測；然而軟微影技術的缺點是 PDMS 模具很容易變形而影響轉印圖案的解析度。

雷射輔助直接轉印技術(Laser-Assisted Direct Imprint, LADI)

普林斯頓大學的 Stephen Y.Chou 教授在2002 年六月號的自然期刊(The Journal Nature)發表一種稱為雷射輔助直接轉印技術(Laser-Assisted Direct Imprint, LADI)的新技術[2]，可以精簡許多奈米轉印微影技術的製程，而且整個奈米圖案成形的週期只要250奈秒(亦即0.25 ms)，轉印的解析度可達10奈米以下，在LADI 技術發表後立即獲得很好的評價，被公認為是一項相當有前景和發展性的奈米轉印技術（Nanoimprint）。

LADI 技術的原理是利用一塊厚度1mm的透明、具有奈米結構的圖案的石英作為模具，將石英模具直接微接觸下方的矽基板，然後以一道XeCl準分子雷射光（波長308nm）直接打向矽基板，使矽基板表面在瞬間被加熱（25奈秒）而融化（深度約300nm），隨著半導體變成金屬的相變化過程其反射率會增加，因此利用HeNe 雷射光（波長633nm）可以監測矽融化的狀態，雷射脈衝持續20奈秒後立即將石英模具向下壓印（17 atom）到已融化的矽基板表面，因為融化的液態矽具有極佳的流動性（黏度只有水的1/3）可以很快地充填到模具結構內而固化成形，成形週期大約只要250奈秒。

使用LADI 技術製作奈米圖案的好處：

1. 加熱和壓印時間幾乎瞬間達成，解決了熱壓式奈米轉印的熱變形問題。
2. 不需要在矽基板上塗佈光阻層，省去了蝕刻光阻的後續處理，不會造成任何蝕刻產生的化學污染問題。
3. 雷射光穿過透明的石英模具的能量轉換只損失7%，因此使用LADI 技術直接熱壓成形的週期極短暫，在縮短成形時間方面是項革命性的突破。

然而，LADI 技術仍然有些缺點待克服，例如：目前LADI 仍然無法展示進行多層轉刻的能力。另外，LADI 技術使用的雷射光只能聚焦在小的區域(2.5 mm x 2.5 mm)，為了確保矽基板被均勻加熱，因此壓印面積(1.5 mm x 1.5 mm)必須小於雷射光聚焦面積，因此LADI目前無法進行大面積的奈米圖案壓印。

| | HE-NIL | UV-NIL 或S-FIL | μ-CP | LADI |
|--------|--------|---------------|-------|---------|
| 模版材料 | 硬性 | 硬性、透明 | 軟性 | 硬性、透明 |
| 模版成本 | 高 | 高 | 低 | 高 |
| 光阻 | 熱塑性高分子 | 低黏度高分子 | 低黏度液體 | 無 |
| 成形機制 | 高溫、高壓 | 室溫、紫外光硬化 | 分子自組裝 | 瞬間高溫、熱壓 |
| 壓印力需求 | 高 | 中 | 低 | 高 |
| 單次壓印面積 | 大 | 中 | 大 | 小 |
| 對位精度要求 | 中 | 高 | 低 | 高 |
| 產出率 | 高 | 中 | 低 | 低 |

上表:各種壓印技術比較

奈米轉印微影技術發展的歷史

- (1) S. Y. Chou 等人於1995 年首先利用奈米轉印微影技術於奈米製造上[3]。
- (2) S. Y. Chou 等人於1997 年成功地以PMMA轉印光阻轉印出6 奈米的架構 [4]。
- (3) S. Y. Chou 等人於1998 年開發出滾輪式轉印(Roller imprint lithography)技術 [5]。
- (4) S. Brittain 等人於1998 年開發出軟性奈米轉印微影技術(Soft nanoimprint)技術[6]。
- (5) M. Colburn 等人於1999 年開發出步進式快閃轉印(Step and Flash imprint lithography)技術[7]。
- (6) Microresist 公司於1999 年開發出熱壓型之奈米轉印系列光阻，8000 型的熱塑性多分子聚合物及9000 型的熱固性多分子聚合物[8]。
- (7) B. Heidari 等人於2000 年將轉印的面積推至6” 晶圓[9]。
- (8) T. Haatainen 等人於2000 年利用商用之晶圓覆晶機更改為步進熱壓奈米轉印機[10]。
- (9) L. J. Heyderman 等人於2000 年以實驗觀察，描述熱轉印時高分子聚合物之流動行為[11]。
- (10) M. Beck 等人於2001 年將模仁以表面抗沾黏處理，提升轉印10 奈米圖案之解析度。[12]

- (11) Y. Hiral 等人於2001 年以橡膠彈性理論(Rubber elastic)模擬奈米轉印時光阻的變形[13]。
- (12) M. Otto 等人於2001 年開發出紫外光固化奈米轉印微影技術(UV cured nanoimprinting Lithography)[14]。
- (13) Y. Igaku 等人於2002 年以旋轉塗佈玻璃(Spin on glass, SOG)高分子聚合物為轉印光阻，降低熱轉印時的溫度，而能以室溫完成奈米轉印[15]。
- (14) C. Gourgon 等人於2002 年以電子束微影光阻NEB 22 作為轉印光阻，可以降低熱轉印時的溫度[16]。
- (15) L. J. Guo 等人於2002 年發展逆向奈米轉印(Reverse nanoimprinting)技術，很容易達到多層堆疊的圖案[17]。
- (16) S. Y. Chou 等人於2002 年發展出雷射輔助直接轉印(Laser assisted direct imprint)技術，可以在極短的時間內將奈米圖案成型於矽晶圓上[18]。
- (17) L. J. Guo 等人於2004 年將奈米轉印技術與光學微影技術結合，有效地解決大線寬與小線寬共同存在時的壓印問題[19]。

奈米轉印技術發展關鍵

自 1995 年美國 S. Y. Chou 等人第一篇轉印成形應用微影技術論文提出後，旋即開始了奈米轉印微影術的研究熱潮；為達到完整奈米級微結構的圖案轉印，種種相關的技術考量都是環環相扣的關鍵因素，以下將針對奈米轉印的重要技術特性做一分析：

平行度與均壓性

於奈米轉印製程中，升溫-壓印-降溫-脫模步驟中，壓印步驟之動作係將模具上之微結構(奈米結構)均勻轉印至塗佈於基板上之成形材料層上，在此均勻之要求一為整體壓印深度均勻，亦即模具與基板間之平行度(Parallelism)要佳；以及整體壓印力平均，亦即模具側與基板側之支撐力分佈需均勻(Uniform)。平行度之要求係為避免產生當壓印面積增大、平行度不良狀況，將導致壓印深度不一以及微結構與基板不平行；壓印深度不一於後段製程蝕刻會造成部分光阻層未能被清除，導致最終成品功能失效；微結構與基板不平行將使得投影於基板上之微結構形狀與設計不同，亦導致成品功能失效，甚至於壓印面積持續增加，平行度若不能提升，可成導致部分區域模板與轉印材料層未能接觸，無法完成壓印動作，情形更嚴重將導致模具與基板產生碰觸而造成模具或基板之損壞。除於模具與基板間之平行度要求外，壓印過程之壓印力是否平均分佈於需壓印之結構上亦是影響壓印結果之重要關鍵，當壓印力不均勻時，將造成轉印後之特徵結構與設計需求不同，無法達到設計需求昔日之熱壓成形針對此課題之解決方式，係將用於承載模具與基板之支撐承板厚度增加，以增加整體之剛性，減少因壓印所產生之變形量，從而達到均勻施壓目的；然而，當微結構尺寸到達奈米等級之壓印，其可容許之變形量亦隨之下降，未達此要求，若以加厚支撐承板之方式增加剛性，亦非長遠解決之道，亦將增加設備控制性及反應性之困難度；如何不過度減低系

統可控制性，甚至能增加系統可控制性之情形下，達到壓印力均勻要求，是奈米轉印設備另一關鍵技術。

溫度控制

對於熱壓型奈米轉印技術（HE-NIL），高分子材料是否能夠完整充填模仁微結構，除了前述的壓力因素外，溫度是另一個影響高分子流動性的關鍵因素；高分子材料主要特性之一在於對溫度之敏感性相當高，不同溫度下之物理特性如流動性、黏彈性、收縮率等均不相同；有鑑於此，在進行大面積的轉印時，若溫控系統無法控制高分子材料的整體均溫性，造成轉印範圍內的高分子材料有多處表現出不同的物理特性，此時即使再提供一均勻壓力進行轉印，高分子材料會因不同的流動性、黏彈性及收縮率而形成轉印結構複製完整性不一。一般奈米轉印製程中，高分子材料需加熱至玻璃轉移溫度（ T_g ）以上始能進行轉印，但到底需加熱到幾度才是適當的製程溫度呢？高分子材料的成形溫度愈高其流動性相對愈好，此時僅需的較低的壓力即可將微結構圖案轉印，反之，高分子材料的成形溫度愈低則需較大轉印壓力；由於高分子材料處於高溫一段時間會逐漸產生裂解，因此並不是將高分子材料的成形溫度昇至愈高愈好，必須了解高分子材料本身的特性選擇適當溫度，一般文獻上的資料約為 T_g 以上 50°C - 100°C ，但最重要的是需搭配轉印壓力及轉印時間（持壓時間），於三者之間找出一適當特定高分子材料的製程窗口。

脫模機制

當壓印動作完成時，良好的脫模是確保壓印成品完整的最後一道關卡，若脫模方法不慎，將造成已完成壓印之微結構遭變形破壞，或高分子材料黏附於模具上，而要確保微結構可以完整的脫模，需先追根究底找出模具與高分子材料相互之間影響脫模的主要因素；一般造成模具與高分子材料之間不易脫模的原因有

(1) 物理模式：模具與高分子材料之間由於成形收縮或模具與基板平行度差異過大造成微結構之間的機械互鎖 (Interlock) 行為，以及模具微結構與高分子材料之間形成的真空效應；(2) 化學模式：模具與高分子材料之間化學鍵結造成的高分子沾黏行為，目前已有相當多文獻研究模具與高分子材料之間界面量能行為，並以真空電漿鍍膜 (Plasma Deposition) 或分子自組 (Self-Assembly) 方式，在模具表面覆蓋一層厚度僅為數個奈米的抗沾黏 (Anti-Sticking) 單分子層，最後經實驗後的成果也相當顯著，倒是關於模具與基板之間的脫模方式 (包括模具與基板的挾持、脫模力及脫模機構等) 則鮮有人提出相關的研究，但這些脫膜機制卻正是堅守壓印成品是否完整的最後一道關卡。

多層元件製造

奈米轉印目前最令人為之詬病的便是在於其多層元件製作能力的議題，轉印微影技術在未來想與光學微影競爭甚至取而代之，當前必須先克服多層對位的精密堆疊 (Overlay) 和層與層之間的錯位 (Misalignment) 等難題；目前商用的主動式對位設備 (Aligner) 的定位解析度約為次微米級 (0.41 μm)，若改用壓電驅動平台雖然可以獲得 100 奈米以下的定位精度，但是壓電平台有行程過短的問題，

因此若要將主動式對位應用在 NIL 技術仍有許多技術瓶頸待克服。至於另一解決方案—如何減少模版和基板錯位 (Misalignment)，目前有研究分析錯位發生的原因大致可分成三類[20]：

1. 壓印過程平行度不佳和壓力不均，為了克服此問題 S.Y. Chou 提出利用均勻壓印裝置和夾具可以改善錯位問題。

2. 若模版和基板是不同的材料，加熱後會產生熱膨脹量差異而導致錯位的問題；為了解決此問題建議選用模版和基板使用相同的材料。

3. 矽基板的整塊平坦度 (TTV) 大約是 $0.5\mu\text{m}$ ，研究指出使用熱壓成形式奈米轉印應該可以利用提高壓印力的方式解決矽基板彎曲效應的問題。

總歸言之，奈米轉印技術若無法克服多層對位等問題，其應用領域將大大的受限，甚至失去本身應有的競爭力。

模具製作與壽命

奈米級模具的製作目前大多採用電子束微影技術 (E-Beam Lithography；EBL)，電子束微影技術主要的優點是無需使用光罩即可直接產生所需的圖形，而且加工解析度高，最高可達 10nm 以下，但唯一缺點是成本高且加工速度相當慢，並不是適用量產成形技術，電子束微影系統雖然陸續發展到現在可變形束圓點 (Shaped Beam)，甚至到限角度散射投影式電子束微影術 (SCALPEL)，已逐漸提昇加工速度的腳步，但面對未來大面積 (4 吋、6 吋或 6 吋以上) 轉印的加工成本及產能需求仍不敷所需；此外，模具製作成本如此龐大，但是否能釋出

其相對價值的產量，仍是目前大家積極努力的目標；以熱壓式奈米轉印來看，模具在製程中需歷經高溫、高壓及急冷卻週期性的劣質環境，其所造成的模具內應力正是潛藏著影響模具壽命的危機；另一個影響模具壽命的原因是抗沾黏塗層的使用壽命，事實上模具與抗沾黏塗層有著密不可分的關係，除非使用特殊的模具或高分子材料，若一般矽基（Si-Based；Silica-Based）或金屬模具本身幾乎皆會與高分子材料產生沾黏情形；抗沾黏塗層在製程中同樣歷經前述的劣質環境，事實上，抗沾黏塗層會漸漸剝落甚至到最後無抗沾黏功能，造成模具使用壽命的影響。

成形阻劑

阻劑的開發也是奈米轉印技術中相當關鍵的一環，阻劑必須具備容易充填微結構之特性（流動性佳），更要考慮阻劑在成形後的穩定性，包括收縮、吸水性及強度等性質，這些性質均會影響到轉印成品的品質。就熱壓型阻劑而言，一般黏度越低的材料成形所需的溫度壓力越低，成形較容易，但後續的結構穩定性以及結構強度較差；反之則成形較困難，但結構穩定性較佳；因此如何開發出適當的成形阻劑是奈米轉印技術中另一個重要的課題；目前已有德國 Microresist 公司 [21]、日本 TOYO GOSEI 公司 [22] 等廠商投入成形阻劑的開發。

近年來在奈米轉印微影技術已有相當多的研究與進展，但為了實現奈米轉印微影術的多項潛在應用，未來除必須克服上述有關設備開發及製程能力掌控之議題外，如何能朝向大尺寸的轉印以及與自動化生產線的連接，應需投入更多的研

究。

實驗步驟

熱壓成形奈米轉印技術

由於奈米轉印技術跳脫傳統微影製程 (Photo-Lithography)，使其特徵尺寸不受到光源波長之限制，利用傳統機械熱壓原理，在蝕刻阻礙層上複製出與模仁結構相符之奈米結構，隨後以反應式離子蝕刻方式將殘餘之蝕刻阻礙層移除，此目的與傳統微影製程之曝光顯影相似，但元件之線寬卻可縮至 10 奈米以下且適合大量生產[23]。

原理

奈米熱壓轉印成形技術，主要由美國普林斯頓大學 S. Y. Chou 教授在 1996 年所發展之奈米結構製作技術，為一種透過熱壓方式達到快速且大面積之奈米結構轉印製程，簡單地比喻熱壓式轉印成形技術，有如日常生活中蓋印章的動作，也就是將刻好印模的印章，沾上印泥用力壓印在平坦的物體表面，此動作可將原來在印章上的圖案轉印到另外一物體表面上。

而熱壓成形奈米轉印技術，其精密奈米模仁結構可透過電子束微影直寫、X 光微影或離子光微影技術等方式製作，至於材料則可選擇金屬或矽晶片等，利用此精密模仁壓印(imprint)在一塗佈熱塑性高分子材料(如 PMMA)之基板上，並將溫度升高至此熱塑性材料之玻璃轉換溫度(Tg)以上，使得此熱塑性高分子材料隨著模仁表面結構圖案成形，待成形後再降低溫度使其固化，最後移開模仁，並以

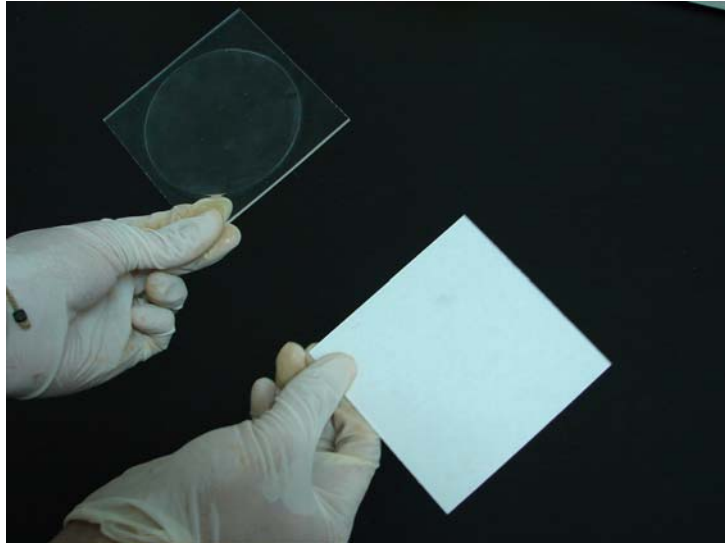
乾蝕刻方式清除殘餘之薄光阻層，因而將模仁上之圖案轉印至基板上。



微成形室全貌



熱壓用的母模,此模仁圖案為微透鏡陣列



實驗用壓克力片(PMMA)

圖右:未拆封的壓克力片

圖左:熱壓完成品



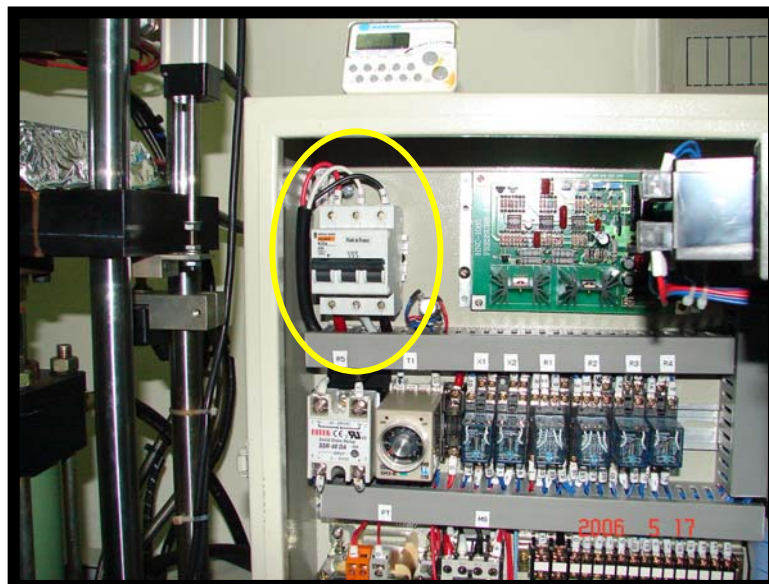
熱壓機

實驗步驟

1. 打開總開關



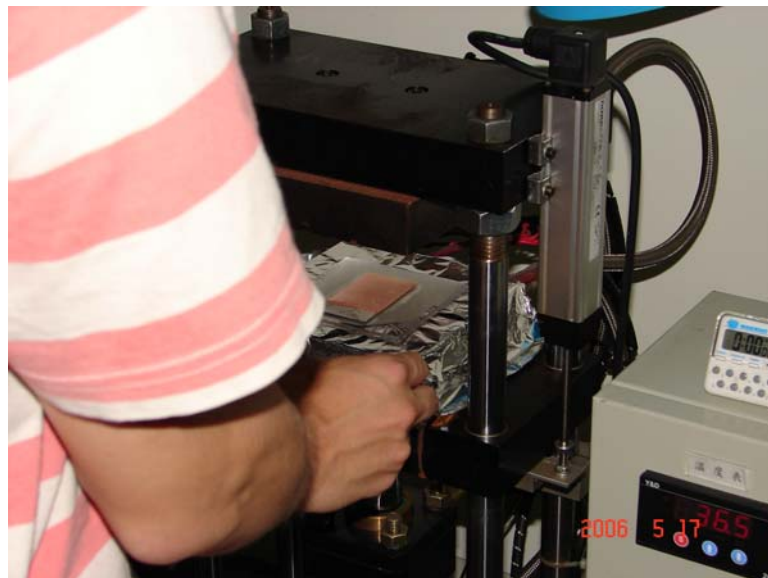
2. 打開電源總開關



3. 打開電源開關



4.將母模放在壓克力片上



5.將手動加熱鈕啟動



6.按泵浦啟動鈕（綠）



7.按住上升鈕,使壓克力和母模緊合



8. 觀察溫度表加溫至 120°C



維持五到十分鐘

9.放開上升鈕等幾分鐘



10.開水冷裝置



待其降溫到 20°C~30°C

11. 按下降鈕



關手動加熱

12. 按泵浦停止鈕



紫外光硬化奈米轉印技術

使用熱壓印奈米轉印技術的熱塑性高分子光阻必須經過高溫、高壓、冷卻的相變化過程，在脫模之後壓印的圖案經常會產生形狀鬆弛（Relaxation）現象，因此使用熱壓印奈米轉印技術不易進行多次或三維（3-Dimensional）結構的轉印，為了解決此問題，於是有人開始研發一些可以在室溫、低壓下使用的奈米轉印微影技術。

原理

由德州大學化工與化學系的 C. G. Willson 以及機械系的 S. V. Sreenivasan 所開發出來的光感成形式奈米轉印技術，則是利用了光敏性高分子取代了熱塑性高分子材料，並且利用一透光模仁（如石英）來作轉印製程。在模仁下壓時無需施加很大的壓力（約 45psi 左右），也不需加溫，只需以 He-Xe 紫外光對光敏性高分子光阻曝光，使其隨著模仁上之奈米結構固化成形。C. G. Willson 並將其結合了步進式轉印，利用一小面積的模仁（有效轉印面積約為 $35 \times 35 \text{mm}^2$ ）來作重覆步進式的轉印，其轉印後之均勻性可較直接轉印大面積基板提升許多，且小面積模仁也較大面積模仁可有效地大幅降低製作成本與良率。然而此種製程之關鍵則在於光敏性光阻之塗佈過程，因沒有經過加熱之步驟，無法有效排出光阻中之微氣泡，在經紫外光曝光後，對結構造成微缺陷。在步進式的製程中，如何開發黏滯（viscosity）係數低的光阻且利用毛細現象控制好單次光阻塗佈的量以及塗佈位置分佈而不造成微小氣泡，也是極待進一步研究的課題。目前由設備商

Molecular Imprint Inc.擁有此項製程之專利較多，Obducat、EV Group 以及 Suss Microtec 亦有類似設備推出。Motorola 利用 Molecular Imprint Inc.之步進機台成功製作出 30nm 以下之線寬[24]。

UV 膠的相關研究歷史

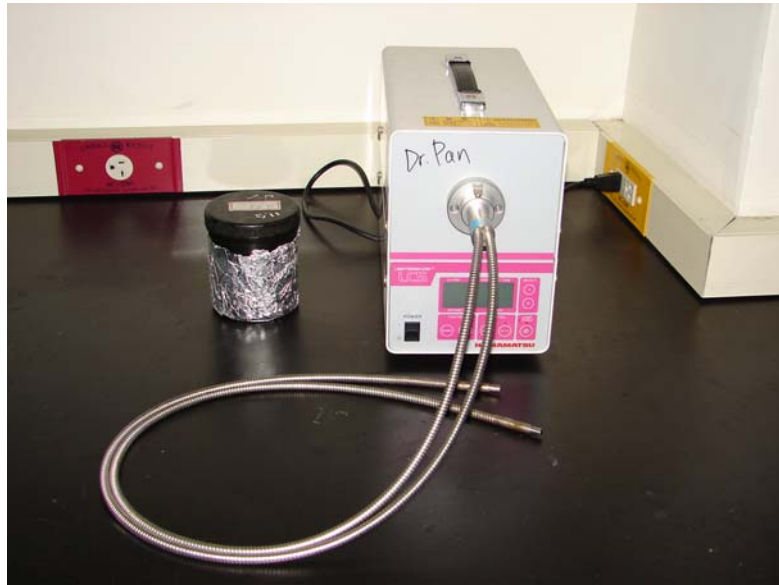
(1)M. JIANG 等人於 2001 年研究利用不同的顏料有著不同的吸收 UV 特性，從而影響到含有顏料塗層的固化性能[25]

(2)J.W. Wu 等人於 2002 年發表 UV 膠在固化過程中發生的體積收縮，是影響膠黏劑粘接性能的重要因素[26]

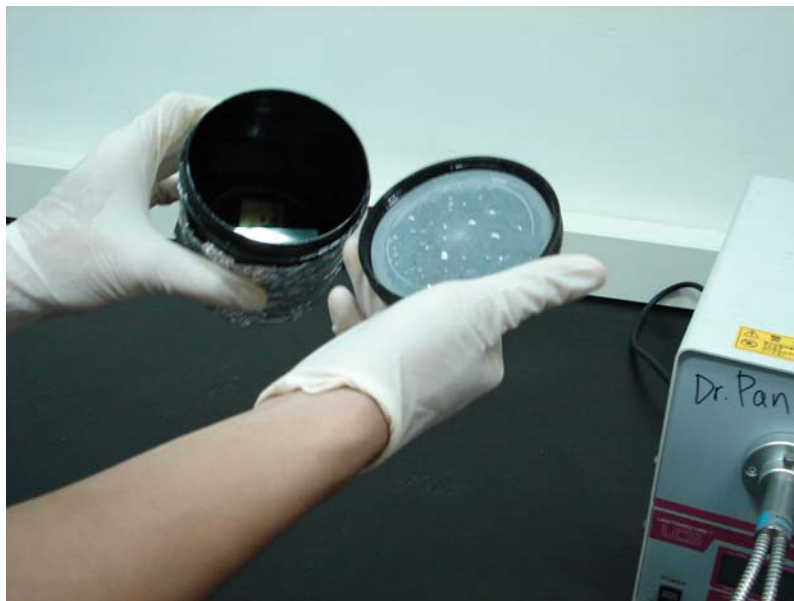
(3)L.P. JIANG 於 2003 年分別對自由基、陽離子和混合光固化體系做一些介紹[27]

(4)J. B. JING 於 2004 年詳細介紹了紫外光固化粘合劑的應用機理及其組成成份[28]

(5)Y. Q. CAI 等人於 2005 年分別從單體、齊聚物、光引發劑、填料、固化基材以及固化環境等角度，綜述了紫外光固化材料表面性能的研究進展[29]



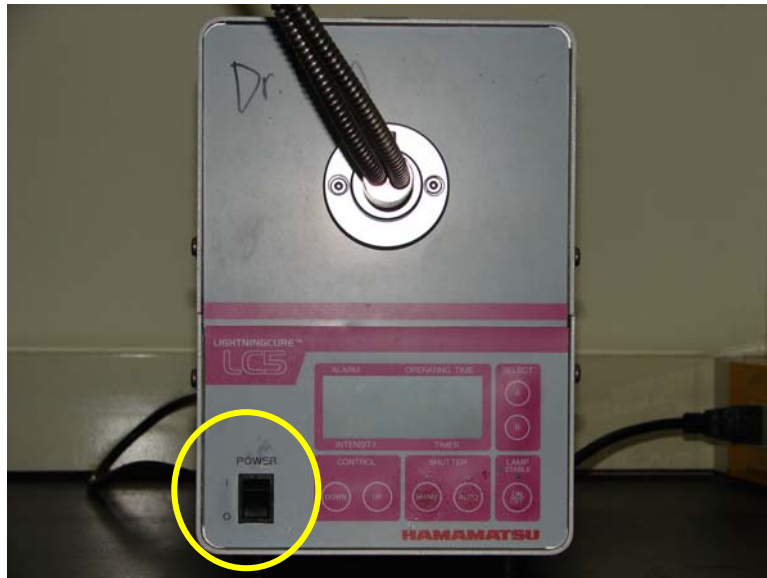
紫外線照射機和 UV Cure



UV 膠(UV Cure)

實驗步驟

1. 打開照射機電源



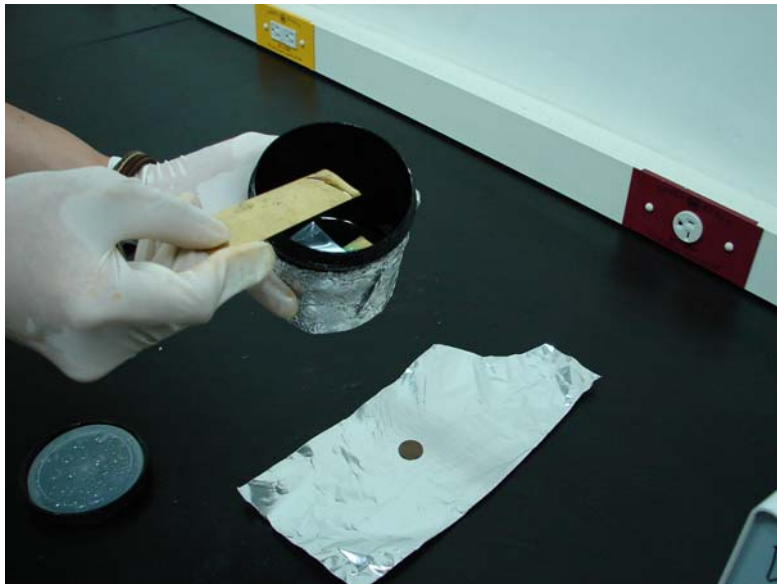
2.按啟動鈕



3.打開 UV-Cure 光阻



4. 挖出 UV-Cure



5. 將其均勻塗在硬幣上



6.用 UV 點光源機照射



7.六秒後即可得到成品



8.按兩次開關鈕才會自動關閉



References

1. Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Vol.37*, pp.550-575,1998.
2. Stephen Y. Chou, Chris Keimel & Jian Gu, *Nature*, Vol. 417(20), pp.835-837, 2002.
3. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Nanoimprint lithography," *Applied Physics Letters*, Vol. 67, No. 21, pp. 3114-3116, 1995.
4. S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, and L. Zhuang, "Sub-10 nm imprint lithography and applications," *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 15, No. 6, pp. 2897-2904, 1997.
5. H. Tan, A. Gilbertson, and S.Y. Chou, "Roller nanoimprint lithography," *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol.16, No. 6, pp. 3926-3928, 1998.
6. S. Brittain, K. Paul, X. M. Zhao, and G. Whitesides, "Soft lithography and microfabrication," *Physics World*, Vol. 5, pp.31-36, 1998.
7. M. Colburn, S. Johnson, M. Stewart, S. Damle, T. Bailey, B. J. Choi, M. Wedlake, T. Michaelson, S. V. Sreenivasan, J. Ekerdt, and C. G. Willson, "Step and Flash Imprint Lithography: A New Approach to High-Resolution Patterning," *Proceedings of the SPIE*, Vol. 3676, pp. 379-389, 1999.
8. K. Pfeiffer, G. Bleidiessel, G. Gruetzner, H. Schulz, T. Hoffmann, H. -C. Scheer, C. M. Sotomayor Torres and J. Ahopelto, "Suitability of new polymer materials with adjustable glass temperature for nano-imprinting," *Microelectronic*

- Engineering, Vol. 46, pp. 431-434, 1999.
9. B. Heidari, I. Maximov, and L. Montelius, "Nanoimprint lithography at the 6 in. wafer scale," *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 18, No. 6, pp. 3557-3560, 2000.
 10. T. Haatainen, J. Ahopelto, G. Gruetzner, M. Finck, and K. Pfeiffer, "Step and stamp imprint lithography using a commercial flip chip bonder," *Proceedings of SPIE*, Vol. 3997, p.874-880, 2000.
 11. L. J. Heyderman, H. Schiff, C. David, J. Gobrecht, and T. Schweizer, "Flow Behaviour of Thin Polymer Films Used for Hot Embossing Lithography," *Microelectronic Engineering*, Vol.54, pp. 229-245, 2000.
 12. M. Beck, M. Graczyk, I. Maximov, E. L. Sarwe, T. G. I. Ling, M. Keil, and L. Montelius, "Improving nanoimprint lithography stamps for the 10 nm feature," *Proceedings of the 2001 1st IEEE Conference on Nanotechnology*, pp. 17-22, 2001.
 13. Y. 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 & Technology B*, Vol. 19, No. 6, pp.2811-2815, 2001.
 14. M. Otto, M. Bender, B. Hadam, B. Spangenberg and H. Kurz, "Characterization and application of a UV-based imprint technique," *Microelectric engineering*, Vol.

- 57-58, pp. 361-366,2001.
15. Y. Igaku, S. Matsui, H. Ishigaki, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, H.Namatsu, M. Komuro and H. Hirosawa , “Room temperature nanoimprint technology using hydrogen silsequioxane (HSQ),”Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 41, pp. 4198-4202,2002.
 16. C. Gourgon, C. Perret, and G. Micouin, “Electron beam photoresists for nanoimprint lithography,” Microelectric engineering, Vol. 61-62, pp.385-392, 2002.
 17. L. R. Bao, X. Cheng, X. D. Huang, L. J. Guo, S. W. Pang, and A.F. Yee, “Nanoimprinting over topography and multilayer threedimensional printing,” Journal of Vacuum Science & Technology B, Vol. 20, No. 6, pp. 2881-2886, 2002.
 18. S. Y. Chou, C. Keimel, and J. Gu, “Ultrafast and direct imprint of nanostructures in silicon,” Nature, Vol. 417, pp.835-837, 2002.
 19. X. Cheng and L. J. Guo, “A Combined-Nanoimprint-and-Photolithography Patterning Technique,” Microelectric engineering, Vol. 71, No. 3-4, pp. 277-282, 2004.
 20. Wei Zhang, Stephen Y. Chou, Appl. Phys. Lett. Vol.79, pp.845-847, 2001.
 21. <http://www.microresist.de/>.

22. <http://www.toyogosei.co.jp/>.
23. 何侑倫，”奈米轉印技術現況與未來”，微系統暨奈米科技協會會刊，2005
24. 鄭瑞庭、蔡宏營、林熙翔、蘇建彰、陳建洋，”簡介下世代微影技術與奈米轉印微影技術”，機械工業雜誌，2003.
25. Jiang,M. et al.2001
26. Goss,B.2002；Wu, J.W. et al.2005
27. Jlang,L.P.2003
28. Jing,J.B.2004
29. Cai,Y.Q. et al. 2005