

奈米轉印技術介紹

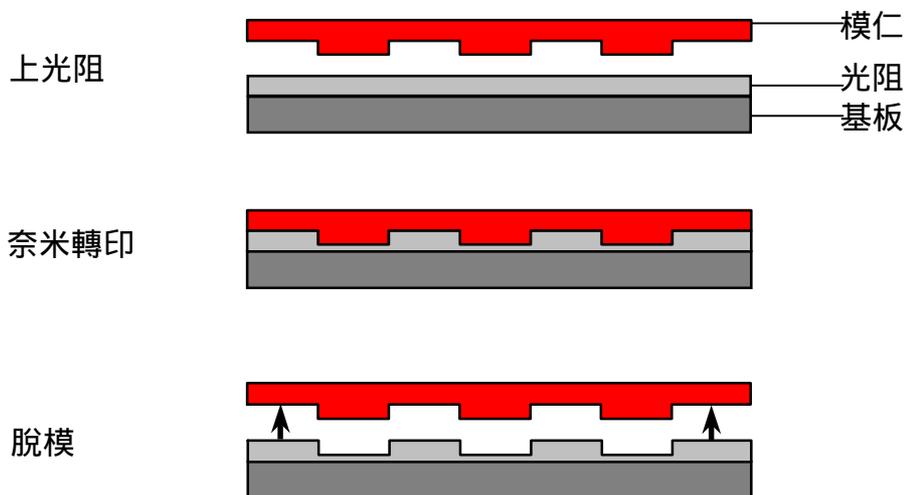
蔡宏營 博士

工研院機械所奈米工程技術部研究員兼經理

奈米轉印之緣起--從日常生活到微奈米科技

2003 年二月，Technology Review 報導指出「將改變世界的十大新興技術」中，其中一項便是奈米轉印微影技術(Nanoimprint Lithography)[1]。這樣一個奈米轉印技術概念，可說是源自於日常生活中蓋印章的行為：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上。此動作可將原來在印章上的圖案轉印到另外一件物體表面上。在中國傳統技藝中，一種製作紅龜粿的過程就與奈米轉印技術極為相近：在刻有烏龜的模板上塗抹沙拉油（相當於奈米轉印技術中模仁表面處理以利後續脫膜避免沾黏），將做好的粿放在烏龜圖案上並用手將粿往圖案模板施加壓力（相當於奈米轉印技術中以熱壓或壓印後用 UV 光曝照使高分子材料結構成型），拿起放在模板上的粿並稍微在桌面上用力敲使得粿能順利落在手上（最後將硬化之高分子材料脫模），難怪發揚此一技術的代表性人物為華人 Stephen Y. Chou。

奈米轉印技術(Nanoimprint technology)是由美國普林斯頓大學 S. Y. Chou 教授在 1996 年所提出的一種想法，主要是針對發展 100nm 以下線寬的微影技術。此技術概念出發點為利用一在表面具有 sub-100nm 以下之奈米結構精密模仁(mold)（可利用電子束微影直寫、X 光微影或離子光微影技術等方式製作），在一塗佈熱塑性高分子材料(如 PMMA)之基板上，將溫度提高至 T_g 點以上進行此精密模仁壓印(imprint)製程，使得此熱塑性高分子材料會隨著模仁表面結構而成形。待溫度冷卻之後高分子材料固化，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，其製作流程類似傳統熱壓成型法，製程流程圖如圖一所示。



圖一 奈米轉印技術與傳統熱壓成型技術相似

奈米轉印技術

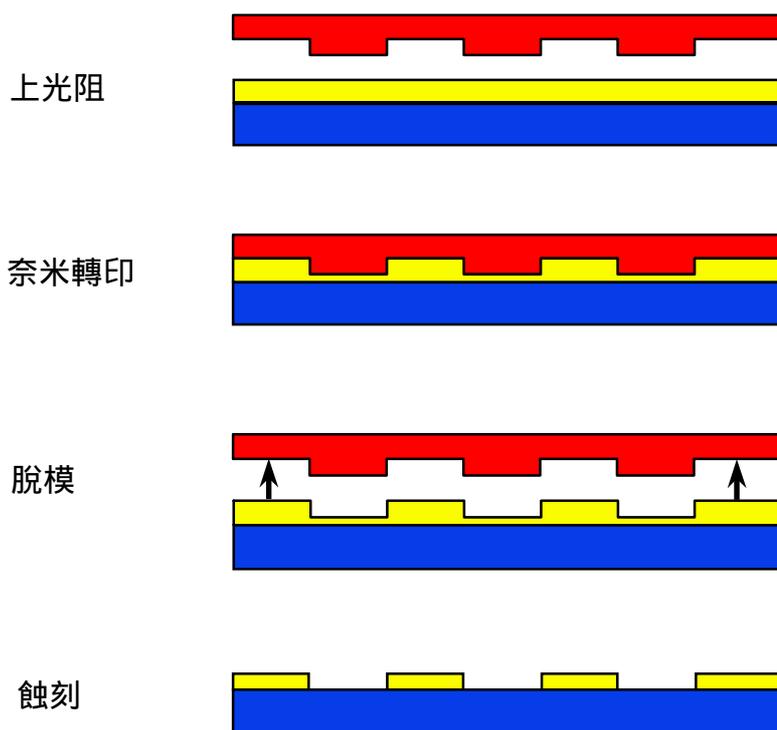
就奈米轉印技術的意義而言，可定義為「將具有奈米結構之模仁，透過各種方式（如熱壓、UV 光曝照等）將此結構圖案轉印至特定材料上，使其達到大量轉印/量產化之目的」。基於此一技術發展的理由，很明顯可看出此一技術的優勢便在於(1)可達到奈米級(<100nm)小線寬：目前技術已經可達到 10nm 左右等級 [2]，遠比半導體光學曝光顯影技術小甚多；(2)轉印速度快：相對於目前現有奈米級成型技術（如 E-beam、FIB 等），具有量產優勢。因此，整個技術重點便在於「模仁結構的精密製作」以及「轉印技術之產率與良率提升」。

根據文獻資料的整理可知，各類創新的相關技術者眾，也各擅其長。在奈米轉印各類技術中，可歸納為三大主流技術：(1)熱壓成形式奈米轉印 (Nanoimprint Lithography, NIL)：透過熱壓方式達到大面積之奈米結構轉印；(2)步進光感成形式奈米轉印 (Step and Flash Imprinting Lithography, SFIL)：在室溫下進行 UV 光曝照使奈米結構成型；(3)可撓性奈米轉印 (Soft Lithography)：結合 Top-Down 及 Bottom-Up 概念，以可撓性模仁可進行具有曲率表面之轉印製程。

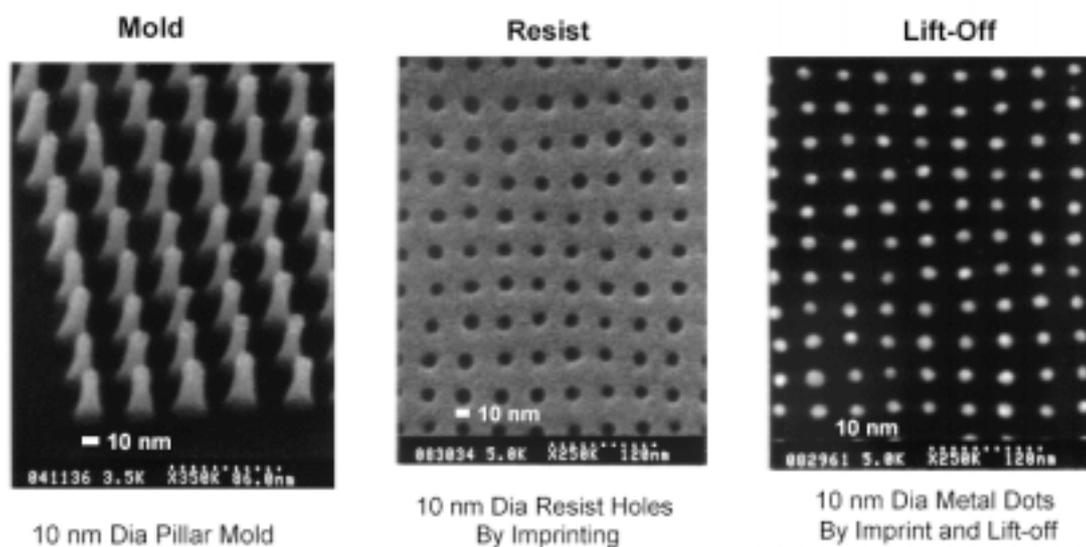
1. 熱壓成形式奈米轉印 (Nano-Imprint Lithography, NIL)

此技術為普林斯頓大學 Stephen Y. Chou 所主張的概念以及發展的重點，同時也是發展較久的奈米轉印技術。其奈米模仁之材料可選擇金屬或 Si 晶片，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 T_g 點以上，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。如圖二(a)之流程圖乃直接以 1:1 的方式轉移圖案。如圖二(b)所示，目前已成功轉印圖案線寬至 10nm 以下[2]。其技術關鍵在於熱塑性高分子的材料特性，和轉印時溫度和壓力之均勻控制，同時並應提高有效轉印面積。以 PMMA 材料為例，其玻璃轉換溫度 T_g 約 105，故在轉印時的參數控制約為 140 和 4MPa，其轉印每片的時間約可在 1 分鐘內完成。然熱壓成形式奈米轉印其較大之缺點在於模仁處在高溫高壓狀態下，其表面之奈米結構相對於基板或熱塑性高分子材料會有熱膨脹之問題，此將造成後續圖案轉印時尺寸上之誤差以及脫模的問題。開發此技術當前的重點在於如何提高大面積轉印時的均勻性和降低熱變形效應。目前現有技術搭配之設備商有 Nanonex、Suss Microtec 及 EV Group 等，其中 Nanonex 擁有此項製程較多之專利。

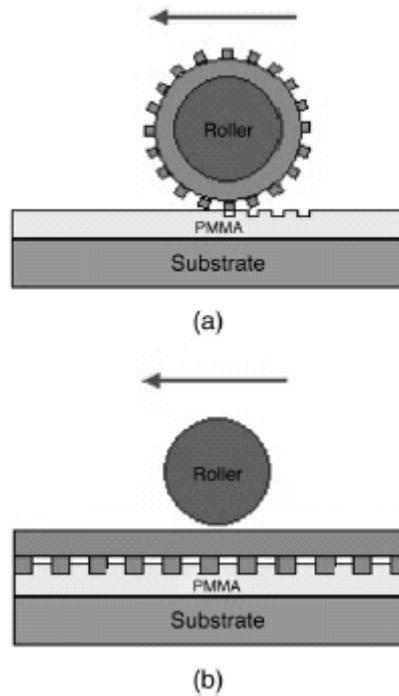
以熱壓成形技術為概念有尚滾輪式轉印技術，如圖三所示。其主要的目的在於可加快生產速度，更符合量產概念。



圖二(a) 熱壓成形式奈米轉印技術



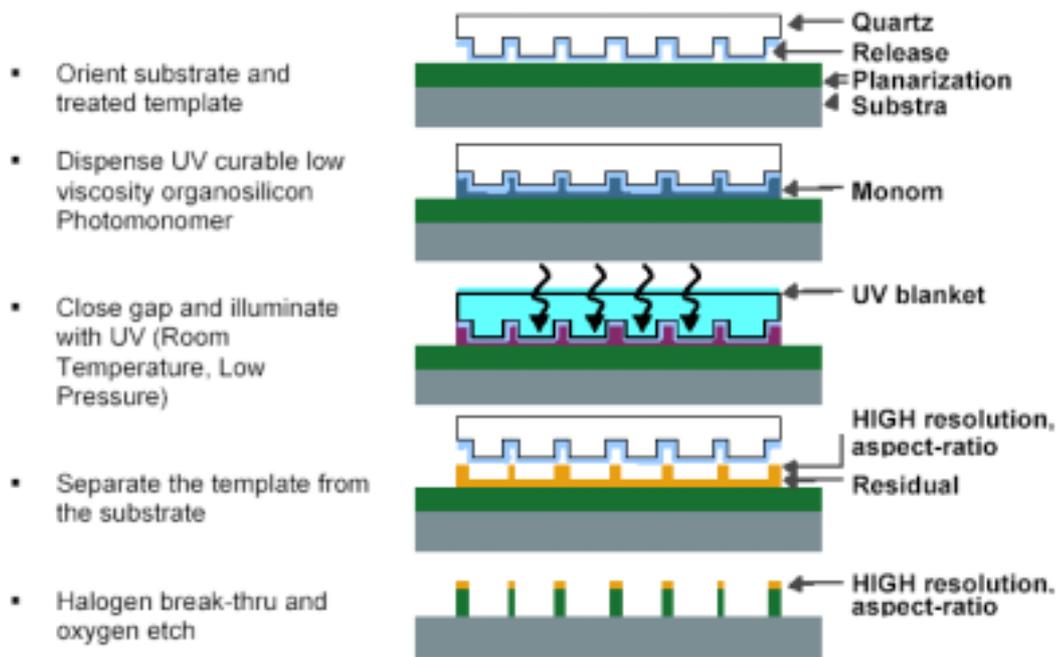
圖二(b) 奈米轉印之模仁，壓印後阻劑和 lift-off 後之 SEM 圖片[2]



圖三 滾輪式轉印技術 (Roller imprint lithography) [3]

2. 步進光感成形式奈米轉印 (Step and Flash Imprinting Lithography)

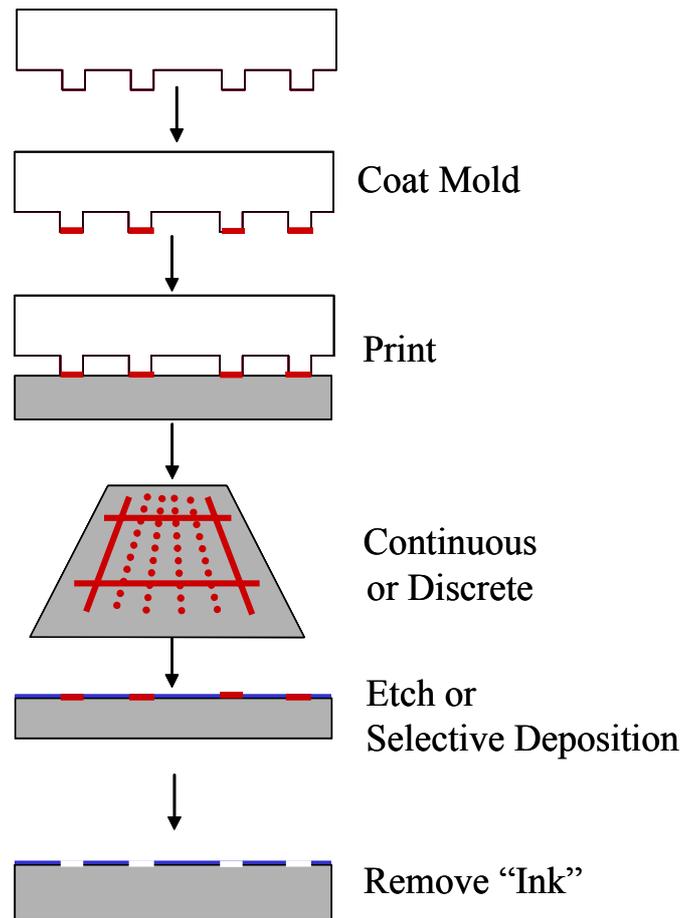
為了改善熱壓成形式之熱變形缺點，由德州大學化工與化學系的 C. G. Willson 以及機械系的 S. V. Sreenivasan 所開發出來的光感成形式奈米轉印技術，則是利用了光敏性高分子取代了熱塑性高分子材料，並且利用一透光模仁 (如石英)來作轉印製程，如圖四所示。在模仁下壓時無需施加很大的壓力(約 4~5psi 左右)，也不需加溫，只需以 He-Xe 紫外光對光敏性高分子光阻曝光，使其隨著模仁上之奈米結構固化成形。C. G. Willson 並將其結合了步進式轉印，利用一小面積的模仁(有效轉印面積約為 $35 \times 35 \text{mm}^2$)來作重覆步進式的轉印，其轉印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[4]。



圖四 光感式奈米轉印示意圖 [5]

3. 可撓性奈米轉印 (Soft Lithography or Microcontact Printing)

此技術與蓋章概念最為相近。由 IBM 和哈佛大學化學與生化系 George M. Whitesides 所發展的奈米轉印技術，其原理較不同於上述兩種方式。如圖五所示，其為利用一可撓性高分子材質(PDMS)當作模仁，並將一具自我組合之高分子光阻(SAM, Self-Assembly Monomer)塗佈在模仁上，並塗滿 SAM 之模仁與鍍金薄膜基板接觸微壓，而將模仁之凸版處之 SAM 如墨水般印在基板之金薄膜上不需加溫。此 SAM 材料極易與金屬薄膜形成強鍵結，故可在金屬薄膜上形成奈米圖案。此技術結合 Top-down 的圖案定義及 Bottom-up 的自我組合成形，為兩種趨近奈米尺寸技術的最佳結合。此外，由於 PDMS 模仁具有可撓性，可適用於具曲率非平面之基板，在製作光學透鏡有較大製程彈性。此製程之關鍵處亦在於 SAM 這層自我組態高分子材料，且其缺點在於將 SAM 印在金屬薄膜上時，其 SAM 會如同墨水般之散開，而影響轉印之解析度和線寬大小。目前 IBM 和哈佛大學已成功轉印圖案達 50nm。



圖五 可撓性奈米轉印示意圖[6]

上述三種為主要三大奈米轉印技術，其主要特徵比較如表一所示。

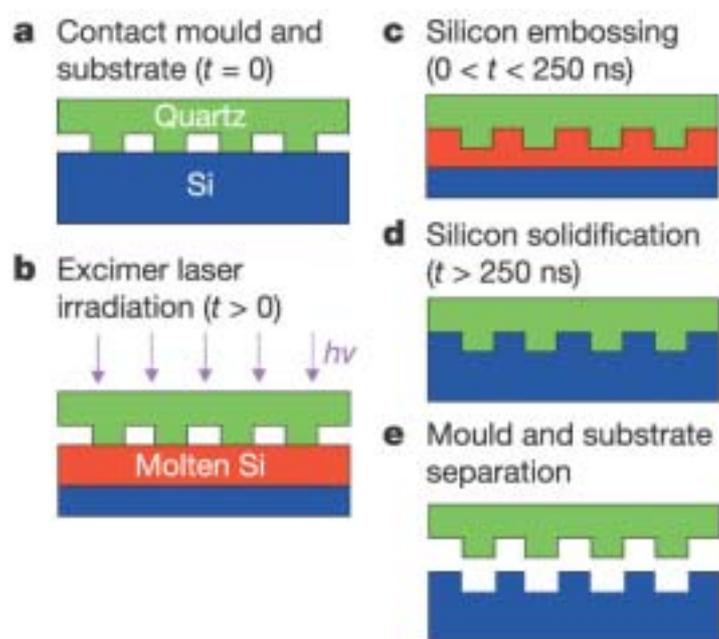
表一 奈米轉印技術特徵之比較表

	NIL	SFIL	Soft Lithography
模仁材質	硬質（如矽）	透 UV 光硬質（石英）	軟質（如高分子材料 PDMS）
模仁成本	高	低	低
施壓方式	高壓機械壓印	中低壓機械壓印	低壓手工壓印
壓印溫度	加熱達 T_g 點以上	室溫	室溫
壓印製程	透過熱壓直接在光阻轉印	紫外光曝光硬化轉印圖案	可利用自我組裝特性轉印
多層結構	可用於 3D 多層結構	可用於 3D 多層結構	目前用於 2D 單層結構

4. 雷射成形式直接奈米轉印 (Laser Assisted Direct Imprint, LADI)

此技術亦為普林斯頓大學 Stephen Y. Chou 所發展(如圖六所示)。其與熱壓成形式奈米轉印的主要差異在於僅以準分子雷射曝照而無須加熱至 T_g 點以上的溫

度即可成形。也就是利用 KrF 248nm 高能準分子雷射脈衝對矽基板作曝照，直接將結構在短時間內融化並重新成形，其耗時只需約奈秒等級的時間，故不會有熱變形效應。此外，由於此製程乃直接複製模仁之負向圖案在矽基板表面上，不需後續之蝕刻步驟，因此不僅縮短奈米轉印成形時間，並且可以減少半導體製程中所需之顯影、曝光、蝕刻等程序，因而可有效地降低成本。而被許多人認為最具前景和發展性之奈米轉印技術。



圖六 雷射成形式直接奈米轉印 (Laser Assisted Direct Imprint, LADI) 示意圖[7]

奈米轉印之關鍵技術

探討整體奈米轉印主要之關鍵技術，可大致分類成四大類：(1)奈米結構模仁製作；(2)光阻材料；(3)轉印製程；(4)後續蝕刻製程。茲就四大類研究項目描述如下：

(1) 奈米結構模仁製作

在此一部分技術考量主要之目標為：如何快速製作出均勻且符合尺寸規格的奈米結構模仁。幾個重要的研究課題為：模仁基板平坦化、能量束直寫控制、能量束散射與鄰近(proximity effect)效應、模仁蝕刻、模仁結構均勻性與精密性、模仁表面處理（減少表面能）等。

(2) 光阻材料

選用適當之光阻材料，降低熱壓溫度或縮短曝光時間以順利且快速獲得奈米結構為主要目標。其中考慮的光阻重要特性為：容易塗佈均勻、光阻材料溫度效應、光敏性、流動性（黏滯係數）等。

(3) 轉印製程

縮短轉印製程時間以及奈米結構精度為主要考量。研究重點對於此一部份而言相對重要，包含重點有：模仁與壓印之材料基板之平行度、基板之全域厚度變異(Total thickness variation, TTV)、基板之表面粗糙度、光阻均勻塗佈技術、曝光劑量多寡、壓力均勻性、溫度均勻性、對準技術、定位精密度、轉印後結構均勻性、脫模技術等。

(4) 後續蝕刻製程

後續蝕刻製程則端看產品應用之需求與否。若考慮蝕刻製程，則不外乎一般蝕刻時所考慮到的選擇比與蝕刻速率。當然對於奈米結構尺寸的精確蝕刻技術亦需良好掌握。

奈米轉印技術之應用

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 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[8]。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，具量產之優勢，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，其各種微影技術能力之比較如表二。

表二 各種微影技術能力比較表

	Technique	Pattern Generation	Exposure Mode	Exposure Field	Exposure Material	Min. Dimension	Processing Time per wafer
Tradition	Hot Embossing	Stamp	Heat and pressure	Wafer	Thermoplastic	~ μ m	10 min
	Bonding	—	Heat and pressure	Wafer	Thermoplastic/Photo-sensitive	—	10 min
Writing	Photolithography	Mask	UV/DUV/EUV	Wafer/10mm	Photo-sensitive	250/180/100nm	1~5 min
	Holography	Periodic	DUV	Wafer scan	Photo-sensitive	150 nm	30~60sec

	Focus Ion Beam, FIB	Direct writing	Ion	0.1~10 mm	Thin film	10 nm	1day
	X-Ray	Mask	X-Ray	Wafer	Photo-sensitive	50 nm	2 min
	E-beam	Direct writing	E-beam	0.1~10 mm	Photo-sensitive	2 nm	1day
Imprint	Nanoimprint Lithography	Stamp	Heat and pressure	Wafer	Thermoplastic	10 nm	1~5 min
	Step and Flash Imprinting Lithography	Stamp	UV	3.5 x 3.5 mm or larger	Photo-sensitive	10 nm	1 min
	Soft Lithography	PDMS	—	Wafer	SAM	60 nm	3~5 min

除了上述半導體的應用外，對於光儲存媒體的 DVD 或高密度儲存碟片的製作，也有所討論[9]。其他光學可能的應用有：光子晶體、光波導元件結構、次波長光學元件（SOE，sub-wavelength optical element）、奈米複合導光板等。在生物醫學應用上，也有相當討論：如奈米晶片、DNA 晶片、微奈米流道等[10]。

結論

奈米轉印技術提供了現今發展奈米科技所需微小奈米級結構圖案的製作方法之一，當奈米級結構的厚度（高度）也在奈米等級時，此奈米結構圖案可以稱之為奈米線，這時候也可滿足半導體線寬逐漸縮小到數十奈米時要求，可為解決方式之一。因為，就目前使用 ArF 193nm 或更短波長的光學微影技術而言，未來其光學物理極限與設備成本及製作成本恐怕難以應付線寬的要求，目前奈米轉印技術提供了無限遐想的空間。

參考資料

1. Technology Review, February 2003
2. J. Vac. Sci. Technol. B 15(6), Nov/Dec 1997
3. J. Vac. Sci. Technol. B 16(6), Nov/Dec 1998
4. <http://www.eetimes.com/sys/news/OEG20030225S0037>
5. http://www.militho.com/tech_articles/new_articles/5037_123_Final.pdf
6. <http://augustus.scs.uiuc.edu/nuzzogroup/group/will/webpage.ppt>
7. Stephen Y. Chou, Chris Keimel, Jian Gu, "Ultrafast and direct imprint of nanostructures in silicon," Nature, Vol. 417, pp.835-837, 2002
8. Nanotechnology and MEMS: Commercializing Ultra-Small Objects—Market, Opportunities and Technologies, Published by Takeda Pacific, May 2002

9. US patent 6518168
10. Han Cao, et al., "Fabrication of 10 nm enclosed nanofluidic channels," Applied Physics Letters, Vol. 81, No.1
11. 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，Vol.245，2003年8月