

微奈米結構模具與轉印技術

Micro/nanostructure Template and Imprint Technology

林宏彝¹、謝岷宜²、張天立³、謝志璋⁴、周大鑫¹、蔡禎輝⁵、吳東權⁶

工研院機械所(MSL/ITRI) ¹副組長、²副研究員、³研究員、⁴工程師、⁵組長、⁶所長

由於半導體、光電、通訊、記錄媒體、太陽能與顯示器零組件持續地積體化、微小化、高密度化和複合化，其特徵尺寸與製程需求也逐漸地從微米、次微米、深次微米，而走向奈米領域，面對產業奈米化的發展趨勢，符合微奈米元件大量生產所需之奈米製造技術，將是未來產業整體競爭力的決勝關鍵點，國內外各知名研究單位也爭相投入奈米轉印技術的研發。本文詳述工研院機械所於奈米領域之發展現況、特色與成果，以及在綠能產業的發展規劃。

Since the product trends in semiconductor, opt-electronics, communication, storage medium, solar energy and LCD industries are inevitably growing towards integration, miniaturization, high density and composite. The related feature sizes in those novel devices are becoming smaller and smaller, from micron, sub-micron to the nanometer level. To meet the demand for nanotechnology, the key issues and competence are to realize micro/nanodevices in large area with low cost and mass production capability. Therefore, worldwide research organizations dedicate themselves to the imprint study. In this article, the status, characteristics and achievements of nanoimprint in MSL/ITRI are introduced thoroughly and technology outlook in green energy is depicted.

關鍵字/Key Words

微奈米結構模具(micro/nanostructure template)、奈米轉印(nanoimprint)、捲對捲(roll to roll)、能量束加工(energy beam machining)

一、前言

以高分子為材質利用奈米轉印(nanoimprint)技術所製造的微奈米結構，具有設計簡便、製造時程短、加工成本低等優點，用於製作光學元件、光電零組件和生物醫學檢測元件，有很大的應用潛力。舉例來說，以微奈米結構製作生醫相關元件，如抗沾黏表面應用^(1~3)、利用SPR (surface plasmon resonance)原理的生醫檢測晶片^(4,5)等已受到廣泛的注意與研究，並已有雛型品進入驗證階段，而大面積微奈米結構成形技術，正是微奈米高分子元件製程的關鍵核心技術。

為了滿足上述微奈米結構的發展趨勢與應用領域，工研院機械所設計與製作微奈米結構模具(template)，並運用熱壓(hot embossing)或紫外線硬化(UV curing)成形，以轉印出奈米表面圖案(pattern)，並配合成形機制的模擬分析與開發模具抗沾黏處理，以及成形材料的調質分析，以期能大幅降低奈米表面圖案成形時的缺陷，以及提升成形結構的精度與穩定性，而達到建立完整微奈米結構成形模具與成形技術及相關應用開發的目的。

因此，本文將針對此類微奈米結構成形模具、製程與相關材料、成形結構的抗沾黏性做系統性的簡介與探討，以開發未來應用於光電元件和生物醫學元件的關鍵創新模具技術，如：以能量束(E-beam、laser和UV interference等)加工微奈米結構或改變材料表面能的方式，界定微奈米結構的圖案，再加以蒸鍍抗沾黏奈米薄膜(如氟基系列分子)，利用表面能會改變沉積速率的原理，成長出具有段差(step)的奈米結構，由於此奈米結構本身即為抗沾黏

奈米薄膜，因此可作為具有自組裝抗沾黏特性(self-assembly anti-stick)的奈米結構模具。此外，由於微奈米結構光學元件具有許多優異的光學特性，如導光、擴散、集光與偏極化等，在LCD、光電、太陽能與生醫產業的應用非常廣泛，並且隨著產品持續朝輕量化與薄型化發展，必須將微奈米結構功能複合化，因此在光學設計上，微奈米結構朝向非週期性、不同特徵尺寸複合化與二維立體結構發展。而在設計佈局上，儘量利用有限的表面積，如單片基材雙面結構或單面多層結構發展，雙面結構光學薄膜的連續成形技術(R2R)與線上微結構檢測技術，也是量產不可或缺的關鍵技術。

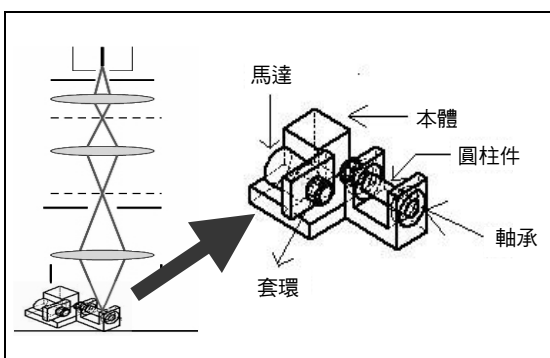
二、電子束滾筒加工系統

運用商業化之電子束直寫設備，開發曲面電子束曝寫技術，在真空腔內設置數位控制第三軸，與電子束直寫設備系統整合(圖一)，開發抑制電子在基材表面二次反射之中介吸收層，提高電子束曝寫精度。此先進曲面連續式電子束微影技術，包括：滾筒奈米厚度光阻旋塗、連續曝光與定位以及顯影，其克服之問題與解決方案分別說明如下。

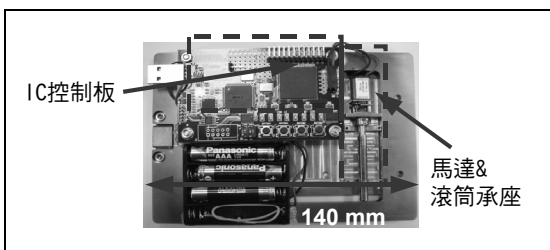
- (1)電子束直寫設備第三軸系統整合，在電子束曝寫機 (Crestec, Japan)真空腔內加裝迷你精密定位控制第三軸(size<6×5×3cm³, run-out<0.5μm)(圖二)，並且製作超精密鏡面鈦合金薄膜滾筒(圖三)，以減少滾筒光阻旋塗時光阻缺陷(流紋、凹陷等)與其衍生之電子束曝寫缺陷，如繞射缺陷及背向散射問題；
- (2)開發浸潤旋塗式(dipping & spinning pull-out)

奈米薄膜光阻塗佈技術(如圖四)，將次微米厚度之電子束微影用光阻，均勻塗佈至迷你滾筒模具表面；

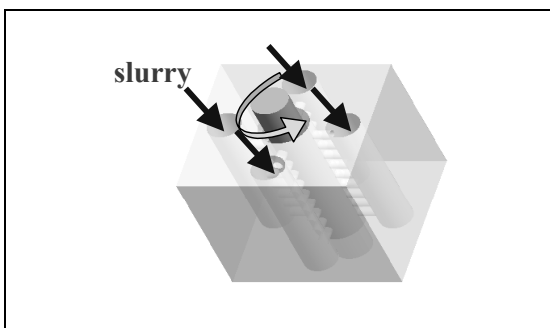
- (3)運用模擬軟體(如PROXY)進行曲面基材在靜止與運動狀態下鄰近效應(proximity)之模擬分析，以掌握曝光劑量與維持曝光結構之精度。



▲圖一 電子束滾筒加工系統示意圖



▲圖二 真空腔滾筒定位模組

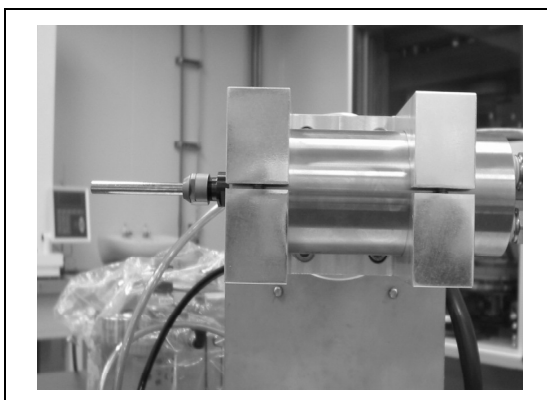


▲圖三 迷你滾筒超微細浮動拋光示意圖

三、超快雷射滾筒加工系統

本實驗室已建置具有微奈米結構直寫與雙光子成形雙重功能的飛秒雷射(femtosecond laser)滾筒加工系統(圖五)，飛秒雷射加工具有屬於冷加工之離子化加工機制，適合多數高分子、金屬與陶瓷材料，材料選擇性非常廣泛，同時透過聚焦光學系統之控制，可進行材料內部加工，以製作內嵌式微奈米結構。進行滾筒模具功能測試實驗時，是以雙光子飛秒雷射機制與控制超短脈衝雷射(10^{-15})能量直接加工於光阻材料，成形微奈米圖案結構。再者，為了改善加工後之表面粗糙度，再輔以pulse train model為基礎，對材料表面進行調質，此飛秒雷射脈衝序列(pulse train)加工原理，已證明可精確控制被加工材料之表面粗糙度。

此外，飛秒雷射雙光子成形(two-photon polymerization)可用於製作複雜之微結構，用以克服傳統超精密加工在製作數微米級以下微結構時之瓶頸(如刀具磨耗、微結構變形與刮痕等)，目前本實驗室已建立完整之飛秒雷射光學系統(圖六)與加工平台，並藉由理論計算



▲圖四 迷你滾筒浸潤旋塗機構

出精確之加工區域(圖七)，並且已完成pitch 0.8~4 μm 的非對稱三角形微結構陣列(圖八、圖九)。

四、雙面滾印成形系統

另一方面，在成形的研究過程中，由本實驗室已建立的轉印成形理論模式⁽⁶⁾中可瞭解，在整個成形破壞模式的機制中，模具與成形材料的沾黏是一個主要問題，包括模具與成形材料的介面黏著(interface bonding)和側壁黏著(side-wall adhesion)，其中又以側壁黏著較嚴重。面對此問題，除了根本解決模具材料與成

形材料間的沾黏性之外，首先要解決的是降低模具表面的粗糙度，因此使用電化學蝕刻技術與乾蝕刻技術，用以調整模具表面的性狀(surface integrity)以滿足轉印製程的需求。

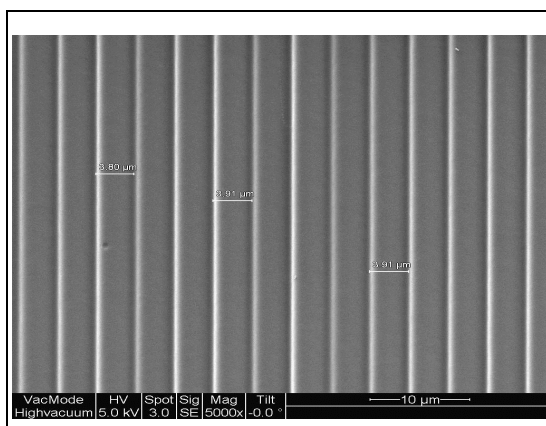
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = (\rho_0 - \rho) \sigma_2 N^2$$

- $\rho = \rho(r, z, t)$ is polymerized the particle density of radicals
- ρ_0 is the primary initiator particle density
- $\sigma_2 = \sigma_2^a \eta$ is the effective two-photon cross section for the generation of radicals
- $N = N(r, z, t)$ is the photon flux

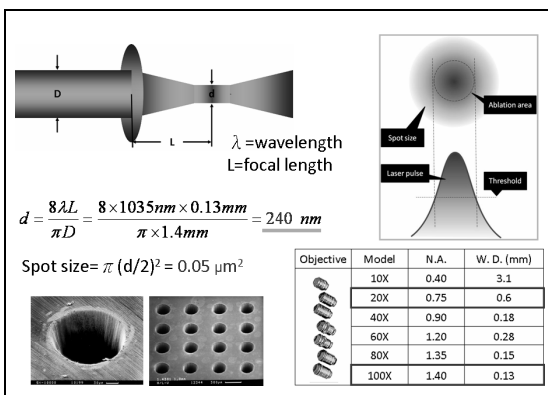
▲圖七 飛秒雷射雙光子成形區域的計算準則



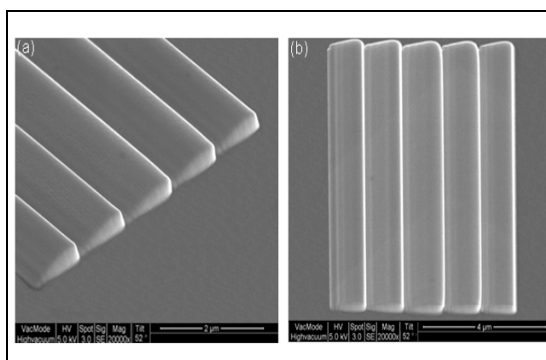
▲圖五 飛秒雷射滾筒加工系統(彩圖請見目錄)



▲圖八 非對稱三角形微結構陣列(pitch 4 μm)

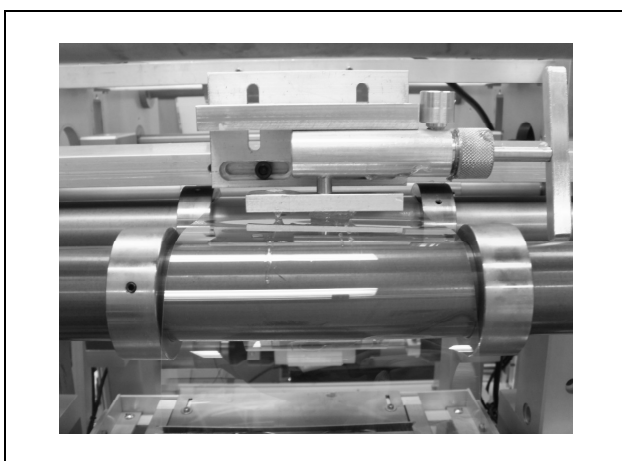


▲圖六 飛秒雷射光學系統與聚焦鏡之選用

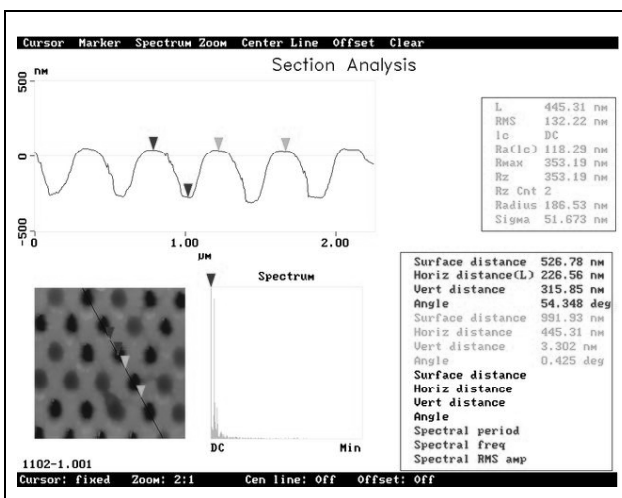


▲圖九 非對稱三角形微結構陣列(pitch 0.8 μm)

由許多相關研究可發現⁽⁷⁾，材料在奈米尺度下的性質(如光學、機械性質)與塊材(bulk)有顯著不同，因此奈米薄膜的機械性質分析、量測與奈米結構材料成形模式的建立，是奈米結構成形製程的關鍵，本實驗室以目前建立的奈米薄膜分析技術(bulge test)為基礎，研究高分子材料奈米薄膜(free standing)的機械性質，並將量測值代入理論模式中，以分析預測奈米結構成形後之幾何特性與機械穩定性。



▲圖十 工研院機械所自行開發之雙面滾印系統(彩圖請見目錄)



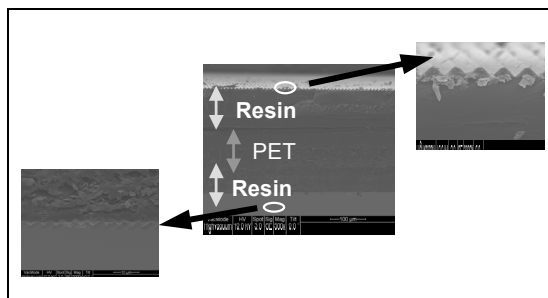
▲圖十一 滾印成形之奈米結構(CD 200nm, pitch 400nm)

此外，不同感光度之光阻劑在奈米壓印製程扮演關鍵之角色。光阻劑(如使用紫外光和電子束敏感的SU8光阻)的成分，主要由低黏度高分子聚合物形成；在奈米壓印(NIL)製程條件下，高分子流體的流動行為取決於高分子的分子量，並且會受施加壓力和溫度、速率的影響。在玻璃轉化溫度附近，高分子聚合物黏度的變異會達到好幾個數量級(order)。因而，可壓印的高分子聚合物黏彈性、模仁(stamp)設計和製程參數，決定了高分子聚合物殘餘層的厚度及重要成形特徵尺寸(critical dimension)。

再者，奈米結構高分子材料放置於大氣中或與有機物溶液接觸，如生醫試劑，大氣中和試劑中的水份或其它物質會經由擴散而進入材料內，此擴散現象會導致高分子材料表面親和性與機械性質改變，如化學應力的改變，極端的化學應力(如在瞬間表面濃度下)不僅會影響高分子材料表面特性，同時也會形成孔洞、微裂等缺陷，此部份也是成形研究的重點項目之一。

工研院機械所自行開發之雙面滾印系統(圖十)，用於雙面結構滾印製程之開發，目前採用紫外線硬化機制，透過精密之漸變式微出膠孔陣列設計，以及大傾角包覆式滾印機構設計，克服奈米結構滾印製程中成形膠充填率不足的瓶頸，目前本實驗室之奈米結構轉寫率可以達到98%以上(圖十一、圖十二)。

在滾筒模具表面抗沾黏處理技術部份，已成功開發出線上氟基分子層大氣電漿蒸鍍技術，可以在滾印製程中即時提供模具表面處理，以達成滾印製程之最佳化狀態。目前測試結果其耐用度大於100次轉印製程，已可滿足滾印製程線上即時表面處理的需求。



▲圖十二 滾印成形之雙面結構膜片(pitch~2μm)

五、相關應用與後續發展

工研院機械所滾印製程技術已成功應用於LCD光學膜片製程，如增亮膜片、複合膜片等，並且已移轉至廠商生產，運用微結構分光原理之雙面結構濾光膜片，也正與領導廠商合作研發中。展望未來軟性產品的發展趨勢^(8~14)，如軟性電子、軟性顯示器和軟性太陽能電池等，微奈米滾印製程技術大顯身手的時代來臨。

六、結論

綜合上述工研院機械所微奈米模具與轉印技術之現況與成果以及後續規劃，茲歸納重點如下，以期拋磚引玉與各界共襄盛舉。

- (1)已建立完整之R2R製程與設備技術及服務能量，包括微/奈米滾筒模具技術、微/奈米滾印成形技術、線上量測技術等。
- (2)微/奈米R2R滾製技術與應用，因具有大面積、低成本與薄型化之競爭優勢，世界各國競相投入，已成為次世代綠能產業(太陽能、照明)用微奈米功能性結構製造技術之主流。
- (3)機械所在既有基礎上，透過國際合作與先期投入，佈局軟性顯示、軟性太陽能與照明產業之關鍵R2R製程與設備技術，以期建立先導之關鍵地位。

參考文獻

1. Autumn, K., Liang, Y.A., Hsieh, S.T., Zesch, W., Chan, W.P., Kenny, T.W., Fearing, R. and Full, R.J. (2000) Adhesive force of a single gecko foot-hair. *Nature* 405: 681 - 685.
2. M. Sitti and R. S. Fearing, *IEEE-Nano 2002* (2002 Aug. 26-28), 137-140.
3. J. Klein, *Nature* 405 (2000), 745-747.
4. Bo, Liedberg, Claes Nylander and Ingemar Lundstrom (1995) Biosensing with surface plasmon resonance-how it all started, *Biosensors & Bioelectronics* 10, i-ix.
5. Jiri, Homola, Sinclair S. Yee, Gunter Gauglitz (1999), Surface plasmon resonance sensors: review, *Sensors and Actuators B* 54, 3-15.
6. Hsueh, C.H., Lee, S., Lin, H.Y., (2004), Analyses of mechanical failure in nanoimprint processes, *Journal of American Ceramic Society*.
7. Wang, J., Shi, F.G., Nieh, T.G., Zhao, B., Brongo, M.R., Qu, S., and Rosenmayer, T., 2000, " Thickness Dependence of Elastic Modulus and Hardness of On-wafer Low-k Ultrathin, " *Polytetrafluoroethylene Films, Scripta Materialia*, 42, pp. 687-694.
8. Alkai, M. M., Blaikie, R.J., and McNab, S.J., (2001), *Microelectronic engineering* 57-58: 367-373.
9. M. Niggemann, B. Blasi et al., *Proceedings of SPIE*, Vol. 4438, 2001, p.108-114.
10. T. Kololuoma, M. Tuomikoski, T. Makela, J. Heilmann, T. Haring, J. Kallioinen, J. Hagberg, I. Kettunen, and H. Kopola, *Proceedings of SPIE*, Vol.5363, 2004, p.77-85.
11. M.T. Gale, *Optics & Photonics News*, August 2003, p.24-29.
12. K. Jain, M. Klosner, M. Zemel, and S. Raghunandan, *Proceeding of the IEEE*, Vol.93, No. 8, 2005, p.1500-1510.
13. N. Bowden, S. Brittain, A.G. Evans, J.W. Hutchinson, and G.M. Whitesides, *Nature*, 393, 1998, pp.146-149.
14. M. Beck, M. Graczyk, I. Maximov, E.-L. Sarwe, T.G.I. Ling, M. Keil, and L. Montelius, *Microelectronic Engineering*, v.61-62, 2002, p.441-448.