

奈米壓印微影技術之機會與挑戰

粘金重
工研院系統與航太技術發展中心
航機技術組 工程師

摘要

奈米技術的進展，使得能夠在不同材料上，以奈米甚或以原子尺度之準確度製成各種奈米結構的需求日益殷切。而各式各樣的奈米製作技術也因此相繼的被積極探討與開發，奈米壓印微影技術因其只要使用單次之微影步驟，即可在大面積的晶圓基板上，以單一模具重複進行相同奈米圖樣轉移與奈米結構之製作，而被視為是在已公開可用以製作各種奈米尺度極大型集成系統(ULSI systems) 技術中，具有低成本、高產出率的潛在優勢，於未來有亮麗前景的一種技術。其應用的範圍相當廣泛，包括奈米電子、光學元件、高密度儲存裝置、奈米電磁裝置、生物裝置、傳感器及奈米機電元件等之製作。本文將對奈米壓印微影技術的發展現狀及其所面臨的各項挑戰進行探討。

關鍵詞

奈米壓印微影(Nanoimprint Lithography)；印模(Stamp)；圖樣(Pattern)；聚合物(Polymer)；晶圓(Wafer)

前言

在以奈米電子技術和生物技術為代表的新科技浪潮中，奈米微結構的製作技術正經歷著日新月異的發展。更小的尺寸就意味著更好、更易於攜帶、低功耗以及低成本。自從1958年

光學微影技術(Photolithography Technology)誕生後，該技術已經成為微結構製作的關鍵技術，並且隨著光學微影相關技術的發展，晶片(Chip)的集成度平均每18個月增加一倍。但是這種發展不是無止境的，事實上因為光學微影技術中的光繞射效應，光學

微影技術很難突破100nm尺度，而且光學微影技術本質上也只能在平面上應用，且受到所需設備非常昂貴的限制^[1,2]。

為了進一步發展奈米微細加工技術，各國的研究團體作了大量的嘗試。在20世紀90年代末，一些具革命性的奈米圖樣複製技術被陸續的發展出來，包括軟光學微影(Soft Lithography)、浸筆微影(Dip-pen Lithography)、掃描探針技術(Scanning Probe-based Techniques)，以及奈米壓印微影(Nanoimprint Lithography)等。相對於傳統的光學微影技術，這些新的奈米圖樣複製技術更加靈活，沒有光繞射帶來的解析度限制，較佳的解析度可小於10nm；更具吸引力的是能製作複雜的三維結構，並且能在曲面上應用^[3]。

在這些新的奈米圖樣複製技術中，因為奈米壓印微影技術只要使用單次微影步驟，即可用印模(Stamp)在大面積的晶圓基板(Wafer Substrate)上，重複進行相同奈米圖樣轉移與奈米結構之製作；同時具有低成本與高產出率之優勢，以及可製作奈米機電元件、光學元件、高密度儲存裝置、奈米電磁裝置、生物裝置及感測器等多種奈米裝置，應用範圍廣泛，而被視為是較具亮麗前景的一種技術。

基於以上的背景，本文將集中於奈米壓印微影技術的探討。首先將對奈米壓印微影技術做一簡要的介紹；

接著討論與該技術解析度有關的印模及壓印材料的相關議題；最後列述奈米壓印微影技術的應用實例，以及成為標準奈米製作技術將面臨的一些挑戰，還有對奈米壓印微影技術未來前景的看法。

奈米壓印微影原理

溯自1995年與1996年，由目前任職於美國普林斯頓大學電機系的周郁教授所屬研究團隊所發表兩篇研究論文，揭開奈米壓印微影技術研究之序幕^[4,5]。奈米壓印微影不像傳統的微影方法，它本身不使用任何具能量的能束。因此，奈米壓印微影的解析度並不會受波在阻劑中繞射、散射、干涉，以及來自基板的回向散射之效應所限制。更進一步地，奈米壓印微影基本上與使用自組裝形成單層有機分子膜的模印技術是不一樣的。奈米壓印微影屬於一物理的製程，而不屬於化學的製程，其方法和用於生產光碟片(Compact Disk; CD)的射出成型法有幾分類似^[5,6]。

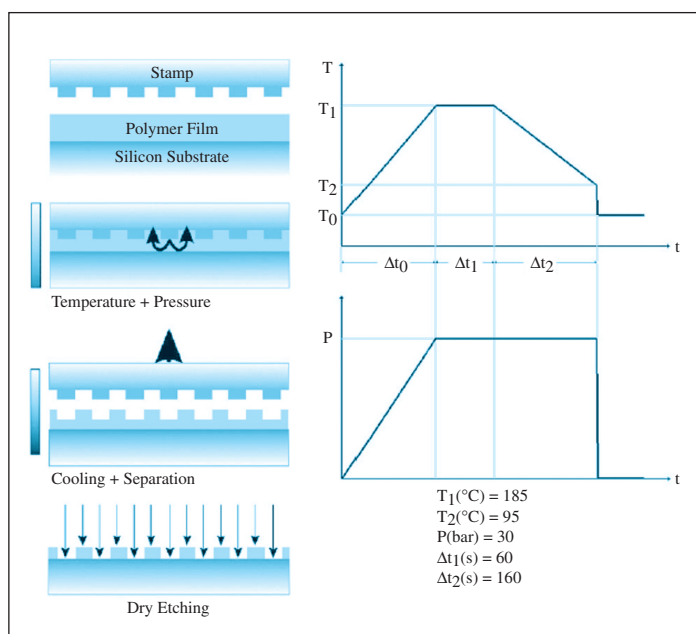
奈米壓印要能順利的進行，需要有三樣基本單元：(1)具有奈米尺度圖樣的印模。這樣的印模通常是以光學微影或電子束微影，再加上乾蝕刻製程製作而成；(2)用於壓印的聚合物(Polymer)材料與固態基板。通常這聚合物具有適當玻璃轉移溫度(Glass Transition Temperature; T_g)與分子量，且聚合物事先旋塗於固態基板上；(3)

具有可適當控制溫度、壓力及控制印模與基板間平行度的壓印設備^[7,8]。

奈米壓印程序如下：(1)首先將印模與旋塗聚合物的基板放置於兩相互平行的機台，同時加熱機台到高於聚合物玻璃轉移溫度的壓印溫度（約在 T_g 以上90至100°C），並且要維持一定時間（約2分鐘），以達到熱平衡的狀態；(2)將印模與基板移置到物理性的接觸狀態，並開始施加壓力（約在50至100bar），也同時開始冷卻程序（冷卻的時間約達15分鐘）；(3)當印模與基板低於玻璃轉移溫度時（ T_g 以下約10°C），將壓力釋放，並開始進行印模與基板之分離作業。**圖一**為奈米壓印微影製程的概要圖，以及一特有的溫度與壓力循環^[7,8]。

奈米壓印微影技術已有多項關鍵的成就及具潛力的應用。一些具代表性者，依其發展的時間順序，可整理略述如下^[8]：(1) 1995年與1996年周郁教授等人發表有關奈米壓印微影技術的報告；(2) 1997年奈米壓印微影可在PMMA上製作6nm以下的圖樣；(3) 1998年利用奈米壓印微影製作出聚合物的光學裝置；(4) 1999年有對準準確度1 μ m之商品化設備展、周郁等人以600psi壓力的奈米壓印微影製程，製作出金屬－半導體－金屬的光偵測器，以及Wang等人製成具190nm週期之寬頻波導金屬偏振器；(5) 2000年時奈米壓印微影可在直徑150mm的晶圓上進行壓印、以覆晶機展示串列式製程之

Step-and-Stamp壓印微影技術達商品化、開發出特定用於奈米壓印微影的聚合物（mr-I-8000與mr-I-9000），以及可應用奈米壓印微影複製低成本印模；(6) 2001年Makela等人展示奈米壓印傳導聚合物的電傳導性不會被破壞，以及Studer等人利用奈米壓印微影製作出第一個微流體裝置；(7) 2002年開發出適於奈米壓印微影，及對電子束微影與紫外光微影同時具靈敏性的新阻劑，以及可用於處理具小於100nm圖樣之印模的抗黏附技術；(8) 2003年成功地以光學顯微鏡，進行原位式之奈米壓印微影的品質控制方法，製出二維光子晶體，以及Obducat及Electrovision公司已可提供自動化的奈米壓印微影設備。



▲圖一 奈米壓印微影製程概要圖及溫度與壓力循環^[8]

印模的設計與製作

印模的設計，本質上是與要被壓印的聚合物相關。在奈米壓印微影的製程條件下，聚合物之流動狀況係依被壓印的聚合物分子量，以及所施加壓力與溫度的速率而定。在玻璃轉移溫度附近，聚合物黏滯性在大小上之變異會超過數個數量級。因此，聚合物的黏彈性質、聚合物殘餘層的厚度，均屬於印模設計時所需列為考量因素。除此之外，製程中印模與基板必須保持平行的需求，也一定要列入考量，因為這是在整體樣品上獲得均一殘餘層厚度與壓印圖樣的基本條件；同樣地，熱梯度也要以使用適當的加熱與冷卻元件來加以避免^[8]。

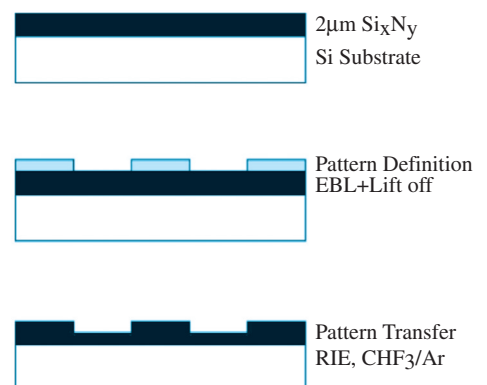
奈米壓印微影的最終解析度是依照印模的最小圖樣尺寸而定。對高解析度印模而言，一般均以電子束微影與乾蝕刻方式來製作模具；而對淺型印模，則以金屬舉離法(Metal Lift Off)製作。印模所選用的材料為矽或二氧化矽，有時這些材料還經過電鍍處理。圖二所示為一印模製作流程的代表例子^[9]。

聚合物的一些重要性質

要對奈米壓印微影製程有良好控制，則對聚合物的一些機械性質要有所瞭解。聚合物黏滯行為(Viscous Behavior)與彈性行為(Elastic Behavior)的組合，並非是單純兩種行為的疊

加，而是新生一種名為滯彈性(Aneelasticity)的新現象。從實驗觀察可以很明顯的發現，雖然聚合物變形中的一部份是可逆的，但這一部份是需要一些時間才可以建立的。為說明聚合物變形的不同成因，以下將就參考文獻^[10-13]所提有關壓印聚合物對外力作用之反應情形，進行進一步討論與整理。

聚合物的立即變形，係相對應於它的彈性反應。這種彈性的變形，當負載卸除後，聚合物將會完全回復其原來的形狀。第二種變形成因，係系統相對應於外來應力的黏滯反應。這種黏滯行為是不可逆的，且它對於整體變形的貢獻可由恢復曲線(Recovery Curve)決定。最後，還有一種阻滯變形(Retarded Deformation)，它是需要一些時間去建立形狀，並且在負載卸除後一段時間，才能完全回復其原來的形狀。阻滯變形的發生說明了黏彈性並非單純黏滯行為與彈性行為的疊加。



▲圖二 印模製作流程^[9]

阻滯變形常被描述為是一種滯彈性行為，並且是與巨分子的彈性有關。一些聚合物同時具有黏滯、彈性及滯彈的性質，並且這種行為一般是被描述為黏彈性。這三種成因對整體變形之相對權重係依聚合物的型式與溫度而定，其中尤以溫度特別重要。由以上討論可清楚的看出，對阻滯變形的瞭解是壓印製程獲得良好控制的關鍵，因為在奈米壓印中，只希望得到有那些非可逆的變形。

關於非結晶性聚合物(Amorphous Polymers)的機械行為，有兩重點必須考量：(1)強烈依溫度而定的鏈服貼性的各項變化(The Conformational Changes of the Chain)；(2)大型、糾結的暫時性高分子鏈網之形成。下面將進一步說明聚合物機械行為的這種溫度相依性，但聚合物對外力的反應，極度依存於與溫度相依的各不同運動的時間規模。

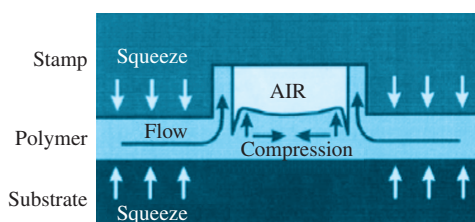
在低溫時，鏈服貼性的各項變化是非常遲緩的，在時間規模上要數小時至數年才會發生。這種反應最大的成因係來自於巨型分子內及巨型分子間的原子距離的拉長，以及一理想彈性體相對應於外力之反應。此非結晶性聚合物所展現出的是真正硬脆玻璃材料的行為。此一區域即所謂的玻璃區(Glassy Region)。

在接近玻璃轉移溫度處，將發生時間規模上可察覺的變化，即由鏈服貼性各項變化所導致鏈段短範圍的各

種運動。當溫度再增加，與這些運動相關的鏈服貼性變化之能障將交錯得更頻繁，局部運動也將變得更快。然而，在實驗的時間規模內，溫度不足以高到可以允許整體鏈的運動。因此，一暫時性高分子鏈網必須被列入考量。在施加外力下，由兩糾結點間所固定之鏈段，將由於鏈服貼性變化而被延展開來。要形成此延展現象是需要一些時間，而且這整體的變形也將展現其在阻滯變形中之影響。此區域被稱為暫態區(Transition Region)。

當溫度再繼續增加，接續在暫態區之後是橡膠彈性區(Rubber-elastic Region)。雖然此時整體鏈仍然被糾結的暫時性高分子鏈網所固定，但因為溫度已相當高，因此在相當短的時間內即發生鏈段的局部運動。此時對聚合物一施加外力時，則快速的鏈服貼性變化將使固定在兩糾結點間之鏈段延展開來，並且將可看到相對應的大變形。

最後，將溫度再繼續升高，則會到達所謂的終端流體區(Region of Terminal Flow)。此時，整體鏈運動是在可接受的短時間內發生，並且聚合物的流動是藉由分子鏈的滑動所產



◀ 圖三 圖樣轉移時聚合物材料流體行為^[1]

生。此區是奈米壓印製程所特別感興趣的區域，因為在實驗的時間規模下，此時聚合物主要為不可逆的流體，而這也是如圖三所示進行圖樣轉移時，所希望的壓印材料的行為。在高溫下融化的聚合物，除非在施加之外力其變化的時間間隔比分子鏈滑過糾結點間所需時間還短狀況下，不然所表現出的會是一種黏滯性的流體。

對奈米壓印而言，即便在終端流體區，仍應將使聚合物回復原形的恢復力作用列入考量。因為這些恢復力會作用在印模上，並且於印模自聚合物分離的過程中可能引起類似沾黏的行為。另一需要被列入考量的重點是分子量的相依度。因為玻璃轉移主要與鏈服貼性變化的局部運動有關；而如預期，玻璃轉移溫度與分子量並無極強的相關性；另一方面，每一分子鏈的糾結數目是依於樣品的分子量，因此可以預期到，在一給定的溫度下，低分子量的聚合物比高分子量的聚合物更容易流動。對一具有高分子量的聚合物而言，將會有一更廣的橡膠彈性平原區。

奈米壓印微影的應用

奈米壓印微影在光學有很大的應用潛力，其中一明顯應用例子，就是在次毫米領域內複製被動光學裝置的週期性圖樣，這包括適合於 $1.5\mu\text{m}$ 通訊波長範圍的聚合物的製作。金屬光柵、次毫米電極、聚合物光柵是一些

已實現的結構，而這其中有部份已由位於美國紐澤西州的Nano Opto公司所商品化。

奈米壓印微影在光學領域的應用並不限於被動結構。奈米壓印微影也可如同電子束微影一樣，用於製作光罩圖樣，配合蝕刻方式移除基板材料，將光罩圖樣轉移到光學主動層上，是非常有吸引力的一應用領域。另外，對有機光電子裝置與感測器而言，奈米壓印微影是一種自然的製作方式，也是一有潛力的應用領域。

除此之外，尚有其它的應用，包括奈米磁學、資料儲存、分子電子學、微流體、生物電子學，以及奈米壓印微影與其它技術相組合之應用，均具有相當大的應用潛力^[8]。

奈米壓印的一些關鍵性挑戰

奈米壓印微影尚屬萌芽期，要使其成為商業化製造技術，仍需要很多的研究。根據參考文獻^[8,14]所述，幾項較關鍵的議題如下。

一、多層元件製作能力 (Multilevel Capability)

奈米壓印微影所受到最主要的批評在製作多層元件能力的議題上。要克服這一問題，第一道步驟就是要發展一套平面內的對準方式(In-plan Alignment Approach)。這種對準方式，

其對準的目標準確度要比10nm佳，至少要在VLSI製作應用之要求範圍以內。一般而言，印模之功能就等同於傳統光學投影式微影的光罩。目前使用商業化的步進機，如Step-and-stamp的製程，所能獲得的極致準確度接近於 $1\mu\text{m}$ 。在第一次的趨近對準，其準確度係依印模尺寸、設備的熱與機械穩定性、聚合物，以及所選用印模與基板材料而定。光學對準技術之準確度的極致也是接近於 $1\mu\text{m}$ 。壓電驅動的技術可以有較佳的解析度（小於100nm），但也只在印模為數毫米時為真。依估算，在考量設備的熱效應、彎曲效應及其各項規格下，壓電驅動方式在50mm範圍內所能達到的對準準確度接近於30nm。

二、產出率(Throughput)

奈米壓印微影的另一關鍵點就是產出率的問題。產出率主要受成本控制，並要能與微電子產業每小時能產至80片晶圓的標竿值比較。雖然現在奈米壓印微影尚缺如同傳統微影製程之產出率的工作定義，但一粗略的估算值應該將壓印、對準、分離印模、清潔印模、更換印模，以及印模在壓印數次之後需再噴塗抗沾黏劑之時間一併列入計算，目前這些時間加總約需10至15分鐘。當在討論奈米製作技術時有一數字是非常值得使用的，那就是所謂的“曝光率(Exposure

Rate)”，對奈米壓印而言，在包括加熱與冷卻循環的20分鐘內，於150mm的晶圓上壓印10nm的圖樣時，曝光率約為 $0.152\text{cm}^2/\text{s}$ 。可使產出率提升的因子包括以下數項：

(1)大尺寸印模(Large Stamp Size)

印模尺寸決定了每次壓印的面積。理想上，標準的生產設備將有一尺寸相容的印模。大尺寸印模一些潛在的缺點，包括晶圓的平行度問題將提升壓印中的熱梯度，這在一般適當設計之壓印機具中均會被解決的一項問題。最近已有在6吋的晶圓上壓印類似於光碟片(CD)的生產設置。在這6吋的印模上有一些代表性區域，這些區域上有尺寸小至50nm的圖像，相鄰的圖像間隔數百奈米。有一項在研究解決這大面積印模議題及其它因子的技術，就是Step-and-flash壓印微影。此項技術已用2吋的印模測試過，並已在進行8吋晶圓測試機器的開發。

(2)高圖樣密集度印模(Stamps with High Feature Density)

依所應用的狀況而定，在高圖樣密集度印模各項限制中的一項，就是被移置聚合物的流動情形。直到目前為止，有關於印模上正負圖樣之精準設計準則仍在開發中。

(3)印模沾黏(Sticking)

理想地，在壓印製程中應避免於印模噴塗抗沾黏層。現在有很多研究工作是在進行聚合物的研究及定義其製程窗，這些研究將使應用抗沾黏層

變成多餘的事。在這裡，壓印溫度的選擇、聚合物的黏彈性(Viscoelasticity)，以及聚合物與基板材料及聚合物與印模之間的界面能量，均是印模沾黏的關鍵因子。

(4) 固化(Curing)

假如聚合物需要固化，則降低固化時間是非常重要的事。當然，除非固化是與其他可以對固化時間有所補償之奈米製作技術相結合而發生，或為了增加製程之彈性，要不然不論固化是藉由溫度或紫外光照射方式而完成，最終目標則是希望能夠移除固化的步驟。此處之彈性是因為使用具有不同壓印與固化行為的雙層或三層聚合物所導致的結果。

(5) 壓印溫度與壓力(Printing Temperature and Pressure)

在談及壓印時間問題時，溫度與壓力兩參數要儘可能的低。最近對壓印所使用聚合物的研究成果，已產生兩種新的聚合物，這些聚合物可在市面上購得。這兩種新的聚合物為mr-I-8000及mr-I-9000，它們的玻璃轉移溫度分別為107°C及63°C。目前對這些聚合物的相關知識仍然不足，並且由於針對小於20nm圖樣的中程機械回復性也尚無系統性的研究，因此也無法提供一固定的參數窗。而因為施加壓力的時間只有一分鐘左右，並不算長，所以壓力的問題與溫度問題比較起來較不重要。對聚合物的機械回復性而言，較顯著的應可說是壓力增加

率。

(6) 印模的壽命(Stamp Lifetime)

這一議題目前尚未探討，主要是因為受限於大部份的測試都是在實驗室環境下，以非自動化的方式進行。而在使用覆晶機(Flip-chip Bonder)，並以人工方式控制，已有可達36次實驗的報導案例。有一獲得研究者注意的層面，便是應用壓印方式複製印模的可能性。這種方式在最近的研究發現，在其聚合物先驅物狀態下使用熱固性聚合物，接著進行熱交聯，則可成功的複製具有400nm圖樣的印模。

三、各項標準(Standards)

一些其它會對所有壓印技術造成影響的面向，便是有效性(Validation)與標準(Standards)。有效性(或品質控制議題)即當針對一好的壓印進行判斷時，其計數的公差需要有一致性的協議。各項標準有相當高程度是依一些設計規則而定，並且目前尚難以期望會有一些明確的標準被訂定。

四、臨界尺寸(Critical Dimensions)

臨界尺寸的問題(依製作之需求會小於50nm)，可以變為奈米壓印微影的瓶頸。一些使用電子束敏感阻抗對奈米壓印微影的研究顯示，在具有高密度圖樣中，好的臨界尺寸控制將可得到75nm的圖樣。影響臨界尺寸控制

的因子，包括聚合物的玻璃轉移溫度及聚合物的長期黏彈性質。這種臨界尺寸的設計，必須將在時間上會產生影響的聚合物收縮，及會影響壓印圖樣最終尺寸的熱方面的相關製程（如移除殘餘層）列入考慮。

結語

近年來在奈米壓印微影已有相當多的研究與進展，但為了實現奈米壓印微影技術的多項潛在應用，未來必須在自動化與180mm以上尺寸晶圓之對準準確度小於數10nm的議題上，以及對非常薄聚合物黏彈性質的掌握，投入更多的研究；而為了在標準與臨界尺寸的控制有所進展，則需要經由印模圖樣的適當設計才能達到。

奈米壓印微影在實際應用上，雖然面對部份奈米電子時，必須具有多層對準製作能量之要求，但對一些較簡單的應用，包括磁陣列、生物感測器、被動光學元件等而言，則沒有多層對準的強烈需求。另外，藉由使用可適於壓印，以及對紫外光與電子束敏感的多層聚合物，奈米壓印微影將可製作三維的圖樣及三維的微系統與奈米系統。

整體而言，奈米壓印微影具低成本與高產出率之潛力，可用於製造100奈米以下圖樣，是一項頗具前景的技術。當奈米技術繼續發展，可易於取得或近似之奈米製作技術需求將愈形

增加，屆時奈米壓印微影也將明顯成為很多公、私研究機構與生產公司的一項選擇。

參考文獻

1. Alfred Kwok-Kit Wong, Resolution Enhancement Techniques in Optical Lithography, SPIE PRESS, 2001.
2. Larry F. Thompson, C. Grant Willson, Murrae J. Bowden, Introduction to Microlithography, American Chemical Society, Washington, 1994.
3. George M. Whitesides, J. Christopher Love, The art of building small, Scientific American, September 2001, 39-47.
4. Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, and Preston J. Renstrom, Appl. Phys. 67 (1995) 3114.
5. Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, and Preston J. Renstrom, Nanoimprint lithography, J. Vac. Sci. Technol. B 14(6), Nov/Dec 1996.
6. H. C. Scheer, H. Schulz, Problems of the nanoimprinting technique for nanometer scale pattern definition, J. Vac. Sci. Technol. B 16(6), Nov/Dec 1998.
7. Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, Wei Zhang, Lingjie Guo, and Lei Zhuang, Sub-10 nm imprint lithography and applications, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 15, No. 6, Nov/Dec 1997.
8. C.M. Sotomayor Torres, S. Zankovych, J. Seekamp, A.P. Kam, C. Clavijo Cedeno, T. Hoffmann, J. Ahopelto, F. Reuther, K. Pfeiffer, G. Bleidiessel, G. Gruetzner, M.V. Maximov, B. Heidari, Nanoimprint lithography: an alternative nanofabrication approach, Materials Science and Engineering C 23 (2003) 23-31.
9. M.M. Alkaisy, R.J. Blaikie, S.J. McNab, Low temperature nanoimprint lithography using silicon nitride molds, Microelectronic Engineering 57-58 (2001) 367-373.
10. Frank Gottschalch, Thomas Hoffmann, Clivia M. Sotomayor Torres, Hubert Schulz, Hella-Christin Scheer, Polymer issues in nanoimprinting technique, Solid-State Electronics 43 (1999) 1079-1083.
11. L.J. Heyderman, H. Schiff, C. David, J. Gobrecht, T. Schweizer, Flow behaviour of thin polymer films used for hot embossing lithography, Microelectronic Engineering 54 (2000) 229-245.
12. Hongwei Li, Wilhelm T. S. Huck, Polymers in nanotechnology, 6 (2002) 3-8 Current Opinion in Solid State and Materials Science.
13. Hongwei Li, Wilhelm T. S. Huck, Polymers in nanotechnology, 6 (2002) 3-8 Current Opinion in Solid State and Materials Science.
14. S Zankovych, T Hoffmann, J Seekamp, J-U Bruch and C M Sotomayor Torres, Nanoimprint lithography: challenges and prospects, Nanotechnology 12 (2001) 91-95.