



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105359254 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201480036290. 3

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

(22) 申请日 2014. 06. 18

11398

代理人 魏启学

(30) 优先权数据

2013-133541 2013. 06. 26 JP

2014-121911 2014. 06. 12 JP

(51) Int. Cl.

H01L 21/027(2006. 01)

B29C 59/02(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 12. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/066753 2014. 06. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/208571 EN 2014. 12. 31

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子 3 丁目 30 番
2 号

(72) 发明人 伊藤俊树 吉田贵志 佐藤仁至

川崎阳司 饭村晶子 山下敬司

上野武彦

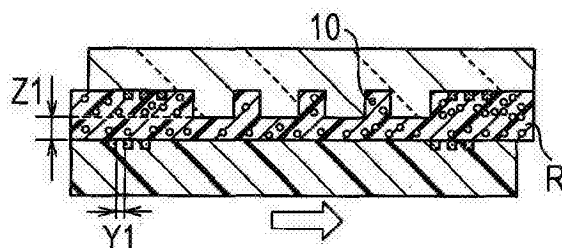
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

压印方法和设备

(57) 摘要

一种压印方法,其包括:将光固化性组合物布置在工件基板上(布置);在冷凝性气体环境中使所述光固化性组合物和模具彼此接触(接触);对准所述模具和所述工件基板(对准);用光照射所述光固化性组合物以获得光固化了的组合物(照射);以及使所述光固化了的组合物和所述模具在照射后彼此分离(脱模)。在所述对准期间所述光固化性组合物的膜厚度比脱模后的所述光固化了的组合物的膜厚度厚 20% 或更多。



1. 一种压印方法,其包括:

将光固化性组合物布置在工件基板上;

在冷凝性气体环境中使所述光固化性组合物和模具彼此接触;

对准所述模具和所述工件基板;

用光照射所述光固化性组合物以获得光固化了的组合物;以及

在照射后,使所述光固化了的组合物和所述模具彼此分离,

所述冷凝性气体为如下气体:该气体在所述接触期间发生的温度条件和在所述光固化性组合物渗入所述工件基板和所述模具之间的间隙或渗入所述模具的凹部内时产生的压力条件下冷凝;

在所述对准期间所述光固化性组合物的膜厚度比脱模后的所述光固化了的组合物的膜厚度厚 20%或更多。

2. 根据权利要求 1 所述的压印方法,其中,脱模后所述光固化了的组合物的膜厚度为 20nm 或更小。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的压印方法,其中,脱模后所述光固化了的组合物的膜厚度为 10nm 或更小。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的压印方法,其中,所述压印方法还包括在接触前将所述冷凝性气体溶解在所述光固化性组合物中。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的压印方法,其中,所述光固化性组合物和所述模具在所述冷凝性气体和非冷凝性气体的混合气体环境中彼此接触。

6. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的压印方法,其中,所述冷凝性气体为五氟丙烷、三氯氟甲烷和五氟乙基甲基醚中的任意一者。

7. 根据权利要求 6 所述的压印方法,其中,所述冷凝性气体为 1, 1, 1, 3, 3- 五氟丙烷。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的压印方法,其中,所述光固化性组合物通过喷墨、浸涂和旋涂中的任意一种布置于所述工件基板。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的压印方法,其中,所述光固化性组合物为丙烯酸类树脂。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的压印方法,其中,所述模具和所述工件基板在 1.0 秒内对准。

11. 一种压印设备,该压印设备包括:气体导入器,其构造为导入冷凝性气体;以及对准器,其用于模具和工件基板,

所述压印设备具有能够将所述模具和所述工件基板之间的间隙控制为 20nm 或更小的机构。

12. 根据权利要求 11 所述的压印设备,其中,所述压印设备在所述压印设备的将要暴露于所述冷凝性气体的表面还包括保护层,所述保护层构造为保护所述压印设备的部件。

压印方法和设备

技术领域

[0001] 本发明涉及压印光刻法(imprint lithography)和使气体在压印层周围流动的压印方法。

背景技术

[0002] 压印是已知的用于制造电子器件(诸如半导体 IC 器件和液晶显示器件等)的光刻技术。在压印方法中,在诸如晶圆或玻璃板等的工件基板上的光固化性组合物和微细图案模具彼此接触,光固化性组合物在与模具接触的过程中固化,使得图案将会被转印至工件基板。

[0003] 压印设备一般通过晶片间对准(die-by-die alignment)来使模具和工件基板对准。晶片间对准是如下对准模式:设置在工件基板上限定出的单独的目标区域(shot region)中的对准标记被光学地检测并且用于校正模具和工件基板相对于彼此的位置偏移。

[0004] 专利文献 1 记载了如下技术:在压印温度和压力下冷凝的气体环境下执行包括将模具上的形状转印至抗蚀件(resist)的压印,使得即使在大气压下也能够完成精确的压印。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1:日本特许第 3700001 号

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献 1:Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 51, 2012, 06FJ05

[0010] 压印方法可以包括使工件基板上的光固化性组合物的膜厚度最小化,使得目标区域之间的平面内变化能够减小并且能够以提高的精度(分辨率)转印图案。

[0011] 但是,专利文献 1 中记载的方法要求大的力,以在基板上的光固化性组合物的膜厚度小、特别是 20nm 或更小时,使光固化性组合物和模具在接触后在剪切方向上相对彼此远离地移动。

[0012] 在晶片间对准期间施加的大剪切应力引起在模具和工件基板中的大应变(strain),使得难以精确地对准模具和基板并且增加在对准上花费的时间。

发明内容

[0013] 本发明的一方面提供如下压印方法:包括将冷凝性气体溶解在光固化性组合物中,以使对准期间的光固化性组合物的膜厚度比最终制造的光固化性组合物的膜厚度厚 20%或更多,使得能够减小光固化性组合物和模具接触后在剪切方向上使光固化性组合物相对于模具移位需要的力。

[0014] 因此,本发明的一方面提供一种压印方法,其包括:将光固化性组合物布置在工件基板上(布置);在冷凝性气体环境中使所述光固化性组合物和模具彼此接触(接触);对

准所述模具和所述工件基板（对准）；用光照射所述光固化性组合物以获得光固化了的组合物（照射）；以及在照射后，使所述光固化了的组合物和所述模具彼此分离（脱模）。所述冷凝性气体为如下气体：该气体在所述接触期间发生的温度条件和在所述光固化性组合物渗入所述工件基板和所述模具之间的间隙或渗入所述模具的凹部内时产生的压力条件下冷凝。在所述对准期间所述光固化性组合物的膜厚度比脱模后的所述光固化了的组合物的膜厚度厚 20% 或更多。

[0015] 从以下参照附图对示例性实施方式的说明，本发明的其他特征将变得明显。

附图说明

[0016] 图 1 是根据本发明的一方面的压印方法的流程图。

[0017] 图 2 是根据本发明的一方面的压印设备的示意图。

[0018] 图 3A 至图 3L 是根据本发明的一方面的制造工序的截面示意图，该制造工序包括模具和工件基板的对准精度；以及出于比较的目的而提供的截面图，这些截面图包括在没有冷凝性气体的情况下模具和工件基板的对准精度。

[0019] 图 4 表示在作为本发明的实施例的压印方法中获得的实验结果和在比较例中获得的实验结果，示出了在模具和工件基板对准期间的剪切力。

具体实施方式

[0020] 本发明的实施方式是包括对准、即在冷凝性气体环境下使工件基板和模具对准的压印方法。对准跟随接触、即跟随使得光固化性组合物和模具彼此接触的接触，并且在对准期间光固化性组合物的膜厚度比脱模后光固化了的组合物的膜厚度厚 20% 或更多。

[0021] 在对准期间光固化性组合物的厚的膜厚度的可能原因包括但不限于冷凝性气体的溶解。例如，非专利文献 1 提到了冷凝性气体溶解在光固化性组合物中。

[0022] 根据本发明的实施方式的压印方法可以包括接触前的溶解、即将冷凝性气体溶解在光固化性组合物中。溶解可以包括对冷凝性气体能够容易地溶解在光固化性组合物中的温度条件和压力条件的调节。溶解还可以是简单地等待直到冷凝性气体已经溶解。

[0023] 溶解是用于帮助冷凝性气体溶解在光固化性组合物中的操作。省略该操作并不意味着冷凝性气体不溶解。

[0024] 以下参照附图说明本发明的特定实施方式。在图中，相同的附图标记表示相同的元件，并省略其重复说明。

[0025] 在本发明的实施方式中，在等于或高于冷凝性气体的沸点的温度下，优选地在 20℃ 至 25℃ 下，更优选地在 $23 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 下执行所有操作。

[0026] 根据本发明的实施方式的压印方法能够例如在图 2 示出的压印设备中使用。根据本实施方式的压印设备具有：气体导入器，其构造为导入冷凝性气体；对准器，其用于模具和工件基板；以及甚至在模具和工件基板之间的间隙为 20nm 或更小时都能够控制模具和工件基板之间的间隙的机构。

[0027] 图 2 是根据本实施方式的压印设备的截面示意图。在图 2 中，与模具 M 上的图案垂直的方向为 Z 轴，与 Z 轴正交的两个轴为 X 轴和 Y 轴。典型地，Z 轴与竖直方向平行。

[0028] 在图 2 中，工件基板 W 位于能够相对于模具 M 移动的基板台 6。基板台 6 具有吸引

机构（未示出），基板台能够通过吸引机构吸引和保持工件基板 W。

[0029] 基板台 6 的移动形式能够是如下形式：基板台 6 能够在 XY 平面内移动或基板台 6 还能够在 Z 轴方向上移动。

[0030] 压印设备 1 具有涂布器 5，涂布器 5 将光固化性组合物 R 涂布于工件基板 W，使得设备能够将光固化性组合物涂布于工件基板（步骤 1）。能够用于涂布光固化性组合物的技术的示例包括但不限于喷墨、浸涂（dip coating）、气刀涂布、帘式涂布、线棒涂布（wire-bar coating）、凹版涂布（gravure coating）、挤出涂布（extrusion coating）、旋涂和狭缝扫描（slit scanning）。特别地，优选喷墨。

[0031] 能够通过工件基板相对于涂布器的移动或涂布器相对于工件基板的移动来涂布光固化性组合物。

[0032] 根据本实施方式的压印设备具有用于供给冷凝性气体的气体供给器 4。能够在模具和光固化性组合物接触之前在压印期间的任何操作中供给冷凝性气体。例如，可以在步骤 1 后供给冷凝性气体（步骤 2）。

[0033] 工件基板 W 上的光固化性组合物 R 和微细图案模具 M 对准（步骤 3）。通过使用模具侧的对准标记 AMM 和工件基板 W 上的工件侧的对准标记 AMW 来进行该对准操作。

[0034] 对准包括在利用对准照相机 3 观察基板台 6 时操作基板台 6。能够通过基板台的移动、模具的移动或两者的移动完成对准。

[0035] 在对准后，执行接触，即、使得模具 M 和光固化性组合物 R 彼此接触（步骤 4）。该接触对模具和光固化性组合物施加压力，使模具和光固化性组合物从它们在前面的操作中所处的位置移位。

[0036] 通过使用 AMM 和 AMW 的对准来校正在接触后发生的该移位（步骤 5）。

[0037] 然后，在光固化性组合物 R 与模具接触时利用来自光源 2 的光照射光固化性组合物 R，这使得光固化性组合物固化为与模具对应的形状，获得光固化了的组合物（步骤 6）。通过此照射操作，将图案转印于工件基板 W。

[0038] 用于固化光固化性组合物的光能够是例如紫外光。能够使用的光的波长不限于此。

[0039] 在照射后，模具与光固化性组合物分离（步骤 7）。此脱模操作可以以能够减小脱模力的方式完成，即、能够减小使模具移开需要的力。

[0040] 在接触对准后的光固化性组合物的膜厚度能够比脱模后光固化了的组合物的膜厚度厚。更具体地，在接触对准后的光固化性组合物的膜厚度能够比脱模后光固化了的组合物的膜厚度厚 20% 或更多。

[0041] 模具在模具的背面（图案侧的相反侧）的中央部具有腔 7（气室），在腔 7 处模具比周边部分薄，使得用光固化性组合物填充模具所需的时间能够缩短并且能够减小脱模力。保持模具的模具保持件 8 具有软部件（在保持着模具的一侧），使得能够跟随工件基板的倾斜。

[0042] 根据本发明的实施方式的压印方法可以包括使工件基板 W 上的光固化性组合物 R 的膜厚度最小化，使得目标区域之间的平面内变化能够减小并且能够以提高了的精度（分辨率）转印图案。

[0043] 根据本实施方式的压印设备能够用于例如制造诸如半导体 IC 器件和液晶显示器

件等的电子器件。

[0044] 能够用作工件基板 W 的材料的示例包括硅晶圆和玻璃板。光源 2 发射的光能够透过模具 M 并且模具 M 能够通过例如石英、硅、树脂或这些材料的组合形成。

[0045] 根据本实施方式的模具 M 具有凸部, 凸部的表面具有微细凹凸的图案 (图案部)。

[0046] 本实施方式中的冷凝性气体涉及如下气体: 在压印设备中在常温常压条件下以气态存在, 并且在暴露于模具和光固化性组合物接触期间光固化性组合物利用毛细作用力渗入基板和模具之间的间隙或模具的凹部内时发生的温度和压力条件下冷凝。

[0047] 换言之, 冷凝性气体是如下气体: 在接触期间发生的温度条件和光固化性组合物渗入工件基板和模具之间的间隙或在模具中产生的凹部内时冷凝性气体受到的压力条件下冷凝的气体。

[0048] 在本发明的本实施方式和其它实施方式中, 冷凝性气体被限定为沸点为 -10°C 至 23°C 或在 23°C 时的蒸气压为 0.1MPa 至 0.4MPa 的气体。特别地, 沸点为 10°C 至 23°C 的冷凝性气体比落入以上范围的其它气体更好。

[0049] 在 23°C 时的蒸气压为 0.1MPa 至 0.4MPa 的气体在暴露于如下的毛细压力时容易冷凝为不留气泡的液体: 在光固化性组合物 R 渗入基板 W 和模具 M 之间的间隙或在模具 M 中产生的凹部内时发生该毛细压力。

[0050] 在常温下超过 0.4MPa 的蒸气压使得气泡消减效果不充分。在常温下低于 0.1MPa 的蒸气压由于必须降压而使得设备复杂化。

[0051] 冷凝性气体的示例包括氯氟烃 (CFC)、氟碳化合物 (FC)、氢氯氟烃 (HCFC)、氢氟烃 (HFC) 和氢氟醚 (HFE)。

[0052] 具体地, 优选室温 (23°C) 下的蒸汽压为 0.14MPa 并且沸点为 15°C 的 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷 ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、HFC-245fa)、室温 (23°C) 下的蒸汽压为 0.1056MPa 并且沸点为 24°C 的三氯氟甲烷 (沸点: 24°C) 和五氟乙基甲基醚 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、HFE-245mc)。

[0053] 这些冷凝性气体能够单独使用, 也能够使用两种或更多种冷凝性气体的组合。也能够使用具有诸如空气、氮、二氧化碳、氦和氩等的非冷凝性气体的混合物。特别优选的非冷凝性气体的示例是氦。当使用混合气体时, 在冷凝性气体和非冷凝性气体的混合气体环境下执行对准。

[0054] 在低于冷凝性气体的蒸汽压的压力或者高于冷凝性气体的沸点的温度下, 将预定量的这种冷凝性气体以气态供给至工件基板上的光固化性组合物附近。

[0055] HFC 和 HFE 的反应性低并且不太可能影响其它材料。冷凝性气体从位于执行压印的场所附近的气体供给器 4 供给并与光固化性组合物 R 接触。

[0056] 一些种类的冷凝性气体可能具有诸如加速在设备中使用的材料的腐蚀等的不利影响。因此, 压印设备能够在其将要暴露于冷凝性气体的表面上具有用于其部件的保护层。

[0057] 以下参照图 3A 至图 3L 说明使用本发明的实施方式的情况和不使用本发明的实施方式的情况的比较。

[0058] 图 3A 至图 3F 是示出根据本发明的使用包含冷凝性气体的气体的实施方式的压印方法的图。图 3G 至图 3L 是示出用于与本发明的实施方式比较的压印方法的图。在该方法中, 使用不含冷凝性气体的气体。

[0059] 图 3A 和图 3G 示出将光固化性组合物 R 涂布于工件基板 W。更具体地, 图 2 中的基

板台 6 移动并且出现在光固化性组合物涂布器 5 的下方,涂布器 5 用于将光固化性组合物 R 涂布于工件基板 W。本实施方式中使用的光固化性组合物 R 是在暴露于光时聚合的丙烯酸类树脂。

[0060] 图 3B 示出供给含冷凝性气体的气体 9,图 3H 示出供给不含冷凝性气体的气体 13。含冷凝性气体的气体为冷凝的气体,而不含冷凝性气体的气体为不冷凝的气体。各气体均从气体供给器供给。

[0061] 本实施方式中使用的冷凝性气体为 1,1,1,3,3-五氟丙烷。已知 1,1,1,3,3-五氟丙烷能够溶解在包含作为主要成分的丙烯酸单体的光固化性组合物中,并且溶解度为大约 40 体积% (非专利文献 1)。

[0062] 1,1,1,3,3-五氟丙烷为 20℃ 下的蒸气压为 123kPa 并且沸点为 15℃ 的冷凝性气体。在接触和冲压期间,在光固化性组合物渗入工件基板和模具之间的间隙或模具中的凹部时发生的毛细作用力使此组合物的气体冷凝为液体。

[0063] 图 3C 和图 3I 示出了对准,即使用模具侧的对准标记 AMM 和工件侧的对准标记 AMW 使模具和工件基板对准。模具和光固化性组合物在对准后彼此接触。

[0064] 图 3C 中的包含溶解在其中的冷凝性气体的光固化性组合物的膜厚度比图 3I 中的光固化性组合物的膜厚度厚 40%。

[0065] 如图 3C 所示,在接触和冲压期间施加的力使模具 M 和工件基板 W 变形,使得它们相对于彼此水平地在剪切方向上移位距离 Y1。

[0066] 然后,如图 1 中的步骤 5 那样操作基板台 6。以减小图 3C 中示出的移位量 Y1 的方式操作基板台 6 和工件基板 W。

[0067] 图 3D 和图 3J 示出了照射,即用光 11 照射光固化性组合物 R 以获得光固化了的材料 12。光源 2 用于利用光 11 照射光固化性组合物 R 直到其固化。此处光固化性组合物的固化了的形式被称为光固化了的材料。

[0068] 图 3E 和图 3K 示出脱模,即、使模具 M 和光固化了的材料 12 彼此分离。

[0069] 图 3F 和图 3L 示出脱模后的状态。

[0070] 如图 3F 所示,冷凝性气体 10 挥发,作为体积收缩的结果,使得冷凝性气体 10 和光固化性组合物的混合物的膜变薄。图 3F 中的光固化性组合物的膜厚度几乎与图 3I 中的光固化性组合物的膜厚度相等。因此,图 3C 中的光固化性组合物的膜厚度比图 3F 中的光固化性组合物的膜厚度厚 40%或更多。

[0071] 在光固化性组合物 R 的厚度薄、特别是 10nm 或更薄时,随着模具 M 和工件基板 W 之间的光固化性组合物 R 的膜厚度的减小,图 3C 和图 3I 中示出的对准需要呈指数级增大的力。这是因为光固化性组合物 R 的分子结构化而出现的。

[0072] 在图 3C 中,光固化性组合物的膜厚度的 40%的增量使得在剪切方向上的移动所需的力减小,从而缩短使移位量 Y1 为指定值或更小、例如为 15nm 或更小所需的时间。用于校正移位量 Y1 的时间长度能够为 1.0 秒或更少。

[0073] 如图 3F 和图 3L 所示,最终制造的光固化了的材料 12 的残余膜厚度值 Z4 和 Z8 相等。但是,在使用冷凝性气体的工序中的膜厚度值 Z1 至 Z3、即溶解的冷凝性气体 10 和光固化性组合物 R 的混合物的膜厚度比最终膜厚度值 Z4 和 Z8 以及在不使用冷凝性气体的工序中的膜厚度值 Z5 至 Z7 厚 40%。

[0074] 这使得为减小移位量 Y1 而移动工件基板 W 所需的力降低。

[0075] 如图 4 所示,发明人实验性地确认了如下情况:即使光固化性组合物的膜厚度小(特别是为 40nm 或更小),在冷凝性气体(HFC-245fa)环境中模具和工件基板对准时的剪切力也小于在非冷凝性气体(氮)环境中模具和工件基板对准时的剪切力。

[0076] 在图 4 中,在光固化性组合物的膜厚度为 15nm 时测量的剪切力被记为 100%。

[0077] 本发明的一方面提供如下压印方法:其中,溶解在光固化性组合物中的冷凝性气体使对准期间的光固化性组合物的膜厚度比最终制造的光固化了的组合物的膜厚度厚 20%或更多,使得模具和光固化性组合物接触后在剪切方向上彼此远离移动所需的力可以减小。

[0078] 虽然已经参照示例性实施方式说明了本发明,但是应当理解,本发明不限于所公开的示例性实施方式。权利要求书的范围应符合最宽泛的解释,以包括所有这样的变型、等同结构和功能。

[0079] 本申请要求 2013 年 6 月 26 日提交的日本专利申请 No. 2013-133541 和 2014 年 6 月 12 日提交的日本专利申请 No. 2014-121911 的优先权,所述申请的全部内容通过引用合并于此。

[0080] 附图标记说明

[0081] 1 纳米压印设备

[0082] 2 光源

[0083] 3 对准照相机

[0084] 4 气体供给器

[0085] 5 光固化性组合物涂布器

[0086] 6 基板台

[0087] 7 腔

[0088] 8 模具保持件

[0089] 9 含冷凝性气体的气体

[0090] 10 溶解的冷凝性气体

[0091] 11 光

[0092] 12 光固化了的材料

[0093] 13 不含冷凝性气体的气体

[0094] AMM 模具侧的对准标记

[0095] AMW 工件侧的对准标记

[0096] W 工件基板

[0097] M 模具

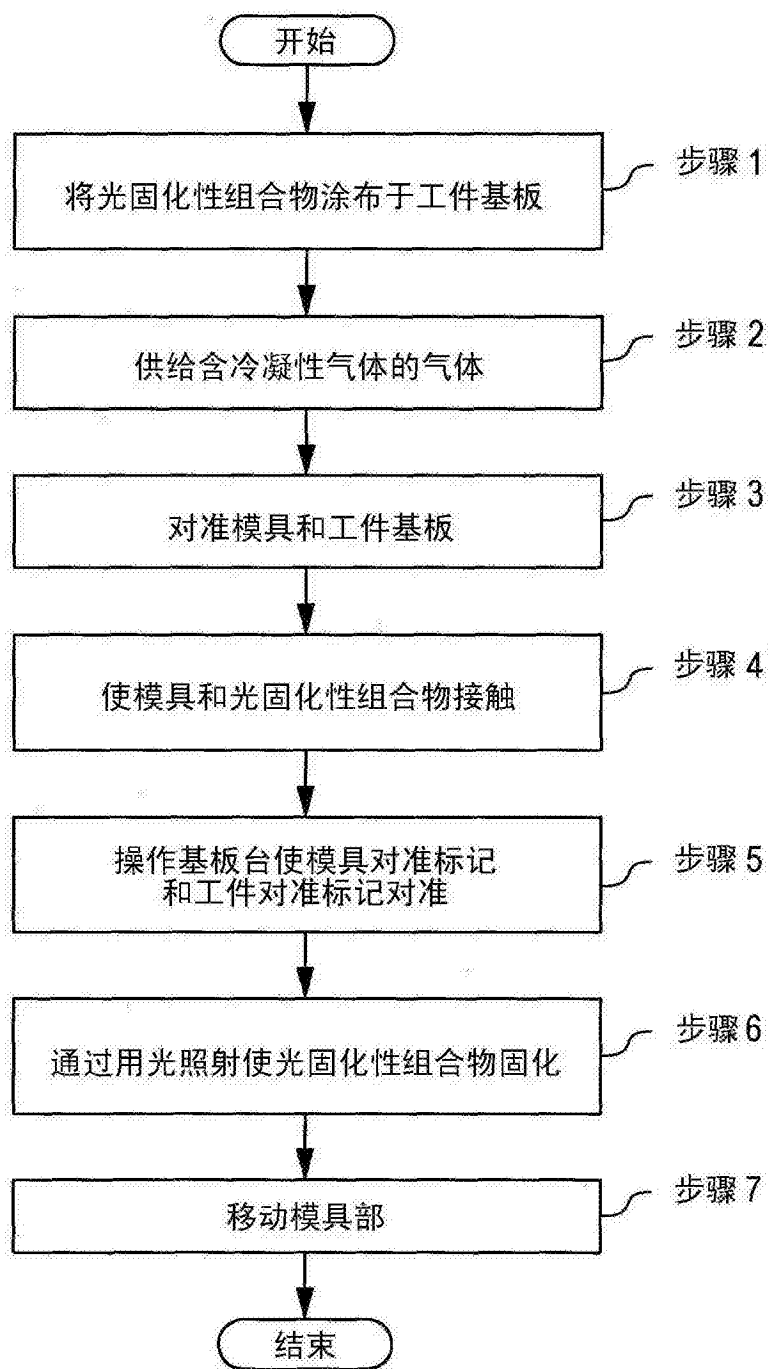


图 1

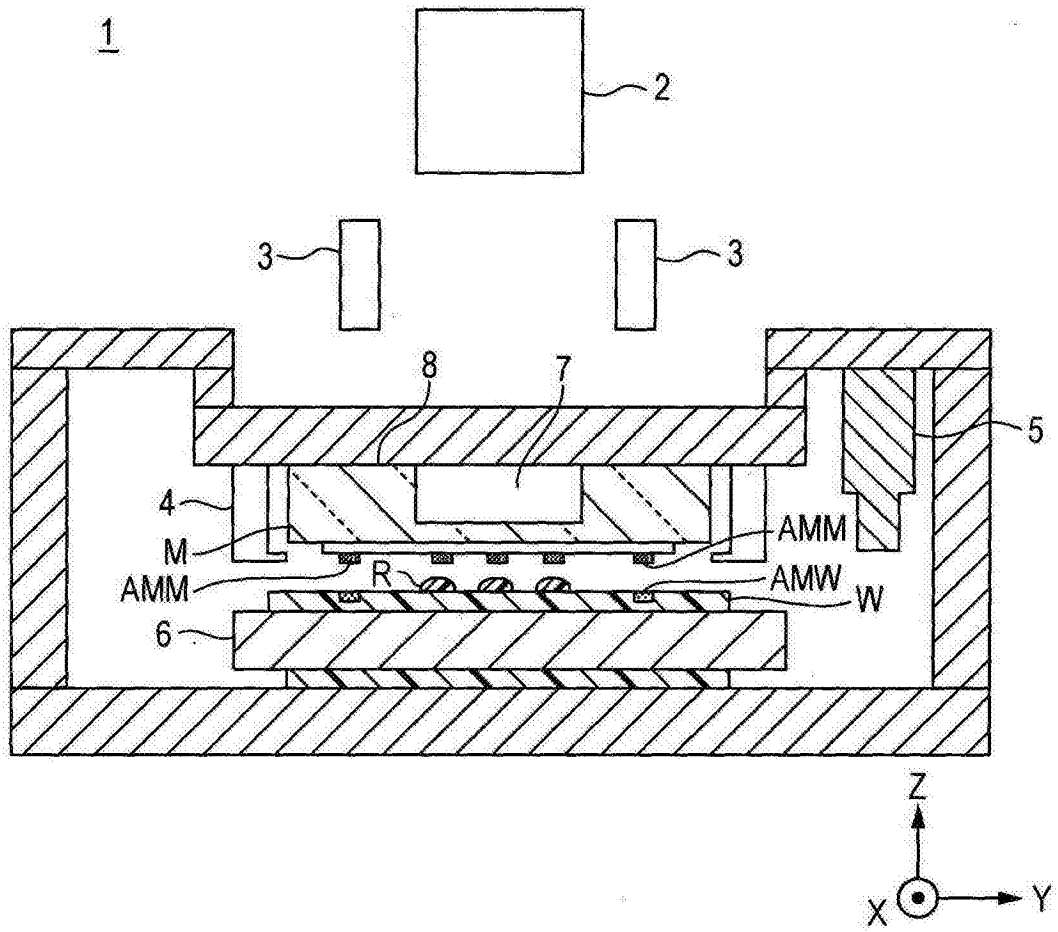


图 2

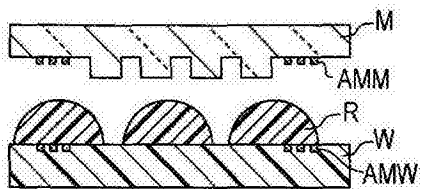


图 3A

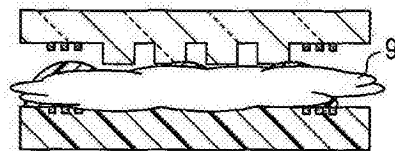


图 3B

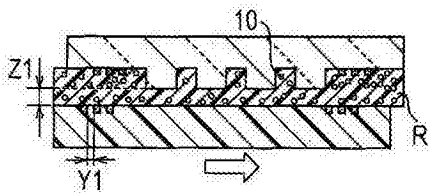


图 3C

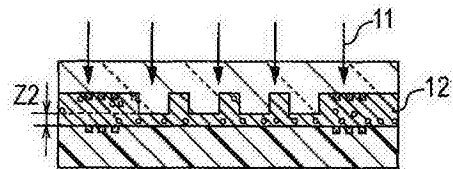


图 3D

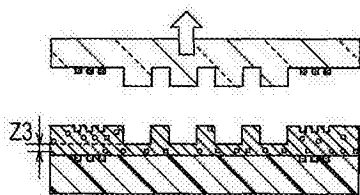


图 3E

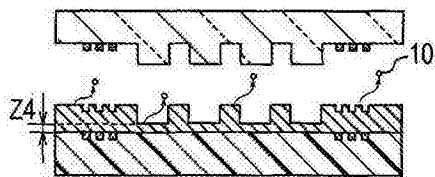


图 3F

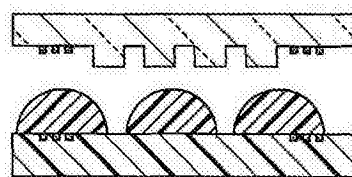


图 3G

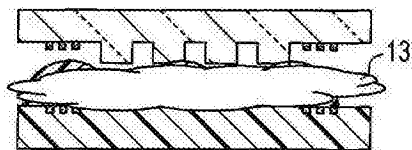


图 3H

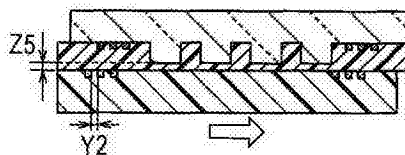


图 3I

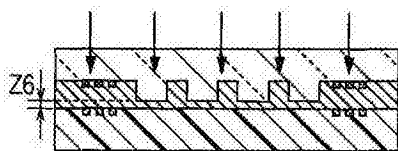


图 3J

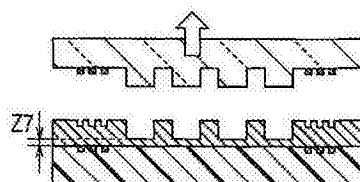


图 3K

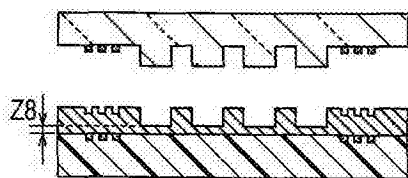


图 3L

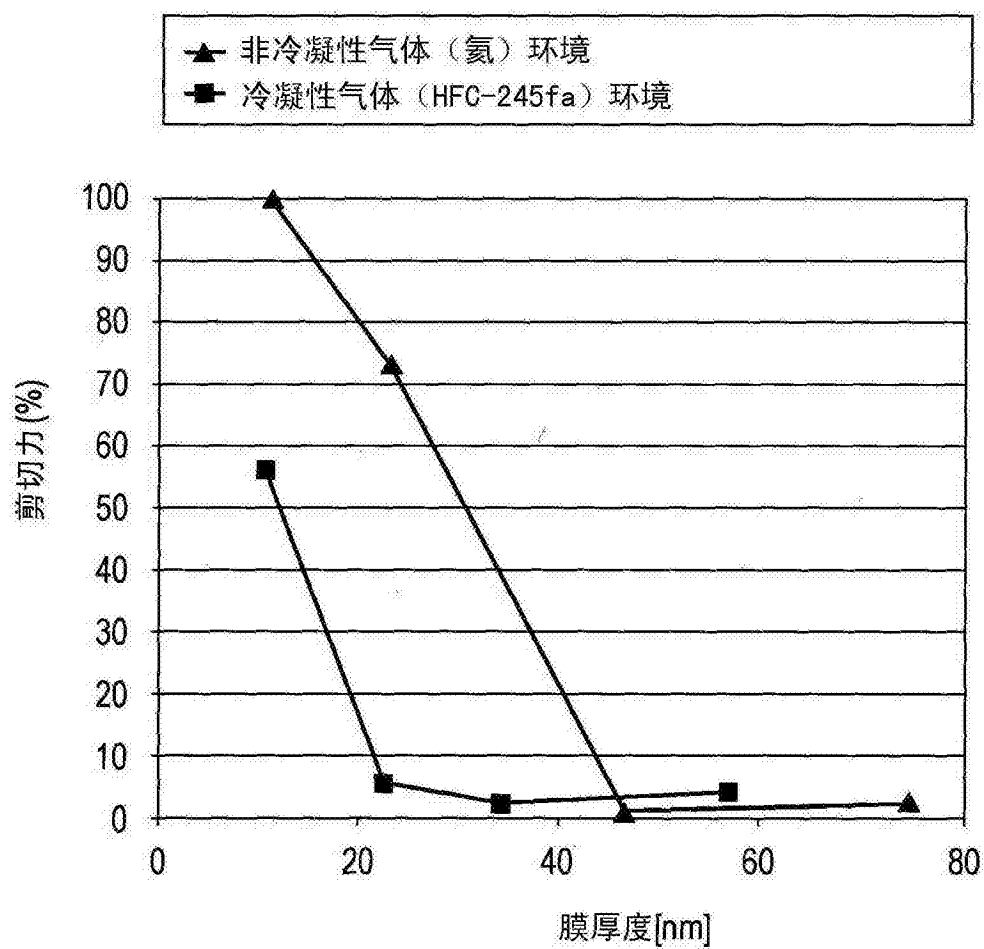


图 4