

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102591142 B

(45) 授权公告日 2013.03.27

(21) 申请号 201210049910.X

(22) 申请日 2012.02.29

(73) 专利权人 青岛理工大学

地址 266033 山东省青岛市四方区抚顺路
11 号

(72) 发明人 兰红波 丁玉成

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

代理人 张勇

(51) Int. Cl.

G03F 7/00(2006.01)

G03F 7/20(2006.01)

H01L 33/00(2010.01)

审查员 王聪

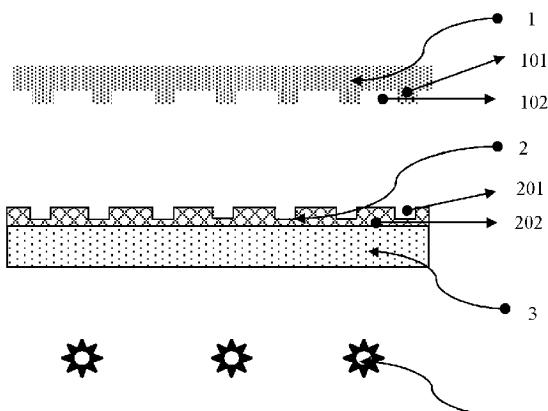
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 5 页

(54) 发明名称

用于蓝宝石衬底图形化的纳米压印装置及方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于蓝宝石衬底图形化的纳米压印装置及方法。该装置包括：纳米压印模具，紫外纳米压印用抗蚀剂，蓝宝石衬底，曝光用的紫外光光源。其中，抗蚀剂涂铺于蓝宝石衬底之上，曝光用紫外光光源置于蓝宝石衬底正下方，在纳米压印模具上设有特征型腔，从而构成模具上的特征图形。本发明利用改性氟碳树脂基硬聚合物模具具有非常低的表面能、兼具软、硬模具的优势，以及良好的机械和物理性能，并结合蓝宝石衬底对于紫外光良好的透光性能，实现 4 英寸以上大尺寸晶圆级纳米图形化蓝宝石低成本、高生产率和规模化制造。本发明也可用于其它透明衬底（如 ZnO 衬底）的图形化。



1. 一种用于蓝宝石衬底图形化的纳米压印装置,其特征是,它包括:自上而下依次为:纳米压印模具,紫外纳米压印用抗蚀剂,蓝宝石衬底,曝光用的紫外光光源,其中,抗蚀剂涂铺于蓝宝石衬底之上,在纳米压印模具上设有特征型腔,从而构成模具上的特征图形;所述纳米压印模具采用改性氟碳树脂基硬聚合物材料,它由 FEVE 氯乙烯 - 乙烯基醚 型氟碳树脂、固化剂、聚丙烯酸改性有机硅树脂按照质量比 1 :0.27 :0.07 混合而成;其制作方法采用模铸法制造工艺。

2. 如权利要求 1 所述的用于蓝宝石衬底图形化的纳米压印装置,其特征是,所述紫外光光源置于蓝宝石衬底的一侧,垂直于蓝宝石衬底的正下方。

3. 一种采用权利要求 1 所述的用于蓝宝石衬底图形化的纳米压印装置的压印方法,其特征是,所述压印过程在低压真空环境下进行,它的步骤为:

(1) 涂铺抗蚀剂;

 在蓝宝石衬底之上旋涂紫外纳米压印用的抗蚀剂;

(2) 压印过程;

 纳米压印模具与蓝宝石衬底对正后下压,抗蚀剂完全充填模具的特征型腔,并将残留层减薄至设定的留膜厚度;

(3) 固化过程;

 开启紫外光光源,紫外光透过蓝宝石,曝光,对复型后的抗蚀剂进行固化;

(4) 脱模过程;

 压印的模具与复形后的抗蚀剂分离,实现模具上特征图形到抗蚀剂图形的转移。

4. 如权利要求 3 所述的压印方法,其特征是,所述图形化蓝宝石衬底的制造方法为:

(1) 在整片蓝宝石衬底的抗蚀剂上制造出纳米特征图形;

(2) 去除残留层;

(3) 采用刻蚀工艺将抗蚀剂上的纳米特征图形转移到蓝宝石衬底上;

(4) 去除抗蚀剂;

(5) 清洗图形化后的蓝宝石衬底。

5. 如权利要求 4 所述的压印方法,其特征是,所述抗蚀剂为紫外固化型抗蚀剂,对于氟类及氯类气体的耐蚀刻性好,对 LED 使用的蓝宝石衬底的蚀刻选择比高于 0.5。

6. 如权利要求 5 所述的压印方法,其特征是,所述图形化蓝宝石衬底的图形几何形状为:棒形、半球形、柱状、圆孔形、六边形孔形、U 形、金字塔形、六边形、V 字型脊状或者光子晶体结构。

7. 如权利要求 5 所述的压印方法,其特征是,所述纳米图形化蓝宝石衬底制造方法中涉及的刻蚀工艺为湿法刻蚀、反应离子刻蚀或者等离子体刻蚀。

8. 如权利要求 5 所述的压印方法,其特征是,如果使用透明硬掩模层,所述图形化蓝宝石衬底的制备方法为:

(1) 在蓝宝石衬底之上沉积一层透明硬掩模层;

(2) 在透明硬掩模层之上的抗蚀剂上制造出纳米特征图形;

(3) 去除残留层;

(4) 采用刻蚀工艺将抗蚀剂上的图形转移到硬掩模层;

(5) 采用刻蚀工艺将硬掩模层上的纳米特征图形转移到蓝宝石衬底上;

- (6) 去除抗蚀剂和硬掩模层；
- (7) 清洗图形化后的蓝宝石衬底。

用于蓝宝石衬底图形化的纳米压印装置及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种图形化蓝宝石衬底的制造方法,尤其涉及一种基于改性氟碳树脂基硬聚合物模具的用于蓝宝石衬底图形化的纳米压印装置及方法,实现量产大尺寸晶圆级纳米图形化蓝宝石衬底,属微纳制造和光电子器件制造技术领域。

背景技术

[0002] 蓝宝石衬底是目前制造蓝光、绿光和白光等GaN基LED最主要的衬底,与其它衬底(如碳化硅、硅、GaN、ZnO等)相比,具有制造技术成熟、单片成本低、化学和温度稳定性好、机械性能好、不吸收可见光等优点,是目前LED行业使用最为广泛的衬底。但是,作为LED行业的主流衬底,蓝宝石衬底有一个重大缺陷:与GaN等外延材料存在较大的晶格失配和热应力失配,这将导致外延片产生大量的缺陷(即由于晶格匹配度低,造成界面位错密度高)。这严重影响了LED的内量子效率、LED芯片的性能和质量。例如,GaN和蓝宝石衬底材料二者的晶格常数相差达16%,这导致GaN外延层缺陷密度较大,并向有源层InGaN蔓延,缺陷密度达到 $10^9 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 数量级。这些线缺陷会吸收部分注入电流,降低了载流子的产生率,导致注入效率下降。同时,载流子在缺陷能级易发生非辐射性复合,且载流子辐射性复合生成的光能也容易被缺陷吸收,产生热能。这是蓝宝石衬底材料的固有缺陷,上述缺陷反映在实际应用中导致的一个重大技术问题就是“Droop效应”,即随着电流密度的增加,内量子转换效率不断下降。“Droop效应”一方面降低了光输出强度,另一方面增加了工作过程中产能的热能,对散热提出了更高的要求。是目前LED行业最大技术挑战问题之一,迫切需要被解决。

[0003] 图形化蓝宝石衬底(Patterned Sapphire Substrate, PSS)是在蓝宝石衬底上制作出微米级或纳米级的具有微结构特定规则的图案,使GaN等外延材料由纵向外延变为横向外延。一方面可以有效减少GaN外延材料的位错密度,提高晶体质量,从而减小有源区的非辐射复合,减小反向漏电流,提高LED的寿命;另一方面,有源区发出的光,经GaN和图形化蓝宝石衬底界面多次散射,改变了全反射光的出射角(逃逸光锥),从而增加了光从芯片内部出射的概率,提高了取光效率。综合这两方面的原因,使在PSS上生长的LED的光提取效率、输出功率比传统的LED大大提高,LED的寿命也得到了延长。因此,PSS方法使得蓝宝石衬底LED在内量子效率和出光效率上都有所提升,LED的性能和质量有了很大的改善,是针对以蓝宝石为衬底GaN基LED缺陷的有效改进方法。图形化蓝宝石衬底正在成为半导体照明的主流衬底,是实现高亮度LED的一个重要支撑技术。

[0004] 但是,目前LED产业界所提供的图形化蓝宝石衬底大多为微米级图形化蓝宝石衬底(Micro-scale Patterned Sapphire Substrate, ??PSS),例如,目前使用比较普遍的是一种形貌类似圆锥形或者半球形的图形,直径为 $3\text{--}5 \mu\text{m}$,图形周期约为 $3\text{--}6 \mu\text{m}$,高度约为 $1\text{--}3 \mu\text{m}$ 。与通常的微米级图形化衬底相比,已有的研究结果证实(Applied Physics Letters. 2010, 96, 201106; Materials Science and Engineering B. 2009, 164, 76 - 79; Journal of Crystal Growth. 2011, 322, 15-22; Phys. Status Solidi C 2010, 7,

7 - 8, 1784 - 1786), 纳米级图形化蓝宝石衬底(Nano-Patterned Sapphire Substrate, NPSS)表现出更好的性能:(1)更有效弛豫异质界面生长过程的应力,进一步降低外延层的位错密度,提高晶体的质量。已有的研究成果显示:GaN 分别在没有图形化的蓝宝石衬底(平的衬底)、??PSS 和 NPSS 上生长,其位错密度分别为: $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$; $\sim 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$; 低于 $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。(2)更高的光提取效率(Better Light Extraction),对于 ??PSS, 只有较大入射角的光束才能被反射耦合到逃逸光锥中,还有一些光无法辐射出去,经过多次反射,最终被吸收。而对于NPSS, 几乎所入射有角度的光都会被散射,而且大多数会被耦合到逃逸光锥中,辐射出去(更小特征尺寸的图形,增加了光散射的机率,或者说是再反射率)。(3)更好的凝聚效应(Better Coalescence),抑制纵向方向的线位错密度。(4)更小反向漏电流,提高 LED 寿命。此外,如果纳结构特征尺寸小于光波的波长,该层纳米结构的折射率介于蓝宝石和 GaN 之间;当纳结构的深度大于 $\lambda / 4n$,光束在边界面被反复反射和传播。因此,输出功率能够被有效的提高。所以,纳米级图形化蓝宝石衬底尤其是大尺寸 NPSS 已经成为目前提高 LED 亮度、性能和寿命最具有商业化应用前景的技术之一。

[0005] 对于传统的 PSS (??PSS),通常采用光刻和刻蚀的方法制造微米级的图形,光刻一般采用接触式或者接近式光刻设备,刻蚀采用干法刻蚀或者湿法刻蚀。但是对于 NPSS,采用现有的接触式或者接近式光刻设备无法满足纳米图形制造的要求,采用步进式投影光刻(Stepper)虽然可以实现 NPSS 制造,但是半导体行业使用的 Stepper 在 LED 行业显得过于昂贵,增加了 LED 的制造成本,而 LED 对于成本非常敏感。此外,采用电子束光刻也可以满足纳米图形制造的要求,但成本高、生产率低,难以实现大面积、规模化的制造。尽管其它诸如纳米球珠光刻、阳极氧化铝模板(AAO)、激光干涉光刻等纳米制造方法也已经尝试被应用于 NPSS 的制造,但是都在存在某方面的不足,如成本、生产率、一致性、良率和规模化制造等,无法满足 LED 行业对于低成本、高生产率、高良率的苛刻要求(LED 对于成本、一致性和良率的要求非常严格)。与采用以上纳米制造技术实现 NPSS 相比,使用纳米压印光刻制造 NPSS,是一种非常理想的解决方案。纳米压印光刻 (Nanoimprint Lithography, NIL) 是一种新的纳米结构和图形的制造方法,它具有高分辨率、超低成本(国际权威机构评估同等制作水平的 NIL 比传统光学投影光刻至少低一个数量级)和高生产率等特点,而且它最显著的优势在于大面积和复杂三维微纳结构制造的能力(尤其对于软 UV-NIL),尤其是单步整片晶圆纳米压印工艺,具有实现大尺寸晶圆级微纳图形和结构的制造能力。此外,NIL 是通过抗蚀剂的受力变形实现其图形化,不涉及各种高能束的使用,对于衬底的损伤小。目前,纳米压印已经成为纳米图形化蓝宝石衬底、光子晶体 LED 制造最理想的技术方法之一。

[0006] 与步进重复纳米压印工艺相比,采用整片晶圆纳米压印制造 NPSS 具有成本低、生产率高的显著优势,但是,现有的大尺寸整片晶圆纳米压印工艺面临以下挑战性技术难题:(1)脱模困难。随着模具和衬底的接触面积的增大,一方面包含模具微纳结构特征大大增加,另一方面模具与抗蚀剂粘附问题变得日益突出,导致需要很大的脱模力才能实现模具与晶圆的分离,大的脱模力容易损坏模具和复制的图形;另外,若脱模力过大,则可能将已固化抗蚀剂的颗粒粘附在模具表面,并且可能造成模具表面纳结构的破坏,即造成压印模具的“污染”; (2)模具有限的使用寿命,无论涂覆脱模层的硬模具还是软模具,其使用寿命有限,难以满足工业化应用的要求;(3)难以实现高分辨率图形的制造。为了实现模具与整片晶圆均匀性的完全接触,液态抗蚀剂快速、完全充填模具微纳腔体结构,与步进重复纳

米压印工艺和小面积压印工艺相比,大尺寸整片晶圆压印需要更大的压印力,大的压印力将导致模具产生变形,对于软模具其变形尤为严重,这将导致复型精度的降低、存在缺陷,甚至图形复制失败;(4)气泡消除。消除气泡一直是纳米压印工艺所面临的极为棘手的问题,气泡的存在将导致复制的图形存在缺陷,严重影响制作图形的质量。大尺寸整片晶圆纳米压印过程中印极易产生气泡,然而消除气泡却非常难以解决;(5)大面积施加均匀一致的压印力。压印力分布不均匀,一方面导致模具与衬底无法充分完全接触,影响复型精度和质量,甚至导致图形转移失败,另一方面对于脆性材料的模板或者衬底,压印力的不均匀极易导致其碎裂。蓝宝石衬底已经从早期的2inch 和4inch,目前正向6inch 和8inch 发展,随着衬底尺寸的增加,意味着每单位面积的制作成本降低、总体产能的提升。但是随着衬底(晶圆)尺寸的不断增大,对于整片衬底图形化过程中,如何在大面积的衬底上获得均匀一致的压印力变的愈发困难。对于压印工作台和压印机构性能的要求也越来越高;(6)整个压印区域获得均匀一致和薄的残留层。抗蚀剂上的图形需要转移到晶圆(衬底)上,在整片晶圆的压印区域获得均匀一致和薄的残留层,对于实现高质量的图形转移起到决定性的作用。

[0007] 尤其是对于大尺寸整片晶圆纳米压印工艺,良好的脱模能力决定了压印图形的质量和模具的使用寿命,现有纳米压印使用的硬模具,如硅、石英等必须进行表面处理,涂覆一层脱模剂,但是较薄的脱模剂在使用过程中易于脱落,导致模具使用寿命有限。软模具,如PDMS,虽然具有较低的表面能,脱模性能较好,但是使用过程中,易产生变形,而且其使用寿命有限。需要经常更换,影响生产效率,难以满足工业应用大规模化制造的生产要求。

[0008] 选用物理及化学综合性能较好的高分子聚合物,并通过适当的物理或化学改性,使其具有以下特性:较高弹性模量、非常低的表面能、耐溶剂性较强、机械和物理性能好等,满足纳米压印对于模具的各种功能要求,该类模具称为硬聚合物模具。不同于传统的硬模具(硅、石英等)或者软模具(PDMS等),硬聚合物模具的弹性模量在几百兆帕到几个吉帕之间,有较强的抵抗外部压力而保持自身形状的能力,具有硬模具的显著优点,有利于实现高精度图形的制造。此外,它又具有软模板的较好的与基底的共形接触能力,适合具有翘曲、弯曲特性基底的图形的纳米压印;尤其重要的一个特性是,对于改性后的氟碳树脂基硬聚合物模具,它即具有极低的表面能(17.98 mJm^{-2})、很好的耐化学溶剂性和耐紫外线性,又具有较高的弹性模量、较好的韧性,特别适合作为大面积、非平整衬底纳米压印用的模具。为非平衬底、大面积整片晶圆的纳米压印工艺提供一种理想的解决方案。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于利用氟碳树脂基硬聚合物模具优良的脱模特性、以及优良机械和物理性能,并结合蓝宝石衬底良好透光性(从紫外到中红外均有良好的透过率)的特点,提供一种基于改性氟碳树脂基硬聚合物模具的用于蓝宝石衬底图形化的纳米压印装置及方法,实现4英寸以上大尺寸纳米级图形化蓝宝石低成本、高生产率和规模化制造。

[0010] 为了实现上述目的,本发明采取如下的技术解决方案以改性氟碳树脂为硬聚合物模具的基本材料,采用模铸法工艺制造纳米压印的模板(模具);曝光用紫外光光源置于蓝宝石衬底正下方,利用蓝宝石良好的透紫外光特性,从蓝宝石衬底一侧进行曝光,对复形后的抗蚀剂进行固化。具体而言,本发明的装置结构为:

[0011] 一种大尺寸晶圆级纳米图形化蓝宝石衬底压印装置,它包括:自上而下依次为:纳米压印模具,紫外纳米压印用抗蚀剂,蓝宝石衬底,曝光用的紫外光光源。其中,抗蚀剂涂铺于蓝宝石衬底之上,曝光用紫外光光源置于蓝宝石衬底正下方,纳米压印模具上设有特征型腔,从而构成模具上的特征图形。

[0012] 所述纳米压印模块采用改性氟碳树脂基硬聚合物材料,它由 FEVE (氯乙烯-乙烯基醚) 型氟碳树脂、固化剂、聚丙烯酸改性有机硅树脂按照质量比 1 :0.27 :0.07 混合而成;其制作方法采用模铸法制造工艺。

[0013] 所述紫外光光源采用紫外 LED 灯模组,置于蓝宝石衬底的一侧,垂直于蓝宝石衬底的正下方。

[0014] 所述压印过程在低压真空环境下进行。一方面消除整片晶圆纳米压印引起的气泡问题,另外,实现抗蚀剂对压印模具特征型腔的快速填充,它的步骤为:

[0015] (1) 涂铺抗蚀剂;

[0016] 在蓝宝石衬底之上旋涂紫外纳米压印用的抗蚀剂(阻蚀胶,一种液态有机聚合物)。

[0017] (2) 压印过程;

[0018] 纳米压印模具(改性氟碳树脂基硬聚合物模具)与蓝宝石衬底对正后下压,抗蚀剂完全充填纳米压印模具的特征型腔,并将残留层减薄至设定的留膜厚度。

[0019] (3) 固化过程;

[0020] 开启紫外光光源,紫外光透过蓝宝石,曝光,对复形后的抗蚀剂进行固化。

[0021] (4) 脱模过程;

[0022] 纳米压印模具与复形后的抗蚀剂分离,实现纳米压印模具上特征图形到抗蚀剂图形的转移。

[0023] 所述图形化蓝宝石衬底的制备方法为:

[0024] (1) 在蓝宝石衬底所涂铺的抗蚀剂上制造出纳米特征图形;

[0025] (2) 去除残留层;

[0026] (3) 采用刻蚀工艺将抗蚀剂上的纳米特征图形转移到蓝宝石衬底上;

[0027] (4) 去除抗蚀剂;

[0028] (5) 清洗图形化后的蓝宝石衬底。

[0029] 所述图形化蓝宝石衬底的图形几何形状为:棒形、半球形、柱状、圆孔形、六边形孔形、U 形、金字塔形、六边形、V 字型脊状或者光子晶体结构。

[0030] 所述抗蚀剂为紫外固化型抗蚀剂,对于氟类及氯类气体的耐蚀刻性好,对 LED 使用的蓝宝石衬底的蚀刻选择比高于 0.5。

[0031] 所述纳米图形化蓝宝石衬底制造方法中涉及的刻蚀工艺为湿法刻蚀、反应离子刻蚀或者等离子体刻蚀。

[0032] 本发明的有益效果是:

[0033] 1) 结合改性氟碳树脂基硬聚合物纳米压印模具和蓝宝石衬底两者的特点,即改性氟碳树脂基硬聚合物纳米压印模具具有非常低的表面能(适合大面积脱模),兼具软、硬模具的优势(复形精度高、模具使用寿命长、适合非平衬底压印);蓝宝石衬底对于紫外光良好的透光性能。将性能优良的氟碳树脂基硬聚合物模具应用于紫外纳米压印,为 4 英寸以

上大尺寸纳米级图形化蓝宝石低成本、高生产率和规模化制造,提供一种工业级的应用解决方案。

[0034] 2) 易于脱模。纳米压印模具使用的材料为改性氟碳树脂基硬聚合物,具有非常低的表面能(17.98 mJm^{-2}),易于大面积整片晶圆压印的脱模,解决了大面积纳米压印最大的技术难题。

[0035] 3) 纳米压印模具使用寿命长。传统紫外纳米压印使用的硬模具如石英模具,为了易于脱模,需要进行表面处理,涂覆一层脱模剂,但是较薄的脱模剂在使用过程中易于脱落,导致纳米压印模具使用寿命有限;软UV-NIL使用的PDMS模具,虽然具有较低的表面能,脱模性能较好,但是使用寿命有限,而且易产生变形,需要经常更换,难以满足工业应用大规模化制造的生产要求。本发明使用的改性氟碳树脂基硬聚合物硬纳米压印模具它即具有极低的表面能(17.98 mJm^{-2})、很好的耐化学溶剂性和耐紫外线性,又具有较高的弹性模量、较好的韧性,与现有的涂覆脱模剂的硬模具和PDMS软模具相比,具有长的使用寿命,满足工业级应用的需求。

[0036] 4) 复形精度高。硬聚合物纳米压印模具的弹性模量在几百兆帕到几个吉帕之间,有较强的抵抗外部压力而保持自身形状的能力,此外,脱模容易,有利于实现压印工艺过程中的高分辨纳米结构或者图形的制造,满足NPSS对于图形制造精度的要求。

[0037] 5) 适合非平(翘曲、弯曲等)衬底的压印。与传统的硬模具相比,本发明使用的改性氟碳树脂基硬聚合物纳米压印模板,它具有较好的韧性,具有良好的与基底的共形接触能力,适合翘曲、弯曲等非平整基底的压印,满足大面积蓝宝石衬底图形化的工艺要求。

[0038] 6) 本发明可以实现非平(翘曲、弯曲等)衬底 Sub-50nm 特征图形的低成本、高生产率和规模化制造。

[0039] 7) 本发明从蓝宝石衬底一侧对于抗蚀剂进行曝光,使抗蚀剂与蓝宝石衬底充分固化二者界面具有良好的结合特性,避免大面积脱模固化后抗蚀剂与衬底分离的缺陷,另外,避免抗蚀剂与模具固化结合过于紧密,脱模产生粘附的缺陷。另外,简化了压印机构的设计。

附图说明

[0040] 图 1 是本发明晶圆级纳米图形化蓝宝石衬底压印装置的结构示意图。

[0041] 图 2 是本发明晶圆级纳米图形化蓝宝石衬底制造工艺步骤图。

[0042] 图 3A- 图 3G 是本发明晶圆级纳米图形化蓝宝石衬底制造工艺示意图。

[0043] 图 4A- 图 4H 是本发明使用硬掩模层时晶圆级纳米图形化蓝宝石衬底制造工艺示意图。

[0044] 图中,1. 纳米压印模板,101. 模具上的特征图形,102. 特征型腔,2. 抗蚀剂,201. 抗蚀剂上的特征图形,202. 抗蚀剂上的残留层,3. 蓝宝石衬底,301. 蓝宝石衬底上转移的特征图形,4. 紫外光光源,501. 硬掩模层。

具体实施方式

[0045] 以下结合附图和发明人依本发明的技术方案给出的实施例对本发明作进一步的详细描述。

[0046] 图 1、图 2、图 3A- 图 3G 和图 4A- 图 4H 中,以 4 英吋(约 100 毫米) 纳米图形化蓝宝石衬底 3 为实施例,详细说明采用基于改性氟碳树脂基硬聚合物模具的紫外纳米压印工艺,实现晶圆级纳米图形化蓝宝石衬底的压印装置及其制造方法。

[0047] 图 1 中,一种晶圆级纳米图形化蓝宝石衬底压印装置,它包括:自上而下依次为:改性纳米压印模具 1,紫外纳米压印用抗蚀剂 2,蓝宝石衬底 3,曝光用的紫外光光源 4。其中,抗蚀剂 2 涂铺于蓝宝石衬底 3 之上,曝光用紫外光光源 4 置于蓝宝石衬底 3 正下方,在纳米压印模具 1 上设有特征型腔 102,从而构成模具上的特征图形 101。

[0048] 所述纳米压印模具 1 采用改性氟碳树脂基硬聚合物材料,它由 FEVE(氯乙烯-乙
烯基醚)型氟碳树脂、固化剂、聚丙烯酸改性有机硅树脂按照质量比 1 :0.27 :0.07 混合而
成。FEVE 型氟碳树脂是纳米压印模具 1 的基体(主体)材料,通过添加固化剂和聚丙烯酸改
性有机硅树脂改进其固化性能、进一步降低表面能、提高机械性能和物理特性,满足大面积
紫外纳米压印工艺的要求。FEVE 型氟碳树脂侧链上的羟基(-OH)可与异氰酸酯类的固化剂
中的 NCO 基团反应而固化成膜,在氟碳树脂中加入含有羟基官能团的低表面能的其它类树
脂,该树脂一方面能够同异氰酸酯类的固化剂中的 NCO 基团反应而固化,另一方面又能降
低整个系统的表面能。改进型的氟碳树脂不仅自身具有很低的表面能,又有较高的强度、较
好的韧性,还有很好的耐化学溶剂性和耐紫外线性。兼具硬膜具和软模具材料的优点。

[0049] 纳米压印模具 1 的制作方法如下:首先,采用电子束光刻系统曝光形成于硅片上
的电子束正胶 ZEP520A 图形作为母板;然后,将以质量比为 1 :0.27 :0.07 混合后的氟碳树
脂 GK-570(日本大金公司的 FEVE 型氟碳树脂)、固化剂 Z4470(拜耳公司)和聚丙烯酸改性
有机硅树脂 Protect 5001(Tego 公司)浇铸于母板上,然后抽真空至 10Pa,在 80° C 下固
化 24 小时使模板成形;最后,剥离硅片,得到纳米压印模具 1。

[0050] 图 2 中,采用本发明晶圆级纳米图形化蓝宝石衬底压印装置进行压印方法,它的
步骤为:

[0051] (1) 涂铺抗蚀剂 2;

[0052] 在蓝宝石衬底 3 之上旋涂紫外纳米压印用的抗蚀剂(阻蚀胶)2。如图 3 A。

[0053] (2) 压印过程;

[0054] 纳米压印模具 1 与蓝宝石衬底 3 对正后下压,抗蚀剂 2 完全充填纳米压印模具 1
的特征型腔 102,并进一步下压,将抗蚀剂上的残留层 202 减薄至设定的留膜厚度。如图 3
B。

[0055] (3) 固化过程;

[0056] 开启紫外光光源 4,紫外光透过蓝宝石衬底 3,曝光,对复型后的抗蚀剂 2 进行固
化。如图 3 C。

[0057] (4) 脱模过程;

[0058] 纳米压印模具 1 与复形后的抗蚀剂 2 分离,实现模具上的特征图形 101 到抗蚀剂
上的特征图形 201 的转移。如图 3 D。

[0059] 所述图形化蓝宝石衬底 3 的制备方法为:

[0060] (1) 在整片蓝宝石衬底 3 的抗蚀剂 2 上制造出抗蚀剂上的特征图形 201;

[0061] (2) 去除抗蚀剂上的残留层 202,如图 3 E;

[0062] (3) 采用刻蚀工艺将抗蚀剂上的特征图形 201 转移到蓝宝石衬底 3 上,在蓝宝石衬

底 3 上复制出蓝宝石衬底上转移的特征图形 301, 如图 3 F;

[0063] (4) 去除抗蚀剂 2, 如图 3 G;

[0064] (5) 清洗图形化后的蓝宝石衬底 3。

[0065] 所述图形化蓝宝石衬底 3 的图形几何形状为: 棒形、半球形、柱状、圆孔形、六边形孔形、U 形、金字塔形、六边形、V 字型脊状或者光子晶体结构。

[0066] 所述纳米图形化蓝宝石衬底 3 制造方法中涉及的刻蚀工艺为湿法刻蚀、反应离子刻蚀或者等离子刻蚀。

[0067] 本发明一个实际制作的实施例中蓝宝石衬底的参数设置如下: 4 英吋蓝宝石, 在其上制造纳米图形孔图形阵列, 图形孔的几何参数是: 圆孔的直径 200nm, 周期 400nm, 孔的深度是 100nm。

[0068] 采用本发明基于改性氟碳树脂基硬聚合物模具的紫外纳米压印的装置和工艺, 以及晶圆级纳米图形化蓝宝石衬底的方法, 本实施例的具体制造工艺步骤:

[0069] 1) 采用本发明压印工艺和装置, 在抗蚀剂 2 上制造出抗蚀剂上的特征图形 201;

[0070] 对抗蚀剂进行图形化的具体工艺步骤:

[0071] (a) 旋涂紫外纳米压印用抗蚀剂 2

[0072] 在蓝宝石衬底 3 之上旋涂 250nm 紫外纳米压印用抗蚀剂 2。如图 3 A。

[0073] (b) 压印过程

[0074] 纳米压印模具 1 与蓝宝石衬底 3 对正后下压, 抗蚀剂 2 完全充填纳米压印模具 1 的特征型腔 102, 并进一步下压, 将抗蚀剂上的残留层 202 减薄至设定的留膜厚度, 留膜厚度为 80nm。如图 3 B。

[0075] (c) 固化过程;

[0076] 开启紫外光光源 4, 紫外光透过蓝宝石衬底 3, 曝光, 对复型后的抗蚀剂 2 进行固化, 固化时间 15s。如图 3 C。

[0077] (d) 脱模过程;

[0078] 纳米压印模具 1 与复形后的抗蚀剂 2 分离, 实现模具上的特征图形 101 到抗蚀剂上的特征图形 201 的转移。如图 3 D。

[0079] 2) 去除残留层 202

[0080] 采用反应离子刻蚀刻蚀工艺去抗蚀剂上的残留层 202。如图 3 E。

[0081] 3) 图形转移

[0082] 以抗蚀剂上的特征图形 201 为掩模, 使用 BCl_3/Cl_2 为刻蚀气体, 采用等离子体刻蚀 (ICP) 工艺将抗蚀剂上的特征图形 201 转移到蓝宝石衬底 3 上, 在蓝宝石衬底上复制出蓝宝石衬底上转移的特征图形 301; 如图 3 F。

[0083] 4) 去除抗蚀剂 2

[0084] 去除抗蚀剂 2, 如图 3 G。

[0085] 5) 清洗图形化后的蓝宝石衬底 3

[0086] 紫外纳米压印用抗蚀剂可以选用日本丸善石化公司的纳米压印树脂, 该纳米压印树脂对氟类及氯类气体的耐蚀刻性高, 对 LED 使用的蓝宝石衬底的刻蚀选择比达到 0.7 ~ 0.8。刻蚀选择比数值越高, 就越能够减薄衬底微细加工用的树脂层。树脂层越薄, 越容易将纳米压印模具 1 从抗蚀剂 2 上剥离下来, 并可显著提高生产效率。

[0087] 此外,也可以使用透明的硬掩模层 501 (如二氧化硅 SiO₂、Cr、ITO 等),降低对于抗蚀剂 2 的工艺性能的要求(对氟类及氯类气体的耐蚀刻性高),以及实现制造更高深宽比图形的能力。首先,在蓝宝石衬底上沉积一层透明的硬掩模层 501,在硬掩模层 501 之上再涂铺一层抗蚀剂 2;其次,采用本发明的装置和方法对抗蚀剂进行图形化;然后,采用刻蚀工艺将抗蚀剂上的特征图形 201 转移到硬掩模层 501,进一步采用刻蚀工艺将硬掩模层 501 上的图形转移到蓝宝石衬底 3 上;最后,去除抗蚀剂 2 和硬掩模层 501,清洗图形化后的蓝宝石衬底 3。

[0088] 图 4A-图 4H 是本发明采用硬掩模层晶圆级纳米图形化蓝宝石衬底制造工艺示意图。具体制造工艺步骤:

[0089] 1) 沉积硬掩模层 501

[0090] 在蓝宝石上溅射(磁控溅射、或者等离子增强化学气相沉积 PECVD)沉积 120nm 的二氧化硅(二氧化硅不但透紫外光,而且还对于蓝宝石衬底还具有增透作用),作为硬掩模层 501。如图 4 A。

[0091] 2) 采用本发明压印工艺和装置,在抗蚀剂 2 上制造出纳米图形

[0092] 对抗蚀剂 2 进行图形化的具体工艺步骤:

[0093] (a) 旋涂紫外纳米压印用抗蚀剂 2

[0094] 在蓝宝石衬底 3 之上的硬掩模层 501 上面旋涂 250nm 紫外纳米压印用抗蚀剂 2。如图 4 A。

[0095] (b) 压印过程

[0096] 纳米压印模具 1 与蓝宝石衬底 3 对正后下压,抗蚀剂 2 完全充填纳米压印模具 1 的特征型腔 102,并进一步下压,将抗蚀剂上的残留层 202 减薄至设定的留膜厚度,留膜厚度为 80nm。如图 4 B。

[0097] (c) 固化过程;

[0098] 开启紫外光光源 4,紫外光透过蓝宝石衬底 3 和透光硬掩模层 501,曝光,对复型后的抗蚀剂 2 进行固化,固化时间 18s。如图 4 C。

[0099] (d) 脱模过程;

[0100] 纳米压印模具 1 与复形后的抗蚀剂 2 分离,实现模具上的特征图形 101 到抗蚀剂 2 上特征图形 201 的转移。如图 4 D。

[0101] 3) 去除抗蚀剂上的残留层 202

[0102] 采用反应离子刻蚀刻蚀工艺去除抗蚀剂上的残留层 202。如图 4 E。

[0103] 4) 抗蚀剂上的特征图形 201 转移到硬掩模层 501

[0104] 以紫外纳米压印抗蚀剂 2 为掩模,采用等离子体刻蚀工艺将抗蚀剂上的特征图形 201 转移到硬掩模层(二氧化硅)501 上。如图 4 F。

[0105] 5) 硬掩模层 501 上的图形转移到蓝宝石衬底 3

[0106] 以硬掩模层(二氧化硅)501 为掩模,使用 BC_l₃/Cl₂ 为刻蚀气体,采用等离子体刻蚀(ICP)工艺将硬掩模层 501 上的特征图形转移到蓝宝石衬底 3 上,在蓝宝石衬底 3 上复制出蓝宝石衬底上转移的特征图形 301;如图 4 G。

[0107] 6) 去除抗蚀剂 2 和硬掩模层 501

[0108] 利用稀氢氟酸(HF)将硬掩模层 501 腐蚀掉。去除抗蚀剂 2 和硬掩模层 501,如图

4 H₂O。

[0109] 7) 清洗图形化后的蓝宝石衬底 3

[0110] 如果使用硬掩模层 501, 可以使用通常紫外纳米压印所用的紫外纳米压印抗蚀剂。降低对于抗蚀剂的对氟类及氯类气体的耐蚀刻性高的要求。

[0111] 本发明也可以用于其它透明衬底(如 ZnO 衬底)的图形化。

[0112] 另外, 本领域技术人员还可在本发明精神内做其它变化。当然, 这些依据本发明精神所作的变化, 都应包含在本发明所要求保护的范围内。

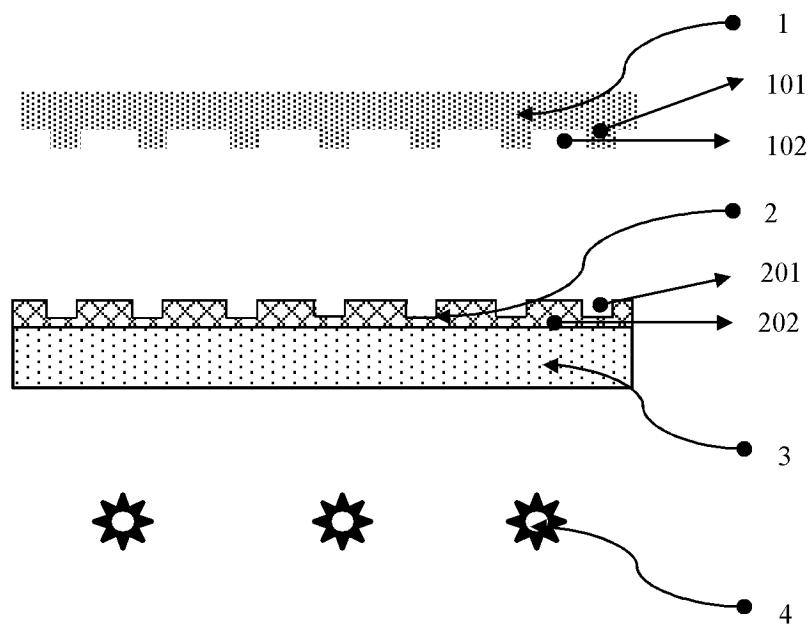


图 1

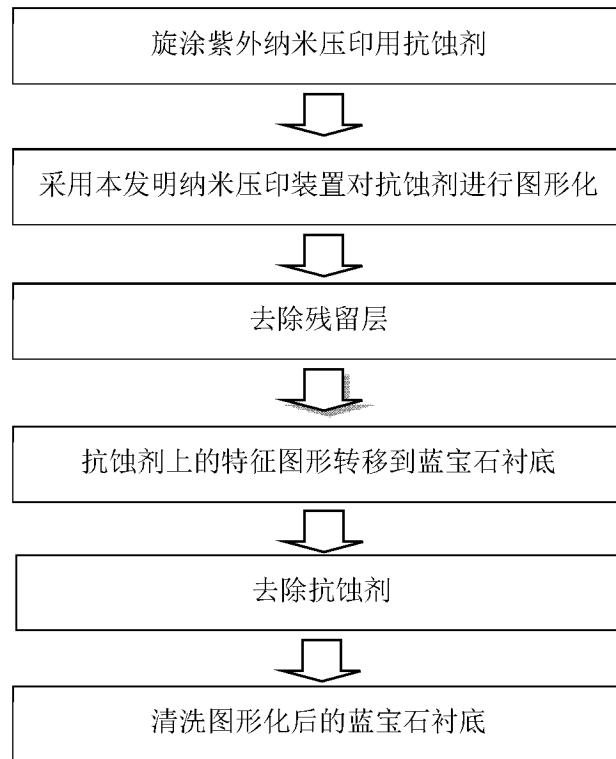


图 2

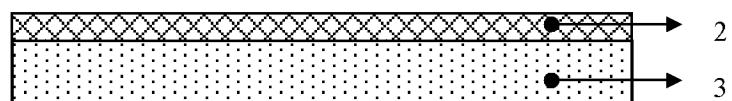


图 3A

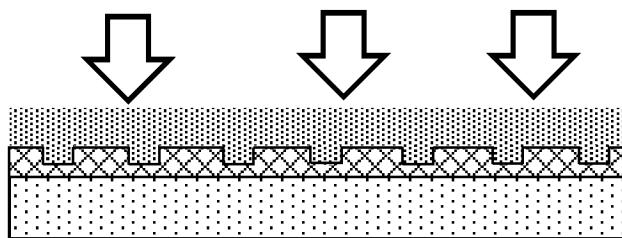


图 3B

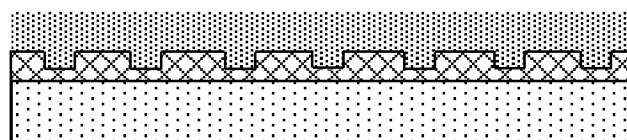


图 3C

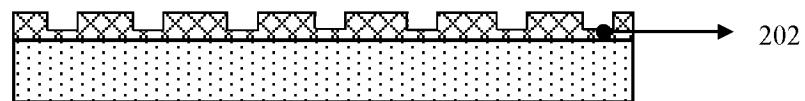


图 3D

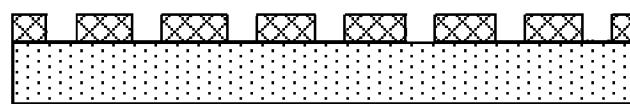


图 3E

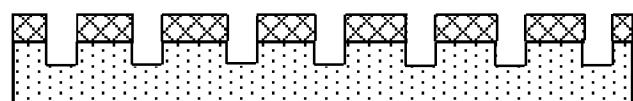


图 3F



图 3G

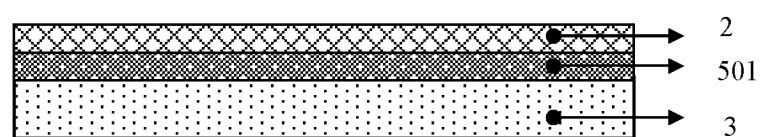


图 4A

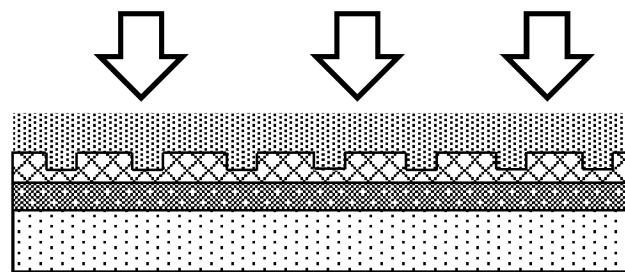


图 4B

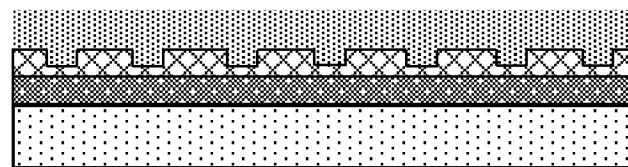


图 4C

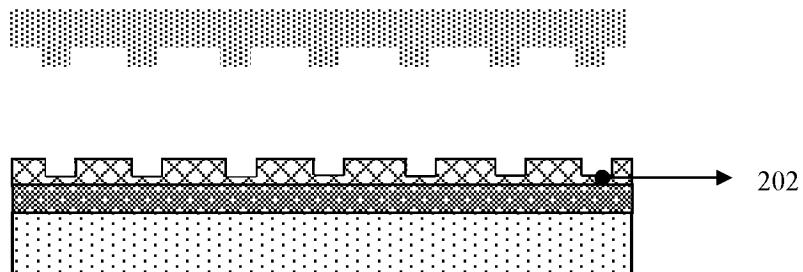


图 4D

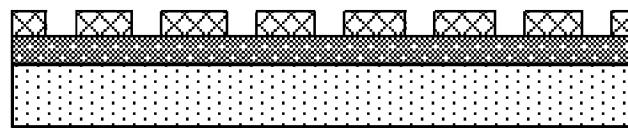


图 4E

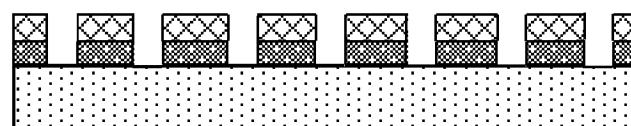


图 4F

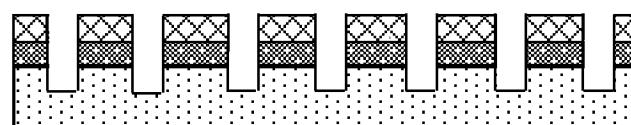


图 4G

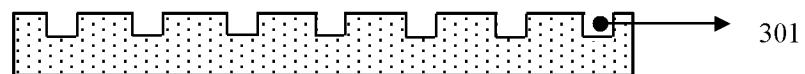


图 4H