

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 94140365

※申請日期： 94.11.15

※IPC 分類：G03F 7/00

1005000

## 一、發明名稱：(中文/英文)

B29C 39/26

12005000

具有中間標記之圖案複製

PATTERN REPLICATION WITH INTERMEDIATE STAMP

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

瑞典商奧伯達凱公司  
OBUCAT AB

代表人：(中文/英文)

派翠克 隆斯卓姆  
LUNDSTROM, PATRICK

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞典瑪爾摩市580號郵政信箱  
P.O. BOX 580, SE-201 25 MALMO, SWEDEN

國 籍：(中文/英文)

瑞典 SWEDEN

三、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1. 巴貝克 海達利  
HEIDARI, BABAK
2. 安奈特 洛斯川  
LOFSTRAND, ANETTE
3. 艾瑞克 波姆斯裘  
BOLMSJO, ERIK
4. 艾瑞克 西恩德  
THEANDER, ERIK
5. 馬克 貝克  
BECK, MARC

國籍：(中文/英文)

1. 瑞典 SWEDEN
2. 瑞典 SWEDEN
3. 瑞典 SWEDEN
4. 瑞典 SWEDEN
5. 德國 GERMANY

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2005年06月10日；05105100.1
2. 美國；2005年06月10日；60/595,154
3. 專利合作條約；2005年11月03日；PCT/EP2005/055729

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於壓印微影之圖案轉印過程，其涉及一種用以自一具有一結構化表面之模板轉印一圖案至一基板之目標表面的過程。更特定言之，本發明係關於一種兩步驟過程，其中該模板圖案之一複本藉由壓印而形成於可撓性聚合物箔中或其上以獲得中間聚合物標記，其後在第二步驟中使用該聚合物標記以將該圖案壓印在塗敷至該基板之目標表面上之可模製層中。在第二步驟中，壓印過程使用輻射來以受控恆溫在壓力下凝固可模製層。

### 【先前技術】

其中一種最有效之再現奈米結構(意即，約100 nm或更小之結構)的技術為奈米壓印微影(NIL)。在奈米壓印微影中，通常稱作標記之模板之表面圖案的反轉複本被轉印至一物件中，該物件包括一基板及塗敷在該基板上之通常稱作抗蝕劑的可模製層(例如聚合物材料)之膜。在將該物件加熱至高於聚合物膜之玻璃態化溫度之合適溫度後，將標記壓向膜，接著在所製圖案深度已轉印至膜後，冷卻並釋放(通常稱作脫模)標記。或者，基板由一光阻材料覆蓋，意即對輻射敏感以致一旦曝露於紫外線(UV)輻射下即交聯之聚合物或一旦曝露於輻射下即固化成聚合物之預聚物。此需要基板或標記對所施加之輻射透明。在隨後執行之過程中，在達成壓印後，包括基板及圖案化聚合物膜之物件可(例如)藉由在壓印區域內蝕刻基板而加以後處理，從而將圖案轉

印至基板之目標表面上。

上述壓印過程展現了一些困難，必須考慮到這些困難以達成自模板至覆蓋基板之可模製層的完美圖案轉印。

若模板及基板不是由相同材料所製成(此情況通常存在)，則其將通常具有不同的熱膨脹係數。此意謂在模板及基板之加熱與冷卻過程中，膨脹及收縮之程度將會不同。雖然尺寸變化很小，但是這在壓印過程中是毀滅性的，因為待轉印之圖案的特徵為微米級甚至奈米級。因此可導致複製保真度降低。

經常使用非可撓性之標記或基板材料，且此可在標記被壓向基板時導致標記與可模製層間含有空氣，同時使複製保真度降級。此外，在壓印過程期間標記與可模製層間含有粒子可導致標記或基板顯著損壞，在標記與基板都不由可撓性材料形成時尤其如此。亦可能在自非可撓性基板脫模非可撓性標記時導致對標記或基板或兩者之物理損壞，且在壓印過程後難以脫模基板與包括高縱橫比圖案之模板。曾經損壞之標記通常係不可再循環的。

### 【發明內容】

本發明之一目標在於提供一種用於具有高複製保真度之改良壓印過程的解決方法，其易於且適於工業性利用。

經設計以實現所陳述之目標的本發明之一實施例係關於一種用以自一具有結構化表面之模板轉印圖案至基板之一目標表面的方法，其包括：

第一壓印步驟，包括：

創建具有圖案化表面之聚合物標記，其包括將結構化模板表面壓至第一聚合物箔之表面層中以在該表面層中壓印圖案之一反轉的步驟；及

第二壓印步驟，包括：

相互平行地配置聚合物標記與基板，其中圖案化表面面向目標表面基板且一中間材料層經設計以一旦曝露於輻射下即凝固；

加熱聚合物標記及基板至溫度  $T_p$ ；及

在維持該溫度  $T_p$  的同時執行以下步驟：

將聚合物標記壓向基板以將圖案化表面之圖案壓印至該中間層中；及

曝露該層於輻射下而凝固中間層。

在一實施例中，該方法進一步包含以下步驟：

後烘焙中間層，同時維持該溫度  $T_p$ 。

在一實施例中，該方法進一步包含以下步驟：

自聚合物標記釋放基板，同時維持該溫度  $T_p$ 。

在一實施例中，自聚合物標記釋放基板之步驟包括以下步驟：溶解聚合物標記，同時其仍然配置成與基板上之壓印中間層接觸。

在一實施例中，該材料為具有初始玻璃化溫度  $T_g$  之可交聯熱塑性聚合物，其中  $T_p$  大於  $T_g$ 。

在一實施例中，該材料為具有玻璃化溫度  $T_g$  之 UV 可交聯熱塑性聚合物，其中溫度  $T_p$  大於溫度  $T_g$ ，且該輻射為 UV 輻射。

在一實施例中，該材料係經光化學放大的。

在一實施例中，該方法包括：

在相互平行地配置該聚合物箔與基板之步驟之前，藉由旋塗該材料而在基板上塗敷該中間層。

在一實施例中，該材料為UV可固化之預聚物，其中該輻射為UV輻射。

在一實施例中，該方法包括：

將聚合物箔與基板配置成夾於擋止部件與可撓性薄膜之第一側之間，且其中

將聚合物箔壓向基板涉及施加過壓至存在於薄膜著第二側上的介質。

在一實施例中，該介質包括氣體。

在一實施例中，該介質包括空氣。

在一實施例中，該介質包括液體。

在一實施例中，該介質包括凝膠。

在一實施例中，該方法包括：

經由聚合物箔發射輻射至該中間層，其中該聚合物箔對可用於凝固該材料之波長範圍之輻射透明；及

藉由與該加熱器設備直接接觸而加熱該基板。

在一實施例中，該方法包括：

經由該薄膜發射輻射至該中間層，該薄膜對可用於凝固該材料之波長範圍之輻射透明。

在一實施例中，該方法包括：

經由該薄膜發射輻射至該層，且經由與該薄膜相對之一透

明壁，界定該介質之一空腔之後壁，該後壁與薄膜對可用於凝固該材料之波長範圍之輻射透明。

在一實施例中，曝露該層之步驟包括：

自輻射源發射波長範圍在100-500 nm內之輻射。

在一實施例中，該方法包括：

發射脈衝持續時間在0.5-10  $\mu$ s範圍內且脈衝速率在每秒1-10個脈衝範圍內之脈動輻射。

在一實施例中，該方法包括：

在該模板與該基板之間施加真空以在將該層曝露於輻射下之前自該表面層抽出夾氣。

在一實施例中，溫度 $T_p$ 在20-250 $^{\circ}$ C範圍內。

在一實施例中，第一壓印步驟進一步包括：

凝固第一聚合物箔之表面層，其中該第一聚合物箔係聚合物標記且表面層界定聚合物標記之圖案化表面。

在一實施例中，第一壓印步驟進一步包括：

凝固第一聚合物箔之表面層；

將第一聚合物箔之反轉圖案壓至第二聚合物箔之表面層中，從而將模板表面圖案之複本壓印在第二聚合物箔之表面層中；及

凝固第二聚合物箔之表面層，其中第二聚合物箔係聚合物標記且其表面層界定聚合物標記之圖案化表面。

在一實施例中，第一聚合物箔係由熱塑性聚合物或共聚物材料所製成。

在一實施例中，第二聚合物箔係由熱塑性聚合物或共聚

物材料所製成。

在一實施例中，模板係由金屬、石英、聚合物或矽所製成。

在一實施例中，該方法包含在維持溫度 $T_p$ 的同時：  
釋放壓力；及

自聚合物標記釋放在目標表面上載運中間層之基板。

在一實施例中，其中模板圖案被轉印至複數個基板，該方法進一步包括：

在第二壓印步驟之後設置聚合物標記；

使用該模板在第一壓印步驟之重複過程中創建新聚合物標記；及

使用該新聚合物標記在第二壓印步驟之重複過程中壓印新的基板目標表面。

在一實施例中，第一聚合物箔係由聚碳酸酯、COC或PMMA所製成。

在一實施例中，第一壓印步驟為熱壓印過程，包括：  
提供一整體聚合物箔；

加熱該聚合物箔至高於其玻璃態化溫度之溫度；

將該結構化模板表面壓至聚合物箔之表面中；

冷卻聚合物箔；及

分離圖案化之聚合物箔與模板。

在一實施例中，第一壓印步驟為輻射輔助壓印過程，包括：

提供一聚合物箔；

在該聚合物箔表面上提供一輻射敏感預聚物表面層；  
將該結構化模板表面壓至表面層中；  
經由聚合物箔曝露表面層於輻射下以固化預聚物；及  
分離圖案化之聚合物箔與模板。

在一實施例中，第一壓印步驟進一步包括：

在分離圖案化之聚合物箔與模板之前，提供熱量以後烘焙表面層。

在一實施例中，第一壓印步驟為輻射輔助壓印過程，包括：

提供一聚合物箔；

在該聚合物箔表面上提供輻射敏感之可交聯聚合物表面層；

加熱聚合物箔至高於可交聯聚合物之玻璃態化溫度的溫度，及在維持該溫度的同時執行以下步驟：

將模板壓向表面層；及

曝露表面層於輻射下以交聯表面層。

在一實施例中，第一壓印步驟進一步包括：

後烘焙表面層，同時維持該溫度。

在一實施例中，該方法進一步包括以下步驟：  
分離圖案化之聚合物箔與模板。

### 【實施方式】

本發明係關於本文中稱為"兩步驟壓印過程"之過程。此術語應理解為以下過程，其中在第一步驟中具有奈米及/或微米尺寸之圖案化表面之模板的一或多個複本藉由壓印過

程而形成於一或多個可撓性聚合物箔中。壓印之聚合物箔在第二步驟中可用作聚合物標記。或者，壓印之聚合物箔用作一用以在另一聚合物箔上進行另一壓印之標記，該另一聚合物箔接著在第二步驟中加以使用。因此，該過程之第一步驟可產生負聚合物複本(其中圖案相對於原始模板之圖案反轉)及可撓性正聚合物複本(其中圖案與原始模板之圖案相似)。在第二步驟中，如此產生之複本可用作可撓性聚合物標記以經由採用熱壓印、UV壓印或此兩種壓印之隨後執行之壓印過程而將圖案再現至物件表面中。

本文使用之術語"奈米壓印過程"或"壓印過程"係指創建模板或標記之奈米及/或微米結構化表面圖案之反轉複本的過程，該複本藉由將標記壓至可模製層(諸如聚合物或預聚物)中使該層變形而產生。該層可為基底或基板頂部之分離塗敷膜，其中基底與該層可由不同材料所製成。或者，該層可僅為單一材料物件之一部分，其中該層被界定為自物件表面向下伸展某一深度而進入物件主體之一部分。可模製層可在壓印(例如熱壓)過程期間被加熱至高於其玻璃態化溫度 $T_g$ 接著冷卻至低於該玻璃態化溫度，及/或聚合物可在壓印過程期間或之後借助UV光曝露固化或交聯。模板與壓印層之圖案化表面可具有在深度及寬度上均為微米或奈米規模的結構。

術語"可撓性聚合物箔"係指在大多數情況下可撓且可延展之透明箔，包括熱塑性聚合物、熱固性聚合物及/或在曝露於輻射下後可交聯之聚合物。聚合物箔之較佳實施例包

括聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及環烯烴共聚物(COC)。

術語"複製保真度"係指創建標記結構之反轉複本，其中標記表面之反轉構形得以完全再現。

根據本發明，提供了一種兩步壓印過程，其中在此兩步驟過程之第一步驟中，具有圖案化表面之模板之複本藉由壓印在可撓性聚合物箔中而形成。在第二步驟中，複本用作用以經由隨後之壓印過程將圖案再現至物件表面中之可撓性聚合物標記。至少在第二步驟中，在受控恆溫下執行輻射輔助之壓印，以使得熱膨脹效應最小化。

因此，耐久且相當非可撓之模板可由諸如金屬、石英、矽或其它大體非可撓性材料之材料所製成，且可有利地用於將其圖案壓印在可撓性聚合物箔中以創建聚合物標記，且該聚合物標記接著可有利地用於壓印在基板目標表面上之可模製層中。藉由本發明，相對硬且非可撓之模板用於在相對較軟且更可撓之聚合物箔中壓印以創建中間聚合物標記，之後相對可撓且軟之聚合物標記用於在相對較硬且較不可撓之基板(例如，其可為矽)上之可模製層中壓印。兩種大體上硬且非可撓之材料(諸如金屬與矽或石英與矽)間之壓印步驟進而得以有利地避免，而導致模板磨損得更少且更少基板被損壞。

此外，藉由使用聚合物箔作為中間標記之基礎，輻射輔助壓印可選擇性地創建聚合物標記及何時使用聚合物標記以用於在基板上壓印，其中該聚合物箔對可用於交聯或以

其它方式凝固輻射敏感可模製層之波長範圍透明，而模板與基板可由對可用波長範圍之輻射不透明的材料提供。

模板係製造成本比較高之元件，且如上所述，模板一旦損壞通常不能修復或再循環。然而，根據本發明之方法，聚合物標記係由比較不昂貴之材料所簡易製成，且較佳在使用了幾次甚至僅使用一次後拋棄。聚合物標記可自基板脫模或釋放接著被扔掉，或者當其仍然黏著至基板目標表面時可溶解在具有經選擇以溶解聚合物標記但不會溶解基板或基板目標表面上之凝固的可模製層之合適液體溶液之浸泡劑中。

因為所創建之聚合物標記用作用以在基板目標表面上壓印之第二模板，且基板通常不是聚合物材料，所以聚合物標記與基板之熱膨脹係數將通常不同。為了克服由此情況引起的上述缺陷，根據組合之輻射與熱輔助壓印過程，至少執行將聚合物標記壓至基板上之可模製層中的第二壓印步驟。根據此過程，輻射敏感材料用作基板上之可模製層，且在藉由溫度控制設備所維持的升高之恆溫下執行以下步驟：將聚合物標記與基板壓在一起、用輻射泛射可模製層及後烘焙該層，且較佳亦執行釋放壓力及自基板脫模聚合物標記之步驟。溫度控制設備通常包括加熱器設備與用於平衡熱供應以獲得並維持一判定溫度之控制電路，且可能也包括冷卻設備。

下文將參照該等圖式之圖 1a-1f 描述兩步驟過程中之第一步驟。在圖 1 中示意性地說明了根據兩個不同實施例之第一

步驟的過程。圖 1a-1f 之過程說明了使用熱壓印創建中間聚合物標記。然而，下文將概述其它可能的用以創建聚合物標記的技術。

圖 1a 顯示了包含(例如)矽、鎳或諸如鋁之其它金屬、石英或甚至聚合物材料之模板 1。模板 1 具有包括肋狀物、凹槽、突起或凹陷之圖案化表面 2，其高度及寬度為微米或奈米級。放置模板 1 而使得表面 2 面向並接觸由(例如)熱塑性聚合物、熱固性聚合物及/或(例如)借助曝露於輻射下而可交聯之聚合物製成的可撓性聚合物箔 3 之表面 4。合適聚合物箔材料之更特定實例包括聚碳酸酯、COC 及 PMMA。在一較佳實施例中，歸因於提供在模板表面 2 及/或聚合物箔表面 4 上之抗黏著層的其材料組合物或特性，模板表面 2 與聚合物箔 3 之表面 4 展現了彼此對抗之抗黏著屬性。

借助於圖 1b) 中所說明之合適壓印過程，在可撓性聚合物箔 3 之表面 4 處的表面層中形成模板表面 2 之圖案之反轉。當模板表面 2 已放置成與聚合物箔 3 之表面 4 接觸後，聚合物箔被加熱至高於箔表面層中所用聚合物之玻璃化溫度  $T_g$  的溫度。聚合物箔可為整體的，意即，在整個聚合物箔上具有或多或少相同組合物，或者其可具有實際聚合物箔之基礎組合物，其中塗敷在另一組合物之表面 4 處的表面層適於壓印。當表面層達到其玻璃態化溫度時，施加壓力以將模板 1 與聚合物箔 3 壓在一起以使得表面 2 之圖案壓印在聚合物箔 3 之表面 4 處的表面層中。可藉由使用由薄膜供應之流體或氣體壓力的軟壓技術來達成壓操作，此將參照根據本發明

之過程之第二步驟予以更詳細地解釋。或者，可使用更習知之硬壓技術。因為第一步驟中創建之聚合物標記不是最終產物，所以與第二步驟同樣地，並行並不是第一步驟之關鍵要素。

如上所述，所說明之實施例使用熱壓印，因此在施加壓力之前加熱聚合物箔3以軟化表面層。下文提供了根據上述熱第一步驟之特定實例。其它方法可替代地或額外地包括所應用之使聚合物箔之選定部分曝露於輻射下。若聚合物箔之材料亦將藉由曝露於輻射下而交聯，則模板1之材料或聚合物箔3之材料必須對所施加之輻射透明。其它實施例包括聚合物箔3之表面4處之表面層中的可熱固化或UV固化之預聚物組合物。在此實施例中，加熱至玻璃態化溫度以上不是必須的。

在UV-NIL過程之一實例中，將UV可固化之預聚物分配在模板1之表面2上的合適位置處，且其隨後覆蓋有對應於圖1中之箔3的聚碳酸酯或PMMA薄層。該薄層隨後充當第二壓印過程中之UV透明基板。由於該薄層提供對UV輻射高度透明之載體基底，因此預聚物層提供之實際表面層的厚度可保持在僅為幾奈米之最小級別。此在使用固化後不會失去UV吸收屬性之預聚物材料(諸如來自日本之Toyo Gosei的PAK01)時尤其有效。另一可用的UV可固化之預聚物係來自日本之Asahi Glass公司的NIF-1，但任何其它UV可固化之預聚物也可具備一樣好或者更好之功能。良好的UV預聚物在固化後會失去其UV吸收屬性，從而增加第二壓印階段中的

UV透射。然而，應謹慎選擇預聚物與聚合物薄層之組合以避免預聚物引起薄層化學溶解，但是預聚物與聚合物間必須具備足夠良好之相互作用以保證其間之良好黏著。在將基板箔置於所分配之含有氣泡的預聚物液滴上之後，將UV透明聚合物薄膜置於聚合物薄層上。接著在相對側上以由氣體壓力或液體壓力所提供之在1-20巴範圍內之比較低的壓力對此薄膜加壓，且適當劑量之UV輻射穿過聚合物薄層與聚合物薄膜曝露並固化預聚物，進而固化預聚物並使其黏結至聚合物箔上。釋放壓力，接著移除壓印薄膜，並自模板脫模由此創建之聚合物標記。

在熱NIL過程中，母體上覆蓋有合適的聚合物薄層，諸如來自美國之Ticona的Topas或來自日本之Zeon公司的Zeonor。在將壓印薄膜置於聚合物薄層上之後，藉由真空吸入夾層並加熱。當達到壓印溫度時，將薄膜加壓為20-80巴之間。在將圖案轉印至聚合物膜之後，將夾層冷卻至玻璃態化溫度以下，接著移除壓印薄膜並自母體脫模IPS標記。良好熱塑性薄層需要具有關於壓印溫度與釋放溫度之狹窄處理窗口以及所產生之必須在隨後過程中用作模之奈米結構的高機械強度。對UV輻射之高度透明性是非常有益的。

在組合之熱與輻射之一實例中，模板圖案待轉印至其之聚合物箔(對應於圖1中之3)必須是UV透明的。UV可交聯之聚合物(例如負光阻，諸如來自美國之MicroChem的SU8)旋塗至聚合物箔上。模板1與塗敷之聚合物箔合在一起並由聚

合物箔上之壓印薄膜覆蓋。在加熱至壓印溫度後，壓印溫度在剩下的整個壓印過程中保持恆定以消除熱膨脹效應。現在對夾層加壓，並且在典型流動時間(例如30秒)後，聚合物藉由UV輻射交聯，接著受到(例如)30秒之後曝光烘焙。不需要冷卻，且現在可直接釋放壓力，接著移除壓印薄膜且脫模。又，良好負光阻在曝露後會失去其UV吸收屬性。

視所使用之特定過程(意即，恆溫下之熱、UV或組合之熱與UV)而定，模板1與壓印之聚合物箔3可在冷卻後分離或視所選材料及其屬性而定無需冷卻聚合物箔而在執行之壓印過程後分離。在自聚合物表面4釋放模板1之後，圖1c)中顯示之亦稱為複本的壓印之聚合物箔3可用作可撓性聚合物標記5，該聚合物箔3在其表面4中具有對於原始模板1之圖案反轉或成負性之圖案。

根據本發明，聚合物箔5可用於將表面4之圖案轉印至目標基板之第二步驟中，或者其用於額外之第一步驟中，以根據圖1d)至1f)在與上述類似之過程中在另一可撓性聚合物箔6中產生第二反轉複本9。採用另一第一步驟之目的在於，確保在目標表面中創建之最終圖案係模板表面圖案之反轉。在此實施例中，使用由聚合物組成之聚合物箔6，其玻璃態化溫度及壓印溫度低於可撓性聚合物標記5之玻璃態化溫度及壓印溫度。此外，聚合物箔6與可撓性聚合物標記5之啮合表面4與7展現了彼此對抗之抗黏著屬性。抗黏著屬性可歸因於使用之聚合物箔之化學性質自一開始就存在，及/或可藉由在一或兩個聚合物表面上沉積包含合適脫

模劑之抗黏著層而建構。另外，若聚合物箔6應在曝露於輻射下後交聯，則聚合物箔5與6中之至少一者必須對所施加之輻射透明或者透射足夠輻射，以使箔6之表面層或整個箔6(若其係整體的)能夠交聯。

關於圖案與第一聚合物標記5反轉且因此與模板1大體上相同之新聚合物標記8的創建包括：安置聚合物標記5，使得其圖案化表面4面向並接觸第二聚合物箔6之表面7。如前所述，第二聚合物箔6可係整體的，或者具有在表面7處塗敷有一表面層之載體薄層。為了能夠在箔6之表面層中壓印表面4之圖案，若使用熱壓印過程，則將箔6加熱至高於其表面層之玻璃態化溫度。如圖1e)所示，接著施加壓力以將第一聚合物標記5壓至聚合物箔6之表面層中。在執行壓印後，可自聚合物箔6機械移除可撓性聚合物標記5，意即大概在冷卻聚合物箔9之後，或者可在合適過程中借助一或多種合適溶劑化學溶解整個標記5或其若干部分。結果產生一具有表面7之新聚合物標記8，該表面7具有與原始模板1之圖案對應的圖案。

根據本發明，如此產生之分別具有對於原始模板1之表面圖案而言反轉或相同之表面圖案的複本5或8將在第二壓印步驟中用作可撓性聚合物模板，如分別在圖1g)至1i)中左方與右方示意性地說明。此處，可撓性聚合物標記5或8中之一者的表面4或7將被安置成與包含基板13之物件12之表面16接觸，該基板13具有一由薄輻射敏感材料可模製表面層14覆蓋之目標表面17，該輻射敏感材料可為(例如)預聚物或

借助曝露於輻射下可交聯之聚合物。歸因於表面之材料組合物，可撓性聚合物標記5或8之表面4或7展現了對抗可模製層14之表面16的抗黏著屬性。借助於施加之迫使可撓性聚合物模板5或8中之一者與物件12合在一起的壓力以及所應用之使聚合物模14之選定部分曝露於輻射下，在可模製層14中形成聚合物標記表面之圖案的反轉，如圖1h)所示。可撓性聚合物標記5或8對施加之輻射透明或對其吸收較少，以透射表面層14之材料一旦曝露於輻射下即固化或交聯所必需的足夠量之輻射。在執行如圖1h)展示之壓印與後烘焙之後，可自基板13機械移除可撓性聚合物標記5或8，或者可在合適過程中借助於一或多種合適溶劑化學溶解整個聚合物標記5或8或其若干部分。

圖1i)展示了在釋放可撓性聚合物標記5或8之後所得到的壓印物件12。為了使轉印之圖案永久固定在基板上，通常採用進一步處理步驟來移除剩餘膜14之最薄部分以曝露基板之目標表面17，接著蝕刻目標表面或用另一材料電鍍該目標表面。但是，此進一步處理之實際細節對理解本發明並不重要。

圖1係根據本發明之過程的相對簡單表示。可通過以下方式執行虛線以上所描繪之第一步驟：直接在整體聚合物箔中使用熱壓印；在聚合物箔上使用預聚物表面層之UV輔助壓印；或在聚合物箔上使用UV可交聯聚合物表面層之受控升高溫度下的同時UV輻射。若在步驟1a)至1c)中使用熱壓印，則通常在(例如)可由鎳形成之模板1與聚合物箔3之間的

熱膨脹中將存在差異。然而，此外具有大體上大於圖案結構之高度的厚度之聚合物箔3之回彈性及可撓性保證了聚合物箔藉由施加於模板上之熱膨脹而得以伸展及收縮，而不會損壞箔表面4上之圖案特徵。聚合物箔之厚度通常在50-500  $\mu\text{m}$ 範圍內，而圖案結構之高度或深度在5 nm至20  $\mu\text{m}$ 範圍內，此將在以下藉由實例而展示。但是其它尺寸也是可能的。

然而，圖1中虛線以下所描繪之第二步驟較佳使用組合之熱與輻射執行。此原因在於：當將在基板上執行壓印時，基板目標表面上剩餘或殘餘之表面層通常極其薄，為幾個奈米級。加熱及冷卻具有不同熱膨脹之標記與聚合物之夾層對將因此經常破壞精細結構，此傾向於被完全撕掉。然而，由於根據本發明之過程，其中壓、輻射及後烘焙之步驟均在受控恆溫下執行，因此消除了熱膨脹效應。

圖5-7示意性地呈現了在本發明之一實施例之第二步驟中的實際圖案轉印步驟或壓印步驟之基本過程步驟。此等圖式對應於圖1g)至1h)中左方實例或右方實例，但描述得更詳細。

在圖5中說明了一聚合物標記10，其因此可對應於圖1中之聚合物標記5或8。聚合物標記10具有對應於表面4或7之結構化表面11，其具有待轉印之預定圖案，其中形成高度及寬度之特徵尺寸在1 nm至若干 $\mu\text{m}$ 範圍內且潛在地較小或較大之三維突起及凹陷。聚合物標記10之厚度通常在10與1000  $\mu\text{m}$ 之間。基板12具有大體上平行於聚合物標記11而配

置之目標表面17，在圖5所示之初始階段在該等表面間存在中間間隔。基板12包括基底13，聚合物標記表面11之圖案將會轉印至該基底13。雖然未圖示，但是基板亦可包括位於基底13下方之支撐層。在聚合物標記10之圖案將直接經由在聚合物材料中壓印而被轉印至基板12之過程中，該材料可作為表面層14直接塗敷至基板目標表面17上。在替代實施例中，由虛線所指示，亦採用(例如)由第二聚合物材料形成之轉印層15。在US 6,334,960中描述了此等轉印層之實例及如何在隨後的將壓印圖案轉印至基底13之過程中使用該等轉印層。在一包括轉印層15之實施例中，目標表面17表示轉印層15之上表面或外表面，而該轉印層15又配置於基底表面18上。

基板12定位於加熱器設備20上。加熱器設備20較佳包括由金屬(例如鋁)製成之加熱器主體21。加熱器元件22連接至或包含在加熱器主體21中，其用以將環形熱能轉印至加熱器主體21。在一實施例中，加熱器元件22係插入在加熱器主體21中之插口中的電浸入式加熱器。在另一實施例中，電加熱旋管提供在加熱器主體21內部，或黏著至加熱器主體21之下表面。在又一實施例中，加熱元件22係形成於加熱器主體21中之通道，其用以使加熱流體穿過該通道。加熱器元件22進一步具備用以連接至外部能量源(未圖示)之連接器23。在電加熱之狀況下，連接器23較佳係用以連接至電流源之電流接觸。對於其中形成有使加熱流體通過之通道的實施例而言，該等連接器23較佳係用於黏著至加熱

流體源之管道。加熱流體可(例如)為水或油。另一選擇係將IR輻射加熱器用作加熱器元件22，其經設計以發射紅外線輻射至加熱器主體21上。此外，在加熱器設備20中包括一溫度控制器(未圖示)，其包括用以加熱加熱器元件22至選定溫度並將該溫度維持在某一溫度容限內之構件。在此項技術內吾人已熟知不同類型之溫度控制器，且因此不再進一步詳細論述。

加熱器主體21較佳為一件鑄造金屬，諸如鋁、不銹鋼或其它金屬。此外，較佳使用某一質量及厚度之主體21，以使得達成加熱器設備20上側處之均勻熱分佈，該上側連接至基板12以自主體21穿過基板12轉印熱量至熱層14。對於用以壓印2.5"基板之壓印過程而言，使用直徑至少為2.5"且較佳為3"或更高之加熱器主體21，其厚度至少為1 cm，較佳至少為2或3 cm。對於用以壓印6"基板之壓印過程而言，使用直徑至少為6"且較佳為7"或更高之加熱器主體21，其厚度至少為2 cm，較佳至少為3或4 cm。雖然較低溫度對於大多數過程而言將是足夠的，但是加熱器設備20較佳能夠將加熱器主體21加熱至高達200-300°C之溫度。

為提供層14之受控冷卻，加熱器設備20可進一步具備連接至或包含在加熱器主體21中之冷卻元件24，其用以自加熱器主體21轉印熱能。在一較佳實施例中，冷卻元件24包含在加熱器主體21中形成之一或多個通道，其用以使冷卻流體穿過該或該等通道。冷卻元件24進一步具備用以連接至外部冷卻源(未圖示)之連接器25。該等連接器25較佳係用

以黏著至冷卻流體源之管道。該冷卻流體較佳係水，但或者也可為油，例如絕緣油。

本發明之一較佳實施例對層14使用輻射可交聯熱塑性聚合物溶液材料，其較佳係可旋塗的。此等聚合物溶液亦可為光化學放大的。此材料之一實例為來自Micro Resist Technology之mr-L6000.1 XP，其為UV可交聯的。此等輻射可交聯材料之其它實例為負光阻材料，如Shipley ma-N 1400、SC100與MicroChem SU-8。可旋塗之材料係有利的，因為其允許對整個基板進行完整且精確之塗敷。

另一實施例對層14使用液體或接近液體之預聚物材料，其可藉由輻射而聚合。層14之可得且可用之可聚合材料的實例包括來自ZEN Photonics, 104-11 Moonj i-Dong, Yusong-Gu, Daejeon 305-308, South Korea的NIP-K17、NIP-K22及NIP-K28。NIP-K17具有丙烯酸酯主組份，且在25°C下具有約9.63 cp之黏度。NIP-K22亦具有丙烯酸酯主組份，且在25°C下具有約5.85 cp之黏度。此等物質經設計以在高於12 mW/cm<sup>2</sup>之紫外線輻射下曝露2分鐘後固化。層14之可得且可用之可聚合材料的另一實例為來自Micro Resist Technology GmbH, Koepenicker Strasse 325, Haus 211, D-12555 Berlin, Germany的Ormocore。此物質具有不飽和之無機有機混合聚合物的組合物，其具有1-3%之光聚合引發劑。25°C下3-8 mPas之黏度相當高，且流體可在曝露於波長為365 nm之500 mJ/cm<sup>2</sup>之輻射下固化。其它可用之材料在US 6,334,960中提及。

對所有此等材料及任何其它可用於執行本發明之材料通用之內容係：其是可模製的且具有在曝露於輻射(尤其為UV輻射)下時(例如)藉由交聯聚合物溶液材料或固化預聚物凝固的能力。

視塗敷區域(application area)而定，當沉積於基板表面上時層14之厚度通常為10 nm-10  $\mu$ m。可固化或可交聯之材料較佳以液體形態塗敷至基板12上，較佳藉由旋塗或視情況藉由滾塗、浸塗或類似方式實現此。通常在使用可交聯聚合物材料時，本發明與先前技術之步進快閃法相比之一優勢在於：聚合物材料可旋塗在整個基板上，此係有利且快速的過程，從而提供極佳之層平坦性。諸如上文提及之可交聯材料在正常室溫下通常係固體，且因此可便利地使用已在高溫下預塗敷之基板。另一方面，步進快閃法必須在重複之表面部分上使用重複分配，因為彼方法不能單步處理大表面。此使得執行此過程之步進快閃過程及機器變得複雜、耗時(就循環時間而言)且難以控制。

根據本發明，在恆溫下執行藉由輻射而壓印、凝固壓印層材料及後烘焙該材料之過程步驟。

圖5之箭頭說明了聚合物標記表面11被壓至可模製材料層14之表面16中。在此步驟中，加熱器設備20較佳用以控制層14之溫度，以獲得層14之材料中的合適流動性。對於層14之可交聯材料而言，因此控制加熱器設備20以將層14加熱至超過層14之材料之玻璃化溫度 $T_g$ 的溫度 $T_p$ 。關於此點， $T_p$ 代表處理溫度或壓印溫度，指示其係壓印、曝露及

後烘焙之過程步驟通用的溫度級。恆溫  $T_p$  之級別當然視為層 14 所選之材料的類型而定，因為就可交聯材料而言其必須超過玻璃態化溫度  $T_g$  且亦必須適用於後烘焙該層之輻射固化材料。對輻射可交聯材料而言， $T_p$  通常在 20-250°C 範圍內，甚至更經常在 50-250°C 範圍內。以 mr-L6000.1 XP 為例，已以整個壓印、曝露及後烘焙過程均為 100-120°C 之恆溫執行了成功測試。對於使用輻射可固化預聚物之實施例而言，此等材料在室溫下通常係液體或接近液體，且因此需要很少或不需要加熱便已足以軟而能壓印。然而，此等材料通常亦必須在曝露後、在與聚合物標記分離前經受後烘焙以完全硬化。處理溫度  $T_p$  因此已在自圖 5 之步驟開始之壓印步驟中設定成合適的後烘焙溫度級。

圖 6 說明了聚合物標記表面 11 之結構如何在材料層 14 中進行壓印，該材料層 14 為流體形態或至少軟形態，其中流體已被迫填充聚合物標記表面 11 中之凹陷。在說明之實施例中，聚合物標記表面 11 中之最高突起不會一直向下刺穿到基板表面 17。此對於保護基板表面 17 尤其保護聚合物標記表面 11 以免受到損壞是有益的。然而，在替代實施例中，諸如包括轉印層之實施例中，可一直向下執行壓印直到轉印層表面 17。在圖 5-7 說明之實施例中，聚合物標記由對可用於凝固選定可模製材料之預定波長或波長範圍的輻射 19 透明的材料製成。此等材料可(例如)為聚碳酸酯、COC 或 PMMA。對於上述使用輻射所創建之聚合物標記而言，其中形成有圖案之輻射敏感表面層之剩餘層較佳亦對 UV 輻

射透明，或者如此薄以使得其UV吸收足夠低以允許足夠量的輻射通過。當聚合物標記10已壓至層14中且聚合物標記10與基板12之間適當對準時，通常施加輻射19。當曝露至此輻射19下時，可模製材料開始凝固，而凝固成形狀由聚合物標記10判定之固體14'。在曝露層14於輻射下之步驟期間，由溫度控制器控制加熱器20以使層14之溫度維持在溫度 $T_p$ 。

在曝露於輻射下之後，執行後烘焙步驟以完全硬化層14'之材料。在此步驟中，使用加熱器設備20以向層14'提供熱量，從而在聚合物標記10與基板12分離之前將層14'烘焙成硬化體。此外，藉由維持上述溫度 $T_p$ 來執行後烘焙。因此，聚合物標記10與材料層14、14'將自開始藉由曝露於輻射下凝固材料14至最終之後烘焙且視情況亦至聚合物標記10與基板12分離為止保持相同溫度。因此，消除了由於基板與聚合物標記使用之任何材料的熱膨脹差異而導致的精度限制。

聚合物標記10(例如)藉由剝離及拖拉過程而移除，如圖7所說明。形成且凝固之聚合物層14'剩餘在基板12上。進一步處理基板及其層14'之各種不同方式在此處不再詳細描述，因為本發明既不關於此進一步處理也不取決於此進一步處理係如何達成的。大體言之，將聚合物標記10之圖案轉印至基底13之進一步處理可(例如)包括蝕刻或電鍍接著為起離步驟。

圖8示意性地說明了根據本發明之裝置之較佳實施例，其

亦可用以執行根據本發明之方法的一實施例。應注意，此圖式完全是示意性的，以達成闡明其不同特徵之目的。特定言之，不同特徵之尺寸不必按相同比例。該裝置尤其適用於執行本發明之第二步驟，但是也可同等地用以執行第一步驟。

裝置100包括第一主要部分101與第二主要部分102。在說明之較佳實施例中，此等主要部分配置成第一主要部分101位於第二主要部分上，該等主要部分之間存在可調節之間隔103。當藉由圖5-7說明之過程進行表面壓印時，模板與基板橫向(通常稱為X-Y平面)適當對準係非常重要的。此當在基板中先前存在之圖案上或其附近進行壓印時尤其重要。然而，本文中未解決特定對準問題及克服該等問題之不同方式，但是需要時當然可與本發明組合。

第一上主要部分101具有一面向下之表面104，且第二下主要部分102具有一面向上之表面105。面向上之表面105係大體平坦的或其一部分係大體平坦的，其位於充當在壓印過程中待使用之模板或基板之支撐結構的板106上或形成板106之部分，此將結合圖9與10加以充分地描述。加熱器主體21安置成與板106接觸或形成板106之部分。加熱器主體21形成加熱器設備20之部分，且包括加熱元件22，較佳亦包括冷卻元件24，如圖5-7所示。加熱元件22經由連接器23連接至能量源26，例如具有電流控制構件之電源。此外，冷卻元件24經由連接器25連接至冷卻源27，例如冷卻流體貯器及泵，其具有用以控制冷卻流體之流動及溫度的控制

構件。

在說明之實施例中，用以調節間隔103之構件由在其外端處黏著至板106之活塞部件107提供。活塞部件107可移位地連接至氣缸部件108，該活塞部件較佳相對於第一主要部分101固定。如圖式中箭頭所指示，用以調節間隔103之構件經設計以藉由大體上垂直於大體上平坦之表面105(意即，在Z方向上)的移動而使第二主要部分102移位成與第一主要部分101更接近或更遠。移位可手動達成，但較佳藉由採用液壓或氣壓配置來輔助實現。說明之實施例在此方面可以多種方式變化，例如藉由將板106黏著至在固定活塞部件附近之氣缸部件。應進一步注意，第二主要部分102之移位主要用以向裝置100加載及卸載模板及基板，且用以將裝置配置在初始操作位置。然而，如下文將描述，第二主要部分102之移動較佳不包含在說明之實施例中的實際壓印過程中。

第一主要部分101包括周邊密封部件108，其圍繞表面104。較佳地，密封部件108為諸如O環之環形密封，但是其可另外包含一起形成連續密封108的若干互連密封部件。密封部件108置於凹陷109中而在表面104外部，且較佳可自該凹陷拆卸。裝置進一步包括一輻射源110，該輻射源110在說明之實施例中置於表面104後之第一主要部分101中。輻射源110可連接至輻射源驅動器111，該輻射源驅動器111較佳包括一電源(未圖示)或連接至電源。輻射源驅動器111可包含在裝置100中，或作為一外部可連接部件。置於輻射源

110附近之表面104之表面部分112以對輻射源110之某一波長或波長範圍之輻射透明的材料形成。因此，自輻射源110發出之輻射經由該表面部分112向第一主要部分101與第二主要部分102間之間隔103透射。充當窗口之表面部分112可以可得之稠合二氧化矽、石英或藍寶石形成。

根據本發明之裝置100之一實施例進一步包括用以將基板與標記(未圖示)夾在一起的機械夾緊構件。此在具有用以在圖案轉印之前對準基板與標記之外部對準系統的實施例中尤其較佳，其中包括標記與基板之對準堆疊必須轉印至壓印裝置中。

在運作中，裝置100進一步具備一可撓性薄膜113，其大體上是平坦的且與密封部件108嚙合。在一較佳實施例中，密封部件113為與密封部件108分離之部件，且僅藉由基板106之表面105施加反壓力而與密封部件108嚙合，此將在下文解釋。然而，在一替代實施例中，薄膜113(例如)藉由膠合劑或者藉由為密封部分108之一完整部分而黏著至密封部件108。此外，在此替代實施例中，薄膜113可堅固地黏著至主要部分101，而密封108置於薄膜113外部。對於一實施例(諸如說明之實施例)而言，薄膜113亦以對輻射源110之某一波長或波長範圍之輻射透明的材料形成。因此，自輻射源110發出之輻射經由該空腔115與其邊界壁104及113透射進入間隔103中。就圖7-9之實施例而言，薄膜113可用之材料的實例包括聚碳酸酯、聚丙烯、聚乙烯、PDMS及PEEK。薄膜113之厚度通常可為10-500  $\mu\text{m}$ 。

裝置100進一步較佳包括用以在標記與基板之間施加真空以在經由UV輻射硬化堆疊夾層之可模製層之前自該層抽出夾氣的構件。此在圖8中由真空泵117例證，其藉由管道118連通地連接至表面105與薄膜113間之空間。

管道114形成於第一主要部分101中，以允許流體介質(氣體、液體或凝膠)通過而抵達表面104、密封部件108與薄膜113界定之空間，該空間充當該流體介質之空腔115。管道114可連接至諸如泵之壓力源116，該壓力源116可在裝置100外部或建置成裝置100之部分。壓力源116經設計以施加可調節之壓力(尤其為過壓)至包含在該空腔115內之流體介質。一實施例(諸如說明之實施例)適於與氣體壓力介質一起使用。該介質較佳選自含有空氣、氮氣及氫氣之群。若使用液體介質，則薄膜較佳黏著至密封部件108。此液體也可為液壓油。另一可能性係使用凝膠以用於該介質。

圖9說明了載有基板12及聚合物標記10以用於微影過程時之圖8的裝置實施例。為更好地理解此圖式，亦參照圖5-7。第二主要部分102已自第一主要部分101向下移位，以形成間隔103。圖8中說明之實施例展示了在基板12上載有透明聚合物標記10之裝置。基板12被置放成其後側位於加熱器主體21之表面105上，該加熱器主體21位於第二主要部分102上或其中。藉此，基板12之目標表面17具有面向上之可聚合材料(例如UV可交聯之聚合物溶液)層14。為簡單起見，加熱器設備20之所有特徵(如圖5-7所見)均未在圖9中展示。聚合物標記10位於基板12上或其附近，而該標記10之

結構化表面11面向基板12。可提供用以對準聚合物標記10與基板12之構件，但是在此示意圖中並未進行說明。薄膜113接著置於聚合物標記10上。就薄膜113黏著至第一主要部分之實施例而言，在聚合物標記上實際置放薄膜113之步驟當然省去。在圖9中，僅為清晰起見，聚合物標記10、基板12與薄膜113展示為完全分離，而實際上其可堆疊在表面105上。

圖10說明了裝置100之運作位置。第二主要部分102已上升至一位置，在該位置中薄膜113夾在密封部件108與表面105之間。實際上，聚合物標記10與基板12都是非常薄的，通常僅為一毫米之若干部分，且說明之薄膜113之實際彎曲是最小的。表面105仍然可視情況經設計成在其穿過薄膜113與密封部件108接觸之點處具有升高之周邊部分，以補償聚合物標記10與基板12之組合厚度。

一旦主要部分101與102啮合以夾緊薄膜113，空腔115即被密封。藉由自真空泵117吸力以自基板12之表面層抽出夾氣而施加真空。壓力源116接著經設計以施加過壓至空腔115中之流體介質，該流體介質可為氣體、液體或凝膠。空腔115中之壓力由薄膜113轉印至聚合物標記10，該聚合物標記10被壓向基板12以在層14中壓印聚合物標記圖案(比較圖6)。可交聯聚合物溶液通常需要預加熱以超過其玻璃態化溫度 $T_g$ ，該溫度可為約 $60^\circ\text{C}$ 。此聚合物之一實例為上述mr-L6000.1 XP。當使用此等聚合物時，具有組合之輻射與加熱性能的裝置100尤其有用。然而，對於此等類型之材

料而言，通常需要後烘焙步驟以硬化輻射凝固層14'。如先前所述，因此本發明之一態樣在於施加升高之溫度 $T_p$ 至層14之材料，該溫度 $T_p$ 高於可交聯材料狀況下之 $T_g$ 且亦適用於後烘焙輻射曝露材料。啟動加熱器設備20以藉由加熱器主體21穿過基板12加熱層14，直至達到 $T_p$ 為止。 $T_p$ 之實際值自然視為層14所選擇之材料而定。以mr-L6000.1 XP為例，可使用50-150°C範圍內之溫度 $T_p$ ，此視材料中之分子量分佈而定。空腔115中介質之壓力接著增大至5-500巴，有利地增大至5-200巴，且較佳增大至20-100巴。聚合物標記10與基板12進而藉由對應壓力壓在一起。由於可撓性薄膜113，在基板與聚合物標記間之整個接觸表面上獲得絕對均勻之力分佈。聚合物標記與基板進而配置成彼此絕對平行，從而消除了基板或聚合物標記之表面中的任何不規則性之影響。

當聚合物標記10與基板12已藉由施加之流體介質壓力而合在一起時，觸發輻射源發出輻射19。該輻射透射穿過充當窗口之表面部分112、穿過空腔115、薄膜113與聚合物標記10。輻射部分或完全在層14中吸收，該層14之材料進而藉由聚合物標記10與基板12間之完美平行配置中的交聯或固化而凝固，該平行配置由壓力及薄膜輔助壓縮提供。輻射曝露時間視層14中之材料類型及材料量、與材料類型組合之輻射波長及輻射功率而定。因而已知凝固此可聚合物材料之特徵，且熟習此項技術者同樣已知上述參數之相關組合。一旦流體凝固形成層14'，進一步曝露將不會產生主

要效應。然而，若後烘焙對凝固層14'係完全必需的，則在曝露後，允許層14'之材料在預定恆溫 $T_p$ 下後烘焙或硬烘焙(例如)1-10分鐘之某一時期。以mr-L6000.1 XP為例，通常在100-120°C之通用處理溫度下執行後烘焙1-10分鐘，較佳約3分鐘。對於SU8而言，曝露於輻射下之時間在1與10秒之間，其中已成功測試3-5秒之範圍，且接著在約70°C之 $T_p$ 下執行後烘焙30-60秒。

藉由根據本發明之裝置100，在壓印機100中執行後烘焙，此意謂不必將基板帶出裝置而帶入分離烘箱內。此節省了一個過程步驟，而使得可在壓印過程中節約時間與成本。藉由使聚合物標記10仍保持在恆溫 $T_p$ 下且亦潛在地向基板10施加選定壓力時執行後烘焙步驟，亦可實現層14中之所得結構圖案之更高精度，此使得可製造更精細結構。在壓縮、曝露及後烘焙之後，空腔115中之壓力減小且兩個主要部分101及102彼此分離。此後，基板與聚合物標記分離且根據先前已知之對壓印微影之處理而經受進一步處理。

本發明之第一模式涉及厚度為1  $\mu\text{m}$ 之NIP-K17層14覆蓋之矽基板12。在藉由薄膜113以5-100巴之壓力壓縮約30秒後，開啟輻射源110。輻射源110典型經設計以至少在低於400 nm之紫外線區域中進行發射。在一較佳實施例中，採用發射光譜在200-1000 nm範圍內之經空氣冷卻的氬燈作為輻射源110。較佳之氬型輻射源110提供1-10  $\text{W}/\text{cm}^2$ 之輻射，且經設計以快閃1-5  $\mu\text{s}$ 脈衝，且脈衝速率為每秒1-5個

脈衝。石英窗口112形成於表面104中以使輻射穿過。曝露時間較佳在1-30秒間以將流體層14聚合成固體層14'，但曝露時間也可高達2分鐘。

以與200-1000 nm整合之約 $1.8 \text{ W/cm}^2$ 及1分鐘曝露時間執行對mr-L6000.1 XP之測試。就此而言，應注意：所使用之輻射不必限於一波長範圍，在此波長範圍內塗敷在層14中之聚合物凝固，當然亦可自所使用之輻射源發射超出彼範圍之輻射。在以恆定處理溫度進行成功曝露及隨後之後烘焙之後，第二主要部分102降低至類似於圖9之位置的位置，接著自該裝置移除模板10與基板12以分離並進一步處理基板。

術語恆溫意謂大體上恆定，從而意謂雖然設定溫度控制器來維持某一溫度，但是所獲得之實際溫度將不可避免地有一定範圍內波動。恆溫之穩定性主要視溫度控制器之精度與整個裝備之慣性而定。此外，應瞭解，雖然根據本發明之方法可用於將極其精細結構壓印到單奈米，但是只要模板不太大，輕微的溫度變化就不會產生主要效應。假定模板周邊之結構寬度為 $x$ ，且合理之空間容限為該寬度之幾分之一，諸如 $y=x/10$ ，則 $y$ 變成設定溫度容限之參數。實際上，可藉由應用模板與基板材料之各自熱膨脹係數、模板之尺寸(通常為半徑)及空間容限參數 $y$ ，輕易計算出將產生哪些熱膨脹效應差。自此計算可計算出溫度控制器之合適溫度容限並將其應用至機器中以執行該過程。

如上所述並在圖1中顯示之在"兩步驟"壓印過程內應用

可撓性聚合物箔的優勢包括以下：

所使用之聚合物箔之可撓屬性緩解了由於在壓印過程中所使用之應用之標記與基板材料的不同熱膨脹係數而引起的圖案轉印之複雜化。因此，該技術提供了在以不同熱膨脹係數為特徵之材料表面之間轉印圖案的可能性。然而，在應用中使用之大多數聚合物之特徵在於非常類似之通常在 $60$ 至 $70 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ 範圍內的熱膨脹因子，從而使得就製造而言在圖 1e) 中顯示之兩個不同聚合物箔間進行壓印更簡易。

所使用之聚合物箔之可撓及可延展屬性防止在具有圖案化或非圖案化表面之聚合物箔與另一物件(例如由聚合物膜或模板覆蓋之基板，其包括矽、鎳、石英或聚合物材料)之間壓印過程中產生夾氣。若如圖 1b)、1e)、1h) 所示，將箔壓向此等物件中之一者，則聚合物箔充當薄膜，將空氣自壓印區域中央壓向其邊緣從而留下受壓印區域。

歸因於聚合物箔與模板或其壓向之物件間使用之聚合物箔顆粒的柔軟度以及模板或物件之顯著表面粗糙度，將防止聚合物箔或所涉及之物件中之一者在圖 1b)、1e) 與 1h) 中顯示之壓印過程期間明顯損壞。

歸因於使用之聚合物箔對(例如)UV 輻射之高透明性，甚至在使用不透明模板與基板時亦可在上述壓印過程期間使用 UV 可固化之聚合物。

大多數應用之聚合物箔之非常低之表面能導致對抗其它材料之顯著抗黏著屬性，從而使得在壓印過程中應用其係

理想的。在低表面能聚合物上沉積額外抗黏著層在大多數情況下係不必須的，從而使得上述過程簡單且可工業應用。確切而言，可以抗黏著材料製造聚合物複本標記。

若在過程中所應用之不同聚合物材料之材料屬性(例如玻璃態化溫度、光學透明性及曝露於輻射下後之可固化性)彼此適合，則上文中所描述且在圖1中所顯示之過程將非常適於產生正(圖案與原始模板之圖案類似)與負(圖案為原始模板之圖案反轉)兩者複本。

使用之可撓性聚合物標記之耐老化性與耐磨損性使得可在壓印過程之第二步驟中應用其若干次。或者，可僅使用聚合物標記一次並接著將其扔掉。在任何狀況下，此延長了永遠不能對硬且不可撓之材料壓印的原始模板1之使用壽命。

使用之聚合物箔之可撓及可延展屬性緩解了非可撓標記或基板自可撓性箔脫模，從而減少了標記或基板上之實體損壞。

可代替在執行壓印後自基板機械脫模聚合物箔的是，聚合物箔或者可借助合適溶劑化學溶解。此程序在具有高縱橫比之圖案轉印狀況下(意即，圖案結構之深度大體上大於其寬度)係較佳的，此時機械脫模可損壞基板或標記。

不僅原始模板表面上之圖案而且原始模板之實體尺寸都易轉印至聚合物箔中。在一些應用中，圖案在最終基板上之置放是關鍵的。對於(例如)硬碟機而言，圖案應複製且與碟片中心對準。此處，主標記可製造成具有一中心孔。在

壓印後，中心孔之起伏形成於可撓性聚合物箔中，其可用來對準箔上之圖案與最終複製之碟片。

聚合物薄層中產生之複本可允許新穎系列開發過程，其對於鎳至鎳電鍍之通常方式而言係不可執行的。此處，壓印之聚合物薄層首先藉由(例如)UV輔助壓印過程而與剛性基板黏結在一起。其後，該薄層利用一種子層而得以金屬化並電鍍以接收原始模板之鎳複本。許多其它轉換過程可經由所述之本發明獲得。

### 實例

已使用之一些聚合物箔為：

來自德國之Ticona GmbH的Topas 8007：玻璃化溫度為80°C之熱塑性隨機共聚物。Topas對波長在300 nm以上之光透明，且其以低表面能為特徵。箔有效厚度為50-500  $\mu\text{m}$ 。本文使用130-140  $\mu\text{m}$ 厚之箔。

來自日本之Zeon Chemicals的Zeonor ZF14：玻璃化溫度為136°C且對波長在300 nm以上之輻射的透光率為92%之熱塑性聚合物。使用之箔厚度為188  $\mu\text{m}$ ，但在50至500  $\mu\text{m}$ 範圍內之其它厚度都是有效的。

來自日本之Zeon Chemicals的Zeonex E48R：玻璃化溫度為139°C且對波長在350 nm以上之輻射的透光率為92%之熱塑性聚合物。使用之箔厚度為75  $\mu\text{m}$ 。

來自德國之Bayer AG的聚碳酸酯(雙酚A聚碳酸酯)：玻璃化溫度為150°C且對波長在350 nm以上之輻射的透光率為91%之熱塑性聚合物。使用之箔厚度為300  $\mu\text{m}$ ，且高達1 mm

之許多其它厚度是有效的。

已使用之抗蝕劑材料為來自美國之MicroChem Corp.的SU8，其係一種光阻材料且在曝露於350至400 nm範圍內之波長的光下後可固化。已使用來自美國之MicroChem Corp.的薄LOR0.7膜作為SU8膜與矽基板間之黏著促進劑。

### 實例1

表面展現線寬度為80 nm且高度為90 nm之線圖案的鎳模板在150°C及50巴下被壓印至Zeonor ZF14箔中3分鐘。表面均未受到諸如(舉例而言)抗黏著層之任何額外塗層的處理。釋放溫度為135°C，在此溫度下Zeonor箔可自鎳表面機械移除而不會損壞模板或複本之圖案。使用Zeonor箔作為新模板，其已壓印至100 nm厚之SU8膜中。SU8膜旋塗至20 nm之LOR膜上，該LOR膜已先前旋塗至矽基板上。同樣此處，該等表面均未受到意欲改良SU8膜與Zeonor箔間之抗黏著行為的額外塗層的處理。在70°C及50巴下執行壓印3分鐘。SU8膜經由光透明Zeonor箔在UV光下曝露4秒鐘，並再烘焙兩分鐘。溫度與壓力在整個壓印序列中均保持恆定分別為70°C及50巴。釋放溫度為70°C，在此溫度下Zeonor箔可自SU8膜機械移除而不會損壞聚合物模板箔或複製膜之圖案。在圖2中展示了在沉積於矽晶圓上之SU8膜中之壓印結果的AFM影像。

### 實例2

由AFM調查之表面展現結構高度為100 nm且寬度為150 nm之藍光圖案的鎳模板使用與實例1中所描述之相同的過

程及相同的參數壓印至Zeonor ZF14中。使用Zeonor箔作為新模板，其已壓印至100 nm厚之SU8膜中。此處已使用與實例1中所描述之相同的過程及相同的參數。在圖3中展示了在沉積於矽晶圓上之SU8膜中之壓印結果的AFM影像。

### 實例3

使用表面含有1-28範圍內之高縱橫比之微米圖案的鎳模板。特徵尺寸在600 nm-12  $\mu\text{m}$ 間變化，其高度為17  $\mu\text{m}$ 。表面在壓印前由基於磷酸鹽之抗黏著膜覆蓋。鎳模板已在190  $^{\circ}\text{C}$ 及50巴下被壓印至聚碳酸酯箔中3分鐘。該聚碳酸酯箔之表面未受到意欲改良Ni模板與聚碳酸酯膜間之抗黏著行為之額外塗層的處理。釋放溫度為130  $^{\circ}\text{C}$ ，在此溫度下聚碳酸酯箔可自鎳表面機械移除而不會損壞模板或複本之圖案。聚碳酸酯箔已用作壓印至Topas箔中之新模板。在120  $^{\circ}$ 及50巴下執行壓印3分鐘。該等表面均未受到意欲改良聚碳酸酯與Topas箔間之抗黏著行為之額外塗層的處理。釋放溫度為70  $^{\circ}\text{C}$ ，在此溫度下Topas可自聚碳酸酯箔機械移除而不會損壞模板箔或複製箔之圖案。使用Topas箔作為新模板，其已壓印至被旋塗至矽基板上之6000 nm厚的SU8膜中。同樣此處，該等表面均未受到意欲改良SU8膜與Topas箔間之抗黏著行為之額外塗層的處理。在70  $^{\circ}\text{C}$ 及50巴下執行壓印3分鐘。在整個過程期間不改變70  $^{\circ}\text{C}$ 之溫度或50巴之壓力的情況下，SU8膜經由光透明Topas膜而在UV光下曝露4秒鐘並再烘焙兩分鐘。釋放溫度為70  $^{\circ}\text{C}$ 。其後，在60  $^{\circ}\text{C}$ 下於對二甲苯中完全溶解Topas箔1小時。圖4中展示了該結果之SEM

影像。

### 實驗

使用不同之過程參數利用不同圖案化之Ni標記執行以上實例中所給予之壓印過程，在某些情況下該等Ni標記由基於磷酸鹽之抗黏著膜覆蓋。直接在旋塗LOR及SU8膜之前利用異丙醇及丙酮漂洗而清潔基板(2至6吋矽晶圓)。所應用之標記的尺寸為2-6吋。使用具備UV模組之Obducat-6吋NIL設備來進行壓印。

接著借助來自Digital Instruments之NanoScope IIIa顯微鏡執行輕敲式原子力顯微術(AFM)以在執行之壓印後調查壓印結果與標記。

使用25 kv下之Obducat CamScan MX2600顯微鏡執行掃描電子顯微術(SEM)。

### 【圖式簡單說明】

圖1(包括圖1a-1i)根據本發明之一實施例示意性地說明了用以自模板製造複本至物件表面之兩步驟過程；

圖2展示了藉由根據本發明之一實施例之方法壓印於SU8中之線圖案的AFM輕敲式影像；

圖3展示了根據本發明之一實施例壓印於SU8中之藍光光碟圖案的AFM輕敲式影像；

圖4展示了根據本發明之一實施例藉由壓印而提供之具有高縱橫比微米尺寸之柱圖案的SEM影像；

圖5-7說明了本發明之一實施例之過程步驟；

圖8示意性地說明了用以執行大體描述於圖1-3或5-7中之

過程的根據本發明之裝置的一實施例；

圖9示意性地說明了在該過程之初始步驟載有聚合物標記及基板時圖8之裝置；及

圖10說明了在自模板轉印圖案至基板之有效過程步驟時圖8與9之裝置。

## 【主要元件符號說明】

- 1 模板
- 2 圖案化表面
- 3 聚合物箔
- 4 聚合物箔3之表面
- 5 聚合物標記
- 6 聚合物箔
- 7 聚合物箔6之表面
- 8 聚合物標記
- 10 聚合物標記
- 11 結構化表面
- 12 物件
- 13 基板
- 14 表面層
- 14' 層
- 15 轉印層
- 16 層14之表面
- 17 目標表面
- 18 基底表面

- 19 輻射
- 20 加熱器設備
- 21 加熱器主體
- 22 加熱器元件
- 23 連接器
- 24 冷卻元件
- 25 連接器
- 100 裝置
- 101 第一主要部分
- 102 第一主要部分
- 103 間隔
- 104 表面
- 105 表面
- 106 板
- 107 活塞部件
- 108 密封部件
- 109 凹陷
- 110 輻射源
- 111 輻射源驅動器
- 112 表面部分/石英窗口
- 113 薄膜
- 114 管道
- 115 空腔
- 116 壓力源

117 真空泵

118 管道

## 五、中文發明摘要：

本發明係關於一種用以自一模板(1)轉印一圖案至一基板之一目標表面的兩步驟過程，其中在第一步驟中自該模板創建一中間可撓性聚合物標記(5)，接著在第二步驟中使用該聚合物標記以在該目標表面上之一輻射敏感可模製層中進行壓印。在第二步驟中，為了消除因熱膨脹效應而導致損壞在可模製層中創建之圖案，在控制恆溫下執行以下過程步驟：壓聚合物標記與基板使其彼此相抵；經由該聚合物標記UV曝露可模製層；及後烘焙經輻射之可模製層。

## 六、英文發明摘要：

十一、圖式：

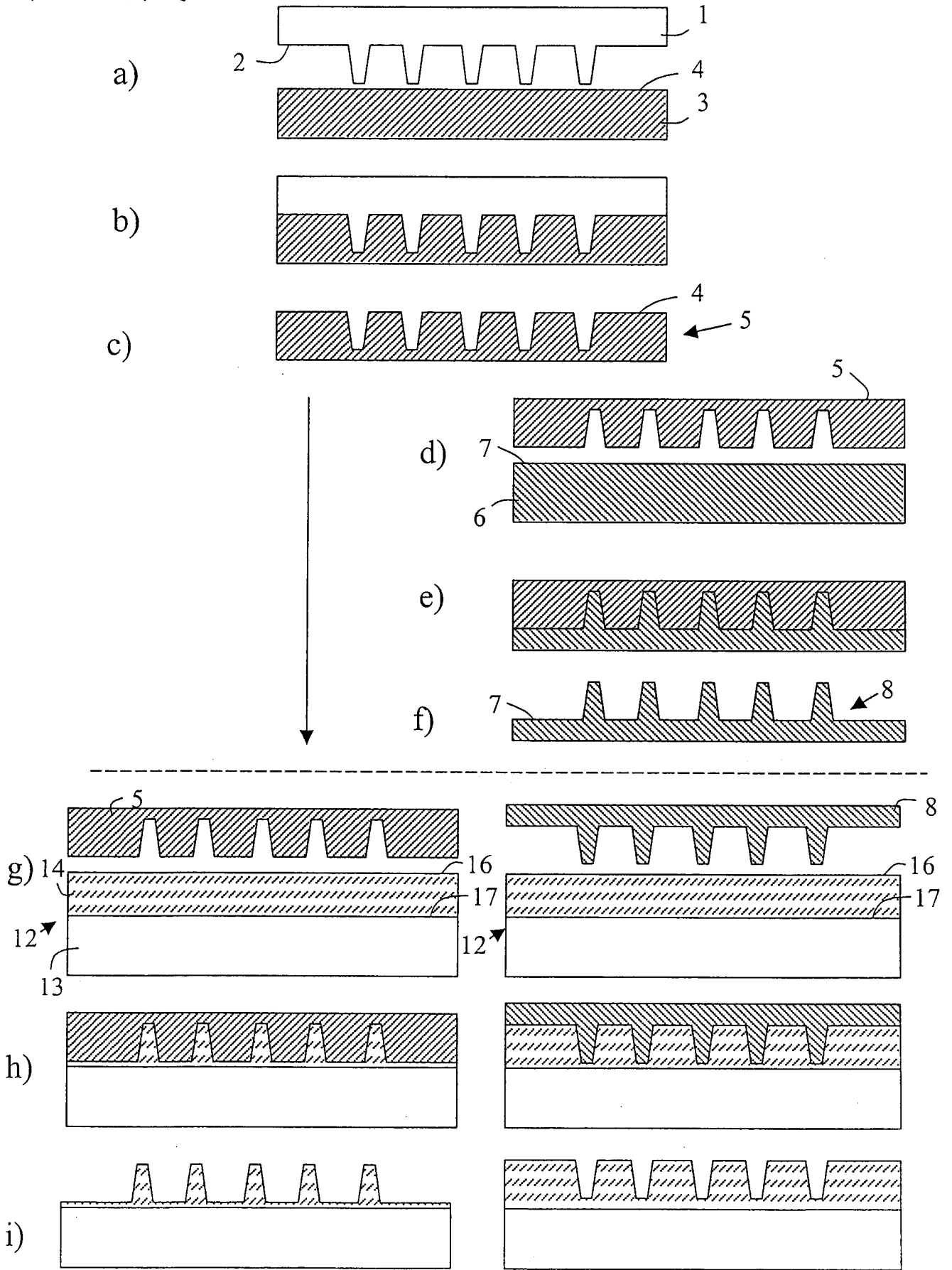
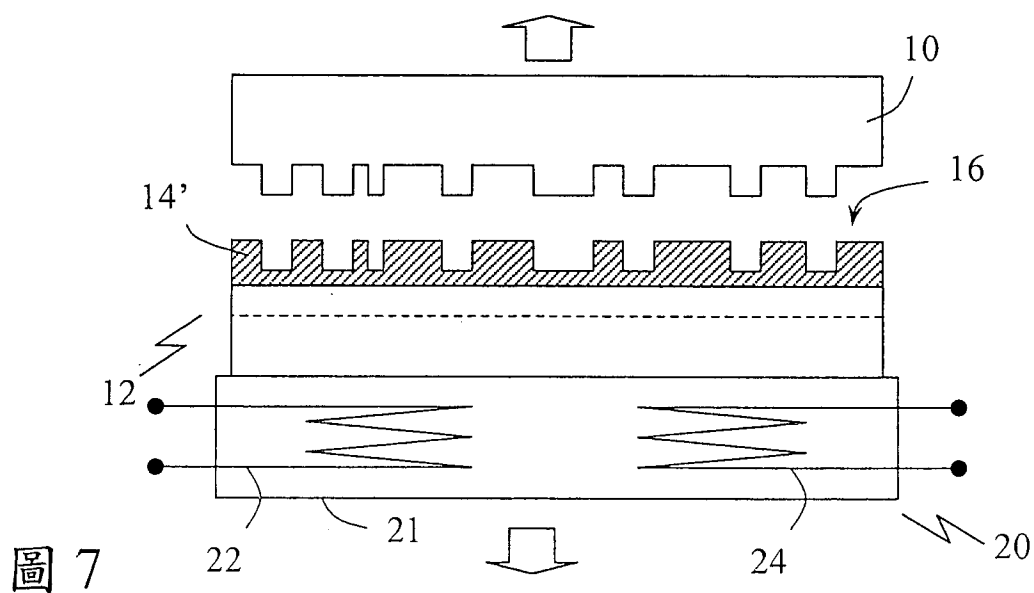
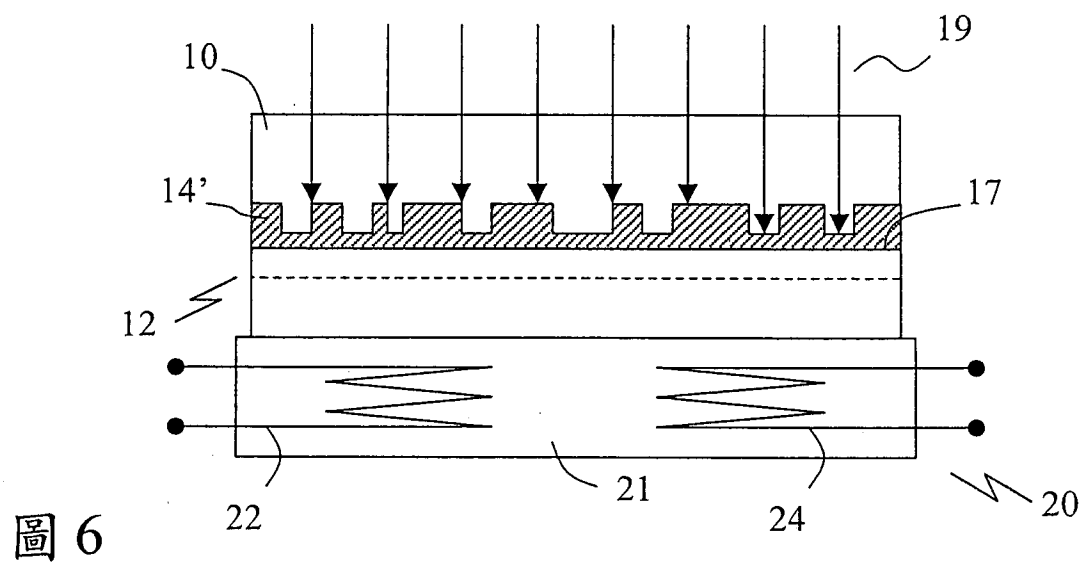
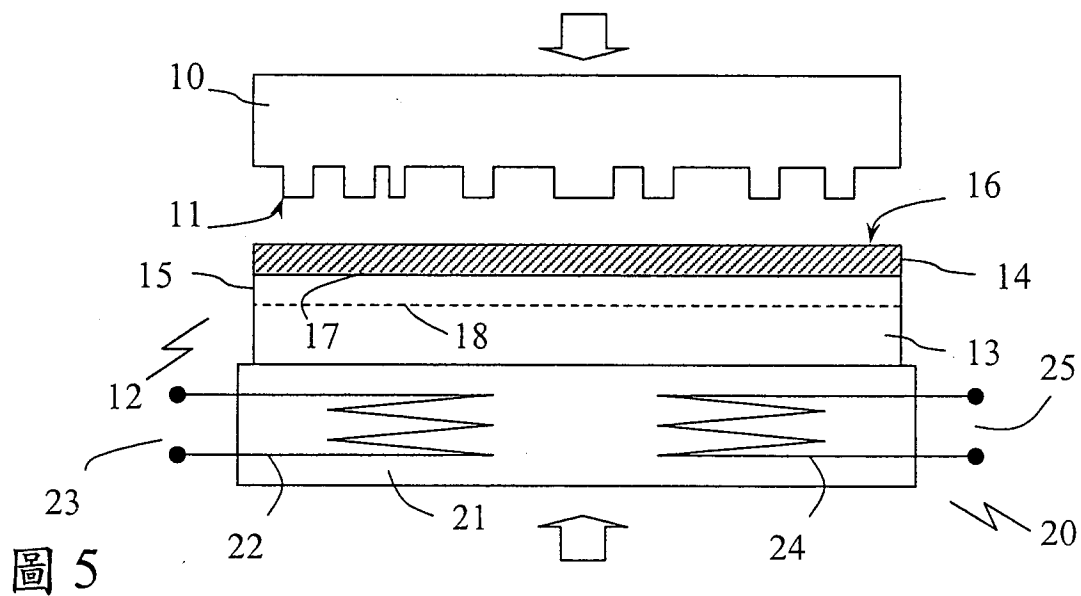


圖 1



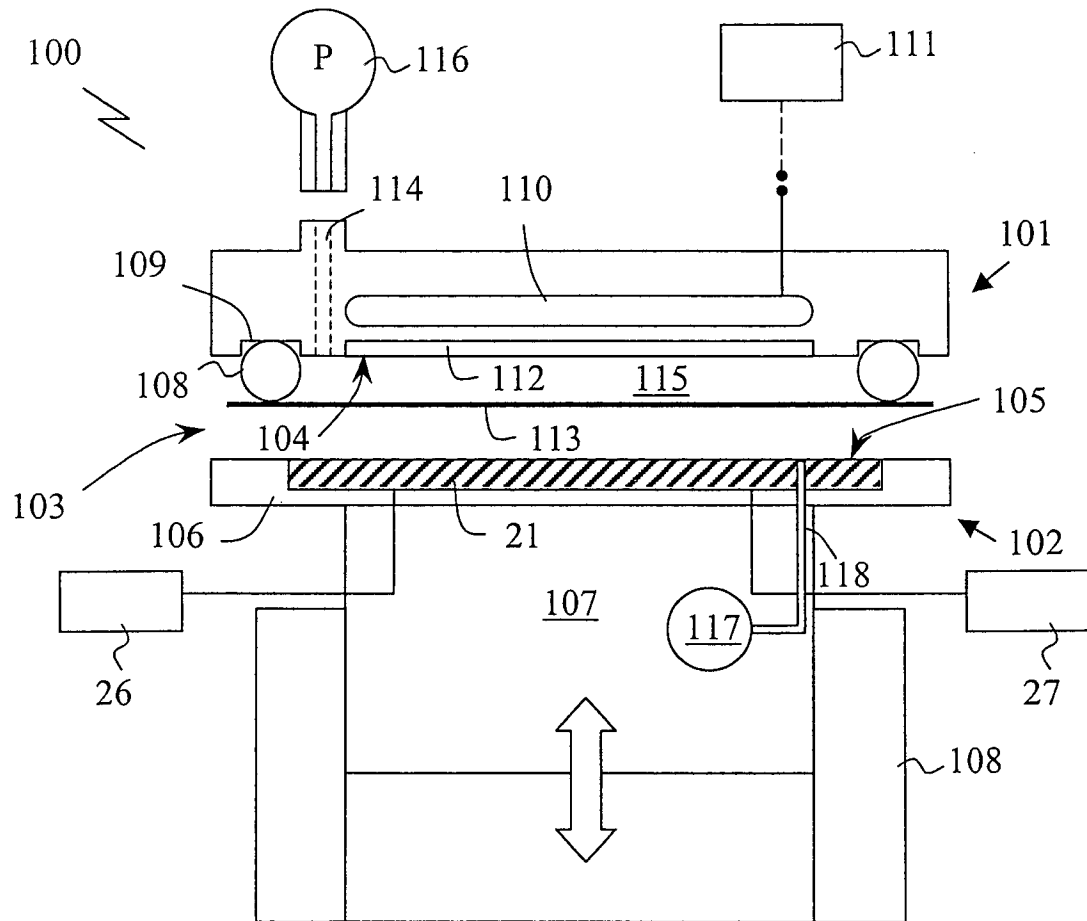


圖 8

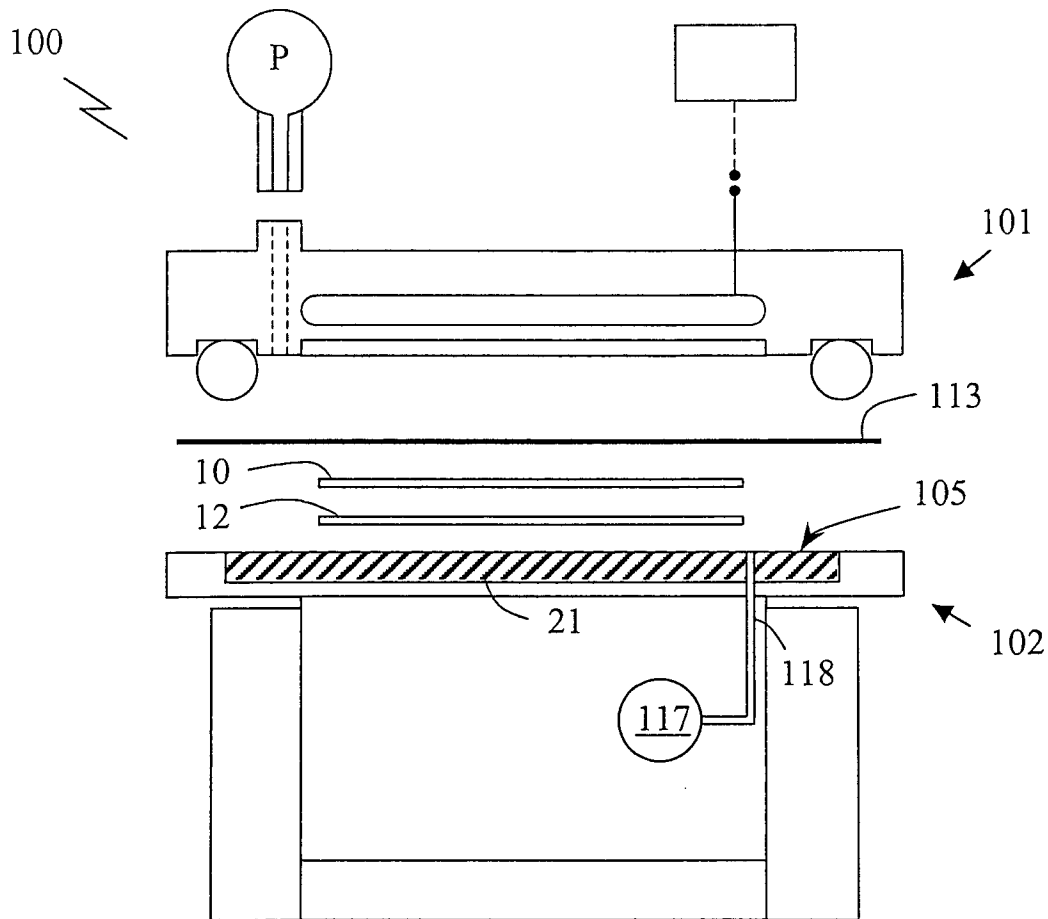


圖 9

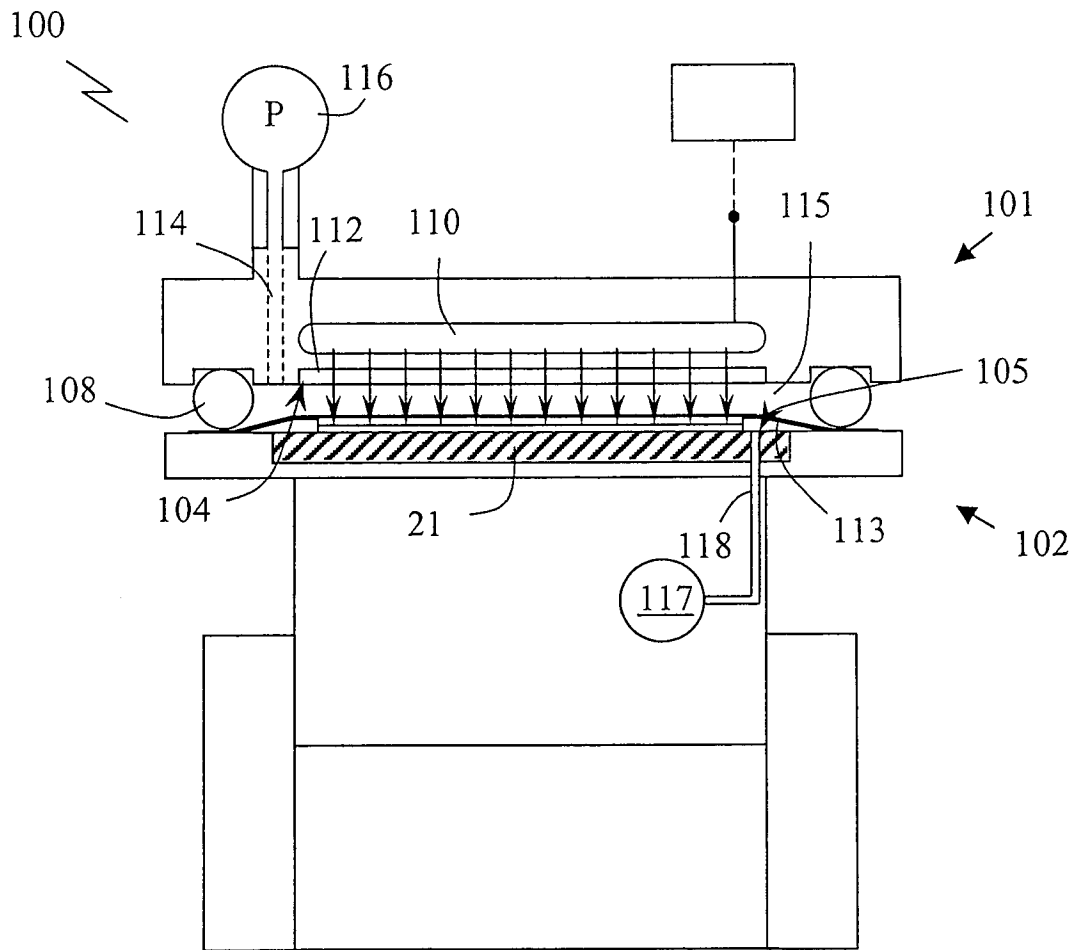


圖 10

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 模板
- 2 圖案化表面
- 3 聚合物箔
- 4 聚合物箔3之表面
- 5 聚合物標記
- 6 聚合物箔
- 7 聚合物箔6之表面
- 8 聚合物標記
- 12 物件
- 13 基板
- 14 表面層
- 16 層14之表面
- 17 目標表面

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 十、申請專利範圍：

1. 一種用於奈米壓印微影的方法，其包括：
  - 一 第一壓印步驟，包括：

創建一具有一圖案化表面之聚合物標記，包括將該結構化模板表面壓至一第一聚合物箔之一表面層中，以從該模板表面壓印該圖案之一反轉於該表面層的步驟；及
  - 一 第二壓印步驟，包括：

相互平行地配置該聚合物標記與一基板，其中該圖案化表面面向該目標表面基板，且一材料之一中間層經設計以一旦曝露於輻射下即凝固；

加熱該聚合物標記及該基板至一溫度  $T_p$ ；及

在維持該溫度  $T_p$  的同時執行以下步驟：

將該聚合物標記壓向該基板，以將該圖案化表面之該圖案壓印至該中間層中；

曝露該層於輻射下以凝固該中間層；及

自該聚合物標記釋放該基板。
2. 如請求項1之方法，其進一步包括以下步驟：

後烘焙該中間層，同時維持該溫度  $T_p$ 。
3. 如請求項1之方法，其中自該聚合物標記釋放該基板之該步驟包括以下步驟：溶解該聚合物標記，同時該聚合物標記仍配置成與該基板上之該壓印中間層接觸。
4. 如請求項1之方法，其中該材料為一具有一初始玻璃化溫度  $T_g$  之可交聯熱塑性聚合物，且其中  $T_p$  超過  $T_g$ 。

5. 如請求項1之方法，其中該材料為一具有一玻璃化溫度 $T_g$ 之UV可交聯熱塑性聚合物，其中溫度 $T_p$ 超過溫度 $T_g$ ，且其中該輻射為UV輻射。

6. 如請求項1之方法，包括：

在相互平行地配置該聚合物箔與該基板之該步驟之前，藉由旋塗該材料而在該基板上塗敷該中間層。

7. 如請求項1之方法，其中該材料為一UV可固化之預聚物，且其中該輻射為UV輻射。

8. 如請求項1之方法，其包括：

將該聚合物箔與該基板配置成夾於一擋止部件與一可撓性薄膜之一第一側之間，且其中

將該聚合物箔壓向該基板涉及施加一過壓至一存在於該薄膜之一第二側上之介質。

9. 如請求項8之方法，其中該介質包括一氣體。

10. 如請求項8之方法，其中該介質包括空氣。

11. 如請求項8之方法，其中該介質包括一液體。

12. 如請求項8之方法，其中該介質包括一凝膠。

13. 如請求項1之方法，其包括：

經由該聚合物箔發射輻射至該中間層，該聚合物箔對可用於凝固該材料之一波長範圍之一輻射透明；及

藉由與該加熱器設備直接接觸而加熱該基板。

14. 如請求項8之方法，其包括：

經由該薄膜發射輻射至該中間層，該薄膜對可用於凝固該材料之一波長範圍之一輻射透明。

15. 如請求項8之方法，其包括：

經由該薄膜發射輻射至該層，且經由與該薄膜相對之一透明壁，界定該介質之一空腔之一後壁，該後壁與該薄膜對可用於凝固該材料之一波長範圍之一輻射透明。

16. 如請求項8之方法，其中曝露該層之該步驟包括：

自一輻射源發射一波長範圍在100-500 nm範圍內之輻射。

17. 如請求項16之方法，其包括：

發射一脈衝持續時間在0.5-10  $\mu\text{s}$ 之該範圍內且一脈衝速率在每秒1-10個脈衝之該範圍內的脈動輻射。

18. 如請求項1之方法，其包括：

在該模板與該基板之間施加一真空，以在將該層曝露於輻射下之前自該表面層抽出夾氣。

19. 如請求項1之方法，其中該溫度 $T_p$ 在20-250°C之該範圍內。

20. 如請求項1之方法，其中該第一壓印步驟進一步包括：

凝固該第一聚合物箔之該表面層，其中該第一聚合物箔係該聚合物標記且該表面層界定該聚合物標記之該圖案化表面。

21. 如請求項1之方法，其中該第一壓印步驟進一步包括：

凝固該第一聚合物箔之該表面層；

將該第一聚合物箔之該反轉圖案壓至一第二聚合物箔之一表面層中，從而將該模板表面之該圖案之一複本壓印在該第二聚合物箔之該表面層中；及

凝固該第二聚合物箔之該表面層，其中該第二聚合物

- 箔係該聚合物標記且其表面層界定該聚合物標記之該圖案化表面。
22. 如請求項1之方法，其中該第一聚合物箔係由一熱塑性聚合物或共聚物材料所製成。
23. 如請求項19之方法，其中該第二聚合物箔係由一熱塑性聚合物或共聚物材料所製成。
24. 如請求項1之方法，其中該模板係由金屬、石英、聚合物或矽所製成。
25. 如請求項1之方法，其包括在維持溫度 $T_p$ 的同時：  
釋放該壓力；及  
自該聚合物標記釋放在該目標表面上載運該中間層之該基板。
26. 如請求項1之方法，其中該模板之該圖案被轉印至複數個基板，其進一步包括：  
在該第二壓印步驟之後設置該聚合物標記；  
使用該模板在該第一壓印步驟之一重複過程中創建一新聚合物標記；及  
使用該新聚合物標記在該第二壓印步驟之一重複過程中壓印一新的基板目標表面。
27. 如請求項1之方法，其中該第一聚合物箔係由聚碳酸酯、COC或PMMA所製成。
28. 如請求項1之方法，其中該第一壓印步驟係一熱壓印過程，其包括：  
提供一整體聚合物箔；

加熱該聚合物箔至一高於其玻璃態化溫度之溫度；  
將該結構化模板表面壓至該聚合物箔之一表面中；  
冷卻該聚合物箔；及  
分離該圖案化之聚合物箔與該模板。

29. 如請求項1之方法，其中該第一壓印步驟係一輻射輔助壓印過程，其包括：

提供一聚合物箔；

在該聚合物箔之一表面上提供一輻射敏感預聚物表面層；

將該結構化之模板表面壓至該表面層中；

經由該聚合物箔曝露該表面層於輻射下以固化該預聚物；及

分離該圖案化之聚合物箔與該模板。

30. 如請求項29之方法，其中該第一壓印步驟進一步包括：

在分離圖案化之聚合物箔與該模板之前，提供熱量以後烘焙該表面層。

31. 如請求項1之方法，其中該第一壓印步驟係一輻射輔助壓印過程，其包括：

提供一聚合物箔；

在該聚合物箔之一表面上提供一輻射敏感之可交聯聚合物表面層；

加熱該聚合物箔至一高於該可交聯聚合物之一玻璃態化溫度的溫度，及在維持該溫度的同時執行以下步驟：

將該模板壓向該表面層；及

曝露該表面層於輻射下以交聯該表面層。

32. 如請求項31之方法，其中該第一壓印步驟進一步包括：

後烘焙該表面層，同時維持該溫度。

33. 如請求項32之方法，其進一步包括以下步驟：

分離該圖案化之聚合物箔與該模板。