



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102144188 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 01

(21) 申请号 200980133236. X
 (22) 申请日 2009. 08. 26
 (30) 优先权数据
 102008041623. 1 2008. 08. 27 DE
 (85) PCT申请进入国家阶段日
 2011. 02. 24
 (86) PCT申请的申请数据
 PCT/EP2009/061005 2009. 08. 26
 (87) PCT申请的公布数据
 W02010/023227 DE 2010. 03. 04
 (73) 专利权人 AMO 有限公司
 地址 德国亚琛
 (72) 发明人 N·库 J·W·金 C·摩尔曼
 (74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
 司 31100
 代理人 顾峻峰

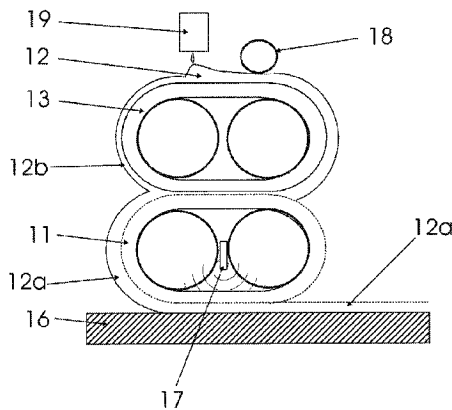
(51) Int. Cl.
 G03F 7/00 (2006. 01)
 (56) 对比文件
 US 6180239 B1, 2001. 01. 30, 全文.
 US 2004/0149683 A1, 2004. 08. 05, 全文.
 EP 1473594 A2, 2004. 11. 03, 全文.
 WO 2006/062930 A2, 2006. 06. 15, 全文.
 US 2004/0231781 A1, 2004. 11. 25, 全文.
 审查员 黄涛

权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称
 改进的纳米压印方法

(57) 摘要

本发明涉及一种将由抗蚀剂 (2a, 12a) 制成的结构化的涂层涂覆至基底 (6, 16) 表面上的方法。该方法包括:至少一个压印步骤,其中可流动的抗蚀剂 (2, 12) 压印在压模 (1, 11) 的结构化表面和支承体 (3, 13) 之间以使压模表面有结构化的抗蚀剂 (2, 12) 涂层;各后续的分步步骤,其中具有结构化的抗蚀剂涂层的第一部分 (2a, 12a) 的压模与具有抗蚀剂涂层的第二部分 (2b, 12b) 的支持体彼此分离;后续的转移步骤,其中压模 (1, 11) 表面上结构化的抗蚀剂涂层的第一部分 (2a, 12a) 压抵基底 (6, 16) 表面上以将结构化的抗蚀剂涂层 (2a, 12a) 转印到基底 (6, 16) 表面;固化步骤,其中使结构化的抗蚀剂涂层的第一部分 (2a, 12a) 固化;脱模步骤,其中结构化的抗蚀剂涂层的第一部分 (2a, 12a) 与压模 (1, 11) 分离。



1. 一种将图案化的抗蚀剂涂层 (2a, 12a) 涂覆至基底 (6, 16) 表面上的方法, 包括:
至少一个步骤, 其中将可流动的抗蚀剂 (2, 12) 设置于压模 (1, 11) 图案化的表面和载体 (3, 13) 之间以使所述压模表面设置有图案化的抗蚀剂 (2, 12) 表面,

后续的分离步骤, 其中使具有所述图案化的抗蚀剂涂层的第一部分 (2a, 12a) 的所述压模与具有所述抗蚀剂涂层的第二部分 (2b, 12b) 的所述载体彼此分离;

后续的转移步骤, 其中将所述压模 (1, 11) 表面上的所述图案化的抗蚀剂涂层的所述第一部分 (2a, 12a) 压抵所述基底 (6, 16) 的所述表面以将所述图案化的抗蚀剂涂层 (2a, 12a) 转印到所述基底 (6, 16) 的所述表面上;

固化步骤, 其中使所述图案化的抗蚀剂涂层 (2a, 12a) 的所述第一部分 (2a, 12a) 固化;

脱模步骤, 其中将所述图案化的抗蚀剂涂层的所述第一部分 (2a, 12a) 与所述压模 (1, 11) 分离,

其特征在于, 所述至少一个步骤执行为压印步骤, 其中, 将可流动的抗蚀剂 (2, 12) 压印于所述压模 (1, 11) 的图案化的表面和所述载体 (3, 13) 之间; 在所述压印步骤之前, 还包括涂覆步骤, 在所述涂覆步骤中, 用所述可流动的抗蚀剂 (2, 12) 涂覆所述载体 (3, 13), 由此

- 借助旋涂工艺用所述可流动的抗蚀剂涂覆所述载体,

- 或者, 所述压模 (11) 和所述载体 (13) 被构造成连续的传送带, 借助分布装置 (19) 使所述可流动的抗蚀剂 (12) 涂覆至所述载体 (13), 且借助平整辊 (18) 使所述载体 (13) 的所述抗蚀剂涂层的厚度恒定。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 多次进行所述压印步骤及对应于所述压印步骤的所述分离步骤。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 在所述分离步骤后, 用溶剂润湿所述图案化的抗蚀剂涂层的所述第一部分 (2a, 12a)。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 在所述分离步骤后, 还包括旋涂步骤, 在所述旋涂步骤中用所述图案化的抗蚀剂涂层的所述第一部分 (2a, 12a) 旋涂压模。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 在所述固化步骤中, 借助紫外光 (7, 17) 使所述抗蚀剂涂层的所述第一部分 (2a, 12a) 固化。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述固化步骤和所述转移步骤同时或时间上重叠地进行。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述压模 (1, 11) 的所述图案化表面的所述图案是微米图案至纳米图案。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述基底 (6, 16) 的材料选自至少一种半导体、至少一种电介质、和至少一种金属及半导体、电介质和 / 或金属的组合。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述抗蚀剂 (2, 2a, 2b, 12, 12a, 12b) 是聚合物或单体。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述压模 (1, 11) 是柔性的。

11. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述压模 (1, 11) 由聚合物材料制成。

12. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述载体 (13) 和 / 或所述压模 (11) 被

构造成辊或传送带。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其特征在于,所述载体 (13) 和所述压模 (11) 被构造成辊或传送带,且在连续的接连滚动过程中进行具有对应于所述压印步骤的所述分离步骤的所述至少一个压印步骤、挤压步骤和所述脱模步骤。

14. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述基底 (6, 16) 的相对表面同时进行所述转移步骤。

15. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,蚀刻用所述图案化的抗蚀剂表面 (2a, 12a) 涂覆的所述基底 (6, 16) 的所述表面。

16. 一种根据前述权利要求中任一项所述的用于将图案化的抗蚀剂涂层涂覆至基底表面上的方法的应用。

改进的纳米压印方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过压印并转移到基底上而在基底上产生微米图案或纳米图案的方法和组件。对于快速、经济和可重复生产纳米或微米级图案的需求是发展纳米技术的主要动机之一。

背景技术

[0002] 所谓的纳米压印,即在纳电子学、光子学和生物技术领域制造纳米级图案的新近印刷技术,是一种低成本的方法。基本的思想是通过将图案化的压模表面压印入基底表面上可固化的、可流动的低粘度抗蚀剂中,即借助同时压印抗蚀剂并涂覆(印刻)基底来复制涂覆例如蚀刻到压模中的图案。在用抗蚀剂填充图案化的压模表面所有的空腔后,通过加热和/或紫外光使漆层固化。在最后的步骤中,移除压模并在基底上的抗蚀剂涂层中保留三维图案的复制品。然后通过进一步的蚀刻将纳米图案转移到基底上。例如,在 US 2007059497 A1 中对该方法进行了描述。

[0003] 将待压印的抗蚀剂涂层涂覆至压模表面或者基底上的不同方法是已知的。在上述 US 2007059497 A1 中,这通过借助旋转涂覆将抗蚀剂涂覆至图案化的压模表面上来完成。US 6334960 B1 描述了将抗蚀剂漆料分布到基底上以然后借助图案化的压模表面压印基底上的抗蚀剂表面。这种分布相对地耗费时间,且抗蚀剂滴液边缘会导致固化后压印的抗蚀剂中的缺陷。

[0004] 从 US 5425848 A1 中,已知带有图案化的辊表面的辊形压模,其在设有抗蚀剂涂层的基底上滚动以压印抗蚀剂涂层。经紫外线辐射,抗蚀剂涂层几乎同时在辊间隙(nip)范围中固化。

[0005] WO 02/03142 A2 也公开了一种方法,其中用有机溶液使聚二甲基硅氧烷压模润湿以在其表面上形成自排列的单层(= SAMs),且其中将具有 SAMs 的压模压印到基底上从而将 SAMs 转印到基底上。

[0006] 在纳米压印的现有技术中,要面对二个问题或目标,即一方面要获得图案化的压模表面的均匀一致的填充,另一方面,残余的抗蚀剂厚度应如下所述涂覆地尽可能薄,从而不会延迟或影响基底后续的蚀刻处理。

[0007] 这些目标相互矛盾,因为通常用过量的抗蚀剂来实现均匀填充,总是会剩余未图案化的残余抗蚀剂厚度(图案下固化的抗蚀剂厚度),该残余抗蚀剂厚度会附加地具有层厚度的不均匀性。如果压模表面的图案不是周期性的而是无规则的,这种不均匀性将会更加严重,这是因为当填充更大体积图案时,相对于较小的图案体积会消耗更多用于填充的抗蚀剂,这样会产生漆料不足和填充缺陷。即使通过使用具有较高漆料密度的漆料,即较厚的漆料层,高粘度的漆料用于填充图案,也会降低均匀性。然而,使用这样的漆料将会如通常用于半导体工业的那样使将图案转移到基底中的后续蚀刻过程更加困难。

[0008] 尽管可以在压印过程中采用更高的压力来减少这种不均匀性,但是对于采用柔性压模的情况这不起作用,此外通常仅使抗蚀剂厚度最小程度地减小。

[0009] 为了增加均匀性同时使残余抗蚀剂的厚度最小化,已知的是在抗蚀剂滴液的分散过程中,通过使抗蚀剂滴液的密度和大小局部地适应于图案来实施匹配图案的涂覆工艺。这需要对图案精确地分析,且因此相对复杂和耗费时间。仪器的设置也相对复杂,且仍有上述在抗蚀剂滴液边缘处的缺陷问题。

发明内容

[0010] 因此,本发明的目的是提供一种用抗蚀剂涂层将图案化的抗蚀剂涂层涂覆到基质表面上的方法,该抗蚀剂涂层相对于现有技术的改进在于,其均匀性更高并具有更低的残余抗蚀剂厚度,且该方法能够容易地、快速地和低成本地实施。

[0011] 这一目的通过权利要求 1 的方法实现。有益的技术方案在各种情况下为从属权利要求的主题。必须强调的是专利的权利要求中引用的各个特征可以按照任何技术上有意义的方式进行组合,并说明本发明的其它实施例。说明书,特别是结合附图更进一步地使本发明特征化和具体化。

[0012] 本发明涉及一种将图案化的抗蚀剂涂层涂覆到基底表面上的方法。该方法包括至少一个压印步骤,其中可流动的抗蚀剂分别被压印到压模的图案化表面与载体之间以使可流动的抗蚀剂有与压模表面相应的图案化表面。该方法还包括一个后续的分步步骤,其中分别使具有由尚未固化的抗蚀剂构成的图案化的抗蚀剂层的压模与载体分离。通过分离带有图案化的抗蚀剂涂层的第一部分的压模与带有抗蚀剂涂层的第二部分的载体,使得与压模表面紧邻的抗蚀剂涂层沿与压模表面平行的切割方向被分为两部分,其中减少分离步骤后在压模表面上存在的残余抗蚀剂涂层的厚度,例如大约减少一半。

[0013] 根据抗蚀剂涂层的残余厚度所期望的减少量,较佳地重复进行压印步骤和相关的分离步骤,直至位于压模上的抗蚀剂涂层的第一部分的残余厚度逐渐减到所期望的值。

[0014] 此外,根据本发明的方法包括后续的转移步骤,其中压模上的图案化的抗蚀剂涂层,即第一部分,被压抵基底表面上以将图案化的抗蚀剂涂层转印到基底表面;和固化步骤,其中置于基底表面上的图案化的抗蚀剂涂层的第一部分被固化。然后,或者在时间上重叠地进行脱模步骤,其中使位于基底上的图案化的抗蚀剂涂层的第一部分与压模分离。

[0015] 本发明不受诸如压力和温度的工艺参数的限制,且根据为抗蚀剂、基底或载体选择的材料来选择参数;在一个实施例中,在真空条件下至少进行压印和转移步骤。较佳的是,在具有 ISO-14644-1 中规定的气载微粒的浓度的环境下(净化室条件)进行这些步骤。温度例如在抗蚀剂的玻璃转变温度之下约 30°C 至之上约 90°C 的范围内。

[0016] 如此,压印步骤和转移步骤用于将压模表面图案的高度和宽度信息转移到最终位于基底上的抗蚀剂涂层上。

[0017] 根据本发明的方法的特征在于包括压印步骤和分离步骤的前述顺序,因此,能够减少待转移至基底上的抗蚀剂涂层的厚度,特别是残余抗蚀剂的厚度,即超过图案深度的抗蚀剂涂层的厚度,并同时能够获得对压模的均匀填充。由于压模图案的填充或压印步骤、通过分离减少层厚度和向基底上转移分别进行,它们能够更容易且在各种情况下分别对填充、薄的残余层、残余层的均匀化、填充和在复制图案时的良好解析度进行优化,例如通过在每个步骤中单独设定工艺条件,诸如压力、温度、时间和/或一方面是载体表面性质,另一方面是基底的表面性质。不需要使用诸如小刀或刮刀的机械装置来部分地移除涂层。根

据本发明的方法可以排除它们破坏涂层甚至压模表面的可能性。

[0018] 根据本发明的方法,可以用抗蚀剂涂覆压模;然而,较佳的是,在压印步骤前的涂覆步骤中用可流动的抗蚀剂涂覆载体。由于载体具有大体光滑的表面而没有任何图案结构,因此相比在图案化的压模表面上,更容易在载体上实现均匀的分布。在涂覆步骤中,较佳地借助旋涂工艺用可流动的抗蚀剂涂覆载体。如此,快速、有效地完成可流动的抗蚀剂的均匀分布。

[0019] 为改善图案的填充,根据如本发明的方法的一个实例的载体相比较于基底具有表面活性的、例如降低粘附性的涂层或由合适的材料制成。

[0020] 在另一个较佳的实例中,抗蚀剂涂层位于压模上的抗蚀剂的第一部分,在分离步骤后,用对于抗蚀剂有效的溶剂润湿,以在后面的转移到基底表面上的过程中增加在基底上的粘附力,并降低抗蚀剂的粘度,从而改进抗蚀剂在基底表面上分布的均匀性。例如二甲苯与四氢呋喃的溶剂能够提供均匀的抗蚀剂涂层,特别是在涂覆有表面活性物质的压模表面上。

[0021] 根据如本发明的方法的另一有益的实例,在分离步骤后,用图案化的抗蚀剂涂层的第一部分在旋涂步骤中旋涂压模以由此获得更均匀的分布。较佳的是,与使用前述溶剂对抗蚀剂的先润湿相结合地进行旋涂步骤。

[0022] 抗蚀剂的特性是用热的方法,即通过升高温度进行固化。较佳地,这是在紫外光下能够固化的抗蚀剂,以在固化步骤中借助紫外光使其固化。

[0023] 根据另一有益的实例,固化步骤与转移步骤同时或者时间上重叠地进行。由于固化过程中粘结至基底的粘结力增大,可以将涂层从压模转移到基底上而不留下任何残余物,并可以在全部三个维度中监测转移图案的形状。

[0024] 较佳的是,图案化的压模表面的图案是微米级至纳米级图案。本发明中的纳米图案是指具有达几纳米的横向分辨率的图案。

[0025] 基底材料较佳地选自至少一种半导体,如硅、GaAs、InP,至少一种电介质,如石英玻璃,和至少一种金属或其组合。基底,例如是抛光的硅片。然而,本发明不限于硬的和平坦的基底,根据本发明的方法也适于涂覆柔性的聚酰亚胺薄膜作为基底的情况。

[0026] 本发明中的术语抗蚀剂应解释为较宽的范围,其通常是像漆的、可流动的物质,该物质固化后形成涂覆至基底上的掩模,该掩模提供局部变化的遮盖,这样在后续的处理过程中,对应于借助掩模的遮蔽,图案被包含到基底表面中。图案,更确切地是图案的深度会一般选择成由图案化的抗蚀剂涂层所产生的掩模厚度选择成在后续基底的处理(蚀刻)步骤中,提供所需要最小耐磨性。总体而言,相比于压模,抗蚀剂材料是相对软的材料,该材料能够从可流动的状态转变成固化状态,且含有聚合物,如热塑性聚合物、通过辐射的方式(紫外线辐射)可热固化的预聚物、例如 PMMA 或单体,较佳是纯有机单体或有机/无机复合单体。例如,为甲基丙烯酸酯基的抗蚀剂。较佳地,可流动的抗蚀剂的粘度低于 50m Pa S。

[0027] 根据本发明的方法的压模可以是硬的,且由例如半导体、电介质、金属和其组合形成。例如,通过电子束印刷和后续的干蚀刻涂覆图案化的表面中的图案。为在脱模步骤中使压模和涂覆的基底的分离更容易,可以使用表面活性剂(诸如 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基四氯硅烷)对压模表面进行处理。

[0028] 较佳的是,根据本发明的压模由柔性材料制成。由此能够将图案转移到具有不平表面的基底上。此外,柔性压模对抗蚀剂的粘附力非常低,且在抗蚀剂固化后非常便于脱模,从而提高生产量。

[0029] 更佳的是,压模由聚合物制成。这样就完成对来自“主”压模的图案简单和低成本的复制。

[0030] 在根据本发明的方法的一个实例中,在几个连续的步骤中,用图案化的抗蚀剂表面在几个转移步骤中对基底的表面进行连续涂覆(分步和重复)。根据另一个有益的实施例,载体和/或压模被构造为辊或传送带以能够连续进行根据本发明的方法的相关联的步骤。

[0031] 较佳的是,载体和压模被构造为辊或传送带,且带有相关联的分离步骤的至少一个压印步骤、挤压步骤和脱模步骤在连续的接连滚动过程中实现。例如,能够快速并有效地对较大的基底表面进行涂覆。由于压印和抗蚀剂涂层的转移分开进行,从而不需要如现有技术中那样对基底进行预处理。

[0032] 在另一有益的实施例中,基底的两个相对表面同时进行转移步骤。由于同时涂覆相对的基底表面,相对于时间上有先后的涂覆过程可以提高产量。

[0033] 在另一有益的实施例中,在脱模步骤后的蚀刻步骤中,蚀刻(例如各向异性地蚀刻)用图案化的抗蚀剂表面涂覆的基底表面,以生产例如微型机械单元的部件。较佳的是,采用带有后续蚀刻步骤的方法来生产半导体图案,例如采用 CMOS 技术得到的纳米级 FinFet 晶体管,其中在蚀刻步骤后可以选择地进行掺杂步骤。

[0034] 本发明还涉及实施上述实例中的一个实施例的方法的装置,且包括至少一个压模和一个载体以压印至少一个载体上的抗蚀剂涂层,且其中压模用于将压印后的抗蚀剂涂层后续转移至基底上。

附图说明

[0035] 将参照附图对本发明及技术环境进行更详细的解释。必须注意的是附图描述的是本发明特别较佳的实施例,但并不限制于这些实施例。附图示意地示出:

[0036] 图 1 根据本发明的方法的涂覆步骤;

[0037] 图 2 根据本发明的方法的压印步骤;

[0038] 图 3 根据本发明的方法的分离步骤;

[0039] 图 4 根据本发明的方法的转移步骤;

[0040] 图 5 根据本发明的方法的固化步骤;

[0041] 图 6 根据本发明的方法的脱模步骤;

[0042] 图 7 在另一实施例中,用于实施根据本发明的方法的装置。

具体实施方式

[0043] 图 1 示出用可流动的抗蚀剂 2 对载体 3 的涂覆。该过程中可以采用旋涂的方法(未示出)。由聚合物制成的柔性压模 1 如箭头所示方向靠近,以在图 2 所示的压印步骤中对载体 3 和压模 1 的图案化表面之间的抗蚀剂层 2 进行压印。在最深的压印部分和载体 3 之间留有残余的抗蚀剂厚度 4。为了减少载体 3 的抗蚀剂涂层 2 的层厚,在图 3 所示的分

离步骤中使压模 1 和载体 3 分离。在该过程中,图案化的抗蚀剂涂层的第一部分 2a 粘附至压模 1,而未图案化的第二部分 2b 保留在载体 3 上。由于分离步骤,相对于压印步骤中的状态,减小厚度,特别是位于压模 1 上的第一部分 2a 的残余厚度 5。图 4 中,通过使具有抗蚀剂涂层的第一部分 2a 的压模 1 接近基底 6,并将部分 2a 压到基底的表面上,抗蚀剂涂层的第一部分 2a 被转移至基底 6 上。如图 4 所示,进行固化步骤,其中借助紫外线辐射 7 使抗蚀剂涂层的第一部分 2a 固化。为此,例如压模 1 可由能透过紫外线的聚合物制成。在图 6 所示的后续的脱模步骤中,将压模 1 从固化的抗蚀剂涂层的第一部分 2a 移除,由此基底 6 得到图案化的抗蚀剂涂层 2a,其用作后续的蚀刻过程(未示出)的掩模以将图案转移到基底 6 的表面中。

[0044] 图 7 中示出实施在另一实例中根据本发明的方法的装置。这是转移过程,其中压模 11 和载体 13 被构造成连续的传送带,传送带各自在辊对上被引导并不停绕其运动。借助分布装置 19 使可流动的抗蚀剂 12 涂覆至载体传送带 13,且借助平整辊 18 使载体 13 的抗蚀剂涂层的厚度恒定。在载体传送带 13 的相对侧,通过被构造成传送带且具有勾画出的图案化表面的压模 11 压印抗蚀剂涂层 12。在两条传送带的压印部分或接触部分的退出区,抗蚀剂涂层 12 继续仅部分地粘结在压模传送带 11 上。由载体传送带 13 带走第二部分 12b。在传送带的接触部分,具有由压模 11 图案化的表面压印的表面的第一部分 12a 被转移至基底 16 的表面上,该基底平行于压模传送带 11 运动。同时,借助 UV 灯 17 进行的紫外辐射使抗蚀剂涂层固化。为此,压模传送带 11 的材料由能透过紫外辐射的柔性聚合物材料制成。固化后,图案化的抗蚀剂涂层的第一部分 12a 粘附在基底 16 上,压模传送带 11 在其退出区进行脱模。使用上述装置可以连续实施根据本发明的方法。

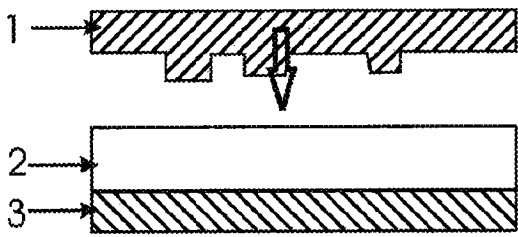


图 1

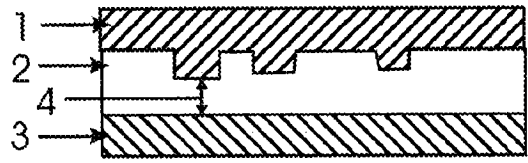


图 2

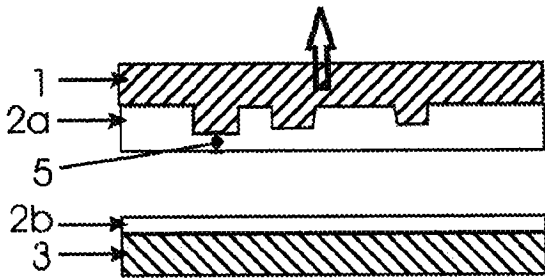


图 3

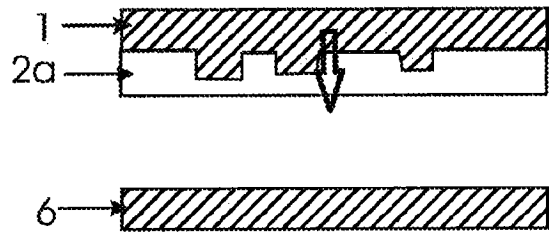


图 4

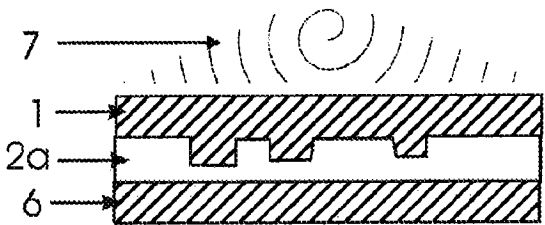


图 5

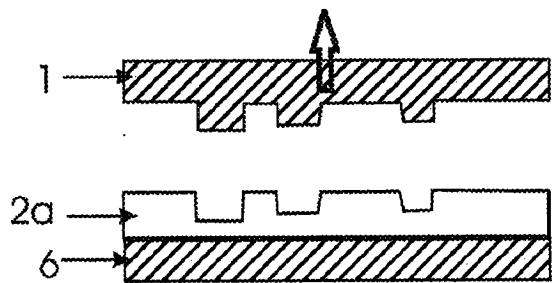


图 6

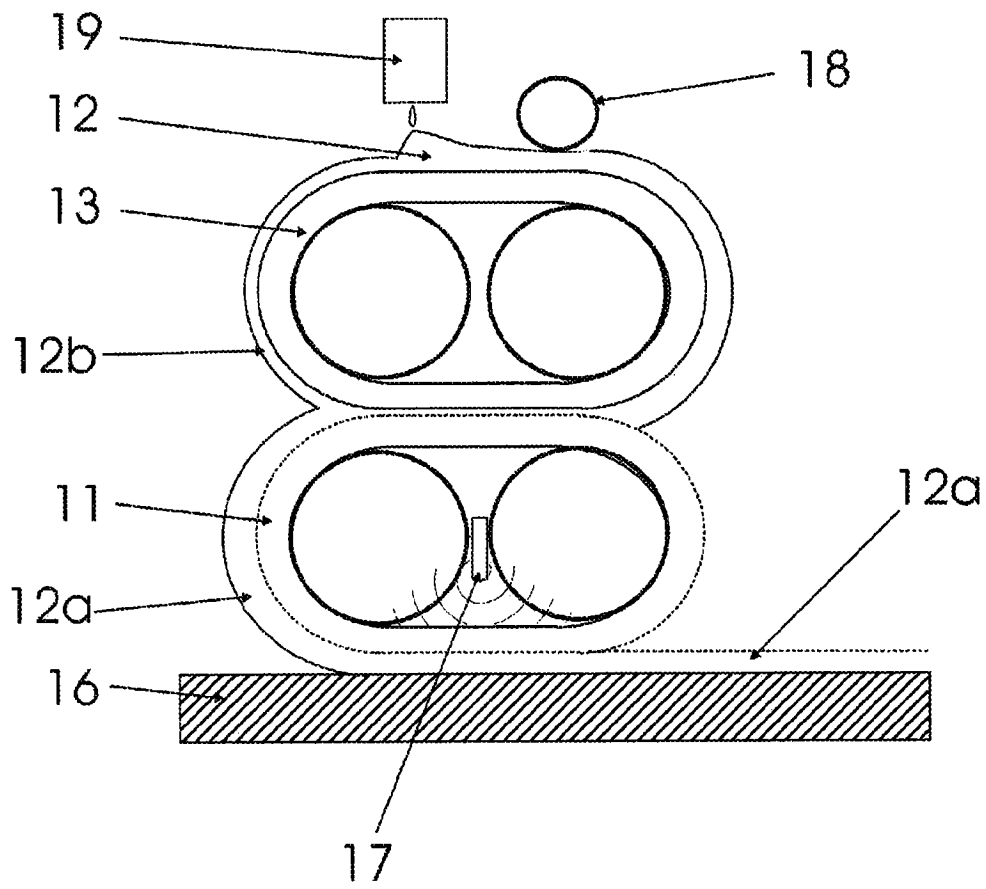


图 7