



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I551386 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：100103075

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 27 日

(51)Int. Cl. : **B23K31/10 (2006.01)****B29C59/02 (2006.01)**

(30)優先權：2010/01/27 美國

61/298,734

2010/01/28 美國

61/299,097

(71)申請人：分子壓模公司 (美國) MOLECULAR IMPRINTS, INC. (US)

美國

(72)發明人：休密 葛拉德 M SCHMID, GERARD M. (US)；米勒 麥可 N MILLER, MICHAEL N. (US)；崔炳鎮 CHOI, BYUNG-JIN (US)；瑞斯尼克 道格拉斯 J RESNICK, DOUGLAS J. (US)；史瑞尼瓦森 思蓋塔 V SREENIVASAN, SIDLGATA V. (US)；徐 法蘭克 Y XU, FRANK Y. (US)；唐納森 達倫 D DONALDSON, DARREN D. (US)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

TW I244136

TW I313788

CN 101490621A

EP 0510503A2

US 2003/0215751A1

US 2008/0302400A1

審查人員：蔣國珍

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：23 共 34 頁

(54)名稱

移除材料及轉印圖案的方法及系統

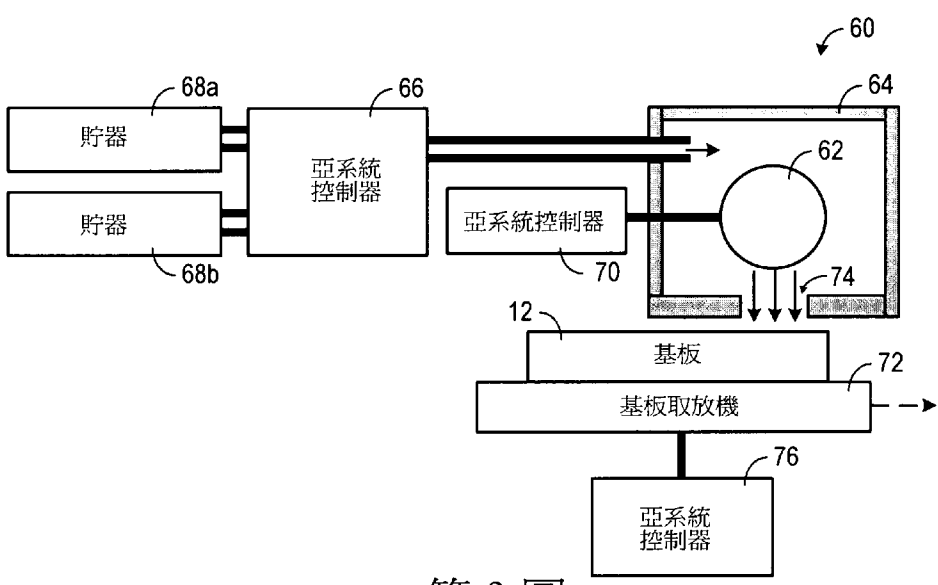
METHODS AND SYSTEMS OF MATERIAL REMOVAL AND PATTERN TRANSFER

(57)摘要

本發明係描述可在一受控組成物的氣體氣氛內藉暴露於得自一能源的真空紫外線(VUV)輻射而移除基板上的聚合物材料。進行此移除後，亦描述用於奈米壓印的另外蝕刻技術。

Polymerized material on a substrate may be removed by exposure to vacuum ultraviolet (VUV) radiation from an energy source within a gaseous atmosphere of a controlled composition. Following such removal, additional etching techniques are also described for nano-imprinting.

指定代表圖：



第 3 圖

符號簡單說明：

- 12 . . . 基板
- 60 . . . 系統；硬遮罩層
- 62 . . . 輻射源
- 64 . . . 室
- 66 . . . 第一亞系統控制器或控制單元
- 68a, 68b . . . 貯器
- 70 . . . 第二亞系統控制器或控制單元
- 72 . . . 基板處置器
- 74 . . . 曝光孔
- 76 . . . 第三亞系統控制器

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100103075

323K 31/10 2006.01

※申請日：100.1.27

※IPC 分類：

B29C 59/10 2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

移除材料及轉印圖案的方法及系統/ METHODS AND SYSTEMS OF
MATERIAL REMOVAL AND PATTERN TRANSFER

二、中文發明摘要：

本發明係描述可在一受控組成物的氣體氣氛內藉暴露於得自一能源的真空紫外線(VUV)輻射而移除基板上的聚合物材料。進行此移除後，亦描述用於奈米壓印的另外蝕刻技術。

三、英文發明摘要：

Polymerized material on a substrate may be removed by exposure to vacuum ultraviolet (VUV) radiation from an energy source within a gaseous atmosphere of a controlled composition. Following such removal, additional etching techniques are also described for nano-imprinting.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

12...基板

60...系統；硬遮罩層

62...輻射源

64...室

66...第一亞系統控制器或控制單元

68a，68b...貯器

70...第二亞系統控制器或控制單元

72...基板處置器

74...曝光孔

76...第三亞系統控制器

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

有關專利申請案介紹

本申請案主張2010年1月27日申請的美國專利申請案序號第61/298,734號、及2010年1月28日申請的美國專利申請案序號第61/299,097號之優先權，這兩件專利申請案之全文皆在此併入本案以為參考資料。

本發明係有關於一種移除材料及轉印圖案的方法及系統。

【先前技術】

發明背景

奈米製作包括製造具有約100奈米或更小的部件之很小結構體。一其中奈米製作已具有相當大的影響之應用為積體電路之加工。半導體加工工業持續為更大的生產率且同時可增加在基板上所形成的每單位面積之電路而努力，因此，奈米製作變得愈來愈重要。奈米製作提供更大的製程控制性且同時可持續性降低所形成結構體之最小部件尺寸。其中奈米製作業經使用的其它研發領域包括生物科技、光學科技、機械系統等。

一現在被使用的代表性奈米製作技術通稱為壓印微影蝕刻法。代表性壓印微影蝕刻法詳細描述在許多公開案內，諸如美國專利公開案第2004/0065976號、美國專利公開案第2004/0065252號、及美國專利第6,936,194號，其等全部在此併入本案以為參考資料。

一揭示在各上述美國專利公開案及專利案內之壓印微影蝕刻技術包括在一可成形(可聚合)層內形成浮雕圖案、並將一相當於該浮雕圖案的圖案轉印入一下基板內。該基板可以與運動平台結合以獲得可促進該圖案化方法的所欲定位。該圖案化方法使用一模板，其係與該基板及施加在該模板與基板之間的可成形液體分隔開。固化該可成形液體以形成一具有符合接觸該可成形液體之該模板表面的形狀之圖案的硬質層。固化後，使該模板自硬質層分離以分隔開該模板及基板。然後使該基板及已固化層接受另外的方法處置以將一浮雕影像轉印入該相當於已固化層內之圖案的基板內。

在許多情況下，該已固化層會在部份該基板上形成一必需在後續加工前移除的殘留層，該後續加工步驟可包括將該浮雕影像轉印入基板內。

【發明內容】

發明概要

提供用於移除一基板上之已固化可聚合材料並用於轉印一圖案在一硬遮罩層或基板上的方法及系統。

在一方面中，該等方法包括在基板之至少一部份上形成一具有殘留層的圖案化層並定位該基板以致使具有該殘留層之基板的一部份與一提供的真空紫外線(VUV)輻射源對齊。在基板之該部份與真空紫外線(VUV)輻射源之間提供一含小於21%氧之氣體組成物。使該基板經真空紫外線(VUV)輻射照射以移除該殘留層。在一方面中，所提供該

第 100103075 號專利案說明書替換頁 修正日期：105.3.21

氣體組成物為小於21%氧。在其它方面，所提供該氣體組成物為小於10%氧或小於5%氧。在又另一方面，該真空紫外線(VUV)輻射係裝在具有一曝光孔之室內且所提供氣體組成物係提供至該室。

在其它方面中，系統包括一真空紫外線(VUV)輻射源、一構型成可保留基板並定位在該真空紫外線(VUV)輻射之對面位置且相對於該VUV輻射而移動的基板處置器(substrate handler)、及二或多個各構型成可保留一氣體並局部在該真空紫外線(VUV)輻射源與該基板之間提供該氣體的貯器。一控制單元係連接至該等貯器，並以程式控制自各貯器所遞送的氣體量以便在該真空紫外線(VUV)輻射源與該基板之間提供特定氣體混合物。在另一方面中，該真空紫外線(VUV)輻射被封入在具有一曝光孔的室內且所提供氣體組成物係提供至該室。在又另一方面中，該曝光孔可以使該室與基板取放器之間流體連通。

在各該方法中，可以提供140-190奈米波長之該真空紫外線(VUV)輻射。在其它方面中，可提供具有約172奈米之尖峰強度及約15奈米FWHM之光譜帶寬的該真空紫外線(VUV)輻射。

另外的方面包括在材料移除後，轉印一圖案。在一方面中，係使用一可移除部份該硬遮罩之分批製程步驟以將一圖案轉印至該硬遮罩。在另一方面中，該分批加工法係使用氫氟酸。在其它方面中，可移除該圖案化層，且使用一可移除部份該基板之分批製程步驟以將該圖案轉印至該

基板。在其中該基板為矽且該硬遮罩為氧化矽的另外方面中，氫氧化鉀可用於此種分批加工法中。

可以以不同於上述之方式合併文中所述之各方面及施行方法。自以下實施方式、圖示、及申請專利範圍可明白其它方面、特徵、及優點。

圖式簡單說明

因此可詳細地瞭解本發明之特徵及優點，可藉參考附圖中所闡明的實施例而更詳細描述本發明該等實施例。然而值得注意的是，該等附圖僅闡明本發明之典型實施例，且因此不被視為對其範圍的限制，因為本發明容許其它同樣有效的實施例。

第1圖闡明一微影蝕刻系統的簡化側視圖。

第2圖闡明第1圖中所闡明之具有一圖案化層於其上的基板之簡化側視圖。

第3圖闡明根據本發明之用於移除已固化可聚合材料之代表性系統的方塊圖。

第4圖闡明用於移除已固化可聚合材料之代表性方法的流程圖。

第5圖闡明在輻射暴露前，40奈米半節距抗蝕劑部件的原子力顯微術(AFM)輪廓。

第6圖闡明藉在空氣中進行輻射暴露(VUV)而移除殘留層之速率的圖示。

第7圖闡明在空氣中經30秒的輻射暴露(VUV)後，40奈米半節距抗蝕劑部件的AFM輪廓。

第8圖闡明在空氣中經60秒的輻射暴露(VUV)後，40奈米半節距抗蝕劑部件的AFM輪廓。

第9圖闡明藉在減少氧的環境中進行輻射暴露(VUV)而移除殘留層的速率之圖示。

第10圖闡明在減少氧的環境中經30秒輻射暴露(VUV)後，40奈米半節距抗蝕劑部件的AFM輪廓。

第11圖闡明在減少氧環境中經60秒輻射暴露(VUV)後，40奈米半節距抗蝕劑部件的AFM輪廓。

第12-17圖闡明根據本發明一代表性奈米圖案化方法之簡化側視圖。

第18-23圖為藉第12-17圖之奈米圖案化方法而形成之結構體成品的黑白相片。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

參考該等圖示，且尤其參考第1圖，其在文中係闡明用以在基板12上形成浮雕圖案的微影蝕刻系統10。基板12可以與基板夾盤14連結。如所闡明，基板夾盤14為真空夾盤。然而，基板卡盤14可以是任何夾盤，其包括，但不限於真空、銷型、槽溝型、靜電、電磁、及/或諸如此類。代表性夾盤描述在美國專利第6,873,087號中，該專利在此併入本案以為參考資料。

基板12及基板夾盤14可進一步藉平台16而支撐。平台16可提供沿著x、y及z軸進行的平移及/或旋轉運動。平台16、基板12、及基板夾盤14亦可定位在一底座(圖中未顯示)

上。

自基板12分隔開的為模板18。模板18可包括具有一第一側及第二側的主體，且其中一側具有自其朝基板12延伸的台地(mesa)20。台地20之上面具有一圖案化表面22。而且，台地20可稱為模具。或者，模板18可在不使用台地20之情況下形成。

可自以下材料形成模板18及/或模具20，此等材料包括，但不限於：熔融矽石、石英、矽、有機聚合物、矽氧烷聚合物、硼矽玻璃、氟碳聚合物、金屬、硬化藍寶石、及/或諸如此類。如所闡明，圖案化表面22包含藉數個分隔開的凹部24及/或突出部26而界定的部件，但是本發明之實施例並不限於此等構形(例如平面表面)。圖案化表面22可界定任何能形成欲在基板12上形成之圖案的基板之原始圖案。

模板18可以與夾盤28結合。夾盤28可構型成為，但不限於：真空、銷型、槽溝型、靜電、電磁、及/或其它類似夾盤類型。代表性夾盤進一步描述在美國專利第6,873,087號，其在此併入本案以為參考資料。此外，夾盤28可以與壓印頭30結合，因此夾盤28及/或壓印頭30可構型成能促進模板18移動。

系統10可進一步包含流體分配系統32。可使用流體分配系統32以將可成形材料34(例如可聚合材料)沈積在基板12上。可使用以下技術，諸如液滴分配法、旋塗法、浸塗法、化學蒸氣沈積法(CVD)、物理蒸氣沈積法(PVD)、薄膜沈積法(PVD)、薄膜沈積法、厚膜沈積法、及/或諸如此類

將可成形材料34定位在基板12上。根據設計考慮，可在模22與基板12之間界定所欲體積之前及/或後，將可成形材料34配置在基板12上。可成形材料34可以是能使用在生物結構域、太陽能電池工業、電池工業、及/或需要功能性奈米顆粒的功能性奈米顆粒。例如可成形材料34可包含一如美國專利第7,157,036號及美國專利公開案第2005/0187339號中所述的單體混合物，這兩件專利皆在此併入本案以為參考資料。或者，可成形材料34可包括，但不限於：生物材料(例如PEG)、太陽能電池材料(例如N-型、P-型材料)、及/或諸如此類。

參考第1及第2圖，系統10可進一步包含沿著路徑42與直接能量40結合之能源38。壓印頭30及平台16可構型成可將模板18及基板12定位在與路徑42重疊的位置上。可藉與平台16、壓印頭30、流體分配系統32、及/或能源38聯繫的處理器54而控制系統10，且可根據記憶體56內所貯存的電腦可讀程式進行操作。

壓印頭30、平台16中之任一者或兩者可改變模具20與基板12間之距離以界定其間欲藉可成形材料34填充之所欲體積。例如壓印頭30可施加力至模板18，因此模具20可接觸成形材料34。該所欲體積經可成形材料34填滿後，能源38可產生能量40。例如可以使可成形材料34固化及/或交聯以符合可界定基板12上之圖案化層之基板12的表面44及圖案化表面22之形狀的紫外線輻射。圖案化層46可包含殘留層48、及數個以突出部50及凹部52表示的部件，其中突出

部50具有厚度 t_1 ，而殘留層具有厚度 t_2 。

上述系統及方法可進一步用於美國專利第6,932,934號、美國專利第7,077,992號、美國專利第7,179,396號、及美國專利第7,396,475號中所指示的壓印微影蝕刻法及系統內，這些專利案之全文全部在此併入本案以為參考資料。

在如上述該壓印法進行期間，可減少模板18與基板12間的距離且可聚合材料34可流動以符合模板18及基板12的構形。當模板18與基板係在彼此的最小距離內時，其等之間的流動通道可以很窄，因此會降低可聚合材料34的流量。可使用技術以增加流率。例如可聚合材料34可包括低黏度材料(例如具有小於約10厘泊之黏度的材料)之用途。藉使用低黏度材料，模板18與基板12間之流動通道可以是25奈米或更小。

該流動通道之厚度可直接形成殘留層48。因此，殘留層48通常包括非零厚度 t_2 。然而，有許多應用可自圖案化層46移除殘留層48，因此基板12可接近部件50與52之間。

用於自圖案化層46移除殘留層48的最常用方法包括以電漿為主的蝕刻法。此等方法可進行已固化可聚合材料34的方向性(亦即主要為垂直)蝕刻，因此可在對部件50及52之側向尺寸具最小改變的情況下移除殘留層48。然而，以電漿為主的蝕刻法由於下述因素可能不適合所有應用，該等因素包括高成本、低產量、及需要減壓環境。

類似地，在奈米圖案化應用(尤其，諸如包括太陽能電池及/或光子晶體陣列等之光伏打裝置的形成)中，擁有成本

會成為製造的一強有力的因素。典型上，就奈米圖案而言，係使用乾蝕刻設備及方法轉印該等圖案。然而，這些方法很昂貴且具有低產率。例如反應性離子蝕刻器(RIE)、離子研磨等、及諸如此類之方法通常利用氣相之用途，因此必需發出時間以便抽氣至一真空壓力，然後使該壓力再回到常壓。

使用需要專門的製程氣體並利用客製化電源之大真空泵的設備之大簡便化部件會增加成本及規模可調性。該等器具通常受限於基板大小，因此僅可蝕刻具一特定大小之基板。例如許多RIE器具可處理8"圖形或較小的基板，但不能處理較大尺寸或正方形基板。器具亦可限於基板的連續加工(亦即每次一個)。雖然已說明某些乾式方法(例如在下游灰化器/本體抗蝕劑汽提灰化器中進行抗蝕劑汽提)之分批加工步驟，但是圖案轉印方法係在具有特殊電極構形的經特別設計之蝕刻室內進行。這些室對表面污染具靈敏性且需要定期維修，因此會提高製造成本。

文中描述用於移除已固化可聚合材料34之供替代的移除系統及技術。例如文中所述該等系統及技術可用於自圖案化層46移除殘留層48。與電漿蝕刻技術比較，文中所述該等移除技術可得到較高產率及減少的成本且不需要減壓加工環境。此外，文中所述之移除技術適用於移除藉非壓印法而形成的下有機層。文中亦描述特別可用於奈米圖案化應用的蝕刻技術，與上述方法比較，該等蝕刻技術係針對降低成本、增加產率並提供簡單的按一定比率製作的圖

案轉印製程步驟。可單獨或與上述材料移除技術一起使用此等蝕刻技術。

第3圖闡明用於移除已固化可聚合材料34的代表性系統60。系統60可包括一輻射源62。輻射源62可包含一具有該太陽光譜之真空紫外線(VUV)區域。例如輻射源62可包含一系列約140奈米至190奈米波長。在一實施例中，可藉Xe激元介電能障放電燈而提供輻射。該燈於約172奈米處可具有尖峰強度，且光譜帶寬為約15奈米FWHM。於殘留層48之表面的輻射強度為約5至150mW/cm²。

輻射源62可被封入室64內。一氣體組成物可存在於室64內。該特定氣體組成物或混合物組成物可取決於特定基板。例如如文中進一步所述，雖然減氧之環境可改良總材料移除作用，但是在必須維持少百分率之氧的某些應用(諸如就移除基板之氟碳而言)上，其仍然可為所欲。例如在一實施例中，該氣體組成物可以由至少90%氮及小於10%氧所組成。在另一實施例中，該氣體組成物可以由95%氮及小於5%氧所組成。

可藉如第3圖中所述的已連接至貯器68a及68b之第一亞系統控制器或控制單元66而控制該氣體組成物或混合物。第一亞系統控制器66可以使該氣體自貯器68a及68b流至室64，且可經程式控制自各貯器遞送之氣體量以將一特定氣體組成物或混合物送至室64。

可藉第二亞系統控制器或控制單元70而控制輻射源62之輻射輸出量。例如可藉能修飾輻射源62之強度的第二亞

第 100103075 號專利案說明書替換頁 修正日期：105.3.21

系統控制器 70 而調節殘留層之移除速率。

系統 60 可包括一基板處置器 72。基板處置器 72 可藉室 64 之曝光孔 74 而掃描基板 12。可藉第三亞系統控制器 76 而控制基板處置器 72 之移動。例如可藉能修飾基板處置器 72 之線速的第三亞系統控制器 76 而調整基板 12 上之已固化可聚合材料 34 的移除速率。

在一實施例中，基板處置器 72 可包括一基板夾盤及一線性引動器。基板夾盤及線性引動器經裝配可掃描室 74 之曝光孔 74 下面的基板。在另一實施例中，基板處置器 72 可包括數個能驅動室 64 之曝光孔 74 下面之基板 12 的旋轉輥輪。

應該注意的是第一亞系統 66、第二亞系統 70 及/或第三亞系統 76 可彼此不可缺少。或者，第一亞系統 66、第二亞系統 70、及/或第三亞系統 76 可以是分開的系統。

第 4 圖闡明用於自定位於基板 12 上之圖案化層 46 移除殘留層 48 的代表性方法 100。在步驟 102 中，可使用與第 1 及第 2 圖有關的系統及方法在基板 12 上形成具有殘留層 48 及部件 50 與 52 的圖案化層 46。在步驟 104 中，亞系統控制器 76 可將基板 12 定位在與室 64 之孔 74 對齊的位置。在步驟 106 中，亞系統控制器 66 可在室 64 內提供氣體環境。在步驟 108 中，亞系統 70 可經由室 64 之孔 74 而提供輻射(例如 VUV 輻射)至基板 12。例如亞系統 70 可控制輻射源 62 以提供具有約 172 奈米之尖峰強度且具有約 15 奈米 FWHM 光譜帶寬之真空紫外線輻射。

室64內之氣體環境類型可大大地增加殘留層48移除後殘留之部件50及52的品質。例如第5圖闡明在暴露於輻射之前，藉原子力顯微術而測定之代表性抗蝕刻劑部件50及52的輪廓。一旦圖案化層46在空氣環境(約79%氮及21%氧)內進行輻射暴露(例如VUV輻射)時，如第6圖中所示，殘留層48可以以約19奈米/分鐘之速率被移除。然而，圖案化層46之部件50及52可嚴重地降解，因此，如第7及第8圖(第7圖闡明在空氣中暴露30秒，而第8圖闡明在空氣中暴露60秒)中所示，在空氣中經60秒暴露後，該圖案幾乎完全降解。

在提供該暴露法在富含氮之環境(其中與空氣有關的有效氧量因此業經減少)內時，殘留層48之移除可以與空氣環境內所發現的結果實質上類似，然而，如第9-11圖中所示，在該方法進行期間可實質上保持部件50及52之品質。例如增加該空氣環境以提供約98%氮及小於2%氧可實質上增加該圖案之品質，其可移除殘留層48且可實質上保持所欲結構體。詳細地說，如第11圖中所示，甚至在該富含氮的環境內經60秒暴露後仍可實質上保持圖案的品質。

雖然系統60係參考可提供一氣體組成物至室64的貯器68a及68b加以描述，應瞭解有其它供替代的方法可提供該氣體組成物在輻射源與基板之間。例如貯器構型成可局部性將該氣體組成物遞送至與該輻射源對齊的基部之該部份以提供該氣體組成物在輻射源與基板之間。

第12-17圖闡明一代表性奈米圖案化方法。一般而言，可如上述將可聚合材料34圖案化以得到一具有最小厚度 t_2

之殘留層48的圖案化層46。根據設計考慮(例如硬遮罩層60是否用於該設計內)，可藉在含受控組成物之氣體環境內進行VUV加工而移除殘留層48，藉以暴露基板12之表面或硬遮罩層60。可使用圖案化層46之部件50及52使該基板12之表面或硬遮罩60圖案化。然後可將該圖案轉印入基板12內。

參考第12圖，一視需要選用的硬遮罩層60可定位在基板12上。在一實施例中，硬遮罩層60可原本就屬於基板12(例如矽載天然氧化物)。在另一實施例中，可經由沈積技術，其包括，但不限於：濺渡、化學蒸氣沈積法、蒸發等，而施加硬遮罩層60。一般而言，硬遮罩層60薄。例如硬遮罩層60可小於約20奈米。硬遮罩層60可以由在後續蝕刻步驟期間能顯示選擇性之材料所形成。例如硬遮罩層60可以由以下材料形成，該等材料包括，但不限於：熱氧化物(例如氧化矽)、金屬等。應該注意的是可施加一黏著層至硬遮罩層60上。代表性黏著層係進一步描述在美國專利案序號第11/187,407號、美國專利案序號第11/187,406號、及美國專利案序號11/734,542號中，這些專利案之全文全部在此併入本案以為參考資料。黏著層可以使硬遮罩層60與圖案化層46之間得到增加的黏著性。

參考第12及第13圖，可使用參考第1及第2圖所述之系統及方法將可聚合材料34沈積在硬遮罩層60上並利用可形成圖案化層46之模板18將其圖案化。模板18可適於大面積壓印(例如寬度大於約6")。在一實施例中，模板18之部件24及26可以是柱型部件。應該注意的是在圖案轉印期間，具

有柱型部件的模件18之用途可以使在基板12內轉印之圖案具有不同於柱型部件的部件。然而，如文中進一步所述，此等不規則性會增加光繞射並改良捕獲效率。藉模件18之圖案、基板12及/或硬遮罩60之材料、及蝕刻化學品的選擇，可在基板12內轉印及/或創造多種結構件。

參考第13及第14圖，可使用文中先前所述的真空紫外線(VUV)系統及方法移除殘留層48以暴露硬遮罩層60或基板12之表面。此等系統及方法可提供異向性或方向性蝕刻作用且可處理較大面積及/或多基板12，因此可進一步降低加工成本。此等系統及方法可特別適於光伏打裝置，其如先前所述，係對成本具高敏感性，且其亦比其它奈米圖案化應用對可能由於過度暴露於VUV輻射所導致的圖案缺陷及/或降解更具耐受性。雖然並非較佳，但是亦可使用以下技術以移除殘留層48，這些技術包含，但不限於：分批加工法，諸如氧灰化器、抗蝕劑汽提塔、UV臭氧等。例如可使用氧灰化器(120W, 25sccm O₂、60秒)移除殘留層48。

就第14及第15圖而言，可將基板12之表面、或硬遮罩層60圖案化。例如可使用一分批製程步驟(例如濕式化學暴露)將硬遮罩層60圖案化，該分批製程步驟包括，但不限於：用於移除氧化矽之氫氟酸(緩衝氧化物蝕刻劑)、用於將鉻圖案化之硝酸銨銻、及諸如此類。在一實施例中，係根據硬遮罩層60之厚度(目標約10奈米)，於6：1：2(NH₄F/HF/DIW)之濃度及20℃下使用緩衝氧化物蝕刻劑處理硬遮罩層60，費時15至20秒。

參考第15及第16圖，可經由以下技術而移除圖案化層46，該等技術包括，但不限於：超音波處理、百萬週波超音波沖洗(megasonic rinsing)等。在一實施例中，係經由快速傾卸DI水沖洗、及約10分鐘超音波DI水沖洗而移除圖案化層46。

圖案化層46移除後，如第17圖中所闡明，可將藉留下硬遮罩層60而得到之圖案轉印至基板12。可使用濕式化學暴露法(其中該化學品對基板12之本體材料具選擇性)將該圖案轉印入基板12內。例如若硬遮罩層60係由氧化矽形成，則可使用氫氧化鉀以蝕刻矽(例如於50℃下使用45% KOH溶液，費時約45秒)。

上述方法之改變可改變部件形成。例如第18圖闡明一包括不規則、無規蝕刻在柱間之區域內的經轉印柱狀圖案。本不規則性係起因於在第16及第17圖中所示之濕式化學暴露前之不完全氧化物移除。然而，所形成結構體可得到增加的光繞射及可增加太陽能效率之改良的捕獲效應。

第19圖闡明一包括稜錐形結構體之經轉印柱狀圖案。稜錐形結構體之形成係起因於使用很輕的殘留層48移除方法，因此可移除鄰接柱的薄殘留層48並如第20圖中所闡明，在硬遮罩層60移除前可以使柱間之薄殘留層48維持完整。可藉增加基板12可暴露於濕式蝕刻化學劑(例如KOH)之時間而進一步修飾該稜錐形結構體。藉增加移除柱間之剩下的殘留層48之中央部份的時間，可形成第21圖中所示之結構體。例如藉使用含<100>矽之基板12(其表示該100晶

面至111晶面之選擇性蝕刻)，可形成這些結構體。

有關第12-21圖所述之方法的其它可採取的方法如下：可藉另一技術(例如RIE)而界定硬遮罩層60。例如可先後進行氧灰去殘渣法及 CF_4/O_2 RIE以界定硬遮罩層60。第22圖闡明使用此等方法在基板12上所形成的代表性乾式蝕刻氧化物凸塊。然可經由另外濕式蝕刻溶液而運送基板12以將基板12之表面圖案化。例如在濕式蝕刻(例如KOH)後，如第23圖中所示，可形成奈米稜錐形結構體。

【圖式簡單說明】

第1圖闡明一微影蝕刻系統的簡化側視圖。

第2圖闡明第1圖中所闡明之具有一圖案化層於其上的基板之簡化側視圖。

第3圖闡明根據本發明之用於移除已固化可聚合材料之代表性系統的方塊圖。

第4圖闡明用於移除已固化可聚合材料之代表性方法的流程圖。

第5圖闡明在輻射暴露前，40奈米半節距抗蝕劑部件的原子力顯微術(AFM)輪廓。

第6圖闡明藉在空氣中進行輻射暴露(VUV)而移除殘留層之速率的圖示。

第7圖闡明在空氣中經30秒的輻射暴露(VUV)後，40奈米半節距抗蝕劑部件的AFM輪廓。

第8圖闡明在空氣中經60秒的輻射暴露(VUV)後，40奈米半節距抗蝕劑部件的AFM輪廓。

105年3月1日 修正

第9圖闡明藉在減少氧的環境中進行輻射暴露(VUV)而移除殘留層的速率之圖示。

第10圖闡明在減少氧的環境中經30秒輻射暴露(VUV)後，40奈米半節距抗蝕劑部件的AFM輪廓。

第11圖闡明在減少氧環境中經60秒輻射暴露(VUV)後，40奈米半節距抗蝕劑部件的AFM輪廓。

第12-17圖闡明根據本發明一代表性奈米圖案化方法之簡化側視圖。

第18-23圖為藉第12-17圖之奈米圖案化方法而形成之結構體成品的黑白相片。

【主要元件符號說明】

5...處理器

10...系統

12...基板

14，28...基板夾盤

16...平台

18...模板

20...台地；模具

22...圖案化表面

24，52...凹部

26，50...凸出部

30...壓印頭

32...流體分配系統

34...可成形材料(可聚合材料)

38...能源

40...直接能量

42...路徑

44...基板12之表面

46...圖案化層

48...殘留層

56...記憶體

60...系統；硬遮罩層

62...輻射源

64...室

66...第一亞系統控制器或控制單元

68a，68b...貯器

70...第二亞系統控制器或控制單元

72...基板處置器

74...曝光孔

76...第三亞系統控制器

100...用於自己定位在基板12上之圖案化層46移除殘留層48的代

表性方法

102、104、106、108...步驟

七、申請專利範圍：

1. 一種用於移除基板上之已固化可聚合材料的系統，其包括：
 - (a)一真空紫外線(VUV)輻射源；
 - (b)一構型成可保留基板的基板處置器，該基板處置器係定位在該真空紫外線(VUV)輻射源的對面位置且可相對於該真空紫外線(VUV)輻射源而移動；
 - (c)二或多個貯器，其各構型成可保留一氣體並局部性在該真空紫外線(VUV)輻射源與基板之間提供該氣體；及
 - (d)一與該二或多個貯器連接的控制單元，該控制單元係以程式控制自各貯器遞送之氣體量，以在該真空紫外線(VUV)輻射源與基板之間提供一特定氣體混合物，該特定氣體混合物具有小於21體積%氧之組成物。
2. 如申請專利範圍第1項之系統，其進一步包括一封入有該真空紫外線(VUV)輻射源之室，該室具有一定位在該基板處置器之對面位置的曝光孔，且其中該等貯器係與該室流體連通。
3. 如申請專利範圍第2項之系統，其中該曝光孔可以使該室與基板處置器之間流體連通。
4. 如申請專利範圍第1項之系統，其中該輻射源可提供波長介於140至190奈米間的輻射。
5. 如申請專利範圍第4項之系統，其中該輻射源可提供具有約172奈米之尖峰強度、及具有約15奈米FWHM之光譜帶寬的輻射。

第 100103075 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：105.3.21

6. 一種用於移除基板上之已固化可聚合材料的方法，其包括以下步驟：
 - (a)在基板之至少一部份上形成一具有殘留層的圖案化層；
 - (b)提供一真空紫外線(VUV)輻射源；
 - (c)定位該基板，藉以使具有一殘留層之基板的該部份與該真空紫外線(VUV)輻射源對齊；及
 - (d)在基板之該部份與該真空紫外線(VUV)輻射源之間提供一含小於21體積%氧之氣體組成物；
 - (e)使用真空紫外線(VUV)輻射照射該基板以自基板之該部份移除該殘留層。
7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該所提供真空紫外線(VUV)輻射源被封入一室內，該室具有一曝光孔，且其中該基板定位步驟進一步包括將該基板部份定位在與該曝光孔對齊的位置。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其進一步包括提供該氣體組成物至該室。
9. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該真空紫外線(VUV)輻射係以介於140至190奈米間之波長提供。
10. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該真空紫外線(VUV)輻射係以約172奈米之尖峰強度及約15奈米FWHM之光譜帶寬提供。
11. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該所提供氣體組成物含有小於10體積%氧。

第 100103075 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：105.3.21

12. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該所提供氣體組成物含有小於5體積%氧。
13. 一種用於將一圖案轉印在一硬遮罩層或基板上之方法，其包括以下步驟：
 - (a) 在一基板上形成一硬遮罩；
 - (b) 在該硬遮罩之至少一部份上形成一具有殘留層的圖案化層；
 - (c) 提供一真空紫外線(VUV)輻射源；
 - (d) 定位該基板，藉以使具有一殘留層之硬遮罩的該部份與該真空紫外線(VUV)輻射源對齊；
 - (e) 在硬遮罩之該部份與該真空紫外線(VUV)輻射源之間提供一含小於21體積%氧之氣體組成物；
 - (f) 使用真空紫外線(VUV)輻射照射該基板以自該硬遮罩之該部份移除該殘留層；及
 - (g) 使用一可移除該硬遮罩部份之分批製程步驟將該圖案轉印至該硬遮罩。
14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該所提供真空紫外線(VUV)輻射源被封入一室內，該室具有一曝光孔，且其中該基板定位步驟進一步包括將該硬遮罩部份定位在與該曝光孔對齊的位置。
15. 如申請專利範圍第14項之方法，其進一步包括提供該氣體組成物至該室。
16. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該真空紫外線(VUV)輻射係以介於140至190奈米之波長提供。

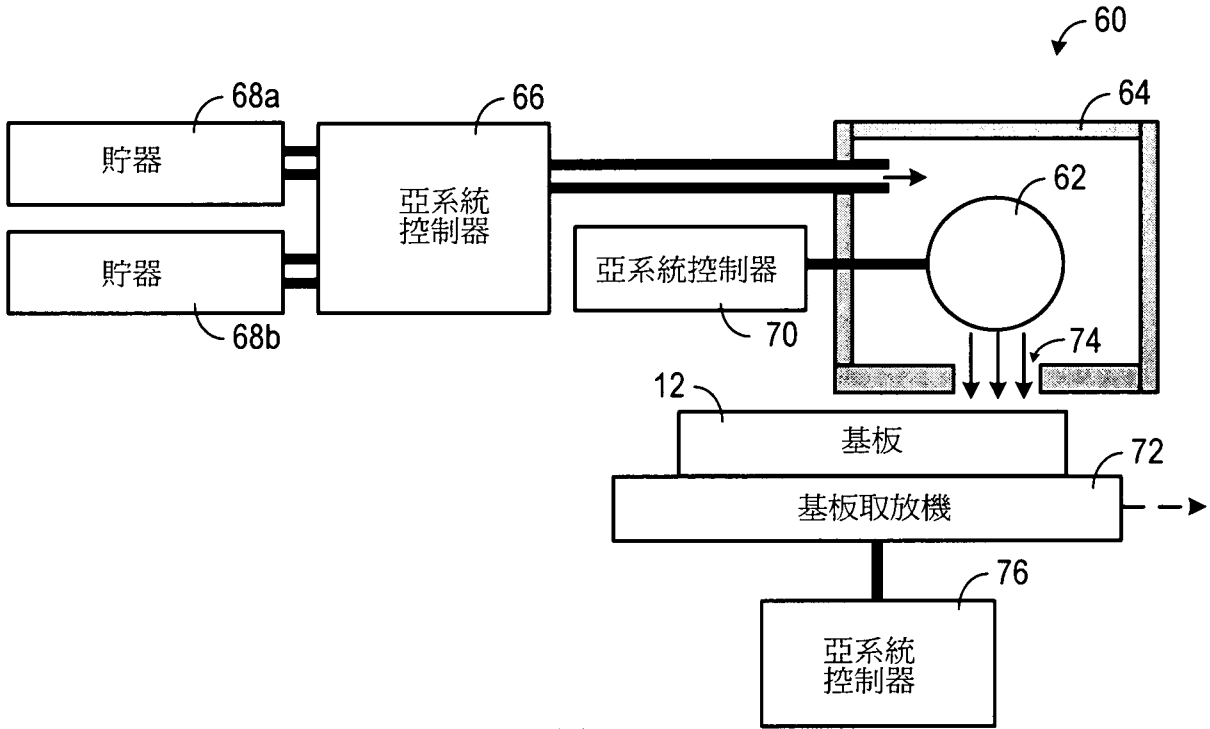
第 100103075 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：105.3.21

17. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該真空紫外線(VUV)輻射係以約172奈米之尖峰強度及約15奈米FWHM之光譜帶寬提供。
18. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該所提供氣體組成物含有小於10體積%氧。
19. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該所提供惰性氣體組成物含有小於5體積%氧。
20. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該分批製程步驟使用氫氟酸。
21. 如申請專利範圍第13項之方法，其進一步包括移除該圖案化層之步驟。
22. 如申請專利範圍第21項之方法，其進一步包括藉使用一可移除部份該基板之分批製程步驟而將該圖案轉印至該基板。
23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該分批製程步驟可選擇性蝕刻該基板。
24. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該基板為矽，該硬遮罩為氧化矽，而氫氧化鉀係用於該分批加工步驟中。

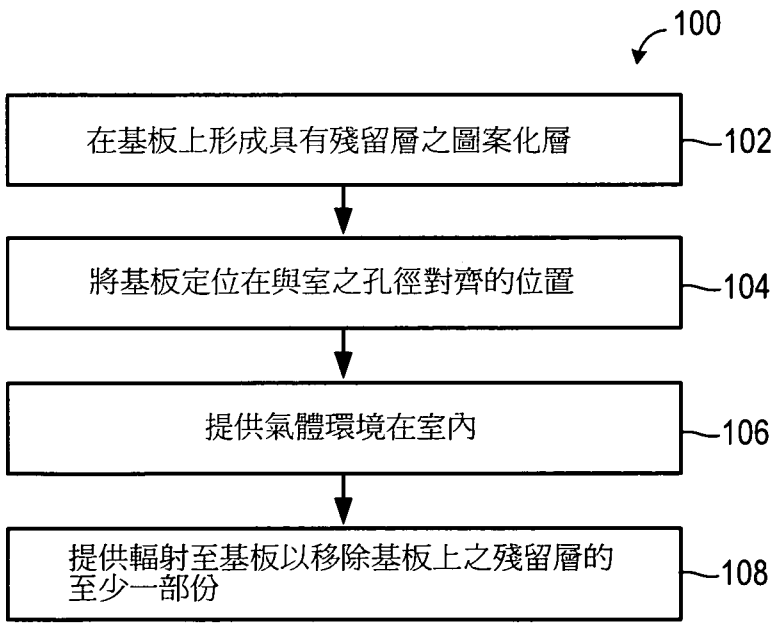
第 2 圖

105年3月21日修正

2/10

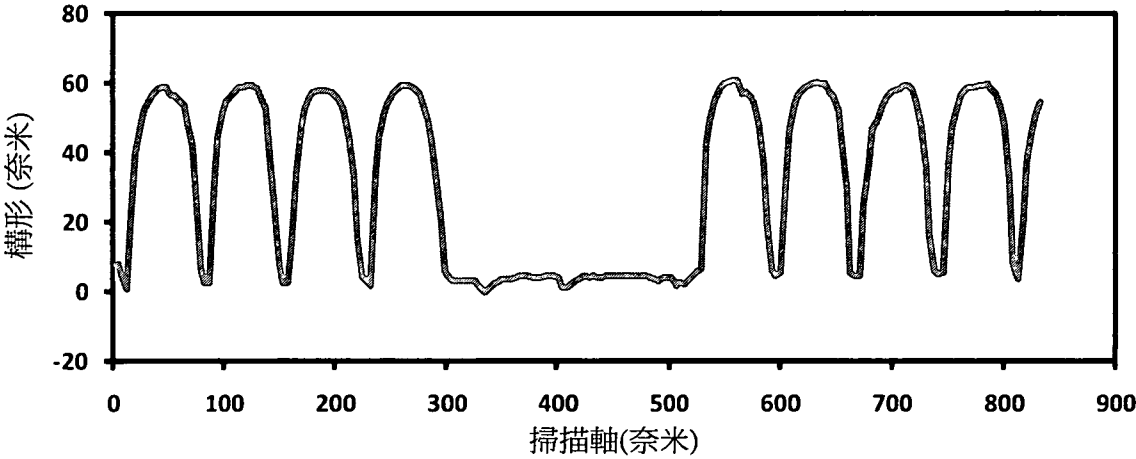


第 3 圖



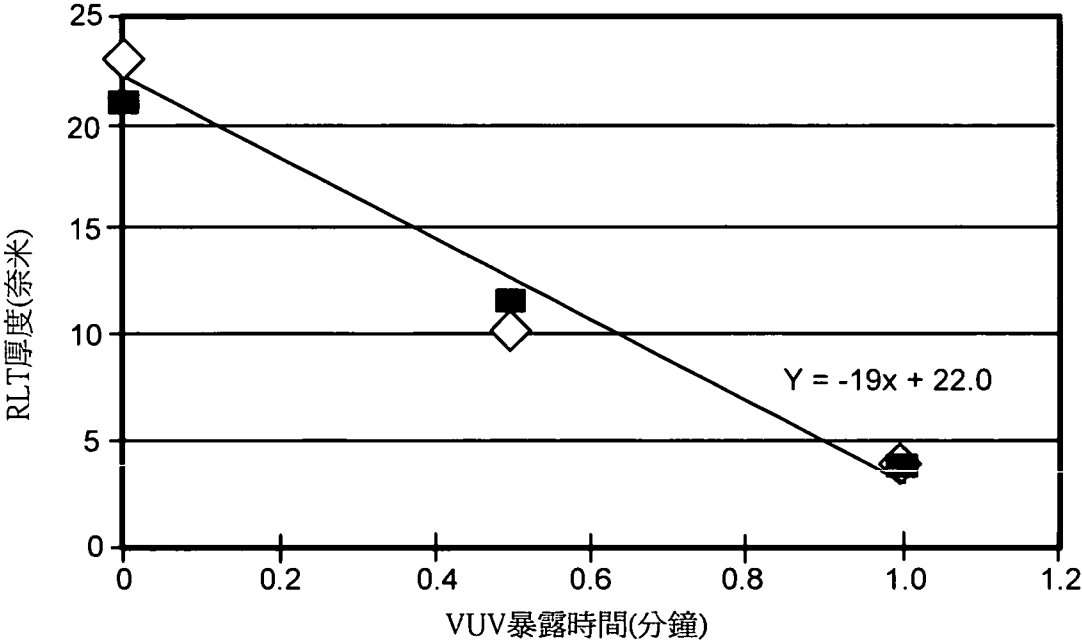
第 4 圖

抗蝕劑部件之AFM輪廓：無暴露



第 5 圖

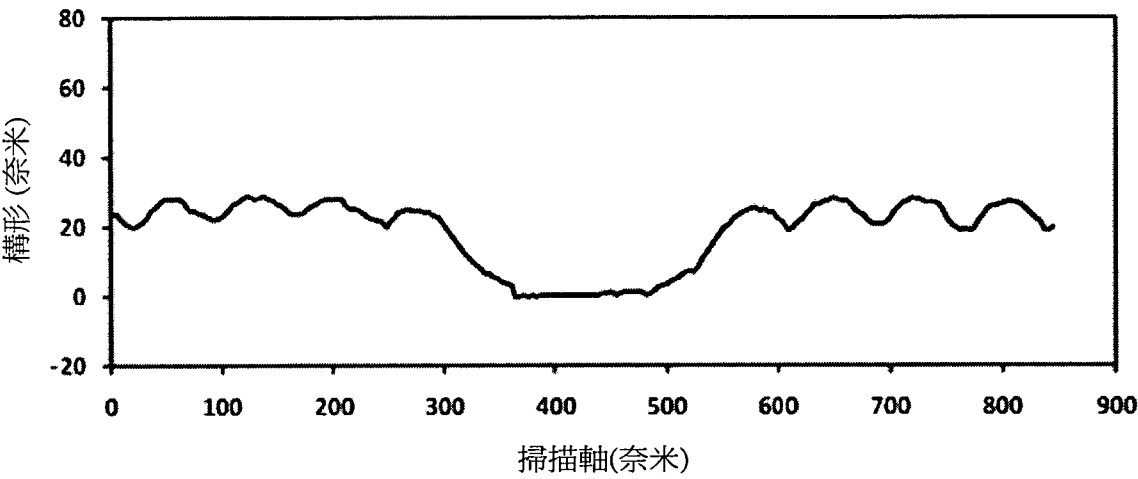
在空氣中藉VUV而移除殘留層



第 6 圖

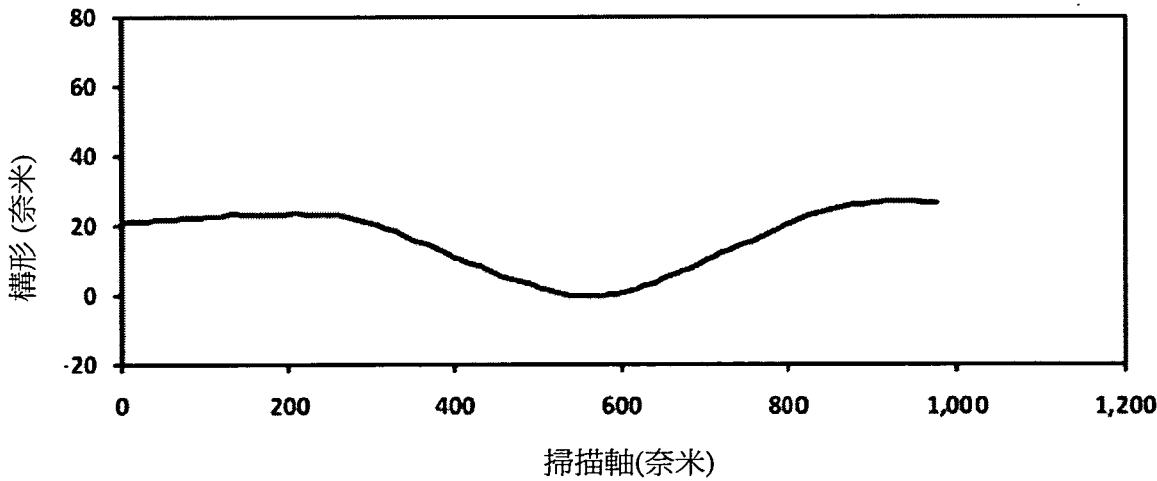
4/10

抗蝕劑部件之AFM輪廓：在空氣中暴露30秒



第 7 圖

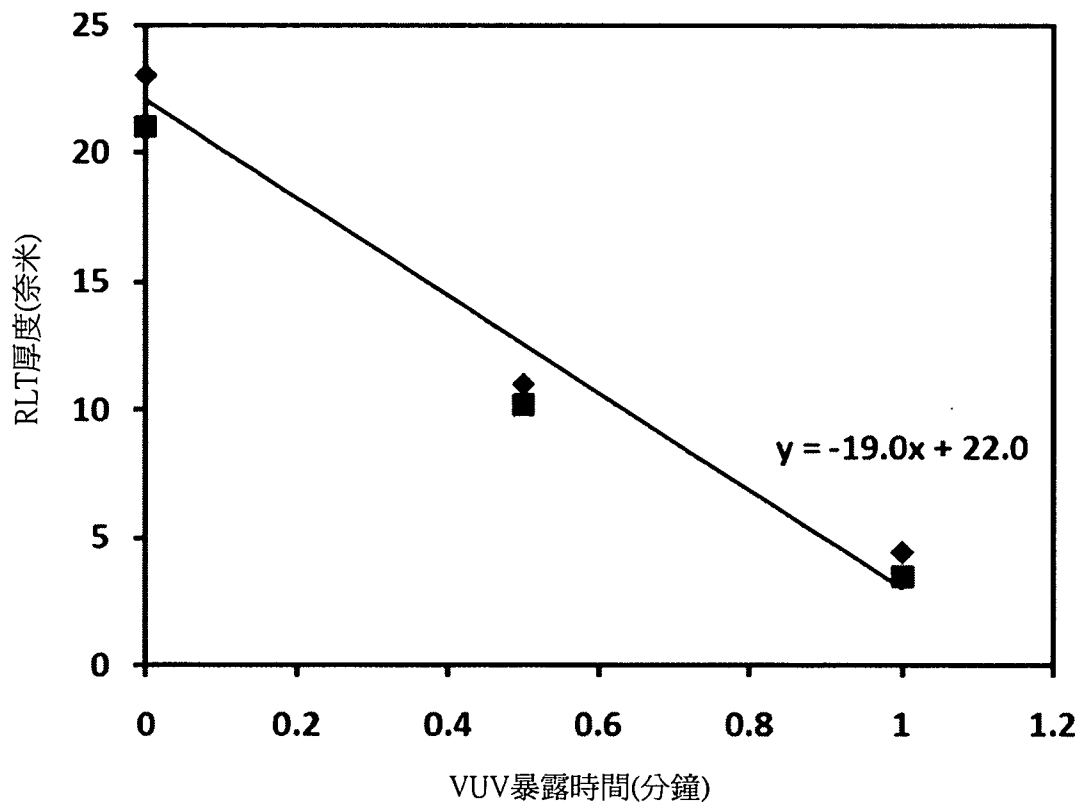
抗蝕劑部件之AFM輪廓：在空氣中暴露60秒



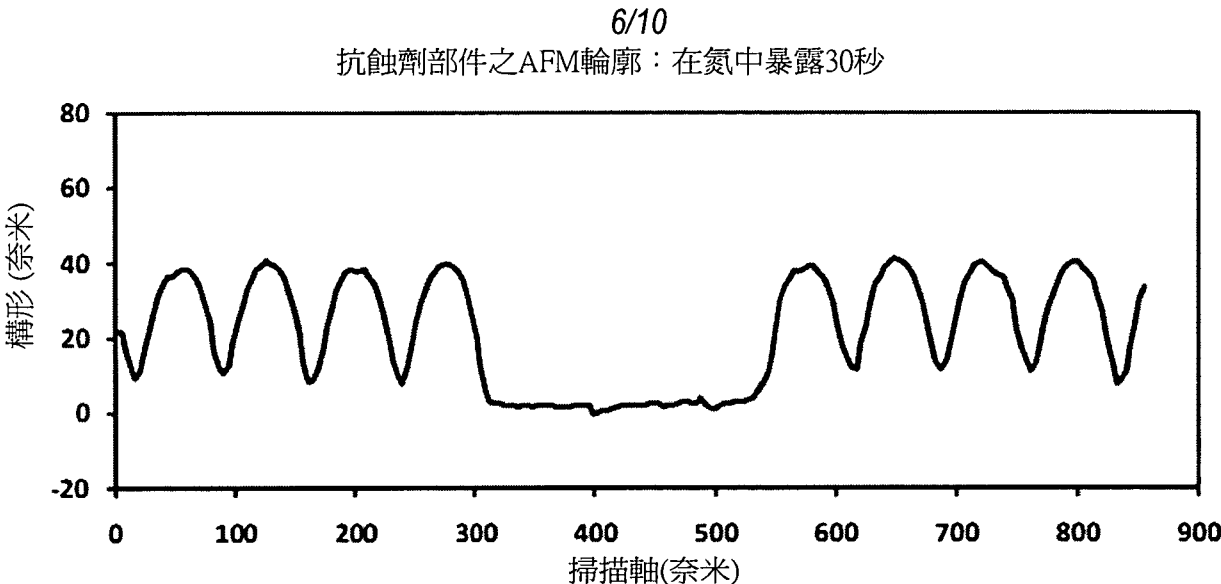
第 8 圖

5/10

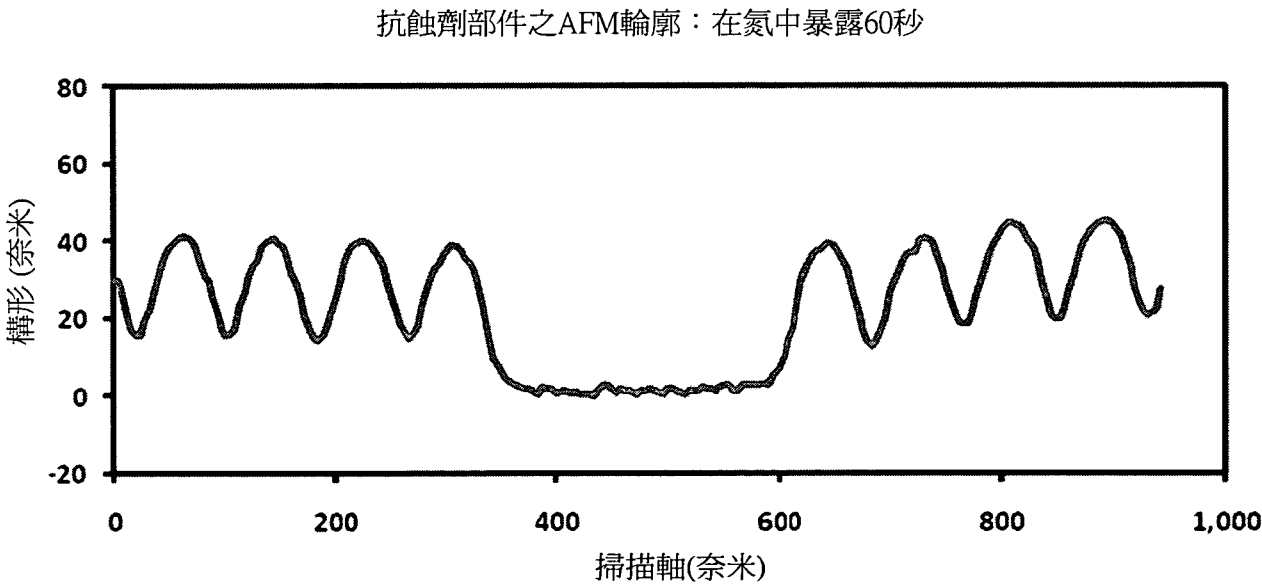
在氮中藉VUV暴露而移除殘留層



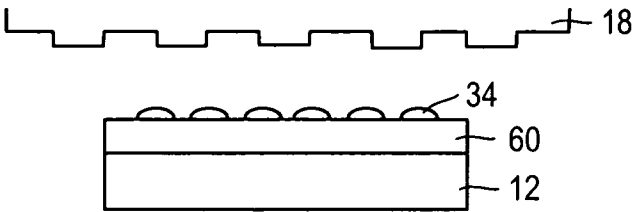
第 9 圖



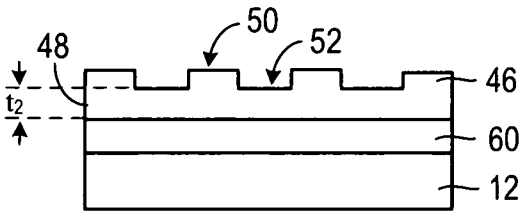
第 10 圖



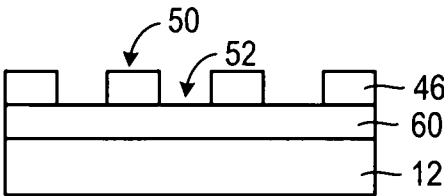
第 11 圖



第 12 圖



第 13 圖



第 14 圖



第 15 圖



第 16 圖



第 17 圖