



(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 I665078 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：103124966

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 21 日

(51)Int. Cl. : **B29C59/02 (2006.01)****B29C43/56 (2006.01)**

(30)優先權：2013/07/22 歐洲專利局

13177413.5

(71)申請人：皇家飛利浦有限公司 (荷蘭) KONINKLIJKE PHILIPS N.V. (NL)
荷蘭(72)發明人：凡 布雷克爾 倫可 VAN BRAKEL, REMCO (NL)；維爾雪倫 馬克斯 安東尼
爾斯 VERSCHUUREN, MARCUS ANTONIUS (NL)

(74)代理人：林嘉興

(56)參考文獻：

CN 101477304B

EP 2122705A2

JP 2009-006620A

US 2008/202673A1

US 2009/025595A1

審查人員：楊季璋

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：6 共 29 頁

(54)名稱

製造圖案化印模以圖案化輪廓表面之方法、供在壓印微影製程中使用之圖案化印模、壓印微影方法、包括圖案化輪廓表面之物件及圖案化印模用於壓印微影之用法

METHOD OF MANUFACTURING PATTERNED STAMP FOR PATTERNING CONTOURED SURFACE, PATTERNED STAMP FOR USE IN IMPRINT LITHOGRAPHY PROCESS, IMPRINT LITHOGRAPHY METHOD, ARTICLE COMPRISING PATTERNED CONTOURED SURFACE AND USE OF A PATTERNED STAMP FOR IMPRINT LITHOGRAPHY

(57)摘要

本發明揭示一種製造一圖案化印模(100)以圖案化一輪廓表面(10)之方法。該方法包括：提供承載特徵(122)之一圖案之一可彎印模層(120)；將該可彎印模層壓至該輪廓表面上，其中該特徵圖案面對該輪廓表面；將一流體支撐層(140)塗覆於該輪廓表面上之該可彎印模層上；使該支撐層(140)凝固以形成該圖案化印模；及自該輪廓表面移除該圖案化印模。亦揭示一種對應圖案化印模、壓印方法及壓印物件。

A method of manufacturing a patterned stamp (100) for patterning a contoured surface (10) is disclosed. The method comprises providing a pliable stamp layer (120) carrying a pattern of features (122), forcing the pliable stamp layer onto the contoured surface with said pattern of features facing the contoured surface; applying a fluid support layer (130) over the pliable stamp layer on the contoured surface; solidifying the support layer (140) to form the patterned stamp; and removing the patterned stamp from the contoured surface. A corresponding patterned stamp, imprinting method and imprinted article are also disclosed.

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 100 . . . 圖案化印模
 - 120 . . . 輪廓印模層/可彎印模層
 - 122 . . . 浮雕特徵/特徵
 - 140 . . . 類橡膠支撐層/流體支撐層
 - 160 . . . 剛性載體/剛性材料

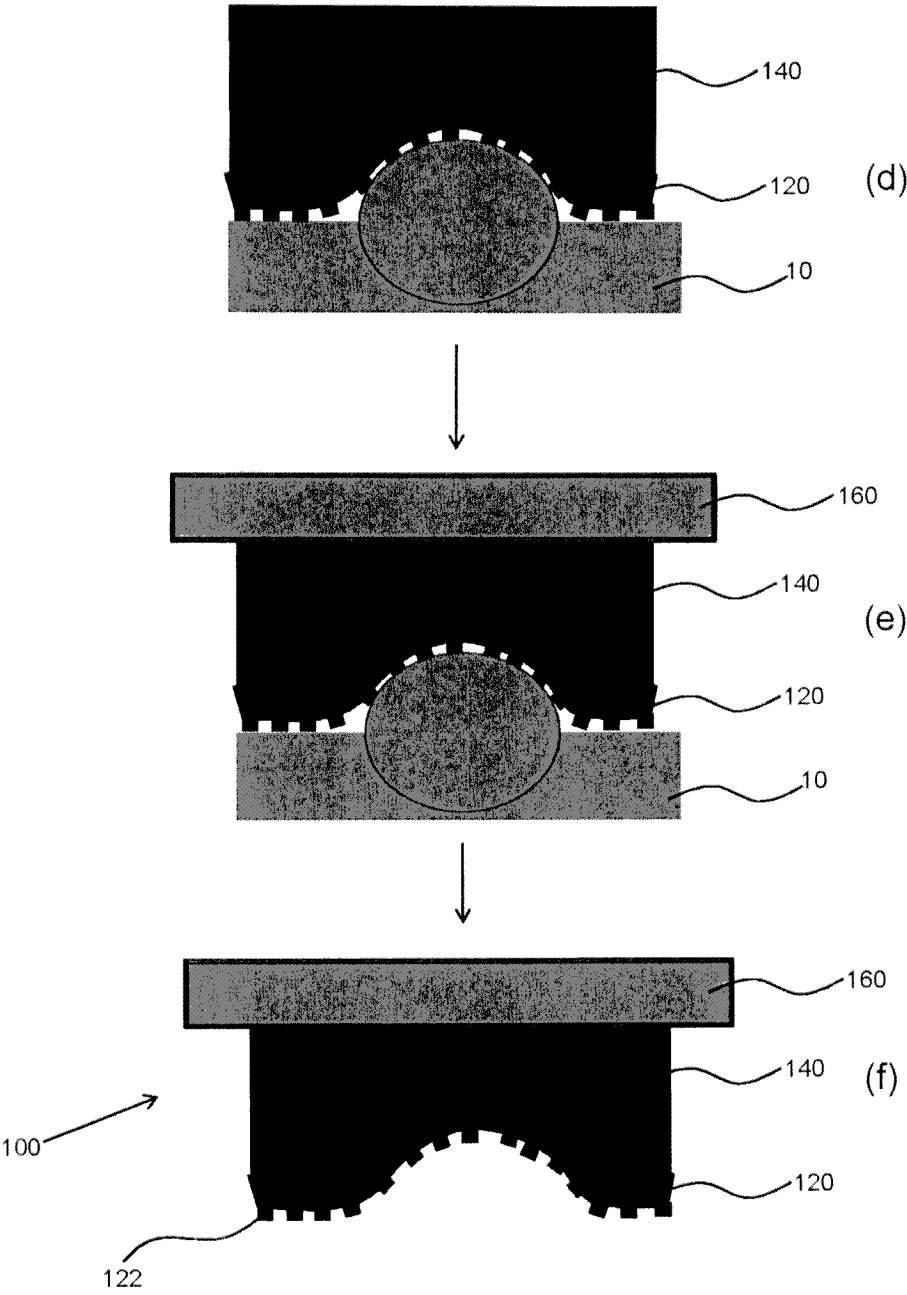


圖 2

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

製造圖案化印模以圖案化輪廓表面之方法、供在壓印微影製程中使用之圖案化印模、壓印微影方法、包括圖案化輪廓表面之物件及圖案化印模用於壓印微影之用法

METHOD OF MANUFACTURING PATTERNED STAMP FOR PATTERNING CONTOURED SURFACE, PATTERNED STAMP FOR USE IN IMPRINT LITHOGRAPHY PROCESS, IMPRINT LITHOGRAPHY METHOD, ARTICLE COMPRISING PATTERNED CONTOURED SURFACE AND USE OF A PATTERNED STAMP FOR IMPRINT LITHOGRAPHY

【技術領域】

本發明係關於一種製造一圖案化印模用於圖案化一輪廓表面之方法。

本發明進一步關於此一圖案化印模。

本發明更進一步關於一種使用此一印模圖案化一輪廓表面之方法。

本發明更進一步關於一種自此圖案化方法獲得之物件。

【先前技術】

壓印微影(IL)係一種其中藉由沈積一可固化可壓印介質而在一基板(諸如一半導體基板或一光學層)上形成一圖案化層(諸如一遮罩層)之技術。可固化可壓印介質隨後藉由用一圖案化印模壓印該介質而圖案化，之後可固化可壓印介質在暴露於光(例如，UV光)時凝固而起始該介質之固化反應。在固化反應完成之後，自該介質移除印模以例如使在半導體基板或此一光學層之一載體上留存一圖案化層。

此技術最近備受關注，因為與傳統微影製程步驟相比其可提供一顯著成本降低。壓印微影之一光明前景在於其可用於在例如可包括源自一大體上平坦之表面之一或多個凸部(例如，彎曲凸部)之所謂的2.5D表面(即，輪廓表面)上形成奈米級圖案。此類技術可用來例如藉

由在光學元件(例如，透鏡)上或在例如用來刺激骨增生或組織再生之醫療植入物上產生奈米級圖案，而圖案化光伏打太陽能電池、奈米線、VECSEL雷射、醫療植入物等。為此目的，通常使一平坦的可彎圖案化印模(諸如一聚矽氧烷基類橡膠印模)變形並至輪廓表面上使得印模圖案接觸該待圖案化輪廓表面。US 2008/0011934 A1中展示此一印模之一實例。

然而，一實際問題在於將一圖案自一撓性印模轉印至此一輪廓表面之整個表面並不簡單。特定言之，難以使印模接觸一平坦部分與一(彎曲)凸部之間的一邊界區域，使得此等區域可能具有不完整的圖案特徵或甚至不具有圖案特徵。此係因為使可彎印模變形至其準確匹配輪廓表面之此種程度並不簡單。此外，將印模壓至此等邊界區域中所要之高壓力縮短印模之使用壽命且需要更複雜的IL裝置。

【發明內容】

本發明旨在提供一種製造一圖案化印模以以一更精確方式圖案化一輪廓表面之方法。

本發明進一步旨在提供一種用於以一更精確方式圖案化一輪廓表面之圖案化印模。

本發明進一步旨在提供一種使用此一印模以一更精確方式圖案化一輪廓表面之方法。

本發明更進一步旨在提供一種包括一更精確圖案化輪廓表面之物件。

由獨立請求項定義本發明。且附屬請求項提供有利實施例。

根據本發明之一態樣，提供一種製造一圖案化印模以圖案化一輪廓表面之方法。

歸因於尚不存在對印模給定其結構完整性的整塊印模支撐件之事實，故藉由在待圖案化輪廓表面上提供一薄的可彎圖案化印模層，

該印模層可接觸該輪廓表面之每個態樣。實際上，此結構完整性限制具有延自一平坦表面之特徵之一圖案的一印模之可彎性。因此，由支撐層提供之結構完整性之缺乏確保可達成特徵圖案與輪廓結構之間的一良好接觸。在印模層上支撐層之後續形成使印模之圖案化表面固定至攜載特徵之一圖案且互補於待壓印輪廓表面之一輪廓印模表面中，藉此提供適於在此等輪廓表面之壓印微影中使用之一圖案化印模。

在一較佳實施例中，將可彎印模層壓至輪廓表面上之步驟包括：將輪廓表面與可彎印模層放置於一真空室中；及降低真空室中之壓力以將可彎印模層壓至輪廓表面上。此確保印模層與輪廓表面之間的一甚至更緊密黏合，藉此進一步改良印模與輪廓表面之匹配度。替代地，將可彎印模層壓至輪廓表面上之步驟可包括將一超壓施加至可彎印模層以將可彎印模層壓至輪廓表面上。

在一實施例中，凝固步驟包括將支撐層移植至可彎印模層上。此進一步改良印模層至支撐層中之整合，藉此提供具有一極具結構完整性之一印模。此可例如達成，前提係印模層及支撐層包括一橡膠可固化材料，諸如一聚矽氧烷基材料。一特別合適的聚矽氧烷基材料係聚二甲基矽氧烷(PDMS)。移植可例如在橡膠材料固化期間進行。

應認知，印模層之特徵可在印模製造期間變化，使得印模之實際圖案可不同於其所意欲圖案。本方法之若干實施例旨在應對此失配。

在一實施例中，印模層之特徵之尺寸大於所意欲尺寸，在該凝固步驟期間該等特徵收縮至該等所意欲尺寸。

在另一實施例中，該方法進一步包括將一軟質層塗覆至輪廓表面上，其中將可彎印模層壓至輪廓表面上之步驟包括將該等特徵壓至軟質層中。因此，該軟質層對該等特徵提供結構支撐，即，以免在印模製程期間該等特徵在施加至印模層之壓力下變形。該軟質層可例如

係一光阻層，其可未成形(即，未固化)。該軟質層較佳係一液體層。

在又另一實施例中，可彎印模層包括特徵之一失真圖案，且其中將圖案化可彎印模層壓至輪廓表面上之步驟包括使該失真圖案變形成一所意欲圖案。可預測由在印模製程期間施加至印模層之壓力引起之特徵失真。藉由將逆失真函數應用於所意欲圖案，可計算在該等壓力下失真成所意欲圖案之一失真圖案。在此實施例中，須精確對準變形圖案與輪廓表面以確保在輪廓表面上之所意欲位置中產生所意欲圖案。

該方法可進一步包括將最終圖案化印模固定於一剛性載體(諸如一玻璃載體)上以對印模給定進一步結構完整性及降低在X-Y平面(即，收納該載體之主印模表面之平面)中印模變形之風險。

根據本發明之另一態樣，提供一種包括一橡膠本體之圖案化印模，該橡膠本體包含攜載浮雕特徵之一圖案且互補於一待形成圖案化輪廓表面之一輪廓表面。此一印模可藉由本發明之印模製造方法而獲得且提供與一待圖案化輪廓表面之一極佳黏合。

在一實施例中，由一第一層界定攜載特徵圖案之輪廓印模表面，橡膠本體進一步包括該第一層上之一支撐層，其中該支撐層係由不同於該第一層之一材料製成。該第一層可係具有一第一楊氏模量之一橡膠層，且該支撐層係具有一第二楊氏模量之一橡膠層，其中該第一楊氏模量大於該第二楊氏模量。此具有以下優點：提供具有極佳的整體撓性連同一增大之穩健性之一印模，以防該印模之輪廓表面上之特徵變形。亦可使用支撐層之模量調整最終印模之撓性，同時可保持第一層模量使得在印模製程中獲得良好的輪廓覆蓋率。

第一層及第二層可係且較佳係各自PDMS層。

根據本發明之又另一態樣，提供一種形成一圖案化輪廓表面之方法，此方法產生具有極佳圖案覆蓋率之一輪廓表面。收納表面可係

與印模表面之輪廓匹配的一輪廓表面或可係歸因於印模輪廓化之一平坦表面，最終圖案化表面亦將包括一輪廓圖案化表面。

可在降壓(例如真空)下執行壓印步驟，以進一步改良圖案化印模與輪廓表面之間的接觸。

根據本發明之又一態樣，提供一種包括藉由形成一圖案化輪廓表面之前述方法獲得之一圖案化輪廓表面之物件。此一物件不同於其輪廓表面上形成一更完整圖案之先前技術物件。

本發明可將其所有態樣有利地用於壓印微影，其中圖案特徵處於可見光之波長量級。歸因於印模之撓性，當基板適度或強烈輪廓化或者需要輪廓圖案化表面(例如需要一圖案之彎曲玻璃)時，本發明對使用撓性印模之壓印微影(諸如基板保形壓印微影製程)特別有用。

【圖式簡單說明】

參考隨附圖式更詳細地且以非限制性實例之方式描述本發明之實施例，其中：

圖1示意描繪一先前技術壓印製程；

圖2包括圖2(a)、2(b)、2(c)、2(d)、2(e)及2(f)，示意描繪根據本發明之一實施例之一印模製造方法；

圖3示意描繪圖2之印模製造方法中使用之一真空室；

圖4包括圖4(a)、4(b)及4(c)，示意描繪根據本發明之一實施例之一壓印方法；

圖5包括圖5(a)、5(b)及5(c)，示意描繪根據本發明之另一實施例之一壓印方法；及

圖6展示根據圖4之壓印方法壓印之一物件之SEM相片。

【實施方式】

應瞭解圖式僅係示意的，且並非按比例繪製。亦應瞭解貫穿圖式，相同參考符號係用來指示相同或類似部件。

圖1示意描繪用於印刷包括一或多個輪廓12之一表面10之一先前技術微影印刷製程。使諸如一PDMS印模之一橡膠印模20 (包括延自該印模20之一平坦表面之特徵22之一圖案)接觸包括一或多個輪廓12且塗有一可壓印層(例如，一未成形光阻層)之表面10。圖1中未展示此層。印模20被放置於表面10上，且藉由對其施加壓力而變形，使得印模20接觸表面10之整個表面。隨後使光阻層成形，之後自表面10移除印模20以留存壓印有特徵22之一成形層。

然而，此方法之一問題在於平坦印模20僅可變形達一有限量，使得一輪廓12與表面10之其餘部分之間的邊界無法接觸印模20，如圖1右方中之箭頭指示(為了清楚起見，右方省略了特徵22)。因此，獲得一部分壓印物件，其中此等邊界區域中不存在特徵22之圖案。可藉由在壓印製程期間增大對印模20之壓力來減小未覆蓋區域之尺寸，但此亦縮短印模20之使用壽命，且增大在壓印製程期間特徵22之圖案變形的風險，從而降低表面10上之轉印圖案的品質。

此問題藉由本發明之至少一些實施例而得以解決，其中提供其整體形狀互補於待圖案化物件之表面10之一圖案化表面之一印模。此具有印模表面無需經變形以接觸表面10 (包含接觸輪廓12之邊界區域)之優點。因此，印模可將其特徵圖案轉印至整個表面10，包含轉印至表面10上之一或多個輪廓12的邊界區域。

圖2示意描繪根據本發明之一實施例之用於製造一印模以供在一軟微影製程(例如，如下文將更詳細說明的輪廓表面之一奈米級圖案化製程)中使用之一方法的各個步驟。

該方法開始於步驟(a)，其中提供承載特徵122之一圖案之一可彎印模層120。印模層120之可彎性衍生自選定印模材料及其厚度。在一實施例中，印模層122係由一彈性體或類橡膠材料(諸如一合適的嵌段共聚物，例如SEBS)或一聚矽氧烷基類橡膠材料製成。在一實施例

中，印模層122係由一聚矽氧烷基類橡膠材料製成，諸如PDMS、T支鏈及/或Q支鏈聚矽氧烷基類橡膠材料，如舉例而言WO2009/147602 A2中所揭示。為了避免疑義，應注意，在用直鏈聚矽氧烷進行交聯時，T支鏈聚矽氧烷包括三條支鏈，即網絡。同樣地，在用直鏈聚矽氧烷進行交聯時，Q支鏈聚矽氧烷包括四條支鏈，即網絡。在又另一實施例中，印模層120係由PDMS製成。然而，應瞭解印模層120可由任何合適的可彎材料製成。

可彎印模層120之厚度應允許印模層120可彎，即，以與表面10上之輪廓之邊界區域形成一緊密接觸。將瞭解可彎印模層120之合適厚度將取決於為可彎印模層120選定之材料。可彎印模層120之厚度通常將不大於數毫米(例如，1 mm或更小)，以確保印模層120具有所要可彎性特性。在一實施例中，可彎印模層120可由一橡膠材料(諸如PDMS)製成及/或其最大厚度可在100至1,000微米之範圍中，然應瞭解此範圍之下限可進一步減小例如至50微米、10微米或甚至1微米，但代價係可彎印模層120之易碎性增大。為了避免疑義，應闡明可彎印模層120之厚度被定義為其整塊材料之厚度與特徵122之高度之組合。

特徵122界定待轉印至包括至少一輪廓12之一表面10之一圖案。特徵122可具有在自數微米至數奈米之範圍中之一特徵尺寸，即，特徵122可界定一奈米級圖案，但使用較大特徵尺寸亦可。可彎印模層120可具有調適至待製造印模之特徵122之所意欲尺寸之一楊氏模量。例如，對於相對較大的特徵尺寸，例如500 nm直至數微米之特徵尺寸，例如2微米或5微米，可使用一相對軟的橡膠材料，例如具有在2.5至5 MPa之範圍中之一楊氏模量之一橡膠材料，諸如軟PDMS。此係因為在印模製程或一壓印製程期間尺寸相對較大的特徵122歸因於表面張力相對不易壓壞。此壓壞通常與特徵間距離有關，其中較小特徵間距離引起上覆撓性特徵122黏合在一起。應注意，特徵間距離通

常但不一定與特徵尺寸相關。

因此，當需要較小尺寸之特徵122 (及/或較小特徵間距離)時，可考量較堅硬的橡膠材料以防較小尺寸的特徵122歸因於前述表面張力而被壓壞。在其中印模特徵122之尺寸係在200 nm至2微米之範圍中之一實施例中，可考量具有在7至11 MPa之範圍中之一楊氏模量之一橡膠材料(諸如硬PDMS)，而對於印模特徵122之尺寸係在1 nm至2微米之範圍中之一印模，可考量具有在40至80 MPa之範圍中之一楊氏模量之一橡膠材料，諸如極硬PDMS (有時稱為X-PDMS)。為了避免疑義，應注意，已藉由根據ASTM D1415 - 06(2012)憑藉在該標準授權之條件下用一鋼球穿透橡膠材料進行一標準化硬度測試而判定所述楊氏模量。

特徵122之圖案可以任何合適方式形成於可彎印模層120中。已知技術(諸如電子束蝕刻或干擾微影)可用來形成特徵122之圖案。包括至少一輪廓12之表面10亦將稱為輪廓表面10。在一實施例中，輪廓表面10之長度係在自數微米至數釐米之範圍中。印模層120之長度可與輪廓表面10之長度匹配。輪廓表面10可由任何合適材料製成，例如玻璃、合適聚合物、金屬、半導體材料，諸如Si、SiGe、AlGaIn等。輪廓表面10可形成一大量生產物件之部分，使得輪廓表面10之多個複本或例項被壓印。如圖2中所示之輪廓表面10充當輪廓表面10之此多個複本或例項之一模板。

在步驟(b)中，將可彎印模層120塗覆於輪廓表面10上，使得特徵122之圖案接觸輪廓表面10。歸因於其有限厚度，可彎印模層120可接觸輪廓表面10之整個表面，包含接觸輪廓12之邊界區域，即，其中輪廓表面10可包括一間斷性之區域。在一實施例中，在降壓下，將可彎印模層120塗覆於輪廓表面10上，因為此進一步改良特徵122與輪廓表面10之間的緊密關係。在一替代實施例中，在施加一超壓時，將可彎

印模層120塗覆於輪廓表面10上。來自可彎印模層120與輪廓表面10之間的空氣或其他氣體的移除確保可彎印模層120黏附至輪廓表面10，尤其是黏附在輪廓表面10之前述間斷表面區域中。可(例如)藉由將輪廓表面10及經塗覆可彎印模層120放置於一真空室中並施加真空至輪廓表面10及經塗覆可彎印模層120來達成此一降壓。此將於下文中更詳細說明。相反地，可施加一超壓，且可如何將一超壓施加至一表面上之一印模層本身已為人所知，從而為了簡明起見，此將不再詳細說明。

如前述，在將可彎印模層120施加於輪廓表面10上期間，例如當模製或伸展可彎印模層120並超過輪廓表面10時及/或當將一相對大的壓力(例如，真空壓力)施加至可彎印模層120時，特徵122之圖案可變形。此等變形通常可在特徵122之間存在空隙時發生，因為該壓力(降壓)將自此等空隙移除介質(例如，空氣)，從而可導致特徵122之變形。

在一實施例中，此問題得以解決在於，可彎印模層120包括特徵122之一失真圖案，使得在其中將圖案化可彎印模層120壓至輪廓表面10上之塗覆步驟(b)期間，特徵122之失真圖案變形成特徵122之所意欲或所要圖案。可根據經驗判定或可(例如)使用可評估在施加壓力下此等特徵122之變形的模型化軟體來計算特徵122的失真圖案。

在一替代實施例中，此問題藉由將一軟質層(諸如一未成形光阻前驅物層或另一合適液體層，例如一未固化材料組合物)塗覆至輪廓表面10上，使得在塗覆步驟(b)期間特徵122被壓入此軟質層中而得以解決。更具體言之，特徵122之間之空隙中的介質被軟質層材料(例如，光阻材料)取代，使得此等空隙中之軟質層材料對特徵122提供結構支撐，藉此防止特徵122之顯著失真。因此，此可避免提供具有特徵122之一失真圖案之圖案化可彎印模層120的需要，因為在塗覆步驟

(b)期間該圖案不會顯著變形。如此，此實施例可提供變形問題之一更划算解決方案。

該方法隨後前進至步驟(c)，其中將用於在可彎印模層120上形成一支撐層之一前驅物材料130沈積於可彎印模層120上。若在降壓下執行步驟(b)，則亦可在降壓下(例如)藉由在真空室中提供一小開口，同時在真空室中維持一降壓以保持可彎印模層120與輪廓表面10之間的匹配來執行步驟(c) (即，將前驅物材料130沈積於可彎印模層120上)，該小開口可接達可彎印模層120之頂部，以使流體或液體前驅物材料130澆注至可彎印模層120上。前驅物材料130通常係一流體材料(例如，諸如一黏性流體或膠體之一流體)，使得前驅物材料130易與可彎印模層120之表面輪廓匹配。儘管步驟(c)中未具體展示，但可將輪廓表面10及經塗覆可彎印模層120放置於一合適容器中，以防流體前驅物材料130溢出至輪廓表面10之邊界以外。

前驅物材料130宜係用於在可彎印模層120上形成一類橡膠支撐層之一組合物。該類橡膠支撐層宜具有與可彎印模層120類似或相同的熱膨脹係數。此可(例如)藉由使可彎印模層120與類橡膠支撐層具有相同材料組合物而達成。

在一實施例中，前驅物材料130係用於形成具有2.5至5 MPa之一楊氏模量之PDMS(即，軟PDMS)之一組合物。軟PDMS類橡膠支撐層可組合任何前述PDMS可彎印模層120，即，組合具有相同或一更高楊氏模量之一PDMS可彎印模層120。

前驅物材料層130之厚度使得在前驅物材料層130凝固以在可彎印模層120上形成類橡膠支撐層時，所得印模具有良好的結構完整性，從而承載特徵122之圖案的可彎印模層120之表面不易變形。換言之，類橡膠支撐層使輪廓表面10之形狀在承載特徵122之圖案的可彎印模層120之表面中係固定的。

接著，在步驟(d)中使前驅物材料層130凝固以形成類橡膠支撐層140。可例如藉由由UV輻射、熱、自由基及其組合催化之一固化製程而達成凝固製程。在一實施例中，亦在降壓下(即，在真空室內)執行凝固步驟。在凝固製程期間，例如透過固化，前驅物材料層130中之化學反應可引起類橡膠支撐層140移植至可彎印模層120上，藉此確保類橡膠支撐層140與可彎印模層120之間的一強勁結合。將瞭解亦可考量其他合適類型之結合；例如藉由在可彎印模層120上使用一黏附劑之黏附等。可例如在類橡膠支撐層140形成之後應用此類黏附，之後可使類橡膠支撐層140暫時自可彎印模層120提升，以將黏附劑塗覆至可彎印模層120或至接觸可彎印模層120之類橡膠支撐層140之表面，之後可將類橡膠支撐層140再次放置於可彎印模層120上。

此時，應注意，前驅物材料層130之凝固可引起特別是在高度方向(即，垂直於輪廓表面10之方向)上可彎印模層120之特徵122之一定收縮，尤其是在高溫下執行凝固製程時。此可藉由首先提供具有尺寸大於所意欲尺寸之特徵122之可彎印模層120，使得在前驅物材料層130凝固期間特徵122收縮至其等所意欲尺寸而得以補償。

當使前驅物材料層130凝固以形成支撐層140時，可在支撐層140上形成一剛性載體160，如步驟(e)中所示。此一剛性載體160可由任何合適剛性材料(例如玻璃)製成。剛性載體160較佳由與待由印模圖案化之一基板之材料之一材料熱匹配(即，具有與其類似或相同的熱膨脹係數)製成，使得在壓印製程期間溫度變化不影響印模與收納其圖案之表面之對準。支撐層140可以任何合適方式(例如，透過移植或透過使用一黏附劑之黏附)黏至剛性材料160。在一實施例中，在存在剛性材料160之情況下，將前驅物材料層130轉換成支撐層140，使得剛性材料160被直接移植至圖案化印模上。此例如有助於防止在X-Y平面(即，輪廓表面10之主平面)中印模之變形，例如收縮。此進一步

改良其中使用圖案化印模之一後續壓印製程之穩健性及精度。

隨後可自輪廓表面10釋離所得結構，以產生具有包括承載特徵122之一圖案之一印模表面的一印模層120之一圖案化印模100，該印模表面與輪廓表面10之表面輪廓匹配，其中由支撐層140且視情況由剛性載體160提供印模100之結構完整性。換言之，輪廓印模層120包括與待形成之圖案化輪廓表面成逆相關之一印模表面。

在一實施例中，圖案化印模100具有一彈性體或橡膠本體，該彈性體或橡膠本體包含由與支撐層140相同的材料(例如軟PDMS)製成之印模層120。在一替代實施例中，圖案化印模100具有由與支撐層140(例如，一軟PDMS支撐層140)及一硬PDMS或X-PDMS印模層120不同的一材料製成之一印模層120，如前文說明。更一般言之，圖案化印模100可具有一彈性體或橡膠本體，該彈性體或橡膠本體包含其彈性體或橡膠材料具有相同於或高於支撐層140之彈性體或橡膠材料之楊氏模量之一印模層120，如前文說明。應瞭解，期望將楊氏模量儘可能低之一材料用於可彎印模層120，以確保圖案化印模100自被圖案化印模100壓印之一層之一簡單釋離，以最大化圖案化印模100之使用壽命。

為了避免疑義，應注意，本發明之實施例係關於具有承載特徵122之一圖案之一輪廓印刷表面且可藉由本發明之印模製造方法獲得之任何圖案化印模100。

圖3示意描繪一真空室300之一例示性實施例之一截面，其中在如前文說明之降壓下可將圖案化可彎印模層120壓至輪廓表面10上。真空室300包括一外殼310及可以任何合適方式(例如使用夾具)黏至外殼310之一蓋312。蓋312可包括一開口以暴露可彎印模層120之頂面，使得流體前驅物材料130可沈積(例如澆注)至可彎印模層120上，如前文說明。在圖3中，如本身已為人所知，此開口藉由一可移除密封構

件313 (例如一橡膠塞)而被密封。一真空連接器314延伸穿過外殼310，以將真空室300之內容積320連接至一真空泵(未展示)。為了避免疑義，應注意，至少在一些實施例中，真空泵不形成真空室300之部分。真空室300可進一步包括一或多個間隔片322以攜載一樣本架324。樣本架324可界定與真空室300之側壁協作之一液體容器或可係在其自身中之一完整的液體容器。如前文說明，樣本架324可充當流體前驅物材料130之一容器。

在一實施例中，圖案化可彎印模層120可延過容器之側壁且延過真空室300之側壁中之一凹口至一夾具326中，該夾具326亦可連接至真空泵，如由箭頭314'指示。可提供複數個夾具326 (例如，一對夾具326)，以將圖案化可彎印模層120固定於真空室300中，或更確切言之固定於樣本架324上。

在一實施例中，並非意欲接觸輪廓表面10之圖案化可彎印模層120之部分(例如，延過液體容器之側壁並至夾具326中的圖案化可彎印模層120之部分)不可在此等部分之全長內攜載特徵122之一圖案，或不可在所有此等部分上攜載特徵122之一圖案。

然而，應瞭解亦可考量替代實施例，例如其中圖案化可彎印模層120不延過液體容器之側壁但意欲僅接觸輪廓表面10之一實施例。

在操作中，可經由真空連接器314施加真空至真空室300，使得圖案化可彎印模層120被吸至輪廓表面10上並至液體容器之側壁上，包含至樣本架324上。通常施加真空達足夠長時期以確保圖案化可彎印模層120與輪廓表面10之間的一緊密黏合，之後可透過蓋312中之開口將前驅物材料層130沈積於可彎印模層120上，接著使流體前驅物材料130凝固，如前文說明。

應注意，在如圖3中所示其中圖案化可彎印模層120延過液體容器之側壁之一製程中形成圖案化印模100之情況下，圖案化印模100可

額外包括其材料與支撐層140不同的側壁。該等側壁之材料通常與圖案化可彎印模層120相同。圖案化印模100可例如包括一軟PDMS支撐層140及一硬PDMS或X-PDMS印模層120及側壁，如前文說明。更一般言之，圖案化印模100可具有一印模層120及側壁，其彈性體或橡膠材料具有相同於或高於支撐層140之彈性體或橡膠材料之楊氏模量，如前文說明。

印模100可用於壓印製程，諸如軟微影壓印製程，其中用一圖案化印模壓印一待圖案化表面上之一油墨層(例如，一光阻層)，以將印模圖案轉印至該油墨或光阻層中。此允許在此等表面上形成具有奈米級特徵之圖案，如本身已為人所知。

圖4中展示根據本發明之一壓印方法之一例示性實施例。在步驟(a)中，提供包括一或多個輪廓12之一收納表面10連同本發明之圖案化印模100之一實施例。在輪廓表面10上提供待由圖案化印模100壓印之一油墨或光阻前驅物層14。油墨或光阻前驅物層14可係任何合適材料，例如一有機或無機光阻前驅物材料。由於此等材料本身已為人熟知且已有廣泛記錄，故僅為了簡明起見省略此等材料之組合物之一進一步描述。類似地，用於輪廓表面10之材料無特別限制。任何合適材料可用於輪廓表面，如前文說明。應注意，圖4中所示待壓印之輪廓表面10係與圖2中所示用來形成圖案化印模100之輪廓表面10相同，藉此確保在校正對準時圖案化印模100之輪廓表面與輪廓表面10之形狀準確匹配，包含與輪廓12之邊界區域準確匹配，如前文更詳細說明。

在步驟(b)中，用圖案化印模100壓印油墨或光阻層14且隨後使其成形，例如透過一固化反應使其凝固，以在輪廓表面10上形成圖案化油墨或光阻層16，之後在步驟(c)中移除圖案化印模100以產生包括承載一圖案化油墨或光阻層16之一輪廓表面10之一物件。如前文說明，此一物件得益於一個事實：輪廓表面10上之圖案係連續的，即，亦存

在於輪廓12之邊界區域中，因此提供一高品質輪廓表面圖案。

此時，應注意，本發明之壓印方法不限於僅壓印輪廓表面。圖5中展示一替代實施例，其中圖案化印模100用來在一平坦收納表面10上形成輪廓。為此目的，在步驟(a)中將一相對較厚的(黏性的)油墨或光阻前驅物層14塗覆於表面10上，之後用圖案化印模100壓印油墨或光阻前驅物層14且隨後在步驟(b)中使其成形，以在移除圖案化印模100之後在步驟(c)中產生一圖案化油墨或光阻層18。圖案化油墨或光阻層18包含圖2及圖4中所示之輪廓12，即，輪廓12不形成包括平坦表面10的基板之一完整部分，而是形成為成形的圖案化油墨或光阻層18之部分。

應注意，形成成形的圖案化油墨或光阻層18之部分之輪廓12比在輪廓12形成輪廓表面10之一完整部分時更易收縮。再者，將明白圖5之方法需要更多油墨或光阻材料14。然而，在圖4之壓印方法中，圖案化印模100必須準確對準輪廓表面10以達成特徵122之圖案至輪廓表面10之一高品質轉印，而在圖5之方法中此對準要求會寬鬆得多，因為圖案化印模100之輪廓表面與平坦表面10之形狀不匹配。

此時，應注意，可在降壓下(例如，在一真空室(諸如真空室300)中)執行圖4及圖5中之壓印步驟(b)以進一步改良圖案化印模100與(輪廓)表面10之間的接觸。

如圖4中所示之方法(即，在一輪廓表面上形成特徵圖案)可有用，前提係輪廓具有相對大的尺寸，例如尺寸係100微米至數釐米乃至更大。圖5中所示之方法可能不太適於形成具有此等尺寸之圖案化輪廓表面，因為由光阻材料18形成的輪廓12之一定量收縮可阻止所要輪廓表面10之精確再生。然而，對於較小的輪廓尺寸，例如在1至100微米之範圍中之輪廓尺寸，圖5中所示之方法可用來精確再生所要輪廓表面，因為由光阻材料18形成的輪廓12之收縮適量。

此時，應注意，圖案化印模100之印刷表面中的輪廓之尺寸無特別限制。輪廓之尺寸可在自約1微米至釐米級(例如，1釐米或更大)之範圍中。此外，藉由圖案化印模100之印刷表面中的輪廓之尺寸除以特徵122之尺寸界定之比率無特別限制且可在自低達2至高達1,000,000,000之範圍中，例如自5至100,000,000或自50至50,000,000。換言之，奈米級特徵可壓印至其輪廓尺寸係自數釐米直至一米之輪廓表面上。

圖6展示已根據圖4之壓印方法使用根據圖2中所示之方法形成之一圖案化印模100壓印的直徑為4 mm之一玻璃球之一對SEM影像，其中一相同玻璃球用作輪廓表面10。頂部影像展示在89倍放大率下之所得結構且底部影像展示在10,000倍放大率下之所得結構。可易於圖6中認知已在玻璃球上產生具有可忽略缺陷之一規則圖案。在底部影像中之玻璃器上可認知之碎片係與壓印方法無關的玻璃球之圖案化表面之污染物。

應注意，上述實施例圖解而非限制本發明，且熟悉此項技術者將能夠設計許多替代實施例而不悖離隨附申請專利範圍之範疇。在申請專利範圍中，置於括號之間的任何參考符號不應理解為限制申請專利範圍。字詞「包括」不排除除一請求項中所列元件或步驟外之元件或步驟之存在。一元件前面的字詞「一」、「一個」不排除複數個此等元件之存在。可藉由包括若干相異元件之硬體實施本發明。在裝置申請專利範圍中枚舉若干構件，且可由同一項硬體具體實施若干此等構件。在互相不同獨立請求項中列舉特定措施之純事實並不代表此等措施之一組合不能有利地使用。

【符號說明】

- 10 輪廓表面/表面
- 12 輪廓

14	油墨/光阻前驅物層
16	油墨/光阻層
18	油墨/光阻層
20	橡膠印模
22	特徵
100	圖案化印模
120	輪廓印模層/可彎印模層
122	浮雕特徵/特徵
130	流體前驅物材料/前驅物材料層
140	類橡膠支撐層/流體支撐層
160	剛性載體/剛性材料
300	真空室
312	蓋
313	可移除密封構件
314	真空連接器
314'	箭頭
320	內容積
322	間隔片
324	樣本架
326	夾具



I665078

發明摘要

※ 申請案號： 103124966

※ 申請日： 103年7月21日

※IPC 分類： G03F

【發明名稱】

製造圖案化印模以圖案化輪廓表面之方法、供在壓印微影製程中使用之圖案化印模、壓印微影方法、包括圖案化輪廓表面之物件及圖案化印模用於壓印微影之用法

METHOD OF MANUFACTURING PATTERNED STAMP FOR PATTERNING CONTOURED SURFACE, PATTERNED STAMP FOR USE IN IMPRINT LITHOGRAPHY PROCESS, IMPRINT LITHOGRAPHY METHOD, ARTICLE COMPRISING PATTERNED CONTOURED SURFACE AND USE OF A PATTERNED STAMP FOR IMPRINT LITHOGRAPHY

【中文】

本發明揭示一種製造一圖案化印模(100)以圖案化一輪廓表面(10)之方法。該方法包括：提供承載特徵(122)之一圖案之一可彎印模層(120)；將該可彎印模層壓至該輪廓表面上，其中該特徵圖案面對該輪廓表面；將一流體支撐層(140)塗覆於該輪廓表面上之該可彎印模層上；使該支撐層(140)凝固以形成該圖案化印模；及自該輪廓表面移除該圖案化印模。亦揭示一種對應圖案化印模、壓印方法及壓印物件。

【英文】

A method of manufacturing a patterned stamp (100) for patterning a contoured surface (10) is disclosed. The method comprises providing a pliable stamp layer (120) carrying a pattern of features (122), forcing the pliable stamp layer onto the contoured surface with said pattern of features facing the contoured surface; applying a fluid support layer (130) over the pliable stamp layer on the contoured surface; solidifying the support layer (140) to form the patterned stamp; and removing the patterned stamp from the contoured surface. A corresponding patterned stamp, imprinting method and imprinted article are also disclosed.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2F ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 100 圖案化印模
- 120 輪廓印模層/可彎印模層
- 122 浮雕特徵/特徵
- 140 類橡膠支撐層/流體支撐層
- 160 剛性載體/剛性材料

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種製造一圖案化印模(stamp)以圖案化一輪廓(contoured)表面之方法，該方法包括：
 - 提供攜載多個浮雕特徵之一圖案(a pattern of relief features)之一可彎(pliable)印模層；
 - 將該可彎印模層壓(forcing)至該輪廓表面上，其中該等浮雕特徵之該圖案面對該輪廓表面；
 - 將一流體支撐層塗覆於該輪廓表面上之該可彎印模層上；
 - 使該流體支撐層凝固(solidifying)成一支撐層以形成該圖案化印模；及
 - 自該輪廓表面移除該圖案化印模。
2. 如請求項1之方法，其中將該可彎印模層壓至該輪廓表面上之步驟包括：
 - 將該輪廓表面與該可彎印模層放置於一真空室中；及
 - 降低該真空室中之壓力，以將該可彎印模層壓至該輪廓表面上。
3. 如請求項1或2之方法，其中該凝固步驟包括將該支撐層移植(grafting)至該可彎印模層上。
4. 如請求項3之方法，其中該可彎印模層及該支撐層包括一橡膠材料。
5. 如請求項4之方法，其中該橡膠材料係一矽氧烷基(siloxane-based)材料。
6. 如請求項5之方法，其中該矽氧烷基材料係聚二甲基矽氧烷(polydimethylsiloxane)。
7. 如請求項1或2之方法，其中該等浮雕特徵之尺寸大於所欲尺

寸(intended dimensions)，在該凝固步驟期間，該等浮雕特徵收縮至該等所意欲尺寸。

8. 如請求項1或2之方法，進一步包括將一軟質層塗覆至該輪廓表面上，其中將該可彎印模層壓至該輪廓表面上之步驟包括將該等浮雕特徵壓至該軟質層中。
9. 如請求項1或2之方法，其中該可彎印模層包括該等浮雕特徵之一失真圖案(a distorted pattern of said relief features)，且其中將該可彎印模層壓至該輪廓表面上之步驟包括使該失真圖案變形(deforming)成一所意欲圖案。
10. 如請求項1或2之方法，進一步包括使該圖案化印模固定於一剛性載體上。
11. 一種供在壓印(imprint)微影製程中使用之圖案化印模，該圖案化印模包括一橡膠本體(rubber body)，該橡膠本體包括攜載多個浮雕特徵之一圖案之一輪廓印模表面，其中該橡膠本體包含一支撐層及該由支撐層支撐之一第一層，該第一層包括攜載該等浮雕特徵之該圖案之該輪廓印模表面，其中該支撐層係由不同於該第一層之一材料製成，其中該第一層係具有一第一楊氏模量(Young's modulus)之一橡膠層，且該支撐層係具有一第二楊氏模量之一橡膠層，其中該第一楊氏模量大於該第二楊氏模量。
12. 如請求項11之圖案化印模，其中該第一層及該第二層係各別的PDMS層。
13. 一種在一收納(receiving)表面上形成一圖案化輪廓表面之壓印微影方法，該方法包括：

在該收納表面上提供一圖案化前驅物(precursor)層；

用如請求項11或12之一圖案化印模來壓印該圖案化前驅物層；

使該圖案化前驅物層成形(developing)至一圖案化層中；及
自該成形的圖案化層移除該圖案化印模。

14. 一種包括藉由如請求項13之方法獲得之一圖案化輪廓表面之物件，其中該圖案化輪廓表面包括多個特徵之一圖案(a pattern of features)，其連續(continues)至該輪廓表面之至少一輪廓之一邊界區域中。
15. 一種如請求項11或12之圖案化印模用於壓印微影之用法。