



(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 I453106 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：098138626

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 13 日

(51)Int. Cl. : **B29C33/38 (2006.01)****B29C59/02 (2006.01)**

(30)優先權：2008/11/13 美國

61/114,239

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

美國

德州大學董事會 (美國) BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS
SYSTEM (US)

美國

(72)發明人：史瑞尼瓦森 思蓋塔 V SREENIVASAN, SIDLGATA V. (US) ; 楊書昆 YANG,
SHUQIANG (CN) ; 徐 法蘭克 Y XU, FRANK Y. (US) ; 拉布拉克 德威恩 L
LABRAKE, DWAYNE L. (US)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

TW 200809921A

TW 200818257A

EP 1860501A2

US 2004/0065976A1

US 2004/0188381A1

US 2005/0260848A1

US 2006/0063277A1

審查人員：羅玉山

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：21 共 0 頁

(54)名稱

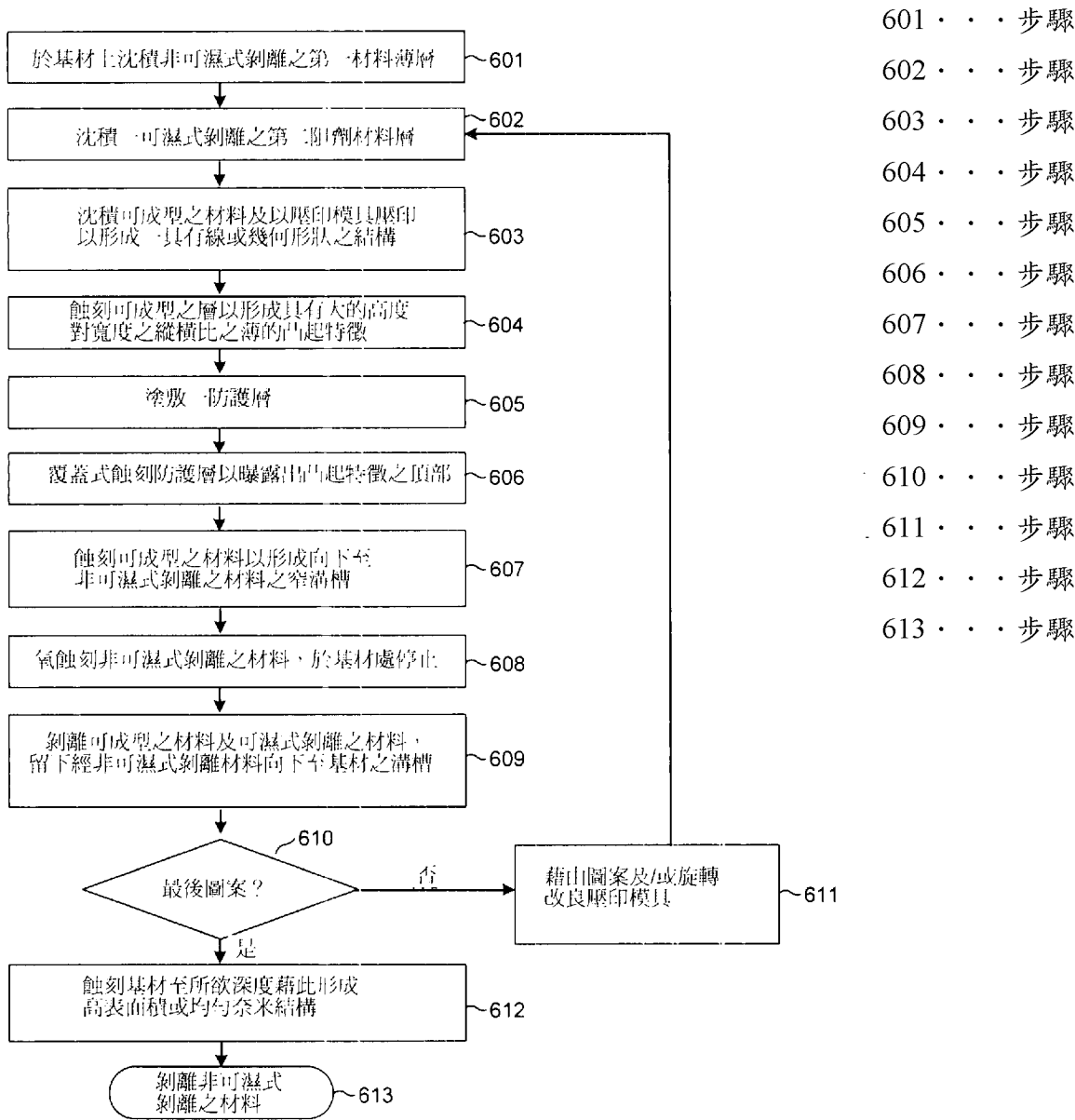
奈米尺寸形狀之大面積圖案化技術

LARGE AREA PATTERNING OF NANO-SIZED SHAPES

(57)摘要

用以產生奈米形狀之圖案之方法被描述。此方法可用於使基材直接圖案化及/或產生可於其後用於以一高生產量之方法使奈米形狀之圖案直接複製至其它基材之壓印微影術。

Methods for creating nano-shaped patterns are described. This approach may be used to directly pattern substrates and/or create imprint lithography molds that may be subsequently used to directly replicate nano-shaped patterns into other substrates in a high throughput process.



第 6 圖

六、發明說明：

相關申請案之對照參考資料

本申請案請求美國臨時專利申請序號第61/114,239號案(2008年11月13日申請，其在此被全部併入以供參考之用)之根據35 U.S.C. §119(e)(1)之利益。

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於奈米尺寸形狀之大面積圖案化技術。

【先前技術】

背景

奈米製造包含極小結構，例如，具有100奈米或更小等級之特徵，之製造。其間奈米製造已具相當大衝擊之一領域係於積體電路之加工。因為半導體加工產業持續致力於更大生產率且同時增加於一基材上形成之每單位面積之電路，奈米製造變得增加重要性。奈米製造提供較大處理控制同時能增加形成結構之最小特徵尺寸之降低。其間奈米製造已被使用之其它發展領域包含生物技術、光學技術、能量系統等。

一例示之奈米製造技術稱為壓印微影術。例示之壓印微影術方法係詳細描述於眾多公告文獻，諸如，美國專利申請公告第2004/0065976號案、美國專利申請公告第2004/0065252號案，及美國專利第6,936,194號案，其等皆讓渡給本發明之受讓人。

揭示於前述美國專利申請公告案及美國專利案之每一者之壓印微影術包含於一可成型液體(可聚合層)形成一凸

紋圖案及使一相對應於此凸紋圖案之圖案轉移至一置於下之基材。此基材可被置於一移動台上以獲得促進其形成圖案之所欲位置。因此，一模板係與基材間隔開使用，且一可成型之液體係存在於模板與基材之間。液體被固化形成一固化層，其具有一於其內記錄之與和液體接觸之模板之表面形狀相符合之圖案。然後，模板與固化層分離，以使模板與基材分開。然後，基材及固化層接受加工處理使一相對應於固化層內之圖案之一凸紋圖像轉移至基材內。

許多形成奈米圖案之應用利用奈米規格之尺寸及均一形狀達成所欲結果。許多用以製造奈米圖案之方法使用一"生長"方法以生長一特定型式及尺寸之奈米圖案。不幸地，此等型式之方法可能緩慢且易產生尺寸及形狀可能不足以控制有效產生所欲性能成本之奈米圖案。

【發明內容】

依據本發明之一實施例，係特地提出一種方法，包含：於一置於一基材上之第一材料層形成一第一凹槽圖案；形成一覆蓋該第一層之該第一圖案之第二圖案；及蝕刻該第一圖案及該第二圖案至該基材形成一具有一表面圖案之奈米形狀之壓印微影術模板，該表面圖案包含多數個具有至少一尖端緣之特徵。

依據本發明之另一實施例，係特地提出一種方法，包含：於一位於一基材上之金屬膜形成一第一凹槽圖案；於該金屬膜形成一第二圖案，該第二圖案覆蓋該第一圖案；及蝕刻該金屬膜以使該第一及第二圖案轉移至該基材形成一表面圖案，該表

面圖案包含多數個具有至少一尖端之特徵。

依據本發明之又一實施例，係特地提出一種方法，包含：於一置於一基材上之金屬膜形成一第一凹槽圖案；於該金屬膜形成一第二凹槽圖案，該第二圖案覆蓋該第一圖案以使至少一具有至少一尖端緣之奈米形狀形成；及蝕刻該金屬膜以使該第一及第二圖案轉移至該基材形成一表面圖案，該表面圖案包含多數個奈米形狀，每一奈米形狀具有至少一尖端緣。

圖式說明

第1圖例示依據此間之實施例之一適於在一基材上形成一凸紋圖案之系統。

第2A-2C圖例示依據此間之實施例顯示於加工後之材料層之截面圖。

第3A-3C圖例示依據此間之實施例顯示於進一步加工後之材料層之截面圖。

第4A圖係例示依據此間之實施例蝕刻於基材內之溝槽之截面圖。

第4B圖係例示第4A圖之溝槽之頂視圖。

第5A圖係例示具有藉由蝕刻藉由第一圖案及第二圖案形成之溝槽而形成之奈米結構之一例示之經圖案化之表面之頂視圖。

第5B圖係例示具有藉由蝕刻藉由第一圖案及另一置於其上之圖案形成之溝槽而形成之奈米結構之另一例示之經圖案化之表面之頂視圖。

第6圖係一依據此間實施例之用以形成奈米結構之實

施例之流程圖。

第7A圖係例示一置於一基材上之奈米圖案模具之簡化截面圖。

第7B圖係例示第7A圖之奈米圖案模具之凹部之上下放大圖。

第8圖係例示一置於一基材上第一高度之奈米圖案模具之簡化截面圖。

第9圖係例示一置於一基材上第二高度之奈米圖案模具之簡化截面圖。

第10圖係例示一於一基材上形成之奈米圖案結構之簡化透視圖。

第11A圖係例示一藉由使用一第一圖案及一置於其上之圖案形成之例示正方形管柱之上下視圖。

第11B圖係例示一藉由使用一第一圖案及一置於其上之圖案形成之例示六角形管柱之上下視圖。

第12A-12C圖係例示藉由第一圖案及第二圖案形成之一例示之第一圖案、一例示之第二圖案，及一例示之經圖案化之表面之上下視圖。

【實施方式】

詳細說明

參考第1圖，一用以於一基材12上形成一凸紋圖案之系統10被顯示。基材12可與一基材卡盤14偶合。如所示，基材卡盤14係一真空卡盤，但是，基材卡盤14可為任何卡盤，其不受限地包含如美國專利第6,873,087號案(名稱為“壓印

微影術方法之高精確性定向校直及間隙控制台”，其在此被併入以供參考之用)中所述之真空、插梢型、溝槽型，或電磁式。基材12及基材卡盤14可支撐於一平台16上。再者，平台16、基材12，及基材卡盤14可置於一基部(未示出)上。平台16可提供沿x、y，及z軸之移動。

與基材12分開係一主圖案化裝置17。主圖案化裝置17包含一模板28，其具有一自其向基材12延伸且其上具有一圖案化表面22之平台20。再者，平台20可被稱為一模具20。平台20亦可稱為一奈米壓印模具20。於另一實施例，模板28可實質上無模具20。於另一實施例，模具20可與模板28一體成型。模板28及/或模具20可自諸如不受限地包含熔合矽石、石英、矽、有機聚合物、矽氧烷聚合物、硼矽酸鹽玻璃、氟碳聚合物、金屬，及硬化藍寶石之材料形成。如所示，圖案化表面22包含藉由多數個分開之凹部24及突部26界定之特徵。但是，於另一實施例，圖案化表面22可為實質上平滑及/或平面狀。圖案化表面22可界定一形成欲形成於基材12上之圖案之基礎之原始圖案。主圖案化裝置17可使用電子束(e-beam)微影術形成。

主圖案化裝置17可與卡盤28偶合，卡盤28係不受限地包含如美國專利第6,873,087號案(名稱為“壓印微影術方法之高精確性定向校直及間隙控制台”，其在此被併入以供參考之用”)中所述之真空、插梢型、溝槽型，或電磁式之任何卡盤。再者，卡盤28可與一壓印頭30偶合以促進主圖案化裝置17之移動。

系統10進一步包含一流體分配系統32。流體分配系統32可與基材12呈流體連通以於其間沈積可聚合材料34。系統10可包含任何數量之流體分配器，且流體分配系統32可於其內包含多數個分配單元。可聚合材料34可使用任何已知技術置於基材12上，例如，滴液分配、旋轉塗覆、浸漬塗覆、化學蒸氣沈積(CVD)、物理蒸氣沈積(PVD)、薄膜沈積、厚膜沈積等。典型上，可聚合材料34係於所欲體積被限定於模具20及基材12間之前沈積於基材12上。但是，可聚合材料34可於所欲體積已獲得後填充此體積。

可聚合材料34可包含以溶劑為主之單體或旋轉材料。再者，可聚合材料34可包含如美國專利第7,157,036號案(名為“用以降低一合模型區域與一模具之圖案間之黏著之方法”及美國專利申請公告第2005/0187339號案(名為“用於壓印微影術之材料”)(二者在此被併入以供參考之用)所述之單體混合物。

系統10進一步包含能量40之來源38，其被耦合以使能量40沿一路徑42導引。壓印頭30及平台16被建構以個別配置主圖案化裝置17及基材12而呈重疊且置於路徑42。系統10可藉由一處理器54調節，其係與平台16、壓印頭30、流體分配系統32，及來源38呈資料連通，於貯存於記憶體56內之一電腦可讀取之程序操作。

上述系統及方法可進一步用於美國專利第6,932,934號案、美國專利第7,077,992號案、美國專利第6,900,881號案、美國專利申請公告第2004/0124566號案、美國專利申請公

告第 2004/0188381 號案，及美國專利申請公告第 2004/0211754 號案(其等在此被全部併入以供參考之用)提及之壓印微影術方法及系統。於一另外實施例，上述凸紋圖案可藉由任何已知技術產生，例如，光微影術(包含 G 線、I 線、248 nm、193 nm、157 nm，及 13.2-13.4 nm 之各種波長)、接觸微影術、電子束微影術、x-射線微影術、離子束微影術，及原子束微影術。例如，上述凸紋圖案可使用美國專利第 5,772,905 號案(其在此被併入以供參考之用)所述之技術產生。

具變化幾何截面之奈米結構可使用此間所述技術製造。一般，此方法可包含二階段。於階段 1，多個微影步驟之組合可用以產生一具成形截面之壓印模板(此間稱為奈米形狀之模板)。此多個微影步驟可使用一或多種微影術方法，諸如，電子束、壓印微影術，或光微影術。於階段 2，奈米形狀之模板可與一壓印微影術方法結合使用以獲得一用於複製奈米形狀之高速方式。

階段 1: 奈米形狀之模板之形成

一般，階段 1 可包含多個處理步驟。為簡化說明，奈米形狀之模板之形成於此係使用壓印微影術說明。但是，需注意圖案化之步驟可使用光微影術、電子束微影術等。

一般，一薄層之第一材料(例如，非可濕式剝離之材料)，包含聚合物、介電質、金屬等，可沈積於一由一奈米結構材料製成之所欲基材上。一層第二阻劑(例如，可濕式剝離之材料)可沈積於第一材料上。第二阻劑可選擇性地濕

式剝離，且第一材料實質上維持完整。一可成型之壓印微影術材料可沈積於第二阻劑材料上，且微影術材料可經壓印形成一凸紋圖案。用以使用壓印產生凸紋圖案之模具可包含可自電子束方法形成之簡單幾何(例如，線、點、孔洞等)。一選擇性之黏著材料可沈積於第二阻劑材料與第三可成型材料之間，以促進可成型材料與下層基材之黏著。黏著層可由於美國公告第2007/0212494號案(其在此被併入以供參考之用)進一步描述之黏著材料形成。可成型層之凸紋圖案可選擇性地經蝕刻以產生可成型材料之凸起圖案，其中，凸起圖案具有比蝕刻前之尺寸相比更小之尺寸。

一防護層材料可沈積於經蝕刻之可成型層上。防護層材料可經覆蓋式蝕刻以曝露薄凸起線之上表面。曝露之可成型材料可經蝕刻形成向下延伸至非可濕式剝離之第一阻劑材料之溝槽。非可濕式剝離之阻劑可經乾式蝕刻，其於基材凸起時停止。可成型層之材料及可濕式剝離之材料可被剝離，而留下具向下延伸至基材之溝槽之非可濕式剝離之材料。表面之圖案係最後，基材可向下蝕刻至所欲深度。最後，壓印模具可於型式及/或位向改質，且若表面之圖案非最後時，此方法自步驟2重複。

第2A-4B圖說明例示形成一具有奈米圖案結構之奈米形狀之模板。第2A圖例示一具阻劑層202(例如，非可濕式剝離)及一置於層202上之阻劑層203(例如，可濕式剝離)之基材201之截面圖。一可成型材料204可沈積於此二阻劑層上，且使用與第1圖有關所述之系統及方法壓印形成具可具

相等尺寸之間隔208之例示特徵(例如，線)205。

第2B圖例示於可成型材料204已經蝕刻藉此使特徵205變薄形成具有高的高度對寬度之縱橫比之特徵之第2A圖之多層結構之截面圖。基材201、阻劑層202及阻劑層203於此圖亦可見到。

第2C圖例示於一防護層206塗敷於表面上達高於特徵205之高度之第2B圖之多層結構之截面圖。此防護層可為一相似於美國專利第7,186,656號案(其在此被併入以供參考之用)之揭示者之含有矽之聚合物。基材201、阻劑層202，及阻劑層203於此圖係再次可見到。

第3A圖例示於防護層206已經平面化以曝露高於表面207之特徵205之頂部後之第2C圖之結構之截面圖。基材201、阻劑層202、阻劑層203，及防護層206於此圖係可見到。

第3B圖例示於可成型材料204經蝕刻至阻劑層203後之第3A圖之結構之截面圖。再者，非濕式蝕刻(例如，以O₂)移除溝槽內之阻劑層202而於基材201停止。基材201、阻劑層202、阻劑層203、可成型層204，及防護層206於此圖係可見到。通道301可於特徵205經蝕刻時形成。再者，移除通道301內之層202-204可使通道深度302延伸至基材201之表面。

第3C圖例示於防護層206、可成型材料204，及阻劑層203已經剝離僅留下具至基材201之凹槽304之阻劑層202後之第3B圖之結構之截面圖。形成具特別形狀之奈米圖案或

表面特徵可藉由重複第2A圖-第3C圖之處理步驟至一相對應於所欲奈米結構之所欲表面圖案已達成為止而提供。

第4A圖例示蝕刻至一形成凹槽401之特定深度之第3C圖之例示圖案之截面圖。基材201及阻劑層202於此圖係可見到。第4B圖例示基材201內之凹槽401之頂視圖。

第5A圖例示於使用第2A-4B圖之處理步驟以一第一圖案501處理後之基材201之頂視圖。一菱形形狀之表面圖案502可藉此使用此處理順序形成。溝槽及表面圖案502可用以增加結構500之表面積。

第5B圖例示於使用第2A-4B圖之處理步驟以一另外之覆蓋圖案503處理後之基材201之頂視圖。一三角形形狀之表面圖案504藉此可使用此處理順序形成。溝槽及表面圖案504可用以增加結構510之表面積。於另一實施例，溝槽係經蝕刻藉此產生均一之奈米形成之圖案，其具有三角形截面及一相對應於基材厚度之長度。

第6圖係一用以形成一具有奈米形狀之結構之例示奈米形狀之模板之處理步驟之流程圖。於步驟601，一薄層之第一阻劑可沈積於一基材上。於步驟602，一覆蓋之第二阻劑可被沈積。例如，第二阻劑可包含一可濕式剝離之材料、一可溶性之材料(諸如，PMGI(聚甲基戊二醯亞胺)等。PMGI可藉由可自Shipley Company, L.L.C. (now Rohm Haas)以商品名CD260獲得之氫氧化四甲銨(TMAH)濕式剝離。另外，第二阻劑可為任何負光阻劑，例如，聚羥基苯乙烯。每一阻劑層可包含一用於黏著目的之中間層，諸如，於美國公

告第2007/0212494號案揭示之材料。於步驟603，一層可成型材料可經沈積及以一壓印模具壓印形成一第三阻劑層，其具有藉由下陷區作為間隔而分離之凸起圖案之凸紋圖案。於一實施例，凸起圖案之寬度及間隔係相等。於步驟604，凸紋圖案可經蝕刻，形成具有大的高度對寬度比之較小之凸起圖案。於步驟605，一含有矽之有機材料之防護層可塗敷以覆蓋凸起之線。於一實施例，防護層可為一與美國專利第7,186,656號案中揭示者相似之含矽之聚合物。於步驟606，覆蓋式蝕刻可曝露凸出線之上表面。於步驟607，可成型材料可經蝕刻形成向下至第一阻劑材料之溝槽，其係對應於不同蝕刻化學。於步驟608，第一阻劑材料可經乾式蝕刻(例如，以氧)而於基材停止。於步驟609，可成型材料及第二阻劑可經剝離，留下經第一阻劑向下至基材之溝槽。於步驟610，可決定基材表面形成之圖案是否係最後圖案。若決定係否，則於步驟611，壓印模具可藉由一覆蓋圖案、改變現在之圖案，及/或旋轉現存之圖案而改質。例如，分支可回到步驟602，其中，某些處理步驟可重複形成一覆蓋基材之第一圖案之第二圖案。若步驟610之決定係是，則於步驟612，基材可經圖案化之第一阻劑層蝕刻以所欲深度，藉此於基材上形成一具形狀之奈米結構。於步驟613，第一阻劑材料可被剝離。

於另一實施例，第6圖可包含使用一金屬膜(諸如，鉻)。例如，金屬膜可包含於步驟601。步驟602可去除。步驟604-608可如第6圖般。但是，步驟609可以鹵素及 O_2 電漿灰

化方法替代以移除所有之有機材料，使蝕刻圖案留於金屬膜。此方法可儘需要地重複多次產生奈米形狀。另外，一選擇性之黏著層(如先所述)可於步驟603之壓印步驟前使用。

於第6圖之方法之另一實施例，步驟604-606可被去除，且步驟603之可成型之壓印材料可直接蝕刻至於先前步驟置放之材料內(無論其係一可濕式剝離之第二材料及一非可濕式剝離之第一材料或一無可濕式剝離之材料而使用之諸如鋁之金屬膜)。此實施例導致具有與第6圖之處理步驟603-606獲得之圖案相反色調之圖案。

於第6圖之方法之另一實施例，步驟601及602可去除，且一金屬膜(例如，鉻)可沈積於基材上。步驟603之可成型材料可經壓印及蝕刻，但是，圖案可直接蝕刻至基材內。步驟605-608可被去除，且可成型材料被剝離，使溝槽留於金屬膜及基材。然後，此方法可被依需要重複多次以產生奈米形狀。

第2-5圖例示形成一具有於許多應用係有價值之成形奈米結構之基材之處理步驟。非所示者之奈米結構可藉由此間所述之方法生產，且被認為係於本發明之範圍內。另外，美國專利第107,186,656號案、美國專利第7,252,777號案，及美國專利第7,261,831號案所揭示之處理系統之元件及方法可用以幫助奈米結構之形成，所有者在此被全部併入以供參考之用。

例示之奈米結構係於第11-12圖例示。例如，第11A及

11B圖例示諸如三角形、正方形及六角形之形狀可被產生。需注意其它形狀可被形成，其不受限地包含三角形，及任何其它奇特形狀。於第11A圖，一第一圖案1100可以一第二圖案1102覆蓋，提供一具有多數個具有至少一尖端緣1108之奈米形狀1106之表面圖案1104。於第11B圖，第一圖案1100a可以第二圖案1102及另外之圖案1102a覆蓋。

於某些實施例，第二圖案1102及/或另外之圖案可實質上相似於第一圖案1100，例如，旋轉此圖案。另外，第二圖案1102及/或另外之圖案可實質上不同於第一圖案1100。例如，第12A圖例示第一圖案1100，且第12B圖例示第二圖案1102。如第12C圖所示，第一圖案1100及第二圖案1102之覆蓋可提供具有多數個具有至少一尖端緣1108之奈米形狀1106之表面圖案1104。

如上之詳細說明係描述一種其中用於一最終產物或用於製造一壓印模具之奈米圖案可被實現之方法。對於某些奈米圖案，實際上可能不能使用典型之電子束方法直接產生一模具。於此情況，所揭露之方法可用以產生一具有具所欲尖角或端緣之所欲奈米圖案之第一壓印模具。然後，此第一壓印模具可用以使一新基材重複形成圖案以產生具有所欲尖角或端緣之更複雜之奈米圖案。一旦所欲之複雜奈米圖案於新基材上達成，其可因而用於一步驟及重複處理以製造一現在能用以製造用於快速且成本上有效率之生產之複雜奈米圖案大面積壓印模具。

階段2：奈米圖案結構複製

第7-10圖說明例示形成奈米圖案結構702之側視圖。一般，可聚合材料34可沈積於一基材708之表面706上，且與一奈米圖案模具700接觸，使用與第1圖有關之此間所述之壓印微影術方法形成奈米圖案結構702。奈米圖案結構702可包含一殘餘層712及具有至少一尖端緣之特徵(例如，凸部720及/或凹部722)。殘餘層712可具有厚度 t_R 。一薄的殘餘層712可於奈米圖案結構之其後加工處理期間降低圓形特徵(例如，凸部720)之發生。例如，殘餘層712可具有1-25 nm之厚度 t_R 以降低圓形特徵發生。

殘餘層厚度 t_R 可藉由可聚合材料34之體積、表面能量等而控制。下列說明概述控制殘餘層厚度 t_R 以降低及/或去除圓形特徵之發生及提供尖端緣之方法。

體積控制

可聚合材料34之體積之選擇可藉由三特徵決定：1)滴液體積、2)滴液鋪展，及3)模板體積。

可聚合材料34可為一具有預定體積之低黏度可聚合壓印溶液。可聚合材料34之滴液體積可基於由於滴液周圍之高毛細力量而於奈米圖案模具700與基材708接觸前滴液鋪展多遠而選擇。例如，可聚合材料34可具有0.5-50 cps之滴液體積。

滴液鋪展一般係滴液體積、奈米圖案模具700之體積、奈米圖案模具700之表面能量及/或基材708之表面能量之函數。例如，對於一空白奈米圖案模具700，6 pl之滴液體積可提供此滴液之分配直徑之約七倍之滴液鋪展。此滴液

體積可進一步造成具有10與15 nm間之範圍之殘餘層712。

一般，殘餘層可進一步藉由滴液於一特定時間會鋪展之面積內於奈米圖案化之模具700之體積上之過量可聚合材料34界定。於某些情況，與奈米圖案化之模具700之體積相比，每一滴液鋪展面積之可聚合材料34之體積可明顯較大。此會造成厚的殘餘層712，例如， $> 5 \text{ nm}$ 。

表面能量能使可聚合材料34將奈米圖案化之模具700及基材708之表面706弄濕，以使可聚合材料34可以起過起始滴液尺寸(即，100 μm 直徑)於大的距離充份運送。一旦奈米圖案化之模具700接觸可聚合材料34時之流體移動可藉由毛細作用及奈米圖案化模具700及基材708間之接觸幾何趨動。例如，滴液可擴散最高達其滴液直徑之6或7倍以形成一均勻膜。但是，重要的是於模板體積上無過量之單體，或殘餘層厚度係 $> 5 \text{ nm}$ 。

虛擬體積填充特徵

虛擬體積填充特徵可引入某些奈米圖案化模具700之區域內以"吸收"過量之可聚合材料34。此等結構之需求可藉由下列方程式決定。若奈米圖案化模具700之特徵之體積與局部滴液體積相比係較小時，虛擬填充對於 $< 5 \text{ nm}$ 之殘餘層厚度 t_r 可能需要。

變數之定義

r =滴液半徑

r_i =分配時之滴液半徑

t_s =滴液鋪展時間

t =時間

V_d =分配時之滴液體積

V_f =模板特徵之體積

df =模板特徵之深度

v =格柵情況之模板工作週期

af =特徵所佔據之面積

RLT =殘餘層厚度

ad =滴液鋪展面積

一格柵結構之滴液鋪展處之面積上之殘餘層厚度 t_R 係定義為：

$$ad = [r_i + (dr/dt) * ts]^2 * v$$

$$\text{對次一格柵結構, } V_f = af * df / v$$

$$RLT = [V_d - (af * df / v)] / \{ [r_i + (dr/dt) * ts]^2 * v \}$$

若殘餘層厚度 t_R 係正且 $> 5 \text{ nm}$ ，則虛擬填充可能需要，以使 V_f 對於一特定鋪展面積係於滴液體積之等級。若殘餘層厚度 t_R 係負，則另外之可聚合材料可添加。

若特徵面積太小或蝕刻深度對於一特定滴液鋪展面積太淺，虛擬填充可能需要以消耗滴液鋪展面積內之過量積體。滴液鋪展面積係特徵之面積及深度之函數，且當可聚合材料34之體積被消積時會限制滴液之鋪展。

表面能量

滴液會鋪展之面積可為可聚合材料34、奈米圖案化模具700及基材708間之表面能量、可聚合材料34之黏度，及/或毛細力量之函數。若毛細力量高，鋪展會快速發生，因

此，可能需要低黏度之流體及於滴液面積內之一薄膜。

為能夠有效之流體鋪展及特徵填充，可聚合材料34與奈米圖案化模具708及/或基材708之接觸角可被控制。接觸角藉由塗敷Transpin™或ValMat™黏著促進劑至基材708，及經由於可聚合材料34使用可塗覆奈米圖案化模具700之表面活性劑而操控。藉此，可聚合材料34與奈米圖案化模具700之接觸角可為約 $< 500^\circ$ ，而可聚合材料34與基材708之接觸角可為約 $< 150^\circ$ 。以表面能量測量之接觸角能使奈米圖案化模具700之特徵輕易填充奈米圖案化模具700及使可聚合材料34於基材708上輕易鋪展大的距離。長距離之鋪展可藉由表面能量、黏度及毛細力量控制。控制表面能量之能力可使單體於大距離鋪展。

奈米形狀之結構之形成

第7A及7B圖例示置於具有沈積於其上之可聚合材料34之基材708上之奈米圖案化模具700。奈米圖案化模具700可具有特徵(例如，凹部714及/或凸部716)。凹部714及/或凸部716可使用此間所述之方法形成而具有尖端緣。例如，奈米圖案化模具700可如第7B圖所例示般形成具有呈三角形之凹部714。雖然三角形被例示，但需注意具有尖端緣及特徵之任何形狀可被形成而不受限地包含長方形、六角形，或任何其它奇特形狀。

第8-9圖例示當置於高度 h_1 (第8圖)之奈米圖案化模具700移至高度 h_2 (第9圖)時之可聚合材料34之鋪展。奈米圖案化模具700可具有厚度 t_N 。例如，奈米圖案化模具700可具

有 0.5 mm – 10 mm 之厚度。

於奈米圖案化模具 700 從高度 h_1 移至高度 h_2 期間之可聚合材料 34 之鋪展一般係以一些另外施加之力量經毛細作用趨動。例如，一力量 F 可藉由壓印頭 38 (於第 1 圖顯示) 而於奈米圖案化模具 700 上提供，以使奈米圖案化模具 700 置於高於基材 708 之高度 h 。但是，力量 F 可為極小 (例如，0-10 N)。另外，卡盤 28 (於第 1 圖顯示) 可施加壓力 P 。壓力 P 亦可為剛好足以提供適當置放奈米圖案化模具 700 而無大量彎曲或其它之大量變形。例如，壓力 P 可為約 0-0.1 atm。最小之施加壓力 (例如，力量 F 及壓力 P) 可降低殘餘層 712 之變形。另外，需注意卡盤 14 可於奈米圖案結構之形成及分離期間提供基材 12 極小力量以降低殘餘層 712 之變形。

第 10 圖例示形成之奈米圖案結構 702，具有具厚度 t_R 之殘餘層 712 及具尖端緣之凸部 720。需注意藉由此等薄殘餘層，及黏著層需為 1 nm 厚，圖案係能以基材蝕刻開始且無需去膠渣而轉移。因此，一壓印圖案轉移製造方法可包含：蒸氣塗覆黏著層 (1 nm 厚)、依需要滴下之阻劑分配 (分配圖案及單體體積係以模板體積計算為基礎)、壓印圖案 (若需要，虛擬填充)， < 5 nm RLT、僅基材蝕刻 (無去膠渣)、剝離，及清理基材。需注意若需要去膠渣之蝕刻，其可用以移除一薄殘餘層，且藉此，實質上不會衝擊成形奈米結構之形狀。此能蝕刻基材且同時維持存在於模具內之奈米形狀。此係與其中下列步驟被採用：蒸氣塗覆黏著層 (1 nm 厚)，於壓印材料上旋轉，壓印圖案化 > 5 nm RLT，大量壓

印阻劑去膠渣(藉由O₂電漿)，基材蝕刻，剝離，及清洗基材之傳統壓印微影術相反。

上述本發明實施例係例示。許多變化及改良可於維持於本發明範圍內時對上述揭露內容為之。因此，本發明之範圍不應受上述揭露內容所限制，但需參考任何所附申請專利範圍及其等化物之完整範圍決定。

【圖式簡單說明】

第1圖例示依據此間之實施例之一適於在一基材上形成一凸紋圖案之系統。

第2A-2C圖例示依據此間之實施例顯示於加工後之材料層之截面圖。

第3A-3C圖例示依據此間之實施例顯示於進一步加工後之材料層之截面圖。

第4A圖係例示依據此間之實施例蝕刻於基材內之溝槽之截面圖。

第4B圖係例示第4A圖之溝槽之頂視圖。

第5A圖係例示具有藉由蝕刻藉由第一圖案及第二圖案形成之溝槽而形成之奈米結構之一例示之經圖案化之表面之頂視圖。

第5B圖係例示具有藉由蝕刻藉由第一圖案及另一置於其上之圖案形成之溝槽而形成之奈米結構之另一例示之經圖案化之表面之頂視圖。

第6圖係一依據此間實施例之用以形成奈米結構之實施例之流程圖。

第7A圖係例示一置於一基材上之奈米圖案模具之簡化截面圖。

第7B圖係例示第7A圖之奈米圖案模具之凹部之上下放大圖。

第8圖係例示一置於一基材上第一高度之奈米圖案模具之簡化截面圖。

第9圖係例示一置於一基材上第二高度之奈米圖案模具之簡化截面圖。

第10圖係例示一於一基材上形成之奈米圖案結構之簡化透視圖。

第11A圖係例示一藉由使用一第一圖案及一置於其上之圖案形成之例示正方形管柱之上下視圖。

第11B圖係例示一藉由使用一第一圖案及一置於其上之圖案形成之例示六角形管柱之上下視圖。

第12A-12C圖係例示藉由第一圖案及第二圖案形成之一例示之第一圖案、一例示之第二圖案，及一例示之經圖案化之表面之上下視圖。

【主要元件符號說明】

10...系統	22...圖案化表面
12...基材	24...凹部
14...基材卡盤	26...突部
16...平台	28...模板
17...主圖案化裝置	30...壓印頭
20...平台，模具	32...流體分配系統

34...可聚合材料	601...步驟
38...來源	602...步驟
40...能量	603...步驟
42...路徑	604...步驟
54...處理器	605...步驟
56...記憶體	606...步驟
201...基材	607...步驟
202...阻劑層	608...步驟
203...阻劑層	609...步驟
204...可成型材料	610...步驟
205...特徵	611...步驟
206...防護層	612...步驟
207...表面	613...步驟
208...間隔	700...奈米圖案模具
301...通道	702...奈米圖案結構
302...通道深度	706...表面
304...凹槽	708...基材
401...凹槽	712...殘餘層
500...結構	714...凹部
501...第一圖案	716...凸部
502...表面圖案	720...凸部
503...覆蓋圖案	722...凹部
504...表面圖案	1100...第一圖案
510...結構	1102...第二圖案

1104...表面圖案

1108...尖端緣

1106...奈米形狀

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：98138626

B29C 33/38 (2006.01)

※申請日：98.11.13

※IPC 分類：B29C 59/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

奈米尺寸形狀之大面積圖案化技術

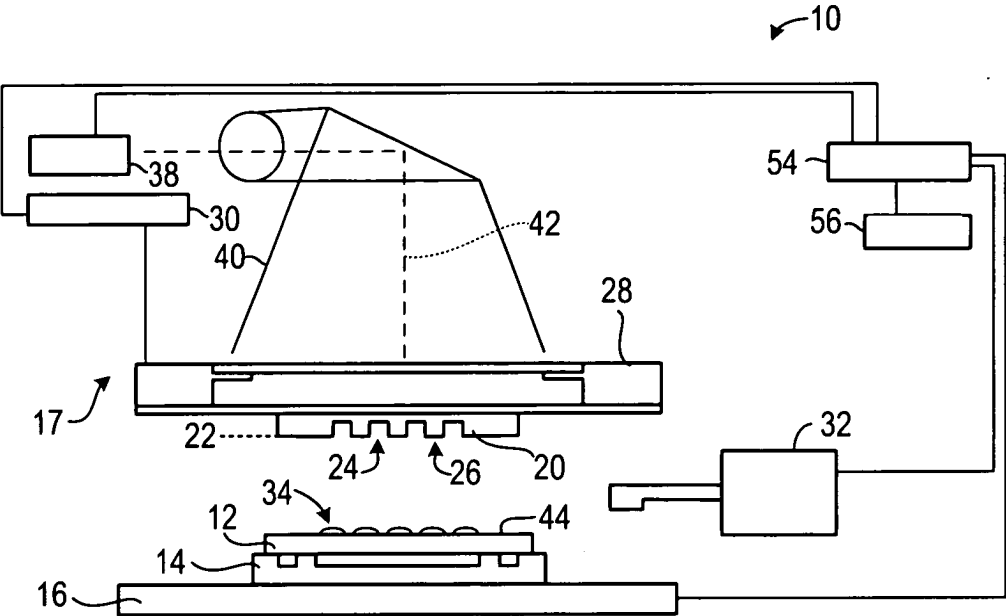
LARGE AREA PATTERNING OF NANO-SIZED SHAPES

二、中文發明摘要：

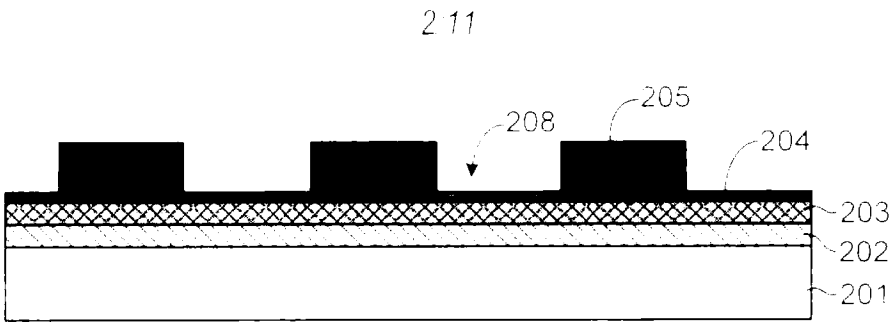
用以產生奈米形狀之圖案之方法被描述。此方法可用於使基材直接圖案化及/或產生可於其後用於以一高生產量之方法使奈米形狀之圖案直接複製至其它基材之壓印微影術。

三、英文發明摘要：

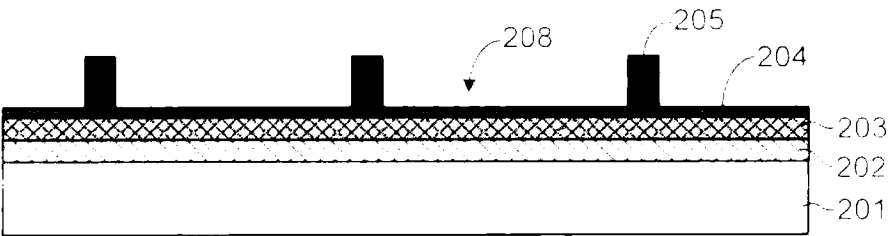
Methods for creating nano-shaped patterns are described. This approach may be used to directly pattern substrates and/or create imprint lithography molds that may be subsequently used to directly replicate nano-shaped patterns into other substrates in a high throughput process.



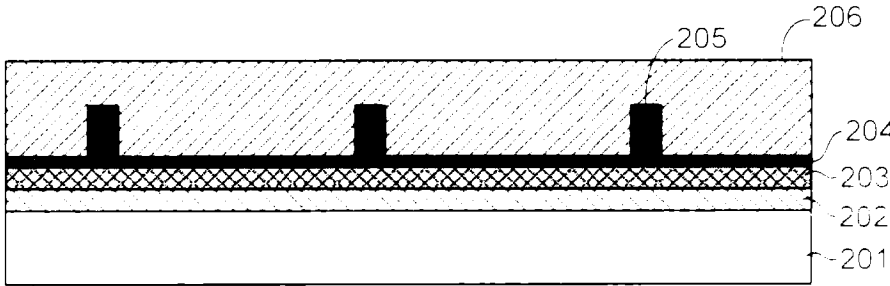
第 1 圖



第 2A 圖

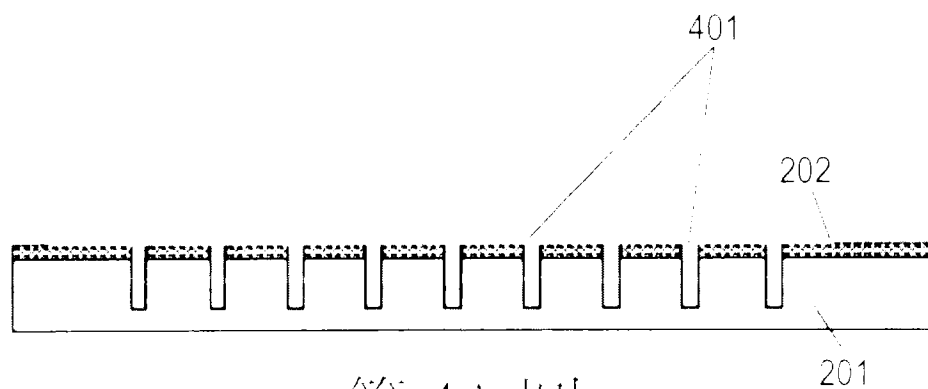


第 2B 圖

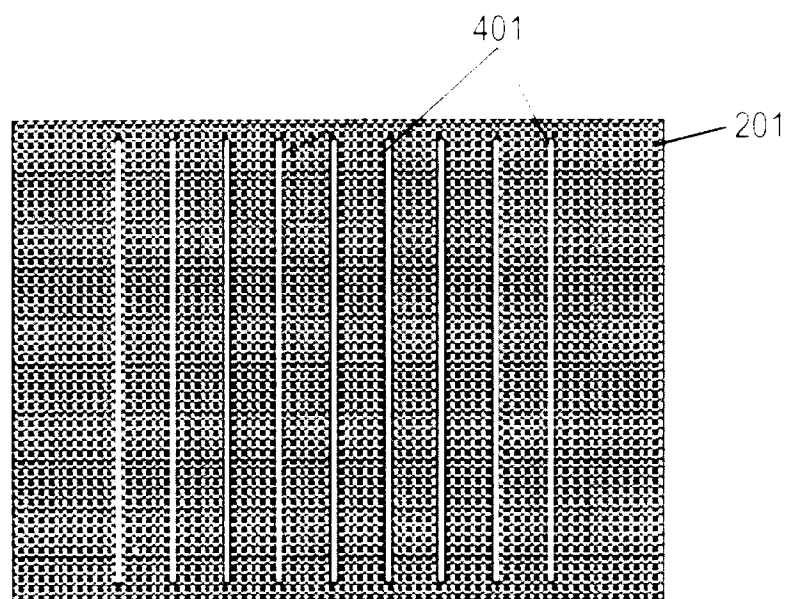


第 2C 圖

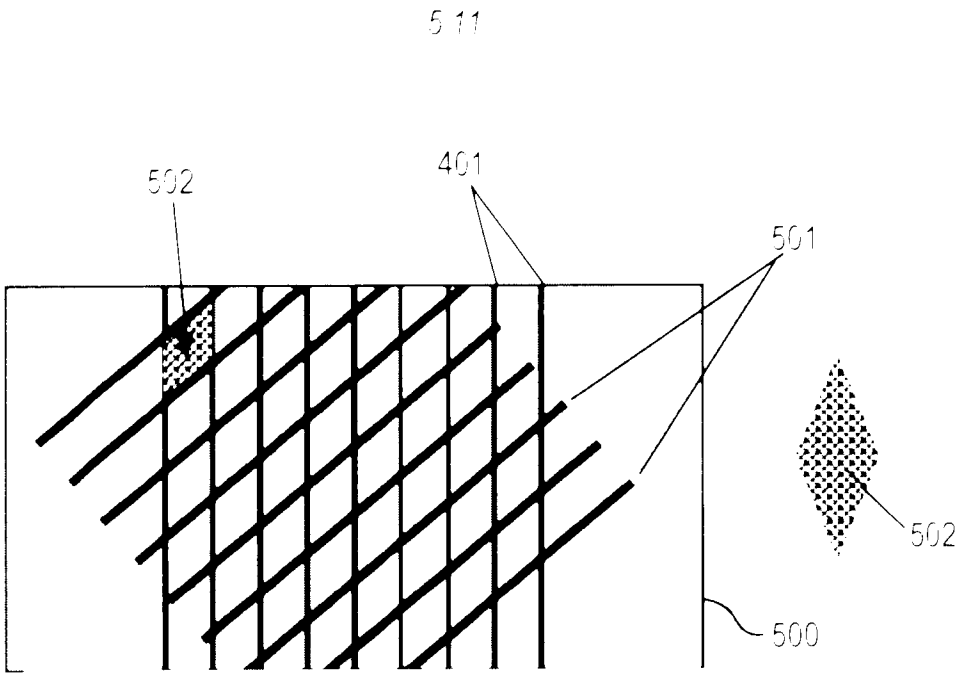
4.11



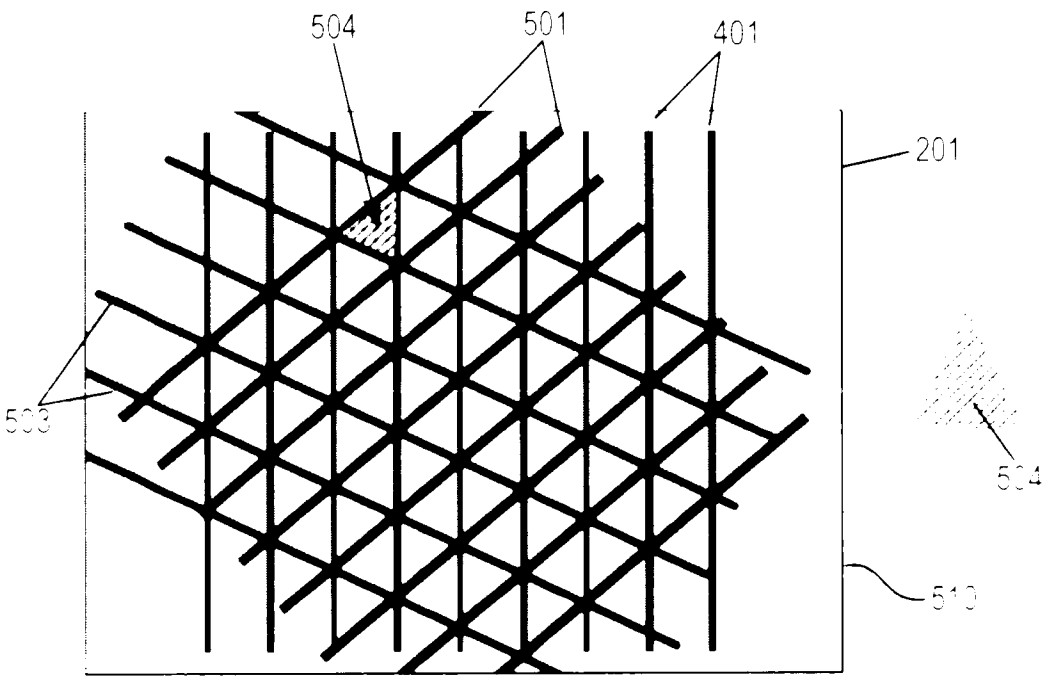
第 4A 圖



第 4B 圖

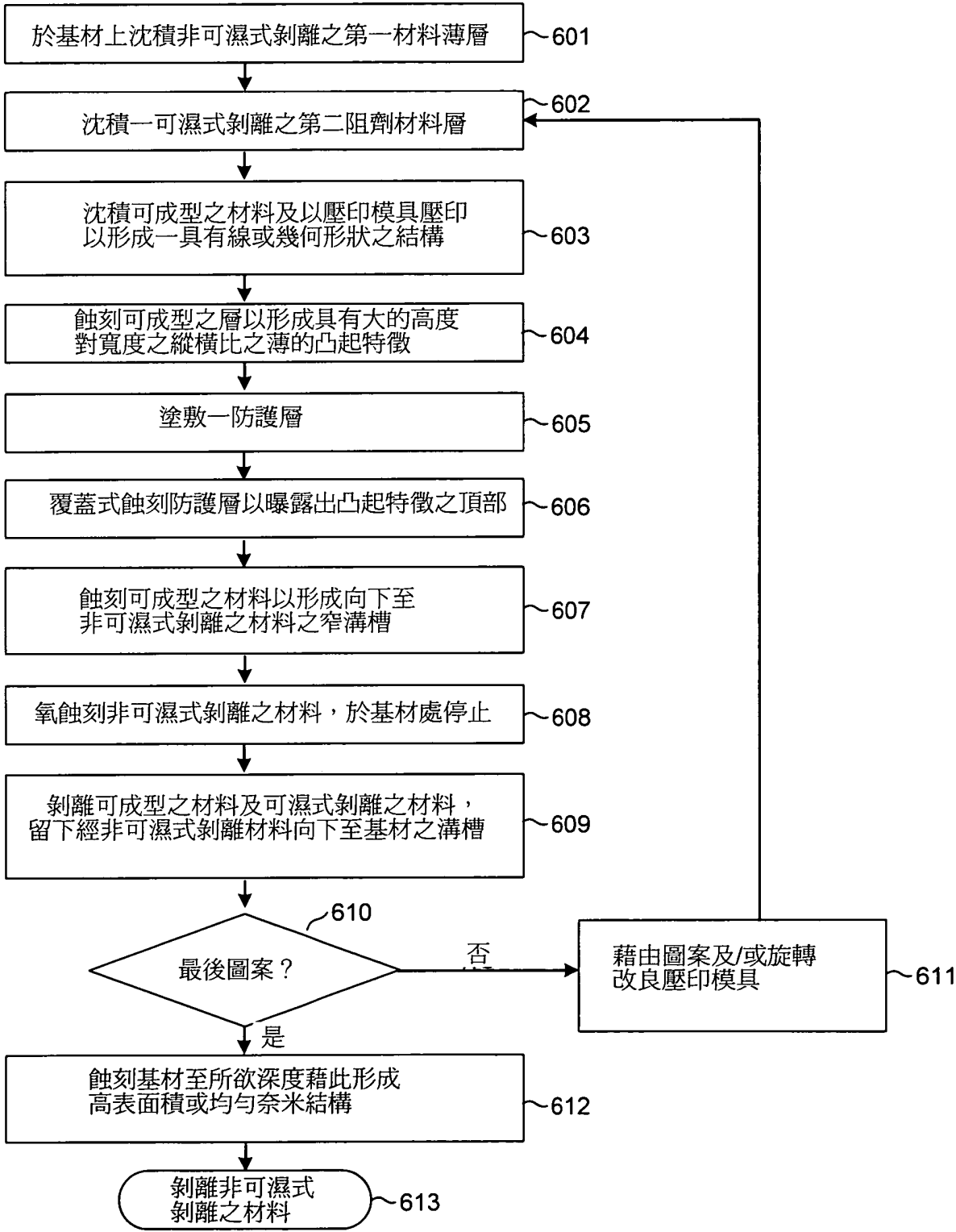


第 5A 圖



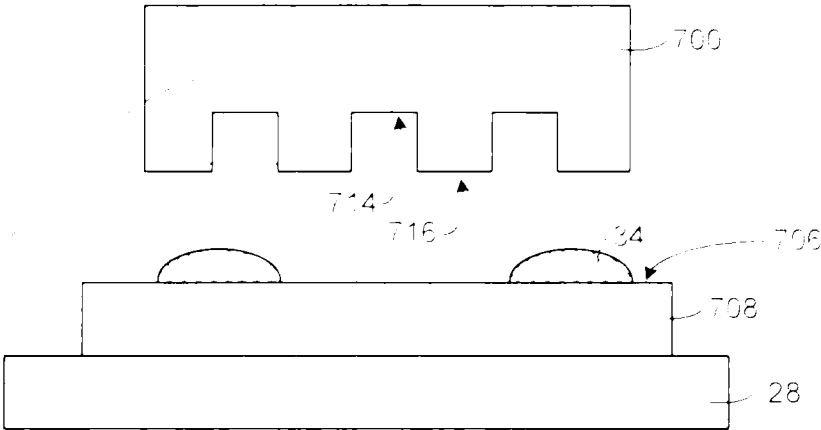
第 5B 圖

6/11

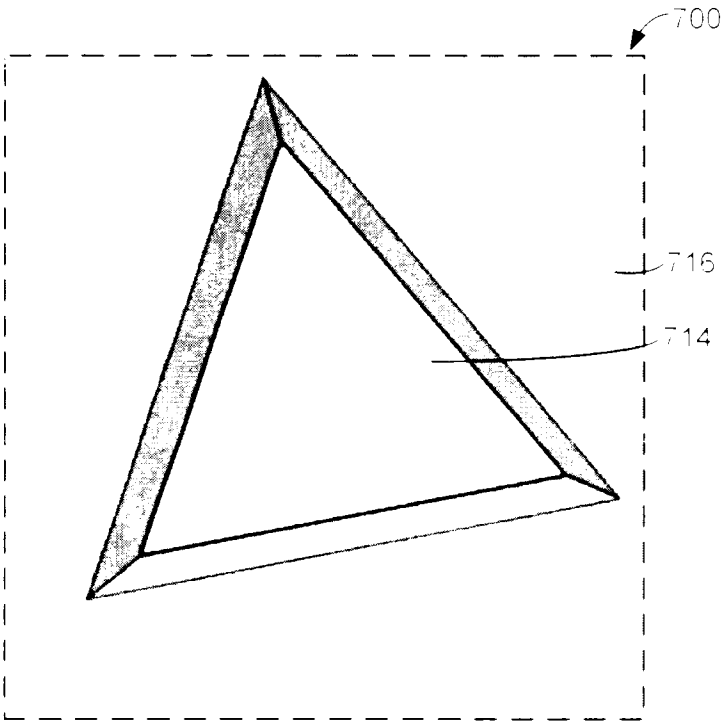


第 6 圖

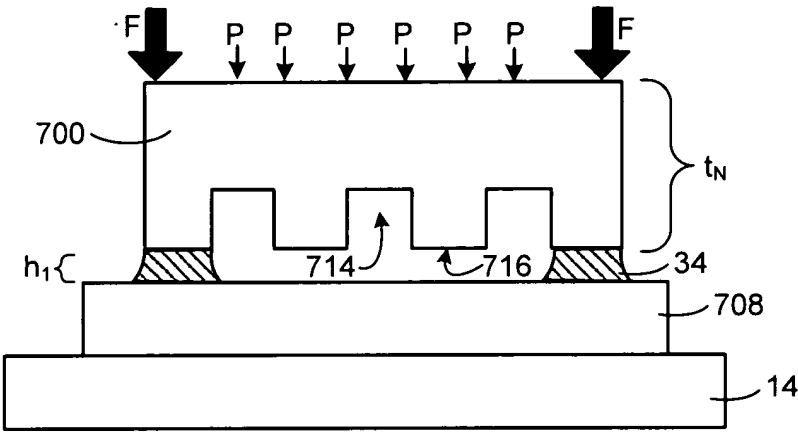
711



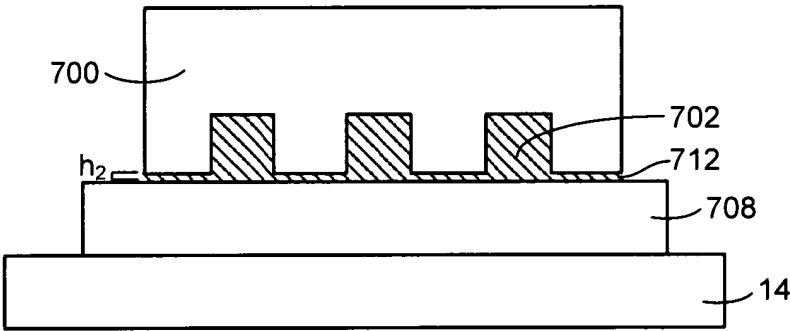
第 7A 圖



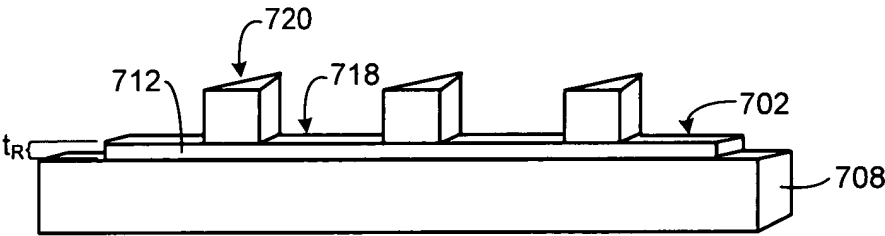
第 7B 圖



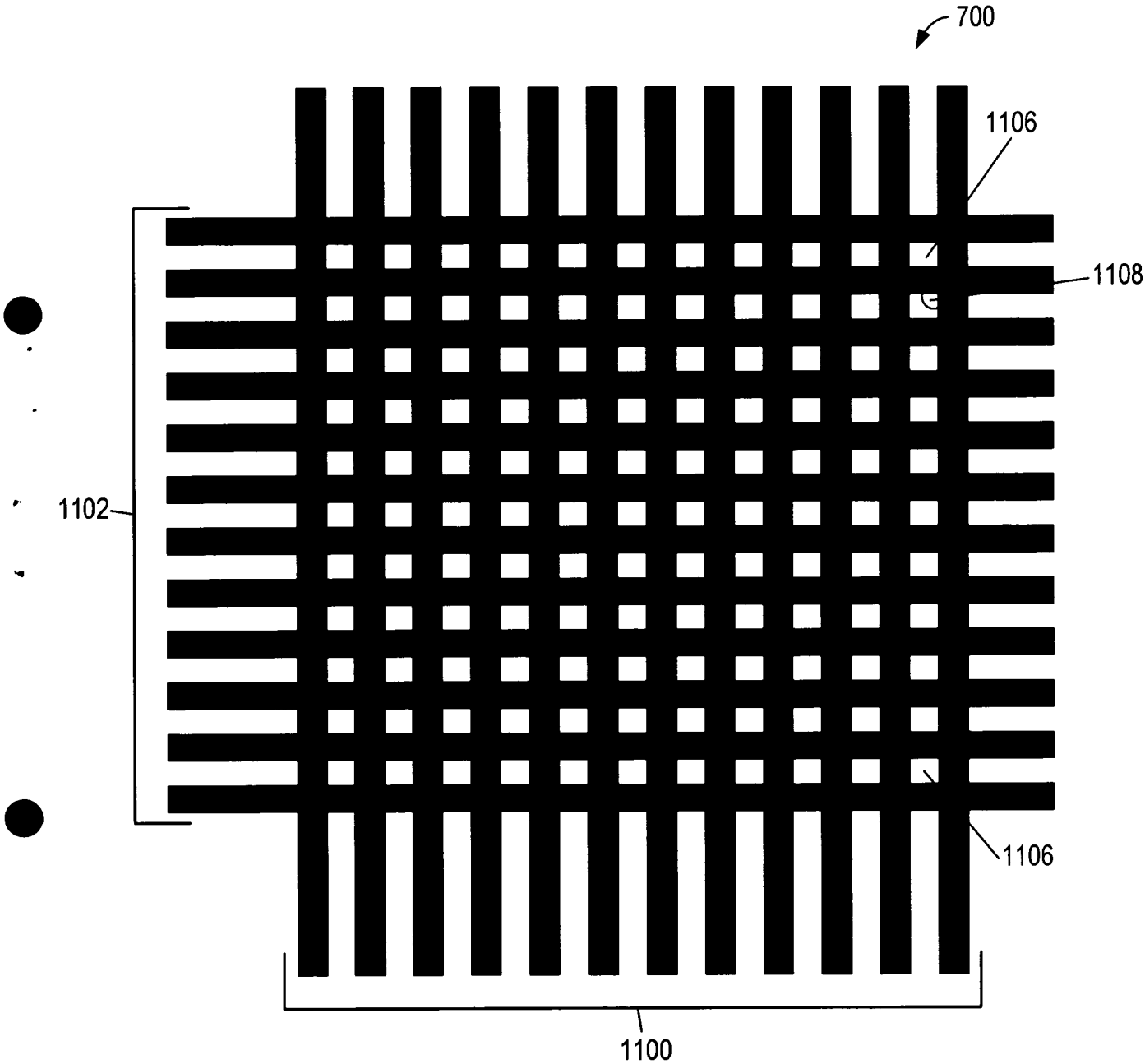
第 8 圖



第 9 圖

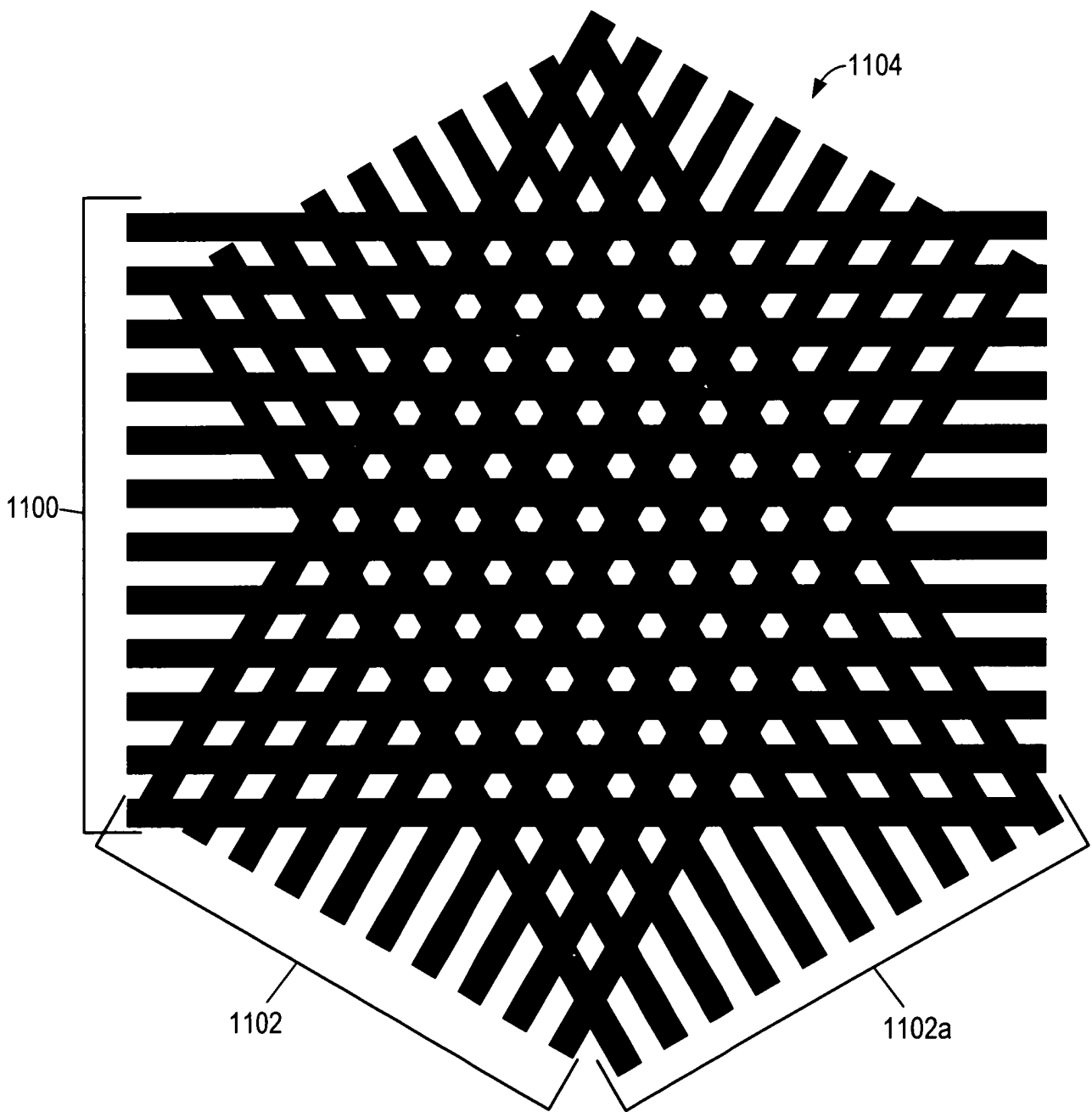


第 10 圖

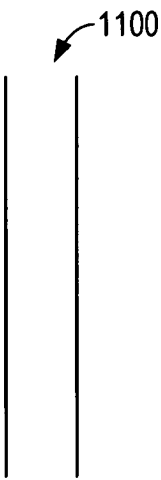


第 11A 圖

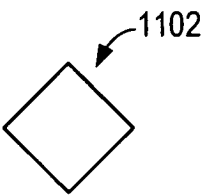
10/11



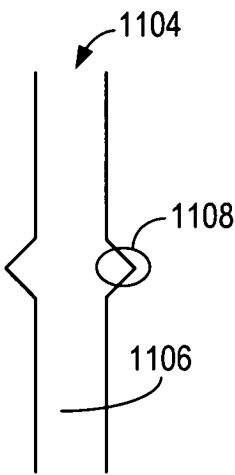
第 11B 圖



第 12A 圖



第 12B 圖



第 12C 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (6) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

601...步驟

602...步驟

603...步驟

604...步驟

605...步驟

606...步驟

607...步驟

608...步驟

609...步驟

610...步驟

611...步驟

612...步驟

613...步驟

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

七、申請專利範圍：

1. 一種方法，包含：

於一置於一基材上之第一層材料中形成一第一圖案的四
槽；

5 形成一覆蓋該第一層中之第一圖案之第二圖案；及

蝕刻該第一圖案及該第二圖案至該基材以形成一具有一
表面圖案之奈米形狀之壓印微影術模板，該表面圖案包含多
數個具有至少一尖端緣之特徵，

其中，該第一層係由一非可濕式剝離之阻劑材料所形成，及

10 其中，形成該第一圖案包含：

於該第一層上沈積一第二層可濕式剝離阻劑；

於該第二層上沈積可成型材料；

使用一奈米壓印微影術模板壓印該可成型材料，以形
成一具有一第一圖案化層之第三層阻劑，該第一圖案化層
15 包含多數個藉由下陷區分隔之凸起部；

蝕刻該第三層以使該等凸起部之高度對寬度之比例實
質增加；

於該第三層上沈積一防護層及使該防護層平面化以曝
露出每一凸起部之一端緣；

20 蝕刻該第三層以於該第二層及該第一層中形成一或多
個溝槽；及

移除該第二層及該第三層。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該第二層係由一可溶性
材料所形成。

3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中，該第二層包含聚甲基戊二醯亞胺。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該第二層係由一負光阻劑形成。
- 5 5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中，該第二層包含聚羥基苯乙烯。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該第二層包含一中間層，該中間層具有黏著性質。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，於蝕刻該第三層前，該
10 等凸起部之寬度係實質上相似於該等下陷區之寬度。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該防護層包含一含矽之聚合物。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，蝕刻該第三層以於該第二層及該第一層形成一或多個溝槽的步驟進一步包含乾式蝕
15 刻該第一層。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該奈米形狀之壓印微影術模板包含至少一選自長方形、正方形、三角形、菱形、以及六角形所組成族群之表面圖案。
11. 一種方法，包含：
20 於一置於一基材上之第一層材料中形成一第一圖案的凹槽；
形成一覆蓋該第一層中之第一圖案之第二圖案；
蝕刻該第一圖案及該第二圖案至該基材以形成一具有一表面圖案之奈米形狀之壓印微影術模板，該表面圖案包含多數個具有至少一尖端緣之特徵；及

形成覆蓋該第一層中之該第一圖案及該第二圖案之一或更多另外圖案，其中，該等另外圖案係該第一圖案之旋轉。

12.一種方法，包含：

於一置於一基材上之第一層材料中形成一第一圖案的凹槽；
5 形成一覆蓋該第一層中之第一圖案之第二圖案；及

蝕刻該第一圖案及該第二圖案至該基材以形成一具有一表面圖案之奈米形狀之壓印微影術模板，該表面圖案包含多數個具有至少一尖端緣之特徵；

其中，該第一層係由非可濕式剝離之阻劑材料形成，且形成該第一圖案包含：
10

於該第一層上沈積一第二層可濕式剝離阻劑；

於該第二層上沈積可成型材料；

使用一奈米壓印微影術模板壓印該可成型材料，以形成一具有一第一圖案化層之第三層阻劑，該第一圖案化層
15 包含多數個藉由下陷區分隔之凸起部；

蝕刻該第三層以於該第二層及該第一層中形成一或多個溝槽；及

移除該第二層及該第三層。

13.一種方法，包含：

於一置於一基材上之第一層材料中形成一第一圖案的凹槽；
20 形成一覆蓋該第一層中之第一圖案之第二圖案；及

蝕刻該第一圖案及該第二圖案至該基材以形成一具有一表面圖案之奈米形狀之壓印微影術模板，該表面圖案包含多數個具有至少一尖端緣之特徵；

其中，該第一層係由一金屬膜形成，及

其中，形成該第一圖案包含：

於該第一層上沈積可成型材料；

使用一奈米壓印微影術模板壓印該可成型材料，以形成一具有一第一圖案化層之第二層阻劑，該第一圖案化層包含多數個藉由下陷區分隔之凸起部；

蝕刻該第二層以於該第一層中形成一或多個溝槽；及

移除所有有機材料以於該第一層提供一蝕刻圖案。

14.一種方法，包含：

於一置於一基材上之第一層材料中形成一第一圖案的凹槽；
形成一覆蓋該第一層中之第一圖案之第二圖案；

蝕刻該第一圖案及該第二圖案至該基材以形成一具有一表面圖案之奈米形狀之壓印微影術模板，該表面圖案包含多數個具有至少一尖端緣之特徵；

於一第二基材之一表面上沈積一第二可聚合材料；

使該第二可聚合材料與該奈米形狀之壓印微影術模板接觸；及

固化該第二可聚合材料以形成一具有一殘餘層及多數個奈米圖案化結構之圖案化層，該等奈米圖案化結構具有尖端緣。

15.如申請專利範圍第14項之方法，進一步包含：

使該圖案化層之該等多數個奈米圖案化結構轉移至該第二基材。

16.如申請專利範圍第15項之方法，其中，該殘餘層之厚度係經控制以於該圖案化層轉移至該第二基材期間減少圓形

(rounded)奈米圖案化結構發生。

17.如申請專利範圍第14項之方法，其中，該殘餘層之厚度係使用體積控制而控制。

18.如申請專利範圍第14項之方法，其中，該殘餘層之厚度係使用虛擬體積填充特徵控制。

19.如申請專利範圍第14項之方法，其中，該殘餘層之厚度係藉由改變該可聚合材料與該奈米形狀之壓印微影術模板之接觸角來控制。

20.一種方法，包含：

於一位於一基材上之金屬膜中形成一第一圖案的凹槽；

於該金屬膜中形成一第二圖案，該第二圖案覆蓋該第一圖案；

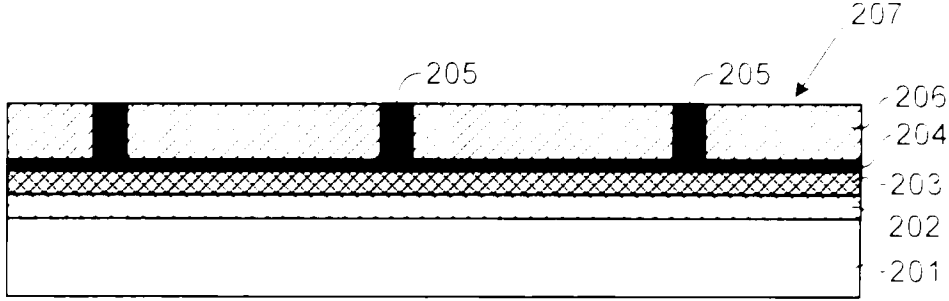
蝕刻該金屬膜以使該等第一及第二圖案轉移至該基材並形成一表面圖案，該表面圖案包含多數個具有至少一尖端緣之特徵；

於一第二基材之一表面上沈積一可聚合物材料；

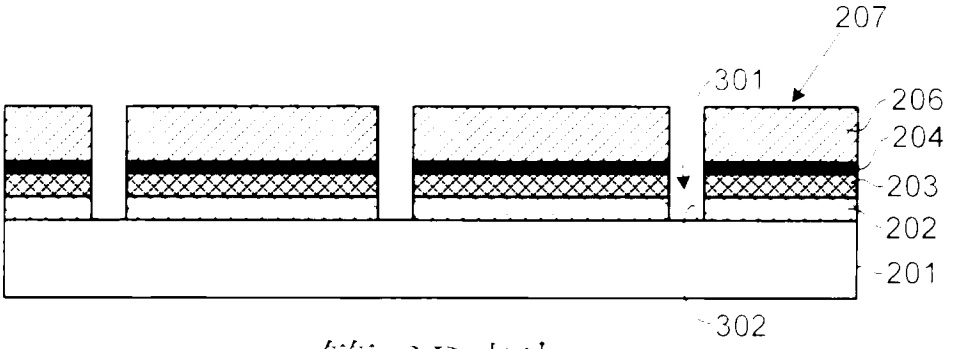
使該可聚合材料與該表面圖案接觸，以使該可聚合材料填充一於該第二基材及該表面圖案間之間隙；及

固化該可聚合材料以形成一圖案化層，該圖案化層具有一殘餘層及多數個相對應於該表面圖案之奈米圖案化結構，該等奈米圖案化結構具有至少一尖端緣。

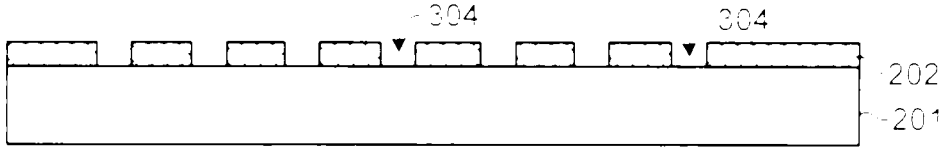
311



第 3A 圖



第 3B 圖



第 3C 圖