

软紫外光压印光刻的模具制造研究

秦歌, 丁玉成, 刘红忠

(西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 在软紫外光压印光刻中, 提出以光刻胶为母版材料翻制聚二甲基硅氧烷软模具的工艺方法, 并把图型母版材料对软模具制造过程的影响进行了实验研究. 研究表明, 软模具图型质量仅和浇铸过程的充型压力有关, 在 0.05 Pa 的真空压力下充型, 光刻胶母版图型强度足够抵抗充型压力, 所翻制的软模具复型精度为 $(97.24 \pm 0.60)\%$, 复型精度方差为 0.376%, 在翻制软模具 50 次后, 光刻胶母版图型无明显扭曲变形和缺损、污物. 因此, 采用光刻胶作为母版图型材料, 不仅可以满足工艺精度的要求, 而且可以提高生产率、降低生产成本.

关键词: 光刻胶; 母版材料; 软模具

中图分类号: TN305.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)07-0880-05

Template Fabrication on Soft Ultraviolet Nanoimprint Lithography

QIN Ge, DING Yucheng, LIU Hongzhong

(State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In soft Ultraviolet (UV) nanoimprint lithography, an improved template fabrication process utilizing photoresist as mold material was developed, which started with a direct casting of polydimethylsiloxane (PDMS) onto the photoresist mold pattern generated by direct electron beam writing. The process variables affecting the molding process and the transferring patterns were analyzed, the photoresist mold pattern and the PDMS template pattern were observed by scanning electron microscopy (SEM). The results show that the features of the PDMS template are only related to the molding pressure and the strength of the photoresist mold is enough to resist the molding pressure under 0.05 Pa in the vacuum casting. The replication accuracy of soft template generated by the photoresist mold gets $(97.24 \pm 0.60)\%$ and the square root of the accuracy approaches to 0.376%. The photoresist pattern remains unstained and undamaged after casting PDMS onto it for 50 times. As a result, the process adopting photoresist as mold material enables to improve the throughput of soft UV nanoimprint lithography with a lower cost.

Keywords: photoresist; mold material; soft template

自 1995 年普林斯顿大学的 Chou 等人^[1]提出了纳米压印技术后, 国内外的许多学者都对压印技术进行了不同的研究. Texas 大学的 Bailey 和 Colburn 等^[2-3]尝试了步进-闪光紫外压印; 哈佛大学的 Whitesides^[4]和他的课题组提出了软压印光刻技

术. 在国内, 西安交通大学对软紫外光刻压印 (Soft UV nanoimprint lithography) 技术进行了研究^[5-7], 软紫外光刻压印技术在常温下采用透明的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 为软模具, 解决了硬模具的热压印变形问题和步进闪光压印的压印面积不能过大

收稿日期: 2007-10-24. 作者简介: 秦歌(1975—), 女, 博士生; 丁玉成(联系人), 男, 教授, 博士生导师. 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50505037); 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA04Z322, 2006AA05Z411); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2003CB716203); 陕西省自然科学基金资助项目(2006E109); 西安-应用材料创新基金资助项目(XA-AM-200505, XA-AM-2006609).

的问题^[4,8],因此适合大面积图型转移。

为了确定一个更为经济可行的软模具生产工艺,本文通过实验研究了在软紫外光压印光刻中,以光刻胶为母版材料进行翻制模具对软模具制造的影响,直接在电子束直写的光刻胶图型上浇铸 PDMS,固化后剥离得到了 PDMS 软模具。本文还对 PDMS 的浇铸过程进行了分析,并对所得软模具的强度、精度和使用寿命进行了观察和分析。

1 实验

表面具有高质量结构的压印软模具是软紫外光压印光刻的关键,软模具制造工艺过程主要分为图型母版的制造和模具制造,如图 1 和图 2 所示。图型母版可以选择不同的材料,如 Si、SiO₂、Si₃N₄、金属、光刻胶和蜡^[4,8]等。在实际生产中,常用的母版材料为 Si 或 SiO₂,其特点是强度较高、使用寿命较长,以 SiO₂ 为母版材料时,母版的制造工艺流程如图 3 所示。在加工中采用的反应离子刻蚀(RIE)因为工艺方法的限制和人为因素,往往会造成母版图型尺寸的精度下降,使刻蚀后的图型尺寸发生变化(见图 4),并且刻蚀工艺耗工耗时,增加了生产时间和生产成本。

1.1 实验材料与实验条件

实验所用的光刻胶曝光设备为日本 CABL-9000C 电子束直写光刻系统,观察显微图像的设备是日本 CABL-9000C 电子束直写光刻系统的扫描电镜,其最大放大倍数为 30 万,分辨率为 2 nm。在实验中,选择具有良好脱模性、紫外光透过性、化学稳定性和自适应性的 PDMS 为压印软模具材料(日本 Shin-EtshChemical 公司生产的 1310 型产品)。为提高软模具的承载强度,使用紫外光透过性较好的石英为支撑硬衬材料,显影液为 ZEP-N50 型,显影温度为(23±0.5)℃。

1.2 实验方案的制定

首先,以光刻胶为母版材料,采用电子束直写技术制造光刻胶母版图型,然后在光刻胶母版图型上直接翻制软模具,采用与以 SiO₂ 为母版材料翻制软模具相同的工艺参数进行实验。

在 p 型<100>硅片上涂覆 0.2 μm 厚的 ZEP506-A 光刻胶,烘干后用电子束直写线宽为 0.1 μm、节距为 0.2 μm 的图型,用 ZEP-N50 显影液在(23±0.5)℃显影 1 min 后,得到光刻胶母版图型,工艺过程如图 2 所示。按照图 1 所示的工艺过程翻制软模具,将 PDMS 液体和固化剂按照 10:1

的比例进行混合,充分搅拌后,浇铸到光刻胶图型母版中。

在通用的 PDMS 模具真空辅助成型工艺中,采用的压强为 0.01 MPa。为研究光刻胶母版材料在不同的充型压力作用下对翻制软模具质量的影响,进行了多次充型实验。在浇铸充型时,分别取充型真空压力 p 为 10 000、100、1、0.1、0.05 和 0.01 Pa,混合了固化剂的液态 PDMS 充型后,再在 70℃恒温下固化 30 min,取出冷却后垂直剥离 PDMS 得到软模具。

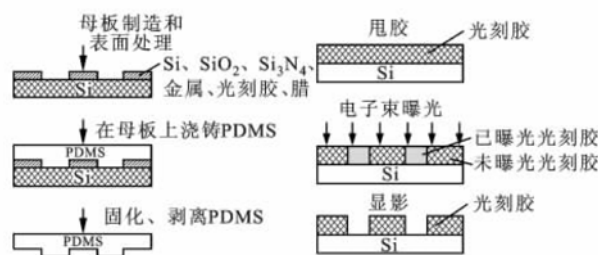


图 1 软模具制造工艺过程 图 2 光刻胶母版制造过程

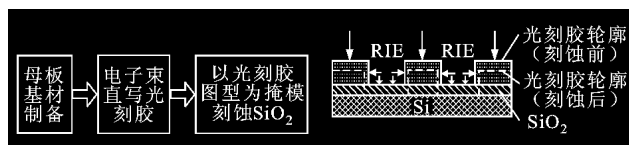


图 3 SiO₂ 母版制造流程 图 4 刻蚀对 SiO₂ 母版图型的影响

2 实验结果

对不同充型压力下的光刻胶母版图型和软模具图型进行观察,由表 1 可知,未固化的 PDMS 在 0.05 Pa 真空压力下充型所得软模具的质量最好,光刻胶母版图型也无损伤,其光刻胶图型和软模具图型(蒸金后)如图 5 和图 6 所示。

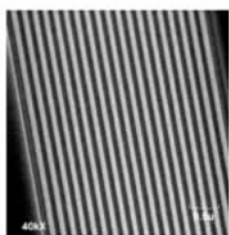
表 1 充型真空压力和图型质量的关系

p/Pa	光刻胶图型	软模具图型
10 000.00	完好	
100.00	完好	微气孔、微缺损
1.00	完好	
0.10	完好	微缺损
0.05	完好	无气孔、无缺损
0.01	图型被剥掉	图型模糊

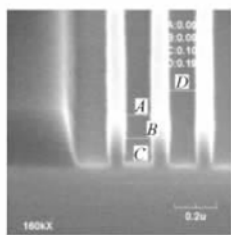
当 p 为 0.05 Pa 时,对翻制的 5 个软模具的图型尺寸 U_p 和相应的 5 个光刻胶图型尺寸 U_r 进行测量,每个图型测量 2 个不同的位置,测量结果和计算的复型精度 $\bar{U}$ 如表 2 所示。为观察光刻胶母版的使用寿命,用制备的光刻胶母版进行反复翻模实验,翻模 50 次后用 SEM 观察光刻胶图型(见图 7)。

表2 翻制的软模具和光刻胶母版尺寸比较

标号	$U_r/\mu\text{m}$	$U_p/\mu\text{m}$	$\bar{U}/\%$
1	0.098	0.101	96.94
2	0.096	0.093	97.91
3	0.101	0.098	97.03
4	0.093	0.096	96.77
5	0.105	0.102	97.14
6	0.102	0.105	97.06
7	0.091	0.093	97.80
8	0.095	0.092	96.84
9	0.198	0.193	97.47
10	0.193	0.200	97.44

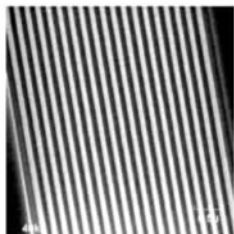


(a) 表面形貌

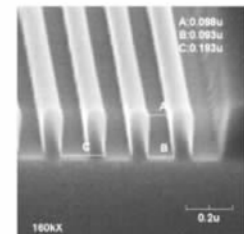


(b) 横截面

A、B、C、D: 图型特征尺寸

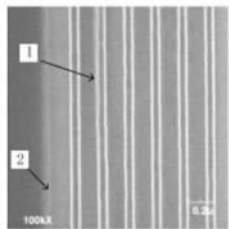
图5 翻模后的光刻胶母版 SEM图($p=0.05\text{ Pa}$)

(a) 表面形貌

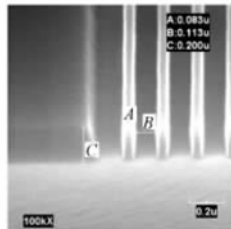


(b) 横截面

A、B、C: 图型特征尺寸

图6 翻制的 PDMS 软模具 SEM图($p=0.05\text{ Pa}$)

(a) 表面形貌



(b) 横截面

1、2: 分别为图型边缘及图型特征的磨损缺陷

图7 重复翻制 50 次软模具后的光刻胶母版图型

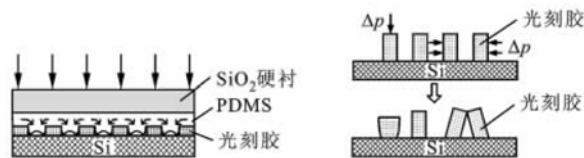
3 分析和讨论

根据实验结果可以看出,以光刻胶为母版材料翻制软模具时,浇铸充型压力、所得软模具的精度和

母版的使用寿命是决定母版材料能否实用的关键因素,因此应对翻模时的浇注过程、软模具的精度和母版的使用寿命进行分析。

3.1 浇铸过程分析

如图 8 a 所示,在充型时,如果光刻胶母版材料的强度不足以抵抗液体充型压力,则光刻胶母版图型可能出现如图 8b 所示的粘附和变粗变低等缺陷,将影响模具的精度和剥离的图型。



(a) 浇铸 PDMS 的充型过程

(b) 光刻胶母版可能产生的缺陷

图8 PDMS 浇铸过程分析示意图

根据真空辅助成型理论^[9]可知,在真空条件下,未固化软模具材料液体通过流动、渗透等作用完成软模具的充型,其充型力为真空压力、表面张力、硬衬底的重力和自身重力. 为了分析未固化软模具材料的充型过程,做 2 点假设:①未固化软模具材料在抽真空过程中近似为牛顿流体,因为抽真空过程一般持续时间较短,软模具材料在成型的初期流动性良好,固化作用小,可将其近似为牛顿流体;②将软模具材料充型的过程近似为牛顿流体在多孔介质中的流动,由于图型母版上的关键尺寸与型腔尺寸相比很小,因此类似于牛顿流体在多孔介质中的流动. 基于这 2 点假设,通常认为牛顿液体在多孔介质中的流动遵循 Darcy 定律,即

$$\theta = SA\Delta p/\eta L \quad (1)$$

式中: θ 为通过恒定面积试件的体积流动速率; A 为试件横截面面积; Δp 为压力梯度; L 为液流方向长度; η 为黏度; S 为渗透率,是与尺寸长度平方相关的常数. 对于未固化软模具材料 PDMS 的抽真空过程,母版上的图型是固定的,对于不同的母版材料,使用相同的 PDMS 进行浇铸,则 η 也相同. 因此,软模具成型质量仅与 Δp 有关.

如图 5 所示,光刻胶母版图型的测量线宽为 $0.101\text{ }\mu\text{m}$,与翻制模具前的光刻胶线宽尺寸相同,光刻胶厚度仍为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$,说明光刻胶图型在翻制一次软模具后无变粗变矮等缺陷产生. 由图 5a 可以看出,光刻胶图型线条清晰完整,无粘附缺陷产生,因此可以认为,对于厚度为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 、线宽为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、节距为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的光刻胶图型,在翻制软模具过程

中(p 为0.05 Pa),光刻胶图型的强度足以抵抗充型压力而不产生任何因光刻胶强度较低而导致的缺陷.因此,从母版材料强度方面考虑可认为,在软模具制造过程中,可以用光刻胶代替 SiO_2 等硬性材料作为母版图型材料,从而实现软模具制造工艺的简化.

3.2 软模具精度分析

在计算模具的复型精度时,通常认为 $\bar{U}$ 是所复制的图型相对于母版原始图型的复型率,因此

$$\bar{U} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N U_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{|U_{pi} - U_{ri}|}{U_{ri}}\right) \quad (2)$$

式中: U_{pi} 为PDMS软模具上的图型特征尺寸; U_{ri} 为光刻胶母版上的图型特征尺寸.软模具图型的复型精度方差为

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^n (\bar{U}_i - \bar{U})^2 / N\right)^{1/2} \quad (3)$$

式中: $\bar{U}_i$ 为单次复型精度.

从表2的结果可以看出,用电子束直写的光刻胶图型翻制的PDMS软模具的 $\bar{U}$ 达到了 $(97.24 \pm 0.6)\%$,以式(3)计算的 σ 为0.375 9%.由文献[6]可知,以 SiO_2 为母版图型材料翻制软模具的复型精度和复型精度方差分别为 $(97.3 \pm 0.1)\%$ 和0.568 6%.比较复型精度及方差数值可知,以光刻胶为母版翻制的软模具复型精度和 SiO_2 母版翻制的软模具精度基本一致且更稳定.

将光刻胶母版图型尺寸 U_r 和翻制所得软模具尺寸 U'_r ,以及 SiO_2 母版图型尺寸 U_s 和翻制的软模具图型尺寸 U'_s 进行比较,结果如图9所示.其中,光刻胶母版图型线宽最大值为0.105 μm ,最小值为0.096 μm ,所翻制的软模具图型线宽最大值为0.103 μm ,最小值为0.094 μm .测量光刻胶和软模具的图型尺寸在0.1 μm 上下浮动,浮动范围基本相同,表明翻制的软模具的图型尺寸能够反映光刻胶母版图型的尺寸特征.由 SiO_2 母版图型尺寸和所翻制的软模具图型尺寸可知,其软模具尺寸和 SiO_2 母版图型的尺寸之间的差值变化比较大、不稳定,因此软模具精度的稳定性低于以光刻胶为母版的软模具精度的稳定性.

另外,由图9所示数据还可看出,同为100 nm的设计图型尺寸,制造的光刻胶母版的图型尺寸在100 nm左右浮动,而制造的 SiO_2 母版的图型尺寸在112 nm左右浮动,其尺寸误差相对要大于光刻胶母版的尺寸误差.从制造工艺过程分析中可知,以光刻胶为材料加工母版图型时,减少了刻蚀工艺,如

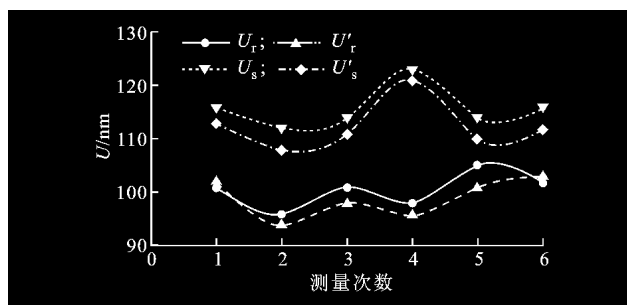


图9 母版和翻制的软模具图型尺寸的比较

图2和图3所示,避免了刻蚀工艺对精度的有害作用,因此所得母版的精度高于 SiO_2 母版的精度.

以上分析表明,采用光刻胶为母版翻制软模具时,其母版精度要高于 SiO_2 母版的精度,且翻制的图型复型精度不低于以 SiO_2 为母版材料时所翻制的软模具精度.因此,用光刻胶为母版图型材料生产软模具,可以满足生产加工对精度的要求.

3.3 使用寿命分析

由图7可以看出,在翻制软模具50次软模具后母版图型无明显缺损,线条形状基本保持不变,线条和线条之间的平行度保持较好.和图5a相比,图7a所示图型在部分边缘处有模糊感,图型轮廓有钝化模糊现象,线条的平直度下降,图型质量也有所下降,表明在翻制过程中光刻胶图型有累积的微量变形和少量的磨损产生,而线性度下降也可能是污物累积的结果.图7b的测量线宽为0.083 μm ,间距为0.1 μm ,间距保持不变,说明经过50次翻模后光刻胶图型尺寸有所下降.由测量翻制后的光刻胶图型线宽尺寸和原始光刻胶图型尺寸可知,翻制50次软模具后的光刻胶图型尺寸和翻制前的光刻胶母版图型尺寸相比有所变化,说明在翻制50次软模具后,光刻胶图型母版有不同程度的磨损.由于PDMS本身具有良好的自清洁能力,翻制后的光刻胶母版图型上无明显的污物,因此认为光刻胶母版图型还可以满足翻制软模具的要求,但光刻胶作为母版图型的真实寿命还需要进一步的实验验证.

4 结 论

在软紫外光压印光刻中,本文以光刻胶为图型母版材料进行了翻制软模具的工艺实验,并对其中的PDMS浇铸过程、光刻胶翻制软模具的图型精度和光刻胶母版使用寿命进行了分析,得出的结论如下.

(1)在真空压力为0.05 Pa时进行充型,光刻胶母版图型的强度足够抵抗充型压力,因此在生产中

用光刻胶母版图型进行翻制软模具,可简化软模具的制造工艺过程。

(2)以光刻胶为母版图型翻制软模具的复型精度,略高于以 SiO_2 为母版材料时的软模具复型精度,因此满足了工艺精度的要求。

(3)以光刻胶为母版图型材料的使用寿命可达到 50 次左右。

总之,采用光刻胶为母版图型材料制造软模具的工艺方法,在强度、精度和使用寿命上均可满足工艺要求,并且可以简化制造过程,提高生产率,降低生产成本,是一个经济可行的生产工艺。

参考文献:

- [1] CHOU S Y, KRAUSS P R, RENSTROM P J. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers [J]. *Applied Physics Letters*, 1995, 67(21): 3114-3116.
- [2] BAILEY T, CHOI B J, COLBUM M, et al. Step and flash imprint lithography: template surface treatment and defect analysis [J]. *J Vac Sci Technol B*, 2000, 18(6): 3572-3577.
- [3] COLBUM M, BAILEY T, CHOI J G, et al. Development and advantages of step-and-flash lithography[J]. *Solid State Technology*, 2001, 44(7): 67-75.
- [4] XIA Y, WHITESIDES G M. Soft lithography[J]. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37(5): 550-575.
- [5] 丁玉成,刘红忠,卢秉恒,等.下一代光刻技术——压印光刻 [J]. *机械工程学报*, 2007, 43(3): 1-7.
DING Yucheng, LIU Hongzhong, LU Bingheng, et al. Next generation lithography-imprint lithography [J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2007, 43(3): 1-7.
- [6] 秦旭光,李涤尘,李寒松,等.微压印光刻的模具制作工艺研究[J]. *电子工艺技术*, 2003, 24(5): 207-209.
QIN Xuguang, LI Dichen, LI Hansong, et al. Study on the mold fabrication process for imprint lithography [J]. *Electronics Process Technology*, 2003, 24(5): 207-209.
- [7] 李寒松,丁玉成,卢秉恒.步进闪光压印光刻模具制作工艺研究[J]. *西安交通大学学报*, 2006, 40(3): 337-340.
LI Hansong, DING Yucheng, LU Bingheng. Template fabrication process in step and flash imprint lithography[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2006, 40(3): 337-340.
- [8] ROGERS J A, NUZZO R G. Recent progress in soft lithography [J]. *Materials Today*, 2005(8): 50-56.
- [9] LI Yigui, CHEN Di, YANG Chunsheng. Sub-microns period grating couplers fabricated by silicon mold [J]. *Optics & Laser Technology*, 2001, 33: 623-626.

(编辑 管咏梅)