

# 石英基材之奈米加工技術及其在壓印上的應用

李英群<sup>1</sup>，謝志誠<sup>2</sup>，李冠霖<sup>1</sup>

1. 國立台灣大學生物產業機電工程學研究所研究生
2. 國立台灣大學生物產業機電工程學系教授，本文通訊作者

## 摘 要

石英具有壓電性、絕緣性、透光性、高硬度、熱穩定性高等特性，是一種極具發展為元件潛力之材料。在石英材料上發展微奈米機電系統技術，最大困難在於加工困難度與非導電性所導致之電荷累積效應。本研究使用導電樹脂Espacer300作為導電層，消除石英在電子束曝光時產生之電荷累積效應。在電子束微影完成後，以金屬蒸鍍、lift-off技術，配合反應性離子乾蝕刻技術，製作出具備奈米線寬圖形之石英母模，而後於母模上進行脫模層表面處理後，進行光固化型奈米壓印，完成圖形之轉移。在電子束微影方面，本研究成功地完成 100 奈米線寬之圖形；在lift-off技術方面，完成 200 奈米線寬之金屬擋罩製作；在母模及壓印方面，完成 500 奈米線寬之母模及圖形轉移。

關鍵詞：石英、母模、電子束微影、奈米壓印、光固化型奈米壓印

## NANO-MACHINING TECHNIQUE ON QUARTZ AND ITS APPLICATION TO NANOIMPRINT LITHOGRAPHY

Ying-Chun Lee<sup>1</sup>, Jyh-Cherng Shieh<sup>2</sup>, Guan-Lin Lee<sup>1</sup>

1. Graduate Student, Department of Bio-Industrial Mechatronics Engineering, National Taiwan University.
2. Professor, Department of Bio-Industrial Mechatronics Engineering, National Taiwan University, Corresponding Author.

## ABSTRACT

Quartz has the potential to be developed as a device due to its material properties including piezoelectricity, isolation, transparency, high hardness and high thermal stability. The major obstacle to MEMS and NEMS developing techniques on quartz is the machining difficulty and the charging problem resulting from isolation in the e-beam exposure process. This research utilizes the conducting polymer Espacer 300 as a conducting layer to dissipate the charging effect. After E-beam lithography, the quartz mold is fabricated by metal evaporation, lift-off, and a reactive ion etch. Afterwards, the surface of the quartz mold is treated by dodecyltrichlorosilane in

toluene. Photo-solidification NIL is accomplished using the surface-treated mold and photo cross-linked polymer mr-L 6000.3Xpe. This research has successfully defined 100nm-width resist features and 200nm-width metal mask. Features of 500nm are resolved on the mode and transferred to the polymer after imprinting.

**Keywords:** Quartz, Mold, E-beam lithography, Nanoimprint, Photo-solidification NIL

## 一、前言

石英具有壓電性、絕緣性、透光性、高硬度、高熱穩定性等特性，是一種極具發展為元件潛力之材料。惟在微加工領域，相對於矽材料，則較少有研究或應用。近年來，在微機電系統(MicroElectroMechanical Systems, MEMS)領域中以石英作為材料之應用中，最新發展且獲得普遍重視的就屬於作為奈米壓印微影技術(Nanoimprint Lithography, NIL)的母模。

Danel 等人(1991)以光阻作為蝕刻擋罩，利用帶少量  $O_2$  之  $CHF_3$  作為反應氣體對石英進行反應性離子乾蝕刻，使用之電漿產生器功率為 250W，所得到之蝕刻速率達  $900 \text{ \AA}/\text{min}$ ，蝕刻深度達  $30 \mu\text{m}$ 。

Dahm 等人(1995)利用電子束微影技術，以鉻

作為蝕刻擋罩，以  $CF_4/SF_6 + O_2$  作為反應氣體，在石英上蝕刻出寬度為  $100 \text{ nm}$ ，深度為  $600 \text{ nm}$  之溝槽，以製作相位移光罩(Phase Shifting Mask)。該研究使用兩組比例不同蝕刻氣體( $CF_4+SF_6+O_2$ )，進行反應性離子蝕刻(Reactive Ion Etching, RIE)，結果顯示：RF power 愈大，蝕刻速率愈高，且蝕刻速率隨著蝕刻時間加長而變小。

奈米壓印微影，最早在 1995 年由 Chou 等人(1995)提出，其利用具有特定圖形結構之母模，對塗佈於基材之高分子材料進行壓印，將母模之圖形結構轉到高分子材料上，再進行後續製程，由於在壓印前先對塗佈於基材之高分子材料加熱使其軟化，故被歸類為熱壓型奈米壓印製程，如圖 1 所示。

另一種被稱為光壓型奈米壓印微影技術者，係由 Wilson 團隊於 1999 年提出(Colburn et al.,

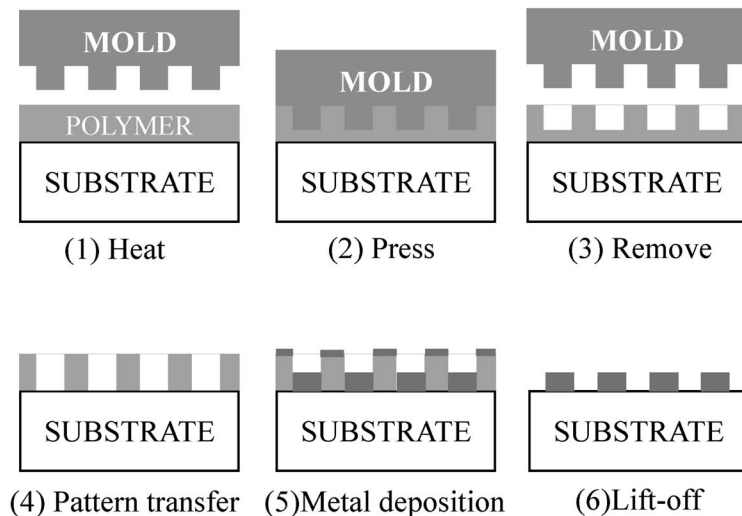


圖 1 奈米壓印微影流程 (Mingtao et al, 2000)

Fig.1 Nanoimprint lithography process

1999)，稱為「步進快閃式壓印微影(Step and Flash Imprint Lithography, SFIL)」，其與 Chou 等人(1995)之熱壓型奈米壓印微影技術之最大不同處在於：SFIL 塗佈於基材之壓印材料為低黏度，具有光聚合性之高分子材料，在母模壓入高分子材料時，照射 UV 光，使照射部分之高分子產生聚合反應而固化，脫膜之後，再利用壓印所得之圖形部分作為蝕刻擋罩，進行後續蝕刻，以達到圖形轉移之目的，如圖 2 所示。

由於 SFIL 係以 UV 光照射、固化高分子材料，省去熱壓印之加熱及降溫過程，適用於大量快速生產，且可避免加熱與冷卻過程因熱傳不均勻所造成之壓印均勻性不高之問題(Colburn et al., 2001)，增加壓印結果之解析度(Komuro et al., 2000)。另外，由於使用低黏度、具流動性之高分子材料，壓印過程中不必施加太高之壓力，可節省製程時間(Colburn et al., 1999)與避免模具及機台之耗損。

除了 Willson 團隊，日本的 Hiroshima 團隊也於 2000 年開始進行光壓型奈米壓印之研究(Komuro et al., 2000)，稱做「光固化型奈米壓印微影(Photo-

curing Imprint Lithography)，主要流程與 SFIL 相似。

由於壓印之過程中，塗佈於基材之壓印材料所形成之結構有三個面與母模接觸，一個面與基材接觸，加上石英之表面能量比起一般基底材料高很多，為避免壓印後之脫模動作，導致壓印材料脫離基底表面，因此，在壓印進行前，常以  $R_4-nSiX_n$  型式之有機氟矽烷，經過水解、吸附與縮合聚合等流程以在母模表面生成一脫模層(Release layer)，以降低母模表面能量。(Silberzan et al., 1991; Bailey, 2000)

本研究即是以石英作為材料，在石英上發展奈米加工技術，如微影、蝕刻等，進而在石英基板上定義出特定圖形，以製作出透明母模，並應用光固化型(Photo Solidification)壓印技術，將母模上之圖形壓印在塗佈有光阻之基材上。

## 二、實驗設備、材料與製程

### (一)實驗設備

本研究用於製作母模與壓印之設備包括：

1. 旋轉塗佈機(Spin Coater)：日本 Mikasa Spincoater 1H-D7。
2. 加熱板(Hot Plate)：日本 As One Digital Hot Plate HP-1L。
3. 電子束顯影系統(Electron Beam Lithography System, EBL)：ELIONIX ELS-7500EX。
4. 恆溫水浴槽：日本 Yamato-KOMATSU COOLNICS CIRCULATOR, CTE32。
5. 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)：日本 ELIONIX ERA-8800FE。
6. 反應性離子蝕刻機(Reactive Ion Etching, RIE)：日本 SAMCO RIE-10N。
7. 電子束蒸鍍機(E-beam Coater)：日本 ULVAC。
8. 熱蒸鍍機(Thermal Coater)：大永真空 DMC-500 光學鍍膜機。
9. 光固化壓印成形機(UV Curing Embossing Machine)：工業技術研究院自行組裝。
10. 超音波震洗機(Ultrasonic Cleaners)：Branson 5510。

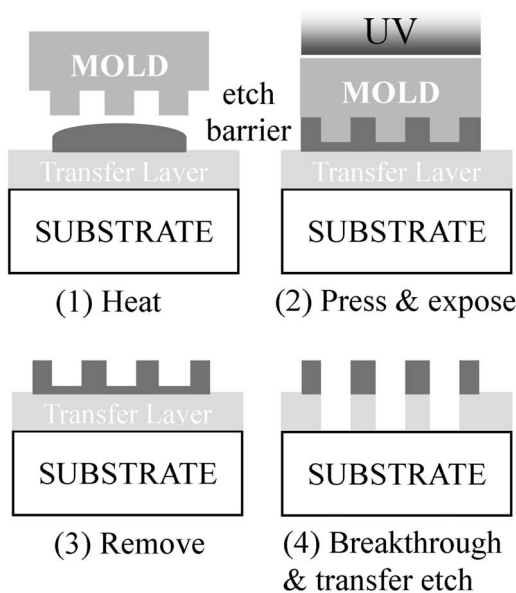


圖 2 步進快閃式壓印微影流程 (Bailey et al., 2000)  
Fig.2 Step and flash imprint lithography process

## (二) 材 料

1. 石英材料為 y-cut，單片拋光，厚度約為 350 mm，自亞德光電公司購得。
2. 電子束微影使用正型光阻，為日本公司ZEON生產之ZEP-520A，顯影液為ZEP-N50，潤絲液為ZMD-D或IPA（異丙醇），光阻去除液為ZDMAC，導電樹脂為日本昭和電氣公司生產的ESPACER300。
3. 光固化型高分子材料為德國 micro resist technology 研發生產之mr-L 6000.3XPe（Pfeiffer et al., 2003）。

## (三) 製 程

本研究之製程分成兩階段，一為石英母模之製作，二為以石英母模進行光固化型之奈米壓印，分述於後。

### 1. 石英母模之製作

由於在石英上製作奈米線寬結構時，不適合使用會產生結晶性非等向之濕蝕刻技術，因此，本研究選擇 RIE 為製作石英母模之加工技術。由於石英之蝕刻速率很低，與光阻之蝕刻選擇比極低，不適合使用光阻作為蝕刻擋罩，故選用金屬作為蝕刻擋罩。本研究參考 Hiroshima 團隊製作石英母模之方法（Komuro et al., 2000），採用 lift-off 製作 Cr 金屬擋罩之方式，進行光固化型奈米壓印母模之製作（圖3），其步驟如下述：

- (1) 以電子束微影技術在石英上定義出光阻圖形；
- (2) 進行金屬 Cr 之蒸鍍；
- (3) 將整個結構泡入光阻去除液中，完成 Cr 金屬模之圖形轉移；
- (4) 以 Cr 作為蝕刻擋罩，進行 RIE，而後去除殘留之 Cr，完成母模之製作。

### 2. 以石英母模進行光固化奈米壓印

在石英母模完成之後，即進行光固化奈米壓印。首先，在基材先塗佈一層光固化型光阻，而後將母模壓於其上，之後施加壓力使兩者密和，並從透明母模上方照射紫外光源以固化光阻（圖4）。但受限於機台，本研究之光固化壓印，係將透明母模置於下蓋玻璃版上，有結構之面向上，再將塗佈有光阻

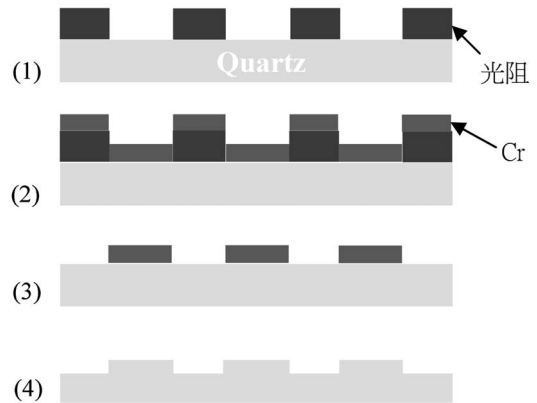


圖 3 石英母模之製程

Fig3. Process of quartz mold fabrication

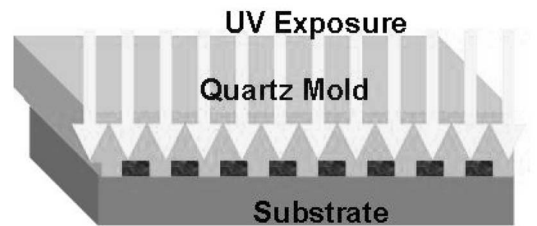


圖 4 光固化型壓印示意圖

Fig.4 Photo-curing imprint lithography

之基材正面朝下，覆蓋在母模上，經過加壓使其密合後，再由下方照射紫外光源，完成光固化奈米壓印流程。

## 三、結果與討論

### (一) 電子束微影

為了建立電子束直寫儀對石英材料曝光之實驗操作參數，本研究先以該機台對矽材料曝光常用之電流 100pA 為基準，設計線寬 1000nm，週期 2000nm 之圖形，結果顯示：曝光電流 100pA 下，曝光時間 0.8 $\mu$ s 或 0.9 $\mu$ s，可以得到成功之微影圖形。為了節省時間，本研究將曝光電流提高到 300pA，發現曝光時間可以縮短到 0.3 $\mu$ s，但也發現：當圖形週期小於 500nm 時，會因背向散射(back scattering)效

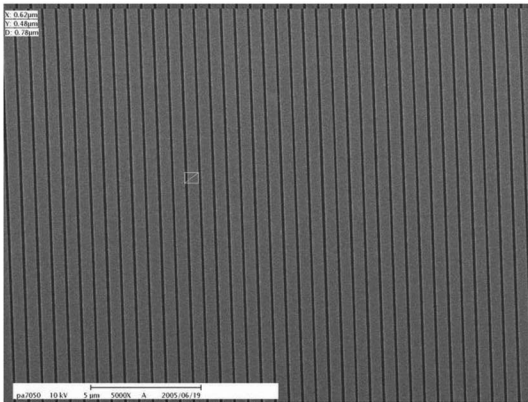


圖 5 微影結果 (線寬 100 nm, 週期 600 nm)

Fig.5 Resist feature of 100nm width and 600nm period.

應導致圖形受到干擾而出現不完整。以線寬 200nm 與 100nm 為例，週期都必須至少達 600nm，才不會受到背向散射效應之影響。圖 5 為在石英基板上製作出之線寬 100 nm，週期 600 nm 的光阻圖形。

### (二)金屬擋罩之製作

一般而言，若於金屬薄膜沈積後還要進行 lift-off 製程，常會選擇以電子束蒸鍍法作為金屬薄膜之沈積方法，以免熱蒸鍍高溫導致光阻硬化，影響後續光阻之去除，然因本研究採用之光阻為電子束微影光阻 ZEP-520A，軟烤溫度高達 120°C，經過測試發現，該光阻並不會因為熱蒸鍍之溫度而硬化。基於節省製程時間及成本，選用熱蒸鍍法來做金屬沈積。

首先，將高純度之 Cr 金屬顆粒放置在鎢舟上，利用高溫將其融化並轉為氣相，以每秒 0.1~0.2 Å 之鍍膜速率，在具有微影圖形之石英基板上沈積約 400 Å 之 Cr 金屬薄膜；當金屬薄膜沈積完成之後，將晶片泡入光阻 ZEP-520A 專用去除液 ZDMAC 中，並置入超音波振洗機中約五分鐘，即可將光阻區域完全去除，完成 lift-off 製程，如圖 6 為 lift-off 完成後，以 SEM 觀測之結果。結果顯示：本研究在以光阻圖形進行金屬沈積及 lift-off 製程之後，已成功製作出線寬 200 nm，週期 600 nm 之金屬蝕刻擋罩。

### (三)反應性離子蝕刻

在金屬擋罩製作完成之後，使用反應性離子蝕刻機進行乾蝕刻。本研究為進一步探討不同氣體成分與流率對於蝕刻之影響，比較三組參數：SF<sub>6</sub> (50sccm) + O<sub>2</sub> (2sccm)、150W、7.8pa；CHF<sub>3</sub> (19sccm) + O<sub>2</sub> (1sccm)、30W、7.8pa 之蝕刻結果。圖 7 為利用第一組參數蝕刻 30 分鐘後，將試片靜置於 Cr 專用蝕刻液 Cr7 中，除去殘留之 Cr，再

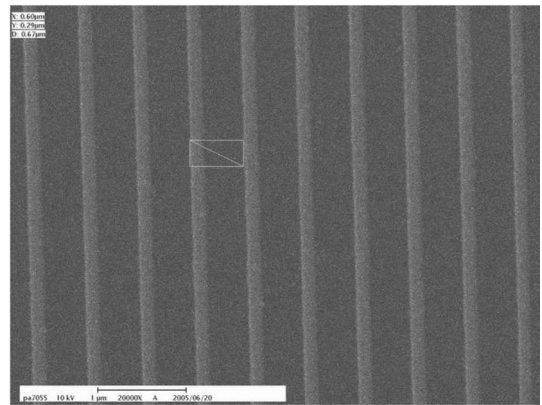


圖 6 金屬擋罩 lift-off 後的結果 (線寬 200nm, 週期 600nm)

Fig.6 Metal mask feature of 200nm width and 600nm period after lift-off

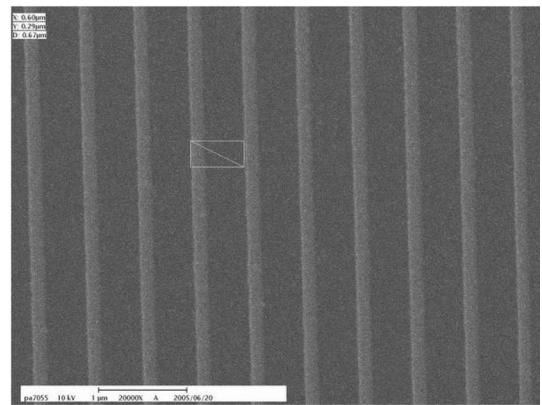


圖 7 石英母模 RIE 30 分鐘後之結果 (利用 SF<sub>6</sub> (50sccm)+O<sub>2</sub> (2sccm)、150W、7.8pa)

Fig.7 Features on quartz mold after 30min. with SF<sub>6</sub> (50sccm) + O<sub>2</sub> (2sccm)、150W、7.8pa

以 SEM 拍攝石英表面所得之照片，照片顯示：蝕刻後之石英表面十分平滑，但未蝕刻之部分表面出現粗糙坑洞，推測應是尚未完全移除之Cr。圖8為利用第二組參數蝕刻10分鐘後，將試片浸入Cr7中，並放置於超音波震洗機內，以加速Cr之去除，由SEM圖得知，深度約為300nm，蝕刻速率約為300Å/min。圖9為以第三組參數蝕刻21分鐘後之結果，SEM圖得知，深度約為720

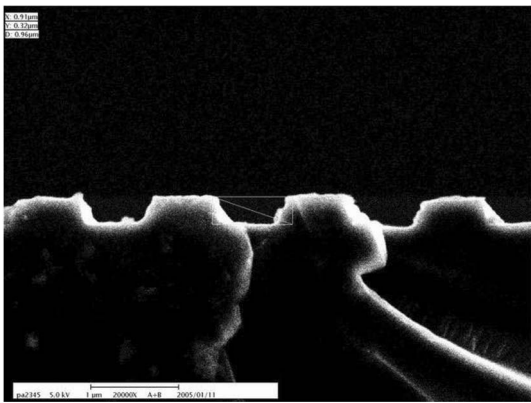


圖8 石英母模 RIE 10分鐘後之結果 (利用  $\text{CHF}_3$  (19sccm) +  $\text{O}_2$  (1sccm)、30W、7.8pa)

Fig.8 Features on quartz mold after 10min. with  $\text{CHF}_3$  (19sccm) +  $\text{O}_2$  (1sccm)、30W、7.8pa

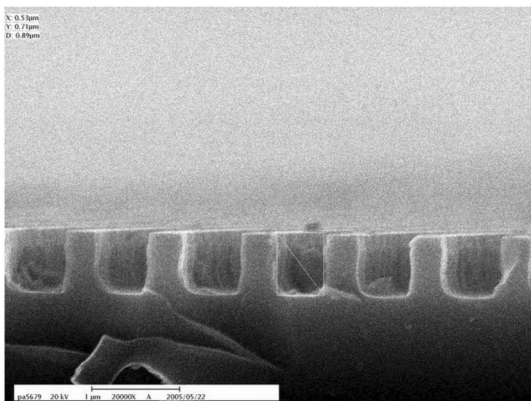


圖9 石英母模 RIE 後結果 (線寬 500nm，週期 1000nm，利用  $\text{CF}_4$  (50sccm)、70W、7.8pa)

Fig.9 Features of 500nm width and 1000nm period on quartz mold with  $\text{CF}_4$  (50sccm)、70W、7.8pa

nm，蝕刻速率約為340Å/min。比較之下，以 $\text{CF}_4$ 作為蝕刻氣體可以得到較高之非等向性蝕刻結構，並可成功地在石英基板上製作出線寬達500nm，深度達700nm以上，深寬比大於一之結構。

#### 光固化奈米壓印

壓印前，將蝕刻完成之母模浸泡在piranha溶液中15分鐘，以去除表面雜質，然後將其浸泡於dodecyltrichlorosilane與甲苯(1:100)之混合溶液中，在氮氣環境下浸泡一小時，以甲苯對母模表面做清洗。另外，將光固型高分子材料mr-L6000.3XPe滴在基材晶片上，以spin coater將光阻均勻平坦地塗佈在晶片上。最後，利用壓印成形機之上下蓋將母模與基材壓合，於100°C下，以3kgw/cm<sup>2</sup>之壓力持續壓印20分鐘，爾後以紫外光源連續照射五分鐘，使光阻成形。

本研究使用線寬1000nm(週期2000nm)及線寬500nm(週期1000nm)之母模，進行光固型奈米壓印。圖10為使用線寬500nm、週期1000nm之壓印母模在壓印完成後，使用SEM觀察基材上得到之壓印圖形。結果顯示：線寬1000nm(週期2000nm)及線寬500nm(週期1000nm)之壓印母模已可順利在基材上翻印圖形。

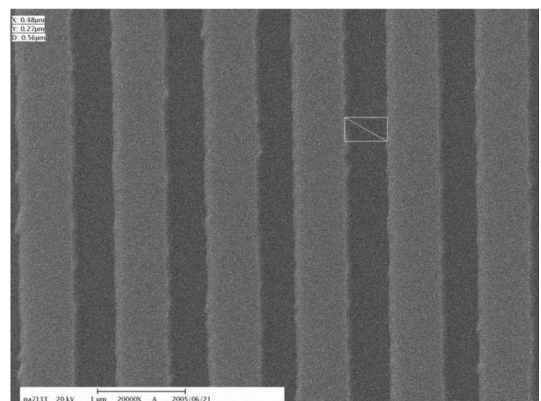


圖10 壓印後結果 (線寬 500nm，週期 1000nm)

Fig.10 Features of 500nm width and 1000nm period transferred to the polymer after imprinting

## 四、結 論

本研究利用電子束微影技術，已成功在石英基板上製作出線寬 100 nm，週期 600 nm 的光阻圖形。以光阻圖形進行金屬沈積及 lift-off 製程之後，已成功製作出線寬 200 nm，週期 600 nm 之金屬蝕刻擋罩。再以 Cr 為蝕刻擋罩進行反應性離子乾蝕刻，已成功在石英基板上製作出線寬達 500 nm，深度達 700 nm 以上，深寬比大於一之結構。

以上述結構作為母模進行光固化型奈米壓印，已成功壓印出線寬 1000 nm（週期 2000 nm）及線寬 500 nm（週期 1000 nm）的圖形，雖相較於美、日等團隊所發表之成果仍有努力之空間，但本研究成果所獲得之石英材料奈米加工技術與奈米壓印技術，將可應用於多種元件之製程，例如奈米線寬之指叉電極（IDT）等。

## 五、誌 謝

本研究之前期得力於台大生機系張建六教授所奠立之基礎，及國科會計畫編號 NSC93-2218-E002-015 93C1352 之經費支援才得以展開，研究後期再蒙台大機械系施文彬老師之協助，才得以完成，謹此致謝。

## 六、參考文獻

- Bailey, T., B. J. Choi, M. Colburn, M. Meissl, S. Shaya, J. G. Ekerdt, S. V. Sreenivasan, and C. G. Willson. 2000. Step and flash imprint lithography: Temple surface treatment and defect analysis. *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 (6) : 3572-3577.
- Chou, S. Y., P. R. Krauss, and P. J. Renstrom. 1995. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers. *Appl. Phys. Lett.* 67 (21) : 3114-3116.
- Colburn, M., S. Johnson, M. Stewart, S. Damle, T. Bailey, B. Choi, M. Wedlake, T. Michaelson, S. V. Sreenivasan, J. Ekerdt, and C. G. Willson. 1999. Step and flash imprint lithography: a new approach to high-resolution patterning. *Proceedings of SPIE* 3676:379-391.
- Colburn, M., T. Bailey, B. J. Choi, J. G. Ekerdt, S. V. Sreenivasan, and C. G. Willson. 2001. Development and advantages of step and flash imprint lithography. *Solid State Technology* 46: 67-76.
- Dahm, G., I. W. Rangelow, P. Hudek, H. W. Koops. 1995. Quartz etching for phase shifting masks. *Microelectronic Engineering* 27:263-266.
- Danel, J. S. and G. Delapierre. 1991. Quartz: a material for microwaves. *J. Micromech. Microeng.* 1:187-198.
- Komuro, M., J. Taniguchi, S. Inoue, N. Kimura, Y. Tokano, H. Hiroshima, and S. Matsui. 2000. Imprint Characteristic by Photo-Induced Solidification of Liquid Polymer. *Jpn. J. Appl. Phys.* 39:7075-7079.
- Mingtao, L. J. Wang, L. Zhuang and S. Y. Chou. 2000. Fabrication of circular optical structures with a 20 nm minimum feature size using nanoimprint lithography. *Applied Physics Letters* 76(6) : 673-675.
- Pfeiffer, K., F. Reuther, M. Fink, G. Gruetzner, P. Carlberg, I. Maximov, L. Montelius, J. Seekamp, S. Zankovych, C.M. Sotomayor-Torres, H. Schulz, and H.C. Scheer. 2003. A comparison of thermally and photochemically cross-linked polymers for nanoimprinting. *Microelectronic Engineering* 67-68:266-273.
- Silberzan, P., L. Legar, D. Ausserre, and J. J. Benattar. 1991. Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers. *Langmuir* 7: 1647-1651.

收稿日期：2006 年 3 月 31 日

修改日期：2006 年 4 月 12 日

接受日期：2006 年 4 月 17 日

