

光固化型奈米壓印微影之石英母模 製備及表面處理

李冠霖¹，李英群¹，謝志誠²

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

本研究採用光固化型奈米壓印微影技術，以石英作為母模材料、矽作為壓印基材，先後在石英表面沉積與塗佈厚度 100nm 之鉻薄膜與 380nm 之正光阻 ZEP-520A，而後利用電子束微影技術在光阻上定義圖形，經曝光、顯影後，分別以 ZEP-520A 與鉻薄膜作為擋罩，利用高密度電漿反應性離子蝕刻系統對鉻、石英進行蝕刻，完成母模之製備；然後利用脫模劑 tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl trichlorosilane 對石英母模進行表面處理，以在石英母模表面形成脫膜層，降低石英母模之表面能量；最後利用光固化型壓印機，將表面處理後之母模壓印到塗佈有高分子材料 mr-L 6000.3 XPe 之基材上，以轉印石英母模之圖形。

本研究成功地在石英上完成線寬為 80nm~120nm 之圖形，並成功地將母模上之圖形移轉到塗佈有 mr-L 6000.3 XPe 之基材上。

關鍵詞：光固化型奈米壓印微影、石英、脫膜層、電子束微影、反應性離子蝕刻

FABRICATION AND SURFACE TREATMENT OF QUARTZ TEMPLATE FOR PHOTO-CURING NANOIMPRINT LITHOGRAPHY

Guan-Lin Lee¹, Ying-Chun Lee¹, Jyh-Cherng Shieh²

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

In this research, quartz is selected as the template material because of its transparency and high hardness. First, a 100nm thick Cr as a conducting layer is deposited on quartz template by thermal evaporation. Then, a 380nm thick positive photo-resist ZEP-520A is spin coated on Cr layer.

After E-beam lithography, the quartz template is fabricated by high density

plasma reactive ion etch. Afterwards, the surface of the quartz template is treated by tridecafluoro-1,1,2,2,tetrahydrooctyl trichlorosilane to form a self-assembling release layer.

Finally, photo-curing nanoimprint lithography(NIL) is accomplished by pressing the surface-treated template to Si-substrate coated with polymer mr-L 6000.3Xpe.

This research has successfully defined 60~100nm width resist features. Features of 80~120nm are resolved on the template and transferred to the polymer after imprinting.

Keyword: Photo-curing nanoimprint lithography technology, Quartz template, Release layer, Electron-beam lithography, Reactive ion etch

一、前 言

奈米壓印微影技術(nanoimprint lithography, NIL)是一種利用電子束微影技術(electron beam lithography)在母模(Template)上製作出奈米尺度圖形,然後將母模壓在塗佈有高分子材料(polymer)之壓印基材(簡稱:基材,substrate)上,以達到圖形轉移目的之微奈米機電製程技術,具有可量產和低成本等優點。

奈米壓印微影技術依塗佈於基材表面之高分子材料塑形方式可分成:熱壓型(hot embossing NIL)和光固化型(photo-curing NIL);前者以 Chou 團隊為主(Chou et al., 1995),後者則以 Wilson 團隊及 Hiroshima 團隊為主(Colburn et al., 1999; Komuro et al., 2000)。

熱壓型奈米壓印微影技術係利用電子束微影技術和反應性離子蝕刻法(reactive ion etch, RIE)製作母模,而後將具低黏著性與低熱膨脹性之聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)塗佈於基材表面,並於壓印前加熱至 PMMA 之玻璃移轉溫度(glass transition temperature)以上,使 PMMA 產生熱塑性,再行壓印使母模之圖形結構轉印到 PMMA (Mingtao et al., 2000)。

光固化型奈米壓印微影技術係先將高分子材料塗佈於基材表面,形成一層轉移層(transfer layer),滴上具有光固化性質之低黏度液體(liquid etch barrier) (Bailey et al., 2000),或直接將低黏度、具光固性之高分子材料塗佈於基材表面(Komuro et al., 2000),再將母模下壓至基材表面,照射紫外光(ultraviolet light),使光固化材料產生聚合反

應而固化,脫膜之後,再利用壓印所得之圖形作為蝕刻擋罩,進行後續蝕刻,以達到圖形轉移之目的(Bailey et al., 2000; Komuro et al., 2000)。由於光固化型奈米壓印微影過程無需大量加熱,除可縮短製程時間外,也可避免因溫度升降所導致之圖形不均勻問題(Colburn et al., 2001),增加圖形轉印之精確度(Komuro et al., 2000)。

石英(quartz)具有透光性與高硬度等特性,常被用作為光固化型奈米壓印微影技術之母模材料,然因石英為熱與電之不良導體,使得發展石英母模除了必須克服蝕刻難度外,也必須克服軟烤過程因熱傳遞不均勻所造成之光阻塗佈不均質與微影製程因電荷累積所造成之電子束偏移等問題。石英蝕刻問題常以反應性離子蝕刻法克服(Dahm et al., 1995),軟烤問題可由改用對溫度敏感度較低之正光阻 ZEP-520A 來解決(Resnick et al., 2002a),而電荷累積問題則可藉由在石英表面沉積導電層來改善(Resnick et al., 2002a; Johnson et al., 2003; Resnick et al., 2003)。

透過在石英表面沉積或塗佈導電薄膜,以消除電荷累積現象之石英母模製程,可依使用材料與程序不同分為(Resnick et al., 2002b; Johnson et al., 2003; Resnick et al., 2003):

1. Resist/Cr/Quartz: 先後在石英表面沉積鉻(Cr)薄膜與塗佈光阻,再以電子束微影技術在光阻上定義圖形,經曝光、顯影後,先後以光阻與鉻作為擋罩,對鉻與石英進行乾蝕刻,最後去除殘留之鉻層。
2. Resist/SiO₂/TCO/Quartz: 依序在石英表面鍍透明導電薄膜(transparent conductive oxide thin

film, TCO)、沉積 SiO₂ 層與塗佈光阻, 再以電子束微影技術在光阻上定義圖形, 經曝光、顯影後, 以光阻作為擋罩, TCO 層作為終止層, 對 SiO₂ 進行乾蝕刻, 最後除去光阻。

3. HSQ/TCO/Quartz: 先後在石英表面鍍透明導電薄膜 TCO 與塗佈具光阻特性且透明之液態玻璃 HSQ (hydrogen silsesquioxane), 再以電子束微影技術在 HSQ 上定義圖形即可, 無須後續之蝕刻。

後兩者之圖形結構係在導電薄膜 TCO 上方之材料 (SiO₂ 或 HSQ) 發展, 迴避直接在石英蝕刻加工之困難, 降低製程之難度, 不同於 Resist/Cr/Quartz 製程之直接對石英進行蝕刻。由於這些透明材料 (TCO 與 HSQ) 之堅硬度偏低, 無法承受重覆之壓印過程, 限制了壓印技術可以重覆使用之特性, 故本研究採用 Resist/Cr/Quartz 製程。

由於石英之表面能量比起一般材料高出許多, 為避免高分子材料在脫模時, 因石英母模強大之附著力而被牽引脫離基材表面, 常以 R_{4-n}SiX_n 型式之有機氯矽烷 (organochlorosilane) 作為母模表面處理之脫模劑 (release agent), 在經過水解 (hydrolysis)、吸附 (adsorption) 與縮合聚合 (polymerization condensation) 等步驟後, 於母模表面生成脫模層 (release layer), 藉由上方之氟烷基 (-CF₃), 降低母模之表面能量, 並以下方之 O-Si-O 鍵結與石英母模緊密連結在一起, 確保脫模層在重覆壓印數次之後仍不會脫落, 滿足耐久性 (durability) 之要求。 (Bailey et al., 2000; Hare et al., 1954; Silberzan et al., 1991; Tripp and Hair, 1995; Nishino et al., 1999; Beck et al., 2002; Resnick et al., 2002b)

至於塗佈在基材表面之高分子材料部分, Pfeiffer 等人 (2003) 建議採用德國 Micro Resist Technology 公司所生產之光阻 mr-I9000 及 mr-L6000。其研究結果顯示, 相對於熱壓型奈米壓印常用之 PMMA, 此兩種材料具有較低之玻璃轉移溫度, 所需製程溫度較低、製程時間較短, 且因對電漿蝕刻具有較高之選擇性, 有利於後續之製程。

從母模之耐久性與熱電導性等因素考量,

本研究分別以石英與矽 (Si) 作為母模之材料, 並選用 Resist/Cr/Quartz 製程來製備母模, 先後於石英表面沉積與塗佈鉻薄膜與正光阻 ZEP-520A。而後, 以電子束微影技術為基礎, 於特定之環境溫度、濕度、顯影溫度與時間下, 探討電流強度、電子束掃描方式與曝光時間對於微影結果之影響, 然後於合適之電流強度、電子束掃描方式與曝光時間下, 在光阻上定義圖形, 經曝光、顯影後, 再先後以 ZEP-520A 與鉻薄膜作為擋罩, 利用高密度電漿反應性離子蝕刻系統 (high density plasma reactive ion etch, HDP-RIE) 於選定之蝕刻參數下對鉻與石英進行蝕刻, 完成母模之製備。接著以不同脫模劑與方法對石英母模進行表面處理, 找出有利於降低石英母模表面能量之脫模劑與表面處理方法。最後, 採用光固化型壓印機 (UV curing embossing machine), 將表面處理後之母模壓印到塗佈有高分子材料 mr-L 6000.3 XPe 之基材上, 以轉印石英母模之圖形。

二、設備、材料與方法

(一) 設備

1. 熱蒸鍍機 (thermal coater): 大永真空公司之 DMC-500 光學鍍膜機, 用以沉積鉻薄膜。
2. 旋轉塗佈機 (spin coater): 日本 Mikasa 公司之 spin coater 1H-D7, 用以塗佈光阻與高分子材料。
3. 加熱板 (hot plate): 日本 As One 公司之 digital hot plate HP-1L, 用以烘烤清洗後之試片。
4. 電子束微影系統: 日本 Elionix 公司之 ELS-7500EX, 搭配 ELS-7500EX 電子束直寫儀 (electron beam writer), 用以在光阻上定義圖形。
5. 恆溫水浴槽 (water bath): 日本 Yamato-Komatsu 公司之 CTE32 Coolnics Circulator, 用以提供恆溫之顯影過程。
6. 掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM): 日本 Elionix 公司之 ERA-8800FE, 用

以觀測試片表面結構與量測薄膜厚度。

7. 表面輪廓儀(surface profiler)：美國 Tencor 公司之 Alpha-Step 500，用以量測試片之表面輪廓，觀察輪廓之深度或高度。
8. 原子力顯微鏡(atomic force microscopy, AFM)：美國 Veeco 公司之 CP-II AFM system，用以量測奈米等級之表面輪廓。
9. 高密度電漿反應性離子蝕刻系統：慶康科技公司，用以乾蝕刻鉻及石英。
10. 測角儀(goniometer)：美國 AST 公司之 VCA optima，用以量測液體滴附固體表面之接觸角。FONMT
11. 光固化型壓印機：財團法人工業技術研究院材料所自製，用以將母模壓印於基材。

(二)材料

1. 母模：亞德光電公司生產之 y-cut 石英片，尺寸為 $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 350\mu\text{m}$ 。
2. 光阻：日本 ZEON 公司生產之電子束微影專用正型光阻 ZEP-520A，搭配之顯影液為 ZEP-N50，潤絲液為異丙醇(iso-propanol)。
3. 脫模劑：美國 Gelest 公司之 dodecyltrichlorosilane (簡稱 OTS)，化學式： $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{SiCl}_3$ ，與 tridecafluoro-1,1,2,2, tetrahydrooctyl trichlorosilane (簡稱 FOTS)，化學式： $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 。
4. 壓印基材：晶格方向 $\langle 1000 \rangle$ 之矽，尺寸為 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 。
5. 高分子材料：德國 Micro Resist Technology 公司之 mr-L 6000.3 XPe (Pfeiffer et al., 2003)。
6. 鉻棒：100%，昇美達國際開發股份有限公司。
7. 鉻清除液：美國 Cyantek 公司之 Cr-7T。
8. 硫酸(sulfuric Acid, H_2SO_4)：96%，聯仕電子化學股份有限公司。
9. 雙氧水(hydrogen peroxide, H_2O_2)：30%，聯仕化學股份有限公司。
10. 甲苯(toluene)：100%，美國 Mallionckrodt 公司。
11. 異丙醇：100%，聯仕電子化學股份有限公司。
12. 甘油(glycerol)：99%，日本 Nihon Shiyaku Reagent 公司。

13. 二碘甲烷(methylene iodide)：99%+，美國 ACROS 公司。

(三)石英母模之製程

石英母模之製程如圖 1 所示，包括：

1. 清洗與烘乾：以硫酸和雙氧水 3：1 比例混合之清洗液(稱為食人魚蝕液 - Piranha etch)，洗去附著於石英試片之微粒子、有機殘餘物及金屬殘留物等，再以氮氣槍將液體吹乾，然後放置於加熱板上數分鐘，烘乾殘留之水份或溶液。
2. 鉻薄膜之沉積：將石英試片置於熱蒸鍍機蒸鍍腔內之旋轉盤上，再將鉻棒兩端鎖在電極上，然後關閉腔門，降壓至 5×10^{-5} Torr，才打開電源開關，並調節電流大小以調整蒸鍍速率至 $0.1\text{\AA}/\text{sec}$ ，打開鉻棒上方之擋罩，即可開

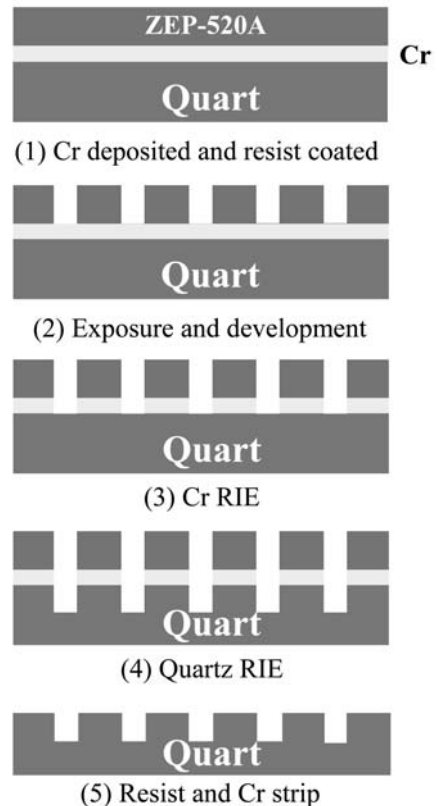


圖 1 石英母模之製程

Fig.1 Process of template fabrication

始進行鉻薄膜之沉積，並於沉積過程中，同步觀測膜厚儀；當鉻薄膜達到所需厚度，即緩慢將電流調節至關閉位置，俟壓力回升至常壓、溫度降至常溫後，再取出石英試片。

3. 光阻之塗佈與軟烤：將石英試片放置於旋轉塗佈機之旋轉盤上，以滴管吸取正光阻 ZEP-520A，滴在石英試片上約八成之區域，將轉盤以 500rpm 之起步速度旋轉 5 秒鐘，除去多餘之光阻，接著在 5 秒鐘內，將旋轉速度提升至 5000rpm，並持續 90 秒即可完成光阻之塗佈；然後於 180°C 下烘烤 2 分鐘，去除光阻內多餘之水分及溶劑。
4. 電子束微影：使用最大加速電壓為 50kV 之 ELS-7500EX 電子束微影系統，於環境溫度 22°C、濕度 56%、微影場域大小 5 μm ×75 μm 、顯影溫度 23°C、顯影時間 3 分鐘下，先後以 300pA 與 100pA 之電流，搭配不同之電子束刻劃方式與曝光時間，比較微影之效果，選定較佳之電流強度、電子束刻劃方式與曝光時間。
5. 鉻之蝕刻：以光阻作為擋罩，利用高密度電漿反應性離子蝕刻系統以下列參數進行鉻蝕刻：
 - Pressure : 10mTorr
 - Cl₂ flow : 50 sccm
 - O₂ flow : 30 sccm
 - ICP Power : 300W
 - Bias Power : 100W
 - He cooling : 20Torr
6. 石英之蝕刻：以鉻作為擋罩，利用高密度電漿反應性離子蝕刻系統以下列參數進行石英蝕刻，再以鉻清除液去除鉻薄膜與殘餘之光阻：
 - Pressure : 10mTorr
 - CHF₃ flow : 40 sccm
 - Ar flow : 40 sccm
 - ICP Power : 750W
 - Bias Power : 120W
 - He cooling : 20Torr

母模之表面處理與表面能量分析

蝕刻後之石英母模先以食人魚蝕液清洗，再以氮氣槍吹乾，置於加熱板上，於 150°C 下烘烤數分鐘後，在氮氣環境下，將石英母模分別於室

溫與 150°C 高溫下，以液相之 OTS 與甲苯(1:100) 混合液、液相之 FOTS 與甲苯(1:100)混合液、氣相之 FOTS 處理 5、10、15、20、30、60、90 及 120 分鐘後，取出石英母模，再以甲苯沖洗未反應之脫模劑溶液，然後將石英母模置於 150°C 之加熱板上，退火 30 分鐘，即可據以量測分析表面能量。

依據 van Oss 等人之 Lifshitz-van der Waals acid base theory (Kwok, 1999; van Oss, 2002)，固體與液體間之表面張力(surface tension) $\gamma_{s\ell}$ 為固體之表面張力 γ_s 、Lifshitz-van der Waals γ_s^{LW} 、表面酸鹼強度 (γ_s^+ 、 γ_s^-) 與液體之表面張力 γ_ℓ 、Lifshitz-van der Waals γ_ℓ^{LW} 、表面酸鹼強度 (γ_ℓ^+ 、 γ_ℓ^-) 之函數，其關係如下：

$$\gamma_{s\ell} = \gamma_s + \gamma_\ell - 2\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_\ell^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_s^+\gamma_\ell^-} - 2\sqrt{\gamma_s^-\gamma_\ell^+} \quad (1)$$

液固體間之接觸角 θ_Y (圖 2) 與固體表面張力 γ_s 、液體表面張力 γ_ℓ 、固液體間表面張力 $\gamma_{s\ell}$ 之關係如下：

$$\gamma_\ell \cos\theta_Y = \gamma_s - \gamma_{s\ell} \quad (2)$$

將式(2)代入，式(1)可以寫成：

$$\gamma_\ell (1 + \cos\theta_Y) = 2\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_\ell^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_s^+\gamma_\ell^-} + 2\sqrt{\gamma_s^-\gamma_\ell^+} \quad (3)$$

將已知表面張力 γ_ℓ 、Lifshitz-van der Waals γ_ℓ^{LW} 與表面酸鹼強度 (γ_ℓ^+ 、 γ_ℓ^-) 之三種不同液體，分別滴附在石英母模表面，利用測角儀量測液滴與母模表面之接觸角 θ_Y ，代入式(3)，獲得代表三種不同液體之三個方程式，然後聯立解出 γ_s^{LW} 、 γ_s^+ 、 γ_s^- ，再將解出之 γ_s^{LW} 、 γ_s^+ 、 γ_s^- 代入下式，即可求得石英母模之表面能張力，即單位面積之表面能量 γ_s ：

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + 2\sqrt{\gamma_s^+\gamma_s^-} \quad (4)$$

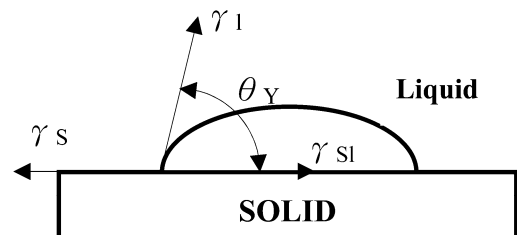


圖 2 固液間之接觸角

Fig.2 Contact angle between solid and liquid

(四) 高分子材料之塗佈

將矽基材放置於旋轉塗佈機之旋轉盤上，以滴管吸取 mr-L 6000.3 XPe，滴在基材上約八成之區域，將轉盤以 500 rpm 之起步速度旋轉 5 秒鐘，除去多餘之材料，接著在 1 秒鐘內，將旋轉速度提升至 3000 rpm，並持續 20 秒，即可完成高分子材料之塗佈。

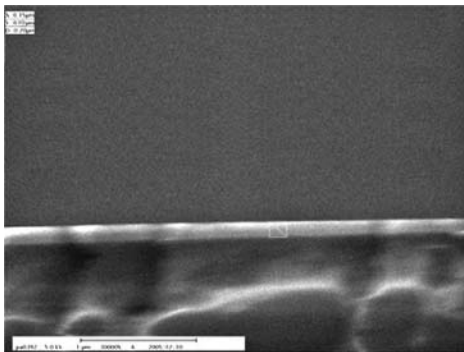
(六) 壓印

本研究利用財團法人工業技術研究院材料所組裝之光固化型壓印機進行壓印製程，首先將表面處理後之石英母模與完成 mr-L 6000.3 XPe 塗佈之矽基材置於壓印機台上，然後於 55°C 下，以 3 kgw/cm² 之壓力持續壓印 20 分鐘，再以 365 nm 波長之紫外線照射 7 分鐘，使 mr-L 6000.3 XPe 固化，即可完成壓印。

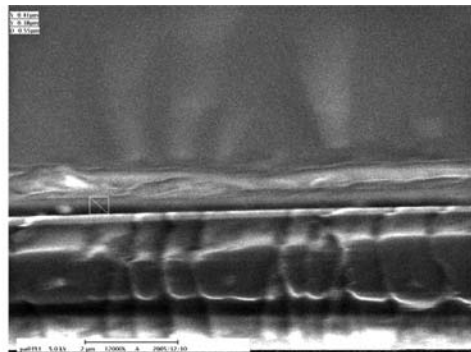
三、結果與討論

(一) 鉻薄膜之沉積與光阻之塗佈

先利用熱蒸鍍機於石英試片表面沉積厚度約 100nm 之鉻薄膜，再利用旋轉塗佈機將正光阻 ZEP-520A 塗佈於鉻薄膜之上，厚度約 380nm，如圖 3 所示。圖 3a 中上層為鉻薄膜，下層為石英。圖 3b 中最上層為光阻，中間層為鉻薄膜，最下層為石英。



(a)



(b)

圖 3 (a) 鉻薄膜沉積結果；(b) 鉻薄膜沉積與光阻塗佈結果
Fig.3 (a)Cr deposited; (b) Cr deposited and resist coated

(二) 微影

先以 300pA 之電流，搭配 0.1~0.6μs 不等之曝光時間，採往復刻劃方式，嘗試於 75μm×75μm 之微影場域製作出線寬為 100nm，週期為 600nm 之圖形。曝光後之結果如圖 4 所示。結果顯示，在高電流與往復刻劃方式下，導致微影場域過度曝光，且曝光面積隨曝光時間之增加而增加，甚至有超越預定場域大小之情形。顯示在微影步驟

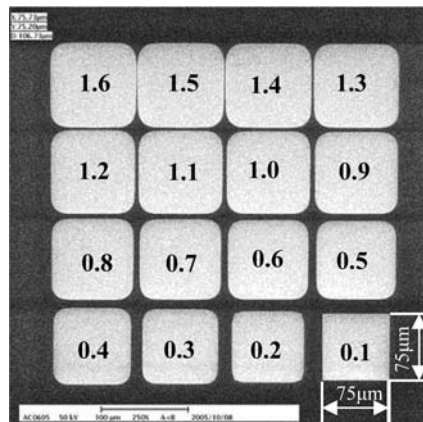


圖 4 電流 300pA、電子束往復刻劃、曝光時間 0.1~1.6μs 之微影結果（每一個方塊代表一個 75μm×75μm 之微影場域，方塊內之數字代表該微影場域之曝光時間）

Fig.4 Resist feature using to-and-fro electron beam lithography (current: 300pA, exposure time: 0.1~1.6μs)

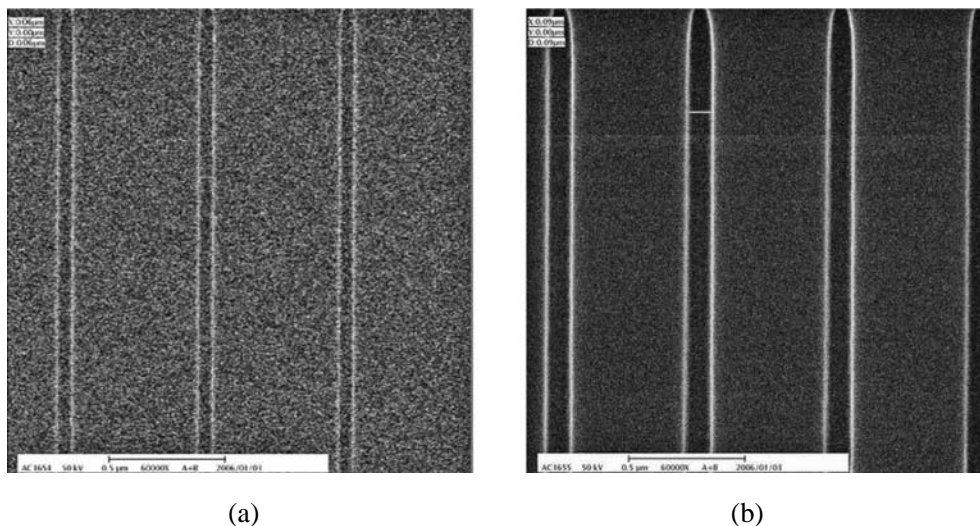


圖 5 電流 100pA、曝光時間 0.7 μ s、電子束單向刻劃下之微影結果：(a) TV 模式觀測；(b) slow 模式觀測

Fig.5 SEM micrograph of resist feature using one-way electron beam lithography (current: 100pA, exposure time: 0.7 μ s): (a) TV mode, (b)slow mode

中所採用之電流不宜過高，刻劃方式也不宜採用往復式。接著將電流下調為 100pA，並將電子束之刻劃方式改為單向式，透過試誤過程(trial and error)，找出不同曝光時間下，可刻劃之圖形線寬。結果發現，在電流 100pA 下，搭配 0.7、1.2、1.7、2.2 μ s 之曝光時間，可刻劃出線寬為 60、70、80、90nm，週期為 600nm 之圖形。

圖 5 (a)、(b)分別為以 TV 與 slow 模式觀測曝光時間為 0.7 μ s 之微影結果。由 SEM 圖顯示，在顯影液無法徹底清除下，以掃描式電子顯微鏡觀測微影後之圖形時，因被觀測之區域形同再次曝光，導致線寬擴大，其中又以使用電子能量較高之 slow 模式特別顯著。因此，在微影後欲以掃描式電子顯微鏡觀測顯影後之圖形，宜先確認是否已將顯影液徹底清除，並採用能量較低之 TV 模式（影像清晰度低於 slow 模式）。本研究為避免因 SEM 之觀測影響微影後之結果，並未於微影後立即以 SEM 觀測微影之結果，以避免因觀測步驟衍生線寬擴大之問題。

(三) 選擇比、鉻蝕刻與石英蝕刻

為建立高密度活性離子蝕刻系統對鉻之蝕刻

參數，及以 ZEP-520A 作為鉻蝕刻之擋罩能力。本研究先於石英試片上鍍上厚度約 100nm 之鉻層，並以鉻蝕刻參數(Pressure 10mTorr、Cl₂ flow 50 sccm、O₂ flow 30 sccm、ICP Power 300W、Bias Power 100W、He cooling 20Torr)進行蝕刻。結果顯示，在蝕刻時間 120 秒後，可完全蝕去鉻金屬層，表示在該參數下，鉻之蝕刻速率約為 8.3Å/sec。然後，利用相同之鉻蝕刻參數對 ZEP-520A 進行蝕刻。結果顯示，ZEP-520A 之蝕刻速率約為 33Å/sec，與鉻之選擇比約為 4。因此，在以 ZEP-520A 作為擋罩下，以鉻蝕刻參數進行蝕刻，經 120 秒即可完成鉻薄膜之蝕刻。完成鉻蝕刻後，以鉻作為擋罩，於石英蝕刻參數（Pressure 10mTorr、CHF₃ flow 40 sccm、Ar flow 40 sccm、ICP Power 750W、Bias Power 120W、He cooling 20Torr）下，經 90 秒完成石英之蝕刻。圖 6、7 分別為鉻蝕刻與石英蝕刻後之圖形。若蝕刻時間超過 90 秒，則因縱向蝕刻效應較為顯著，使母模出現線寬擴大之情形。

圖 8 為以 AFM 量測石英母模溝槽深度之結果，其中，線寬為 100nm 者，測得之溝槽深度為 197nm，線寬為 80nm 者，測得之溝槽深度為

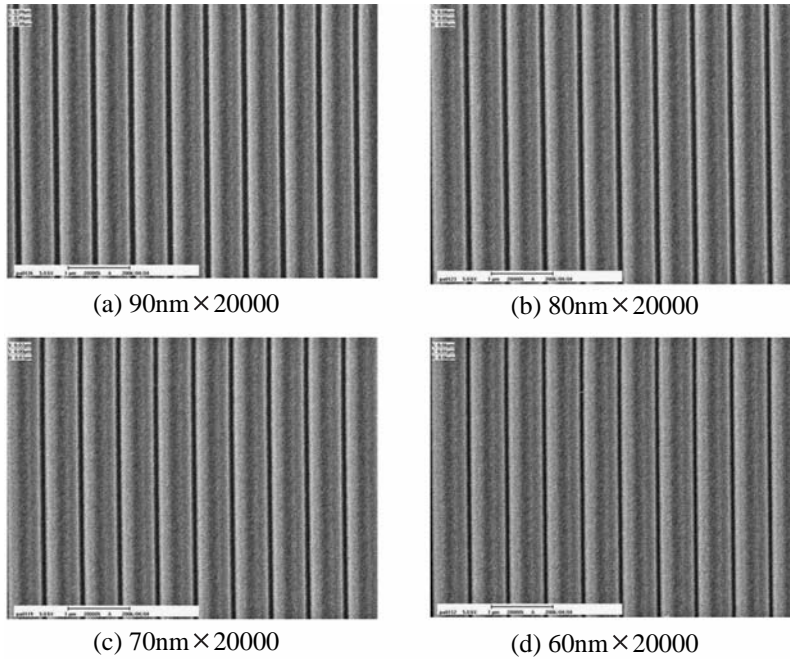


圖 6 鉻蝕刻後之圖形：(a) 線寬 90nm；(b) 線寬 80nm；(c) 線寬 70nm；(d) 線寬 60nm
Fig.6 Feature after Cr RIE: (a) 90nm, (b) 80nm, (c) 70nm, (d) 60nm

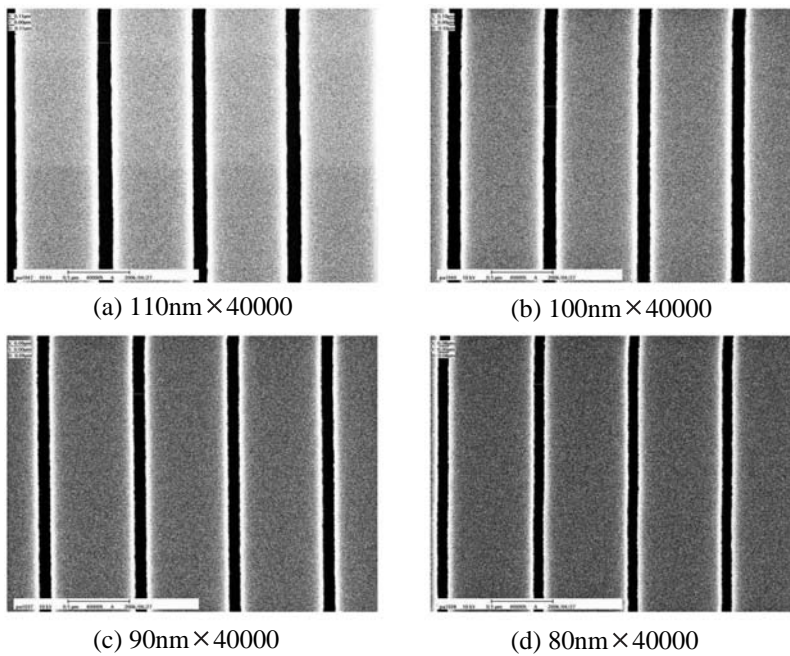


圖 7 石英蝕刻後之圖形：(a) 線寬 110nm；(b) 線寬 100nm；(c) 線寬 90nm；(d) 線寬 80nm
Fig.7 Feature after quartz etch: (a) 110nm, (b) 100nm, (c) 90nm, (d) 80nm

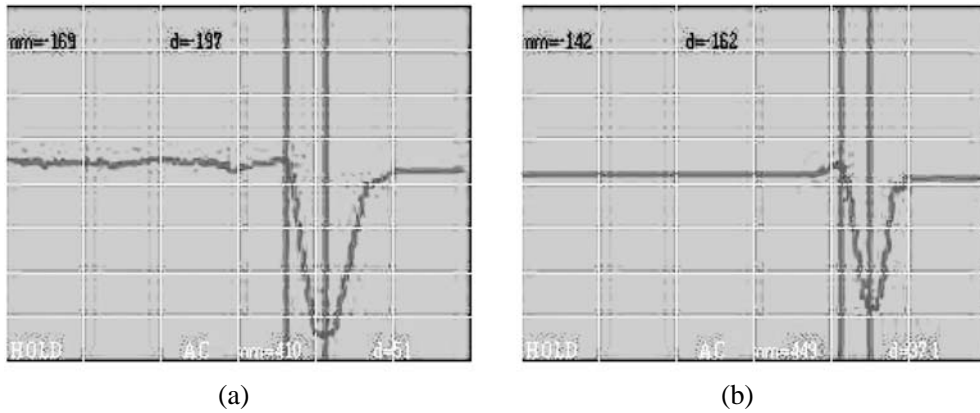


圖 8 石英母模溝槽深度：(a) 線寬 100nm、深度 197nm；(b) 線寬 80nm、深度 162nm
 Fig.8 Cross-sectional profile of etched trench on quartz mold: (a) width 100nm, depth 197nm, (b) width 80nm, depth 162nm

162nm。結果顯示，製備之石英母模深寬比(aspect ratio)超過 1，且接近 2，有利於壓印製程中塗佈於基材上之高分子材料之流動。

四 表面處理

將純水、甘油及二碘甲烷等三種液體依序滴附於未處理或以液相之 OTS (OTS-L)、液相之 FOTS (FOTS-L)、氣相之 FOTS (FOTS-G)於不同處理時間下處理後之石英母模表面，並以測角儀測量液滴與石英母模表面之接觸角 θ_Y ，然後依序將水、甘油及二碘甲烷之 γ_s^{LW} 、 γ_s^G 、 γ_s^I 與測得之接觸角 θ_Y 代入式(3)，再由三個方程式聯立解出 γ_s^{LW} 、 γ_s^+ 、 γ_s^- ，經代入式(4)即可獲得石英母模單位面積表面能量，如表 1 所示。

結果顯示，用液相之 OTS 處理後之單位面積表面能量最低可降到 20mJ/cm² 左右，所需處理時間約為 60 分鐘；而使用液相之 FOTS 處理者，單位面積表面能量最低可降到 11 mJ/cm² 左右，且所需處理時間僅需 15 分鐘。以氣相之 FOTS 處理者，其效果與液相之 FOTS 差異不大，且因操作溫度在 100°C 以上，環境之水氣較少，不易影響脫膜層之形成，隨後之表面清洗亦較容易洗。

由於基材 (矽) 之單位面積表面能量大小約為 25.3 mJ/cm² (Messmer and Bilello, 1981)，因此，本研究選用氣相之 FOTS 進行石英母模之表面處

表 1 不同處理時間與方式下之石英母模單位面積表面能量

Table 1 Surface energy of quartz mold after different treatment method

Time Min.	Type	Contact angle θ_Y			γ_s mJ/cm ²
		Water	Glycerol	Methylene Iodode	
0	x	18.5	17.6	44.10	61.4
5	OTS-L	97.1	91.2	63.3	27.9061
	FOTS-L	106.9	93.9	89.8	14.4127
	FOTS-G	106.3	99.6	87.0	14.7963
10	OTS-L	99.2	91.8	64.2	26.9860
	FOTS-L	107.2	108.8	93.6	12.5709
	FOTS-G	107.0	101.0	89.6	13.6628
15	OTS-L	101.1	92.1	67.5	24.4751
	FOTS-L	108.1	109.0	95.8	11.1044
	FOTS-G	107.1	103.7	93.2	11.8976
20	OTS-L	101.6	94.3	70.9	22.7620
	FOTS-L	110.9	111.3	96.2	11.1753
	FOTS-G	107.9	108.0	95.0	11.1807
30	OTS-L	102.8	94.3	73.2	21.1573
	FOTS-L	111.3	112.2	97.0	11.0058
	FOTS-G	109.4	109.2	95.9	10.8302
60	OTS-L	102.8	94.5	73.8	20.6277
	FOTS-L	111.9	115.0	98.2	11.4314
	FOTS-G	110.3	110.0	96.8	10.4515
90	OTS-L	103.5	95.5	74.2	20.6277
	FOTS-L	111.6	115.1	99.0	11.1360
	FOTS-G	111.4	110.9	96.2	10.8970
120	OTS-L	105.7	97.3	74.4	20.6870
	FOTS-L	111.5	114.8	99.2	10.9121
	FOTS-G	112.6	111.4	97.1	10.3433

理，增加石英母模與高分子材料、基材與高分子材料間之附著力差異，使母模於壓印後之脫模過程順利。

(五) 壓印

氣相之 FOTS 處理後之石英母模壓印到矽基材，可於 mr-L 6000.3 XPe 獲得線寬為 80nm/10nm 之壓印圖形，如圖 9 所示。

四、結 論

本研究以石英作為母模，先後利用熱蒸鍍機與旋轉塗佈機分別沉積 100nm 厚之鉻薄膜與 380nm 厚之正光阻 ZEP-520A，然後利用電子束微影系統，以單向式電子束刻劃方式，於環境溫度 22℃、濕度 56%、微影場域大小 $75\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ 、電流 100pA 下，搭配 0.7、1.2、1.7、2.2 μs 之曝光時間，刻劃

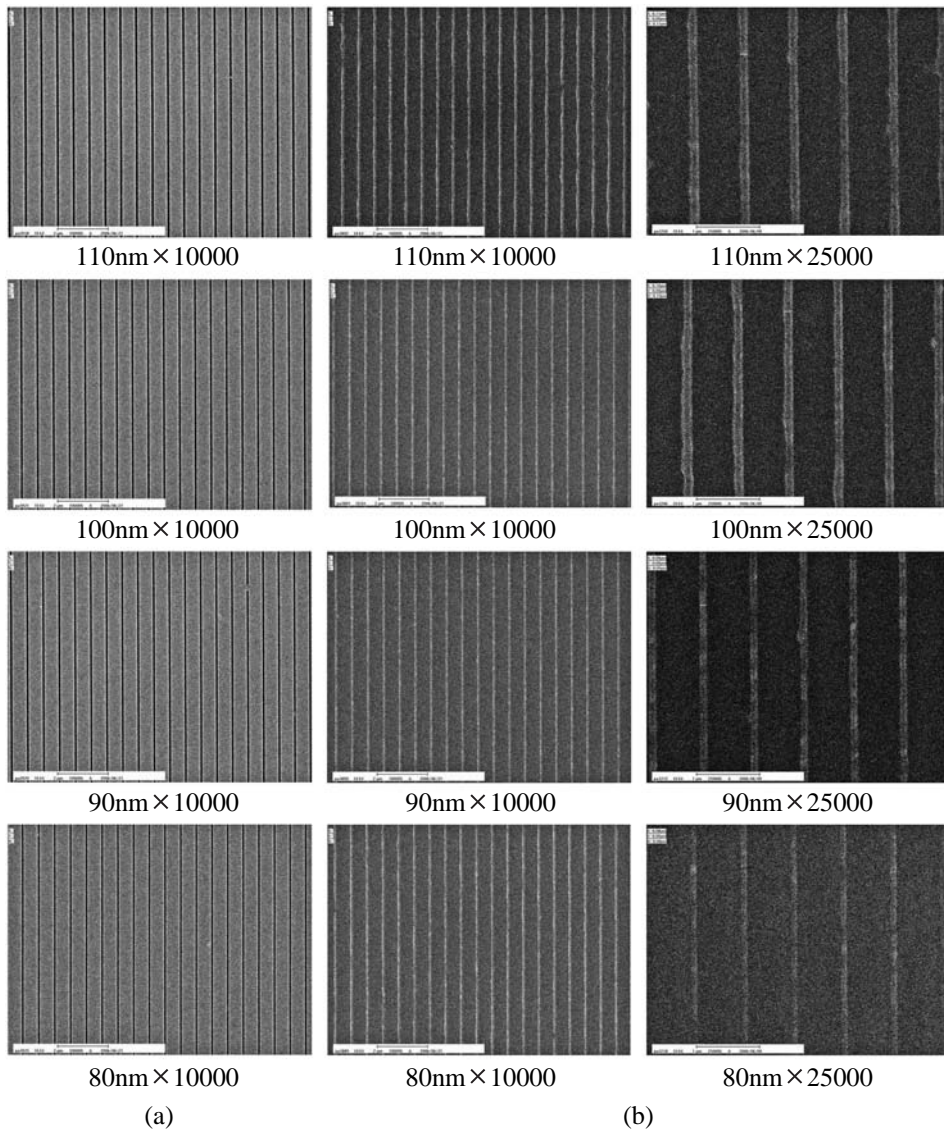


圖 9 (a) 石英母模；(b) 壓印結果

Fig.9 (a) Feature on quartz mold, (b) Imprinted features on the polymer

出線寬為 60、70、80、90nm，週期為 600nm 之圖形，經曝光、顯影後，先以 ZEP-520A 作為擋罩，利用高密度電漿反應性離子蝕刻系統，於下列條件下，對鉻與石英進行蝕刻：

Pressure : 10mTorr

Cl₂ flow : 50 sccm

O₂ flow : 30 sccm

ICP Power : 300W

Bias Power : 100W

He cooling : 20Torr

再以鉻作為擋罩，利用高密度電漿反應性離子蝕刻系統，於下列條件下，對石英進行蝕刻：

Pressure : 10mTorr

CHF₃ flow : 40 sccm

Ar flow : 40 sccm

ICP Power : 750W

Bias Power : 120W

He cooling : 20Torr

成功地製備出線寬為 80nm~120nm、週期為 600nm、深寬比接近 2 之石英母模。

製妥之石英母模，以氣相之脫模劑 tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl trichlorosilane 進行表面處理，於 15 分鐘之處理時間下，可將石英母模之單位面積表面能量從 61.4mJ/cm²，降低至 11 mJ/cm² 左右，低於矽之 25.3 mJ/cm²。

利用光固化型壓印機，將表面處理後之石英母模壓印到塗佈 mr-L 6000.3 XPe 之矽基材上，成功地在 mr-L 6000.3 XPe 上獲得線寬為 80nm/20nm 之壓印圖形。

展望未來，本研究應進一步對多次壓印後之母模表面進行品質評估，並探究母模上之圖形移轉至基材之結果。

五、致 謝

感謝台灣大學生物產業機電工程學系主任陳世銘教授提供材料與加工費，台灣大學機械系施文彬教授提供技術協助。

六、參考文獻

1. 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.
2. Beck, M., M. Graczyk, I. Maximov, E. L. Sarwe, T. G. I. Ling, M. Keil, L. Montelius. 2002. Improving stamps for 10 nm level wafer scale nanoimprint lithography. *Microelectronic Engineering* 61-2: 441-448.
3. Chou, S. Y., P. R. Krauss, P. J. Renstrom. 1995. Imprint of sub-25nm vias and trenches in polymers. *Applied Physics Letters* 67:3114-3116.
4. Colburn, M., S. Johnson, M. Stewart, S. Damle, T. C. Bailey, B. Choi, M. Wedlake, T. Michaelson, S. V. Sreenivasan, J. Ekerdt, C. G. Willson. 1999. Step and flash imprint lithography: a new approach to high-resolution patterning. *Proceeding of SPIE* 3676: 379-391.
5. Colburn, M., T. Bailey, B. J. Choi, J. G. Ekerdt, S. V. Sreenivasan, C. G. Willson. 2001. Development and advantages of step and flash imprint lithography. *Solid State Technology* 46: 67-76.
6. Dahm, G., I. W. Rangelow, P. Hudek, H. W. P. Koops. 1995. Quartz etching for phase-shifting masks. *Microelectronic Engineering* 27: 263-266.
7. Hare, E. F., E. G. Shafrin, W. A. Zisman. 1954. Properties of films of adsorbed fluorinated acids. *The Journal of physical chemistry* 58: 236-239.
8. Johnson, S., D. J. Resnick, D. Mancini, K. Nordquist, W. J. Dauksher, K. Gehoski, J. H. Baker, L. Dues, A. Hooper, T. C. Bailey, S. V. Sreenivasan, J. G. Ekerdt, C. G. Willson. 2003. Fabrication of multi-tiered structures on step and flash imprint. *Microelectronic Engineering* 67-68: 221-228.
9. Komuro, M., J. Taniguchi, S. Inoue, N. Kimura, Y. Tokano, H. Hiroshima, S. Matsui. 2000. Imprint characteristics by photo-induced solidification of

- liquid polymer. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers 39: 7075-7079.
10. Kwok, D. Y. 1999. The usefulness of the Lifshitz-van der Waals/acid-base approach for surface tension components and interfacial tensions. *Colloids and surfaces* 156: 191-200.
 11. Messmer, C., and J.C. Bilello. 1982. The surface energy of Si, GaAs, and GaP. *Journal of Applied Physics*. 52 (7): 4623-4629.
 12. Mingtao, L. J., Wang, L. Zhuang, 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.
 13. Nishino, T., M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Y. Ueda. 1999. The lowest surface free energy based on $-CF_3$ alignment. *Langmuir* 15: 4321-4323.
 14. Pfeiffer, K., F. Reuther, M. Fink, G. Gruetzner, P. Carlberg, I. Maximov, L. Montelius, J. Seekamp, S. Zankovych, C. M. Sotomayor-Torres, H. Schulz, H. C. Scheer. 2003. A comparison of thermally and photochemically cross-linked polymers for nanoimprinting. *Microelectronic Engineering* 67-68: 266-273.
 15. Resnick, D. J., T. C. Bailey, W. J. Dauksher, D. Mancini, K. J. Nordquist, E. Ainley, K. Gehoski, J. H. Baker, S. Johnson, M. Meissl, S. V. Sreenivasan, J. G. Ekerdt, C. G. Willson. 2002a. High resolution templates for step and flash imprint lithography. *Proc. SPIE* 4688: 205-213.
 16. Resnick, D. J., D. P. Mancini, S. V. Sreenivasan, C. G. Willson. 2002b. Release layers for contact and imprint lithography. *Semiconductor international*. June: 71-80.
 17. Resnick, D. J., D. Mancini, M. J. Dauksher, K. Nordquist, T. C. Bailey, S. Johnson, S. V. Sreenivasan, J. G. Ekerdt, C.G. Willson. 2003. Improved step and flash imprint lithography templates for nanofabrication. *Microelectronic Engineering* 69: 412-419.
 18. Silberzan, P., L. Legar, D. Ausserre, J. J. Benattar. 1991. Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers. *Langmuir* 7: 1647-1651.
 19. Tripp, C. P., M. L. Hair. 1995. Direct observation of the surface bonds between self-assembled monolayers of octadecyltrichlorosilane and silica surfaces - a low-frequency Ir study at the solid-liquid interface. *Langmuir* 11:1215-1219.
 20. Van Oss, C. J. 2002. Use of the combined Lifshitz-van der Waals and Lewis acid-base approaches in determining the apolar and polar contributions to surface and interfacial tensions and free energies. *Journal of Adhesion Science and Technology* 16(6): 669-677.

收稿日期：2007年6月29日

修改日期：2008年2月15日

接受日期：2008年4月21日