

DOI: 10.3901/JME.2009.06.001

纳米压印光刻模具制作技术 研究进展及其发展趋势*

兰红波^{1,2} 丁玉成¹ 刘红忠¹ 卢秉恒¹

(1. 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室 西安 710049;
2. 山东大学机械工程学院 济南 250061)

摘要: 模具是纳米压印光刻(Nanoimprint lithography, NIL)与传统光学光刻工艺最大的区别所在, 模具作为压印特征的初始载体直接决定着压印图型的质量, 要实现高质量的压印复型, 必须要有高质量的压印模具。不同于传统光学光刻使用的掩模(4X), 纳米压印光刻使用的是1X模版, 它在模具制作、检查和修复技术面临更大挑战。当前, 模具的制作已经成为NIL最大的技术瓶颈, 而且随着纳米压印光刻研究的日益深入以及应用领域的不断扩大, NIL模具的制造将变的越来越重要并面临着更加严峻的挑战。因此, 模具的制造已经成为当前纳米压印光刻一个最重要的研究热点, 纳米压印光刻发展的历史也是压印模具不断发展创新的历史。综述了当前国内外各种纳米压印光刻模具制作技术研究进展, 并指出三维模具、大面积模具和高分辨率模具的制作、模具缺陷的检查和修复是当前及其将来最迫切的需求、最主要的研究热点和挑战。

关键词: 纳米压印光刻 模具制作 三维模具 大面积模具 软模具

中图分类号: TN305.7

Review of Template Fabrication for Nanoimprint Lithography

LAN Hongbo^{1,2} DING Yucheng¹ LIU Hongzhong¹ LU Bingheng¹

(1. State Key Laboratory for Manufacturing System Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049;
2. School of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061)

Abstract: Nanoimprint lithography (NIL) is attracting attention as a low-cost and high-throughput method for printing nanometer-scale geometries, and has been included on the ITRS lithography roadmap at the 32 and 22 nm nodes. The template making is one of the most critical issues for the realization of NIL. The ultimate resolution of the patterns fabricated by NIL is primarily determined by the resolution of the features on the surface of the mold. Because of the 1X nature of NIL compared with 4X for photolithography, the 1X template fabrication is considered as the greatest challenge for NIL. Advances in NIL template fabrication processes are reviewed. The fabrication methods of 3D, large area and high resolution templates are currently critical requirements and challenges. As a result, new mold making methods should be further developed to meet the requirements from emerging market applications such as patterned media, photonic crystals and wire grid polarizers.

Key words: Nanoimprint lithography Template fabrication 3D template Large area template Soft mold

0 前言

纳米压印光刻(Nanoimprint lithography, NIL)是由华裔科学家美国普林斯顿大学的 CHOU 等^[1]在

1995年首先提出的一种全新的纳米图形复制方法, 它采用传统的机械模具微复型原理来代替包含光学、化学及光化学反应机理的传统复杂光学光刻, 避免了对特殊曝光光源、高精度聚集系统、极短波长透镜系统以及抗蚀剂分辨率受光半波长效应的限制和要求, 目前压印的最小特征尺寸可以达到5 nm^[2]。NIL较之现行的投影光刻和其他下一代光

* 国家重点基础研究发展计划(973计划, 2009CB724202)、国家高技术研究发展计划(863计划, 2006AA04Z322)和山东省自然科学基金(Y2007F49)资助项目。20080712收到初稿, 20090306收到修改稿

刻技术,具有高分辨率、超低成本(国际权威机构评估同等制作水平的 NIL 比传统光学投影光刻至少低一个数量级)和高生产率等特点,已被纳入 2005 版的国际半导体蓝图,并被排在 16 nm 节点。现在普林斯顿大学、德克萨斯大学、哈佛大学、密西根大学、林肯实验室、摩托罗拉、惠普公司及瑞士的 Paul Scherrer 研究所、德国亚琛工业大学等众多知名大学和研究机构都在致力于纳米压印光刻技术的研究、开发与应用。现有的纳米压印光刻工艺主要包括热压印(Hot embossing lithography, HEL)^[3]、紫外纳米压印(Ultra-violet nanoimprint lithography, UV-NIL)^[4]和微接触印刷(Microcontact print, μ -CP, MCP)^[5]。目前全世界已有五家纳米压印光刻设备提供商,它们是美国的 Molecular Imprints Inc., Nanonex Corp, 奥地利的 EV Group、瑞典的 Obducat AB 和德国的 Suss Microtec Co., Inc.。尽管 NIL 从原理上回避了昂贵的投影镜组和光学系统固有的物理限制,但因其属于接触式图形转移过程,又衍生了许多新的技术问题。其中 1:1 压印模具的制作、套印精度、模具的使用寿命、生产率和缺陷控制被认为是当前最大的技术挑战。

模具也称为模版或印章,压印模具是 NIL 工艺与传统光学光刻工艺最大的区别所在,模具作为压印特征的初始载体直接决定着压印图型的质量,能否制作出满足高精度、高均匀、高平整和高保真的压印模具是整个压印工艺的核心。不同于传统光学光刻使用的掩模(4X),纳米压印光刻使用的是 1X 模版,它在模具制作、检查和修复技术面临更大挑

战。当前,模具的制作已经成为 NIL 最大的技术瓶颈(1X 模版被认为是 NIL 最大的挑战),而且随着纳米压印光刻研究的日益深入以及应用领域的不断扩大,NIL 模具的制造将变得越来越重要并面临着更加严峻的挑战^[6-9]。因此,模具的制造已经成为当前纳米压印光刻一个最重要的研究热点,纳米压印光刻发展的历史也是压印模具不断发展创新的历史。本文综述了当前 NIL 模具制作技术研究进展及其发展趋势,为我国深入开展纳米压印光刻的研究与开发提供一定借鉴作用。

1 纳米压印工艺与压印模具材料

纳米压印光刻技术实质上是将传统的模具复型原理应用到微观制造领域,NIL 图型的转移是通过模具下压导致抗蚀剂流动并填充到模具表面特征图型中;随后增大模具下压载荷致使抗蚀剂减薄,在抗蚀剂减薄过程中下压载荷恒定;当抗蚀剂减薄到后续工艺允许范围内(设定的留膜厚度)停止模具下压并固化抗蚀剂。与传统光刻工艺相比,它不是通过改变抗蚀剂的化学特性而实现抗蚀剂的图形化,而是通过抗蚀剂的受力变形实现其图形化。

压印光刻技术按照压印面积可分为步进式压印(Step imprint lithography, SIL)和整片压印;按照压印过程中是否需要加热抗蚀剂可以分为热压印光刻和常温压印光刻(UV-NIL);按照压印模具的硬度的大小可以分为软压印光刻和硬压印光刻。目前国际上主流的 NIL 工艺的原理如图 1 所示。

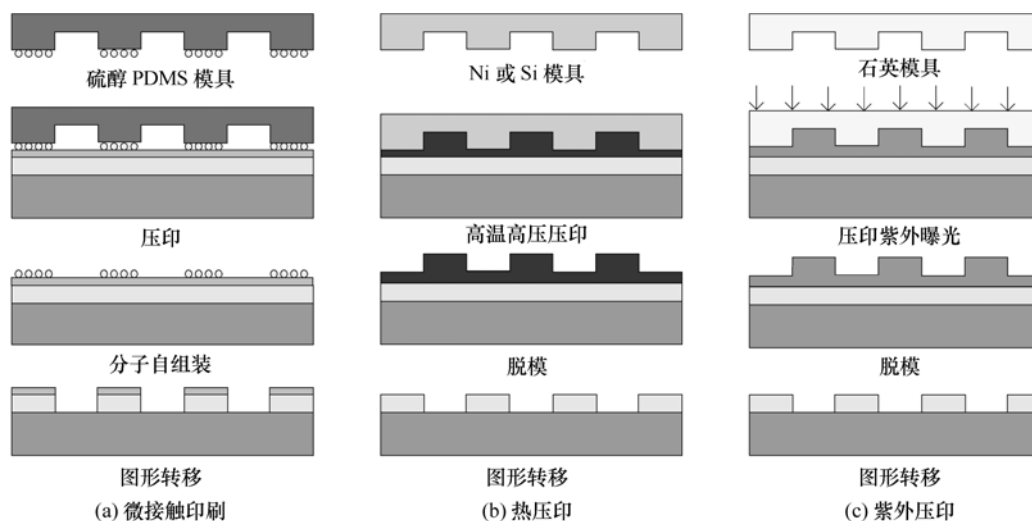


图 1 现有的主流纳米压印光刻

哈佛大学 XIA 等^[5,10]提出的微接触印刷技术是以聚二甲基硅氧烷(表面涂有硫醇)作为压印模具,再镀有金箔的基底上形成自组装单分子层

(Self-assembly monolayer, SAM)作为抗蚀剂掩蔽层,通过刻蚀工艺,实现抗蚀剂图形化。该工艺简单、经济,可在非平面上压印图形,但是软模具在压印

过程中容易变形导致分辨率下降, 目前哈佛大学与 IBM 合作该工艺的特征尺寸已推进至 50 nm。普林斯顿大学 CHOU 等^[1]提出的热压印是以 Si 或 SiO₂ 作为模具材料, 通过加热使抗蚀剂熔化, 将模具压入抗蚀剂, 实现抗蚀剂的图形化, 压印最小特征尺寸已达到 5 nm, 属于热压印和硬压印。德州大学 COLBURN 等^[4]在此基础上通过改进提出步进闪烁压印光刻(Step and flash imprint lithography, SFIL), 采用石英模具, 通过紫外光曝光, 实现抗蚀剂图形化, 无需加热。因此, SFIL 技术属于常温紫外压印

和硬压印光刻。

NIL 技术最终能否被微电子行业接纳, 以及哪种 NIL 技术被接纳, 主要决定于 NIL 技术的产能和所能达到的最小图型特征尺寸(Critical dimension, CD)。产能主要由模具的图型转移面积和单次压印循环的时间决定; 最小图型 CD 由模具表面图型 CD 和定位系统精度决定。因此从最小图型 CD、压印面积、套刻精度、压印时间和模具寿命比较各 NIL 技术, 结果如下表所示^[11]。

表 各种压印光刻技术对比

参数	HEL	SFIL	MCP	RIL	LADI	金属压模
最小图型特征尺寸 s/nm	5~30	10~50	60	500	10.00	10
最大压印面积 A/mm^2	100	800	1 000	—	2.30	1
套刻精度 s'/nm	200	10	500	—	—	—
定位时间 t_1/s	100~300	20	60	100~300	—	100~300
压印时间 t_2/s	60	10~20	1~30	100~200	0.25	800~900
脱模时间 t_3/s	100~200	10	10	—	—	200
单次压印循环时间 t_0/min	15	1	2	20	—	30
模具使用次数 n	50	>100	>100	>100	—	—

从表中可以看出, MCP 技术产能最大, 达到每小时 30 片 30.48 cm(12 英寸)硅片生产速度, 但线宽不具有优势, 为 60 nm; 对比最小图型 CD, 激光辅助压印光刻(Laser assisted direct imprint, LADI)和金属压模技术最小, 达到 10 nm, 但产能非常小; 对比定位精度, 结果均不理想, 在 500~1 000 nm, 不能达到 IC 制造要求, 需要进一步提高。MCP 技术的最大优势在于模具尺寸大, 生产效率高, 其使用聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)作为压印模具能够有效地解决压印模具和硅片之间的平行度误差以及两者表面的平面度公差。但是正因为 PDMS 模具具有良好的弹性, 在将涂于模具表面的硫醇转移到抗蚀剂表面时会发生模具和抗蚀剂之间的相对滑动, 导致被转移图型变形和缺损。此外还有一个不足之处是抗蚀剂必须经过刻蚀才能图形化, 在某些领域(如光盘的生产)限制了其应用。HEL 技术的优势是可以使用与现行微电子行业正在应用的相同的抗蚀剂材料(如甲基丙烯酸甲酯 PMMA), 在后续刻蚀工艺中不需要重新调配工艺参数, 与现有的微电子生产线的接合性良好。但是 HEL 技术需要加热, 且压印力很大, 使整个系统产生较大的变形; 此外, 由于使用硬模具, 使其无法消除硅片和模具之间的平行度误差及两者表面的平面度公差。因此, HEL 技术常应用于单层且不需要图型缝合的压印领域, 如光盘和防伪商标的制作。SFIL 技术使用光固化抗蚀剂, 抗蚀剂粘度低, 流动性好, 极大地降低了压印力; 使用硬质模具, 不需要加热, 基

本消除了整个系统和模具的变形。因此 SFIL 技术能够实现多层压印图型的转移, 且图型保真度良好。同样由于 SFIL 技术使用硬质模具, 无法解决平行度误差和平面度公差的问题, 限制了模具的图型转移面积, 并且为了弥补平面度公差问题, 必须使用多层抗蚀剂技术, 增加了技术难度和成本。为了克服 UV-NIL 使用硬模具所引起的不足, 德国亚琛 AMO、奥地利的 EVG Group、韩国先进技术研究院的 PARK 和西安交通大学先进制造技术研究所正致力于常温软模具压印光刻的研究^[12-13]。尽管软模具具有硬模具无法比拟的一些优点。但是软模具的弹性也导致了压印过程中的模具易于变形的问题, 此变形一方面可能导致图型转移的失败; 另一方面, 它是制约纳米压印复型精度提高的关键要素。因此, 各种 NIL 技术均有自身的优势和劣势, 要满足微结构制造要求, 都需进一步的提高和改进。目前, NIL 工艺亟待解决的问题主要有: 图型转移缺陷控制、抗蚀剂的选择和涂铺方式、模具材料的选择和制作工艺、模具定位和套刻精度、多层结构高差、压印过程精确化控制等。

模具制作作为 NIL 亟待解决的问题之一, 其首要任务是选择一种合适的模具材料。模具按照材料透光性可分为透光模具和不透光模具; 按照材料硬度可分为硬模具和软模具。在硬模具的材料使用上, 现在主要有硅类材料, 包括 Si、SiO₂、氮化硅和石英; 非硅类材料, 包括单晶金刚石、氧化锡铟、铬、镍和蓝宝石等。使用这些材料制作的模具可分别用

于热压印和常温压印。在软模具材料的使用上主要是聚二甲基硅氧烷、光敏树脂和 PMMA 等,它们主要用于制作常温压印模具。

对于硬质模具材料,由于单晶硅和多晶硅材料较脆,因此有科研小组改用单晶金刚石作为模具材料,其硬度大,强度高,模具耐用度大大增强,但是图型 CD 只有 500 nm,工艺需要进一步改进;随后有科研小组在 Si 上淀积金刚石薄层,得到了图型 CD 为 100 nm 的金刚石模具,且深宽比接近 12,但是图型表面形貌呈锯齿状,表面粗糙度较大;用氮化硅作为模具材料,其硬度比 SiO₂ 大,且不易与抗蚀剂发生粘连,模具寿命显著提高,很好地改善了材料的脱模性能。但是氮化硅基本不具备紫外光透过性,因此在常温光固化 IL 工艺中无法使用。现在的常温 NIL 中制作硬模具使用最多的材料是石英,石英具备很多作为压印模具的优点:紫外光透过性极好,不易与抗蚀剂发生粘连等。软模具在材料的使用上主要包括 PDMS、光敏树脂和 PMMA 等,但目前主要以 PDMS 为主。

2 NIL 模具制作技术研究进展

在硬模具的制作上,现在主要使用的工艺方法是电子束直写加刻蚀、电铸、硅横向氧化、化学气相沉积(Cheical vapour deposition, CVD)和玻璃湿法刻蚀等。软模具制作一般采用模具复型工艺和电子束直写加刻蚀工艺得到。

2.1 电子束直写

电子束直写是制作硬模具或软模具母版的最常用的方法,电子束直写具有很高的空间分辨率和一次直写成图的特点。该工艺与光学光刻工艺类似,但不需要光掩模,先在经过充分清洗的硅片上进行匀胶,所用抗蚀剂一般为 PMMA,厚度 0.3~1.0 μm,然后通过高能电子束进行曝光,经过显影、去胶工艺,再以 PMMA 为掩蔽层进行反应离子刻蚀,将图形转移到 Cr 层上,然后以 Cr 层为掩蔽层,将图形转移到 Si 或者 SiO₂ 层上,完成特征直写,得到硬模具或软模具复制需要的母版。

电子束直写分辨率可达到几个纳米,它能够保证模具的高精度,因此自 1995 年 CHOU 等^[1]提出纳米压印光刻以来,电子束直写就作为模具制造的主要工艺而得到了广泛的应用。模具所使用的材料为 Si 和 SiO₂, Cr 层作为刻蚀掩蔽层,得到了直径 10 nm,间距 40 nm,高为 60 nm 点阵,以及特征尺寸为 40 nm,容量为 62 GB/cm²(每平方英寸 400 GB)的纳米光盘信息的复制,通过 HF 酸处理,模具尺

寸可达到 6 nm。

虽然电子束直写精度很高,但是存在很多问题:

① 对于热压印工艺,压印需要高温高压,高温导致模具产生热膨胀,高压会使模具产生机械变形,这些都会导致压印、对正精度难于保证;② 在直写材料方面,由于 Si、SiO₂ 硬度太小,在多次压印后出现了模具材料的脱落,压印精度下降,模具寿命只有 50 次,且在脱模过程中存在抗蚀剂与模具粘连的情况;③ 高能电子束存在散射,临近效应明显,其产生的二次离子会导致分辨率下降,不利于制作大深宽比的特征;④ 电子束直写加工效率较低,设备昂贵。针对以上问题,科研人员进行大量改进。

在材料方面,2000 年, TANIGUCHI 等^[14]用单晶金刚石作为模具材料,其硬度大,模具耐用度大大增强,但是特征尺寸只有 500 nm,工艺需要进一步改进;随后 HIRAI 等^[15]在 Si 上沉积金刚石薄层,得到了特征尺寸为 100 nm 的金刚石模具,且深宽比接近 12,但是形貌呈锯齿状,表面粗糙度较大;2001 年, ALKAISI 等^[16-17]用氮化硅作为模具材料,氮化硅的硬度比 SiO₂ 大,且不易与抗蚀剂(PMMA)发生粘连,模具寿命显著提高,很好地改善了材料的脱模性能,且压印温度降到了 58 °C,对正精度更容易保证,氮化硅在制作大深宽比模具的潜力巨大,可以实现多层结构的压印,特征尺寸达到 100 nm,层高达 20 nm。

在工艺方面,针对热压印存在的问题, BENDER 等^[18]提出了使用石英代替 SiO₂, Ti 作为刻蚀掩蔽层,实现整个硅片的压印,石英具有良好的紫外光透过率,且硬度大,抗蚀剂用光敏聚合物替代 PMMA 通过紫外光固化方式实现了常温压印,很好地解决了热压印存在的问题,并得到了直径 80 nm,高为 130 nm 的点阵图案,但是石英难于刻写,分辨率不及 Si、SiO₂,且仍存在抗蚀剂粘连等情况,且光敏聚合物粘度较小,不易在大面积涂铺,整片压印精度难于保证;为此, BAILEY 和 RESNICK 等^[19-21]提出了用小石英母版步进压印,抗蚀剂涂铺容易,为了提高模具精度,提出三种模具制造工艺,如图 2 所示。

Cr/石英模具工艺用石英替代 SiO₂ 作为模具材料,将 Cr 层厚度由 100 nm 降到 15 nm,特征尺寸的失真现象明显改善,然而石英模具表面没有导电层,SEM 检测无法进行;对此提出了 ITO(铟锡氧化物)/SiO₂ 模具,ITO 是一种铟锡氧化物,它紫外光透射率超过 90%,低电阻率为 SEM 检测提供了良好的导电层,表面粗糙度低,并与上下层具有良好的粘附性能;HSQ(含氢的硅酸盐)是低介电常数的无

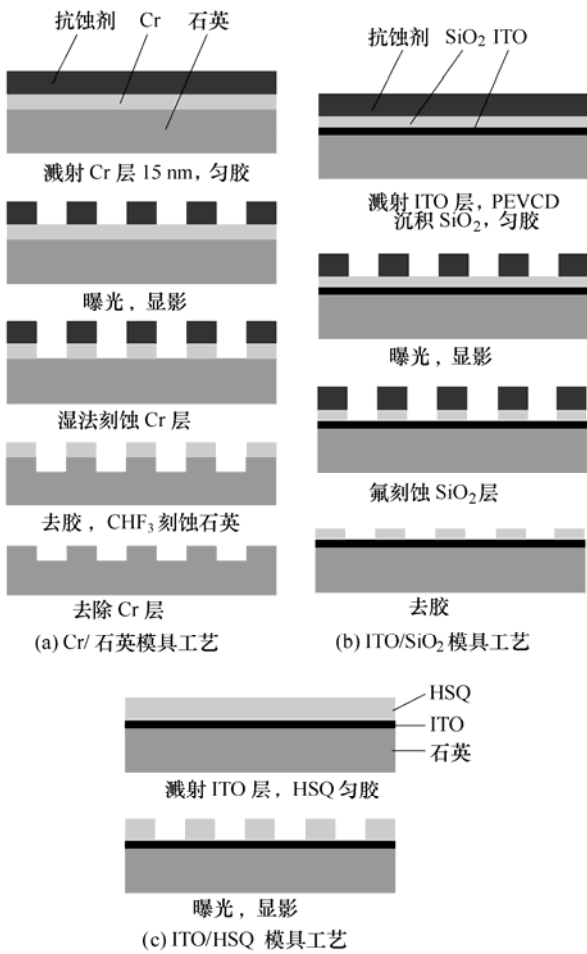


图 2 SFIL 模具三种制造工艺

机材料，已经作为电子束直写的抗蚀剂得到了广泛应用，它与 ITO 层的有效结合简化了模具工艺。尽管以上工艺均能得到 20 nm 的特征尺寸，但是还存在抗蚀剂粘附，生产效率低等问题^[20]；TOKANO 等^[22]对此进行了改进，提出了用蓝宝石代替石英作为模具，蓝宝石硬度大，紫外透过率高，与水的接触角大，因此模具更耐用，抗蚀剂粘附少；随着聚焦离子束、质子束以及快速原子束等新的曝光技术的不断发展，它们也在逐步用于模具的制造，由于它们的质量比电子大，散射少，准直性能好，更利于制作大深宽比的特征^[23-24]。摩托罗拉实验室的 RESNICK 等^[21]和德州大学奥斯汀分校的 JOHNSON 等^[25]提出一种制作多层 SFIL 模具的新方法，该方法结合了 ITO/SiO₂ 和 ITO/HSQ 两种制模工艺。基于提出的方法成功制作了两层和三层结构的模具。NORDQUIST 等^[26]研究了 ITO/SiO₂ 模具的图型布置问题。为了提高电子束直写的生产率，ISHIKAWA 等^[27]提出一种混合直写制作 NIL 模具的方法。最初的图型被分成两层：精密层和粗糙图型特征层，首先采用 100 kV-SB(JBX-9300FS)制作精密特征图型，然后采用 50 kV-VSB(JBX-9000MV)制作粗糙特征

图型。该方法能够有效缩短模具的制作时间，提高制作生产率，对正精度是该方法的关键工艺要素，目前双图型 20 nm(3σ)的对正精度可以得到。

2.2 电铸工艺

韩国 HONG 等^[28]结合热压印和电铸工艺制作出 50 nm 的镍模具。首先采用热压印将母模的图型转移到 PVC 薄膜上；随后在 PVC 薄膜上沉积 Au/Ti 种子层；最后，通过电铸工艺得到镍模具。HIRAI 等^[29]利用电铸工艺复制 SiO₂ 模具来得到金属镍模具。镍模具比 SiO₂ 模具耐用度提高，寿命更长，特征尺寸可达到 250 nm，但模具表面粗糙度大；HEYDERMAN 等^[30]用镍电铸代替溶脱工艺，直接得到压印模具，工艺更加简化，特征尺寸降到了 50 nm。电铸工艺使得模具制造工艺更加多样。新加坡国立大学 ANSARI 等^[31]报道了采用质子束直写和电铸工艺制作高质量三维微尺度和纳尺度镍模具的方法，采用该方法能够实现平滑的侧壁结构、亚 100 nm 特征图型和高深宽比三维模具的制作。为了保护最初的母模，他们提出了一种金属模板复型工艺。

2.3 化学气相沉积

化学气相沉积作为集成电路薄膜工艺的一种，也成为制作压印模具的一项新工艺，它利用沉积方式直接形成图形，与电子束直写相比，它更利于制造大深宽比的特征，2003 年，MORITA 等^[32]利用聚焦离子束辅助化学气相沉积(FIB-CVD)制作出了小于 100 nm 的器件，试验中使用直径 7 nm、30 keV 的 Ga⁺离子束，沉积气体为碳氢化合物 C₁₄H₁₀，形成的膜为类似金刚石结构的无定形碳，它有望成为压印光刻模具制造的一项新技术。普林斯顿大学的 MURPHY 等^[33]报道了采用室温化学气相沉积制作压印模具的方法。首先通过使用室温增强等离子化学气相沉积(Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)技术将硬的非晶硅薄膜沉积到纳结构上(纳结构的制作可采用压印或自组织分子层)，然后采用热压印工艺将母模图型转移到抗蚀剂上；采用室温 PECVD 将 a-Si 沉积到抗蚀剂图型上；采用 UV 固化粘合剂，将石英背衬和 a-Si 粘合在一起；脱模后在得到完整模具。具体工艺流程如图 3 所示。使用该方法，制作出亚 50 nm 分辨率的模具。

2.4 硅横向氧化

2004 年，GRABIEC 等^[34]通过控制多晶硅横向氧化速率得到了 20 nm 的特征尺寸，该工艺与电子束直写相比，简单、经济，但是氧化层厚度难于控制，且表面粗糙度较大，仅限于制作简单的栅结构，需进一步进行控制特征尺寸的形状和厚度，得到更复杂的特征图形，它是模具制造工艺的又一新开拓。

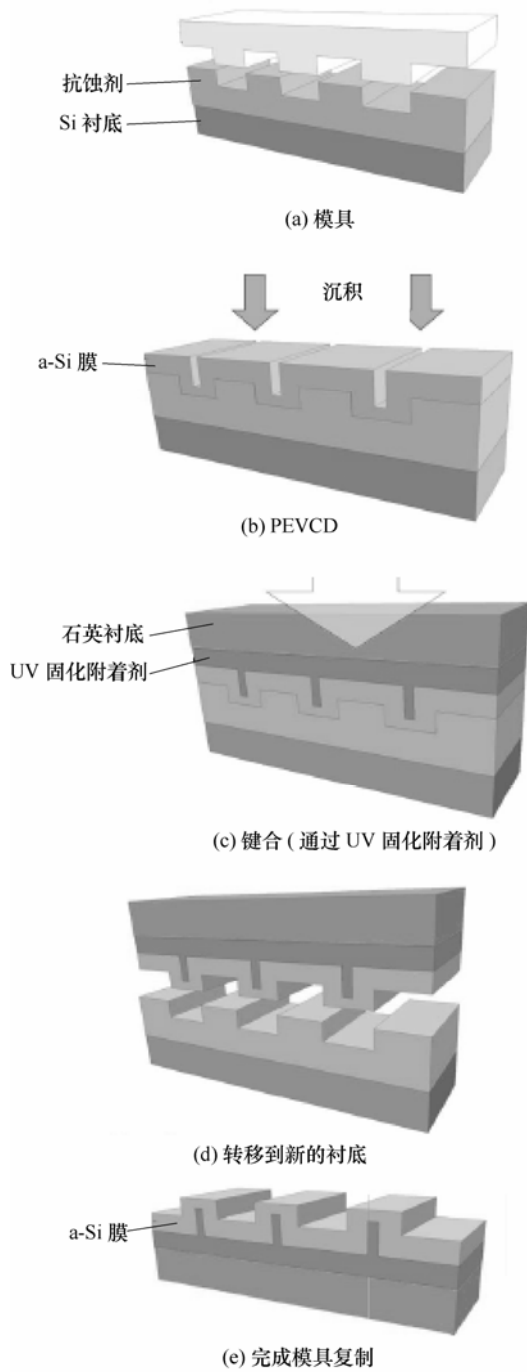


图 3 化学气相沉积压印模版制作工艺

2.5 玻璃湿法刻蚀

玻璃材料具有良好的微加工性能,利用氢氟酸对玻璃的腐蚀作用,对精密、复杂玻璃元器件表面进行化学蚀刻、化学抛光等加工,则不仅精度高,还可避免产生加工缺陷,同时,加工不受器件表面形状限制、加工效率较高。玻璃刻蚀可分为干法刻蚀和湿法刻蚀,干法刻蚀虽然可以获得较高的深宽比,但刻蚀的表面质量不好。由于玻璃是典型的脆硬材料,可加工性能差,常规的机械加工导致残余应力 and 亚表层损伤等缺陷严重。西安交通大学先进制造技术研究所的 WANG 等^[35]开发了一种基于玻

璃湿法刻蚀压印模版制作工艺。该工艺的基本流程如图 4 所示。

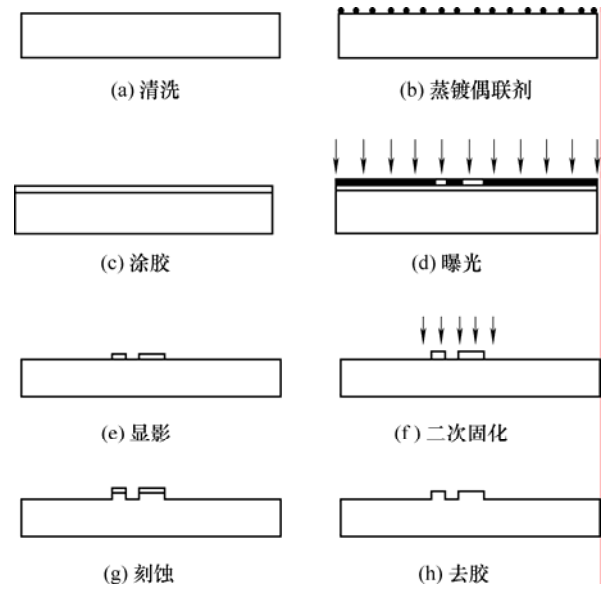


图 4 玻璃湿法刻蚀压印模具制作工艺

2.6 软模具复型工艺

软模具制造一般是通过模具复型工艺得到,所需的母版为硬模具,可由上述几种工艺得到。模具材料最初主要是 PDMS,它是一种弹性材料。2002 年, MCCLELLAND 等^[36]利用光敏树脂取代 PDMS 实现了直径 55 nm 磁岛的制作; KHANG 和 LEE^[37]用无定形的含氟聚合物取代 PDMS 实现了压印,这种聚合物机械物理性能良好,不会产生抗蚀剂与模具的粘附问题,且溶剂透过性好,压印产生的多余溶剂能够及时排出,它良好的紫外透过率可以实现紫外压印过程。为了简化模具制作工艺,德国 GmbH 的 PFEIFFER 等^[38]报道了两种聚合物模具制作方法:① 将自主开发的电子束光刻胶(mr-L 6000-XP)涂铺在硅片上,采用 Philips XL 30S FEG 曝光图型化和表面处理得到模具;② 采用 mr-I 9000C-XP 材料,通过浇注工艺制作全塑模具。并进行了压印试验。为了防止弹性 PDMS 模具的膨胀引起图型转移的缺陷,韩国先进技术研究员的 CHOI 和 PARK^[39]提出在 PDMS 模具表面涂 10 nm 厚的 Teflon AF 的方法,他们的试验结果显示改进后的模具成功实现了高保真度亚微米尺度图型和大面积图型的压印。德国亚琛工业大学的 PLACHETKA 等^[40]对软 UV-NIL 工艺使用的多层模具进行了比较研究,提出了三种多层模具结构:① 软 PDMS 两层模具(硬的玻璃背衬+软的 PDMS 压印层);② 硬的 PDMS 三层模具(硬的玻璃背衬+软的 PDMS 缓冲层+硬的 PDMS 压印层);③ 石英三层模具(硬的背衬+软的 PDMS 层+500 μm 玻璃晶元压印层)。并比

较这些多层模具的压印工艺和压印效果。丹麦工业大学的 NIELSEN 等^[41]提出一种热压印用柔性模具及其制作方法。在采用体微加工工艺制作完成的硅模具背面浇注 PDMS 材料作为背衬, 形成完整柔性模具。该模具能够很好地适应模具和基片之间的平面度公差和平行度误差问题, 增大压印区域面积。针对 PDMS 材料具有较高的粘性, 无法满足纳米特征图型模具的制作, AMO 的 KOO 等^[42]提出一种改进的 PDMS 模具制作方法, 采用甲苯稀释的 PDMS 作为软模具的材料, 制作出改进的软模具, 通过软 UV-NIL 实现 50 nm 特征图型(纳米点)的制作。此外, 他们研究不同浓度的甲苯稀释 PDMS 对制作模具精度的影响, 优化出适合的浓度值。韩国机械与材料研究所纳米工艺与装备部的 KIM 等^[43]提出采用 DC(Diamond-like carbon)涂层方法制作 UV-NIL 模具的方法。该方法的具体工艺为六步: ① 母模的表面处理; ② 向母模型腔中浇注 PVA(Polyvinyl alcohol, 它可以在水中溶解), 脱模后的 PVA 模型; ③ 在 PVA 模型表面沉积 DC; ④ 向表面沉积 DC 的 PVA 模型中浇注一种附着材料; ⑤ 在黏附层上放置玻璃衬底; ⑥ 溶解 PVA 得到带 DC 涂层的模具。使用该方法具有亚微米特征的母模被成功复制。采用该方法制作的模具具有较好的尺寸稳定性、机械强度和抗黏附性能。中国科学院物理研究所的陈雷明等^[44]提出一种改性光刻胶制备纳米压印模版的方法。利用聚焦离子束对光刻胶的改性作用, 控制加工的条件, 将柔性的光刻胶改性为硬度很高的材料, 从而形成纳米压印模版。这种方法具有速度快、制备简单等特点。中国科学院电工研究所的司卫华等^[45]提出了两种紫外压印模版的制作方法。用反应离子刻蚀法制作了玻璃模版, 用浇灌法制作了 PDMS 模版。用反应离子刻蚀法制作出具有 100 nm 特征尺寸、图形的深度为 50 nm 的玻璃模版, 通过控制刻蚀时间可以得到需要的图形深度。用浇铸法可以制作出具有 100 nm 特征尺寸、图形深度为 145 nm 的聚合物模版。西安交通大学先进制造技术研究所的李寒松等^[46]报道了一种 PDMS 软模具制作工艺的基本流程。

3 NIL 模具制作的研究热点与挑战

随着纳米压印光刻研究的日益深入以及应用领域的不断扩大, 当前 NIL 模具制作面临主要的挑战是: 三维模具、大面积模具和高分辨率模具的制作、模具缺陷的检查和修复、模具表面处理工艺、模具变形的研究^[7, 9, 42, 47]。

3.1 三维压印模具的制作

三维压印模具对于 NIL 的广泛实际应用(例如光学器件的制作)有着十分重要的作用。日本东京工业大学 TANIGUCHI 等^[48]提出结合聚焦离子束(FIB)和 SOG(Spin-on-glass)快速制作三维 NIL 模具的方法, 使用制作的 SOG 模具, 采用 UV-NIL 工艺实现了间隔 59.8 nm 图型的复制。所制作的模版具有 10 nm 深度的分辨率。由于具有快速直写和良好图型转移的特点, 他们认为该方法将可能替代电子束直写工艺。日本 Dai Nippon Printing 公司 KURIHARA 等^[49]提出采用灰度光刻制作三维压印模具(UV-NIL)的两种方法, 与传统制作方法相比, 所提出方法的显著优点制作周期短。第一种方法是使用点可调整铬掩模的光刻, 第二种方法是采用基于图型数据点可调整的直写工艺(Dot modulated direct writing, DMDW)制作三维压印模具。相对与其他方法, DMDW 具有更好的应用潜能, 对于 DMDW 的直写工艺方法, 电子束直写与激光直写相比, 激光直写在三维模具的表面粗糙度方面具有更好的性能。两种制作方法如图 5 所示^[49]。采用电子束光刻制作紫外压印用三维模版面临三个主要挑战: ① 需要非传导性衬底(如石英); ② 需要厚的光刻胶; ③ 三维结构可靠的转移到模版上。为了解决这些问题, 德国亚琛工业大学的 PIASZENSKI 等^[50]提出首先采用灰度电子束光刻在 PMMA 制作三维图型, 然后通过反应离子刻蚀将图型转移到石英衬底, 制作三维模版的方法。加拿大 Quantiscript 公司 BEAUVAIS 等^[51]提出采用 QSR-5 光刻胶(一种自主开发的电子束光刻胶)制作三维模具的方法。具体的制作工艺: ① 在模具上制作出初始图型; ② 采用热蒸镀工艺在其表面沉积 QSR-5 光刻胶; ③ 电子束曝光; ④ 显影; ⑤ 通过 RIE 实现图型转移(模具); ⑥ 除去 QSR-5 光刻胶, 得到三维模具。该方法能够实现亚 100 nm 三维模具的制作。日本东京工业大学 ISHII 和 TANIGUCHI^[52]研究使用无机光刻胶和加速电压电子束光刻(CAV-EBL)在低加速电压条件下制作三维模具的方法, CAV-EBL 可以制作几百纳米

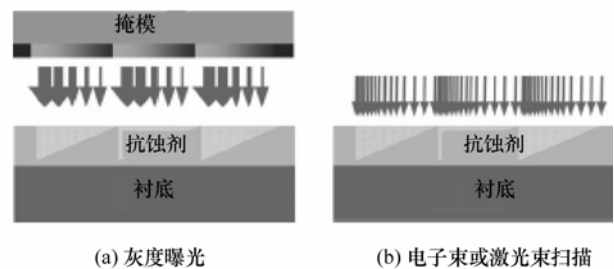


图 5 采用灰度光刻制作三维压印模具

线宽的 3D 图型, 并且通过改变 30 V 的加速电压能够实现 5 nm 的曝光深度。基于该方法七级锯齿形的二元光学器件模具被成功制作。

3.2 大面积压印模具的制作

大面积压印在 LED 等应用领域有着良好的应用前景, 整片压印工艺能够极大提高压印生产率。因此, 大面积压印模具的制作是当前另外一个研究热点。HAATAINEN 等^[53]报道了采用 SSIL(Step & stamp imprint lithography)方法制作大面积金属模具(可实现 100 nm 特征尺寸 100 mm 整片晶元压印)的方法, 通过电子束光刻和干法刻蚀制作的小模具(材料为硅, 尺寸 3 mm×3 mm)被作为母模, 通过步进压印工艺将小模具的特征图型转移到涂铺 mr-I 7030 光刻胶的 100 mm 的整片硅片上; 随后溅射 TiW/Cu 做为导电层; 最后电铸 40~100 μm 的镍, 脱模后得到面积金属镍模具。整个工艺过程主要包括: 硅母模的制作、光刻胶模型的制作和镍模具的制作。为了应用大面积模具实现高生产率 UV-NIL, 韩国机械和材料研究所 JEONG 等^[54]提出采用一种高生产率的步进重复 UV-NIL 工艺, 该工艺采用图型单元化的模具(每个图型单元通过沟道分开, Elementwise patterned stamp, EPS)和辅助气压。对于 20.32 cm(8 英寸)晶元, 新工艺采用 12.7 cm×12.7 cm(5×5 平方英寸)的 EPS 仅仅需要四次压印就可完成, 特征尺寸 50~80 nm 图型能够被成功转移到晶元上。HUSSAIN 等^[55]报道了基于原子层沉积技术(Atomic layer deposition, ALD)制作高生产率模具的方法, 通过采用 ALD 技术沉积不同厚度多种材料, 亚 10 nm 特征图型分布在整个 200 mm 的晶元上的模具被制作出来。为了满足新出现市场应用的需要(LED 和存储器件), MII 公司的 MILLER^[56]和 RESNICK 等^[9]提出了整片晶元压印用的高分辨率(亚 100 nm)薄模具的制作方法, 通过综合使用硬模具和 SFIL/R 和刻蚀工艺实现大面积薄模具的制作。

3.3 高分辨压印模具的制作

随着纳米压印在纳米器件制作中的广泛应用, 对高分辨压印模具有着越来越迫切的需求。高分辨压印模具制作是当前第三个研究热点。美国亚利桑那大学的 GU 等^[57]报道了亚 10 nm 压印模具的制作方法, 提出采用硅(c-Si)晶元(110) ODE(Orientation dependent etching)制作 10 nm 压印模具, 该模具在很大面积上具有低的线边粗糙度(Line edge roughness, LER), 满足纳米尺度模具制作要求。VOISIN 等^[58]报道了 UV-NIL 用高分辨率熔融硅模具制造方法。优化了电子束曝光剂量, 与硅模具相比, 涂铺有 Cr 的硅晶元需要更高的曝光剂量, 更大

的工艺窗口有利于曝光图型的控制。通过对电子束曝光剂量和等离子干法刻蚀工艺的优化, 制作出 30 nm 特征尺寸的高分辨率熔融硅模具。瑞典隆德大学的 CARLBERG 等^[59]提出一种复合(Silicon/SU8)模具制作方法, 并且研究了使用该模具在玻璃衬底压印 PDMS 的复型质量。探索了使用硅/聚合物复合模具单步压印同时制作微尺度和纳尺度图型的可能性。YOSHIDA 等^[60]报道了使用 100 keV 加速电压点波束 EB 直写制作纳尺度的模具, 目前实现了间隔 28 nm 的纳米线图型模具的制作。YUSA 等^[61]优化了电子束直写参数和制作工艺条件(他们制作 NIL 模具的工艺流程如图 6 所示), 首次在 15.24 cm(6 英寸)模具上制作出线宽 22 nm 的图型, 28 nm 的纳米点也制作出。SCHMID 等^[62]开展了分辨率在 32 nm 以下 SFIL 模具的制作技术研究, 重点研究采用高斯束直写(Vistec VB6 100 kV)、改进 ZEP520A 抗蚀剂和薄的涂铺工艺制作分辨率 32 nm SFIL 模具的方法, 并通过提高和改进了 ZEP520A 抗蚀剂, 以期实现更高分辨率的模具(20 nm)。相比目前使用的可变电子束直写(Variable-shape beam, VSB)方法, 虽然高斯束直写具有相对低的生产率, 但是它能有效提高制作图型的分辨率。IRMSCHER 等^[63]研究使用现有掩模生产技术制作 NIL 模具, 重点研究了使用 pre-commercial pCAR(Pre-commercial chemically amplified resist)制作模具的方法, 基于开发的 pCAR 并结合改进的刻蚀工艺, 制作出 55 nm 分辨率的石英模具。使用更薄涂层厚度的抗蚀剂和铬层能够进一步提高制作模具图型的分辨率。摩托罗拉实验室的 DAUKSHER 等^[64]报道了采用可变电子束曝光机制作步进闪光压印模版的方法。他们采用 Leica SB350 曝光机(50 kV)、ZEP 7000 光刻胶和摩托罗拉模版图型转移工艺制作出 SiO₂ 模版, 该模版具有分辨率是 33 nm 的沟槽和 44 nm 孔洞的图型。

3.4 模具变形的研究

在压印过程中, 模具承受各种力的作用(拉力、压力、弯曲和扭转等), 这将导致模具产生变形, 此变形一方面可能导致图型转移的失败; 另一方面, 它是制约纳米压印复型精度提高的关键要素, 同时也是影响压印图型不一致的核心因素。对于软模具和热压印工艺研究模具的变形意义尤其重要。LAZZARINO 等^[65]研究了热压印工艺硅模具的变形(包括图型转移区和非图型转移区), 模具图型的设计和布置以及抗蚀剂的粘性对模具的变形有较大的影响。美国威斯康星大学的 SCHUETTER 等^[66]研究了 SFIL 模具的变形和控制, 为了更好地理解多头滴胶压印过程中压力的分布和模具的变形, 建立

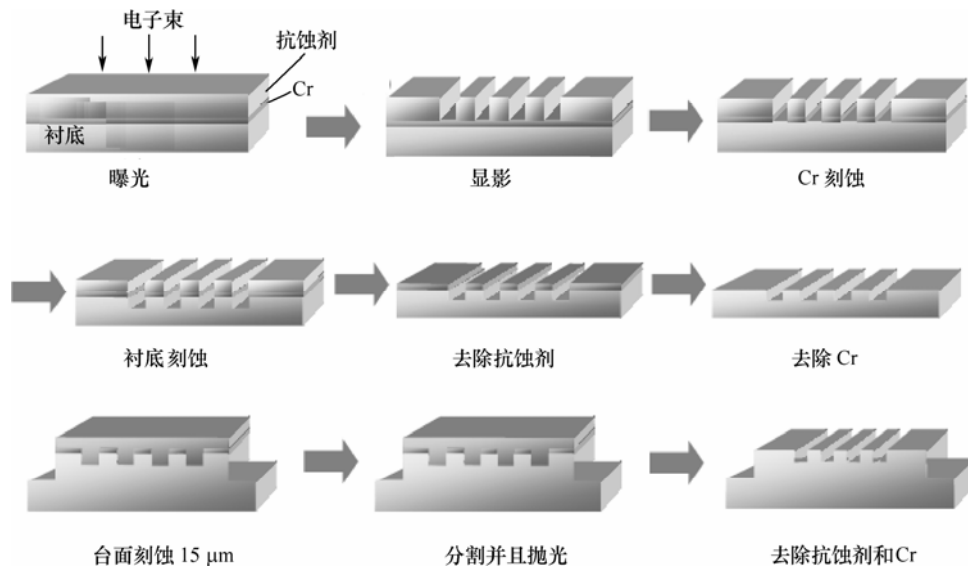


图6 压印模具制作工艺流程

Coupled fluid-structure 模型。美国威斯康星大学的 MARTIN 等^[67-68]开展了 SFIL 模具制作变形预测的研究,建立了两种模具(Cr/石英和 ITO/SiO₂)制作工艺的有限元模型,模拟其制作工艺,并对图型转移过程中的变形进行了预测。

3.5 模具防粘连处理

模具和抗蚀剂之间的粘连是导致压印缺陷产生甚至图型转移失败的重要原因。当图型特征尺寸进入纳米和亚纳米,模具的抗粘连将变的越来越重要。具有良好的抗粘连性能对于模具是特别重要的。为了防止在压印过程中模具和抗蚀剂之间的粘连,提高复型的质量,目前已经开展了大量有关防粘连处理的研究。抗粘连涂层主要是用来降低表面能,表面能主要决定于表面粗糙度、涂层材料化学结构以及涂层的质量^[69]。通常用的两种防粘连剂是 CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂SiCl₃ 和 CF₃CH₂CH₂SiCl₃, 经过处理后模具表面亲水性变为疏水性,表面能显著减小。经过处理模具的表面能典型值为 12×10^{-5} N/cm 左右^[70]。此外,还可以用等离子聚合或离子溅射的方法沉积一层聚四氟乙烯(PTFE)薄膜用作防粘连层。美国德州大学 BAILEY 等^[70-71]开展了 SFIL 模具的表面处理和缺陷分析的研究,研究了采用各种低表面能自组织单分子层对模具表面进行处理的效果,对于 SFIL 模版,CF₃ 官能团单分子膜具有最低的表面能,是一种良好的脱模剂。优化了压印力和脱模力,指出压印力保持在 2~4 Pa,压印力应小于 5 Pa。瑞士 PSI 的 PARK 等^[72]提出了一种镍模具防粘连处理方法,首先在镍模具涂上 SiO₂,然后对其表面进行硅烷化学处理,即在 SiO₂/Ni 上涂上 TFS。

试验表明,首先在镍模具氧化生成 SiO₂ 作为中间夹层,然后进行硅烷化学处理,与其他氧化表面相比(NiO 和 TiO₂)具有更好的抗黏附性能。韩国 Ewha Womans 大学的 LEE 和 Yonsei 大学的 KIM 等^[73]提出一种模具抗粘附表面处理方法,由于 PDMS 具有很低的表面能和黏附性,提出基于 PDMS 涂层表面处理方法(采用一层薄 PDMS 材料涂铺在模具表面作为抗粘附层的方法),试验表明,该方法展示了很好的抗黏附性能,并可应用与各种模具(包括硬模具和软模具)。台湾海洋大学 WU 等^[74]研究了纳米压印过程中各种自组织单层(SAM)抗粘连的效果,对于高温 NIL 工艺,采用 CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂SiCl₃ (FDTS)是一个更好的选择。模具的抗粘性对于纳米尺度图型的压印尤为重要,瑞典隆德大学的 BECK 等^[75]提出了采用气相沉积生成抗粘附层的方法,以实现大面积纳米尺度特征图型的压印。中国科学院微电子研究所范东升等^[76]介绍了三种纳米压印光刻模版的制作工艺和模版表面的防粘连处理技术。

3.6 模具的检查与修复

模具缺陷的检查和修复是获得高质量压印模具的关键工艺要素。NIL 使用的是 1X 模版,相对目前使用的各种掩模,它要求具有更低和更少的缺陷。虽然 1X 模版制作没有技术上的障碍,但目前面临最大挑战是需要直写和检测技术上大量投资(斯坦福大学电子工程系教授 FABIAN PEASE)。Freescale Semiconductor 公司先进光刻部经理 SCOTT HECTOR 展示了三种不同光刻成本图,纳米压印技术的成本由检测成本和整个良率决定。因为苛刻容限的关系,要形成一定规模的良率相对困难,同时,与其他技术相比,检测具有更高

的难度,这是由于掩模版上图型的特征尺寸是 1X,所以需要检测出更小的缺陷。National Institute of Standards and Technology 公司的材料研究科学家及纳米压印光刻项目经理 CHRISTOPHER SOLES 也认为模版检测是 NIL 的首要问题,目前他们的解决方案是:关键尺寸小角度 X 射线散射(CD-SAXS)和镜面 X 射线反射率(SXR)两种技术能够提供具有纳米尺度分辨率的无损测试^[8]。HESS 等^[77]研究了采用深紫外光掩模检查系统(KLA-Tencor model 526)进行模具检查的方法,并提出采用电子束检查系统对具有更小特征尺寸(10~20 nm 缺陷尺寸)的模具进行检查的方法。摩托罗拉公司的 NORDGUIST 等^[78]研究了 SFIL 模具的检查和修复问题,提出采用基于深紫外光(DUV)和电子束(EB)的检查方法,并论述了使用 RAVE's mn650 对 SFIL 模具缺陷进行检查的方法。传统光学光刻,采用附加和去除方法修复模具的缺陷,基于电子束诱导化学反应的修复方法能够实现高效率的附加(沉积)和去除(刻蚀)。MII 的 SCHMID 等^[79]研究熔融硅模具电子束直接修复方法,研究显示电子束直接附加修复方法具有修补亚 100 nm 熔融硅模具的能力。摩托罗拉公司的 YOUNG 等^[80]研究了采用聚焦离子束和电子束对 SFIL 模具的明显缺陷和不透明缺陷的进行修补的方法。DAUKSHER 等^[81]研究了 SFIL 模具的修复问题,深度、边界线和沟槽三种类型缺陷的修复被深入研究,首次报道了采用 RAVE's mn650 对 SFIL 模具缺陷进行修复。

4 结 论

模具作为压印特征的初始载体直接决定着压印特征的质量,要实现高质量的压印复型,必须要有高质量的压印模具。不同于传统光学光刻使用的掩模(4X),纳米压印光刻使用的是 1X 模版,它在模具制作、检查和修复技术面临更大挑战。当前,模具的制作已经成为 NIL 最大的技术瓶颈,而且随着纳米压印光刻研究的日益深入以及应用领域的不断扩大,NIL 模具的制造将变的越来越重要并面临着更加严峻的挑战。本文综述了当前国内外各种纳米压印光刻模具制作技术最新研究进展,指出当前 NIL 模具面临最主要的挑战是:三维模具、大面积模具和高分辨率模具的制作、模具缺陷的检查和修复。这将是当前和未来几年最迫切需要解决的问题和最主要的研究热点。此外,软模具与硬模具相比,使用软模具能够很好地适应模具和基片之间的平面度公差和平行度误差问题,增大压印区域面积,具

有在整个硅片上实现压印的能力,压印力小,易于成形和脱模,并可克服抗蚀剂颗粒缺陷等优点。更好的软模具制作工艺也是当前需要重点研究的方向。随着模具制作技术的不断改进和提高,纳米压印光刻的应用也将会越来越广泛。

参 考 文 献

- [1] CHOU S Y, KRAUSS P R, RENSTROM P J. Imprint lithography with 25-nanometer resolution[J]. *Science*, 1996, 272 (5 258): 85-87.
- [2] AUSTIN M D, GE H X, WU W, et al. Fabrication of 5 nm linewidth and 14 nm pitch features by nanoimprint lithography[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84 (26): 5 299-5 301.
- [3] CHOU S Y, KRAUSS P R, ZHANG W, et al. Sub-10 nm imprint lithography and applications[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1997, 15 (6): 2 897-2 904.
- [4] COLBURN M S, JOHNSON S, STEWART M, et al. Step and flash imprint lithography: An alternative approach to high resolution patterning[J]. *Proceedings of SPIE*, 1999, 3 676: 379-389.
- [5] XIA Y, WHITESIDES G M. Soft lithography[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37: 550-575.
- [6] DIBIASE T, MALTABES J, REESE B, et al. Building 1X NIL templates: Challenges and requirements[J]. *Proceedings of SPIE*, 2006, 6 151: 61511E.
- [7] MALTABES J S, MACKAY S. Current overview of commercially available imprint templates and directions for future development[J]. *Microelectronic Engineering*, 2006, 83: 933-935.
- [8] HAND A. Nanoimprint templates need high-quality inspection[EB/OL]. [2006-02-01]. <http://www.semiconductor.net/article/ca6303358.html>.
- [9] RESNICK D, SCHMID G, MILLER M, et al. Imprint lithography template fabrication for emerging market applications[J]. *Proceedings of SPIE*, 2007, 6 607: 66070T.
- [10] WHIDDEN T K, FERRY D K, KOZICKI M N, et al. Pattern transfer to silicon by microcontact printing and RIE[J]. *Nanotechnology*, 1996, 7: 447-451.
- [11] TORRES S. *Alternative Lithography*[M]. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [12] BENDER M, PLACHETK U, RAN J, et al. High resolution lithography with PDMS molds[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2004, 22 (6): 3 220-

- 3 232.
- [13] BENDER M, FUCHS A, PLACHETKA U, et al. Status and prospects of UV-Nanoimprint technology[J]. *Microelectronic Engineering*, 2006, 83: 827-830.
- [14] TANIGUCHI J T, MIYAMOTO Y, KOMURO I, et al. Diamond mold for nanoimprint lithography [C] // *Microprocesses and Nanotechnology Conference*, Japan, Tokyo, 2000: 190-191.
- [15] HIRAI Y, YOSHIDA S, TAKAGI N, et al. High aspect pattern fabrication by nano imprint lithography using fine diamond mold[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42 (6): 3 863-3 866.
- [16] ALKAISI M M, BLAIKIE R J, MCNAB S J. Low temperature nanoimprint lithography using silicon nitride molds[J]. *Microelectronic Engineering*, 2001, 57-58: 367-373.
- [17] ALKAISI M M, JAYATISSA W, KONIJN M. Multilevel nanoimprint lithography[J]. *Current Applied Physics*, 2004, 4: 111-114.
- [18] BENDER M, OTTO M, HADAM B, et al. Abrication of nanostructures using a UV-based imprint technique[J]. *Microelectronic Engineering*, 2000, 53 (1-4): 233-236.
- [19] BAILEY T C, RESNICK D J, MANCINI D, et al. Template fabrication schemes for step and flash imprint lithography[J]. *Microelectronic Engineering*, 2002, 61-62: 461-467.
- [20] RESNICK D J, MANCINI D, DAUKSHER W J, et al. Improved step and flash imprint lithography templates for nanofabrication[J]. *Microelectronic Engineering*, 2003, 69: 412-419.
- [21] RESNICK D J, DAUKSHER W J, MANCINI D, et al. High resolution templates for step and flash imprint lithography[J]. *J. Microlith., Microfab., Microsyst.*, 2002, 1(3): 284-289.
- [22] TOKANO Y, TANIGUCHI J, KAWASAKI T. Improvement of imprinted pattern uniformity using sapphire mold[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002, 41 (6B): 4 182-4 185.
- [23] LI H W, KANG D J, BLAMIRE M G, et al. Focused ion beam fabrication of silicon print masters[J]. *Nanotechnology*, 2003, 14 (2): 220-223.
- [24] LI Y G, CHEN D, YANG C S. Sub-microns period grating couplers fabricated by silicon mold[J]. *Optics & Laser Technology*, 2001, 33: 623-626.
- [25] JOHNSON S, RESNICK D J, MANCINI D, et al. Fabrication of multi-tiered structures on step and flash imprint lithography templates[J]. *Microelectronic Engineering*, 2003, 67-68: 221-228.
- [26] NORDQUIST K J, AINLEY E S, MANCINI D P, et al. Image placement issues for ITO-based step and flash imprint lithography templates[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2004, 22 (2): 695-701.
- [27] ISHIKAWA M, SAKAKI M, KUWAHARA N, et al. Hybrid EB-writing technique with a 50 kV-VSB writer and a 100 kV-SB writer for nanoimprint mold fabrication[J]. *Proceedings of SPIE*, 2007, 6 607: 66073I.
- [28] HONG S H, LEE J H, LEE H. Fabrication of 50 nm patterned nickel stamp with hot embossing and electroforming process[J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84(5-8): 977-979.
- [29] HIRAI Y, HARADA S, KIKUTA H, et al. Imprint lithography for curved cross-sectional structure using replicated Ni mold[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2002, 20(6): 2 867-2 871.
- [30] HEYDERMAN L J, SCHIFT H, DAVID C, et al. Nanofabrication using hot embossing lithography and electroforming[J]. *Microelectronic Engineering*, 2001, 57-58: 375-380.
- [31] ANSARI K, KAN J A V, BETTIOL A A. Stamps for nanoimprint lithography fabricated by proton beam writing and nickel electroplating[J]. *J. Micromech. Microeng.*, 2006, 16: 1 967-1 974.
- [32] MORITA T, WATANABE K, KOMETANI R, et al. Three-dimensional nanoimprint mold fabrication by focused-ion-beam chemical vapor deposition[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42 (6B) : 3 874-3 876.
- [33] MURPHY P F, MORTON K J, FU Z, et al. Nanoimprint mold fabrication and replication by room-temperature conformal chemical vapor deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90: 203115.
- [34] GRABIEC P B, ZABOROWSKI A, GOTSZALK T, et al. Nano-width lines using lateral pattern definition technique for nanoimprint template fabrication[J]. *Microelectronic Engineering*, 2004, 73: 599-603.
- [35] WANG Q D, DUAN Y G, LU B H, et al. Imprint template fabrication based on glass wet etching using a soft etching mask[J]. *J. Micromech. Microeng.*, 2006, 16: 564-570.
- [36] MCCLELLAND G M, HART M W, RETTNER C T, et al. Nanoscale patterning of magnetic islands by imprint lithography using a flexible mold[J]. *Applied Physics*

- Letters, 2002, 8(8): 1 483-1 485.
- [37] KHANG D Y, LEE H H. Sub-100 nm patterning with an amorphous fluoropolymer mold[J]. *Langmuir*, 2004, 20(6): 2 445-2 448.
- [38] PFEIFFER K, FINK M, AHRENS G, et al. Polymer stamps for nanoimprinting[J]. *Microelectronic Engineering*, 2002, 61-62: 393-398.
- [39] CHOI W M, PARK O O. A soft-imprint technique for direct fabrication of submicron scale patterns using a surface-modified PDMS mold[J]. *Microelectronic Engineering*, 2003, 70: 131-136.
- [40] PLACHETKA U, BENDER M, FUCHS A, et al. Comparison of multilayer stamp concepts in UV-NIL[J]. *Microelectronic Engineering*, 2006, 83: 944-947.
- [41] NIELSEN T, PEDERSEN R H, HANSEN O, et al. Flexible stamp for nanoimprint lithography [C] // 18th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, USA, Miami Beach, 2005: 508-511.
- [42] KOO N, BENDER M, PLACHETKA U, et al. Improved mold fabrication for the definition of high quality nanopatterns by Soft UV-Nanoimprint lithography using diluted PDMS material[J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84: 904-908.
- [43] KIM K D, JEONG J H, ALI A, et al. Replication of an UV-NIL stamp using DLC coating[J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84: 899-903.
- [44] 陈雷明, 郭艳峰, 郭熹, 等. 改性光刻胶制备纳米压印模版[J]. *物理学报*, 2006, 55 (12): 6 511-6 514.
CHEN Leiming, GUO Yanfeng, GUO Xi, et al. Molds for nanoimprinting made by modified photoresist[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55 (12): 6 511-6 514.
- [45] 司卫华, 董晓文, 顾文琪. 紫外压印模版的制备[J]. *微细加工技术*, 2007, 2: 5-8.
SI Weihua, DONG Xiaowen, GU Wenqi. Stamp fabrication in UV nanoimprint lithography[J]. *Microfabrication Technology*, 2007, 2: 5-8.
- [46] 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.
- [47] SCHMID G M, THOMPSON E, STACEY N, et al. Template fabrication for the 32 nm node and beyond[J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84: 853-859.
- [48] TANIGUCHI J, KOGA K, KOGO Y, et al. Rapid and three-dimensional nanoimprint template fabrication technology using focused ion beam lithography[J]. *Microelectronic Engineering*, 2006, 83: 940-943.
- [49] KURIHARA M, ABE M, SUZUKI K, et al. 3D structural templates for UV-NIL fabricated with gray-scale lithography[J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84: 999-1 002.
- [50] PIASZENSKI G, BARTH U, RUDZINSKI A, et al. 3D structures for UV-NIL template fabrication with grayscale e-beam lithography[J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84: 945-948.
- [51] BEAUVAIS J, LAVALLÉE E, ZANZAL A, et al. Fabrication of a 3D nano-imprint template with a conformal dry vapor deposited electron beam resist[J]. *Proceedings of SPIE*, 2005, 5 751: 392-399.
- [52] ISHII Y, TANIGUCHI J. Fabrication of three-dimensional nanoimprint mold using inorganic resist in low accelerating voltage electron beam lithography[J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84: 912-915.
- [53] HAATAINEN T, MAJANDER P, RIEKKINEN T, et al. Nickel stamp fabrication using step & stamp imprint lithography[J]. *Microelectronic Engineering*, 2006, 83: 948-950.
- [54] JEONG J H, KIM K D, SIM Y S, et al. A step-and-repeat UV-nanoimprint lithography process using an element-wise patterned stamp[J]. *Microelectronic Engineering*, 2005, 82: 180-188.
- [55] HUSSAIN M M, LABELLE E, SASSMAN B, et al. Deposition thickness based high-throughput nano-imprint template[J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84: 594-598.
- [56] MILLER M, SCHMID G, DOYLE G, et al. Template replication for full wafer imprint lithography[J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84: 885-890.
- [57] GU J, JEN C P, WEI Q, et al. Mask fabrication towards sub-10 nm imprint lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2005, 5 751: 382-391.
- [58] VOISIN P, ZELSMANN M, GOURGON C, et al. High-resolution fused silica mold fabrication for UV-nanoimprint[J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84: 916-920.
- [59] CARLBERG P, MONTELIUS L, TEGENFELDT J. Nanoimprint in PDMS on glass with two-level hybrid stamp[J]. *Microelectronic Engineering*, 2008, 85(1): 210-213.

- [60] YOSHIDA Y, KOBICI A, HIRAKA T, et al. NIL template making and imprint evaluation[J]. Proceedings of SPIE, 2006, 6 349: 63492C.
- [61] YUSA S, HIRAKA T, KOBICI A, et al. Progress of NIL template making[J]. Proceedings of SPIE, 2007, 6 607: 66073H.
- [62] SCHMID G M, THOMPSON E, STACEY N, et al. Template fabrication for the 32 nm node and beyond[J]. Microelectronic Engineering, 2007, 84: 853-859.
- [63] IRMSCHER M, BUTSCHKE J, HESSB G, et al. Template manufacturing for nanoimprint lithography using existing infrastructure[J]. Proceedings of SPIE, 2005, 5 992: 59922E.
- [64] DAUKSHER W J, MANCINI D, NORDQUIST K, et al. Fabrication of step and flash imprint lithography templates using a variable shaped-beam exposure tool[J]. Microelectronic Engineering, 2004, 75(4): 345-351.
- [65] LAZZARINO F, GOURGON C, SCHIAVONE P, et al. Mold deformation in nanoimprint lithography[J]. Journal of Vacuum Science and Technology B, 2004, 22(6): 3 318-3 322.
- [66] SCHUETTER S D, DICKS G A, NELLIS G F, et al. Analysis and control of template distortions in step-and-flash imprint lithography[J]. Proceedings of SPIE, 2004, 5 567: 841-852.
- [67] MARTIN C J, ENGELSTAD R L, LOVELL E G, et al. Prediction of fabrication distortions in step and flash imprint lithography templates[J]. Journal of Vacuum Science and Technology B, 2002, 20(6): 2 891-2 895.
- [68] ABDO A Y, ZHENG L, WEI A, et al. Simulating fabrication and imprinting distortions in step-and-flash imprint lithography templates[J]. Microelectronic Engineering, 2004, 73-74: 161-166.
- [69] TSIBOUKLIS J, NEVELL T G. Ultra-low surface energy polymers: The molecular design requirements[J]. Advanced Materials, 2003, 15 (7-8): 647-650.
- [70] BAILEY T, CHOI B J, COLBURN M, et al. Step and flash imprint lithography: Template surface treatment and defect analysis[J]. Journal of Vacuum Science and Technology B, 2000, 18(6): 3 572-3 577.
- [71] CHEN J K, KOF H, HSIEH K F, et al. Effect of fluoroalkyl substituents on the reactions of alkylchlorosilanes with mold surfaces for nanoimprint lithography[J]. Journal of Vacuum Science and Technology B, 2004, 22(6): 3 233-3 241.
- [72] PARK S, SCHIFT H, PADESTE C, et al. Anti-adhesive layers on nickel stamps for nanoimprint lithography[J]. Microelectronic Engineering, 2005, 196-201: 73-74.
- [73] LEE M J, LEE N Y, LIM J R, et al. Anti-adhesion surface treatments of molds for high-resolution[J]. Unconventional Lithography, Advanced Materials, 2006, 18: 3 115-3 119.
- [74] WU C W, SHEN Y K, CHUANG S Y, et al. Anti-adhesive effects of diverse self-assembled monolayers in nanoimprint lithography[J]. Sensors and Actuators A, 2007, 139: 145-151.
- [75] BECKA M, GRACZYKA M, MAXIMOVA I, et al. Improving stamps for 10 nm level wafer scale nanoimprint lithography[J]. Microelectronic Engineering, 2002, 61-62: 441-448.
- [76] 范东升, 谢常青, 陈大鹏. 纳米压印光刻模版制作技术[J]. 电子工业专用设备, 2005, 121 (2): 26-32.
- FAN Dongsheng, XIE Changqing, CHEN Dapeng. Stamp fabrication in nanoimprint lithography[J]. Equipment for Electronic Products Manufacturing, 2005, 121 (2): 26-32.
- [77] HESS H F, PETTIBONE D, ADLER D, et al. Inspection of templates for imprint lithography[J]. Journal of Vacuum Science and Technology B, 2004, 22(6): 3 300-3 305.
- [78] NORDQUIST K J, DAUKSHER W J, MANCINI D P, et al. Inspection and repair issues for step and flash imprint lithography templates[J]. Proceedings of SPIE, 2004, 5 567: 853-863.
- [79] SCHMID G M, RESNICK D J, FETTIG R, et al. Electron beam directed repair of fused silica imprint templates[J]. Proceedings of SPIE, 2007, 6 533: 65330P.
- [80] YOUNG S R, DAUKSHER W J, NORDQUIST K J, et al. Evaluation of FIB and E-beam repairs for implementation on step and elash imprint lithography templates[J]. Proceedings of SPIE, 2006, 6 151: 61511D.
- [81] DAUKSHER W J, NORDQUIST K J, LE N V, et al. Repair of step and flash imprint lithography templates[J]. Journal of Vacuum Science and Technology B, 2004, 22 (6): 3 306-3 311.

作者简介: 兰红波, 男, 1970年出生, 副教授。主要从事纳米压印、微纳制造和产品快速开发等方向的研究。

E-mail: hblan@sdu.edu.cn