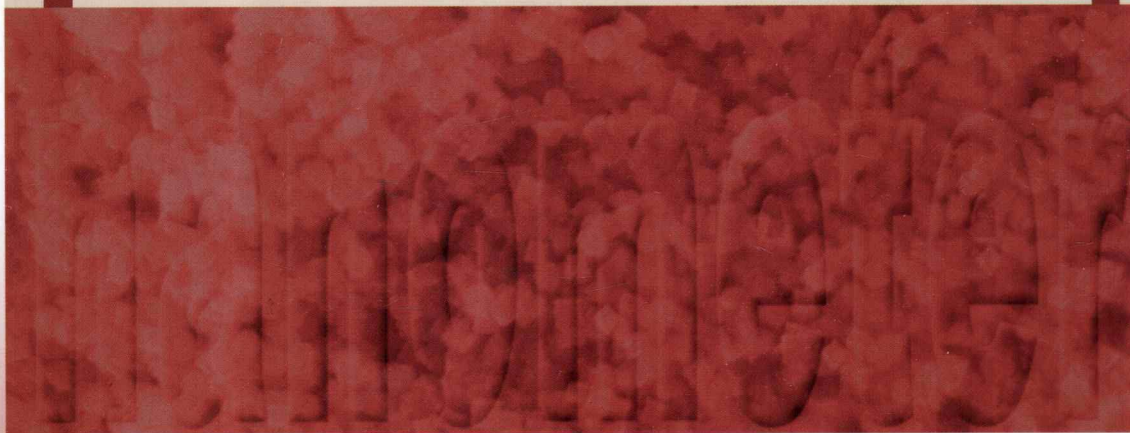


周伟民 张静 刘彦伯 张剑平 编著

纳米压印技术



科学出版社

纳米压印技术

周伟民 张 静 刘彦伯 张剑平 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

近年来,纳米压印技术迅猛发展,已引起业界广泛关注。本书结合作者所在单位——纳米加工技术实验室的研究工作,基于近年来纳米压印的研究成果编写而成。纳米压印技术包括压印图形转移和后续的刻蚀结构转移过程。本书首先简单介绍了纳米压印技术的研究现状;然后系统介绍了压印模板的制备和处理、压印用光刻胶、压印工艺和刻蚀工艺等,并着重阐述了纳米压印加工制造技术;此外,还介绍了纳米压印技术在半导体光电器件、半导体存储器件、生物技术和生命科学等领域的最新应用。

本书可供微纳加工、电子器件、生物芯片等领域的科研人员及工程技术人员参考,也可作为高等院校相关专业研究生和高年级本科生的教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

纳米压印技术/周伟民等编著. —北京:科学出版社,2011
ISBN 978-7-03-032559-4

I. ①纳… II. ①周… III. ①纳米材料-应用-微电子技术 IV. ①TN4
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 211450 号

责任编辑:刘宝莉 裴 育 / 责任校对:陈玉凤
责任印制:赵 博 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 1 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2012 年 1 月第一次印刷 印张: 16 3/4

字数: 321 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

纳米技术、生物技术和信息技术被称为 21 世纪的三大主导技术。纳米技术作为引领未来科技革命的核心技术之一,引起了科学界和产业界的高度重视。而纳米制造技术是支撑纳米科技走向应用的基础,它在信息、环境、能源、生物、医学以及国防安全等领域有重要的研究价值与广阔的应用前景,成为促进产业转型和发展的重要推动力。

人类文明发展和进步的过程,就是制造技术发展的过程,如今人类正享受着微纳加工制造技术带来的成果。恩格斯曾在《自然辩证法》中写道:“直立和劳动创造了人类,而劳动是从制造工具开始的。”可以说没有制造,就没有人类的进步。目前,世界发达国家纷纷加强对微纳制造技术的研究和开发,以期在未来科技和经济的国际竞争中占领战略制高点。我国在《国家中长期科学与技术发展规划战略研究》报告中强调微纳制造技术的重要性,并指出:制造业是国民经济的物质基础、国家安全的主要保障和国家竞争力的重要体现。必须依靠科技进步,开拓出一条资源消耗少、环境污染轻、技术含量高的制造业发展道路。

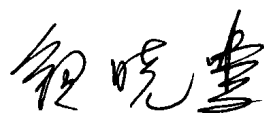
自 1995 年华裔科学家周郁(Stephen Chou)提出纳米压印概念以来,引起了业界的广泛重视和研究热潮。它具有高分辨率、低成本、可大规模生产等优势,在国际半导体技术蓝图(ITRS)中被列为下一代节点光刻技术的代表之一。纳米压印技术已经部分用于新型的高科技产业,推动了产业发展。

纳米压印技术作为当今最具前景的微纳制造技术之一,很可能成为未来微纳电子与光电子产业的基础技术。许多国家非常重视纳米压印技术的研究和开发工作,当前已经形成了以美国、欧洲以及亚洲(日本、韩国、中国内地及中国台湾地区)三足鼎立的局面。为迎接这一革命性技术的到来,上海于 2005 年建立了具有国际先进水平的纳米加工技术实验室,引进了一套先进的纳米压印制造加工设备。并以此为科研基地,建立起一流的研发和技术公共平台,以技术应用为导向,推动产学研的有机结合,在信息电子、生物、能源以及环境等领域取得了关键技术的突破,而且在项目的实施过程中,培育和锻炼出一支具有综合交叉能力的纳米制造人才队伍。

该书是为适应纳米压印技术快速发展的需要,参考国内外近年来发表的大量

学术论文,并结合自身的科研成果编写而成。书中详细介绍和评述了纳米压印技术所涉及的工艺以及特点,并介绍了纳米压印技术的最新应用实例。

相信该书的出版将对我国纳米压印技术的发展起到积极的推动作用。



上海科学院

2011年7月

前 言

1995年,华裔科学家周郁(Stephen Chou)教授首次提出纳米压印概念,从此揭开了纳米压印制造技术的研究序幕。纳米压印技术是当今最具前景的纳米制造技术之一,很可能成为未来微纳电子与光电子产业的基础技术。目前,纳米压印技术在国际半导体技术蓝图(ITRS)中被列为下一代32nm、22nm和16nm节点光刻技术的代表之一。国外半导体设备制造商、材料商以及工艺商纷纷开始涉足这一领域,短短十几年,已经取得很大的进展。

为迎接这一革命性技术的到来,上海市纳米科技与产业发展促进中心进行前瞻性布局,于2005年建立了具有国际先进水平的纳米加工技术实验室,引进紫外纳米压印、涂膜、干法刻蚀设备,以及先进的表征和检测设备;率先开展紫外纳米压印技术及产业化的研究工作,通过几年的研究积累,解决了纳米压印领域的关键性技术问题,在纳米结构加工方面积累了丰富经验。

本书是基于自身的科研成果,结合当前国际上纳米压印技术的发展编写而成。首先介绍纳米压印技术的研究现状;然后分别介绍纳米压印技术中所涉及的压印模板的制备、压印模板的处理、压印用光刻胶、压印工艺和刻蚀工艺;在纳米压印技术应用方面,介绍了作者所在实验室在纳米压印方面的部分研究成果(发光二极管和相变存储领域);此外,还简单地介绍了纳米压印技术在太阳能、生物医药以及仿生等领域的应用。

本书的第1、2、6、8章由周伟民编写,第4、5章由张静编写,第3章由张剑平编写,第7章由刘彦伯编写;王金合博士后、张燕萍博士后、李小丽博士、赵彬硕士参加了书中部分内容的材料收集和整理工作;最后由周伟民对全书进行了统稿。

本书在编写过程中得到了上海市纳米科技与产业发展促进中心的闵国全主任、费立诚副主任和各位同事的指导和帮助。上海科学技术情报研究所的杨莺歌研究员为第1章中的纳米压印文献及专利的检索和分析提供了帮助,在此表示感谢。本书还得到上海交通大学微纳科学技术研究院的王庆康教授、张亚非教授、杨斌教授,中国科学院上海微系统与信息技术研究所宋志棠教授,上海大学施利毅教授的帮助,在此表示感谢。本书部分绘图工作得到蔡聪、蒋岷伽、邵学祥的帮助,在此表示感谢。书中参考了大量国内外公开发表的科技成果和论文,在此对其辛勤

劳动表示衷心感谢。

由于作者水平有限,对有些问题的理解不够深入,加上纳米压印技术的发展迅速,书中难免有不足之处,敬请读者批评指正。

作者

2011年6月于上海

目 录

序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 纳米压印技术	2
1.2.1 纳米压印技术的发展	2
1.2.2 纳米压印技术的分类	5
1.2.3 纳米压印技术的研究内容	6
1.3 纳米压印关键性技术	7
1.3.1 模板	8
1.3.2 压印胶	8
1.3.3 压印过程缺陷	9
1.3.4 对准套刻工艺	9
1.3.5 三维结构压印	9
1.3.6 刻蚀结构转移	10
1.4 纳米压印技术的研究现状和趋势.....	10
1.4.1 国内外文献分析	11
1.4.2 国内外专利分析	12
1.4.3 国外纳米压印设备介绍	15
1.5 纳米压印技术的应用与前景.....	15
1.6 本书的章节安排.....	16
参考文献	17
第 2 章 模板制备	18
2.1 概述.....	18
2.2 制备模板的材料.....	18
2.3 制备模板的方法.....	20
2.3.1 电子束光刻	20
2.3.2 离子束光刻	26
2.3.3 极紫外光刻	27
2.3.4 X 射线光刻	27

2.3.5	激光全息光刻	28
2.3.6	单层纳米球刻印术	28
2.3.7	边缘光刻	29
2.3.8	化学气相沉积	31
2.3.9	湿法刻蚀	32
2.3.10	嵌段聚合物组装模板	35
2.3.11	软模板复型	37
2.3.12	氧化法制多孔氧化铝模板	40
2.3.13	电铸法	42
2.3.14	原子力显微镜刻蚀	44
2.4	模板检测的方法	45
2.4.1	扫描电子显微镜	45
2.4.2	原子力显微镜	48
2.4.3	小角度 X 射线散射	52
2.4.4	光学显微镜	53
2.4.5	模板结构的评价	53
2.5	有关模板的关键性技术问题	54
2.6	本章小结	55
	参考文献	55
第 3 章	纳米压印光刻胶	57
3.1	概述	57
3.2	光刻胶材料的选择标准	57
3.2.1	成膜性能	57
3.2.2	压印性能	58
3.2.3	抗刻蚀性能	60
3.3	不同种类压印光刻胶	61
3.3.1	热压印光刻胶	61
3.3.2	紫外压印光刻胶	65
3.3.3	步进压印光刻胶	71
3.3.4	滚动式压印光刻胶	75
3.3.5	微接触印刷	77
3.4	本章小结	77
	参考文献	77
第 4 章	纳米压印工艺	80
4.1	概述	80

4.2 模板处理	81
4.2.1 黏附发生机理	81
4.2.2 模板清洗	83
4.2.3 模板修饰与表征	84
4.3 涂胶	94
4.3.1 转速对膜厚的影响	96
4.3.2 旋涂时间对膜厚的影响	97
4.3.3 聚合物黏度对膜厚的影响	98
4.4 压印技术	98
4.4.1 热压印	99
4.4.2 紫外压印	106
4.4.3 软刻蚀技术	113
4.4.4 大面积纳米压印	121
4.4.5 多层压印中的对准	134
4.5 工艺发展	141
4.5.1 快速热压印工艺	141
4.5.2 紫外压印-光刻联合技术	142
4.5.3 反向纳米压印技术	143
4.5.4 三维纳米压印技术	144
4.5.5 功能材料压印技术	145
4.6 本章小结	147
参考文献	148
第5章 刻蚀	152
5.1 概述	152
5.2 湿法刻蚀	154
5.3 干法刻蚀	156
5.3.1 离子束刻蚀	157
5.3.2 等离子刻蚀	158
5.3.3 反应离子刻蚀	158
5.3.4 高密度等离子体刻蚀	163
5.4 剥离技术	166
5.5 纳米压印图形化后的干法刻蚀	167
5.6 本章小结	172
参考文献	172

第 6 章 纳米压印技术在发光二极管上的应用	174
6.1 概述	174
6.2 光子晶体在提升 LED 出光效率中的理论分析和结构设计.....	175
6.2.1 有限时域差分法	175
6.2.2 光子晶体在提升 LED 出光效率中的理论分析	178
6.2.3 光子晶体结构在提升 LED 出光效率中的结构设计	180
6.3 压印与 LED 工艺兼容性设计.....	200
6.3.1 LED 芯片制造工艺流程	200
6.3.2 纳米压印工艺与 LED 兼容性方案	200
6.4 纳米压印制作光子晶体 LED	203
6.4.1 ITO 光子晶体	203
6.4.2 GaN 光子晶体	204
6.4.3 Al ₂ O ₃ 光子晶体.....	204
6.4.4 倒装结构	207
6.5 LED 芯片的封装与测试	208
6.5.1 LED 芯片封装技术	208
6.5.2 LED 性能参数	208
6.5.3 压印制作 p-GaN 光子晶体 LED 的性能	209
6.6 本章小结	215
参考文献.....	215
第 7 章 纳米压印工艺在制作相变存储器件上的应用	217
7.1 概述	217
7.2 相变材料及阵列制备相关技术研究	219
7.2.1 相变材料薄膜相结构转变特性研究.....	220
7.2.2 相变材料薄膜黏附力特性研究	220
7.3 相变材料薄膜上存储单元阵列制备技术研究	227
7.3.1 微米级存储阵列	227
7.3.2 纳米级存储阵列	233
7.4 沉积法存储单元阵列制备技术研究	235
7.5 纳米压印在其他存储器上的应用	237
7.6 本章小结	238
参考文献.....	239
第 8 章 纳米压印技术在其他领域的应用	241
8.1 概述	241
8.2 太阳能电池	241

8.2.1 光子晶体提高光吸收	242
8.2.2 纳米阵列提高界面比例和传输效率	242
8.2.3 纳米结构的减反	245
8.3 场效应晶体管	246
8.4 光学元器件	247
8.5 生物芯片	249
8.6 仿生领域	251
8.7 微型燃料电池	252
8.8 本章小结	254
参考文献	254

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

纳米技术是指在 0.1~100nm 的尺度里,研究电子、原子和分子内的运动规律和特性,并在此基础上构建材料、设备和系统的一项崭新技术。由于纳米的尺度效应,纳米技术可从根本上使许多物质表现出新的特性和功能,被视为全球第四次工业革命,这是具有广泛基础技术的多学科领域,到 2020 年将得到广泛应用,也为教育、创新、知识和管理提供新的途径。各国政府都对纳米技术非常重视,不断加大资金投入力度来推进纳米技术的研发。目前,有 50 多个国家和地区实施了纳米技术研究计划,使之成为全球最大、最具竞争的研究领域之一。产业界已经认识到纳米技术的重要性,各国政府也开始在国家纳米技术计划研发中扮演重要角色。美国政府对纳米技术的资助累计已超过 120 亿美元,是自阿波罗登月计划以来最大的民用技术投资之一。在催化剂和半导体产业中,纳米技术的渗透已经超过 30%。2009 年,纳米技术产品市场约为 2540 亿美元,其中美国约为 910 亿美元。

纳米制造技术、纳米电子学、纳米生物学、纳米材料学是纳米科学和技术的四大领域。其中,作为纳米科学和技术的核心之一,纳米制造技术是融合其他各门学科的基本“艺术”,是当前纳米科学研究的基础——它不仅为纳米科学在各个领域的研究和拓展提供强有力的手段,而且是未来纳米产业的支柱。美国国家科学基金将纳米制造定义为:用于构建跨尺度集成的、可提供具有特定功能的产品和服务的纳米尺度(包括 1 维、2 维和 3 维)的结构、特征、器件和系统的制造过程。欧洲联盟(以下简称欧盟)于 2006 年 8 月发布了“纳米制造线路图(Roadmap Nanomanufacturing)”,美国和日本等发达国家同样对于纳米制造技术十分重视,其重要性由此可见。

纳米科技的提出和发展具有强烈的社会发展需求背景,这种需求主要来自微电子工业。自从集成电路发明以来,半导体的特征尺寸完全遵守摩尔(Moore)定律(每 18 个月性能提高一倍,价格降低一半)的发展,集成电路制造技术的线宽尺寸按摩尔定律不断缩小。以摩尔定律估计硅基微电子领域的发展趋势见表 1.1。

表 1.1 硅基集成电路尺寸变化

年份	1999	2002	2005	2008	2011	2014
特征尺寸/nm	180	130	100	70	50	35
表面起伏/nm	65	45	35	25	20	15
栅长度/nm	140	85~90	65	45	30~32	20~22
等效氧化层厚度/nm	1.9~2.5	1.5~1.9	1.0~1.5	0.8~1.2	0.6~0.8	0.5~0.6
结深/nm	42~70	25~43	20~33	16~26	11~19	8~13

纳米制造主要包括“自上而下”和“自下而上”两种工艺以及两者融合的工艺。“自上而下”工艺是由传统光刻加工技术发展而来的,将大块材料经改性或分割成为小尺寸下所需的形状。而“自下而上”工艺涉及化学和生物化学合成的方法,将原子、分子和超分子元素作为构筑材料,直接组装,如分子重组和自组装,应用于物理、化学、生物和微电子等诸多领域。由于商业价值和技术的成熟性,使得“自上而下”比“自下而上”方法更加引人注目。

未来的社会是一个信息和感知的社会,是实现智能化的城市信息系统,而在信息的获取、传输、存储、处理和显示方面所用到的高密度 CMOS、传感器、存储器、逻辑电路和显示器件等,无一例外地都必须用到纳米制造技术。以光刻、薄膜、刻蚀等传统技术作为关键技术(“自上而下”)的纳米结构和器件制造技术、采用新型纳米材料和纳米制造技术制作纳米电子器件的新工艺路线(“自下而上”),以及将两者工艺结合起来进行纳米制造的技术,已经发展成为制作微纳器件及系统的重要技术。

1.2 纳米压印技术

1.2.1 纳米压印技术的发展

几十年来,光刻技术的特征尺寸不断减小,给制造技术提出新的挑战。根据曝光的分辨率理论,分辨率取决于照明光波长(λ)、光学透镜的数值孔径(NA)和光刻的工艺条件,符合以下公式:

$$R = k\lambda/NA \quad (1.1)$$

式中, k 是与工艺有关的参数。从光学成像的角度分析,提高分辨率可以通过减小照明光波长和增加透镜数值孔径来实现。

为了得到更高分辨率的结构,就要求使用更短波长的光作为曝光的光源,传统的光刻已经到达了它的极限,因此下一代光刻技术(next generation lithography)应运而生,出现了电子束光刻(EBL)、X射线光刻(XRL)、离子束光刻(IBL)、极紫外光刻(EUV)等技术。电子束光刻虽然分辨率高,但产量低、加工成本高,只能用

于加工关键层,如接触孔或通孔;X射线光刻(使用波长 0.1~10nm 的 X 射线)对于光源及掩模制造要求很高,同时,高能辐射会迅速破坏掩模和透镜中的许多材料,导致光刻成本居高不下;而极紫外光刻(使用波长 10~70nm 的紫外线)必须采用精度极高的反射式光学系统,同样会带来成本的剧增。

20 世纪 90 年代中叶,美国普林斯顿大学周郁(Stephen Chou)教授提出了纳米压印技术(nanoimprint lithography)概念,先后在 *Applied Physics Letters*、*Science* 和 *Journal of Vacuum Science & Technology* 发表了三篇文章,向人们展示了一种新型的、以模板为基础的纳米结构制造技术。该技术首先通过接触式压印完成图形转移,类似于曝光和显影工艺,然后通过等离子刻蚀工艺,完成结构转移。该技术借鉴中国四大发明之一——印刷术,结合现代微电子工艺和材料技术,克服了光学曝光中由于衍射现象引起的分辨率极限等问题,显示了超高分辨率、高产量、低成本等适合工业化生产的独特优点,很快受到业界的赞赏,并激发起广泛的研究兴趣。

目前,纳米压印技术已达到 5nm 以下的分辨率水平。由于纳米压印技术具有很强的竞争力和广阔的应用前景,从发明至今,一直受到学术界和产业界的高度重视。2003 年 2 月, *MIT Technology Review* 报道指出纳米压印技术将是改变世界的十大新兴技术之一。纳米压印技术作为 22nm、16nm 和 11nm 节点的集成电路制造技术已被列入国际半导体技术路线图(ITRS,2009),如图 1.1 所示。有关纳米压印技术的国际会议也频繁举行,这促进了纳米压印技术研究的不断深入和发展。

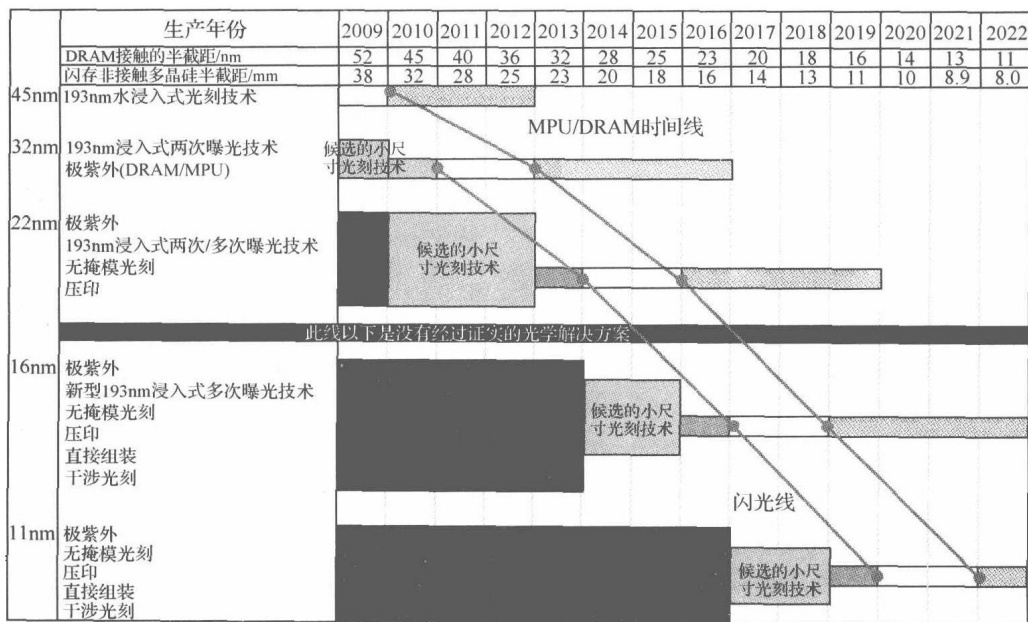


图 1.1 光刻技术蓝图(ITRS,2009)

纳米压印技术自发现以来已经衍生出多种压印形式。1995 年热压印技术的出现,开始了纳米压印的发展;1998 年在热压印基础上出现了滚动压印;1999 年,一种不同于热压印原理,以紫外曝光为基础的步进-闪光压印技术出现;此后,纳米压印在这两种技术基础上不断发展;到 2002 年,又出现了直接压印、逆向压印、多层压印和聚合物墨水压印四种新技术;2004 年,出现了复合压印技术。纳米压印技术的演变如图 1.2 所示。随着技术的不断进步,新的压印技术还将继续出现。

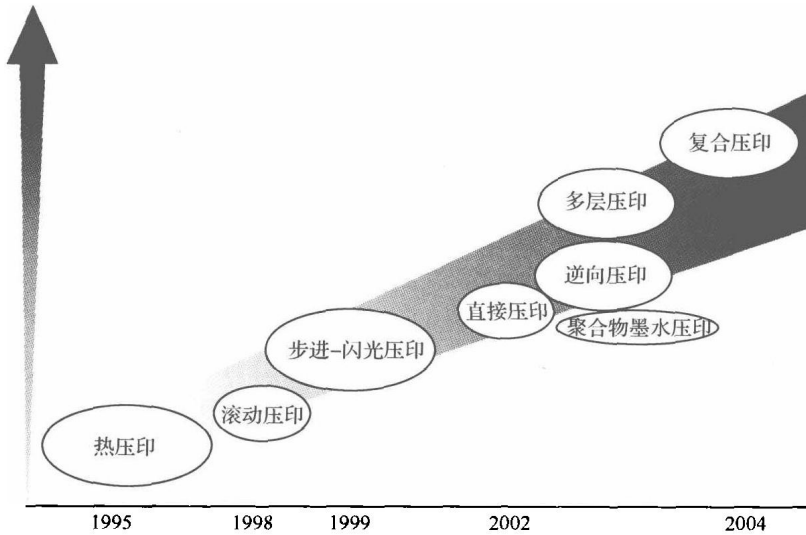


图 1.2 纳米压印技术演变图

自从纳米压印技术被提出以来,其重大的技术发展事件如下:

- (1) 1995 年,Chou 提出纳米压印技术概念。
- (2) 1997 年,在 PMMA 上制作出 6nm 线宽结构,第一台纳米压印机在奥地利问世,对准精度达到 $1\mu\text{m}$ 。
- (3) 1998 年,Chou 提出滚动压印工艺。
- (4) 1999 年,制作出金属-半导体-金属结构的光电探测器,以及 190nm 周期的宽带光波导金属偏振器;商用纳米压印设备的对准精度达到 $1\mu\text{m}$;专用于纳米压印的聚合物胶问世。
- (5) 2000 年,在 $6\text{in}^{\text{①}}$ 晶圆上成功实施大面积纳米压印。
- (6) 2001 年,商品化纳米压印胶 mr-I8000 问世。
- (7) 2002 年,实现了对亚 100nm 图形的模板的抗黏处理;纳米压印加工出微流器件;郭凌杰提出逆向纳米压印技术(reverse nanoimprinting lithography)。

① $1\text{in}=2.54\text{cm}$,下同。

(8) 2003年,国际半导体蓝图将纳米压印技术列入下一代32nm节点光刻技术的代表之一。

(9) 2004年,空气垫子加压(air cushion press, ACP)技术,通过空气加压避免了采用平行板加压带来的问题;郭凌杰提出纳米压印光刻复合技术(combined nanoimprinting and photolithography, CNP)。

(10) 2005年,在硅基底上制作出多层结构,并用SPO(scanning probe oxidation)进行氧化,结合湿法刻蚀微纳米结构。

(11) 2006年,纳米压印技术进行量子点、纳米线等结构加工。

(12) 2007年,利用硅的非对称刻蚀制作小于20nm的结构。

(13) 2008年,HP实验室提出基于Spacer的水流弯曲(water bowing)技术。

(14) 2009年,特征尺寸小于15nm的曲面压印技术出现,Suss公司开发出“基板完整压印光刻”(SCIL)技术,实现大面积图形上亚50nm结构的重复压印。

(15) 2010年,EV Group推出软紫外纳米压印光刻技术(soft molecular scale nanoimprint lithography, SMS-NIL),特征尺寸达到12.5nm。

1.2.2 纳米压印技术的分类

经过十几年的发展,纳米压印技术演变出许多种类型。纳米压印的基本思想是通过带有结构图形的模板,将图形转移到相应的衬底上,转移的介质通常是一层很薄的聚合物膜,通过加热后冷却或者辐照等方法使聚合物结构固化从而保留图形转移,然后采用等离子刻蚀等工艺完成结构转移(有时需要)。整个过程包括压印图形转移和刻蚀结构转移两个过程。

常见的纳米压印技术有热压印(hot embossing lithography)、紫外压印(UV-nanoimprint lithography)和软刻蚀(soft lithography)三种类型。其中,常见的软刻蚀有微接触印刷(microcontact printing, μ CP)、复制模塑(replica molding, REM)、转移微模塑(microtransfer molding, μ TM)、毛细微模塑(micromolding in capillaries, MIMIC)、溶剂辅助微模塑(solvent-assisted micromolding, SAMIM)、热压注塑(embossing and injection)等。

根据固化方法不同,纳米压印可分为热固化、紫外固化以及热-紫外同时固化三种方式。其中,热固化最大的缺点在于:模板在高温高压下,表面结构或其他热塑性材料会有热膨胀趋势,这将导致转移图形尺寸的误差以及脱模的困难。一般来说,特征尺寸越小,集成度越高,模板与聚合物之间的黏合力越大,使得脱模越困难。紫外固化时间短,相应压力也较低,可以大大减小晶片变形的几率和程度。同时,模板的高透明性能够进行高精度对准,特别适合半导体器件和电路制造。

根据图形转移范围不同,纳米压印可分为全晶片(full wafer)压印、步进压印和滚动压印。其中,步进压印主要有步进快闪式(step and flash imprint lithography, S-FIL)和步进重复(step and repeat)这两种压印工艺;滚动(卷对卷和