

文章编号 1004-924X(2018)04-0894-12

大面积纳米压印光刻晶圆级复合软模具制造

兰红波*, 郭良乐, 许 权, 钱 垒

(青岛理工大学 纳米制造与纳光电子实验室, 山东 青岛 266520)

摘要:为了解决大面积纳米压印所面临的大尺寸晶圆级复合软模具低成本制造的难题,对于当前广泛使用的大尺寸晶圆级双层复合软模具开展了理论分析、数值模拟和制造方法的系统研究。提出并建立了复合软模具脱模过程和气泡缺陷理论模型;利用 ABAQUS 工程模拟软件,揭示了大尺寸复合软模具影响脱模的因素和内在规律;提出一种大尺寸晶圆级双层复合软模具低成本制造方法,并完成了 10.16 cm(4 inch)满片双层复合软模具复制的实验验证。研究结果为大面积复合软模具制造奠定了理论基础,并提供了一种低成本高质量制造大尺寸晶圆级双层复合软模具切实可行的方法。

关键词:大面积纳米压印;复合软模具;抗粘附;揭开式脱模;晶圆级

中图分类号: TN305.7 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20182604.0894

Wafer-level composite mold for large-area nanoimprint lithography

LAN Hong-bo*, GUO Liang-le, XU Quan, QIAN Lei

(Nanomanufacturing and Nano-Optoelectronics Lab, Qingdao Technological University, Qingdao 266520, China)

* Corresponding author, E-mail: hblan99@126.com

Abstract: In order to solve the problem of producing large-size and wafer-level composite flexible mold at low cost and high throughput for the large area NIL, this paper systematically investigated the theoretical model, numerical simulation and fabrication method for a large-size and wafer-level composite flexible mold with double-layer structures. Two models regarding the peel off demolding and the air bubble defects generated were proposed. Furthermore, the influence factors and laws of the peel demolding parameters for separating the replicated composite mold and the master mold were revealed by numerical simulation by using ABAQUS software. A manufacturing approach was presented to replicate the large size and wafer-level flexible mold with two-layer structures. Finally, a 4 inch full-wafer composite flexible mold was fabricated by using the proposed method and a 10.16 cm(4 inch) Si master. The studies in the paper are valuable in providing a theoretical basis for fabricating large-size and wafer-level composite mold, and offer a feasible and effective method to replicate large-size and wafer-level composite mold with low cost and high quality.

Key words: large area nanoimprint lithograph; composite flexible mold; anti-adhesion; peel off demolding; wafer-level

收稿日期:2017-07-18;修订日期:2017-09-09.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 51375250, No. 51775288);青岛市创新领军人才资助项目(No. 13-CX-18)

1 引言

微纳制造技术是支撑新一代信息技术、新能源、新材料、生物医疗及微纳科技等战略性新兴产业发展的基础和关键。微纳结构制造(微纳米图案化)是微纳制造技术的核心,尤其是高效、低成本批量化制造大面积微纳结构的工艺和装备是实现微纳器件和产品(诸如图形化蓝宝石衬底、光子晶体 LED、晶圆级微纳光学器件、高效太阳能电池板、新一代高清平板显示、抗反射和自清洁玻璃、柔性电子等)从实验室走向大规模工业化应用的根基。但是大面积微纳结构高效、低成本大规模可重复性制造是当前学术界和产业界所面临的一项国际化难题,也是当前亟待突破的技术瓶颈问题^[1-3]。

纳米压印光刻(Nanoimprint Lithography, NIL)是一种全新的纳米制造方法,它通过压印材料受力变形而实现图形化。NIL 较之现行的投影光刻和下一代光刻(Next Generation Lithography, NGL)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)和高生产率的特点,其最显著的优势在于大面积、复杂三维微纳结构制造的能力以及非平整衬底的图形化,尤其是基于软模具(或者复合软模具)的纳米压印工艺具有在非平整表面(弯曲、翘曲或者台阶)、曲面、易碎衬底上实现晶圆级纳米压印的独特优势^[3-4]。纳米压印已被纳入 2013 版的国际半导体蓝图(International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS),并被排在 ITRS 蓝图 11 nm 和 Sub 8 nm 节点。大面积纳米压印现在已经被应用于 LED 图形化、高密度磁盘(Hard Disk Drive, HDD)、微透镜、太阳能光伏器件、微流控器件、量子点、石墨烯及 MEMS/NEMS 等众多领域,显示出广阔的工业化应用前景。

软模具尤其是大尺寸晶圆级复合软模具的制造是实现大面积纳米压印最重要的工艺要素之一,它直接决定压印图形的精度、质量、图形化面积、效率等。尽管国内外研究人员已经开发出多种软模具,然而已有的研究成果和实际应用表明,与其它结构软模具相比,双层复合软模具在大面积纳米压印技术中显示出更加突出的优势和更大

的应用潜能^[5-7]。不同于传统纳米压印使用的硬模具(硅、石英等)和小尺寸软模具,面向大面积纳米压印的大尺寸晶圆级复合软模具的制造面临许多挑战性难题:(1)由于特征结构布满整片晶圆,加之特征结构表面放大效应,导致软模具和母模的脱模力增大,加大了脱模难度;(2)对于晶圆级(满片图形)复合软模具复制,一方面增加了初始脱模的难度,另一方面脱模过程极易损坏母模板的边缘特征结构。对于非晶圆级母模,由于特征结构主要分布在中心区域,母模边缘没有图形,相对容易直接从母模边缘脱模;然而对于晶圆级母模,由于母模板边缘具有特征图形,初始的脱模变得非常困难,而且极易破坏母模边缘的特征图形结构;(3)对于复合软模具,如果各层(例如双层复合软模具的图形层和支撑层)之间的结合不牢固,脱模过程中发生图形层和支撑层分离,将会导致复合软模具制作失败,甚至损坏母模;(4)大尺寸复合软模具复制过程中产生的气泡缺陷难以解决。在大尺寸复合软模具复制过程中容易产生气泡,如果这些气泡不能被有效地去除,将导致制造的复合软模具存在许多的缺陷。因此,在确保母模不被损坏的前提下,如何高效低成本地复制出大尺寸晶圆级复合软模具是当前大面积纳米压印在工程中广泛应用的^[8]最大瓶颈。

本文针对目前学术界和产业界广泛使用的大尺寸晶圆级双层复合软模具制造开展了全面系统的研究。建立了复合软模具脱模过程和气泡缺陷理论模型;利用 ABAQUS 工程模拟软件,对于双层复合软模具的脱模过程、制约复合软模具制造的最大几何特征因素(特征图形深宽比)开展了数值模拟,揭示出大尺寸复合软模具影响脱模的因素和内在的规律;提出一种大尺寸晶圆级双层复合软模具低成本制造方法,并完成了 4 inch 满片双层复合软模具复制的实验验证。本文的研究结果为大尺寸复合软模具的复制奠定了理论基础,并提供了一种低成本高质量制造大尺寸晶圆级双层复合软模具切实可行的方法。

2 理论分析和建模

2.1 复合软模具脱模

完全固化后的复合软模具与母模的顺利分离(脱模)是确保复合软模具成功制造的最重要的工

艺因素。一方面脱模过程中必须保证复合软模具支撑层和图形层不能发生分离;另一方面应保证图形层和母模不能出现粘附,尤其是脱模过程中不能造成母模损坏。为了确保这些目标,必须对双层复合软模具与母模的 3 个表面和 2 个界面的特性和脱模行为进行有效地调控。

图 1 是双层复合软模具与母模分离使用的“揭开式”脱模的原理示意图。图 1(a)是双层复合软模具固化后形成的支撑层-图形层-母模三层结构示意图,图 1(b)是大尺寸晶圆级复合软模具脱模广泛使用的“揭开式”脱模原理示意图。为了便于理论分析和模型的建立,双层复合模具与母模的接触区域简化为矩形接触。



(a)三层结构示意图 (b)脱模过程示意图
(a)Schematic diagram of three-layer structures (b)Schematic diagram of demolding process

图 1 “揭开式”脱模原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of peel off demolding

根据固体-固体接触界面粘附能理论^[9],两个物体界面之间的粘附力取决于接触界面的粘附能 W ,即:

$$W = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}, \quad (1)$$

其中: γ_1 和 γ_2 分别代表物体 1 和物体 2 的表面能, γ_{12} 是物体 1 和物体 2 之间的界面能。

在其接触面上形成的粘附力为 $F^{[9-10]}$,即:

$$F = \left[\frac{3}{2} \pi W E a \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

其中: E 是接触面物体 1 和物体 2 材料的综合弹性模量, a 是等效接触半径。 E 的值可以根据下式求出:

$$\frac{1}{E} = 0.75 \left[\frac{(1-\mu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\mu_2^2)}{E_2} \right], \quad (3)$$

其中, E_1, E_2 和 μ_1, μ_2 分别是物体 1 和物体 2 的材料弹性模量与泊松比。

若双层复合软模具支撑层和图形层之间的粘附力为 F_{12} ,双层复合软模具的图形层与母模之间的粘附力为 F_{23} ,为了确保复合软模具成功复制,成功脱模必须满足以下条件:

$$F_{12} > F_{23}. \quad (4)$$

母模表面含有微纳特征结构,由于接触表面的尺寸放大效应,复合软模具的图形层与母模的接触面积远远大于支撑层材料与图形层材料的接触面积,导致图形层和母模之间的粘附力呈指数上升,大大增加了脱模难度^[11]。

以目前大面积纳米压印广泛使用的线栅结构和孔柱结构为例,进行具体分析和讨论。

2.1.1 图形特征结构为线栅结构

母模特征图形为线栅结构,假设周期为 T ,深宽比为 α ,图形占空比为 β ,接触区域的长度为 L ,接触区域的宽度为 B ,则支撑层与图形层的接触面积 S_{12} 和图形层与母模之间的接触面积 S_{23} 分别为:

$$S_{12} = LB, \quad (5)$$

$$S_{23} = (1 + 2\alpha\beta) LB. \quad (6)$$

对于固体表面接触,采用 Hertz 接触模型可以求出接触半径^[12-14],为了便于计算,此处用接触区域的面积来等效代替接触区域的半径,将式(5)、式(6)代入式(2)可以得到两个界面的粘附力分别为:

$$\begin{cases} F_{12} = \left[\frac{3}{2} \pi W_{12} E_{12} LB \right]^{\frac{1}{2}} \\ F_{23} = \left[\frac{3}{2} \pi W_{23} E_{23} (1 + 2\alpha\beta) LB \right]^{\frac{1}{2}} \end{cases}, \quad (7)$$

其中: W_{12} 是支撑层和图形层之间的粘附能, W_{23} 是图形层和母模之间的粘附能, E_{12} 是支撑层和图形层之间的综合弹性模量, E_{23} 是图形层和母模之间的综合弹性模量。

由公式(4)和(7)可以得到,对于线栅几何结构的母模,双层复合软模具成功的脱模的条件:

$$W_{12} E_{12} > (1 + 2\alpha\beta) W_{23} E_{23}. \quad (8)$$

2.1.2 图形特征结构为孔柱结构

母模特征图形为孔柱结构,假定横向周期为 T_x ,纵向周期为 T_y ,图形直径为 d ,深宽比为 α ,接触区域的长度为 L ,宽度为 B ,支撑层与图形层的接触面积 S_{12} 和图形层与母模之间的接触面积 S_{23} 分别为:

$$S_{12} = LB, \quad (9)$$

$$S_{23} = \left[\frac{1}{4} + \alpha \right] \frac{\pi d^2 LB}{T_x T_y}. \quad (10)$$

两个接触面上的粘附力分别为:

$$\begin{cases} F_{12} = \left(\frac{3}{2} \pi W_{12} E_{12} LB \right)^{\frac{1}{2}} \\ F_{23} = \left[\frac{3}{2} \pi W_{23} E_{23} \left(\frac{1}{4} + \alpha \right) \frac{\pi d^2 LB}{T_x T_y} \right]^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (11)$$

由公式(4)和(11)可以得到,对于孔柱几何结构的母模,双层复合软模具成功的脱模的条件:

$$W_{12} E_{12} > \left(\frac{1}{4} + \alpha \right) \frac{\pi d^2 LB}{T_x T_y} W_{23} E_{23} \quad (12)$$

根据以上分析,由于母模含有的几何特征结构的表面放大效应,将导致复合软模具图形层和母模之间的粘附力成倍增大。如果要确保双层复合软模具图形层和支撑层作为一个整体从母模上顺利分离,必须有效地降低图形层-母模接触面的粘附能,同时增加支撑层-图形层接触面的粘附能。

2.2 气泡缺陷

不同于小尺寸软模具的制造,大尺寸复合软模具制造过程中容易产生许多气泡,这些气泡必须被尽可能去除,如果产生的气泡不能被完全去除,将会导致复制的复合软模具产生气泡缺陷,严重影响所制造的复合软模具的质量和使用寿命。

复合软模具制造过程中产生的气泡缺陷主要来源于两个方面:

2.2.1 复合软模具复制过程中产生的气泡

对于本文提出的复合软模具制造工艺,在母模板表面旋涂图形层聚合物之后,直接将支撑层覆盖(压印)在图形层聚合物表面,而支撑层的覆盖方式(压印力的施加方式)对于复合软模具的质量具有重要的影响,不同的施压方式将会产生不同的效果。例如图 2 所示的整体平行式覆盖,在支撑层和图形层同时大面积接触过程中,由于很难保证压印力的均匀施加,外界空气容易陷入图形层和支撑层之间,并且难以被有效地排除,这将导致制造的双层复合软模具支撑层和图形层之间产生气泡缺陷,严重影响所制造的复合软模具质量。

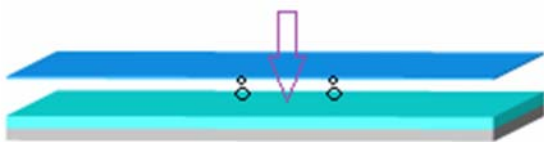


图 2 平行式整体覆盖支撑层

Fig.2 Parallel overall coverage of the support layer

已有实验结果表明,如果支撑层采取“渐进式”顺序线接触施压和贴合,能够有效地减少或者

避免支撑层和图形层贴合过程中生成的气泡缺陷,提高复合软模具的质量。如图 3(a)所示,当从中心逐渐向四周顺序施压和贴覆,一方面能够实现完全共形接触,另一方面可以将气泡完全向四周挤出;如图 3(b)所示,从一侧逐渐施压和贴覆,能够将气泡从另一侧排出。这两种“渐进式”顺序线接触施压和贴覆能够有效地减少或者避免在支撑层和图形层之间生成气泡缺陷。

此外,增大压印力也有利于排出压印过程中混入的气泡,“渐进式”顺序线接触施压和贴覆能够提高双层复合软模具的质量和精度,但是由于压印力的存在,将会导致图形层的厚度减薄,根据 Reynolds 定理和 Navier-Stokes 方程可以得到压印力和图形层聚合物厚度的关系^[11]:

$$h_i = \left(\frac{3 \pi \eta \nu R^4}{2 F} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (13)$$

其中: h_i 是图形层聚合物的厚度, η 是图形层聚合物的粘度, ν 是压印速度, R 是接触区域的半径, F 是压印力。

由于压印力会进一步减薄图形层厚度,因此若想获得精确厚度的图形层聚合物,旋涂图形层聚合物的厚度必须要大于预定的目标层厚。



(a)从中心覆盖支撑层

(a)Covering supporting layer from the central



(b)从一侧覆盖支撑层

(b)Covering supporting layer from one side

图 3 “渐进式”顺序线接触施压和贴覆原理示意图

Fig.3 Schematic diagram of progressive line contact pressure and cladding

2.2.2 复合软模具后处理加热过程中产生的气泡

支撑层与图形层完全贴合后,将支撑层-图形层-母模三层复合结构转移到热板(或者加热箱)进行加热,在加热固化过程中,图形层聚合物材料内部也会产生气泡缺陷^[15](对于 PDMS 可能更加严重)。这是由于随着温度的升高,空气在 PDMS 中的溶解度逐渐降低所导致的。在常温下,内部气体在浮力 F_V 、重力 G 、粘性阻力 F_D 的作用下保持平衡,即:

$$F_V + F_D + G = 0, \quad (14)$$

浮力、重力、粘性阻力的值可以用式(15)表示^[16]:

$$\begin{cases} F_V = \frac{1}{6} \pi D^3 \rho g \\ G = m_0 g \\ F_D = \frac{1}{8} \rho C_D \pi D^2 v \end{cases}, \quad (15)$$

其中: D 是气泡的直径, ρ 是图形层材料的密度, g 是重力加速度, C_D 是阻力系数, v 是气泡的运动速度, m_0 是气泡自身的重力。

随着温度的升高,图形层聚合物内部的气体受热膨胀,导致浮力变大,原有的平衡状态被打破,气泡产生向上的加速度 a_0 :

$$a_0 = \frac{\frac{1}{6} \pi D^3 \rho g - \frac{1}{8} \rho C_D \pi D^2 v^2 - m_0 g}{m_0}. \quad (16)$$

在加速度 a_0 的作用下,气泡逐渐向图形层聚合物的上层移动,直到溢出图形层,在支撑层表面产生气泡缺陷(如图 4 所示)。

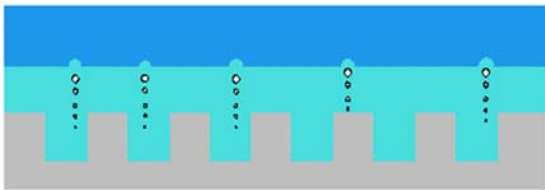


图 4 加热过程图形成产生的气泡缺陷示意图

Fig. 4 Schematic diagram of air bubble defects generated by heating process

为了减少复合软模具后处理加热过程中产生的气泡缺陷,可以在旋涂图形层聚合物之前将聚合物放入真空环境进行抽真空处理,将聚合物内部混有的空气去除。抽真空处理之后的聚合物内部仍然可能残留少量气体,随着温度的升高,残留的气体仍然可能在支撑层表面形成气泡缺陷。在

加热过程中,如果在支撑层上表面施加并且保持均匀压印力,在压印力的作用下,可以使图形层和支撑层更好地粘附在一起,一方面保证了图形层和母模板之间的完全共形接触,另一方面减少加热过程中产生的气泡缺陷。

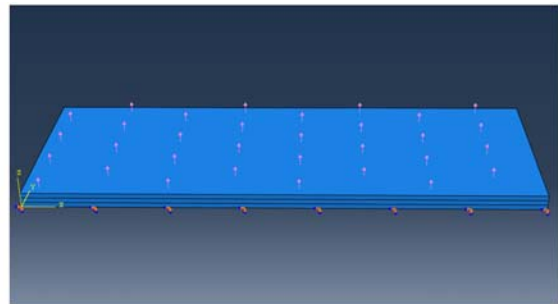
3 数值模拟

为了进一步揭示大尺寸双层复合软模具制造过程中,“揭开式”脱模和制约复合软模具制造的最大几何特征因素(特征图形深宽比)对于所制造的双层复合软模具影响及其内在的规律,利用 ABAQUS 工程模拟软件,开展了复合软模具宏观和微观脱模过程数值模拟研究。

3.1 脱模过程宏观模拟

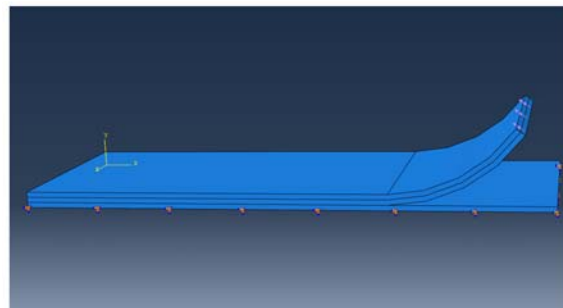
(1) 模型建立

数值模型采用三层结构,从上到下分别是支撑层、图形层、母模。本文支撑层材料选择 PET,图形层材料选择 PDMS,母模材料为硅。图形层 PDMS 和硅母模的接触层采用 Maxs 损伤演化分



(a)“平行式”脱模

(a)Parallel demolding



(b)“揭开式”脱模

(b)Peeling off demolding

图 5 脱模过程草图模型

Fig. 5 Sketch model of demolding process

离准则,材料属性见表1^[17]。支撑层、图形层、母模的尺寸均为长度200 mm,宽度80 mm,厚度1 mm。整体“平行式”脱模草图模型如图5(a)所示,“揭开式脱模”草图模型如图5(b)所示。

表1 复合模具材料参数表

Tab.1 Material parameters of compound mold

材料	弹性模量 /MPa	泊松比	密度 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
PET	2 300	0.39	1 380
PDMS	1.8	0.45	965
Si	190 000	0.28	2 328

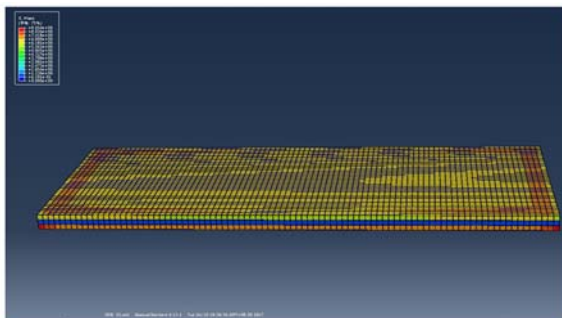
(2) 载荷和边界条件

分别在支撑层PET上施加沿弯曲方向和垂直方向的表面载荷,在硅母模下表面施加固定约束。

(3) 结果分析

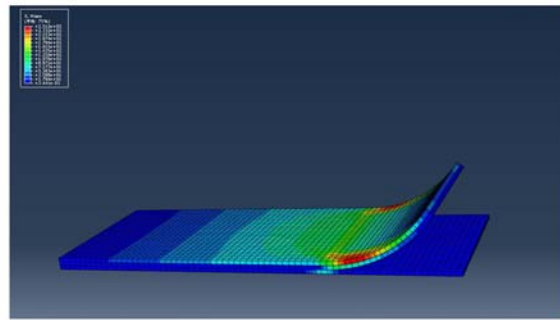
整体“平行式”脱模对应的应力云图如图6(a)所示,通过仿真模拟应力云图可以看出,平行式脱模采用一次性同时分离的方式进行脱模,整个接触面上同时产生接触应力,随着脱模面积的增大,导致脱模力成倍增加,大大增加了脱模难度。

“揭开式”脱模对应的系统应力云图如图6(b)所示,根据应力云图,“揭开式”脱模采用线接触顺序逐渐分离,接触面上产生的应力始终保持在很小的区域内。因此,与整体脱模方式相比,“揭开式”脱模需要的脱模力非常小,而且脱模力几乎不受脱模面积的限制,并且保持相对稳定,波动性小,对于复制模具图形的影响非常小,能够避免大尺寸晶圆级复合软模具脱模过程的带来的问题和缺陷,提高所制造双层复合软模具的精度和质量^[18]。



(a)“平行式”脱模

(a)Paraller demolding



(b)“揭开式”脱模

(b)Peeling off demolding

图6 大尺寸晶圆级双层复合软模具脱模应力云图

Fig.6 Stress nephogram of demolding process for wafer-level composite flexible mold

3.2 脱模过程微观模拟(模具型腔深宽比)

尽管“揭开式”脱模在大尺寸复合软模具制造中具有非常突出的优势,但是脱模仍然受到特征结构(图形)深宽比的限制,对于确定的复合软模具材料、厚度和结构,理论上存在一个最大深宽比,超过这个临界值,将可能导致复合软模具制造失败,母模被损坏。

(1) 模型建立

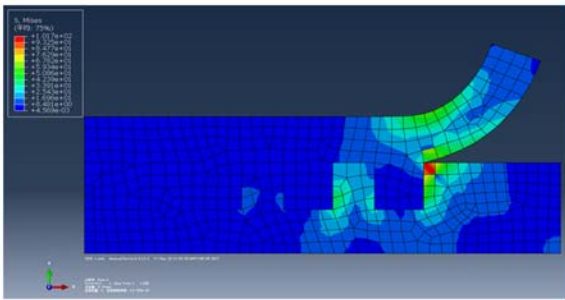
选取特征图形的深宽比分别为1:1,2:1,3:1,4:1,5:1,6:1的矩形特征结构,进行数值模拟,特征结构的宽度均为 $2 \mu\text{m}$,在图形层PDMS一端施加5 N的表面载荷,衬底下端施加完全固定约束,观察系统的应力大小及分布。

(2) 结果分析

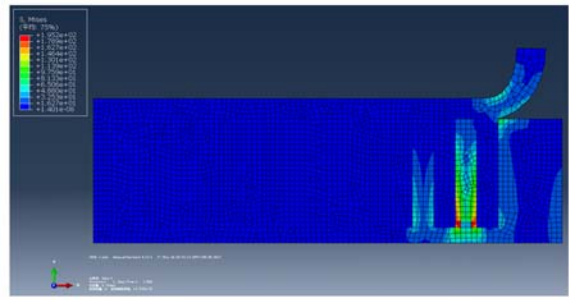
图7是不同深宽比对应的应力云图,图8是接触区域产生的最大应力折线图。

根据模拟的应力云图,当施加5 N的脱模力时,深宽比为1:1的特征结构接触区域的最大应力为101.7 MPa;深宽比为2:1的特征结构接触区域的最大应力为117.8 MPa;深宽比为3:1的特征结构接触区域的最大应力为130.5 MPa;深宽比为4:1的特征结构接触区域的最大应力为158.0 MPa;深宽比为5:1的特征结构接触区域的最大应力为195.2 MPa;深宽比为6:1的特征结构接触区域的最大应力为220.3 MPa。

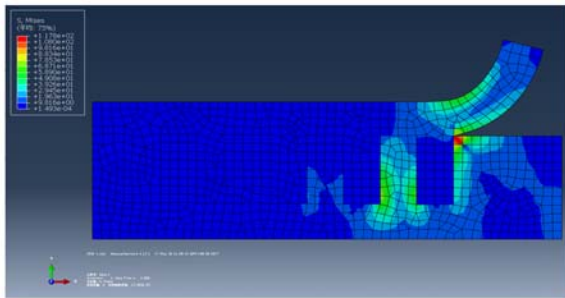
根据应力折线图,随着特征图形深宽比的增大,接触区域产生的应力逐渐增大。这是因为深宽比增大导致图形层PDMS与母模接触面上的



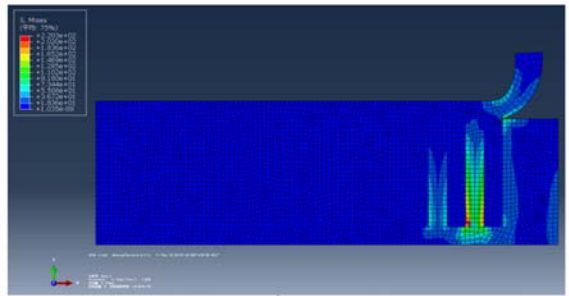
(a)深宽比 1 : 1
(a) Aspect ratio of 1 : 1



(e)深宽比 5 : 1
(e) Aspect ratio of 5 : 1



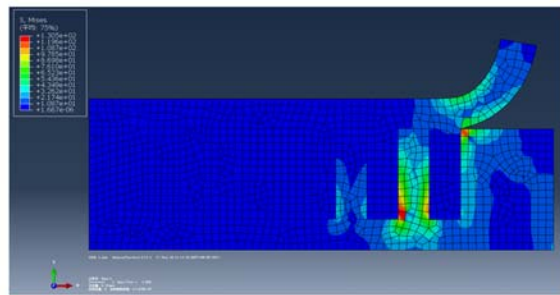
(b)深宽比 2 : 1
(b) Aspect ratio of 2 : 1



(f)深宽比 6 : 1
(f) Aspect ratio of 6 : 1

图 7 不同深宽比下的应力云图

Fig. 7 Stress nephogram of different aspect ratios



(c)深宽比 3 : 1
(c) Aspect ratio of 3 : 1

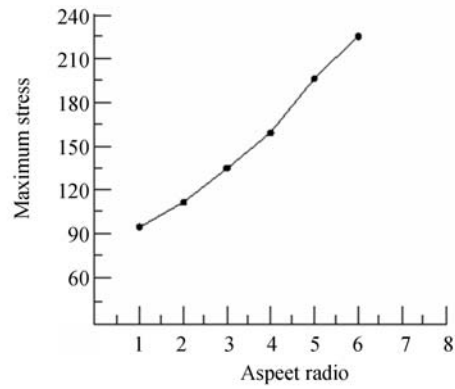
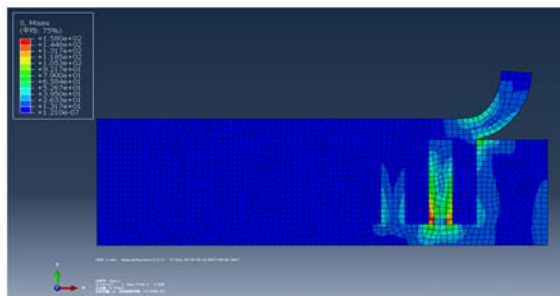


图 8 不同深宽比最大应力折线图

Fig. 8 Line diagram of maximum stress for different aspect ratios



(d)深宽比 4 : 1
(d) Aspect ratio of 4 : 1

粘附力增大,所需的脱模力也随之增大,当脱模力超过 PDMS 材料的强度极限时,将导致脱模过程中 PDMS 在型腔中断裂。因此,对于“揭开式”脱模,深宽比不宜过大,当深宽比超过 8 : 1 时,复合软模具的制造面临巨大的挑战。

4 双层复合软模具制造

根据上述理论分析和数值模拟的结果,本文提出一种面向大面积纳米压印的大尺寸晶圆级双层复合软模具低成本制造方法,其制造工艺原理如图9所示。

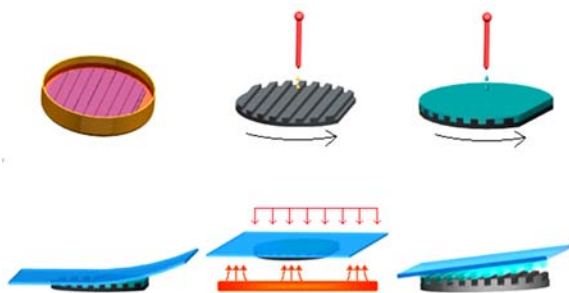


图9 大尺寸晶圆级双层复合软模具制造方法示意图
Fig. 9 Schematic diagram of manufacturing wafer-level composite flexible mold

首先,对母模进行抗黏附处理,用全氟抗粘附剂进行浸泡(或者气相蒸镀),在母模表面形成一层自组装单分子膜,以降低母模的表面能,便于脱模;然后,在母模表面旋涂一层超薄脱模剂,进一步降低母模表面能;接着,在母模表面旋涂图形层聚合物 PDMS,并进行抽真空处理,排出 PDMS 内部的气泡;采用“渐进式”顺序线接触施压和贴覆支撑层 PET,尽可能消除压印过程产生的气泡缺陷;随后,在保持均匀压印力施压的同时,将 PET-PDMS-母模三层复合结构置于热板上(或者加热箱中)均匀加热(为了避免过高温度导致 PET 受热变形,加热温度不能高于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$),确保 PDMS 完全固化;最后,将完全固化的三层复合结构从加热箱中取出,采用“揭开式”脱模将复合软模具与母模分离。

5 实验案例

以 4 inch 满片双层复合软模具制造作为典型案例,结合理论分析和数值模拟的研究结果,采用上述晶圆级双层复合软模具低成本制造方法,制造 4 inch 满片双层复合软模具。

5.1 实验材料

实验所用 PDMS 为道康宁公司生产的道康

宁 184;实验中所用的母模为 4 inch 满片硅模板,其中,图形结构为线栅结构,线宽 $4\text{ }\mu\text{m}$,周期 $6\text{ }\mu\text{m}$,深宽比为 $1:1$;实验所用 PET 厚度为 0.3 mm ;十七氟癸基三氯硅烷(FDTS,购于南京全希化工有限公司)、脱模剂 MD-31078(购于连云港倍立达新材料有限公司)、异辛烷、丙酮、异丙醇、去离子水等。

5.2 4 inch 满片图形双层复合软模具复制

5.2.1 硅母模抗黏附处理

(1)硅母模采用标准清洗步骤清洗:丙酮超声、异丙醇超声及去离子水超声各处理 20 min;将母模置于热板(或加热箱)上烘干;

(2)以异辛烷为溶剂,配置 1%浓度的十七氟癸基三氯硅烷溶液(FDTS),静置 15 min,然后将母模放入其中浸泡 30 min;

(3)分别用异辛烷、丙酮、异丙醇于超声条件下各清洗 20 min。

经过抗粘附处理后的母模如图 10 所示。

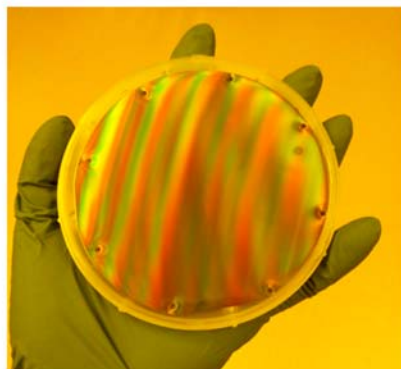


图10 硅母模板宏观形貌图
Fig. 10 Photo of silicon master mold

5.2.2 图形层材料 PDMS 预处理

将混合均匀的 PDMS 放入真空干燥箱,调节压力到 -0.1 MPa 并且静置 15 min,PDMS 表面没有明显气泡产生时取出。

5.2.3 旋涂脱模剂

在旋涂图形层材料 PDMS 之前,在硅母模表面滴加 2 ml 脱模剂,以 $2\text{ }000\text{ r/min}$ 的转速旋涂 40 s,在母模(硅模板)图形表面形成一层抗黏附层。

5.2.4 旋涂图形层材料 PDMS

在硅母模表面滴加 PDMS,并且以 $1\text{ }000\text{ r/min}$ 的转速旋涂 20 s。

5.2.5 覆盖 PET 支撑层

采用“渐进式”顺序线接触施压的方式将支撑层 PET 材料覆盖在图形层材料 PDMS 上,确保支撑层 PET 与图形层 PDMS 牢固粘附在一起(为了提高支撑层 PET 和图形层 PDMS 之间的粘附力,支撑层 PET 在使用前可以进行氧等离子轰击表面处理)。

5.2.6 施加压力

在支撑层 PET 上表面施加均匀压印力并保持该压力,直到加热结束(确保图形层和支撑层更好的粘附在一起,保证图形层和母模之间的完全共形接触,减少加热过程中产生的气泡缺陷)。

5.2.7 加热固化

将硅母模-PDMS-PET 三层复合结构放入 50 °C 环境中加热 12 h,确保图形层材料完全固化(本文使用的是加热箱)。

5.2.8 “揭开式”脱模

将 PET-PDMS-母模三层复合结构从加热箱中

取出,采用“揭开式”的方式把 PET 揭开,图形层 PDMS 粘附在支撑层 PET 上从硅母模表面分离,脱模后的双层复合软模具如图 11(a)所示,复合软模具在电镜下的微观结构图如图 11(b)所示。

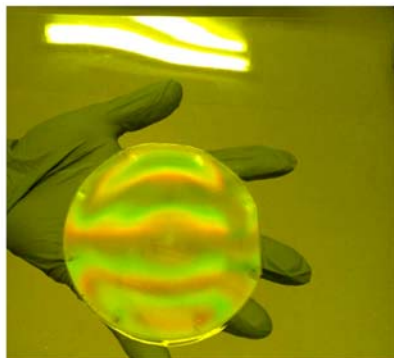
对制造的双层复合软模具进行表征和测量,表征区域的线宽最小尺寸 3.924 μm,线宽最大尺寸 4.113 μm;周期最小尺寸 5.873 μm,周期最大尺寸 6.175 μm。与母模相比,特征结构图形的线宽和周期误差均在±3%以内。

5.3 实验结果对比

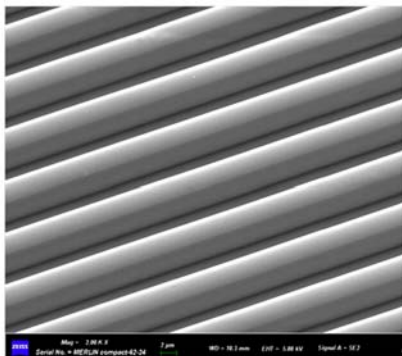
5.3.1 母模

对于晶圆级母模,通过在母模边缘施加外力,直接将图形层材料和母模分离,这种脱模方式极易损坏母模边缘的图形结构,尤其是随着母模使用次数的增加,甚至会造成母模边缘图形缺失,大大降低母模的实际使用寿命。

例如图 12 所示的 4 inch 晶圆级硅母模(特征结构为光栅结构,线宽 2.5 μm,深度 2 μm,周期 6 μm),由于采用直接分离图形层的方式进行脱模,造成图形损坏,图 12(a)是母模宏观形貌图,图 12(b)是母模边缘划损部分微观形貌图。图中可以看出,采用以往的模具制造方法,造成母模边缘产

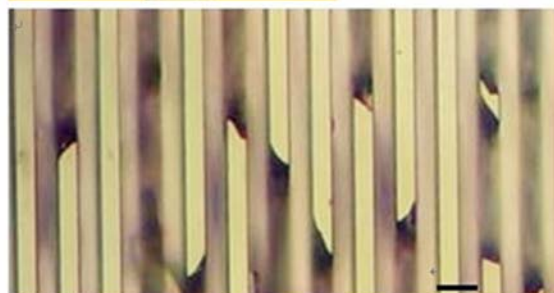
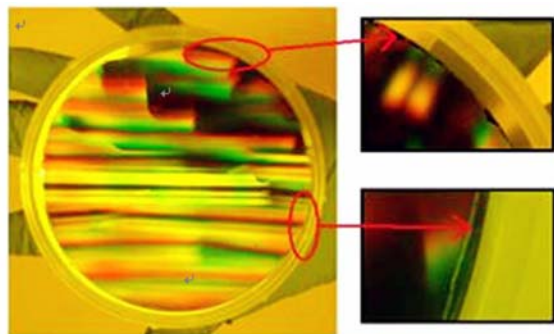


(a) 双层复合软模具宏观形貌
(a) Photo of composite soft mold



(b) 双层复合软模具微观形貌
(b) SEM image of composite soft mold

图 11 双层复合软模具宏观与微观效果图
Fig. 11 Photo and SEM image of the compound flexible mold fabricated



(a) 模具划损宏观形貌 (b) 模具划损微观形貌
(a) Photo of master mold damaged (b) Optical image of master mold damaged

图 12 母模边缘损坏
Fig. 12 Edge damage of master mold

生明显的划痕和图形缺失,通过光镜下的微观形貌图可以看出,母模划损部分的特征结构产生断裂,图形被破坏。

本文的复合软模具制造方法采用支撑层和图形层同时分离的方式进行脱模,模具制作过程中母模上没有外力施加,有利于保护母模的图形结构,提高母模的使用寿命。

5.3.2 复合软模具

在实验室软模具制作过程中,为了快速制造

双层复合软模具,通常采用先从母模上复制图形层,再将图形层和支撑层进行贴合的方式,以缩短软模具的制造时间,但这将会导致图形层材料和支撑层材料之间的贴合强度低(两层之间结合强度差),在压印过程中易于出现图形层与支撑层的分离。如图13所示,使用后的软模具产生图形层与支撑层表面分离,图13(a)是复合软模具使用之前的形貌图,图13(b)是复合软模具使用后的形貌图。

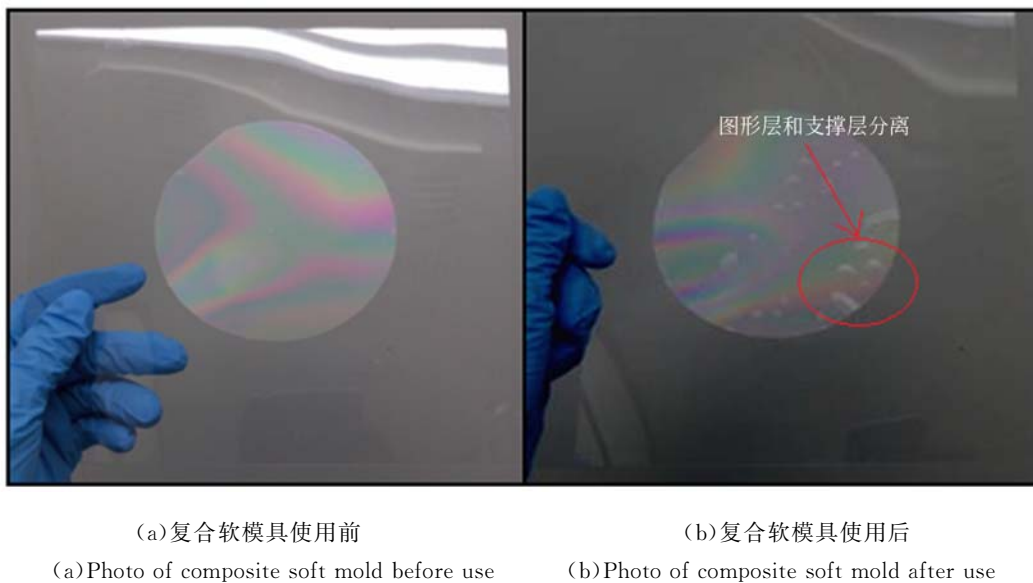


图13 复合软模具使用前后对比图

Fig. 13 Comparison of composite flexible before and after use

实验结果表明,采用本文提出方法制造的双层复合软模具,经过多次压印使用后,图形层(PDMS)与支撑层(PET)不会出现图形层与支撑层分离的情况,大大提高了复合软模具的使用寿命。

6 结 论

大尺寸晶圆级复合软模具的制造是实现大面积纳米压印最重要的工艺要素之一,它直接决定压印图形的精度、质量、图形化面积、效率等,如何高效低成本的复制出大尺寸晶圆级复合软模具是当前纳米压印所面临的一项挑战性难题。本文通过对大尺寸晶圆级双层复合软模具制造的理论分析、数值模拟和制造工艺的系统研究,得到如下结论:

(1)提出并建立了双层复合软模具脱模过程和气泡缺陷理论模型,并以线栅结构和孔柱结构为典型特征,推导出实现顺利脱模的条件。

(2)利用 ABAQUS 工程模拟软件,进行了脱模过程宏观和微观模拟,验证了“揭开式”脱模的特点和优势,揭示了模具几何特征(深宽比)对于复合软模具脱模过程的影响和规律。“揭开式”脱模需要的脱模力非常小,并且不受脱模面积的限制,有利于提高大尺寸复合软模具的质量和精度,然而对于“揭开式”脱模,含有高深宽比微纳结构复合软模具的制造面临很大的挑战。

(3)提出一种大尺寸晶圆级双层复合软模具低成本制造方法。为了解决大尺寸晶圆级双层复合软模具脱模困难的问题,对母模进行两次抗黏附处理,并结合使用“揭开式”脱模,实现大尺寸满片图形晶圆复合软模具与母模的顺利分离,通过“渐进式”顺序线接触施压和贴覆支撑层,并结合长时间低温固化工艺,解决了支撑层与图形层无气泡缺陷和紧密贴合问题。

随着大面积纳米压印向更大尺寸应用的拓

展,大尺寸晶圆级双层复合软模具制造还需要开展更深入地研究以及工艺优化,以进一步提高所

制造的大尺寸晶圆级双层复合软模具的精度和质量,缩短制造周期和进一步降低制造成本。

参考文献:

- [1] TRAUB M C, LONGSINE W, TRUSKETT V N. Advances in nanoimprint lithography[J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2016, 7: 583-604.
- [2] JAIN A, SPANN A, COCHRANE A, *et al.*. Fluid flow in UV nanoimprint lithography with patterned templates[J]. *Microelectronic Engineering*, 2017, 173: 62-70.
- [3] LAN H B, DING Y CH, LIU H ZH. *Nanoimprint Lithography: Principles, Processes and Materials* [M]. New York: Nova Science Publishers, 2011.
- [4] 刘民哲,王泰升,李和福,等. 静电场辅助的微压印光刻技术[J]. *光学精密工程*, 2017, 25(3): 663-671.
- LIU M ZH, WANG T SH, LI H F, *et al.*. Electrostatic field assisted micro imprint lithography technology[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2017, 25(3): 663-671. (in Chinese)
- [5] YAMADA Y, ITO K, MIURA A, *et al.*. Simple and scalable preparation of master mold for nanoimprint lithography[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(20): 205303.
- [6] PROBST C, MEICHNER C, KREGER K, *et al.*. Athermal azobenzene-based nanoimprint lithography[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(13): 2624-2628.
- [7] KOYAMA M, SHIRAI M, KAWATA H, *et al.*. Computational study on UV curing characteristics in nanoimprint lithography: stochastic simulation[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, 56(6S1): 06GL03.
- [8] 王定理,刘文,周宁,等. 用于分布反馈光栅的纳米压印模板制作[J]. *光学精密工程*, 2011, 19(11): 2731-2735.
- WANG D L, LIU W, ZHOU N, *et al.*. Nanoimprint stamp fabrication for DFB gratings[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(11): 2731-2735. (in Chinese)
- [9] IKEDA H, KASA H, NISHIYAMA H, *et al.*. Evaluation of demolding force for glass-imprint process[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, 383: 66-70.
- [10] 吴东江,许媛,王续跃,等. 激光清洗硅片表面 Al₂O₃ 颗粒的试验和理论分析[J]. *光学精密工程*, 2006, 14(5): 764-770.
- WU D J, XU Y, WANG X Y, *et al.*. Experimental and theoretical study on laser cleaning Al₂O₃ particle on silicon wafer surface[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006, 14(5): 764-770. (in Chinese)
- [11] 周伟民. 纳米压印技术[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- ZHOU W M. *Nanoimprint Technology*[M]. Beijing: Science Press, 2011. (in Chinese)
- [12] POPOV V L. *Contact Mechanics and Friction: Physical Principles and Applications*[M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010.
- [13] AHN S H. *High-throughput, continuous nanopatterning technologies for display and energy applications*[D]. Michigan: University of Michigan, 2010.
- [14] LIU J, SHAO Y M, QIN X M, *et al.*. Dynamic modeling on localized defect of cylindrical roller bearing based on non-Hertz line contact characteristics[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2014, 50(1): 91-97.
- [15] PLACHETKA U, BENDER M, FUCHS A, *et al.*. Comparison of multilayer stamp concepts in UV-NIL[J]. *Microelectronic Engineering*, 2006, 83(4-9): 944-947.
- [16] BHAGA D, WEBER M E. Bubbles in viscous liquids: shapes, wakes and velocities[J]. *Journal*

of *Fluid Mechanics*, 1981,105: 61-85.

- [17] LAN H B, LIU H ZH. UV-nanoimprint lithography: structure, materials and fabrication of flexible molds[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, 13(5): 3145-3172.

- [18] 李增辉, 兰红波, 刘红忠, 等. 大面积纳米压印揭

开式脱模建模与模拟[J]. *中国科学: 技术科学*, 2014, 44(10): 1087-1096.

LI Z H, LAN H B, LIU H ZH, *et al.*. Theory and simulations of peel demolding for large-area nanoimprint lithography[J]. *Scientia Sinica Technologica*, 2014, 44(10): 1087-1096. (in Chinese)

作者简介:



兰红波(1970—),男,山东临沂人,博士,教授,博士生导师,2004年于西安交通大学获得博士学位,现为青岛理工大学纳米制造与纳光电子实验室和青岛市3D打印工程研究中心主任,主要从事大面积纳米压印、微纳尺度3D打印、微纳制造、多材料和多尺度3D打印等研究与开发。E-mail: hblan99@126.com



郭良乐(1993—),男,山东淄博人,硕士研究生,2015年于青岛理工大学获得学士学位,主要从事大面积纳米压印、微纳制造方面的研究。E-mail: 799140711@qq.com

(本栏目编辑:秦 思)