

# 改性光刻胶制备纳米压印模版<sup>\*</sup>

陈雷明<sup>1)†</sup> 郭艳峰<sup>1)</sup> 郭 熹<sup>1)</sup> 唐为华<sup>1)‡</sup>

1) 中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080)

2) 郑州航空工业管理学院数理系, 郑州 450015)

3) 浙江理工大学物理系, 杭州 310018)

(2006 年 1 月 23 日收到, 2006 年 8 月 10 日收到修改稿)

制备纳米压印中的模版是压印技术的基本条件. 目前很多压印模版是利用高硬度材料制作的, 但是这些材料比较难以加工, 从而限制了纳米压印技术的发展. 提出一种利用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, 是一种新颖的加工方式, 扩展了聚焦离子束的加工范围, 可用于其他的纳米加工领域.

关键词: 纳米压印, 光刻胶, 聚焦离子束, 纳米孔阵列

PACC: 6140K, 6180J, 0660

## 1. 引 言

纳米压印是一种非常新颖的微加工方法, 具有耗费低、产量高、速度快的优点. 已经有一些应用纳米压印技术进行加工的实验<sup>[1,2]</sup>. 纳米压印的基本原理是把模版上的图形转移到相对柔性的聚合物或者其他材料上. 首先将聚合物涂覆在衬底上, 然后将模版和衬底面对面地结合在一起, 在一定的机械压力、温度条件下, 就可以将模版图形完整地复制到聚合物上, 此后就可以进行其他的加工<sup>[3]</sup>. 纳米压印较之于光刻印刷方法具有很多优点, 例如速度快、经济性好<sup>[1,4]</sup>. 为了避免压印过程中对模版的物理磨损, 纳米压印最重要的工作就是要制备硬度高且耐用的压印模版. 许多有关纳米压印的试验工作都着重于如何将高硬度的材料(如镍、金刚石、碳化硅等)制备成压印模版<sup>[5-7]</sup>. 但这些高硬度的材料非常难以加工, 对它们的加工本身就很经济, 这就限制了纳米压印工艺的发展. 所以, 使用其他容易加工的材料和方法方便、经济地制备纳米压印模版就成为一个很有意义的课题. 本文提出了一种利用聚焦离子束系统(FIB)对光刻胶进行改性的加工方法, 由改性的光刻胶所形成的微结构可以作为纳米压印的模版. 这是

一种新颖的加工手段, 可以快速、方便地制备纳米压印模版, 从而为纳米压印的发展提供了更好的方向.

## 2. 实 验

在实验中, 利用改性的光刻胶加工了一个中空纳米柱阵列. 所用的实验设备是 FEI 公司生产的 DB235 型 FIB, 使用镱离子源. 图 1 所示为 FIB 对光刻胶进行改性加工的过程, 加工过程可分为四步.

第一步, 将硅片表面用丙酮和酒精分别清洗 5 min(图 1(a)).

第二步, 用 Rc8 型涂胶机以 5000 r/min 的速度将 PMMA (polymethyl methacrylate) 光刻胶均匀地涂覆在硅片上(厚度约为 200 nm), 在 120 °C 下烘烤 60 s. 将涂覆 PMMA 胶的硅片放进 FIB 真空腔内准备加工(图 1(b)).

第三步, 用聚焦离子束对 PMMA 薄膜刻蚀加工以制备出一个小孔阵列(图 1(c)). 正常情况下, 用 FIB 做小孔阵列需要一个一个加工, 这样非常费时间. 这里采用了一种快速的方法来制备小孔阵列. 这种方法利用了 BMP 图片(bitmap file, 一种 Windows 通用的基本图形格式)由像素构成的本质. 在 FIB 的图形加工模式下, 当所加工的区域比 BMP 图形大

<sup>\*</sup> 中国科学院“百人计划”资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: whtang@aphy.iphy.ac.cn

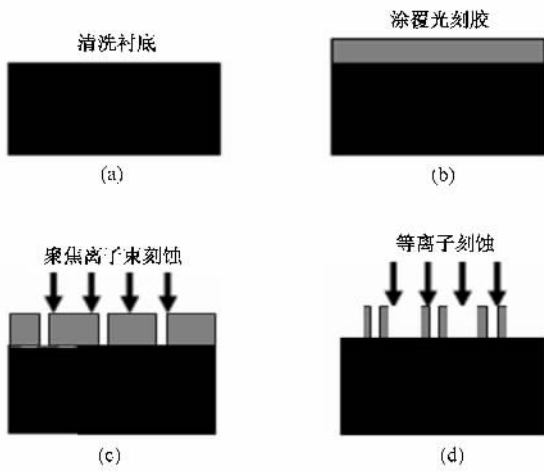


图 1 实验过程示意图 (a) 将衬底清洗干净 (b) 将光刻胶旋涂于衬底上 (c) 聚焦离子束在光刻胶层上刻蚀小孔 (d) 等离子刻蚀去除残胶

时, 每一个像素就对应了一个小孔. 小孔阵列的间距和小孔的大小由加工时的放大倍数、离子束流、加工时间等决定, 详细的情况可见文献 [8]. 这里所加工的图形是一个  $17 \mu\text{m} \times 17 \mu\text{m}$  的正方形区域. 通过选择合适的加工参数在 PMMA 薄膜上获得了一个小孔阵列 (离子束流为  $100 \text{ pA}$ , 放大倍数为 8000, 加工时间为  $2 \text{ min}$ ). 小孔贯穿 PMMA 薄膜, 直径约为  $80 \text{ nm}$  (图 2).

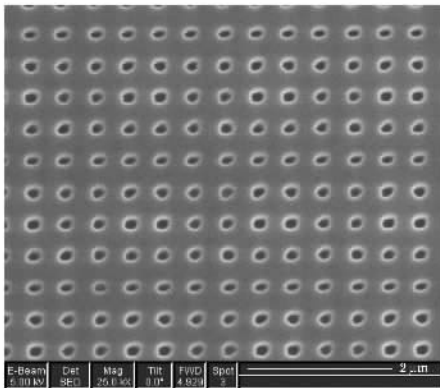


图 2 FIB 在 PMMA 薄膜上加工的小孔阵列

第四步, 用等离子刻蚀或者使用丙酮将加工过的 PMMA 薄膜去残胶. 当去除多余的 PMMA 后, 就获得了一个中空纳米柱阵列 (图 3). 此外, 还发现用反应离子刻蚀加工的结果会比用丙酮清洗的结果更好. 这是由反应离子的物理清洗作用造成的. 实验使用的是 Oxford 公司生产的 PlasmaLab 80 Plus 型反应离子刻蚀机. 反应离子刻蚀气体是  $\text{O}_2$  和  $\text{CF}_4$  混合气体, 压力为  $9000 \text{ Pa}$ , 功率为  $200 \text{ W}$ . 图 3 所示为中空

纳米柱阵列的扫描电子显微镜 (SEM) 照片, 从顶部照片可以清楚地看到其中空结构 (图 3(b)). 中空柱的外直径约为  $120 \text{ nm}$ , 柱的高度约为  $200 \text{ nm}$ .

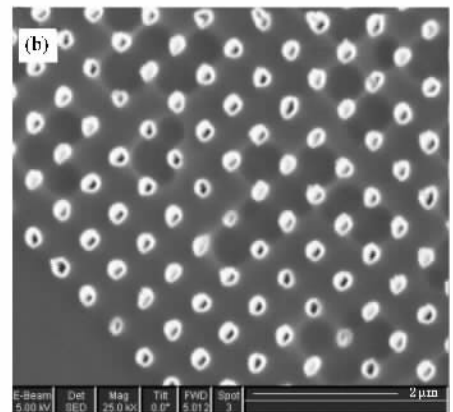
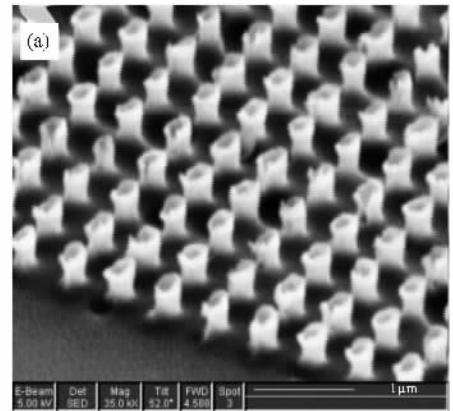


图 3 中空纳米柱阵列的 SEM 照片 (a) 侧面形貌 (b) 顶部形貌

用这个带有中空纳米柱阵列的硅片作了一个简单的纳米压印试验. 将此硅片与另外一个涂覆有  $200 \text{ nm}$  PMMA 的硅片面对面地叠放在一起, 在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  下施加  $5 \text{ N}$  的压力加压  $15 \text{ s}$ , 然后分开, 最后在 PMMA 中出现了对应的反图形 (图 4), 而原来的柱阵列没有任何损伤.

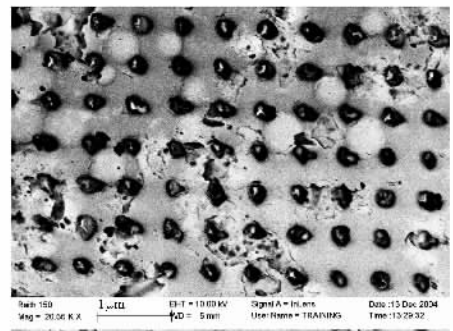


图 4 简单纳米压印试验的结果

### 3. 结果和分析

中空纳米柱的形成原理简述如下:聚焦离子束中镱离子束的能量分布并不是一个严格的点,而是如图 5 所示的高斯分布<sup>[9]</sup>,离子束中央部分能量较高,然后逐渐向边缘递减.高分子聚合物 PMMA 中存在多种化学键,包括 C—C, C—O, C—H 键等,其中 C—C 键能最大,是最稳定的, C—O, C—H 键等相对要弱一些.当镱离子入射进 PMMA 薄膜时,离子束不同部位由于能量不同就会产生不同的刻蚀结果.图 5 中的 A 区离子束能量最高,此处离子束轰击作用下 PMMA 中的所有化学键都被打断,在这一区域能够使 PMMA 薄膜被分解,从而形成小孔.图 5 中的 B 区离子束能量中等,在这一区域会使 PMMA 的性质发生改变.离子束可以将 C—O, C—H 键打破,却不足以打断 C—C 键,所以形成了交联的网状 C—C 共价键结构,这种结构的材料具有很高的强度并且难以被刻蚀掉<sup>[10,11]</sup>.图 5 中的 C 区离子束能量最小,对于 PMMA 没有明显的作用,这个区域中的 PMMA 基本保持不变.

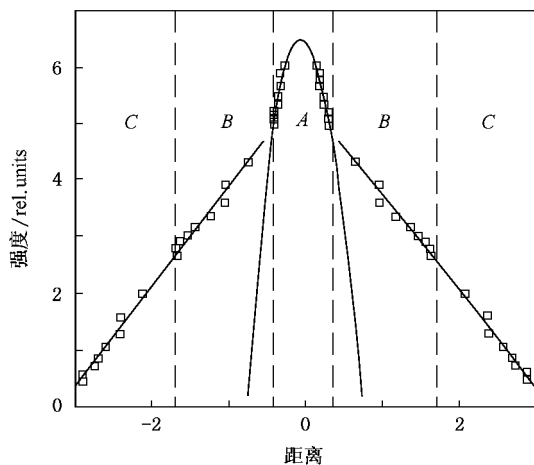


图 5 聚焦离子束的能量分布图 A 为高能量区域, B 为中等能量区域, C 为低能量区域

当用反应离子刻蚀 PMMA 薄膜之后, A 区最后留下的只有小孔; B 区的 PMMA 已被改性,具有相当的强度,所以不能被刻蚀掉,围绕在小孔周围形成小孔壁; C 区的 PMMA 因为没有什么变化,所以很容易被( $O_2 + CF_4$ )混合气体反应离子刻蚀掉.最终,形成了一个由改性的 PMMA 所构成的中空纳米柱阵列.

基于以上分析,用不同的光刻胶(如 9918 和 HSQ (hydrogen silsequioxane))来制备中空纳米柱阵列,可以产生相类似的结构.图 6(a)是用 9918 光刻胶加工的结果,图 6(b)是用 HSQ 光刻胶加工的结果.9918 的胶层厚度约为 1000 nm, HSQ 的胶层厚度约为 1500 nm. FIB 与离子刻蚀加工的参数与 PMMA 相同,只是加工区大小有所改变, 9918 光刻胶加工的是一个  $5 \mu m \times 5 \mu m$  的正方形,而 HSQ 光刻胶加工的是一个  $20 \mu m \times 20 \mu m$  的正方形.

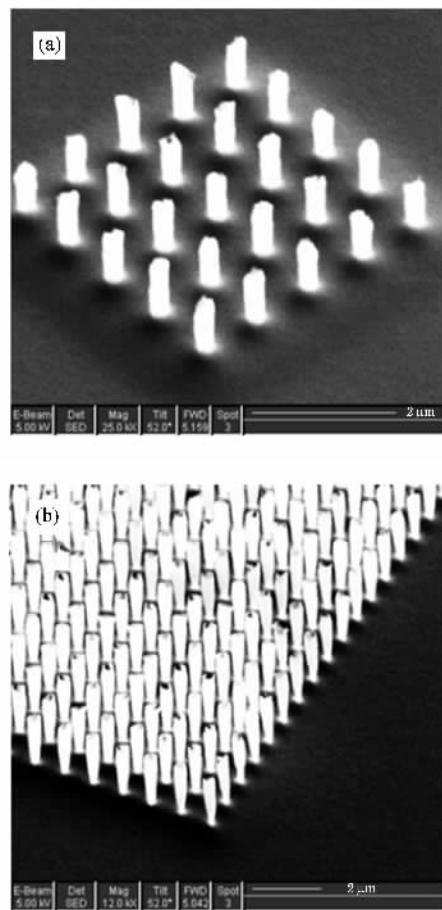


图 6 使用其他光刻胶制备的中空纳米柱阵列 (a)9918 光刻胶 (b)HSQ 光刻胶

### 4. 结 论

本文利用聚焦离子束对聚合物的改性作用,提出了一种新的加工方法,用于制备纳米压印所用的压印模版.用 PMMA 制备了一个中空柱阵列,其中柱外直径为 120 nm,内直径约为 80 nm,间距约为 500 nm.这个柱阵列可以被用来作为纳米压印的模版或光子晶体.另外,我们还利用其他的聚合物

(9918 光刻胶和 HSQ 光刻胶) 制备了类似的结构. 这种制备方法还可以用来制备其他一些结构, 例如线性结构、块结构等等. 可以设想很多的高分子聚合物都可以用来做类似的试验, 如果改变加工的参数和

图形就可以获得很多其他的结构用作纳米压印模版.

这种方法可以方便快速地制备压印模版, 也可以用于许多其他的纳米加工领域.

- [ 1 ] Chou S Y , Krauss P R , Renstrom P J 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3114
- [ 2 ] Xia Y N , Kim E , Whitesides G M 1996 *Chem. Mater.* **8** 1558
- [ 3 ] Chou S Y , Krauss P R , Renstrom P J 1996 *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** 4129
- [ 4 ] Guo L J 2004 *J. Phys. D* **37** R123
- [ 5 ] Ansari K , Shao P G , van Kan J A *et al* 2005 *Nucl. Instrum. Meth. B* **231** 407
- [ 6 ] Taniguchi J , Tokano Y , Miyamoto I *et al* 2002 *Nanotechnology* **13** 592
- [ 7 ] Schulz H , Lyebvedev D , Scheer H C *et al* 2000 *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** 3582
- [ 8 ] Chen L M , Li P G , Fu X L *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 582 ( in Chinese ) 陈雷明、李培刚、符秀丽等 2005 *物理学报* **54** 582 ]
- [ 9 ] Meingalls J 1987 *J. Vac. Sci. Technol. B* **5** 469
- [ 10 ] Venkatesan T , Calcagno L , Elmann B S *et al* 1987 *In Ion Beam Modifications of Insulators* ( Amsterdam : North-Holland ) Chap 8
- [ 11 ] Lee E H , Rao G R , Lewis M L *et al* 1993 *Nucl. Instrum. Meth. B* **74** 326

## Molds for nanoimprinting made by modified photoresist<sup>\*</sup>

Chen Lei-Ming<sup>1)2)</sup> Guo Yan-Feng<sup>1)</sup> Guo Xi<sup>1)</sup> Tang Wei-Hua<sup>1)3)†</sup>

1) *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

2) *Department of Mathematics and Physics, Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, China*

3) *Department of Physics, Zhejiang Science and Technology University, Hangzhou 310018, China*

( Received 23 January 2006 ; revised manuscript received 10 August 2006 )

### Abstract

The molds for nanoimprint is very important for nanoimprinting. Many hard materials have been used to make molds. But these materials are difficult to fabricate. In this paper we present a novel technique for making molds based on the modification of polymer by focused ion beam irradiation. This technique is very fast and simple. It can be used in many other domains of nanofabrication.

**Keywords** : nanoimprint , photoresist , focused ion beam , nano role array

**PACC** : 6140K , 6180J , 0660

<sup>\*</sup> Project supported by the " Hundred Talents Program " of Chinese Academy of Sciences.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : whtang@aphy.iphy.ac.cn