

doi: 10.3788/gzxb20184709.0905001

# 添加剂对纳米压印模板光栅结构填充效果的改善作用

郑永广, 张然, 刘泽, 褚金奎

(大连理工大学 机械工程学院微系统研究中心, 辽宁 大连 116024)

**摘 要:**为改善电铸填充高深宽比纳米光栅结构时出现的空洞现象,本文向电铸液中添加平整剂健那绿,利用健那绿分子的静电吸附原理消除该工艺缺陷,结合纳米压印技术及电铸工艺,在柔性基底上完成了纳米压印镍模板的复制.复制过程中,首先通过热压将硅原始模板上的纳米光栅结构转移到聚合物基底上,制作出压印所需的软模板;然后采用溅射工艺在聚合物基底纳米结构表面沉积镍种子层并通过电铸工艺完成纳米光栅结构的填充及复制模板背板的生长;最后将铸层与聚合物基底进行分离.通过此工艺,成功复制了一块带有 6 个  $1.3\text{ mm} \times 1.3\text{ mm}$  纳米光栅区域的纳米压印镍模板,模板表面光栅周期为  $201\text{ nm}$ ,线宽  $98\text{ nm}$ ,深度  $104\text{ nm}$ .与原始硅模板相比,复制模板特征尺寸偏差在  $5\%$  以内,表明复制模板特征尺寸与相应原始模板特征尺寸之间有良好的 consistency.热压实验后复制模板表面光栅结构周期无偏差,线宽偏差在  $2\%$  以内,实验结果表明复制的纳米压印模板机械强度足以适用于热压过程.

**关键词:** 纳米压印; 纳米光栅; 电铸填充; 健那绿; 静电吸附; 镍模板; 高深宽比

中图分类号: O436.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)09-0905001-7

## Usage of Additive for the Improvement of the Filling Effect during Filling the Grating Structure of the Nanoimprint Stamp

ZHENG Yong-guang, ZHANG Ran, LIU Ze, CHU Jin-kui

(School of Mechanical Engineering, Dalian University of Technology, Microsystem Research Center, Dalian, Liaoning 116023, China)

**Abstract:** In order to improve the voids phenomenon during filling the high-aspect-ratio nanograting structures using electroforming process, this paper uses the electrostatic adsorption principle of Janus green B molecule to eliminate the process defect by adding the leveling agent JGB to the electroforming bath. This paper completes the replication of nickel nanoimprint stamp on the flexible substrate via nanoimprint technology and electroforming process. In this process, the nanograting structures on the master silicon stamp are transferred to a polymer substrate using the hot embossing process to obtain soft template for embossing firstly; then, a seed layer of nickel is deposited on the polymer substrate nanostructure surface using sputtering process. The nanograting structures are filled and the back plane of the replic is electroformed by electroforming process. Finally, the electroformed part and polymer are separated. Based on this process, a nickel nanoimprint stamp with six nano-grating areas of  $1.3\text{ mm} \times 1.3\text{ mm}$  size,  $201\text{ nm}$  pitch,  $98\text{ nm}$  linewidth and  $104\text{ nm}$  depth was replicated successfully. Compared with silicon master stamp, the error of the replicated stamp's feature size is within  $5\%$ , the result shows good correlation between the dimensions of the replicated stamp's features and the corresponding master

基金项目: 国家自然科学基金(Nos.51675076, 51505062), 国家自然科学基金创新研究群体项目(No. 51621064)和中央高校基本科研业务费(Nos.DUT17GF109, DUT16TD20)资助

第一作者: 郑永广(1991-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米沟槽结构填充工艺研究. Email: zhengyongguang@mail.dlut.edu.cn

导师(通讯作者): 张然(1984-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为微执行器及微操作机器人. Email: zhangran@dlut.edu.cn

收稿日期: 2018-03-29; 录用日期: 2018-06-04

<http://www.photon.ac.cn>

stamp's features. The pitch of the replicated stamp with grating structures has no error, the error of the linewidth is within 2% after hot-pressing process, the test result demonstrate that the mechanical strength of the replica is sufficient for the hot embossing process.

**Key words:** Nanoimprint; Nanograting; Electroforming filling; Janus Green B; Electrostatic adsorption; Nickel stamp; High-aspect-ratio

**OCIS Codes:** 050.1970; 160.4670; 310.1860; 050.1960

## 0 引言

纳米科技是当今世界最具活力的技术之一,与其他宏观技术相比,纳米技术涉及很多学科,如纳米生物学、纳米医学和纳米化学等.纳米技术的关键在于纳米结构的制作,而纳米压印技术的出现对纳米尺度结构的制作具有重要意义.

纳米压印光刻技术(Nano-Imprint Lithography, NIL)<sup>[1]</sup>因其具有超高分辨率、高产量和低成本的特点,已经成为半导体器件<sup>[2]</sup>、光学器件<sup>[3]</sup>、生物器件<sup>[4]</sup>等器件制造的重要技术.压印模板是纳米压印最关键的技术特征,压印模板直接决定压印图形的质量,要实现高质量的图形复制,必须要有高质量的纳米压印模板.目前,纳米压印技术的模板以硅模板为主,主要依靠电子束曝光技术和反应离子刻蚀技术<sup>[5]</sup>,但是电子束曝光技术成本高,且由于电子束的串行加工,导致加工效率比较低,此外硅材质比较脆,很容易在压印过程中受到破坏,寿命比较低,限制纳米压印技术的发展.金属镍是一种机械性能很好的材料,具有良好的热导率和低的热膨胀系数,在空气中不容易被腐蚀和氧化.金属镍制作的纳米压印模板强度高,韧性好,使用寿命长,且制作工艺成本相对较低,在实际生产应用中广受欢迎.因此,使用复制的金属镍模板替代高成本硅模板来降低NIL成本是必要的.

现已提出了许多纳米压印镍模板的复制工艺.1995年,美国明尼苏达大学的 KRAUSS P R<sup>[6]</sup>等通过反应离子刻蚀技术及电镀工艺在 SiO<sub>2</sub>上沉积直径 50 nm,周期 100 nm 的镍支柱,制作出了带有金属镍的量子磁盘模板;2005年,新加坡国立大学的 ANSARI K<sup>[7]</sup>等通过质子束直写和微电铸技术制作了深宽比为 1:10 的金属镍模板(深 2 μm,宽 20 μm);2010年,德国的 WERNER S 等<sup>[8]</sup>通过叠层电铸技术制作了宽 30 nm,深 320 nm(单层 160 nm)的镍波带片;2014年,南京大学的傅欣欣<sup>[9]</sup>通过纳米电铸技术制作了周期 550 nm,深 110 nm 的镍模板.基于电铸工艺的金属光栅制作复制精度高且成本低<sup>[10]</sup>,因此广泛应用于纳米压印镍模板的复制.然而,在纳米电铸过程中由于基底表面电流密度分布不均,导致电铸填充纳米光栅结构时会出现空洞现象<sup>[11]</sup>,这种现象产生的原因是电铸过程中纳米光栅边缘处的电流密度大于侧壁与底部,所以此处沉积速率快于侧壁和底部,随着铸层厚度的增加,纳米光栅结构内部将产生空洞.压印时,纳米光栅上的空洞会降低模板的机械强度.因此,为了保证模板的使用寿命必须消除空洞.

本文使用健那绿(Janus green B, JGB)来改善填充效果完成纳米压印镍模板的复制.基于此方法,成功复制了一块带有 6 个 1.3 mm×1.3 mm 纳米光栅区域的镍模板,此光栅周期为 201 nm,线宽 98 nm,深度 104 nm.

## 1 健那绿作用机理

在制作集成电路时,JGB 常作为电铸铜的一种添加剂来改善填充效果<sup>[12-15]</sup>.其作用原理是:由于 JGB 分子具有 π 共轭离域键及共面主链<sup>[16]</sup>,其分子结构如图 1 所示,在电铸液中带有正电,电铸过程中在静电吸附作用下会聚集在电流密度大的纳米沟槽尖端处,阻碍了此处金属的沉积;并且 JGB 分子中的 N=N 双键易于电化学还原为断键,造成阴极尖端处的电荷大量消耗于此电化学反应中,减小了铜离子的还原数量.铜离子在尖端处的沉积速率的减缓即是竞争性电化学还原反应的结果,最终导致电荷选择性作用于 JGB 的电化学还原反应中,避免了空洞的形成.其作用机理如图 2.

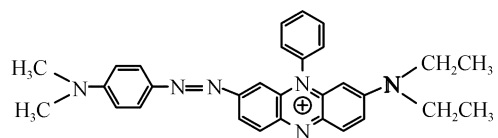


图 1 JGB 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of JGB

的 N=N 双键易于电化学还原为断键,造成阴极尖端处的电荷大量消耗于此电化学反应中,减小了铜离子的还原数量.铜离子在尖端处的沉积速率的减缓即是竞争性电化学还原反应的结果,最终导致电荷选择性作用于 JGB 的电化学还原反应中,避免了空洞的形成.其作用机理如图 2.

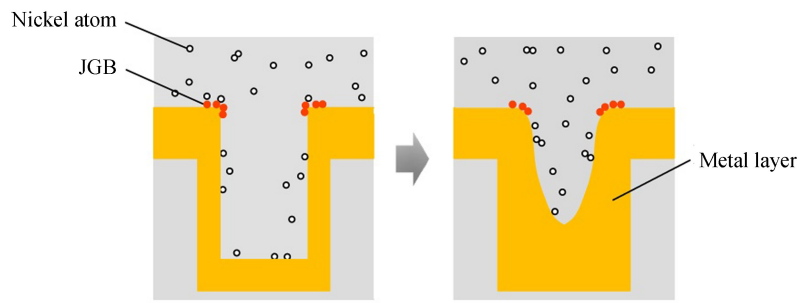


图2 电铸过程中JGB的静电吸附作用  
Fig.2 Electrostatic attraction of JGB during the electroforming process

## 2 制作工艺

图3为模板复制工艺流程图,主要包括以下六步:1)通过热压将纳米图形从硅原始模板转移到聚合物IPS(Intermediate Polymer Sheet)上;2)将硅原始模板与IPS分离;3)在IPS表面溅射一层镍作为电铸的种子层;4)使用含有JGB的铸液在小电流密度下电铸填充纳米光栅结构;5)在相对较大的电流密度下电铸形成镍模板的背板;6)将铸层与IPS分离,获得镍模板。

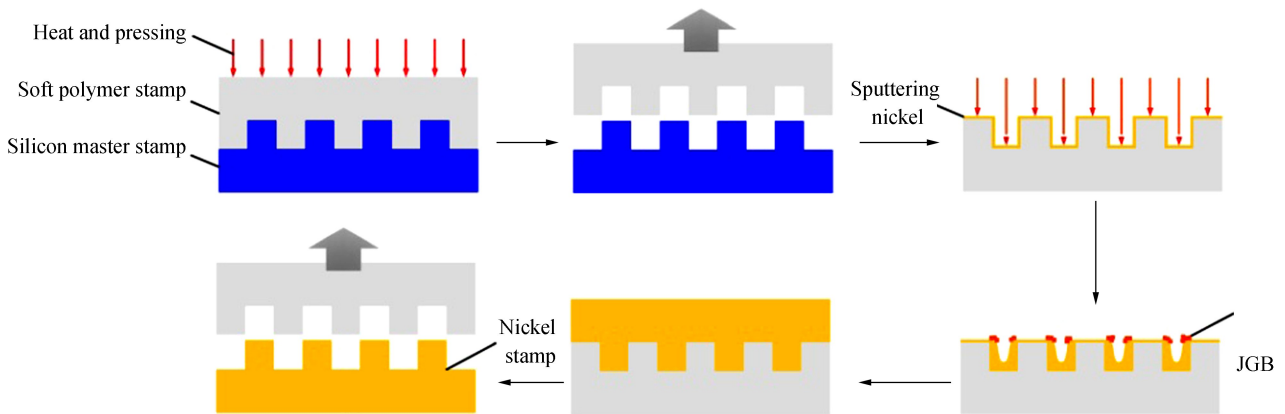


图3 镍模板复制工艺流程图  
Fig.3 Schematic representation of the nickel stamp replication process

## 3 实验过程

为了探索JGB浓度对电铸镍填充效果的影响,本文进行了一组对照实验.在此实验中,由于IPS材料无法制备用于SEM观察的断裂剖面试样,这里使用硅片来替代IPS软模板作为电铸基底.首先,在2英寸硅片表面涂覆一层100 nm厚的压印胶;然后通过热压将原始硅模板上的纳米光栅结构转移到聚合物IPS(Obducat AB, Sweden)上.硅原始模板上的图形为纳米光栅且光栅单元面积为 $1.3 \text{ mm} \times 1.3 \text{ mm}$ ,光栅结构周期为200 nm,线宽为100 nm,深度为100 nm.图4为硅原始模板上纳米光栅单元的场发射扫描电镜(field Emission Scanning Electron Microscopy, SEM)照片.为了减小脱模时硅原始模板与IPS间的粘附力,在硅模板上沉积一层全氟四氢辛基硅烷(F13-TCS (Sigma-Aldrich, USA))作为抗粘层.IPS是一种含氟聚合物材料且因其独特的材料特性,包括低的表面能、良好的热塑性变形能力及良好的机械性能,被视为理想的热压转移材料.热压过程

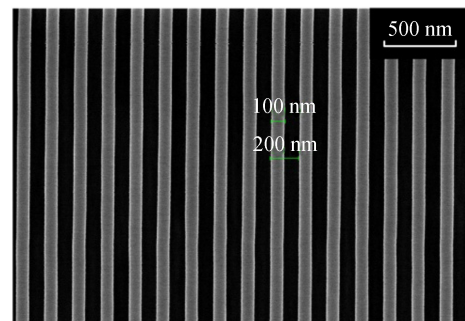


图4 硅原始模板的纳米光栅结构SEM图  
Fig.4 SEM image of nanograting structure on the master stamp

参数如下:压印温度为 160 °C,压力为 20 bar,保压时间为 120 s,脱模温度为 100 °C.脱模后将上述 IPS 软模板上的纳米光栅结构转移至压印胶上并进行紫外曝光.压印及紫外曝光的参数如下:压印温度为 70 °C,压印压力为 20 bar,压印时间为 120 s,紫外曝光时间为 70 s,脱模温度为 55 °C.接着在压印胶表面溅射一层 30 nm 的金属镍作为电铸的种子层,然后以 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度电铸 0.5 h.填充效果如图 5,图 5(a)为铸液中不含有添加剂 JGB 的填充效果,可以看出,当电铸填充深宽比为 1:1 的纳米光栅结构时,光栅结构处出现了狭缝.图 5(b)为铸液中含有 1 mg/L JGB 的填充效果,可以看出,此次填充消除了纳米光栅结构处的狭缝.因此,通过向铸液中添加 JGB 可以改善纳米光栅结构的填充效果且当 JGB 浓度为 1 mg/L 时可实现深宽比为 1:1 纳米光栅结构的无空洞填充.

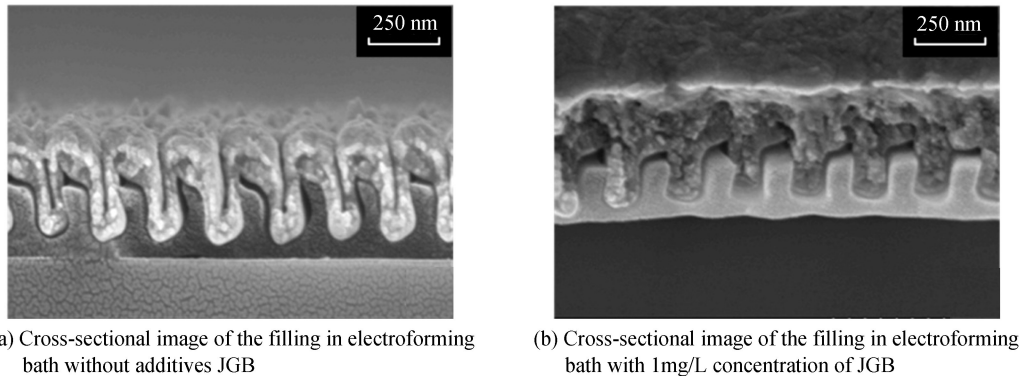


图 5 电铸填充截面图

Fig.5 Cross-sectional image of the electroforming filling

基于此,根据图 3 所示工艺流程完成纳米压印镍模板的复制.首先通过热压将原始模板上的纳米光栅结构转移到聚合物 IPS 上,热压工艺参数同上述实验.图 6 为脱模后 IPS 表面 SEM 图.

使用磁控溅射机 (LAB18, Kurt J. Lesker Company, USA) 在 IPS 软模板上沉积一层 30 nm 厚的镍作为纳米电铸的种子层.溅射功率为 300 W,溅射时间为 220 s.电铸过程分为两个阶段:纳米光栅结构填充阶段及模板背板生长阶段.在纳米光栅结构填充阶段,将电流密度设置为 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 以避免出现空洞现象.在模板背板生长阶段,为了快速地生长背板将电流密度设置为 3 mA/cm<sup>2</sup>.电铸液组成成分及含量如表 1,电铸工艺参数如表 2.

表 1 电铸液成分及含量

Table 1 The compositions and concentration of the electroforming bath

Composition	Concentration
Nickel sulphamate	600 g/L
Nickel chloride	5 g/L
Boric acid	35 g/L
Sodium dodecyl sulphate	0.4 g/L
Hs wetting agent	2 ml/L
Hs additive	2 ml/L
JGB	1 mg/L

表 2 电铸工艺参数

Table 2 The parameters of the electroforming process

Parameter	Values
Temperature	50 °C
Current frequency	1 000 Hz
Duty cycle of current	2 : 10
pH	3.8~4.0
Time	0.5 h, 5 h

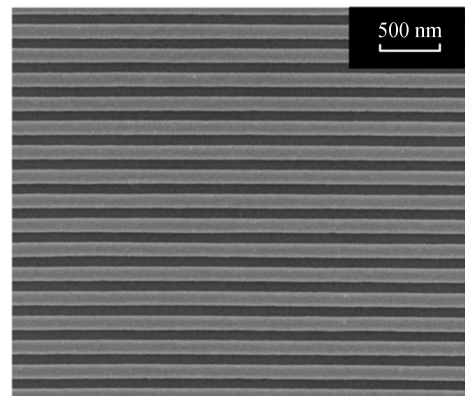


图 6 脱模后 IPS 软模板 SEM 图

Fig.6 SEM image of the soft IPS mould after demoulding process

电铸结束后,使用去离子水冲洗模板并用压缩氮气将其吹干,然后将 IPS 与镍模板分开.复制模板 6 个



光栅单元 SEM 照片如图 7,通过测量其纳米光栅周期与线宽分别约为 201 nm 和 98 nm.

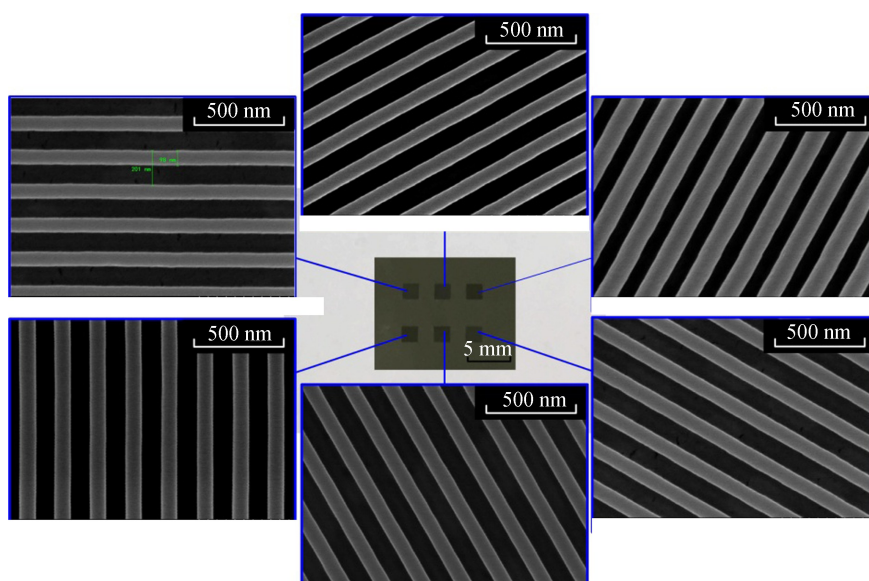


图 7 复制模板及其 6 个纳米光栅图形区域的 SEM 图

Fig.7 Photograph of the replica and SEM image of six nanograting pattern areas

由于金属镍具有良好的韧性,因此在不破坏纳米光栅结构的情况下,无法制备用于 SEM 观察的断裂剖面试样.为了获取复制镍模板纳米光栅结构深度信息,使用复制镍模板压印带有 100 nm 压印胶层的硅片,通过压印胶纳米光栅结构截面图反馈出复制镍模板光栅结构深度信息.首先在 2 英寸硅片表面旋涂一层压印胶,涂胶机为德国 SUSS 公司的 Delta 80 T,涂胶工艺参数为:采用滴胶法将压印胶滴于硅片中间,所滴面积占 2 英寸硅片一半区域,先采用 500 r/min 的转速旋转 10 s,后将转速增加至 3 000 r/min 旋转 40 s,待甩胶结束后立即对硅片进行前烘.然后使用复制镍模板对此硅片进行热压实验,热压过程参数同上述实验,热压结束后,将复制镍模板与硅片进行分离,硅片表面压印胶便具有了与复制镍模板结构互补的纳米光栅结构.根据硅材料的脆性特点,沿着垂直于压印胶光栅线性方向制取纳米光栅结构剖面样片,压印胶光栅结构剖面照片如图 8.并使用原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)测定复制镍模板光栅单元形貌及模板表面粗糙度,光栅单元形貌和模板表面粗糙度分别如图 9、图 10,AFM 探针参数如表 3.

图 8 中压印胶上纳米光栅结构深度约为 103.9 nm,因此可以认为复制镍模板光栅结构深度约为 103.9 nm.而在使用 AFM 测定光栅结构形貌时,由于 AFM 探针尺寸的限制,探针无法触及光栅结构底部,只进入了约 80 nm 的深度,因此使用 AFM 测定复制镍模板纳米光栅结构时出现了图 9 所示结构,AFM 探针测量模板光栅结构时,探针位于光栅结构最深处的示意图如图 11.虽然图 8 未能显示纳米光栅结构深度的真实信息,但通过图 9 可知光栅结构周期与图 7 测定的结果相一致.通过上述实验得到的复制镍模板的特征尺寸可以得出,复制模板特征尺寸与相应原始硅模板特征尺寸之间有良好的—致性.且在不考虑测量误差的条件下,两者之间周期偏差为 1 nm,线宽偏差为 2 nm,深度偏差为 4 nm.图 10 为复制镍模板表面形貌,使用

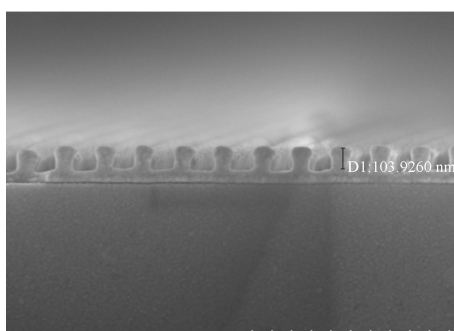


图 8 压印胶光栅结构截面 SEM 图

Fig.8 Cross-sectional SEM images of the resist with grating structures

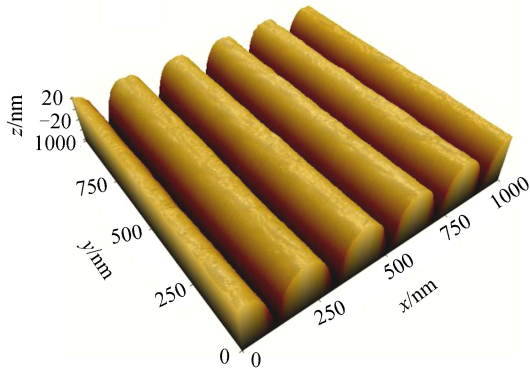


图9 复制镍模板纳米光栅结构的三维形貌  
Fig.9 3D AFM morphologies of nanograting structures on the replica

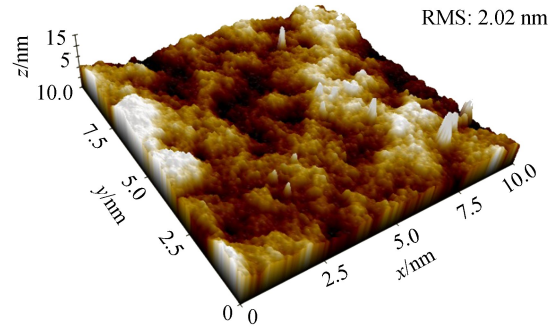


图10 复制镍模板表面三维形貌  
Fig.10 3D AFM morphologies of the replica

表3 探针类型及参数

Table 3 The type and parameters of the probe

Type	ACTA-SS-10
Specification	Si, 13~77 N/m, 200~400 kHz, Coating
Curvature radius	<5 nm

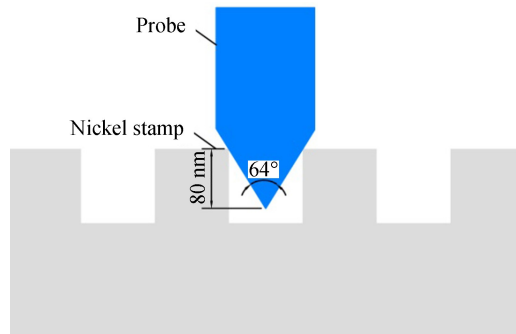


图11 探针位于光栅结构最深处示意图

Fig.11 The schematic diagram of probe is located in the deepest point of grating structures

AFM测得在镍模板表面  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  的面积内 RMS 平均值约为 2 nm,说明复制镍模板的表面粗糙度较小.

为了测试复制模板的性能,使用此模板进行热压实验,热压参数与上述参数相同.热压后的复制模板光栅单元 SEM 照片及使用此模板压印的 IPS 光栅单元 SEM 照片分别如图 12、图 13.

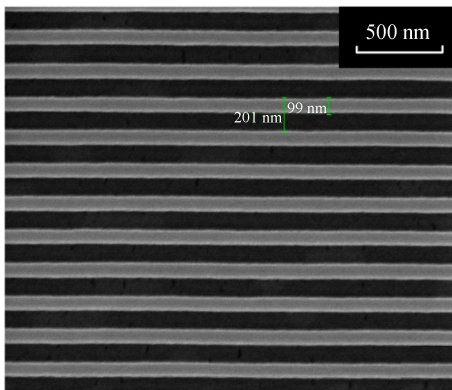


图12 热压工艺后的复制模板 SEM 图  
Fig.12 SEM image of the replicated stamp after the hot embossing process

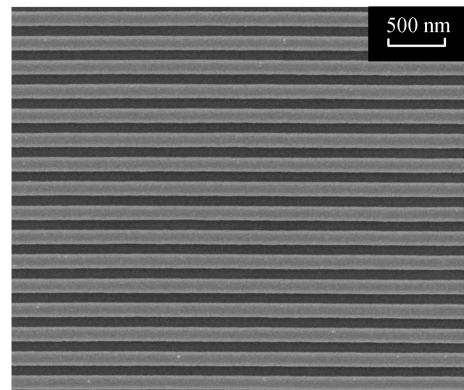


图13 使用复制模板压印的 IPS 纳米光栅结构 SEM 图  
Fig.13 SEM image of the nanograting structure imprinted by the replicated stamp

热压实验结果表明,使用复制模板压印的 IPS,纳米光栅结构分布均匀、特征尺寸与复制模板特征尺寸

之间有良好的一致性.性能测试结果表明复制模板的机械强度满足热压过程的需求,本文所采用的方法能够很好地完成镍纳米压印模板的复制.

## 4 结论

通过纳米电铸工艺复制纳米压印镍模板,在电铸过程中向电铸液中添加平整剂 JGB 以改善填充效果.复制过程主要包含以下三步:通过热压实现纳米光栅结构的转移、溅射电铸所需的种子层和纳米光栅结构的填充以及模板背板的生成.此复制方法的主要优点在于使用平整剂 JGB 消除了电铸填充纳米光栅结构的空洞现象.基于此方法,成功复制了一块带有 6 个  $1.3\text{ mm}\times 1.3\text{ mm}$  纳米光栅区域的镍模板,此模板光栅周期为 201 nm,线宽为 98 nm,深度为 104 nm.模板表面 SEM 照片表明了复制模板特征尺寸与相应原始模板特征尺寸之间有良好的的一致性.通过热压实验验证了复制模板的机械强度满足热压过程的需求.因此,本文所使用的方法适用于纳米压印镍模板复制.

## 参考文献

- [1] CHOU S Y, KRAUSS P R, RENSTROM P J. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers[J]. *Applied Physics Letters*, 1995, **67**(21): 3114-3116.
- [2] ISHCHUK V, GULIYEV E, AYDOGAN C, *et al.* Scanning probe-based high-accuracy overlay alignment concept for lithography applications[J]. *Applied Physics A*, 2017, **123**(1): 89.
- [3] LIU Xin, ZHANG Man, PANG Hui, *et al.* Fabrication of large-angle diffractive optical element based on nanoimprint lithography[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, **45**(6): 0605001.  
刘鑫, 张满, 庞辉, 等. 基于纳米压印的大角度衍射光学元件批量化制备方法[J]. 光子学报, 2016, **45**(6): 0605001.
- [4] ENDO T. Development of nanophotonics-based bioanalytical devices[J]. *Bunseki Kagaku*, 2015, **64**(10): 751-757.
- [5] LÜ Wen-feng, ZHOU Bin, LUO Jian-dong, *et al.* Fabrication of silicon-based micro pore array with large-area and high aspect-ratio by photo-electrochemical etching[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(2): 228-231.  
吕文峰, 周彬, 罗建东, 等. 大面积高深宽比硅微通道板阵列制作[J]. 光子学报, 2012, **41**(2): 228-231.
- [6] KRAUSS P R, CHOU S Y. Fabrication of planar quantum magnetic disk structure using electron beam lithography, reactive ion etching, and chemical mechanical polishing [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology. B, Microelectronics and Nanometer Structures: Processing, Measurement, and Phenomena: an Official Journal of the American Vacuum Society*, 1995, **13**(6): 2850-2852.
- [7] ANSARI K, SHAO P G, KAN J A V, *et al.* Proton beam fabrication of nickel stamps for nanoimprint lithography[J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 2005, **231**(1-4): 407-412.
- [8] WERNER S, REHBEIN S, GUTTMANN P, *et al.* Towards high diffraction efficiency zone plates for X-ray microscopy [J]. *Microelectronic Engineering*, 2010, **87**(5-8): 1557-1560.
- [9] 傅欣欣. 纳米压印工艺及模板制备的研究[D]. 南京: 南京大学, 2014.
- [10] KIM H, SANG C S, HAN J, *et al.* Fabrication of metallic nano stamp to replicate patterned substrate using electron-beam recording, nanoimprinting, and electroforming[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2009, **45**(5): 2304-2307.
- [11] YUTAKA K, YASUAKI H, KATSUHIKO O. Monte Carlo simulation of thin film growth with defect formation: application to via filling[J]. *Molecular Simulation*, 2004, **30**(13-15): 895-899.
- [12] YAN J J, CHANG L C, LU C W, *et al.* Effects of organic acids on through-hole filling by copper electroplating[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, **109**(11): 1-12.
- [13] SAITO T, TSUJIMOTO Y, MIYAMOTO Y, *et al.* Electrochemical study of multi-component additive behavior during copper electrodeposition with a microfluidic device and an electrochemical quartz crystal microbalance [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, **54**(5S): 05EA04.
- [14] REN S, LEI Z, WANG Z. Investigation of nitrogen heterocyclic compounds as levelers for electroplating cu filling by electrochemical method and quantum chemical calculation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, **162**(10): D509-D514.
- [15] TAO Z, HE W, WANG S, *et al.* Synergistic effect of different additives on microvia filling in an acidic copper plating solution[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, **163**(8): D379-D384.
- [16] LI Y B, WANG W, LI Y L. Adsorption behavior and related mechanism of janus green B during copper via-filling process[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, **156**(4): D119-D124.

**Foundation item:** The National Natural Science Foundation of China (Nos.51675076, 51505062), the Foundation for Innovative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (No. 51621064) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Nos. DUT17GF109, DUT16TD20)

引用格式: ZHENG Yong-guang, ZHANG Ran, LIU Ze, *et al.* Usage of Additive for the Improvement of the Filling Effect during Filling the Grating Structure of the Nanoimprint Stamp[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(9): 0905001

郑永广,张然,刘泽,等.添加剂对纳米压印模板光栅结构填充效果的改善作用[J].光子学报,2018,**47**(9):0905001