情报研发 | 纳米压印胶专利技术研发态势【中国科讯】

中国科讯 8月26日

以下文章来源于科学观察 ， 作者罗联源,边昕,李明瑞,戴翀,李珍珍,郜珺珩

科学观察
《科学观察》是由中国科学院主管、中科院文献情报中心主办的反映世界科学发展态势...



摘要

纳米压印胶是目前纳米压印技术研发的关键材料,对纳米压印的质量起到关键作用。该文从纳米压印胶的基本技术概况出发,分析阐述了当前纳米压印胶专利技术的专利申请态势、主要申请人和重点技术,梳理了该技术的发展脉络,绘制了技术演进路线图,并对技术发展趋势进行了预测。

>>>> 【关键词】纳米压印胶，技术，态势

1 引言

半导体微电子技术通过光学光刻以形成非常细小的特征图形。但受曝光波长衍射极限的限制,光学光刻技术已无法满足纳米制造技术对线宽高分辨率的要求。纳米压印光刻技术（nano-imprint lithography, NIL）无需曝光,通过机械手段转移掩膜版上的图形,避免了曝光波长衍射极限的限制,因此可以达到超高分辨率。

纳米压印需借助压印胶进行图案转移。作为纳米压印技术的关键材料,压印胶的性能直接影响到图形的质量。随着纳米压印光刻技术的不断发展,压印胶的研究也发生了深刻变革,

由原本单一的热塑性材料发展到热固性材料、紫外固化材料,其成分也由纯有机物质拓展至有机硅杂化材料、含氟聚合物材料等等。为了满足不同条件下的压印需求,研究者合成出了很多新材料,极大地推动了纳米压印光刻技术的发展。

2 数据库与检索策略

2.1 数据库的选择

为了实现专利文献检索的准确性和全面性,采用了专利检索与服务系统（S系统）中的中、外文专利文摘数据库及全文数据库,包括：CNABS、CPRSABS、CNTXT、DWPI、SIPOABS、VEN、WOTXT、EPTXT和USTXT。为了分析样本的规范性,对检索结果进行了数据转换处理,最后统一到CNABS和DWPI数据库。因此,本文的分析样本来自CNABS中国专利数据库和DWPI全球专利数据库。

2.2 检索策略

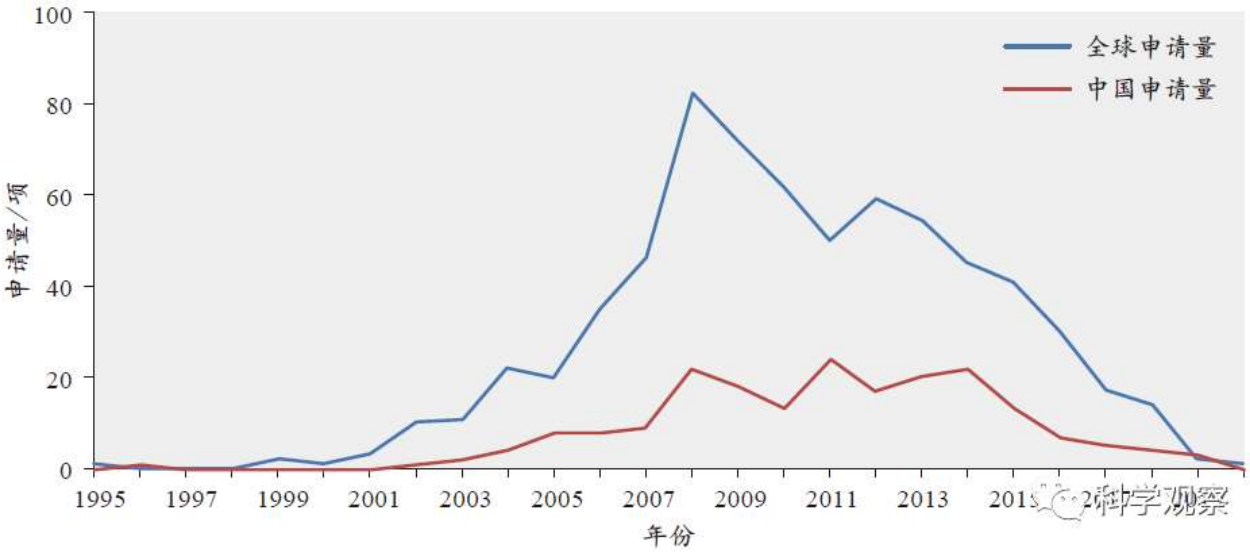
本文研究对象纳米压印胶具有一定特殊性,其分类号与光学光刻胶的分类号共用。因此为了筛选出纳米压印胶的相关文献,检索过程采用分类号结合关键词的检索策略进行。分类号主要涉及：G03F7、H01L21、B29C59、C08F、C09D、C08G、C08L,对于关键词的选取,主要从纳米压印胶的组成、材料、机理、应用等角度进行选择,并进行充分的扩展,主要包括：纳米、压印、胶、抗蚀剂、光阻、组合物、组成物、复合物、树脂、引发剂、预聚、单体、紫外、热、固化、+imprint+,+resist+,resin,composition,material,+initiator,heat+,cross+,UV,cur+,在检索中还进一步采用CPC分类号、转库等检索策略,从而确保了数据的准确性和全面性。

检索截止日期是2020年5月17日。经检索、去噪得到全球相关专利申请680件,其中包含中国专利申请201件。

3 纳米压印胶专利技术现状

3.1 全球专利申请趋势

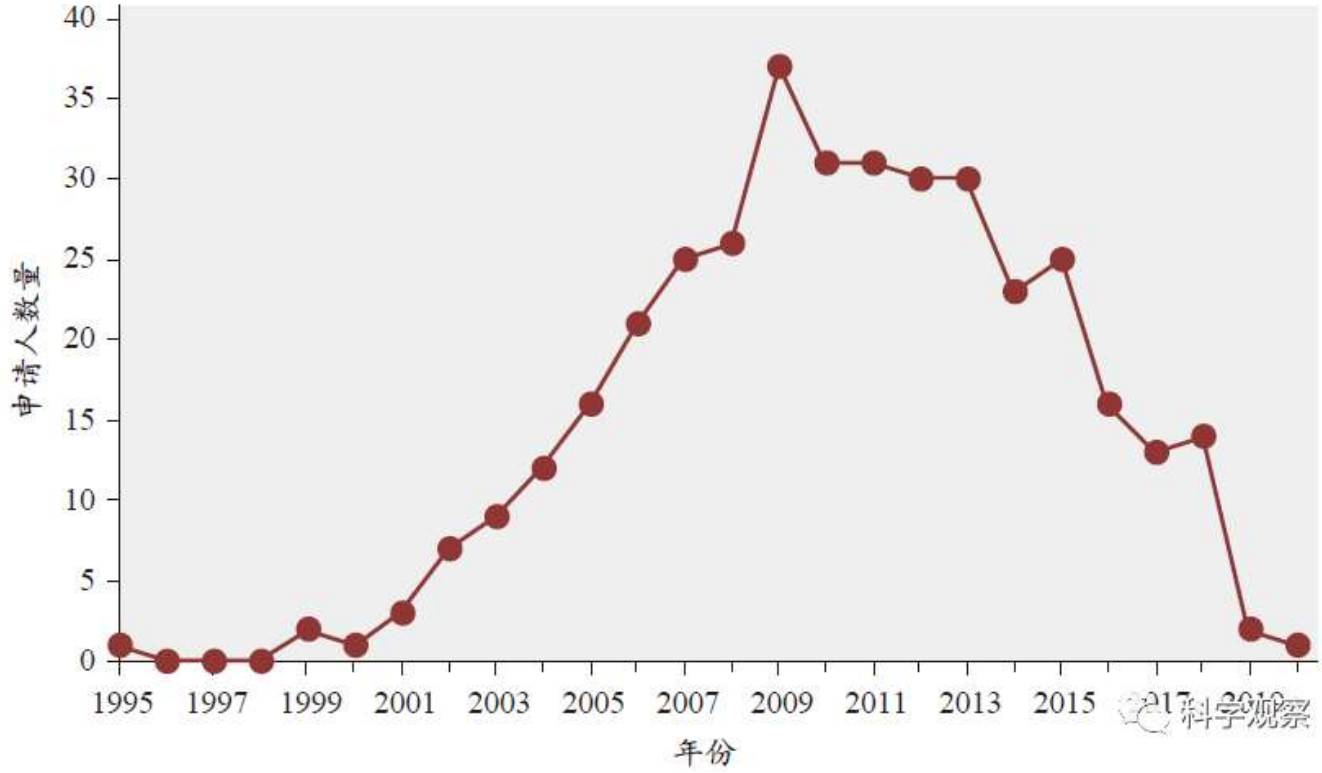
为了研究纳米压印胶专利技术的整体发展情况,对全球和中国专利申请数据按时间序列进行了统计分析。全球申请量及中国申请量发展趋势如图1所示。



▲图1　纳米压印胶全球和中国专利申请趋势

1995年纳米压印方法问世,热塑性聚合物PMMA被率先采用作为压印胶材料。纳米压印技术的高精度、高分辨率、低成本等优势使各国对纳米压印光刻技术逐渐重视,纳米压印胶全球专利申请量由2001年的3件快速增长到2008年的82件。中国专利申请在该阶段也快速增长,2008年中国专利申请量已突破20件。但是,2009年至今,纳米压印胶的全球专利申请量发生波动,总体上呈回落趋势,一方面是由于纳米压印光刻领域基础研究趋于平缓,在实用化关键性技术上未有实质性突破,另一方面在于纳米压印光刻技术的产业应用也未超出预期。中国的专利申请量在2008年突破20件后,至2014年一直呈波动状态,此后呈现逐渐下降的趋势。

图2是纳米压印胶全球专利申请人数量变化趋势,总体趋势与申请量的趋势相同,2008年左右达到顶峰,之后逐渐回落。可以猜测是部分申请人因纳米压印领域陷入瓶颈期,逐渐退出了该领域的研究。

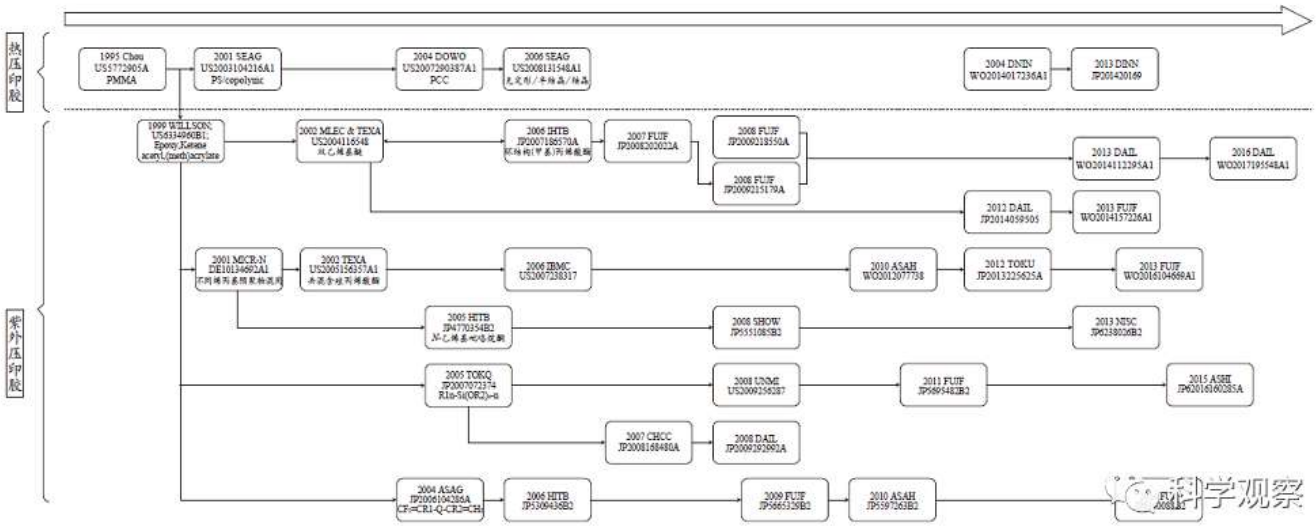


▲图2　纳米压印胶全球专利申请人数量变化趋势

总体而言,纳米压印胶属于纳米压印技术中的关键性材料,其发展是由纳米压印技术的发展来推动的。整体而言,纳米压印技术仍属于发展中的一项技术,其在材料、工艺、设备等方面还存在诸多待改进和解决的问题,因此压印胶技术还处于技术发展期,尚未达到技术成熟阶段。

3.2 纳米压印胶专利技术发展路线

通过梳理不同时间节点的重点技术专利,可以获得纳米压印胶技术发展路线图（如图3）。以下结合技术发展路线图对纳米压印胶专利技术的发展脉络进行总结。

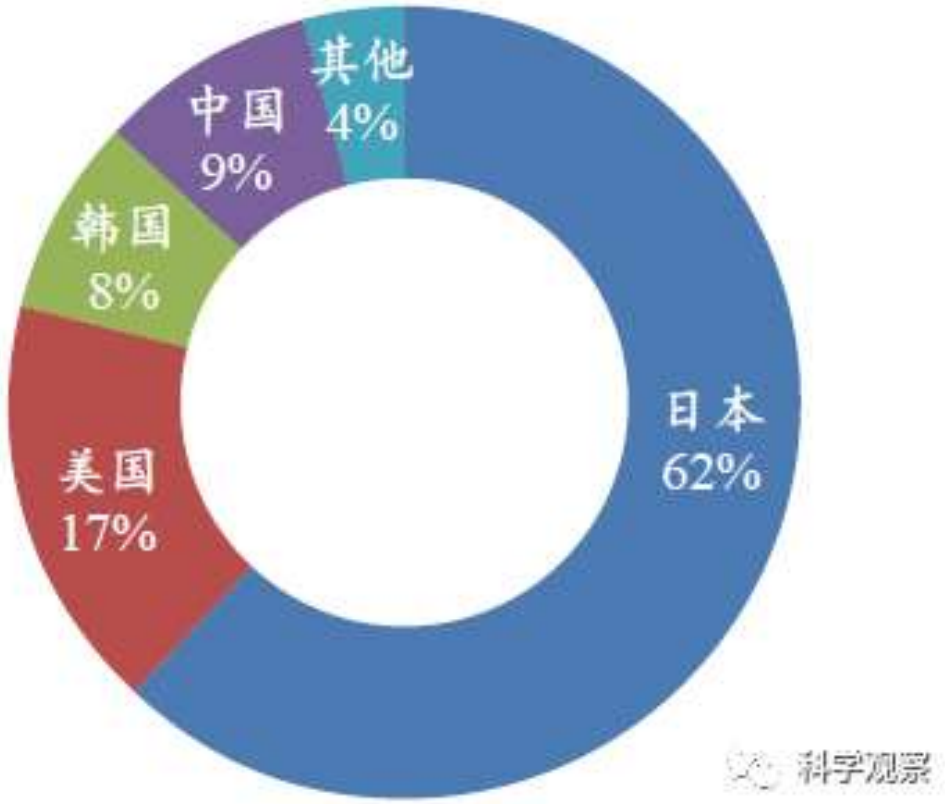


▲图3　纳米压印胶专利技术发展路线图

3.3 地域分布分析

3.3.1 全球地域分布情况

从图4可见,纳米压印胶全球专利申请主要来自日本、美国、韩国和中国。日本以62%的份额高居榜首,美国以17%居次席,而中国（9%）、韩国（8%）紧随其后。日美中韩四国的专利申请量占总量的96%,反映了这些国家在纳米压印胶的研究较为活跃、技术储备相对丰富。纳米压印胶领域的重要申请人也都来自以上几个国家。其中,来自日本的申请无论占比还是申请量均占绝对优势,远超排名第二的美国,来自中国的专利申请占9%,虽然排名靠前,但是无论占比还是申请量都不占优势,与日本仍有较大的差距。



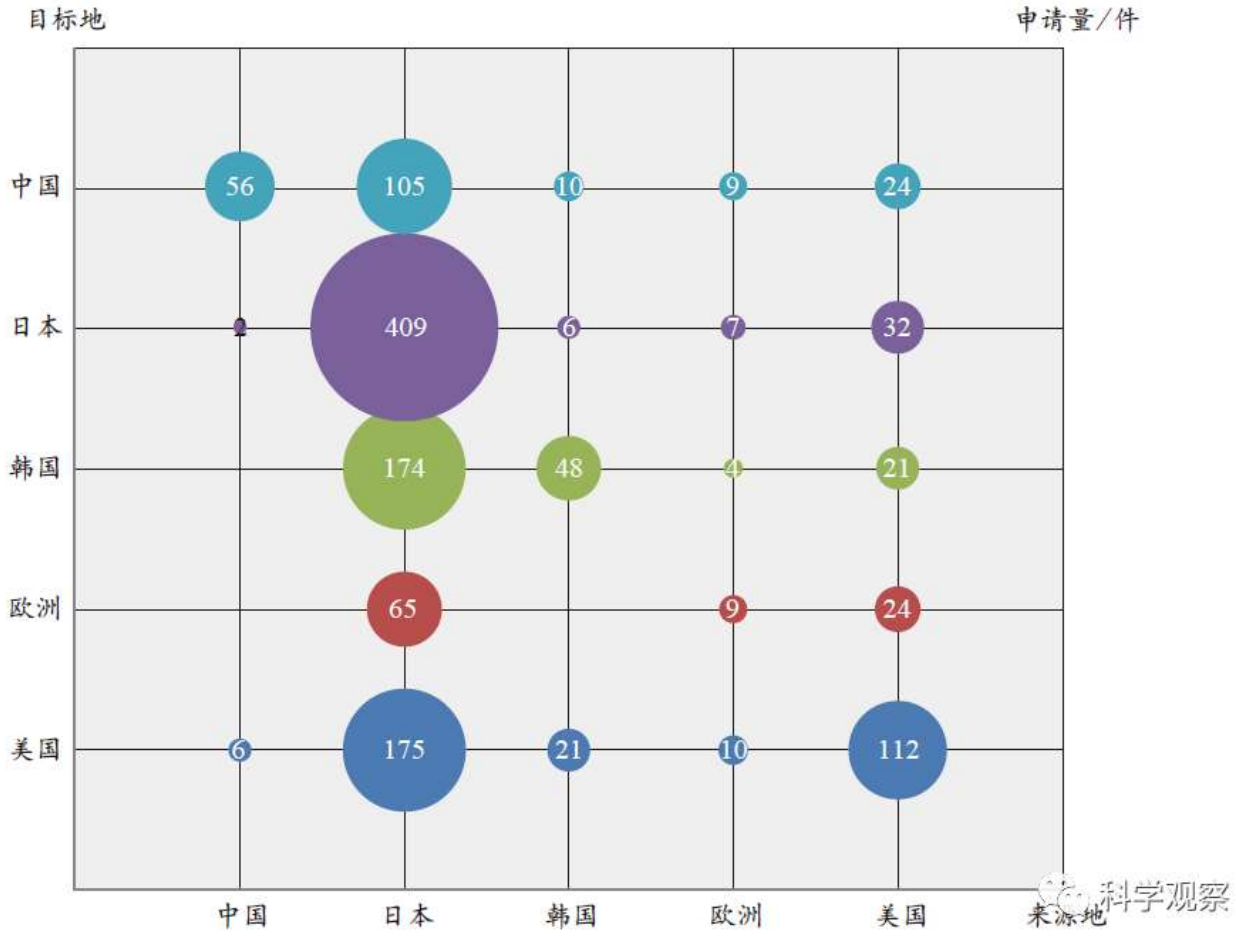
▲图4　纳米压印胶专利全球地域分布

3.3.2 全球专利申请主要来源地和主要目的地分布情况

图5显示了纳米压印胶全球技术来源地和目标地的分布情况。其中基于同一优先权文件,在不同国家申请的内容相同或基本相同的一组专利文献为同族专利,记为一件申请（来源地）,并且只统计在五大局（中美日韩欧）的申请（目标地）。就技术来源国看,来自日本

的申请量最大（409件）,其次为来自美国的（112件）,可见,日本和美国在纳米压印胶方面的研发相对其他国家更为活跃。

从目标地来看,日本的申请人除了在本国进行布局之外,还对韩国、美国、中国和欧洲均进行了布局,其在各国的布局较为平衡,可见其对各主要国家的专利保护都较为重视。



▲图5　纳米压印胶专利申请全球主要来源地和目标地

来自中国的申请人主要目标地为中国,除了在美国和日本有屈指可数的几项申请外,在韩国和欧洲均没有布局。结合下文表1的国内主要申请人的背景,可以谨慎推断：国内主要申请人以国内申请为主。与日美申请人中主要是企业申请人不同,国内申请人即便是企业也大部分具有科研机构或高校背景,主观上,以完成科研目标驱动纳米压印胶的研究,产业化市场化动力不足,客户也以高校和科研院所为主,并不以市场化和产业化为导向,在国外进行专利布局动力不足。客观上,国内申请人分散,申请量以个位计,虽各个技术分支均有涉及,但都是蜻蜓点水并未深入,与日美等企业大量、成体系、全方位的研究差距甚远,因此,去国外布局似无必要。

表1 纳米压印胶技术国内申请人排名

排名	申请人	申请量/件
1	无锡英普林纳米科技有限公司	10
2	上海交通大学	3
2	中国科学院光电技术研究所	3
3	上海市纳米科技与产业发展促进中心	2
3	苏州光舵微纳科技股份公司	2

科学观察

3.3.3 中国专利申请的来源分析

由图6可以看出,对于中国专利申请而言,国外来华的专利申请量占73%,国内申请人的专利申请量为占27%,国外来华专利申请是国内申请人专利申请的近3倍。在来自国内申请人的专利申请中,江苏、北京、上海申请量列前三位,纳米压印胶的专利申请主要集中在沿海和经济发达地区,这应该与上述区域分布的大量高校和科研院所相关。

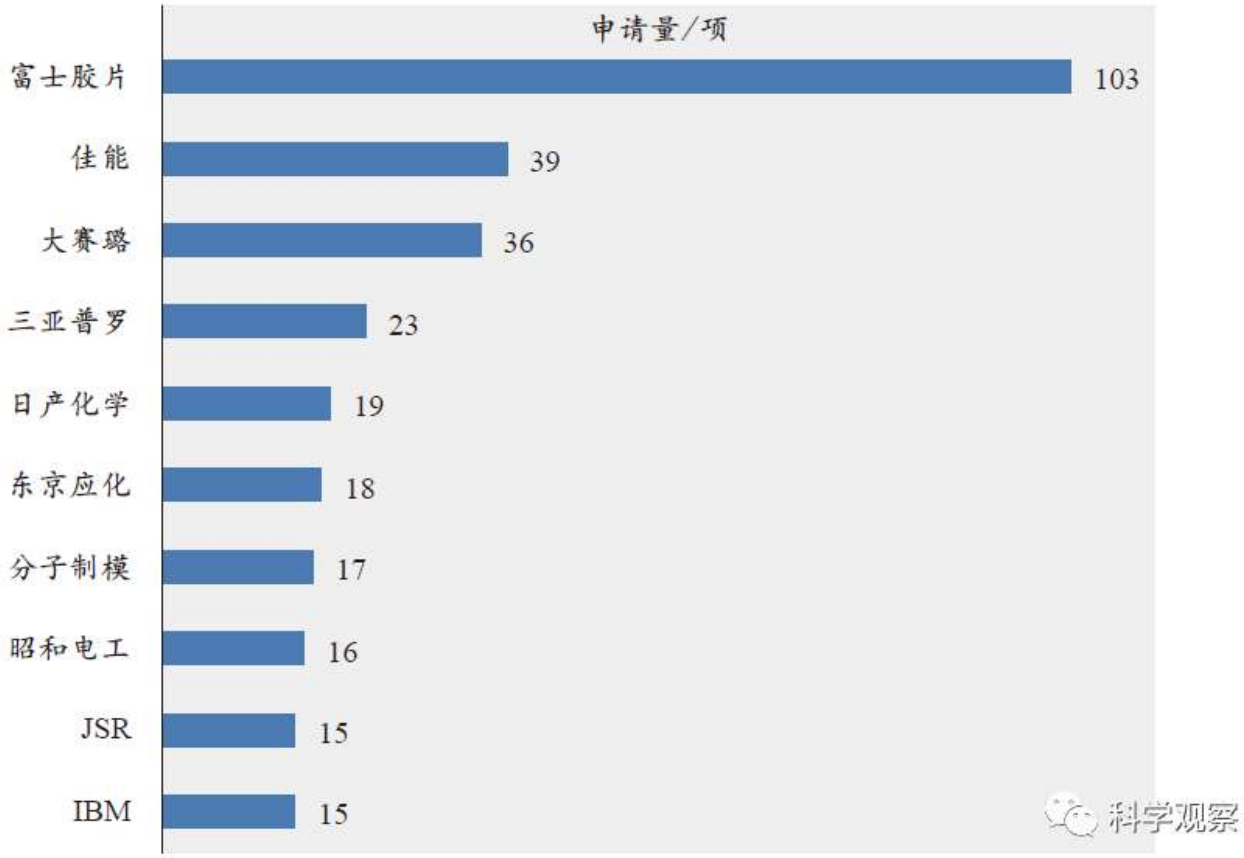
▲图6 纳米压印胶中国专利申请的来源分布

国外来华专利申请中,日本以占55%位居第一;美国居次席占10%,但与日本差距悬殊;韩国3%与荷兰2%紧随其后。国外来华专利申请的来源分布与全球分布非常类似,日本仍然是申请量占比最高的国家,充分说明了日本对纳米压印胶技术及在中国市场的专利保护的重视。

3.4 主要申请人分析

3.4.1 全球主要申请人排名

从图7可以看出纳米压印胶领域全球申请量排名前10的申请人及申请量。位居首位的是富士胶片株式会社,富士胶片原本是日本著名的胶片和相机生产商,随着数码相机的迅速普及和传统胶片市场的急剧萎缩,富士胶片的业务也向包括半导体感光材料在内的领域进行转型,目前富士胶片已成为全球主流的光刻胶厂商之一。从申请量排名来看,富士胶片非常注重纳米压印胶技术的研发,其全球专利申请量遥遥领先。其次分别为佳能、大赛璐,其申请量比较接近,分别为39、36。从前10申请人排名可以看出,日本企业有9家、美国企业有1家。日本申请人在压印胶材料的研制方面具有非常明显的技术优势。

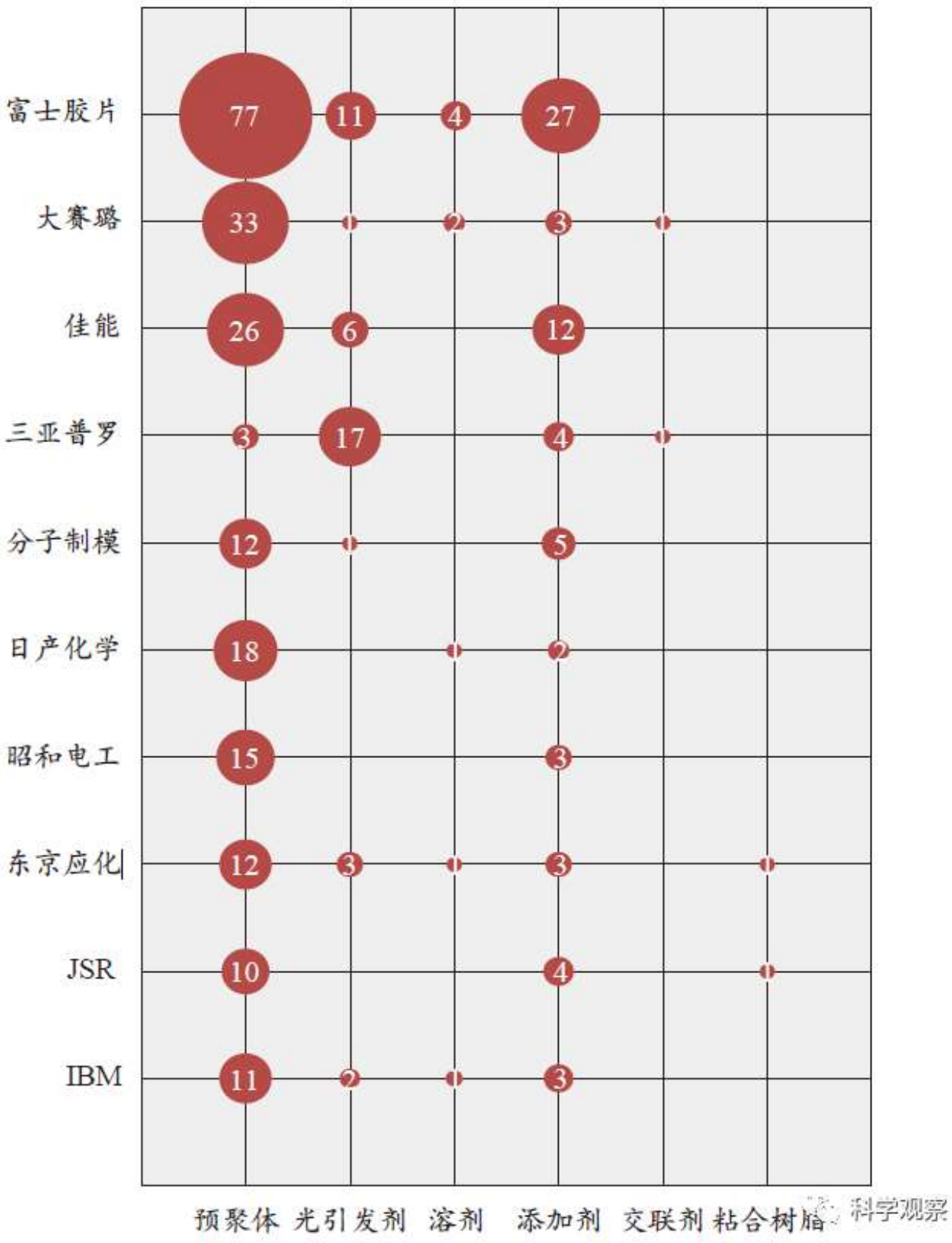


▲图7　纳米压印胶全球主要申请人排名

3.4.2 全球主要申请人的技术分布分析

为了更好地分析和比较全球主要申请人的研究重点,制作了全球主要申请人-技术分布矩阵。由于紫外压印胶是目前的主流压印胶,因此主要从紫外压印胶的角度进行分析,其中有的一项专利申请涉及多项技术改进。从图8可见,全球排名前10的申请人在紫外压印胶的研发重点首先集中在预聚体,唯一例外的是三亚普罗公司,其研究重点在光引发剂。

除了预聚体,富士胶片在添加剂、光引发剂方面也进行了不少研究,佳能公司则在预聚体之外针对添加剂也进行了一些布局。此外,交联剂和粘合树脂基本上不属于压印胶研究的重点关注对象。



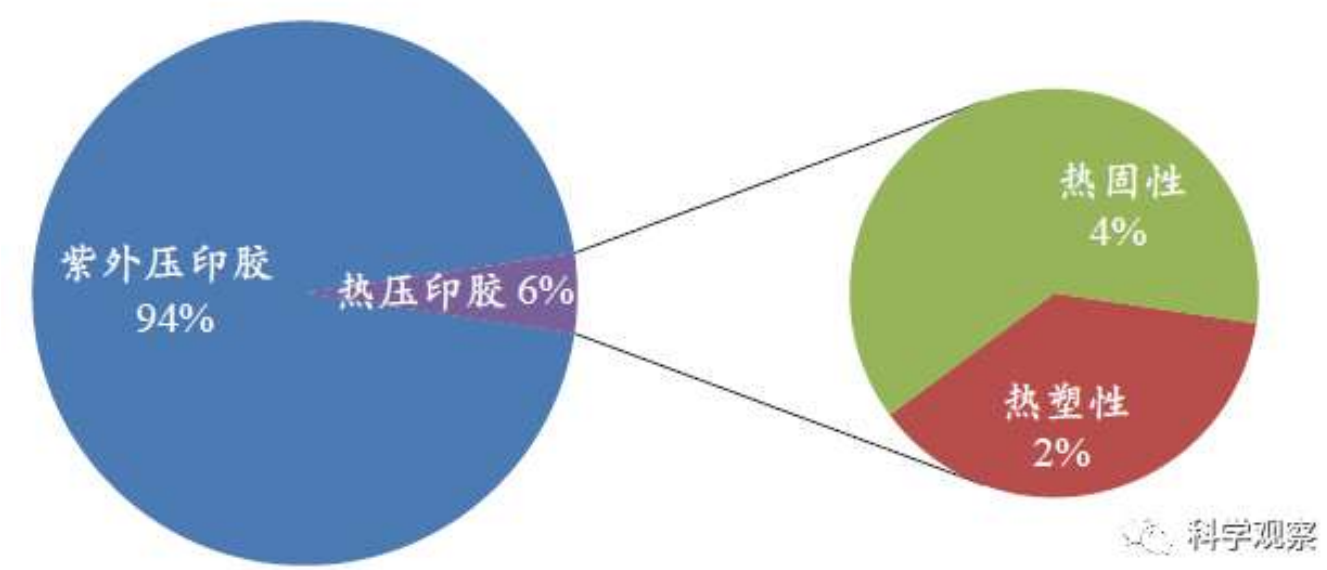
▲图8 全球主要申请人的紫外压印胶技术分布

3.4.3 国内申请人排名

从表1可见,国内在纳米压印胶领域的申请量比较小,创新主体以中小企业和高校科研院所为主,申请量居前的无锡英普林纳米科技有限公司是依托南京微结构国家实验室和南京大学材料科学与工程系建立的企业,苏州光舵则是留学归国人员创办的企业,它们不仅生产压印胶,同时还研制压印设备,客户也基本以高校和科研院所为主。整体上来说,国内创新主体比较分散,研发实力比较弱小,与国外创新主体尤其是日本企业还有较大的差距。

3.5 技术构成分析

如前所述,纳米压印胶从纳米压印图案形成原理上可分为热压印胶和紫外压印胶。从图9可以看出,整体上分析,纳米压印胶专利申请中紫外压印胶占比为94%,热压印胶的占比为6%,可见,紫外压印胶确实已成为纳米压印胶的研究重点和主流技术。针对热压印胶而言,热固性压印胶的占比略高于热塑性压印胶,主要得益于热固性压印胶在压印温度、成膜工艺上更有优势。



▲图9 纳米压印胶专利申请的总体技术构成

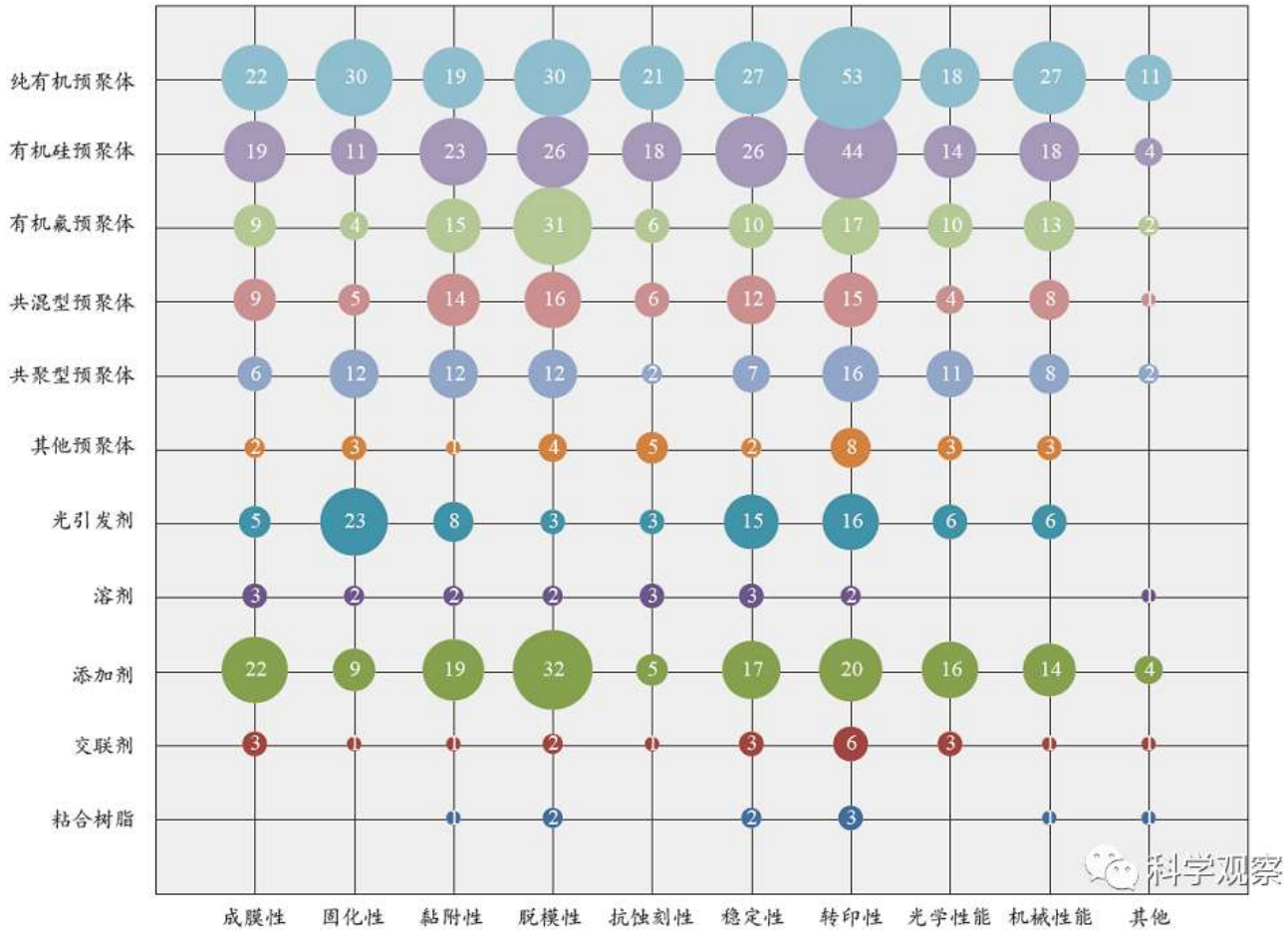
根据前面的分析可知,紫外压印胶是纳米压印胶技术的主流方向。因此,针对紫外压印胶基于组分的改进点不同,从预聚体、添加剂、光引发剂、交联剂、粘合树脂等不同技术分支进行统计。从图10可以看出,预聚体是紫外压印胶的主要改进方向,其专利申请的占比为74%,然后依次为添加剂（14%）、光引发剂（8%）、溶剂（2%）、交联剂（1%）、粘合树脂（1%）,针对预聚体技术分支,进一步对其进行分解成纯有机、有机硅、有机氟、共混、共聚等技术分支,从图10可见,在预聚体（74%）中,纯有机预聚体（25%）、

有机硅预聚体（17%）和有机氟预聚体（14%）占比较高,共混和共聚也是常用材料改性方法,共混型预聚体（8%）和共聚型预聚体（7%）也具有一定的占比。

▲图10　紫外压印胶专利申请的技术构成

3.6 技术-功效分析

纳米压印胶是用于纳米压印的材料,根据前期的技术调查可知,压印胶与传统光刻胶在应用环境和作用机理上存在较大差异,因此对于压印胶的性能通常需要满足多方面的性能要求。由于紫外压印胶是占据主流的压印胶材料,因此主要基于紫外压印胶,从技术功效角度进行标引,得到图11所示的技术功效矩阵。



▲图11　紫外压印胶专利申请技术-功效矩阵

由图11可见,紫外纳米压印胶的主要技术效果集中在：成膜性、固化性、黏附性、脱模性、抗蚀刻性、稳定性、转印性、光学性能、机械性能等。根据图11可得出,紫外纳米压印胶技术的一大特点是,针对同一技术手段,通常涉及多个技术功效的改进。举例来说,针对纯有机预聚体的改进,基本上会涉及包括成膜性、固化性、黏附性、脱模性、抗蚀刻性、稳定性、转印性、光学性能、机械性能等在内的多方面技术功效的改进,其他类型的预聚体也具有相似的情形。这说明了预聚体的改进可以对压印胶的若干性能造成影响,而并不只针对某一性能具有"特异性"的改进效果。对于添加剂,由于不同类型的添加剂功能不同,因此对应的功效也有所不同。对于光引发剂,其主要作用于光固化性、稳定性和图案转印性。

本文来源：科学观察

中国科学院文献情报中心立足中国科学院、面向全国，主要为自然科学、前沿交叉科学和高技术领域的科技自主创新提供文献信息保障、战略情报研究服务、公共信息服务平台支撑和科学交流与传播服务，同时通过国家科技文献平台和开展共建共享为国家创新体系其他领域的科研机构提供信息服务。

长按二维码>自动识别> 添加关注!



转载授权、合作、投稿事宜请在本文留言!

近期文章推荐

↓↓↓点击标题即可查看

1. 最新全球学术排名|中科院全球第一，中国科学技术大学全国高校第一
2. 中国学者Nature封面文章撤稿引关注
3. 国科大本科招生6大理科、7大工科专业详解
4. 科技部、基金委发布重磅通知：不将论文发表数量、影响因子等与奖励奖金挂钩!
5. 35岁成MIT终身教授！北大数学“黄金一代”再获大奖
6. 《麻省理工科技评论》2020年“全球十大突破性技术”，18位顶级专家联手深度解读
7. 白春礼：《颠覆性技术创新研究--生命科学领域》序言
8. 深造率最低90.5%！国科大公布三届本科毕业生深造及就业情况统计报告
9. 每家100亿，牛人汇聚！首批4个浙江省实验室来了
10. 谷歌是怎样扫描2500万本书的？出错图片揭开了谷歌的土味操作