

聚合物芯片复型模具的新型制作工艺研究

许龙芳^{1,2}, 张平¹, 吴一辉², 刘永顺²

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 长春 130033;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: AZ4620 是一种广泛应用于微系统制作的正性光刻胶。高温改性后的 AZ4620 在紫外曝光时光照部分不再发生光化学反应, 基于这样的材料特性, 以 220 °C 高温硬烘 30 min 获得改性的无光敏性的光刻胶, 通过 Plasma 氧刻蚀制作出底层结构, 再在底层结构表面涂胶采用多次曝光和显影制作出具有三层微结构的光刻胶模具, 利用模塑法制作聚合物 PDMS 芯片。对光刻胶高温硬固工艺进行分析, 对产生回流、残余应力、气泡等问题进行理论分析和实验研究, 优化了模具加工工艺。采用多次喷涂, Plasma 氧处理改善浸润性, 高温硬烘 0.5 °C/min 的升温速率得到了质量较好的多层光刻胶模具, 为利用正性厚胶制作多层微结构提供了新的方法。

关键词: AZ4620; 高温改性; 多层微结构; 光刻胶模具; PDMS

中图分类号: TN305.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-5868(2011)01-0060-04

New Fabrication Process of Polymer Microchip Replication Mold

XU Longfang^{1,2}, ZHANG Ping¹, WU Yihui², LIU Yongshun²

(1. National Key Lab. of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanical and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, CHN; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, CHN)

Abstract: AZ4620 is a broadband positive photoresist widely used for MEMS fabrications. It does not arouse photochemical reaction during UV exposure after thermal disposing modification. Based on this characteristic, a kind of bottom layer without photosensitivity was obtained by hard baking at 220 °C for 30 min, and then AZ4620 was used to fabricate photoresist mold with a multi-layered microstructure by Plasma oxygen etching and multiple exposure. The polymer PDMS microchip was made by plastic molding. Factors affecting the hard baking process, bubbles and cracks were analyzed theoretically and experimentally. By applying the methods of multiple spray coating, plasma oxygen treating and temperature ramping velocity at 0.5 °C/min, a better photoresist mold was obtained. It provides a new method for multi-layered molding of thick positive resist which is propitious to the development of thick film photoresist process.

Key words: AZ4620; thermal disposing modification; multi-layered microstructure; photoresist mold; PDMS

0 引言

近年来, 微电子机械系统(MEMS)研究进展十分迅速, MEMS 技术的发展离不开加工技术的支

撑, 随着半导体工业和集成电路的发展, MEMS 器件的制作方法在传统的 IC 工艺基础上发展了多种微加工的新工艺^[1-2]。

紫外厚胶光刻技术作为高深宽比微细制造的核心技术和工艺基础, 操作简单, 与现有工艺流程兼容性好, 制作成本低廉, 能获得较好的侧壁陡直度等优

收稿日期: 2010-08-16.

基金项目: 国家“863”计划 B 类项目(2006AA04Z367).

点,从而得到了迅速的发展,成为一种愈来愈重要的微细加工手段。

紫外厚胶光刻中采用的光刻胶主要有AZ系列正性光刻胶和SU-8系列负性光刻胶、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等^[3],这些光刻胶可以将显影后的轮廓图形直接作为聚合物芯片复制用模具。目前报道的用于制作光刻胶模具的材料主要为SU-8,用正胶作为模具的相对较少。SU-8光刻胶微结构制作时间长,工序复杂,工艺要求十分严格,在制作过程中需要经历前烘、中烘和后烘三次烘烤,SU-8的热膨胀系数较大,多次烘烤产生的内应力易导致细线图案的扭曲和大面积图案的龟裂^[4]。同时,SU-8的高黏度使其通过涂覆很难得到表面平整的厚胶层。而AZ系列正胶成本相对较低,制作过程简单,工艺容忍度大,并且通过高温回流能够获得十分平整的光刻胶表面。本文以制作用于微模铸聚合物芯片的多层正胶模具为目的,通过等离子体(plasma)氧刻蚀和光刻技术相结合,采用正性厚胶AZ4620制作出多层台阶结构的光刻胶模具。研究了模具制作过程中产生的缺陷和质量问题,通过对工艺过程和参数的控制及调整,优化了加工工艺,提供了一种复用性高、低成本的多层结构正胶模具的制作方法,拓宽了正胶的应用领域,有助于推动厚胶工艺的发展。

1 实验

实验中使用Clariant公司的AZ4620光刻胶以及配套的AZ400K显影液。本实验以制作厚度约为60 μm的三层台阶结构为例介绍聚合物芯片光刻胶模具的制作过程,其工艺流程如图1所示。

(a) 取700 μm厚<100>硅片,用Piranha溶液(98%浓硫酸:30%双氧水=3:1)和去离子水清洗干净,EVG101进行喷涂,喷胶厚度为24 μm,静置流平后放入烘箱(电热鼓风恒温干燥箱,成都电烘箱厂)中缓慢加热到95℃,保持60 min,再以0.5℃/min的升温速率加热到220℃,保持30 min后,随炉自然冷却,升降温过程如图2所示。

(b) 采用蒸发沉积的方法在硬化后的光刻胶表面沉积100 nm的Al作为掩模层,光刻胶BP212-60经旋涂、前烘、曝光、显影和坚膜后在Al表面上制作出需要干法刻蚀的图形。

(c) 利用Plasma氧刻蚀高温硬化的光刻胶层,制作出第一层结构。

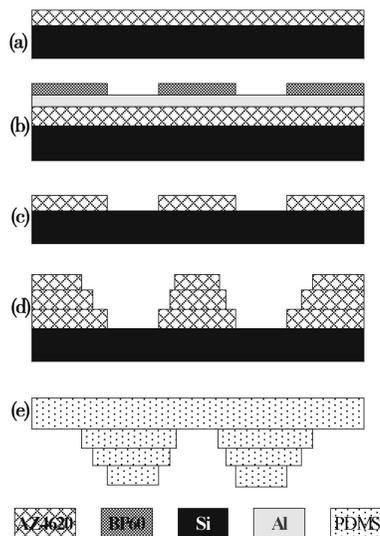


图1 多层光刻胶模具制作工艺流程

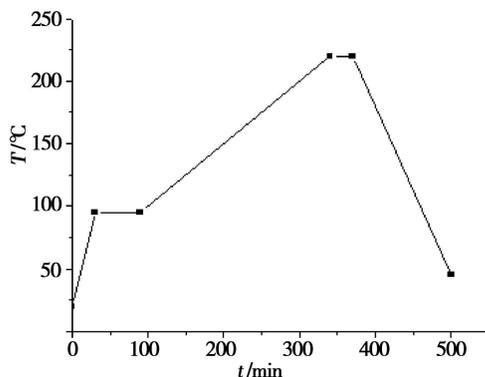


图2 高温硬烘过程升降温曲线

(d) Al腐蚀液($V_{磷酸}:V_{水}=3:1$)去除Al沉积层后,在底层光刻胶结构表面喷胶40 μm,在85℃热板前烘70 min后,进行曝光(KarlSuss MA6/BA6)。根据显影深度随曝光时间变化的原理,采用两次套刻曝光,一次显影,制作出上面两层结构。如图3所示。

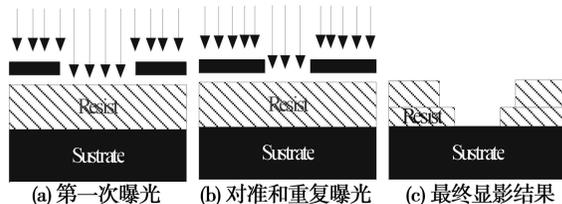


图3 多次曝光和显影工艺

(e) 模具制作好后,便可采用模塑法浇注成型。将PDMS单体与固化剂(Dow Corning, USA)按10:1的质量配比混合均匀,在真空干燥箱(DZF-6050,上海一恒科技有限公司)中除去气泡后浇注在模具表面,在65℃热板上保持30 min后固化脱模。

图 4 (a)、(b) 为制作好的光刻胶模具与相应的 PDMS 芯片, 图 4(c) 为三层结构的断面图。

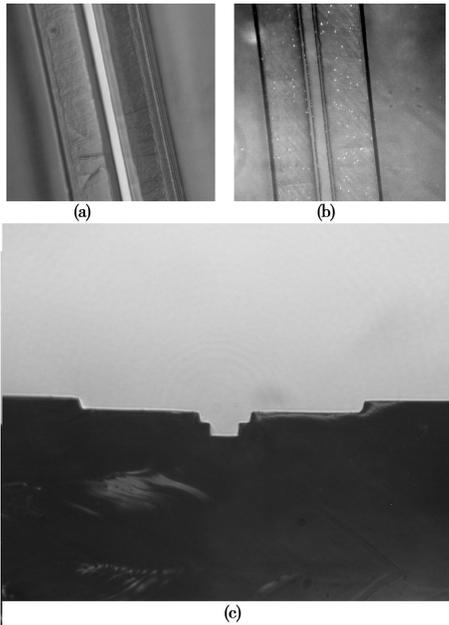


图 4 (a) AZ4620 光刻胶模具显微图片、(b) PDMS 芯片显微图片, 以及(c) 三层结构的断面图

2 结果与讨论

2.1 高温硬烘工艺分析

AZ4620 属于重氮萘醌类化合物, 主要由酚醛树脂、光敏化合物(PAC)重氮萘醌(DNQ)及有机溶剂 PGMEA 构成, AZ4620 在 220 °C 高温下由于 PAC 的分解以及树脂的交联产生了化学惰性, 紫外曝光时不再发生光化学反应, 也不再溶于丙酮。在多层微结构制备过程中将高温处理后的光刻胶作为底层进行 Plasma 氧刻蚀, 再在表面涂胶进行第二层的曝光显影, 实现上层结构光刻对下层图形无影响的效果。光刻胶在高温下由于热效应会导致复杂的化学、流变行为, 伴随着收缩、裂纹、气泡等一系列问题的出现, 严重影响光刻胶模具质量和表面形貌。为了获得高质量的光刻胶模具, 需要对高温硬烘工艺进行分析, 其中温度、时间、升温速率的不同是影响微结构质量的主要因素。

2.1.1 回流

光刻胶硬烘固化过程中, 在一定的温度范围内, 仍具有流动性, 并且会有溶剂气体放出, 通过固化时的溶剂气体和光刻胶的相互作用产生的微流动, 能够使光刻胶表面的局部尖锐平坦化, 消除轻微缺陷^[5], 获得十分平整的光刻胶表面, 这对于多层结构

的制作特别是上层结构的光刻极为有利, 有效地改善了光刻胶模具的整体质量。实验采用的回流条件为 95 °C, 60 min。

2.1.2 残余应力

光刻胶和硅基底的热膨胀系数差异很大, 硅的热膨胀系数为 3 ppm/°C, AZ4620 的热膨胀系数为 4.2×10^{-5} m/°C。经过高温处理后的光刻胶将不可避免地产生残余热应力(σ), 胶的粘度越大, 胶层越厚(h), 残余应力越大, 如图 5 所示^[6]。特别是为了获得较厚的硬固层时采用连续高温硬固, 产生的残余应力更大。热应力得不到有效的控制和释放而会导致胶膜产生龟裂甚至脱落。因此, 为了降低残余应力的影响, 可以采用的方法主要有: (1) 硬烘过程采用递进式缓慢升温, 降温时缓慢自然冷却; (2) 制作出应力释放通道。

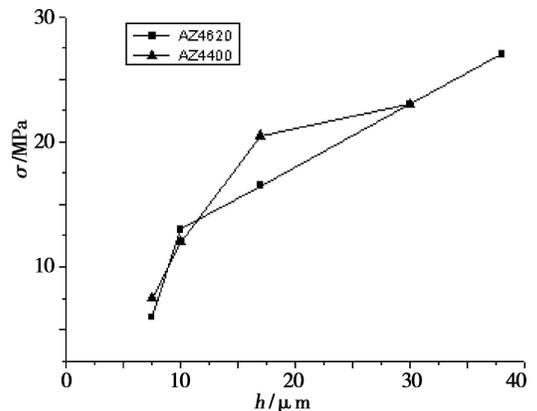


图 5 两种 AZ-4000 系列光刻胶的残余应力

2.1.3 气泡

高温时胶膜表面易产生气泡, 气泡产生的原因一方面是由于胶层太厚, 表面的光刻胶容易先固化, 快速升温导致内部溶剂气体出气过快难以及时挥发, 引起聚集膨胀; 另一方面, 光刻胶中溶剂 PGMEA 的沸点约为 145 °C, 当温度上升到这一范围时, 溶剂的汽化产生大量气泡。涂胶厚度越大, 产生的气体越多, 当胶层厚度超过 30 μm 时, 气泡将难以控制。因此, 为获得厚的硬固层, 可以采用连续多次高温硬烘来获得所需厚度。实验发现, 气泡从 110 °C 左右开始缓慢生成, 130~140 °C 急剧增多, 到 150 °C 左右基本趋于稳定, 因此合理地控制 110~150 °C 之间的温变过程最为关键。图 6 示出 24 μm 厚的 AZ4620 在不同的升温速率下气泡生成率。发热量越多, 气泡产生越多, 于是确定合理的升温速率可以使气体充分溢出, 尽可能避免气泡产生。

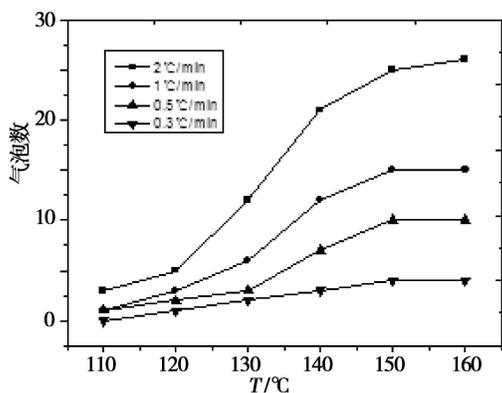
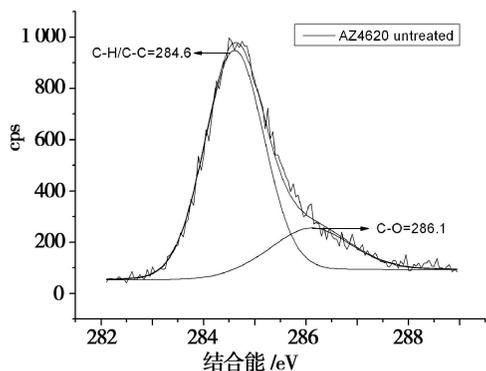


图6 升温速率对气泡产生的影响曲线

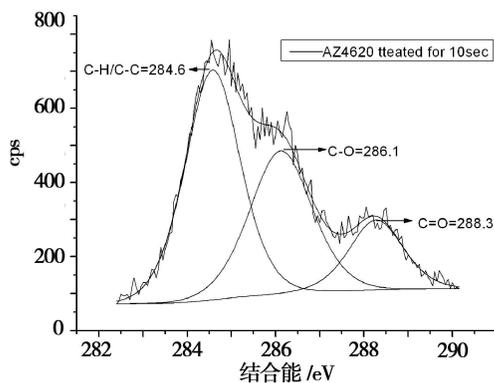
2.2 叠层结构工艺分析

2.2.1 浸润性

高温硬烘后的 AZ4620 光刻胶表面具有惰性和憎水性, 水与其表面是不浸润的, 静态接触角为 $70^{\circ} \sim 90^{\circ}$, 上层光刻胶很难铺展在底层胶表面, 为改善浸润性, 对底层胶表面进行 Plasma O_2 处理, 表面由憎水性变为亲水性, 用 X 射线光电子能谱(XPS, VG ESCA-LAB MK II) 对处理前后的光刻胶表面进行表征。图 7 为光刻胶表面 $C1s$ 的谱峰及拟合曲线, 经过 Plasma O_2 处理的 AZ4620 除了在 284.6 eV 和 286.1 eV 处的特征峰外, 还出现了第三个特征峰, 表明处理后的光刻胶表面的 C 元素除了以 C-C/C-H 键或 C-O 键形式存在外, 还以 C=O 键存在, 且 C-O 的键合面积从未处理时占所有键合面积百分比为 21% 增加到 38。同时, 处理后的光刻表面 N 原子与 H 原子的键合面积从未处理时占所有键合面积百分比为 0% 增加到 100%, 如图 8 所示。上述分析说明, 由于 Plasma O_2 处理引入的极性键数量增加, 极性基团结合在聚合物表面上, 改善了 AZ4620 表面的浸润性, 使得表面张力增大, 接触角变小, 上层光刻胶能够顺利铺展在底层光刻胶表面。

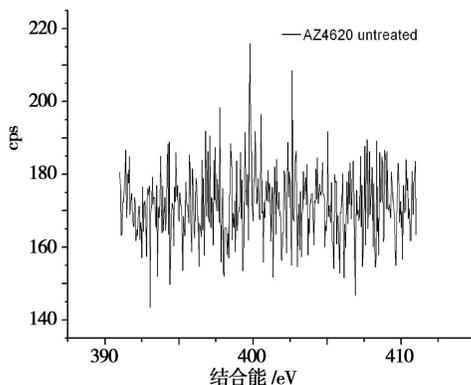


(a) 处理前

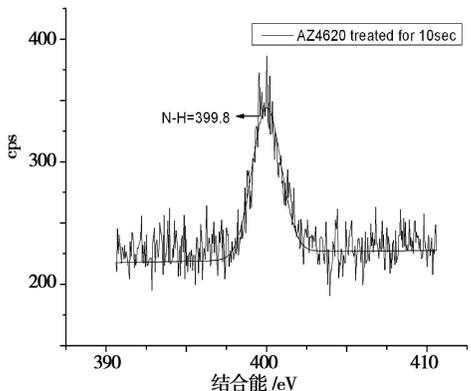


(b) 处理后

图7 AZ4620 表面 Plasma 氧处理前后 C 原子键分析结果



(a) 处理前



(a) 处理后

图8 AZ4620 表面 Plasma 氧处理前后 N-H 原子键分析结果

2.2.2 多次套刻曝光

采用多次曝光的原因主要有: (a) 需要制作多层结构; (b) 胶层太厚, 一次曝光难以显影完全。本文制作多层结构的中间层和顶层结构利用单次曝光无法曝透使显影不完全的原理, 用两块掩模版经两次套刻曝光后一次显影来完成, 通过严格控制每次曝光时间, 第一次曝光时间为 60 s, 第二次曝光时间为 220 s, 制作出两层台阶结构。为保证最终的图形质量, 特别是第二次曝光前需要进行非常精确的对准。

(下转第 68 页)

数越少, 拼接误差对光栅反射谱的影响就越小; 当掩模版的长度是 10 cm, 采用拼接技术制取长为 20 cm 的取样光栅时, 欲得到良好的多波长梳状取样光栅, 拼接误差可取较大值, 本文可以取到 $(-5, 5) \mu\text{m}$ 。

4 结论

采用拼接技术制作取样光栅时, 移动误差和拼接次数都会对取样光栅反射率有一定的影响, 移动误差对取样光栅反射率的影响取决于拼接次数。拼接次数一定时, 拼接误差越大, 对取样光栅反射谱的影响越大; 拼接误差一定时, 拼接次数越少, 拼接误差对光栅反射谱的影响就越小。本文中, 用拼接技术制取长为 20 cm 的取样光栅时, 相位掩模版长为 5 cm 时, 拼接误差最好选择在 $(-0.1, 0.1) \mu\text{m}$ 的范围内; 相位掩模版长为 10 cm 时, 拼接误差最好选择在 $(-5, 5) \mu\text{m}$ 的范围内。

参考文献:

- [1] He Xiaoying, Yu Yonglin, Huang Dexiu, et al. Analysis and applications of reflect ion-spectrum envelopes for sampled gratings[J]. J. Lightwave

Technol., 2008, 26(6): 720-728.

- [2] 陈 骁. 基于取样光纤光栅的可调谐窄带滤波器的研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2009: 10-56.
- [3] 饶云江, 王义平, 朱涛. 光纤光栅原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 110-116.
- [4] Erdogan T. Fiber grating spectra [J]. J. Lightwave Technol., 1997, 15(8): 1277-1294.
- [5] 陈根祥. 光波技术基础[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2004: 243-252.
- [6] Zhang X J, Ye Z Q. Analysis for the characteristics of non-uniform sampled fiber grating [C]// Proc. International Conference on Advanced Infocomm Technology, 2008: 1-5.
- [7] Boucher Y, Sharaiha A. Spectral properties of amplified spontaneous emission in semiconductor optical amplifiers[J]. IEEE J. Quantum Electron., 2000, 36(6): 708-710.

作者简介:

张丽萍(1981-), 女, 硕士生, 主要从事取样光纤光栅拼接制作技术方面的研究。

E-mail: 08120087@bjtu.edu.cn

(上接第 63 页)

3 结论

紫外厚胶光刻技术的应用十分广泛, 在微器件光刻胶模具加工方面有着大量的制作方法和工艺。本文通过实验, 研究了 AZ4620 正性光刻胶在经高温处理后, 具有光照惰性的现象, 在此基础上, 以制作多层微结构为目标, 用经高温硬化后的光刻胶层作为底层进行 Plasma 氧刻蚀后采用厚胶工艺进行多次曝光, 制作出了三层台阶结构的光刻胶模具, 利用模塑法制作了 PDMS 聚合物芯片。从实验的角度出发, 分析了回流、气泡、残余应力、浸润性等影响微结构面形和质量的问题。通过对工艺过程的分析及调整, 特别是热处理工艺的改进和优化, 初步获得了质量较好的多层光刻胶结构形貌。该工艺成本低, 简单易行, 是制作多层微结构和不同深度图形的一种有效方法。

参考文献:

- [1] Luo B L, Du J L, Tang X G, et al. Technical study of AZ4620 thick photoresist for microfabrication [J].

Semiconductor Technol., 2005, 30(7): 34-38.

- [2] Zhu J, Jiang H M, Chen X, et al. Optical properties and process of the diluted SU8 resist[J]. J. Functional Materials and Devices, 2009, 15(3): 259-263.
- [3] Li W, Tan Z M, Xue X, et al. Research and application of thick photoresist lithography using UV light [J]. Micronanoelectronic Technol., 2003, 40(7): 151-153.
- [4] Xu S J, Duan Y G, Ding Y C, et al. New method for rapid fabricating masters of PDMS-based microfluidic devices[J]. Chinese J. Mechanical Engineering, 2007, 43(6): 105-109.
- [5] Ye Z C, Xu D, Wang Y, et al. A planarization process based on reflowing characteristic photoresist [J]. Microfabrication Technol., 2005, 12: 12-15.
- [6] Liakopoulos T M. Magnetic MEMS-based microstructures and sensors using a new thick photolithography technique [D]. USA: University of Cincinnati, 2000: 63-64.

作者简介:

许龙芳(1985-), 女, 四川成都人, 硕士研究生, 主要从事厚胶工艺技术研究。

E-mail: tinape_089@163.com