

基于同步辐射光刻工艺和电铸工艺的 金属纳米光栅模具制备

李以贵¹ 杉山进²

(¹ 上海应用技术学院理学院, 上海 201418

² 日本立命馆大学微系统系, 日本 京都 525-8577)

摘要 随着微电子技术的发展,有必要研究在基板上制备高深宽比并拥有垂直侧壁的微纳结构。基于 X 射线可以制备高质量的纳米母光栅,利用精密纳米电铸技术从母光栅中复制出高质量的微纳金属光栅模具。研究了一种高深宽比的金属镍光栅模具的制备技术。基于同步辐射光刻技术,在硅基板上制备线宽分别为 0.25, 0.5, 1 μm , 高 2.0 μm 的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)光栅。利用精密电铸技术,得到线宽分别为 0.25, 0.5, 1 μm 的金属镍纳米光栅模具, 1 μm 的金属光栅深宽比达 1.5。为了获得高质量的 PMMA 纳米光栅母模,使用了粘接剂,克服了光栅倒伏的缺陷,优化曝光参数,消除了结构底部出现的多余的小三角形结构。

关键词 光学制造; 同步辐射光刻; 金属光栅模具; 纳米电铸; 聚甲基丙烯酸甲酯; 母模; 粘接剂

中图分类号 TN305.7 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.1106002

Fabrication of Metal Nano Grating Mold Based on Synchrotron Radiation Lithography and Nano Electroforming Process

Li Yigui¹ Sugiyama Susumu²

(¹ School of Science, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China

² Department of Micro System, Ritsumeikan University, Kyoto 525-8577, Japan)

Abstract With the development of microelectronics technology, it is necessary to study the fabrication process for high aspect ratio and a vertical sidewalls micro-nanostructures on the substrate. High quality nano master grating can be fabricated by X-rays lithography. By using sophisticated nano electroforming technology, high-quality nano metal grating can be replicated from the mother mold grating. A technique for preparing high aspect ratio diffraction grating metal molds is introduced. Based on synchrotron radiation lithography technique, polymethyl methacrylate (PMMA) nano gratings with line width of 0.25, 0.5, 1 μm , and the height of 2.0 μm are prepared on a silicon substrate. Using precision electroforming technique, nickel nano-grating mold with the line width of 0.25, 0.5, 1 μm , and the 1 μm gratings aspect ratio of 1.5 is fabricated from the PMMA grating master mold. In order to obtain high-quality PMMA nano-grating, the adhesive is used to overcome the deficiencies of structures collapsed, by optimizing exposure parameters, small triangular structures at the bottom of the gratings are eliminated.

Key words optical fabrication; synchrotron radiation lithography; metal grating mold; nano electroforming; polymethyl methacrylate; master mold; adhesives

OCIS codes 050.1950; 220.3740; 220.4241; 340.6720

收稿日期: 2014-06-06; 收到修改稿日期: 2014-07-02

基金项目: 国家自然科学基金(51035005)、上海应用技术学院光电精密检测平台建设项目(10210Q140005)、上海应用技术学院引进人才启动基金(10120K146003-YJ2014-03)

作者简介: 李以贵(1965—),男,教授,博士生导师,主要从事微光机电系统、微光学元器件制备工艺等方面的研究。

E-mail: ygli@sit.edu.cn

1 引 言

到目前为止,有很多方法制备纳米光栅,但制备的光栅的深宽比有时候满足不了某些特殊场合的需要。因此,有必要研究基于同步辐射光刻技术的高深宽比纳米光栅制备技术。高深宽比微纳光栅在微光学器件、太阳能电池、微光机电系统、光学精密测量等领域中具有巨大的潜在应用价值^[1-8]。例如高深宽比衍射光栅有望用于下一代多波长 CD/DVD 读写头系统中。在多波长衍射器件中,高深宽比结构意味着高衍射效率。因此,高深宽比纳米光栅可以发挥其优势。衍射光栅是典型的光学部件,可用于高分辨率的编码器,光谱仪,全息元件和开关元件。在 DVD 中,光的波长越短,读写光束就越细,意味着可读写更大的数据密度。当光栅周期和光波波长接近时,衍射光栅的效率很高。亚波长光栅的衍射效率与光栅的深度和光栅周期有关,即与光栅的深宽比有关^[9-10]。因此,有必要研究如何制备高深宽比纳米光栅。

目前,有许多方法制备纳米光栅,包括紫外线光刻法^[11],纳米压印法^[12],金刚石刀具划线法^[13]。这些技术加工的尺寸大都在几微米到几十微米的范围内。其他方法包括三束加工(激光束,电子束和聚焦离子束)。这些技术加工的尺寸大都在几十纳米到几微米的范围内。但是,它们都很难达到高深宽比的纳米结构^[1]。而基于同步辐射光的光刻制备工艺可以制备出高深宽比的纳米光栅。LIGA 技术起源于德国,在 20 世纪 80 年代初,由德国卡尔斯鲁尔核研究中心发明并取得专利。德文的名字是 Lithographie (光刻), Galvano-formung (电铸), Abformung(模压),LIGA 则是这三个词的缩写。LIGA 技术,实质就是用同步辐射光进行光刻,电铸成型和模压的微制造工艺过程。本课题组长期从事基于微细加工技术的硅,高分子聚合物材料制备纳米光栅^[14-17],也利用硅材料制备周期可变的微米光栅^[18],利用硅模具,采用复制技术制备纳米光栅耦合器^[19]或微染料激光器^[20]。本文在以前研究工作的基础上,研究如何制备金属纳米光栅模具。讨论如何克服聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)母光栅的起伏和形状不规则等缺陷,基于 X 射线光刻制备 PMMA 母光栅,研究如何基于 PMMA 母光栅,利用精密纳米电铸技术,制备出高质量的微纳金属镍光栅模具。

2 纳米光栅金属镍模具制备工艺

图 1 为纳米光栅金属镍模具的制备工艺流程图。首先,在硅基板上真空蒸镀一层铬镍薄膜,厚约 100 nm,作为电铸工艺的种子层。然后,在铬镍薄膜上通过匀胶工艺,涂敷一层硅胶粘合剂和 PMMA 光刻胶。粘合剂和 PMMA 的厚度分别为 0.2 μm 和 2.2 μm 。然后,进行 X 射线曝光,即同步辐射光通过 X 射线掩模板照射到 PMMA 光刻胶上。X 射线掩模板由 0.5 μm 厚的钽(Ta)作为吸收体材料,2.2 μm 厚的氮化硅(SiN)作为支持体材料。PMMA 光刻胶上的曝光区与非曝光区是由 X 射线掩模板两种材料对 X 射线的不同吸收系数来决定的。这里,X 射线曝光剂量为 $2.6 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{h}$ 。曝光后的 PMMA 用 GG 显影液进行显影,由于 PMMA 是正性光刻胶,即利用 GG 显影液的有机碱的弱碱性水溶剂作为显影剂,将曝光部分的胶溶解去除。在 PMMA 的 X 线束光刻工艺中 0.2 μm 的硅粘接层,被碱性显影液一起腐蚀掉了。GG 显影液的成分(体积比)比是:60%的乙二醇醚,20%的六原子环化合物,5%的胺(2-aminoethanol-1)和 15%的水。显影时间为 12 min,显影液的温度控制在 $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。最后,样品要经过漂洗和后烘,目的是为了挥发掉残存的光刻胶溶剂,此时已完成 PMMA 纳米光栅母模的制备工作。接着,电铸工艺用来完成由 PMMA 母模转写为金属模具的工作。制备好的 PMMA 光栅通过电铸,可转化为金属镍(Ni)模具。利用 PMMA 层下面的金属薄层作为阴极对显影后的三维 PMMA 微结构进行电镀,将金属填充到 PMMA 三维结构的空隙中,直到金属层将 PMMA 结构完全覆盖住,形成一个稳定的,与 PMMA 结构互补的密闭

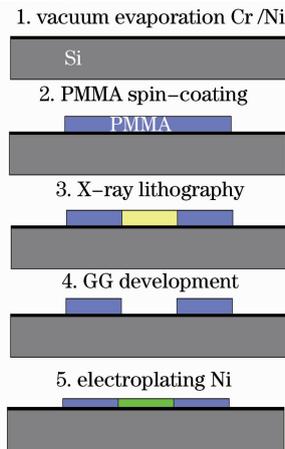


图 1 纳米光栅金属镍模具制备工艺

Fig. 1 Fabrication process for Ni nano-grating mold

金属结构。此金属结构可以作为最终的微结构产品，也可以作为批量复制的模具。本实验的电铸装置是山本公司(YAMAMOTO-MS Co. Ltd)的实验用电铸装置。电铸液的配方是：氨基磺酸镍 350 g/L, 硼酸 30 g/L, 镍坑抑制剂(nickel pit inhibitor)UP-S 3 g/L。氨基磺酸镍是一种优良的电镀主盐，因其内应力低、电镀速度快，溶解度大，无污染等，而成为近年国际上发展较快的一种电镀主盐。电铸温度控制在 $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，pH 值为 4.0，电流密度为 2.8 A/dm^2 。沉积速率为 $0.3\text{ }\mu\text{m/min}$ ，沉积厚度 $100\text{ }\mu\text{m}$ 镍薄膜大约需要 6 h。制备好的金属模具可通过纳米压印或模压工艺，用于复制聚合物材料的纳米光栅。

3 光源—AURORA 同步辐射装置

X 射线光刻除了需要制备 X 射线掩模板外，还需要同步辐射光源。这里利用日本立命馆大学的 AURORA 同步辐射装置作为光源进行 X 射线曝光。通过掩模板的 X 射线强度为

$$I/I_0 = \frac{1}{2} \{ [C(p_2) - C(p_1)]^2 + [S(p_2) - S(p_1)]^2 \}, \quad (1)$$

式中 C 和 S 分别表示菲涅尔 \cos 积分和菲涅尔 \sin 积分，而 p_n 表示焦点的位置。(1)式亦可以计算出微结构截面的 X 射线强度。一般情况下，光刻胶与掩模板之间的间隔越小，强度分布就越接近理想状态，曝光后的图形越接近掩模板的图形。但是，掩模板与光刻胶之间的间隔越近，就越有可能损坏掩模板。因此，在不损坏掩模板的情况下，选择间隔为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 处进行曝光实验较好。

日本立命馆大学的 AURORA 同步辐射装置参数如表 1 所示。同步辐射光从 AURORA 的端口出射，共有 14 个端口，可引出 14 条光源线束。其中，用于 LIGA 光刻的线束有 4 条，可满足不同曝光的要求，如固定曝光，移动曝光，倾斜曝光和基板加热曝光等。移动曝光时，平台移动速度为 $2\sim 20\text{ mm/s}$ ，速度均匀性小于 $\pm 5\%$ ，平台可以进行 $0^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 平面内旋转。LIGA 光刻线束利用两块 $200\text{ }\mu\text{m}$ 厚的铍薄膜进行真空隔离和滤波，可用的波长范围为 $0.15\sim 0.95\text{ nm}$ 。由于 X 射线曝光是 1:1 的大小，因此，固定曝光时，一次可获得 $30\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 曝光面积，而通过马达驱动的扫描平台装置，可获得 4 inch ($1\text{ inch} = 2.54\text{ cm}$) 硅片大小的曝光面积。同步光刻结构的高度最高可达到 1 mm，线宽最小可达 100 nm。

表 1 AURORA 同步辐射装置的参数
Table 1 AURORA synchrotron radiation equipment parameters

Parameters	Value
Injection energy / MeV	150
Typical X-ray beam size / mm	Lev. : 1.3
	Vert. : 0.14
Number of port	14
Orbit circumference / m	3.14
Bending magnetic field intensity / T	3.8
Orbit diameter / m	1.0
Critical wavelength / nm	1.5
Beam life / h	5
Electron energy / MeV	575
Beam current / mA	300

4 问题与讨论

实验观察到在近接间隔为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 时，X 射线的衍射效应严重影响到光栅的形状。在理想情况下，结构的断面应该是长方形。但从电镜照片看，它们都不是理想的长方形。更糟糕的情况是每一个结构的底部。由于衍射的影响，出现了不想看到的小三角形结构(图 2)。

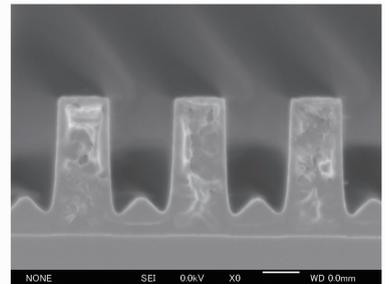


图 2 纳米光栅结构的底部的小三角形结构
Fig. 2 Small triangular structures at the bottom of the nano-gratings

当作为光学元件使用时，这些缺陷的出现，会导致衍射效率的降低。因此，需要考虑如何降低这些缺陷的出现。最容易想到的办法就是曝光显影后，结构的底部直接与硅衬底相连。但是，又出现图 3 所示的现象，显影后，由于 PMMA 微结构底部与硅基板的粘结力不够，出现 PMMA 微结构的倒塌。主要原因是曝光的剂量太大，导致过度曝光。因此，需要通过实验，优化曝光量。在此基础上，通过显影工艺，优化显影时间。但是，仅仅通过这些优化实验，结果还不能彻底解决问题。为此，需要考虑引入中间层—粘合剂技术。粘合剂选用硅胶，用来隔离硅基板和 PMMA 光刻胶。有机硅胶是常见的粘

合剂,它是靠 $Y-Si(OR)_3$ 这种特别的化学结构起作用。用此粘合剂制备的 PMMA 微结构几乎都不倒塌或坍塌。因此,在制备微结构工艺流程中,增加了涂粘合剂的工艺。

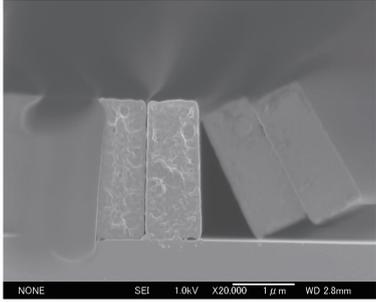


图 3 显影后出现的结构倒塌

Fig. 3 Structure collapsed after development

5 实验结果

图 4 为通过上述工艺流程制备的纳米光栅,光栅尺寸为 $2.0\ \mu\text{m}$ 高, $0.25\ \mu\text{m}$ 宽,深宽比为 8。由于 X 射线剂量和刻蚀速率之间是非线性关系,制备的结构在高度上是有损耗和变形的。

图 5 为用显微镜观察到的金属镍模具实物图。图中右边从上到下依次为线宽分别为 $0.25, 0.5, 1\ \mu\text{m}$ 的金属镍光栅实物图,每一方块面积为 $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ 。图 6 为在同一基板上制备的线宽分别为 $0.25, 0.5, 1\ \mu\text{m}$ 的金属镍光栅模具的电镜图。从图中看出,制备的金属镍模具与 PMMA 母模具相比,深宽比大大降低,对线宽为 $1\ \mu\text{m}$ 的

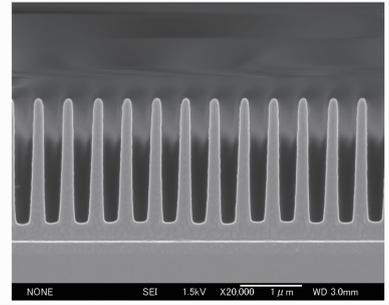


图 4 制备的高 $2.0\ \mu\text{m}$, 宽 $0.25\ \mu\text{m}$ 的 PMMA 光栅断面图
Fig. 4 Cross-section view of the fabricated PMMA grating with $2.0\ \mu\text{m}$ in height, $0.25\ \mu\text{m}$ in line-width

PMMA 模具,金属镍模具的深宽比为 1.5 左右。未能达到更高深宽比的原因:电铸工作参数还没有达到最佳状态,微电铸过程中析出的氢气会阻碍电铸进一步进行,电镀液的表面张力的影响。改进方法是:合理调整电铸工作参数,辅以超声搅拌等措施,排除存于盲孔内的氢气,添加表面活性剂以降低电镀液的表面张力等。

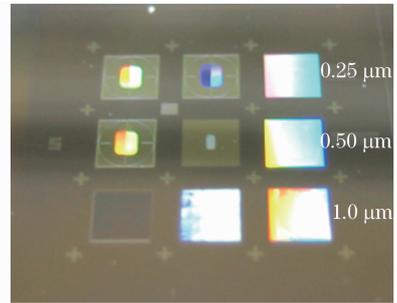


图 5 制备的金属镍光栅模具实物图

Fig. 5 Fabricated nickel metal grating mold

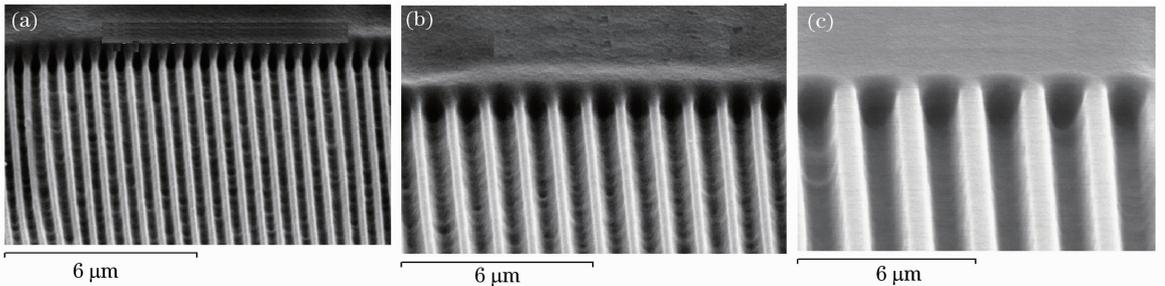


图 6 在基板上制备的线宽分别为(a) $0.25\ \mu\text{m}$, (b) $0.5\ \mu\text{m}$, (c) $1\ \mu\text{m}$ 的镍光栅模具

Fig. 6 Fabricated nickel grating mold on the same substrate with the grating line width of (a) $0.25\ \mu\text{m}$, (b) $0.5\ \mu\text{m}$, (c) $1\ \mu\text{m}$

6 结 论

为了低成本,大规模的制造纳米光栅,利用纳米金属模具复制技术是一条很好的途径。本研究采用 LIGA 制造技术,主要包括 X 射线光刻法和纳米电铸工艺,实现了金属纳米光栅模具的制备。通过 X

射线光刻和电铸工艺,在同一基板上成功制备了线宽分别为 $0.25, 0.5, 1\ \mu\text{m}$ 。对于线宽为 $1\ \mu\text{m}$ 的母模具,已得到深宽比为 1.5 的金属镍光栅模具。该金属模具具有足够的硬度,可应用在基于纳米压印技术的纳米光栅复制中。

参 考 文 献

- 1 Fumiki Kato, Shinya Fujinawa, Yigui Li, *et al.*. Fabrication of high aspect ratio nano gratings using SR lithography [J]. *Microsystem Technologies*, 2007, 13(3-4): 221-225.
- 2 Zhao Jianhua, Wang Aihua, Abbaspour-Sani E, *et al.*. Improved efficiency silicon solar cell module[J]. *Electron Device Letters*, 1997, 18(2): 48-50.
- 3 Liu Qiuping, He Xingdao, Zhang Aiyun, *et al.*. Linear solution for coupled-wave equation of on linear recording grating[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, 27(6): 977-980.
刘秋平, 何兴道, 张霁云, 等. 线性化求解非线性记录光栅耦合波方程[J]. *光学学报*, 2007, 27(6): 977-980.
- 4 Zhang Guoping, Ye Jiexiong, Li Zaiguang. Coupled-wave analysis of polarization properties of phase gratings [J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, 16(12): 1819-1823.
张国平, 叶嘉雄, 李再光. 相位光栅偏振特性的耦合波分析[J]. *光学学报*, 1996, 16(12): 1819-1823.
- 5 Hua Wenqiang, Bian Fenggang, Song Li, *et al.*. Fractional Talbot effect of phase gratings illuminated by partially coherent synchrotron radiation [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(1): 0134001.
滑文强, 边风刚, 宋 丽, 等. 部分相干同步辐射照射下光栅分数塔尔博特效应[J]. *光学学报*, 2013, 33(1): 0134001.
- 6 Zheng Jingjing, Wen Yinghong, Qi Chunhui, *et al.*. Theoretical and experimental investigation of fiber Bragg gratings written in multilayer single mode fiber [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(10): 1006002.
郑晶晶, 闻映红, 祁春慧, 等. 多层光纤布拉格光栅的理论实验研究[J]. *光学学报*, 2012, 32(10): 1006002.
- 7 Li Zhengying, Zhou Zude, Tong Xinglin, *et al.*. Research of high-speed large-capacity fiber Bragg grating demodulator [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(3): 0306007.
李政颖, 周祖德, 童杏林, 等. 高速大容量光纤光栅解调仪的研究[J]. *光学学报*, 2012, 32(3): 0306007.
- 8 Zhou Sumei, Zhou Changhe. Wavefront measurement by using quadratic grating [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, 27(1): 1-4.
周素梅, 周常河. 二次光栅在波前测量中的应用[J]. *光学学报*, 2007, 27(1): 1-4.
- 9 Zhang Zequan, Huang Yuanshen, Zhuang Songlin, *et al.*. Diffraction efficiency of sub-wavelength gratings [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2007, 28(4): 667-671.
张泽全, 黄元申, 庄松林, 等. 亚波长光栅的衍射效率[J]. *仪器仪表学报*, 2007, 28(4): 667-671.
- 10 Zang Jiapeng, Wang Chaoyang. The fabrication and replication of holographic grating with high diffraction efficiency [J]. *Modern Scientific Instrument*, 1999, (5): 46-48.
臧甲鹏, 王朝阳. 高衍射效率全息光栅的制作与复制工艺研究 [J]. *现代科学仪器*, 1999, (5): 46-48.
- 11 Chen Yungpin, Lee Yuetping, Chang Jerhaur, *et al.*. Fabrication of concave gratings by curved surface UV-nanoimprint lithography [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2008, 26(5): 1690-1695.
- 12 Luis Guillermo Villanueva, Oscar Vazquez-Mena, Cristina Martin-Olmos. Resistless fabrication of nanoimprint lithography (NIL) stamps using nano-stencil lithography [J]. *Micromachines*, 2013, 4(4): 370-377.
- 13 Li Yinghai. Super-fine diamond tools for ruling diffraction gratings [J]. *Optics and Precision Engineering*, 1996, 4(3): 81-84.
李英海. 超精密金刚石刀具一衍射光栅刻划刀 [J]. *光学精密工程*, 1996, 4(3): 81-84.
- 14 Li Yigui, Sugiyama Susumu. Sub-wavelength gratings base on X-ray lithography [J]. *Nano Technology and Precision Engineering*, 2007, 5(4): 249-252.
李以贵, 杉山进. 基于 X 光光刻的亚波长光栅 [J]. *纳米技术与精密工程*, 2007, 5(4): 249-252.
- 15 Li Yigui, Sugiyama Susumu. Fabrication of micro gratings on PMMA plate and curved surface by using copper mesh as X-ray lithography mask [J]. *Microsystem Technologies*, 2007, 13(3-4): 227-230.
- 16 Li Yigui, Sugiyama Susumu. Fabrication of high aspect ratio sub-micron gratings on PMMA plate based on synchrony radiation lithography [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(5): 1451-1454.
李以贵, 杉山进. 用同步辐射光刻直接在有机玻璃板上制备高深宽比亚微米光栅 [J]. *光学学报*, 2010, 30(5): 1451-1454.
- 17 Chenchen Luo, Yigui Li, Sugiyama Susumu. Fabrication of high aspect ratio sub-wavelength grains based on X-ray lithography and electron beam lithography [J]. *Opt & Laser Technol*, 2012, 44(2): 1649-1653.
- 18 Li Yigui, Jia Shuhai, Wang Hongkun, *et al.*. Pitch-variable transmission-type bulk gratings driven by shape memory alloy actuator [J]. *Opt & Laser Technol*, 2002, 34(8): 649-653.
- 19 Li Yigui, Chen Di, Yang Chunsheng. Sub-microns period grating couplers fabricated by silicon mold [J]. *Opt & Laser Technol*, 2001, 33(8): 623-626.
- 20 Li Yigui, Sasaki Minoru, Hane Kazuhiro. Micro-optical components based on silicon mold technology [J]. *Opt & Lasers in Eng*, 2004, 41(3): 545-552.

栏目编辑: 韩 峰