

基于飞秒激光直写技术的金属图案化研究(特邀)

庞茂璋¹, 邱毅伟², 曹春^{1*}, 匡翠方^{3**}¹杭州电子科技大学机械工程学院, 浙江 杭州 310018;²之江实验室智能芯片与器件研究中心, 浙江 杭州 311121;³浙江大学光电科学与工程学院, 浙江 杭州 310027

摘要 飞秒激光直写是一种新型的纳米加工技术,但由于飞秒激光和金属的光热效应会产生激光烧蚀现象,难以直接在金属上实现高质量图案转移。结合飞秒激光直写技术和剥离(lift-off)工艺,开发了一种新型金属图案转移技术,可成功实现亚微米精度(0.89 μm)的金属图案转移。探究了飞秒激光直写参数及显影方式和参数等对金属转移性能的影响。研究发现,随着飞秒激光曝光剂量的增加,金属转移精度有所提高。同时,干法显影效果优于湿法显影效果,且随着牺牲层显影时间的增加,转移线宽逐渐增大,但线条的粗糙度得到改善。在金属转移工艺中,通过设计并引入一定的底切角度,成功改善了金属线条的边缘翘曲和粗糙度高的现象。结合飞秒激光直写技术和 lift-off 工艺实现了直径为 2 inch(1 inch=2.54 cm)的铬基转移光栅,并验证了制备的铬图案作为掩模板曝光的可行性,实现了 SU-8 光刻胶上的投影曝光,证明了所提策略局部替代电子束光刻进行掩模板加工的潜力。此外,基于该策略实现了 Au 和 Pt 的图案转移,说明所提策略具有一定普适性。

关键词 激光技术; 飞秒激光直写; 剥离工艺; 金属图案化; 掩模板加工; 光刻胶

中图分类号 TN305.7

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL231489

1 引言

随着微电子器件的广泛应用,更高的运算速度推动大规模集成电路向更微型化的方向发展,微纳加工技术也随之高速发展。微纳加工技术种类繁多,除传统掩模板光刻外,还包括纳米压印^[1-3]、电子束光刻^[4]、激光直写^[5-6]、喷墨打印^[7-9]、超精密沉积^[10]等。图案转移是微纳加工的重要应用领域,其通过刻蚀或沉积等方法将目标图案转移到金属或半导体材料上,如硅、氮化硅、氮化镓、铬、铜等。根据转移目标材料的不同,其应用领域也有所不同:硅转移大量应用于半导体加工、芯片制造等领域,铜转移广泛应用于印刷电路板邻域,铬转移则主要应用于光刻掩模板制造。目前,光刻掩模板的加工方式以电子束光刻为主^[11],但电子束光刻导致曝光速度异常缓慢,加工大尺度掩模板时非常耗时,且价格昂贵^[12]。此外,目前我国还未攻克高精度电子束光刻技术,难以基于其自主研发生产高精度光刻掩模板^[13]。

激光直写技术具有无掩模、高精度、高灵活性等优势,已在光学器件、生物工程、微机械系统等领域中得到了广泛的应用^[14-16]。最早的激光直写技术基于光与

物质线性吸收的原理,可实现能量传递及材料加工,但加工分辨率较低。随着紫外波段输出的准分子激光器的出现,激光直写技术可直接切断分子和原子间的化学键,从而实现更高的加工分辨率。然而,紫外激光难以加工带隙更宽的材料,且难以穿过材料表面进行内部加工。与传统的长脉冲或连续激光加工技术相比,飞秒激光具有超短脉宽、超高峰值功率、低热效应等一系列优势,是一种更加先进的微纳加工工具^[17]。早在 1997 年,Maruo 等^[18]就使用飞秒激光替代紫外光源,通过诱导双光子聚合加工了三维微纳结构。飞秒脉冲的持续时间小于晶格的热传导时间,所以其与材料相互作用时,能量不会扩散到加工区域周围,加工区域的材料直接由固态转变为等离子态,等离子体的喷射过程会带走热量,减小热扩散的负面影响。与长脉冲激光或连续激光相比,飞秒激光加工的结构边缘更加规整。

飞秒激光直写技术的原理源于光与材料的非线性多光子吸收,可实现光物理/光化学反应。对于同种材料,多光子吸收阈值是固定的,通过控制飞秒激光的功率可准确控制非线性的发生^[19],将光物理/光化学反应限制在光斑以内,且仅在高于阈值的区域才可实现有

收稿日期: 2023-12-07; 修回日期: 2024-01-17; 录用日期: 2024-01-23; 网络首发日期: 2024-02-20

基金项目: 国家自然科学基金(22105180)、浙江省尖兵领雁重点研发项目(2023C01186、2023C01051)、之江实验室重大科学项目(2020MC0AE01)、浙江省自然科学基金(LQ22F050017)

通信作者: *chuncao@hdu.edu.cn; **ckuang@zju.edu.cn

效曝光,从而突破衍射极限的限制,实现超分辨亚微米加工^[20]。同时,基于非线性吸收的原理,可通过控制焦点的位置实现透明材料内部的加工,即真三维加工。近年来,受受激发射损耗原理的启发,人们在飞秒激光外围引入另一束抑制激光,并将抑制光束调制成特殊暗斑(如涡旋光)包裹飞秒激光束,使材料仅在飞秒激光中心区域被激发,从而将飞秒激光直写的精度压缩到亚 50 nm^[21-23]。王洪庆等^[24]基于转镜扫描系统设计了一套高速飞秒激光直写系统,该系统实现了六通道并行刻写功能,每通道直写速度最高可达 7.770 m/s,并行刻写时的最高直写速度可达 46.62 m/s。由此可见,飞秒激光直写技术的直写精度和速度可与电子束光刻媲美,且具有更低的加工成本,有望局部替代电子束光刻进行掩模板加工。

飞秒激光与金属之间会出现等离子体激元效应及烧蚀现象,导致抗蚀剂脱落,难以在金属基底上直接实现抗蚀剂的飞秒激光直写曝光。本文结合飞秒激光直写技术和剥离(lift-off)工艺,成功开发了一种基于飞秒激光直写的高精度金属图案化技术路线。通过飞秒激光直写技术先在石英玻璃基底上进行抗蚀剂曝光,在显影图案化之后,再沉积金属,由此可避免飞秒激光直接作用导致金属基底出现烧蚀问题^[25]。采用牺牲层进行抗蚀剂的剥离,牺牲层由聚二甲基戊二酰亚胺(PMGI)剥离抗蚀剂(LOR)制成,其与最广泛使用的光致抗蚀剂兼容,可通过常见的光刻方法实现图案化^[26]。为了提高金属转移精度,使用等离子体去胶机对牺牲层进行干法显影,避免出现有机牺牲层湿法显影的显影不足和显影过度问题^[27]。本文系统研究了牺牲层干法刻蚀时间、光刻结构底切角度和曝光剂量对铬金属图案转移结果的影响,得到了亚微米级别的转移精度。最后,利用上述方案实现了直径为 2 inch (1 inch=2.54 cm)的铬金属大面积图案转移。使用所制备的掩模板,通过紫外灯投影式曝光在 SU8 光刻胶上得到了掩模图案。

2 实验方法

2.1 lift-off 工艺流程

飞秒激光直写加工及 lift-off 工艺流程如图 1 所示,主要包括样品准备、飞秒激光直写曝光、显影、溅射金属及去胶等步骤。采用超声机和真空等离子机清洗石英衬底,去除衬底上的杂质,超声时间为 5 min,功率为 20 mW,真空等离子体功率为 100 W,时间为 10 min。之后在石英衬底上以 5000 r/min 的转速持续旋涂牺牲层 1 min,并在 200 °C 热板上烘烤 10 min。接下来在牺牲层上滴加光刻胶。采用的光刻胶配置方法如下:将质量分数为 86% 的三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(TCDA)、质量分数为 7% 的 9,9-双[4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴(BPFDA)和质量分数为 7% 的邻苯基苯氧乙基丙烯酸(OPPEA)混合均匀,然后加入质量

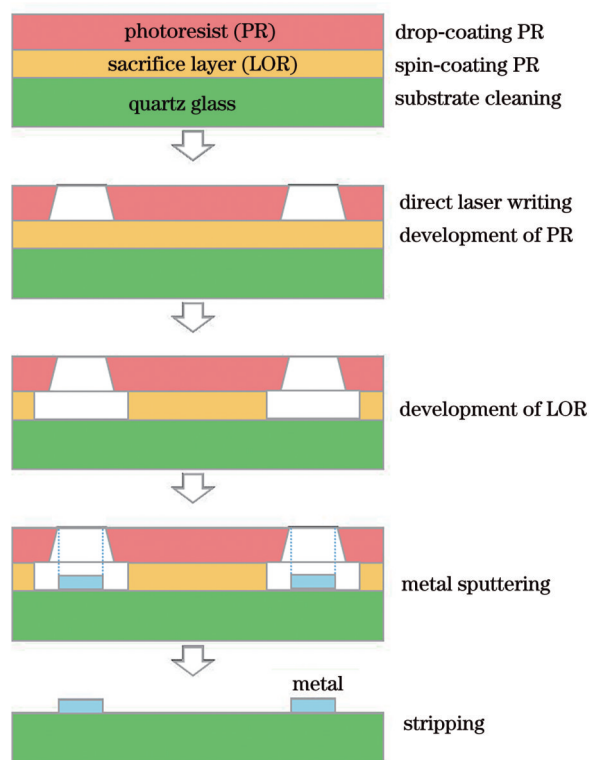


图 1 基于飞秒激光直写技术的金属图案化工艺流程图

Fig. 1 Diagram of metal patterning process based on femtosecond laser direct writing technology

分数为 1% 的光引发剂 7-二乙氨基-3-噻吩酰基香豆素(DETC),将光刻胶搅拌 4 h 以彻底混合所有组分。测试前,利用孔径为 0.23 μm 的滤膜过滤制备好的样品,以除去杂质和任何不溶物。采用飞秒激光对上述样品进行曝光,激光功率和扫描速度分别为 45~50 mW 和 20~50 mm/s。刻写图案的参数如下:层间距为 0.3 μm ,分辨率为 0.3 μm ,光栅总高度为 1 μm 。将曝光后的样品在丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)中浸泡 15 min,之后在异丙醇(IPA)中显影 5 min,以洗去未曝光的光刻胶。然后,利用质量分数为 2.38% 的 NMD-3 溶液浸泡洗去牺牲层。干法显影在微波等离子体去胶机上进行。镀铬在磁控溅射设备上,本底真空度为 1×10^{-6} mbar (1 bar=0.1 MPa),工艺真空度为 1×10^{-3} mbar,氩气流量为 40 sccm (1 sccm=1 mL/min),溅射功率为 200 W。镀金也采用磁控溅射设备,本底真空度为 1×10^{-6} mbar,工艺真空度为 8×10^{-3} mbar,氩气流量为 30 sccm,溅射功率为 75 W。镀铂采用磁控离子溅射仪,真空度为 7.5 Pa,设定电流为 15 mA,膜厚设定为 2 nm。使用去胶液 N-甲基吡咯烷酮(NMP)浸泡 12 h 后并超声处理 10 min,然后使用去离子水冲洗,晾干,即可将残留的光刻胶和牺牲层去除,从而完成金属的图案转移。

2.2 实验材料及设备

石英玻璃尺寸为 25 mm \times 25 mm \times 1 mm,所用牺牲层的主要成分为聚二甲基戊二酰亚胺。光刻胶为课

课题组自研的双光子浸润模式(PPI-DIP)光刻胶^[23],对于高宽比大或需要底切角度的3D结构,刻写结果优于SU8、AZ等商用光刻胶,且可以避免SU8和AZ胶的刻写窗口过窄、刻写速度慢的问题。同时,对比基于常用的季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)的双光子光刻胶,PPI-DIP光刻胶收缩更低,更适合3D结构加工^[23]。飞秒激光的波长为780 nm(Ti:sapphire激光器),频率为80 MHz,脉宽为120 fs,入瞳功率为50 mW,物镜为63倍油镜(数值孔径 $NA=1.4$)。湿法显影液是质量分数为2.38%的NMD-3。去胶液为N-甲基吡咯烷酮电子级。采用光学显微镜观察大尺寸样品形貌,物镜倍数为2.5、5.0、10.0、20.0、50.0倍。采用扫描电子显微镜(SEM)观察制造微纳结构的形貌,事先用磁控离子溅射仪对样品进行镀铂处理,厚度为2 nm。投影式曝光使用365 nm波长紫外灯,功率为12 W,曝光时间为5 s。

3 结果与讨论

3.1 飞秒激光在铬金属上的烧蚀

常规的微纳加工方式如下:在半导体或玻璃等基底上刻写形成光刻掩模,然后进行刻蚀,最终可以保留被光刻图案保护的基底图案。但对于一些金属来说,达到光刻胶阈值功率的激光会灼烧金属基板,破坏转移图案。如图2(a)所示,当利用飞秒激光在铬金属基底上曝光时,大量热量释放,导致光刻胶产生气泡,影响刻写过程。本文进行了铬金属的烧蚀实验,由图2(b)、(c)可以看出,虽然激光烧蚀也能留下刻写图案,但其精度低,烧蚀部分和未烧蚀部分的界限并不十分清晰。以高纯铬铬硝酸盐作为铬刻蚀剂,对烧蚀的样品进行酸刻蚀后的形貌如图2(d)所示。由图2(d)可以看出,酸刻蚀后的图案边缘粗糙,刻蚀精度低,所以激光烧蚀并不能实现高精度的铬图案转移。

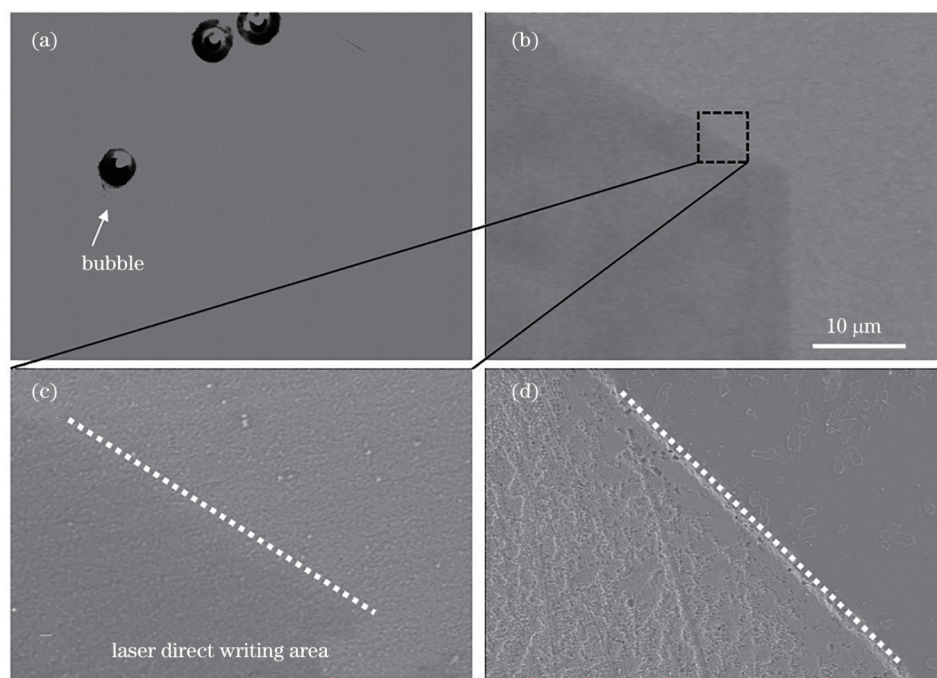


图2 飞秒激光在铬金属板上直写时的烧蚀现象。(a)光刻胶气化导致直写时产生大量气泡;(b)(c)飞秒激光烧蚀铬板;(d)湿法刻蚀后铬板的SEM图像

Fig. 2 Ablation phenomenon of femtosecond laser on Cr metal plate during direct writing. (a) Photoresist gasification results in a large number of bubbles during direct writing; (b)(c) femtosecond laser ablated Cr plate; (d) SEM image of Cr plate after wet etching

3.2 牺牲层显影方案对铬转移的影响

本文采用 lift-off 方案进行金属转移,选用LOR作为牺牲层,以便剥离光刻胶图案。牺牲层显影方案和光刻胶的显影方法相似:通常是使用可溶解掉牺牲层的溶剂进行浸泡,以去除未被光刻胶覆盖的牺牲层。但是,LOR在其配套显影液NMD-3中的溶解速率过快,导致溶剂浸泡会对微小的结构产生破坏。图3(a)~(c)分别为湿法显影4、5、6 s的光栅样品照片。5 s是实验得到的较为适合的反应时间,但从图3(b)可以清晰地发现,样品周围的铬金属脱落

明显。这是由于未被去掉的牺牲层导致金属铬没有直接沉积到基板上,从而在后续去胶过程中随残留牺牲层一起脱落。当显影时间提高到6 s时,中间光栅结构大部分被铬覆盖[图3(c)]。这是由于在牺牲层显影过程中光刻胶覆盖的牺牲层也被溶解,光刻胶结构大量脱落,故本应被光刻胶覆盖的地方也镀上了铬,破坏了原有的结构。同样,四周脱落的铬也是由于周围牺牲层显影不充分,所镀的铬金属在除胶过程中随残余牺牲层一起脱落引起的。当显影时间缩短至4 s时,可以看出铬金属脱落更为明显[图3(a)],说

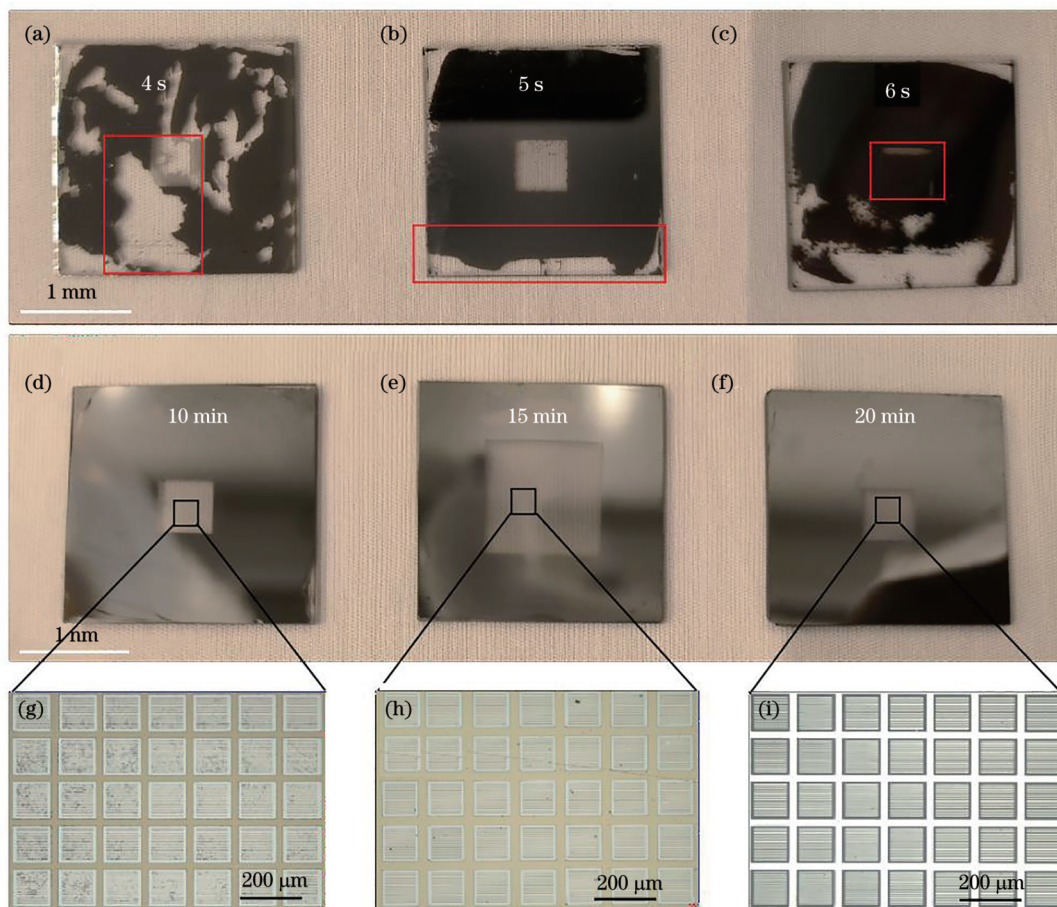


图3 牺牲层显影对图案转移工艺稳定性的影响。采用湿法显影牺牲层(a) 4 s、(b) 5 s、(c) 6 s后光栅样品的照片;采用干法显影牺牲层(d)(g) 10 min、(e)(h) 15 min、(f)(i) 20 min后光栅样品的照片及局部放大图

Fig. 3 Effect of sacrificial layer development on pattern transfer process stability. Photos of grating samples after sacrifice layer are developed for (a) 4 s, (b) 5 s, and (c) 6 s by wet method; photos and local magnification photos of grating samples after sacrifice layer are developed for (d)(g) 10 min, (e)(h) 15 min, and (f)(i) 20 min by dry method

明牺牲层显影时反应更加不充分。由此可见:难以获得最佳显影时间,无法同时保证牺牲层显影充分,又不显影过度;而且以秒计的显影时间极易产生误差,基板冲洗前残留的显影液也会对结果产生影响,人为控制难度大。所以,需要寻找一种反应速率可控,既不会显影过度,又不会显影不足的方案。

干法显影具有工艺可控和对光刻胶侧壁腐蚀性低的优点。本文所述的干法显影在等离子体去胶机上进行,其技术原理基于氧离子轰击基板并与基板表面的有机物反应,具有反应速率稳定、操作便捷的优势。因为想要保留的牺牲层被光刻胶覆盖,所以只需要控制光刻胶和牺牲层的高度及去胶机中的反应速率,就能够针对性地去除牺牲层,且保留光刻胶不被剥离。牺牲层的干法显影时间以分钟计,这样可以更容易地通过控制反应时间来调控反应程度。图3(d)为干法显影时间为10 min时的样品照片,基板四角有轻微脱落。这是由于旋涂牺牲层时,四角存在牺牲层堆积现象,故四角的牺牲层厚度更高,在10 min显影时间下无法充分反应,但明显可以看出显影效果优于

湿法显影方案。同时,中间铬金属部分无脱落现象,说明中间部分的牺牲层已充分反应。如图3(e)、(f)所示,当显影时间增加至15 min和20 min时,基板周围镀铬部分均无脱落现象,代表未被光刻胶覆盖的牺牲层已充分反应。从图3(d)~(f)的局部放大图可以看出,光栅部分保留充分,证明干法显影方案优于湿法显影方案。

3.3 飞秒激光直写参数对铬转移的影响

在微纳加工中,光刻胶通常作为图案转移的掩模而存在,其作用是保护不需要刻蚀或镀膜的部分,以获取目标结构。对于lift-off工艺来说,光刻胶的图案结构对最终的转移结构有着重要的影响。飞秒激光直写技术的刻写参数通常指直写速度和功率两种参数,二者共同影响曝光剂量,曝光剂量直接影响着光刻胶的聚合度,从而影响飞秒激光直写性能。

如图4所示,通过调整直写速度和直写功率,获得了不同精度的铬转移图案。图4中的直写功率为入瞳功率的90%~100%(45~50 mW),直写速度为20~50 mm/s,得到的线条宽度为0.89~1.57 μm。可以看

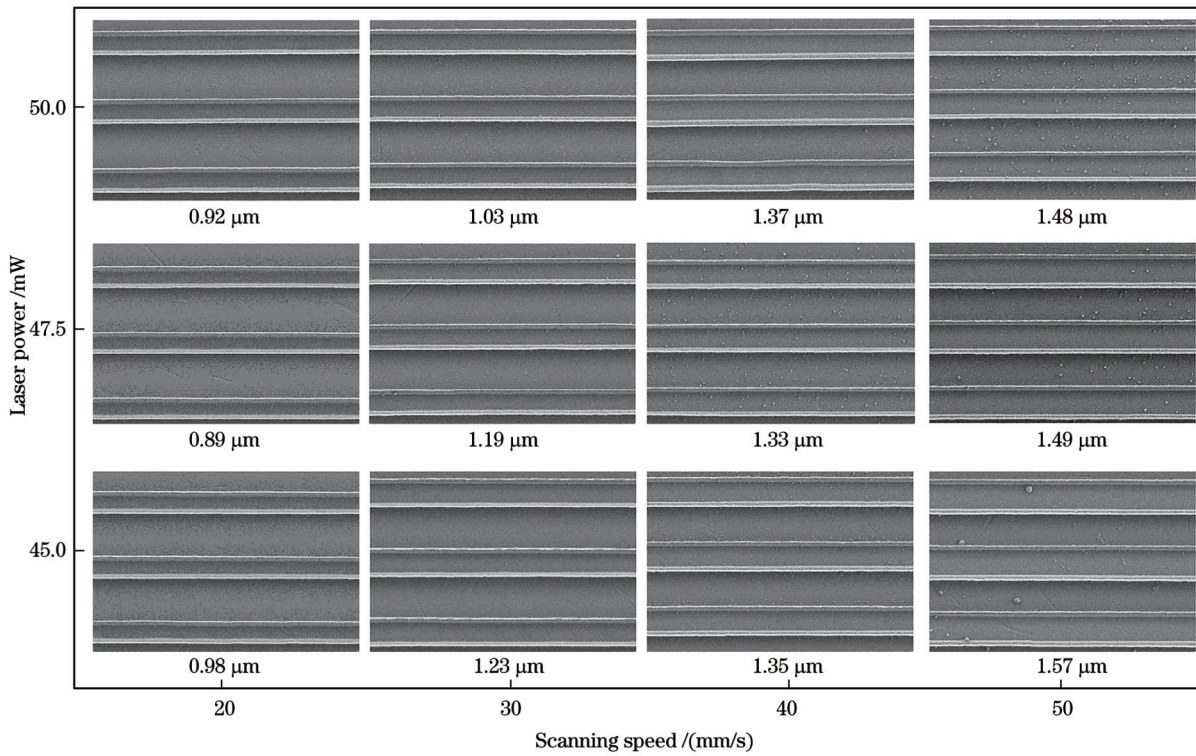


图 4 不同飞秒曝光剂量下图案转移后金属铬的电镜照片

Fig. 4 SEM photos of metal Cr after pattern transfer under different femtosecond exposure doses

出,随着直写速度的增加,线宽逐渐增加。整体而言,随着直写功率的降低,线宽也会逐渐增加。直写速度和功率决定了曝光剂量,直写功率越大、直写速度越慢,曝光剂量就越大。光刻胶线宽主要由曝光剂量决定,曝光剂量越大,所得的光刻胶线条就越宽。在光栅周期一定的情况下,光刻胶线条越宽,光刻胶之间的缝隙就越窄,留给铬金属沉积的空间越小,也就导致铬金属线条变细。通过控制直写参数,可以在一定范围内控制铬转移精度。当直写速度为 20 mm/s 和直写功率为入瞳功率的 95% 时线宽最小,达到 890 nm。不过,可以明显看出图 4 中的线条两侧存在翘曲现象,需要进一步改变直写结构的底切角度。

3.4 底切角度对铬转移的影响

本文采用磁控溅射技术沉积金属时,部分金属粒子会沉积到光刻胶的侧壁上,并和沉积在基板上的金属粘连,导致去胶时去胶液难以充分浸泡光刻胶,使去胶变得更为困难;同时,也会导致去胶后的金属和侧壁分离而撕裂,造成更高的边缘粗糙度及翘曲风险。为了解决上述问题,本文为光刻胶结构设计了一个底切角度,使光刻图案的缝隙是上窄下宽的形状,由此可避免金属在溅射过程中沉积到侧壁上,从而保证金属膜层和光刻胶底部有一定的距离。图 5(a)、(b) 分别给出了无底切角和底切角为 10° 时的铬转移示意图。如图 5(c) 所示,在其他条件相同的情况下,无底切角时,转移的铬金属线条两侧的翘曲现象严重。这是由于沉积的金属会与光刻胶侧壁底部连接并堆积,进而与沉

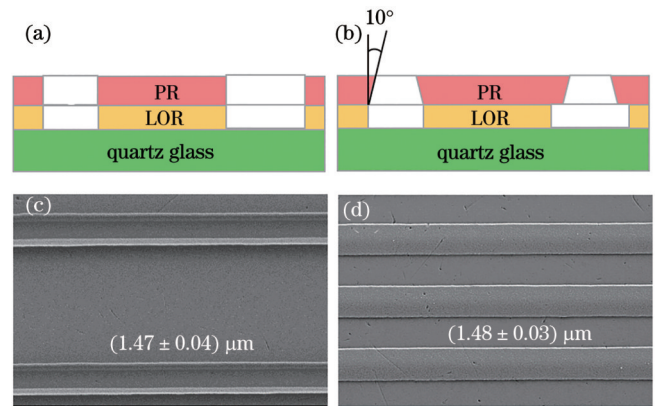


图 5 底切角对铬转移的影响。(a) 无底切角时的铬转移示意图;(b) 底切角为 10° 时的铬转移示意图;(c) 无底切角时的铬转移结果;(d) 底切角为 10° 时的铬转移结果

Fig. 5 Effect of undercut angle on metal Cr transfer. (a) Schematic of Cr transfer without undercut angle; (b) schematic of Cr transfer with undercut angle of 10°; (c) Cr transfer result without undercut angle; (d) Cr transfer result with undercut angle of 10°

积到侧壁上的金属相连,最终堆积的地方变得更厚,在光刻胶去除过程中,线条两端受到应力而被拉起。如图 5(d) 所示,当底切角度为 10° 时,金属线条的边缘更为光滑,且金属线条紧贴在基板上,并无翘曲现象出现。这是由于底切角度使受到横向电磁场影响的金属粒子更难进入到光刻结构的缝隙中,也就难以沉积到光刻结构的侧壁上。此外,底切角为 10° 时的金属线条宽度为 1.48 μm,几乎与无底切角时(1.47 μm)

相同。综上,底切角度可以有效改善金属沉积在光刻胶的侧壁上导致的线条粗糙度增加和翘曲现象,且不会牺牲转移精度。

3.5 牺牲层显影参数对铬转移的影响

牺牲层显影的参数同样对铬转移的精度和图案的粗糙度有影响。本文探究了牺牲层在不同干法显影时间下的铬图案转移性能。图 6(a)~(c)展示了牺牲层显影时间分别为 10、15、20 min 的 SEM 照片。从相应的细节放大图[图 6(d)~(f)]可以看出,随着牺牲层显影时间的增加,线条的粗糙度逐渐降低。由于等离子体去胶机的等离子体大部分是垂直射入光刻胶开口中的,在显影时间较短的情况下,底切角度的存在使得未被光刻胶覆盖但被倾斜的侧壁遮挡的牺牲层难以被去除干净,溅射的金属两端会和残余

的牺牲层粘连,故转移线条的粗糙度高[图 6(d)]。随着显影时间的增加,进入光刻胶开口且具有水平速度分量的等离子体逐渐累积,将被遮挡的牺牲层去掉,从而使沉积的金属线条两侧可以直接沉积在基板上,并且不会与牺牲层接触,这样避免了翘曲和去胶时的撕裂现象,使边缘更为平滑[图 6(f)]。同时,经测量得出图 6(d)~(f)的线宽分别为 2.95、3.36、3.71 μm 。由此说明,随着显影时间的增加,铬金属转移的线条精度逐渐降低,且每增加 5 min,线宽增加 0.4 μm 左右。经测试,牺牲层显影反应速率为 32 nm/min,光刻胶在等离子体去胶机中的反应速率为 17 nm/min。由于光刻结构的底切角度和反应速率是固定的,故光刻胶开口大小与反应时间也呈线性关系,进而显影时间与转移精度呈线性关系。

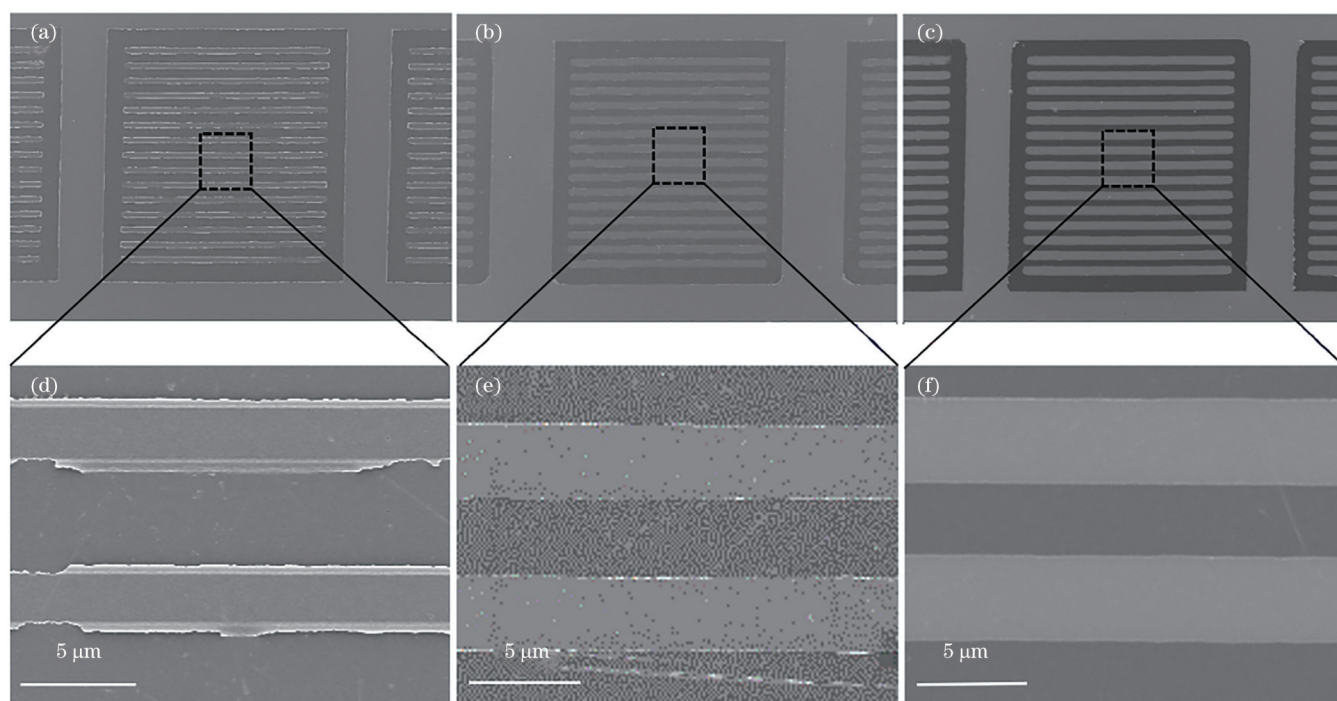


图 6 不同牺牲层干法显影时间下图案转移后金属铬的电镜照片及其局部放大图。(a)(d) 10 min; (b)(e) 15 min; (c)(f) 20 min
Fig. 6 SEM and local magnification photos of metal Cr after pattern transfer under different development time of sacrificial layer by dry method. (a)(d) 10 min; (b)(e) 15 min; (c)(f) 20 min

3.6 飞秒激光直写金属图案转移的应用

金属转移工艺有两个主要发展方向:第一是大面积大尺寸转移,第二是高精度转移。如图 7(a)所示,利用本文的金属转移方案,成功制备出了直径为 2 inch 的大面积铬基光栅,光栅面积为 25 mm \times 25 mm,光栅线宽为 1.7 μm 。这验证了此方案可以应用在大面积转移工艺中。如图 7(b)所示,本文也制备出了之江实验室 logo 的铬基图案,并使用此铬掩模板作为光刻掩模板,在 325 nm 波长紫外灯下通过投影式曝光将图案光刻到 SU-8 光刻胶上[图 7(c)],由此证明了本文金属转移方案在掩模板的实际生产中具有应用可行性。

为了验证此方案在其他金属转移工艺中的适用性,本文尝试了磁控溅射沉积金(Au)和铂(Pt),也成功得到了相应的图案转移样品。图 7(d)~(g)为在飞秒激光直写、牺牲层显影、镀 Au、去胶后 Au 转移工艺得到的光镜照片,图案规整,并且从放大电镜照片[图 7(h)]可以看出,转移得到的 Au 图案的边缘粗糙度很低。图 7(i)~(l)为在飞秒激光直写、牺牲层显影、镀 Pt、去胶后 Pt 转移工艺得到的光镜照片,图案也很完整,且从放大电镜照片[图 7(m)]可以看出,转移得到的 Pt 图案的边缘粗糙度也很低。由此,可证明本文提供的方案适用于多种金属的图案转移,具有广阔的应用前景。

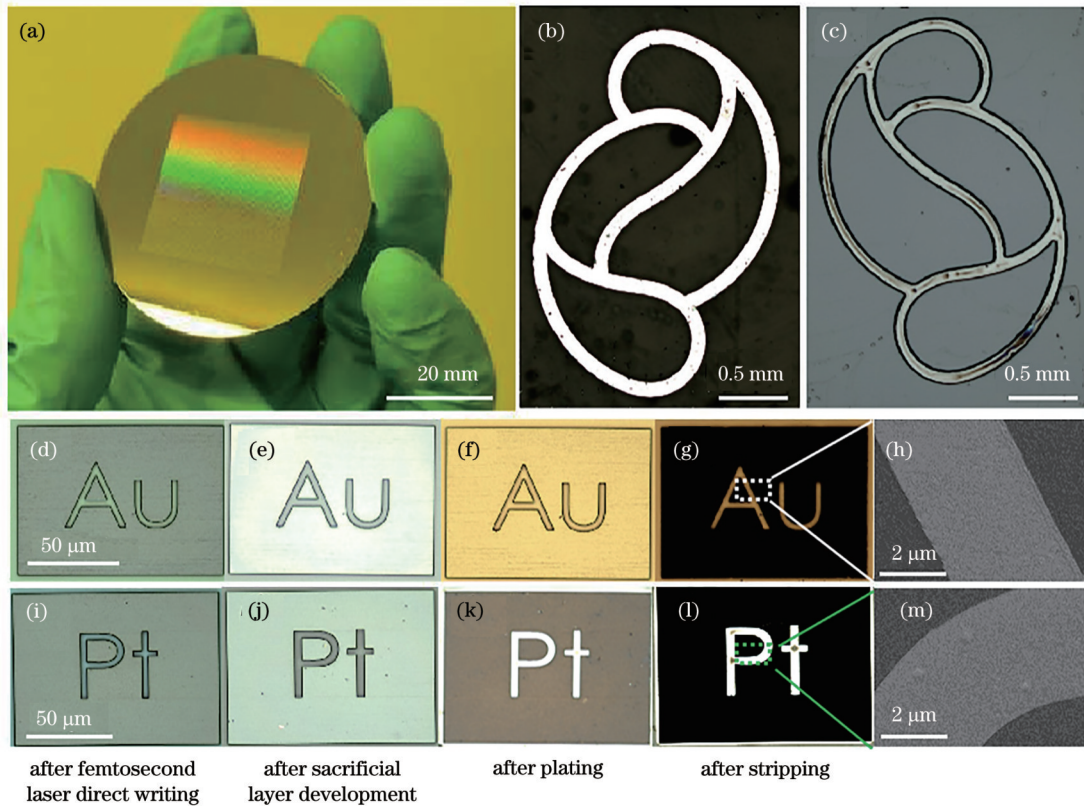


图 7 大尺寸图案转移及多种金属的图案转移。(a)大面积图案转移后铬光栅的实物图;(b)图案转移后铬金属之江实验室 logo 的光镜照片;(c)以图案转移后的铬样品作掩模板制备的 SU-8 光刻胶图案的光镜照片;(d)~(h)图案转移后金的局部放大电镜照片;(i)~(m)图案转移后铂的局部放大电镜照片

Fig. 7 Large size pattern transfer and pattern transfer of multiple metals. (a) Physical drawing of Cr grating after large area pattern transfer; (b) light microscope photo of Cr logo of Zhejiang Lab after pattern transfer; (c) light microscope photo of SU-8 photoresist pattern prepared with pattern-transferred chromium sample as mask; (d)–(h) locally magnified light microscope photos of Au after pattern transfer; (i)–(m) locally magnified light microscope photos of Pt after pattern transfer

4 结 论

结合飞秒激光直写技术和 lift-off 工艺,开发了一种新型金属图案转移技术。在 lift-off 工艺中,创新性地引入了牺牲层,并采用干法显影的策略,实现了亚微米($0.89\ \mu\text{m}$)精度的金属图案转移。探究了飞秒激光直写参数、显影方式及参数等对金属转移性能的影响。研究发现,随着飞秒激光曝光剂量的增加,金属转移精度有所提高。当牺牲层显影时间增加时,转移线宽增大,但线条的粗糙度得到显著改善。同时,在金属转移工艺中,通过设计并引入一定的底切角度,成功改善了金属线条的边缘翘曲和粗糙度高的问题。此外,通过结合飞秒激光直写技术和 lift-off 工艺实现了直径为 2 inch 的铬基转移光栅,并验证了制备的铬图案作为掩模板曝光的可行性,实现了 SU-8 光刻胶上的投影曝光。最后,成功基于该策略实现了 Au 和 Pt 的图案转移,证明了所提方案的普适性。

参 考 文 献

- [1] Zhang R, Fan Y Y, Wu C Q, et al. [Multidirectional monolayer metal nano-grating micro polarizer array based on nanoimprint lithography and plasma ashing process](#)[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2019, 29(12): 125003.
- [2] Kang K, Cho Y, Yu K J. [Novel nano-materials and nano-fabrication techniques for flexible electronic systems](#)[J]. Micromachines, 2018, 9(6): 263.
- [3] Wang C H, Shao J Y, Tian H M, et al. [Step-controllable electric-field-assisted nanoimprint lithography for uneven large-area substrates](#)[J]. ACS Nano, 2016, 10(4): 4354-4363.
- [4] Vieu C, Carcenac F, Pépin A, et al. [Electron beam lithography: resolution limits and applications](#)[J]. Applied Surface Science, 2000, 164(1/2/3/4): 111-117.
- [5] 杨顺华, 丁晨良, 朱大钊, 等. [基于飞秒激光的高速双光子刻写技术](#)[J]. 光电工程, 2023, 50(3): 220133.
Yang S H, Ding C L, Zhu D Z, et al. [High-speed two-photon lithography based on femtosecond laser](#)[J]. Opto-Electronic Engineering, 2023, 50(3): 220133.
- [6] 周国尊, 何敏菲, 杨臻垚, 等. [基于边缘光抑制技术的双光束激光直写纳米光刻系统](#)[J]. 中国激光, 2022, 49(2): 0202001.
Zhou G Z, He M F, Yang Z Y, et al. [Dual-beam laser direct writing nano-lithography system based on peripheral photoinhibition technology](#)[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(2): 0202001.
- [7] 王杜, 李艳. [基于 3D 打印控制技术的柔性电子打印机出墨头设计](#)[J]. 数字印刷, 2019, (4/5): 46-54.
Wang D, Li Y. [Design of Ink Head of flexible electronic printer based on 3D printing control technology](#)[J]. Digital Printing, 2019, (4/5): 46-54.
- [8] 张鑫明, 郭拉凤, 张远明, 等. [气溶胶喷墨打印工艺参数对图案精度的影响](#)[J]. 微纳电子技术, 2018, 55(9): 688-693.

- Zhang X M, Guo L F, Zhang Y M, et al. Influences of aerosol inkjet printing process parameters on the pattern accuracy[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2018, 55(9): 688-693.
- [9] Park J U, Hardy M, Kang S J, et al. [High-resolution electrohydrodynamic jetprinting](#)[J]. *Nature Materials*, 2007, 6: 782-789.
- [10] Lysień M, Witeczak L, Wiatrowska A, et al. [High-resolution deposition of conductive and insulating materials at micrometer scale on complex substrates](#)[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12: 9327.
- [11] 王振宇, 成立, 祝俊, 等. [电子束曝光技术及其应用综述](#)[J]. *半导体技术*, 2006, 31(6): 418-422, 428.
Wang Z Y, Cheng L, Zhu J, et al. Technologies and applications of electron beam exposure[J]. *Semiconductor Technology*, 2006, 31(6): 418-422, 428.
- [12] 陈宝钦, 赵珉, 吴璇, 等. [电子束光刻在纳米加工及器件制备中的应用](#)[J]. *微纳电子技术*, 2008, 45(12): 683-688.
Chen B Q, Zhao M, Wu X, et al. Electron beam lithography application on the nanofabrication and nanodevice[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2008, 45(12): 683-688.
- [13] 梁惠康, 段辉高. [电子束光刻设备发展现状及展望](#)[J]. *科技导报*, 2022, 40(11): 33-44.
Liang H K, Duan H G. Electron beam lithography system: progress and outlook[J]. *Science & Technology Review*, 2022, 40(11): 33-44.
- [14] 董彬, 张娟, 王达伟, 等. [飞秒激光加工微纳光学器件](#)[J]. *光电工程*, 2023, 50(3): 220073.
Dong B, Zhang J, Wang D W, et al. Femtosecond laser micromachining optical devices[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2023, 50(3): 220073.
- [15] 李璐, 周昊, 韩冬冬. [激光直写制备 LiG-Fe₃O₄ 复合物微型超级电容器](#)[J]. *激光与光电子学进展*, 2024, 61(3): 0314003.
Li L, Zhou H, Han D D. Fabrication of high-performance LiG-Fe₃O₄-based micro-supercapacitor by laser direct writing[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2024, 61(3): 0314003.
- [16] 田亚湘, 张帆, 丁铠文, 等. [飞秒激光直写掩模制作硅表面微柱阵列](#)[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(18): 183201.
Tian Y X, Zhang F, Ding K W, et al. Fabrication of micro-pillar array on silicon surface by femtosecond laser direct writing mask[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(18): 183201.
- [17] 赵圆圆, 金峰, 董贤子, 等. [飞秒激光双光子聚合三维微纳结构加工技术](#)[J]. *光电工程*, 2023, 50(3): 220048.
Zhao Y Y, Jin F, Dong X Z, et al. Femtosecond laser two-photon polymerization three-dimensional micro-nanofabrication technology [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2023, 50(3): 220048.
- [18] Maruo S, Nakamura O, Kawata S. [Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization](#)[J]. *Optics Letters*, 1997, 22(2): 132-134.
- [19] 赵清亮, 姜涛, 董志伟, 等. [飞秒激光加工 SiC 的烧蚀阈值及材料去除机理](#)[J]. *机械工程学报*, 2010, 46(21): 172-177.
Zhao Q L, Jiang T, Dong Z W, et al. Ablation threshold and material removal mechanisms of SiC processed by femtosecond laser[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2010, 46(21): 172-177.
- [20] Fischer J, Wegener M. [Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit](#)[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(1): 22-44.
- [21] Cao C, Qiu Y W, Guan L L, et al. [Dip-in photoresist for photoinhibited two-photon lithography to realize high-precision direct laser writing on wafer](#)[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(27): 31332-31342.
- [22] He M F, Zhang Z M, Cao C, et al. [Single-color peripheral photoinhibition lithography of nanophotonic structures](#)[J]. *Photonix*, 2022, 3(1): 25.
- [23] Zhu D Z, Xu L, Ding C L, et al. [Direct laser writing breaking diffraction barrier based on two-focus parallel peripheral photoinhibition lithography](#)[J]. *Advanced Photonics*, 2023, 5(5): 059801.
- [24] 王洪庆, 温积森, 杨臻垚, 等. [高速并行双光子激光直写光刻系统](#)[J]. *中国激光*, 2022, 49(22): 2202009.
Wang H Q, Wen J S, Yang Z Y, et al. High-speed parallel two-photon laser direct writing lithography system[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(22): 2202009.
- [25] Rivera N, Kaminer I. [Light-matter interactions with photonic quasiparticles](#)[J]. *Nature Reviews Physics*, 2020, 2: 538-561.
- [26] Yun K S, Yoon E. [Fabrication of complex multilevel microchannels in PDMS by using three-dimensional photoresist masters](#)[J]. *Lab on a Chip*, 2008, 8(2): 245-250.
- [27] Ouattara L, Knutzen M, Keller S, et al. [Double layer resist process scheme for metal lift-off with application in inductive heating of microstructures](#)[J]. *Microelectronic Engineering*, 2010, 87(5/6/7/8): 1226-1228.

Metal Patterning Based on Femtosecond Laser Direct Writing (Invited)

Pang Maozhang¹, Qiu Yiwei², Cao Chun^{1*}, Kuang Cuifang^{3**}

¹*School of Mechanical Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, Zhejiang, China;*

²*Research Center for Intelligent Chips and Devices, Zhejiang Lab, Hangzhou 311121, Zhejiang, China;*

³*College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China*

Abstract

Objective Femtosecond laser direct writing is a new nanofabrication technology. However, achieving high-quality pattern transfer directly on metal surfaces is difficult owing to the photothermal effect between the femtosecond laser and metal, which can result in laser ablation. To address this, we develop a new metal pattern transfer technology that combines femtosecond laser direct writing technology and the lift-off process. This technology enables precise metal pattern transfer at a sub-micron level (0.89 μm). We explore the effects of femtosecond laser direct writing parameters and development methods and parameters on the performance of metal transfer. We observe that the accuracy of metal transfer increases with higher femtosecond laser exposure doses. Meanwhile, the dry

development method outperforms the wet development method. Increasing the development time of the sacrificial layer results in a gradual increase in the transfer line width, accompanied by improved roughness of the line. By incorporating a specific undercut angle in the metal transfer process, we successfully address the edge warpage and high roughness of the metal lines. In this study, a chromium-based transfer grating with 2 inch (1 inch=2.54 cm) diameter is fabricated using the new approach. Additionally, the feasibility of using the prepared chromium pattern as a mask plate is verified using projection exposure on SU-8 photoresist, thus demonstrating the potential of the strategy to locally replace the e-beam lithography for mask plate processing. In addition, Au and Pt patterns are successfully transferred using this approach, demonstrating its universality and wide range of potential applications.

Methods The lift-off process based on femtosecond laser processing comprises sample preparation, femtosecond laser exposure, development, sputtering of metal, and stripping. 1) Sample preparation: The quartz substrate is cleaned using an ultrasonic machine and vacuum plasma machine to remove impurities. Thereafter, a sacrificial layer is spin-coated onto the quartz substrate and baked on a hot plate. Next, photoresist is added dropwise onto the sacrificial layer. 2) Femtosecond laser direct writing: A femtosecond laser is used to expose the prepared samples. 3) Development: The exposed samples are developed by immersing them successively in propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA) and isopropyl alcohol (IPA) to wash away the unexposed photoresist. The sacrificial layer is then removed by immersion in NMD-3 solution. Dry development is performed on a microwave plasma debonder. 4) Sputtering of metals: Chromium and gold plating is performed using magnetron sputtering equipment, and platinum plating is performed using a magnetron ion sputtering apparatus. 5) Stripping: The residual photoresist and sacrificial layer are removed using the degumming solution, N-methyl pyrrolidone (NMP), through immersion and ultrasonication, followed by rinsing with deionized water. The samples are left to air dry to complete the transfer of the pattern of the metal.

Results and Discussions This study explores the effects of sacrificial layer development methods and parameters on chrome transfer. The results in Figs. 3(a)–(c) indicate that the wet developing method has many defects and is ineffective, whereas the dry development method achieves high-quality chrome transfer within an optimal development time of 20 min [Figs. 3(d)–(f)]. Next, we investigate the effect of femtosecond laser direct writing process parameters on chrome transfer properties. The results show that increasing the exposure dose decreases the width of the chrome lines (Fig. 4). At the direct writing speed of 20 mm/s and direct writing power of 47.5 mW, the line width is as small as 890 nm, albeit with warpage at the line edges. To solve these problems, we design and introduce the undercut angle in the photoresist to protect the chrome lines from the negative effects of the lift-off process. Figure 5(c) shows that the transferred chrome line warps severely on both sides without the undercut angle. When the undercut angle is 10° , the edges of the chrome lines are smoother and the chrome lines tightly adhere to the substrate without any warpage [Fig. 5(d)]. Thereafter, the edge roughness of the chrome lines is reduced by optimizing the sacrificial layer dry-developing process (Fig. 6). Finally, we explore the large-area pattern transfer and multi-metal pattern transfer capabilities of this strategy. Combining the femtosecond laser direct-writing technique and lift-off process, we successfully achieve a 2-inch chromium-based transfer grating and verify the feasibility of using the chromium pattern as a mask plate for projected exposure on SU-8 photoresist. Meanwhile, Au and Pt patterns are successfully transferred using this strategy, demonstrating its universality.

Conclusions A novel metal pattern transfer technique is developed by combining femtosecond laser direct writing technology and the lift-off process. In the lift-off process, a sacrificial layer is introduced and a dry development strategy is used to achieve metal pattern transfer with submicron ($0.89\ \mu\text{m}$) precision. The effects of femtosecond laser direct writing parameters and development methods and parameters on metal transfer are explored. We observe that the accuracy of metal transfer increases with an increase in the femtosecond laser exposure dose. Increasing the development time of the sacrificial layer increases the transfer line width and significantly improves the roughness of the line. Moreover, the problems of edge warpage and high roughness of metal lines are successfully addressed by incorporating a specific undercut angle in the metal transfer process. In addition, a 2-inch chrome-based transfer grating is achieved using the proposed approach. The feasibility of using the prepared chrome pattern as a mask plate for projected exposure on SU-8 photoresist is confirmed. Finally, the successful transfer of Au and Pt patterns demonstrates the universality of this approach.

Key words laser technique; femtosecond laser direct writing; lift-off process; metal patterning; mask plate processing; photoresist