

文章编号 1004-924X(2019)01-0094-07

热压增大光刻胶光栅占宽比的方法及其应用

郑衍畅^{1*}, 胡华奎¹, 邱克强², 王海¹, 徐向东², 付绍军²

- (1. 安徽工程大学 机械与汽车工程学院, 安徽 芜湖 241000;
2. 中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029)

摘要:全息光刻-单晶硅各向异性湿法刻蚀是制作大高宽比硅光栅的一种重要方法,而如何增大光刻胶光栅的占宽比,以提高制作工艺宽容度和光栅质量是急需解决的问题。本文提出了一种热压增大光刻胶光栅占宽比的方法,该方法通过加热加压直接将光刻胶光栅线条展宽。论文详细阐述了其工艺过程,探究了占宽比增加值随施压载荷、温度的变化规律,讨论了施压垫片对光刻胶光栅质量的影响。应用此方法制作了周期为 500 nm 的硅光栅,光栅线条的高宽比达到了 12.6,氮化硅光栅掩模的占宽比高达 0.72。热压增大光刻胶光栅占宽比的方法工艺简单、可靠,无需昂贵设备、成本低,能够有效增大占宽比,且获得的光栅掩模质量高、均匀性好,满足制作高质量大高宽比硅光栅的要求。

关键词:硅光栅;大高宽比;光刻胶光栅;占宽比;热压

中图分类号: O436.1; TN305.7 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20192701.0094

Method for increasing duty cycle of photoresist grating by hot pressing and its application

ZHENG Yan-chang^{1*}, HU Hua-kui¹, QIU Ke-qiang²,
WANG Hai¹, XU Xiang-dong², FU Shao-jun²

- (1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China;
2. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

* Corresponding author, E-mail: yczheng@ahpu.edu.cn

Abstract: Holographic lithography combined with anisotropic wet etching of monocrystalline silicon is an important method for the fabrication of high-aspect-ratio silicon gratings. However, increasing the duty cycle of photoresist grating to improve the fabrication process tolerance and grating quality is a major problem. We present a method for increasing the duty cycle of photoresist grating by hot pressing. The principle of this method is to broaden the width of photoresist grating lines directly by heating and pressurizing. The fabrication process is described in detail. The variation of the duty cycle with pressure load and temperature was studied, and the influence of pressing gasket on the grating quality was investigated. Using this method, a silicon grating with a period of 500 nm was successful-

收稿日期: 2018-09-11; **修订日期:** 2018-10-16.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 11705001); 安徽省自然科学基金资助项目 (No. 1808085QA12, No. 1708085ME105); 安徽工程大学引进人才科研启动基金资助项目 (No. 2016YQQ013)

ly fabricated. The aspect ratio of the grating line is 12.6, and the duty cycle of silicon nitride mask is as high as 0.72. This method is simple, reliable, and affordable. It can effectively increase the duty cycle, and the obtained grating mask has high quality and good uniformity, which meets the requirements of fabricating high-quality silicon gratings with high aspect ratios.

Key words: silicon grating; high aspect ratio; photoresist grating; duty cycle; hot pressing

1 引言

大高宽比硅光栅因其具有广泛的用途,正受到越来越多的关注。在 X 射线相位衬度成像^[1-2]和中子成像^[3-4]领域,大高宽比硅光栅被用作相位光栅,并且可进一步加工成填充金的分析光栅;在 X 射线波前表征^[5-6]领域,它作为光栅干涉仪中的分束器;在激光惯性约束核聚变等离子体诊断^[7]和天文物理光谱学^[8-9]领域,可以作为 X 射线闪耀透射光栅,与传统的金透射光栅相比具有宽带高效高分辨的优点;另外,在纳米压印^[10]、紫外滤波^[11]等领域也有重要的应用。

全息光刻-单晶硅各向异性湿法刻蚀是制作大高宽比硅光栅的一种重要且常用的方法^[12-15]。全息光刻用来产生光刻胶光栅图形,单晶硅各向异性湿法刻蚀将图形转移到硅基底中形成硅光栅。这种方法制作的硅光栅质量非常高,侧壁可以达到原子级光滑,光栅线条的高宽比可以高达 160^[16]。但由于单晶硅各向异性湿法刻蚀在垂直向下刻蚀的同时存在着横向钻蚀,所以要获得大高宽比的硅光栅,光刻胶光栅图形的占宽比要足够大,且越大越好。占宽比越大,单晶硅各向异性湿法刻蚀的工艺宽容度越大,成功率越高,光栅质量越好。但由于原理限制,全息光刻很难获得大占宽比的光刻胶光栅图形,占宽比一般小于 0.5,所以在全息光刻后,增大光栅图形的占宽比成为一项非常重要的工作。

目前,增大光栅图形占宽比的方法有两类。一类是图形反转法^[17-18],它的原理是将光栅图形占宽比进行反转,先全息光刻产生小占宽比的光刻胶光栅,然后再利用 Lift-off 手段将其转化为大占宽比的其他材料光栅。这种方法对全息光刻工艺的要求比较苛刻,既要求获得的光刻胶光栅占宽比小,又要保证光栅线条为陡直或是上宽下窄的结构。即使使用专门的 Lift-off 光刻胶,工艺宽容度依然很小,制作成功率较低。第二类是

图形展宽法,即通过直接展宽光刻胶光栅线条来增大占宽比。在前期工作中,我们探索了倾斜镀膜增大占宽比的方法^[19-20],即将金属原子在光刻胶光栅线条顶部倾斜沉积来展宽光栅线条。虽取得了一些成果,但也存在一些棘手的问题。金属膜倾斜悬空附着在光刻胶光栅线条顶部,且金属与光刻胶的热膨胀系数不同,在后续工艺中,极易在自身重力和外界环境干扰下形成坍塌,造成掩模缺陷。镀膜后的光栅线条边缘变得参差不齐,影响光栅质量。

本文提出了热压增大光刻胶光栅占宽比的方法。此方法工艺简单、可靠,无需昂贵设备、成本低,能够有效增大占宽比,且获得的光栅掩模质量高。

2 加工方法

热压增大光刻胶光栅占宽比的加工流程包括 4 个步骤,如图 1 所示。如图 1(a)所示,将带有光刻胶光栅的基底放置于加热台上,在光栅的表面加盖聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 透明垫片,并进行预热,预热温度要低于光刻胶的玻璃化转变温度。本实验采用苏州瑞红电子化学品的 RZJ-390PG 光刻胶,预热温度设为 80 °C,预热时间为 5 min。预热的作用是加速释放密封在 PDMS 垫片与光栅之间的气体,使 PDMS 垫片与光栅更好的贴合。如图 1(b)所示,用圆棒在 PDMS 垫片上朝着光栅条的延伸方向单向滚压,进一步赶出气泡,使 PDMS 垫片与光栅面完全贴合。如图 1(c)所示,在 PDMS 垫片上依次加盖薄纸片及玻璃基片,对玻璃基片垂直向下施加载荷,并对光栅基底进行加热,加热温度需在光刻胶的玻璃化转变温度以上。薄纸片的作用是隔离 PDMS 垫片与玻璃基片,防止两者在加热加压下粘贴在一起造成后续的脱模困难,一般擦镜纸即可满足要求。实验中加热温度为 140~170 °C,施加的载荷为 200~400 kPa,加热

时间为 20 min。如图 1(d) 所示,降温冷却至光刻胶的玻璃化转变温度以下,依次卸除载荷、玻璃基片及薄纸片,揭开 PDMS 垫片的一角,然后缓慢地揭掉整个 PDMS 垫片,获得占宽比增大的光刻胶光栅。可以看出,整个加工过程简单、易操作,工艺条件要求低、易控制,且无需昂贵的设备、成本低。

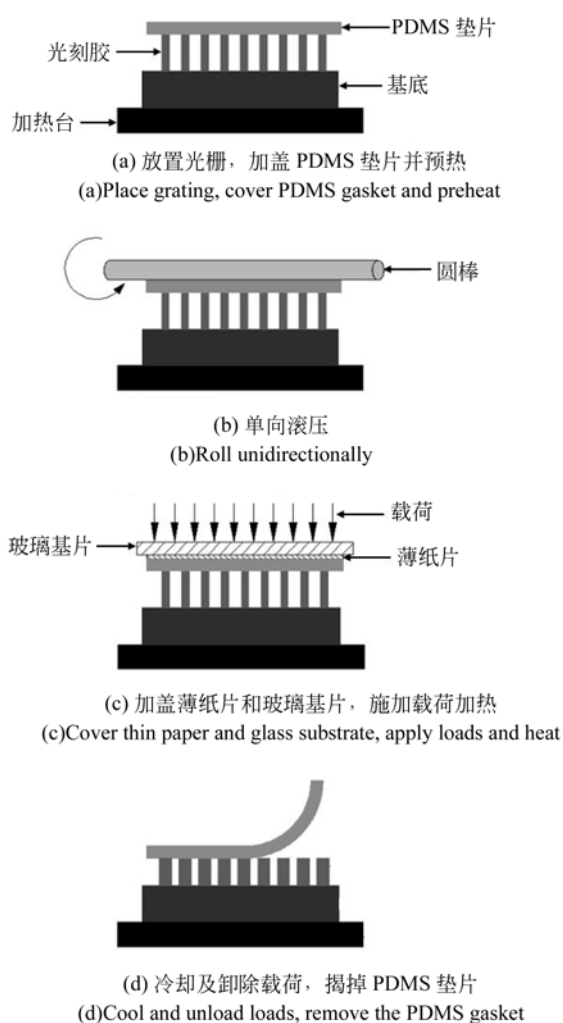
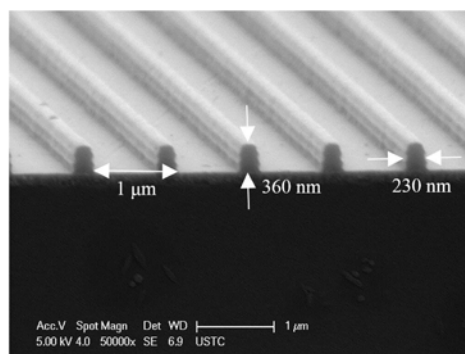


图 1 热压增大光刻胶光栅占宽比的加工流程
Fig. 1 Process flow of increasing duty cycle of photoresist grating by hot pressing

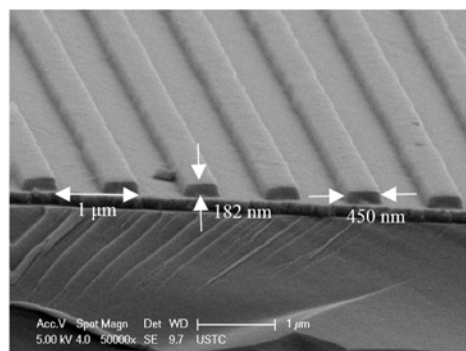
3 实验结果与讨论

原始光刻胶光栅样品的扫描电镜图如图 2(a) 所示,周期为 $1 \mu\text{m}$,线高为 360 nm ,占宽比为 0.23。光栅线条上窄下宽,呈正梯形。线条侧

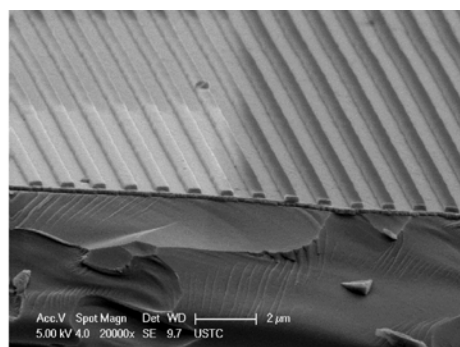
壁上波浪状的高低起伏,是全息光刻中的驻波效应造成的^[21]。经过热压工艺后的光刻胶光栅样品的扫描电镜图如图 2(b) 和 2(c) 所示,线高为 182 nm ,占宽比为 0.45。热压工艺中的载荷为 200 kPa ,加热温度为 $170 \text{ }^\circ\text{C}$,加热时间为 20 min。热压后的光刻胶光栅占宽比显著增大,接近初始样品的两倍,光栅线条表面平整,粗细均匀,侧壁



(a) 原始样品
(a) Original sample



(b) 热压后的样品, 放大 5×10^4 倍
(b) Sample after hot pressing, magnified by 5×10^4 times



(c) 热压后的样品, 放大 2×10^4 倍
(c) Sample after hot pressing, magnified by 2×10^4 times

图 2 热压工艺前后光刻胶光栅样品的扫描电镜图
Fig. 2 SEM images of photoresist grating samples before and after hot pressing

驻波消失更为光滑。可以看出,光刻胶光栅经过热压工艺后,光栅质量没有降低反而变得更好,这是此工艺方法的一大优势。

热压增大光刻胶光栅占宽比方法的核心是通过加热加压将细高的光栅线条压扁平。载荷和温度是影响占宽比增大效果最重要的因素。占宽比增加值随载荷和温度的变化如图 3 所示,所用的原始光栅样品均相同,如图 2(a)所示。在 140~170 °C 内,占宽比增加值随温度的升高而增大,但增大的幅度逐渐变小;在 200~400 kPa 的载荷内,占宽比增加值随载荷的增大而增大,增大的幅度也在变小;在 140 °C,占宽比增加值为 0,此时光刻胶呈刚性,与外力作用几乎没有形变;在 170 °C、400 kPa 的条件下,占宽比增加值为 0.28,比初始光栅样品增大了一倍多,效果显著。需要指出的是,加热温度不能过高,不然光刻胶会变质,发出“烤焦”的味道。

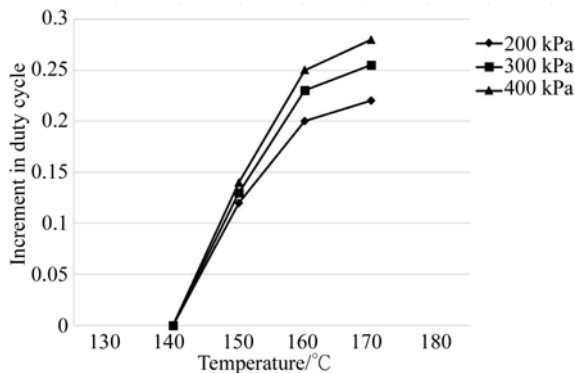


图 3 占宽比增加值随载荷、温度的变化

Fig. 3 Increment in duty cycle as functions of load and temperature

除载荷和温度外,施压垫片也是影响实验效果的一个重要因素。施压垫片的作用是通过接触将载荷传递给光栅线条,因此需满足两方面要求:一是能够与待压光栅线条完全接触,顺利传递载荷;二是有较低的表面能,利于热压后的脱模。如果施压垫片与光栅线条有空隙,会出现光栅线条自然熔化的现象,如图 4 所示,线条截面呈圆弧形,整根线条粗细不均,一致性差。经过实验,最终选用 PDMS 作为施压垫片,PDMS 是软弹性体,既可以根据光栅线条的形状进行贴合,又能顺利传递载荷。脱模时,可以先揭开 PDMS 垫片的一角,然后缓慢地揭掉整个 PDMS 垫片,避免了

硬质垫片脱模力量大对光栅线条的破坏。

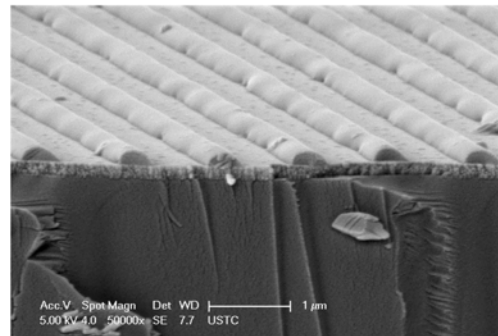


图 4 施压垫片与光栅线条有空隙导致的自然熔化
Fig. 4 Melton caused by gap between pressure gas-kets and grating lines

热压增大光刻胶光栅占宽比的方法不受光栅样品尺寸的限制,只要能保证施加载荷和温度的均匀性,就可应用到大尺寸光栅的制作中。

4 实验

本文将热压增大光刻胶光栅占宽比的方法应用于大高宽比硅光栅的制作中,具体制作工艺如图 5 所示。全息光刻后的光刻胶光栅先经过热压工艺增大占宽比;然后,使用 CF_4 气体反应离子刻蚀氮化硅,将光刻胶光栅图形转移到氮化硅层;最后,以氮化硅光栅为保护掩模进行单晶硅各向异性湿法刻蚀,制作出大高宽比的硅光栅。热压工艺中,载荷为 400 kPa,温度为 170 °C,占宽比由 0.46 增大到 0.72;刻蚀液为 50% 质量分数的 KOH 溶液,刻蚀温度为 21 °C;光栅掩模与 $\langle 110 \rangle$ 硅片的垂直面 $\{111\}$ 的对准误差小于 0.036° ,具体对准方法可参见文献^[22]。

制作出的硅光栅如图 6 所示,周期为 500 nm,光栅线条的高宽比为 12.6,同时随着湿法刻蚀的进行,高宽比仍会增大。氮化硅光栅掩模的占宽比高达 0.72,与倾斜镀膜增大占宽比的方法^[19-20]相比,热压方法获得的氮化硅掩模的质量更高,粗细更均匀,掩模边缘更光滑。由图 6(a)可知,各向异性湿法刻蚀在纵向刻蚀的同时存在着横向钻蚀,对于单根线条,其纵横刻蚀速率比为 32.8,即每向下刻蚀 $3.28 \mu\text{m}$,光栅线条横向减少 100 nm。因此,初始占宽比越大,各向异性湿法刻蚀的工艺宽容度越大,对掩模边缘粗糙

度、对准误差的要求越低。对于超大高宽比(如 X 射线闪耀透射光栅)或占宽比要求大于等于 0.5

(如相位光栅)的硅光栅,制作时增大光刻胶光栅掩模的占宽比尤为重要。

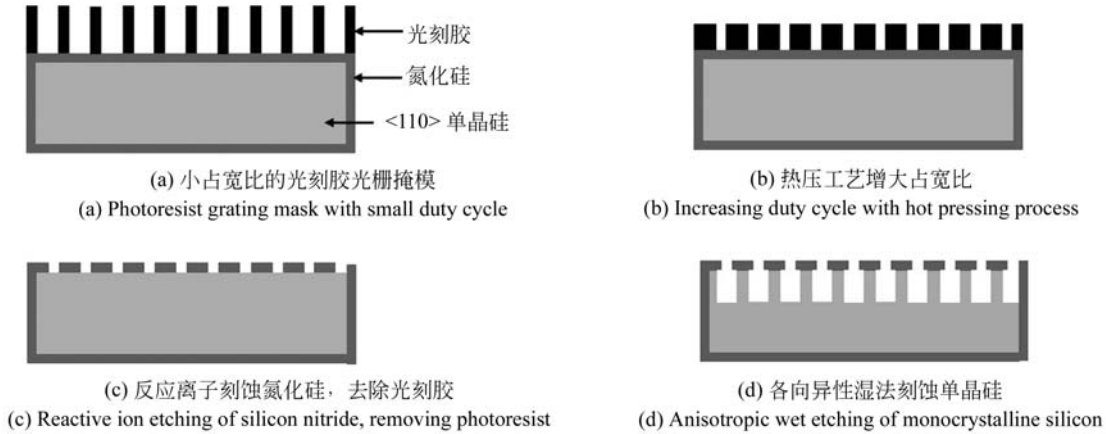


图 5 大高宽比硅光栅的制作工艺流程

Fig. 5 Fabrication process of silicon gratings with high aspect ratio

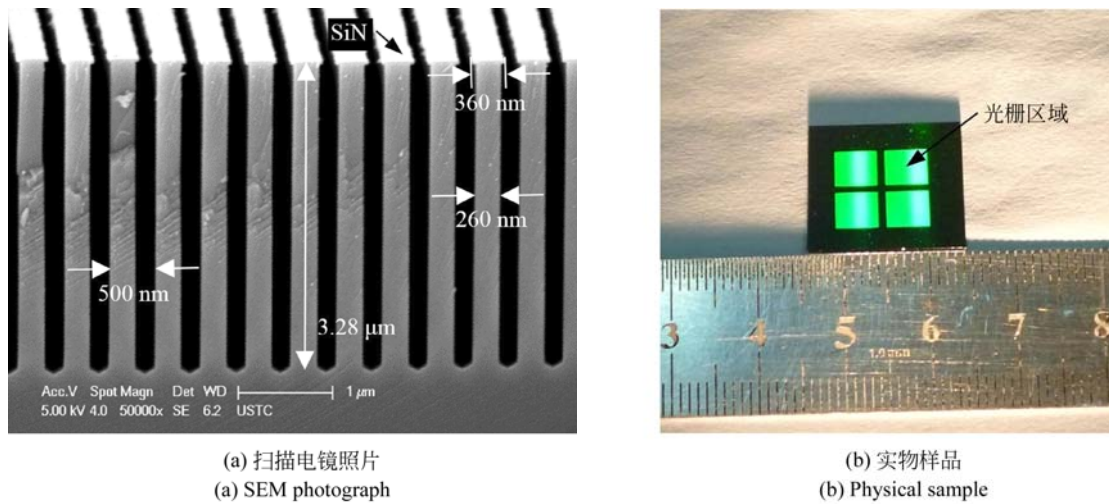


图 6 500 nm 周期大高宽比硅光栅

Fig. 6 High aspect ratio silicon gratings with a period of 500 nm

5 结 论

热压法能够有效增大光刻胶光栅的占宽比, 工艺简单、可靠, 无需昂贵设备、成本低, 获得的光栅质量高、均匀性好。本文成功将该方法应用到大高宽比硅光栅的制作工艺中, 硅光栅线

条的高宽比达到了 12.6, 氮化硅光栅掩模的占宽比更是高达 0.72, 光栅质量很高, 线条粗细均匀、边缘光滑。值得注意的是, 热压法通过直接展宽光刻胶光栅线条来增大占宽比, 可以集成到全息光刻-离子束刻蚀等光栅制作工艺中, 为光栅衍射效率的调节与均匀性修正提供了新思路。

参考文献:

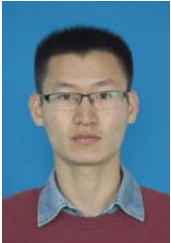
[1] PFEIFFER F, BECH M, BUNK O, et al.. Hard-

X-ray dark-field imaging using a grating interferometer[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(2): 134-137.
[2] TAKANO H, WU Y L, IRWIN J, et al.. Com-

- parison of image properties in full-field phase X-ray microscopes based on grating interferometry and Zernike's phase contrast optics[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(6): 063105.
- [3] SARENAC D, PUSHIN D A, HUBER M G, *et al.*. Three phase-grating Moiré neutron interferometer for large interferometer area applications[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(11): 113201.
- [4] KIM Y, KIM J, KIM D, *et al.*. Feasibility evaluation of a neutron grating interferometer with an analyzer grating based on a structured scintillator[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2018, 89(3): 033701.
- [5] 陈宜方. X射线衍射光学部件的制备及其光学性能表征[J]. *光学精密工程*, 2017, 25(11): 2779-2795.
- CHEN Y F. Fabrication of diffractive X-ray optics and their performance characterization [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2017, 25(11): 2779-2795. (in Chinese)
- [6] PFEIFFER F, BUNK O, SCHULZE-BRIESE C, *et al.*. Shearing interferometer for quantifying the coherence of hard X-ray beams[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(16): 164801.
- [7] WANG B Q, YI T, WANG CH K, *et al.*. Design of time-resolved shifted dual transmission grating spectrometer for the X-ray spectrum diagnostics[J]. *Plasma Science and Technology*, 2016, 18(7): 781-785.
- [8] HEILMANN R K, BRUCCOLERI A R, KOLODZIEJCZAK J, *et al.*. Critical-angle x-ray transmission grating spectrometer with extended bandpass and resolving power $> 10,000$ [C]. *Space Telescopes and Instrumentation 2016: Ultraviolet to Gamma Ray*, Edinburgh, SCOTLAND: SPIE, 2016: 99051X.
- [9] HEILMANN R K, BRUCCOLERI A R, SONG J, *et al.*. Critical-angle transmission grating technology development for high resolving power soft x-ray spectrometers on Arcus and Lynx[C]. *Optics for EUV, X-Ray, and Gamma-Ray Astronomy VIII*, San Diego, AMERICA: SPIE, 2017: 1039914.
- [10] 褚金奎,康维东,曾祥伟,等. 基于柔性纳米压印工艺制备中红外双层金属纳米光栅[J]. *光学精密工程*, 2017, 25(12): 3034-3040.
- CHU J K, KANG W D, ZENG X W, *et al.*. Fabrication of bilayer metallic nano gratings in mid-infrared region based on flexible nanoimprint lithography[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2017, 25(12): 3034-3040. (in Chinese)
- [11] MUKHERJEE P, ZURBUCHEN T H, GUO L J. Fabrication and testing of freestanding Si nanogratings for UV filtration on space-based particle sensors[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(32): 325301.
- [12] 梁榉曦,郑衍畅,邱克强,等. $\langle 111 \rangle$ 晶向标定方法及其在湿法刻蚀硅光栅中的应用[J]. *光学精密工程*, 2018, 26(1): 1-7.
- LIANG J X, ZHENG Y CH, QIU K Q, *et al.*. Calibration method of silicon $\langle 111 \rangle$ orientation and its application in fabrication of silicon grating by anisotropic wet etching [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2018, 26(1): 1-7. (in Chinese)
- [13] 陈勇,邱克强,徐向东,等. 1000线/毫米软X射线自支撑闪耀透射光栅的设计与制作[J]. *物理学报*, 2012, 61(12): 120702.
- CHEN Y, QIU K Q, XU X D, *et al.*. Design and fabrication of 1000 line/mm soft X-ray freestanding blazed transmission gratings [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2012, 61(12): 120702. (in Chinese)
- [14] AHN M, HEILMANN R K, SCHATTENBURG M L. Fabrication of ultrahigh aspect ratio freestanding gratings on silicon-on-insulator wafers [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 2007, 25(6): 2593-2597.
- [15] HEILMANN R K, AHN M, GULLIKSON E M, *et al.*. Blazed high-efficiency x-ray diffraction via transmission through arrays of nanometer-scale mirrors[J]. *Optics Express*, 2008, 16(12): 8658-8669.
- [16] LI H L, YE T CH, SHI L N, *et al.*. Fabrication of ultra-high aspect ratio ($>160:1$) silicon nanostructures by using Au metal assisted chemical etching[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2017, 27(12): 124002.
- [17] CHANG C, SAKDINAWAT A. Ultra-high aspect ratio high-resolution nanofabrication for hard X-ray diffractive optics [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4243.
- [18] 陈勇. 软X射线自支撑闪耀透射光栅的制作[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2013.
- CHEN Y. *Fabrication of Soft X-ray Freestanding Blazed Transmission Gratings*[D]. Hefei: U-

- niversity of Science and Technology of China, 2013. (in Chinese)
- [19] ZHENG Y CH, QIU K Q, JIANG X L, *et al.*. Fabrication of high aspect ratio silicon gratings by interference lithography and potassium hydroxide anisotropic etch technique[C]. *Nanoengineering: Fabrication, Properties, Optics, and Devices XI, San Diego, America: SPIE*, 2014: 917018.
- [20] 郑衍畅. 高线密度 X 射线自支撑闪耀透射光栅的制作[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
ZHENG Y CH. *Fabrication of High Groove Density Freestanding X-ray Blazed Transmission Gratings*[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015. (in Chinese)
- [21] 邱克强, 刘正坤, 徐向东, 等. 全息光刻中的驻波效应研究[J]. *物理学报*, 2012, 61(1): 014204.
QIU K Q, LIU ZH K, XU X D, *et al.*. Standing wave in holographic lithography[J]. *Acta Phys. Sin.*, 2012, 61(1): 014204. (in Chinese)
- [22] ZHENG Y CH, QIU K Q, CHEN H Y, *et al.*. Alignment method combining interference lithography with anisotropic wet etch technique for fabrication of high aspect ratio silicon gratings[J]. *Optics Express*, 2014, 22(19): 23592-23604.

作者简介:



郑衍畅(1988—),男,山东济宁人,博士,讲师,2010年于合肥工业大学获得学士学位,2015年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事衍射光学元件设计与制作的研究。E-mail: yc-zheng@ahpu.edu.cn