

文章编号 1004-924X(2013)06-1434-06

## 用多层掩模去除纳米压印工艺中的残胶

陈 鑫<sup>1</sup>, 赵建宜<sup>1</sup>, 王智浩<sup>1</sup>, 王 磊<sup>3</sup>, 周 宁<sup>2</sup>, 刘 文<sup>1,3\*</sup>

(1. 华中科技大学 光电子科学与工程学院 武汉光电国家实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉光迅科技股份有限公司, 湖北 武汉 430074;

3. 新一代光纤通信技术和网络国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 纳米压印工艺中的压印胶在固化后会发生聚合物的交联, 生成高分子聚合物, 很难被一般有机溶剂清除, 从而影响器件的性能。为有效去除压印残胶, 提出一种利用多层掩模去除残胶的方法。该方法首先在基片和压印胶之间沉积一层 50 nm 的二氧化硅作为硬掩模; 接着用纳米压印工艺将光栅图形转移到压印胶上, 再用干法刻蚀将光栅图形转移到基片上; 最后, 放入 BOE (buffered oxide etchant) 中漂洗数秒以去除残胶。文中总结了刻蚀底胶时间对光栅占空比的影响, 对比了经过多层掩模去残胶和传统去残胶的方法处理后的光栅形貌。电镜图片结果显示, 采用本文方法经过漂洗的光栅表面残胶去除干净, 形貌良好, 其周期约为 240 nm, 深度约为 82 nm。实验表明, 多层掩模去残胶的方法不仅能够有效地去除刻蚀残胶, 同时能够避免光栅形貌的损坏。

**关键词:** 纳米压印技术; 分布反馈激光器; 残胶; 多层掩模; 软模板

**中图分类号:** TN305.7 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20132106.1434

## Clearing residual resist in nanoimprint lithography by multi-mask

CHEN Xin<sup>1</sup>, ZHAO Jian-yi<sup>1</sup>, WANG Zhi-hao<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>3</sup>, ZHOU Ning<sup>2</sup>, LIU Wen<sup>1,3\*</sup>

(1. *Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, School of Optoelectronic Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;*

2. *Accelink Technologies Co., Ltd., Wuhan 430074, China;* 3. *State Key Laboratory for New Optics Communication Technologies and Networks, Wuhan 430074, China*)

\* *Corresponding author, E-mail: liuwen@wri.com.cn*

**Abstract:** When UV-Nanoimprint Lithography (NIL) is used in manufacturing gratings of Distributed Feedback Laser Diodes (DFB LDs), the resist often turns into a high polymer after curing and can not be eliminated completely. To eliminate the residual resist, a multi-mask layer process was demonstrated. In this process, a 50 nm SiO<sub>2</sub> hard mask was deposited between the wafer and the UV-curable resist and then traditional nanoimprint lithography based on soft stamp UV-imprinting was executed. Following that, the Inductively Coupled Plasma (ICP) dry etching was used to transfer the pattern on the substrate. Finally, it was rinsed with Buffered Oxide Etchant (BOE) for a few seconds. The effect of etching time on the duty ratio of grating was explored and the grating morphologies processed by

收稿日期: 2013-01-17; 修订日期: 2013-02-26.

基金项目: 国家 863 高技术研究发展计划资助项目 (No. 2011AA010304)

traditional method and proposed method were compared. A scanning electron microscope image of rinsed grating shows that the grating with about 240 nm pitch and 82 nm depth offers a clean surface and a good feature. Therefore, The proposed method not only can eliminate the residual resist effectively but also can avoid the morphologic damage.

**Key words:** nanoimprint lithography; Distributed Feedback(DFB) laser; residual resist; multi-mask; soft stamp

## 1 引言

1995年,普林斯顿大学纳米中心主任 Stephen Chou 提出了纳米压印技术<sup>[1]</sup>,这是一种利用图形压模将模板上的图形转移到压印胶上,完成微纳图形制作的技术。与传统的光刻技术相比,纳米压印的图形尺寸不受光学衍射极限的限制,只与模板精度有关,因此具有更高的分辨率;与高精度的电子束光刻技术相比,纳米压印技术的成本低廉,生产效率更高。因此,纳米压印技术自诞生之日起,便引起了国内外诸多学者的关注<sup>[2-3]</sup>。目前,它已经被广泛地应用于半导体加工和光电子器件加工等领域。尤其是在微纳光电子领域,纳米压印技术几乎可用于制作该领域涉及的所有器件,如微透镜<sup>[4]</sup>、光栅<sup>[5-6]</sup>、光子晶体<sup>[7-8]</sup>、可调滤波器<sup>[9]</sup>、激光器<sup>[10-11]</sup>、表面光子晶体<sup>[12]</sup>等。

分布反馈(Distributed Feedback,DFB)半导体激光器因具有线宽窄,高边模抑制比,波长稳定等诸多优点,被广泛应用于光纤通信系统中。DFB激光器用光栅进行光反馈,故其模式特性主要取决于DFB光栅的质量,特别是具有相移的DFB光栅能够增强DFB激光器的单模特性。DFB激光器的光栅图形尺寸为纳米级,因此普通光刻技术的精度不能满足要求。制作DFB光栅的传统方法主要有全息曝光技术和电子束曝光技术。单次全息曝光只能制作周期相同的图形,电子束曝光技术可制作高精度的相移光栅图形,但它产出低,成本高,不适合量产。而纳米压印技术能够兼顾这些方面,因此在制作DFB光栅方面具有明显的优势。在国外早有利用纳米压印工艺制作DFB光栅的相关报道<sup>[10-11]</sup>。本课题组在国内率先开展了利用纳米压印技术制作DFB激光器光栅的工作。在实际工艺中,压印胶在固化后生成高分子聚合物,光刻胶溶于特定的去胶液,但这种聚合物不溶于大多数的有机溶剂,残胶的存在

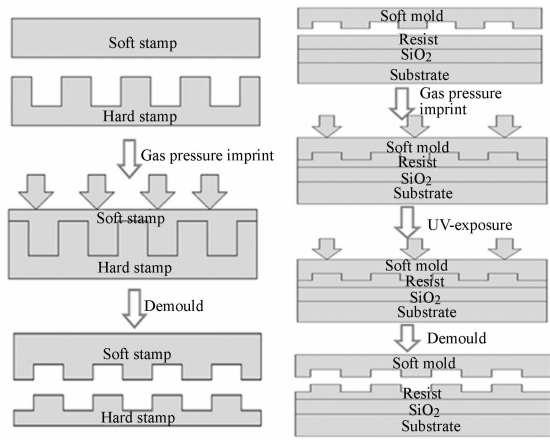
将影响后续工艺。通常利用氧等离子轰击对残胶进行处理,然而轰击时间不够会导致残胶去除不干净,过量的轰击又可能损伤基片和光栅形貌,最终影响器件的性能。

为了有效地去除残胶,本文提出了一种利用多层掩模去除压印残胶的方法,首先在基片和压印胶之间沉积50 nm的二氧化硅;接着用纳米压印工艺转移光栅图形到压印胶上;然后干法刻蚀转移光栅图形到基片上;最后用BOE(Buffered Oxide Etchant,NH<sub>4</sub>F:HF=6:1)漂洗,得到了表面残胶去除干净的光栅。

## 2 实验细节和结果讨论

### 2.1 压印制作光栅

纳米压印是一种基于胶的流动特性的直接机械接触式的图形复制技术。机械接触不可避免地会损坏硬模板、基片等,由此本文采用基于软模板的紫外纳米压印技术进行DFB光栅的制作。该技术的原理流程如图1所示。图1(a)为软模板的制作过程,通过精确控制压印过程的温度和压强,能够得到具有较好复制图形的软模板。这里将软模板压到硬模板上,施压升温,软模板的玻璃化温度为105℃,将最高温度设为155℃,最高压强设为40 Bar(1 Bar=0.1 MPa),图形完全填充后降温固化后脱模,这是热压印过程。图1(b)为转移软模板上的图形到基片的过程。首先清洗基片,用Oxford instruments Plasmalab 80 plus生产的80 plus离子束加强化学气相沉积方法(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition,PECVD)沉积SiO<sub>2</sub>,沉积厚度为50 nm;然后清洗沉积了SiO<sub>2</sub>的基片,烘干,旋涂厚度为180 nm的紫外固化胶,在95℃热板上烘烤3 min,以去除胶中的水分。在一定的温度和压强下,将制作的软模板压到紫外固化胶上,待紫外固化胶完全填充基片与软模板之间的沟槽时,开紫外灯曝光

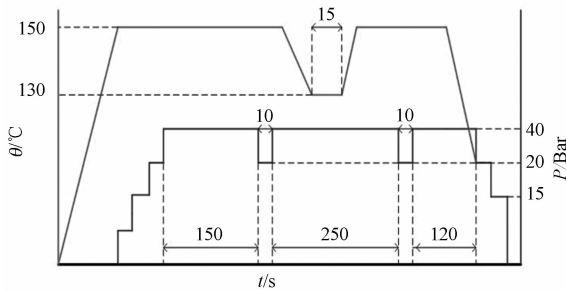


(a) 软模板制作过程 (b) 转移软模板上图形过程  
(a) Fabrication process of soft stamp (b) Fabrication process of transferring gating

图 1 紫外纳米压印技术原理

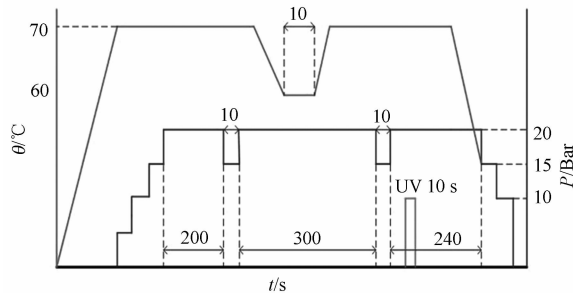
Fig. 1 Principle of ultra violet nanoimprint lithography

10 s。由于胶的玻璃化温度为 60 °C，因此图 1(b) 所示的紫外压印过程的最高温度设为 70 °C。为了提高压印图形的质量，图 1 所示都为变温变压过程<sup>[13]</sup>。软模板制作和图形转移时的温度和压强控制过程分别如图 2(a)、(b) 所示。



(a) 软模板的制作

(a) Soft mold fabrication

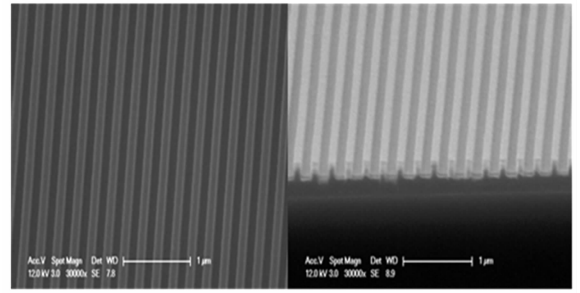


(b) 转移图形到基片

(b) Pattern transfer to substrates

图 2 变温变压的压印过程

Fig. 2 Temperature-pressure variation during imprint process



(a) 表面

(b) 侧面

(a) Surface

(b) Profile

图 3 压印光栅的扫描电镜图片

Fig. 3 SEM pictures of imprinted grating

图 3 为紫外纳米压印制作光栅的表面和侧面的扫描电镜图片，表面光栅的均匀性非常好，光栅周期为 240 nm，深约为 140 nm，由侧面可以看出光栅是规整的矩形图形。

### 2.2 刻蚀转移图形

压印工艺完成后，基片表面除了凸出的压印胶光栅图形外，在压印中凹下去的区域还不可避免地残留着一薄层底胶，在刻蚀基片进行图形转移之前必须去除这层底胶<sup>[14]</sup>。

采用反应离子刻蚀技术去除残留底胶，工艺气体为六氟化硫和氧气的体积比为 5 : 100 的混合气体，腔压为 2.67 Pa，RIE 刻蚀功率为 80 W，具体的刻蚀时间视残留的紫外固化胶的厚度而定。刻蚀时间太短，残留底胶可能没有去除干净，得不到好的光栅掩模；刻蚀时间太长，损害光栅掩模。另外，去残留底胶的时间还影响工艺窗口的尺寸，即影响光栅的占空比。

图 4(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f) 分别是经过不同的去底胶时间刻蚀得到的光栅 SEM 图。由图可见，光栅的占空比随着去胶时间的变化而变化。

光栅占空比和去胶时间的变化关系如图 5 所示。去胶时间为 35 s 时，光栅占空比为 1；去胶时间在 40 s 之前，光栅占空比随去胶时间的变化明显；在 40 s 之后，光栅占空比随去胶时间的变化缓慢。分析原因可知，40 s 时底胶已经去除干净，接着去胶就刻蚀到光栅掩模，所以占空比变化缓慢。因此，底胶的去除时间要综合考虑底胶厚度和光栅占空比两个方面的因素。

去除残留底胶后，可以采用干法刻蚀或者湿法腐蚀的方法转移光栅图形到 InP 基底。本文采用干法刻蚀方法转移光栅，所采用的设备为 Ox-

ford instruments plasmalab system 100 型刻蚀机。刻蚀工艺分为两步,首先是以紫外固化胶为掩模刻蚀二氧化硅,工艺混合气体三氟甲烷和氧气的体积比为 10 : 1,腔压为 4.0 Pa,RIE 刻蚀功率为 150 W,刻蚀速率约为 20 nm/min,刻蚀时间为 2.5 min;然后以刻蚀形成的 SiO<sub>2</sub> 为掩模刻蚀 InP,工艺气体甲烷和氢气的体积比为 5 : 40,腔压为 2.67 Pa,RIE 的刻蚀功率为 120 W,刻蚀速率约为 10 nm/min,刻蚀时间为 8 min。光栅刻蚀完成后放入 BOE 中漂洗数秒,以去除表面残余的压印胶。

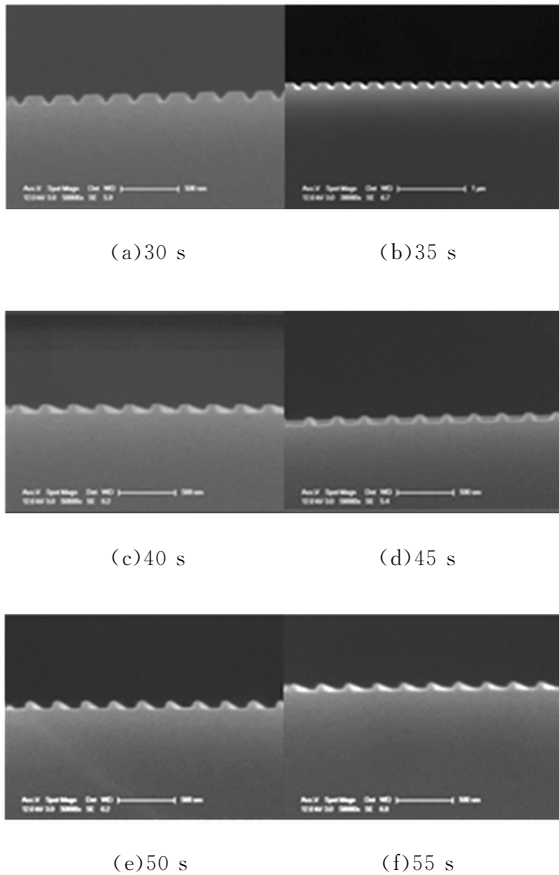


图 4 去胶时间

Fig. 4 Time of removing resist

图 6(a)、(b)分别为刻蚀过但没有去除残胶的光栅表面和侧面 SEM 图片,可以看到表面还有残留的紫外固化胶,这些残胶的存在会影响后续工艺质量,最终影响器件性能。图 6(c)、(d)分别为利用 BOE 漂洗后的光栅表面和侧面的 SEM 图片,可见经过漂洗的光栅表面干净,光栅周期约为 240 nm,深度约为 82 nm。图 6 说明,多层掩模方法可以有效去除残胶。

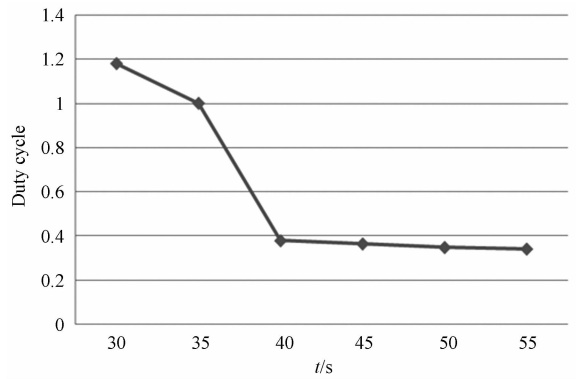
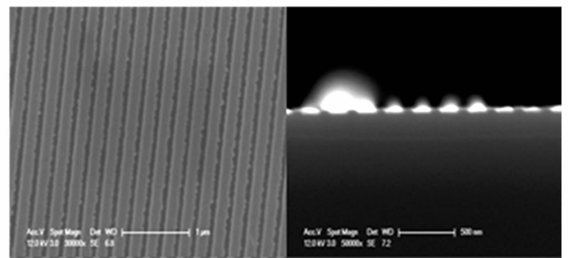
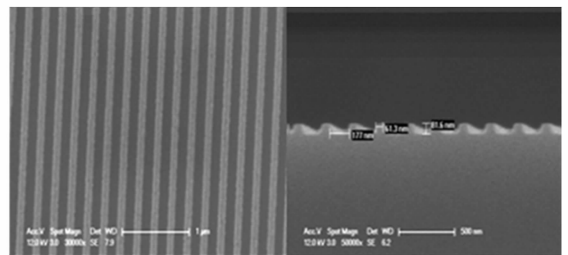


图 5 光栅占空比随去底胶时间的变化

Fig. 5 Relationship between dutycycle and time of removing resist



(a)刻蚀过的光栅表面 (b)刻蚀过的光栅侧面  
(a) Etched grating surface (b) Etched grating profile



(c)漂洗过的光栅图形表面 (d)漂洗过的光栅侧面  
(c) Rinsed grating surface (d) Rinsed grating profile

图 6 没去除和去除残胶的光栅 SEM 图片

Fig. 6 SEM pictures of grating quality without and with rinsing

一般情况下,被曝光的紫外固化胶变成高分子聚合物,不溶于一般的有机溶剂(乙醇、丙酮、异丙醇等),故通常采用氧等离子体轰击处理残胶。但这种方法有缺点,轰击时间太短,残胶不能完全去除;轰击时间过长,可能会造成基片表面的损坏和光栅的形貌劣化。而多层掩模方法只需在光栅刻蚀完之后利用 BOE 漂洗(类似于剥离过程),就能去除刻蚀残胶,这是个化学反应的过程,因此不

会带来额外的物理损伤。

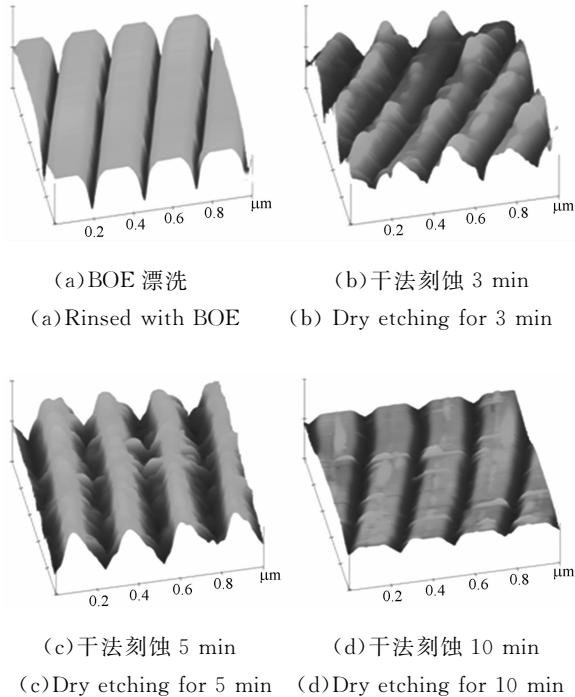


图 7 去残胶后光栅形貌的 AFM 图片

Fig. 7 AFM (Atomic Force Microscope) pictures of grating after removing residual resist

本文利用前面所述的工艺参数,去底胶时间为 30 s,  $\text{SiO}_2$  刻蚀时间为 2.5 min,  $\text{InP}$  刻蚀时间为 8 min, 得到刻蚀过的光栅图形。然后分别用

#### 参考文献:

- [1] CHOU S Y, KRAUSS P R, RENSTROM P J. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers [J]. *Applied Physics Letters*, 1995, 67(21):3114-3116.
- [2] 魏正英,熊孝东,杜军,等. 常温微压印中抗蚀剂流动的研究及工艺优化[J]. *光学精密工程*, 2010, 18(8):1822-1832.  
WEI ZH Y, XIONG X D, DU J, et al.. Flow behavior of resist in room-temperature micro-imprinting and its process optimization [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(8):1822-1832. (in Chinese)
- [3] 王定理,刘文,周宁,等. 用于分布反馈光栅的纳米压印模板制作[J]. *光学精密工程*, 2011, 19(11):2731-2735.  
WANG D L, LIU W, ZHOU N, et al.. Nanoimprint stamp fabrication for DFB gratings[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(11):2731-2735. (in Chinese)
- [4] SCHMITT H. Full wafer microlens replication by

BOE 漂洗和干法刻蚀的方法去除残胶。其中,干法刻蚀去残胶的工艺气体为体积比为 5:50 的六氟化硫和氧气混合气体,腔压为 4.0 Pa,刻蚀功率为 30 W。如图 7 所示,(a)、(b)、(c)、(d)分别为 BOE 漂洗去除残胶、干法去残胶 3,5,10 min 后光栅形貌的 AFM 图片。由图可见,利用 BOE 漂洗后的光栅表面干净,光栅形貌好。而干法去残胶时间过短则残胶不能完全去除,如图 7(b)所示;增加去残胶时间,虽然可以去除残胶,但可能会损坏光栅的形貌,如图 7(c)所示,光栅占空比已经发生改变;继续增加去残胶时间,如图 7(d)所示,光栅表面残胶少些,但是光栅深度变浅。

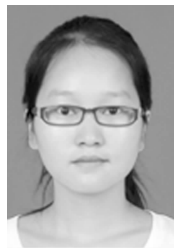
### 3 结 论

本文提出一种利用多层掩膜去除压印残胶的方法。采用这种方法,在压印胶和基片间沉积 50 nm 厚的  $\text{SiO}_2$  作为硬掩模,制作的光栅周期约为 240 nm,深度约为 80 nm;同时总结了刻蚀底胶时间与光栅占空比的关系,对比了经过多层掩膜去残胶和传统去残胶方法处理后的光栅形貌。实验结果表明,多层掩膜去残胶方法不仅能够有效地去除刻蚀残胶,同时能够规避光栅形貌损坏的风险。

- UV imprint lithography[J]. *Microelectronic Engineering*, 2010, 87(5-8):1074-1076.
- [5] PERENTOS A G K, MITCHELL A. Polymer long-period raised rib waveguide gratings using nano-imprint lithography [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2005, 17(12):2595-2597.
- [6] LI M T. Large area direct nanoimprinting of  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  gel gratings for optical applications [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2003, 21(2):660-663.
- [7] BYEON K J, HWANG S Y, LEE H. Fabrication of two-dimensional photonic crystal patterns on GaN-based light-emitting diodes using thermally curable monomer-based nanoimprint lithography [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(9):091106.
- [8] HSU Q C. Fabrication of photonic crystal structures on flexible organic light-emitting diodes using nanoimprint [J]. *Microelectronic Engineering*, 2012, 91:178-184.

- [9] CHANG A S P. Tunable liquid crystal-resonant grating filter fabricated by nanoimprint lithography [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2007, 19 (17-20):1457-1459.
- [10] VIHRIALA J. Applications of UV-nanoimprint soft stamps in fabrication of single-frequency diode lasers [J]. *Microelectronic Engineering*, 2009, 86 (3):321-324.
- [11] YANAGISAWA M. Evaluation of nanoimprint lithography as a fabrication process of phase-shifted diffraction gratings of distributed feedback laser diodes[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2009, 27(6):2776-2780.
- [12] MALYARCHUK V. High performance plasmonic crystal sensor formed by soft nanoimprint lithography[J]. *Optics Express*, 2005, 13 (15): 5669-5675.
- [13] PARK H S, SHIN H H, SUNG M Y, *et al.*. 2007 Novel process to improve defect problems for thermal nanoimprint lithography [J]. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 2007, 20:13-9.
- [14] 王定理,周宁,王磊,等. 纳米压印制作半导体激光器光栅工艺研究[J]. *微纳电子技术*, 2009, 47(1): 1-4.
- WANG D L, ZHOU N, WANG L, *et al.*. Study of nanoimprint lithography in fabrication DFB gratings for semiconductor laser diodes [J]. *Micro-nano-electronic Technology*, 2009, 47 (1): 1-4. (in Chinese)

## 作者简介:



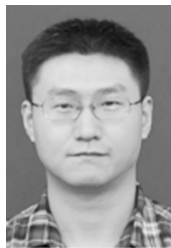
陈鑫(1987-),女,河南信阳人,2010年于河南大学获得学士学位,主要从事集成光电子器件和微纳制造工艺的研究。E-mail: chenxin3358@163.com



赵建宜(1986-),男,湖北宜昌人,2009年于华中科技大学获得学士学位,主要从事集成光电子器件设计和制造方面的研究。E-mail: jianyi.zhao@aceclink.com



王智浩(1987-),男,湖北武汉人,博士研究生,2009年于华中科技大学获得学士学位,主要从事集成光电子器件设计和微纳结构制造方面的研究。E-mail: jamod830@163.com



王磊(1981-),男,湖北武汉人,高级研究员,2005,2008,2012年于华中科技大学分别获得学士、硕士、博士学位,主要从事光通信器件、传感器件、微纳制造工艺的研究。E-mail: laserwanglei@gmail.com



周宁(1963-),女,湖北武汉人,教授级高级工程师,1985年于华中科技大学获得学士学位,主要从事半导体光电器件的研究和开发。E-mail: ning.zhou@aceclink.com



刘文(1960-),男,湖北人,博士,教授级高级工程师,博士生导师,教育部“长江学者”特聘教授,1983年,1989年于中国科技大学分别获得学士、博士学位,主要从事光通信、传感器件、微纳制造工艺的研究。E-mail: liuwen@wri.com.cn