

文章编号 1004-924X(2014)08-2180-08

紫外压印长波红外亚波长结构的涂胶工艺研究

王志俊, 李阳平*, 周潇逸, 李俊, 刘正堂

(凝固技术国家重点实验室, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072)

摘要: 采用旋涂法进行了 Si 表面紫外固化胶涂布研究, 并压印出了长波红外亚波长结构图形。用激光共聚焦显微镜观察了旋转涂布胶层的表面形貌, 测量了表面粗糙度(Ra); 用椭圆偏振仪测试了胶层厚度, 扫描电子显微镜观察了压印图形的表面形貌, 并用扫描探针显微镜测量了压印图形的结构高度。结果显示: 当匀胶转速较小(如 300 r/min)时, 胶层中不会产生气泡及针孔等缺陷, 胶层的 Ra 小, 但胶层均匀性差; 提高转速可以改善胶层均匀性, 但同时胶层中会产生大量气泡和针孔等缺陷, 且它们不会随匀胶时间的延长而消除。文中提出用四转速匀胶法来同时解决胶层均匀性和膜层气泡等问题, 获得的胶层无气泡, Ra 为 317 nm 时与 Si 衬底表面相当(324 nm), 均匀性(最小厚度值与最大厚度值之比)为 89.17%, 胶层平均厚度为 626 nm。结果表明: 四转速涂胶法获得的胶层满足紫外压印长波红外亚波长结构的要求, 压印的图形均匀、完整、保真性好。

关键词: 紫外压印; 亚波长结构; 涂胶; 表面粗糙度; 气泡; 针孔

中图分类号: TN305.7 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20142208.2180

Spin coating of UV-curable resist for imprinting long-wave infrared subwavelength structures

WANG Zhi-jun, LI Yang-ping*, ZHOU Xiao-yi, LI Jun, LIU Zheng-tang

(State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Material Science and Engineering,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

* Corresponding author, E-mail: liyp@nwpu.edu.cn

Abstract: The ultraviolet-curing imprinting resist on Si substrates was explored by spin coating method, and the long wave subwavelength structures were imprinted. The surface topography of the coated resist layers was observed by a Laser Scanning Co-focal Microscope (LSCM), and their surface roughnesses(Ra) were tested. The thicknesses of the resist layers were tested by an ellipsometer, then the surface morphology and the structure heights of the imprinted patterns were tested by a Scanning Electron Microscope (SEM) and a Scanning Probe Microscopy (SPM), respectively. Results show when spin velocities are as low as 300 r/min, the resist layers have negligible defects, such as gas bubbles, pinholes and very low Ra, meanwhile, it shows a bad uniformity. The uniformity can be improved by increasing spin velocity, however, the bubbles and pinholes in the resist layers are also increased and cannot be decreased by extending the spin time at elevated velocities. A four-spin-veloci-

收稿日期: 2013-11-01; 修订日期: 2013-12-30.

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(No. 2013JM8033); 凝固技术国家重点实验室自主研究课题资助项目(No. 110-QP-2014)

ty coating method was proposed to eliminate the bubbles and pinholes and obtain the resist layers with high uniformity. The obtained resist layers show the roughness to be 317 nm, lower than that of the Si substrate (324 nm) and its uniformity is 89.17%, mean thickness is 626 nm. These results well satisfy the requirement of UV imprinting of long-wave infrared antireflective subwavelength structures and imprinted patterns have the advantages of good uniformity, integrity, and higher fidelity.

Key words: UV-imprinting lithography; subwavelength structure; spin coating; surface roughness; bubble; pinhole

1 引言

长波红外(8~12 μm 波段)窗口材料的表面减反射是长波红外探测的关键技术^[1]。传统减反射的方法是在衬底表面沉积单层或多层减反射膜,然而这会引入附着力和热稳定性等问题^[2]。亚波长结构是一种前景广阔的新型减反射技术,它是在衬底表面直接刻蚀一个周期不大于工作波长的表面结构,这种方法解决了热失配、界面附着和渗透扩散等问题^[3]。

紫外压印作为新兴微纳加工技术,具有低成本和高效等优点^[4-5],可以很好地用于制备长波红外窗口材料的表面亚波长结构。光刻胶的涂布是微纳加工的关键工艺,胶层质量直接影响加工图形的保真度,因此得到了广泛的研究。目前的研究主要集中于高黏度胶层的涂布。赵晶丽^[6-8]等研究了离心式涂布厚胶及薄胶方法,并且对凹面基底上离心涂胶的流动机理及涂胶工艺进行了研究。李庆亮^[9]等研究了影响ITO基板涂胶厚度和均匀性的因素。洪诗捷^[10]优化了RC-550涂胶机的涂胶工艺。White^[11]采用速率先高后低两步匀胶的方法在非均匀表面涂布了胶层。Hwang^[12]分析了粗糙表面旋转涂布胶层流动的解析解和数值解。Peurrung^[13]研究了衬底表面形貌对薄膜平面化的影响。目前,对于低黏度紫外固化胶的旋涂研究还比较少。本课题组陈海波等人研究了长波红外亚波长结构压印模板的制备并进行了初步压印工艺试验^[14];研究发现紫外固化胶的涂布工艺及胶层质量直接影响到压印图形

的均匀性和保真性,尤其是胶层中的气泡及涂胶衬底的粗糙度会使压印图形在较大面积衬底范围内不均匀、形状失真。Hiroshi Hiroshima等发现旋转涂胶时五氟丙烷可以降低紫外固化胶黏度,并可以消除压印时形成的气泡缺陷^[15-16]。Heon Lee研究了旋转涂胶转速对紫外固化胶厚度的影响^[17]。上述对于低黏度胶液的旋转涂布的研究都是基于非粗糙表面(表面粗糙度小于100 nm)进行的,而对于粗糙表面的旋转涂胶涉及较少。

本文采用旋转涂胶工艺在Si片粗糙表面上进行了紫外固化胶的涂布及初步压印试验,研究了匀胶转速和匀胶时间对胶层中气泡及胶层表面粗糙度(Ra)的影响,采用多转速匀胶(Multiple Spinning Velocities, MSV)方法涂布获得了质量良好的压印胶层并压印出了高保真度的长波红外亚波长结构图形。

2 实验过程

采用旋转涂胶法在单面抛光的Si片上涂布紫外光固化压印胶。涂胶前, Si片先后用丙酮、乙醇和去离子水超声波各清洗15 min。吹干后,在SC-100型匀胶机上涂布PC1000紫外固化胶。匀胶转速和匀胶时间分别为300~4 000 r/min和1~5 min。

按照长波红外窗口材料ZnS的表面抗反射要求设计了亚波长结构图形^[1],用接触式光刻和反应离子刻蚀制备石英紫外压印模板,用全氟辛基三氯硅烷($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$)对模板表面进行了抗粘连处理^[14, 18]。最后,用制备好的石

石英模板对涂布在 Si 片上的压印胶进行压印,并在 URE2000 型紫外光刻机下曝光固化,然后进行脱模和去残胶,具体工艺流程如图 1 所示。

实验采用 Lasertec C130 激光共聚焦显微镜 (LSCM) 测试胶层的 Ra 并对表面气泡进行观察;

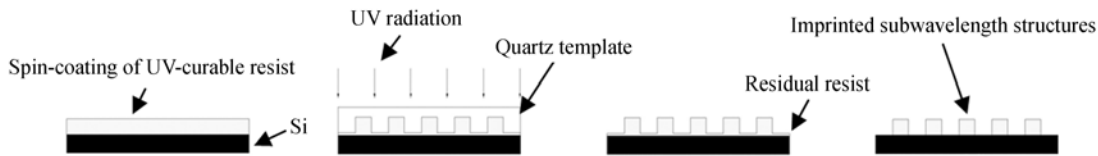


图 1 紫外压印工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram of UV imprinting

3 实验结果及分析

紫外固化胶的黏度一般比较低,在旋转匀胶过程中胶层中容易产生气泡和针孔等缺陷^[19],使得胶层 Ra 增大。匀胶时间和涂胶转速是影响胶层涂布的主要工艺参数,因此本文研究了它们对胶层 Ra 及胶层中气泡产生的影响。

3.1 匀胶转速对胶膜的影响

图 2 为压印胶层 Ra 与匀胶转速的关系曲线,各匀胶工艺都在单一转速下涂布 2 min。由图 2 可知,当转速由 300 r/min 增加到 800 r/min 时,Ra 急剧增加;当转速大于 800 r/min 小于 3 000 r/min 时,Ra 随着转速的增加继续增大,但加速率变缓;

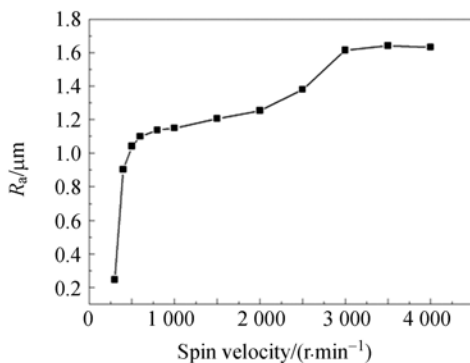


图 2 压印胶膜层的表面粗糙度与匀胶转速的关系

Fig. 2 Relationship of adhesive layer surface roughness and spin velocity

用 UVISEL ER 相调制椭圆偏振光谱仪测试胶层厚度;用 Zeiss Supra 55 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察石英模板和压印图形;并用 SPM 9600 扫描探针显微镜测量压印图形的深度。

当转速超过 3 000 r/min 时,Ra 基本趋于稳定,不受转速增加的影响。图 3 为不同转速下匀胶所获得的压印胶膜层的 LSCM 照片。由图 3 可知,在 300 r/min 时,表面没有气泡出现;在 1 000 r/min 和 2 000 r/min 时,出现了明显的气泡,气泡之间相对分离;在 4 000 r/min 时,胶层中的气泡进一步增多,气泡之间互相连接成大片区域。比较图 3 各图可以得出,随着气泡和针孔等缺陷的增加,胶膜 Ra 增加。

在旋转涂胶过程中,匀胶转盘会带动周围空气流动,从而在胶膜上方形成涡流,对胶层产生空气压力。当空气压力与胶层黏滞力的差值 V_{amv} 为正值时,胶层中形成气泡,且 V_{amv} 越大,产生的气泡越多,从而使 Ra 越大;当旋涂离心力与胶膜表面张力的差值 V_{cms} 为正值时,气泡和膜层会破裂,形成针孔^[6]。膜层较厚时, V_{amv} 起主导作用;而膜层较薄时,膜层表面张力很小, V_{cms} 起主导作用。当匀胶时间为 2 min 时,胶层一般较厚,匀胶过程中 V_{amv} 起主导作用。转速小于 800 r/min 时,胶液基本不挥发^[20],转速增大导致 V_{amv} 变大,从而产生大量气泡,Ra 增大;转速大于 800 r/min 小于 3 000 r/min 时,胶液开始挥发,黏滞力的增加减慢了 V_{amv} 的增速,气泡量增多,Ra 增大但增速变缓;转速大于 3 000 r/min 时, V_{amv} 达到最大定值,Ra 最大且不随转速增加而变化。

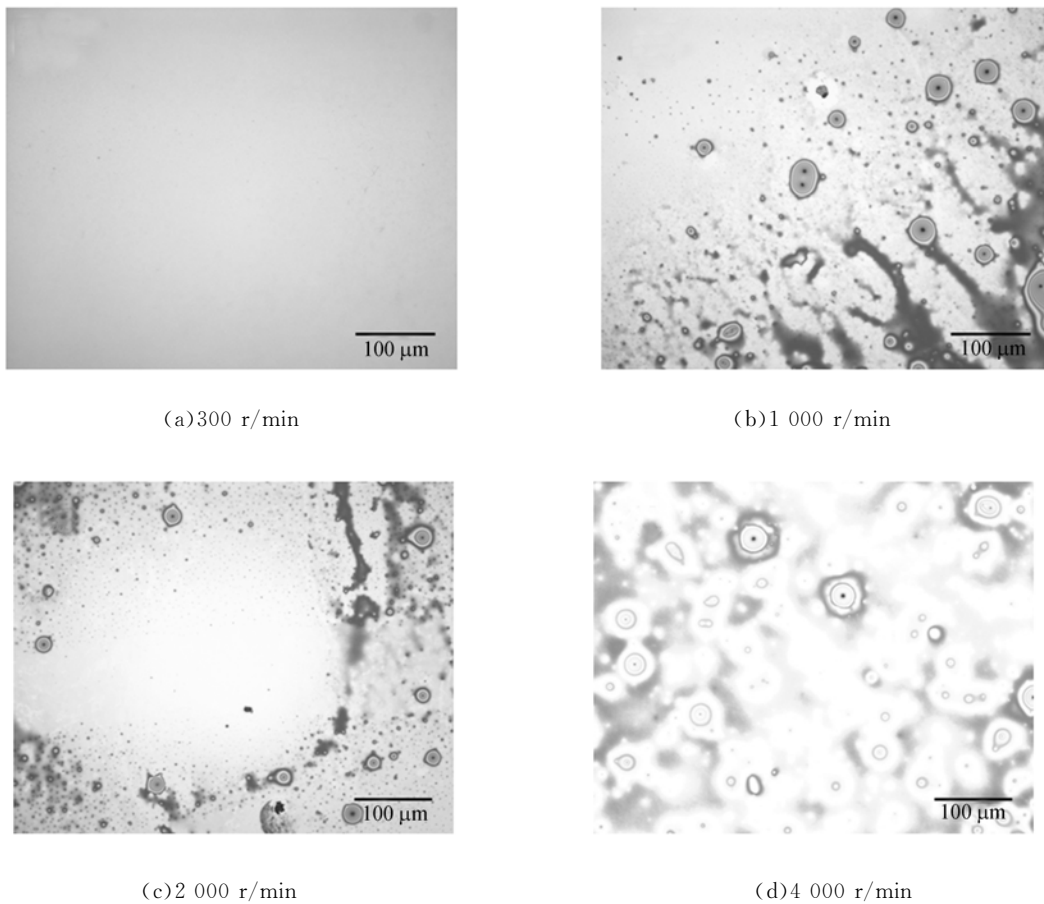


图 3 4 种不同转速下,均匀涂胶 2 min 的胶层表面的 LSCM 照片

Fig. 3 LSCM pictures of adhesive layer surfaces with uniform coating of 2 min under 4 kinds of different speeds

3.2 匀胶时间对胶膜的影响

图 4 为不同匀胶转速下匀胶时间与胶膜 R_a 之间的关系曲线,由图 4 可以看出,在 300 r/min 转速下,随着时间的增加, R_a 基本保持不变;而当转速分别为 1 000、2 000 和 4 000 r/min 时,随匀胶时间的延长, R_a 先快速减小然后增大。图 5 为 2 000 r/min 下分别匀胶 1、2、3、4 和 5 min 后所获得的胶层表面的 LSCM 图片。由图 5 可以看出,随着匀胶时间的增加,胶层中气泡密度先减少后增大,在 5 min 时气泡互联成大片区域。

以恒定转速匀胶,空气压力和离心力保持不变;而随着匀胶时间的增加,胶层变薄, V_{cms} 逐渐取代 V_{amv} 的主导地位。匀胶速度为 300 r/min 时,转速小,并不会使胶层太薄,此时 V_{amv} 起主导作用,且为负值,胶层中不产生气泡, R_a 基本保持不变;转速分别为 1 000、2 000 和 4 000 r/min 时,1 min 内,胶液溶剂挥发量少,黏滞力增幅小, V_{amv} 为正值,气泡大量产生, R_a 增大;1~2 min 时,胶

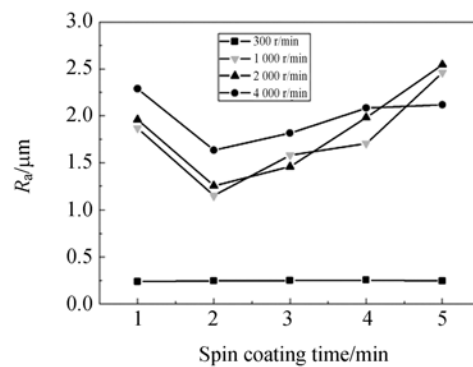


图 4 匀胶时间与胶层表面粗糙度之间的关系
Fig. 4 Relationship of adhesive layer's surface roughness and spin coating time

液溶剂大量挥发,黏滞力增幅大, V_{amv} 为负值,产生的气泡体积减小,甚至气泡直接消失, R_a 降低;2~5 min 时,胶层随着匀胶时间的增加变薄, V_{cms} 起主导作用,胶层越薄表面张力越小, V_{cms} 为正值且越大,针孔大量产生, R_a 变大。

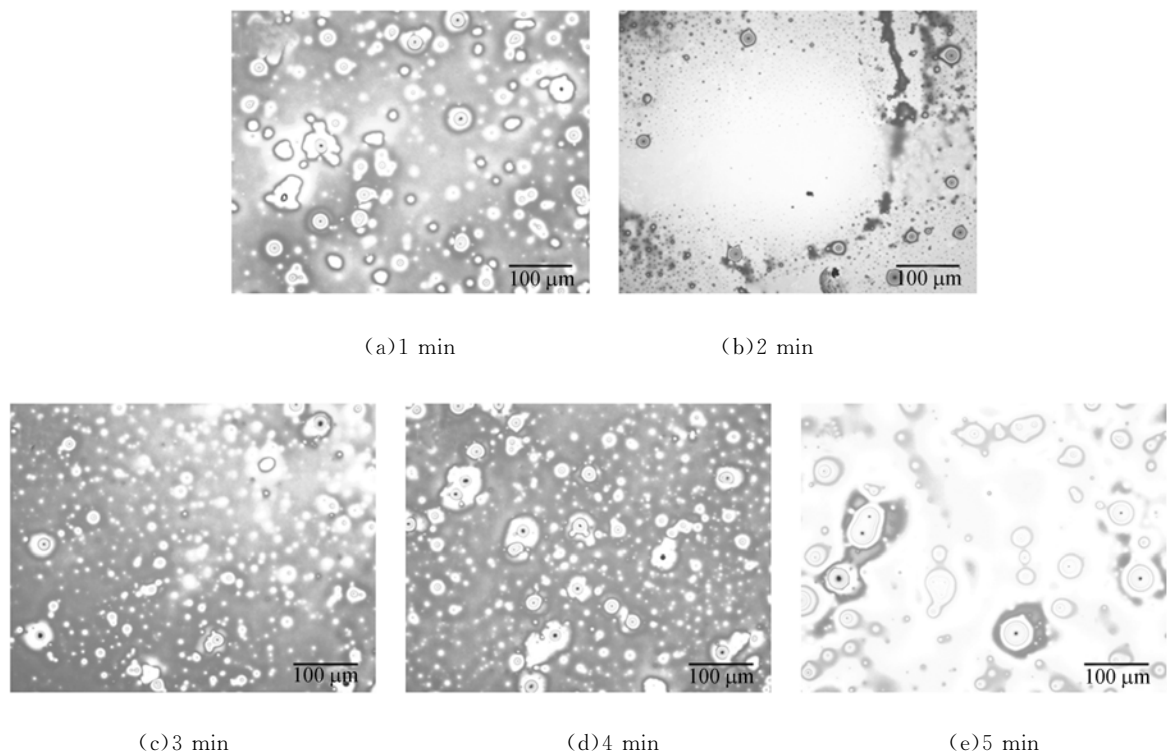


图 5 2 000 r/min 时几种不同匀胶时长下所获得的胶层表面的 LSCM 照片

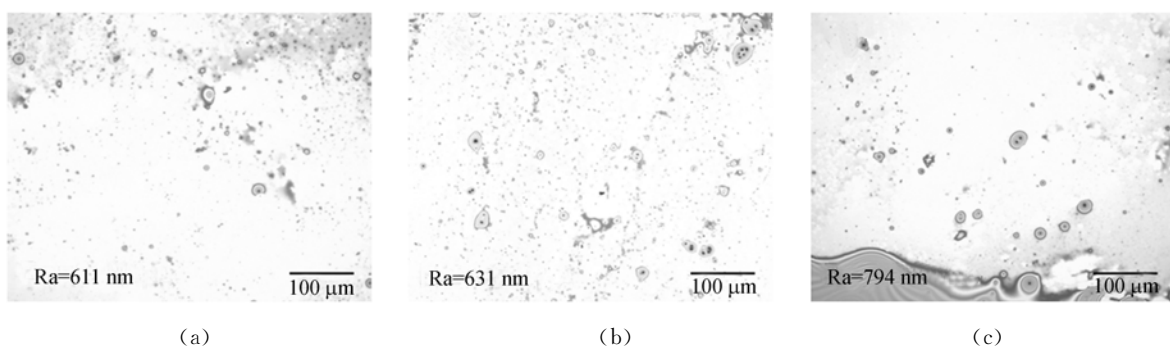
Fig. 5 LSCM pictures of adhesive layer's surfaces in different spin coating time with speed of 2 000 r/min

3.3 多转速匀胶及压印结果

从 3.1 和 3.2 小节可知,当匀胶转速较小(如 300 r/min)时,胶层中不会产生气泡及针孔等缺陷,胶层的 Ra 很小,但胶层均匀性通常较差;虽然提高转速可以改善胶层均匀性,但当增大转速时胶层中很快会产生大量气泡和针孔等缺陷,且它们不会随匀胶时间的延长而消除。为了进一步提高胶层均匀性、减小缺陷及 Ra,本文采用 MSV 进行压印胶的涂布。图 6 为 MSV 工艺涂布胶层的 LSCM 照片及相应的 Ra。与图 4 比较可以看出,两转速匀胶涂布胶层图 6(a)、(b)、(c)、(d)中的气泡和针孔比单转速匀胶大量减少,Ra 降低;采用三转速匀胶时,胶层图 6(e)中气泡基本消除,但是

仍然存在部分针孔;而采用四转速匀胶时,胶层图 6(f)表面气泡和针孔等缺陷基本完全消除,表面的 Ra 为 317 nm,与 Si 片表面 Ra(324 nm)相当。

300 r/min 下匀胶 2 min 和四转速匀胶,即采用图 6(f)的工艺(MSV-f)时,胶层都无气泡、Ra 都与 Si 片相当。为了研究两者的区别,进一步测试了两种工艺下涂布胶层的平均厚度 H 和均匀性 U ,并对两种胶层进行了压印实验。其中: $U = H_{\min} / H_{\max} \times 100\%$, H_{\min} 为胶层最小厚度, H_{\max} 为胶层最大厚度。300 r/min 下 $H = 901$ nm、 $U = 57.54\%$,MSV-f 下 $H = 626$ nm、 $U = 89.17\%$ 。由于石英模板的结构深度为 290 nm,所以两种工艺下的胶层厚度都能满足压印要求,而 MSV-f 下



(a)

(b)

(c)

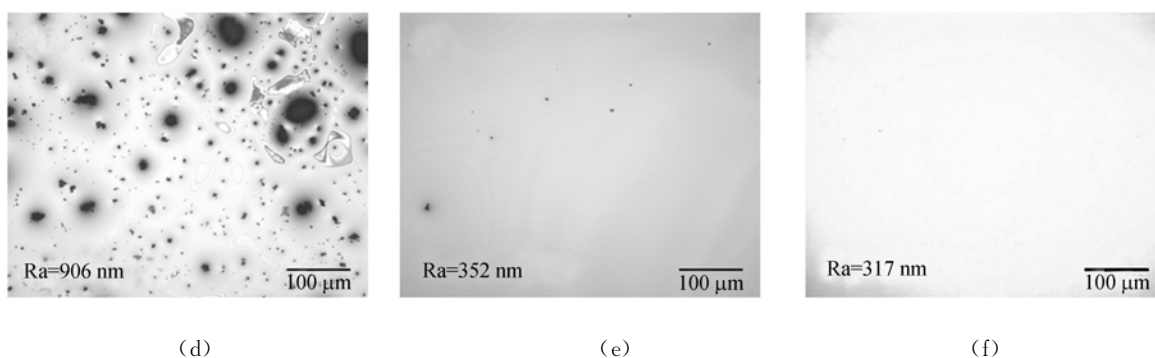
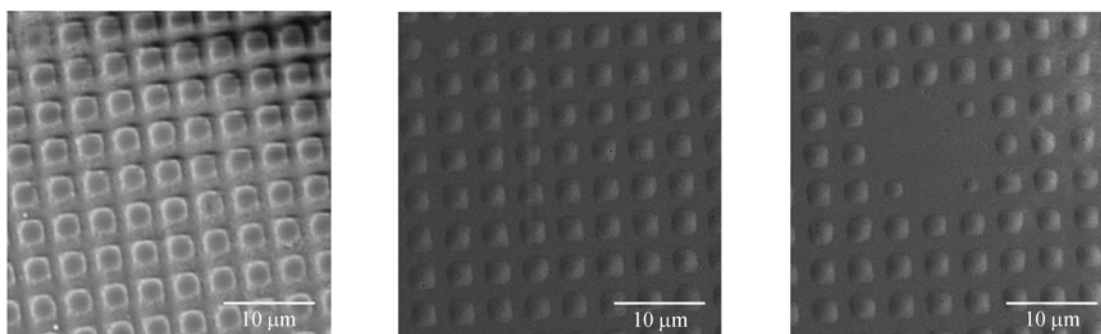


图 6 MSV 工艺涂布胶层的 LSCM 照片,其中(a)为在 300 r/min 下先匀胶 1 min,接着在 1 000 r/min 匀胶 1 min;(b)为在 300 r/min 下先匀胶 1 min,接着在 2 000 r/min 下匀胶 1 min,(c)为在 300 r/min 下先匀胶 1 min,接着在 3 000 r/min 下匀胶 1 min,(d)为在 300 r/min 下先匀胶 1 min,接着在 4 000 r/min 匀胶 1 min,(e)为在 300 r/min 下先匀胶 1 min,接着在 1 000 r/min 和 2 000 r/min 下各匀胶 1 min,(f)为在 300 r/min 下先匀胶 1 min,接着在 1 000 r/min、2 000 r/min 和 4 000 r/min 下各匀胶 1 min

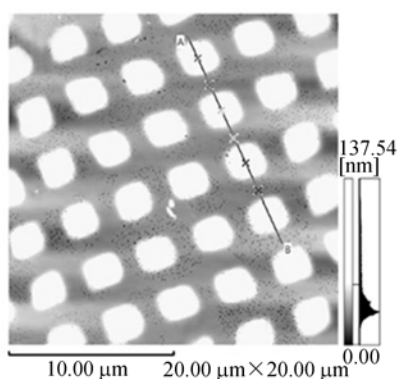
Fig. 6 LSCM surface images for adhesive layers by MSV processing at multiple velocities of (a) 300 r/min and 1 000 r/min consecutively for 1 min respectively, (b) 300 r/min and 2 000 r/min consecutively for 1 min respectively, (c) 300 r/min and 3 000 r/min consecutively for 1 min respectively, (d) 300 r/min and 4 000 r/min consecutively for 1 min respectively, (e) 300 r/min, 1 000 r/min and 2 000 r/min consecutively for 1 min respectively, (f)300 r/min, 1 000 r/min, 2 000 r/min and 4 000 r/min consecutively for 1 min respectively



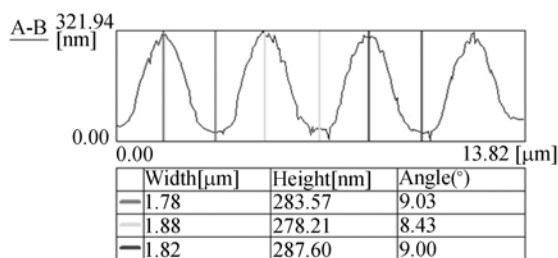
(a)石英模板的 SEM 照片
(a)SEM image for quartz template

(b)MSV-f
(b)MSV-f

(c)300 r/min
(c)300 r/min



(d)MSV-f 工艺下胶层压印图形的 SPM 照片
(d)SPM image for pattern imprinted in MSV-f layer



(e)MSV-f 胶层压印图形的结构高度
(e)Structure height for imprinted pattern in MSV-f layer

图 7 石英模板和胶层压印照片

Fig. 7 Pictures of quartz template and imprinted patterns in resist layers

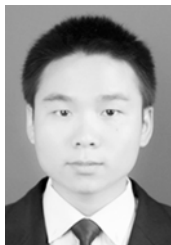
胶层的均匀性更好。图 7 为石英模板和胶层压印照片。(a)为石英模板的 SEM 照片,模板的结构参数如下:周期为 $3.6 \mu\text{m}$ 、占空比为 0.72;(b)、(c)分别为 MSV-f 和 300 r/min 下涂布胶层中压印图形的 SEM 图片。可见,MSV-f 工艺涂布胶层的压印图形完整性更高,没有发现图形缺失现象,而 300 r/min 下涂布胶层的压印图形局部缺失。这是因为压印过程中胶液会重新扩散分布^[21],对于均匀性差的胶层(如 57.54%),胶液的扩散并不会使不均匀性完全消除,所以厚度较小的区域胶层未能填充模板结构,导致图形缺失;而对于均匀性较高(如 $U=89.17\%$)的胶层,胶液的扩散可以消除不均匀性,胶液完全填充模板结构,从而获得完整图形,这也是没有进一步对四转速匀胶进行优化实验的原因。(e)、(f)分别为 MSV-f 下胶层压印的扫描探针显微镜照片及其对应的结构高度,胶层压印图形特征高度为 280 nm 左右,与石英模板的图形深度相当,压印图形的保真度高。

参考文献:

- [1] 徐启远,刘正堂,李阳平,等. ZnS 衬底表面亚波长增透结构的设计及制备[J]. 物理学报, 2011, 60(1): 014103-1-014103-4.
XU Q Y, LIU ZH T, LI Y P, *et al.*. Design and preparation of sub-wavelength antireflective structures on ZnS[J]. *Acta Phys. Sin.*, 2011, 60(1): 014103-1-014103-4. (in Chinese)
- [2] 鱼卫星,卢振武,王鹏,等. 亚波长周期结构与多层增透膜反射特性的比较[J]. 光学精密工程, 2001, 9(1): 10-13.
YU W X, LU ZH W, WANG P, *et al.*. Comparison of periodic subwavelength structure and multilayer antireflection coatings[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2001, 9(1): 10-13. (in Chinese)
- [3] LALANNE P, MORRIS G M. Antireflection behavior of silicon subwavelength periodic structures for visible light [J]. *Nanotechnology*, 1997, 8: 53-56.
- [4] GUO L J. Recent progress in nanoimprint technology and its applications [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2004, 37(11): R123-R141.
- [5] GUO L J. Nanoimprint lithography: methods and material requirements [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(4): 495-513.
- [6] 赵晶丽,王惠卿,冯晓国,等. 凹球面涂布光刻胶均匀性研究[J]. 应用光学, 2009, 30(1): 101-104.
ZHAO J L, WANG H Q, FENG X G, *et al.*. Uniformity of photoresist coated on concave sphere [J]. *Journal of Applied Optics*, 2009, 30(1): 101-104. (in Chinese)
- [7] 付永启,赵晶丽. 离心式涂胶膜厚均匀性的影响因素分析[J]. 光学精密工程, 1996, 4(2): 94-97.
FU Y Q, ZHAO J L. Analysis of effect on uniformity of photoresist layer in spin coating [J]. *Opt. Precision Eng.*, 1996, 4(2): 94-97. (in Chinese)
- [8] 刘小涵,冯晓国,赵晶丽,等. 球面旋涂光刻胶工艺[J]. 光学精密工程, 2011, 19(8): 1810-1815.
LIU X H, FENG X G, ZHAO J L. Process of spherical photoresist spin coating [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(8): 1810-1815. (in Chinese)
- [9] 李庆亮,王伟民,赵晓东,等. 基于 ITO 玻璃基板的涂胶工艺研究[J]. 电子工艺技术, 2010, 31(4): 237-240.
LI Q L, WANG W M, ZHAO X D, *et al.*. Gelatinizing research based on the ITO glass [J]. *Electronics Process Technology*, 2010, 31(4): 237-240. (in Chinese)
- [10] 洪诗捷,沈奕. 涂胶膜厚优化试验与控制方法

- [J]. 现代显示,2005, 57:44-46.
- HONG SH J, SHEN Y. Study of photo-resist coating technology to achieve optimized film thickness[J]. *Advanced Display*,2005,57:44-46. (in Chinese)
- [11] WHITE. SPIN-COATING PROCEDURE, US:47419 26[P]. 1998.
- [12] HWANG J H, MA F. On the flow of a thin liquid film over a rough rotating disk [J]. *Journal of Applied Physics*,1988, 66(1): 388-394.
- [13] PEURRUNG L M, GRAVES D B. Film thickness profiles over topography in spin coating[J]. *The Electrochemical Society*, 1991, 138 (7): 2115-2124.
- [14] 陈海波, 李阳平, 王宁, 等. 二维亚波长结构石英紫外压印模板的制备[J]. *真空科学与技术学报*, 2013, 33(2): 176-180.
- CHEN H B, LI Y P, WANG N, *et al.*. Fabrication of ultraviolet-nanoimprint mold of 2-dimensional sub-wavelength structured surface on quartz substrate [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2013, 33 (2): 176-180. (in Chinese)
- [15] HIROSHIMA H, ATOBE H, WANG Q. Viscosity of a thin film of UV curable resin in pentafluoropropane [J]. *Journal of Photolymer Science and Technology*, 2010, 23(1): 45-50.
- [16] HIROSHIMA H, KOMURO M. Control of bubble defects in UV nanoimprint[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, 46 (9B): 6391-6394.
- [17] LEE H. Effect of imprinting pressure on residual layer thickness in ultraviolet nanoimprint lithography [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2005, 23(3): 1102-1106.
- [18] 张少峰, 刘正堂, 李阳平, 等. 反应离子刻蚀法制备石英纳米压印模板的工艺研究[J]. *机械科学与技术*, 2012, 31(11): 1786-1789.
- ZHANG SH F, LIU ZH T, LI Y P, *et al.*. Preparation and characterization of nanoimprint template on quartz by reactive ion etching[J]. *Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering*, 2012, 31(11): 1786-1789. (in Chinese)
- [19] 周伟民, 张静, 刘彦伯, 等. 纳米压印技术[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- ZHOU W M, ZHANG J, LIU Y B, *et al.* *Nano-Imprint Technology*[M]. Beijing: Science Press, 2012. (in Chinese)
- [20] 向东, 何磊明, 瞿德刚, 等. 半导体制造中涂胶工艺的研究进展[J]. *中国机械工程*, 2012, 23(3): 355-361.
- XIANG D, HE L M, QU D G, *et al.*. Development of coating of photoresist in semiconductor manufacturing [J]. *China Mechanical Engineering*, 2012, 23(3): 355-361. (in Chinese)
- [21] YONEDA I, NAKAGAWA Y, MIKAMI S, *et al.*. A study of filling process for UV nanoimprint lithography using a fluid simulation [J]. *Alternative Lithographic Technologies*, 2009, 7271:72712A-1-72712A-7.

作者简介:



王志俊(1988—),男,江西吉安人,硕士,2014年于西北工业大学获得硕士学位,主要从事长波红外增透亚波长结构制备的研究。E-mail: wzjun2010@126.com.

导师简介:



李阳平(1975—),男,陕西佳县人,博士,副教授,2005年于西北工业大学获得博士学位,主要从事光电功能材料的研究。E-mail: liyp@nwpu.edu.cn

(本栏目编辑:马健)

(版权所有 未经许可 不得转载)