

新型玻璃刻蚀用光刻胶的研制

巫文强 柯 旭 黄 晔 王跃川*

(高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子工程与工程学院 成都 610065)

摘 要 采用环氧树脂改性超支化聚酯制备了玻璃刻蚀用的光刻胶掩膜, 研究了该感光树脂的感光活性、耐刻蚀性, 以及加入 HCl、HNO₃ 后刻蚀对玻璃刻蚀的影响。结果表明, 所得感光树脂对玻璃有较好的附着力, 厚度为 40 ~ 50 μm 的胶膜在 $\omega(\text{HF})$ 为 40% 的溶液中抗浮胶时间超过 6 min, 光刻胶初始曝光时间 T_0 为 2.7 s, 反差值 γ_{rel} 为 2.8; 混合刻蚀剂对载玻片玻璃的刻蚀速度 $\geq 35 \mu\text{m}/\text{min}$; 以该光刻胶为单层掩膜, 可得到线宽 50 μm 的清晰刻蚀图样, 玻璃的刻蚀深度超过 38 μm 。

关键词 玻璃刻蚀, 光刻胶, 掩膜, 超支化聚酯

中图分类号: O644.1; TN305.7

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)02-0134-05

玻璃刻蚀技术是微机电系统 (MEMS) 的关键环节, 其方法有很多种, 如激光雕刻、超声波打孔适于深孔加工^[1]; 等离子和反应性离子溅射^[2,3] 可制备深宽比达到 10 的平面刻蚀, 但刻蚀速度慢 (约 10 nm/min^[4]); 喷沙处理速度快, 但表面过于粗糙^[4,5]; 用浓 HF 酸的湿法化学刻蚀是最广泛应用的刻蚀方法, 但需要在玻璃表面附一层耐 HF 的掩膜, 例如, 以低压化学气相层积 (LPCVD) 的多晶硅薄膜, 但是其在 575 ~ 650 $^{\circ}\text{C}$ 淀积, 玻璃中的 Na⁺ 逸出对设备造成污染; 多层 Cr/Au 膜作为掩膜, 以及通过硅片和玻璃键合技术等可以对玻璃进行数百微米的深度刻蚀^[6,7], 但其工艺过于复杂, 制作细线条比较困难^[8]。直接使用光刻胶作为玻璃表面的掩膜是最经济、最方便的方法, 但无论正型或负型光刻胶, 在 HF 湿法刻蚀时仅 1 ~ 3 min 就从玻璃基材上漂浮、脱落, 其原因是光刻胶掩膜与玻璃的附着力不够, 以及刻蚀剂从掩膜/玻璃的界面侵蚀, 形成侧向的刻蚀使掩膜悬空^[9]。Gross 等^[10] 采用特殊工艺制作的光刻胶掩膜使 HF 刻蚀玻璃的深度达到 33 μm , 但是工艺过于复杂。本文在前期工作基础上^[11], 用环氧树脂改性超支化聚酯, 改进了刻蚀剂, 使光刻胶对玻璃的附着力以及耐刻蚀性都明显提高, 使用单一光刻胶掩膜就使刻蚀玻璃的深度达到 38 μm 。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

偏苯三酸酐 (TMA)、环氧树脂 E-52、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA)、甲基丙烯酸- β -羟乙酯 (HEMA)、安息香双甲醚 (Irgacure 651)、 α, α -二甲基- α -羟基苯乙酮 (Darocure 1173), 均为工业纯试剂, 直接使用; 环氧氯丙烷 (ECH)、四丁基溴化铵、对苯二酚、乙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、HF、HNO₃、HCl 均为分析纯试剂, 直接使用。

HP1100 型高压液相/GPC 色谱仪 (日本), 以四氢呋喃为流动相, 聚苯乙烯标样为标准, 柱温 25 $^{\circ}\text{C}$, 流速 1.0 mL/min; DIAPLAN 型光学显微镜 (德国); JSM-5900LV 型扫描电子显微镜 (日本), 加速电压为 20 kV; ESCALAB200 I-XL 型 X 射线光电子能谱仪 (英国); KW-4 型甩胶机 (中国科学院微电子中心)。

1.2 超支化聚酯感光树脂的合成及环氧改性

以偏苯三酸酐、*N,N*-二甲基甲酰胺、环氧氯丙烷、甲基丙烯酸缩水甘油酯为原料, 四丁基溴化铵为催化剂, 对苯二酚为阻聚剂, 按照文献 [11] 方法合成超支化聚酯, 在达到预定酸值 35 (每克中含 NaOH 的毫克数) 左右后加入相当于羧基摩尔分数为 70% 的 E-52 环氧树脂, 于 85 $^{\circ}\text{C}$ 恒温反应至酸值恒定不

2006-03-26 收稿, 2006-06-15 修回

国家教育部骨干教师计划资助项目 (20006511)

通讯联系人: 王跃川, 男, 教授, 博士生导师; E-mail: wangyc@scu.edu.cn; 研究方向: 光电功能高分子材料

变。所得树脂经 3G 玻沙漏斗过滤后用于光刻胶的配制。

1.3 光刻胶的配制

将质量分数为 87% 的感光树脂、5% 的活性稀释剂甲基丙烯酸- β -羟乙酯 (HEMA)、3% 的偶联剂 KH-570、2% 的光引发剂 α, α -二甲基- α -羟基苯乙酮 (Darocure 1173) 及 3% 的光引发剂安息香双甲醚 (Irgacure 651), 在室温下混合搅拌成光刻胶直接使用。

1.4 凝胶法测定光刻胶的感光特性

称取一定量的光刻胶均匀涂布在载玻片上, 用甩胶机经 500 r/min 甩胶 30s 后, 在 85 $^{\circ}\text{C}$ 烘 30 min, 准确称重后用 1 000 W 高压汞灯, 在灯距 50 cm 下进行曝光, 用丙酮浸泡 20 min, 烘干、准确称重。固化样品的凝胶率为:

$$\text{凝胶转化率 Gel}(\%) = [(m_3 - m_1) / (m_2 - m_1)] \times 100\%$$

式中, m_1 为载玻片重; m_2 为甩胶烘烤后载玻片重; m_3 为丙酮浸泡烘烤后载玻片重。

以凝胶率对曝光时间作图得到感光特性曲线, 按文献[11]方法计算出初始曝光能量 ($E_{0, \text{gel}}$)、饱和曝光能量 ($E_{t, \text{gel}}$) 和反差 γ 。

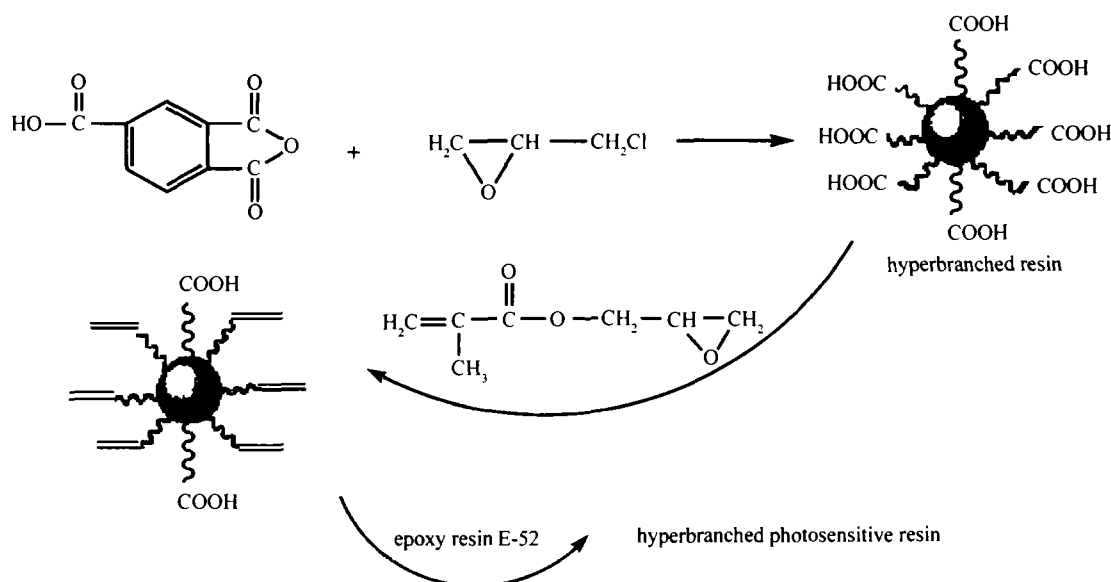
1.5 玻璃刻蚀

将光刻胶涂布在玻璃基片上, 通过甩胶机制成一定厚度的膜, 在 90 $^{\circ}\text{C}$ 烘干, 用高压紫外灯曝光 100 s 后在室温下浸入 HF 蚀刻液中至设计的时间, 以玻璃刻蚀深度表征刻蚀液的刻蚀速度。

2 结果与讨论

2.1 感光树脂

光刻胶树脂的制备路线如下所示:



Scheme 1 Preparation of hyperbranched polyesters modified with epoxy resin

偏苯三酸酐与环氧氯丙烷反应一步合成超支化聚酯, 在超支化聚酯的外围含有大量羧基和羟基, 利用羧基与 GMA 的环氧基反应在大分子末端引入丙烯酰氧基得到可辐射固化的超支化感光聚合物, 用环氧树脂改性超支化聚酯进一步增大树脂的分子量, 提高树脂的力学性能和成膜后的硬度。环氧树脂改性后的超支化聚酯的 GPC 曲线如图 1 所示, 表观重均分子质量为 3 588 g/mol, 分子量分布 $D = 1.59$, 改性前的表观重均分子质量为 1 905 g/mol, 分子量分布 $D = 1.98$ 。数据表明, 环氧树脂改性后超支化聚酯的重均分子质量增大了接近 1 倍。

2.2 感光特性

负型光刻胶成像原理是曝光部分发生交联反应产生凝胶, 因此, 以凝胶率对曝光时间作图的凝胶曲

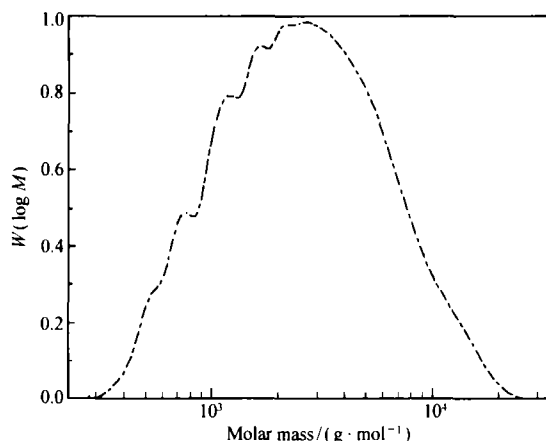


图 1 环氧改性高支化聚酯的 GPC 图

Fig. 1 GPC curve of epoxy modified hyperbranched polyesters

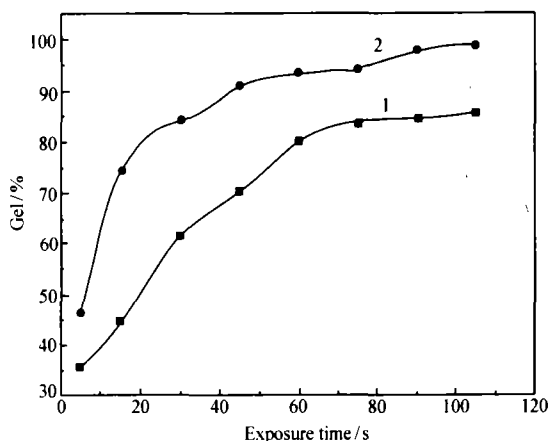


图 2 光刻胶的凝胶率-曝光时间曲线

Fig. 2 Plots of gel yield of the photoresists vs exposure time
1. Unmodified polyesters; 2. Modified polyesters

线反映了光刻胶的感光速度和成像特性,曲线斜率称为反差,表征光刻胶的感光敏锐性。以感光树脂配制的光刻胶经紫外光照射后的凝胶转化率曲线见图 2。图中可见,从 0 s 开始,每隔 15 s 测定 1 次凝胶转化率,直到凝胶率的变化在 5% 之内为止。

可以看出,环氧树脂改性后,光刻胶的初始曝光时间 T_0 从 9.7 s 减小到 2.7 s,反差值 γ_{gel} 从 1.5 增大至 2.8,最大凝胶转化率也有较大的增加。反差的增加及初始曝光时间的缩短说明环氧树脂的改性提高了光刻胶的光敏性,而最大凝胶率的增加表明改性后的树脂在光固化过程中光交联更加充分,固化后的胶膜具有更好的力学性能。树脂感光特性的变化可能与树脂的分子量增加有关。

2.3 刻蚀剂

XPS 分析表明(表 1),所用载玻片玻璃的主要成分是二氧化硅和硅酸钠,以及少量的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子。

玻璃与 HF 酸作用后生成的氢氟酸盐类中,钠和钾等碱金属盐类易溶于水,而氟化钙、氟化钡、氟化铝不溶于水,氟硅酸的钠、钾、钡和铅盐在水中溶解度较小,难溶和不溶盐类将在刻蚀面沉积而阻碍玻璃的刻蚀。用不同浓度的 HF 溶液和加入体积分数为 10% HNO_3 或 10% HCl 组成刻蚀剂液对涂有光刻胶掩膜的玻璃进行了刻蚀实验,从刻蚀溶液和玻璃的刻蚀速度(图 3)变化可以看到,在 HF 含量相同的情况下,加入少量 HNO_3 或 HCl 可以使刻蚀速率提高很多,而 HNO_3 和 HCl 对刻蚀速度的影响差别不大;刻蚀速率随着 HF 质量分数的增加而增加,而且 HF 质量分数越大,刻蚀速率的增加越大。在 HF 质量分数为 40% 时,载玻片玻璃的刻蚀速率超过 35 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

表 1 载玻片玻璃的元素组成及含量

Table 1 Elemental composition of the glass plate

Element	Area(CPS)	Sensitivity factor	Percentage/%
Si	1 500	0.893	16.23
Na	610	0.334	17.65
O	5 800	0.914	61.33
Mg	150	0.426	3.4
Ca	500	3.48	1.39

2.4 耐蚀性

目前,微机电系统制作中广泛使用的 SU-8 光刻胶,但是对高质量分数(40% ~ 49%) HF 溶液的耐蚀性不强,50 ~ 100 μm 厚的胶膜通常不到 3 min 就从玻璃表面脱落^[12]。图 4 所示为不同甩胶速度下制备的光刻胶掩膜在 $\omega(\text{HF}) = 40\%$ 的 HF 溶液中产生浮胶的时间。降低甩胶速度可以增加光刻胶掩膜的厚度,提高对刻蚀液的耐蚀性,延长掩膜的浮胶时间。在 500 r/min 旋涂甩胶速度下胶膜的厚度为

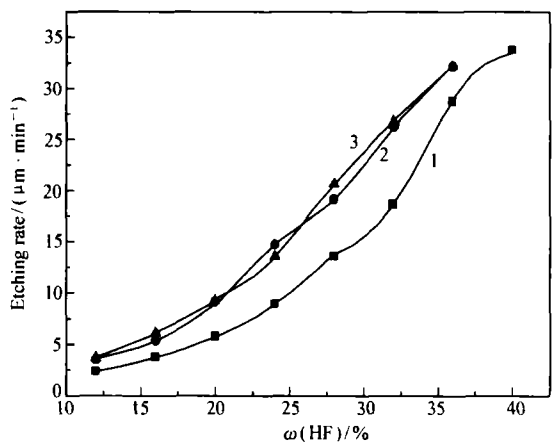


图 3 刻蚀液浓度与玻璃刻蚀速度的关系
Fig. 3 Etching rate of the glass plate vs the concentration of HF in the etching agent
1. HF; 2. HF + HNO₃; 3. HF + HCl

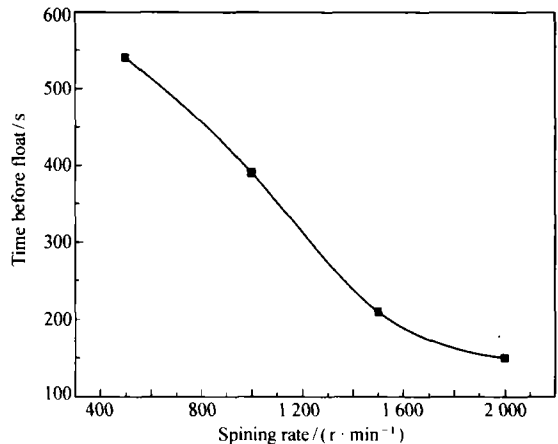


图 4 光刻胶掩膜的浮胶时间与旋涂甩胶速度的关系
Fig. 4 Time of the mask film resisting to float up in 40% (mass fraction) HF etching agent vs spin rate

40 ~ 50 μm, 在 ω(HF) = 40% 的 HF 溶液中抗浮胶的时间超过 6 min。

2.5 玻璃蚀刻

用超支化聚酯感光树脂配制成光刻胶,掩膜接触曝光,采用 $m(\text{HF}):m(\text{HNO}_3):m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{NH}_4\text{F})=1:3:6:0.74$ 的刻蚀液,其中 HF 的质量分数为 10%,刻蚀液的刻蚀速度为 4 μm/min 左右,图 5 为刻蚀玻璃 10 min 所形成图样的光学显微镜图。图 5a 的曝光掩膜是线宽为 500 μm 的胶片,图 5b 用电子束加工的石英掩膜,线宽为 50 μm,图中清晰地显示了刻蚀图形的形貌与周期。图 5c 和 5d 为图 5a 刻蚀样件刻断面的扫描电镜图,图 5c 表明,刻蚀底部平滑,深度为 38.8 μm。图 5d 表明,横向刻蚀了约 100 μm,比纵向多刻蚀了约 60 μm,产生横向刻蚀的原因与光刻胶掩膜与玻璃表面的粘接紧密性有关,而粘接紧密性还与玻璃表面的平整、均匀性直接相关。此外,玻璃表面和内部的化学组成有差别,

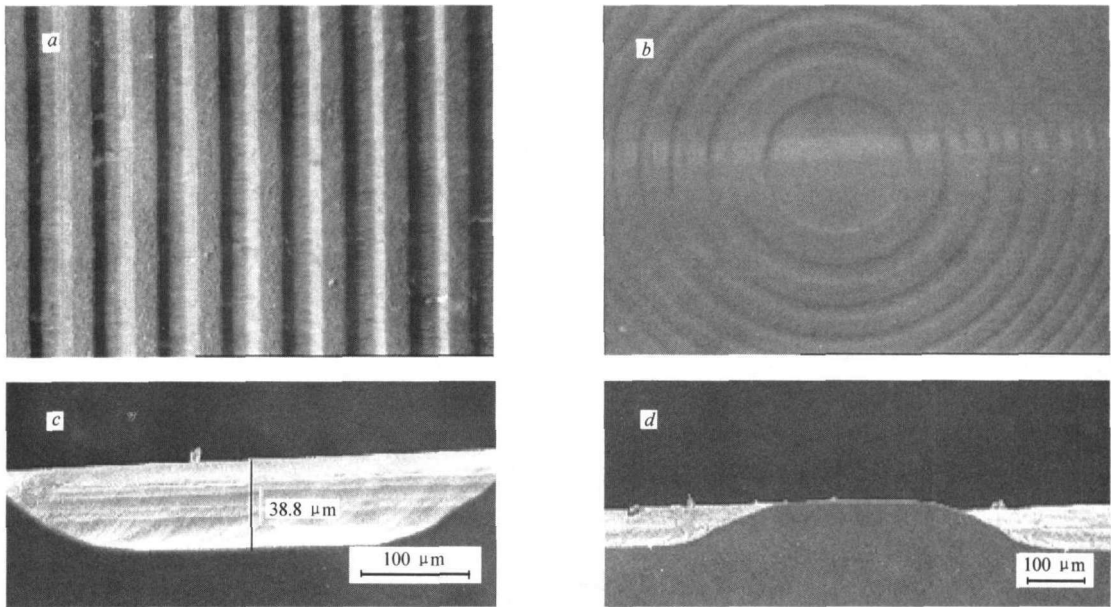


图 5 光刻胶为掩膜刻蚀玻璃基材的图形

Fig. 5 Pictures of etched patterns of glass plate with photoresists as the mask
a. Optical picture, line and space 500 μm; b. Optical picture, space 50 μm, the patterns of photoresist-mask was formed with a quartz mask; c and d. SEM pictures of the fracture of etched glass plate
The etching agent: $m(\text{HF}):m(\text{HNO}_3):m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{NH}_4\text{F})=1:3:6:0.74$

玻璃组成中与 HF 反应的产物溶解性不好的成分越多,刻蚀速度越慢。

参 考 文 献

- 1 Giedrius K, Thomas L, Christian D, Rokas S, Jonatham H, Alexander J W, Jens G. *Proceedings SPIE*[J], 2004, **5 662**:515
- 2 Cui Z. *Proceedings SPIE*[J], 2004, **5 641**:179
- 3 Yu L J, Tay B K, Sheeja D. *Proceedings SPIE*[J], 2003, **5 118**:549
- 4 Volker S, Winfried A, Ulrich K. *Proceedings SPIE*[J], 2003, **4 979**:99
- 5 Ten J H M, Thijs B, Jansen J K M. *J Eng Mathematics*[J], 2002, **43**:385
- 6 Fan Z H, Harrison D J. *Anal Chem*[J], 1994, **66**:177
- 7 Thierry C, Peter E, C  ran S. *J Micromech Microeng*[J], 1998, **8**:84
- 8 Brida S, Metivet S, Petit D, Stojanovic O. *Microsyst Technol*[J], 2005:1
- 9 Bu M Q, Tracy M, Graham J E, James S W, Alan G R E. *Sensors Actuators A*[J], 2004, **115**:476
- 10 Axel G, Matthias G, Henning F. *J Micromech Microeng*[J], 2001, **11**:257
- 11 FENG Zong-Cai(冯宗财), WANG Yue-Chuan(王跃川). *Chinese J Func Mater*(功能材料)[J], 2001, **32**(2):210
- 12 Iliescu C, Miao J N, Tay E H F. *Surf Coating Tech*[J], 2005, **192**:43

A New Photoresist For Glass Etching

WU Wen-Qiang, KE Xu, HUANG Ye, WANG Yue-Chuan*

(State Key Lab for Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Photoresists made of hyperbranched polyesters modified with epoxy resin were prepared and used as glass etching mask. Photo-reactivity of the modified hyperbranched polyesters, resistance of the mask to the etching agents composed of HCl, HNO₃ and HF, and the glass etching were studied. Adhesion of the mask film to glass is improved by the hyperbranched polyesters modified with epoxy resin. Sensitivity ($T_{0, \text{gel}}$) and contrast (γ_{gel}) of the photoresists are 2.7 s and 2.8, respectively. The wet etching agents made of HF, HCl and HNO₃ exhibit high etching rates ($\geq 35 \mu\text{m}/\text{min}$). Photoresists made of the modified photo reactive hyperbranched polyesters were photo patterned and were used as the mask for glass etching. Clear etching patterns on the glass plates with line width of 50 μm were prepared. Etching depth over 38 μm was also realized.

Keywords glass etching, photoresist, mask film, hyperbranched polyester