

交联 SU-8 光刻胶与 Ni 基底结合性的分子动力学模拟^{*}

杜立群^{**} 郭照沛 张晓蕾

(大连理工大学精密与特种加工教育部重点实验室 大连 116023)

摘 要 应用分子动力学模拟软件 Materials Studio 构建 SU-8 光刻胶与 Ni 基底的界面结构,研究后烘温度对界面结合性的影响. 结合工艺中所采用的后烘温度,模拟计算了 338 ~ 368 K 时 Ni 基底上 SU-8 胶的交联反应,在经过反复的能量最小化和分子动力学模拟后,对最终得到的平衡结构进行了界面结合能的计算. 计算结果表明界面结合能随着后烘温度的升高而增大,在 368 K 时结合能达到最大值,说明此时界面结合最好. 对分子体系进行了能量分析,结果表明界面分子间的范德华力作用能是影响界面结合的主要因素. 对体系界面原子间进行了径向分布函数分析,发现范德华力作用范围内(0.31 ~ 0.60 nm)出现两组 Ni—O 的强峰,也证实了上述结论.

关键词 SU-8 胶, Ni 基底, 交联反应, 结合特性, 分子动力学模拟

SU-8 光刻胶是一种基于 EPON SU-8 环氧树脂的近紫外负性光刻胶,人们可以利用传统的紫外光刻设备实现厚胶的曝光,从而来制作高深宽比的胶结构^[1],近年来受到了研究学者们的青睐,被广泛应用于微机电系统及其他厚膜光刻领域. 然而 SU-8 胶与金属基底之间结合力差一直困扰着研究者,它会导致在后续工艺过程中胶体从基底上脱落,甚至胶膜彻底损坏^[2]. 因此有必要对 SU-8 胶与金属基底之间的界面结合性进行深入研究.

分子模拟方法从分子层面上为我们研究界面结构提供了可能. 它已经成功地运用于聚合物与基底的表面结合能与吸附行为^[3,4]、聚合物与晶体结构的相互作用^[5]、聚合物与聚合物及聚合物与金属氧化物的相互作用^[6]等领域.

本文运用分子动力学模拟软件 Materials Studio 针对 SU-8 胶与金属 Ni 基底的结合性进行模拟分析. 模拟计算不同后烘温度(338 ~ 368 K)时 Ni 基底上 SU-8 胶的交联反应,并计算交联的 SU-8 胶与 Ni 基底的结合能,得出最有利于界面结合的后烘温度,为实验参数的选取提供依据.

1 模型构建与模拟方法

1.1 模型构建

利用面切割(cleave surface)工具将一个 Ni 晶胞沿着(1 0 0)面切开并将其扩展为一个 $U \times V$

为(8×8)的超晶胞结构,然后使用 Build Vacuum Slab 工具将得到的结构从 2D 改为 3D,其中真空层厚度设为 0.1762 nm. 对 Ni(1 0 0)晶胞中的所有 Ni 原子赋予 COMPASS^[7]力场,以便满足后续的分子动力学计算. 构建好的 Ni(1 0 0)面的晶胞参数为 $a = 1.993$ nm, $b = 1.993$ nm, $c = 1.057$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

SU-8 胶主要成份是 EPON SU-8 环氧树脂,其分子结构^[8]如图 1 所示. 使用 atom-to-atom 方法构建一个双酚 A 环氧树脂,通过 Build Polymer 构建 SU-8 胶的单体构型. 对其进行能量最优化以便得到构型更加合理的 SU-8 单体结构. 利用 Amorphous Cell 模块对经过能量最优化的 SU-8 胶单体进行无定形单元的封装,装入单元中的 SU-8 单体数目为 4 个,在室温 298 K 下构建单元结构,初始密度设为 1.236 g/cm³. 调整 SU-8 胶无定形单元结构的晶胞参数和 Ni(1 0 0)晶胞的参数 a 、 b 相同,这样做的目的是在随后的层构建中能完全的将二者放在一起,而不致产生太大的误差. 无定形单元构建完成后对其进行能量最小化,以使单元结构达到最优化,接着对其进行分子动力学模拟,以使单元达到平衡.

在构建完包含 Ni(1 0 0)面的晶胞结构和 SU-8 胶无定形单元结构后,利用 Build Layer 工具将 SU-8 胶无定形单元放置在 Ni(1 0 0)面上,其中第一层选择包含 Ni(1 0 0)面的晶胞结构,第二

^{*} 2009-06-08 收稿,2009-08-25 修稿;国家自然科学基金(基金号 50675025)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: duliquan@dlut.edu.cn

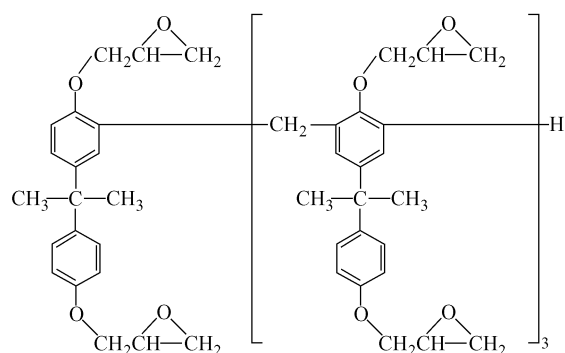


Fig. 1 Monomer structure of SU-8 photoresist

层选择经过最优化后的 SU-8 胶无定形单元结构, 构建好的界面结构如图 2 所示。

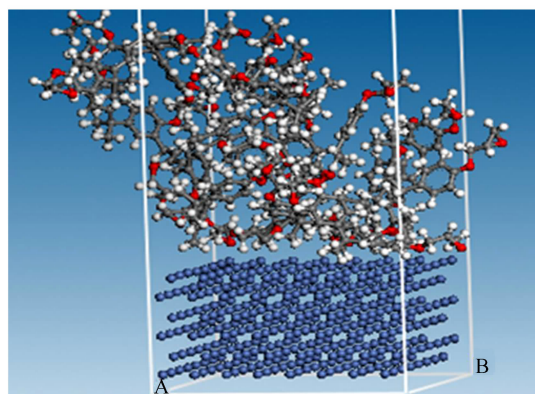


Fig. 2 Interfacial structure between SU-8 photoresist and Ni(100) surface

1.2 模拟方法

构建完聚合物 SU-8 胶与 Ni(100) 面的界面结构后, 对其进行能量最优化和分子动力学模拟来使体系达到完全的平衡, 所有模拟计算均在 Discover 模块中进行, 计算中所采用的分子力场为 COMPASS. 为了提高计算速度, 让表面层的 Ni 原子发生松弛, 而其他层原子全部固定作为一个整体考虑. 其中能量最优化的计算方法选取 Smart Minimizer 法, 收敛水平选用 Fine, 最大的迭代步

数为 10000 步. 分子动力学模拟采用 NVT 系综, 初始温度设为 298 K, 温度的控制方法选用 Andersen 算法, 模拟时间设为 30 ps, 时间步长为 0.001 ps. 在模拟过程中每隔 10 K 做一次升温模拟, 每次升温模拟均在上一次升温模拟的基础上先进行能量最小化再进行分子动力学模拟, 参数设置同上, 达到预定的后烘温度后再做 SU-8 胶的交联模拟. 实际工艺过程后烘温度范围^[9]为 55 ~ 95℃ (328 ~ 368 K), 这里我们分别选取 338, 348, 358 和 368 K 来进行交联反应的模拟.

SU-8 光刻胶交联反应机理^[10]为, 光刻胶中的光引发剂吸收紫外光中的光子产生光化学反应生成光酸, 光酸在后烘过程中提供 H⁺ 促进交联反应以链式增长的形式进行. 吴超富等^[11]在进行环氧树脂的交联反应分子模拟研究中指出, 对经过能量最小化和动力学模拟后的环氧树脂体系进行分析, 找出反应活性部位距离最接近的反应对, 当一对反应活性部位之间的距离是所有可能反应对中最小并且在反应截断距离 (0.4 ~ 1.0 nm) 之内时, 在一对这样的反应活性部位之间便发生交联反应.

本文基于上述方法对 SU-8 胶的交联反应进行简化处理, 直接考虑环氧基对之间的相互作用. 在 SU-8 胶体系中, 考察相邻环氧基对之间一个环氧基中的氧原子和另一个环氧基中的碳原子之间的作用距离 (如图 3 中的 O₁—C₂, C₁—O₂ 所示). 在图 3(1) 中当 C₁—O₂ 的作用距离小于 O₁—C₂ 的作用距离并且是所有反应对中最小时, 该反应对发生开环, 环氧基 1 上 C 和环氧基 2 上的 O 相连, 生成新的 C—O 键, 环氧基 1 上的 O 加 H, 生成图 3(a) 右边的结构. 同理生成图 3(b) 中右边的结构.

利用 Calculate Close Contact 和 Measure/Distance 工具对体系中的反应活性对之间的距

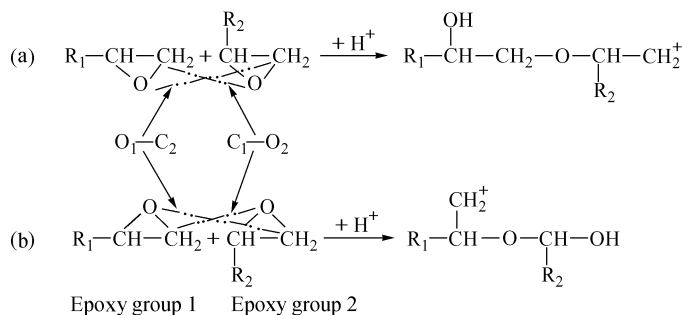


Fig. 3 Simplified representation of the crosslinking reaction

离进行标定,找出距离最短的,按照上述方法进行断键交联.接着对体系进行能量最小化和分子动力学模拟,采用 NPT 系综,温度为预定的后烘温度,温度控制方法为 Andersen,外部压力设为 0.0001 GPa,压力控制方法为 Berendsen,模拟的时间为 30 ps,时间步长为 0.001 ps.模拟完成后再找出体系中第二对距离最近的反应性碳氧原子对进行交联反应,接着再进行能量最小化和分子动力学模拟,采用相同的参数设置重复上述的步骤,直到体系中在反应截断距离之内的活性对全部交联为止,完成交联后,每隔 10 K 对体系进行一次降温模拟,模拟过程采用 NVT 系综,其他参数和升温过程的参数相同.

在降温至室温后对界面结构再进行一次 50 ps 的分子动力学模拟作为最终的研究对象,分子构象的轨迹保存形式选为 full(即保存所有的信息在轨迹文档里),每隔 5000 步保存一次轨迹.平衡后的界面分子结构如图 4 所示.

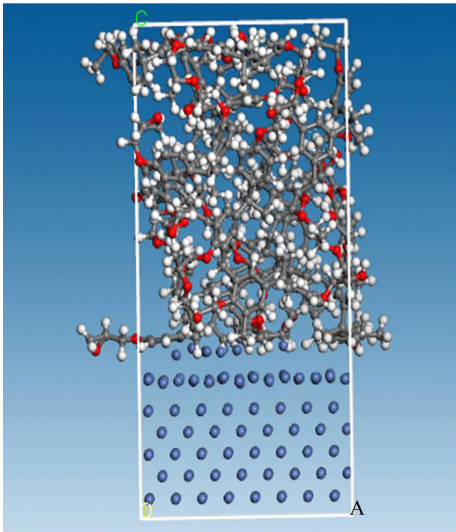


Fig. 4 Interfacial structure after equilibrium

最后将得到的轨迹文档分别存储为包含高聚物 SU-8 胶和金属 Ni 基底的界面体系以及仅包含高聚物 SU-8 胶和金属 Ni 基底的轨迹文档,在去除体系中的所有约束后,再分别计算体系的总能量以及高聚物 SU-8 胶与金属 Ni 基底的单点能,代入计算公式来计算体系的结合能.

2 模拟结果分析讨论

2.1 分子体系的平衡

各种后烘温度下交联 SU-8 胶与 Ni 基底的界面结构体系经过 50 ps 的分子动力学模拟后均已

达到平衡.文献[5,12,13]用能量收敛参数(ΔE)来表征分子动力学模拟的精度.能量收敛参数定义如下式所示:

$$\Delta E = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{E_i - E_0}{E_0} \right| \tag{1}$$

其中 E_0 和 E_i 分别表示体系初始的能量和模拟进行到第 i 步时的能量, N 为总的模拟步数.当 $\Delta E \leq 0.001 \sim 0.003$ 时,模拟结果是可靠的.经计算得出经过多次的能量最小化和分子动力学模拟后,体系的能量收敛参数 $\Delta E = 1.99 \times 10^{-4}$,表明体系已经达到平衡.

图 5 为平衡过程中体系温度随模拟时间变化的曲线,可以看出温度随时间的上下波动大部分在 ± 15 K 以内,表明体系达到了平衡.对图 6 中的能量-模拟时间的数据分析表明,SU-8 胶和 Ni 基底界面体系势能和非键能的标准偏差分别为 81.9 kJ/mol 和 60.7 kJ/mol,也说明体系已达到能量平衡.其余体系均得到类似结果.

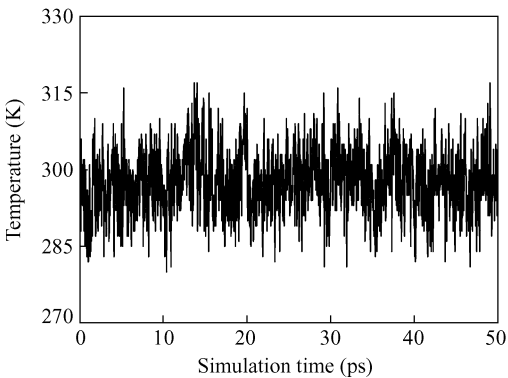


Fig. 5 Variety curve of temperature versus simulation time

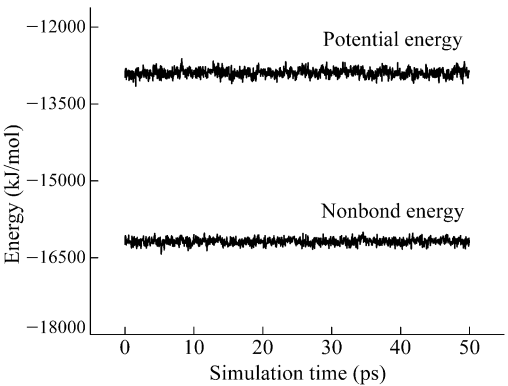


Fig. 6 Variety curve of energy versus simulation time

2.2 SU-8 胶与金属 Ni 基底的结合能

定义界面结合能为界面两种物质之间的相互作用能的负数,即 $E_{\text{binding}} = -E_{\text{interaction}}$.SU-8 胶与

金属 Ni 基底的相互作用能可以用下式来进行计算:

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{Ni(1 0 0) surface}} + E_{\text{SU-8 polymer}})$$

(2)

其中 E_{total} 是 SU-8 胶与金属 Ni(1 0 0) 面组成的界面结构的总能量, $E_{\text{Ni(1 0 0) surface}}$ 和 $E_{\text{SU-8 polymer}}$ 分别是金属 Ni(1 0 0) 面结构和 SU-8 胶体系的单点能. 在计算体系总能量和各个单点能时要去除体系中所有的约束限制, 以便得到正确的相互作用能.

Table 1 Average binding energy at different postbaking temperature

Temperature(K)	E_{total} (kJ/mol)	$E_{\text{SU-8 polymer}}$ (kJ/mol)	$E_{\text{Ni(1 0 0) surface}}$ (kJ/mol)	E_{binding} (kJ/mol)
338	- 7045. 12	4835. 12	-9115. 85	2764. 39
348	- 4530. 25	6397. 05	-8140. 31	2786. 99
358	- 1445. 60	5079. 02	-3715. 15	2809. 47
368	- 1633. 67	5465. 54	-4219. 24	2879. 97

2.3 体系的能量分析

高聚物 SU-8 胶之所以能够与金属基底结合在一起, 原因在于两者分子间存在着相互作用力, 主要为范德华力(排斥力和色散力)和静电力. 表 2 显示了在不同后烘温度下分子体系中的能量组成, 可以看出非键和项中的范德华排斥力和色散力对体系的能量贡献最大, 范德华色散力属于吸引作用, 而范德华排斥力属于排斥作用, 但总的来

界面结合能的大小可以用来衡量界面的结合强度, 界面结合能越大, 破坏界面所需做的功就越多, 那么界面结合就越牢固. 在得到平衡体系后分别计算总能量和各单点能, 并对 10 帧的结合能取平均, 得出各后烘温度下的平均结合能如表 1 所示, 可以看出随着后烘温度升高, 界面结合能也呈增大趋势变化, 后烘温度为 368K 时结合能最大为 2879.97 kJ/mol, 说明此时 SU-8 胶与金属 Ni 基底的界面结合强度最大, 因此此时界面结合最牢固.

说吸引作用大于排斥作用. 键和项中的键角弯曲能和键伸缩能以及交叉项数值也较大, 但是它们主要来自于 SU-8 胶内原子之间的作用, 在计算界面结合能时和 SU-8 胶的单点能中的键合项相抵消, 因此对整个界面的结合没有影响. 对最终的界面结合能分析得出, 影响界面结合的主要因素是界面结构分子之间的范德华力.

Table 2 Energy compositions of the molecular system at different postbaking temperature

Temperature (K)	Internal energy (kJ/mol)					Nonbond energy (kJ/mol)		
	Bond	Angle	Torsion	Out-of-Plane	Cross terms	Vdw repulsive	Vdw dispersive	Electrostatic
338	1593. 4	3810. 1	-85. 3	78. 5	-1009. 2	414655. 8	-426150. 9	62. 6
348	1567. 4	5713. 6	-113. 5	88. 2	-1082. 4	417284. 2	-427881. 5	-113. 5
358	1576. 2	4388. 1	-170. 9	81. 5	-1069. 2	430775. 7	-437054. 8	27. 8
368	1594. 6	4710. 3	-156. 8	86. 6	-1043. 4	429580. 1	-436442. 0	36. 9

2.4 分子体系径向分布函数分析

径向分布函数 又称对相关函数 (pair correlation function, PCF), 通常是指把给定的某个粒子的坐标作为原点, 考察其他粒子在空间中的分布几率, 即在距离 r 远处找到另一粒子的几率. 通过分析径向分布函数可以了解界面相互作用的本质^[14]. 以后烘温度 368 K 时得到的界面结构体系为例进行对相关函数分析. 选取下层的 Ni 原子设为一个 set, 选取界面处 SU-8 分子的部分 C 原子和 O 原子设为 set, 分别分析 Ni—C 和 Ni—O 之间的对相关函数, 得出了如图 7 所示的径向分布函数.

分子间相互作用一般分为氢键作用(0.25 ~

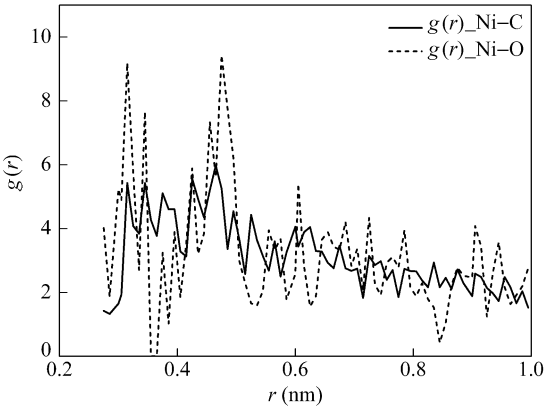


Fig. 7 Radical distribution function of the molecular system

0.31 nm)和范德华力作用(0.31 ~ 0.60 nm). 由图 7 可知在 0.3 ~ 0.6 nm 之间 Ni—O 之间出现了两组强峰,而 Ni—C 之间的峰值不是很明显. 从而说明影响 SU-8 胶和 Ni 界面结合的主要因素来自于体系中 Ni 原子和 O 原子之间的范德华力作用.

3 结论

运用分子动力学模拟软件构建了 SU-8 胶和

Ni 基底(1 0 0)面的界面分子结构,对 SU-8 光刻胶交联反应简化处理的基础上,分别模拟计算了不同后烘温度下交联 SU-8 胶与 Ni 基底之间的界面结合能,结果表明后烘温度为 368K 时得到的界面结构间的结合能最大. 对分子体系能量分析和径向分布函数分析得出影响 SU-8 胶和 Ni 界面结合的主要因素是两者之间的范德华力作用,其中 Ni 原子和 O 原子之间的范德华力作用贡献最大.

REFERENCES

- 1 Zhang Jinya(张金娅),Chen Di(陈迪),Zhu Jun(朱军),Li Jianhua(李建华),Fang Huabin(方华斌),Yang Bin(杨斌). Journal of Functional Materials and Devices(功能材料与器件学报),2005,11(2):251 ~ 254
- 2 Liu Jingquan(刘景全),Zhu Jun(朱军),Cai Bingchu(蔡炳初),Chen Di(陈迪),Ding Guipu(丁桂甫),Zhao Xiaolin(赵小林),Yang Chunsheng(杨春生). Microfabrication Technology(微细加工技术),2002,(2):28 ~ 32
- 3 Yin Jinghua(殷景华),Yang Hongjun(杨红军),Mei Jinshuo(梅金硕),Lei Qingquan(雷清泉). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程),2006,22(5):41 ~ 44
- 4 Li C L,Choi P. J Phys Chem C,2007,111(4):1747 ~ 1753
- 5 Zhang Shuguang(张曙光),Shi Wenyan(石文艳),Lei Wu(雷武),Xia Mingzhu(夏明珠),Wang Fengyun(王风云). Acta Phys Chim Sin(物理化学学报),2005,21(11):1198 ~ 1204
- 6 Prathab B,Subramanian V,Aminabhavi T M. Polymer,2007,48(1):409 ~ 416
- 7 Sun H,Ren P,Fried J R. Comput Theor Polym Sci,1998,8(1/2):229 ~ 246
- 8 Shaw J M,Gelorme J D,LaBianca N C,Conley W E,Holmes S J. IBM Journal Research and Development,1997,41(1/2):81 ~ 94
- 9 Du Liqun(杜立群),Zhu Shenmiao(朱神渺),Yu Lichuan(喻立川). Optics and Precision Engineering(光学精密工程),2008,16(3):500 ~ 505
- 10 Teh W H,Dürig U,Drechsler U,Smith C G,Güntherodt H J. J Appl Phys,2005,97(5):4907-1 ~ 11
- 11 Wu C F,Xu W J. Polymer,2006,47(16):6004 ~ 6009
- 12 Watanabe M,Karplus M. J Chem Phys,1993,99(10):8063 ~ 8074
- 13 Humphreys D D,Friesner R A,Berne B J. J Phys Chem,1994,98(27):6885 ~ 6892
- 14 Xia Lu(夏露),Xiao Jijun(肖继军),Fan Jianfen(樊建芬),Zhu Wei(朱伟),Xiao Heming(肖鹤鸣). Acta Chimica Sinica(化学学报),2008,66(8):874 ~ 878

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF THE BINDING
PROPERTY BETWEEN CROSS-LINKED
SU-8 PHOTORESIST AND Ni SUBSTRATE

DU Liquan, GUO Zhaopei, ZHANG Xiaolei

(Key Laboratory for Precision & Non-Traditional Machining Technology of Ministry of Education,
Dalian University of Technology, Dalian 116023)

Abstract The interfacial structure between SU-8 photoresist and Ni substrate was constructed by using molecular dynamics (MD) simulation software Materials Studio. The influence of postbaking temperature on the interfacial binding property was studied. According to postbaking temperature adopted by experimental process, cross-linking reaction of SU-8 photoresist was performed at different postbaking temperatures within 338 ~ 368 K. Several circles of energy minimization (MM) and MD simulation were applied to the interfacial structure. The binding energy was calculated after the interfacial system getting equalization. It can be seen that with increasing the postbaking temperature the binding energy of the interface between SU-8 photoresist and Ni substrate becomes larger. The value of the binding energy achieved maximum at 368 K. So it can draw the conclusion that the binding property is best at this temperature. By analysing the energy of the molecular system, it can be found that the key influencing factor for the interfacial adhesion is van der Waals force between interface molecules. Pair correlation function (PCF) between atoms of the interfacial structure was analysed. Two strong peaks were found in the range of 0.31 nm to 0.6 nm which belonged to the range of van der Waals force.

Keywords SU-8 photoresist, Ni substrate, Cross-linking reaction, Binding property, MD simulation