

薄层软刻蚀法制备 PMMA 微图案结构*

刘建平^{1**} 石锦霞² 杨小敏¹ 何平笙² 杨海洋²

(¹ 华东交通大学基础科学学院 南昌 330013) (² 中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 对现有的软刻蚀方法提出了改进, 让其与压印技术及毛细力刻蚀技术相结合形成一种薄层软刻蚀技术, 并以这种技术制备出 PMMA 薄膜微图案化结构. 在 30 mm/h 的拉膜速度以及弹性印章表面图形深度确定不变的情况下, PMMA 流体能够完全填充到弹性印章的微通道中, SEM 和光学显微镜照片证明得到的 PMMA 微图案是相互分离的. 因此, 薄层软刻蚀技术可以克服普通微模塑方法制备分离图形困难和纳米压印技术中需要使用巨大机械压力的缺点.

关键词 薄层软刻蚀, 聚甲基丙烯酸甲酯, 微结构

为克服加工大规模集成电路 100 nm 这个瓶颈, 除了对现有技术进行改进外, 就是寻找电子行业迄今尚未探索过的非常规方法, 并已取得了一些成果. 其代表技术有软刻蚀^[1~3] (soft lithography, SL)、纳米压印技术^[4] (nanoimprint lithography, NIL) 和毛细力刻蚀技术^[5,6] (capillary force lithography, CFL) 等等.

NIL 是用具有突起结构的刚性印模用机械压力 (10^9 Pa) 在热塑性材料上进行压印成型, 然后用反应性离子刻蚀等后处理方法将残余部分刻蚀掉得到最终的微细结构. NIL 技术能加工小到纳米级的微细结构, 但印模脱模困难, 强行脱模会使已经成型的微细结构遭破坏, 且压印后要通过降温来固定微结构, 材料的收缩也会使微细结构发生改变.

CFL 是以毛细力为推动力来对聚合物熔体进行微细加工的一种方法, 但单纯依靠毛细力来进行熔体的成型, 在非常小的面积范围内是可行的, 不适用于较大面积的微结构的制备.

而用软刻蚀进行微细加工, 能得到很好的图形复制效果, 同时还可以得到准三维微结构甚至三维微结构^[7]. 软刻蚀技术采用弹性印章来转移微细结构信息, 避免了刚性印模无法准确与基片相接触的缺点. 在软刻蚀的众多技术中, 微模塑方法占了很大的份量. 微模塑时一般不对聚合物进行预处理, 聚合物置于基片上, 然后用弹性印章对其进行类似压印操作的成型操作. 成型后的聚合

物结构间仍有一个薄层相互连接. 本文采用与 NIL 中类似的材料预处理方法, 使聚合物首先以薄膜形式铺展在基片上, 加热熔融再进行模塑, 这时聚合物熔体不仅受到外加压力的作用也有熔体毛细力作用. 所以这是一种兼有 NIL 和 CFL 优点的结合, 我们称之为薄层软刻蚀 (thin layer soft lithography, TLSL).

1 实验部分

1.1 弹性印章的制备

高弹性材料聚二甲基硅氧烷 (PDMS, Dow Corning 公司产 Sylgard184, 由 PDMS 预聚物和固化剂两种成分组成) 用于制备弹性印章. 将 PDMS 预聚物和固化剂按 10:1 的重量比混合并搅匀, 待混合物中的小气泡完全除去后, 将其浇注在含有微图案 ($1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 2\text{ }\mu\text{m}$) 的硅模板 (由清华大学微电子研究院制造) 上并置于 70°C 环境中固化 2 h. 在固化后的 PDMS 冷却至室温后, 将其小心地从硅模板上剥离, 这就是实验所用的弹性印章, 其表面上的微结构与硅模板上的图案完全互补, 大小等同.

1.2 PMMA 薄膜的制备

PMMA 薄膜用浸渍提拉法在玻璃基片上拉制 (实验选用光学显微镜用的盖玻片作为衬底基片, 将玻璃基片先用酸洗液浸泡 24 h, 清水漂洗, 然后用碱洗液浸泡 8 h, 清水漂洗, 再用去离子水反复清洗, 最后沉浸在去离子水中待用, 用前用 N_2 流

* 2005-11-08 收稿, 2006-01-09 修稿. 国家自然科学基金 (基金号 20374049) 资助项目, 部分得到高等学校博士学科点专项科研基金 (基金号 20040358018)、华东交通大学基金 (基金号 304139) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: jliujp@ustc.edu

吹干),将玻璃基片固定到拉膜机拉杆下方,下降拉杆使基片完全浸入到 1 mol/L 的 PMMA 丙酮溶液中,以 30 mm/h 的速度将基片平稳地从溶液中提拉出来.当基片完全脱离溶液表面后,保持静止 10 min,使丙酮挥发,再在 90℃烘箱中干燥 30 min 后即可得到 PMMA 薄膜.

1.3 薄层软刻蚀法制备 PMMA 微图案

制备过程按图 1 所示的操作进行,将铺有

PMMA 薄膜的基片放在热台上,将弹性印章轻轻压在 PMMA 膜表面,使印章的图案面与 PMMA 膜表面相接触,小心排除印章与 PMMA 薄膜之间的气泡以保证两者之间的紧密贴合,并在印章上面施加约 20 g 的压力.升温到所需温度,恒温 60 min 后关闭热台让基片自然降至室温,缓慢剥离印章,得到微图案化的 PMMA 薄膜.

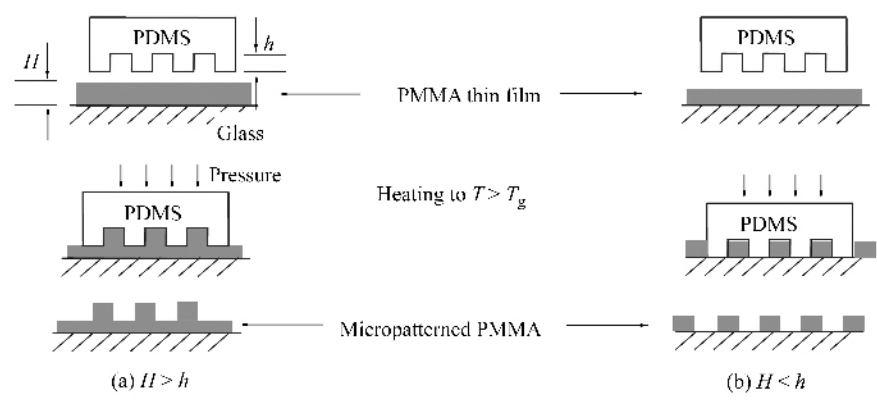


Fig. 1 Schematic illustration of the formation process of PMMA micropatterns by TLSL

1.4 表征

使用 GALEM/CTV 型带 CCD 摄像装置的光学显微镜和 X-650 型及 XL30E 扫描电子显微镜观察样品的表面微结构并拍照.

2 结果与讨论

2.1 薄层软刻蚀法

在软刻蚀技术中还有两种类似的方法可以用于微图案化结构的制造,一种是毛细微模塑法^[8](micromolding in capillaries, MIMIC),它只适合于加工面积比较小的微图案,对于面积稍大的微图案毛细力无法让熔体完全填充通道.另一种是溶剂辅助的微模塑(solvent assisted micromolding, SAMIM)法^[9],它将溶剂通入弹性印章与薄膜间,使薄膜溶解或溶胀来达到微图案化的一种技术,其主要不足之处在于溶剂的选取并不是那么容易.目前曹维孝^[10]、杨振忠^[11]、罗鲲^[12]等还研究开发了一些非可控的聚合物微图案化制备方法.为了克服 NIL、CFL 及上述微加工技术在微图案化制造过程中的不足之处,我们提出了薄层软刻蚀的操作工艺,这是一种以毛细力为基本推动力,在外加压力的双重作用下用弹性印章对聚合物熔体进行的模塑,兼具了压印技术、毛细力刻蚀、毛细微模塑 3 种方法的特征,它有效避免了纯粹依

靠毛细力来推动聚合物熔体运动的不足,也克服了压印技术中需要使用巨大外力的缺陷.图 2 就是用薄层软刻蚀法制备出的 PMMA 微图案结构的 SEM 照片.从图中可以看到,PMMA 薄膜依照印章表面的形态重新归整形成了与印章相反的微图案结构,图形精度非常高.

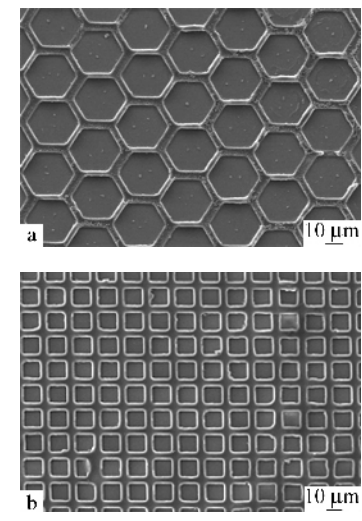


Fig. 2 SEM images of PMMA honeycomb (a) and square (b) micropatterns fabricated by TLSL

按照图 1 所示的过程来看,薄层软刻蚀有两种可能的结果,如果 PMMA 薄膜厚度 H 远远小于

印章的最大深度 h ，这样微模塑的结果就能够使基片上生成的 PMMA 图形是相互分离的。从图 2 的照片中可以很清楚地看到，微图案的每一个小部分是相互分离的，也就是说采用 30 mm/h 的拉膜速度制备的薄膜厚度比弹性印章上图形的深度要小，这样在微模塑时，PMMA 熔体会完全上升填充到微通道中而不会在基片上残留，而这一点在 NIL 和微模塑过程中是很难实现的。实验采用了一个非常简单可行的办法来证明这一点，图 3 是同一个样品（微条纹图案）的光学显微照片。图 3 (b) 是用针尖在图 3 (a) 图形表面划一下得到的，可以看到，刻划后样品中突起状的微条纹被破坏，清楚的表明每根突起条纹是相互分离的，在条纹之间没有 PMMA 存在。如果 $H > h$ 的话，则生成的 PMMA 微图案是相互连接的，因为此时 PMMA 熔体虽然会沿着微通道上升，但由于通道体积过小，无法填充完所有的 PMMA 熔体，就会有部分 PMMA 保留在基片上，最终的结果虽然也能生成微图案，但在每个小的微结构之间仍有 PMMA 相互连接。不过在薄层软刻蚀技术中这一点很好消除，只要调整 PMMA 薄膜拉膜时的速度以及弹性印章图形的深度就可以制备出分离的微图案。

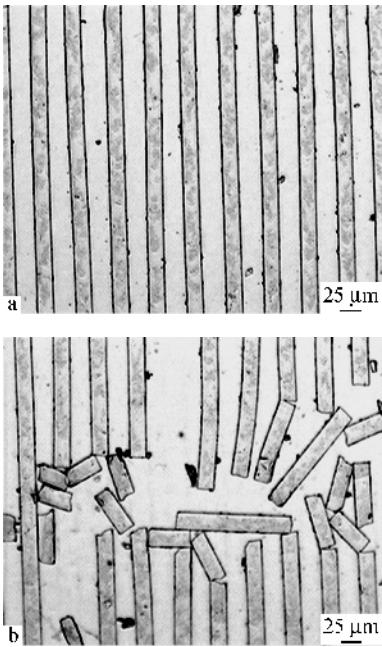


Fig. 3 Optical images of PMMA micro lines produced by TLSL (a) and the micro lines were scraped by a knife edge at the middle part (b)

2.2 外加压力对微图案复制精细度的影响

前文分析得知，薄层软刻蚀的基本推动力是 PMMA 熔体沿弹性印章与 PMMA 薄膜表面间形成

的毛细通道中上升的毛细力，要保证流体上升的连续性与稳定性就要求这些微通道不会遭到破坏，即要求 PMMA 薄膜的表面以及弹性印章的表面能够紧密贴合。众所周知，PDMS 的热膨胀系数与基片及 PMMA 薄膜的是不一样的，在升温过程中弹性印章会试图脱离基片表面或会在基片表面滑动，从而造成图案的畸变，图 4 是在没有外加压力的情况下，弹性印章轻微移动所复制出来的 PMMA 微图案，可以看到，微图案遭到极大的破坏，复制精细度在此已经失去讨论的意义了。

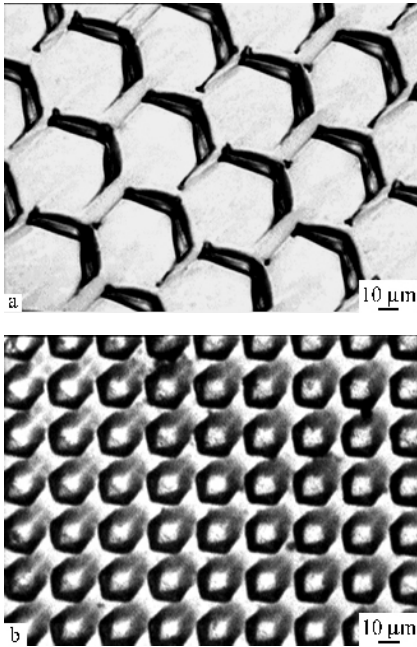


Fig. 4 PMMA micropatterns fabricated by TLSL without pressure resulted with a little displacement

为了防止因此造成的破坏，我们在成型过程中在印章表面施加了一定的外力以保持住印章的稳固性。外加的压力使弹性印章即使在 PMMA 加热到玻璃化温度甚至熔融温度下也不会随着 PMMA 熔体的流动而发生位移，保证了弹性印章与基片之间稳固的贴合，同时这种稳固性可以使聚合物熔体在印章与基片之间形成的微通道内按照毛细力的作用沿着通道上升形成精细结构，当温度重新冷却到室温后 PMMA 重新固化并保留下微图案。

2.3 时间的确定

在薄层软刻蚀技术中，外加压力的作用不仅是要保持印章的稳固性，也是克服单纯依靠毛细力来使熔体流动的不足。外加压力所起的作用如同普通微模塑过程中所加的外力一样，在 PMMA 熔融后能够使印章有个向下运动的趋势，加速

PMMA 熔体的图案化过程. 因此, 两者的结合能够有效解决毛细力刻蚀与常规微模塑技术的缺点.

实验中所采用的弹性印章上微图案尺寸是由硬模板决定的, 这是一个确定值. 在 PMMA 薄膜拉制过程中拉膜速度始终恒定在 30 mm/h, 上下浸渍提拉两次, 得到的 PMMA 薄膜厚度也是确定

值. 在此条件下, 我们将 PMMA 薄膜基片加热到 180℃, 分别使用 10 min、30 min 和 1 h 的保温时间, 得到图 5 所示的 3 张显微照片图, 从图中可以看出, 保温 1 h 可以使 PMMA 熔体完全上升并填充到通道中去, 而且所得到的 PMMA 微结构是相互分离的, 最终获得了完美的 PMMA 微图案.

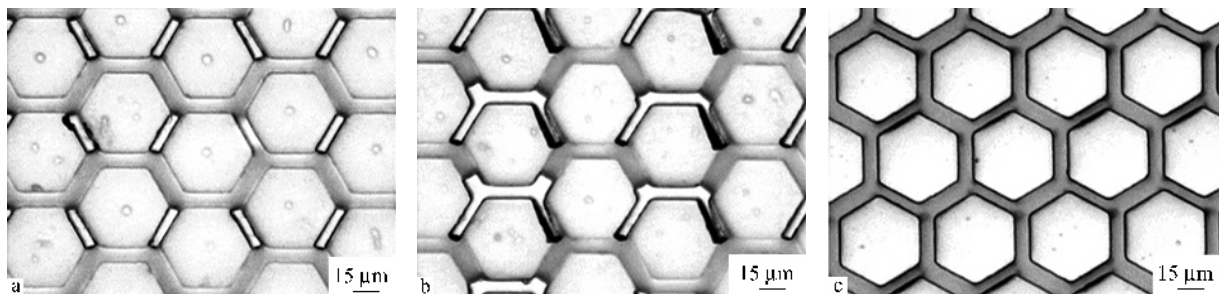


Fig. 5 PMMA micropatterns fabricated by TLSL at 180℃ with different treating time

a) 10 min ; b) 30 min ; c) 1 h

结合压印技术与毛细力刻蚀技术我们在常规软刻蚀技术的基础上发展了一种新的聚合物微结构制备方法——薄层软刻蚀技术, 并以这种方法制备出相互分离的微阵列型 PMMA 微图案结构. 薄层软刻蚀技术以毛细力为基本推动力, 并在附加外加压力的条件下用弹性印章对聚合物熔体进

行的微模塑, 兼具了压印技术、毛细力刻蚀、毛细微模塑 3 种方法的特征, 它有效避免了纯粹依靠毛细力来推动聚合物熔体运动的不足, 也克服了压印技术中需要使用巨大外力的缺陷, 为当前微米、亚微米微加工技术提供了一个新的理论与实验依据.

REFERENCES

- 1 Piner R D, Zhu J, Xu F, Hong S, Mirkin C A. Science, 1999, 283(5402): 661 ~ 663
- 2 Kumar A, Abbott N A, Kim E, Biebuyck H A, Whitesides G M. Accounts Chem Res, 1995, 28(5): 219 ~ 226
- 3 Zhao X M, Xia Y N, Whitesides G M. J Mater Chem, 1997, 7(7): 1069 ~ 1074
- 4 Chou S Y, Krauss P R, Renstrom P J. Appl Phys Lett, 1995, 67(21): 3114 ~ 3116
- 5 Suh K Y, Kim Y S, Lee H H. Adv Mater, 2001, 13(18): 1386 ~ 1389
- 6 Khang D Y, Soon H, Lee H H. Adv Mater, 2001, 13(10): 749 ~ 752
- 7 Liu Jianping(刘建平), He Pingsheng(何平笙). Chin J of Chem Phys(化学物理学报), 2003, 19(12): 1143 ~ 1145
- 8 Wu Xiaosong(吴晓松), Pan Lijia(潘力佳), Zou Gang(邹纲), Liu Jianping(刘建平), He Pingsheng(何平笙). Chin J of Chem Phys(化学物理学报), 2004, 17(5): 641 ~ 644
- 9 Rogers J A, Paul K E, Jackman R J, Whitesides G M. Appl Phys Lett, 1997, 70(20): 2658 ~ 2660
- 10 Zhao Nan(赵楠), Lu Conghua(鲁从华), Cao Weixiao(曹维孝). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (3): 458 ~ 461
- 11 Wang Weiwei(王威威), Li Jun(李君), Li Dan(李丹), Niu Zhongwei(牛忠伟), Liu Zhengping(刘正平), Yang Zhengzhong(杨振忠). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (6): 621 ~ 624
- 12 Luo Kun(罗鲲), Zu Yapei(祖亚培), Shi Nanlin(石南林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (2): 296 ~ 298

MICROPATTERNS OF PMMA FABRICATED BY THIN LAYER SOFT LITHOGRAPHY

LIU Jianping^{1,2}, SHI Jinxia², YANG Xiaomin¹, HE Pingsheng², YANG Haiyang²⁽¹⁾ School of Basic Science, East China Jiao tong University, Nanchang 330013)⁽²⁾ Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract A new lithography technology called thin layer soft lithography (TLSL) was proposed for the improvements of soft lithography. In this article, PMMA uniform thin layer was first deposited on glass substrate using dip-coating technology with 30 mm/h immersion and withdrawn velocity. When a micropatterned PDMS stamp is placed on the PMMA thin layer surface with 20 g contact load and heated above the PMMA glass-transition temperature (T_g), PMMA melt will fill into the cavity between the stamp and the PMMA thin layer within 60 min time, thereby generating a negative replica of the stamp. SEM and optical micrograph images show that the PMMA micropatterns are separated from each other, which is very hard to obtain in normal micromolding or nanoimprint lithography. Hence this technology is the combination of the advantages of room temperature nanoimprint lithography with the capillary force lithography. It overcomes the use of extremely high pressure in room temperature nanoimprint lithography and the lack of the drive force in capillary force lithography.

Key words Thin layer soft lithography, Polymethyl methacrylate (PMMA), Micropattern