第四章 初步結果與討論

4.1 氧淬火(oxygen quench)效應

以SU-8進行超深X光刻時,實驗中往往發現該光阻的光刻品質 十分不穩定,部分試片呈現模糊的圖形結構[8]。後續的實驗中發現, 若在軟烤前將光阻放置在大氣裡數小時可有效改善光刻品質。藉由分 別放置在氮氣與氧氣中六小時後的X光深刻結果可看出,放置在氧 氣中的光阻呈現出極佳的光刻品質(圖4.1a);相對的,靜置在氮氣中 的光阻仍出現模糊的圖形結構(圖4.1b)。由此可推斷出氧氣氛環境是 影響光刻品質的主要原因。

雖然已經了解到氧氣對於光刻品質會有影響,惟目前對於其中的 機制仍不清楚,有必要對此現象做進一步的研究。

為了了解氧處理(Oxygen-relaxing)對於SU-8 光阻化學性質的影響,進行了FTIR光譜分析。在這個實驗中,首先將SU-8 光阻(~250µm) 旋塗在透明的KBr基板上,並在軟烤之前分別在氧氣氛下放置 0、15、 30、60 分鐘;在曝光劑量方面,由於對沒有進行氧處理時產生的模 糊區域之推論為:可能是因為高能的X光打在光阻上散射出的螢光造 成的局部交聯反應(cross linking)所形成,因此利用UV光施加少量的 劑量來模擬X光所產生的螢光。由FTIR的結果(圖 4.2)可明顯的看出, 經氧處理後的試片會在 1590 到 1900cm⁻¹這個波段產生一些新的吸收 峰(absorption peaks),而且隨著放置的時間越長越明顯,經由查表得 知此波段代表著C=O鍵。此結果可看出隨著氧處理的時間增長,SU-8 光阻中氧的含量越多;同時,溶解在光阻中的氧可能參與SU-8 在曝 光時的光化學反應,所以會有新的化學鍵結產生。

由 Fick's 第二定律可進一步探討擴散深度(Z)與置放時間(t)的關係。Fick's 第二定律如下:

 $\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial Z^2$, (1)

此式中,D為擴散常數,C(z,t)為在固定時間 t 之下,深度 z 的氧 擴散濃度

在邊界條件C(0,t)= C_s、C(∞,t)=0,初始條件C(z,0)=0的限制下, Fick's第二定律的解如下:

 $C(z,t) = C_{s}[1 - erfZ / 2\sqrt{Dt}] \quad (2)$

其中Cs可表為光阻表面氧的擴散濃度。在對此解取一次近似之下,假設C(z,t)/Cs為一常數。則此時的氧氣的擴散深度Z和置放時間t的開根號成正比(Z∝√DT),表示當光阻厚度增加兩倍時,氧處理的時間要增加大約四倍左右。

另外,為了觀察溶解在光阻中的氧對於 SU-8 光刻行為的影響, 利用不同氧處理時間而厚度相同的 SU-8 光阻,在固定劑量的曝光以 及極短時間(3 分鐘)的顯影條件下,觀察不同氧處理時間對於顯影速 率的影響。如圖 4.3 所示,顯影速率隨著氧處理時間的增加而加速。 由此可推論,溶解在光阻中的氧似乎抑制住 SU-8 的交聯反應 (cross-linking),使得顯影速率加快。而氧處理時間超過 60 分鐘以後 光阻的顯影速率降低,可能是因為當光阻在大氣中置放的時間過長, 導致光阻過乾造成顯影速率的減緩。

由以上的結果可推論出一個可能的機制來解釋氧處理對於 SU-8 超深X光光刻結果的影響。首先SU-8的反應機制如圖2.17所示,SU-8 經曝光後, 威光劑產生光酸, 而 SU-8 樹脂上的環氧基在酸催化下開 環形成袋有氫氧基的中間體,此中間體會與另一環氧基反應行程新的 鍵結,開啟了環氧基的交聯反應。而因光阻曝光所產生的螢光效應如 111111 圖 4.4a 所示,當高能量的 X 光穿透光阻時,激發光阻內部的原子產 生螢光,散射的螢光可能引發光化學反應,使得光阻在曝光與未曝光 區無法定義清楚的界面。當光阻在軟烤之前放置在大氣中足夠的時 間,氧氣將會逐漸擴散進入光阻中(Z x √DT)。如圖 4.4b 所示,由於 氧分子極容易與光化學反應產生的光酸反應,因此擴散進入光阻的氧 氣可能會抑制住因螢光效應所產生的交聯反應;然而在曝光區域中, 因為高強度、高能量的 X 光主導了整個光化學反應,溶解在光阻中 的氧無法產生足夠的抑制效果。因此,溶解在光阻中的氧能使得超深

X 光光刻產生類似"淬火"的效應,而得到良好的光刻品質。

圖 4.5 為 1.5mm 的 SU-8 光阻在大氣中放置 6 小時後,再進行軟 烤、曝光、曝後烤以及顯影等步驟所得的光刻結果;圖 4.6 為此次曝 光所用的 X 光罩。由結果可看出,經過氧處理後的光阻在曝光顯影 時因為氧淬火(oxygen quench)效應,可得到極佳的光刻結果。

藉由氧處理可以得到極佳的光刻品質,但是在進行 X 光深刻製 程時,光阻往往很厚,常常需要耗費很長的氧處理時間(由前人的實 驗結果得知厚 1.5mm 的 SU-8 在大氣中需要 6 小時的氧處理時間 [8])。因此如果能縮減氧處理時間的話則能增進整個製程的效率。

由公式(3)中可看出氧氣的擴散深度和氧分壓的開根號成正比 [23]:

W=(P₀/I)^{1/2}, W為氧的擴散深度 (3)

P₀為氧的分壓

W為氧的擴散深度,P₀為氧的分壓,I為曝光強度。假設在擴散到 相同深度的情況下,則氧處理時間和氧分壓的開根號成反比。先前的 實驗都是在大氣下進行氧處理,因此如果能在純氧氣氛下進行氧處理 的話氧的分壓大約可增加五倍,根據推論理應能縮減約一半的氧處理 時間。

為了證明這個推論,設計了另外一個實驗。在這個實驗中,試片

跟之前一樣旋塗在透明的 KBr 基板上(~250μm),不過一片是在大氣 中進行氧處理 30 分鐘,另外一片是在純氧氣氛中進行氧處理 15 分 鐘。再以 UV 光分別施加少量的劑量(大約為標準劑量的十分之一), 然後進行 FTIR 光譜分析。由圖 4.7 可以定性的看出在純氧氣氛中進 行氧處理 15 分鐘即可與在大氣中進行氧處理 30 分鐘有相同的效果。 由此結果可初步驗證當氧分壓增加五倍時,約可縮短一半的氧處理時 間。因此增加氧的分壓或藉由加壓可達到縮減氧處理時間的效果,也 就能增進製程的效率。

4.2 光子晶體結構深刻製程

在解決了氧淬火的問題,得到穩定的光刻品質之後,開始進行光 子晶體的製造。整個製程如第三章所述,先利用定量塗佈法在矽基板 上塗佈 1mm 厚的 SU-8 光阻,之後在大氣中靜置兩小時四十分進行 氧處理,之後再進行軟烤。然後使用同步輻射研究中心的 18B micromachining 光束線進行曝光,經由模擬計算得出曝光量為 200mA/cm。圖 4.8 則是光子晶體的設計圖,此晶體為一 17x25 的陣 列,圓孔的直徑為 30µm,間隔則是 170µm。當顯完影之後將試片置 放在 IPA 中進行漂淨(rinse)的動作,再置於 65° 的加熱板上乾燥。所 得的結果如圖 4.9 所示,由圖中可明顯看出光子晶體結構呈現了嚴重 的傾倒(collapse)現象。 文獻指出,光阻結構在顯完影之後的乾燥過程中會產生毛細管力 施加在光刻結構上,當施加在光刻結構上的毛細管力不平衡時,便會 對於光刻結構產生一淨方向的外力來推擠結構,因此而產生變形。如 果此變形超過了彈性變形的範圍便會產生永久的塑性變形,而導致了 結構的傾倒,如圖 4.10 所示[24][25]。

由圖 4.11 可看出,毛細管力的產生是因為結構內的液體和結構 外的氣體之間有壓力差(ΔP),造成結構受力。此壓力差即稱為毛細 管壓力(capillary pressure)[26]。

 $\Delta P = P_A - P_W = \frac{2\gamma \cos \theta}{S}$ (4) γ 為表面張力(surface tension), θ 為液體的接觸角(contact angle), S 為結構之間的間隔。

不過,交聯後的 SU-8 為高分子樹脂,必須視為彈性體。而公式 一為剛體時的受力狀況,如果結構為彈性體時,隨著結構的變形,結 構之間的間隔會漸漸縮小,理論上毛細管力會逐漸增加,所以毛細管 壓力必須做以下的修正[27]。

$$\Delta P = \frac{4\gamma}{S - \nu_{\text{max}}} \quad (5)$$

其中Vmax為結構頂端受到毛細管壓力時所產生的最大撓曲量。

$$v_{\rm max} = 3A_R^4 \frac{\gamma}{E} \quad (6)$$

A_R為結構的深寬比,E為楊氏係數(Young' Modulus)。

將實際的參數帶入公式五跟公式六來計算結構所受到的毛細管 壓力。在製造的過程中,先經過IPA的漂淨在進行乾燥。所以在計算 的過程中均採用IPA的參數。經查表得知IPA的表面張力為 2.17×10⁻⁴N/cm,間隔S為 1.4×10⁻²cm,結構高度H為 0.1cm,結構直徑 為 3×10⁻³cm,因此深寬比約為 30,而SU-8 的楊氏係數經查表得知為 4.02×10⁵N/cm²。將以上參數帶入公式六可得到結構的最大撓曲量約 為 13.12µm。因此可由公式五得出修正後的毛細管壓力為 6.83×10⁻²N/cm²。



其中r為圓柱的半徑 1.5×10⁻³cm,H為圓柱的高 0.1cm。再配合上 面所得的毛細管壓力可得圓柱的受力為 6.44×10⁻⁵N,帶入公式 8 可得 圓柱因為毛細管壓力所產生的撓曲量為 97.18μm。而光子晶體間隔為 170μm,因此結構的傾倒應該是因為毛細管壓力所造成的。

在微機電製程中,因為毛細管壓力造成的吸附(sticking)效應是常見的問題。目前最根本的解決方法是利用臨界乾燥(critical drying)使得在乾燥的過程中的液體表面張力為零,就可完全的避免因毛細管壓

力所引起的結構變形。然而,因為設備上的問題(加壓裝置),本研究 無法使用臨界乾燥製程。

所以必須另外尋求解決之道。而觀察以上的公式可發現,如欲降 低結構的受力及撓曲量最有效的解決之道為降低結構的深寬比A_R,然 而結構的幾何參數在設計之初就已經有其光學上的考量無法進行太 大的調校。另外的辦法是降低液體的表面張力,然而表面張力γ在公 式五中為一次項,且IPA本身的表面張力並不會很高,因此改變液體 來降低表面張力預期對於撓曲量改善不會有太大的作用。而從結構的 角度來思考,如果能在柱狀結構的頂部建立一支架來抵抗結構傾倒的 力量,應該是個可行的方法。另外,由公式一中可知毛細管壓力的產 生是由於結構內的液體和結構外的氣體之間有壓力差(ΔP),造成結 構受力。因此,如能降低氣體與液體之間的壓力差即可降低毛細管壓 力。

4.2.1 頂部支架(Top frame)結構設計與製程的建立

支架結構的建立可藉由第二道光罩的設計並施加少量的 UV 劑量,在原本的柱狀結構上架起支架防止傾倒,如圖 4.12 所示。

在此利用同樣具有週期性結構的方形柱狀結構來驗證支架結構 的可行性。圖 4.13 為第一道光罩與第二道光罩的照片,此柱狀結構 的長跟寬為 50μm,結構間隔為 62.9μm,而支架寬 12μm,約為間隔 的 1/5。此實驗採用 500μm厚的SU-8 光阻結構,使用波長 365nm的 UV光分別以 50、75、100、125、150、300mJ/cm²的劑量進行第二道 支架結構光罩的曝光,來了解不同劑量對於支架結構厚度的影響。支 架厚度的量測是利用光學顯微鏡配合上影像處理軟體來量測(量測解 析度約為 1.5μm)。圖 4.14 為沒有建立支架結構的結果,可以明顯的 看出結構有傾倒的現象而且SU-8 顯不乾淨的痕跡。圖 4.15 則是有建 立起支架結構後的曝光結果,藉由支架結構的支撐可成功的克服傾倒 的現象。

雖然可以順利的建立起支架結構並克服結構的傾倒,然而由 圖 4.16 可明顯的看出無法很明確的定義支架結構的底部,導致支架 底部有模糊的區域,影響了光刻品質,也增加了控制支架厚度的困難 度。

圖 4.17 是 SU-8 2000 系列之不同膜厚對不同波長的曝光光源之光 吸收率[28]。由此圖可看出 SU-8 再波長低於 360nm 時其光吸收率大 幅增加,表示波長低於 360nm 的光在 SU-8 中的穿透性不佳,光容易 被侷限在光阻的頂部。所以以此波段的光源來進行支架結構的曝光或 許可獲得較佳的支架結構的邊界定義能力。

因此以Deep UV(波長 254nm)來做為第二道光罩的曝光光源,分 別施以 50、150、200、250、300mJ/cm²的劑量來了解不同劑量對於

支架結構厚度的影響。圖 4.18 則是其曝光結果,支架結構的曝光劑 量為 150 mJ/cm²。由圖 4.18(b)可看出支架結構的邊界定義清楚不會有 模糊區域,而所得到的支架厚度則比以 365nm波長為曝光光源所得的 支架厚度來得小,不過由圖 4.18(a)可了解到支架仍具有足夠的支撐力 來抵抗傾倒的力量。圖 4.19 是在不同曝光光源下的曝光劑量與其相 對應的支架厚度。在Deep UV的曲線中,支架厚度最後會到達一穩定 的狀態不再隨著曝光劑量的增加而增加,其臨界厚度約為 35 µ m。

由以上的結果可以得知,建立支架結構能抵抗結構在乾燥時所受 的外力,避免結構的傾倒。而使用 Deep UV 來做為第二次曝光的光 源可使得支架結構的邊界定義清楚,易於控制支架的厚度,而且所得 的支架仍具有支撑力。

4.2.2 降低毛細管力作用

由先前的敘述可以得知,毛細管壓力是因為結構內外的液體和氣 體之間的壓力差所造成。圖 4.20(a)為結構剛從 IPA 中取出的情形,理 論上此時結構是不受毛細管壓力的影響。圖 4.20(b)則是經加熱乾燥 後的情形,因為擴散面積的不同,再加上升溫的效應。使得光子晶體 外側的結構很快的出現有毛細管壓力的區域,隨著乾燥的過程,此區 域逐漸由外往內移動,造成光子晶體結構全面的傾倒。

在結構乾燥的過程中,若能降低光子晶體內外 IPA 揮發速率的差

異,可使得結構之間的液體高度差異降至最小。因此改採將試片放置 於室溫中,讓試片自然的揮發降低揮發速率的差異。理論上其揮發過 程應如圖 4.20(c)所示,可降低乾燥過程中結構之間的液體高度差。而 實驗結果如圖 4.21 所示,雖然約需要半小時的乾燥時間,但可大幅 的提升製程的良率(yield),顯示利用此方法可以有效降低在乾燥過程 中的毛細管壓力。

而毛細管壓力不但會對結構頂端施力產生撓曲,在結構底部與基 板接觸的地方因為靜力平衡原理,也會產生一反作用力。再加上厚膜 製程中累積的製程應力,結構與基板間的附著力如果不足,結構不但 會傾倒甚至於還會脫落。這也是以 PMMA 製造高深寬比結構時最常 遇到的問題之一。相對的, SU-8 在曝完 X 光之後的附著性就顯得極 為優異,所以結構在受力後只產生傾倒而沒有脫落的情形。然而在前 人的實驗中卻也發現,在以 UV 光源進行 SU-8 深刻製程時,結構也 會像 PMMA 一樣因為附著性不佳而脫落。似乎 SU-8 的附著性和曝 光光源有著極大的關連性。

為了了解UV曝光和 X-ray曝光之間的附著力差異性,利用薄膜 附著力量測系統(Adhesion test)進行 SU-8 薄膜的附著力量测。試片則 是以 SU-8 2005 在矽基板上旋塗了 3μm 的厚度,然後分別以 X-ray 和 UV 施加適當的曝光劑量,曝完光後再進行曝後烘烤。量測系統的 示意圖如圖 4.22 所示,當表面塗有高分子黏著劑的釘子藉由加熱固 定在試片上後。將試片放至於機器上,機器會提供一向下拉力將薄膜 由基板上拉離。然而在實際的實驗中發現,不論是曝 X-ray 或者是曝 UV 的試片,其破斷面都是在釘子與光阻薄膜之間,顯示光阻薄膜與 基板的附著力大於光阻薄膜與釘子之間接合的力量,因此無法量得光 阻薄膜與基板之間實際的附著力。

因為無法由以上的實驗來得知曝 X-ray 和曝 UV 之間的附著力差 異,所以改採百格測驗,希望能藉由百格測驗來了解其之間的附著力 差異。在百格測驗中,試片的準備和先前一樣,也是採用 3μm 的 SU-8 2005 光阻,然後分別以 X-ray 和 UV 進行曝光,曝完光後再進行曝後 烘烤。百格測驗的結果如圖 4.23 所示,由此圖可明顯比較出曝 X 光 與曝 UV 之間的附著性差異。圖 4.24 則是 UV 曝光劑量對光阻殘留率 大小的曲線圖,圖中的斜線區域為以 X-ray 曝光的試片進行百格測驗 後的光阻殘留率,由圖 4.24 亦可看出 X-ray 曝光的附著性遠優於 UV 曝光,而增加 UV 曝光劑量對於 SU-8 的附著性並無顯著的提升。

4.3 微結構量測

經過深入探究 X 光深刻製程後。本研究繼續對所製造出的二維 光子晶體進行幾何上的尺寸量測,以了解 SU-8 在 X 光光刻二維光子 晶體時的光刻品質及精準度,來評估此製程是否適合用於製造高深寬 比的二維光子晶體。

實驗中光刻光阻的厚度為 1mm,基板為矽基板。使用吸收體厚 度為15μm,矽鼓膜為20μm的光罩。利用劑量模擬軟體配合光刻製 程的優化來確保光刻品質,在顯影完後的乾燥過程採用置放在室溫的 自然乾燥法(曝光時間約在半小時以內,而顯影則須約兩個小時),降 低高深寬比結構在乾燥過程中的受力,使得製程的良率約達九成以 上。實驗中成功的在矽基板上透過鼓膜光罩一次曝光顯影 1mm 厚的 二維光子晶體微結構(圖 4.21)。

在製造出二維光子晶體後,使用光學顯微鏡配合影像處理軟體, 分別量測 UV、X-ray 光罩以及光阻頂部與底部的結構直徑和結構的 間隔(晶格常數),其結果如圖 4.25 所示。量測結果發現,UV 光罩的 晶體直徑為 30.07μm,X-ray 光罩的晶體直徑為 29.59μm,顯示在由 UV 光罩翻印成 X-ray 光罩時有相當不錯的圖形轉移精度。在實際量 測光阻結構時發現,晶體的頂部與底部尺寸分別為 29.88μm 與 29.23μm。顯示以 X 光光刻 1mm 深的 SU-8 光刻製程具有約 1μm 等 級的光刻準度。根據上面所量得的實際尺寸參數可知此光刻微結構的 側壁相當筆直,經由計算得之光刻側壁的傾斜角大約只有 0.03°。

根據上述量測結果顯示,實驗中所發展的 X 光深刻 SU-8 光阻技術應用在製造兆赫頻段二維光子晶體時,具有極佳的深刻精準度。而

且因為 SU-8 的高感光特性,曝光所需時間較 PMMA 減少約四五十 倍左右,大幅提升製程的效率。同時藉由製程的改良以及 SU-8 光阻 的特性,克服了在製造高深寬比微結構時普遍會遇到的結構傾倒的現 象,成功的製造出兆赫頻段二維光子晶體(圖 4.21)。在後續的實驗中, 在對此光光子晶體結構濺鍍(sputter)上約 300μm 的金後,進行光學量 測以觀察此結構是否符合當初設計的濾波效果。

4.4 模擬與光學量測結果

本研究是利用 Band solve 進行光子晶體能隙圖的模擬。其模擬結果如圖 4.26 所示,經過轉換其能隙約在 0.08THz 到 0.66THz 之間。

而光學量測主要是由交大光電所協助,量測系統如2.5節所述。 在進行量測之前尚須將SU-8的光子晶體結構鍍上一層金屬以提供足 夠的折射率,在本研究中是使用濺鍍的方法,所鍍的金屬為300nm 的金,而金在兆赫波段的集膚深度(skin depth)為80nm,因此在兆赫 波段可將此結構視為由金所組成的晶體。

圖 4.27 為光學量測的結果。圖 4.27(a)為時域(Time domain)上的 結果,經過傅利葉轉換後可得頻率對強度的量測結果圖 4.27(b)。由 圖 4.27(b)中可看出在高頻的區域(圖中圓圈標示的地方),有放置光子 晶體跟沒放置光子晶體的量測結果其強度似乎沒有改變。因此可以推 論出此光子晶體在低頻的波段的確具有濾波的效果,在高頻的區域則 沒有濾波的效果,所以此光子晶體達到當初設計的高通濾波器的效果。

在低頻處所量得的濾波效果並不顯著的原因,可能是因為在量測時晶體前的孔徑開得太大,而有電磁波從沒有光子晶體的地方穿過, 產生漏光的情形,使得在量測時低頻處仍有訊號存在(如圖 4.28 所 示)。雖然可將孔徑再調小,然而過小的孔徑會濾掉太多的電磁波, 使得訊號過小增加量測判讀上的困難度。而此問題可利用近場光學的 技術來克服。

而由量測結果可看出此晶體的濾波範圍約在 0.3~1THz 之間,與 模擬的結果(0.08~0.66THz)相近。在圖 4.27(b)中,頻率約在 0.6、0.8、 1.2 THz 之處,有因為水氣所產生的吸收,使得整個頻率圖看起來不 是那麼的連續,可藉由將氮氣通入量測系統以趕走水氣的方式,減少 因水氣吸收所造成的曲線不連續。



(a) O₂ 6hr

(b) N₂ 6hr

圖 4.1 光阻分別靜置在氧氣與氮氣中 6 小時後的光刻結果[8]



圖 4.2 SU-8 在不同氧處理時間下的 FTIR 吸收光譜圖



圖 4.4(a) 沒有進行氧處理所造成的光刻品質不理想



圖 4.4(b) 有進行氧處理造成氧的抑制作用得到良好的光刻品質



圖 4.6 PCF X-ray 光罩





(a)

(b)









圖 4.14 沒建立支架結構的曝光結果(Top view)



圖 4.15 有建立支架結構的曝光結果(Top view,支架的曝光劑量 150 mJ/cm²)





圖 4.17 SU-8 2000 系列之膜厚對不同波長的光吸收效率[28]



圖 4.18 以波長 254nm的Deep UV做為支架結構的曝光光源所建立的 光刻結果(支架的曝光劑量 150mJ/cm²)



圖 4.19 在不同曝光光源下的曝光劑量與其相對應的支架厚度



(a) 光子晶體經由 IPA 漂淨後液體於晶體中的分布情形



圖 4.20 光子晶體在不同溫度下的乾燥過程







圖 4.22 薄膜量测系統拉伸示意圖



圖 4.23 百格測驗結果



圖 4.24 百格測驗的 UV 曝光劑量對殘留區域的關係



圖 4.25 使用光學顯微鏡配合影像處理軟體,分別量測 UV、X-ray 光 罩以及光阻頂部與底部的結構直徑





圖 4.27 光學量測結果



圖 4.28 孔徑大小與試片規格的差異所產生的漏光情形

