

# 利用溅射反转剥离工艺实现微放电器 Ni 电极图形化

张秋萍<sup>1</sup>, 文莉<sup>1</sup>, 向伟伟<sup>1</sup>, 王海<sup>2</sup>, 褚家如<sup>1</sup>

(1. 中国科学技术大学精密机械与精密仪器系, 安徽合肥 230026;

2. 安徽工程科技学院机械工程系, 安徽芜湖 241000)

**摘要:** 研究了实现微放电器 Ni 电极图形化的溅射反转剥离工艺, 即采用磁控溅射沉积 Ni 薄膜, 利用图像反转法实现金属剥离. 以硅为基底分析了转型烘烤和显影等因素对 AR-U4030 光刻胶反转的作用, 研究了 Ni 膜溅射功率、时间以及超声振洗等条件对剥离的影响. 实验表明, 剥离 Ni 膜厚度为 200 nm 时, 图形精度可达 2  $\mu\text{m}$ . 最后, 利用溅射反转剥离工艺实现了倒金字塔深槽中金属的剥离, 简化了微放电器 Ni 电极的图形化工艺, 由此制备的微放电器在 SF<sub>6</sub> 等离子体中稳定放电.

**关键词:** 溅射; 图像反转; 剥离; 微小等离子体反应器

中图分类号: TM241 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2010.04.012

## The patterning of microplasma reactor electrode using sputtering image reversal lift-off process

ZHANG Qiuping<sup>1</sup>, WEN Li<sup>1</sup>, XIANG Weiwei<sup>1</sup>, WANG Hai<sup>2</sup>, CHU Jiaru<sup>1</sup>

(1. Department of Precision Machinery and Precision Instrumentation, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;

2. Department of Mechanical Engineering, Anhui University of Technology and Science, Wuhu 241000, China)

**Abstract:** The image reversal lift-off process, which is used to pattern the microplasma reactor electrode, is studied. Nickel film is deposited by sputtering and then formed on electrodes using lift-off process based on AR-U4030 photoresist. The effects of reversal bake and develop time on the pattern quality of the photoresist are analysed. Furthermore, the influence of the sputtering power, time and ultrasonic cleaning on the lift-off process are investigated. The thickness of Ni obtained here achieved more than 200 nm and the image resolution is higher than 2  $\mu\text{m}$ . Finally, the inverted square pyramid microplasma reactor is fabricated using this lift-off process, and the electrical characteristic of the reactor operating stably in SF<sub>6</sub> is presented.

**Key words:** sputtering; image reverse; lift-off; microplasma reactor

## 0 引言

微小等离子体反应器又称微放电器, 是在较高气压下将不平衡的低温等离子体束缚在 1 mm 以下

的微结构中, 用直流或交流激励使之产生并维持稳定的辉光放电. 微放电器结构主要有平行平板、空心圆柱、倒金字塔等<sup>[1]</sup>, 其中硅基倒金字塔微放电器的光学和电学特性优良、放电稳定, 且易于和微型机电

收稿日期: 2009-04-28; 修回日期: 2009-09-14

基金项目: 国家自然科学基金(50605061)资助.

作者简介: 张秋萍, 女, 1984年生, 硕士. 研究方向: 微小等离子体放电器制备. E-mail: gini@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 文莉, 讲师. E-mail: lilywen@ustc.edu.cn

系统工艺集成,逐步向小尺寸大规模发展<sup>[2]</sup>.目前国外研究的硅基倒金字塔微放电器结构简单,只包括阳极/绝缘层/阴极,且阴极常用掺杂的硅来代替,放电气体多为 Ar、Ne 等稀有气体<sup>[3]</sup>,这些放电器主要应用于平板显示、光电探测等领域<sup>[4]</sup>,利用的是微等离子体的发光特性.和国外相比,国内对倒金字塔微放电器少有研究.基于并行探针驱动的扫描等离子体加工系统将倒金字塔微放电器集成于带有空心针尖的扫描探针上,并在放电器尖端释放出纳米量级的微孔<sup>[5]</sup>.该放电器包括阳极金属/聚酰亚胺(PI)/阴极金属三层结构,以 SF<sub>6</sub> 为反应气体,产生的等离子体通过微孔引到硅基材料表面,实现高精度的无掩膜刻蚀.

微放电器阳极金属选择 Ni,因为 Ni 在 O<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub> 和 SF<sub>6</sub> 等离子中具有优异的抗刻蚀性能<sup>[6]</sup>,且能作为 PI 刻蚀掩膜和电极层.Ni 图形化是微放电器制作工艺中的难点之一,由于常用的干法刻蚀均匀性差,对基底机械损伤严重,湿法刻蚀图形精度较差,且会引起金属离子污染,使得工艺效果不太理想.而且由于倒金字塔槽深达几十微米,PI、Ni 和光刻胶在其中凹陷不平(图 1),使槽中 Ni 很难去除.剥离法是一种采用牺牲光刻胶的图形化工艺,它避免了干湿法中衬底损伤和离子污染的问题,且工艺简单,非常适合于金属图形化.常用的剥离方法有氯苯浸泡法、负性光刻胶法、图像反转法、多层掩膜法<sup>[7-9]</sup>等,其中图像反转法工艺相对简单、图形精度高,应用较为广泛.目前,图像反转法常用来剥离蒸发金属<sup>[8-11]</sup>,因为蒸发金属对台阶的覆盖性弱,非常有利于平面图形的剥离.但蒸发薄膜容易出现针孔,且和基底粘附性较差,不能满足微放电器的要求.而溅射沉积膜层均匀致密,性能良好,与基材附着牢

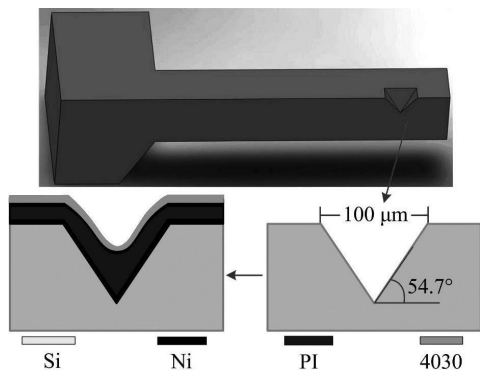


图 1 倒金字塔结构及其涂胶示意图

Fig. 1 The effect of Microcavity

固<sup>[12]</sup>,但由于其台阶覆盖性强,不利于剥离.目前对于反转法剥离溅射金属已有初步的研究<sup>[13]</sup>,但是这些方法也多用于平面图形,而微放电器需要剥离不平整的深槽中的金属,实现较为困难.

本文采用图像反转剥离工艺实现溅射金属图形化,主要通过实验研究了 AR-U 4030 光刻胶的反转性能和磁控溅射方法沉积 Ni 膜的工艺参数对剥离效果的影响,获得了稳定的溅射反转剥离工艺参数,并利用该工艺实现了倒金字塔微放电器深槽中的 Ni 剥离,提高了图形精度,并在此基础上加工制作出性能、质量良好的微放电器.

## 1 溅射反转剥离工艺设计

剥离工艺的关键是使光刻胶与基底上的金属膜断开,从而易于剥离液渗透进去溶解光刻胶,使其上面的金属膜浮起而被除去.实验中使用德国 Allresist 公司生产的 AR-U 4030,通过软烘、掩膜曝光、反转烘烤、泛曝光等工艺过程可以实现 4030 图形镜像反转,产生易于剥离的倒八字形侧壁.

金属 Ni 采用射频磁控溅射,靶材为 4 英寸高纯 Ni.当系统本底真空达  $4 \times 10^{-4}$  Pa 时,充入流量为 120 sccm 的高纯 Ar.溅射时靶台不旋转,与样品距离为 10 cm.Ni 膜作为微放电器的电极层,厚度和质量需要严格控制.首先,Ni 太薄时抗蚀性能差、容易击穿,不能满足微放电器稳定放电的要求;但由于磁控溅射台阶覆盖性强,Ni 太厚时在光刻胶侧壁形成金属互联而不易剥离.因此,微放电器 Ni 膜的设计厚度为 120~200 nm.

本文首先研究硅基底上溅射反转剥离工艺,即在硅基片上涂敷 4030 胶并实现反转图形化,然后溅射沉积 Ni 膜,最后用丙酮浸泡、超声振荡剥离金属.在此基础上,本文设计了倒金字塔微放电器的工艺流程,见图 2,首先用 KOH 湿法刻蚀获得倒金字塔槽,接着溅射阴极 Ni 并对其图形化,然后涂覆一层聚酰亚胺(ZKPI-305)并对其固化,随后涂覆 4030 胶并实现反转图形化,之后溅射阳极 Ni 膜并实现剥离,最后用反应离子刻蚀(RIE)PI.本文设计微放电器的特征尺寸为 100 μm,槽深约为 70 μm.实验中基片选择 100 晶向的硅片.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 4030 光刻胶图像反转工艺参数研究

转型烘烤是光刻胶图像发生镜像反转的关键步

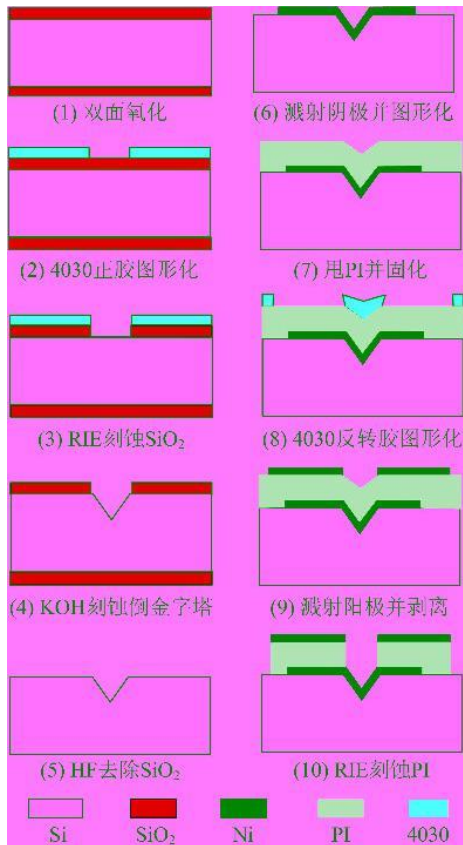


图 2 微放电器工艺流程

Fig. 2 Microfabrication process of microplasma Reactor

骤,其作用是使掩膜曝光区发生交联反应,从而改变其在显影液中的溶解能力.交联反应须在一定的温度下进行,实验时烘烤的温度在  $95 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$  内变化,对于每一个温度点相应地调整曝光和显影时间,以确定获得良好图形精度的温度点.实验表明,若温度过低,掩膜曝光区交联反应不充分,溶解性能改变不多,导致其在泛曝光后也会部分溶于显影液;若温度过高,类似于前烘温度过高,会使未曝光区的光敏感性下降,无法溶于显影液,从而不能实现图形反转<sup>[13]</sup>.通过对多次实验的参数优化,最终选定的转型烘烤参数为  $115 \text{ }^\circ\text{C}$  热板上烘烤  $5 \text{ min}$ .

光刻胶倒八字形侧面的形成受显影液浓度和显影时间影响.实验时将显影液 AR300-26 与去离子水  $1:4$  混合,这是因为稀释的显影液能产生高的对比度,减少未曝光区的膜厚损失,且部分受限曝光区也有较长的显影时间<sup>[13]</sup>.图 3 表示了显影时间对胶侧面和图形质量的影响,  $30 \text{ s}$  时(图 3(a))衬底上已不留底膜,但倒八字形侧面不明显,  $90 \text{ s}$  时(图 3(b))获得了有利于剥离的倒八字形侧壁,此时光刻

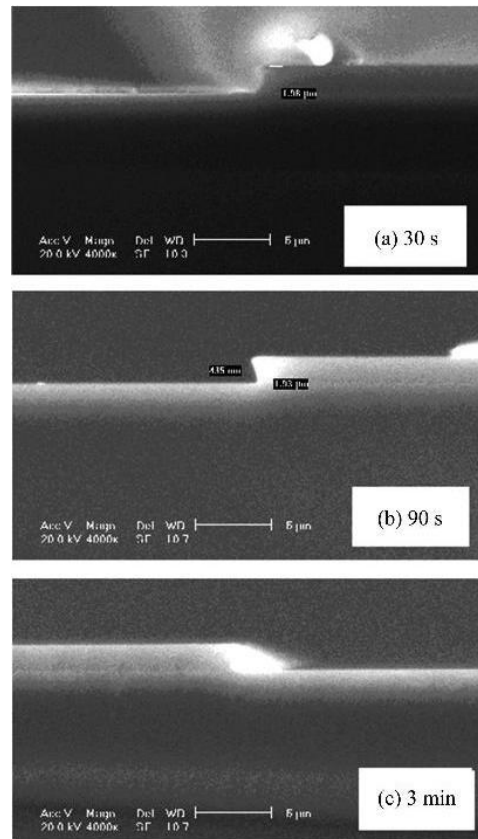


图 3 不同显影时间下 4030 反转胶剖面 SEM 图

Fig. 3 SEM profile graph of AR-U4030 at different development time

胶的边缘较好,胶厚为  $1.9 \text{ } \mu\text{m}$ ,悬垂倒角约为  $77^\circ$ ,同时衬底上没有底膜,这有利于增加后续沉积的金属薄膜对衬底的黏附性.当显影时间延长至  $3 \text{ min}$  时(图 3(c)),光刻胶图形边缘明显变差,侧壁不够平滑.这是因为曝光时无掩膜区域的光源范围为  $180^\circ$ ,而掩膜边缘处为  $90^\circ$ ,而且由于光刻胶的吸收作用使得越靠近底部曝光量越少<sup>[14]</sup>,因此曝光量形成了八字形分布.曝光过的 4030 胶反转烘烤后发生交联而变得稳定,在泛曝光后不溶于显影液,而原先未曝光的胶经泛曝光后溶于显影液.适当延长显影时间有助于过渡区按曝光量分布部分溶于显影液,形成较好的倒八字形状.但是过长的显影必然会影响到光刻胶的图形精度,因此 4030 显影时间控制在  $90 \text{ s}$  以内.

根据优化工艺参数制备的 4030 反转胶,可以获得  $2 \text{ } \mu\text{m}$  甚至更小的图形精度.4030 在丙酮中可以迅速地溶解,而且丙酮对衬底基本无损伤,因此采用丙酮作为剥离液,配合使用去离子水可将残留物冲洗干净.

表 1 Ni 薄膜剥离工艺参数及厚度

| 溅射功率/W    | 120 | 100 | 100  | 80 | 80  | 80  | 80  | 80  |
|-----------|-----|-----|------|----|-----|-----|-----|-----|
| 溅射时间/min  | 30  | 40  | 60   | 40 | 50  | 60  | 80  | 99  |
| Ni 膜厚度/nm | 90  | 130 | 160  | 90 | 130 | 140 | 200 | 230 |
| 超声洗时间/s   | 未剥离 | 20  | 部分剥离 | 10 | 20  | 60  | 30  | 10  |

## 2.2 Ni 溅射镀膜条件对剥离的影响

溅射反转剥离工艺中, 溅射功率和时间、丙酮超声振洗以及样品加热等因素对 Ni 膜质量、厚度以及剥离影响较大. 表 1 为 Ni 膜剥离的相关参数, 实验结果和分析如下:

(I) 溅射功率对剥离效果及 Ni 膜质量有重要影响. 随着功率的增大, 溅射的 Ni 膜质量明显下降且不易剥离. 80 W 溅射 80 min 时微放电器中可干净地剥离(图 4(a)), 功率大于 100 W 时 Ni 膜产生裂纹、褶皱, 且不能完全剥离(图 4(b)). 分析表明, Ni 电阻率较高, 热电导率低, 功率太大会使溅射粒子变大, 影响薄膜表面粗糙度和导电性能<sup>[12]</sup>; 此外溅射功率太大时对光刻胶损害大, 使其出现裂纹, 甚至会使光刻胶变性而无法实现有效剥离. 在保证金属能成功剥离的前提下, 溅射功率也不宜太小, 因为

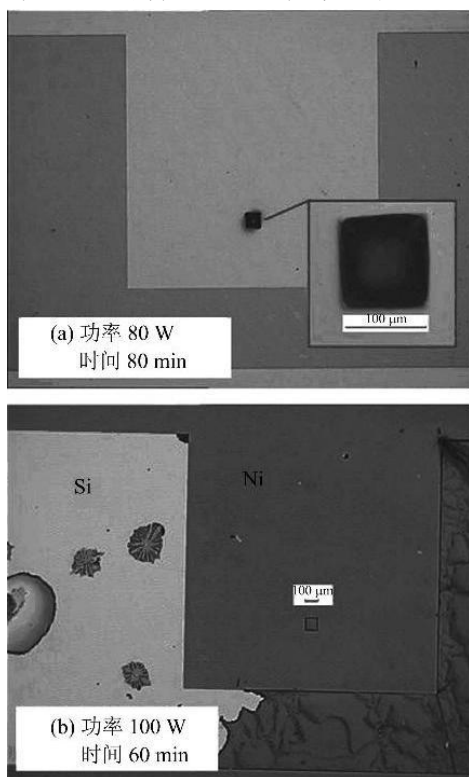


图 4 溅射功率和时间对金属剥离影响  
Fig.4 The influence of sputtering power and time on lift-off

高熔点的 Ni 溅射产能较低, 沉积速率也低, 较低的溅射功率会使薄膜结构疏松<sup>[14]</sup>, 且溅射时间太长而效率低.

(II) 溅射时间对 Ni 膜厚度的影响. 图 5 所示为溅射功率为 80 W 时, Ni 膜厚度随时间变化的关系. 从图中可以看出, Ni 膜厚度和溅射时间基本成线性, 这是因为溅射时 Ar 等离子轰击靶材使得 Ni 原子脱离沉积在基底上<sup>[14]</sup>, 当溅射功率、气流等条件保持恒定时, 增加时间必然增加膜厚. 溅射 80 min 时 Ni 膜厚度约为 200 nm, 达到了微反应器正常工作的电极层厚度. 溅射 99 min 仍可以实现剥离, Ni 膜厚度达到了 230 nm.

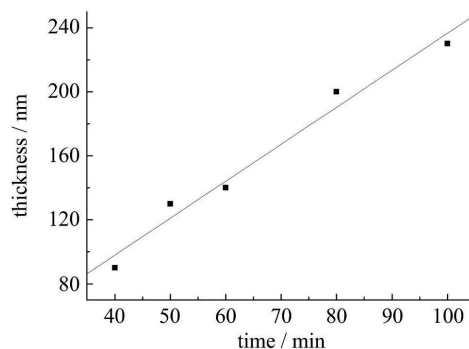


图 5 80 W 溅射 Ni 厚度与时间关系  
Fig.5 Relationship between thickness of Ni and sputtering time at 80 W

(III) 超声振洗对 Ni 膜剥离有重要作用. 平面结构中 4030 胶保持规整的倒八字侧壁, 且 4030 胶和 Ni 膜厚度分别为 1.9  $\mu\text{m}$  和 200 nm, 两者相差约 10 倍, 使 Ni 膜易于在 4030 胶侧壁断开<sup>[7]</sup>, 从而使丙酮渗入而直接剥离. 但在倒金字塔微放电器中, 光刻胶在倒金字塔深槽中凹陷堆积, 侧壁倾斜不规整甚至高度偏小, 这可从图 1 看出, 因此必须借助超声. 超声可对光刻胶根部产生振动, 使丙酮溶液能够进一步从侧壁渗入<sup>[15]</sup>, 促使要去除的薄膜较快地脱离基片. 但是超声振洗功率太大、时间过长对 Ni 膜有损伤, 并且会降低 Ni 膜与基底的黏附性, 甚至使其脱落, 因此选择小功率 (35 W) 的超声振洗, 时间约为 1 min.

(IV) 溅射时样品是否加热对剥离有很大影响. 加热有助于增加 Ni 膜和基底的黏附性, 但是基底过热会使 4030 胶变性甚至炭化, 使其难以从基底上去除而不能实现剥离<sup>[9]</sup>. 在微放电器中, 加热还会引起 PI 膜溶剂蒸发, 使其厚度变薄而不能满足其作为微放电器绝缘层的要求. 实验发现, 不加热溅射的 Ni 膜与基底黏附性可以满足实验要求, 因此, 溅射时不对样品进行加热.

通过以上实验分析, 确定溅射反转剥离工艺参数如下: 采用不加热的磁控溅射方法制备金属薄膜, 溅射功率为 80 W, 时间为 80 min, 超声振洗功率为 35 W, 时间为 1 min. 根据优化的工艺参数制作的微细图形如图 6 所示, 实现了在 200 nm 厚的 Ni 膜上剥离出 2  $\mu\text{m}$  甚至更小的缝隙的工艺水平.

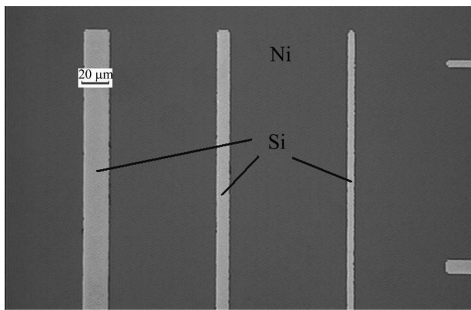


图 6 溅射反转剥离显微图(80 W, 80 min)

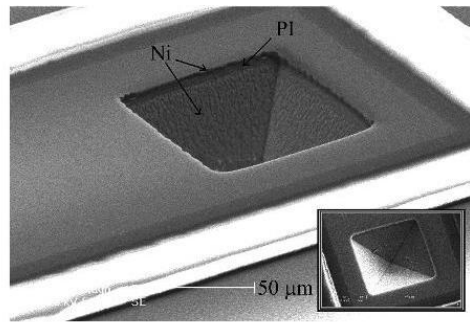
Fig. 6 Photograph of Ni using lift-off process (80 W, 80 min)

### 2.3 微放电器制备及性能测试

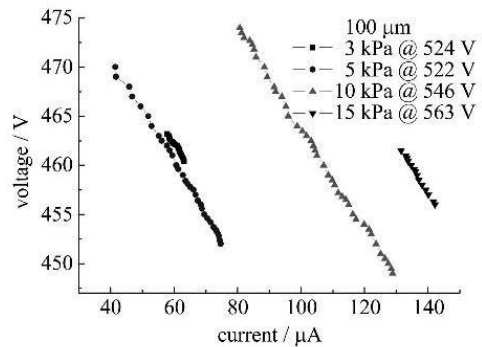
根据优化的工艺参数, 成功地实现了倒金字塔微放电器阳极 Ni 图形化, 所得的金属薄膜质量优良, 具有较高的图形精度. 利用溅射反转工艺将阳极图形化后, 用 RIE 在  $\text{O}_2$  氛围中以 Ni 为掩膜将倒金字塔槽中的 PI 刻蚀干净. 图 7(a) 是 100  $\mu\text{m}$  倒金字塔微放电器的 SEM 图, 可以清晰地看到 Ni/PI/Ni 层状结构; 右下角嵌入图表明倒金字塔结构保持良好, 即四个 111 面汇聚于一点, 有利于微放电器获得优良的电学和光学特性, 以及后续针尖处纳米孔的释放. 实验表明, 100  $\mu\text{m}$  倒金字塔微放电器能在  $\text{SF}_6$  等离子体中稳定放电, 击穿电压在 480 V 左右. 图 7(b) 是微放电器在不同气压下放电时的 V-I 特性曲线, 可以明显地看到随着放电电流的增加阴极位降减小, 属于亚辉光放电<sup>[16]</sup>.

## 3 结论

本文使用溅射反转剥离工艺实现金属 Ni 图形



(a) 100  $\mu\text{m}$  微放电器 SEM 图



(b) 微放电器在  $\text{SF}_6$  中放电的  $I$ - $V$  特性

图 7 倒金字塔微放电器 SEM 图及电学特性

Fig. 7 The SEM of microplasma reactor and the  $I$ - $V$  characteristic of device operated in  $\text{SF}_6$

化, 通过实验研究 AR-U4030 光刻胶的反转性能和磁控溅射方法沉积 Ni 膜的功率、时间等参数对剥离效果的影响. 4030 光刻胶通过软烘、掩膜曝光、反转烘烤、泛曝光等工艺步骤可以实现图形镜像反转, 稍微过显即可得到具有倒八字侧剖面的负性胶图形. Ni 膜采用不加热的磁控溅射方法制备, 溅射功率为 80 W, 时间为 80 min. 剥离时超声振洗功率为 35 W, 时间为 1 min, 得到的 Ni 厚度约为 200 nm, 精度达 2  $\mu\text{m}$ . 最后, 利用溅射反转剥离实现倒金字塔微放电器阳极 Ni 图形化, 获得了较好的图形精度, 从而解决了微放电器制作中的难点工艺. 由此制备的微放电器在  $\text{SF}_6$  等离子体中稳定放电, 这为完成扫描等离子体刻蚀系统加工的研究奠定了坚实的基础.

### 参考文献 (References)

- [1] Becker K H, Schoenbach K H, Eden J G. Microplasmas and applications [J]. J Phys D: Appl Phys, 2006, 39: R55-R70.
- [2] Park S J, Chen J, Liu C, et al. Silicon microdischarge devices having inverted pyramidal cathodes: Fabrication and performance of arrays [J]. Appl Phys

- Lett, 2001, 78(4): 419-421.
- [3] Eden J G, Park S J. Microcavity plasma devices and arrays: a new realm of plasma physics and photonic applications[J]. Plasma Phys Control Fusion, 2005, 47: B83-B92.
- [4] Ostrom N P. Photodetection in silicon pyramidal microdischarge[D]. Urbana, Illinois: University of Illinois at Urbana-Champaign, 2004.
- [5] Wen Li, Zhang Qiuping, Xiang Weiwei, et al. Design and fabrication of the microplasma reactor for maskless scanning plasma etching[C]//Proceedings of the 4th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. New York: IEEE, 2009: 577-580.
- [6] Buder U, von Klitzing J P, Obermeier E. Reactive ion etching for bulk structuring of polyimide[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2006, 132: 393-399.
- [7] 王文如, 杨正兵. 微细金属图形制作中的剥离技术[J]. 压电与声光, 2001, 23(1): 68-73.
- [8] 史锡婷, 陈四海, 何少伟, 等. 剥离技术制作金属互连柱及其在 MEMS 中的应用[J]. 半导体技术, 2005, 30(12): 15-18.
- [9] 黄磊, 陈四海, 何少伟, 等. 蒸发制备金属薄膜实现 MEMS 工艺中电互连[J]. 半导体技术, 2005, 30(12): 12-14.
- [10] Groth S, Krüger P, Wildermuth S, et al. Atom chips: Fabrication and thermal properties [J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(14): 2 980-2 982.
- [11] Jiang W, Ahn J, Xu F L, et al. Fabrication of a low operating voltage diamond thin film metal semiconductor metal photodetector by laser writing lithography[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(10): 1 131-1 133.
- [12] 余凤斌, 夏祥华, 于子龙, 等. 磁控溅射镍膜及其性能的研究[J]. 绝缘材料, 2008, 41(2): 57-59.
- [13] 陈光红, 于映, 罗仲梓, 等. AZ5214E 反转光刻胶的性能研究及其在剥离工艺中的应用[J]. 功能材料, 2005, 36(2): 431-433.
- [14] Franssila S. 微加工导论[M]. 北京: 电子工业出版社, 2006.
- [15] 于映, 赵晨, 罗仲梓, 等. Al、Au 溅射薄膜的剥离技术研究[J]. 真空科学与技术学报, 2005, 25: 112-114.
- [16] 徐学基, 诸定昌. 气体放电物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1996.

(上接第 368 页)

- [3] 季杰, 蒋斌, 陆剑平, 等. 新型 PV-Trombe 墙的实验[J]. 中国科学技术大学学报, 2006, 36(4): 349-354.
- [4] Ji Jie, Yi Hua, Pei Gang, et al. Study of PV-Trombe wall installed in a fenestrated room with heat storage [J]. Applied Thermal Engineering, 2007, 27: 1 507-1 515.
- [5] Buzzoni L, Dall'Olio R, Spiga M. Energy analysis of a passive solar system[J]. Rev Gén Therm, 1998, 37: 411-416.
- [6] Ciampi M, Leccese F, Tuoni G. Ventilated facades energy performance in summer cooling of buildings[J]. Solar Energy, 2003, 75: 491-502.
- [7] Kreider J F, Keith F. Solar Heating and Cooling: Active and Passive Design[M]. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1982.
- [8] Matuska T, Sourek B. Facade solar collectors [J]. Solar Energy, 2006, 80: 1 443-1 452.
- [9] Chow T T, He W, Chan A L S, et al. Computer modeling and experimental validation of a building-integrated photovoltaic and water heating system[J]. Applied Thermal Engineering, 2008, 28: 1 356-1 364.
- [10] Ji Jie, Yi Hua, He Wei, et al. Modeling of a novel Trombe wall with PV cells [J]. Building and Environment, 2007, 42: 1 544-1 552.
- [11] Duffie J A, Beckman W A. Solar Engineering of Thermal Processes [M]. New York: Wiley-Interscience, 1980.
- [12] 杨世铭, 陶文铨. 传热学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1998.