

文章编号 1004-924X(2011)08-1810-06

球面旋涂光刻胶工艺

刘小涵^{1,2*}, 冯晓国¹, 赵晶丽¹, 高劲松¹, 张红胜¹, 程志峰¹

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 中国科学院光学系统先进制造技术重点实验室, 吉林 长春 130033; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要:研究了离心式涂胶工艺理论以实现在凹球面内表面涂布厚度均匀的光刻胶。首先,讨论了影响膜厚均匀性的主要因素;接着,用流体力学理论分析了离心式开口向下球面涂胶过程中胶液的受力流动状态,建立了出胶膜厚度与离心机转速、胶液粘度、旋涂时间等参数关系的数学模型;最后,为了验证理论的正确性,在口径 $\varphi 120$ mm,凹球面半径300 mm,矢高12.5 mm的K9玻璃试验件内表面开展涂胶工艺实验。测试分析结果表明,该理论分析模型与实际情况相符,根据理论分析采用主轴与工件旋转轴偏心的装夹方法,在整个球面内表面可以得到厚度均匀的胶膜。当光刻胶黏度为1.1~1.9 Pa,主轴转速为3 000~6 000 r/min时,可在凹球面上涂布厚度为0.5~1 μm 的均匀胶膜。

关键词:光刻胶;离心式涂胶;流体力学;胶膜厚度;胶液粘度;转速;

中图分类号: TN305.7 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20111908.1810

Process of spherical photoresist spin coating

LIU Xiao-han^{1,2*}, FENG Xiao-guo¹, ZHAO Jing-li¹,
GAO Jin-song¹, ZHANG Hong-sheng¹, CHENG Zhi-feng^{1,2}

(1. *Key Laboratory of Optical System Advanced Manufacturing Technology, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;*
2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)
** Corresponding author, E-mail: liuxiaohancimp@sohu.com*

Abstract: A centrifugal coating technology was researched to coating the uniform thickness photoresist on a concave spherical surface. Firstly, the critical factors affecting the uniform of photosensitive resist and the film forming force were investigated. Then, the centrifugal glue adhesive force during the flow state was analysed in the spherical photoresist spin coating down opening based on the hydrodynamic theory. A mathematical model to describe the relationship among the film thickness and centrifuge speed, viscosity of photoresist and the spin coating time was derived. Finally, in order to verify the correctness of the formula, some experiments of photoresist spin coating on the K9 glass concave sphere with a diameter of 120 mm, radius of 300 mm, vector height of 12.5 mm were performed. The experimental results certify that the proposed theory is consistent with the actual situation well. On

收稿日期:2010-12-02;修订日期:2010-12-17.

基金项目:国防科技预研基金资助项目(No. 10.4.2. ZK1001)

the theoretical analysis, the uniform film thickness on the inner surface of an entire sphere can be obtained with the disalignment of photoresist pin coating axis and the main axis of electric engine. When the viscosity of photoresist is $1.1 \sim 1.9 \text{ Pa}$ and the speed of main axis is $3\,000 \sim 6\,000/\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, the uniform film thickness is $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ on a concave sphere.

Key words: photoresist; centrifugal coating; hydromechanics; film thickness; viscosity; rotating speed

1 引言

随着微细加工技术的发展,许多前沿科学纷纷采用微电子加工技术制作高精密器件。涂胶作为制作加工工艺的关键技术之一,已受到该领域科研人员的广泛关注。光刻胶涂布方法很多,有喷雾法、提拉法、滚动法、离心法和流动法等^[1],其中离心式涂胶方法是 IC 制造技术中光学刻划工序最常用的一种涂布光刻胶的方法,该方法以稳定性好、涂胶均匀等优点而被广泛采用。由于该方法最适用于涂布旋转体零件^[2],无疑是凹球面涂胶的最佳选择。涂胶是在透明光学窗上制作微米级线宽金属网栅的首道工序,关系到整个工艺流程的成败,因此对在凹球面上制作的金属网栅精度有着极为重要的影响。

光刻胶层厚度及其均匀性与光刻胶粘度、离心速度、环境温度、湿度等多方面因素有关^[3]。由于旋转凹球面上的流体力学很复杂,对其进行精确的数学描述较为困难。国外开展这方面的研究比较早,50年代,Emslie等^[4]最早给出了旋转平面上流体膜层厚度的数学模型,同时根据流体力学建立了凹球面上的力平衡方程;70年代,Meyerhofer^[5]在Emslie等的基础上考虑了溶剂挥发对流体膜层厚度的影响,并通过实验给出了流体在旋转平面上的蒸发速率的经验公式;80年代Daughton和Givens^[6]通过实验证明初始参数(滴胶量、均胶速度、加速度)对胶层的厚度影响不大,而胶液粘度及旋涂稳定速度对厚度均匀性影响较大。国内这方面的研究刚刚起步,许多相关领域近年来才开始涉及,如平面涂胶、开口向上球面涂胶工艺过程的研究,厚度均匀性的影响因素和数学分析模型^[7]的研究等。但是迄今为止,关于开口向下球面旋涂光刻胶的厚度分布规律的数学模型及工艺理论分析尚无报道。

本文首先讨论了开口向下球面涂胶的优点,分析了影响膜厚及均匀性的主要因素。基于流体

力学理论对凹球面向下的时胶液微团进行了受力分析,从流体在球面上的边界条件出发,推导了光刻胶的成膜过程,建立了涂胶厚度与离心机转速、光刻胶黏度、旋涂时间和溶剂挥发等主要因素之间关系的数学模型。通过实验研究证明了采用开口向下旋涂球面光刻胶的工艺理论可以得到一定厚度并且厚度均匀的理想胶膜。

2 球面旋涂光刻胶的工艺分析

2.1 开口向下球面涂胶的优点

与开口向上的涂胶方式相比^[8],开口朝下涂胶理论具有以下优点:(1)剩余胶液易于流出;(2)可得到相同的膜厚且离心机转速低,而前者离心力要克服胶液重力及与工件的附着力,多余的胶液才能飞离工件表面;(3)工件口径尺寸不受限制(上开口旋涂时工件口径小于 $1.632R$);(4)设计的专用夹具使工件在高速旋涂时稳定性好,不会因震动而使工件破碎,安全有保障。因此,开口向下的涂胶理论更适用于各种口径球面工件涂布光刻胶。

2.2 影响膜厚及均匀性的主要因素

胶层厚度的均匀性与光刻胶粘度、离心速度、旋涂时间、环境温度及湿度、光刻胶的质量等多方面因素有关,并且也受工件基底材料、平面度及洁净度的影响,因此在涂胶之前要进行预处理,以改善基底附着力。预处理时可用石油醚清洗工件表面,之后用蒸馏水洗净,最后预烘蒸发掉工件表面的水汽。

胶液黏度和离心机转速是影响膜厚及其均匀性的关键因素,因此调合适的黏度和控制一定的离心力十分重要。当黏度 $< 1.1 \text{ Pa}$ 时,胶液流动性过大,易产生“针孔”,黏度 $> 1.9 \text{ Pa}$ 时,胶液缺乏应有的流动性,导致膜层表面凹凸不平^[9]。尤其是对大口径球面涂胶时,黏度低时胶膜越薄,均匀性越容易保持一致;黏度大时胶膜越厚,均匀性就越难于控制。对于网栅刻划来说,胶膜厚度越

大,经激光直写、真空镀膜后网栅膜厚度越大,面电阻越小,网栅的光电性能越好^[10]。所以在保证要求厚度的前提下应尽量降低胶液的黏度。

离心涂布时间对均匀性的影响随黏度的不同而不同,相同离心转速的前提下,黏度小时旋涂时间短,黏度大时旋涂时间长。但时间过短,胶液还没有充分扩散,会导致均匀性急剧变差;当然时间过长也会加速胶膜表面的硬化时间而降低其均匀性。

2.3 旋涂光刻胶的基本过程

开口向下球面光刻胶旋涂由以下三个阶段组成:

第一步是上胶。在洁净的恒温室内进行试验,先用微米或亚微米级的滤纸过滤胶液,可以减少由于胶液中的粒子造成的疵点。要保证整个表面上都能够涂布光刻胶,要用滴胶管把稀释好、过滤后的胶液滴到开口向上静止状态的凹球面中心后,立即将工件转为开口向下状态进行水平方向低速均胶(500~1000 r/min),直至胶液覆盖住整个表面(滴入的胶量要大于涂胶量)。此阶段惯性力起主导作用,胶液的黏度不足以束缚流体微团的紊乱状态,此时胶液在重力和离心力的共同作用下开始向球面边缘流动。

第二步是加速及高速稳定阶段。离心机的加速度越大,胶膜的均匀性越好,因此要求离心机电机性能要好,能在数秒内达到高速(3000~6000 r/min)状态。这个阶段离心力起主导的作用,胶液在离心力的作用下向球面的边缘方向流动。随着旋转速度的不断增加,胶层越来越薄,直至剩余的胶液与工件以共同的速度旋转,飞离工件表面。在胶液的变薄过程中,胶液的黏滞力起主导作用,流体微团受黏滞力的约束,处于层流状态,此时可以观察到薄膜的彩色干涉图案逐渐扩散的速度越来越慢。

第三阶段是溶剂的挥发过程。随着胶液的缓慢流动变薄,溶剂挥发起主要作用,胶液逐渐形成凝固的胶膜。

2.4 球面涂胶厚度均匀性的理论分析

涂胶的厚度在后两个阶段形成,高速旋转的离心力使涂胶面与胶液之间产生压力 N (如图 1),微团在切向力(离心力在球面切向方向上产生的分力)和重力共同作用下,使胶液不断沿着球面向边缘流动,同时微团具有的动能不断消耗,当层

流附面层阻力与总切向分力相等时,胶液不再流动,即得到胶膜厚度。

根据光刻胶旋涂的流动机理,涉及离心力、重力、黏性力、表面张力、溶剂挥发等多种力的作用结果。为简便分析先合理地假设(1)光刻胶属于牛顿流体;(2)光刻胶液属于黏性不可压缩流体;(3)胶液旋涂过程中黏度不变。

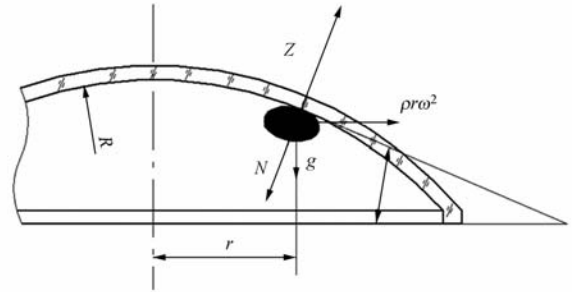


图 1 开口向下流体微团受力分析简图

Fig. 1 Force diagram of infinitesimal fluid down opening

稀释后得光刻胶在高速旋涂过程中不断挥发,尤其在最后阶段,由于胶层很薄,在气流的带动下很快挥发变成凝固的胶层,实际上黏度是变化的,为了便于简化分析,假设黏度是常量。

对于旋涂光刻胶的凹球面:

$$\sin \theta = \frac{r}{R}, \quad (1)$$

式中, θ 为流体微团沿球面切向与水平方向的夹角, r 为与工件旋转轴的距离, R 为基底的球面半径。

任取一单位质量胶液,当离心机迅速加速至稳定转速 ω 时,作用在质点上的力除了重力外还有离心力(受力分析如图 1)。微团沿球表面切向的运动方程为:

$$-\mu \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = -\rho \omega^2 r \cos \theta - g \sin \theta, \quad (2)$$

式(2)中, μ 表示光刻胶运动黏度, v 表示微团在薄膜厚度 z 方向的径向速度, z 表示流体薄膜厚度方向的高度, ρ 表示流体密度, ω 表示旋涂角速度。

由于胶层厚度远小于基底的表面特征尺寸,符合润滑近似条件,因此认为流体和基底的表面没有滑移。此时的光刻胶在凹球面内表面流动,其边界条件与在平面上流动的边界条件^[11]不同,根据分析得到的边界条件为:

当 $r=0$ 时, $z=0$, $v(r, z, t)=0$, 所以

$$\frac{\partial v}{\partial z}(r, z, t) = 0, \quad (3)$$

则可得到

$$v = \frac{r}{\mu R} \left(\frac{1}{2} z^2 - \delta z \right) (\rho \omega^2 \sqrt{R^2 - r^2} + g), \quad (4)$$

不可压缩流体方程为:

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \int_0^\delta v dz \right) = 0, \quad (5)$$

将式(4)代入式(5),可得

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta}{\partial t} + \frac{\delta^2}{\mu R} (\rho \omega^2 \sqrt{R^2 - r^2} + g) \frac{\partial \delta}{\partial r} + \\ \frac{\delta^3}{3\mu R} (\rho \omega^2 \frac{2R^2 - 3r^2}{\sqrt{R^2 - r^2}} + 2g) = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

任意 r 处薄膜厚度 δ 的微分方程为:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{\partial \delta}{\partial t} + \frac{\partial \delta}{\partial r} \frac{dr}{dt}, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta}{\partial r} \frac{\delta^2}{\mu R} (\rho \omega^2 \sqrt{R^2 - r^2} + g) + \frac{\partial \delta}{\partial t} = \\ \frac{\delta^3}{3\mu R} (2g - \rho \omega^2 \frac{3r^2 - 2R^2}{\sqrt{R^2 - r^2}}), \end{aligned} \quad (8)$$

对比式(7),(8)可解得:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{\delta^3}{3\mu R} (2g - \rho \omega^2 \frac{3r^2 - 2R^2}{\sqrt{R^2 - r^2}}), \quad (9)$$

式(9)没有考虑溶剂的挥发。定义 e 为胶层中溶剂的挥发速度,当 r 为定值,对式(9)积分可得

$$\int \frac{d\delta}{\delta^3} = \int_0^t \frac{1}{3\mu R} (2g - \rho \omega^2 \frac{3r^2 - 2R^2}{\sqrt{R^2 - r^2}} - e) dt. \quad (10)$$

实验研究表明溶剂的挥发速度在整个表面是相等的,与工件的旋转角速度有关:

$$e = C \sqrt{\omega}, \quad (11)$$

式中 C 为试验条件的综合系数,由实验室的环境条件(温度、湿度)和设备条件决定。

流体运动黏度 μ 与光刻胶胶液黏度 η 的换算为:

$$\mu = \eta / \rho. \quad (12)$$

由式(10),(11),(12)可得:

$$\delta = \left[\frac{2\rho(\rho \omega^2 \frac{3r^2 - 2R^2}{\sqrt{R^2 - r^2}} + C \sqrt{\omega} - 2g)}{3\eta R} \cdot t \right]^{-1/2}. \quad (13)$$

从式(13)可以看出球面旋涂光刻胶层厚度与光刻胶黏度、转速和径向位置密切相关。在位置 $r=0$ 时膜厚公式没有意义,因此在旋转轴附近的流体分布永远不会均匀^[12]。实验研究表明:要使其胶膜均匀,可采用主轴与工件中心轴偏心的方法,当偏心量约为 $0.5 \sim 1$ mm 时,在主轴附近可

以得到均匀的光刻胶膜。当胶液黏度确定后,离心涂胶的转速与胶膜厚度成反比;当转速一定时,胶膜厚度与黏度成正比,说明理论分析与现实情况是相符的,正确的。

由理论分析看出,要得到厚度均匀的膜层,最主要的是根据要涂布的光刻胶厚度,调合适的光刻胶黏度、控制涂胶过程中的3个阶段的主轴转速和旋涂时间。

3 实验与测试

为了验证理论分析的正确性,在 $\varphi 120$, SR = 300 mm, 矢高为 12.5 mm 的 K9 玻璃凹球面上,采用正性光刻胶(国产 BP-212(T))开展涂胶工艺实验(根据工程制作要求,需在大口径 $\varphi 270$ 的头罩上涂布光刻胶,但由于原子力显微镜无法测试大口径球面的膜厚,只能在小口径球面上试验,然后根据实验数据近似模拟大口径涂胶需要的工艺参数,以下数据都是试验件的测试数据)。

首先设计了工装夹具,如图2所示。为减轻重量,上罩由三根筋板支撑,为了便于剩余的胶液在高速旋涂时穿过下支撑空隙甩离工件表面,其设计成大面积空隙结构;顶部靠弹簧压紧,以增加高速旋涂时的稳定性;侧面用顶丝紧固(压力不能过大),通过顶丝旋进长度大小来决定主轴与工件中心轴的偏心量。实验研究表明:偏心量约为 $0.5 \sim 1$ mm 时,在凹球面表面上可以涂布厚度均匀的光刻胶。

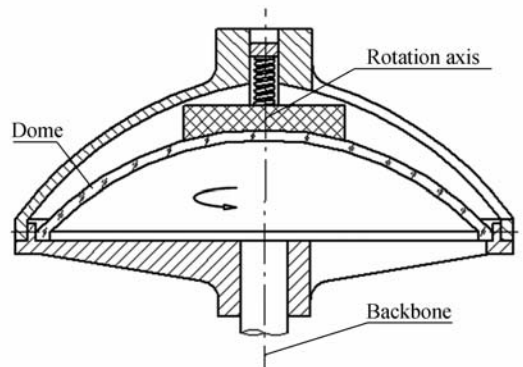


图2 开口向下球面旋涂夹具示意图

Fig. 2 Sketch of spherical spin coating down opening

在试验过程中,首先将表面处理过的凹球面工件以开口向上的状态放置在超净工作台上,然后将适量的光刻胶胶液用胶管迅速滴在球心,随

即将工件翻转为开口向下状态,装在专用的工装夹具上,进行水平方向旋转;接着根据要得到的胶膜厚度选择一定的涂胶机旋转速度;最后形成凝固的胶膜。反复试验表明,要得到 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 的厚度均匀的膜层,可采用如表 1 所示的工艺参数,在凹球面上涂布厚度均匀的胶膜,能够满足工程刻划的要求。

表 1 涂胶工艺参数

Tab.1 Technical parameters for coating of photoresist

成膜阶段	旋涂速度/($r \cdot \text{min}^{-1}$)	旋涂时间/s
低速均胶	500~1 000	20
加速涂胶	1 000~3 000	10
高速稳定	3 000~6 000	30
溶剂挥发	逐渐减速至停	

当黏度、时间一定时,根据推导的理论分析模型计算不同转速时光刻胶的厚度值(理论值)和实验测试值的拟合曲线如图 3 所示。

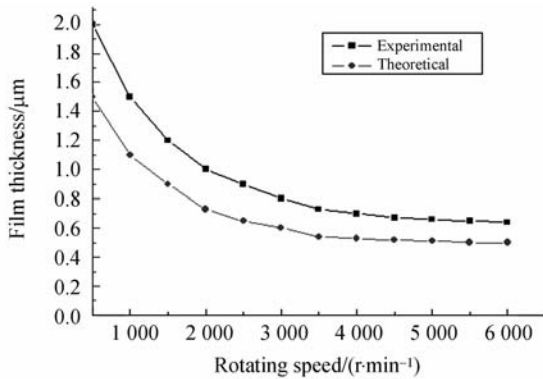


图 3 主轴转速与膜厚的关系

Fig. 3 Relationship of film thickness and rotating speed

从图 3 可以看出:当胶液黏度,旋涂时间一定时,随着主轴转速的提高,膜厚会减少,理论分析与实际测试的变化规律相符。

当胶液黏度一定时,位置 r 处胶膜厚度的理论值和实测值(胶膜在激光直写、显影之后用原子

力显微镜测试凹槽的高度来测试膜厚)的拟合曲线如图 4 所示。

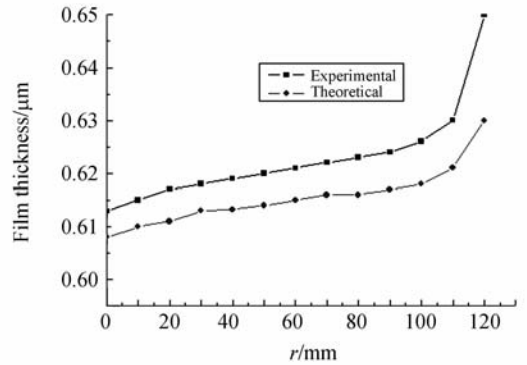


图 4 径向位置 r 处胶膜厚度

Fig. 4 Thickness of film at location r

可以看出,不同 r 处胶膜厚度的理论值与实测值相近,研究表明通过采取主从轴偏心的球面旋涂技术,可以得到厚度均匀的胶膜。

4 结 论

通过与开口向上球面涂胶方式对比,分析了开口向下凹球面涂胶的主要优点,讨论了影响胶膜厚度及均匀性的主要因素,论述了球面涂胶工艺过程的 3 个主要阶段及各阶段胶液的主导作用力。基于流体力学理论对凹球面向下时的胶液微团进行了受力分析,从流体在球面上的边界条件出发,推导了光刻胶的成膜过程,建立了涂胶厚度与离心机转速、光刻胶黏度、旋涂时间和溶剂挥发等主要因素之间关系的数学模型。理论分析得出:球面中心轴附近的胶层厚度永远不会均匀,提出了采取离心机主轴与工件旋转轴偏心的工艺措施。通过在玻璃头罩上旋涂光刻胶实验,采用主从轴偏心 $0.5 \sim 1 \text{ mm}$ 工艺方法得到了测试值与理论值基本接近,并且厚度较为理想的均匀胶膜,为在大曲率、大口径球面上制作高精度金属网栅膜提供了技术保障。

参考文献:

- [1] 谢永军. 曲面激光直写技术[D]. 北京:中国科学院, 2003.
Xie Y J. Surface laser direct writing technology [D]. Beijing: Graduate university of the Chinese A-

cademy of Science, 2003. (in Chinese)

- [2] 付永启,李凤友. 离心涂胶过程的参数变化分析与模拟[J]. 光学精密工程, 1998, 6(4): 75-80.
FU Y Q, Li F Y. Centrifugal coating process analysis and simulation parameters[J]. Opt. Precision Eng., 1998, 6(4): 75-80. (in Chinese)

- [3] 赵晶丽,王惠卿,等.凹球面涂布光刻胶均匀性研究[J].应用光学,2009,30(1):101-104.
ZH J L, W H Q, *et al.*. Concave spherical surface uniformity of photoresist coating [J]. *Applied Optics*, 2009, 30(1):101-104. (in Chinese)
- [4] EMSLIE A G. Flow of a viscous liquid on a rotating disk[J]. *Appl. Phys*, 1958, 29(5): 858-862.
- [5] MEYERHOFER D. Characteristics of resist film produced by spinning[J]. *Appl. Phys*, 1978, 49(7): 3993-3997.
- [6] DAUGHTON W J, GIVENS F L. An investigation of the thickness variation of spun on thin film commonly associated with the semiconductor industry [J]. *Electrochem. Soc*, 1982, 129(1):173-179.
- [7] 巴音贺希格,张浩泰,等.凹球面基底离心式涂胶的数学模型及实验验证[J].光学精密工程,2008,16(2):229-234.
BAYAN H X G, ZHANG H T, *et al.*. Mathematic model and experiment verification of spin-coating on concave spherical substrate[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2008, 16(2):229-234. (in Chinese)
- [8] FENG X G, SUN L C. Mathematical model of spin-coated photoresist on a spherical substrate[J]. *Optics Express*, 2005, 18(13):7070-7075.
- [9] 付永启,赵晶丽.离心式胶膜厚均匀性的影响因素分析[J].光学精密工程,1996,4(2):94-97.
FU Y Q, ZH J L. Centrifugal film uniformity of the factor analysis [J]. *Opt. Precision Eng.*, 1996, 4(2):94-97. (in Chinese)
- [10] 冯晓国,方梁,等.金属网栅结构参数设计与制作[J].光学精密工程,2005,13(1):59-64.
FENG X G, FANG L, *et al.*. Characteristic dimension design and fabrication of metallic mesh [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005, 13(1):59-64. (in Chinese)
- [11] YUE H D, PAN L F, BIN Y J, *et al.*. Mechanics analysis in CD-R dye coating process [J]. *SPIE*, 2002, 4930:253-257.
- [12] ACRIVOS A, SHAH M J, PETERSEN E E. On the flow of a non-newtonian liquid on a rotating disk[J]. *Appl. Phys*, 1960, 31(6):963-968.

作者简介:



刘小涵(1978—),女,吉林长春人,博士研究生,主要从事雷达隐身薄膜材料的研究。E-mail: liuxiaohancimp@sohu.com



冯晓国(1974—),男,吉林长春人,博士,副研究员,1998年于吉林工业大学获得工学学士学位,2006年于中国科学院研究生院获得理学博士学位,主要从事光学精密仪器设计和雷达隐身薄膜材料的研究。E-mail: fxx74@163.com



赵晶丽(1962—),女,吉林长春人,高级实验师,主要从事光刻复制工艺的研究。E-mail: fxx74@163.com



张红胜(1961—),男,吉林长春人,实验师,主要从事光学码盘刻划检测的研究。E-mail: xnxlzhy999@126.com



程志峰(1979—),男,山东临沂人,助理研究员,博士研究生,2005年于大连理工大学获得硕士学位,主要从事光电仪器结构设计及优化分析等方面的研究。E-mail: chengzhif2004@yahoo.com.cn

导师简介:



高劲松(1968—),男,吉林白城人,研究员,博士生导师,现任中国科学院长春光学精密机械与物理研究所光学技术中心主任,主要从事薄膜光学技术的研究。E-mail: gaojs@ciomp.ac.cn