

以全像干涉及精密電鑄技術製作高分子薄膜光柵結構

Fabrication of High-resolution Periodical Structure on Polycarbonate Thin Film Using Holographic Interferometry and Electroforming Process

李昆益¹ 李世文¹ 李偉裕²
Kun-Yi Lee Shih-Wen Lee Wei-Yu Lee

¹ 中華技術學院電機系助理教授

² 中華技術學院電機系教授

Department of Electrical Engineering
China Institute of Technology

摘 要

本論文研究以全像干涉及金屬電鑄翻模技術製作聚碳酸酯高分子薄膜之次微米光柵結構。首先，以氦鎘雷射之全像干涉技術在正光阻薄膜上形成次微米之週期條紋。其次，以鎳鈷電鑄將週期條紋圖案轉移至金屬模仁。最後，利用熱壓機及金屬模仁之條紋圖案製作具有光柵結構之聚碳酸酯高分子薄膜。此技術已證實可以精密控制光柵之週期及深度。光柵週期誤差平均小於 1.7%，光柵深度誤差平均小於 5.7%。

關鍵詞：全像干涉、電鑄翻模、光柵、聚碳酸酯高分子

Abstract

A procedure for prototyping a periodic structure on polycarbonate at submicron order using holographic interferometry and electroplating metal molding processes is described. First, holographic interference using a He-Cd (325nm) laser was used to create periodic line structure on an i-line sub-micron positive photoresist film. Pattern was then transferred to a metal mold using Nickel-Cobalt electroforming. Final line pattern on a polycarbonate thin film was form from the metal mold using a hot press machine. The technique shows accurate control for the transferring of a grating's period and depth. The grating pattern on the polycarbonate polymer produced by the metal mold shows an average of less than 1.7% error in the grating period and an average of

5.7% error in depth reproduction.

Keywords : holographic interferometry, electroplating molding, grating, polycarbonate

一、簡介

光柵被廣泛使用於積體光學元件作為濾波、多工、聚焦...等功能[1-6]。在所有製作光柵的材料中，高分子光柵由於具有成本低及製作簡易之優點而成為研究之焦點。近年來，低成本的需求及高解析微影技術已引起各研究單位投入開發製作光柵結構之新技術。傳統製作高分子光柵技術包括：全像表面輪廓光柵（holographic surface relief grating）[7-9]、電子束微影[10]、雷射束直寫[11]、X-ray 光罩技術[12] 及相位光罩微影[13-14]。雖然這些技術可達到高精密製程，然而其設備相對昂貴而不易取得，且可製作之元件尺寸也受到相當限制。與上述技術比較，全像微影技術具有提供高解析度及大區域圖案轉移之優點。全像干涉技術可藉由改變入射光束角度及輻射時間達到光柵週期及深度之製程彈性。此外，由兩相交作用光束所形成之干涉圖案頻率，理論上僅受限於入射光波長。因此，光柵週期僅受限於所使用之雷射波長。

類 LIGA 製程之先進技術解決了工具磨耗及材料機器耐磨度問題，並能達到次微米的精準度。有很多簡單並只要相當容易製程之複製技術，如：熱壓成型[15]、UV 光成型[16]及微轉移翻模成形[17,18]。類 LIGA 製程能製作一模仁用於上述之成型技術，兩者結合達到大量生產的潛力[19]。轉換塑膠模仁成金屬模仁是類 LIGA 製程的基本概念。以電鑄技術（electroforming）製作足夠厚的微模仁（micro-molds）（至少 2 到 3mm）在實際成型過程中會遇到兩個問題；一是電鑄模仁的變形，其次是電鑄本身成長速度慢。即使一些添加劑被用來控制因內應力（internal stress）引起的變形，即時監控添加劑的使用一直不成熟，電鑄後微模仁的變形仍是無法預測[20]。本論文以兩個步驟改進上述問題。第一個步驟是控制電鑄厚度在 300 μm 以內，有較少的內應力且無任何變形。第二個步驟是使用一足夠厚的模板以支撐成型壓力。

運用全像干涉、精密電鑄及熱壓製程，本論文提出一種製作聚碳酸酯高分子（polycarbonate）薄膜光柵結構的新技術。初步實驗結果證實，金屬模仁與高分子光柵結構之週期及深度可以精確的複製。

二、製程技術

在聚碳酸酯高分子薄膜製作光柵結構之技術包括三種製程步驟：首先，光柵圖案經由雙干涉光束成像於正光阻薄膜。其次，此圖案被轉移至一鎳鈷金屬模仁。最後，運用此金屬模仁，光柵圖案經由熱壓製程被轉移至聚碳酸酯高分子薄膜。

(一) 全像光柵

光柵圖案 (grating patterns) 經由雙光束干涉技術[21]成像於正光阻(Ultra123, Microchem. Corp. MA)。實驗結果發現，使用此製程，光柵圖案之光柵週期及其對應深度可精確控制到低於 1% 的誤差，也獲得幾乎 1:1 的高深寬比 (high aspect ratio)。正光阻薄膜上之光柵外型經原子力顯微鏡(AFM)量測如圖一所示。

(二) 精密電鑄翻模製程

鎳鈷合金之電鑄製程被用於製作金屬模仁。首先，在具有光柵圖案之正光阻澱鍍一層 200nm 鎳的起始層以提高稍後鎳鈷合金電鑄之附著性。接著，將上述試品浸入裝有鎳鈷鹽溶液之硼酸電鍍槽中。鎳鈷棒懸吊在槽中作為陽極以保持溶液平衡。電流通過溶液並導致原子在試品上形成金屬。本論文之電鍍槽設定如表一所示：硼酸濃度 30 至 40g/l，鈷濃度 1 至 20g/l，鎳濃度是 70g/l，pH 值保持在 4.0 附近，溫度保持約 55°C，且溶液以磁力攪拌器攪動。

本論文採用第二陰極來改善通常會呈現類似凹透鏡形狀電鑄模仁之厚度均勻性。第二陰極被放在距第一陰極不到 2.5mm 的位置。兩個陰極分別接不同之電源供應，但共用相同陽極並施加相同的電流密度。第二陰極可降低電鍍區表面之局部離子濃度，進而減緩模仁邊緣之成長速率。電鍍區邊緣因電流密度大而有較高之沉積速率，造成電鑄後金屬模仁邊緣較厚。加入第二陰極可使得第一陰極電鍍區電流密度較均勻而減緩邊緣之沉積速率。

在 15.6 $\mu\text{m}/\text{hour}$ 的速率連續沉積 15 小時後，正光阻模仁表面會沉積 234 μm 厚的鎳鈷金屬層。接著，一片厚鎳板被夾在金屬模仁表面繼續電鍍。30 小時後，厚鎳板和金屬模仁結合，形成一塊 5mm 厚的金屬模仁。最後，正光阻以丙酮剝離。精密電鑄翻模製程如圖二所示。圖三之電子掃描顯微鏡 (SEM) 測量照片顯示，正光阻薄膜之光柵圖案已精確轉移至金屬模仁。根據原子力顯微鏡及電子掃描顯微鏡之量測量照片顯示，金屬模仁之光柵結構與正光阻薄膜之光柵圖案僅有些微

誤差。例如：對於週期 505 nm、深度 333 nm 之光柵圖案，轉移後之金屬模仁光柵結構週期誤差 2nm，深度減少 26 nm；對於週期 703 nm、深度 399 nm 之光柵圖案，轉移後之金屬模仁光柵結構週期誤差 2nm，深度減少 34 nm。

電鑄好的金屬模仁可作為母模，經由傳統熱壓技術即可將光柵圖案轉移到聚碳酸酯高分子薄膜。聚碳酸酯高分子具有良好物理及光學特性，因此適合做為光學元件之材料。首先運用一種類似射出成型的製程，將金屬模仁放在熱壓機的不鏽鋼基板上。接著研究工作溫度與壓力兩種製程參數。在製作過程中，壓力在 5 到 20 kg/cm² 之間調整，維持 180 秒。實驗結果顯示不同壓力對光柵形成並無重要差別。然而，當溫度低於 130°C，實驗證實光柵圖案將無法轉移至高分子。當溫度高於 145°C，試品上開始出現微小氣泡。因此，理想的操作溫度應該在 135°C 至 140°C 間。聚碳酸酯高分子試品的厚度約 2mm，並以原子力顯微鏡測量光柵形狀。根據量測結果，當光柵深度小於 370nm，光柵圖案可以很精確的從金屬模仁轉移至高分子薄膜。比較圖 4(a)及 4(b)兩張分別為聚碳酸酯高分子之電子掃描顯微鏡及原子力顯微鏡照片顯示，光柵圖案是相當成功的被製作。此外，由圖 4(b)顯示，以光柵週期為 503nm，深 307nm 的金屬模仁製作之聚碳酸酯高分子光柵結構有些微誤差。其中光柵週期誤差 9nm，深度減少 15nm。以三個不同金屬模仁進行實驗，其光柵週期分別為 701nm、610nm 及 503nm；深度分別是 365nm、343nm 及 307nm。實驗結果顯示，製作完成之聚碳酸酯高分子光柵結構週期平均減少 1.7% 或 10nm；深度平均減少 5.7%或 20 nm。

為了探討所製作高分子繞射光柵之性能，我們用 325 nm 波長的氬鎘雷射量測 494 nm 週期，深 292 nm 的光柵，其一階繞射效率 η 為 18.51%。

三、結論

運用全像干涉及金屬電鑄翻模技術，本論文成功的建立一種快速製作次微米尺寸光柵的方法。此製程可以製作高深寬比的光柵圖案，並可將光柵複製在聚碳酸酯高分子。高分子光柵之週期及深度與原設計之光柵圖案僅有些微誤差。此製程具有大量製作任意週期光柵結構的潛力。

四、參考文獻

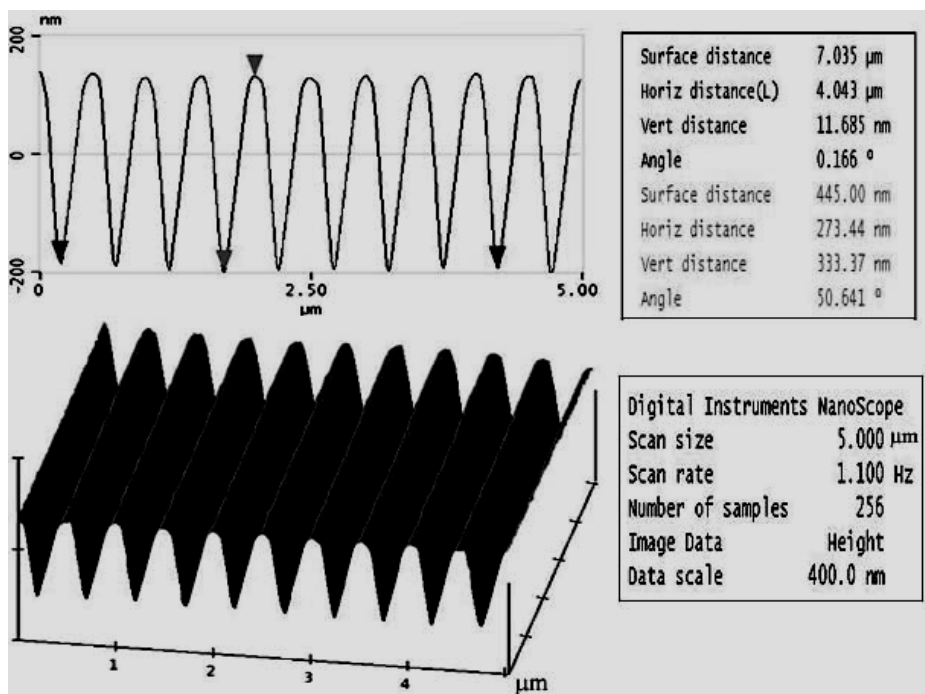
1. N. Imoto, *Journal of Lightwave Technology*, **3**, pp.895-900 (1985).

2. H. Hillmer, A. Grabmaier, H.L. Zhu, S. Hansmann, and H. Burkhard, *J. Lightwave Technol.*, **13**, pp.1905-1912 (1995).
3. C.H. Lin, Z.H. Zhu, Y. Qian, and Y.H. Lo, *IEEE, J. Quantum Electron*, **32**, pp.1752-1759 (1996).
4. Y. Shibata, S. Oku, Y. Kondo, and T. Tamamura, *IEEE, Photonics Technol. Lett.*, **8**, pp.87-89, (1996).
5. A. Sharon, D. Rosenblatt, and A.A. Friesem, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, pp.4154-4156 (1996).
6. S. Yin, F.T.S. Yu, and S. Wu, *IEEE, Photonics Technol. Lett.*, **4**, pp.894-896 (1992).
7. D.Y. Kim, S.K. tripathy, L. Li, and J.Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, pp.1166-1168 (1995).
8. J.W. Kang, M.J. Kim, J.P. Kim, S.J. Yoo, J.S. Lee, D.Y. Kim, and J.J. Kim, *Appl. Phys Lett.*, **66**, pp.3823-3825 (2003).
9. S. Aramaki, G. Assanto, G.I. Stegeman, and M. Marciniak, *J. Loghtwave Technol.*, **11**, pp.1189-1195 (1993).
10. H.Nishihara, Y. handa, T. suhara, and J. Koyama, in *Photo- and Electro-Optics in Range Instrumentation*, J. Water, Editor, *Proc. SPIE*, **134**, pp.152-159 (1980).
11. C.Y. Chao, C.Y. Chen, C.W. Liu, Y. Chang, and C.C. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, pp.2442-2444, (1997).
12. N.Mukherjee, B.J. Eapen, D.M. Keicher, S.Q. Luong, and A. Mukherjee, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, pp.3715-3717 (1995).
13. L. Eldada, S. Yin, C. Poga, C. Glass, R. Blomquist, and R.A. Norwood, *IEEE, Photonics Technol. Lett.*, **10**, pp.1416-1418 (1998).
14. K.O. Hill, B. Malo, D. Bilodeau, D.C. Johnson and J. Albert, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, pp.1035-1037 (1993).
15. Holger Becker, Wolfram Dietz, in *Microfluid Devices and Systems*, A.B. Frazier and C.H. Ahn, Editor, *Proc. SPIE*, **3515**, pp.177-181 (1998).
16. Paul M. Ferm and Lawrence W. Shackjette, in *Linear, Nonlinear, and Power-Limiting Organics*, E. Manfred, Editor, *Proc. SPIE*, **3515**, pp.1-10 (2000).
17. Kateri E. Paul, Tricia L. Breen, Joanna Aizenberg, and George M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, pp.2893-2895 (1998).
18. Xiao-Mei Zhao, Stephen P-Smith and Samuel J. Waldman, George M. Whitesides, and Mara Prentiss, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, pp.1017-1019 (1997).
19. H.D. Bauer, W. Ehrfeld, M. Harder, T. Paatzsch, M. Popp, and F. Smaglinski, *Synth.*

- Metals*, **115**, pp.13-20 (2000).
- 20.M.C. Chou, H.Yang, and S.H. Yeh, *Microsystem Technologies*, **7**, pp.36-39 (2001).
- 21.Wei-Ching Chuang, Chi-Ting Ho, and Wei-Chih Wang, *Optical Express*, **13**, pp.6685-6692 (2005).

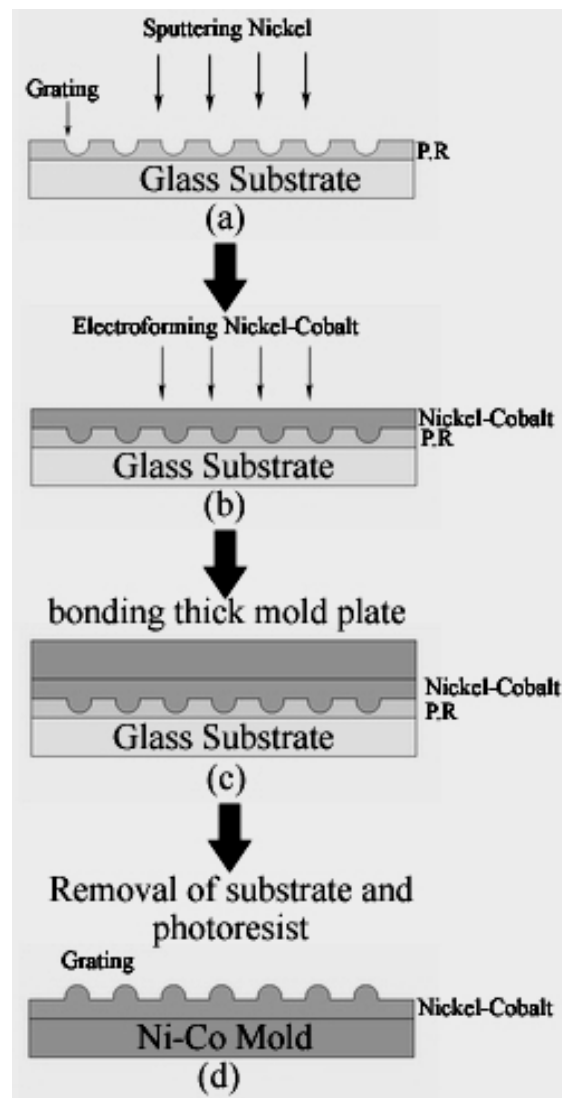
表一、鎳鈷合金之電解液組成

Ni concentration	70 g/L
Co concentration	1~20% (w/o) in sol.
Boric acid	30~40 g/L
Current density	1~10 ASD (Adm^{-2})
PH	4.0±0.5
Temperature	55±1°C
Agitation	Magnetic stirrer



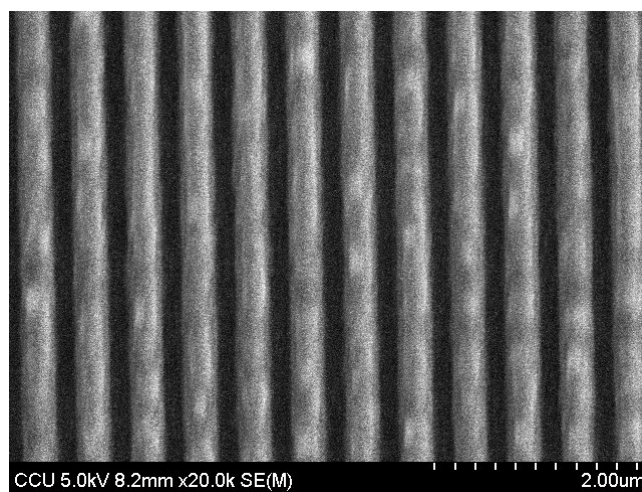
圖一、Ultra123 正光阻(505 nm 光柵週期及 333 nm 光柵深度)之原子力顯微鏡照片

與量測結果

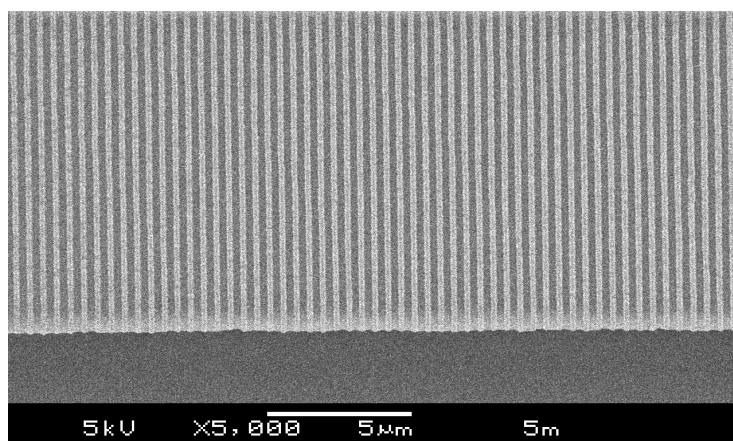


圖二、鎳鈷光柵模仁之精密電鑄製程

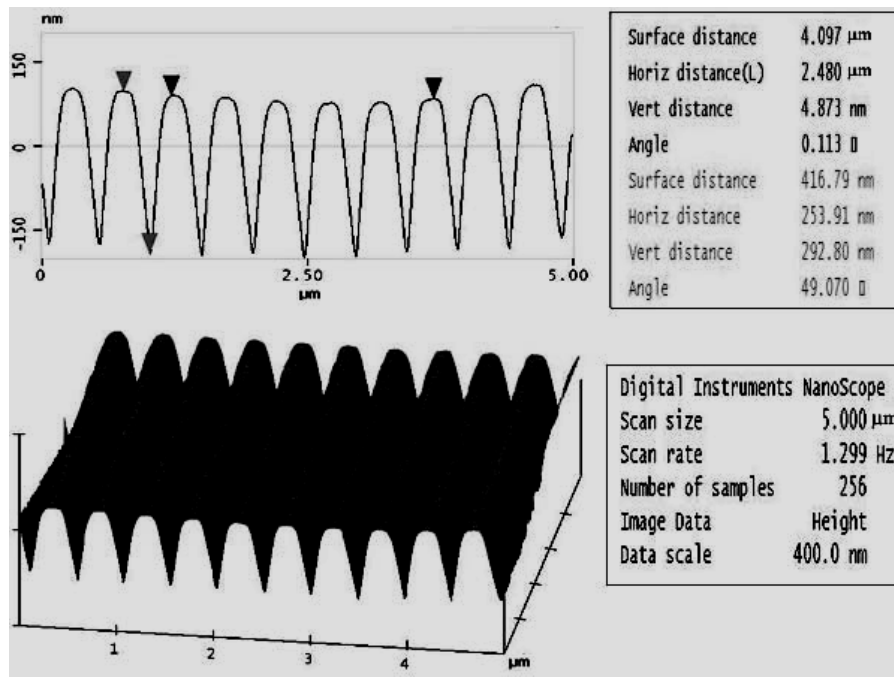
以全像干涉及精密電鑄技術製作高分子薄膜光柵結構



圖三、鎳鈷模仁(503 nm 光柵週期及 307 nm 光柵深度)之電子掃描顯微鏡照片



(a)



(b)

圖四、聚碳酸酯高分子光柵結構(494 nm 光柵週期及 292 nm 光柵深度)之(a) SEM 顯微照相 (b) AFM 顯微照相