

## 第四章 非矽微加工製程技術

### 4.1 前言

微機電製程領域相當地廣泛，其範疇如表 4.1 所示，其中源自於半導體 IC 製程技術的矽基微加工技術，已相當成熟並成為發展的主流。早在 1965 年，Nathanson 便利用面型矽微加工技術製作微元件，亦即利用積體電路製程之薄膜沉積、微影及蝕刻等製程，配合犧牲層蝕刻技術在矽晶片上製作微機械元件，只是當時還沒有面型矽微加工這個名詞。

面型矽微加工可以說是建立在薄膜沉積、微影、蝕刻以及犧牲層蝕刻釋放 (release) 等技術上，可製作出具導電性且懸浮之微機械結構，發展出之應用有梳狀致動器、微夾子、微馬達等微致動器，還有 Fresnel 微透鏡、微反射鏡、分光器等微光學系統等，另外利用懸臂樑或特殊微結構的設計製作，可以應用在材料基本特性的量測，尤其是薄膜材料的基本性質，例如楊氏係數、熱膨脹係數等的測量。面型矽微加工技術主要是建立在利用不同材料間蝕刻率的選擇比，以製作出各種形狀及用途的微結構；而其蝕刻機制為等向性，不同於非等向性蝕刻易受到矽晶格方向的影響，並且可以與積體電路垂直整合製造，達到最小使用面積的目的。

體型矽微加工技術是建立在單晶矽非等向性蝕刻、雙面對準、蝕刻終止與蝕刻遮罩保護等技術上，大約於 1970 年代開始發展，最初被應用於積體電路製造，後來逐漸應用於微機電系統的製程。利用單晶矽非等向性蝕刻的特性，以高摻雜濃度、電化學或 *p-n* 接合等蝕刻終止 (etch stop) 技術，加上二氧化矽、氮化矽或鉻／金等當作蝕刻遮罩 (mask)，或者以鐵氟龍、壓克力等夾具，配合 O 型環作為蝕刻保護，逐漸發展出體型矽微加工技術。隨著雙面對準技術的日益成熟，對矽晶片的加工，也擴展到對晶片上下兩面的加工，用來製造隔膜、懸臂樑與其他 3D 結構，如壓力感測器、加速度計、麥克風 (microphone)、微閥 (microvalve)、微幫浦 (micropump)、微稜鏡 (microprism)、微探針 (microtip) 等。

矽基微加工技術容易量產，可以在一片矽晶圓上不用經過任何組裝步驟，即能製作出數千個微機械元件，大幅降低生產成本。然而，矽基微加工技術亦有其先天上的限制，例如面型矽微加工當其表面輪廓高度差達  $4\ \mu\text{m}$  以上，將造成光阻塗佈與對準曝光的困難，影響到微結構尺寸解析度與深寬比，而且後續薄膜沉積製程也會有階梯覆蓋 (step coverage) 的

表 4.1 MEMS 領域中微製造技術分類表。

矽基微加工	體型微加工技術	蝕刻技術 • 等向性蝕刻 • 非等向性蝕刻 • 蝕刻終止技術	化學蝕刻技術	濕式	浸漬式 漬著式
	面型微加工技術			乾式	電漿蝕刻 反應離子蝕刻 濺射蝕刻 離子束蝕刻
			光蝕刻技術		
		薄膜技術	積體電路技術 接合技術 高深寬比製程 犧牲層結構釋放技術		
非矽基微加工	LIGA 技術	X 光深光刻術	精密電鑄技術 • 純金屬電鑄 • 合金電鑄		微成形技術 • 塑膠微結構成形 熱壓成形 射出成形 輥壓成形 紫外光硬化法 • 陶瓷微結構成形 粉末射出成形 帶板鑄造
	類 LIGA 技術	紫外光厚膜光阻微影 準分子雷射微加工 感應耦合電漿離子蝕刻* 電子束光刻術			
	微機械加工	切削加工	微切削加工 微鑽孔加工 微銼削加工 微輪磨加工		
		非切削加工	微電鍍成形 微壓模成形 微射出成形 微衝壓成形		
		特殊加工	微放電加工 雷射、離子束及電子束微加工 超音波微加工 原子力顯微加工術		
高分子微加工技術	微雷射光合高分子成形 (Microstereolithography, $\mu$ SL) 軟式微影技術 (Soft Lithography) 微接觸印刷術 (Microcontact Printing, $\mu$ CP) 毛細管微成形 (Micromolding in Capillaries, MIMIC) 微轉印成形 (Microtransfer Molding, $\mu$ TM) 複製成形 (Replica Molding, REM)				
其他低溫製程技術與材料	聚對二甲苯 (Parylene) 明膠 (Gelatin) 蛋白質 鐵氟龍 (Teflon) 矽膠 (Silicone)				

\* 感應耦合電漿離子蝕刻加工技術：一般應用於矽基體型微加工製程之非等向性、高深寬比蝕刻加工。

問題，所以設計愈多層的結構，將使製程變得窒礙難行。另外面型矽微加工技術還將面對薄膜殘餘應力變形、薄膜與基材間因吸附 (stiction) 造成的黏著 (adhesion) 現象及 3D 結構限制等問題。

而體型矽微加工技術則會受限於單晶矽的鑽石立方結晶，產生特定的蝕刻角度，而無法任意蝕刻出特殊形狀的微結構，所以元件設計時就得考量結構上的基本限制。另外，因高溫製程、薄膜沉積或薄膜改質所造成的殘餘應力，易造成蝕刻後的懸浮結構產生形變。再者，蝕刻保護的必要性亦是影響體型矽微加工技術成敗的關鍵。如果晶片正面已經形成一些薄膜圖案，其中部分薄膜會被蝕刻液所影響，則必須製作鐵氟龍夾具配合 O 型環或沉積氮化矽，保護整個晶片正面，待背面蝕刻完畢後再將氮化矽去除。但是在去除氮化矽的同時必須考慮蝕刻選擇比的問題，以免傷及其他的薄膜結構。然而，利用氮化矽保護法的前提是正面薄膜的表面輪廓不可相差太大，因為沉積氮化矽時階梯覆蓋可能無法完美，蝕刻液容易從結構側壁滲入，進而破壞整個元件。

以上敘述之矽基微加工技術的缺點與限制，雖然可以利用元件設計、製程改良或材料選擇匹配等方式，獲得某種程度的改善，但仍會衍生其他問題。再者，矽材料的硬脆性、成形困難性，以及一些功能性的不足，使得僅以單晶矽、多晶矽、氧化矽、氮化矽及金屬薄膜為材料主體所製作之微機電元件，在應用上不免有所限制。此外，因矽基微加工技術源自於半導體 IC 製程技術，故微加工之元件厚度、時間、製程環境與成本，將受到極大的限制。例如沉積氧化矽、氮化矽、金屬薄膜時，其厚度幾乎不可能超過  $3\ \mu\text{m}$  以上，因為薄膜沉積速率太慢，事實上就算勉強沉積完成，也容易因應力問題造成薄膜破裂。因此，為改善矽基微加工技術在高溫製程、材料選擇、結構深寬比等的限制，故發展出非矽基微加工技術，包括 LIGA (德文：Lithographie, Galvanoformung, Abformung；英文：lithography, electroforming, molding) 製程、微機械加工技術、高分子微加工技術，以及為了低溫製程需要所開發之特殊材料加工技術。

微機電元件除了強調特有的結構性能，如光學性質、導電性及導熱性外，為了支援結構強度或增加元件的電、磁致動特性，結構體必須朝著高深寬比 (high aspect ratio) 且複雜的 3D 形狀發展，致使微系統 LIGA 製程技術日益受到重視。此製程結合了光刻術、電鍍鑄模技術，以及微成形之模造量產技術，可應用於微致動器、微熱交換器、微幫浦、微感測器及微光學系統等元件開發。所適用的材料範圍包括半導體、金屬、高分子及陶瓷等；因使用光刻技術，故產品易與 IC 電路結合，機電整合效果佳；利用電鍍鑄模與模造成形技術，易應用於工業批量生產。

標準的 LIGA 製程使用波長  $0.2-0.6\ \text{nm}$  的同步輻射 X 光進行深光刻術，由於同步輻射 X 光具有波長短、繞射現象小、功率大及穿透力強等優點，使得 X 光 LIGA 製程所製作的結構深度、精度、表面粗糙度，乃至深寬比，皆可達到過去微機械加工所無法達到的境界。然而，同步輻射光源為一龐大且昂貴的設備，世界上適合用來進行 X 光 LIGA 製程的同步輻射環僅約 30 座，且 X 光光罩的製作成本與時間的耗費過高。因此，在微元件應用上次微米 (sub- $\mu\text{m}$ ) 精度並非絕對必要的前提下，尋求替代性光源來進行「類 LIGA (LIGA-

like)」製程已成為研究趨勢。

類 LIGA 製程是以不同於同步輻射 X 光的光源進行光刻術，主要的替代性光刻法有紫外光微影、準分子雷射微加工 (excimer laser micromachining) 及反應離子蝕刻 (reactive ion etching, RIE) 等。這些替代性光源的成本雖遠低於同步輻射光源，但是加工精度也由 X 光深刻術的次微米等級降至微米左右，同時光刻深度及深寬比也相對降低，然而在一些微元件的應用方面，次微米的精度與高深寬比並非絕對必要。這些類 LIGA 製程的光源設備所佔的空間小，價格亦較便宜，且在光源設備的改良與新型光阻材料的開發下，亦可獲得令人滿意的加工品質，故仍具有競爭優勢。因此，本章亦針對紫外光厚膜光阻 (thick photoresist) 微影製程、準分子雷射微加工及感應耦合電漿離子蝕刻 (inductively coupled plasma-reactive ion etching, ICP-RIE) 三種替代性光刻技術加以專節探討，其中感應耦合電漿離子蝕刻技術一般是應用於矽基微結構之製作，故亦可歸類於第三章的矽微加工之體型微加工製程部分。另外，精密電鑄與微成形技術亦關係到 LIGA 製程的成敗，而兩者製程本身也都是獨立之專門技術領域，於微機電製程的開發與應用方面，仍存在著待突破的技術要點，故仍以專節方式討論，希望能讓讀者清楚地了解整個 LIGA 製程之技術要點。

廣義的微機械加工是利用微切削、微鑽孔、微銑削、微輪磨等切削加工，或微放電、電子束、離子束、雷射及超音波等特殊加工，再結合微電鑄、微成形、微熔接及電解研磨等後續處理程序，製作並組裝數十微米至數毫米尺寸之微機械元件，其加工精度為微米等級，表面粗度則被要求為次微米級，適合應用於模具工業中的塑膠模、衝模、壓鑄模及鍛造模等，目前以日本的技術發展位居世界領先地位。微機械加工技術可加工成形的材料範圍相當廣泛，包含金屬、矽、玻璃、陶瓷及高分子等；可製造複雜的 3D 微結構，如任意導角與錐角形狀、微小導螺桿，可直接加工於高硬度金屬材料，製作批量生產用之微成形模仁 (mold insert)，這是其他微加工技術所無法達到的層次。

目前發展的微機械加工技術，各種不同製程包括：放電、電解、電鑄、研削、研磨、銑削、切削、衝壓、超音波組裝及雷射微熔接等，都可以整合在同一台加工機上完成，全部製程可以達到完全自動化的能力。此外，微放電加工技術在加工機制中導入化學蝕刻反應，可突破放電加工所受導電材料的限制，用以加工非導電硬脆材料 (如陶瓷、玻璃及鑽石等)，加工後的表面粗糙度與形狀精度可優於雷射加工，加工速度則較超音波加工為快，可發展應用於矽晶圓切片與微小 3D 陶瓷模具的開發。

雖然微機械加工技術與微電子電路的結合性差，但其具有設備與環境維護成本低低的特點，其在製程設計規劃、加工時間及加工費用等方面有顯著的優勢。尤其對於需要小量多樣生產，或對於先導性產品的開發，需要初步測試研究而言，微機械加工更能提供迅速有效且具經濟效益的解決方案，因此本技術的開發仍受到重視，有必要提出加以說明。

另外，在微機電製程技術中，為了簡化矽基微加工或 LIGA 製程的複雜性與降低生產成本，或因應低溫製程與一些特殊材料應用的需要，而發展出一些特有的微加工技術，其中高分子微加工技術包括微雷射光合高分子成形 (microstereolithography,  $\mu$ SL) 與微接觸印刷術 (microcontact printing,  $\mu$ CP)、毛細管微成形 (micromolding in capillaries, MIMIC)、微轉印

成形 (microtransfer molding,  $\mu$ TM)、複製成形 (replica molding, REM) 等四種軟式微影技術 (soft lithography)；而非矽低溫製程技術目的則是為了因應聚對二甲苯 (parlylene)、明膠 (gelatin) 蛋白質、鐵氟龍 (teflon)、矽膠 (silicone) 等材料的應用，所發展之低溫製程技術。這些特殊的微加工技術已在微機電製程領域中，逐漸受到研發人員的重視，尤其在微流體 (microfluid) 與生醫微機電系統 (bio-MEMS) 應用領域的微元件製作方面，扮演著舉足輕重的角色。

藉由第三、四章的說明，讀者將了解各個微加工技術均有其優缺點與適用範圍，但不可主觀地認定何種微加工技術才是最佳，因為這將失去作者所傳達的真正信念。選定微加工技術時必須考慮的因素很多，包括微元件種類、加工形狀與材料、要求精度、應用範圍、生產規模、技術成熟度與 IC 相容性、成本等。因此，讀者必須根據個人微元件製造的需求，選擇適合的微加工技術。當然，既然所有的微加工技術均無法全面滿足微元件製造需求，故進行製程設計規劃，擷取各個微加工技術的特長並加以互補，以發展出複合式的微加工製程，應用於新型微系統產品的開發，將是未來發展的重點。

## 4.2 X 光深刻技術

X 光因具有波長短、穿透力強的特性，若作為曝光光源可提供次微米精度、次微米解析度 (sub-micron resolution) 及高深寬比的光刻能力。早在 1975 年，IBM 即嘗試利用 X 光光刻及電鑄技術製造高深寬比的金屬微結構<sup>(1)</sup>，惟直到 1982 年，完整的 X 光 LIGA 技術 (亦即包括 X 光深刻 (deep X-ray lithography)、電鑄及模造製程) 才在德國卡斯魯爾核能研究所 (Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK) 發展出來<sup>(2)</sup>。當時的計畫目標是製造一個微流分離器，將不同質量的鈾同位素藉由離心力的差異在經過多次曲流之後分離出來 (如圖 4.1 所示)。X 光 LIGA 所提供的高精度、高深寬比微加工能力，可以充分呈現該微流道設計的特

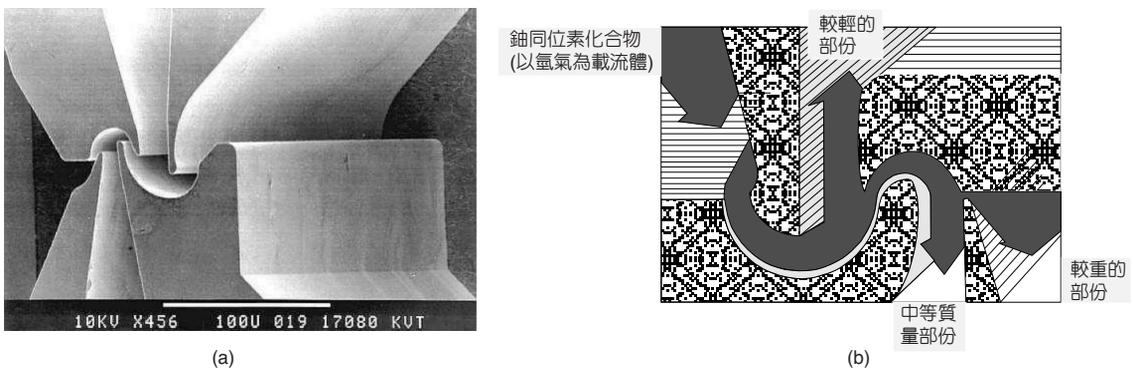


圖 4.1 第一個以 X 光 LIGA 技術製作的元件：鈾同位素微流道分離器。(a) 微流道電子顯微鏡照片 (本圖感謝德國 FZK 研究中心許可使用)，(b) 微流道分離機制示意圖<sup>(1)</sup>。

殊功能，而讓一個靜態的、不耗電的微結構表現出獨特的功能性，這正是 X 光 LIGA 技術應用的典型代表。類似的「功能性微結構」也普遍應用於微波、微光學及微流體熱傳等元件。因此即使在 1995 年之後，諸如厚膜光阻、準分子雷射或乾蝕刻等類 LIGA 技術逐漸發展成熟，而使該技術呈現更多樣的能力與選擇，X 光 LIGA 技術仍具有相當明確而獨特的應用價值。

X 光 LIGA 製程一般均使用同步輻射 (synchrotron radiation) 作為 X 光曝光光源，其主要原因為：

- (1) 準直性佳：同步輻射 X 光的發散角一般均在 1 mrad 以下，因此可提供準直的光刻側壁。
- (2) 光強度高：同步輻射 X 光的光強度 (intensity) 為一般 X 光機的十萬倍以上，因此可大幅縮短曝光時間。

表 4.2 是世界上較具代表性的 X 光 LIGA 研發單位及其使用的同步輻射光源。同步輻射設施因體積龐大且造價昂貴，目前全世界僅有 70 座左右，因此直接影響 X 光深刻技術的普遍應用與研究。鑒於同步輻射光源珍貴，因此 X 光 LIGA 應該朝下列方向發展以提升其工業應用價值：

1. 以模造技術進行量產：完整的 LIGA 製程中僅需一次 X 光深刻生產精密模具，即可進行複製量產製程，對於同步輻射設施的需求可降至最低。
2. 高靈敏度 X 光光阻的開發：X 光深刻所需的曝光時間將可大幅縮短，提高同步輻射光源的微加工製程產率。
3. 小型同步光源的普及：由於微電子、奈米技術及生物科技的蓬勃發展，對於同步輻射光源的需求日益殷切，因此同步輻射光源小型化將是未來發展的趨勢之一。目前已有多家廠商可提供小型同步輻射設施，其中日本住友工業 (Sumitomo) 所製造的 AURORA 即是其中典型的代表<sup>(3)</sup>。

以下便就 X 光深刻相關技術內容作進一步的介紹。

表 4.2 代表性的 X 光 LIGA 技術研究單位。

位址	同步輻射設施	電子能量	主要使用研究單位
德國	ANKA	2.5 GeV	卡斯魯爾研究中心 (Karlsruhe)
德國	BESSY	1.7 GeV	柏林工業大學 (TU Berlin)
法國	LURE	2.5 GeV	巴黎奧賽 (Orsay) 大學
美國	ALS	1.5 GeV	山迪亞 (Sandia) 國家實驗室
美國	SRC	1 GeV	威斯康辛 (Wisconsin) 大學
美國	CAMD	1.5 GeV	路易斯安那州立 (Louisiana State) 大學
日本	AURORA	0.58 GeV	立命館 (Ritsumeikan) 大學
韓國	PLS	2.0 GeV	浦漢 (Pohang) 科技大學
台灣	SRRC	1.5 GeV	同步輻射中心、工業技術研究院

## 4.2.1 同步輻射光源

### (1) 何謂同步輻射？

根據電磁學理論，帶電粒子作加速度運動時便會放射出電磁波，因此當接近光速飛行中的電子受到磁場偏轉，便因相對論效應在其切線方向放射出細錐狀的電磁波 (圖 4.2)。此現象最早是在同步粒子加速器中發現，因此稱為「同步輻射」<sup>(4)</sup>。

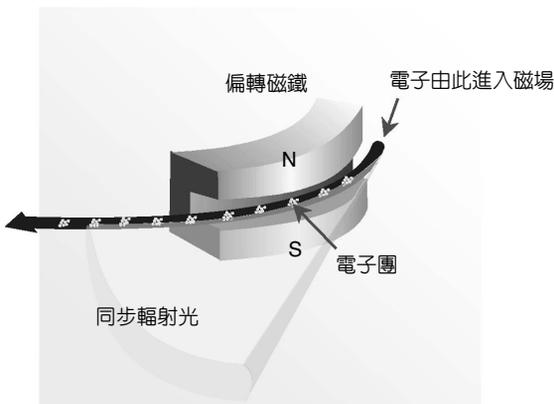


圖 4.2

同步輻射光產生原理示意圖。當接近光速飛行中的電子受到磁場偏轉，便會因相對論效應在其切線方向放射出細錐狀的電磁波，也就是同步輻射光 (本圖由同步輻射研究中心提供)。

今以台灣光源為例 (圖 4.3)，同步輻射設施通常包括增能環 (booster ring)、儲存環 (storage ring) 及光束線 (beamline) 三部分。

1. 增能環：由電子槍所產生的熱電子，在經過線型加速器集束 (bunch) 成電子團後，即被灌入增能環持續加速。當電子達到預定的能量，再透過傳輸線注射至儲存環。
2. 儲存環：一團團的電子以接近光的速度在儲存環內繞行，並輻射出電磁波。儲存環內的射頻電源持續補充電子因輻射所損失的能量，以維持電子在正常軌道內飛行。儲存環內的電流會因電子的損失而逐漸降低，因此必須重新注射以維持相當的電子電流。一般儲存環內電子的生命週期可達數小時之久。
3. 光束線：同步輻射光是一個涵蓋從紅外線至硬 X 光的特殊光源，因此光束線的主要功能除了引導光束至特定實驗站之外，也藉由其中的光學結構過濾特定波段的光源以進行研究。

同步輻射設施是一個複雜而精密的儀器。尤其飛行中的電子團直徑只有  $100 \mu\text{m}$  左右，在以光速繞行儲存環一周之後必須回到原點以避免偏離軌道而損失；同時為了減低電子損失及輻射光源被空氣所吸收的比例，整個同步輻射設施必須保持在超高真空環境下 ( $\sim 10^{-6}$  Pa)，對於加速電源、偏轉磁鐵、真空技術及機械定位均是極大的挑戰。

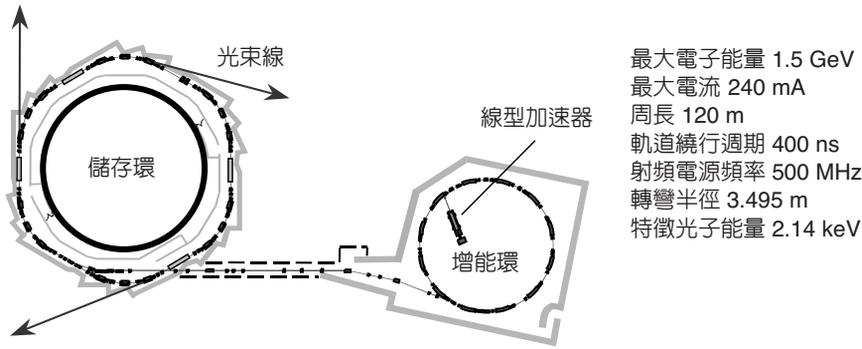


圖 4.3  
 台灣同步輻射設施  
 示意圖與重要的運  
 轉條件 (本圖由同  
 步輻射中心提供)。

(2) 同步輻射光源特性

同步輻射光既然是由加速狀態的電子所產生，光源特性必然與電子能量 ( $E$ ) 及加速度大小 (或磁場大小、轉彎半徑) 有關。其中電子團沿切線方向輻射的細錐狀發散角 ( $\theta$ ) 為<sup>(5)</sup>：

$$\theta_{(mrad)} = \frac{mc^2}{E} \approx \frac{0.5}{E_{(GeV)}} \tag{4.1}$$

以台灣光源為例，其儲存環電子能量為 1.5 GeV，因此其發散角約為 1/3 mrad。此發散角的大小直接影響曝光結構的側壁準直性。當連續取出部分轉彎區段 (通常為數 mrad) 所輻射出的細錐狀光源，可組合成薄而寬的片狀光源，如圖 4.4 所示。此片狀光源強度在垂直方向成高斯分布，因此曝光時試片必須上下移動掃描以取得均勻的曝光強度。

曝光光源的波長會影響光刻解析度及 X 光的穿透能力。同步輻射光為一連續波段光源，而其亮度 (brightness) 最大的波段，亦即其特徵波長 ( $\lambda_c$ , characteristic wavelength) 可表示為：

$$\lambda_{c(nm)} = \frac{0.559\rho_{(m)}}{E^3_{(GeV)}} \tag{4.2}$$

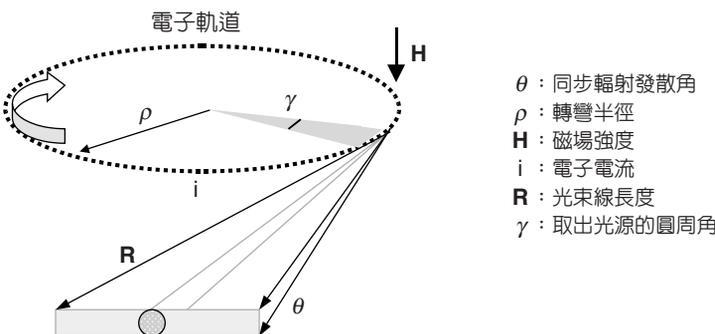


圖 4.4  
 與輻射光源特性有關的同步設施  
 重要參數。

以台灣光源為例，其轉彎半徑 ( $\rho$ ) 為 3.495 公尺，因此其特徵波長約為 0.58 nm。光源的功率則直接影響曝光的時間，而同步輻射光源的功率 ( $P$ ) 與其運轉參數具有以下的關係：

$$P_{(\text{kW})} = \frac{88.47 E^4_{(\text{GeV})} I_{(\text{A})}}{\rho_{(\text{m})}} \quad (4.3)$$

以台灣光源為例，其儲存電流約為 0.15 安培左右 (2003 年將提升至 0.4 安培)，因此其輻射功率約為 19.2 千瓦。

## 4.2.2 X 光光阻材料

### (1) PMMA

X 光深刻技術自 1980 年代發展以來，聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethylmethacrylate, PMMA)，亦即俗稱的壓克力，一直是最普遍採用的 X 光光阻材料。主要原因為其光刻解析度高 ( $\sim 0.2 \mu\text{m}$ )，同時具有優異的光刻表面品質 ( $R_a < 30 \text{ nm}$ )，能充分反映 X 光光刻的特點，因此非常適合製作諸如光柵、光波導及釐米波元件等高精度的微結構。

PMMA 屬於一種正型的 X 光光阻材料。當 PMMA 進行 X 光曝光時，其分子鍵因吸收 X 光的能量而斷裂，而使原來百萬級的分子量遞減至數千級 (如圖 4.5 所示)，斷鍵的過程同時也伴隨氣體的釋出。其中分子量 ( $M_{\text{ND}}$ , g/mol) 與曝光劑量 ( $D$ , eV/g) 之間大致具有下列的關係<sup>(6)</sup>：

$$\frac{1}{M_{\text{ND}}} = \frac{1}{M_{\text{N0}}} + \frac{G(s)}{100 N_A} D \quad (4.4)$$

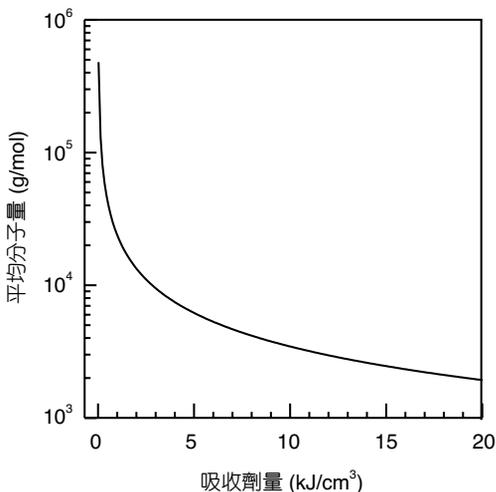


圖 4.5

PMMA 光阻平均分子量與 X 光吸收劑量的關係。

其中  $M_{No}$  為未曝光前的分子量， $N_A$  為亞弗加厥常數 (Avogadro constant)， $G(s)$  為每接收 100 eV 劑量斷裂的分子主鏈。

曝光與未曝光的光阻因分子量的差異會在顯影過程中呈現極大的顯影對比，亦即低分子量光阻將迅速溶解於顯影液中，而留下未曝光的高分子量結構。

PMMA 雖然表現出優異的 X 光深刻品質，然而此光阻在製程上卻有幾項缺點亟待改進：

1. 感光度低。PMMA 的感光劑量約為  $4 \text{ kJ/cm}^3$ ，若要單次曝光  $500 \mu\text{m}$  厚的 PMMA 光阻，以台灣光源為例約需 6 小時以上的曝光時間，這對於 X 光 LIGA 使用珍貴的同步輻射光源而言並不符合使用效益。
2. 抗應力腐蝕 (stress corrosion) 性質不佳。PMMA 光阻在準備與曝光過程中可能因熱或釋氣的發生而累積內應力，並導致脆性的 PMMA 光阻在隨後的顯影過程中產生嚴重的應力腐蝕現象，散佈延伸的裂縫可能破壞光刻的精密微結構。

多年來從事 LIGA 技術的研究團體一直嘗試尋找可以替代 PMMA 的新光阻材料。表 4.3 是幾種可能的 X 光光阻材料的評估結果，其中唯有 PLG (polylactide-co-glycolide) 能夠提供與 PMMA 相當的光刻品質，同時擁有更高的感光度及抗應力腐蝕性質<sup>(7)</sup>。然而該材料仍處於商業公司 (BASF, Germany) 的內部研發階段，目前並無商品化的產品可供使用。

表 4.3 各種 X 光光阻的性質比較。

	PMMA	POM	PAS	PMI	PLG
感光度	-	+	++	○	○
解析度	++	○	--	+	++
光刻側壁品質	++	--	--	+	++
抗應力腐蝕性質	-	++	+	--	++
附著性	+	+	+	-	+

PMMA: poly (methylmethacrylate), POM: polyoxymethylene, PAS: polyalkensulfone,

PMI: polymethacrylimide, PLG: poly (lactide-co-glycolide).

(資料來源：W. Ehefeld, LIGA at IMM, Baniff, Canada, 1994)

## (2) SU-8

SU-8 是類 LIGA 技術中廣泛使用的厚膜負型光阻。藉由化學放大 (chemical amplification) 機制，該光阻只需極少的曝光劑量使其光活化物質 (photon active compound, PAC) 進行光化學反應，並在後續的曝後烘烤 (post exposure baking, PEB) 過程中引發一連串交聯 (cross link) 反應，因此該光阻具有極高的曝光敏感度<sup>(8)</sup>。有關 SU-8 光阻的準備請參考本章 4.3 節。

SU-8 一般均使用 i-line (波長 365 nm) 作為曝光光源，但事實上該光阻亦可使用電子束或是 X 光進行曝光。前人曾研究 SU-8 對於 X 光的曝光反應，發現其敏感度為傳統 PMMA 的百倍以上<sup>(9)</sup>。其他的研究結果則顯示，SU-8 光阻的 X 光深刻精度及側壁表面品質甚至略優於傳統的 PMMA 光阻<sup>(10,11)</sup>。雖然目前尚無文獻報導 SU-8 的 X 光深刻解析度，然而早在 1980 年 IBM 開發該光阻並應用於微電子製程時，即曾以電子束直寫 0.1  $\mu\text{m}$  線寬的 SU-8 光阻結構。由於電子束與 X 光光阻具相容性，相信 SU-8 作為 X 光光阻應該也有次微米的解析度。此外，由於 SU-8 以環氧樹脂 (epoxy) 為基質材料，具有極佳的耐熱性、化學穩定性、附著性及抗應力腐蝕能力，因此對於深刻微結構的良率、尺寸精度及製程相容性均有極大幫助。然而也因為其化學穩定性佳，因此光阻不易剝除仍是其使用上較大的限制。

由表 4.4 的綜合資料顯示，以 SU-8 作為 X 光光阻材料不但有優異的光刻品質、機械性質及耐化性質，尤其感光度為 PMMA 的百倍以上。以台灣光源為例，過去單次曝光 500  $\mu\text{m}$  厚的 PMMA 需要 6 小時以上的曝光時間，若採用 SU-8 光阻則只需要不到 1 分鐘的時間。除此之外，由於光阻特性的提升，對於 X 光光罩 (X-ray mask) 的要求可相對減少，X 光光罩製程的複雜度及難度將可大幅降低<sup>(11)</sup>。這些影響對於 X 光 LIGA 製程的工業化應用價值具有極正面的意義。

表 4.4 SU-8 與 PMMA 光阻的 X 光光刻性質比較。

	PMMA	SU-8	可能的影響
感光度	--	++	感光度高，可縮短曝光時間，簡化光罩製程，利於光刻極深之微結構
解析度	++	(++)	解析度高，有利於製作高深寬比之次微米微結構
光刻側壁品質	++	++	粗糙度低，適合直接作為光學、微波或微流體元件應用
抗應力腐蝕性質	-	++	抗應力腐蝕能力佳，有利於提高光刻結構的良率及完整性
附著性	+	++	附著性佳，特別有利於厚膜光阻製程
化學穩定性	+	++	化學穩定性佳，有利於光阻與電鍍液、蝕刻液的製程相容性
剝除性質	○	--	光阻剝除處理的方式會影響光阻製程的難易度

### 4.2.3 X 光光阻製程

#### (1) 基板的準備

對於 X 光 LIGA 製程而言，基板的選擇必須考慮下列幾點：

1. 基板具導電性，以利於後續的電鑄製程。基板的導電性可由材料本身或是藉由表面鍍導電膜的方式達成。導電材料必須考慮與電鍍液的相容性與電鍍的性質 (是否易生成針孔)。導電層最好不需化學前處理即可電鍍，否則覆蓋其上的光阻微結構會影響化學處理

的完整性而導致大量電鑄缺陷的發生。

2. 基板通常需要有適當的表面粗糙度，以提供基板與光阻或電鑄層間的機械附著性。通常光阻越厚，製程應力越大，需要的粗糙度也越大。基板表面的粗糙度則可藉由化學蝕刻或噴砂的方式達成。
3. 基板需有足夠的結構剛性，以減低製程殘餘應力所造成的基板變形。
4. 對於 X 光深刻而言，基板應儘可能採用低原子序的材料，以避免 X 光照射時產生大量無方向性的光電子 (photoelectron) 與螢光 (fluorescence)，進而影響光刻精度。
5. 若採用化學蝕刻的方式分離電鑄母模與基板，必須選擇適當的基板以提供足夠的蝕刻選擇比 (selectivity)。

基板的準備常因實際的需要 (例如光刻精度、解析度與結構深度) 而有不同的設計與選擇。若欲光刻數百微米厚的光阻結構，典型的例子是以厚銅片作為基板以提供足夠的機械剛性。銅片經研磨拋光後再濺鍍一層約  $3\ \mu\text{m}$  厚的鈦膜作為電鑄起始層 (plating base)，鈦膜並且經過化學處理 ( $0.5\ \text{M NaOH}$ ,  $0.2\ \text{M H}_2\text{O}_2$ ,  $65\ ^\circ\text{C}$ ) 數分鐘使其表面生成  $\text{TiO}_x$  層。 $\text{TiO}_x$  因具有導電性及較好的化學穩定性，因此在後續的電鑄製程前無需再作化學前處理。 $\text{TiO}_x$  同時呈現均勻細緻的粗糙表面 ( $R_a \sim 0.5\ \mu\text{m}$ )，因此可提供良好的光阻附著性。

## (2) 光阻的準備

PMMA 光阻因厚度需求的不同，可選擇旋塗 (spin coating)、鑄造 (casting)、壓板及電漿聚合 (plasma polymerization) 的方式準備。其中旋塗及電漿聚合適合薄光阻製程，鑄造及壓板則適合厚光阻的準備。

PMMA 可像一般光阻旋塗成形，但單次旋塗厚度只有數微米，多作為電子束直寫光阻使用。雖然利用多次旋塗可達到較大的厚度，但各光阻層間的介面常因應力腐蝕現象而影響光刻精度。電漿聚合的 PMMA 具有等向性高、內應力小等優點，文獻也曾報導利用此方法塗佈  $100\ \mu\text{m}$  厚的 PMMA 光阻<sup>(13)</sup>。惟此方法因沉積速率較慢、所需設備較複雜，因此並未被廣泛使用。

早期厚膜的 PMMA 光阻多是用鑄造的方式準備 (如圖 4.6)，其步驟首先將 35 wt% 的 PMMA 粒材充分溶於 MMA 單體中，隨後加入起始劑 (dimethylaniline, DMA) 及硬化劑 (benzoyl peroxide, BOP)，聚合反應即可在室溫下進行<sup>(14)</sup>。由於膠體中的殘留氣體會在固化後的光阻中形成氣泡，而且殘留的氧氣也會阻礙聚合反應的進行，因此膠狀物在鑄造前必須在真空下進行除氣 2-3 分鐘，隨後儘快將膠體澆注至模穴中以免膠體固化而影響其流動性。澆注後的光阻並以玻璃覆蓋其上，減少膠體的氧氣吸附，並且均勻施壓以取得平整的光阻厚度。玻璃表面並噴塗脫模劑以避免光阻的附著。聚合的時間則視硬化劑含量、聚合溫度及光阻厚度而定，從數分鐘至數小時不等。聚合完成的光阻再以高速鑽石銑刀加工其表面至預定的厚度。

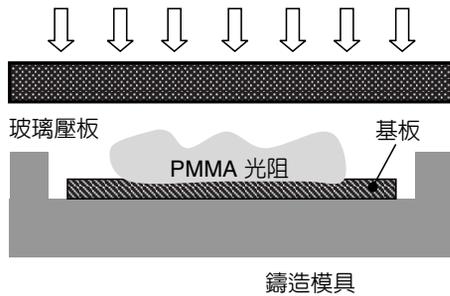


圖 4.6  
PMMA 光阻鑄造架構示意圖。

PMMA 光阻也可將其板材直接黏貼於基板上，並以 PMMA 膠作為黏著劑以提供相近的光刻行為。PMMA 板也可以溶劑處理表面後直接黏貼於基板上。壓板法提供一個快速簡便的 PMMA 準備方式，但板材與基板間的附著性往往是此製程必須克服的主要問題。

#### 4.2.4 X 光光罩

當光線穿透介質材料時，同時也伴隨著光吸收的發生。典型的光罩即利用材料對於光的吸收與穿透行為，提供所需的曝光對比。其中穿透的光強度與介質材料的關係可由下式表示：

$$I = I_0 e^{-\mu T} \quad (4.5)$$

其中  $I_0$  為原始的光強度， $\mu$  為材料的線性吸收係數， $T$  為材料的厚度。

典型的 X 光光罩如圖 4.7 所示，其包含吸收體 (absorber)、鼓膜 (membrane) 與框架 (frame) 等三個部分，圖 4.8 所示為 X 光鼓膜光罩的結構與操作方式。為了提供足夠的曝光對比，吸收體必須儘可能吸收 X 光，因此多採用高原子序、高密度的材料 (例如金)，而且厚度要厚 (~10  $\mu\text{m}$ ，視光刻深度而定)。相反地，鼓膜要儘可能透光，因此多採用低原子序、低密度的材料 (例如鈹)，而且厚度要薄 (~1  $\mu\text{m}$ )。框架的功能則是提供機械的支撐以利於光罩的操作。由以上的描述可知，X 光光罩是由極薄的鼓膜支撐著厚吸收體的脆弱結構，製程中的內應力或機械的動作均可能導致光罩的破壞。此現象隨著光刻深度的增加與所需的吸收體厚度增加而越形顯著<sup>(15)</sup>。表 4.5 則是 X 光光罩與 UV 光罩的比較。

##### (1) 光罩鼓膜

鼓膜的主要功能其實只是提供吸收體的機械承載，但是適合作為 X 光光罩的鼓膜材料還必須滿足幾項要求：



圖 4.7 典型的 X 光光罩，其中吸收體材料為鎢，鼓膜為氮化矽，框架為 Pyrex 玻璃。

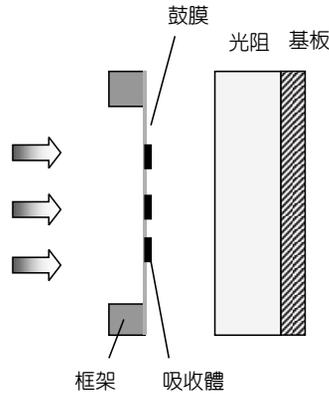


圖 4.8 X 光鼓膜光罩結構與操作方式示意圖。

表 4.5 X 光光罩與 UV 光罩的比較。

	X 光光罩	UV 光罩
鼓膜 (基板) 透光度	> 80%	> 50%
鼓膜 (基板) 厚度	~ $\mu\text{m}$	~ mm
吸收體厚度	> 5 $\mu\text{m}$	~ 0.1 $\mu\text{m}$
表面平整度	< $\pm 1 \mu\text{m}$	< $\pm 1 \mu\text{m}$
光罩/光刻圖形尺寸比	1 : 1	1 : 1 或 N : 1

1. 透光性佳。鼓膜對於 X 光的吸收越少，光源利用的效率便越高，所需的曝光時間也越短，因此鼓膜多採用低原子序、低密度的材料。若欲進行多層對準曝光時，鼓膜材料更必須能讓可見光或紅外光穿透，以利於光罩對準工作的進行。
2. 尺寸穩定度高。鼓膜本身必須具備相當的尺寸穩定度，才能提供高精度的 X 光深刻品質。鼓膜尺寸或型態的改變，主要受光罩製程的殘餘應力，以及 X 光曝光時光罩溫度升高所造成的尺寸變化影響。解決之道除了適當控制製程參數之外，也要選擇高楊氏係數 (>100 GPa) 及導熱性佳的鼓膜材料。
3. 化學穩定性佳。倘若鼓膜的化學穩定性低，在高能量的 X 光照射時將會使鼓膜逐漸劣化而破壞，影響光罩的使用壽命。鼓膜材料也必須具備相當的化學穩定性，才能相容於製程中接觸的顯影液或電鍍液等各式的化學藥品。

除此之外，鼓膜的平整性、表面粗糙度及毒性也是選擇鼓膜材料時必須考慮的因素。表 4.6 是幾種常用的光罩鼓膜材料的比較。圖 4.9 則是幾種鼓膜材料的 X 光穿透率。其中鈹因同時具有極優異的 X 光透光性及尺寸穩定度，理應是相當適合的鼓膜材料。然而因其具

表 4.6 常用的鼓膜材料與性質。

	鈹	鑽石	矽	鈦
X 光穿透性	++	+	○	-
可見光透光度	-	++	○	--
尺寸穩定度	++	++	○	○
表面品質	+	+	++	+
化學穩定性	○	++	++	+
無毒性	-	++	++	++

有毒性，在實際應用上並不普遍。圖表中的資料也顯示氮化矽的性質普遍滿足鼓膜材料的要求，同時也是半導體製程中常用的材料，因此是目前最為廣泛採用的鼓膜材料。惟化學氣相沉積的氮化矽層往往含有相當含量的氧雜質，在長時間 X 光曝光後會逐漸劣化並影響其可見光透光度，此點是使用該材料必須注意的地方。

## (2) 光罩吸收體

X 光光罩吸收體的主要功能是吸收 X 光以提高光罩曝光對比，因此多採用高原子序、高密度的材料。由圖 4.10 材料的光吸收係數可知，金、鎢、鉭等材料在波長 0.5–0.7 nm 時有極大的吸收峰 (absorption edge)，而此波段正好是最適合 X 光深刻的光源 (詳見 4.2.6 節)，因此這些材料均可提供不錯的光遮蔽效率。除此之外，吸收體材料也必須具有高化學穩定性，以免因氧化或化學製程而影響尺寸的精度。

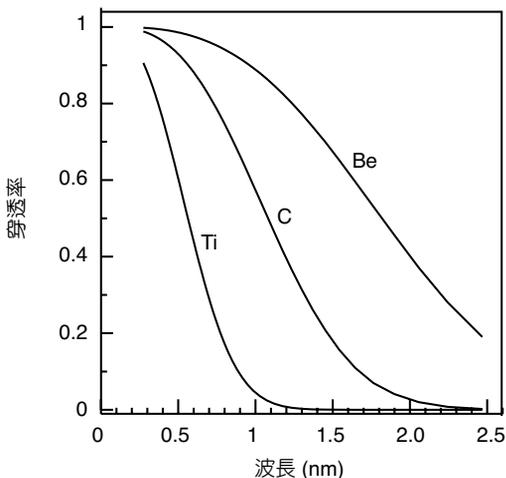


圖 4.9 不同鼓膜材料的透光性質。

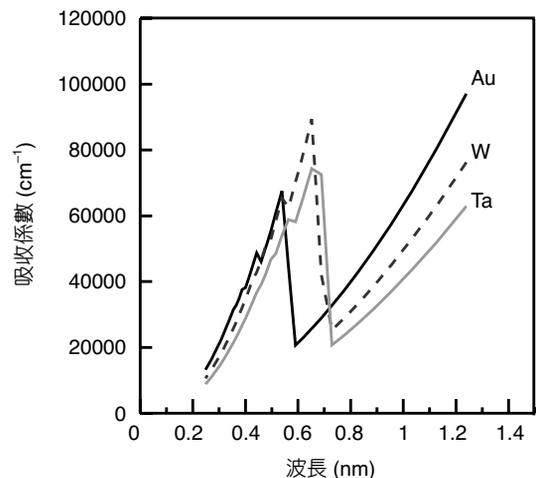


圖 4.10 不同吸收體材料的光吸收係數。

表 4.7 常用的吸收體材料的性質比較。

		金	鎢	鉭	鉑
X 光吸收能力		++	++	+	++
殘餘應力		++	++	○	-
與鼓膜材料的熱膨脹 係數相近	鈹	++	-	○	+
	鑽石	--	+	○	-
	矽	-	+	++	++
	鈦	○	+	++	++
電鑄可能性		++	--	--	--
乾蝕刻可能性		--	++	++	--

在製程考量上，沉積吸收層的殘餘應力應盡量降低，以免破壞易碎的鼓膜或是影響吸收體的附著性。表 4.7 是幾種常用的光罩吸收體材料，其中金因為對 X 光吸收能力強、化學穩定性高，而且製程應力低，因此是最為普遍採用的光罩吸收體材料。惟金吸收體只能以電鑄的方式沉積，對於厚度均勻性與解析度均不易提升。如果所需的吸收體厚度不大，可考慮使用鎢或其合金，並利用反應離子蝕刻的方式轉移吸收層圖形。

圖 4.11 是同步輻射光穿透一個典型 X 光光罩時的劑量分布情形。首先，當連續波長的同步光源穿透塑膠濾片時 (~200  $\mu\text{m}$  厚)，濾片會吸收絕大部分的低能量光源而讓高能量的 X 光穿透。隨後在無吸收體的曝光區域 (以虛線表示)，光源僅被鼓膜少量吸收而照射至光阻，其吸收劑量在厚度方向成指數遞減分布。對於 PMMA 光阻而言，其底部劑量 (感光度) 必須大於 4  $\text{kJ}/\text{cm}^3$  方能在合理的時間內被顯影。同時其頂部 (最大) 劑量則必須低於 20  $\text{kJ}/\text{cm}^3$ ，否則光阻會因為大量斷鍵釋出的氣體而起泡，因此光罩結構與曝光條件必須隨著光阻厚度作適當的調整 (詳見 4.2.6 節)。

圖 4.11 也顯示 X 光在穿透吸收體光罩時被大量吸收 (以實線表示)，因此在光罩下的光阻只有極少量的劑量沉積。對於 PMMA 光阻而言，光罩底下之最大劑量須小於 0.2  $\text{kJ}/\text{cm}^3$ ，因此吸收體厚度必須隨光源特性及曝光條件作改變。圖 4.12 是不同 X 光光源 (特徵波長分別為 0.23 及 0.56 nm) 加工不同光阻厚度所需的光罩吸收體厚度。圖中顯示，光刻深度越深所需的吸收體越厚，而且當 X 光波長越短 (穿透力越強)，所需的金光罩也越厚，方能提供足夠的 X 光遮蔽能力。由以上敘述可知，X 光光刻製程必須有適當的方法計算光阻內的劑量分布，方能根據不同的光源特性與光阻特性設計適當的曝光時間與光罩厚度。有關劑量的計算將在本章 4.2.7 節再作介紹。

## 4.2.5 X 光光罩製程

X 光光罩依結構可分為鼓膜光罩與共型光罩 (或稱為轉移光罩)，以下分別就其製作過程作簡要說明。

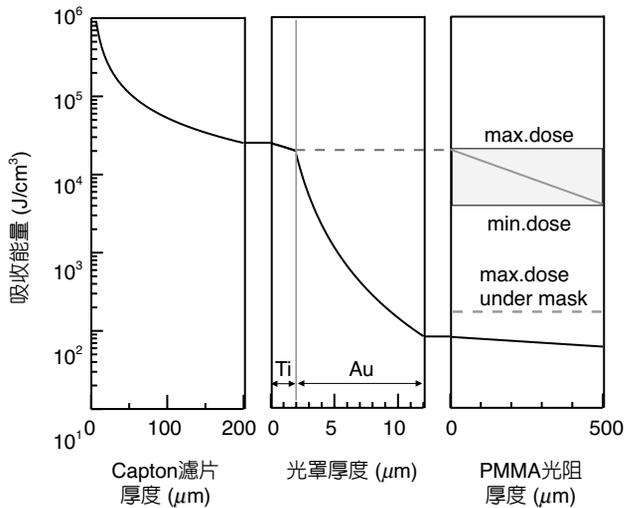


圖 4.11 同步輻射 X 光在濾片、光罩與光阻的劑量分布情形<sup>(5)</sup>。

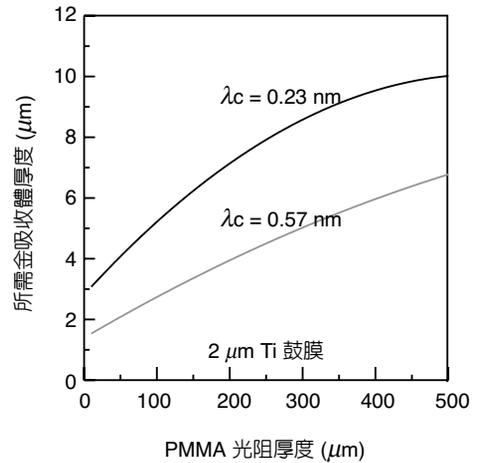


圖 4.12 光罩所需的金吸收體厚度與特徵波長及光阻厚度的關係<sup>(5)</sup>。

### (1) 鼓膜光罩製程

X 光深刻製程必須透過 X 光鼓膜光罩進行圖形轉移才能達到次微米精度與解析度的微加工品質。圖 4.13 即是一個高解析度的 X 光鼓膜光罩製程的示意圖。今以氮化矽鼓膜與金吸收體材料為例，其製程步驟依序為：

1. 以化學氣相方式在矽晶片上沉積 1–2  $\mu\text{m}$  厚的氮化矽。隨後乾蝕刻氮化矽窗口，再配合背向濕蝕刻鼓膜結構 (圖 4.13(a))。此濕蝕刻階段可預留一背層 (backwall)，提供鼓膜足夠的機械強度，以利於後續的光罩製程。
2. 於鼓膜表面塗佈光阻，再以電子束直寫技術進行微影蝕刻 (圖 4.13(b))。
3. 透過電子束直寫的光阻結構電鑄金吸收層，隨後再將光阻去除，如圖 4.13(c) 所示。電子束直寫技術雖可提供極高的解析能力，但電子穿透深度小 (約 1  $\mu\text{m}$ )，因此電鑄金層的厚度對絕大部分的應用而言仍嫌不足。以光刻 10  $\mu\text{m}$  的 PMMA 光阻為例即需要 1.5  $\mu\text{m}$  的金光罩，故此階段僅能製作中間光罩 (intermediate mask)，必須再配合後續製程製作更厚的精密光罩結構。
4. 為了加深光罩吸收體厚度，通常利用一軟 X 光光源，透過步驟三所製作的中間光罩將其上的精密圖形轉移至另一鼓膜結構的厚光阻上，如圖 4.13(d) 所示。
5. 透過厚光阻光刻結構電鑄較厚的金吸收體 (圖 4.13(e))，去除光阻後即可得到 X 光深刻應用的鼓膜光罩，如圖 4.13(f) 所示。

鼓膜光罩雖可提供極精密的光刻解析力，但必須先製作一中間光罩，同時需要另一條軟 X 光光束線 (非 LIGA 使用的硬 X 光) 進行光罩複製，因此製程的困難度及複雜度相當高。光罩的製作與品質也是次微米級 X 光深刻製程成功與否的關鍵。

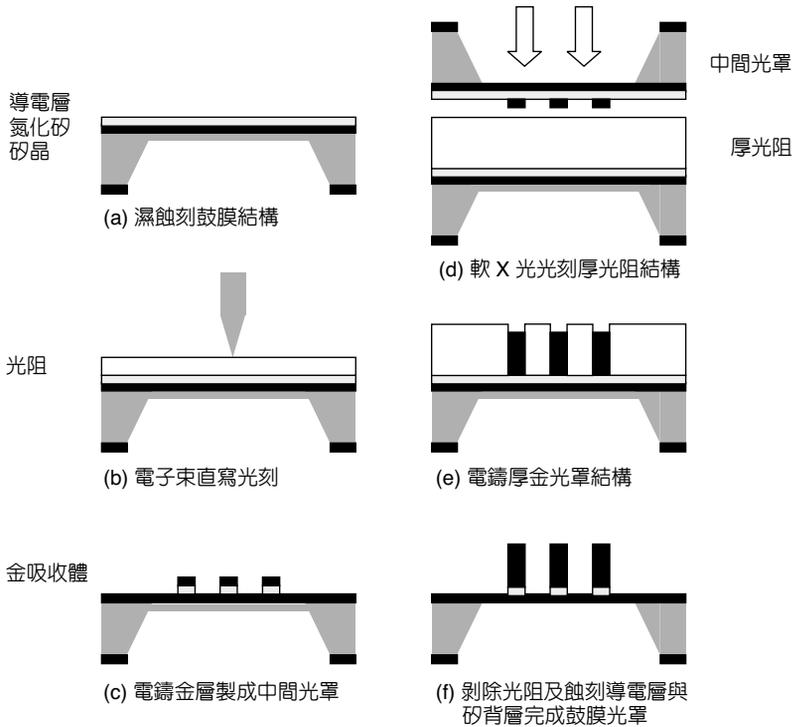


圖 4.13  
高解析度鼓膜光罩製程示意圖。(為便於觀察，結構尺寸並未以等比例繪製)

## (2) 共型光罩製程

以 X 光光刻厚光阻結構時，所需的金吸收體厚度隨之增加。以台灣同步光源為例 (特徵波長為 0.58 nm)，若欲單次曝光 1 mm 深的 PMMA 光阻，所需的金光罩厚度至少為 10  $\mu\text{m}$ ，其累積的殘餘應力將使鼓膜破壞的可能性大幅增加。因此加工厚光阻時，可考慮透過共型光罩，亦即直接將吸收體沉積在光阻表面，因此無須鼓膜提供承載功能。圖 4.14 是典型的共型光罩製程示意圖，其步驟依序為：

1. 在 PMMA 光阻表面沉積 Cr/Au 作為電鍍金的導電層。其中因鍍金液的侵蝕性極強，因此必須用金作為電鍍起始層，厚度約為 50 nm。金也因為其化學穩定性高，因此也可免除電鍍前複雜的表面處理程序。至於鉻層的主要功能為提供金與 PMMA 光阻間的附著力，厚度約為 10 nm。
2. 在電鍍起始層上塗佈光阻並光刻光罩圖形。
3. 透過光阻結構電鍍金吸收層。
4. 剝除光阻並以化學蝕刻去除非光罩區的 Cr/Au 電鍍起始層，即完成共型光罩的準備。其中金層是以碘化鉀 (5%) 與碘 (1.25%) 的水溶液浸泡數十秒後去除。

共型光罩具有簡便、快速的優點，由於沒有鼓膜的脆弱結構，製程的良率也可大幅提升。同時因共型光罩直接製作於光阻上，即使進行多次曝光也無需進行光罩的對準工作，

因此非常適合進行極厚的 X 光微加工製程<sup>(16)</sup>。共型光罩雖然只能使用一次，但是對於完整的 LIGA 製程而言，量產的工具為模具而非光罩。惟此光罩製程的基板 (光阻) 表面平整度較差，曝光時的繞射誤差會造成光罩圖形轉移的精度與解析力降低，因此並不適合作為高解析度的 X 光深刻製程使用。

## 4.2.6 X 光曝光與顯影

### (1) 適合的 X 光波長

同步輻射為一涵蓋紅外線至硬 X 光的連續光源，為了在進行 X 光深刻時能獲得優異的光刻品質，必須選擇適當波長的光源進行曝光，選擇的標準則在於光源對光刻精度的影響。

前人的研究結果顯示，影響光刻精度的主要因素包括繞射現象與光電子散射<sup>(17)</sup>。其中繞射誤差大致與波長的  $1/2$  次方成正比關係，而光電子的散射距離 (誤差) 則與波長的平方成反比關係。若以  $500 \mu\text{m}$  的 PMMA 光阻為例，並將該效應所造成的誤差與波長作圖 (圖 4.15)，可知最小的誤差總合大約發生在波長  $0.2-0.6 \text{ nm}$  之間<sup>(18)</sup>。當波長較長時，光刻誤差主要來自於繞射現象；而當波長較短時，光刻誤差主要來自於光電子的散射。

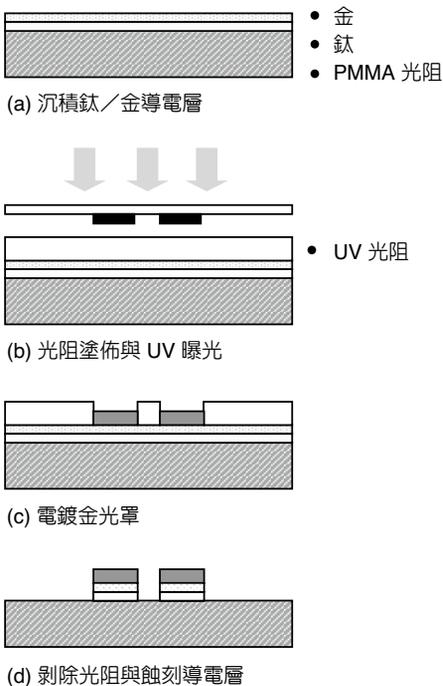


圖 4.14 共型光罩製程示意圖。(為便於觀察，結構尺寸並未以等比例繪製)

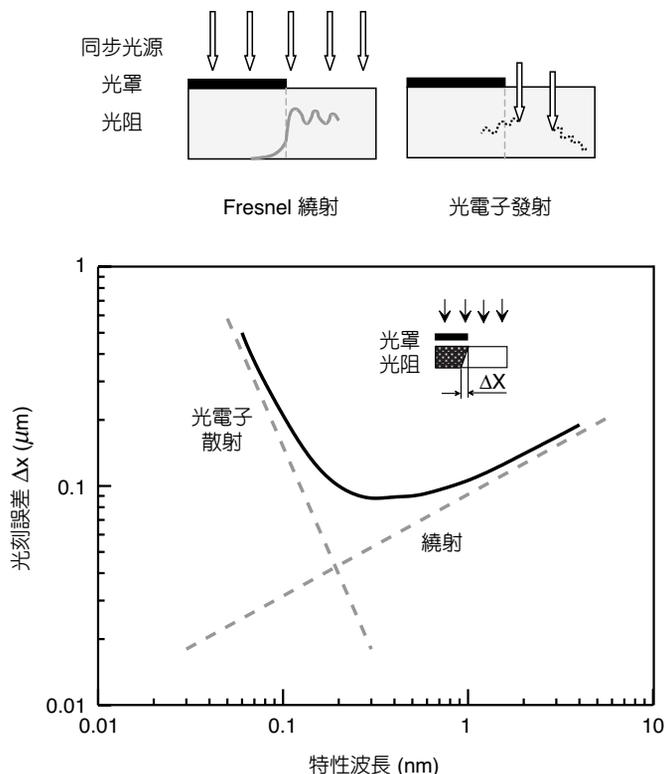


圖 4.15 最適合的 X 光深刻波長與光刻誤差的關係<sup>(5)</sup>。

除了光刻精度的影響外，X 光照射至較高原子序的基板材料時也會產生光電子散射與螢光效應，其結果將會造成未曝光區光阻底部接受額外的劑量沉積，因此 PMMA 光阻顯影時將會發生嚴重的側蝕現象，進而導致微結構的剝落與破壞<sup>(19)</sup>。此現象在使用高能量 X 光曝光時更為嚴重。

同步輻射光源因其設計參數的不同而會有不同的輻射光譜。圖 4.16 是台灣同步輻射光源與法國 ESRF 光源的輻射光譜圖，其中台灣光源的加速電子能量為 1.5 GeV，轉彎半徑為 3.5 m；ESRF 的加速電子能量為 6.0 GeV，轉彎半徑為 25 m。如果要使用以上光源進行 X 光深刻製程，台灣光源必須濾除低能量的波段，而 ESRF 光源則必須去除大部分高能量的波段，才適合作為 X 光深刻光源。

## (2) 如何取出適合的 X 光波長

利用濾片 (filter) 即可輕易去除低能量光源，濾除的波段則可藉由濾片材料及厚度調變。圖 4.17 是台灣光源經過不同濾片後的光譜圖，圖中顯示波峰處的光子能量隨著濾片厚度與原子序的增加而逐漸增大，意即高能量光源所佔的比例逐漸增加。

至於高能量 X 光的去除，通常是藉由 X 光在不同入射角度時的反射情形進行調變。圖 4.18 是不同能量的 X 光在不同入射角時的金表面反射量。圖中顯示，高能量的 X 光隨著入射角度增加，穿透與吸收的比例隨之增加，因此反射量將逐漸減小。而當入射角為  $10^\circ$  時，幾乎可完全去除光子能量大於 2000 eV (或波長小於 0.62 nm) 的 X 光。由此可知，藉由濾片與鏡子的配合應用，可分別去除太低或太高能量的 X 光，並取出適當的波段作為 X 光深刻的光源。

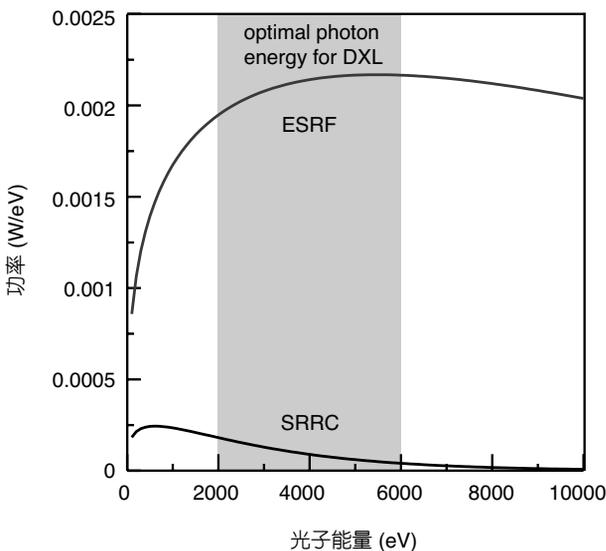


圖 4.16

台灣同步光源與法國 ESRF 光源的輻射光譜比較。

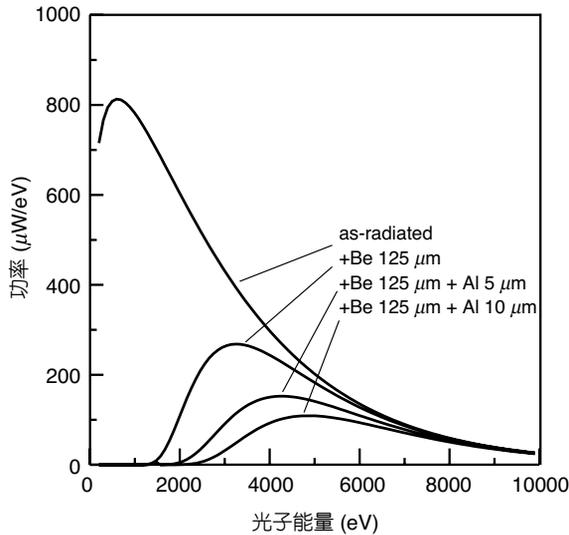


圖 4.17 台灣同步輻射光源經穿透不同材料與厚度之濾片後的光譜圖。

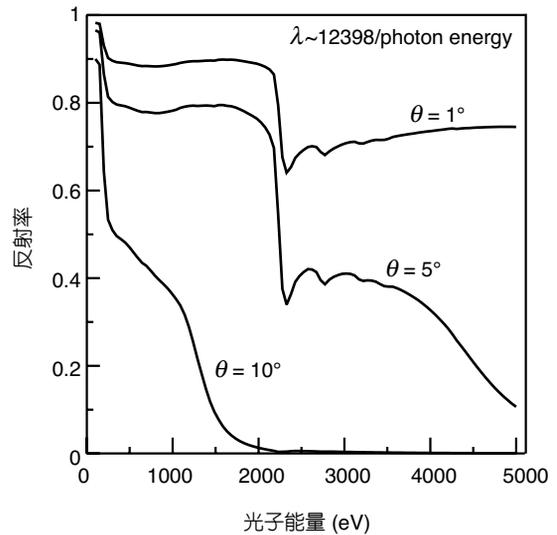


圖 4.18 不同能量的光在不同金表面入射角時的反射量。

### (3) X 光曝光

同步輻射為一扁平的片狀光源，因此曝光時試片(含光罩)必須等速上下來回移動以取得均勻的曝光劑量。曝光時最好在控制氣氛的真空中進行，以減少光源被氣體吸收的比例。圖 4.19 是一個典型的 X 光曝光機與示意圖。片狀的 X 光光源經由光束線導引至曝光機，並以鈹窗隔離兩邊的真空環境。基於透光性與機械強度的考量，其厚度一般選擇在 150  $\mu\text{m}$  左右。鈹窗必須承受光束線與曝光機兩邊的壓力差，任何突然的劇烈壓力變化均可能使脆弱的鈹窗破裂而污染儲存環內的超高真空環境，因此曝光機在進行抽氣或破真空時均需要緩慢進行。

由於 X 光鼓膜光罩極為脆弱，光罩不可直接貼附於光阻進行曝光，通常是以一厚度均勻 (~50  $\mu\text{m}$ ) 的塑膠墊片提供光罩與光阻間的固定間隙。此外，由於高強度的 X 光曝光時會造成試片、光罩與夾具的溫度上升，因此必須有適當的散熱方式以免熱膨脹的效果影響光刻的精度。一般是以循環水冷卻試片基板，同時在曝光機內充填氬氣 (~  $10^4$  Pa)，利用該惰性氣體重量輕、熱運動快的特性將光阻表面的熱量迅速移除。

進行 X 光曝光時，曝光量(單位通常以  $\text{mA} \cdot \text{min}/\text{cm}$  表示)必須根據光阻的厚度、感光度與光源特性進行劑量模擬分析而定。由於儲存環內的電流在注射完成後會逐漸衰減，因此曝光量不可單純以曝光時間計算，而需即時偵測電流並作曝光時間補償。曝光量除了必須考量光阻的感光度(最小劑量)之外，也需考量光阻所能承受的最大劑量，並對光源作適當的調整。以台灣光源為例，若直接以未過濾的光源單次曝光 500  $\mu\text{m}$  厚的 PMMA 光阻，

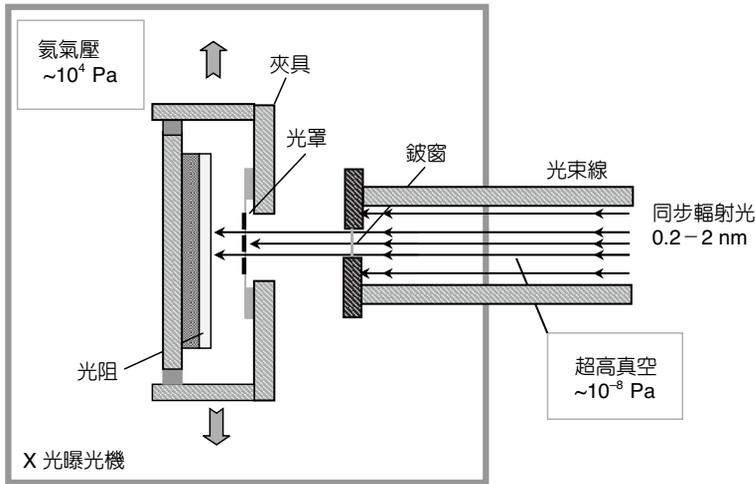


圖 4.19  
典型的 X 光曝光機裝置示意圖。

則當底部劑量達到光阻敏感度 ( $4 \text{ kJ/cm}^3$ ) 時，其表面劑量 ( $55 \text{ kJ/cm}^3$ ) 已遠超過該光阻所能承受的最大劑量 ( $20 \text{ kJ/cm}^3$ ) 而使光阻起泡。如圖 4.20 所示，若加上  $10 \mu\text{m}$  的鋁箔濾除低能量的光源，則頂部與底部劑量均可滿足該光阻對於曝光劑量的要求。然而由表 4.8 的劑量模擬結果可知，加上濾片後所需的曝光量與金光罩厚度將隨之增加，意即光源的使用效率與光罩的解析度下降，此現象在光阻厚度增加時更為明顯。解決之道除了使用較高能量的光源之外，也可考慮使用多次曝光顯影的方式進行厚光阻的 X 光深刻程序<sup>(20)</sup>。

#### (4) X 光光罩對準

以光刻技術製作多層結構時，光罩必須與下層的微結構進行對準程序。在紫外光光刻時，因玻璃光罩對可見光的透光性佳，對準程序可以一般的光學顯微鏡進行。然而 X 光光刻時，由於大部分的鼓膜材料 (鉍、矽、鈦) 均不透可見光，因此通常可以下列的方式進行光罩對準：

表 4.8 濾片的使用對於 X 光曝光條件的影響 (以台灣光源為例)。

項目	單位	未加濾片的曝光參數	加濾片的曝光參數
曝光量	$\text{mA} \cdot \text{min/cm}$	8092	12224
頂部劑量	$\text{kJ/cm}^3$	54.9	19.6
底部劑量	$\text{kJ/cm}^3$	4	4
金光罩厚度	$\mu\text{m}$	6	7
光罩下最大劑量	$\text{kJ/cm}^3$	0.14	0.18

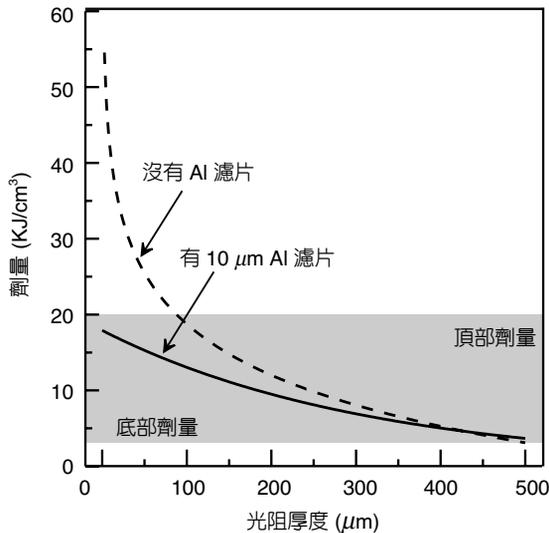


圖 4.20

在相同的底部劑量下，濾片的使用對於頂部劑量的影響（以台灣光源為例）。

1. 以紅外線作為對準光源。但此法的定位精度不高，與 X 光光刻的加工品質並不匹配。
2. 直接在鼓膜上製作穿孔的定位結構<sup>(21)</sup>。然而因鼓膜本身極為脆弱，此法的光罩製程良率將大幅下降。
3. 在光罩和基板上製作輔助微結構進行定位<sup>(22)</sup>。惟此法將大幅增加製程的複雜度。

其實最直接的解決之道便是採用透光的鼓膜材料，例如氮化矽或鑽石膜。氮化矽是半導體製程中的標準材料，但是經多次 X 光曝光後，其透光度可能會逐漸下降而影響對準精度<sup>(23)</sup>。鑽石膜則同時具有極佳的透光性、導熱性與尺寸穩定性，惟製程取得較不普遍。

### (5) X 光光阻顯影

PMMA 光阻經 X 光照射之後，曝光區的分子量會大幅降低，因此可在顯影過程中溶解出來。為了匹配 X 光光刻所能提供的光刻精度，曝光與未曝光光阻的顯影速率比建議應在 1000 以上。典型的 PMMA 顯影液成分如表 4.9 所列，顯影溫度通常保持在 35 °C 左右。當曝光區光阻完全顯影去除之後，為了避免溶解在顯影液中的光阻於乾燥過程中再次析出於微結構內，必須先用顯影清洗液 (wash solution, 成分如表 4.9 所列) 浸漬數分鐘之後，再以去離子水充分清洗並於真空中乾燥<sup>(24)</sup>。

在 PMMA 的顯影過程中，顯影液首先滲透至曝光光阻內使其軟化 (swelling) 形成膠狀物質，隨後再逐漸溶解於顯影液內。由於膠狀層的存在，顯影過程將會受到相當程度的阻礙。由於膠狀物的密度比顯影液大而且具流動性，因此顯影時可將基板傾斜，藉由重力的作用讓膠狀物慢慢脫離微結構，顯影槽可搭配循環與過濾裝置，保持顯影液的清潔與均勻。

表 4.9 PMMA 光阻的顯影液與清洗液化學成分。

化學成分	顯影液 (vol%)	顯影清洗液 (vol%)
Tetrahydro-1,4-oxazine	20	—
2-aminoethanol-1	5	—
2-(2-butoxyethoxy) ethanol	60	80
DI Water	15	20

PMMA 光阻的顯影速率緩慢，因此當光刻相當厚的微結構時，顯影時間將長達十餘小時之久。為了加速顯影速率，可能的改善之道包括：提高顯影溫度、提高曝光劑量及使用高頻率的超音波振盪。下列的方法應該針對微結構的幾何尺寸、形狀與規格要求作適當的選擇。

1. 提高顯影溫度：溫度提高雖然可有效增加顯影速率 (圖 4.21)，但也會降低曝光／未曝光光阻的顯影對比，進而影響光刻精度。
2. 提高曝光劑量：如圖 4.5 所示，當曝光劑量越高，光阻的分子量降低，因此顯影的速率可獲得改善。但是顯影速率增加的幅度在劑量大於  $6 \text{ kJ/cm}^3$  之後會逐漸趨於緩和 (圖 4.21)，利用此方法時也應該注意最大曝光劑量應低於  $20 \text{ kJ/cm}^3$ ，以免光阻起泡而破壞微結構。
3. 使用高頻率的超音波振盪：超音波振盪有助於顯影過程中的物質傳輸，進而提升顯影速率<sup>(25)</sup>。對於高深寬比的微結構顯影，必須使用高頻率 ( $\sim \text{MHz}$ ) 的超音波，其所產生的短波長震波方能進入微孔內加速質傳的進行。然而音波本身也是機械波，因此並不適合脆弱結構 (例如細長的柱子) 顯影時使用。

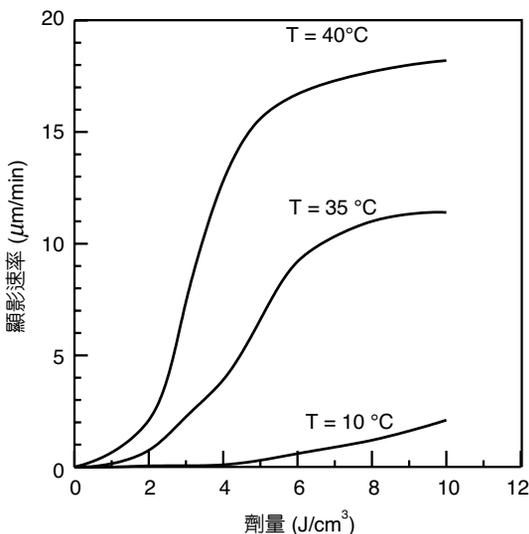


圖 4.21

接受不同劑量的 PMMA 光阻在不同溫度時的顯影速率。

### 4.2.7 X 光劑量模擬

在 X 光深刻製程中，最佳的曝光條件必須同時考量光源特性、光罩結構與光阻性質，並藉由 X 光劑量模擬的協助選取最佳的參數組合。對於 X 光深刻技術而言，劑量模擬比一般紫外光光刻更迫切需要的的原因主要是：

1. 全世界每一座同步輻射光源與光束線光學結構設計均不盡相同，因此曝光參數並不具相容性。
2. X 光深刻所加工的光阻較厚，因此在深度方向的吸收劑量分布差異較大。
3. 材料對 X 光均有相當的吸收現象，造成在深度方向劑量分布明顯不同。

計算光阻內的 X 光吸收劑量時通常必須考慮同步輻射光源參數、光束線光學架構、光罩結構與材料的吸收係數等四項要素。其中，由儲存環轉彎磁鐵所輻射的 X 光功率 (單位為 W/mrad/eV) 可表示為<sup>(26)</sup>：

$$P_E(\lambda) = 1.96 \times 10^4 \frac{E^7}{(h/\lambda)^2 R_M^2} G(\lambda) \quad (4.6)$$

其中， $E$  為加速電子能量 (GeV)， $R_M$  是轉彎磁鐵半徑 (m)， $G(\lambda)$  是同步輻射光源泛用參數。

因此，穿透至光阻深度  $z$  處的 X 光功率可表示為：

$$P_R(z, \lambda) = I_B P_E(\lambda) \tau_w(\lambda) \theta T_s(\lambda) \exp[-\rho_r \mu_r(\lambda) z] \quad (4.7)$$

其中， $I_B$  為儲存環電流 (A)， $\tau_w$  為光束線光學元件的穿透係數， $\theta$  為光束線的幾何係數， $T_s$  是光罩結構的穿透係數， $\rho_r$  與  $\mu_r$  分別是光阻的密度與光吸收係數。

所以在非光罩區光阻深度  $z$  處的 X 光吸收劑量即可表示為：

$$D(z) = \frac{d}{dz} \int_0^\infty dz \int_0^\infty P_R(z, \lambda) d\lambda \quad (4.8)$$

至於光罩下的殘留劑量也可依據上述的方法進行模擬，並依此選擇適當的光罩厚度。然而由於同步光源涵蓋的波段極廣，而且材料的光吸收係數隨波長而異，再加上同步光源泛用參數  $G(\lambda)$  本身即是一個貝色函數 (Bessel function) 的不完全積分，因此實際的計算非常複雜，一般均是藉由電腦程式配合資料庫執行劑量模擬計算。典型的例子包括美國威斯康辛大學開發的 ToolSet<sup>(27)</sup> 與免費共享軟體 SHADOW<sup>(28)</sup>，以及由美國 Sandia 國家實驗室所發展的 LEX 等 X 光劑量模擬程式。

## 4.2.8 特殊的 X 光深刻技術

### (1) 傾斜曝光

同步輻射 X 光因準直性高、光源發散小，因此即使傾斜曝光時光源與光罩間的距離略有不同，因光源發散所造成的誤差並不明顯。傾斜曝光時光罩與試片仍需上下來回掃描以取得均勻的曝光劑量。若再配合試片的運動，傾斜曝光方式可能加工如表 4.10 的多種立體微結構<sup>(29)</sup>。圖 4.22 即是以三次的傾斜曝光技巧所製作的三維光子晶體結構<sup>(30)</sup>。光子晶體係透過特殊幾何結構所產生的光子能隙 (band gap)，進而控制光線表現出特定的行為，未來可普遍應用於積體光路中的光波導、耦合器、超稜鏡與雷射共振腔等各式微光學元件。

### (2) 曲面曝光

如果紫外光光刻在彎曲的基板上進行，由於光罩與基板間隙不同，將會造成嚴重的繞射誤差。若以波長極短的 X 光作為曝光光源，繞射損失的光刻精度較不明顯。利用此項特性，X 光可應用於製作所謂的「龍蝦眼 X 光聚焦鏡」，其製作方法如圖 4.23(a) 所示<sup>(31)</sup>。與一般折射式的聚焦原理不同，龍蝦是利用光在其眼球微孔片 (multi-channel plate, MCP) 內的反射進行聚焦 (如圖 4.23(b))，此種反射式聚焦方式特別適合應用於 X 光望遠鏡作為太空觀測使用。

### (3) 光子蝕刻

材料本身可能因吸收高能量、高強度的光能量而破壞其內的分子鍵結，被照射的材料瞬間被移除而產生所謂的「光刨 (ablation)」現象，此機制已普遍應用於雷射加工，其實也

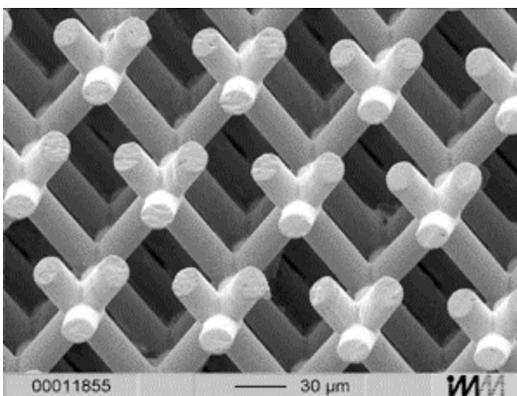
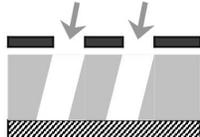
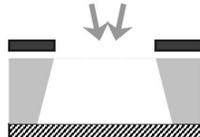
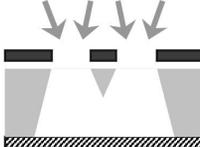
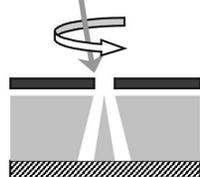


圖 4.22

利用 X 光傾斜曝光所製造的紅外線波段三維光子晶體結構 (本圖感謝德國 IMM 公司許可使用)。

表 4.10 藉由傾斜曝光可能製造的光阻立體結構。

光罩 (上視圖)	曝光 (側視圖)	顯影後光阻結構 (側視圖)	電鑄後光阻結構 (側視圖)
			
			
			
			

可以 X 光進行光子蝕刻製程。與雷射加工不同的是，同步輻射光源因準直性佳而且發散角小，因此高深寬比的加工能力較強。前人的研究結果顯示，以 X 光蝕刻鐵氟龍呈現出最佳的加工品質，而且光強度越大，加工品質越好<sup>(32)</sup>。光子蝕刻的速度極快 ( $\sim\mu\text{m}/\text{min}$ )，再加上該技術無需顯影，因此非常適合製作較厚的光刻結構。然而由於光子蝕刻過程同時伴隨光刨碎屑的產生，因此該技術的解析度 ( $\sim 10\ \mu\text{m}$ ) 與表面品質均不及 X 光光刻製程。光子蝕刻可透過光罩或直接書寫的方式進行，若配合基板的移動，光子蝕刻可連續製造出塑膠微溝槽，提供相當特殊的製程加工能力<sup>(32)</sup>。

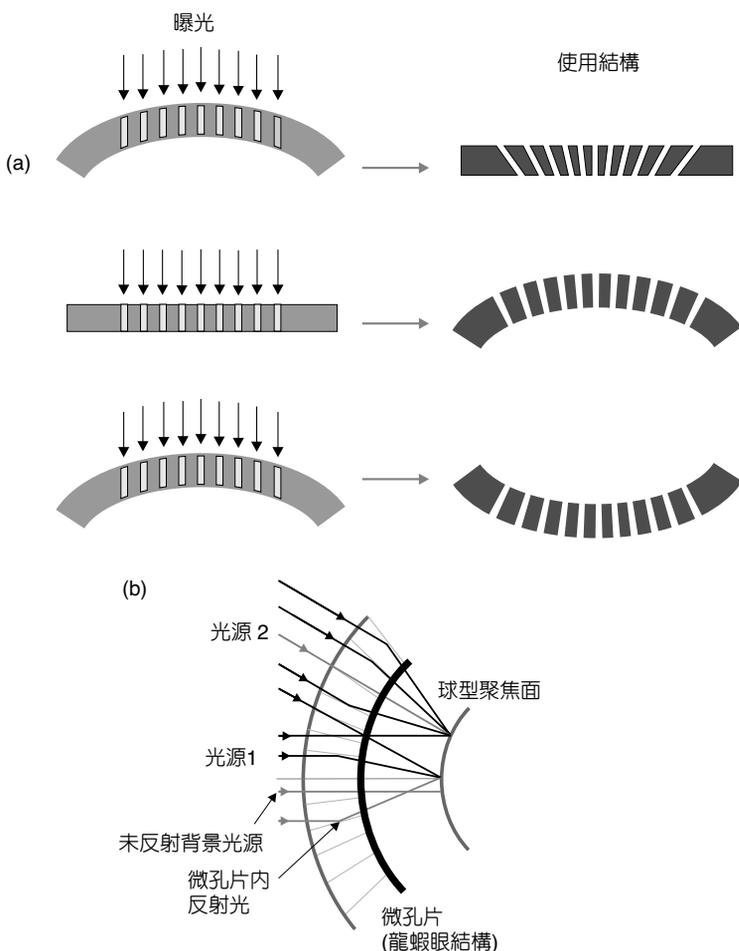


圖 4.23

(a) 曲面曝光的可能方式，(b) 反射式龍蝦眼聚光機制示意圖。

### 4.2.9 X 光深刻技術應用實例

X 光深刻技術早在 1980 年代即在德國發展出來，與當時的半導體製程相較，其高深寬比的加工能力相當獨特，因此許多微機械元件均藉由 X 光深刻技術製造出來，例如微馬達<sup>(33)</sup>、微幫浦<sup>(34)</sup>、微閥<sup>(35)</sup>及微熱交換器<sup>(36)</sup>等。然而 X 光微加工品質其實均遠高於大部分微機械元件的要求，加上同步輻射光源並未普遍，因此實際的商業價值並不高。在 1990 年後，許多高深寬比的微加工技術陸續開發出來（詳見 4.3 節），這些技術的設備與技術容易取得，加工品質也能符合大部分微機械元件的規格，因此已實際應用於微系統的各式元件上。

即使新技術的發展快速，X 光深刻技術仍具有相當獨特的技術區隔。由本節的說明可知，X 光深刻與其他微加工技術相較具有以下特殊的製程能力：

1. 次微米級的加工精度與解析度。
2. 奈米級的光刻表面品質。

3. 毫米厚的高深寬比結構。
4. 可配合模造技術量產精密微結構。

以下便是幾個充分表現 X 光深刻技術特色與能力的典型應用。

### (1) 微光譜儀

各式光學元件目前已普遍應用在資料儲存、影像顯示、通訊與檢測用途，未來甚至也可能利用積體光路進行高速的資料計算處理。光學應用若要進一步普及，光學元件便必須朝微小化、積體化與低價化努力，其中製程技術便扮演相當重要的角色。

光學元件必須有效率地調變光的行為以表現出特殊的功能，光學微結構的尺寸或精度便必須與光波長相當。其中可見光波長約在  $0.3 - 0.7 \mu\text{m}$  之間，光通訊波長則在  $1.3 - 1.5 \mu\text{m}$  左右。由前述的說明可知，X 光深刻技術除了可提供次微米的精度與解析度之外，其奈米級的光刻表面品質更可作為光反射鏡面之用。不同光學元件也可藉由精密模造製程一次製作出來，免去各光學模組間的複雜定位問題，極有利於大量生產以降低成本，因此目前世界上的 LIGA 研發或商業生產單位均是以光學應用作為其發展主軸。典型的微光學元件包括光柵 (grating)、繞射光學元件、光波導、光耦合器、光纖定位結構、濾光片及微鏡片<sup>(37-41)</sup> 等。其中利用反射式光柵製作的微光譜儀即是 X 光 LIGA 技術的代表性商品。

光譜儀的主要功能在於定量分析光源成分，並藉此推算待測物的成分或濃度，可廣泛應用於化學、生醫、環保與食品的檢測。圖 4.24 即是 LIGA 微光譜儀與其分光機制示意圖。其中反射光柵每一階的最小斷差只有  $0.2 \mu\text{m}$ ，結構深度大於  $100 \mu\text{m}$ ，反射面的平均粗糙度則在  $30 \text{ nm}$  以下。此精密光柵結構即是以 X 光深刻技術製作模具，再以精密熱壓塑膠成形進行量產<sup>(42,43)</sup>。同樣的反射光柵結構也可應用於光纖通訊，作為多波分光器 (wavelength division multiplexer, WDM) 元件使用。

### (2) 微光學平台

光通訊因其頻寬大、資料傳輸速度極快，是未來通訊技術的主流。但是各光學模組間的連接需要次微米級的定位精度以降低插入損失，並提高資料傳輸品質，此項要求對於目前加工技術而言仍是極大的考驗。為了克服此一問題，美國 Sandia 國家實驗室以 X 光 LIGA 技術製作精密定位結構，並應用在光訊號分析模組的光學平台上 (圖 4.25)。此項技術除了技轉美國當地廠商之外，並在美國先進光源 (ALS) 建造其專屬的 X 光微加工光束線以供商業生產<sup>(44)</sup>。未來如果能進一步藉由 X 光 LIGA 技術，將分光器、耦合器、定位結構及光學鏡組等各光學元件一次模造成形，免除各模組間複雜的定位問題，光通訊網絡的普及與應用在可預見的未來將可大幅提升。

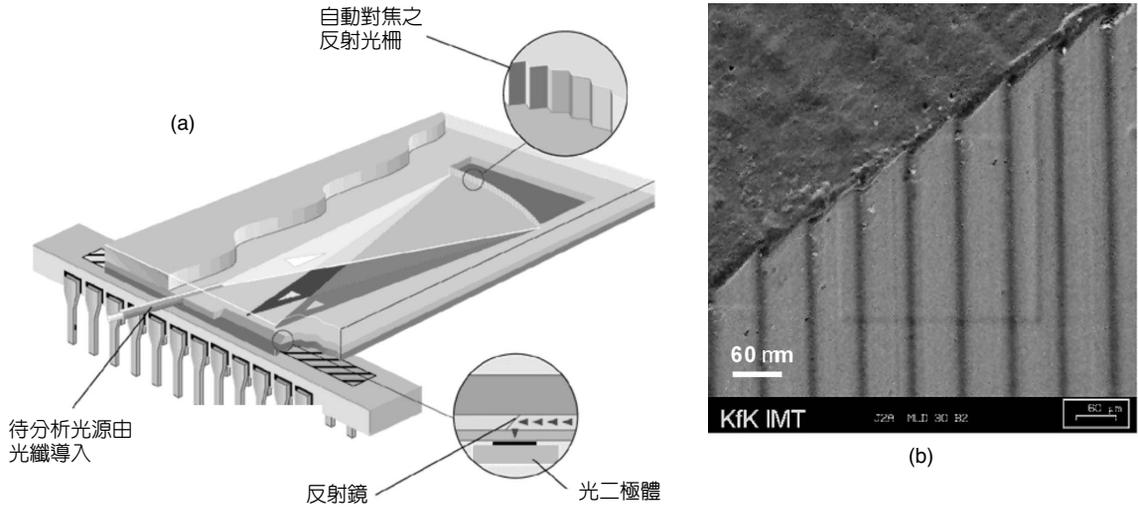


圖 4.24 (a) 微光譜儀運作機制示意圖，(b) 以 X 光 LIGA 技術製作的高精度反射光柵 (本圖感謝德國 STEAG microParts 公司與 IMT 研究中心許可使用)。

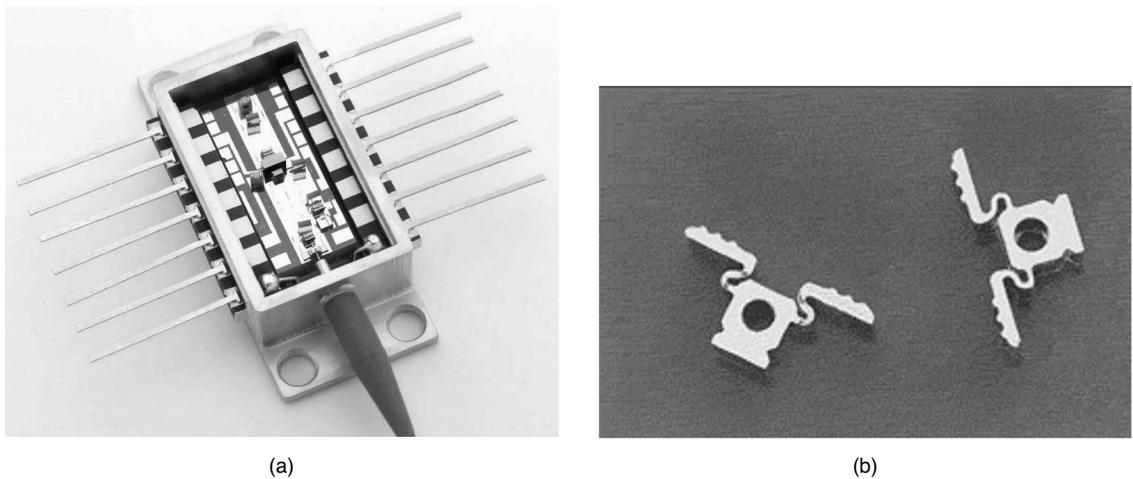


圖 4.25 (a) 運用在多波分工通訊系統的即時 (real-time) 光檢測器，(b) 其內以 X 光 LIGA 技術製作的高精度光纖定位結構 (本圖感謝美國 AXSUM 公司許可使用)。

### (3) 迷你粒子加速器

粒子加速器可用於同步輻射光源，作為基礎科學研究、奈米技術、生物結構解析、微電子與微加工光刻技術的利器。粒子加速器也可應用在醫療用途，作為輻射治療、同位素生產與醫療造影技術。相關微波技術也可應用於高功率釐米波電源、微波加熱、衛星通訊

與高解析雷達。雖然粒子加速器的應用十分廣泛，然而由於該設施體積龐大，限制了廣泛應用的可能性。其根本解決之道便是將該設施大幅縮小，而這也成為加速器研究發展的一大挑戰。目前許多先進的研究單位，包括史丹福線性加速器中心 (SLAC) 及柏林工業大學 (TU Berlin) 均積極投入此議題的研究，期望能將此技術普遍應用在日常生活上<sup>(45,46)</sup>。

加速器微小化的最大關鍵便是提升加速能力，讓帶電粒子在有限的距離加速至預定目標。目前絕大多數的加速器均使用射頻 (RF) 電源來加速電子，當集束 (bunch) 的帶電粒子與 RF 電場在正確的相位，那麼電子團便能像衝浪般持續加速至極高能量。因此，提升加速能力最直接的方式便是縮短 RF 波長，亦即使用高頻率的 RF 電源來加速電子。然而伴隨使用高頻 RF 電源之後，除了干擾增強外，加速器共振腔的尺寸精度要求更嚴苛，電磁波穿透加速器結構的深度 (skin depth) 也縮短，意謂對共振腔表面品質的要求也相對提高<sup>(47)</sup>。以目前 SLAC 所設計的 RF 頻率為 91.4 GHz (台灣同步輻射的 RF 高頻為 500 MHz)，線性加速能力可達 1 GeV/m，所需的微加速器結構厚度約為 1.5 mm，深寬比大於 15，精度 1–2  $\mu\text{m}$ ，電磁波穿透深度只有 0.2  $\mu\text{m}$ ，這些條件對於一般加工技術而言均是極為嚴苛的要求。同時由於使用高頻電源在表面產生脈衝加熱 (pulse heating) 效應，因此共振腔結構必須採用導熱快、高強度的銅基陶瓷複合材料製作加速器結構，這些必要的條件都必須與加工技術的能力一併考慮。

由前述的說明可知，X 光深刻技術不但可滿足微加速器結構的精度、深度及表面品質的要求，銅基複合材質也可透過電鑄製程實現，非常適合應用於迷你粒子加速器微結構的製作。圖 4.26 即是台灣同步輻射中心與史丹福線性加速器中心合作製作的射頻共振腔結構。經實際測試，該微共振腔結構的高頻品質與理論值相當接近，充分表現出 X 光深刻技術的微加工能力<sup>(48)</sup>。

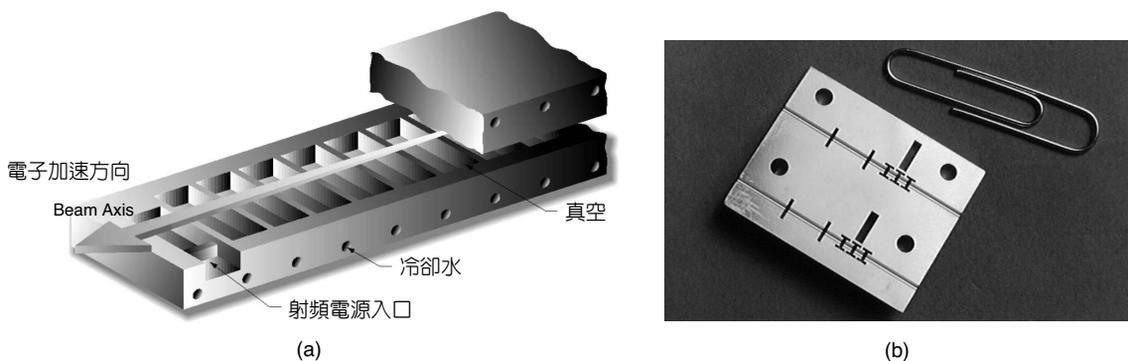


圖 4.26 (a) 迷你粒子加速器結構示意圖，(b) 以 X 光 LIGA 技術製作的銅基複合材料射頻共振腔結構 (本圖感謝美國史丹福線性加速器中心 SLAC 許可使用)。

## 4.3 類 LIGA 製程光刻技術

### 4.3.1 UV 厚膜光阻微影技術

#### 4.3.1.1 前言

LIGA 製程雖可製造高精度、高深寬比的微結構，但因其微影製程所用之光源為同步輻射 X 光，此一同步輻射光源取得殊為不易，更遑論其成本極高了。就算解決了光源問題，用來作為阻擋 X 光穿透之光罩因製作不易，所以其價格亦是不菲。綜合上述因素，因此乃有紫外光厚膜光阻技術之開發來解決此一問題。紫外光 (ultraviolet, UV) 厚膜光阻微影技術之發展，是基於不大幅改變現有 UV 曝光機台及其他微影相關設備的前提下，所開發出來具製作高深寬比微結構能力之製程技術。其基本概念即是以成本較低、取得較易的 UV 光源，來取代成本較高、取得不易的同步輻射 X 光源。

利用 UV 光曝光來定義及製作微結構的方式，不論是在半導體產業或近十年來新興的微機電產業皆已行之多年，因此不論是在機台的穩定度上、周邊設備的搭配上，或相關技術的發展上都已相當的成熟。由於 UV 光之波長 ( $< 400 \text{ nm}$ ) 遠大於 X 光 ( $0.2-0.6 \text{ nm}$ )，受限於繞射效應 (diffraction effect) 的影響，其在製作精度上無法達到與 X 光 LIGA 製程相同的水準。然而在一些微元件的應用上，次微米 (sub-micron) 精度並非絕對必要，且加上近幾年來因厚膜光阻材料的開發、新型光阻塗佈機的發展及 UV 光刻設備的改良，使得 UV 厚膜光阻 (UV thick film resist) 製作技術的精度大幅提升，因此其發展前景亦逐漸受到重視。

#### 4.3.1.2 厚膜光阻之特性

有別於傳統積體電路對於微影製程的需求，UV 厚膜光阻微影技術不僅需具備製作小線寬圖形之能力，更需製作出厚達數微米至數百微米的光阻微結構。厚膜光阻在類 LIGA 製程中所扮演的角色主要有二：(1) 作為電鑄 (electroforming) 製程中之模仁 (mold insert)：直接以厚膜光阻作為電鑄膜仁進行電鑄，可以得到金屬微結構來進行壓模射出等製程。(2) 反應離子蝕刻 (reactive ion etching, RIE) 或感應耦合電漿 (inductively coupled plasma, ICP) 離子蝕刻等深蝕刻技術之遮罩 (mask)：以深蝕刻之方式取代電鑄製程來製作高深寬比之微結構，作為壓模射出之母模，微結構材料取決於蝕刻基材 (如單晶矽、石英等)。

在電鑄製程的應用上，所選擇之厚膜光阻除要能夠抵抗電鑄液的侵蝕外，其厚度必須大於欲電鑄之微結構厚度，以保持微電鑄結構表面的平整性，一般常用之光阻型式為負光阻，厚度在數十至數百微米左右。而在抗深蝕刻遮罩方面，所選擇之厚膜光阻與被蝕刻基材間的蝕刻選擇比 (etching selectivity) 應越大越好，一般常用之光阻型式為正光阻，其厚度在數微米至數十微米之間，依照蝕刻深度及蝕刻選擇比而定。

由於厚膜光阻的厚度遠大於一般微影製程所用之光阻，因此在製程中，除需留意一般微影製程常見的問題外，仍有一些現象是值得注意的。如在旋轉塗佈的過程中，可以發現試片邊緣的光阻較中央部分厚，將會造成曝光時光阻與光罩間對準間距 (alignment gap) 不平整等問題。為了解決邊緣突起 (edge-bead) 的現象，Karl Suss 公司已發展特殊的旋轉塗佈機—GYREST 系統<sup>(49)</sup>。此系統具有一個可與基材同步旋轉的蓋子 (cover)，這種同步旋轉的設計可以抑制空氣的擾動，讓溶劑揮發之濃度在光阻與蓋子間達到飽和狀態，如此即可避免光阻在旋轉塗佈的過程中因溶劑揮發所造成的光阻乾燥效應，進而促使光阻層達到更好的均勻性。

另一個要注意的問題即為水平度的掌控，在進行軟烤之前需確定加熱板 (hot plate) 的水平度，避免光阻在烘烤固化的過程中，因加熱板傾斜造成光阻流動而厚度不均勻的現象發生，此一現象對厚膜光阻製程的影響，較一般光阻製程更為明顯。其他諸如軟烤、曝光、曝後烘烤 (post bake) 及顯影等，各種光阻皆有其特別需要注意的地方，以下將針對幾種 UV 厚膜光阻來加以說明。

#### 4.3.1.3 各種厚膜光阻簡介

由於在微機電製程中，利用厚膜光阻製作高深寬比微結構的方式日益受到各界重視，目前已有多家廠商開發出各種厚膜光阻可供選擇，如 (1) 德國廠商：Hoechst 推出的 AZ 系列正型光阻及 Microresist Technology 的 ma 系列正負型光阻；(2) 美國廠商：Microlithography Chemical Corporation 著名的 SU-8 系列負型光阻；(3) 日本廠商：Japanese Synthetic Rubber 所開發的 THB JSR 系列正負型光阻、TOK 的 PMER 光阻及 Olin Microelectronic Material 的 Probimide 光阻等。由於各種厚膜光阻的特性不盡相同，因此在光阻的選擇上，仍必須視應用端之需求以選擇特性較合適的光阻。以下就幾種較常使用之 SU-8 系列負型光阻、JSR THB-430N 負型光阻及 AZ 系列正型光阻做進一步的介紹。

##### (1) SU-8 系列負型光阻

SU-8 為一負型、近紫外光區段，以及由環氧樹脂組成之光阻<sup>(50)</sup>。主要之組成成分有 (1) 高分子：epoxy novolak resin、(2) 溶劑：GBL ( $\gamma$ -butyrolactone) 及 (3) 感光劑：triaryl sulfonium salt (HSbF<sub>6</sub>)。最早為 IBM 公司所發展，並於 1989 年通過美國專利認證<sup>(51)</sup>。目前則由兩家公司購得其專利權，即 MicroChem 公司的 SU-8 系列光阻及 SOTEC Microsystems 公司的 SM 系列光阻。SU-8 系列光阻之所以在厚膜光阻應用上備受關注，是因為其在近 UV 的光譜中具有相當低的光吸收性 (極佳的光穿透性)，因此在膜厚增加的情況下，整個厚膜的 SU-8 光阻仍能得到均勻的曝光劑量，使得微結構能維持相當垂直的側壁，且易於精準控制厚度方向的尺寸。由於溶劑含量的多寡將改變光阻黏度，進而影響光阻的塗佈厚度，因此其厚度可控制範圍的彈性相當大，利用單層旋塗所得的厚度由 2  $\mu\text{m}$  到 500  $\mu\text{m}$ 。

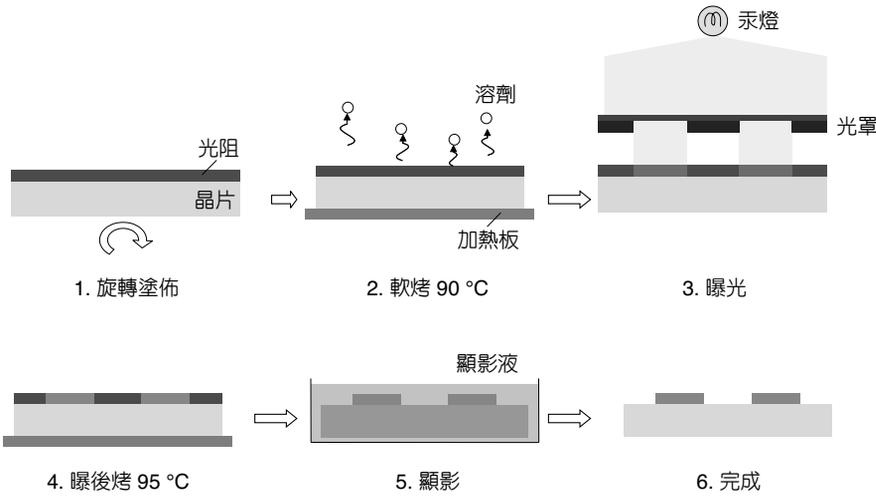


圖 4.27  
SU-8 光阻微影製程流程。

圖 4.27 所示為 SU-8 光阻微影製程流程，以 MicroChem 公司的 SU-8 50 光阻為例，其塗佈轉速 (spin speed) 與厚度之關係如圖 4.28 所示，由於 SU-8 光阻的黏滯性較一般光阻大得多，因此旋轉塗佈的時間勢必增加，以改善其均勻性 (uniformity)。一般多利用兩階段旋轉的方式來塗佈 SU-8 光阻。第一階段為慢速旋轉，讓光阻慢慢旋開至晶圓邊緣。此時必須注意光阻是否充分地旋至晶圓邊緣，若晶圓表面未完全覆蓋光阻，則會形成塗佈不完全的情形。第二階段為快速旋轉，主要目的為增加光阻的均勻性。隨著膜厚增加，軟烤所需的時間亦相對增加，以確保溶劑能完全去除並增加光阻對晶圓的附著能力。然而為了避免厚膜光阻因熱應力產生而裂開，一般在升溫及降溫過程中，均採分段式升 (或降) 溫的方式進行 (如圖 4.29 所示)。

在曝光步驟中，所選用之光源波長為 365 nm (i-line)，同樣採用分段曝光 (multi-exposure) 的方式，一方面避免長時間曝光所造成的熱應力問題，另一方面則是考量到長時

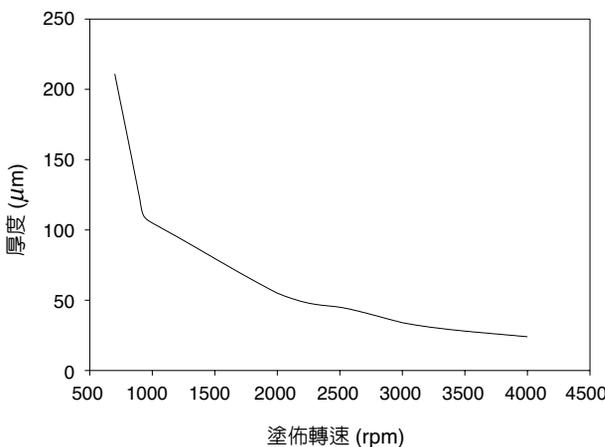


圖 4.28  
SU-8 50 光阻厚度與塗佈轉速之關係圖。

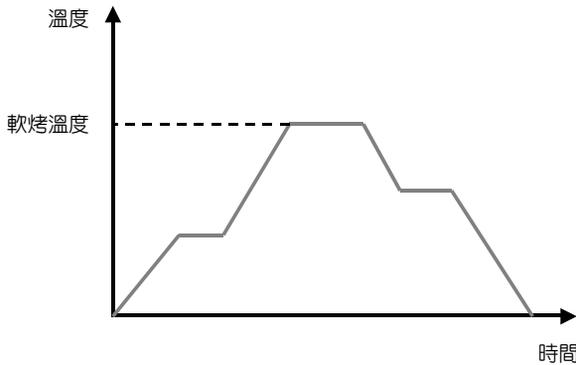


圖 4.29  
分段式升溫及降溫示意圖。

間曝光對汞燈壽命亦會造成影響。此時必須注意的是曝光劑量應足夠，否則容易發生顯影完後結構由晶片表面脫落的問題，如圖 4.30 所示即為因曝光劑量不足，造成部分 SU-8 微圓柱狀結構脫落傾倒的情形。試片經過曝光之後，則是藉由曝光後烘烤 (post exposure bake) 來促進分子鍵結反應，此時若用肉眼觀察即可看到圖形逐漸地顯現出來。接著進行顯影，由於 SU-8 光阻顯影的時間可能長達 10 分鐘以上，為了加速顯影的進行，以超音波振盪方式來輔助顯影是一般常用的方式。未經烘烤固化之 SU-8 光阻，一般是由熱的 NMP (1-methy-2-pyrrolidi-1) 加以去除，或以氧電漿 (O<sub>2</sub> plasma) 去除。關於 SU-8 光阻製程常用之溶液，詳列於表 4.11。

SU-8 系列光阻單層塗佈厚度最厚可達數百微米，若是採多層塗佈 (multiple coatings) 的方式則可達成更厚的光阻層 (目前已知最大的 SU-8 光阻結構厚度為 2.1 mm<sup>(52)</sup>)，且其深寬比大於 15<sup>(53)</sup>，因此在微機電系統的應用上備受矚目，如圖 4.31 所示即為以 SU-8 50 光阻所製作出的各種微結構電鑄模仁。然而 SU-8 系列光阻在使用上仍存在一些缺點，如小線寬孔洞圖形在顯影時，因顯影液不易進入，常造成顯影不完全的情形，因此在光罩的設計上應以開放性圖形為佳。

另一個常見的問題則是經由曝光烘烤後的 SU-8 光阻不易去除或無法完全去除乾淨，不僅使得電鑄脫模製程的困難度增加，殘餘的光阻更會對往後的製程造成影響，因此在進行

表 4.11 一般 SU-8 光阻製程常用之溶液。

化學品	品名
光阻	SU-8 5, 10, 25, 50, 100
顯影液	NANO™ SU-8 Developer
稀釋液	NANO™ GBL Thinner
去除液	NANO™ Remover PG

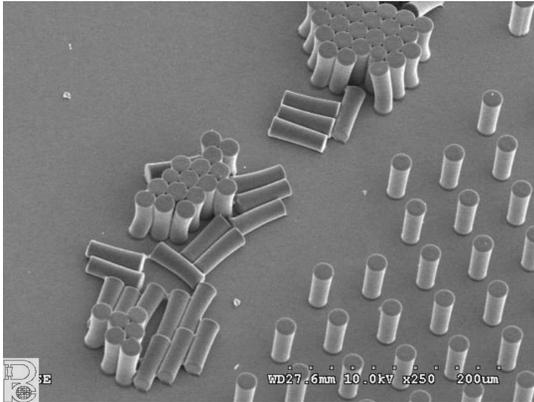


圖 4.30 SU-8 光阻微結構脫落之電子顯微鏡照片。

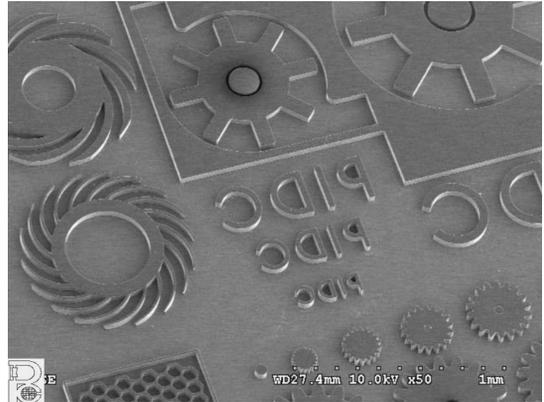
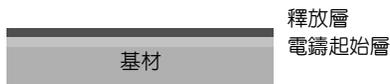


圖 4.31 以 SU-8 50 光阻製作之微結構電鑄模仁。

預定製程前先做一些初步的製程測試 (如 SU-8 的去膜測試及去除液對電鑄結構之影響等) 是必要的。有鑒於此，MicroChem 公司近年來亦積極開發相關產品來解決此一問題，如釋放層 (XP SU-8 release layer) 的應用。釋放層的基本概念和製備金屬微結構時的脫除製程 (lift-off) 類似，其相關的製程流程如圖 4.32 所示。其中釋放層的去膜可以分為乾式和濕式兩種方式，乾式去除法是利用氧電漿蝕刻去除釋放層，濕式去除法則是搭配適合的顯影液或去除液以去除釋放層。

然而若想完全避免 SU-8 去除困難的問題，在設計之初直接利用 SU-8 光阻作為微結構亦不失為一個好的解決方法，圖 4.33 即為以 SU-8 光阻作為結構層，懸浮在矽晶片表面且

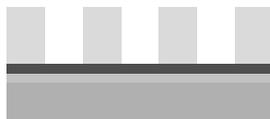
步驟 1. 於電鑄起始層上塗佈釋放層且進行烘烤



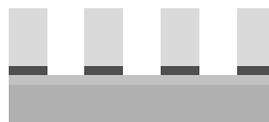
步驟 2. 塗佈 SU-8 光阻



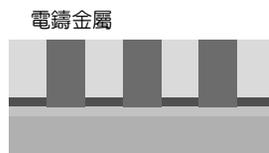
步驟 3. 顯影



步驟 4. 去除釋放層



步驟 5. 電鑄



步驟 6. 去除釋放層及光阻

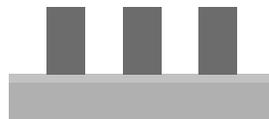


圖 4.32 加入釋放層之 SU-8 光阻製程流程圖。

可動的梳狀微致動器。其製作方式如圖 4.34 所示，首先利用 SU-8 光阻微影製程定義出微結構，此時 SU-8 光阻的厚度即為微結構的厚度，然後藉由濕式 (如 TMAH 等) 或乾式等向性蝕刻 (如 ICP 或 RIE 等) 的方式來蝕刻基材。藉由控制蝕刻的時間，結構線寬較小的部分因底部基材完全被掏空，因此得以懸浮釋放而成為可動件，而結構線寬較大的部分則因底部基材未完全掏空而形成固定端 (anchor)，最後鋪上一層金屬導電層作為微致動器的電極，即完成整個製程<sup>(54)</sup>。此一製作方式，除了可在基材表面得到高深寬比的微結構外，由於 SU-8 本身剛性較低 (其楊氏係數約為 4 GPa)，亦可大幅降低微致動器的驅動電壓。

此外，由於 SU-8 為高分子聚合物，具生醫相容性，且為透明材質，有利於光學檢測，亦容易進行接合 (bonding) 製程，因此在生醫方面的應用如微流道 (micro channel) 的製作等，常選用之結構層即為 SU-8<sup>(55,56)</sup>，相關 SU-8 材料特性參數詳列於表 4.12<sup>(50)</sup>。其中 Guerin 等人是利用多層塗佈及曝光的方式，以製作封合密閉的微流道<sup>(55)</sup>，Chuang 等人則是利用單層 SU-8 光阻，藉由控制不同曝光劑量製作微流道<sup>(56)</sup>。除了利用 UV 曝光的方式來製備 SU-8 厚膜光阻試片外，一些國外的研究團隊也嘗試利用立體式微影製程 (stereolithography) 或是質子束 (proton beam) 直寫的方式，來製作出三維的 SU-8 光阻結構<sup>(57,58)</sup>，擴大其應用領域。其餘 SU-8 相關應用詳列於表 4.13<sup>(59)</sup>。

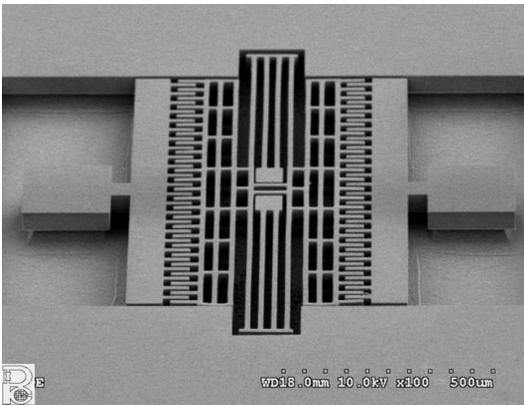


圖 4.33 以 SU-8 光阻作為結構層之梳狀微致動器。

表 4.12 SU-8 相關材料係數。

材料特性參數	數值
楊氏係數 (Young's modulus)	4 GPa
波松比 (Poisson's ratio)	0.22
摩擦係數 (Friction coefficient)	0.19
玻璃轉換溫度 (Glass temperature)	> 200 °C
折射率 (Refractive index)	1.7

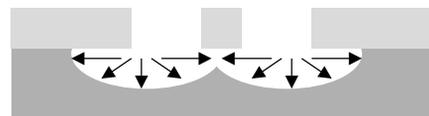
步驟 1. 旋塗 SU-8 光阻至所需之結構厚度



步驟 2. 微影定義結構圖形



步驟 3. 等向性蝕刻基材懸浮並釋放結構



步驟 4. 鋪上金屬層作為電極



圖 4.34 以 SU-8 光阻作為結構層之梳狀微致動器製作流程。

表 4.13 SU-8 光阻在 MEMS 領域的應用。

應用領域	相關元件及技術
微電子	接合襯墊 (Bonding pads) 介電層塗佈 (Dielectric coatings) 次微米元件 (Sub-micron devices)
資料儲存元件	介電層 (Dielectric layer) 線圈製作 (Coil manufacturing) 讀寫頭製作 (Head manufacturing) 滑子製作 (Slider manufacturing)
微流體	噴墨頭 (Ink jets) 薄膜 (Membranes) 閥門及幫浦 (Valves and Pumps) 高分子流道 (Polymeric channels) 儲存及混合單元 (Storage/mixing cells)
封裝	封裝用光阻 (Packaging resist) 多晶片模組製程 (MCM fabrication)
快速成型製作	光塑性零件 (Photo plastic parts) 平坦化金屬零件 (Plated metal parts)
微光學	連結器 (Connectors) 柵狀陣列 (Grid arrays) 高分子波導 (Polymer waveguide)
蝕刻遮罩	矽微加工 (Silicon micromachining)
印刷電路板	加成多層膜 (Additive multilayer)
生醫應用	微網狀導管 (Stents) 細胞成長平台 (Cell growth platform) 細胞成長腔體 (Cell growth chambers)
液晶顯示器	微粒子 (Spacers) 阻隔牆 (Barrier Ribs)
微感測器	
微致動器	
微奈米壓印	

## (2) JSR THB-430N 負型光阻

Japanese Synthetic Rubber 所發展的 THB-430N 負型厚膜光阻，其不同於 SU-8 光阻之處主要有兩點。其一為，THB-430N 光阻在經過軟烤、曝光步驟後，並不需曝光後烘烤的製程即可直接進行顯影。其二為，利用此光阻作為電鑄之母模，在電鑄完成微結構之後，可輕易的將光阻母模去除，並不會對微結構產生任何之影響。

JSR THB-430N 負型厚膜光阻經由單次的旋塗，其光阻厚度之範圍可為 10–500  $\mu\text{m}$ ，而經由多次旋塗的製程技術，目前最大厚度可達 1400  $\mu\text{m}$  且深寬比最高約為 8，其塗佈轉速與

光阻厚度之關係如圖 4.35 所示<sup>(60)</sup>。有別於 SU-8 光阻，JSR THB-430N 厚膜光阻在曝光完後的狀態，是不需經曝光後烘烤之製程即可進行顯影。也就是說此光阻的光阻鏈結 (cross link) 的能量是來自於曝光的機制中，因此在曝光的製程參數中，與 SU-8 光阻相較起來，在相同的光阻厚度情況下，此光阻所需的曝光劑量將會比 SU-8 厚膜光阻要多。由於是厚膜光阻，因此長時間的顯影是無法避免的。當顯影的時間過長，將會有以下缺陷：(1) 光阻因為吸收了顯影液而膨脹，造成尺寸的錯誤；(2) 還會使光阻與晶片之間的黏著變差，使光阻掀離晶片表面，如圖 4.36 所示；(3) 光阻底部的表面會顯得非常粗糙，如圖 4.37 所示。

由於最終的目的是要利用 JSR THB-430N 光阻母模作為電鑄的模仁，因此上述之問題都會在電鑄製程產生相當大的影響。由於電鑄金屬會隨著光阻母模形貌成形，因此當光阻與矽晶片存在隙縫且又有電鑄之起始層 (seed layer) 時，電鑄液會滲入此隙縫中，進行非定

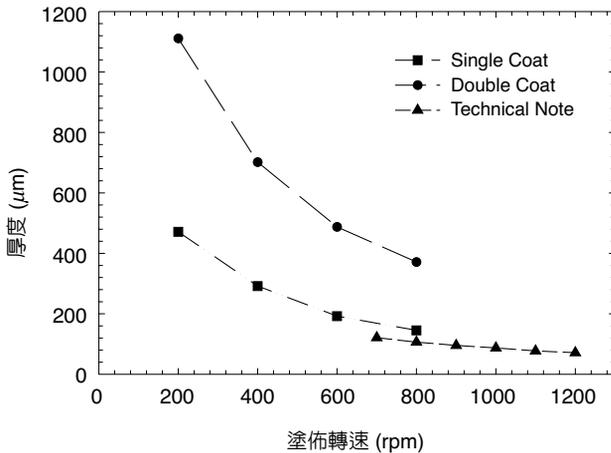


圖 4.35 JSR THB-430N 光阻厚度與塗佈轉速之關係圖。

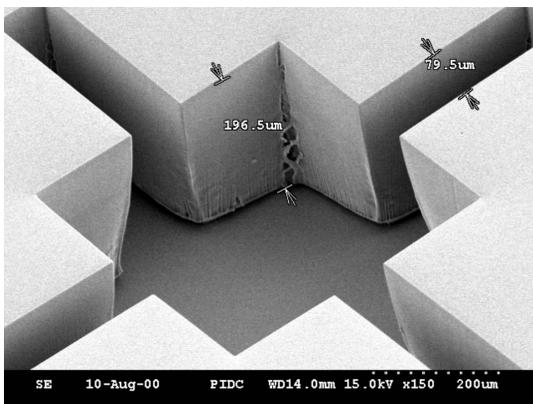


圖 4.36 THB-430N 光阻掀離晶片表面之電子顯微鏡照片。

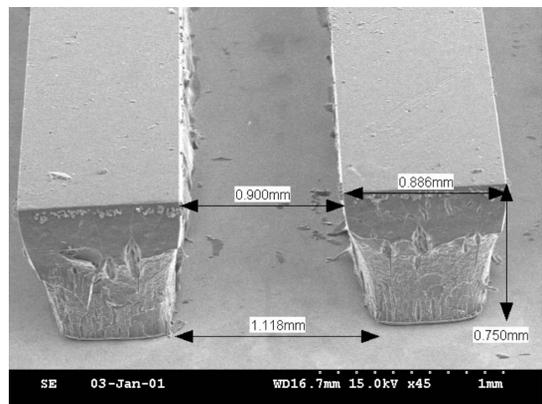


圖 4.37 THB-430N 光阻表面之電子顯微鏡照片。

義區之電鑄，而電鑄之金屬將會對光阻產生擠壓效應，此擠壓力量除了造成光阻產生龜裂的現象之外，甚至還會造成微結構變形。因此需減少厚膜光阻的顯影時間，超音波振盪器是可以考慮的一個方法。藉由超音波振盪器的衝激能量，轉換成對光阻底部的顯影，因此加速了顯影的進行。在顯影的製程中，以  $1000\ \mu\text{m}$  的厚膜光阻結構來說，加入超音波振盪器作為顯影的輔助顯影工具，其振盪功率定為  $52\ \text{W}$ 、振盪頻率  $42\ \text{kHz}$ <sup>(61)</sup>，可以將顯影時間從 4 小時 ( $4\ \mu\text{m}/\text{min}$ ) 縮短為 1 小時 ( $8\ \mu\text{m}/\text{min}$ )，除了顯影的時間縮短之外，光阻上的缺陷也減少了許多，其結果如圖 4.38 所示。

電鑄的過程中，是為液體與固體兩相的接觸，光阻的表面與電鑄液之間存在一個接觸角 (contact angle) 的關係。當接觸角越小時，液體越能夠沿著粗糙的固體表面流入，使其氣泡的含量越少，而減少針孔 (pin hole) 的產生，因此在微結構的電鑄中，濕潤劑是一項重要的成分。以胺基磺酸鎳的電鑄液為例，與 JSR THB-430N 光阻的接觸角約為  $43.35^\circ$ ，而隨著濕潤劑的添加，此接觸角度會逐漸變小，因此可以使電鑄的氣泡減少許多。當然在電鑄的過程中，還有許多的條件需控制得適當，才可以有更佳的電鑄效果。

由於電鑄高深寬比之微結構與光阻母模之間有相當緻密程度的結合，所以電鑄金屬微結構會因光阻模仁在移除過程中所產生的剝離力量而掀離。因此若試圖直接以去除液使光阻母模脫離微結構時，微結構會被此剝離的力量所掀離。JSR 厚膜光阻可以利用簡易之兩階段 (two steps) 製程方式，將光阻從電鑄完後的微結構上乾淨的移除<sup>(62)</sup>。

移除之方法大致上是利用丙酮及光阻本身之去除液。丙酮的目的在於使光阻吸收丙酮之後產生融溶的狀態，此時光阻模仁與電鑄金屬界面會產生鬆動。待至光阻模仁與電鑄微結構兩者之界面分開後，再將浸泡於光阻去除液中，並由室溫升溫至  $60-70^\circ\text{C}$ ，此時藉由去除液可使光阻脫離矽晶圓表面，經由這樣的方式可以得到如圖 4.39 所示的結果，可以清楚的看出，在電鑄微結構中的角落也可以很乾淨的清除。利用兩階段去除光阻的方式，不

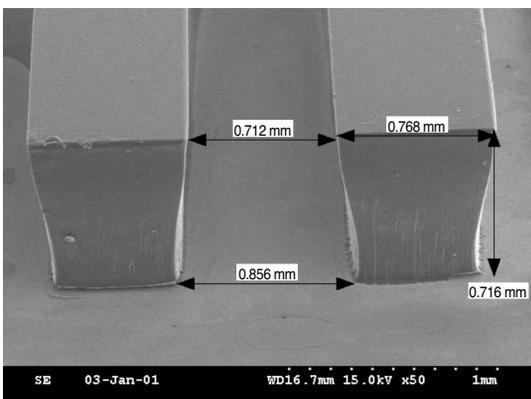


圖 4.38 以超音波振盪顯影 THB-430N 光阻之電子顯微鏡照片。

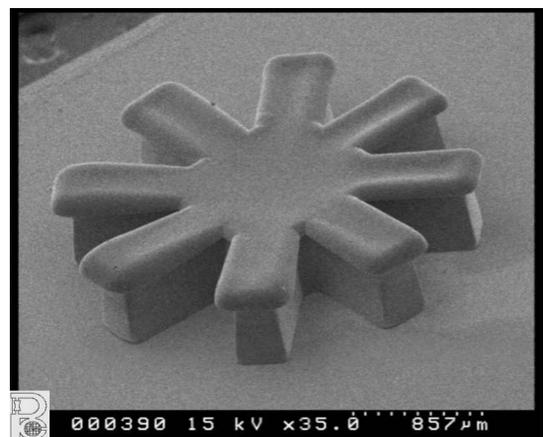


圖 4.39 微電鑄結構之電子顯微鏡照片。

僅在製程上相當簡易，微結構存留的機率相當高，並且在狹縫內的光阻也可以去除得相當乾淨。雖然在去除過程中會加熱至 60 °C，但是並不會對微結構有任何的影響。

### (3) AZ 系列正型光阻

AZ 系列光阻為 Hoechst 公司所推出的產品<sup>(63)</sup>，主要成分為酚醛樹脂，其所標榜的特點為製程時間短及高解析度。根據不同之光阻型號，可得到不同範圍的光阻厚度，如 AZ1500 系列及 AZ6000 系列之光阻厚度約小於 5  $\mu\text{m}$ ，AZ4000 系列則是約 20  $\mu\text{m}$ ，AZ9000 系列光阻最厚可達 100  $\mu\text{m}$  等<sup>(64)</sup>。因此考量整體製程所需之光阻厚度在約小於 20  $\mu\text{m}$  左右時，選用此一類型的正型光阻，在製程時間上會較選用負型光阻 (如 SU-8 或 THB 系列負光阻等) 節省許多。

圖 4.40 為 AZ 光阻微影製程流程，和圖 4.27 相較可發現其製程流程相似，較不同的是正型光阻一般並不需要藉由曝後烤來促進光化學反應，而是直接在曝光後進行顯影的動作。此外，為了增加光阻的抗蝕刻能力，在顯影完後通常會進行硬烤的步驟，提高蝕刻時的選擇比。然而由於 AZ 光阻一般在使用上其厚度相對於 SU-8 等負型光阻要薄，因此其軟烤或硬烤時間相對亦較短，且不需採分段式升 (降) 溫的方式，可大幅縮減製程的時間，提高製程效率。

圖 4.41 所示為 AZ4620 光阻其塗佈轉速與厚度之關係，其最大厚度可達 20  $\mu\text{m}$  以上。在實際的需求上，以單晶矽的深蝕刻為例，一般所使用之反應離子蝕刻或感應耦合電漿離子蝕刻技術，對於單晶矽與光阻的蝕刻選擇比約大於 20，即 1  $\mu\text{m}$  厚的光阻可抵擋蝕刻深度至約 20  $\mu\text{m}$ 。因此正型光阻在厚度上雖然比不上負型光阻，但考量製程時間等因素，在作為深蝕刻遮蔽層的選擇上應是較佳的選擇。圖 4.42 所示即為以 AZ4620 光阻作為蝕刻遮蔽層，其厚度僅 4  $\mu\text{m}$ ，隨後以感應耦合電漿離子蝕刻技術蝕刻矽晶片深度至約 80  $\mu\text{m}$  之電子顯微鏡照片。AZ 光阻的去除亦相當容易，可利用丙酮加上超音波振盪或者是熱煮硫酸的方式去除，或利用氧電漿去除。實際實驗所得之 AZ4620 光阻其深寬比約為 1，線寬小於 4

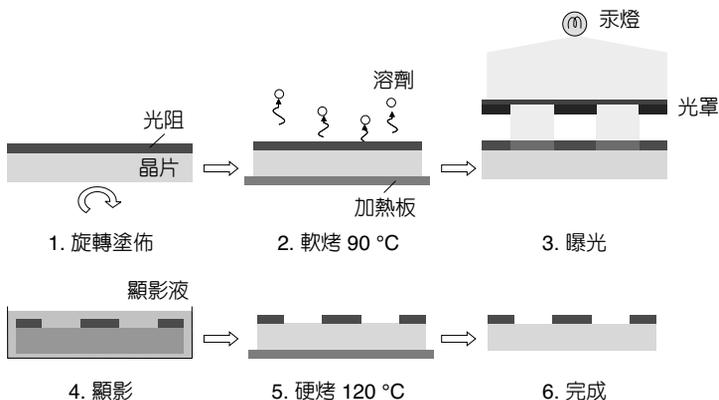


圖 4.40

AZ4620 光阻微影製程流程。

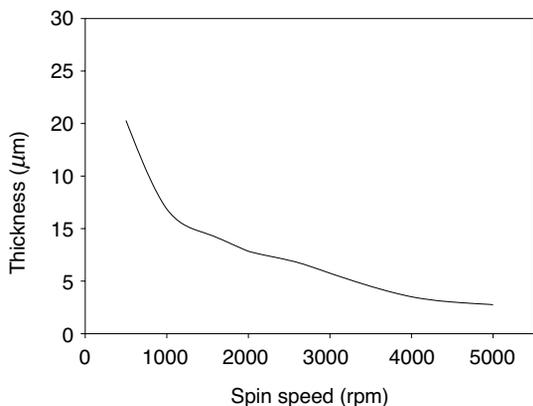
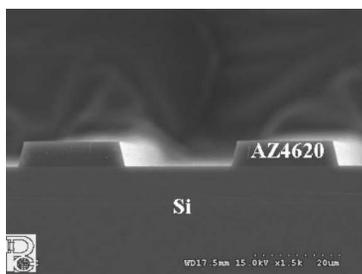


圖 4.41

AZ4620 光阻厚度與塗佈轉速之關係圖。



ICP 深蝕刻  
→

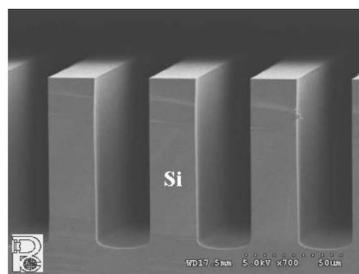


圖 4.42

以 AZ4620 光阻作為蝕刻遮蔽層進行感應耦合電漿離子蝕刻之結果。

$\mu\text{m}$  以下之圖形並不易製作。

然而在類 LIGA 製程的許多的應用上 (如微梳狀電極及側壁式的微光柵元件等), 不僅要得到高深寬比的微結構, 還需要有製作較小線寬的能力, 才能得到整體較佳的效能 (performance)。因此對於線寬小於  $4 \mu\text{m}$  以下之圖形, 在後續製程許可的情形下 (如光阻厚度足夠抵擋之蝕刻深度), 或可選用 AZ6000 系列及 AZ1500 系列光阻來製作。其基本製程流程大約與上述相同, 但由於這一類型的光阻劑較 AZ4000 系列光阻稀薄很多, 因此在旋轉塗佈時, 常發生光阻液滲入到晶片背面的情形。要避免這種情形發生, 除了控制光阻劑量外, 事後的晶片背面清洗動作 (可利用丙酮) 也很重要。

圖 4.43 所示為 AZ6112 光阻塗佈轉速與厚度之關係, 利用  $800 \text{ nm}$  的 AZ6112 光阻來製作  $2 \mu\text{m}$  線寬之圖形所得結果如圖 4.44(a) 所示。由圖中可發現光阻結構中央部分呈現凹陷的情形, 一般是由於光的繞射現象所造成的, 也就是當光罩上的圖形小到一定程度後, 當光通過時即會產生如狹縫般的繞射效應。雖然繞射效應很難避免, 但仍有一些改善的方法, 如將光阻與光罩間的接觸模式改變, 以 Karl Suss MA6 的曝光機台為例, 可將軟式接觸模式 (soft contact) 或硬式接觸模式 (hard contact) 改成真空接觸模式 (vacuum contact), 以降低繞射光對光阻的影響, 如圖 4.44(b) 所示。還有一種方式便是降低正常的曝光劑量 (此時顯影時間將會相對增加), 如圖 4.45 所示即為 AZ6112 光阻在不同曝光劑量下, 線寬  $2 \mu\text{m}$

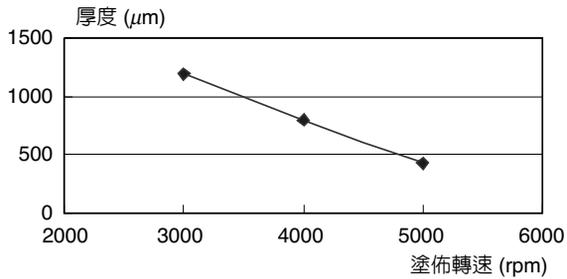
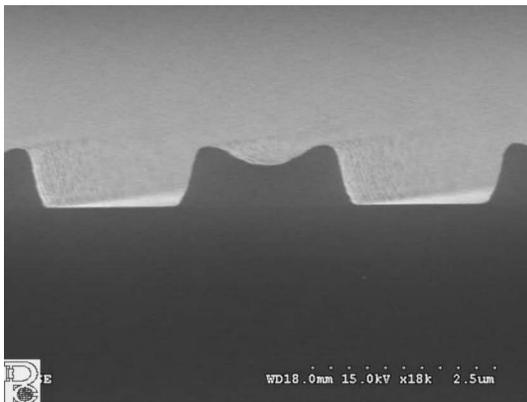
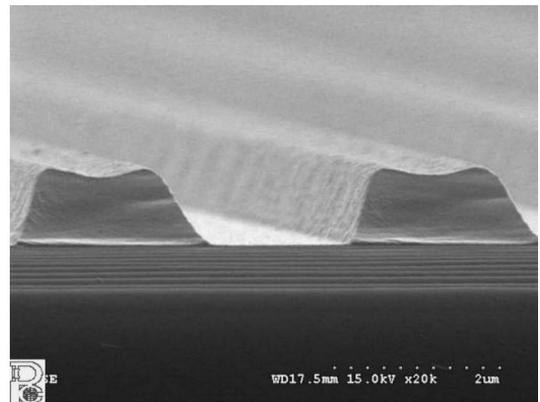


圖 4.43  
AZ6112 光阻厚度與塗佈轉速之關係圖。



(a)



(b)

圖 4.44 AZ6112 光阻  $2\ \mu\text{m}$  線寬圖形之電子顯微鏡照片，(a) 以硬式接觸模式曝光，(b) 以真空接觸模式曝光。

的微梳狀電極製作情形。有了製作小線寬圖形的微影能力後，配合感應耦合電漿離子蝕刻等矽深蝕刻 (silicon deep etching) 技術，即能製作出高深寬比的微結構，如圖 4.46 所示即為一利用上述方式所製作出來的單晶矽側壁式微光柵結構。

同樣地，AZ 系列光阻在使用上亦有一些值得注意的問題，如硬烤時的溫度太高或時間太長，光阻結構容易產生回流 (reflow) 的現象。圖 4.47 所示為 AZ4620 光阻由於硬烤溫度過高 (在此為溫度  $> 120\ ^\circ\text{C}$ ，時間 2 min) 而產生回流，造成光阻結構斷面形成半圓形。如圖 4.48 所示，若以斷面為半圓形之光阻作為蝕刻遮蔽層進行蝕刻，由於光阻厚度不均勻 (光阻厚度在圖形中央處最厚，邊緣則是最薄)，容易造成微結構邊緣遭到蝕刻的現象，圖 4.49 所示即為梳狀微結構其邊緣因光阻回流造成過度蝕刻之電子顯微鏡照片。雖然回流現象會對微影結果造成影響，但若妥善利用此一特性，亦能開發出不少應用領域，如微透鏡的製作等<sup>(65)</sup>。此外，若直接利用 AZ 光阻作為電鑄時的模仁，則必須考量化學電鑄液對光阻可能產生的侵蝕，因此除了光阻必須要硬烤之外，在其上鍍上一層金屬層作為電鑄起始層兼保護層，為較佳的作法。

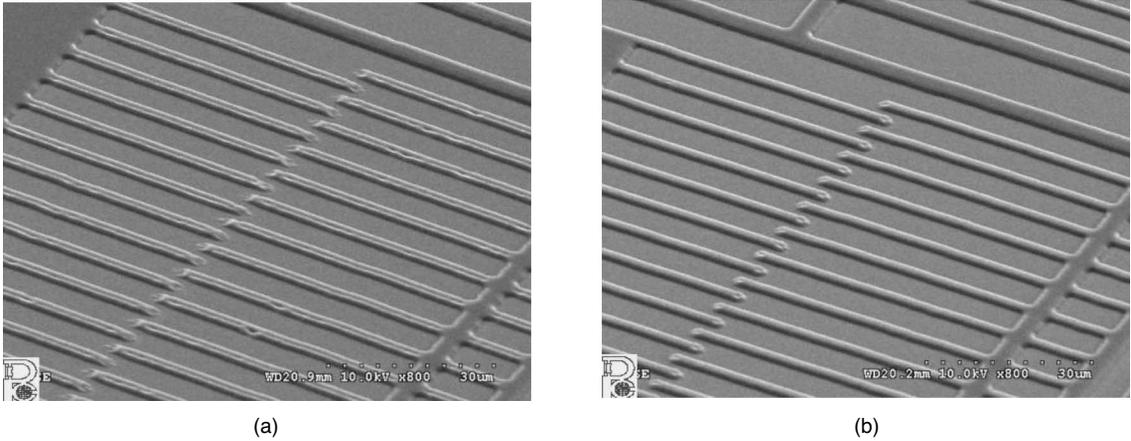


圖 4.45 AZ6112 光阻、 $2\ \mu\text{m}$  線寬微梳狀電極之電子顯微鏡照片，(a) 正常曝光劑量，(b) 降低曝光劑量。

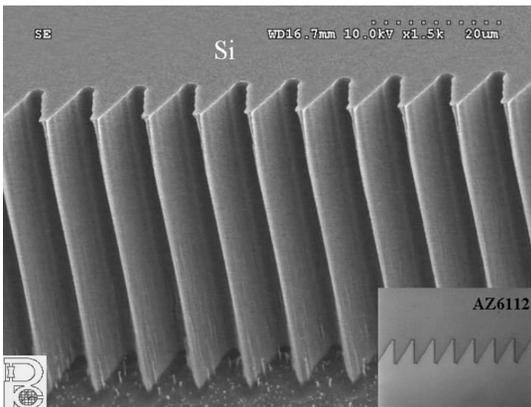


圖 4.46 側壁式微光柵之電子顯微鏡照片。

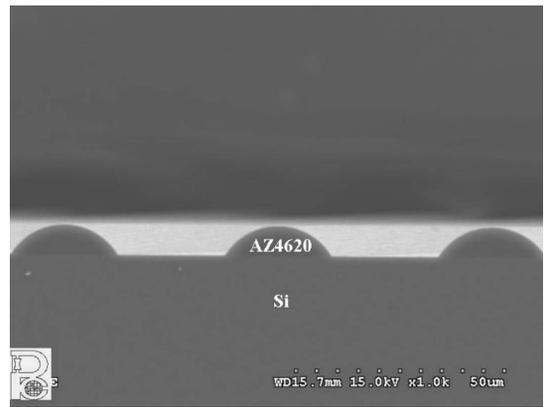


圖 4.47 AZ4620 光阻斷面之電子顯微鏡照片。

#### 4.3.1.4 結論

以 UV 厚膜光阻微影製程技術取代 X 光 LIGA 製程技術，提供了低成本的高深寬比微結構的製作技術，進一步開展了微機電製程的各種應用。不論是什麼樣的製程設計，微影製程往往是站在第一線上的先鋒位置，微影製程結果的好壞往往影響最終實驗結果的成敗。就 UV 厚膜光阻微影製程來說，若無法在一開始就得到良好的厚膜光阻微結構，不論後續是電鑄製程、感應耦合電漿離子蝕刻製程或是壓模射出等製程，都無法獲得線寬精確、形狀完整的微結構。因此，初接觸 UV 厚膜光阻微影製程的首要課題，即是認清各種厚膜光阻的特性，選擇適合的光阻，並針對這種特定的光阻去做各種製程測試，找出其最佳化之製程參數，以確保製程之成果。

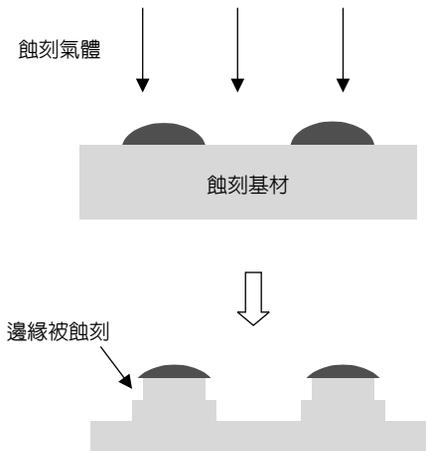


圖 4.48 以回流光阻進行蝕刻之結果示意圖。

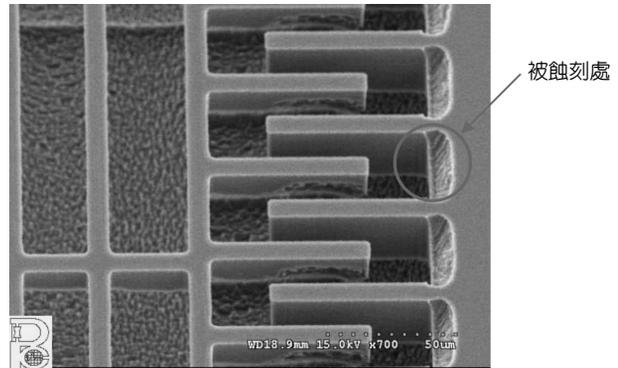


圖 4.49 微結構邊緣被過度蝕刻之電子顯微鏡照片。

## 4.3.2 準分子雷射微加工技術

### 4.3.2.1 前言

準分子雷射 (excimer laser) 可作為 LIGA 製程的替代性光源，用以製作次微米級精度之高深寬比微結構，再配合精密電鑄與模造成形技術，形成所謂之「雷射 LIGA 製程」，用以批量生產微機電系統相關應用元件，如生物晶片、微光學透鏡、數位式全像片 (computer generated hologram, CGH)、噴墨頭等。此外，準分子雷射特殊之光學性能，可應用於陶瓷、玻璃、金屬膜及高分子等材料加工，故深具醫療、電子、資訊、通訊等產業之應用潛力。本節將循序針對準分子雷射之原理、微加工機制、加工系統、類 LIGA 製程應用，以及準分子雷射在其他應用領域，如乾式清潔技術、光纖光柵與奈米工程，作深入淺出之說明。

### 4.3.2.2 準分子雷射原理

準分子雷射屬於氣體雷射，其工作物質就是準分子氣體。一般氣體分子如果沒有外來的刺激，如照光、電子碰撞，不會自行分解成其他分子，準分子則不然，準分子就是一種處於激發態 (excited state) 的複合分子，也就是說這種分子不存在於基態 (steady state)。準分子的英文為「excimer」，就是 excited dimer 的縮寫，意指被激發的雙原子分子。二種不同原子形成之準分子稱為「exciplex」，是 excited complex 的縮寫，不過現在已將這二種準分子通稱為「excimer」<sup>(66,67)</sup>。準分子雷射的氣體組成為惰性氣體，如 He、Ne、Ar、Kr 等，與化學性質較活潑的鹵素 (halogen) 氣體，如 F<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub> 等，相互混合後經放電激發出高功率

表 4.14 商品化之準分子雷射規格<sup>(67)</sup>。

	F <sub>2</sub>	ArF	KrCl	KrF	XeCl	XeF
雷射波長 (nm)	157	193	222	248	308	351/353
脈衝能量 (J)	0.06	0.8	0.2	1.5	2	0.7
峰值功率 (MW)	3	30	10	50	50	30
平均功率 (W)	3	60	10	150	200	70
脈衝時間 (ns)	10–30 (up to 200 possible on XeCl)					
光束發散角 (mrad)	2–10					

的紫外光。惰性氣體化學特性非常不活潑，在平常狀況下不易與其他物質反應，但當它被激發至激發態後，情況卻大為改觀，變得相當易與其他分子結合。但是要讓二個惰性氣體激發且結合相當不易，所以發展出以惰性氣體原子與鹵素氣體原子結合之準分子。因此可藉由惰性氣體及鹵素氣體的組成變化，來取得不同波長的雷射光源，如 F<sub>2</sub> (157 nm)、ArF (193 nm)、KrCl (222 nm)、KrF (248 nm)、XeCl (308 nm)、XeF (351 nm) 等，其中 ArF 雷射適合加工 PMMA，KrF 適合加工聚亞醯胺 (polyimide) 與聚碳酸酯 (polycarbonate)。目前商品化的準分子雷射規格如表 4.14 所示<sup>(67)</sup>，因為準分子雷射屬於脈衝式 (pulsed) 雷射，脈衝時間約 20 ns、輸出脈衝能量 10–1000 mJ、最高脈波重複率 (repetition rate) 200Hz，故可獲得百瓦級的平均功率。在如此高功率的能量下，準分子雷射適合加工金屬、陶瓷、玻璃及高分子等材料。

圖 4.50 即為準分子雷射光產生機制的示意圖<sup>(68)</sup>，圖中各符號所代表的意義及操作機制敘述如下。首先電子與腔體中的緩衝氣體發生碰撞，由於能量的轉移使緩衝氣體由基態 (B) 躍升到較高能階的激發態 (B\*)。此激發態的緩衝氣體 (B\*) 隨即再與惰性氣體 (R) 碰撞，此時能量又被傳遞至惰性氣體上使其成為激發態 (R\*)。最後激發態的惰性氣體與鹵素氣體原子 (H) 利用碰撞的方式形成短暫的鍵結，而由於鍵結分子處於不穩定的過渡態，因此很快以放出能量的方式緩解至基態，同時釋放出的能量以光的型式出現，即可得到所需要的脈衝雷射<sup>(69)</sup>。

以 KrF 準分子雷射為例，其能階圖如圖 4.51<sup>(67)</sup>。準分子能階最大的特色就是在基態的分子生命時間 (life time) 很短 (約  $10^{-12}$  s)，而在激發態的分子生命時間很長 (約  $10^{-9}$  s)，所以在基態的分子數量幾乎為零，極易達到粒子數反轉 (population inversion) 的狀態，具備產生準分子雷射光之基本條件<sup>(67,70)</sup>。表 4.15 就是 KrF 準分子雷射之工作原理<sup>(67)</sup>，主要是利用放電方式將 Kr 激發成為 Kr<sup>+</sup> 或亞穩態 (metastable) 的 Kr\*，同時也將 F<sub>2</sub> 形成帶負電荷的 F<sup>-</sup> 離子與 F 原子，Kr<sup>+</sup> 與 F 以及 Kr\* 與 F<sub>2</sub> 經碰撞後皆結合為 KrF\*，並留在激發態。KrF\* 準分子經光子激發產生能階躍遷回到基態，KrF\* 分解為 Kr 與 F 原子，並將多餘的能量以光的形式釋出，形成波長 248 nm 的 KrF 準分子雷射光<sup>(71)</sup>。

表 4.15 KrF 準分子雷射之工作原理<sup>(67)</sup>。

激發	(1) $e^- + Kr \rightarrow Kr^+ + e^- + e^-$ $e^- + Kr \rightarrow Kr^* + e^-$ (2) $e^- + F_2 \rightarrow F^- + F$ (3) $Kr^+ + F + M \rightarrow KrF^+ + M$ (4) $Kr^+ + F_2 \rightarrow KrF^+ + F$	正離子惰性氣體產生 亞穩態惰性氣體產生 負離子鹵素氣體產生 KrF 產生 KrF 產生
激發放射	$KrF^+ + h\nu \rightarrow Kr + F + 2h\nu$ (248 nm)	雷射放射
損失	(1) $KrF^+ \rightarrow Kr + F + h\nu$ (2) $KrF^+ + M \rightarrow Kr + F + M$ $KrF^+ + M + Kr \rightarrow Kr_2F + M$ (3) $X + h\nu$ (248 nm) $\rightarrow X^+$	自發性放射 碰撞復原成 Kr 與 F 碰撞復原成 Kr <sub>2</sub> F 雷射光子吸收

M 與 X 分別是第三碰撞粒子 (緩衝氣體) 與不純分子。

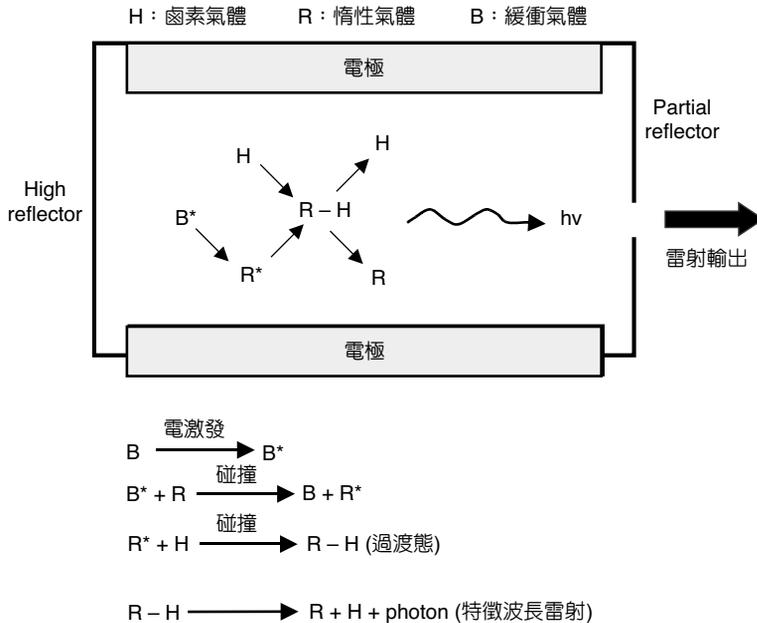


圖 4.50 準分子雷射產生機制示意圖<sup>(68)</sup>。

### 4.3.2.3 準分子雷射光分解挖除機制

作為材料加工用之雷射，較常見的有二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 雷射、鉕釷鋁石榴石 (Nd:YAG) 雷射、準分子雷射三種，從表 4.16 可知 CO<sub>2</sub> 雷射與 Nd:YAG 雷射輸出的光子能量分別約為 0.12 eV 與 1.2 eV，而準分子雷射因工作物質種類不同，輸出的光子能量由 3.5 eV 至 7.9 eV，比 CO<sub>2</sub> 雷射與 Nd:YAG 雷射高出許多。因此，以準分子雷射光加工時，加工材料只需吸收一個或二個光子便可將化學鍵結打斷。反觀 CO<sub>2</sub> 與 Nd:YAG 雷射因光子能量小，所以材料需吸收數個光子累積能量後，以熱將分子解離 (dissociation) 進行加工，而累積熱能所

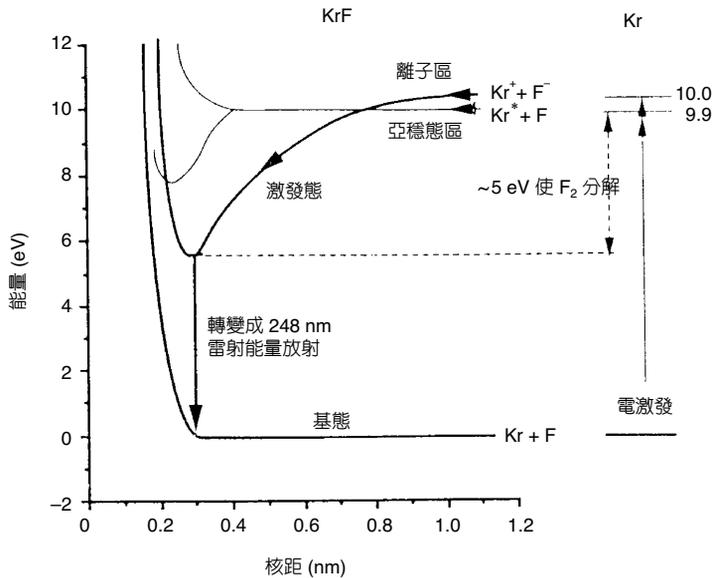
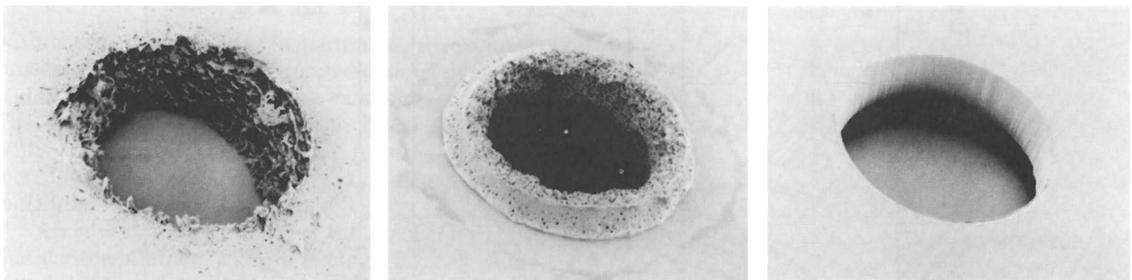


圖 4.51

KrF 準分子雷射之能階圖<sup>(67)</sup>。

造成的高溫會使加工點附近材料發生融熔 (melting)、流動 (flow) 等情形，影響加工品質<sup>(67)</sup>。圖 4.52 中的 (a)、(b)、(c) 就是分別以 Nd:YAG、CO<sub>2</sub> 及準分子雷射光加工聚亞醯胺 (polyimide, PI) 材料的結果<sup>(7)</sup>。很明顯的，CO<sub>2</sub> 雷射因輸出的光子能量最小，熱效應也最為明顯，加工孔洞邊緣堆積相當多殘渣；Nd:YAG 雷射光加工結果雖比 CO<sub>2</sub> 雷射光加工結果佳，但側壁品質仍不理想；準分子雷射所加工的孔洞幾乎不受熱效應的影響，而獲得完美的表面及側壁 (side wall) 加工品質。因此準分子雷射加工可視為冷加工，適合作為雷射 LIGA 的光源<sup>(71)</sup>。

準分子雷射之所以適用於微細加工，主要是因其加工機制為光分解挖除 (photoablation)。圖 4.53 表示準分子雷射光分解挖除加工機制示意圖，即當紫外光透過光罩到達加工材料表面，經由吸收之後將材料的鍵結打斷，接著產生微量氣體使其內部壓力急速上升，並強迫材料以微小爆炸 (mini-explosion) 的方式排出，而達到加工的目的<sup>(73)</sup>，亦即準分子雷射照射後的材料可馬上結構成形，並不需要再經過顯影 (developing) 的步驟。準分子雷射脈

圖 4.52 比較聚亞醯胺以不同雷射加工的結果：(a) Nd:YAG 雷射；(b) CO<sub>2</sub> 雷射；(c) 準分子雷射<sup>(72)</sup>。

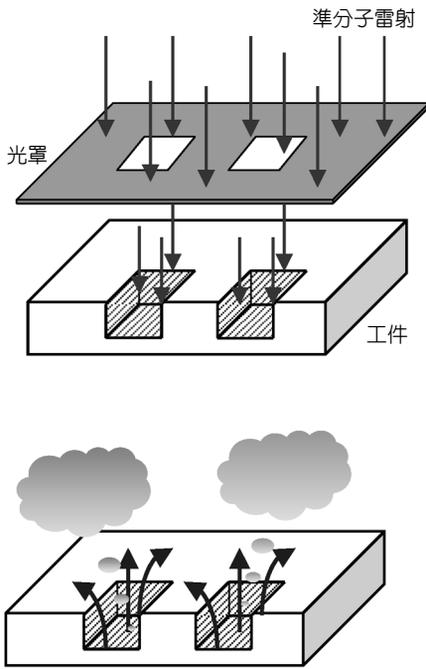
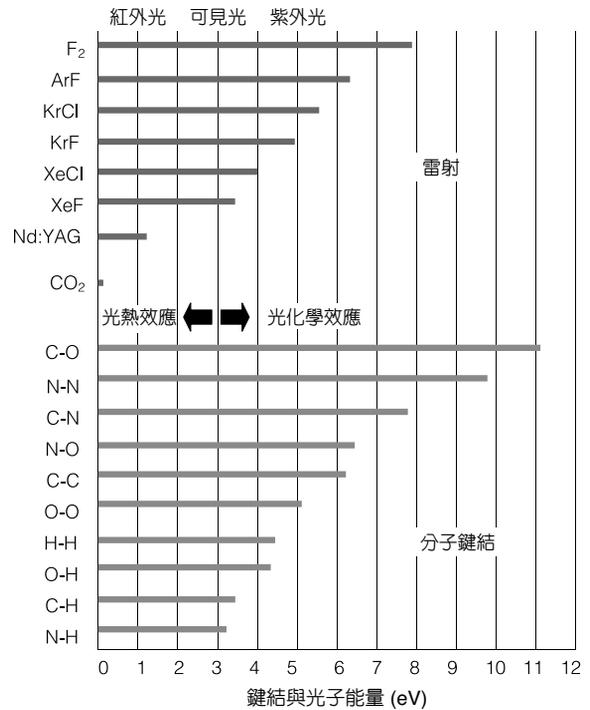


圖 4.53 準分子雷射光分解挖除加工機制示意圖。

表 4.16 分子鍵結與準分子雷射光子能量表<sup>(67)</sup>。



衝的瞬間能量密度達數  $\text{MW}/\text{cm}^2$ ，照射區的能量被強烈吸收在  $50 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$  的薄層上，此薄層材料以高速噴出，每一個脈衝僅移去固定深度的薄層，故計算雷射脈衝的次數即可精密地控制加工深度。因每個雷射脈衝的持續時間僅  $20 \text{ ns}$ ，工件受到熱傳導影響的時間很短，而且殘留的熱量被移除的材料帶走，使得加工後的結構未受熱損害 (thermal damage)，而獲得最佳的加工品質。因此，此種斷鍵型式之準分子雷射光分解挖除加工，又被稱為冷加工，適合作為雷射 LIGA 的光源<sup>(74)</sup>。此種加工方式具有下列特點<sup>(72)</sup>：

- (1) 可精確控制移除之加工材料表面深度 ( $< 10 \mu\text{m}$ )。
- (2) 材料被加工之邊緣品質佳，且附近不會有燒焦或殘渣堆積之情形。
- (3) 熱效應小，不會對材料未加工的部分造成影響。

1984 年，H. H. G. Jellinek 等人提出純粹以光化學 (photochemical) 斷鍵的準分子雷射加工機制<sup>(75)</sup>，認為蝕刻速率與能量密度的關係應該遵守 Lambert-Beer law，如下所示：

$$l_{\text{photo}} = \frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{F}{F_{\text{TR}}}\right) \tag{4.9}$$

其中， $A_1$  為一個常數， $E$  為熱分解所需要的活化能， $R$  為氣體常數， $T$  為熱分解溫度， $l_{\text{photo}}$  為光化學分解的蝕刻速率 ( $\mu\text{m}/\text{pulse}$ )， $\beta$  為材料對入射雷射光的吸收係數 ( $\text{cm}^{-1}$ )， $F$  為雷射

光到材料的能量密度 ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )， $F_{\text{TR}}$  為材料可被加工的臨界能量密度 ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )。

由這個蝕刻速率與能量密度的關係式得知，在加工時雷射的能量密度大於光刻材料的臨界能量密度，光分解挖除的行為才會發生。

圖 4.54、圖 4.55 與圖 4.56 分別為聚亞醯胺在 ArF、KrF、XeCl 雷射下的蝕刻速率曲線圖<sup>(76)</sup>。圖中虛線部分為遵守 Lambert-Beer law 的蝕刻速率曲線，由此我們可以看出，在較高的能量密度時蝕刻速率與虛線部分有明顯的偏差。於是 V. Srinivasan 等人在 1986 年的文獻中提到，在較低能量密度 ( $< 1 \text{ J}/\text{cm}^2$ ) 時，主要以光化學分解機制主導整個光刻過程<sup>(77)</sup>；而在較高能量密度時 ( $> 1 \text{ J}/\text{cm}^2$ )，整個光刻過程包含光化學分解及光熱 (photothermal) 效應。以下的方程式便是解釋此項推論的數學模式：

$$l_{\text{total}} = l_{\text{photo}} + l_{\text{thermal}} = \frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{F}{F_{\text{TR}}}\right) + A_1 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4.10)$$

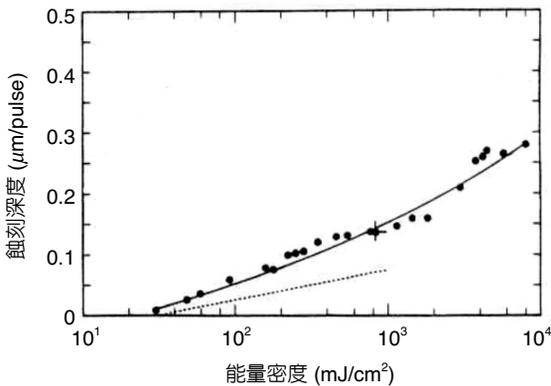


圖 4.54 聚亞醯胺在 ArF 雷射下的蝕刻速率曲線圖<sup>(76)</sup>。

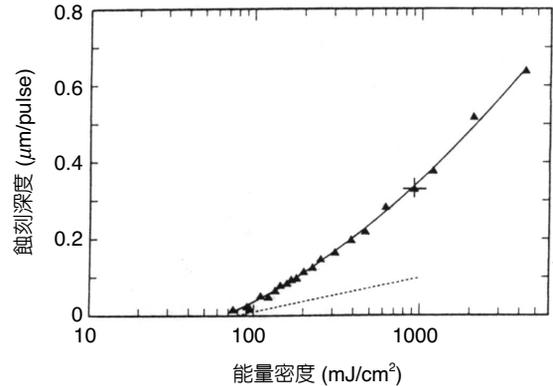


圖 4.55 聚亞醯胺在 KrF 雷射下的蝕刻速率曲線圖<sup>(76)</sup>。

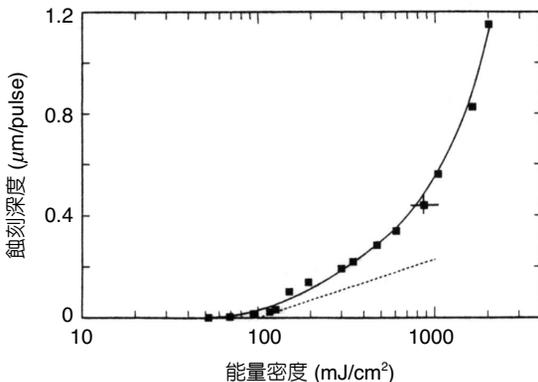


圖 4.56 聚亞醯胺在 XeCl 雷射下的蝕刻速率曲線圖<sup>(76)</sup>。

其中， $l_{total}$  為蝕刻速率 ( $\mu\text{m/pulse}$ )， $l_{photo}$  為光化學分解所貢獻的蝕刻深度 ( $\mu\text{m/pulse}$ )， $l_{thermal}$  為光熱效應所貢獻的蝕刻深度 ( $\mu\text{m/pulse}$ )。經由一些假設及推演可以將  $l_{thermal}$  再展開成下式：

$$\ln l_{thermal} = \ln A_1 - \left( \frac{E^*}{\beta} \right) \left[ \frac{\ln(F/F_{TR})}{F} \right] \quad (4.11)$$

之後 V. Srinivasan 等人在文獻中找出上式需要的參數值來計算  $l_{thermal}$  值，接著將計算出來的數據與實驗數據相比較，其結果與式 (4.10) 所表示的關係式相近。因此在光刻過程中應該包括光化學分解及光熱效應機制，且兩者的貢獻比例決定於能量密度 (fluence) 的大小<sup>(78,79)</sup>。

#### 4.3.2.4 準分子雷射微細加工系統

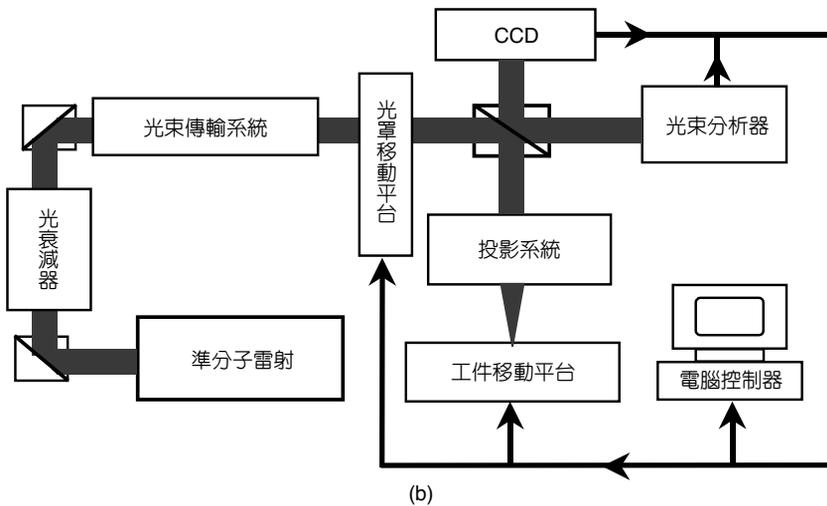
英國 Exitech Limited 公司所發展的準分子雷射加工系統，是廣泛應用於雷射 LIGA 製程的光刻系統。圖 4.57 為建置於國科會精密儀器發展中心 (PIDC) 之 Exitech Series 7000 型準分子雷射微細加工系統與其功能方塊圖，主要的模組大約可分為如下。

- (1) 雷射光源：雷射型號 Lambda Physik LPX 210、波長 248 nm 之 KrF 雷射。最大雷射脈衝輸出重複率 (repetition) 100 Hz，最大雷射脈衝輸出能量 700 mJ，雷射能量穩定度為 3%；均勻擴束輸出光束點徑為 12 mm × 12 mm，光束能量均勻性 ± 5% RMS。
- (2) Micro 與 Macro 光路傳輸系統：Micro 光路傳輸系統為聚焦直寫 (direct writing) 模式；Macro 光路傳輸系統 (delivery system) 為光罩投影 (mask projection) 模式。光罩材質可為金屬或石英鍍鉻片，兩種加工方式可依實際需要相互組合使用。兩者光路傳輸系統均包括光衰減器 (attenuator)、光束能量均勻化微透鏡陣列、聚焦透鏡等鏡組。
- (3) 聚焦投影物鏡：四倍物鏡、數值孔徑 (numerical aperture, NA) 值 0.1、能量密度為 1.5 J/cm<sup>2</sup>；十倍物鏡、NA 值 0.2、能量密度為 10 J/cm<sup>2</sup>。
- (4) 工件加工監視系統：採用黑白 CCD 照相機與顯示器監控處理工件及準直時的狀況，並具備影像處理軟體作加工尺寸的量測。
- (5) 光束波形診斷與雷射能量監控裝置：對紫外頻域敏感的 CCD 照相裝置與分析軟體，可線上調整及監視工件上的光束能量分布與進行能量密度分析。
- (6) 工件與光罩定位平台：高精準、高速運行之光罩定位平台與三維定位工作台，前者最大進給速率 (feedrate) 為 150 mm/s，後者為 200 mm/s，兩者之定位精度均為 0.1  $\mu\text{m}$ 。工件與光罩定位平台運動與雷射激發參數亦受到軟體的整合控制。

為了使雷射光束的能量均勻，必須使用光束均勻器 (homogenizer)，將高斯分佈 (Gauss distribution) 的出口雷射能量在光罩位置轉化為均勻分布 (uniform distribution)，如圖 4.58 所示<sup>(80,81)</sup>。利用蠅眼 (fly eye) 原理，讓雷射光束經過兩道 6 × 6 微透鏡陣列，在第一道微透鏡陣列使雷射分為 36 道小光束，再經第二道微透鏡陣列使雷射光束在光罩位置合併聚集，使



(a)



(b)

圖 4.57  
Exitech 7000 型準分子雷射加工系統與架構圖。

雷射光束能量均勻性達到  $\pm 5\%$  RMS，以獲得良好的微結構加工表面品質及側壁垂直度。光束均勻器的另一個功能是可以將一定範圍的角度 (如  $\pm 20$  mrad) 引入光束中，此角度比雷射自有的發散角 (約  $\pm 2$  mrad) 大很多，故加工時側壁挖除的角度可控制成斜面或垂直<sup>(82)</sup>。

#### 4.3.2.5 準分子雷射在類 LIGA 製程的應用

##### (1) 適合 LIGA 製程之試片製備方法

LIGA 製程目的在於製作高深寬比金屬微結構，故試片的製備必須合乎一定條件，如基板必須有電鑄起始層 (seed layer)，再鋪上一層相當厚度 (數十至數千微米) 的高分子光阻材料，此光阻材料的選擇必須視所使用的光源而定。為了獲得合乎 LIGA 製程的試片，常使用之製備方法如圖 4.59 所示，有光阻旋塗 (spin coating) 法、乾膜滾壓 (roll laminating) 法、溶劑貼合 (solvent bonding) 法及熱壓鑄 (hot casting) 法，分別說明如下。

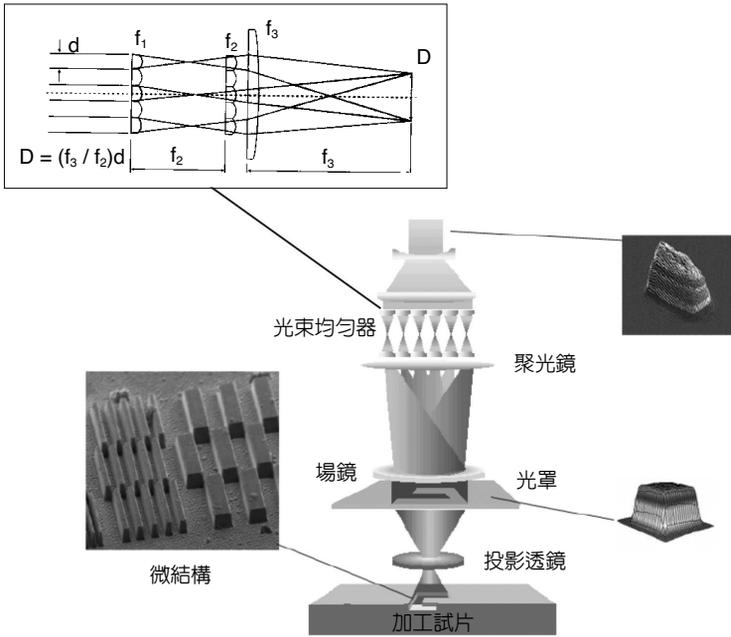


圖 4.58 準分子雷射的均質化示意圖 (80,81)。

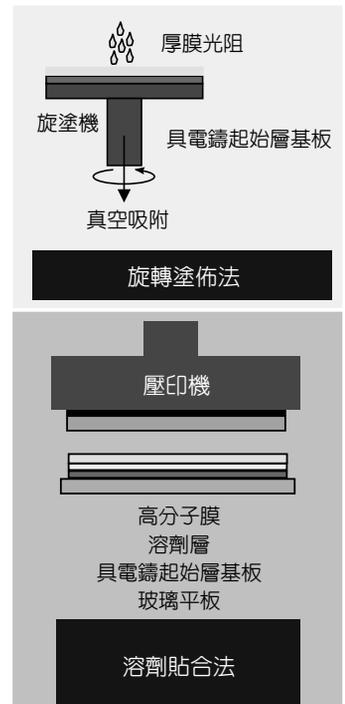
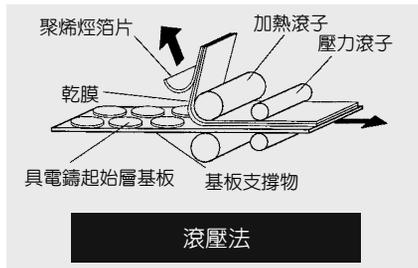
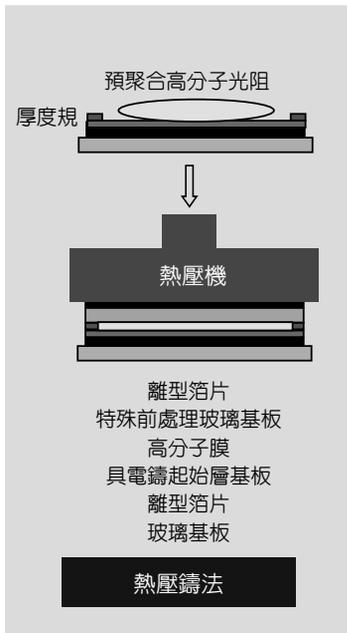


圖 4.59 具厚膜光阻及電鑄起始層的試片製備方法。

### ① 光阻旋塗法

以厚膜光阻旋塗於具金屬層之基板 (一般為矽晶圓) 上。此法雖然較為簡便，但卻較適用於 UV LIGA 製程，因現行厚膜光阻幾乎都設計成適合 UV 微影製程。若要利用準分子雷射對目前市售的厚膜光阻進行微加工，則必須事先試驗準分子雷射對該光阻的加工性，並防止準分子雷射挖除基板該保留之金屬層。

### ② 乾膜滾壓法

乾膜為三層式薄膜結構，底面是黏著層 (adhesion layer)，滾壓時必須先將黏著層表面的保護膜撕掉；表面則為保護薄膜 (protect film)，其在滾壓後一直保留至加工前撕掉即可。利用厚度數十微米之乾膜 (dry film)，以熱滾壓方式滾壓於具金屬層之基板 (一般為 FR-4 板) 上，必要時以多層滾壓的方式控制其厚度<sup>(63)</sup>。乾膜材質有多種種類，因此必須視所使用的光刻源，選擇適當的乾膜材料。

### ③ 溶劑貼合法

此種方法僅見於 X 光 LIGA 製程。在具金屬層的基板上，塗上適當的有機溶劑，再將厚度數百微米至數毫米之高分子板加重壓貼合於基板上。溶劑層與高分子材料都必須合乎光刻源，而貼合後表面的平整性及與基板的結合性則是技術的重點。

### ④ 熱壓鑄法

首先配製適當高分子單體溶液，再加上必要的添加劑，如起始劑、活化劑或感光劑，然後充分攪拌預聚合。待高分子單體溶液達到適當黏度之後，再取出置於事先準備好的金屬層基板上，以厚度規 (spacer) 控制高分子膜的厚度。最後蓋上處理過的玻璃板 (於玻璃表面塗佈一層矽烷類物質)，送入熱壓鑄機內在壓力控制下壓鑄完成。以 PMMA 厚膜光阻為例說明其製作流程，首先取適量的單體組成 (已溶有適量的低分子量 PMMA)，加入起始劑 (BPO) 溶解均勻後，再將活化劑 (N,N-DMA) 滴入，接著置於水浴恆溫的超音波振盪器內作預聚合。因為黏度並不好掌控且影響壓鑄出的厚膜品質，所以在進行壓鑄之前須事先製作時間-黏度曲線 (以便決定預聚合之時間)。待達到適當黏度之後再取出置於具金屬層之基板上，以厚度規控制光阻膜的厚度。最後蓋上處理過的玻璃板，送入壓鑄機內於室溫 90 psi 的壓力下壓鑄四小時，再除去厚度規即可<sup>(69,79)</sup>。

## (2) 準分子雷射微結構加工技術

為了使準分子雷射光刻後的微結構精度，以及微結構形狀符合應用上的規格及後續製程的需要，必須探討雷射種類、加工材料、能量密度、雷射光刻速率、成像鏡頭的數值孔徑 (numerical aperture, NA) 等加工參數，以及 CNC 系統控制工件與光罩平台相對運動所造

成之各種加工技巧，對微結構成形性的影響。本節即針對雷射加工參數與加工技巧的運用，對微結構成形性的影響作一說明，以證明準分子雷射在微機電元件製作與應用的優越性。

雷射加工影響參數包括：雷射種類、加工材料、能量密度、光刻頻率及成像鏡頭的數值孔徑，分別說明如下。

#### ① 雷射種類

不同波長的雷射光源，如  $F_2$ 、ArF、KrCl、KrF、XeCl、XeF 等，所適合的加工材料有很大差異，即使是高分子材料，所適用的雷射種類也不同，如 ArF 雷射適合加工 PMMA，

表 4.17 不同種類材料所適用之最佳準分子雷射<sup>(67)</sup>。

加工材料 (Materials)	最適合之準分子雷射 (Optimum laser)			
	XeCl 308 nm	KrF 248 nm	ArF 193 nm	$F_2$ 157 nm
高分子 (Polymer)	PEEK, PEI, PET, PI	PA, PES, PC, PUR, PPS, Polyparaxylylene	Polyacetylene, PE, PMMA, PS, PVC, PVDC, PVOH, PVDF, Silicone rubber, Nitrocellulose	PTFE (Teflon)
環氧樹脂光纖 複合材料 (Composites of fibers in epoxy)	Glass fiber, Carbon fiber, Aramid			
陶瓷 (Ceramics)	Alumina, LiTaO <sub>3</sub> , SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (gas pressure sintered or reaction bonded), PZT	SiC (toughened)	
單晶矽與玻璃 (Crystals and glasses)			Fused silica, SiO <sub>2</sub> , Silicon, Borosilicate glass, Yttrium aluminium garnet (YGA)	GaAs, Quartz, Fused silica, Sapphire, Silicon
金屬薄膜 (Metal film)		Aluminium, Copper		
生物組織 (Biological tissue)	動脈壁 (Artery wall)、 膽囊導管 (Bile duct)、 癌腫瘤 (Carcinoma tumour)、 前列腺組織 (Prostate tissue)		眼角膜 (Cornea)	
牙齒 (Teeth)	琺瑯質 (Enamel)、 象牙質 (Dentine)			

而 KrF 適合加工聚亞醯胺 (polyimide) 與聚碳酸酯 (polycarbonate)。表 4.17 即表示高分子、陶瓷、半導體及金屬膜等不同種類的材料其最佳適用之準分子雷射；亦即事先知道加工材料種類以選擇適當雷射是重要的<sup>(67)</sup>。

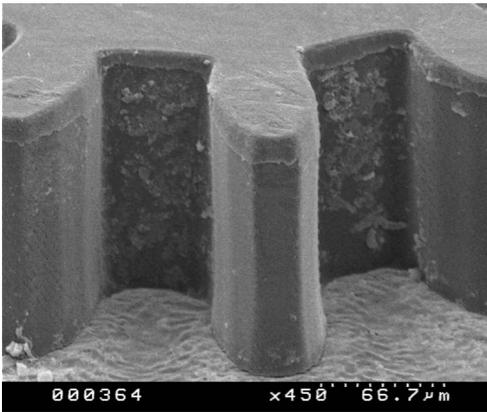
## ② 加工材料

在相同的雷射照射下，不同材料所形成之微結構品質仍有所差異。圖 4.60(a) 與圖 4.60(b) 分別顯示聚亞醯胺 DMDB/6FDA 與聚碳酸酯以 KrF 雷射加工而成的微齒輪結構局部放大圖。聚亞醯胺 DMDB/6FDA 在能量密度、脈衝數目、加工頻率的光刻條件分別為  $3.43 \text{ J/cm}^2$ 、300 shots、1 Hz；而聚碳酸酯的光刻條件則為  $4.5 \text{ J/cm}^2$ 、200 shots、1 Hz。圖中顯示聚亞醯胺 DMDB/6FDA 在光刻後不僅可以得到垂直的微結構，而且比較圖 4.60(c) 齒型光罩之局部放大圖發現，光罩設計的齒型輪廓有不平滑的現象，但聚亞醯胺 DMDB/6FDA 所加工之齒型輪廓，並未產生如圖 4.60(b) 所示輪廓曲線平滑化的現象，幾乎完整複製光罩圖案輪廓，這驗證了聚亞醯胺 DMDB/6FDA 較聚碳酸酯有更佳之光罩圖案定義能力<sup>(84)</sup>。

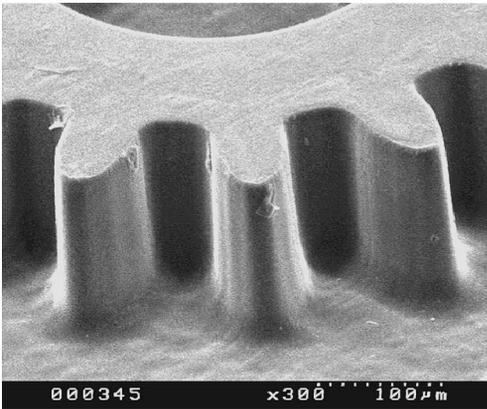
另外，加工材料對深紫外光的吸收性與耐熱性，將影響準分子雷射微結構加工的品質表現。藉由圖 4.61 聚亞醯胺 DMDB/6FDA 與 PMMA 光學 Fresnel 微結構之局部放大圖來作比較，便可更清楚得知光刻材料的選擇對微結構的影響性。圖 4.61(a) 是以聚亞醯胺 DMDB/6FDA 作為 KrF 光刻材料，並在能量密度、脈衝數目、加工頻率分別為  $0.82 \text{ J/cm}^2$ 、1200 shots、1 Hz 的條件下所製作出的微結構，可以明顯看出結構頂端並無被蝕刻的跡象。這是由於聚亞醯胺 DMDB/6FDA 具有良好的耐熱性，以及對深紫外光也具有強吸收性，使雷射照射區材料分子的電子組態較容易由基態躍升到激發態，進而使其鍵結斷裂且迅速噴發，以減少能量轉換成熱能對結構造成熱損害。圖 4.61(a) 中結構最細的線寬為  $10 \mu\text{m}$ ，而聚亞醯胺膜厚為  $300 \mu\text{m}$ ，所以圖中 Fresnel 結構的深寬比為 30 左右，而圖 4.61(b) 為 PMMA 之 Fresnel 微結構，其光刻條件分別為  $4.2 \text{ J/cm}^2$ 、100 shots、1 Hz。雖然 PMMA 厚度亦為  $300 \mu\text{m}$ ，但是結構頂端的細微部分受到嚴重的蝕刻，使其在高深寬比結構的應用上受到極大限制<sup>(84)</sup>。

## ③ 能量密度

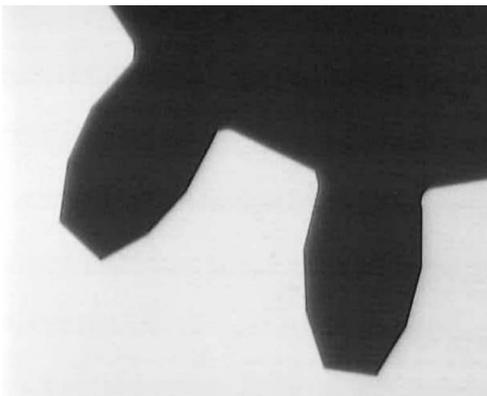
圖 4.62 為三種聚亞醯胺的 KrF 光刻速率曲線圖，其中 DMDB/6FDA 與 OT/6FDA 為清華大學化工所高分子實驗室製備而成<sup>(78,79)</sup>，而 Kapton 則為市售之產品。在較低能量密度時，光刻速率與能量密度呈線性變化，而在高能量密度時光刻速率呈現趨緩的現象。這是因為較大的能量密度作用於材料時，所引發的光化學 (photochemical) 及光熱 (photothermal) 分解挖除的程度亦相對較大，因此光刻速率隨著能量密度增加而增大<sup>(84)</sup>。Kuper 曾提及每個雷射脈衝進入材料內部後，僅可以到達表面幾微米的深度，且可引發光反應的能量效率亦有一定上限<sup>(85)</sup>，即雷射光源對介質的穿透深度有一定臨界值，所以在高能量密度區的光刻速率便有逐漸趨緩的現象。



(a) 聚亞醯胺 DMDB/6FDA

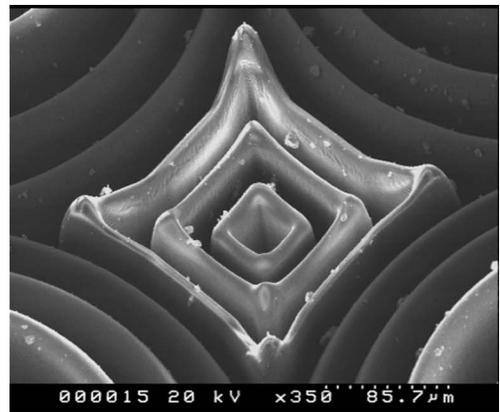


(b) Polycarbonate (PC)

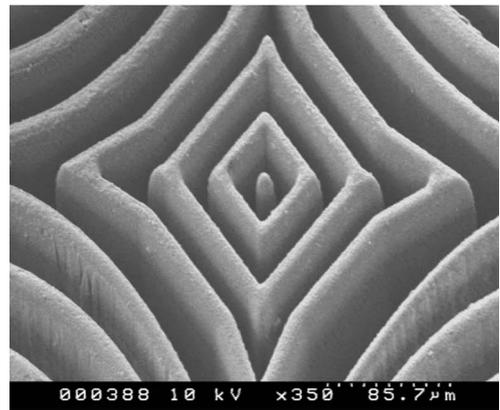


(c) 光罩圖案

圖 4.60 聚亞醯胺 DMDB/6FDA 與 PC 對 KrF 雷射圖案定義能力之比較。



(a)



(b)

圖 4.61 不同材料 KrF 雷射加工特性之比較：(a) PMMA，(b) 聚亞醯胺 DMDB/6FDA。

由圖 4.62 與圖 4.63 發現，在相同的能量密度下，聚亞醯胺 DMDB/6FDA、OT/6FDA 的 KrF 光刻速率大於 Kapton。Srinivasan 等人也曾提到 Kapton 在光刻時會由最弱的鍵結處斷裂<sup>(86,87)</sup>。破壞化學鍵結所需的能量大小順序為參鍵 > 雙鍵 > 單鍵 (C-O > C-C > C-N)<sup>(88)</sup>，而聚亞醯胺 DMDB/6FDA 與 OT/6FDA 在主鏈上含有 C-C 鍵結，而且在碳上又接有一對 CF<sub>3</sub> 基團的強拉電子基，因此推測打斷 DMDB/6FDA、OT/6FDA 主鏈上的 C-C 單鍵所需能量，小於打斷 Kapton 主鏈上 C-O 單鍵的能量，所以 DMDB/6FDA、OT/6FDA 的光刻速率大於 Kapton。另外，聚亞醯胺 DMDB/6FDA、OT/6FDA 的吸收係數小於 Kapton，因此在相同的能量密度下，光源所穿透的深度也比較大，所以 DMDB/6FDA、OT/6FDA 的光刻速率大於 Kapton。DMDB/6FDA 與 OT/6FDA 僅是側鏈甲基的取代位置不同，此外兩者的吸收係數也極為相近，所以兩者的光刻速率並沒有明顯的差異<sup>(84)</sup>。

此外，利用光刻速率與能量密度的對數圖，並與 Lambert-Beer law 作比較，探討聚亞醯胺 DMDB/6FDA、OT/6FDA、Kapton 對 KrF 雷射的光化學分解與光熱效應機制如圖 4.63 所示。計算 Lambert-Beer law 所需之聚亞醯胺  $\beta$  與  $F_{TR}$  值，是以 UV 光譜量測其在 248 nm 波長下的吸收係數，並以外插法得到臨界能量密度值，其 ( $\beta, F_{TR}$ ) 結果分別為 DMDB/6FDA ( $1.26 \times 10^5, 40$ )、OT/6FDA ( $1.49 \times 10^5, 40$ ) 及 Kapton ( $2.60 \times 10^5, 27$ )<sup>(89)</sup>。由圖 4.63 可以清楚看出，聚亞醯胺 DMDB/6FDA、OT/6FDA 及 Kapton 在低能量密度時，整個光刻過程是以光化學分解機制所主導的，但是隨著能量密度增加，光熱效應也隨之增加，實驗所測得的結果與 Srinivasan 等人的結果幾乎相同<sup>(77)</sup>。

圖 4.64 與圖 4.65 表示不同 KrF 雷射加工參數對三種聚亞醯胺材料之側壁垂直度的影

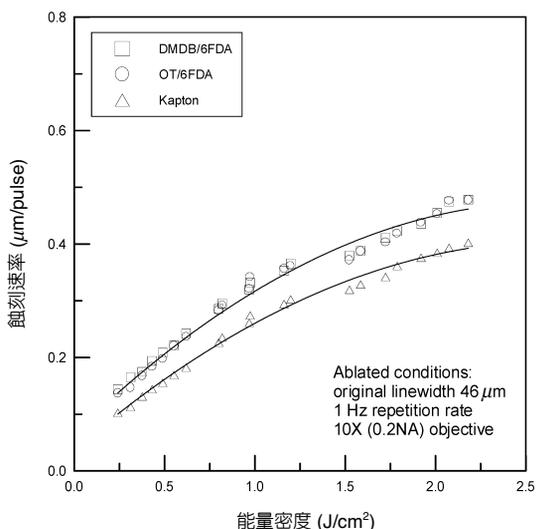


圖 4.62 聚亞醯胺 DMDB/6FDA、OT/6FDA 及 Kapton 之光刻速率曲線圖。

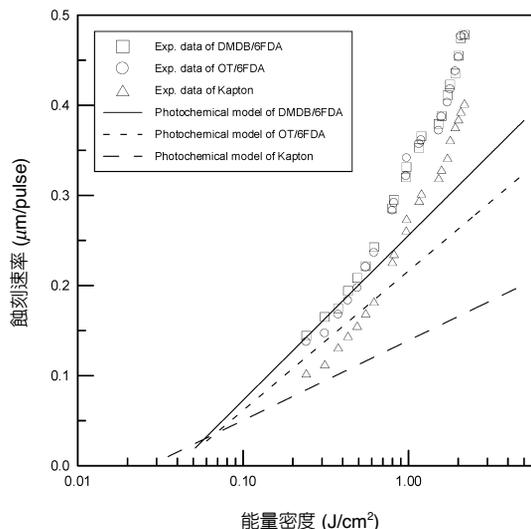


圖 4.63 聚亞醯胺 DMDB/6FDA、OT/6FDA 及 Kapton 的蝕刻速率與能量密度之曲線圖。

響。圖中顯示傾斜角度隨能量密度與照射次數的增加而減小，亦即在較大的能量密度或較多的照射次數下可獲得垂直側壁。此外，在相同光刻條件下，Kapton 所製作的結構側壁傾斜角度大於 DMDB/6FDA、OT/6FDA。這種因為能量密度的不同，所造成結構側壁傾斜角度的差異性，是因雷射光經過均質器及透鏡後，光能量強度在外圍區會有些許分布不均的情況。在低能量密度時，曝光區邊緣的雷射能量較小，使其無法完全蝕刻，造成只有曝光區中心處的蝕刻深度增加而邊緣不易被蝕刻，進而形成錐狀結構。反之在高能量密度時，在曝光區邊緣的光刻速率已趨近中心處的光刻速率，因此可以得到近乎垂直結構側壁。至於 Kapton 在相同光刻條件下，會有較大的側壁傾斜角度，可能的原因是 Kapton 的光刻速率小於 DMDB/6FDA 與 OT/6FDA，所以在曝光區邊緣的光刻速率相對較小，進而導致較大結構側壁角度<sup>(84)</sup>。

圖 4.65 顯示在相同的能量密度下，隨著照射次數增加而結構側壁的傾斜角度卻隨之減少。在雷射照射 50 次後的結構側壁，其傾斜角度的趨勢雖然也隨著能量密度增加而遞減，但是在  $5.8 \text{ J/cm}^2$  的高能量密度時，結構側壁仍然約有  $8^\circ$  的傾斜角度。然而，在  $3.0 \text{ J/cm}^2$  能量密度時，經雷射照射 200 次的加工仍可得到接近垂直的結構側壁。這種因脈衝次數對側壁傾斜角度的影響，主要是因加工的深度隨著脈衝數目增加而增大，而雷射光的能量強度分布也會隨著加工的深淺而有所變化。當光刻到達一定深度之後，曝光區的材料表面逐漸有離焦的情形，並且會產生干涉效應<sup>(90)</sup>，所以在進行光刻過程中，隨著脈衝數目的增加，其干涉效應也較為顯著。因此推測每一次脈衝雷射對結構側壁的傾斜角度有修飾作用，所以在適當的能量密度下，脈衝數目達到一定次數時，即可製作出垂直的結構側壁<sup>(84)</sup>。

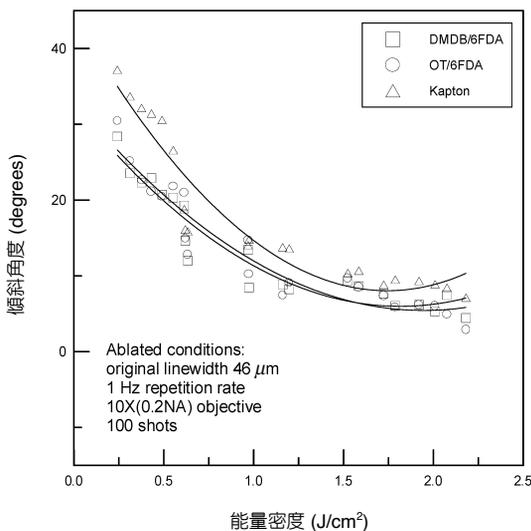


圖 4.64 聚亞醯胺 DMDB/6FDA、OT/6FDA 及 Kapton 之側壁傾斜角度曲線圖。

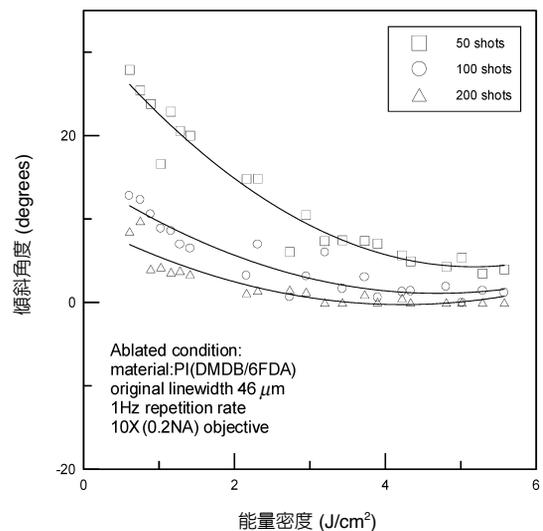


圖 4.65 DMDB/6FDA 在不同能量及脈衝次數對側壁傾斜角度之影響。

## ④ 光刻頻率

在準分子雷射微加工過程中，光刻頻率的大小將會影響熱量累積殘餘的多寡。雖然一般認為殘餘的熱量會被噴發的材料帶走，但是光刻頻率若過大，就會造成熱量無法完全被移除而殘留於材料之內。此時，殘留的熱量將會一直累積，甚至影響微結構的精度。這種因熱量累積造成結構損傷的現象，在較小的結構線寬下特別明顯，而較小的線寬所能承受的加工頻率亦較小。圖 4.66 為 PMMA 於不同線寬與脈衝頻率所光刻出的微結構。PMMA 在線寬  $30\ \mu\text{m}$  時， $3\ \text{Hz}$  與  $15\ \text{Hz}$  皆可獲得不錯的結構加工品質，但是當線寬縮小到  $20\ \mu\text{m}$  時，則  $15\ \text{Hz}$  所得到的條狀結構幾乎都傾倒而黏在一塊。這是因為隨著脈衝頻率的增大，熱量來不及被帶走而一直累積於加工材料內部，使溫度持續上升，一旦溫度超過高分子的玻璃轉換溫度 ( $T_g$ )，材料就開始軟化而向旁邊傾倒破壞。此實驗結果證明線寬縮小時可忍受的光刻頻率也隨之降低，推論這是因為細線寬的間隙較小，所以在深度逐漸加大時材料的噴發顯得不易進行。如此間接造成被帶走的熱量減少，因此在較低頻率就可以看到因熱量累積所顯現的效應<sup>(91)</sup>。

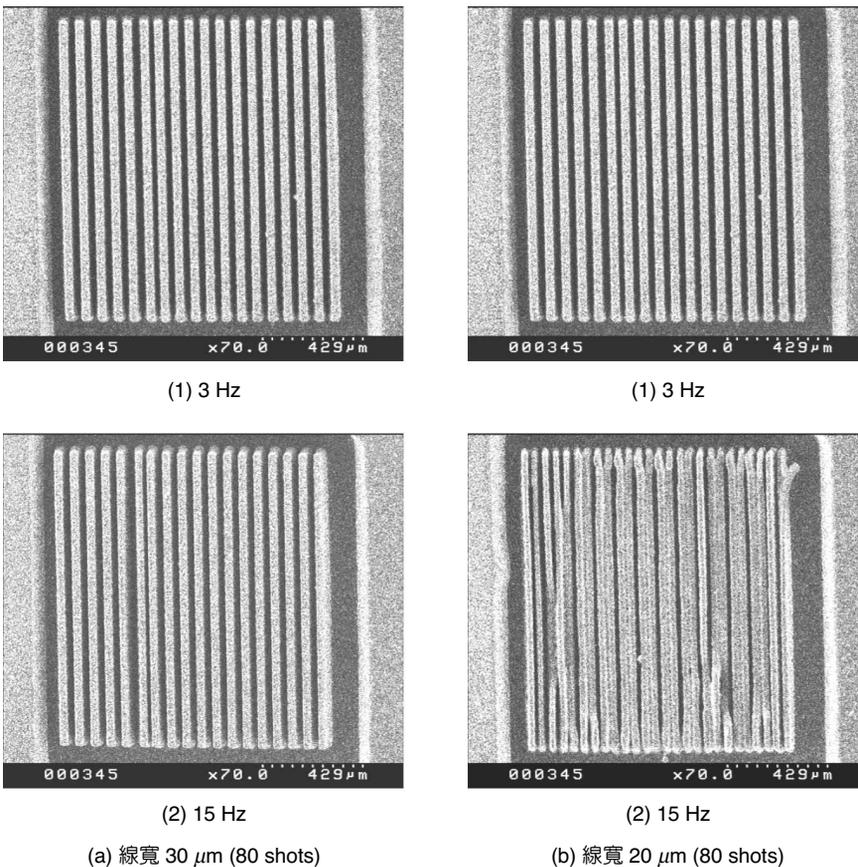


圖 4.66  
PMMA 於不同線寬  
與脈衝頻率下之光  
刻微結構比較。

⑤ 成像鏡頭的數值孔徑

數值孔徑會影響穿過成像鏡頭的光折射角度，亦即會影響加工材料上之入射光角度。在高入射角度時 ( $NA \approx 0.3$ )，結構加工壁將發生底切 (undercutting) 的現象；在適當的入射角度時 ( $NA \approx 0.1 - 0.2$ )，加工壁的角度可被調整成接近垂直或形成錐狀。此外在適當的底切加工配置下，即可產生如圖 4.67 所示的橋狀結構<sup>(73)</sup>。

(3) 雷射加工技巧的運用

藉由 CNC 系統控制工件與光罩平台的相對運動，並配合能量密度、光刻頻率及透鏡數值孔徑的設定，可控制雷射照射工件表面的劑量 (dose) 與入射角度，使得特殊的 3D 微結構得以實現。圖 4.68 表示以控制工件平台的運動形態進行曲面、多層 (multi-level)、斜面結構的加工<sup>(73)</sup>，其原理是利用不同的工件運動形態，如連續性等加減速度運動、連續性定速度運動及間歇性運動，以控制雷射劑量，形成如圖所示之曲面、斜面或多階微結構。圖 4.69

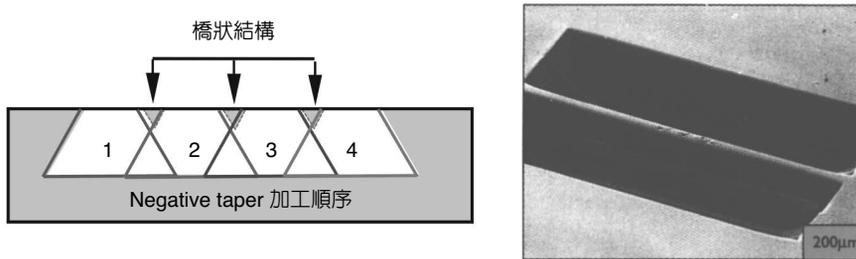


圖 4.67 橋狀結構的形成方式<sup>(73)</sup>。

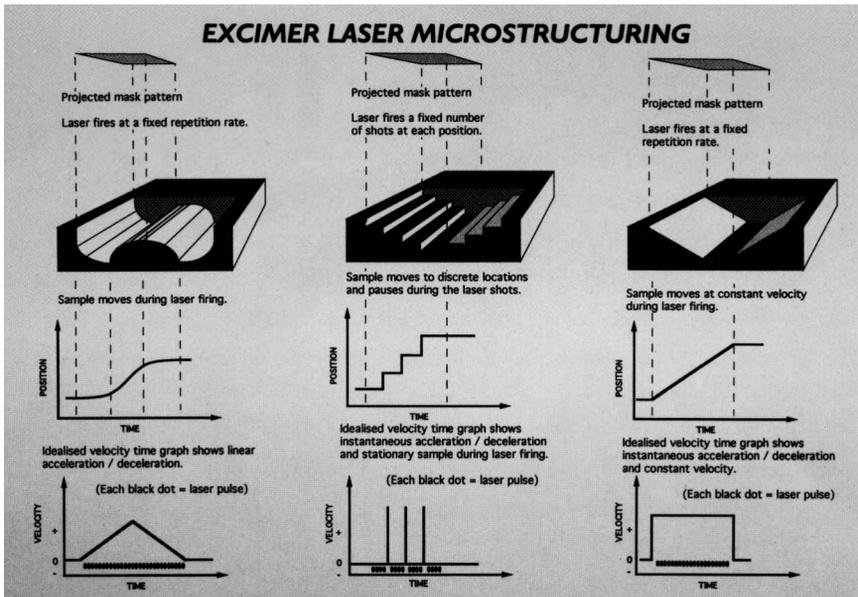


圖 4.68 以控制工件平台運動狀態之方式進行雷射加工<sup>(73)</sup>。

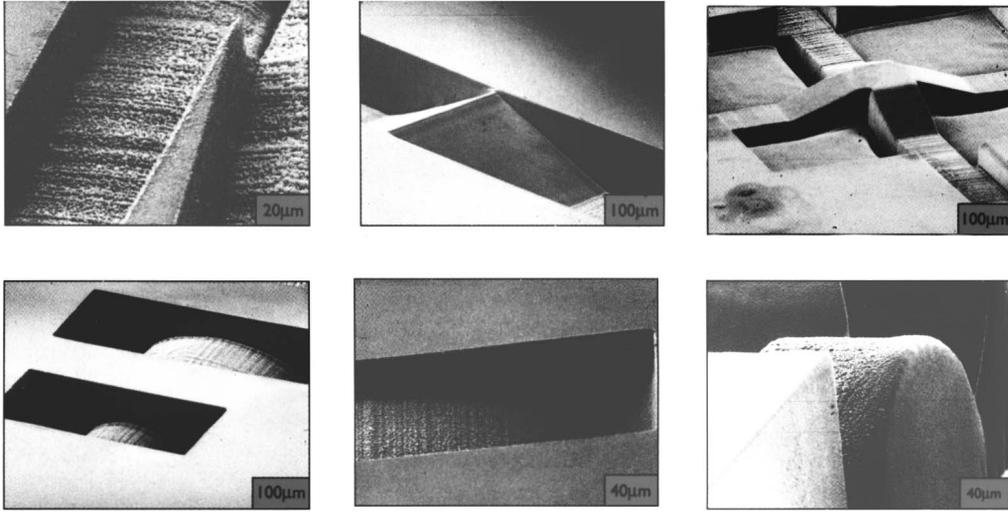


圖 4.69 以控制工件平台運動狀態進行雷射加工所形成的結構<sup>(73)</sup>。

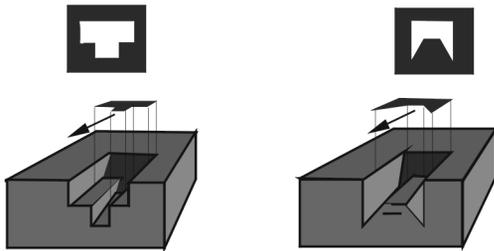


圖 4.70

以光罩拖拉 (移動工件平台) 技巧進行雷射加工的方式。多層結構可以使用特殊設計的光罩，以單一微加工程序完成。

即是應用這些方法所形成的奇特結構<sup>(73)</sup>。此外，利用光罩圖樣的設計，配合工件與光罩平台的相對運動，亦可獲得有趣的微結構，譬如圖 4.70 顯示光罩拖拉 (mask dragging) 加工的技巧，這個技巧其實也就是固定光罩而移動工件平台的加工方式，故亦稱為移動工件 (moving workpiece) 加工。圖 4.70 中顯示在固定 T 形光罩與移動工件的加工過程中，T 形的中間部分因接受較翼臂多的雷射劑量，故導致兩層的溝槽產生。事實上，這種加工方式所產生之加工斷面 (cross-section)，其幾何形狀即為光罩圖案。因此，利用光罩圖案之設計，配合移動工件平台的加工技巧與雷射加工參數設定，即可獲得如圖 4.71 所示之曲面、斜面或多階微結構，以符合微光學 (micro-optical) 與微流體 (micro-fluid) 的應用。表 4.18 顯示光罩與工件平台相對運動的不同，所產生的加工模式及其應用。

利用準分子特有之加工技巧，配合其他微機電製程技術，可快速地製作獨特微結構。圖 4.72 即顯示寬度為  $100\ \mu\text{m}$  之潛埋式微渠道，其製程整合準分子 KrF 雷射微細加工與微影技術，說明如下：① SU-8 光阻旋塗於矽晶圓上，並經軟烤、UV 曝光、曝光後烘烤等步驟，使光阻充分交聯固化 (crosslinking)，此時光阻厚度約  $250\ \mu\text{m}$ ；② 以光罩拖拉方式加工

表 4.18 光罩與工件平台相對運動所造成的加工方式及其應用。

	利用投影系統進行光罩－工件相對運動變化			
運動狀態	光罩固定 工件固定	光罩固定 工件移動	光罩移動 工件固定	光罩移動 工件移動
加工方式	光罩投影法	光罩拖拉法	光罩掃描法	同步光罩－工件掃描法
特色	階級重複成形加工	連續劃線標記	光蝕刻雕刻	大面積圖案定義
應用	微結構成形	溝槽加工表面 輪廓修正	漏斗狀結構加工	電路原型圖案加工

開放式微渠道約 5 公分長，加工條件為能量密度  $4.34 \text{ J/cm}^2$ 、照射頻率 60 Hz、工件平台進給速率 5 mm/min；③ SU-8 光阻再一次旋塗於矽晶圓上，並經軟烤、UV 曝光、曝光後烘烤、超音波顯影等步驟。此時的重點是必須控制曝光劑量約為第一步驟曝光劑量的十分之一，達成光阻表面淺層交聯固化即可。另外，為防止顯影液無法進入潛埋渠道內造成顯影不完全，故在渠道的前後與中段開孔，配合超音波振盪使顯影液容易滲入渠道中。另外，渠道的截面形狀即為光罩透光區形狀，因此藉由光罩的設計與 UV 曝光劑量的控制，即可輕易達到多階、斜面或任意形狀的渠道加工<sup>(27)</sup>。

國科會精儀中心應用 KrF 準分子雷射進行 LIGA 製程技術開發，除了高深寬比微結構外，亦進行微光學元件的製作。圖 4.73(a) 表示以準分子雷射加工有金屬底層的 PMMA 基板形成之微齒輪與 Fresnel zone 微結構，加工完成的 PMMA 漸開線齒輪有極佳的側壁垂直度。圖 7.73(a) 的 PMMA 結構再經鎳電鑄變成如圖 4.73(b) 之金屬結構，其中鎳電鑄之 Fresnel zone 結構，結構深度約為  $250 \mu\text{m}$ 、最小線寬  $10 \mu\text{m}$ ，故具有 25 的深寬比。傳統二元化  $2^M$  階微光學繞射元件的製作方式，係利用標準 RIE 半導體製程技術，即經過  $M$  道光罩對準微影與 RIE 蝕刻而成，因此有耗時長、成本高及良率低等缺點。運用準分子雷射光刻技術，數秒鐘內即可完成微光學繞射元件陣列，運用 X-Y-Z 三維高精度定位平台配合特殊

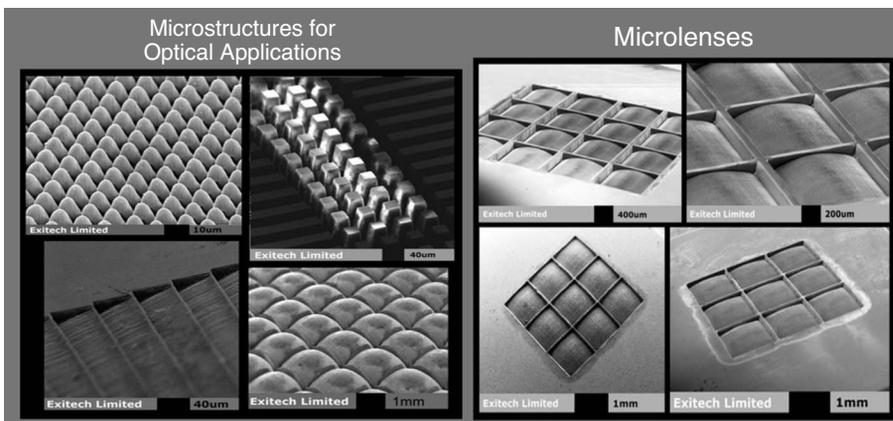


圖 4.71  
以光罩拖拉加工技巧製程之曲面、斜面或多階微結構<sup>(73)</sup>。

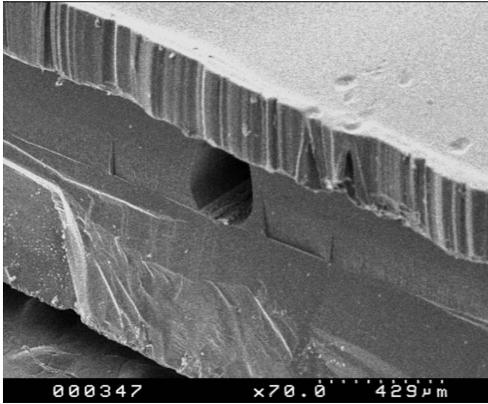
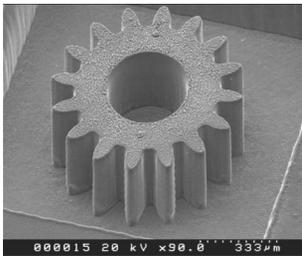
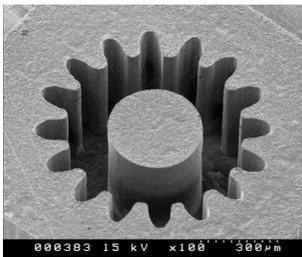
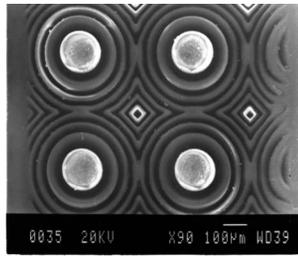


圖 4.72

準分子雷射應用於潛埋式微流道之製作。



(a) PMMA 準分子雷射微加工



(b) 鍍金屬電鑄翻製



圖 4.73

雷射 LIGA 製程之微結構製作技術：(a) PMMA 準分子雷射微加工；(b) 鍍金屬電鑄翻製。

的光罩設計，並可在數分鐘內完成多階繞射元件之製作。圖 4.74 為單一光罩三個子罩重疊曝光加工八階微結構示意圖。相同的加工方式可應用於十六階微透鏡陣列的製作，加工程序是先選擇石英光罩上線寬最粗的子罩圖案，控制準分子雷射能量密度、加工頻率、脈衝次數等參數，加工聚碳酸酯至所需深度，利用精度  $0.1 \mu\text{m}$  的光罩定位平台選擇次道子罩圖案，並固定加工件進行重疊曝光加工，如此經過四道子罩圖案的重疊光刻，即可獲得十六階微透鏡陣列。圖 4.75 表示利用準分子雷射加工完成之十六階繞射式微透鏡陣列與四階數位式全像片 (computer generated hologram, CGH)，經由表面形態與微光學特性檢測，可驗證其加工品質的優越性。加工完成的微機械結構或微光學元件均可利用電鑄方式形成金屬模仁，再利用熱壓成形或射出成形方式達到批量生產的目的<sup>(93,94)</sup>。

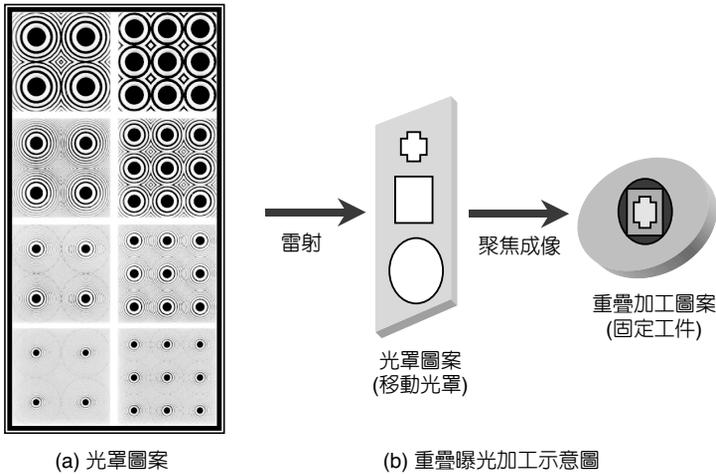


圖 4.74 單一光罩重疊曝光加工多階微透鏡陣列示意圖。

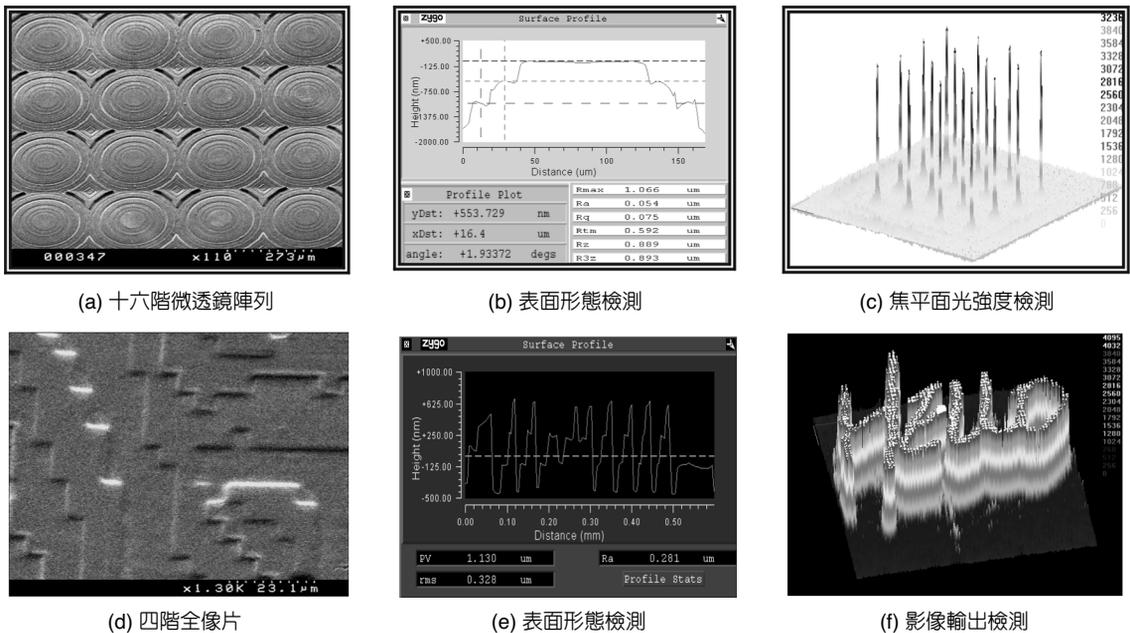


圖 4.75 準分子雷射微光學繞射元件製作技術。

### 4.3.2.6 準分子雷射其他應用領域

準分子雷射波長的多樣性，使其可加工之材料種類極多，再加上 CNC 移動平台之運用，故產業應用範圍甚廣，並不侷限於雷射 LIGA 製程領域。圖 4.76 即表示準分子雷射的應用領域分類<sup>(95)</sup>，包括鑽孔 (drilling)、標記 (marking) 與雕刻 (engraving)、醫療、微電子、清潔 (cleaning)、汽車與太空、表面處理、脈衝雷射鍍膜 (pulsed laser deposition, PLD) 及感

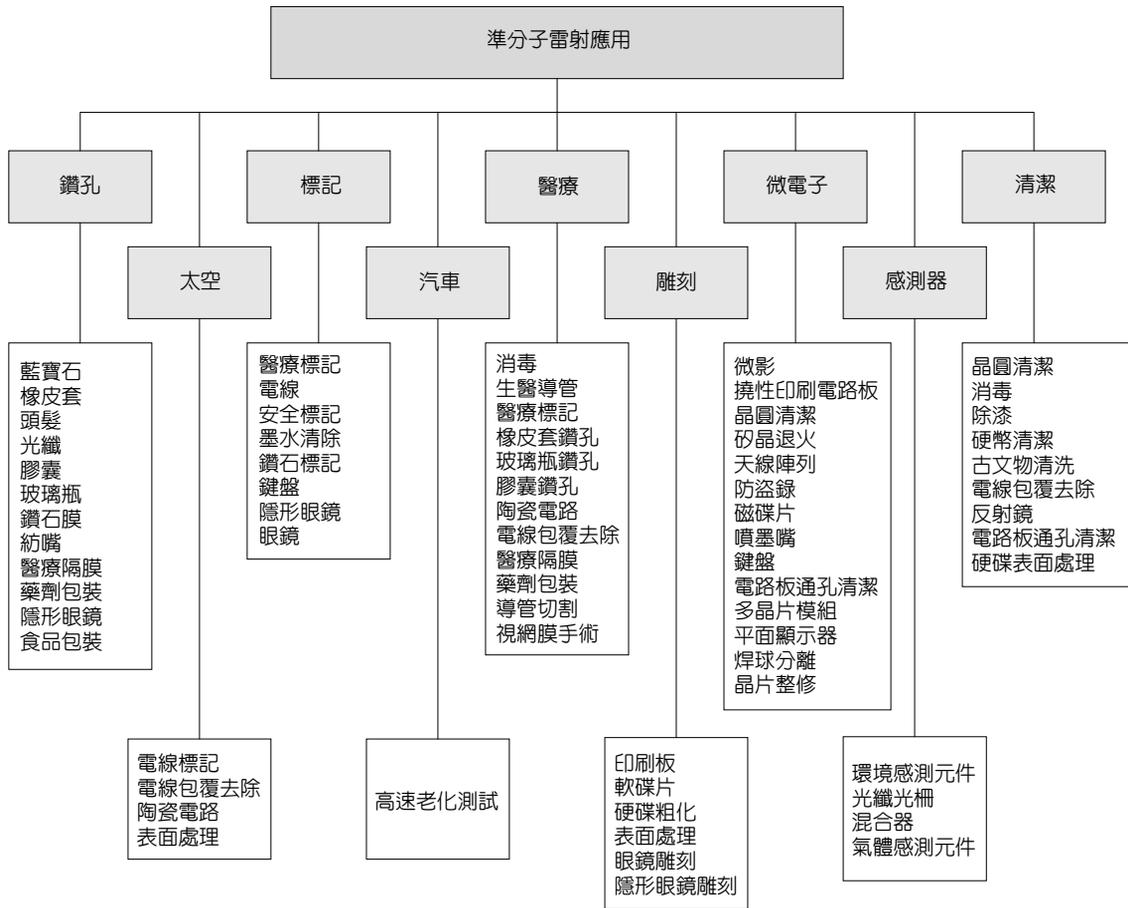


圖 4.76 準分子雷射適用之應用領域<sup>(95)</sup>。

測器等。圖 4.77 即顯示準分子雷射在微加工方面的精度與獨特能力<sup>(73,96)</sup>。準分子雷射每一個脈衝僅移去固定深度的薄層，故計算雷射脈衝的次數即可精密地控制加工深度。光罩投影與聚焦直寫兩種加工方式，可依實際需要相互組合使用，使複雜的圖案加工得以實現，且加工完成的微結構邊緣 (edge) 與側壁 (sidewall) 品質佳。因此，準分子雷射在微細加工方面的能力，已受到如噴墨頭、光電全像、LCD 背光板模組及醫療等相關產業的重視。其他具有發展潛力之準分子雷射應用技術，說明如下。

**(1) 雷射表面潔淨**

利用各種材質對準分子雷射吸收能力的差異，或者是分子鍵剝離與光化學反應的方式，使其在模具殘渣的清洗、表面油漆的剝離、微導線的去皮、半導體晶圓清洗、光阻去

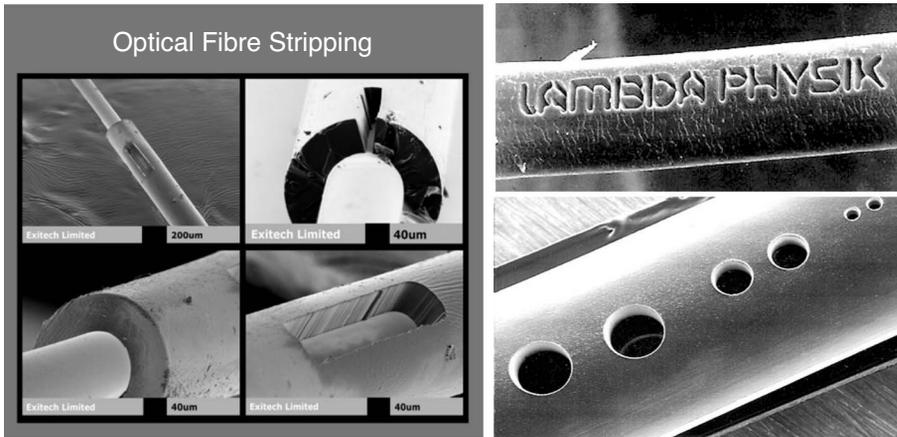


圖 4.77 準分子雷射之優異微加工能力<sup>(73,96)</sup>。

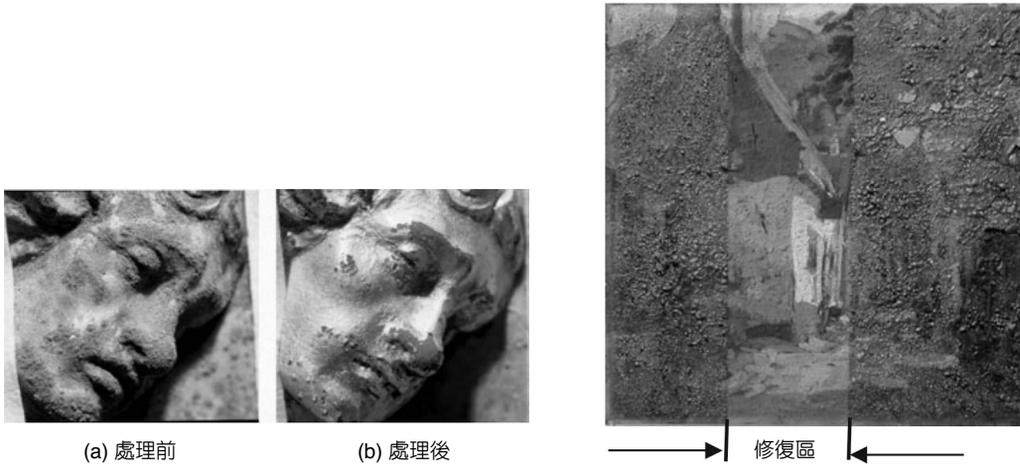


圖 4.78 準分子雷射應用於修復古代藝術品之實例<sup>(99)</sup>。

除，甚至是錢幣、雕像、字畫書籍等古文物之潔淨應用，均有極佳之成效<sup>(97)</sup>。晶圓的清洗在半導體廠是個繁複卻重要之工作，清洗過程需大量使用水資源及化學藥劑；在晶片生產過程中，估計每一片晶片耗費約 10 加侖的水，因此雷射乾式潔淨技術可節省水的消耗，有益於環保。準分子雷射可快速地清除灰塵、有機及無機物、金屬離子等，以 Lambda Physik LPX 210i 型雷射潔淨 200 mm 的裸晶圓，約 60 秒即可完成<sup>(98)</sup>。圖 4.78 顯示應用準分子雷射可使火災損傷之古代藝術品，其修復工作的成效明顯<sup>(99)</sup>。展望未來對環保的要求、日益缺乏的水資源、工安意識的抬頭，以及日益嚴苛的清洗要求，雷射潔淨技術發展的空間將逐漸受到重視<sup>(97)</sup>。

(2) 光纖光柵的製作

光纖光柵 (fiber grating) 顧名思義即是在光纖中建立光柵結構，主要功能是滿足布拉格 (Bragg) 條件的波長反射。光纖光柵的基本原理如圖 4.79 所示<sup>(100)</sup>，係利用 UV 光經相位光罩 (phase mask) 照射光纖，使光纖纖芯 (core) 折射率產生週期性變化，形成光纖光柵結構。當多種波長訊號經光纖傳輸，經過光纖光柵結構時，可針對特定波長訊號反射，而讓其餘波長訊號穿透，以達到針對特定波長濾波的功能。

準分子雷射應用於光纖布拉格光柵 (fiber Bragg grating, FBG) 的製作已相當普遍，其在摻雜鉻的光敏光纖 (photosensitive fiber) 上，有如圖 4.80 所示之三種形成光柵圖案的方法，分別為相位光罩 (phase mask) 法、干涉 (interferometric) 法及投影 (image projection) 法<sup>(100)</sup>。相位光罩法是以相位光罩貼近光敏光纖，再照射準分子雷射，使光纖的纖芯 (core) 折射率呈現週期性變化；干涉法是以雙光束干涉的方式，在光敏光纖上形成干涉條紋，並造成光

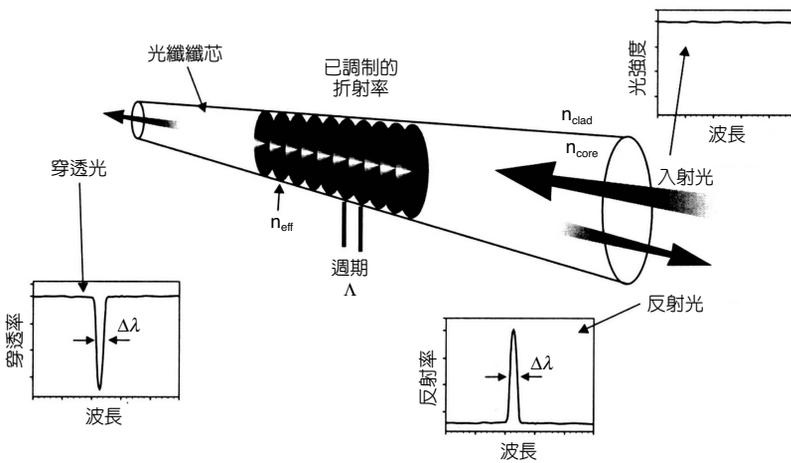


圖 4.79 布拉格光纖光柵之光反射—穿透傳輸示意圖<sup>(100)</sup>。

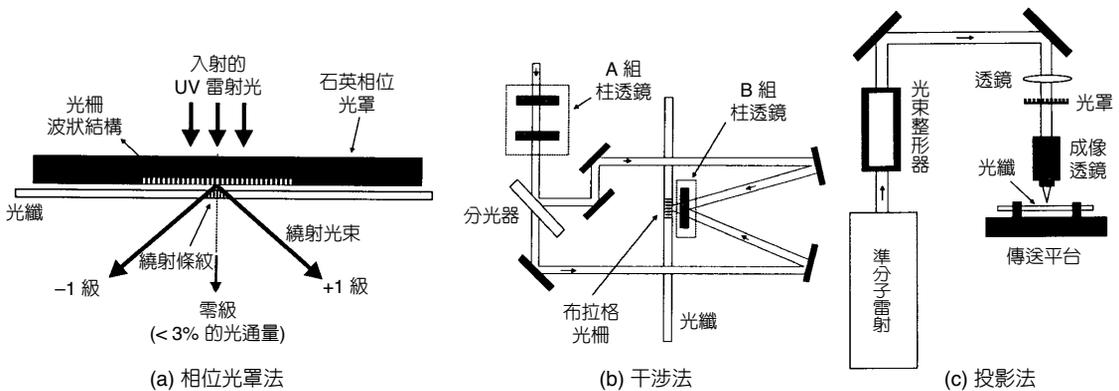


圖 4.80 三種在光纖纖芯形成光柵圖案的方法：(a) 相位光罩法，(b) 干涉法，(c) 投影法<sup>(100)</sup>。

纖核心折射率週期性變化。光纖光柵可應用於寬頻通訊與光纖感測，如波長多工通訊 WDM 網、光纖雷射、雷射穩定光源，以及溫度、應力訊號感測系統。

### (3) 奈米工程應用

準分子雷射在奈米工程的應用方面，如奈米微影技術、奈米結構或顆粒製作技術，近年來亦逐漸受到重視。在電子奈米微影製程方面，準分子雷射步進掃描曝光機廣泛應用於特徵尺寸 (critical dimension, CD)  $0.25\ \mu\text{m}$  以下之微影製程，最新之  $\text{F}_2$  雷射步進掃描曝光機已商品化。目前  $\text{KrF}$ 、 $\text{ArF}$ 、 $\text{F}_2$  準分子雷射微影所達到之特徵尺寸分別為  $130\ \text{nm}$ 、 $90\ \text{nm}$ 、 $65\ \text{nm}$ ，亦即準分子雷射可應用於次  $100\ \text{nm}$  之微影製程<sup>(101)</sup>。另外，在奈米粉末的製備方面，亦可應用準分子雷射轟擊靶材，如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$  等無機材料，使靶材受到挖除 (ablation) 剝離，即可生成奈米級顆粒；由承載氣體 (carrier gas) 帶出這些奈米顆粒，再以靜電 (electrostatic) 集塵、沉澱器 (precipitator)、網袋過濾 (bag filter) 或溶於液體中再乾燥等方式加以收集。圖 4.81 即為以準分子雷射製備奈米粉末之系統架構示意圖<sup>(102)</sup>。

圖 4.82 表示以近場光學之準分子雷射進行奈米加工的示意圖<sup>(95)</sup>。所謂近場 (near-field) 光學就是當光束經由一直徑小於光束波長之狹孔，照射至物件表面時，其在物件表面上所形成的照射面積大小與光束波長無關，僅取決於狹孔直徑大小，此範疇內之量測與加工即歸屬於近場光學<sup>(95)</sup>。近場光學的點光源和物件距離遠小於光束波長，故不需考慮繞射現象。應用近場光學原理，利用特殊製作之光纖探針導引準分子雷射進行加工，即可獲得奈米等級之結構<sup>(95)</sup>。

如圖 4.83 所示之消色差干涉光刻 (achromatic interferometric lithography, AIL) 技術，亦可應用於奈米結構之製作<sup>(103)</sup>。其係利用干涉微影 (interferometric lithography, IL) 製程與離子蝕刻技術 (RIE)，製作三道光柵圖案週期為  $200\ \text{nm}$  之相位光柵 (phase grating)。因蝕刻深度不等，可使第一道光柵獲得第一階 (the first order) 之高繞射效率，第二、第三道光柵可獲得第二階 (the second order) 之高繞射效率。當雷射通過第一道光罩，繞射後所產生之第零階 (the zero order) 光束受到阻擋，兩道第一階光束則分別照射在第二、第三道光柵上；入射第二、三

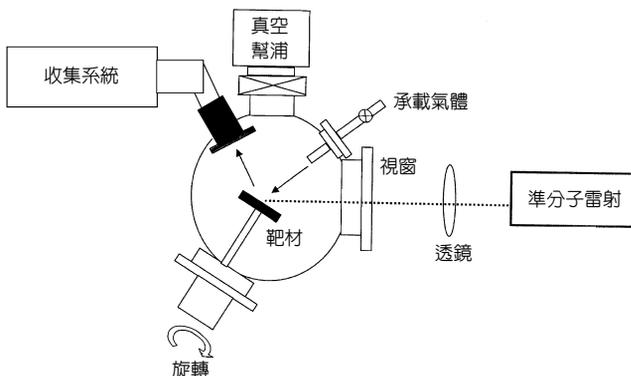


圖 4.81

以準分子雷射製備奈米粉末之系統架構示意圖<sup>(102)</sup>。

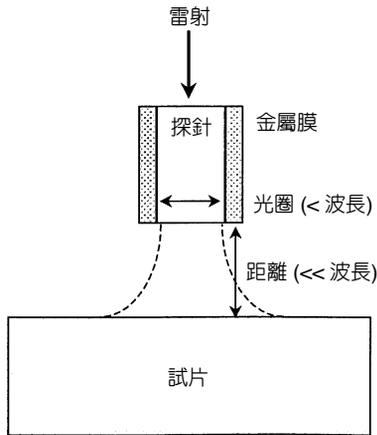


圖 4.82 近場光學之準分子雷射奈米加工技術示意圖<sup>(95)</sup>。

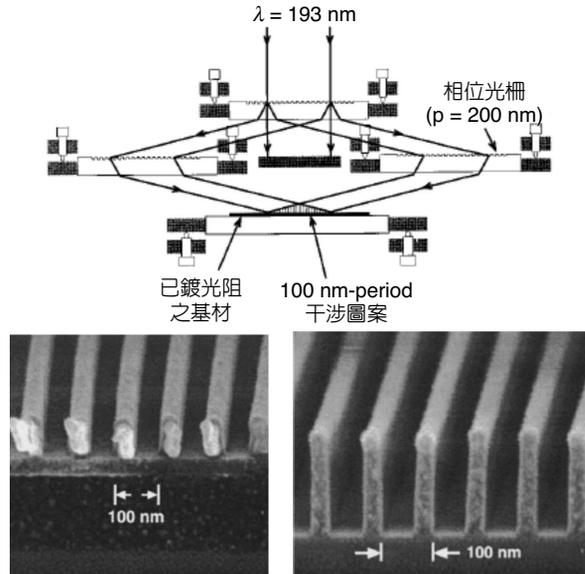


圖 4.83 準分子雷射干涉光刻技術應用於奈米結構之製作<sup>(103)</sup>。

道光柵的光束繞射後，所產生的第二階光束於光阻基板上再結合 (recombine)，此時將產生空間週期 (spatial period) 為相位光柵一半 (即 100 nm) 之駐波 (standing-wave) 干涉圖案，並轉移至光阻基板<sup>(103)</sup>。

#### 4.3.2.7 結語與展望

準分子雷射可應用於陶瓷、玻璃、金屬膜及高分子等材料之切割、成形 (shaping) 及結構化 (structuring)。藉由 CNC 控制之平台運動與雷射加工參數如脈衝重複率 (repetition)、能量密度 (fluence) 及光罩幾何形狀的設計，容易產生新奇的 3D 微結構，且具有次微米級橫向 (lateral) 準確度及典型之 100 nm 深度精度。準分子雷射微加工再配合精密電鑄與模造成形技術，所形成之雷射 LIGA 製程，可批量生產生化醫療、光電影像、通訊、資訊等相關應用元件，並在微機電產業中扮演重要之角色。

#### 4.3.3 感應耦合電漿離子蝕刻技術

目前矽蝕刻製程中，電漿離子蝕刻製程技術是能獲得最佳垂直度且最高深寬比之製程技術，尤其在製作各項高深寬比之單晶矽 (single crystal silicon, SCS) 微結構上，更是扮演舉足輕重的角色。本文首先簡介說明基礎電漿蝕刻技術，接著針對感應耦合電漿離子蝕刻 (inductively coupled plasma-reactive ion etching, ICP-RIE) 製程技術作深入的探討，內容包含

感應耦合電漿離子蝕刻之基本原理、蝕刻製程之常見現象、等向性與非等向性蝕刻製程之能力，以及此獨特蝕刻製程在微機電領域之基礎應用等。藉由全盤的介紹讓讀者能清楚瞭解此項蝕刻技術的優異之處。

### 4.3.3.1 前言

在微機電製程領域中，矽蝕刻一直是矽微加工 (silicon micromachining) 技術中最重要的製程步驟。早在 1960 年代，濕式矽微加工技術已被發展出來，接著表面微加工 (surface micromachining) 製程結合了犧牲層技術，應用於微致動器與微感測器的製作，開啟了微機電系統 (MEMS) 應用的新里程。因單晶矽擁有良好的物理與機械性質，故廣泛應用於半導體及微機電領域，因此單晶矽之蝕刻技術便成為重要關鍵製程技術。然而，傳統濕式矽蝕刻技術受限於矽晶格方向與側向蝕刻之故，故無法得到高精度與高深寬比的微結構。近年來，屬於乾式蝕刻之反應離子蝕刻 (reactive ion etching, RIE) 製程技術已被開發應用於光電元件、積體電路及電路板等結構圖案之製作，並對單晶矽蝕刻技術帶來莫大的衝擊，輕易地實現高深寬比矽微結構的製作。離子蝕刻更可利用其等向性蝕刻之控制來進行結構釋放 (release)，以製作可動的浮板、懸臂樑等微結構，增加微機電元件應用的彈性。

矽蝕刻製程的功能，是將沒有被遮罩覆蓋及保護的部分，以化學或物理作用的方式加以去除，達到轉移光罩圖形到矽基材的目的。一般而言，矽蝕刻技術分為濕式蝕刻 (wet etching) 與乾式蝕刻 (dry etching)。濕式非等向性矽蝕刻的蝕刻面和矽晶格方位有關，係利用 KOH、EDP、TMAH 等蝕刻溶液，控制不同濃度、溫度、攪拌方式與時間來進行矽蝕刻，它的優點是製程單純，且量產速度快。但濕式蝕刻有明顯側向蝕刻及無法得到高深寬比的結構等缺點。乾式蝕刻主要是利用離子電漿來進行蝕刻，通常將蝕刻氣體游離產生電漿，利用電漿中高能電子分解氣體來獲得所需之蝕刻物質。此種蝕刻包含物理性轟擊及化學性蝕刻雙重作用，具有較佳的非等向性蝕刻，而傳統的反应離子蝕刻製程，蝕刻速率慢 ( $< 1 \mu\text{m}/\text{min}$ ) 以及深寬比小 ( $< 10:1$ )，因此，如電子迴旋共振電漿 (electron cyclotron resonance, ECR) 或感應耦合電漿離子蝕刻等具有高電漿密度低氣體壓力 (high density low pressure, HDLP) 之蝕刻技術即被開發應用。

### 4.3.3.2 電漿蝕刻技術

電漿蝕刻製程中，蝕刻氣體與被蝕刻材料主要的反應過程說明如下：通常在電漿蝕刻中所用的蝕刻氣體為  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{CF}_4$  等氣體，而電漿是包含離子、電子與中子的完全或部分游離氣體，此電漿的產生是當足夠大的電場加至氣體時，致使氣體崩潰而游離。以電漿放電中所產生之高能電子與蝕刻氣體分子碰撞，產生  $\text{Cl}$ 、 $\text{F}$  或  $\text{Br}$  等具腐蝕性自由基之鹵素元素，此自由基分子與晶片表面形成化合物。通常此化合物為揮發性氣體型態，因此

可經由抽氣作用移除。另一方面此類化合物之鍵結極為穩定，並不容易在電漿中分解，而電漿中之正離子，因蝕刻製程腔體中之靜電偏壓，使高能離子撞擊晶片表面，增加蝕刻速率，同時形成具方向性之蝕刻<sup>(104)</sup>。

電漿蝕刻中的反應有物理性蝕刻、化學性蝕刻與混和性蝕刻三種。所謂的物理性蝕刻即是離子轟擊，高能離子經偏壓吸引，加速撞擊在被蝕刻材料的表面，導致被蝕刻物產生被挖除的現象，此反應完全為物理性的碰撞，並無化學反應。化學性蝕刻則是具腐蝕性之自由基與被蝕刻材料反應，鍵結而氯化之反應，一般而言，化學性蝕刻為等向性蝕刻，即被蝕刻物向下與側向的蝕刻速率相等，亦造成結構底切 (undercut) 的缺點。混和性蝕刻則為包含物理性與化學性的蝕刻機制，本節將詳細介紹的感應耦合電漿離子蝕刻即是混和性之蝕刻機制。一般而言，混和性蝕刻反應之機制較為複雜，有能量性離子輔助與保護性離子輔助。能量性離子輔助的作用為高能離子對被蝕刻材料提供能量，造成被蝕刻材料鍵結斷裂、表面原子自由能提高及被蝕刻材料溫度升高等效果，如此可加速化學性的蝕刻。保護性離子輔助則是在被蝕刻材料的表面，因蝕刻生成物、氧化或其他原因，導致在被蝕刻材料的表面形成一層保護膜，使得被蝕刻材料與化學蝕刻氣體隔絕而無法進行化學性蝕刻，但因高能離子的撞擊，可將此保護膜濺射移除，確保化學反應的蝕刻，因此混和性蝕刻可獲得較高的蝕刻速率。另乾式蝕刻製程技術較濕式蝕刻能得到高精密度之圖形、高深寬比及垂直之微結構，同時電漿蝕刻之平均氣體溫度為 50 至 100 °C 之間，因此低溫製程為另一項優點，並能廣泛製作各項微結構<sup>(104)</sup>。

反應離子蝕刻 (RIE) 技術為 1980 年代積體電路製程的主流<sup>(104)</sup>，以射頻電容耦合的方式產生電漿，射頻功率通常為 13.56 MHz 或二倍、三倍頻，蝕刻機制是以離子輔助之混和性蝕刻為主，通常以外加之射頻功率來提高蝕刻速率，但因蝕刻中之偏壓也隨著外加之射頻功率而升高，使得離子能量過高，離子轟擊的現象過於嚴重，造成較差的蝕刻品質。另蝕刻過程通常在較低的氣壓下操作，RIE 之電漿密度會隨著氣體壓力降低而大幅降低，導致蝕刻速率變慢，因此高密度電漿源如電子迴旋共振電漿蝕刻機、感應耦合電漿離子蝕刻機隨之發展出來。

電子迴旋共振電漿蝕刻機之結構如圖 4.84 所示<sup>(104,105)</sup>，高密度電漿之產生是經由電子在磁場中之運動與電磁波共振效應，使得電子對微波能量之吸收提高，因而加熱。由於此共振加熱效率極高，使電子迴旋共振電漿在低氣壓時能保持極高的電漿密度，提高蝕刻速率。另電子迴旋共振電漿蝕刻機所使用的電源通常為 2.45 GHz 之微波，需要大型電磁鐵來提供相對應之共振磁場強度，另需加一電磁場線圈，以提高在晶圓表面電漿密度之均勻度。

感應耦合電漿離子蝕刻機之結構如圖 4.85 所示<sup>(104,105)</sup>，射頻電源頻率通常為 2 MHz、13.56 MHz 與 50 MHz，蝕刻機制為非局部隨機電漿加熱機制，在低壓時仍可產生極高的電漿密度，同時獲得較均勻之電漿分布，另在蝕刻機中將晶圓放置在另一外加射頻功率之電源上，產生靜電偏壓來獲得非等向性之蝕刻。目前感應耦合電漿離子蝕刻在高電漿密度低氣體壓力之蝕刻製程上的應用最為廣泛，因此本章節也對此作深入之探討及介紹。

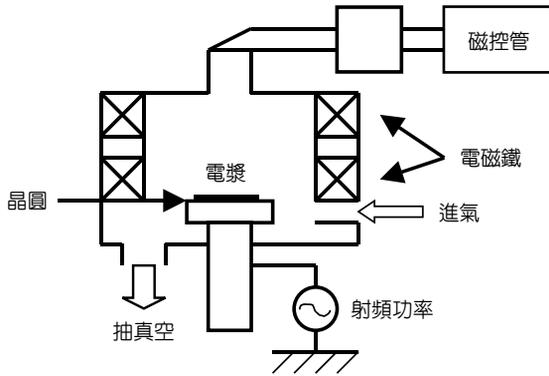


圖 4.84 電子迴旋共振電漿蝕刻機 ECR 結構示意圖。

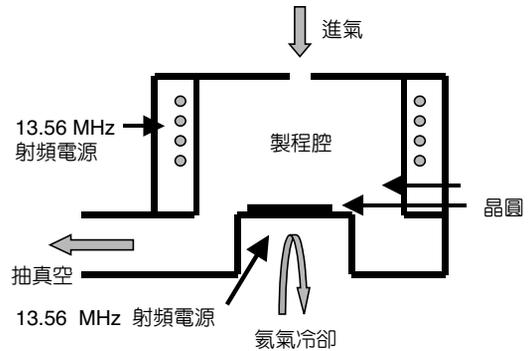


圖 4.85 感應耦合電漿離子蝕刻機 ICP 示意圖。

### 4.3.3.3 感應耦合電漿離子蝕刻技術

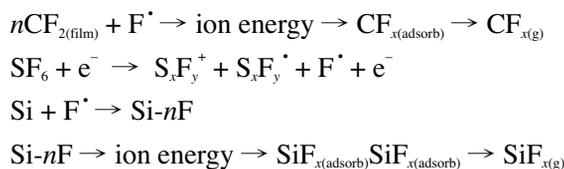
#### (1) 感應耦合電漿離子蝕刻原理

感應耦合電漿離子蝕刻機系統如圖 4.85 所示，其基本規格如下：上電極線圈為頻率 13.56 MHz 的射頻電源，下電極也為頻率 13.56 MHz 的射頻電源。晶片冷卻方式為背面氦氣冷卻 (backside helium cooling)。晶片固定方式有機械夾持式與靜電夾持式，可通入之氣體有 O<sub>2</sub>、Ar、SF<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、CF<sub>4</sub>、XeF<sub>2</sub> 等。感應耦合電漿離子蝕刻中的蝕刻機制 advanced silicon etch (ASE) 由 Larmer and Schilp<sup>(106,107)</sup> 所提出，並利用 Bosch 的交替蝕刻與高分子鈍化 (alternating etch and polymerization) 專利，使側壁鈍化方法來進行深矽蝕刻。蝕刻機制原理以 CF<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> 反應氣體為例說明，如圖 4.86 所示。

① 首先在矽壁沉積鈍化高分子：CF<sub>4</sub> 被電漿分解成活性基，並進行高分子沉積反應，使壁上形成鈍化膜：



② 矽底部的高分子與矽被蝕刻：SF<sub>6</sub> 被電漿分解成 F<sup>·</sup>，先蝕刻鈍化膜再蝕刻 Si，此時離子撞擊的角色為移除表面的鈍化膜與維持方向性：



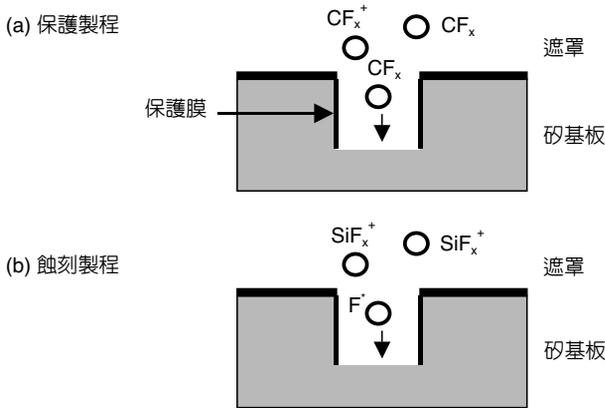


圖 4.86  
感應耦合電漿離子蝕刻機制：(a) 保護製程  
步驟；(b) 蝕刻製程步驟。

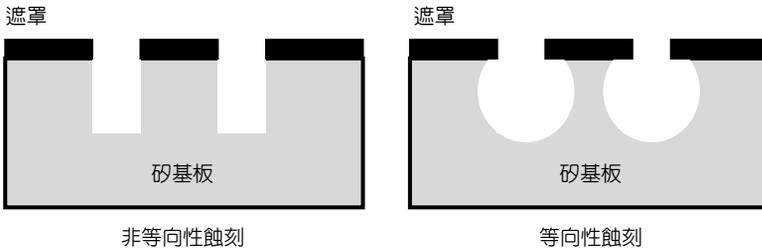


圖 4.87  
非等向性與等向性蝕刻機制  
示意圖。

另外在蝕刻步驟中，常會加入適當的氧氣，增加  $F^-$  的濃度，提高蝕刻速率。

- ③ 交替反覆 ①、② 步驟：必須選擇適當的反應氣體，維持鈍化沉積與蝕刻步驟的平衡。此製程的主要特點在於不需低溫冷卻即可得到高蝕刻速率、高選擇比、高非等向性、高蝕刻深度及高深寬比的矽蝕刻結果。

感應耦合電漿離子蝕刻系統中，晶圓置於一頻率為 13.56 MHz 的射頻功率之下電極上來產生靜電偏壓，此靜電偏壓使得電漿中大部分的正離子被電位差之電場吸引至蝕刻底部，並且被加速因而撞擊蝕刻底部，使得蝕刻反應具有化學蝕刻與物理轟擊兩種機制。並可在蝕刻製程中透過加入下電極與否，產生具有非等向性或等向性的蝕刻，如圖 4.87 所示。

## (2) 感應耦合電漿離子蝕刻技術

深矽蝕刻技術中，影響蝕刻結果的因素有反應氣體的控制、上電極和下電極的功率與製程腔體內的壓力等，用以獲得高的遮罩與矽蝕刻選擇比、高蝕刻速率、深蝕刻深度、良好的非等向性、垂直度、平坦的側壁以及高深寬比的結構<sup>(108-110)</sup>。本節所示矽深蝕刻圖片是在 STS Multiplex 感應耦合電漿離子蝕刻系統中製作，其基本規格如下：上電極線圈為 0—1000 W、頻率 13.56 MHz 的射頻電源，下電極為 0—300 W、頻率 13.56 MHz 的射頻電源。晶片冷卻方式為背面氮氣冷卻。晶片固定方式為機械夾持式，蝕刻反應氣體為  $SF_6$ ，鈍化氣

表 4.19 典型的感應耦合電漿離子蝕刻製程能力。

項目	性能規格
蝕刻速率	$\geq 3 \mu\text{m}/\text{min}$
對光阻選擇比	$\geq 75 : 1$
對氧化矽選擇比	$\geq 150 : 1$
蝕刻深度	10–500 $\mu\text{m}$
深寬比	$\geq 20 : 1$
晶片均勻性	$\leq 4\%$
晶片溫度	$\leq 60 \text{ }^\circ\text{C}$

體是  $\text{C}_4\text{F}_8$  氣體，並在蝕刻步驟中加入氧氣改善側壁之粗糙度及彎曲的現象。典型的感應耦合電漿離子蝕刻的製程能力如表 4.19 所示。接下來，針對感應耦合電漿離子蝕刻之基本蝕刻現象，非等性向蝕刻、等向性蝕刻、側壁鏡面製程與基本製程應用作詳細的介紹。

#### ① 感應耦合電漿離子蝕刻常見蝕刻現象

感應耦合電漿離子蝕刻的參數為影響蝕刻結果成功與否主要之因素，但除了蝕刻參數外，矽晶片的部分是另一項影響蝕刻品質的因素，包含晶片本身的品質與規格、遮罩材料的選擇與製作、不同線寬之結構和蝕刻的面積，均會導致蝕刻結果的不同。晶片的品質與規格影響蝕刻之速率，不同的遮罩材料影響蝕刻之選擇比與底切現象，不同的線寬大小則有不同的蝕刻速率，即所謂的反應離子蝕刻延遲 (reactive ion etching lag) 的現象，蝕刻的面積過大則會影響蝕刻電漿的濃度，導致蝕刻品質的下降。以下由光阻溝槽為遮罩圖形來進行蝕刻，介紹利用 Bosch 的交替蝕刻方式常見的一些蝕刻現象。圖 4.88(a)、(b) 為製程腔體中蝕刻與保護氣體的比例不對，導致溝槽形狀形成外擴或內凹的情形，及垂直度不佳的現象。圖 4.88(c) 為在同一次蝕刻製程中，不同尺寸的溝槽因質傳等因素導致蝕刻速率明顯不同，尤其在溝槽寬度 10  $\mu\text{m}$  以下蝕刻速率差異較大，此稱為活性離子蝕刻延遲現象。設計光罩圖形時可在主結構旁加入補償之圖形，得到相同的蝕刻尺寸，來解決蝕刻延遲的現象。圖 4.88(d) 為通入的氣體量不足，導致蝕刻電漿密度太低，或蝕刻總面積過大導致電漿密度不足，情況輕微時導致蝕刻之粗糙度變差，嚴重時蝕刻底部出現雜草的現象。圖 4.88(e) 所示為蝕刻側壁的橫紋，其為 Bosch 交替蝕刻下之正常現象<sup>(111-113)</sup>，而降低蝕刻側壁粗糙度也是另一項值得深入研究的課題，將於後文作介紹。

#### ② 非等向性蝕刻製程

感應耦合電漿離子蝕刻與濕蝕刻最大的差別，即是可以提供良好之非等向性蝕刻，以獲得垂直且高深寬比的結構。本節以光阻溝槽圖形來作為非等向性製程的測試遮罩，蝕刻速率、垂直度、側壁的平坦度與圖形的輪廓都是考量的重點。圖 4.89 表示同一製程條件參

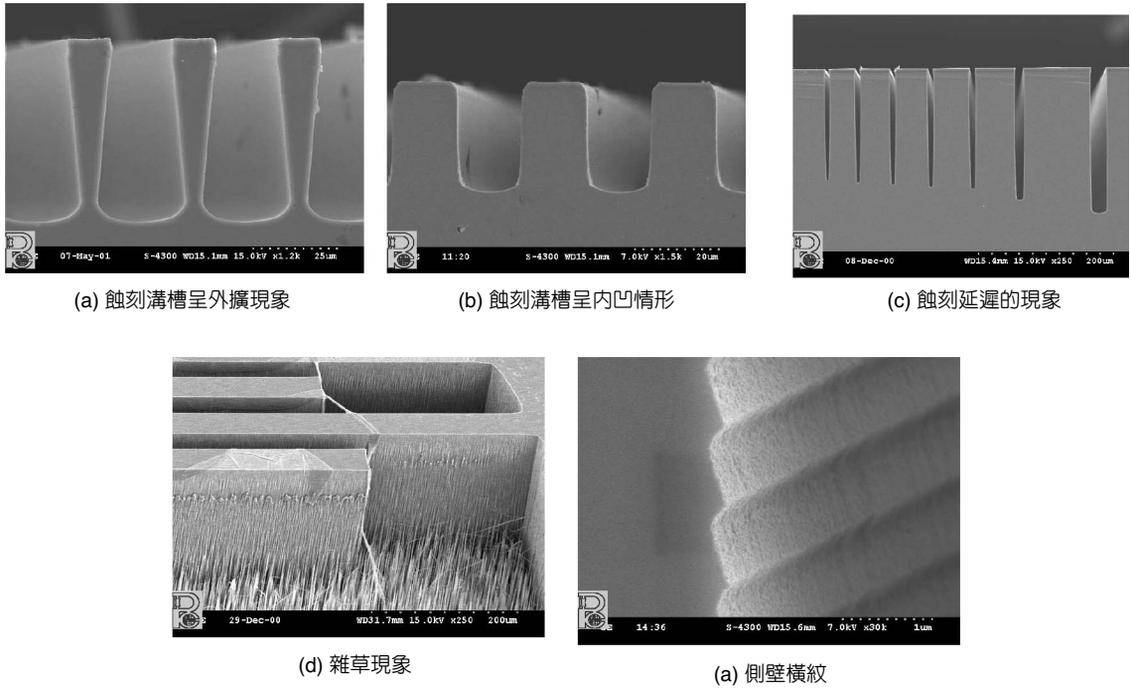


圖 4.88 感應耦合電漿離子蝕刻 ICP-RIE 製程易形成之結構缺陷。

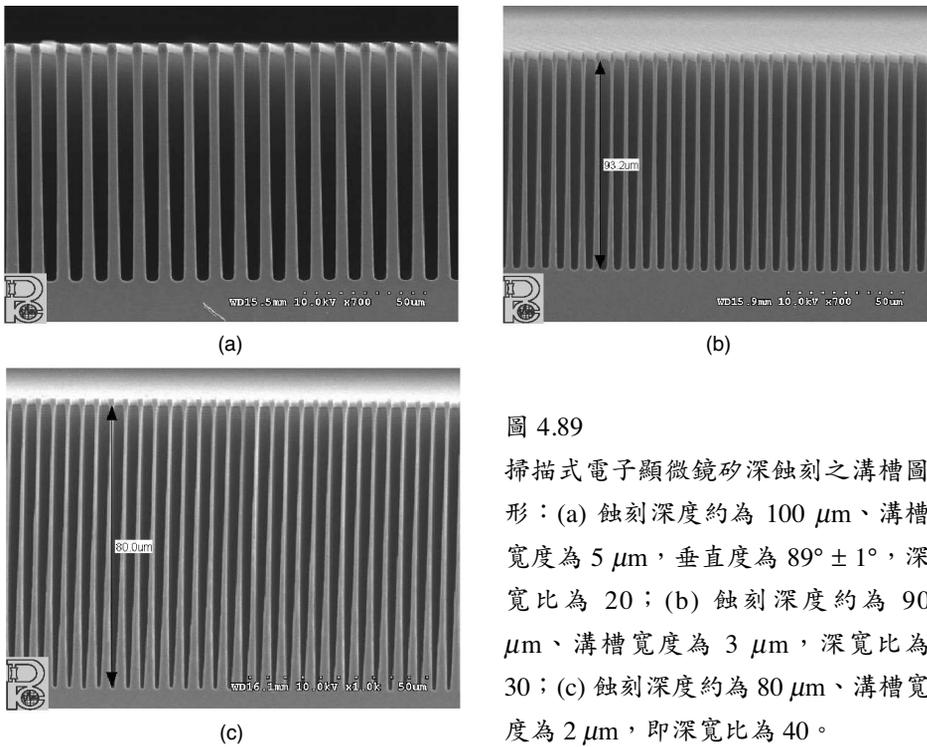


圖 4.89

掃描式電子顯微鏡矽深蝕刻之溝槽圖形：(a) 蝕刻深度約為  $100\ \mu\text{m}$ 、溝槽寬度為  $5\ \mu\text{m}$ ，垂直度為  $89^\circ \pm 1^\circ$ ，深寬比為 20；(b) 蝕刻深度約為  $90\ \mu\text{m}$ 、溝槽寬度為  $3\ \mu\text{m}$ ，深寬比為 30；(c) 蝕刻深度約為  $80\ \mu\text{m}$ 、溝槽寬度為  $2\ \mu\text{m}$ ，即深寬比為 40。

數下，以矽深蝕刻製程完成之深溝槽圖案，其中圖 4.89(a) 的蝕刻深度約為  $100\ \mu\text{m}$ 、溝槽寬度為  $5\ \mu\text{m}$ ，垂直度為  $89^\circ \pm 1^\circ$ ，深寬比為 20；圖 4.89(b) 的蝕刻深度約為  $90\ \mu\text{m}$ 、溝槽寬度為  $3\ \mu\text{m}$ ，深寬比為 30；圖 4.89(c) 的蝕刻深度為  $80\ \mu\text{m}$ 、溝槽寬度約  $2\ \mu\text{m}$ ，即深寬比可高達 40。深寬比越高其垂直度越差，在越接近蝕刻底部部分，可發現蝕刻出的線距越來越小，對小線寬圖形，此現象極為明顯，甚至底部成為尖形，這是由於蝕刻氣體無法蝕刻所致。其原因有二：一、蝕刻氣體不足，改善方法為蝕刻氣體流量隨蝕刻深度增加而增加；二、蝕刻氣體足夠但無法順利到達底部，改善方法為增加下電極功率使蝕刻氣體快速到達底部，或隨深度增加蝕刻時間。

圖 4.90 所示的晶片厚度為  $500\ \mu\text{m}$ ，遮罩線寬  $30\ \mu\text{m}$ ，蝕刻深度  $410\ \mu\text{m}$ ，由此可製作蝕穿晶片之製程，但由於感應耦合電漿離子蝕刻機是由晶片背面通入氬氣進行冷卻，因此不能將晶片直接蝕穿，必須將要蝕穿之晶片黏著於一基板上，或於蝕刻晶片背面沉積二氧化矽、氮化矽等與矽有高蝕刻選擇比之材料，當作蝕刻終止層，避免氬氣洩漏致使蝕刻製程中斷。但當有蝕刻終止層或如 SOI 晶片製程時，會產生底部結構嚴重側蝕現象，產生的原因為蝕刻至蝕刻終止層後，向下蝕刻之離子因與蝕刻終止層碰撞而反射至側向進行蝕刻所致。如圖 4.91 所示為直徑  $100\ \mu\text{m}$  之圓形圖案，係晶片底部沉積二氧化矽蝕刻終止層，經蝕穿  $500\ \mu\text{m}$  之底部並去除二氧化矽後之 SEM 圖。

### ③ 等向性蝕刻製程

蝕刻製程中若不施加電壓於下電極，則不產生靜電偏壓於製程腔體中，電漿中的正離子不會被吸引向下轟擊，使得蝕刻方向具有等向性。同樣以不同線寬的光阻溝槽圖形來作測試，經過不同時間以等向性蝕刻方式來掏空光阻下方之矽基材，此等向性蝕刻製程更可用來製作懸浮結構。圖 4.92 為經過等向性蝕刻 18 分鐘後線寬  $50\ \mu\text{m}$  的溝槽形狀，經過等向性蝕刻 20 分鐘後則可掏空線寬  $50\ \mu\text{m}$  下之矽基材。通入之蝕刻氣體為  $\text{SF}_6$  與  $\text{O}_2$ ，不加電壓於下電極。

除以上利用參數的調整來獲得等向性蝕刻外，常見的等向性乾蝕刻也有利用  $\text{XeF}_2$  氣體

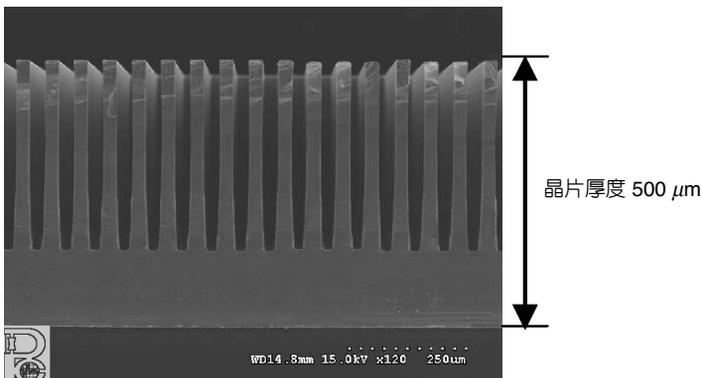


圖 4.90  
矽深蝕刻之溝槽圖形的掃描式電子顯微鏡影像，溝槽寬度  $30\ \mu\text{m}$ ，蝕刻深度  $410\ \mu\text{m}$ 。

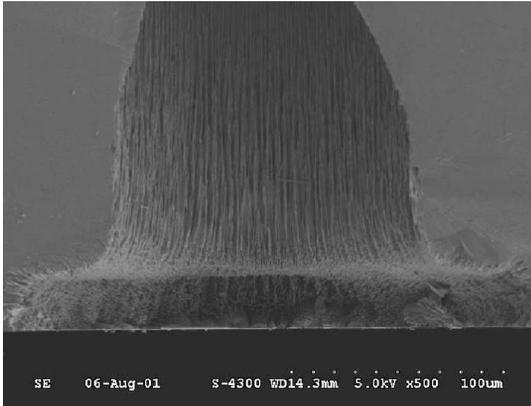


圖 4.91 蝕穿圓形圖形之掃描式電子顯微鏡，圖形直徑為  $100\ \mu\text{m}$ ，蝕刻深度  $500\ \mu\text{m}$ 。

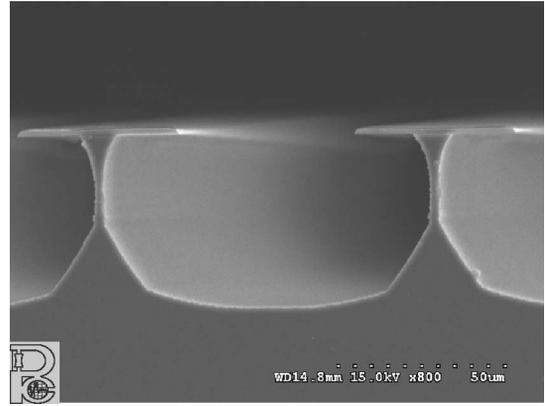


圖 4.92 光阻線寬  $50\ \mu\text{m}$  經過等向性蝕刻 18 分鐘後之掃描式電子顯微鏡圖形。

來進行。當以  $\text{XeF}_2$  進行等向性蝕刻時，則不需要調整任何參數，不需施加上下電極，只需調整  $\text{XeF}_2$  氣體流量，將氣體導入製程腔體即可進行等向性蝕刻。但  $\text{XeF}_2$  有毒性，需小心使用。

#### ④ 側壁鏡面製程

感應耦合電漿離子蝕刻之蝕刻機制為 Bosch 的交替蝕刻方式，蝕刻後結構的垂直度也因此得以提高。但相對的，此種蝕刻機制會在蝕刻側壁產生橫紋的現象，導致側壁之粗糙度變差，限制了此項製程之應用，若能獲得平坦之鏡面蝕刻側壁，則感應耦合電漿離子蝕刻除可製作高深寬比的微結構外，更可應用在光學的設計上，如常見的光開關、光通訊及微鏡面等。一般標準製程參數所獲的側壁粗糙度均方根值 (RMS) 約為  $20-30\ \text{nm}$  左右，PV (pitch to valley) 值約  $200-300\ \text{nm}$  左右。如圖 4.93 所示為感應耦合電漿蝕刻深度  $50\ \mu\text{m}$ ，以原子力探針所量測到的側壁粗糙度，其品質不太符合光學等級的應用，但經蝕刻製程參數調整能獲得較平坦的側壁微結構<sup>(114)</sup>。如圖 4.94(a) 所示為線寬  $10\ \mu\text{m}$  溝槽結構，利用 ASE 蝕刻機制，蝕刻深度為  $40\ \mu\text{m}$ ，垂直度為  $89 \pm 1^\circ$ ，以原子力探針量測其側壁粗糙度均方根值約  $10\ \text{nm}$  左右，PV 值約為  $85\ \text{nm}$  左右，如圖 4.94(b)，即可應用在光學設計上，並且不同於一般光學結構設計因製程限制只能作垂直入射之設計，若能獲得平坦且高深寬比的側壁，使得光可由側向入射，使光源如光纖與光學結構同時製作，則可避免對準的問題。

#### (3) 蝕刻基本製程應用

如前所述，感應耦合電漿離子蝕刻可藉由下電極的控制，來達成非等向性與等向性的蝕刻。因此，可藉由其非等向性與等向性蝕刻、蝕刻參數的調整及與其他製程之搭配來製作不同之微結構。以下說明利用感應耦合電漿離子蝕刻製程的特性，應用於微結構的製作。

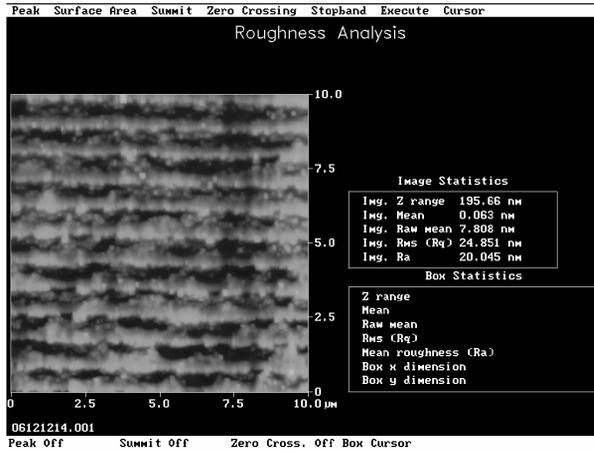
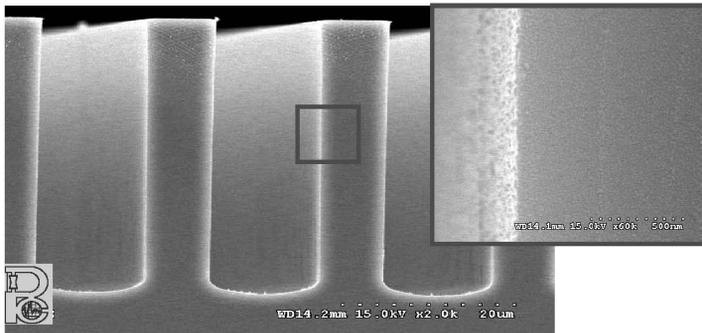
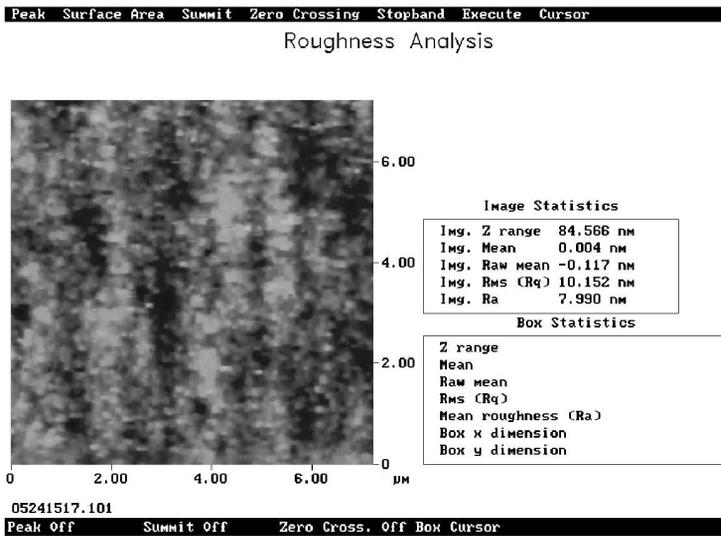


圖 4.93

原子力探針所量測到的側壁粗糙度，掃描範圍為  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ，RMS 值為 25 nm。



(a)



(b)

圖 4.94

(a) 掃描式電子顯微鏡所得平整側壁之溝槽圖；(b) 原子力探針所量測到的側壁粗糙度，掃描範圍為  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ，RMS 值為 10 nm。

## ① 懸浮製程技術

利用感應耦合電漿離子蝕刻之等向性蝕刻來製作懸浮微結構，微結構可使用非矽的材料，如氧化矽、氮化矽、金屬或高分子材料等，利用不同之蝕刻選擇比來製作，將結構層製作於矽基板上，再利用感應耦合電漿離子蝕刻之等向性蝕刻來掏空微結構下方之矽基材，製作懸浮結構。與一般濕蝕刻製作懸浮微結構比較，離子蝕刻為乾式蝕刻，可避免微結構黏著於基板的問題，增加製程之良率。圖 4.95 為微繼電器製程步驟圖。圖 4.96 為利用此法所製作之微繼電器 (micro relay)，先進行黃光製程，曝光顯影製作微結構層，微結構材料為 SU-8 負型厚膜光阻，厚度約  $30\ \mu\text{m}$ ，再以感應耦合電漿離子蝕刻進行等向性蝕刻，利用懸浮與不懸浮結構尺寸的不同，一道光罩即可製作完成，最後鋪上金屬導電層即可驅動。

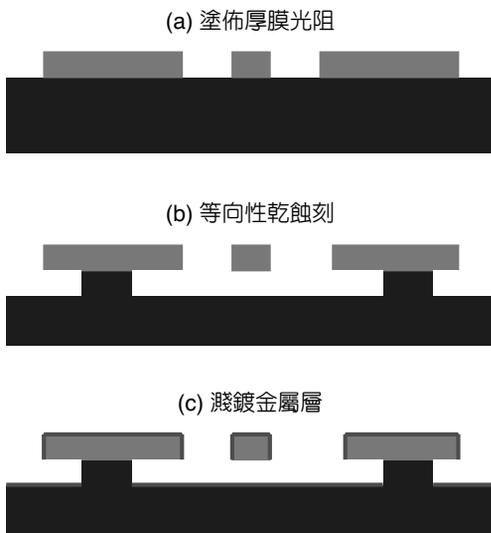


圖 4.95  
微繼電器製程步驟。

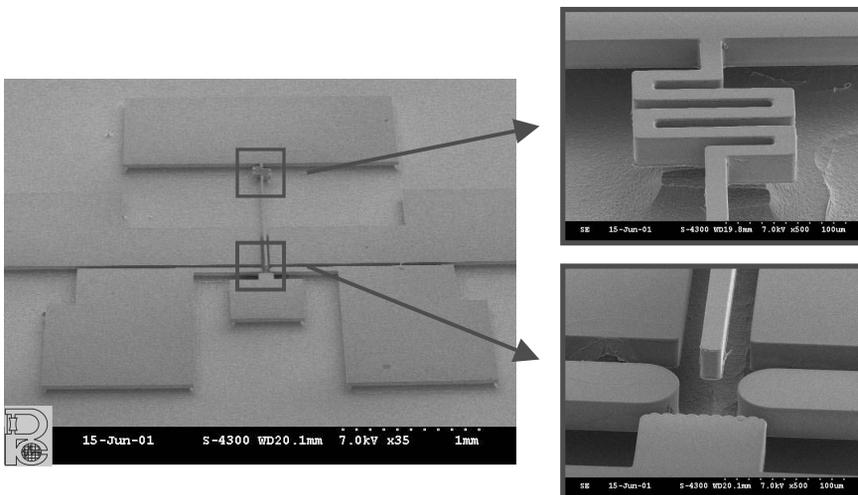


圖 4.96  
SU-8 負型光阻微繼電器之 SEM 圖。

② 潛埋式微流道製程技術

如圖 4.97 所示為單晶矽潛埋式微流道製程步驟圖，也是利用感應耦合電漿離子之蝕刻特性所製作，一道光罩即可完成。圖 4.98 為單晶矽潛埋式微流道之 SEM 圖，首先在矽基板上利用光阻定義細長型的溝槽圖形，將晶片置入感應耦合電漿離子蝕刻機進行非等向性蝕刻，蝕刻到要製作流道的深度，通入  $C_4F_8$  氣體使溝槽側壁形成高分子聚合物  $(C_2F_4)_n$  保護層，將底部的高分子聚合物膜蝕刻掉，使矽暴露出來，最後利用等向性蝕刻出微流道，將高分子聚合物膜與光阻移除，再經 PECVD 沉積  $SiO_2$  薄膜將流道上方溝槽密封，形成單晶矽潛埋式微流道。製程上所要注意的是微流道上方的溝槽不可過大，尺寸之設計需考慮後

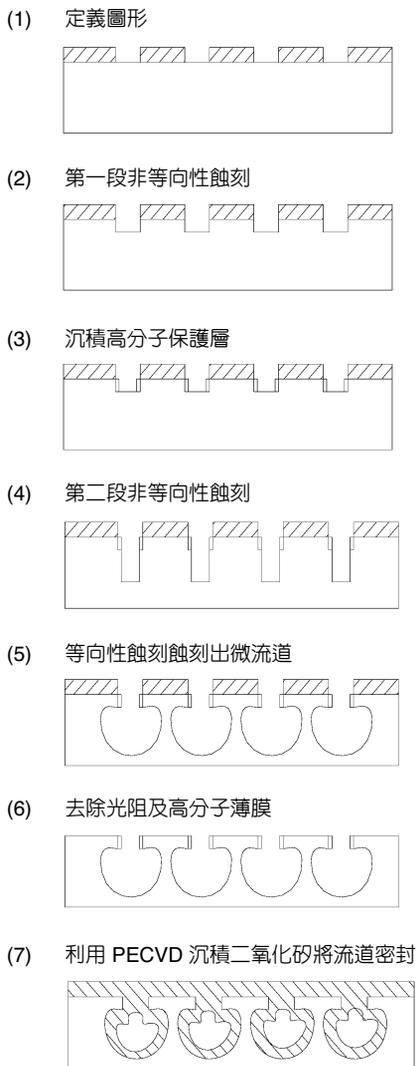


圖 4.97 單晶矽潛埋式微流道製程步驟。

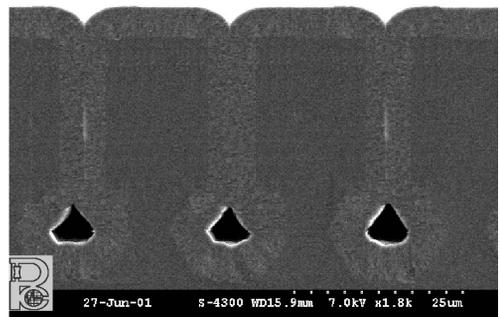


圖 4.98 單晶矽潛埋式微流道之 SEM 圖。

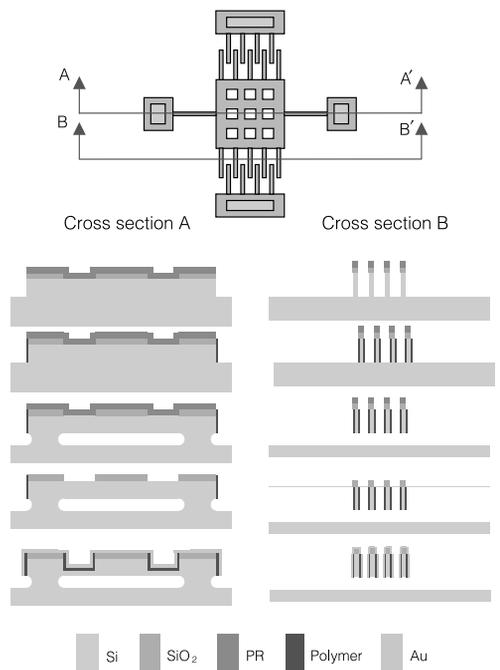


圖 4.99 雙層微梳狀致動器製程步驟。

段製程之能力，否則將導致溝槽難以密封。另外因上方溝槽限制蝕刻氣體進入蝕刻微流道之方向，導致微流道之形狀受到限制，此為其缺點。

### ③ Dry SCREAM 製程技術

SCREAM (single crystal reactive etching and metallization) 製程技術是利用複雜之離子蝕刻步驟製作出之各種單晶矽可動式懸浮微結構，如微繼電器 (micro relay)、微梳狀致動器 (micro comb-drive) 及微電容器 (micro capacitance) 等，此製程技術完全利用調整感應耦合電漿離子之蝕刻參數製作完成<sup>(115)</sup>。

蝕刻製程參數中，如氣體流量、反應蝕刻的時間、週期、製程腔體的壓力及上下電極的大小，都是影響製程結果的重要因素。製作單晶矽可動式懸浮結構，一般所熟知的是使用 SCREAM 製程技術。在 SCREAM 製程技術中，是用二氧化矽來當作懸浮時結構的保護層，而此處則是用感應耦合電漿離子蝕刻本身所提供的高分子聚合物  $(C_xF_y)_n$  保護層來取代二氧化矽，如此一來，製作懸浮可動的微結構，就完全只需 ICP 蝕刻技術即可。使用單光罩將遮罩圖案製作於矽基板上，經過 ICP 蝕刻過程後，即可完成懸浮微結構，更可利用多道的遮罩，加上不同遮罩材料的選擇搭配，如光阻、二氧化矽、氮化矽及金屬等，來獲得不同厚度的微結構。本實驗採用光阻與二氧化矽兩種遮罩，經過七道 ICP 蝕刻製程步驟，製作兩種結構厚度。所有製程步驟均在 ICP 乾蝕刻製程機台中製作，製程簡化且無濕蝕刻黏著的問題，使得此製程技術更為可靠。

製程步驟如圖 4.99 所示，以兩道光罩製作兩層結構厚度之微梳狀致動器為例，首先在晶片方向為  $\langle 100 \rangle$  的矽晶片上，長一層  $5000 \text{ \AA}$  的二氧化矽，使用第一道光罩，將光罩圖形定義在第一道二氧化矽的遮罩上，再鋪上正型光阻 AZ4620，利用第二道光罩，定義圖形到第二道光阻的遮罩上，由二氧化矽與光阻兩道不同圖形的遮罩決定結構不同厚度的部分。之後將定義好遮罩之矽晶片放置至感應耦合電漿蝕刻機中，進行蝕刻。蝕刻第一步驟係利用 ASE 蝕刻機制非等向性往下蝕刻，此步驟決定微結構之厚度。第二步驟，只通入  $C_4F_8$  鈍化保護氣體，形成較厚的高分子聚合物薄膜  $C_xF_y$ ，此步驟之目的在獲得保護層，使結構在等向性懸浮蝕刻製程時不被蝕刻。第三步驟，將結構底部之高分子聚合物薄膜打掉，使矽暴露出來。第四步驟，採用等向性蝕刻將結構底部矽材掏空，形成懸浮結構。第五步驟，通入氧氣將光阻遮罩去除，使要打薄之矽結構部分暴露出來。第六步驟，依據二氧化矽遮罩圖形定義，用 ASE 蝕刻機制再將暴露出的結構部分打薄。第七步驟，則再通入  $C_4F_8$  鈍化保護氣體，利用高分子聚合物薄膜  $C_xF_y$  將微結構整個覆蓋住當作絕緣層，即完成製作雙層微梳狀致動器微結構，最後鋪上金屬當作導電層。藉由此製程技術可製作不同厚度之可動式微結構，如不同厚度的微梳狀致動器，其特點為可藉由控制彈簧厚度，降低結構整體的剛性，以降低所需的驅動電壓；另外如減少質量塊的大小則可以提高振動頻率。

本製程方法成功的利用單光罩製作出幾種單層結構微致動器，如微繼電器、微梳狀致動器與微電容感測器，其結構厚度為  $30 \mu\text{m}$ ，如圖 4.100(a)–(c) 所示。圖 4.100(d) 為微梳狀

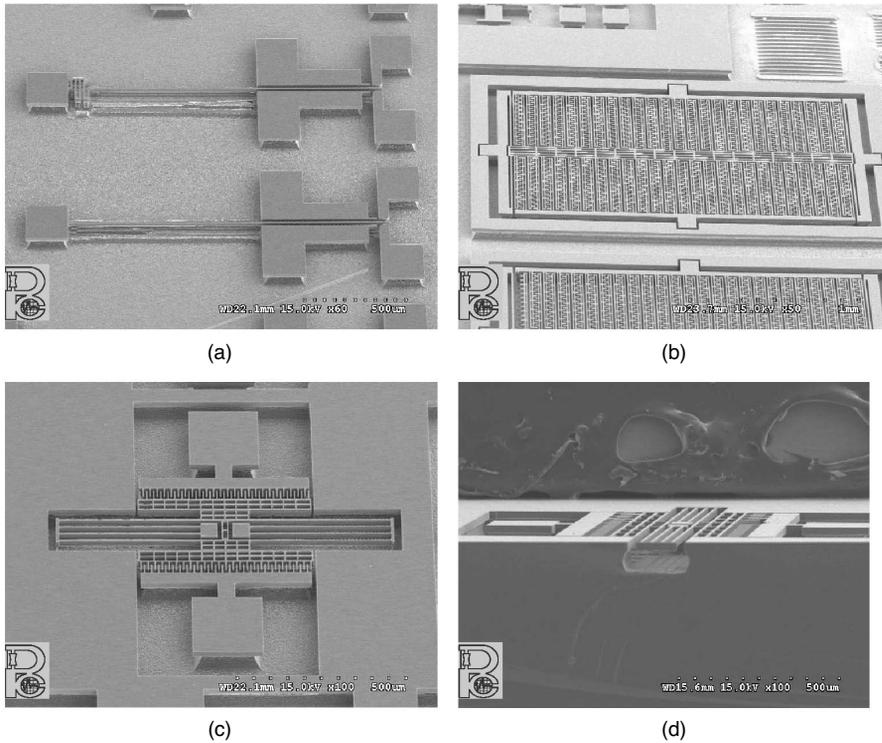


圖 4.100

Dry SCREAM 製程技術製作單晶矽可動式微結構：(a) 微繼電器；(b) 微電容器；(c) 微梳狀致動器；(d) 微梳狀致動器之側視圖。

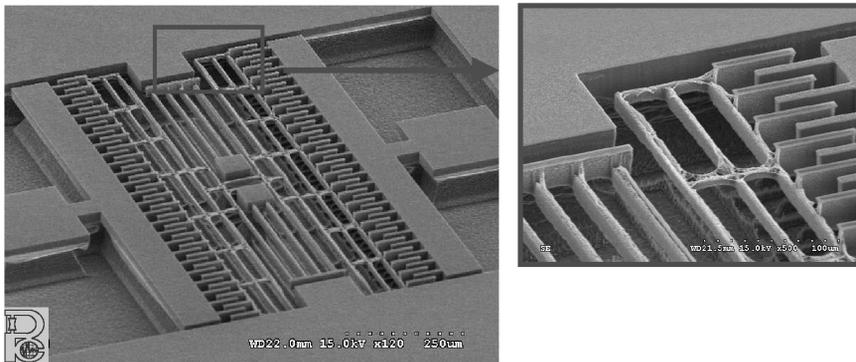


圖 4.101

Dry SCREAM 製程技術，利用兩道遮罩製作之不同厚度微梳狀致動器。

致動器之側視圖，可明顯觀察其懸浮情形。更可利用兩道光罩製作出兩種厚度之微梳狀致動器，主結構厚度為  $30\ \mu\text{m}$ ，彈簧結構為  $20\ \mu\text{m}$ ，如此可降低結構剛性，因而所需的驅動電壓也可降低，如圖 4.101 所示。

通常單晶矽懸浮微結構是以 SOI 晶片來製作，但 SOI 矽晶片本身價格昂貴，同時 SOI 蝕刻二氧化矽層需濕式蝕刻來達成懸浮步驟，可能因黏著問題導致良率下降。此製程技術完全是利用感應耦合電漿離子蝕刻製作完成，並以一般單晶矽晶片即可製作可動式懸浮微結構，因此以此項製程製作可動式懸浮微結構，即可降低成本及提高良率。

#### ④ ICP-RIE LIGA 製程技術

利用感應耦合電漿離子蝕刻技術所加工完成之脆性矽質模，並不適用於進行後續的高分子壓模或射出成形。因此，將矽模以電鑄方式翻製成金屬模仁，將是實現 ICP-RIE LIGA 製程的最佳方式。整個程序首先在矽模上以蒸鍍或濺鍍方式形成金屬薄膜，當作電鑄起始層，當金屬沉積於矽模達到需求厚度後，鑄層經過研磨修整，再以 KOH 或 TMAH 溶液蝕刻矽模進行結構釋放 (release) 獲得金屬模仁，圖 4.102 為 ICP-RIE LIGA 製程示意圖。然而，因矽蝕刻完才鍍上金屬薄膜當作電鑄起始層，若蝕刻深寬比較大，則金屬薄膜不易整面覆蓋，易形成階梯覆蓋 (step coverage) 的問題，造成電鑄層的缺陷。圖 4.103 表示以 ICP-RIE LIGA 技術製作的微噴嘴<sup>(116)</sup>，製程首先以標準微影製程定義氧化矽蝕刻遮罩，接著以離子蝕刻方式加工 275  $\mu\text{m}$  深度 (圖 4.103(a))，去除氧化矽後再以 AZ4620 光阻為蝕刻遮罩加工 125  $\mu\text{m}$  深度 (圖 4.103(b)–(d))，完成的矽模以電鑄方式沉積 400  $\mu\text{m}$  鎳金屬或合金 (圖 4.103(c))，鑄層經過研磨後，再以 KOH 溶液蝕刻矽模進行結構釋放 (release)，獲得金屬微噴嘴 (圖 4.103(e))<sup>(116)</sup>。

#### 4.3.3.4 結論

感應耦合電漿離子蝕刻技術為製作高深寬比矽微結構之製程技術，在目前微機電製程領域中為深矽蝕刻最主要的技術之一，由於其深寬比高，製作之矽單晶結構無殘餘應力問題，加上深蝕刻所構成之大質量塊特性，在一些利用慣性量測感測器應用上有極大用處，使得此項技術備受重視。感應耦合離子蝕刻是類 LIGA 製程技術其中一種，更可替代 LIGA 此種費用極高之製程技術。同時此製程技術為製作在矽基板上，矽基製程技術已發展非常

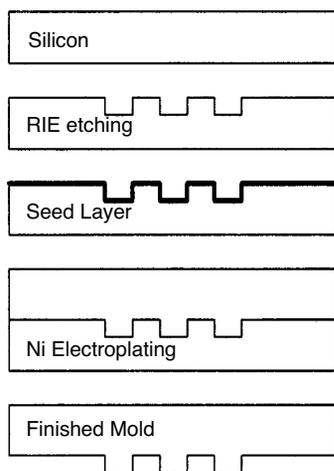


圖 4.102. ICP-RIE LIGA 製程示意圖。

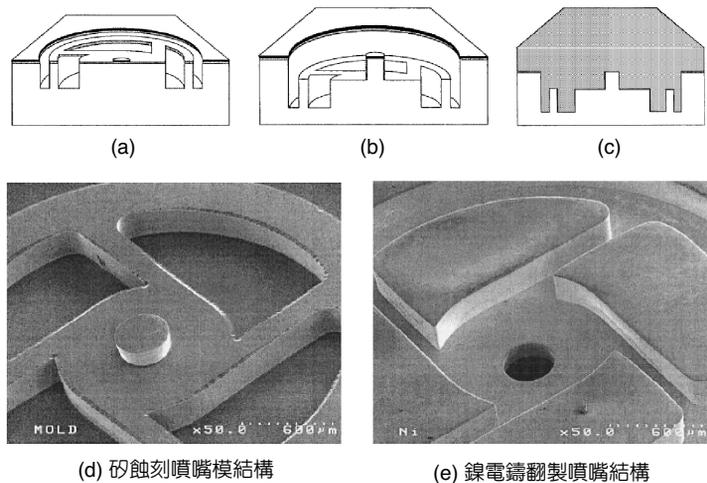


圖 4.103 ICP-RIE LIGA 技術於微噴嘴的製作<sup>(116)</sup>。

成熟，除本節所詳細介紹感應耦合電漿離子蝕刻本身之應用外，若結合其他矽製程技術與 IC 電路，感應耦合電漿離子蝕刻製程技術將有更大發展空間。

## 4.4 精密電鑄技術

### 4.4.1 簡介

電鑄製程係把原型母模放在陰極上，利用電鍍原理沉積至適當的厚度，再使其與母模分離，此製程可用以生產各種金屬模具和精密零組件。在光電、電子、微機電等產業快速發展，且強調輕薄短小、提升附加價值的今日，傳統的車、銑、鉋、磨、鑽等機械加工方式，已無法滿足精密微結構模具的製造，故精密電鑄製程的應用已日益受到重視。至於何時可考慮採用電鑄技術呢？基本考量為需要百分之百複製精度者，其所適用之製造領域如下<sup>(117)</sup>：

- (1) 光學鏡面複製，例：塑膠鏡片用光學模仁。
- (2) 表面複雜細紋複製，例：各類光碟片衝模。
- (3) 以傳統加工方法製作不易或製作成本太高之模具複製，例：非球面鏡模具複製。
- (4) 以傳統加工方法製作不易掌握再現性者，例：設計複雜之光學模仁複製。
- (5) 工件壁薄，很難以傳統方法加工者，例：反射鏡、燈罩、內部為鏡面之環、管。
- (6) 希望透過大量翻製，縮短製程時間者，例：塑膠鏡片用光學模仁複製、光學全像片製作。
- (7) 工件內含複雜結構，以傳統方法加工困難者，例：導波管。
- (8) 微篩網、微過濾膜等微結構之複製量產，例：微機電應用結構與元件。
- (9) 金屬箔之製造，例：銅箔、鎳箔。

電鑄是一種高效率且精密的模具成形技術，以前主要應用於票卷印製、低價模具複製，今日則廣泛應用於光碟片、全像片及光學模仁複製。在光電、電子及微機電產業蓬勃發展帶動下，電鑄的應用領域將更形擴大。精密電鑄技術的特性為：① 只要一道加工程序，即可得形狀複雜工件；② 對母模複製性極佳，可複製量產用公模；③ 複製精度高，適合作光學訊號複製；④ 配合其他加工技術，可得多種特殊設計工件。基於以上特性，精密電鑄可用於製作一般傳統機械加工不易完成或成本偏高之零件，如精密模具、光碟衝模 (CD stamper)、雷射鏡面、伸縮囊管、光學可拋棄式模仁、導波管、光學全像片、耐磨砂輪、金屬箔 (foil)、板模 (stencil) 及航空零組件等，圖 4.104 即為電鑄技術應用產業及產品關連圖<sup>(117)</sup>。

微機電製程領域之微光刻電鑄模造技術 (LIGA)，結合了積體電路的光刻術、電化學的電鍍鑄模技術及高分子材料模造技術，可用以大量翻造高深寬比 (high-aspect-ratio) 或複雜的 3D 形狀微結構，支援元件強度及增加其電、磁致動特性。圖 4.105 為 LIGA 製程示意圖

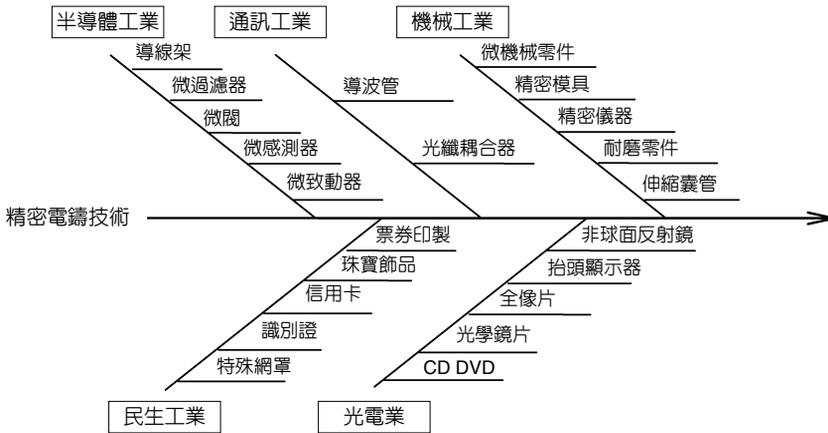


圖 4.104 電鑄技術應用產業產品圖<sup>(117)</sup>。

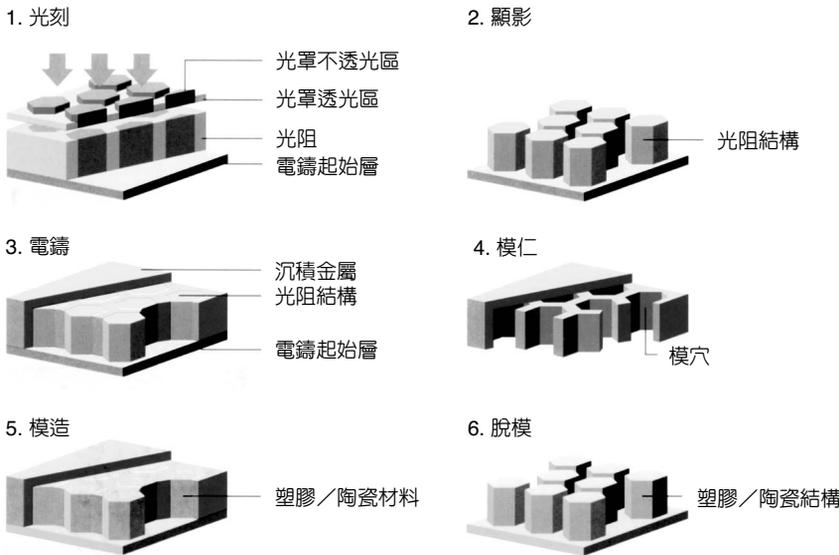


圖 4.105 LIGA 製程技術示意圖<sup>(118)</sup>。

<sup>(118)</sup>，首先在基板上鋪上一層厚度數十至數百微米的高分子光阻材料，此光阻材料的選擇端視所使用的深刻光源而定，光源經由特殊設計與製作的光罩 (mask) 照射在光阻上。第二步驟是將照射過光源的光阻顯影 (developing) 後，即可得到由光罩圖案轉移 (pattern transfer) 的光阻模板。第三步驟是利用電鑄技術，將金屬沉積在此光阻模板內，然後第四步驟是以蝕刻的方式將光阻去除，即可得到所需的金屬微結構。第五步驟則是以金屬微結構作為模仁 (mold insert)，以熱壓法 (hot embossing) 或射出成形 (injection molding) 等技術量產塑膠微結構，或利用鑄製法 (casting process) 翻製樹脂 (resin) 元件，亦可經由注漿法 (slip casting process) 量產 PZT 等陶瓷微結構，最後脫模 (demolding) 得到微結構產品<sup>(119)</sup>。

從量產的角度而言，LIGA 製程本質上即可視為一種製造超精密模具的方法。LIGA 製

程之所以選用微電鑄技術的原因，在於 IC 製程用之 PVD、CVD 成形速率太慢，而電鑄則可克服此項缺點。LIGA 製程與 IC 製程相同，均以光刻技術定義光阻圖案 (pattern)，因此製作之微結構與 IC 電路的整合較無困難。此外，利用電鑄及模造技術，使得微結構得以批量翻造大量生產。LIGA 製程可實現高深寬比微小元件，對於微齒輪、紡口 (spinneret)、IC 導線架 (leadframe) 及光纖連接器 (connector) 等微機械零組件的開發特別適用，另外在微加速度計、微幫浦、微馬達及微光學應用元件技術已臻成熟，並實際應用於生化、醫療、環保、消費性電子及精密機械等方面。

根據模仁的微結構尺寸、準確度需求與製造成本，LIGA 技術已呈現多樣發展，但其本質仍不脫離光刻、電鑄及模造三種主要製造程序，以下各節將僅針對電鑄基本原理與微結構電鑄技術作深入的說明。

#### 4.4.2 電鑄技術基本原理

電鑄 (electroforming) 技術乃利用電鍍 (electroplating) 原理，將各類金屬 (或合金) 沉積於特殊設計之母模上，待累積到相當厚度後再與母模脫離，即可產生電鑄工件。電鍍與電鑄的基本差異為：電鍍沉積層較薄 ( $\mu\text{m}$ ) 且須與基材緊密的結合，鍍層成為工件的一部分，而電鑄層較厚 ( $\mu\text{m} - \text{cm}$ ) 且可與母模完全脫離成一獨立成品，故所用之母模前處理方式不同。一般而言，電鍍用之模具材料多為導體，而電鑄用模具的選用則具多樣化，導體、非導體及光阻製作之母模均是選擇範圍。電鑄品主要是強調機能性，因此鑄品的硬度、拉伸強度等機械特性受到重視；電鍍層則注重光澤性、平滑性、抗磨耗與耐腐蝕性等，故兩者的鍍液組成及操作條件均不同。電鑄的沉積過程乃是一個個原子之堆積，故可完整複製原母模的所有訊息。電鑄成品之精確度完全取決於母模之設計精度，只要模具設計得當，其複製精度可達到次微米級，此時可將之定義為所謂的精密電鑄技術。然而，由於電鑄層較厚，故易產生內應力 (internal stress)、變形及表面暨內部針孔等問題，必須將電鑄操作參數如鑄液成分、pH 值、溫度、添加劑及雜質等，在電鑄程序中控制管理。

電鑄技術的基本分類有金屬電鑄，如 Ni、Cu、Au、Ag 及 Pt 等；合金電鑄 (alloy electroforming)，如 Ni-Fe、Ni-Co、Ni-Mn 及 Ni-W 等，及複合電鑄，如 Ni-SiC、Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  及 Ni-diamond 等。雖然任何可以電鑄的金屬或合金皆能作為電鑄模具的材質，但在應用上標準的電鑄材料是鎳，因鎳具有容易電鑄及抗腐蝕性佳的特性，但其質軟，硬度僅約 250 Hv，故主要是應用於製造較無磨耗問題之塑膠結構成形模仁，或加速度計與過濾網等微結構。若需要製作強韌、耐衝擊與耐磨耗之刀具／模具，則必須開發低應力、高硬度 (550 Hv)、高強度之合金電鑄或複合電鑄技術。

應用電鑄製程製作鎳合金金屬模具的基本原則與步驟如圖 4.106 所示，說明如下<sup>(120)</sup>。

- (1) 製作合適的電鑄用原型母模，材料的選用如蠟、橡膠、塑膠、石膏或其他金屬皆可。
- (2) 原型母模必須先進行表面處理，如清洗、脫脂、活化及導電等步驟，再放入專門設計與

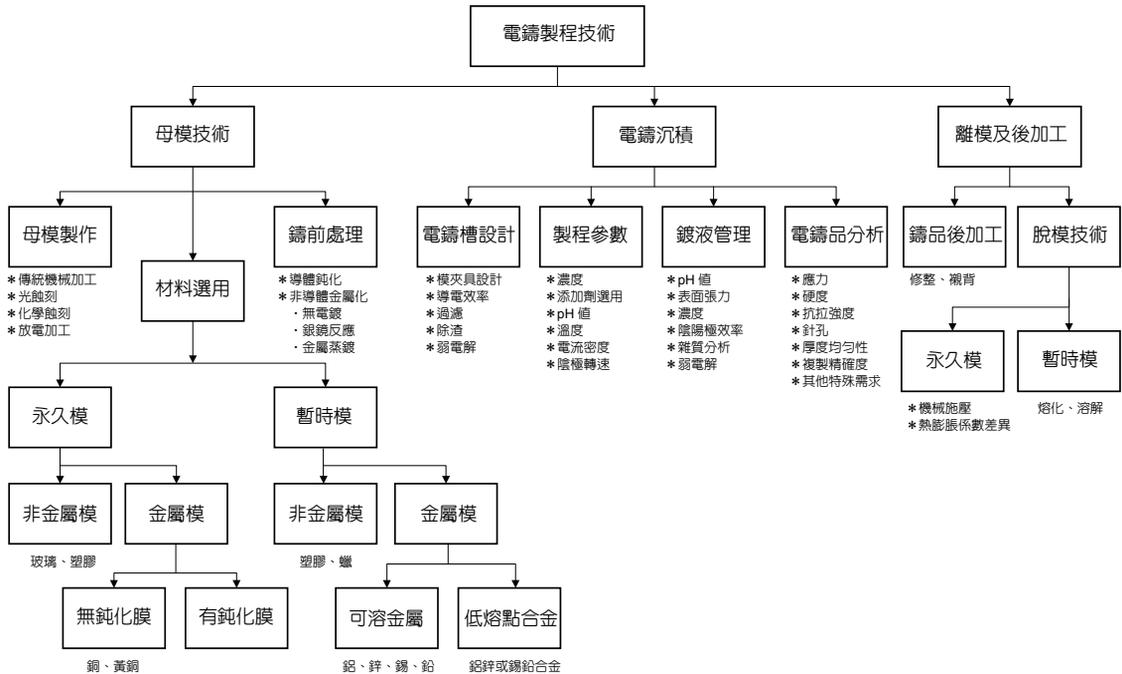


圖 4.106 電鑄製程技術內容<sup>(117)</sup>。

調配好電鑄溶液之槽體中，經直流或脈衝 (pulsed) 電源導通後，陽極的金屬便溶解沉積於陰極的原型母模上。

- (3) 待達到所需的鍍合金厚度，原型母模即可離開電鑄液，經過清洗與乾燥步驟，鑄層即可與原型母模剝離。
- (4) 最後進行鑄件檢視與品質測試。

### 4.4.3 微結構電鑄技術

#### (1) 微電鑄加工特性<sup>(121)</sup>

在 LIGA 製程技術中，電鑄技術是唯一可用以生產金屬結構的製程，其加工程序要項如圖 4.107 所示<sup>(122)</sup>。此技術乃是利用電鍍原理，將所需之金屬 (或合金) 沉積於以深光刻術所形成的光阻母模上，待沉積到所需厚度後再與母模脫離，即可產生金屬微結構。LIGA 製程技術所製造的結構具有微小、高精度、高深寬比的特色，因此所要求的微電鑄技術層次較一般電鑄技術為高。在 LIGA 製程中電鑄程序所扮演的角色如圖 4.108 所示，主要有三項功能：① 鍍金製作 X 光光罩之吸收層 (absorber)；② 以金屬、合金或複合電鑄方式，製作金屬微結構；③ 以金屬、合金或複合電鑄方式製作模仁，大量生產塑膠或陶瓷微結構。

基於應用上物理與機械性能的需求，使得 LIGA 製程之電鑄金屬或合金種類 (甚至合金組成比例) 有所差異，表 4.20 即表示不同電鑄金屬與合金之特性與應用領域，其中 Ni、Cu 主要用於製造較無磨耗問題之金屬微結構或塑膠微結構成形模仁；Au 用於製作 X 光罩之吸收層；Ni-Co 與 Ni-Mn 合金具高強度與高硬度特性，適合作為耐衝擊或耐磨耗之刀具或模具；21% Fe : 79% Ni 之 Permalloy 合金為軟磁材料，具有高導磁係數與高飽和磁束密度，可用以製作電磁式微致動器或微感測器；64% Fe : 36% Ni 之 Invar 合金其熱膨脹係數相當低，與 Si 晶片及一些陶瓷材料相近，故可直接以此類材料為基材製造 Invar 合金微結構，因此 Ni-Fe 合金在微機電系統中極具應用價值<sup>(123)</sup>。

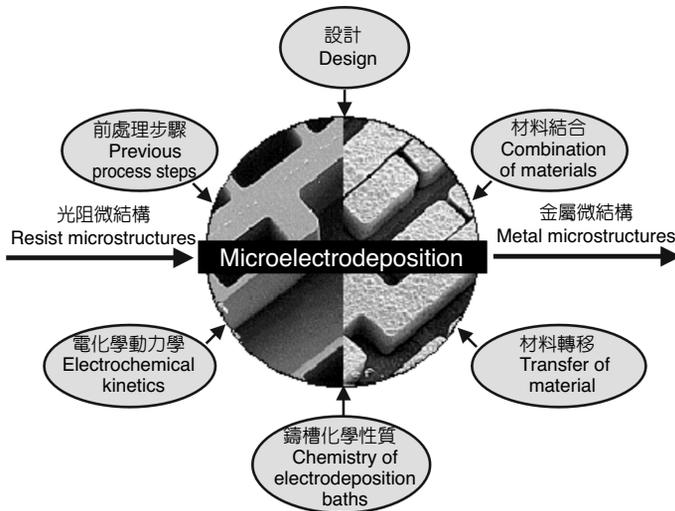


圖 4.107

LIGA 製程之電鑄程序要項示意圖<sup>(122)</sup>。

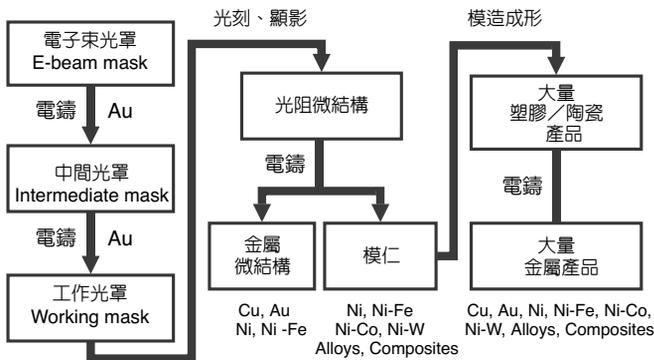


圖 4.108 LIGA 製程中電鑄程序所扮演的角色。

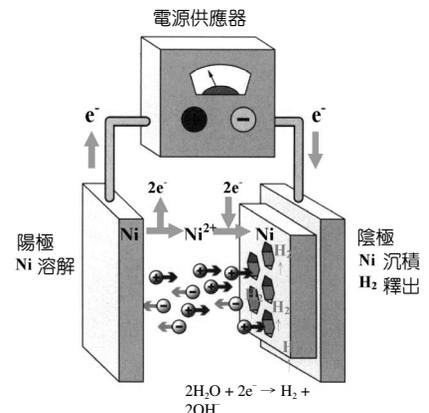


圖 4.109 電鑄系統架構與陰、陽極作用示意圖。

表 4.20 LIGA 製程之電鑄金屬特性與應用。

電鑄金屬	材料特性與應用目的
鎳	金屬微結構、模仁
金	X 光光罩吸收層 (absorber) 材料 中間層 (intermediate layer) 材料
銅	金屬微結構、中間層材料
鎳-鐵	高磁性與耐腐蝕特性 <ul style="list-style-type: none"> <li>• Invar (64% Fe: 36% Ni) : 低熱膨脹係數特性 (熱膨脹係數 (TCE) : 鎳 : <math>13.4 \times 10^{-6}/K</math>、銅 : <math>16.5 \times 10^{-6}/K</math>、矽 : <math>2.6 \times 10^{-6}/K</math>、 Invar : <math>2.0 \times 10^{-6}/K</math>)</li> <li>• Permalloy (21% Fe: 79% Ni) : 高磁性特性 (飽和磁化強度—鎳 : 6 kgauss、Permalloy : 10 kgauss)</li> </ul>
鎳-鈷	高強度特性適用於耐衝擊、耐磨耗衝模
鎳-錳	高硬度特性適用於耐衝擊、耐磨耗衝模
鎳-鎢	耐高溫特性

## (2) 電鑄製程說明<sup>(121)</sup>

一般而言，經光刻後所形成的光阻模板為三層式結構，最底部為非導電的矽晶圓、玻璃、陶瓷或塑膠等基材，其次是作為電鑄起始層的導電金屬，最上層則為光刻後的光阻圖案結構。圖 4.109 為電鑄系統架構與陰、陽極作用示意圖，其中光阻模板在電鑄槽中作為陰極，而欲電鑄的純金屬 (99.9%) 材料盛於鈦籃 (titanium basket) 中作為陽極。包裹鈦籃之陽極袋最好用內面起毛之棉布或塑膠纖維布，以過濾陽極金屬溶解時的不純物。在電鑄過程中，接上外部直流電源使兩極間產生電壓，此時陽極金屬會溶解於鑄液中，形成金屬離子並放出電子，陰極則獲得電子使金屬離子還原並沉積於模板中。因導電起始層僅有數千埃 (angstrom,  $10^{-10}$  m)，故在開始沉積時宜先以低電流密度為之，等鑄層增厚後再加大電流密度，否則沉積層會呈現燒焦狀態。電鑄前待鑄件必須經過適當之處理，以確保良好之電鑄品質。一般之電鑄前處理步驟為：水洗→脫脂→水洗→酸洗活化→水洗→(浸漬離型劑→水洗)。此外，為去除顯影後電鑄起始層表面殘存的光阻，待鑄件可進行氧電漿 (plasma) 表面潔淨處理。

純水沖洗目的在於去除待鑄件之微粒雜質，並清除各前處理程序之殘留藥劑，以避免污染鑄液。另外，具高深寬比特性的光阻模板將使陷入圖案內的空氣難以排出，致使電鑄層產生缺陷。為了排除陷入圖案內的空氣，使電鑄液能與電鑄起始層緊密的接觸，可在待鑄件放入鑄液前，先浸入純水中並進行短暫的超音波處理。脫脂與酸洗活化目的，分別是去除附著於電鑄起始層表面的油脂類污染與氧化層，以保持鑄液之潔淨及金屬沉積層能密著於電鑄起始層。浸漬離型劑 (重鉻酸鉀) 的目的則是為了電鑄完成後，使電鑄層能與光阻模板順利分離所施行的步驟。前處理完成之待鑄件應立即置入電鑄槽中，以免因與空氣接

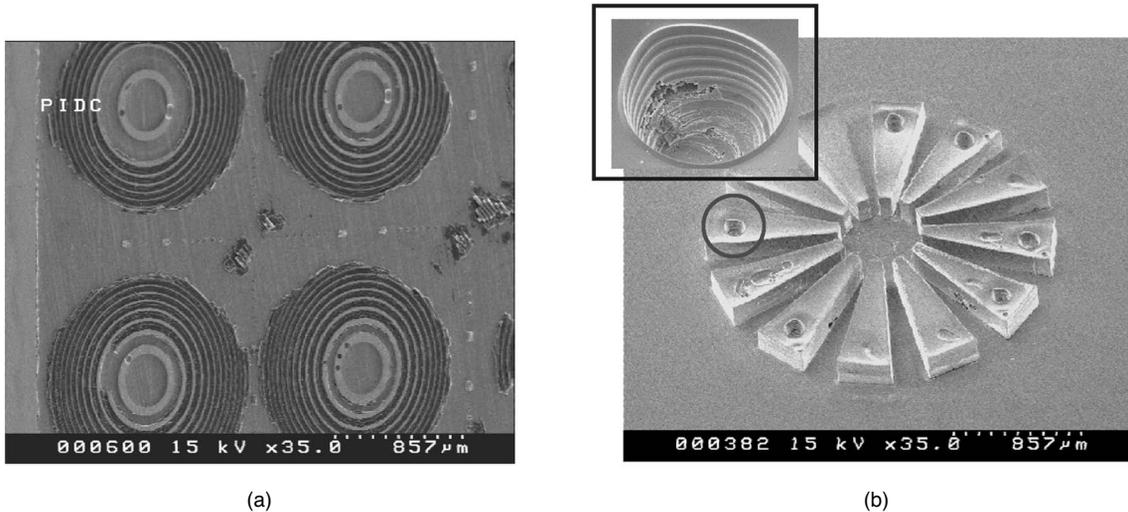


圖 4.110 微結構電鑄時容易產生之缺陷：(a) 鑄層附著力不佳；(b) 氣泡針孔。

觸而產生氧化作用，並且須在最短時間內啟動電流進行電鑄，否則會發生陰極金屬溶解（正常應為沉積）的現象。若不克馬上進行電鑄，應將鑄件拿出並浸泡於純水中，必要時必須重新進行酸洗活化步驟。圖 4.110 表示微結構電鑄時容易產生之缺陷，如圖 4.110(a) 所示前處理不良所造成之鑄層脫落，以及圖 4.110(b) 因氣泡附著所造成的鑄層針孔，其起因可能為空氣深陷光阻模板內、鑄液攪拌不足以及溼潤劑 (wetting agent) 添加量或針孔抑制能力不足所致。

待鑄件經過前處理後露出活化的金屬起始層，電鑄金屬即由此起始層開始成長，最後形成與光阻形態互補 (complementary) 的金屬結構。當電鑄進行中應儘量避免拿出鑄件觀察，以免鑄層氧化致使後續沉積不易，或容易產生界面剝離現象。若必須在電鑄進行中觀察鑄層，則鑄件拿出鑄液面後，在鑄層表面鑄液尚未乾燥前即必須將鑄件重新置入鑄液中。電鑄完成後，鑄件須進行純水沖洗並加以乾燥，以避免鑄件表面產生斑點、鏽及變色。此外，為了使電鑄後的結構高度均一或表面平滑，必須在去除光阻前經過研磨拋光，以適應結構的應用或後續的塑膠模造成形，最後將工件浸在化學溶液中去除光阻，完成電鑄結構。

### (3) 高深寬比電鑄技術<sup>(121)</sup>

光學應用元件如繞射式 (diffractive) 微透鏡、全像片 (hologram) 或 DVD 碟片等，製作時先完成塑膠母片 (master)，再以蒸鍍 (evaporating)、濺鍍 (sputtering) 或銀鏡反應的方式鋪上金屬起始層，接著進行電鑄以複製金屬沖印片 (stamper)，整個製程如圖 4.111 所示。由於

光學應用元件之圖案結構其深度僅數千埃至數微米，故可在塑膠母片製作完成後，才鋪上金屬起始層加以電鑄複製。但為使 LIGA 製程之高深寬比光阻微結構於深窄孔道內仍可獲得均勻之電鑄沉積層，必須如圖 4.105 所示先在基材與光阻間鋪上電鑄起始層，利用結構側壁具非導電特性，使金屬沉積層僅由底部的電鑄起始層開始成長，終至形成與光阻形態互補的金屬結構。LIGA 微結構的深寬比為微光學元件的數十倍，若在光刻術後才鋪上電鑄起始層，將會產生兩種不良的影響：① 濺鍍的金屬無法均勻分布在深窄的孔道壁表面；② 電鑄層非僅由底部基材開始沉積，容易造成孔道表面突出的部位，電鑄層快速沉積而封閉，形成包覆孔洞的現象。圖 4.112 即表示高深寬比電鑄製程，母模幾何形狀與電鑄起始層位置對電鑄沉積層品質的影響示意圖。

一般而言，任何可以電鑄的金屬或合金皆可作為微結構的材料，但在應用上，微結構或塑膠成形模仁的標準電鑄材料是鎳，因鎳具有高張力強度、良好的機械性質及抗腐蝕的特性。電鑄鎳使用的標準鑄液為胺基磺酸鎳 (nickel sulfamate,  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot (4\text{H}_2\text{O})$ )，此鎳電鑄浴具有下列優點：① 鑄層內應力低，機械性質佳；② 沉積速率快；③ 電著性 (throwing

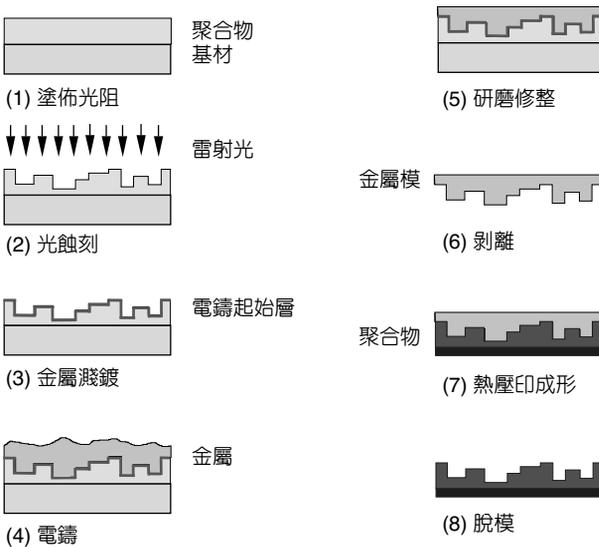


圖 4.111 光學元件之 LIGA 製程示意圖。

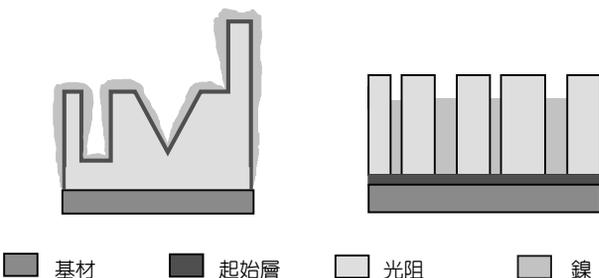


圖 4.112 母模幾何形狀與電鑄起始層位置對電鑄沉積層的影響示意圖。

power) 均勻。表 4.21 即為德國 FZK 所使用之鎳電鑄浴組成與操作條件<sup>(124,125)</sup>，為了使電鑄結構達到所需的品質，除了控制鑄液的 pH、溫度、鎳金屬鹽濃度及選擇適當的電流密度外，亦須控制緩衝鑄液 pH 變化的硼酸濃度，並添加應力消除劑 (stress reducer) 以降低鑄層內應力。另外，為增進電鑄液與光阻結構間的親和性，促使電鑄液能進入深窄孔道，溼潤劑的添加亦不可避免。溼潤劑可降低電鑄液的表面張力，使陰極產生之氫氣與氫氧化物膠體不易附著於鑄層表面，減低鑄層產生針孔及凹洞的機會，故又稱為針孔抑制劑。圖 4.110(b) 即為因氣泡附著所造成的鑄層針孔，由此可知添加溼潤劑的重要性。

為防止電鑄前的處理程序使電鑄起始層產生氧化失效，以及增加電鑄起始層對基材的黏附性，常以黏附層－電鑄起始層－保護層之金屬結構披覆在基材上，三層式金屬製程的一般選擇為 Cr-metal-Cr 或 Ti-metal-Ti (metal: Cu 或 Ni)。在電鑄前以 1:1 的 HCl:H<sub>2</sub>O 溶液蝕刻 Cr 保護層，或以 1:9 的 HF:H<sub>2</sub>O 溶液蝕刻 Ti 保護層，露出活化的電鑄起始層。電鑄起始層的選用則視欲電鑄之金屬種類而定，例如結構電鑄 Cu 時，則選用 Cu 為電鑄起始層，如此可避免異種金屬黏結性不佳之問題，然而在蝕刻去除電鑄起始層時，蝕刻液亦會損傷電鑄結構。若要使電鑄完成的結構脫離基材，需利用底蝕刻 (underetching) 的方式將黏附層去除，達成電鑄結構的釋放 (release)。除了三層式金屬製程外，亦可利用 Au 與 Ag 難以氧化且導電性佳之特性，形成如 Cr-metal 或 Ti-metal (metal: Au 或 Ag) 之黏附層－電鑄起始層結構，但電鑄完成後，需以 4 g KI、1 g I<sub>2</sub>、40 mL H<sub>2</sub>O 溶液蝕刻 Au 電鑄起始層，或以 11 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、9 mL H<sub>2</sub>O、44–49 °C 溶液蝕刻 Ag 電鑄起始層<sup>(126)</sup>。

一般的巨觀結構電鑄，離子從電鑄液傳遞至陰極表面的方式有對流 (convection)、擴散 (diffusion) 及電遷移 (electromigration) 三種，然而在微結構電鑄過程中，其孔道內的質傳 (mass transport) 定性模式如圖 4.113 所示<sup>(128)</sup>，低深寬比孔道靠對流與擴散方式，高深寬比孔

表 4.21. 德國 FZK 之鎳電鑄浴組成與操作條件<sup>(124,125)</sup>。

操作參數	數值
胺基磺酸鎳	400–450 g/L
硼酸	40 g/L
溼潤劑 (sodium dodecylsulfate)	2–3 mL/L
應力降低劑 (saccharin)	3–5 g/L
電流密度	1–10 A/dm <sup>2</sup>
溫度	50–60 °C
pH	3.5–4.0
過濾	0.2 μm
鎳陽極	Sulfur-depolarized Nickel pellet

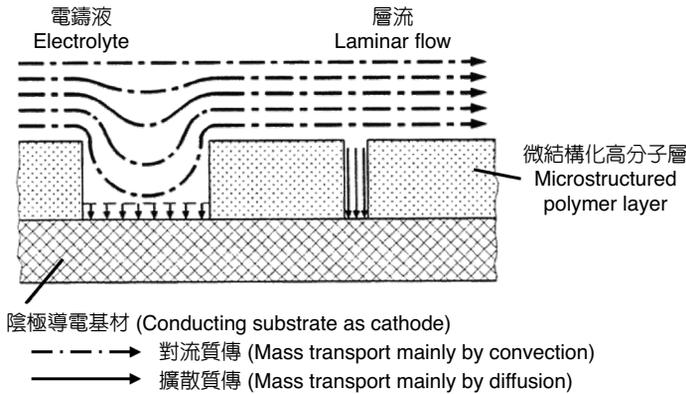


圖 4.113

不同線寬之結構電鑄時質傳的定性模式<sup>(127)</sup>。

道則僅靠擴散達到質傳目的。擴散層 (diffusion layer) 區分為下方的線形 (linear) 擴散層與上方的類球形 (quasi-spherical) 擴散層。類球形擴散層生成的速率較線形擴散層為快，故深窄孔道質傳速率的關鍵在於線形擴散層，兩擴散層孔道內的分布比例與位置，取決於對流程度、孔道深寬比、鑄液濃度與組成等因素<sup>(127)</sup>。

雖然加強鑄液的攪拌與陰極擺動，有助於深窄孔道內的離子對流傳遞，但當結構深寬比大於 500，任何攪拌方式均無法達到對流目的，孔道內的鑄液幾乎呈靜滯狀態，亦即達到所謂的質傳極限 (mass transport limitation) 狀態<sup>(128)</sup>。在質傳極限狀態下，若增加電流密度使金屬沉積速率變大，則深窄孔道內因離子消耗量大而不及補充，使形成的鑄層不穩定且表面粗糙。離子消耗量大時易生成氫氣，靜滯的鑄液使氫氣泡不易散失，造成孔道內電鑄失敗。雖然降低電流密度使金屬沉積速率變小，有助於以上缺點的改善，但低沉積速率意味著需增加電鑄時間與製程成本，而且過低電流密度的超電勢 (overpotential) 亦會產生不可接受之沉積金屬型態<sup>(130)</sup>。

事實上，質傳極限狀態下電鑄所需之極限電流  $I_{lim}$ ，可經由公式 (4.12) 計算，以作為選擇操作電流範圍的基準：

$$I_{lim} = nFD \frac{(C_b - C_s)}{\delta} \quad (4.12)$$

其中  $n$  為金屬離子的電荷 (charge)， $F$  為法拉第常數， $D$  為金屬離子的擴散係數 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )， $\delta$  為有效的擴散層厚度 (cm)， $C_b$  為電鑄槽金屬離子濃度， $C_s$  則為電極表面金屬離子濃度。實際的電鑄情況下， $n$ 、 $F$ 、 $D$ 、 $C_b$ 、 $C_s$  幾乎保持常數，故唯一影響  $I_{lim}$  的因素為  $\delta$  的大小。 $\delta$  的大小受到對流的影響，在攪拌、超音波振盪、鑄液流動等方式下，對流將使  $\delta$  值減小一至兩個級數 (order)。 $\delta$  值減小時極限電流  $I_{lim}$  變大，故可提高電流密度以獲得良好鑄層品質，一般的經驗法則是為避免有害鑄層因素的影響，操作電流約設定為極限電流  $I_{lim}$  的

60%<sup>(128)</sup>。總之，高深寬比微結構的電鑄製程，必須特別注意擴散層厚度、金屬離子濃度及擴散係數等因素的影響。另外，利用深孔內的擴散控制進行局部反應 (partial reaction)，可使合金電鑄時結構厚度即使達數百微米，其組成成分仍能在各高度保持均質 (homogeneous) 比例。更進一步地，可善用合適的較大電流密度以縮短沉積時間，加速產品的開發，特別是需要較大鑄層厚度的 LIGA 模仁製造。

微結構電鑄的品質，深受結構圖案設計、圖案密度、圖案分布位置、深寬比及鑄液組成等因素影響。圖 4.114 顯示薄光阻結構電鑄時，電流密度分布不均勻及尺寸差異導致鑄層厚度形成的差異<sup>(130)</sup>。當密度均勻的陽極電流經過鑄液接近陰極圖案結構，將在圖案接近光阻的外緣產生電流聚集 (crowding) 現象。當被鍍物的尺寸愈小，周圍光阻的覆蓋面積愈大，則電流聚集密度愈大。電流聚集區域的金屬沉積速率較中間部位為快，因此在橫向 (lateral) 尺寸較大的結構中，產生外緣鑄層較內緣為厚的結果。然而，在橫向尺寸小於  $5\ \mu\text{m}$  的結構中，外緣鑄層將合併形成凸塊。

圖 4.115 顯示不同深寬比光阻結構電鑄時，鑄層表面輪廓曲線隨電鑄厚度變化所造成的差異<sup>(131)</sup>。低深寬比結構電鑄時，受到外緣電流聚集現象，與類球形擴散層所造成之離子質傳效果佳的雙重因素，使外緣鑄層迅速沉積，終至形成香菇狀 (mushroom) 的凸塊。高深寬比結構電鑄時，由於僅受到底部線形擴散層的影響，再加上深孔內的電流分布較均勻，外緣電流聚集現象並不明顯，故從底部至孔洞  $2/3$  高度處，鑄層厚度幾乎一致，如圖 4.116(a) 所示<sup>(130)</sup>。然而隨著鑄層接近孔洞頂部，低深寬比結構電鑄的效應顯現，最後仍出現如圖 4.116(b) 所示的香菇狀凸塊<sup>(130)</sup>。因此，深孔電鑄時為避免厚度不均，一般的建議是至孔洞

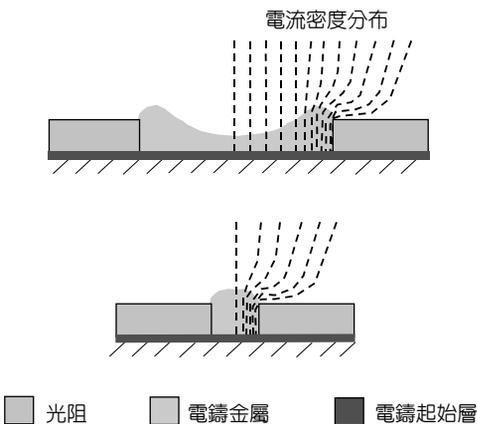


圖 4.114. 電流密度分布對薄光阻結構電鑄厚度影響示意圖。

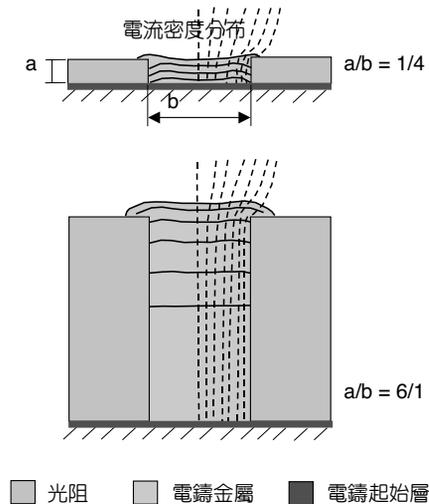


圖 4.115 不同深寬比對電鑄輪廓曲線影響示意圖。

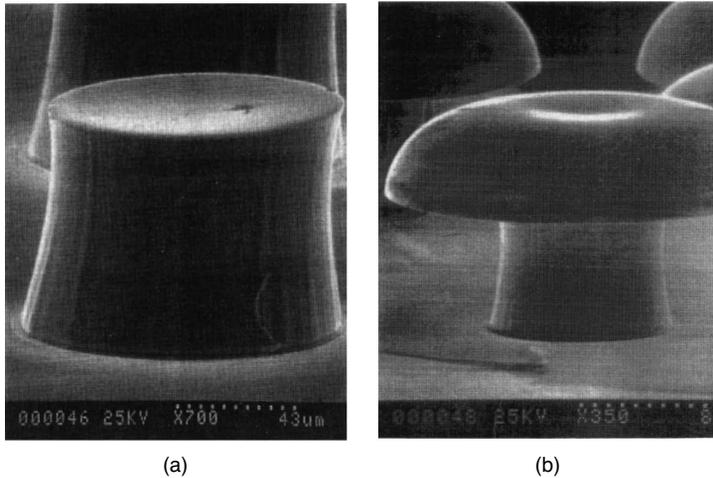


圖 4.116  
(a) 於結構高度 2/3 處停止電鑄之鑄層輪廓；(b) 過度電鑄所造成之香菇狀凸塊<sup>(130)</sup>。

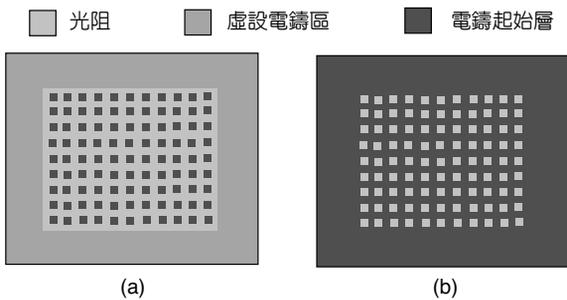


圖 4.117  
改善微結構電鑄易受電流聚集影響的方法：  
(a) 增加虛設電鑄區；(b) 減小光阻覆蓋面積。

2/3 高度處即停止電鑄。當然，若是最後經研磨平坦化處理 (planarize)，則可於任何時間或適當高度處停止電鑄。因電流聚集所造成的厚度不均，可以添加適量的有機平坦劑 (leveler)，使其吸附於高電流密度區，達成抑制電流鑄層厚度平坦化的目的。以上的實例說明，設計結構圖案時，其尺寸、密度及分布位置應力求一致，使相同陰極面積上的鑄層厚度差異減少。

陽極電流經由鑄液接近陰極電鑄面積時，不可避免地將在圖案接近光阻的外緣產生電流聚集現象。當被鑄物的橫向尺寸愈小，周圍光阻的覆蓋面積愈大，則電流聚集密度愈大，因此微結構的電鑄品質受到電流密度分布的影響甚巨。改善微結構電鑄易受電流聚集影響的方法，除了注意上述提及結構圖案設計及鑄液組成等因素外，陰極電鑄面積可設計如圖 4.117 所示之虛設電鑄區 (thieving area) 或減小光阻覆蓋面積。虛設電鑄區仍可沉積金屬，但不用以製作微結構，純粹是吸收陰極外緣的高密度電流，並於微結構電鑄面積不足時增加電流密度。另外，減小陰極光阻覆蓋面積讓電鑄面積增大，有助於電流密度的均勻分布，亦可避免深孔電鑄時前處理費時、光阻殘留物不易去除、鑄層易形成缺陷等缺點。

利用電鑄技術製作微結構成形模仁，用以批量 (batch) 生產微系統元件，可降低成本、滿足工業市場需求，這也是 LIGA 製程的最大特色。然而，模仁電鑄的技術層次相當高，因隨著鑄層厚度增加 (數 mm—cm)，鑄層容易產生應力變形、表面暨內部針孔及平坦性等問題。利用電鑄參數與鑄液組成的控制，上述問題可獲得改善。為了降低模仁內應力，常以低電流密度方式進行電鑄，亦即需耗費數週時間才能完成模仁電鑄。一般模仁電鑄的方式如圖 4.118(a) 所示，先將鑄層變厚再經精密機械加工修整。但這種電鑄方式必須將鑄層內應力控制到最小，耗費製程時間，且加工修整模仁時易造成微結構破壞。為避免以上的缺點，模仁的製作方式改良成如圖 4.118(b) 所示，先將純鎳金屬 (99.9%) 材料修整成模仁基部形狀，接著以此作為基板形成光阻微結構，後續鎳電鑄至所需厚度，去除光阻後即形成所需的模仁。

圖 4.119(a) 表示高深寬比光阻結構電鑄時，鑄層於結構入口外側不可避免地形成香菇狀的凸塊，使後續的鑄層沉積厚度差異很大，造成後續加工修整的困難。為了改善此一效應，製程改良成圖 4.119(b) 所示，當鑄層沉積至結構入口側時，鑄件表面另行鋪上金屬導電層，使光阻表面與已鑄金屬間形成導電通路。此時因已電鑄的金屬表面輪廓較為平坦，使後續的鑄層沉積厚度差異變小。圖 4.120(a) 顯示陰極表面外緣的電流密度較大，將造成

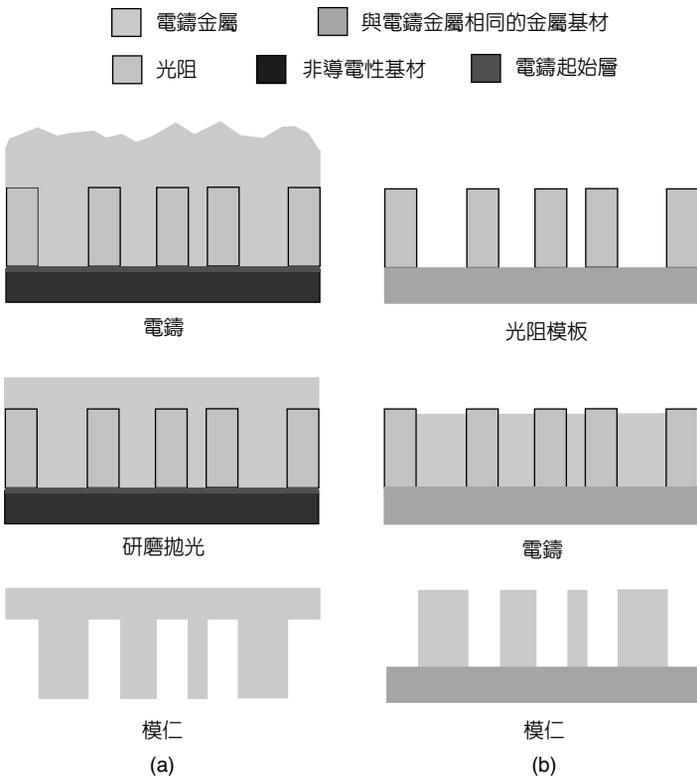


圖 4.118  
兩種電鑄製作模仁之程序。

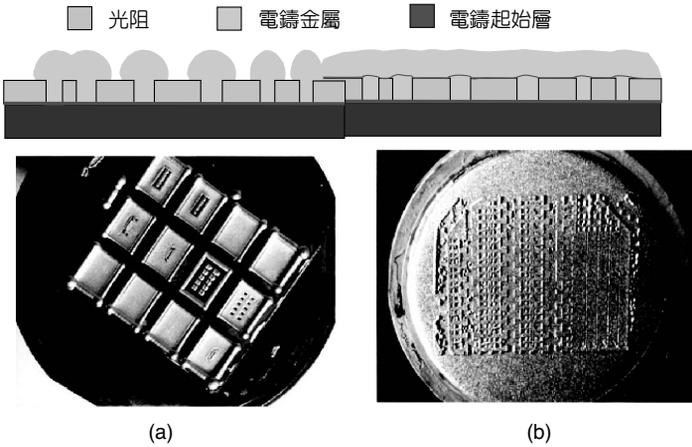


圖 4.119 避免鑄層沉積厚度差異過大之製程示意，(a) 改良前，(b) 改良後<sup>(118)</sup>。

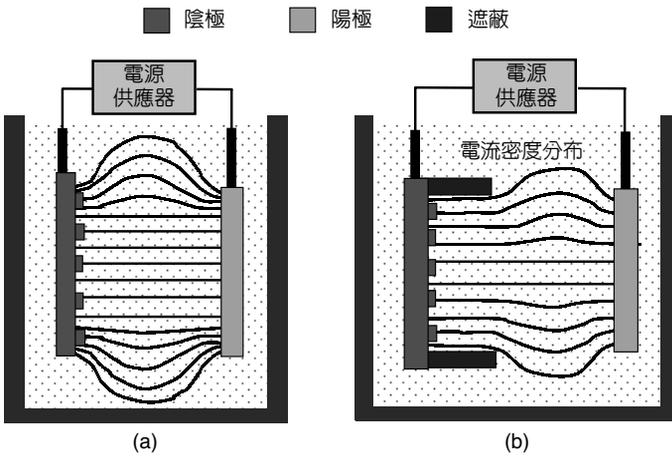
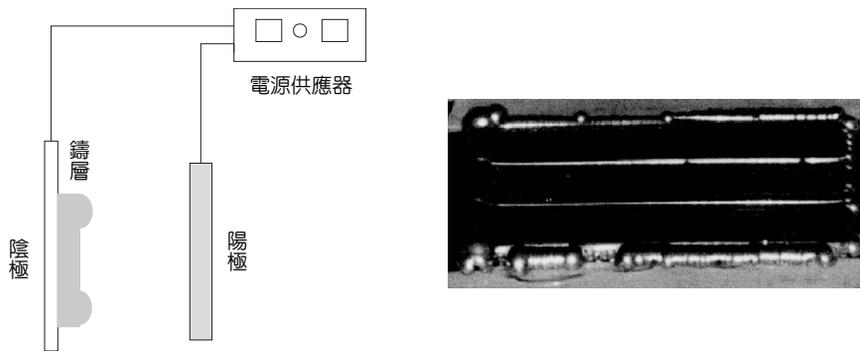
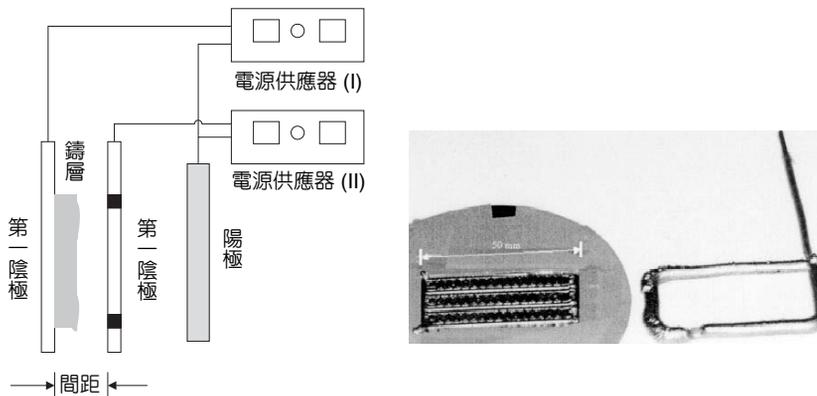


圖 4.120 (a) 陰陽極間電流密度分布；(b) 遮蔽使陰極表面電流密度均勻化示意圖。

陰極面積外緣區域的結構鑄層厚度大於內緣區域者。遮蔽 (shield) 為電流絕緣物，通常用塑膠，可將電流分布均勻化，有助於減小陰極結構鑄層厚度的差異，圖 4.120(b) 即顯示使用遮蔽達成電流分布均勻化之示意圖。絕緣遮蔽的形狀尺寸及與陰極的相對位置對遮蔽效果的影響，必須根據陰極電鑄面積尺寸與分布加以評估。另外，圖 4.121 表示應用輔助陰極方式，改善鑄層厚度均勻性的方法<sup>(131)</sup>。圖 4.121(a) 顯示陰極電鑄面積外緣區域的鑄層，因電流密度較大、沉積速率較快之故，其厚度較內緣區域者為大。為避免此一鑄層厚度不均勻的現象，傳統的作法是加上遮蔽物，或將陰陽極的工作距離拉近，使電流分布均勻化。圖 4.121(b) 則以輔助陰極的方式，在被鑄物四周的一特定距離 (小於 2.5 mm)，加上一與被鑄物面積相同尺寸之導電金屬框 (frame) 作為第二陰極，兩個陰極分別與兩台電源供應器連接，但設定相同的電流密度。第二陰極的目的在於減少電鑄面積外緣區域的離子濃度，進而降低此區域之電鑄沉積速率，達到提高鑄層厚度均勻性的目的。



(a) 改善前



(b) 改善後

圖 4.121  
應用輔助陰極改善鑄層厚度均勻性的方法<sup>(131)</sup>。

#### (4) 合金電鑄技術

為開發適合作為耐衝擊或耐磨耗之刀具或模具，或為增進微元件應用上物理及機械性能的需求，合金電鑄扮演重要的角色。合金電鑄是指在陰極上同時析出兩種或兩種以上金屬的電鍍方法，此時合金鑄液本身的特性及控制條件，遠較單一金屬鑄液複雜，關鍵的問題有<sup>(132)</sup>：

1. 鑄液穩定性：鑄液中金屬離子的比例為控制鑄層組成最重要的變因，若鑄液成分隨時發生改變，將無法控制電鑄程序。例如，在鎳-鐵合金電鑄中，鑄液中的亞鐵離子 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 容易氧化成三價鐵離子 ( $\text{Fe}^{3+}$ )，進而產生氫氧化物沉澱，使得鑄液成分不能維持恆定。
2. 鑄層缺陷：一般合金電鑄層具有很大的內應力，內應力將使鑄層捲曲變形，甚至是電鑄微結構發生裂痕或脫落現象。
3. 合金鑄層的成分比例控制：合金鑄層的成分比例受到鑄液組成、電流密度、pH 值、操作溫度等因素的影響。但在深孔電鑄過程中，隨著鑄層的長成，孔洞的深度逐漸變淺，造

成局部電流分布以及擴散層時時在變化，而深孔內 pH 值的分布梯度，亦可能使電鑄條件沿孔洞深度而變，導致應力或成分組成控制的問題更加複雜。

大多數的合金電鑄均屬於異常共沉積 (anomalous deposit) 型<sup>(123)</sup>，即在陰極兩種金屬的沉積率不同。例如對 21% Fe : 79% Ni 之 Permalloy 合金而言，鑄液中的鐵離子僅需 2% 就已足夠。Dahms 和 Croll 等人認為當鑄液中的 pH 值約為 2-4 且外加電流時，可使電極表面 pH 值偏高，形成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  吸附。此種水合物阻礙了 Ni 的沉積，但對 Fe 不造成影響，因此 Fe 的沉積速率遠高於 Ni，而  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  的吸附量、厚度等，均會影響電極表面極化的程度，進而改變合金析出的成分。因此，電鑄時可利用金屬離子濃度、電流密度、操作溫度、pH 值、添加劑等參數，來改變電極表面極化程度，而得到所需求的成分<sup>(133,134)</sup>。參考之 Ni-Fe 與 Ni-Co 合金鑄液組成如表 4.22 所示<sup>(123,135,136)</sup>，在鎳系合金電鑄中，胺基磺酸系列可獲得較低的內應力，故使用胺基磺酸鐵  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  與胺基磺酸鈷  $\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  應用於鎳-鐵與鎳-鈷合金電鑄，但實際的鑄液配方仍在實驗發展階段，或被各研發單位列為專門 know-how，並不對外公開。

合金鑄層中的金屬比與鑄液中的二種金屬離子的濃度比密切相關。通常二種金屬離子的濃度比越高，鑄層中相應的金屬比也越高。但隨電鑄過程之進行，鑄液中的金屬離子將不斷減少，為保持陰極上正常的金屬析出，應及時補充鑄液中的金屬離子。在合金電鑄中有下列補充方法<sup>(132)</sup>：

1. 採用與合金鑄層相同成分的合金陽極，即鑄液中的金屬離子完全由合金陽極供給。此法適用於鑄液成分已固定的系統，而鑄層組成須與陽極完全相同，優點是省略雙陽極系統複雜的電流控制問題；缺點為系統缺乏可調整性。鎳鐵合金方面，因為陽極溶解電位較高，會引起合金陽極不能正常溶解，並不適用此種方式。
2. 採用不溶性陽極 (惰性陽極)，補充化學藥品。即添加金屬鹽補充鑄液中的金屬離子。配合即時監控系統，對於鑄液濃度的控制將最為準確，但缺點是成本較高。
3. 雙陽極配置系統。二種金屬離子用不同的陽極來補充，以分電流的方式，個別控制二陽極之溶解量。但電流控制方面非常複雜，在微小電流電鑄時供電系統亦會產生干擾。
4. 混合不同比例的二種金屬球或金屬粒，放置於陽極袋中進行電鑄。由於陽極表面積會隨電鑄時間而變，對於金屬個別析出量控制不易。

### (5) 複合電鑄技術<sup>(137)</sup>

一般合金鑄層之內應力會隨硬度的增加而增大，亦即為獲得較高之硬度，可能無法避免高內應力的產生。因應鑄層低應力高硬度之要求，複合電鑄技術的發展受到重視。所謂複合電鑄係將一種或多種不溶性之固體微細顆粒，其大小約為微米至奈米等級，均勻鑲埋於金屬中所形成之特殊鑄層，藉以改良因單一物質所無法滿足之功能。複合鑄層的基本組成有兩部分，一是通過還原反應所形成的基質金屬，其組成連續相；另一部分則為不溶性

表 4.22 合金電鑄浴組成與操作條件參考資料<sup>(123,135,136)</sup>。

合金電鑄種類	操作參數	數值
Ni-Fe bath (I) <sup>(123)</sup>	胺基磺酸鎳 胺基磺酸鐵 硼酸 溼潤劑 應力降低劑 安定劑 電流密度 溫度 pH 過濾 雙陽極	240 g/L Ni/Fe ≐ 12/1 – 40/1 30 – 40 g/L dipentyl ester of sodium sulfosuccinic acid* sodium saccharin* ascorbic acid* 1 – 10 A/dm <sup>2</sup> 40 – 60 °C 3.5 – 4.0 0.2 μm Nickel pellet、Iron foil
Ni-Fe bath (II) <sup>(136)</sup>	硫酸鎳 硫酸鐵 氯化鎳 硼酸 溼潤劑 應力降低劑* 安定劑* 電流密度 溫度 pH 過濾 雙陽極	200 g/L 8 g/L 5 g/L 25 g/L sodium dodecylsulfate* sodium saccharin* ascorbic acid* 1 A/dm <sup>2</sup> 30 – 40 °C 2.5 – 3.0 0.2 μm Nickel pellet、Iron foil
Ni-Co bath <sup>(137)</sup>	胺基磺酸鎳 胺基磺酸鈷 硼酸 溼潤劑 應力降低劑 電流密度 溫度 pH 過濾 雙陽極	70 g/L 6 wt% 30 – 40 g/L dipentyl ester of sodium sulfosuccinic acid* sodium sulfosuccinic acid*、benzene-m-disulfonate* 1 – 5 A/dm <sup>2</sup> 55 °C 4.0 0.2 μm Nickel pellet、Cobalt foil

\*：一般的用藥選擇。

固體顆粒，它們通常均勻鑲嵌於基材金屬中，組成一個不連續相。如果不經過特殊的加工處理，基質金屬和固體顆粒之間是呈物理性的混雜，相互間幾乎不發生化學反應及擴散現象，所以鑄層可同時獲得基質金屬與固體顆粒的綜合性能。

一般而言，此種複合鑄層的應用主要在於提升耐蝕性、耐磨耗性、耐氧化性或增加潤滑性等機能，因此常用之固體粉末包括有碳化矽 (SiC)、三氧化二鋁 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、鑽石、碳化鎢 (WC)、二硫化鉬 (MoS<sub>2</sub>)、鐵氟龍 (PTFE) 與氟化石墨等。目前各種不同之複合鑄層已為世界各國廣泛應用，如以鎳-碳化矽 (Ni-SiC) 複合電鑄進行汽機車汽缸與工具機軸之表面處

理。鎳－鑽石粉末 (Ni-diamond) 複合鑄層則可用於切割寶石、齒科醫療等方面之刀刃上，其性能皆比純金屬優越甚多。然而，在微機電元件的應用開發方面，製作次微米級複合電鑄微結構最大的困難點，在於若鑄液中添加之微粒太小，則其相互間之吸引力極大，十分容易聚集在一起形成團狀物，使鑄層中之微粒分布不均勻，影響鑄層性質甚巨。因此必須藉助界面活性劑之添加，使微粒表面產生靜電排斥力或立體效應，達到充分分散之效果，以獲得均勻之複合鑄層，提升複合電鑄微結構之應用性能。

#### 4.4.4 影響電鑄品質參數<sup>(121)</sup>

影響微結構電鑄品質的因素整理如圖 4.122 所示，包括微結構圖案設計與製作、鑄件前處理程序、電鑄槽設計、電鑄參數控制等，參數眾多且控制不易，故目前為止電鑄仍是一種藝術。LIGA 微結構電鑄技術之操作準則如下：

1. 考量光阻相容性，鍍液 pH 值須小於 7 (一般光阻抗酸不耐鹼)。
2. 電鍍液的成分儘可能單純化。
3. 鍍液成分必須可分析控制 (特別是溼潤劑)。
4. 僅使用高純度化學藥劑 (試藥級)。
5. 低微粒含量，在無塵室環境操作或連續循環過濾 (< 0.2 μm)



圖 4.122 影響電鑄品質的參數與條件。

6. 特別注意鍍液品質，不可產生有機污染物。
7. 100% 的電流效率 (但有易生成氣體造成針孔的危險)。
8. 優良的微電著性 (throwing power)。
9. 輔助陰、陽極的應用，增加鍍層厚度的平坦性。
10. 適當的流場設計，使鍍液攪拌均勻，深孔內易質流傳輸。
11. 利用遮蔽 (shield) 板使鍍槽中電流分布均勻，減少鍍層厚度的差異。

LIGA 微結構電鑄裝置之設計要求為：(1) 提供適合的電流密度分布。(2) 提供均勻的鍍液攪拌。(3) 防護微粒與化學污染。(4) 具備過濾、溫度及 pH 值控制。(5) 鑄液成分分析控制與自動添加。而對電鑄溶液之要求為如下：

1. 純淨度高、沉積速率快、鑄層內應力低。
2. 能夠產生高品質的金屬 (符合電、磁、機械等特性)。
3. 不會侵蝕光阻、基材及電鑄起始層。
4. 容易進入光阻結構之深窄孔道，並排除陷入孔道內的氣泡。
5. 電鑄時不會產生過量的氫氣。
6. 具良好的電著性。
7. 在適當的電鑄裝置下，產生厚度與成分均勻的鍍層。
8. 不會對局部電流密度的變化敏感。
9. 經歷長時間電鑄，可容易控制與重新補充。

表 4.23 所列為 LIGA 製程中電鑄起始層與光阻層之品質需求<sup>(128)</sup>。事實上微結構電鑄受局部電流密度的影響很大，製程條件不可一體適用所有的鑄槽設計，必須尋求符合個人需求的參數設定。除了上述各節對電鑄技術與品質影響因素的說明外，其他值得注意的事項與操作條件分述如下。

1. 適當設計且可靠之電鑄槽是影響微結構電鑄品質的關鍵。圖 4.123 是 IMT/FZK 為 LIGA 製程所開發之電鑄設備功能示意圖<sup>(125)</sup>，此裝置採電鑄槽與輔助槽雙槽式設計，鍍液的成分與濃度可自動監測與添加。目前如圖 4.124 所示符合工業應用之 LIGA 微結構電鑄設備，已由德國 Institute of Microtechnology Mainz (IMM) 單位研發上市<sup>(138)</sup>。為因應電鑄參數的探討，圖 4.125 則為精密儀器發展中心所開發之鍍電鑄實驗槽。
2. 均勻電著性與鍍液種類及組成、操作條件、陰陽極幾何形狀及相對位置、電流密度等相關連，使得厚度均勻的鑄層不易獲得。改善的原則是促使電流密度分布均勻，其方法有加大陰陽極間的距離、調整鍍液成分與操作條件、結構設計避免尺寸與分布差異過大、使用絕緣遮蔽或增加虛擬電鑄面積等。
3. 鑄液雜質的存在會使得鑄件產生缺陷，故必須以連續過濾及週期性淨化的方式加以濾除。雜質可分為微粒子污染、金屬污染、有機物污染，處理方式是以濾孔小於次微米的濾材過濾微粒子，以弱電解的方式去除不必要的金屬離子，並以電鍍級的粉未活性炭去除有機物質。

表 4.23 LIGA 製程中電鑄起始層與光阻層之品質需求。

電鑄起始層之品質需求
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 對基材的黏著性佳。</li> <li>2. 高導電性。</li> <li>3. 不容易氧化或受污染。</li> <li>4. 有能力在顯影液與鍍液的浸泡中，抵抗過度的蝕刻或氧化。</li> <li>5. 電鑄完成後容易選擇性去除。</li> <li>6. 不會產生對鍍液有害的離子。</li> <li>7. 不會與光阻反應，但必須與光阻黏著性佳。</li> </ol> <p>電鑄起始層的去除過程必須：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 具選擇性，不會侵蝕已電鑄的圖案。</li> <li>2. 導電層與黏著層一起去除。</li> <li>3. 不會有殘留物或表面污染。</li> </ol>
光阻層之品質需求
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 塗佈時無細孔產生。</li> <li>2. 容易被 UV 光、電子束、X 光等選擇性曝光。</li> <li>3. 容易被光刻源所穿透。</li> <li>4. 曝光與未曝光區間對顯影液展現高溶解率。</li> <li>5. 顯影後微結構產生幾乎垂直的側壁。</li> <li>6. 在顯影區域不會在電鑄起始層表面形成殘留物。</li> <li>7. 不會與電鍍液反應。</li> <li>8. 不會釋放污染鍍液物質。</li> <li>9. 對電鑄起始層有優異的黏著性。</li> <li>10. 不會產生過度的應力(不可產生破裂、剝落等)。</li> <li>11. 電鑄完成後容易去除。</li> </ol> <p>圖案定義必須：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 間距具一致性。</li> <li>2. 尺寸及形狀不可差異過大。</li> </ol> <p>光阻層去除過程必須：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 不會導致侵蝕已電鑄圖案或電鑄起始層。</li> <li>2. 容易去除乾淨，不會產生殘留物。</li> </ol>

4. 為使深窄的孔道底部獲得完美的電鑄，並避免包覆孔洞的現象，必須給予鍍液適當的攪拌。攪拌的方式有流體循環攪拌、氣體攪拌、機械式螺槳攪拌及陰極擺動等方式。一般而言，以流體循環攪拌配合陰極擺動的方式最適用 LIGA 結構的電鑄，如此可避免微小氣泡所形成的缺陷。
5. pH 與溫度變化會影響電鑄品質，必須力求準確控制。由於胺基磺酸易於高溫分解成硫酸根與胺根，故應避免加熱器 (heater) 與鑄液直接接觸，最好是以隔水加熱或熱交換方式達到控制溫度目的。若必須將加熱器直接置於槽內，則應置於溢位槽或輔助槽中，並輔以高速鑄液流動，縮短鑄液與加熱器表面的接觸時間。

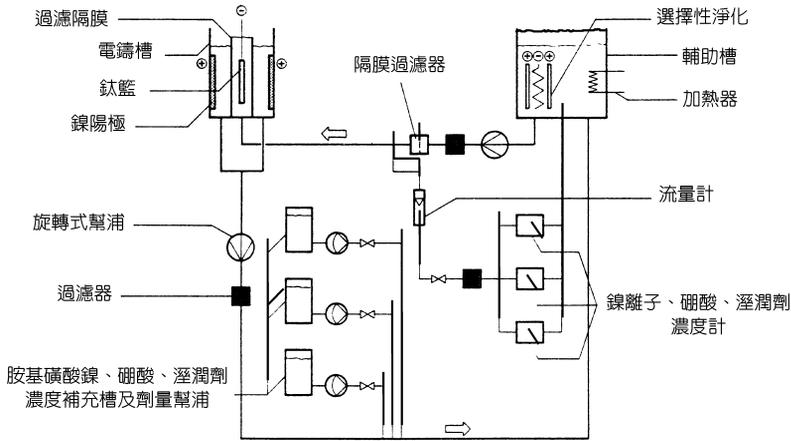


圖 4.123 FZK/IMT 自動化電鑄設備的功能示意圖<sup>(125)</sup>。

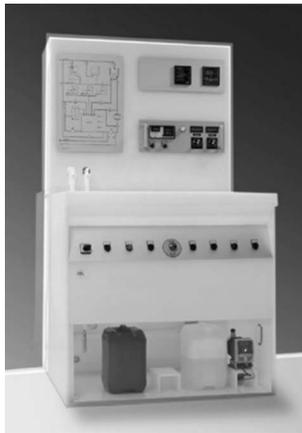


圖 4.124 德國 IMM 單位研發上市之電鑄裝置 (GALV 750<sup>(138)</sup>)。

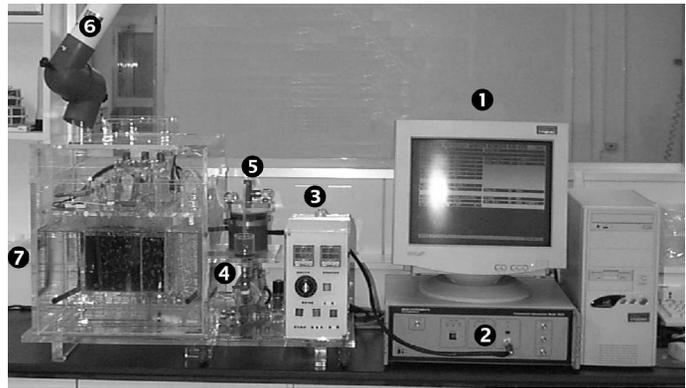


圖 4.125 精密儀器發展中心之鎳電鑄實驗槽。① PC 介面控制，② 恆電位儀，③ 控制器，④ 循環幫浦，⑤ 0.1 μm 濾心，⑥ 抽氣管路，⑦ 電鑄槽體：陰極擺動、液位控制、浴溫控制、流場控制、隔水加熱、雙陽極設計。

- 6. 一般的電鑄是使用直流電，但脈衝電流對鑄層的硬度、針孔度、接觸電阻等特性有顯著的改善，故其應用日益受到重視。尤其是逆電流法 (PR 法)，可藉由促進凸部的電解研磨與凹部的電鑄沉積，達到深窄孔道的均勻電鑄。
- 7. 必須適時的分析與補充，以維持電鑄液穩定，儘量使用高純度化學藥劑，並精準控制鑄液組成比例。電鑄時一般常用的分析與檢測方法如表 4.24 所示。事實上 LIGA 製程微結構電鑄所需的化學耗用量少，長期使用的鑄液可能產生劣化，而巨觀結構電鑄時則著重鑄液成分的補充。

表 4.24 電鑄時一般常用的分析與檢測方法。

分析檢測項目	分析儀器或檢測方法
鑄液離子濃度	化學滴定分析 極譜分析 (polarographic analysis) 色層分析 (chromatographic analysis) 光譜光度分析 (spectrophotometry)
界面活性劑 (添加劑) 濃度	哈耳氏槽 (定性分析) 高效率液相層析術 (HPLC) (定量分析)
鑄液表面張力檢測	液體表面張力儀 (surface tensiometer) 接觸角計 (contact angle meter)
鍍層內應力量測	內應力儀 (spiral contract-meter)
鍍層硬度量測	微硬度計 (micro Vickers hardness tester)
鍍層顯微組織觀察	SEM
鍍層成分分析	SEM/EDX (energy dispersive X-ray spectrometry) 感應耦合電漿光譜儀 (ICP-OES)

#### 4.4.5 結語與展望

LIGA 製程已廣泛應用於微系統元件的製作，並成功的商業化，而電鑄技術是唯一可在 LIGA 製程中生產金屬結構的製程，其模仁製作的良窳則為後續模造批量生產成敗的關鍵，故必須加以重視。但影響微結構電鑄品質的因素眾多且控制不易，故目前為止微結構電鑄仍是一種藝術。藉由新材料與新設計概念的引進，LIGA 製程將增加其應用潛力，特別是未來整合 LIGA 製程與矽微加工的優點，更可促進微系統技術的成熟與應用。因此如何開發滿足 LIGA 產品機械與物理特性的電鑄配方，並提供穩定的製程品質，仍然充滿挑戰，相信藉由研發人員的努力與技術交流，定可提高微結構電鑄技術的成熟度。

#### 4.5 微成形技術

微成形 (micro molding) 是泛指利用模具 (mold, die) 來進行微結構的創形或複製。實際上，必須依據成形對象的材料種類、尺寸與形狀上的特徵，採用適當的成形方法，才能以最經濟的成本獲得品質符合要求的微成形品。目前在塑膠微結構的成形方面，主要的方法有熱壓法 (hot embossing)<sup>(139)</sup> 和射出成形 (injection molding)<sup>(140)</sup>，其他如輥壓 (rolling)<sup>(141)</sup> 以及光聚合法 (photopolymerization) 亦有工業上的應用實例。而陶瓷微結構的製作<sup>(142)</sup>，則以粉末射出成形 (powder injection molding)、帶板鑄造 (slip casting) 結合壓印 (stamping) 或衝孔 (punching) 的製程較普遍，其他尚有利用陶瓷前驅物 (preceramic polymer) 成形<sup>(143)</sup> 或溶膠－凝膠 (sol-gel) 變化的方法，但此兩法在製程與應用上都有很大的限制。

### 4.5.1 塑膠微結構熱壓成形

熱壓法是在熱壓機的上下兩壓板間置入微結構模仁與塑膠板材或覆膜，並在該塑膠材料的玻璃轉換溫度 (glass transition temperature) 以上的高溫下，由上下壓板對塑膠材料施予壓力，而使模仁上的微結構得以賦形在塑膠板 (或覆膜) 上的一種成形方法，基本上可以分成封閉模方式與開放模方式兩種。所謂封閉模方式的熱壓，就是熱壓過程中除了上下壓板以外，在塑膠材料的側向周圍亦設置有模板來限制材料在側向上的流動 (如圖 4.126)，因此整個材料是在一個封閉的狀態下受到壓縮。相對的，開放模方式的熱壓則除了上下壓板之外，並未設置額外的模板來限制塑膠材料朝側向的運動 (如圖 4.127)，因此熱壓過程中在上、下壓板間的塑膠材料的厚度會變薄。

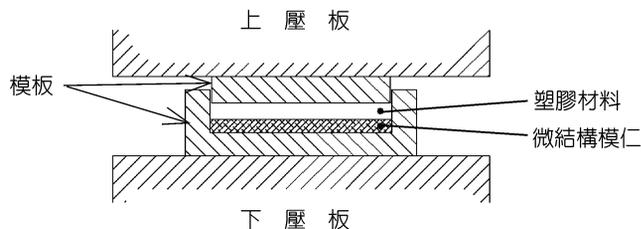


圖 4.126  
封閉模方式熱壓。

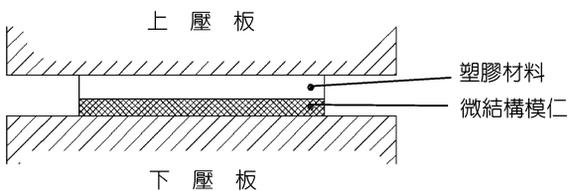


圖 4.127  
開放模方式熱壓。

由於封閉模方式的熱壓會使加工過程中的材料少有流動的發生。各部分的材料皆受到相同的壓應力，因此冷卻脫模後的微成形品能獲得均勻分布的收縮率和良好的品質。而開放模方式的熱壓，則由於材料在加工過程中會有側向的流動，容易形成中央部分高而邊緣附近低的壓力分布，致使脫模取出後的成形品可能會有微結構賦形性與收縮不均勻的情況發生，亦即尺寸精度的控制較困難。

無論是哪一種方式的熱壓，都必須維持工作區在真空中來進行熱壓步驟，以避免空氣殘留在微結構模穴中無法排出而造成成形缺陷。圖 4.128 是典型熱壓過程中的壓縮應力—時間以及溫度—時間關係。圖中所示接觸壓的目的是要保持在初始升溫過程中塑膠材料的平整性，以及使材料能自上下兩方同時受到加熱，以縮短耗時並有助於材料溫度的均勻性。而當量測點的材料溫度達到設定值後，必須等待一小段的時間後才升高壓縮力而真正開始熱壓。此一措施是為了確保全體塑膠材料的溫度均達設定值的均溫狀況以進行微成形。至於

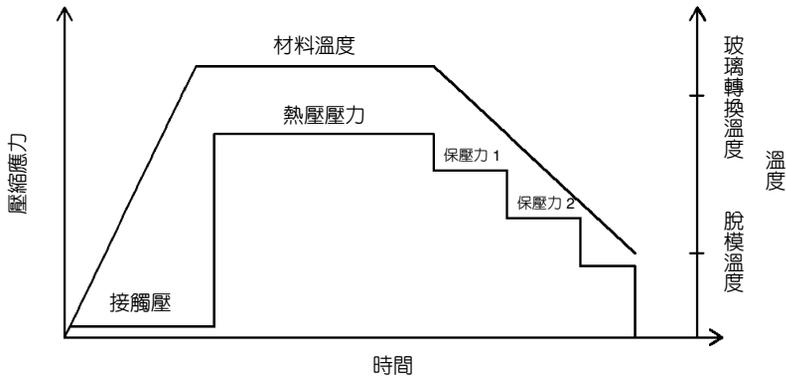


圖 4.128  
熱壓過程中的壓縮力與溫度的變化。

熱壓壓力的大小以及熱壓時間的長短則需視微結構的尺度大小和深寬比以及塑膠材料的種類而定。一般而言，微結構越細或越薄所需的壓力越大，且深寬比越大則需要的熱壓時間就越長。在冷卻過程中，保壓力量的大小和變化狀況會影響塑膠材料的收縮 (shrinkage) 特性，對於微結構成形品是否會產生缺陷以及尺寸精度的控制至為重要。

如果微結構本身無傾斜角或無脫模角之設計，則由於塑膠微結構成形品與微結構模仁間的冷卻收縮差異所產生的夾持應力，使得脫模時必須借助脫模板或真空吸盤來使微結構成形品與模仁分離。此時必須注意前述夾持應力對於成形微結構或模仁所可能造成的損害。在微成形用的模仁表面通常不允許使用脫模劑。

#### 4.5.2 塑膠微結構射出成形

射出成形是利用巨大的壓力將熔融的塑膠材料高速射入模具的模穴內，並俟其冷卻固化以獲得製品的一種成形方法。用來製作微結構的射出成形機基本上必須能非常準確地控制每次的射膠量，其他在機器的結構上與傳統塑膠射出成形所用者並無太大的差異。

模具設計是微射出成形與傳統射出成形差異較大之處。為了使模仁的微結構模穴內的空氣能確實被排出，以避免發生微結構模穴充填不良等現象，模具內必須有真空排氣的設計。此外，為因應製程中所需的模溫高低之變化，良好的溫度調節設計對於模具亦非常重要。

由於微結構模穴的尺寸很小，充填過程中熔膠材料表面的溫度梯度所造成的表面材料黏度增加甚或固化層的成長將會降低材料對微模穴的充填能力，因此有必要適當的提高充填過程中的模具溫度，通常此溫度至少需設定在材料的玻璃轉換溫度以上為宜。此種充填時的高模溫設定使得充填完畢後進行冷卻時的保壓措施益形重要，以補充因巨大的冷卻收縮所造成的模穴內材料量之不足。然而，若無良好的保壓策略並配合適當的澆口設計，容易造成整體模穴內的壓力分布不均，因而導致微成形品各部分的收縮率不一致，降低了微成形的精度。要解決這種問題，射出壓縮成形 (injection-compression molding) 具有很大的優

勢。

冷卻過程中微結構模仁與模穴內塑膠材料之間收縮率的差異，會使模仁與成形品雙方的微結構在相對接觸的側邊產生接觸壓力，同時兩方微結構的基部亦會產生相對的剪應力場。前者使脫模時產生脫模抵抗，並因而是造成微結構模仁破損的主要原因。後者則容易使成形品的微結構歪曲倒塌，甚至於折斷。要減低模仁與成形材料間的收縮差異所衍生的問題，就必須在冷卻過程中施以恰當的保壓力。

### 4.5.3 塑膠微結構輥壓成形

輥壓成形的概略如圖 4.129 所示。塑膠薄片在穿過相對旋轉的一對平行輥子之間間隙時，受到高溫輥子的瞬間加熱而使表面軟化，值此同時藉由輥子所施加的壓力而使附於高溫輥子表面的微結構轉印賦形於塑膠薄板上。而由於甫通過輥子間隙的塑膠薄板的表面仍具有較高的溫度，為避免其上新形成的微結構受到表面張力的影響而破壞，通常會以低溫的空氣流來對輥子間隙出口附近的塑膠薄板施予冷卻。

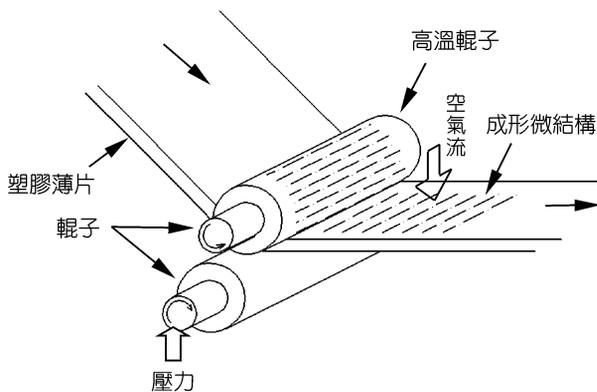


圖 4.129

微結構輥壓成形的概要。

輥子是輥壓製程設備的關鍵，除了必須具備足夠的剛性以抑制由輥壓負荷所可能造成的撓曲變形外，表面設有微結構的輥子其軸向溫度分布均勻性的控制亦非常重要。輥子表面設置微結構以成為微結構模具的方法有二。其一是先製作出一厚度均勻而薄（數百  $\mu\text{m}$ ）的微結構模板，再將該模板環繞並固定至輥子上以完成輥子模具之製作。此時必須注意該薄模板在輥子上的固定方法，以維護輥子模具的直徑均一性以及周面形狀之平滑性。另外一種製作輥子微結構模具的方法則是直接在輥子表面以切削、蝕刻或能量束等各種加工手段製作出微結構。

塑膠微結構輥壓成型的主要操作條件為輥子溫度、輥子轉速以及輥壓壓力。在沒有使用其他輔助加熱設備以軟化即將進入輥子間隙的塑膠薄板的情況下，高溫輥子所傳遞出來

的熱是使塑膠材料表面層軟化的主要憑藉，因此輥子必須具備足夠高的溫度及熱容量，以便在極短的時間內使連續進入輥子間隙入口的塑膠薄板表面軟化。輥子溫度的適當設定值與所欲加工的塑膠材料之種類有關，並必須參考輥子的轉速 (圓週速度) 範圍。輥子的轉速控制了材料通過輥壓區的時間長短，在一定的輥子溫度設定值下，轉速因此決定了由輥子傳遞到每單位體積的塑膠材料的熱量，進而影響到塑膠薄板表面的軟化程度 (黏度)。而材料通過輥壓區的時間越長，其輥壓變形速度相對就越慢，承受壓力作用的時間亦越長。因此較慢的輥子轉速有助於將微結構良好地賦形於塑膠薄板上，並可使用較低的輥壓壓力。惟輥子轉速亦直接影響到該製程的生產速度，因此亦不宜過低。在能確保良好輥壓成形微結構的品質之前提下，目前的工業技術已可做到輥子圓週速度 1 m/s 以上。

由於塑膠材料自身的熱傳導性通常不佳，利用高溫輥子來軟化塑膠薄板表面層的輥壓製程通常僅適用於高度 (或深度) 小於  $1\ \mu\text{m}$  的微結構之成形，例如全像 (hologram) 圖案或短波長光柵元件等。另一方面，成形微結構與其所接觸之輥子的微細凹凸表面在隨著製程的行進而分離時可能產生的相互干涉所造成的問題，亦是限制此製程之適用微結構高度的重要原因。此限制因子可於設計時利用加大輥子直徑來獲得某種程度的緩和。

#### 4.5.4 以光聚合法製作塑膠微結構

光聚合法是一種賦形性極佳的成形方法，非常適合於塑膠微結構之製作，其製程的概略如圖 4.130 所示。將預先製妥的微結構模板置入模座，其上並罩以透明的玻璃板。在抽離空氣的同時即可將紫外光硬化型樹脂導入微結構模板與玻璃板之間的模穴內，一旦整個模穴填滿樹脂後立即開始進行紫外光照射。樹脂經紫外光照射一段時間而硬化後，即可將其與模板剝離而得到微結構製品。

此製程的裝置簡單，每次複製時間約僅一分鐘，因此量產性極佳。此外又因具有非常良好的轉印賦形性，可輕易複製次微米光柵結構<sup>(144)</sup>，對於繞射光柵元件的普及化有很大的幫助。

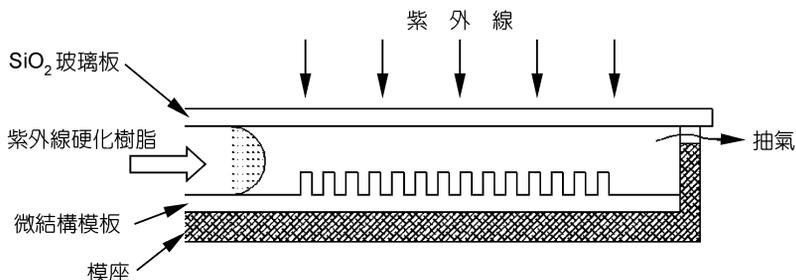


圖 4.130

利用光聚合法製作微結構。

### 4.5.5 陶瓷微結構射出成形

利用粉末射出成形法以製作陶瓷微結構時，首先必須考慮如何脫模的問題。由於陶瓷生胚的強度低，若使用一般的金屬模具和模仁，則脫模時的脫模力很容易使微結構生胚產生破壞。此種情況的發生，尤其以具有複雜形狀或垂直縱深的微結構者為甚。為了避免此種缺憾，可以採用撓性模仁或運用消失模 (lost-mold) 技術於成形製程中<sup>(145,146)</sup>。

所謂撓性模仁是指該模仁是用撓性材料所製作，且其剛性遠較陶瓷生胚為低，在脫模過程中其能順應力量之作用產生適當的變形或壓縮，以減輕陶瓷生胚所受的應力。矽膠是撓性模仁最常用的材料之一。在使用這類撓性模仁以進行陶瓷微結構的射出成形時，必須充分注意充填與保壓過程中成形材料的流動與壓力對於模仁所造成的變形影響，以免脫模後的成品在尺寸精度或形狀上造成誤差。

撓性模仁通常可以重複使用，其壽命與使用過程所受的應力大小、狀態以及本身材料的劣化特性有關。太高的模溫或成形材料溫度會使矽膠快速劣化，進而降低矽膠微結構模仁的使用壽命。

除了利用撓性模仁以外，採用消失模製程亦是製作陶瓷微結構的有效方法。消失模技術的種類很多，依據其除去模仁的手段可大致分成：(1) 加熱熔化或汽化，(2) 化學蝕刻及(3) 溶劑溶解等三大類。對於陶瓷微結構的射出成形而言，確保微結構生胚不受損害是其與任何一種消失模技術結合的基本要件。前述第(1)類的加熱消失模技術即因加熱過程中容易造成陶瓷微結構生胚的變形或坍塌而不易適用。第(2)類的消失模技術則是無論使用乾式或濕式蝕刻，一方面在除去模仁的過程中對於陶瓷微結構生胚的保護較為困難，另一方面則因為目前適合利用蝕刻方法來去除的模仁材料種類較少，亦較難做複雜形狀的加工(例如矽)，因此適用性也很小。至於第(3)類利用溶劑溶解的消失模法，則因為下列因素而最容易與陶瓷微結構的射出成形配合使用<sup>(146)</sup>：第一，塑膠模仁材料與有機溶劑的組合種類較多，易於找到對陶瓷微結構生胚的傷害性很低者。第二，塑膠材料的微結構模仁可以利用成型的方法大量生產以降低模仁成本，且可製做出複雜或三維的形狀。第三，此法不需加熱。針對第一點，以使用石蠟 (paraffin wax)、硬脂酸 (stearic acid) 和聚乙烯 (polyethylene) 作為結合劑的陶瓷生胚為例，可選用聚丙烯 (polypropylene) 為模仁材料，並以丙酮 (acetone) 做為除去模仁的溶劑。

圖 4.131 所示是結合了溶劑溶解消失模技術的陶瓷微結構射出成形製程。與傳統的陶瓷射出成形相較，此製程的射出充填階段宜設定較高的模具溫度與較低的射出壓力。選擇較高的模具溫度其目的是要避免充填中成形材料的黏度增加太多或固化而降低微結構的賦形性，惟必須注意塑膠模仁可承受的溫度。使用較低的射出壓力則是一方面要減少成形材料中結合劑的滲出，另一方面要避免模仁產生不必要的變形與破壞，當然其前提是該壓力值必須確保微結構模穴可被材料完全充填。圖 4.132 所示是運用圖 4.131 的製程所得到的陶瓷微結構之例。

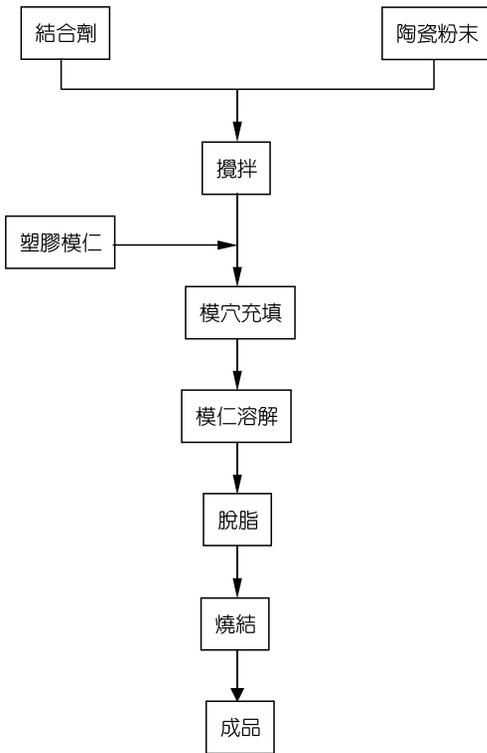


圖 4.131 利用溶消失模技術的陶瓷射出成形的流程。

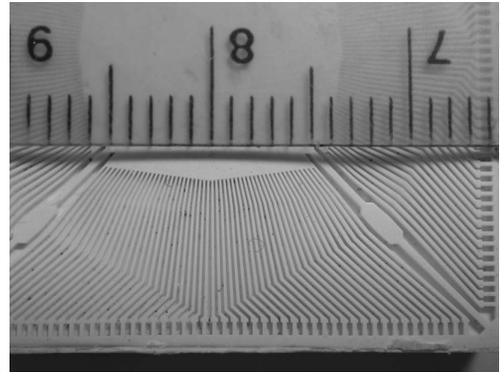


圖 4.132 陶瓷微結構射出成形品實例 (微結構高度  $500\ \mu\text{m}$ ，最薄處約  $90\ \mu\text{m}$ )。

#### 4.5.6 陶瓷微結構壓印與衝孔加工

燒結後的陶瓷非常硬且脆，我們很難對其進行塑性加工，然而如果是在燒結前所謂生胚的狀態，則因其具有數個百分比的延性而可施予適當的變形處理。因此為了能以塑性加工的方法來製作陶瓷微結構，首先就必須製作適當的陶瓷生胚材料，通常是利用帶板鑄造法 (如圖 4.133) 將陶瓷生胚做成厚度均勻的平板材料。這種陶瓷生胚板材與金屬板材同樣具有相當大的撓性，而其抗張強度、剪切破壞強度等力學性質則與生胚中所含的結合劑種類以及體積百分比有關。

利用壓印或衝孔加工製作陶瓷微結構與傳統的金屬壓印或金屬板材衝孔在工程上極為相似。圖 4.134 所示為用於陶瓷生胚薄板的微細衝孔所用的模具剖面圖。如果模具內等間隔排列設置多數的衝頭，則可進行連續的衝孔加工以獲得具有微孔陣列的陶瓷薄板，因而此法非常適合於製作具有各種截面形狀和微細孔徑的陶瓷濾膜和紡口等。惟陶瓷生胚薄板的高密度微細衝孔加工必須注意避免衝頭折損，以及抑制薄板的變形。前者可以從模具的結構設計上著手，後者則必須提高衝頭刀刃的耐磨耗性，並改良陶瓷生胚薄板的力學特性來予以解決。

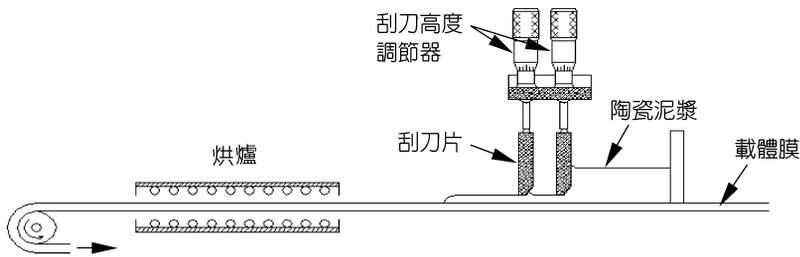


圖 4.133  
陶瓷生胚之帶板鑄造。

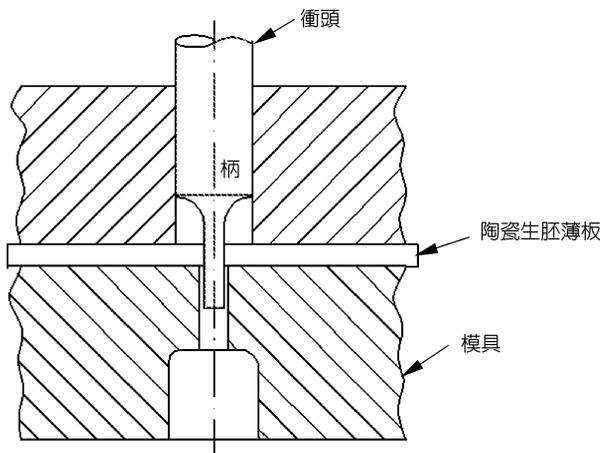


圖 4.134  
陶瓷生胚微細衝孔示意圖。

#### 4.5.7 其他製作陶瓷微結構的方法

傳統上陶瓷元件的製作皆是以目的製品的原料粉末出發，經歷成形和燒結等步驟而獲得最終製品。然而當所欲製作的是具有微米或微米以下等級的形狀特徵，亦即微結構的陶瓷元件時，傳統製程會在模仁強度、成形材料流動性以及最終製品的表面粗度上遭遇到很大的挑戰。針對這些問題，國外開發了利用陶瓷前驅物（屬於聚合物）進行微成形，然後再施予裂解處理以獲得陶瓷微結構的製程<sup>(143)</sup>，其流程如圖 4.135 所示。此製程雖有：(a) 成形時材料流動性佳，(b) 較傳統製程易於製作更微細尺寸的微結構，(c) 最終製品的表面光滑等優點，但基本上亦有：(1) 能夠製得的陶瓷材料種類受制於是否有適當的前驅物可資利用以及裂解程序，(2) 裂解過程複雜且費時等缺點，因此尚未普及。

此外，亦有利用溶膠－凝膠變化以製作陶瓷微結構者。所謂溶膠凝膠製程，基本上是一種液相的化學反應，乃是利用適當的金屬烷基氧化物醇鹽 (alkoxide) 或有機鹽類 (organic salts)、無機鹽類 (inorganic salts)、金屬氧化物 (metal oxides) 等與各種溶劑配製成符合需求的溶液出發，經過水解 (hydrolysis) 與聚縮合 (condensation) 反應、凝膠化 (gelation)、時效 (aging)、乾燥、熱處理以獲得目的材料的方法。由於出發溶液在變成均勻的溶膠後而尚未轉變為凝膠之前皆具有極好的流動性，因此若在此階段將此溶膠充填入微結構模穴內，俟

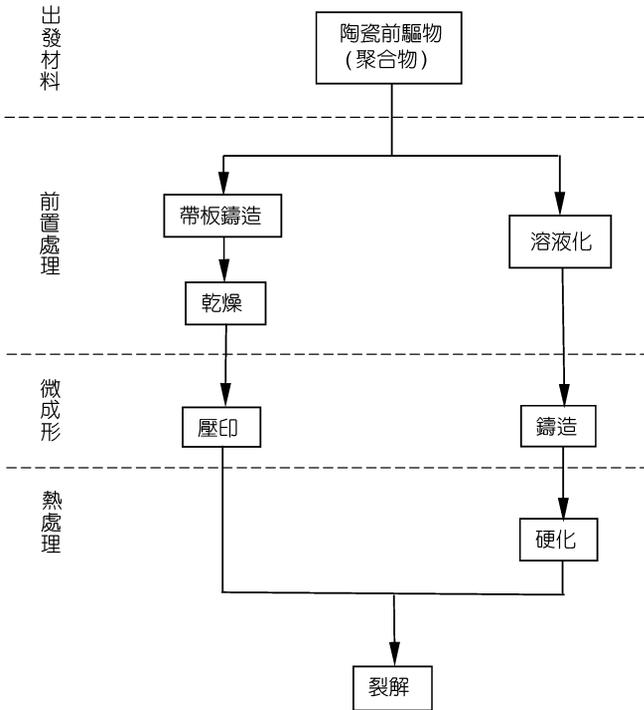


圖 4.135

利用陶瓷前驅物製作陶瓷微結構的流程。

溶膠轉化成凝膠，再經乾燥、熱處理即可得到所要的陶瓷微結構。經由此方法製得的陶瓷微結構具有高的材質均勻性與化學純度，惟從最初充滿模穴的溶膠到變成最後的緻密陶瓷微結構，其間會產生很大 (數十 %) 的收縮，亦容易產生裂痕，而且非常耗時，因此此製程在微結構製作上的應用尚未普遍。

## 4.6 微放電加工技術

數十微米至數毫米尺寸等級之微小元件，已被廣泛的使用於汽車、航空、精密量測、光學、醫療、生化及光電等相關產業，例如：引擎噴嘴、非球面鏡片、光纖接頭、紡織紡口 (spinneret)、噴墨印表機噴嘴、IC 封裝導線架 (leadframe)、CPU 散熱微鱗片、IC/晶圓測試微探針、球狀微細探針等，以及未來發展微機械所需的各種微型元件。由於這些微型元件其加工精度被要求在微米尺寸，表面粗度則需在次微米尺寸 ( $\text{sub-}\mu\text{m}$ ) 以下的鏡面，形狀有 2D 及 3D 的結構，所以加工及製造非常困難。半導體光刻微影 (lithography) 和 LIGA 技術雖然可以加工二次元 (或 2.5 次元) 及部分三次元微型元件，但前者的材料以矽為主，後者的材料以電鍍為主，雖然兩者的技術都滿足上述的要求，但仍受限於加工材料、加工尺寸、加工形狀、設備及維護費高等缺點。而微放電綜合加工技術及相關之微精密加工技術則比較不受上述的條件影響，為發展 MEMS 不可或缺的一環。

本節主要是以微放電加工技術為基礎，並結合微磁氣研磨拋光、電解研磨、微研削、微銑削、機械式鬆／緊配，以及雷射微熔接組裝等複合製造技術，以解說各種微小元件的加工及組裝技術。

本文中所闡述之微放電綜合加工法中，只簡單說明了其中一部分的技術，其他的製程如電鑄、微電解拋光、微衝壓、超音波微組裝等內容可參考文獻 185，在此省略說明。

### 4.6.1 發展背景

數十微米至數毫米尺寸等級、加工精度為數微米以下，以及表面粗度為微米以下的鏡面之 2D 及 3D 微細形狀的創成加工技術，大致可分為三大類：除去加工、附加加工及塑性加工。

#### (1) 除去加工

此加工方式加工後，工件體積減少。屬於此項的加工法有：微放電加工<sup>(147)</sup>、電解加工、切削加工<sup>(148)</sup>、研磨加工、電子束加工、離子束加工<sup>(149)</sup>、化學蝕刻<sup>(150,151)</sup> 及微生物利用<sup>(152)</sup> 等。

#### (2) 附加加工

此加工方式加工後，工件體積增加。屬於此項的加工法有：電鍍 (electroplating)<sup>(153)</sup> 與快速成型法 (rapid prototyping)<sup>(154)</sup>。

#### (3) 塑性加工

此加工方式加工後，工件體積不變。屬於此項的加工法有：塑性加工<sup>(155)</sup> 與光刻法 (光、電子線等反應加工)<sup>(156,157)</sup>。

根據日本精密工學會誌在 1995 年 12 月所發表的資料，將構成微機械元件的加工分為釐米系統 (數毫米以上)、次釐米系統 (數毫米至數十微米)、次微米系統 (數十微米至微米以下) 三大類<sup>(158,159)</sup>。其中傳統中小型的泛用加工技術屬於釐米系統，半導體 IC 製程及 LIGA 技術屬於次微米系統，微放電綜合加工及微精密機械加工技術則屬於中間領域的次釐米系統。以下將針對加工形狀、材料及設備費用等三方面，說明半導體 IC 製程、LIGA 製程及微放電綜合加工技術三者的差異之處。

#### (1) 加工形狀

半導體製程及 LIGA 技術可以利用多次微影、蝕刻 (etching) 及犧牲層 (sacrificial layer) 技術，加工製造 2D 及 3D 微小元件，但是加工深度或者是 3D 加工複雜度都有限制。微放

電加工製程可以結合電解、電鍍、研削、銑削、衝壓、擠壓、超音波振動及雷射微熔接等複合加工法 (總稱為微放電綜合加工技術)，完成各種微小元件的加工、成形及組裝。到目前為止的研究報告有：微細電極 (最小直徑  $2.5 \mu\text{m}$ ，材料為鎢)<sup>(160)</sup>、超微細電極 (最小直徑  $1 \mu\text{m}$  以下，材料為鎢或銀)<sup>(161)</sup>、微小孔 (最小直徑  $1 \mu\text{m}$ ，材料為不鏽鋼)<sup>(162,163)</sup>、微細溝槽 (最小槽寬  $5 \mu\text{m}$ ，材料為不鏽鋼)<sup>(164,165)</sup>、微小銑刀 (最小直徑  $50 \mu\text{m}$ ，材料為碳化鎢)<sup>(166)</sup>、微小鑽刀 (最小直徑  $50 \mu\text{m}$ ，材料為碳化鎢)<sup>(167)</sup>、微小衝孔 (最小直徑  $50 \mu\text{m}$ ，材料為不鏽鋼)<sup>(168)</sup>、微小管 (最小內徑  $2.5 \mu\text{m}$ ，內徑  $50 \mu\text{m}$ ，深寬比可達 50 以上，材料為鍍鎳)<sup>(169)</sup>、超音波微組裝<sup>(170)</sup>、微小齒輪 (模數  $0.05658 \text{ mm}$ 、齒數 12、外徑  $0.7922 \text{ mm}$ ，材料為不鏽鋼)<sup>(171,172)</sup>、微小導螺桿<sup>(173)</sup>、矽 (silicon) 與玻璃材料的放電電解加工<sup>(174)</sup>，以及雷射微熔接 (針一板 (pin-plate)，針直徑  $100 \mu\text{m}$ )<sup>(175)</sup> 等。以上已發表的研究中，有多項微小元件的加工形狀、深寬比及加工材料，是其他兩種光刻製程所不易或不可能達到的。

## (2) 加工材料

半導體 IC 製程受限於矽 (silicon) 基材等，LIGA 製程則受限於電鍍金屬、高分子等材料，而微放電綜合加工技術則比較不受材料的限制，全部的導電金屬都可以直接加工，如果配合射出成形、衝壓成形、擠壓成形及熱壓成形等，則非導體的高分子及陶瓷也可以加工成形。

## (3) 設備費用

半導體 IC 製程及 LIGA 製程都需要非常昂貴的設備及比較長時間的設備建立，而且無塵室及設備的維護費也很高，比較之下，微放電綜合加工技術的設備費及環境維護費相對較便宜。

綜合以上的分析，可以瞭解微放電綜合加工技術的特徵如下：

1. 加工成形材料範圍非常廣，超硬合金等全部導電金屬及矽、玻璃、陶瓷、高分子等非金屬材料都可以，其中 LIGA 雖然可以達到高深寬比的加工，但對於具有導角或錐角的形狀加工卻非常困難，而微放電綜合加工技術卻可以輕易的完成各種形狀之加工。
2. 不需要光罩及曝光設備，不同製程 (放電、電解、電鍍、研削、研磨、銑削、切削、衝壓、超音波組裝及雷射微熔接等) 都可以在同一台加工機上，以完成不同的加工步驟。不會因為有不同的製程，需要移動工件到不同機台，因而造成相對位置精度不良，或因此需要重新校正工件之水平、垂直度的問題。從工具 (微小電極、微小鑽刀及微小銑刀等) 的加工及披覆 TiC (加工及披覆可同時完成，不需要 PVD 或 CVD)，到使用微小刀具加工 2D 或 3D 微小元件，再利用超音波及雷射微熔接等微組裝方法，將各種微小元件全部組裝起來，完成高精度複雜的系統機構模組，而且全部製程可以達到完全自動化的程度。
3. 對於 LIGA、IC 製程及微放電綜合加工技術等三種方法而言，若產品規格都能達到需

求，則選擇後者的加工方法，不論是在製程設計規劃、加工時間及加工費用等方面，都有非常顯著的優勢。尤其是對於需要初步測試研究的先導性產品開發而言，更能提供迅速有效且具有經濟性的最大助益。

### 4.6.2 微放電綜合加工機

加工微小元件所需的加工機，其主要特徵有：行程小、精度高及空間小等特性。

1. 行程小：微小元件加工最大的特徵為尺寸小，因此加工機的行程不需要太大。
2. 精度高：行程小的加工機比較容易達到高精度的定位設計，此外由於加工機的各個機構組成元件也相對縮小，則因操作環境溫度的變化所造成機台的精度誤差也相對縮小。
3. 空間小：加工機整體所佔的空間很小，可作為桌上型 (desk-top) 系統的設計。此外，操作環境如溫度、濕度、防塵等的控制也相對比較容易及經濟。低噪音、操作環境的舒適性極佳及廢棄物極少等優點，可以吸引高科技人才投入，也符合 21 世紀綠色科技 (green technology) 的發展趨勢。

國立雲林科技大學機械系從 1994 年起透過國科會計畫的補助，先後完成 CNC 立式微小放電加工機及 CNC 臥式微小放電加工機各一台，其中臥式系統組合如圖 4.136 所示。電控部分包括各軸運動控制 (PC-base, rotary encoder 回饋，可接受 G code 指令，每軸最小解析度  $0.2 \mu\text{m}$ )、放電伺服迴路控制 (RC 迴路，可任意改變 R、C、V) 等。系統控制軟體用 Visual Basic 撰寫，使用 Windows 作業系統。圖 4.137 所示為加工時的主畫面，右下方的視窗為透過攝影系統所擷取到微小元件的實際加工畫面，藉此可以隨時監控微細加工的狀態。此外，電極和工件夾持的位置亦加裝了壓電驅動器，透過波形產生器及 PZT 放大器的作用，可以使兩者以一定的頻率高速振動，有助於加工屑之排除及機械式微組裝之應用。

圖 4.138 所示為日本 Panasonic 公司之超微細放電加工機，其中 WEDG (wire electro-discharge grinding) 機構為東京大學生產技術研究所增沢隆久教授的構想。X、Y、Z 三軸最

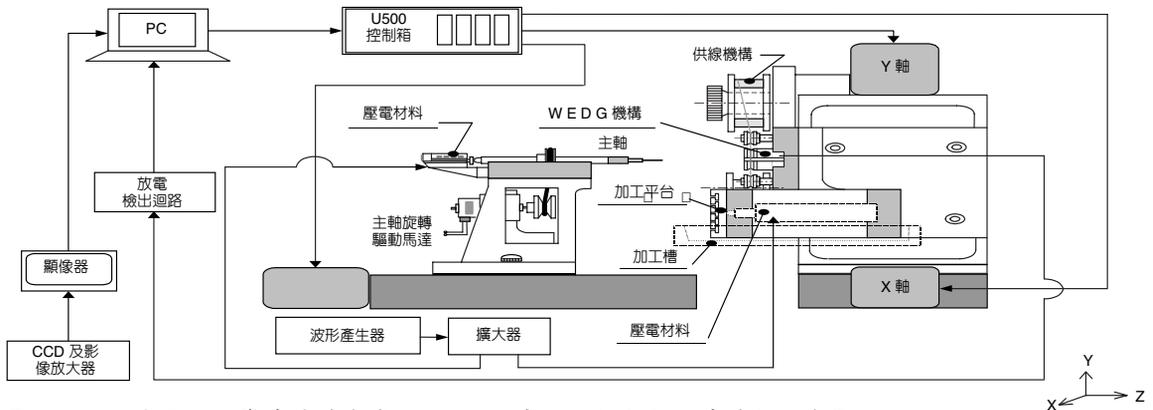


圖 4.136 雲林科技大學機械系完成的 CNC 臥式微小放電加工機系統組合圖。

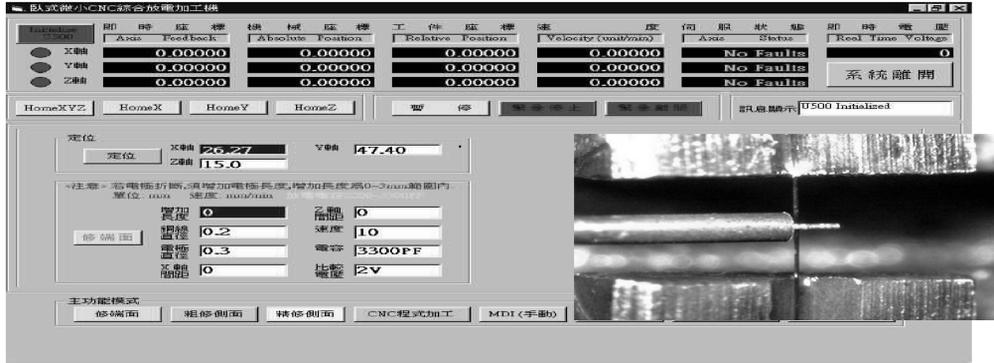


圖 4.137 操作系統的主畫面 (雲科大)。

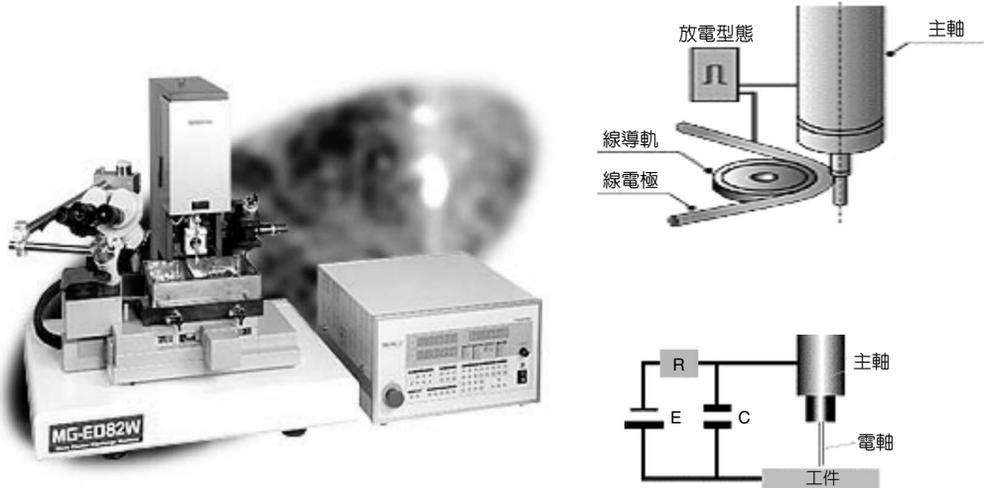
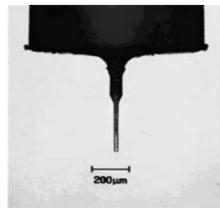


圖 4.138 日本 Panasonic 超微細放電加工機。



加工例

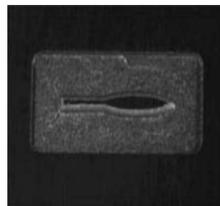


圖 4.139

日本三菱電機公司之創成放電加工機。

小設定單位為  $0.1 \mu\text{m}$ ，採 RC 放電迴路。而日本三菱電機公司之創成放電加工機 EDSCAN8E 如圖 4.139 所示，三軸最小移動單位為  $1 \mu\text{m}$ ，X、Y、Z 三軸移動量為  $300 \times 250 \times 250 \text{ mm}$ ，共有 TP、SC、SF、GM 四種微細放電迴路。系統具有創成放電專用 CAM 軟體及 WEDG 機構，工作物容許荷重可達  $550 \text{ kg}$ 。

圖 4.140 所示為日本 Micro Research 公司之  $\mu\text{-SPARK 2000}$  超微細放電加工機，X 軸與 Y 軸的最小移動單位為  $0.038 \mu\text{m}$ ，而 Z 軸為  $0.069 \mu\text{m}$ ，X、Y、Z 三軸移動量為  $205 \times 100 \times 90 \text{ mm}$ ，電極最小加工直徑  $15 \mu\text{m}$ ，未配備 WEDG，日幣約 1500 萬。



$\mu\text{-SPARK 2000}$  (超微細放電加工機)

圖 4.140

日本 Micro Research 公司之超微細放電加工機。

### 4.6.3 微細電極加工

利用上述自行開發完成的臥式微小綜合放電加工機，測試微細電極的放電加工，圖 4.141 所示為其加工流程與其加工結果的關係。以碳化鎢材料而言，直徑  $10 \mu\text{m}$  的電極長度可達  $1500 \mu\text{m}$ 、深寬比為 150。純鎢材料，直徑  $10 \mu\text{m}$  的電極長度只能達到  $300 \mu\text{m}$ 、深寬比為 30 的程度。其原因主要是碳化鎢為燒結而成，其材料內部之殘餘應力遠小於抽拉製成的純鎢所致。圖 4.142 及圖 4.143 為加工完成之實例。圖 4.144 為磁氣研磨法於微細電極表面拋光之初步結果，終極目標是平均鏡面粗糙度 (Ra) 為  $0.01 \mu\text{m}$  以下。

電解微針狀成形法可以將前者放電加工微細電極的極限 (約  $2-4 \mu\text{m}$ ) 再往下延伸至次微米 (sub- $\mu\text{m}$ ) 以下，而且速度非常快 (約十餘秒)，其製程架構如圖 4.145 所示。圖 4.146 所示為不同參數下所形成不同錐度之鎢針狀電極，其電流密度與液面位置關係如圖 4.147 所示。由於其成形速度超快、再現性又高 (含形狀及尺寸精度)，又可陣列批量生產，為一種

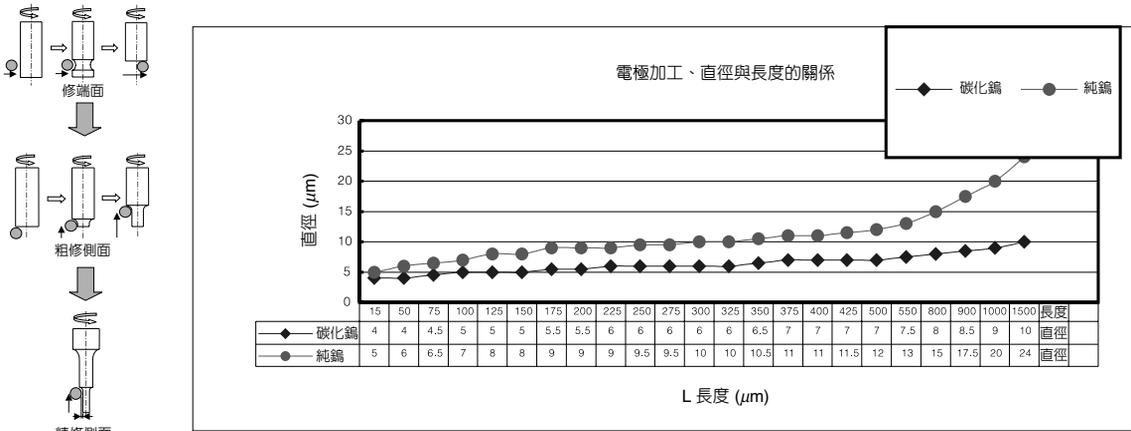


圖 4.141 微細電極的加工流程與加工長度和直徑的關係。

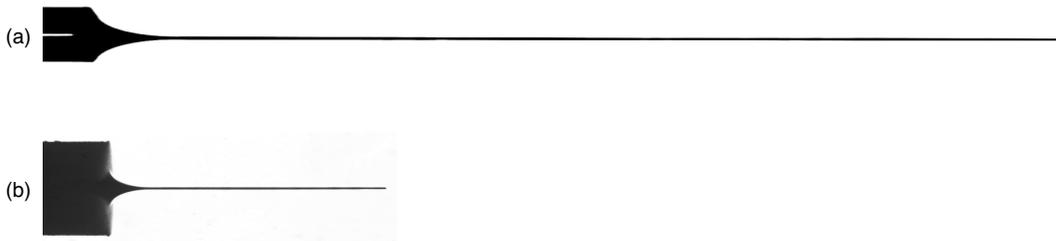


圖 4.142 (a) 碳化鎢電極直徑 10 μm、長度 1500 μm，(b) 純鎢電極直徑 5 μm、長度 330 μm。

潛力極高的加工方法，將來極有可能發展出取代 WEDG 機構。

氣中放電製作微球狀電極法如圖 4.148 所示，是將前面電解微針狀成形後之鎢電極作氣中放電，此時由於沒有加工液，不會因高熱瞬間氣化產生爆發力，所以熔融的金屬會因表面張力之故，形成微球狀。成形速度非常快（數 μs），可陣列批量生產取代針狀電極探針應用於晶圓測試。微球狀的尺寸及形狀可以從放電前電極形狀及放電方式來調整，放電電流值與成形球徑之關係如圖 4.149 所示。

生化探針的製作是一種新的技術，其針尖形狀、尺寸及結構如圖 4.150 所示。圖 4.151 為利用雙高速主軸所完成之探針，開口溝槽尺寸為 30 μm。圖 4.152 為製作完成之後於實驗平板測試點滴時，每一點的大小及均一性。

### 4.6.4 微細孔槽加工

圖 4.153 所示為利用微細電極及微放電加工法，所完成的微細槽（穿孔）與微小孔加工結果，就微放電加工法而言，這似乎已經快達到細小化的極限。圖 4.154 與圖 4.155 所示為

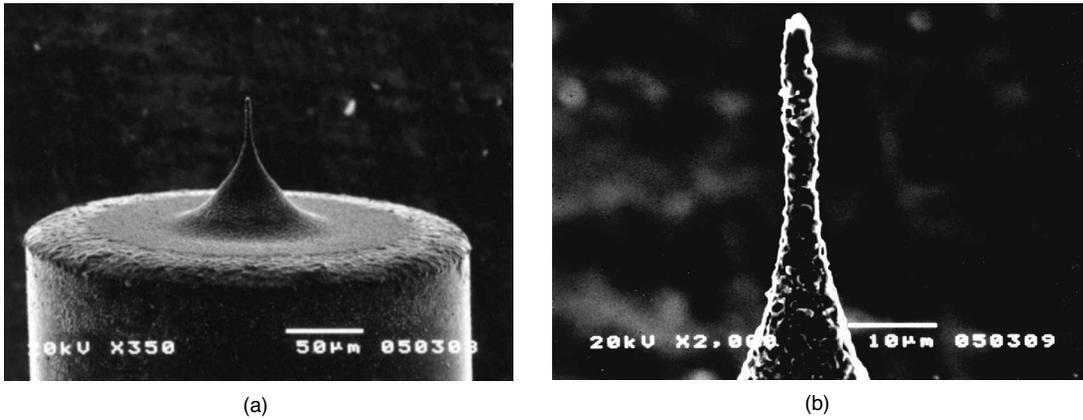
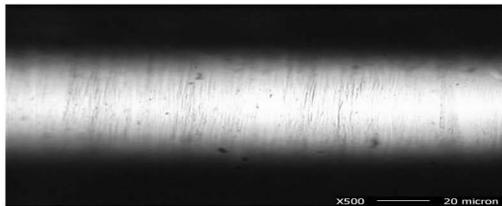
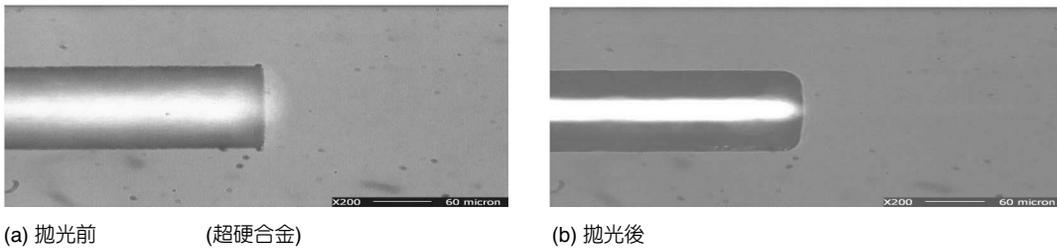


圖 4.143 (a) 碳化鎢電極直徑  $4\ \mu\text{m}$ 、長度  $20\ \mu\text{m}$ ，(b) 前端局部放大圖。



(c) 拋光後  $R_a\ 0.044\ \mu\text{m}$ 、 $R_{\text{max}}\ 0.26\ \mu\text{m}$

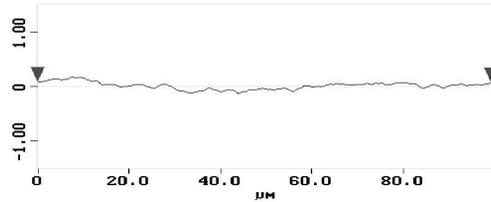


圖 4.144 磁氣研磨法於微細電極表面拋光。

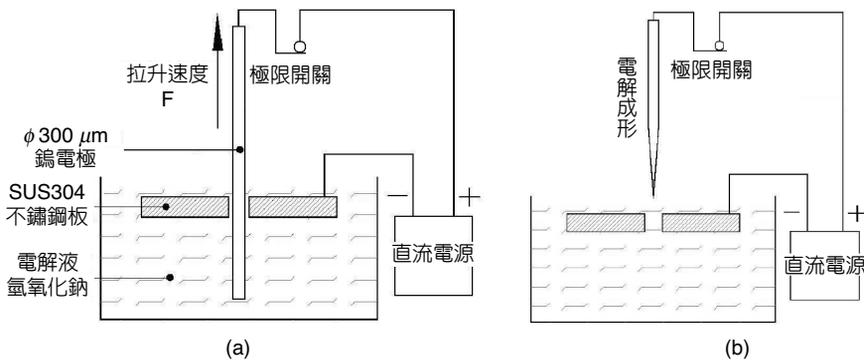


圖 4.145 電解微針狀成形法示意圖，(a) 拉升電解成形前，(b) 拉升電解成形後。

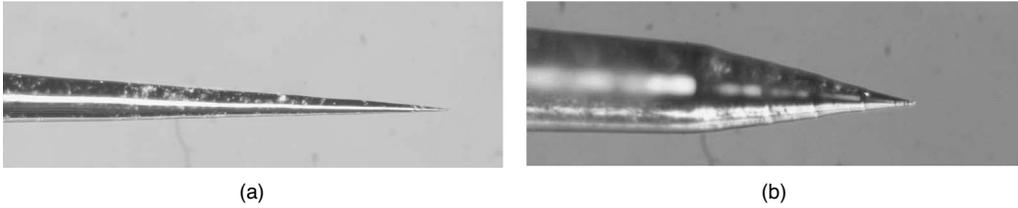


圖 4.146 電解微針狀成形，(a) 鎢針狀電極—小錐角，(b) 鎢針狀電極—大錐角。

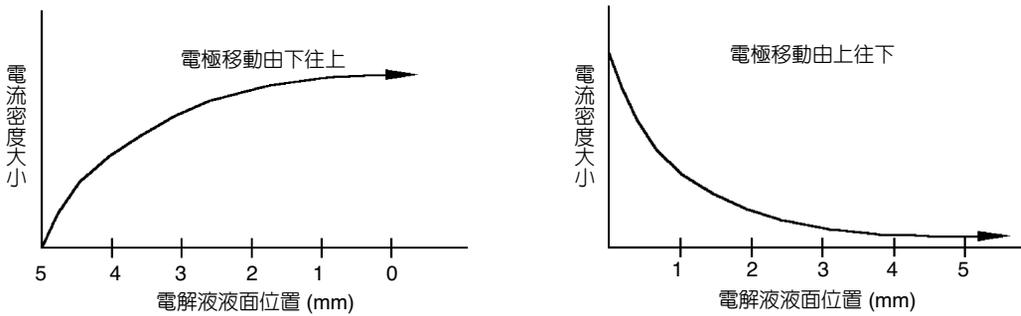


圖 4.147 電流密度—液面位置關係圖。

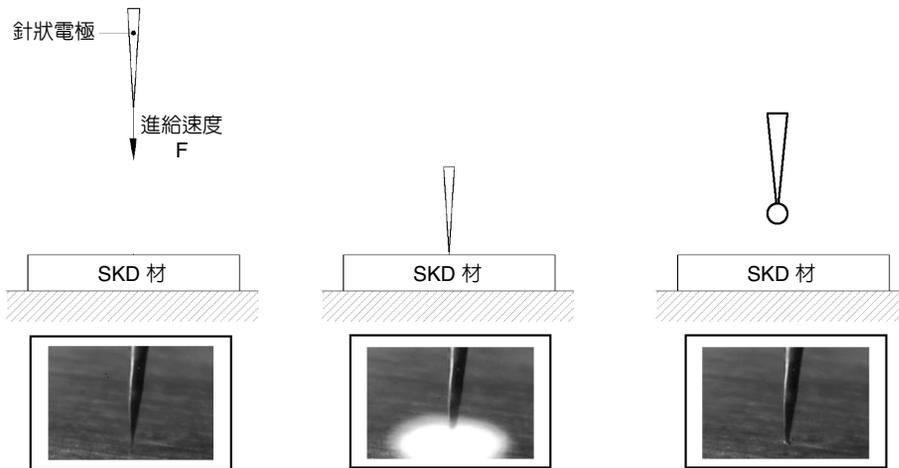


圖 4.148 正極性氣中放電製作微球狀電極之示意／實體圖。

利用微放電加工法 (WEDG，配合  $\phi 30 \mu\text{m}$  純鎢線) 完成之微細圓盤電極。微細圓盤直徑為  $260 \mu\text{m}$ 、厚度為  $8 \mu\text{m}$  (最小可達  $5 \mu\text{m}$ )，圓盤間的截距 (pitch) 為  $40 \mu\text{m}$ ，每支超硬合金電極共有 12 片微細圓盤電極。微細圓盤電極的直徑／厚度比 (280/5) 約 50，為另一種型態的高深寬比 (aspect-ratio) 微小電極。



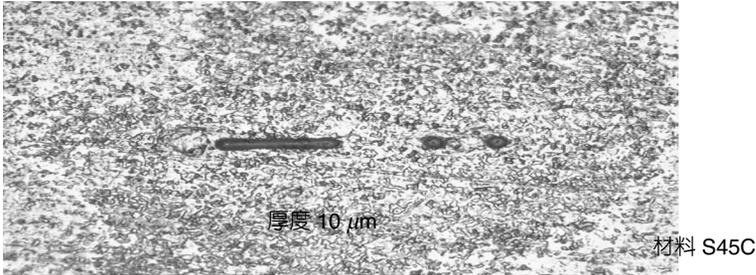


圖 4.153

$5\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  細槽與直徑  $5.5\ \mu\text{m}$  微小孔。

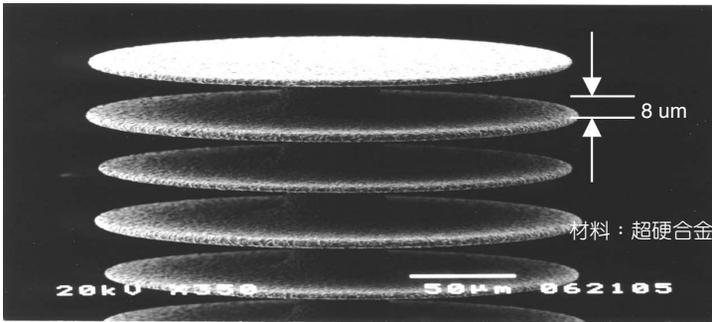


圖 4.154

微細圓盤電極(局部放大圖)。

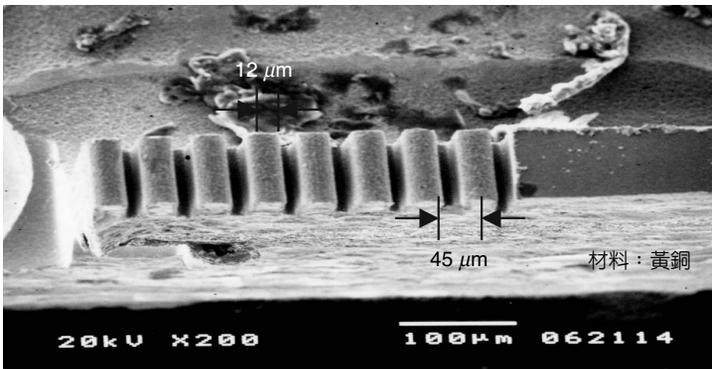


圖 4.155

微細多槽同時加工。

圖 4.156 所示為醫療器材之棋盤模具加工，主要是用於細胞分類。圖中 (a) 及 (b) 分別為利用 10 片微細圓盤電極加工的結果，顯示極為優異的直線度及十字交差線的精度。(c) 及 (d) 分別為完成之棋盤模具加工及微射出 PMMA 成形的結果。

圖 4.157 所示為微放電加工微圓盤刀具製作流程，以及微研削圓盤製作完成結果，圓盤寬度  $30\ \mu\text{m}$ 、直徑  $1.9\ \text{mm}$ 。而圖 4.158 為微銑削圓盤製作完成結果，圓盤寬度  $30\ \mu\text{m}$ 、直徑  $1.9\ \text{mm}$ ，圓盤面呈現鋸齒狀。不同結構、材料之刀具有其不同的加工結果，如圖 4.159 所示，圖中的 (a) 及 (b) 為鋁材的切槽加工，有著良好的切斷面，而圖中的 (c) 及 (d) 為玻璃

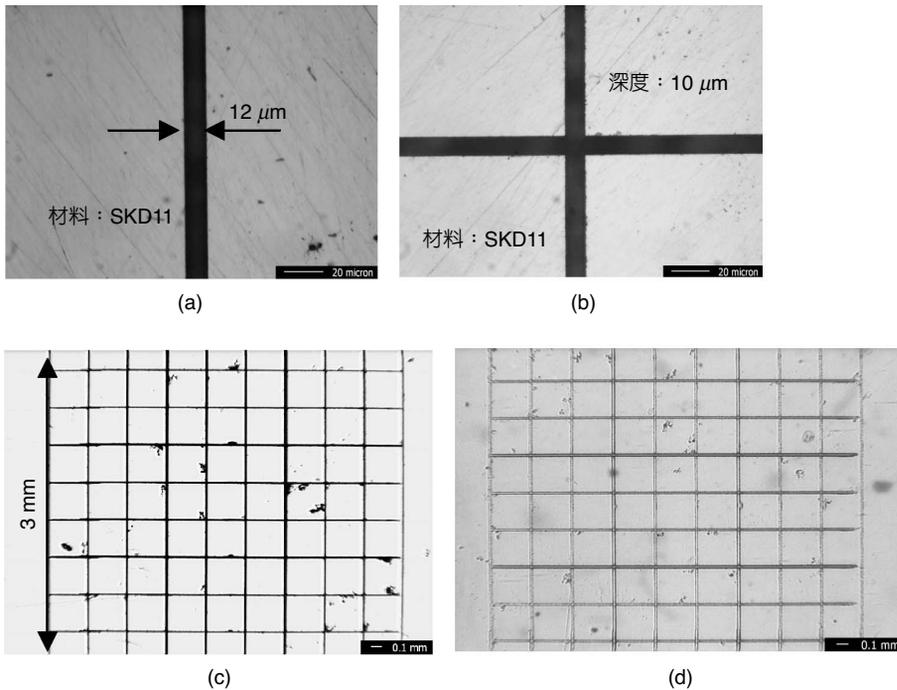


圖 4.156 棋盤模具加工。

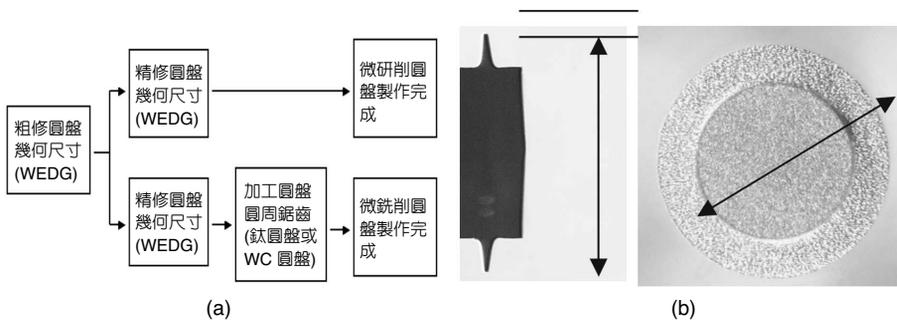
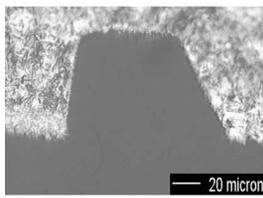


圖 4.157 (a) 微圓盤刀具製作流程及 (b) 微研削圓盤製作完成結果。

材，是屬於脆性破壞的切斷面。由於圓盤刀具的直徑非常小，只有 1.9 mm，而加工時的轉速只能達 4000 rpm，在切削加工的條件中並不適合；以良好的切削線速度而言，轉速最少需要 10000 rpm 以上，其結果才會較好。圖 4.160 所示為圓盤刀具在不適當的加工條件下，磨損及破斷的結果。

以微研／銑削加工法和利用圓盤放電加工微細槽 (圖 4.154 及圖 4.155) 的比較如下。

1. 由於是機械式的研／銑削，所以加工速度非常快，可進行高速大量的微細槽 (micro channel) 加工。
2. 由於是機械式的研／銑削，而刀具材料可以使用超硬合金 (碳化鎢 (tungsten carbide,



鋸齒狀局部放大圖

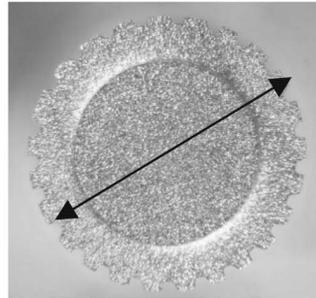
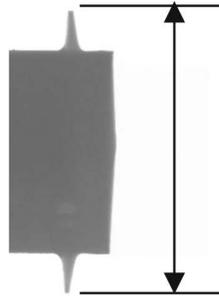
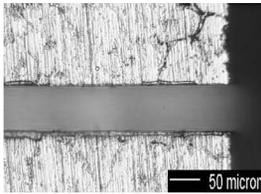
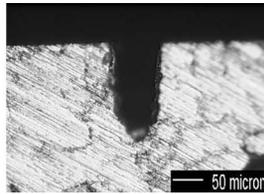


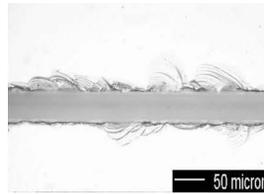
圖 4.158  
微銑削圓盤  
製作完成結  
果。



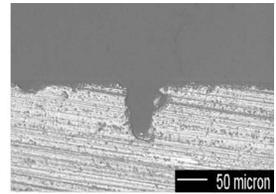
(a) 上視圖



(b) 剖面圖



(c) 上視圖



(d) 剖面圖

圖 4.159 微研削加工不同材料的圓盤刀具，(a) 及 (b) 材料為鋁，(c) 及 (d) 材料為玻璃。

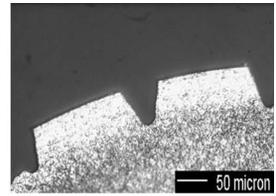
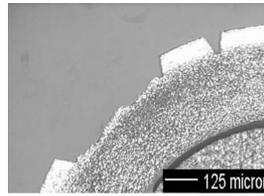
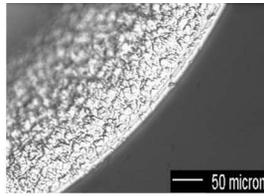
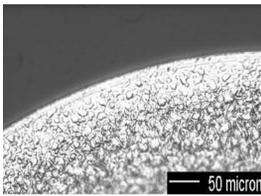


圖 4.160 以微研／銑削加工不同材料的圓盤刀具後，刀刃磨損的結果。

WC)，HV 1200－1500) 等高硬度的材料，如果選用適當的參數，加工時刀具的磨耗非常低，可長時間不需更換。

3. 可在超硬合金表面透過放電披覆碳化鈦 (TiC) 薄膜來提高其硬度 (HV 3000－5000)，更進一步強化刀具的壽命。
4. 可製作多片式研／銑削圓盤刀具，同時加工微細槽以提高量產速度。

#### 4.6.5 2D 及 3D 微細加工

微放電加工法的主要缺點為在加工時電極會消耗，尤其在加工 2D 及 3D 元件時，如果沒有進行電極消耗補償，則無法精確的達到要求。因此可利用線性補償的方式，在加工的同時，同步進行長度消耗補償。圖 4.161 所示為微小齒輪 CAD 圖及 CAM 模擬加工狀態，

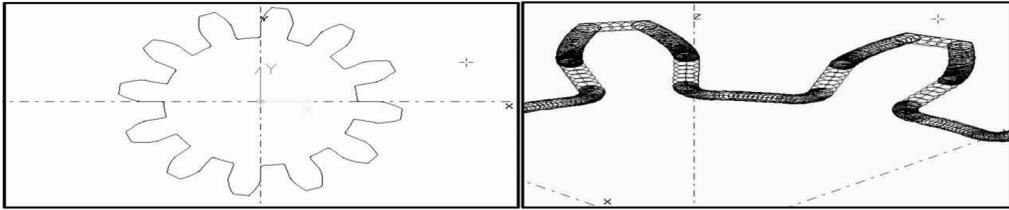


圖 4.161 微小齒輪 CAD 圖及 CAM 模擬加工狀態。

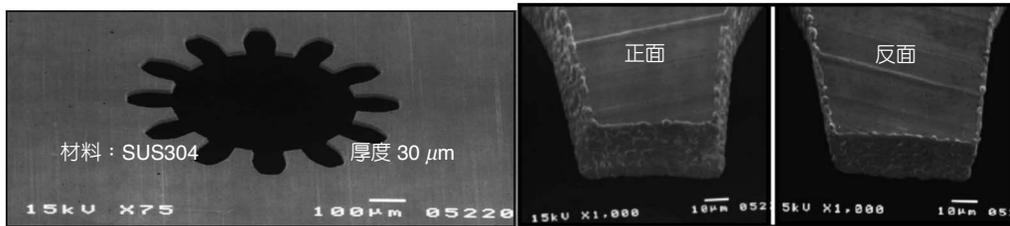


圖 4.162 微小齒輪加工及單齒正反面放大圖。

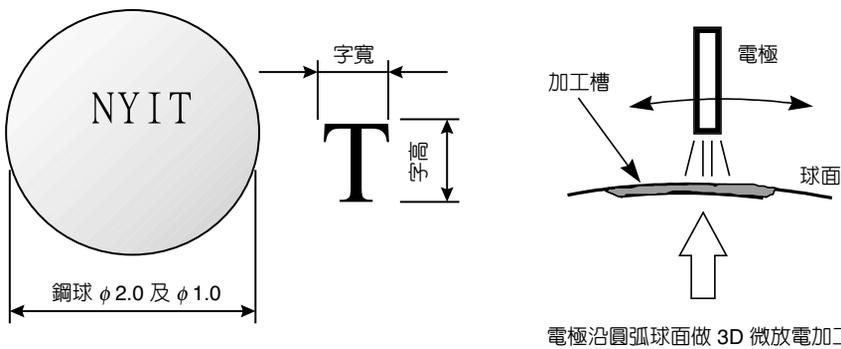


圖 4.163 微槽字形加工示意圖。

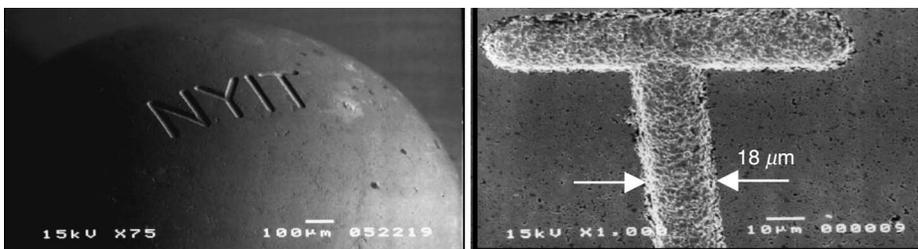


圖 4.164  $\phi 2$  mm 鋼球微槽字形加工。

齒輪模數 0.05658 mm，外徑 0.7922 mm，加工電極直徑 20  $\mu\text{m}$ 。圖 4.162 為實際加工的結果。圖 4.163 及圖 4.164 為在直徑 2 mm 鋼球上加微槽字形的結果，字高 0.212 mm、字寬 0.158 mm，加工電極直徑 18  $\mu\text{m}$ 。

### 4.6.6 微小元件組裝

數微米至數毫米尺寸的微小元件之組裝技術，是發展 MEMS 非常關鍵重要的一環。圖 4.165 所示為雷射微熔接組裝流程；圖 4.166 所示為實際完成針—板 (pin-plate) 組裝過程，針的材料是超硬合金，直徑為  $100\ \mu\text{m}$ ，板的材料是碳鋼。圖 4.167 所示為高深寬比微針陣列 (multi-pins array) 組裝結果。圖 4.168 為結合 Nd:YAG 雷射熔接與放電加工之複合加工機系統組合圖。

圖 4.169 及 4.170 所示為利用材料的彈性變形，將針插入板完成機械微小元件緊配的微組裝方法。圖 4.171 為微馬達之設計外形圖。圖 4.172 為碳化鎢定子的加工製作。圖 4.173 為機械式微組裝所完成之靜電微馬達。

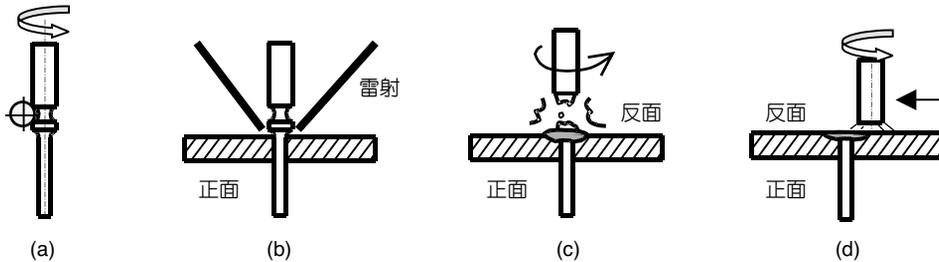


圖 4.165 雷射微熔接組裝製程。

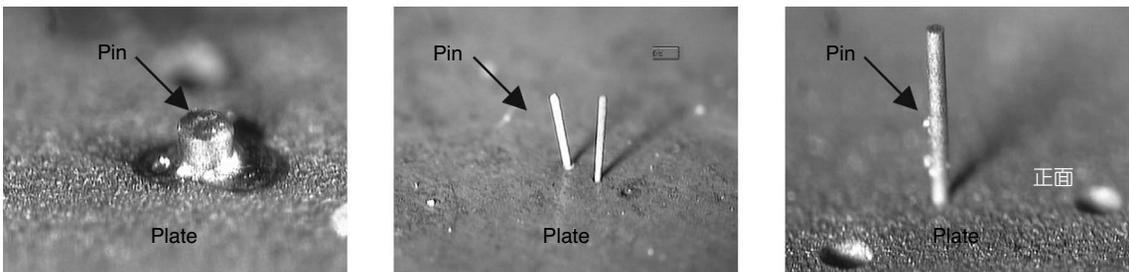


圖 4.166 針—板雷射微熔接組裝，(a) 熔接後針的背面，(b) 熔接後針的正面，(c) 針的正面放大圖。

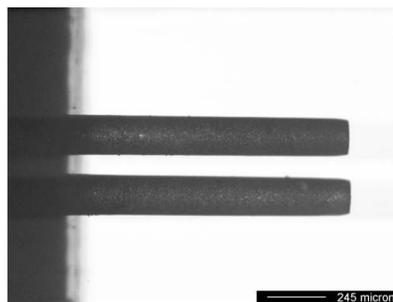


圖 4.167  
高深寬比針—板雷射微熔接組裝。

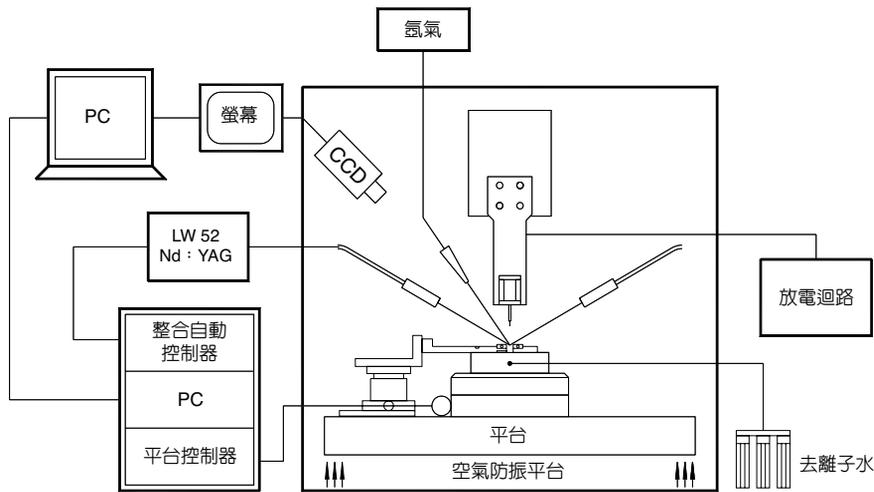


圖 4.168  
Nd:YAG 雷射與放  
電之複合加工機系  
統組合圖。

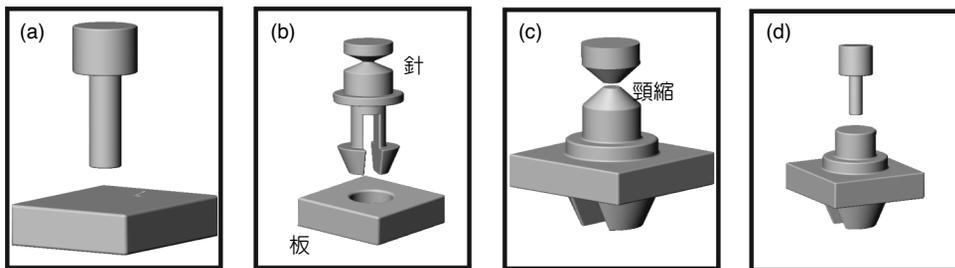


圖 4.169 機械式微組裝之流程，(a) 電極加工，(b) 導孔及針加工，(c) 針-板組裝，(d) 組裝完成。

## 4.7 非矽質的微細加工低溫製程

面型微細加工傳統的做法大部分以多晶矽 (polysilicon) 為結構層，搭配磷矽玻璃 (phosphosilicate glass, PSG) 犧牲層的方式製作微元件<sup>(186)</sup>，或是 CMOS 代工配合乾蝕刻掏空犧牲層的製程方式<sup>(187)</sup>，但兩者技術上之進入門檻 (entry barrier) 均不低。因此如果可以開發一種新的製程技術，並且很容易的應用在面型微細加工上，將可以簡化傳統面型加工複雜的製程，及減少耗費的時間。

這種新的面型微細加工方式，必須沒有體型微細加工因晶片鍵合而帶來的問題，但在考慮以光阻作為犧牲層的材質時，如圖 4.174 所示，結構層的製程溫度必須大幅降低。以 LPCVD 成長多晶矽的溫度至少 600 °C 與 PSG 至少 400 °C 來說，溫度顯然太高，就算是以 PECVD 成長多晶矽亦需要至少 300 °C，或是旋塗式玻璃 (spin-on glass, SOG) 高於 200 °C 的加熱過程，也都會損傷光阻犧牲層。

受限於上述許多矽基 (silicon-based) 沉積製程溫度不易降低，故而尋找其他不傷及光阻

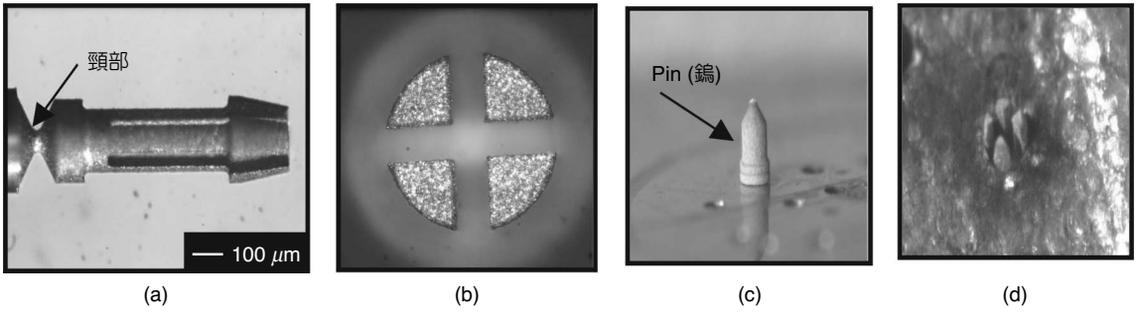


圖 4.170 機械式微組裝結果，(a) 針側視圖，(b) 針下視圖，(c) 組裝完成，(d) 板下視圖。

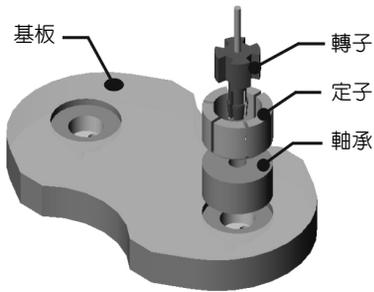


圖 4.171 微馬達之設計外形。

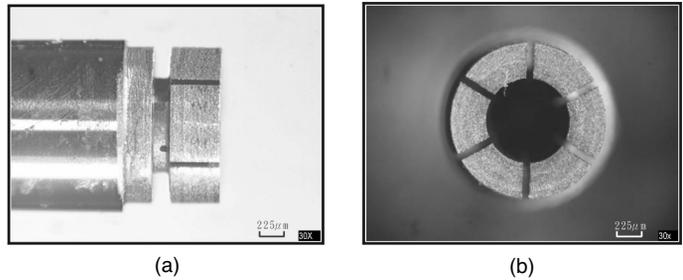


圖 4.172 碳化鎢定子的加工製作。

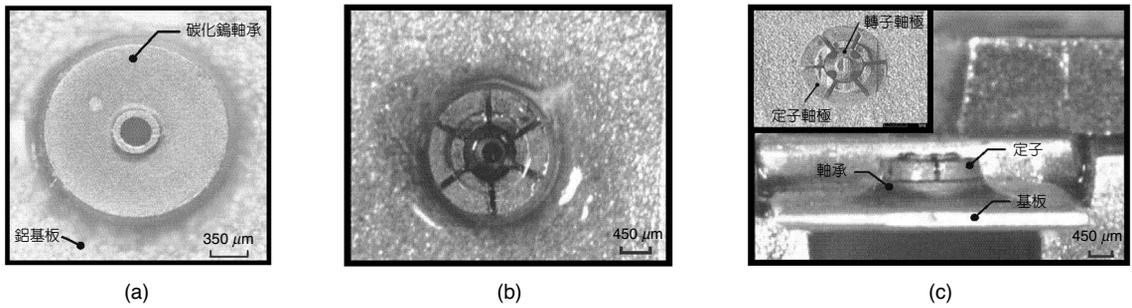


圖 4.173 機械式微組裝所完成之靜電微馬達，(a) 碳化鎢軸承與鋁基板的接合，(b) 碳化鎢定子與軸承的接合，(c) 微馬達的製作外形。

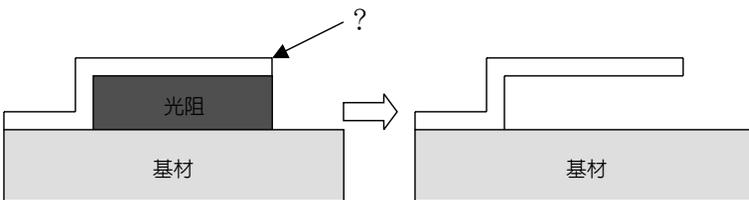


圖 4.174

以光阻作為犧牲層的面型加工示意 (問題在於結構層材質是什麼?)。

犧牲層的非矽質低溫鍍膜材料與製程 (low-temperature process)，以面型加工之微結構製作方式是必要的。本節將介紹幾種製程溫度低於 120 °C 的高分子材料，包括聚對二甲苯 (parylene)、明膠 (gelatin) 蛋白質、鐵氟龍 (Teflon) 與矽膠 (silicone)。

### 4.7.1 聚對二甲苯

#### (1) 材料與製程機台簡介

關於聚對二甲苯最早的文獻記載，是於 1947 年由曼徹斯特大學的 Michael Mojzesz Swarc 所提出，一直到了 1965 年，聚對二甲苯高分子鍍膜系統的發展才算真正完備，並且在 1971 年，才由 Nova Tran Ltd. 公司製作出第一台「聚對二甲苯鍍膜機器」。由於鮮少有人投入相關研究，因此聚對二甲苯在這段期間發展遲緩，也漸漸遭人遺忘，直到最近幾年才又被研究使用，例如在物理或化學特性的測試與改進<sup>(188-191)</sup>，以及微機電領域的應用等<sup>(192-195)</sup>。

聚對二甲苯 (poly-para-xylylene, parylene) 是一種高分子聚合物，其種類約有 20 種，但商業化產品只有 parylene N、parylene C、parylene D 等三種 (如圖 4.175 所示)，它們各有獨特的特性，並且適合於不同的塗層應用。聚對二甲苯沉積是一個乾薄膜過程，類似非溶劑類的塗層，它可以經由活潑的單體 (monomer) 氣體，聚合於物體表面上，而不同於一般常見經由液體塗層的方法製備。而其沉積過程，如圖 4.176 所示，係先將對二甲苯的二聚物 (di-para-xylylene; dimer) 加熱汽化，再透過高溫裂解為對二甲苯 (para-xylylene) 單體，最後再將預先做過清潔並已添加過高分子附著層 (A174) 的目標物置於沉積腔 (deposition chamber) 中，而在目標物表面上沉積一層 parylene 的聚合物<sup>(196)</sup>。

由於聚對二甲苯其具有許多良好的特色，如鍍膜環境為室溫 (鍍膜後無殘餘應力的發生)、可精密的控制沉積薄膜厚度與均勻性、抗酸抗鹼、介電特性良好、無色及高透明度

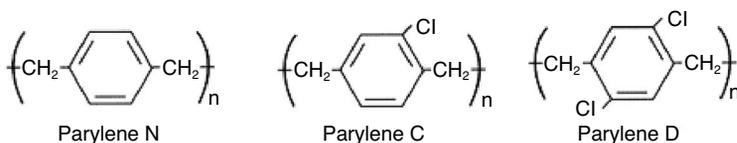


圖 4.175

聚對二甲苯 N、C、D 材料與化學結構<sup>(196)</sup>。

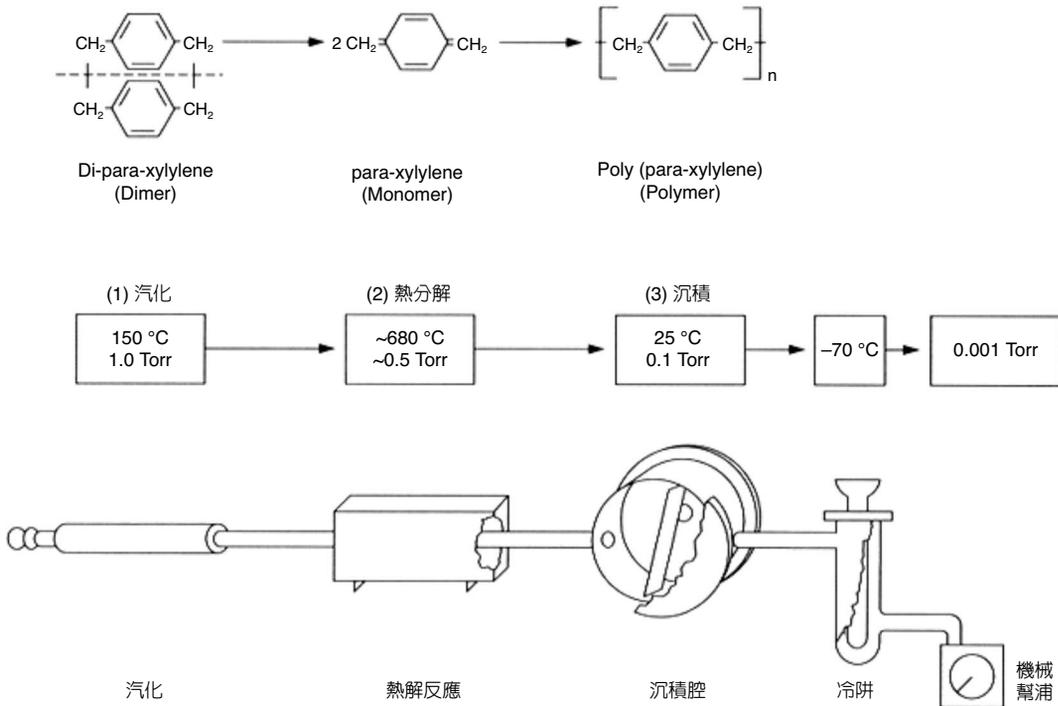


圖 4.176 聚對二甲苯沉積過程<sup>(198)</sup>。

等，因此被廣泛應用於印刷電路板之電性隔絕、感測器或醫療儀器的防潮保護，以及金屬鍍膜的防蝕等<sup>(197,198)</sup>。

## (2) 聚對二甲苯薄膜應用

加州理工學院 (Caltech, USA) 戴聿昌教授 (Dr. Yu-Chong Tai) 領導的微細加工研究群 (Micromachining Group)，近年來在聚對二甲苯的微機電技術及其應用上，著力甚多。幾個較著名的例子說明如下。

Ken Walsh 等人在文獻 199 中，利用光阻當犧牲層、聚對二甲苯為結構層，製作許多尺寸大小不同的微流道元件，製作流程請參見圖 4.177，製妥之晶片實貌如圖 4.178 所示，並探討丙酮對聚對二甲苯結構內光阻犧牲層的溶解速率<sup>(199)</sup>。

另外，筆者利用圖 4.178 的晶片，也用以探討毛細液面前緣 (capillary meniscus) 的吸入充填速度<sup>(200)</sup>，實驗之顯微鏡影像如圖 4.179 所示。原來當 parylene 高分子內壁在適當的溫度與溼度下，仍呈現微親水 (hydrophilic) 的沾濕性，故可以因著此表面張力之主導，自微流道的進口導引出一充填流動 (filling flow)。該流速可利用一維數學模式與本微流動問題之表面能 (surface energy) 建構出明確的關係，並且經過實際充填速度量測比對證實。換言之，

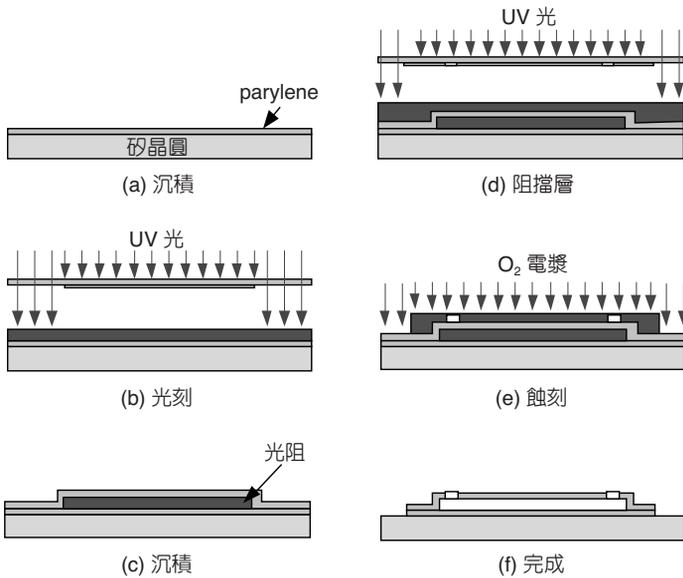


圖 4.177

光阻犧牲層溶除後形成聚對二甲苯空腔微結構<sup>(199)</sup>。(a) 沉積底層之 parylene，(b) 光阻犧牲層之光刻成形；(c) 沉積頂層之 parylene；(d) 頂層 parylene「開窗」用之光阻阻擋層製備；(e) 以氧氣電漿對於頂層 parylene 進行「開窗」；(f) 丙酮溶除光阻犧牲層，元件完成。

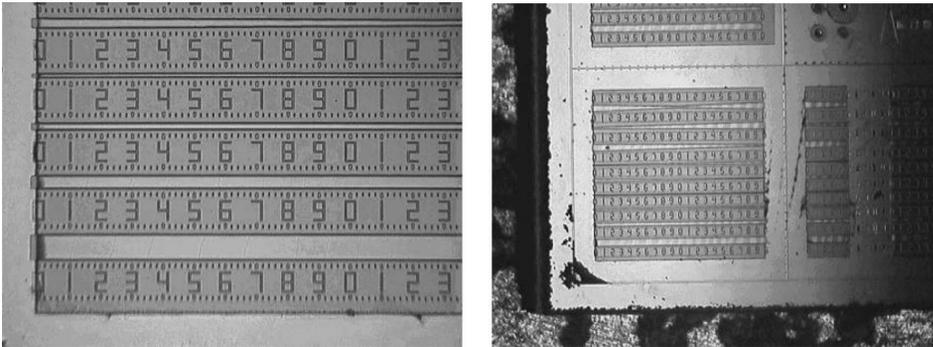


圖 4.178 以聚對二甲苯當作微流道管壁材質之晶片外觀。該  $200\ \mu\text{m}$  長、 $10\text{--}80\ \mu\text{m}$  寬、厚度  $3\text{--}6\ \mu\text{m}$  的微流道，係用於觀察光阻犧牲層之溶除速率。

可藉量測充填液面前緣的速度，得知微流道的表面能訊息，而規避掉微流道內壁不易量測接觸角 (contact angle) 的問題。

聚對二甲苯固然可以方便地配搭光阻犧牲層，完成上述微流道之製作，但仍有表面黏著 (surface stiction) 的問題。尤其當聚對二甲苯的楊氏係數 (Young's modulus) 只有  $2\text{--}4\ \text{GPa}$  時，勢必遠較多晶矽微結構更容易黏著底材。因此，以聚對二甲苯製作剛性 (stiffness) 更差的懸臂樑 (cantilever beam) 或是扭轉鏡片 (torsional mirror) 等自由懸浮 (free-standing) 微結構，似乎肯定不可行；故聚對二甲苯在諸如加速度計 (accelerometer)、陀螺儀 (gyro) 與麥克風 (microphone) 等產品之應用也似乎遙遙無期！

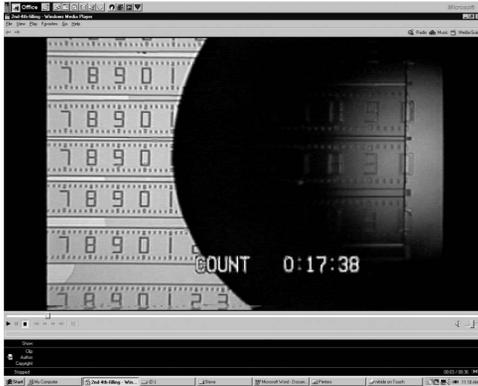


圖 4.179 提供進行毛細液面前緣速度量測之 parylene 材質微流道，充填純水之瞬間：該微流道長 2 mm、高  $3\ \mu\text{m}$ 、寬度分別為 80、40、20、 $10\ \mu\text{m}$ ；晶片背景上已經事先刻劃間格  $20\ \mu\text{m}$  的尺標；圖右側陰影為充填的水珠影像。

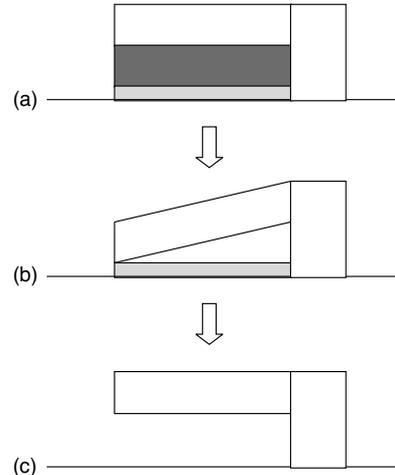


圖 4.180 加州理工學院微加工研究群防止 parylene 微結構黏著的方法。最底層是非晶矽，中間是光阻，頂層是 parylene。

而文獻 201 在聚對二甲苯面型加工製程開發了解決之道。其避免黏著的做法是先在光阻犧牲層底下澱鍍一層薄薄的非晶矽 (amorphous silicon)，整體截面如圖 4.180(a) 所示，雖然以丙酮去掉光阻後，聚對二甲苯結構層還是會與非晶矽相黏住 (圖 4.180(b))，但其後利用氣態  $\text{BrF}_3$  (bromine trifluoride) 的蝕刻選擇比 (etching selectivity)，只蝕刻矽而不蝕刻聚合物的特性，在去掉非晶矽的同時，也重新懸浮起聚對二甲苯的懸臂樑結構 (圖 4.180(c))。文獻 201 的實驗結果顯示：1–2 mm 長、 $100\ \mu\text{m}$  寬的聚對二甲苯懸臂與薄橋 (離基板只有幾微米間隙)，或是 2 mm 直徑的聚對二甲苯圓形薄膜，都應用此法成功製作，未發現與基板黏著之現象。

除了加州理工學院之外，其他微機電研究群也已經廣泛使用聚對二甲苯薄膜材質，例如日本東北大學製作聚對二甲苯材質的風箱結構，應用於微致動器<sup>(202)</sup>；美國加州大學戴維斯分校製作聚對二甲苯的擬生物型麥克風<sup>(203)</sup>；文獻 204 則利用 parylene C 作為界定神經記錄單元矩陣 (multiple-unit neural recording array) 的電性隔絕層等。

## 4.7.2 明膠蛋白質

### (1) 明膠簡介

人類使用明膠的歷史已經超過 6,000 年，並且其應用範圍也非常的廣泛，如食品工業中的果凍、軟糖、製藥業的膠囊、照相底片中的膠膜、化妝品中的果膠等，皆可發現其蹤



其應力－應變圖，發現明膠機械性質為楊氏係數  $0.7 \pm 0.3$  MPa、極限強度  $3.8 \pm 0.4$  MPa、伸長率  $240 \pm 10\%$ ，延展性極佳，楊氏係數及極限強度皆正比於伸長率<sup>(214,215)</sup>。

明膠溶液可藉由加入的重鉻酸鉀 (potassium dichromate，如圖 4.183) 形成對光敏感的感光高分子材料，而感光高分子顧名思義，就是高分子藉由吸收光的能量促使高分子鏈內或高分子鏈間產生結構上的變化。在這種光學反應機制裡，並非一定是高分子本身要能吸收光的能量，也可以藉由加入的感光化合物 (如圖 4.184 之所謂「增感劑」)，吸收光能量來引導出光化學反應，造成高分子結構上的改變，使得原本散亂的高分子鏈組成規則的三維網狀結構 (network)<sup>(216)</sup>。而在明膠溶液中添加重鉻酸鉀的功能也是如此， $\text{Cr}^{6+}$  藉由水分擴散進入明膠中，經照光反應還原成  $\text{Cr}^{3+}$ ，進而與明膠的極性基團進行配位鍵結形成架橋或交聯 (cross-linking)<sup>(217)</sup>。



圖 4.183 重鉻酸鉀粉末。

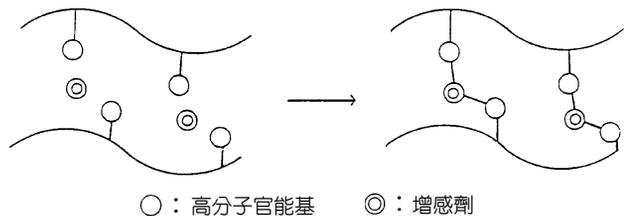


圖 4.184 高分子光架橋反應<sup>(216)</sup>。

## (2) 與明膠製備相關的文獻

W. A. Little 在文獻 218 中提到，以明膠作為遮掩玻璃基板的阻擋材質 (obstructor)，配合噴砂法 (abrasive sand blast) 的使用，將  $27 \mu\text{m}$  粒徑的氧化鋁粉 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder) 衝擊裝在車床轉盤上之玻璃板，加工出玻璃流道凹槽 (如圖 4.185 所示)。文獻中表示，明膠薄膜可以有效並長時間的阻絕氧化鋁粉的高速衝擊，加工出  $2 - 100 \mu\text{m}$  深的玻璃流道。

另外在文獻 219 中，如圖 4.186 所示，也提到在明膠溶液中添加重鉻酸鉀，形成類似負光阻的感光材料，並旋塗於銅基板上，以灰階光罩曝光及熱水顯影後，形成 3D 的明膠薄膜，最後再將其置於硫酸銅的電鍍液中，類似陰陽模的功能，充當電鍍時被鍍基板的外形控制層。

在文獻 220 中則提到，利用與戊二醛 (glutaraldehyde, GA) 交鏈過的明膠當犧牲層，其上製備光刻定義的光阻微孔篩層，然後以蛋白酶 (protease) 為蝕刻液，去除明膠犧牲層，使光阻微篩浮起，以便進一步黏附於較粗的網格上，經過導電層之鍍著後，成為次微米級的濾網。

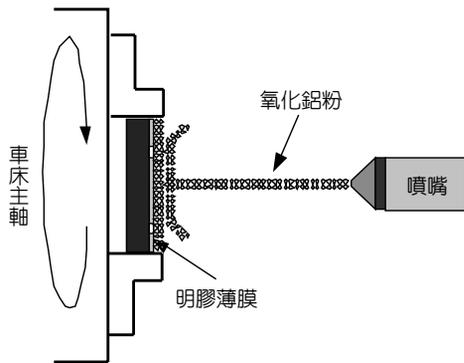


圖 4.185 以明膠為阻擋層，利用噴砂法（氧化鋁粉）加工玻璃微流道。

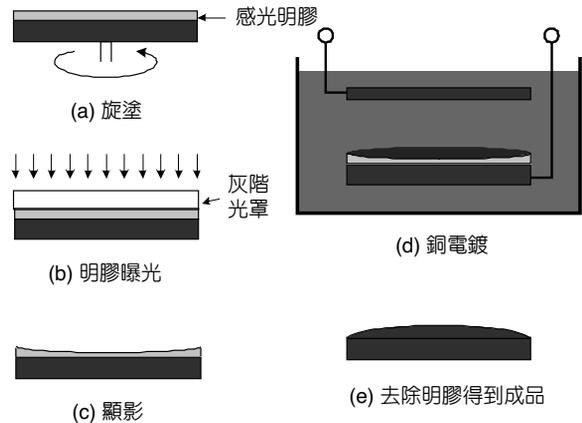


圖 4.186 利用明膠薄膜作為電鍍時厚度變化的控制層。

由以上的文獻回顧，可知交聯明膠可藉光刻微影方式成形，材質穩定，可阻擋酸鹼與機械式的衝擊，適用於保護性的材料用途。

### (3) 交聯明膠的製備

由於明膠的熔點與凝固點都接近或略高於室溫，再加上實驗場所無塵室的環境溫度只有  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，明顯低於明膠的凝固點，因此常常可以發現許多滴在矽晶片上的明膠溶液，在不及旋塗均勻之前便已經凝固，並且在晶片上出現明顯的輻射式花紋及氣泡孔洞。此地藉微差掃描熱卡計 (Perkin Elmer; Pyris-1 DSC) 控溫過程中，記錄明膠吸放熱時所產生的熱流變化與時間及溫度的函數關係，進而取得明膠 (包含純明膠與交聯明膠) 的熔點，如圖 4.187 所示。

以旋轉塗佈 (spin-coating) 的方式，將明膠均佈於基板上，顯然是最直接且方便的鍍膜法，但旋塗後明膠薄膜的厚度與明膠溶液的濃度 (wt%) 及旋塗轉速 (rpm) 有關，實驗探討如下：

1. 調製 5、10、15、20、25、30 wt% 等六種不同濃度的明膠溶液，並將漂浮於其上的泡沫濾除，以防止旋塗後在明膠膜表面造成輻射狀的條紋及氣泡孔洞。
2. 依序將不同濃度的明膠溶液倒於基材上，並分別以 1000—5000 rpm 的轉速旋塗。為防止因無塵室環境溫度低於明膠的凝固點，造成明膠溶液在尚未旋塗均勻之前已經凝固，故在旋塗之前先對基材加熱，並以紅外線 (infrared rays, IR) 加熱器輔助 (圖 4.188)，確保在旋塗完成前明膠溫度仍保持在凝固點之上。
3. 待其凝固後，即可在基材上選取三個量測點，利用表面輪廓儀 (Alpha Step-500) 量測出薄膜厚度。圖 4.189 即為明膠薄膜厚度與濃度、塗佈轉速之關係。

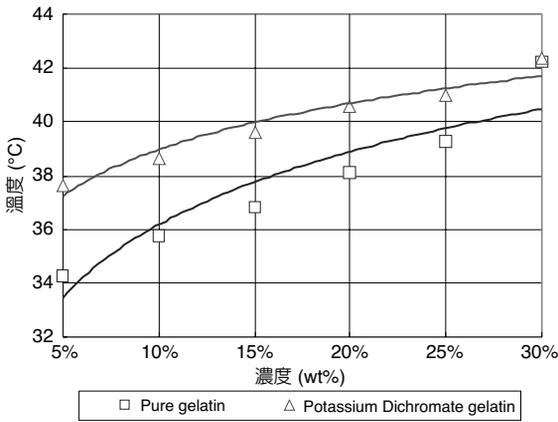


圖 4.187 純明膠與重鉻酸鉀明膠熔點分布圖。



圖 4.188 使用紅外線加熱器做為明膠薄膜旋塗時的輔助工具。

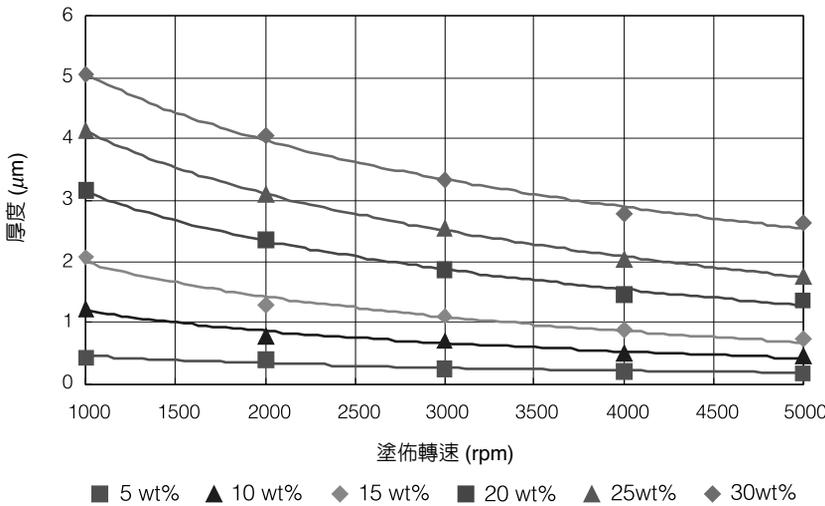


圖 4.189 明膠薄膜厚度與濃度、塗佈轉速之關係。

圖 4.190 是加入重鉻酸鉀之明膠，經過光刻顯影完畢之微結構圖形，圖 4.190(a) 是顯微鏡放大 300 倍之明膠圖形，最細線寬達微米。由於厚度只有 0.1 μm，原本紅褐色之明膠表面轉而呈現藍色；圖 4.190(b) 的明膠線寬則增寬到 10 μm、厚度 2.2 μm，呈透明狀。

在天然的膠原蛋白纖維裡雖然本身就有交聯，但利用官能基 (functional) 交聯劑造成分子間的交聯 (intermolecular cross-linking)，可以使得膠原蛋白纖維在物理性質、化學性質與生物性質方面變得更加穩定；對於明膠而言，也是除了重鉻酸鉀等強氧化劑外可用之交聯劑。官能基交聯劑多半是醛類的交聯劑，如甲醛 (formaldehyde)、戊二醛 (glutaraldehyde)、二醛澱粉 (dialdehyde) 等，其中戊二醛是一般常用的官能基交聯劑，主要是利用其內的兩組醛官能基 (aldehyde functional group) 只與膠原蛋白裡離胺酸殘基 (lysyl residue) 的 ε-胺基 (ε-

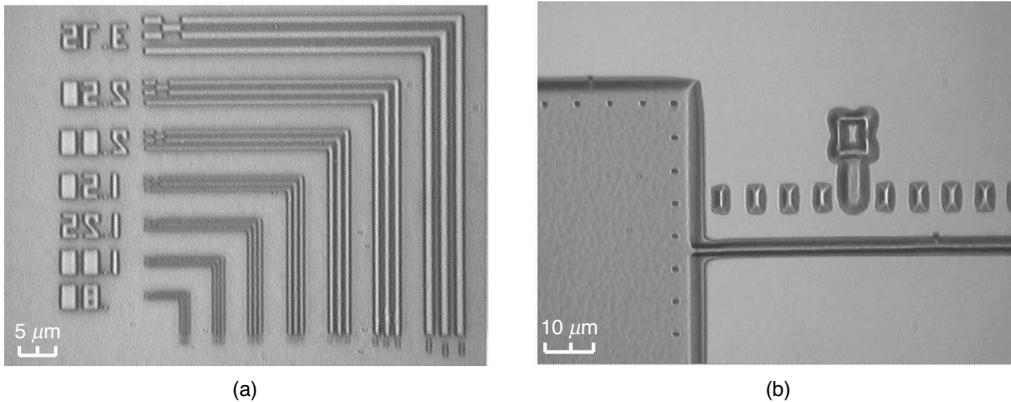


圖 4.190 光刻顯影完畢之明膠微結構圖形：(a) 放大 300 倍之明膠圖形，最細線寬達微米，厚度  $0.1 \mu\text{m}$ ；(b) 線寬  $10 \mu\text{m}$ ，厚度  $2.2 \mu\text{m}$  的明膠微結構。

amino group) 產生共價鍵的方式，來形成此處明膠的交聯作用<sup>(221-223)</sup>。使用戊二醛做為明膠的交聯劑，並搭配定義圖形後的光阻遮罩層製作微結構的方法，介紹如下。

1. 將調製好的純明膠溶液均勻的塗佈於基材上，並於室溫下待其自然乾固，如圖 4.191(a) 所示。
2. 在底層明膠上旋塗一般正光阻，置於黃光室內自然乾固，然後藉由曝光顯影程序，定義光阻圖案，如圖 4.191(b) 所示。
3. 將定義圖形後的光阻層，連同基材一起泡入戊二醛溶液中，使未受光阻遮掩部分的明膠與戊二醛產生交聯，如圖 4.191(c) 所示。浸潤時間長短端賴官能基交聯劑之強度而定，需要精確控制，以防有光阻保護之邊緣明膠因側向交聯作用，產生最後明膠圖形之「增胖」。
4. 利用丙酮將光阻阻擋層洗去，露出明膠薄膜，並將明膠膜置於  $80^\circ\text{C}$  的溫水中，溶除受光阻阻擋層遮掩而未與戊二醛交聯的明膠，最後再將基材撈起，以氮氣將明膠微結構上多餘水分吹乾定型，如圖 4.191(d) 所示。

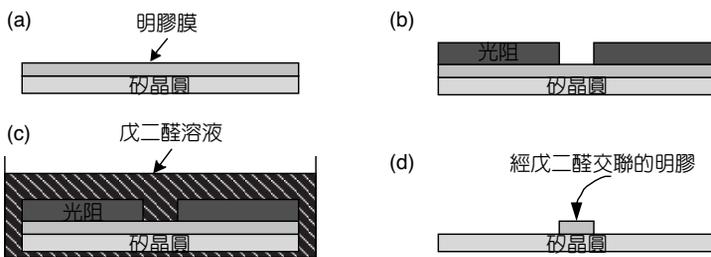


圖 4.191

以戊二醛搭配光阻遮罩層製作明膠微結構：(a) 塗佈明膠，(b) 室溫光阻製程，(c) 泡入戊二醛進行交聯，(d) 去除光阻。

#### (4) 已交聯明膠之去除

在前一個章節已介紹可光刻微影的重鉻酸鉀感光明膠及戊二醛搭配光阻兩種方式，達成明膠微結構的定義成形。但之後的實際應用，若有需要加以去除已交聯的明膠，則由先前描述其可抵抗酸鹼的特性得知，熱水與一般酸鹼均將無能為力，而須改採蛋白酶等生化途徑。

酶就是生物學中的酵素 (enzyme)，其中可催化蛋白質水解作用的酵素，一般稱為蛋白酶，屬於水解酶的一種。大部分的蛋白酶都具有某些序性專一性，會偏好催化特定氨基酸殘基之間胜肽鍵的水解作用，因此蛋白質生物學家經常使用蛋白酶做為「分子剪刀」，在特定位置「切割」(技術上而言，即催化水解反應) 多肽鏈<sup>(224-226)</sup>。由於明膠薄膜屬於蛋白質生物聚合體，因此可利用蛋白酶作催化反應加以水解，且選擇由牛胰島所提煉的胰蛋白酶

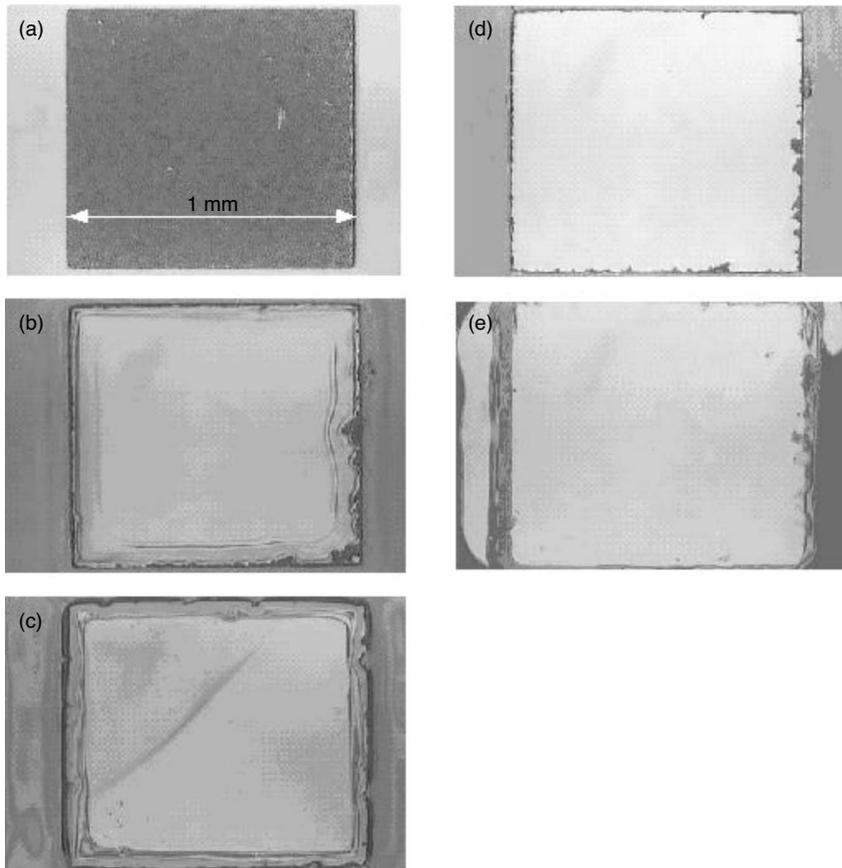


圖 4.192 蛋白酶溶除戊二醛明膠之過程：(a) 以光阻微型方孔做為蛋白酶溶液的遮掩層，(b) 浸泡一小時蛋白酶之明膠薄膜，(c) 浸泡兩小時蛋白酶之明膠薄膜，(d) 浸泡三小時蛋白酶之明膠薄膜，(e) 浸泡四小時蛋白酶之明膠薄膜。

(protease from bovine pancreas) 為宜。其使用方式以最適溫度 37 °C、最適 pH 值 7.5，培養於 0.041 M 的磷酸鹽緩衝液中 (phosphate buffer solution, PBS) 一段時間即可<sup>(227)</sup>。

以蛋白酶去除交聯明膠時，由於均屬 100 °C 以下之低溫製程，自然能以一般正光阻定義遮掩的圖形。圖 4.192 為蛋白酶溶除戊二醛明膠之過程。

### (5) 明膠之染色

由於明膠的顏色幾近無色透明，在實驗中不易觀測，因此可以藉由 Brilliant Blue R 做為明膠的染色劑。Brilliant Blue R 的分子式為  $C_{45}H_{44}N_3O_7S_2Na$ ，結構如圖 4.193 所示。其調配方式係以 1 mg/mL 的比例溶於水中<sup>(227)</sup>。使用方式則是直接將調配好的染色劑，滴染在已經鍍敷或光刻好的明膠上，圖 4.194 即為應用的實例。

由圖 4.194(a) 未使用 Brilliant Blue R 染色前的明膠微結構，與圖 4.194(b) 染色後的明膠微結構比較，可以明顯發現明膠微結構由染色前的無色透明變成染色後的清晰可見，且 Brilliant Blue R 對明膠微結構沒有不良的影響，是一種有利觀測辨認的增益手法。

### (6) 明膠在微機電上之應用

根據以上相關章節的說明，提供了以明膠作為面型微加工材質的知識技術背景。使用重鉻酸鉀感光 (或是可光刻；photo-patternable) 明膠，透過曝光顯影的方式定義出微結構模型，或以光阻為遮罩成形的戊二醛交聯 (GA cross-linked) 明膠，均可以製作交聯明膠的微結構。以明膠當作犧牲層為例，只要再將聚對二甲苯或環氧樹脂 (epoxy) 等結構層材料 (都是低溫或室溫製程) 直接覆蓋於明膠犧牲層上，並預留洞口，作為蛋白酶酵素溶除明膠犧牲層的進出口，待蛋白酶將明膠犧牲層完全溶除後，即可取得以聚對二甲苯或環氧樹脂製成的微結構。以圖 4.195 所示取代需要晶片鍵合之矽質體型加工法所製成之微流道而言，本低溫製程概念完全不會傷及原本晶片上已經製妥的微機電元件，非常適合當作後製程 (post processing) 使用<sup>(228)</sup>。

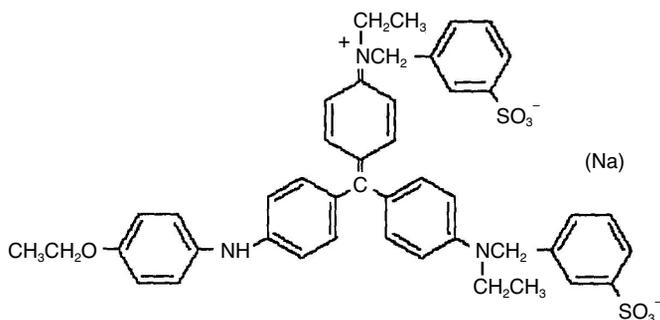


圖 4.193

Brilliant Blue R 相結構圖。

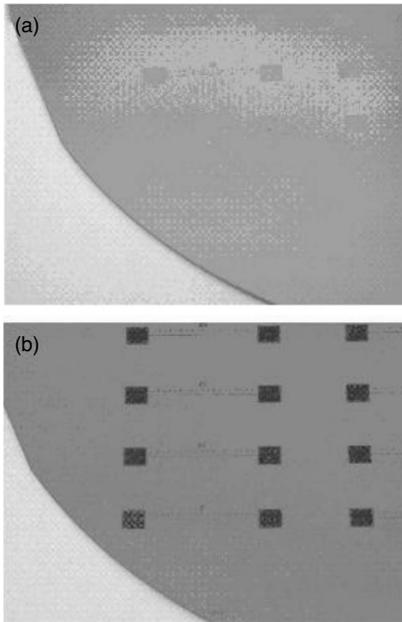


圖 4.194 使用 Brilliant Blue R 對明膠進行染色：(a) 染色前，(b) 染色後。

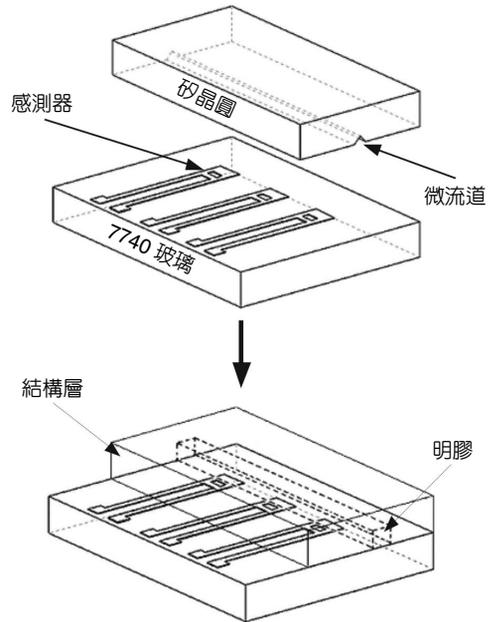


圖 4.195 以明膠犧牲層配合高分子結構材料晶片鍵合製作微流道的方式，取代需要晶片鍵合之矽質體型加工法。

除了犧牲層之外，也考量將明膠當作面型加工的結構層，不過明膠材料楊氏係數不大(約只有 MPa 的等級)，剛性太差，往往會在其下方支撐的光阻犧牲層去除之後，與基材產生黏著。因此筆者將交聯明膠改用於其他材質(諸如聚對二甲苯)微結構的補強層(Protection or strengthening layer)應用，亦即藉著已交聯的明膠厚膜堆加於聚對二甲苯之上，大幅增加聚對二甲苯結構的剛性，防止結構黏著於基板之上<sup>(229)</sup>。使用明膠的理由也是因為低溫製程的緣故，可與一般正光阻、聚對二甲苯成為相容配搭的面型加工材料系統；而且使用可光刻重鉻酸鉀明膠相當便利，與一般負光阻相同，材質卻又不如光阻般容易脆裂，極適用於結構層之加強。圖 4.196 與圖 4.197 的實作結果，已對比出有無明膠加強層對於抵抗黏著基板的效果。

結構補強成功後，如果明膠膜會影響到元件的機械作動功能時，還是可以用蛋白酶將之去除，甚至加上一些輔助的製程步驟，如圖 4.198 所示，可以順便將諸如空腔結構的進出口予以封閉。本明膠填塞製程也可以應用於 CMOS 面型加工微空腔元件之常溫、常壓填塞封閉，部分取代傳統使用電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)在 350 °C 的溫度下沉積氮化矽(SiN<sub>x</sub>)的封合方式。

另外，低溫明膠材料也可以進一步應用於如圖 4.199 所示之電化學感測器電極的側邊封合保護，防止黏著用之鉻(Cr)膜底層電極在液體中遭到氧化，進而延長鉻層上的黃金電極之使用期限。

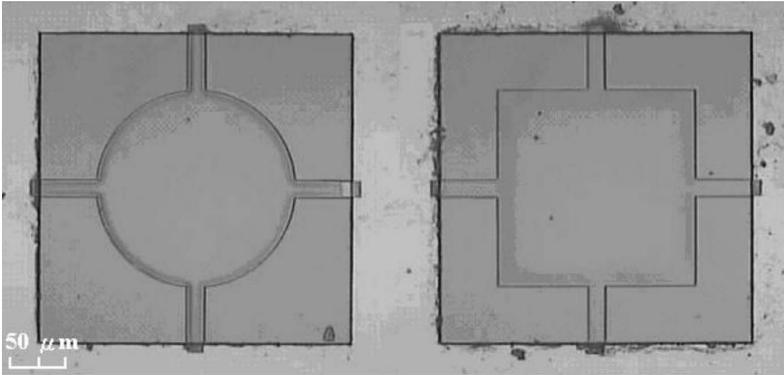


圖 4.196  
因毛細力造成聚對二甲苯空腔薄膜與基材產生黏著<sup>(229)</sup>。

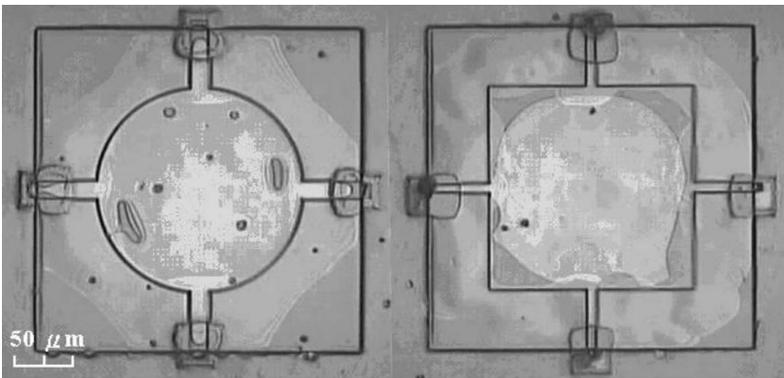


圖 4.197  
交聯明膠補強層防止空腔結構產生黏著<sup>(229)</sup>。

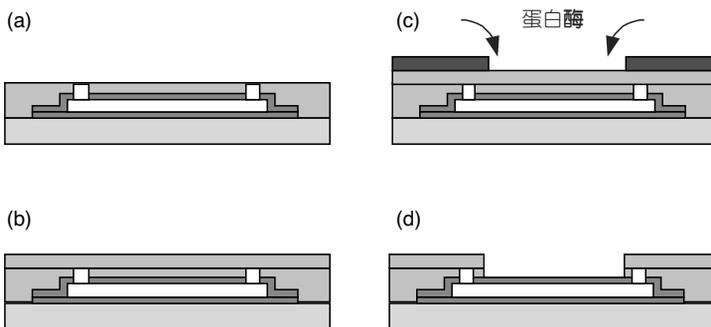


圖 4.198  
以明膠作空腔微結構的補強與填塞：(a) 將空腔微結構內的犧牲層光阻掏空，(b) 在空腔微結構上旋塗明膠作為洞口之填塞，(c) 在其上定義蛋白酶溶除的光阻阻擋層，(d) 以蛋白酶將未受光阻阻擋的明膠溶除，露出聚對二甲苯的原始設計結構。



圖 4.199  
以明膠作為電極側邊的封合保護。

### 4.7.3 鐵氟龍

鐵氟龍 (fluorocarbon polymer, Teflon) 是一種眾所週知、能有效抵抗酸鹼、穩定性好的高分子聚合物材料，其分子式是聚四氟乙烯，英文簡寫為 PTFE (poly-tetra-fluoro-ethylene)。Teflon 熔點達 370 °C，常用於半導體製程設備之腐蝕槽或夾具材質；因表面呈現極度的疏水性 (hydrophobic)，與許多材質的黏著性均不佳，故可以當作脫模層 (mold release layer)，或是受驅動液體行徑的滑動面所在 (因為接觸角很大，幾乎不沾濕 (non-wetting))。

市售的 Teflon 通常呈圓柱狀或板狀塊材，當然無法直接應用於微機電的產品或製程，而需採用較為特別的鍍膜方式。第一種方式是利用電漿輔助沉積法所得到的 Teflon ( $C_2HF_3$ )<sup>(230)</sup>。當以  $CF_4$  進行 RIE 乾蝕刻時，若藉著加入  $H_2$  (約 10% 以上) 來降低 F/C 比例值 (fluorine-to-carbon ratio)，則不僅矽元素遭乾蝕刻的速率降低 (因為電漿中解離的氟離子減少)，甚至導致碳氫化合物 (hydro-carbon) 開始進行聚合 (polymerization) 反應，而得以在原本該腐蝕的矽晶表面成長出類似 Teflon 的薄膜。

第二種方式是採室溫下的旋塗法 (spin-coating)，利用呈現膏狀的諸如 Dupont spin-on Teflon AF 1601S<sup>(231)</sup>，旋塗在晶片基板上，經過室溫下乾固，即可得到數微米以上厚度的 Teflon 薄膜。該薄膜經實驗證實與矽 (silicon)、氧化物 (oxide)、氮化物 (nitride)、銅 (copper)、金 (gold)、鉻 (chrome) 等基板表面的黏著良好，且不管浸泡於正光阻的顯影劑 (developer)、丙酮、HF 或 BOE，都不會受損。塗佈 Teflon 薄膜時要注意氣泡 (trapped bubble) 之剔除，其方法是在薄膜乾固之前，利用抽真空的方式 (就是將晶片置於真空艙體中一段時間)，即可去除。比起第一種電漿沉積法，本旋塗法所需設備較為簡單。

上述 Teflon 薄膜備便之後，利用氧氣電漿 (oxygen plasma；幾乎適用於所有的高分子塑膠薄膜的去除)，在一般正光阻的阻擋保護下，即可進行平面圖形之定義。最後要提醒的是，Teflon 並不是絕對氣密性的材質，氧氣分子仍可以穿透之 (oxygen-permeable film)<sup>(232)</sup>，不宜直接使用於氣密封裝的應用。

### 4.7.4 矽膠

高分子塑膠材料中有所謂的「彈膠體 (elastomer)」，以擁有高變形率 (high elongation) 之彈性及良好的密合性 (good sealing) 著稱，文獻 233 就是利用矽膠 (silicone)，或稱為聚二甲基矽酮 (poly-di-methyl-siloxane, PDMS)，製成熟驅動氣壓幫浦 (thermo-pneumatic pump) 所需之微膜閥門元件。由於尺寸只在數毫米至數百微米之間，該彈膠薄膜的製備仍是採用室溫旋塗法。

以 American Safety Technologies Inc. 公司製造、型號 MRTV1 的 PDMS 膏膠為例，經旋塗以及室溫乾固後，可得到厚達 132  $\mu m$  的矽膠膜。文獻 233 同時顯示，塗佈在具氮化矽的矽晶上可以增加 PDMS 的附著性；若直接塗佈在有氧化層的矽晶上很容易發生脫層現象。MRTV1 的薄膜性質請參考表 4.25。(另可嘗試較容易塗佈的 GE RTV615 型矽膠，但是彈性

表 4.25 MRTV1 矽膠的薄膜性質。

基本特性	數值
混合黏度 (mixed viscosity)	60,000 cps
硬度 (hardness)	Shore A24
拉伸強度 (tensile strength)	500 psi (楊氏係數 0.5 MPa)
抗扯強度 (tear strength, die B)	125 lb/in
拉伸變形量 (tensile elongation)	10–1,000%
溫度範圍 (temperature range)	–55–200 °C
熱導係數 (thermal conductivity)	0.002 W/cm·K
介電強度 (dielectric strength)	550 V/mil
體積電阻率 (volume resistivity)	$1.6 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$
經室溫 24 小時凝固後，可抵擋的化學藥品	緩衝稀釋的氫氟酸、光阻顯影劑、酒精，短時間的氧氣電漿侵蝕，但在丙酮與鹼液中不能支撐太久
化學蒸氣溶液之穿透性	明顯

與耐久性都比前者差。)

另外矽膠也可以當作填塞母模 (molded squeegee) 的材質，應用於微機電的元件製作。文獻 234 即採用 Dow Corning 公司製作的 Sylgard 184 矽膠膏，分別製作了止回閥 (check valve) 的矽膠薄膜元件，以及供液體進出口管道使用的微型矽膠 O 型環。實際製作上，包括了擠壓填塞、刮刀削平以及室溫乾固等三道程序。

## 4.8 高分子加工技術

### 4.8.1 微雷射光合高分子成形技術

微雷射光合高分子成形技術 (microstereolithography, MSL) 是一種新穎的微元件製程技術，目前在所有微製造的製程發展中，微雷射光合高分子成形可製作出微小物件，並且可做出許多複雜的外形與精細的結構。相較於其他傳統的微製程技術，微雷射光合高分子成形並非由微電子技術所衍生出，而是由快速成型 (rapid prototyping, RP) 產業發展而來。事實上，微雷射光合高分子成形主要用於製作各種不同的微製程所設計的元件，而該技術是由雷射光合高分子成形技術 (stereolithography, SL) 所發展出來。

雷射光合高分子成形技術是一種快速成型的製作技術，主要用於汽車與航太工業產品的原型製造，而且由於其產品實體成形能力極佳，所以同時也廣被用於所有需要 3D 原型製造的工業與技術上。這種技術首先起源於西元 1993 年，此後各國的研究單位陸續研發出微實體微影製作的儀器，這些儀器所製作的實體皆為光線聚焦後層層堆疊而成，然而文獻中

也陸續發表不同的技術方法，但主要可分為向量掃描方式 (vector-by-vector) 與平面投影 (projection) 式。

微雷射光合高分子成形技術可以製作複雜的 3D 微結構元件，例如：微馬達元件、微流體元件及微系統元件等，並且可與微製程技術結合，例如結合厚膜光阻或是壓電材料等製程。雖然大部分微雷射光合高分子成形領域在此微製造技術領域上有一定的成果，然而，如何製造出高解析度且微小尺寸的原型元件，仍是目前主要的研究方向。

雖然微雷射光合高分子成形技術 (microstereolithography) 的名詞如今已廣泛被使用者與業界所採用，但是仍有許多不同的名稱亦被研究人員所使用，例如：微光成形 (micro-photoforming)、內部硬化成形 (IH process)、空間成形 (spatial forming)、三維光學製造 (3D optical modeling)、微雷射光合高分子成形技術 (microstereophotolithography)、光成形 (optical forming) 等。然而，所有的微雷射光合高分子成形技術都有共通的目標以及共通的基本定理：即由光線聚焦在液體樹脂上以形成空間的實體，再層層的堆疊，最後建立微小尺寸、高解析度、3D 的立體結構。

#### 4.8.1.1 雷射光合高分子成形製作法

雷射光合高分子成形技術製作法為最早且最為廣泛使用的快速成型技術，它藉由雷射造成感光液體聚合反應後，建構出一層層的結構。雷射光束在感光液體上聚焦並且掃描，使得該局部液體變為固體而形成第一層結構後，再移動第一層結構使乾淨的感光液體或樹脂液體覆蓋在剛形成的實體上面，接著再以雷射光束使感光液體或樹脂固化形成第二層。此技術在 3D 方向具有 150–200  $\mu\text{m}$  的解析度，若要往微結構尺寸發展，則解析度必須有相當大的突破，如此必須減少光束和樹脂間的反應體積。

為了控制光束在反應介質的穿透深度，感光樹脂及相關不同的溶液需特別配製。當雷射光束聚焦在表面感光樹脂上並且進行動態掃描時，為了將雷射光束直徑的大小降到數微米，首先必須增加水平解析度並正確聚焦在表面。第一種向量掃描式微雷射光合高分子成形對每一層結構的掃描方式，一般不以移動掃描鏡面的方式，而是採用在  $x$ - $y$  方向移動感光樹脂平臺的方式來完成。為了避開聚焦在液體樹脂表面準確性的問題，另一種名為平面投影式的微雷射光合高分子成形製程應運而生，物體的影像以整層高解析度方式投影在樹脂表面上，並在某深度上聚焦。

#### 4.8.1.2 向量掃描式

向量掃描式雷射光合高分子成形大致可歸類為三種型式：限制型表面技術、自由表面技術 (free surface technique) 及集體光纖製程 (collective manufacturing with optical fibers)，分別具有各自機構上的差異性。

### (1) 限制型表面技術

1993 年 Takagi 等人在 MHS 國際會議<sup>(235)</sup>、Ikuta 等人在 MEMS 國際會議<sup>(236)</sup>，首先發表關於微雷射光合高分子成形相關技術的論文，他們藉由光束的向量對向量的一層層掃描方式，穿透視窗聚焦在樹脂上以便建構物體，如圖 4.200 所示，此機構並沒有掃描鏡面來反射雷射光，而是以  $x$ - $y$  方向改變的 2D 平臺來移動整個光學系統的聚焦位置，或者當聚焦位置固定時，用來改變樹脂的光反應系統平臺。當層與層作轉換時，光遮罩阻擋光束前進，防止新的聚合反應產生。

使用玻璃視窗主要是為了推動流體以及固定樹脂的厚度，然而，透過一個透明視窗作聚合反應最大的缺點，在於已形成的高分子材料黏著其上，在整個製程中，這樣會容易造成局部或完全的結構性破壞。

### (2) 自由表面技術

為了避免高分子黏著在玻璃視窗上，便有某些研究者以自由表面技術來作為改善，Zissi 等人於 1994 年首先提出此方法<sup>(237)</sup>，到了 1998 年 Zhang 等人也同樣使用此微雷射光合高分子成形方法<sup>(238)</sup>。在此種技術中，光束固定聚焦在樹脂的表面，以向量對向量  $x$ - $y$ - $z$  三軸方向移動感光平臺來製作層狀結構。雖然這樣的機構比前一個方法容易建立物體，然而控制樹脂層的厚度仍是困難的，一旦液體層擴散到整個已形成的樹脂表面時，必須等待重力使其達到表面水平，因此必須儘可能使用低黏滯係數的液體。

### (3) 集體光纖製程

研究此技術的人並不多。隨著微雷射光合高分子成形發展，由於面積有限，因此一般元件以批次製造完成。對微製造領域而言，傳統的微製程方式為晶圓等級的製程，具有可大量生產而降低成本的優點。Ikuta 等人於 1996 年研發出集體式微實體微影製程，如圖 4.201 所示<sup>(239)</sup>，使用 5 個陣列式的單一光纖，並且以氙氣所產生的 UV 光線聚焦在 5 個不同

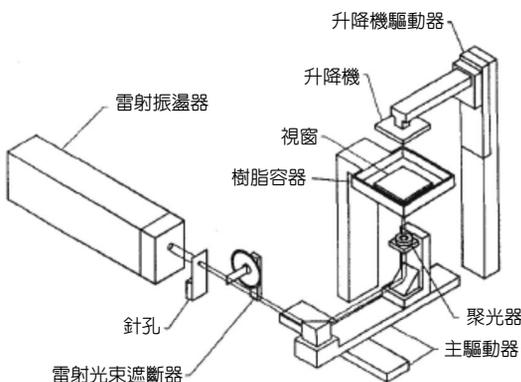


圖 4.200 藉由一層穿透性視窗，向量對向量的微雷射光合高分子成形機構<sup>(235)</sup>。

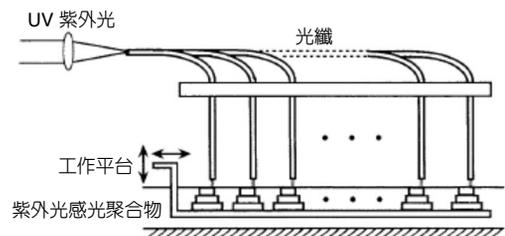


圖 4.201 集體式微雷射光合高分子成形製程。

的樹脂液體自由表面，藉由電腦控制  $x$ - $y$ - $z$  方向移動平臺掃描以層對層向量組成的元件，然而，此種技術的缺點在於其解析度沒有其他向量掃描式的 MSL 機台來得好。

### 4.8.1.3 平面投影式微雷射光合高分子成形

平面投影式微雷射光合高分子成形 (projection microstereolithography) 是近幾年發展出的整合性 MSL 製程，此方法比向量掃描式的快速成型技術困難許多。此外，系統組成元件包含動態的圖形產生器 (dynamic pattern generator)，由於解析度問題為此系統的關鍵技術，一直到 1995 年才商品化。

#### (1) 原理

整合性 MSL 的原理如圖 4.202 所示，藉由模型製作的步驟，在選定的平面上作單位方向、尺寸以及切薄片等動作，配合 3D 的電腦輔助設計出各個物件，將每一個薄片 (slice) 轉成繪圖檔案，接著輸入、驅動動態圖形產生器，以物件底部的切平面開始製作。光源發出的光束經由圖形產生器變成所要的一層影像圖形，接著聚焦光學元件 (focusing optics) 將影像縮小並且聚焦在聚合性液體的表面，而受光面積會選擇性的凝固，因此所需的圖形形成了薄薄的一層聚合物。光遮斷器 (shutter) 則控制光照射的時間，以便在聚合物層的聚合作用完成後，精確地控制光路而立即將照射光線遮斷。當樹脂聚合物受光凝固後，光遮斷器便立即將照射光線遮斷，隨即將樹脂凝固物浸入反應槽中直到樹脂聚合物完全覆蓋其上，再打開光遮斷器使光線照射樹脂聚合物，形成另一層的樹脂凝固層。如此反覆以上的製程步驟，聚合物一層一層的堆疊直到物件形成為止。完成物件後將該聚合物從光反應槽中移除，並以適合的溶劑清洗。

平面投影式 MSL 的優點比向量掃描式 MSL 來得多，例如：與單一點光源聚焦在平面上比較來說，平面投影式 MSL 光束通量強度比較低，如此，可以避免由熱效應所產生的聚合反應；而且平面投影式 MSL 製程非常快速，無論圖形的形狀如何，皆可由一次照射而形成。

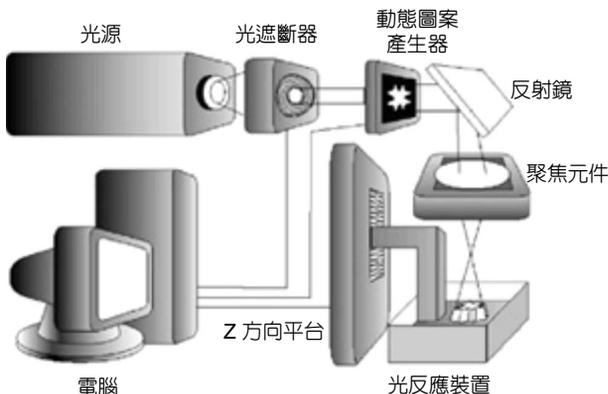


圖 4.202

整合性微雷射光合高分子成形機構圖<sup>(240)</sup>。

### (2) 液晶顯示圖形產生器

投影式 MSL 不使用真的光罩，而使用動態圖形產生器，其組成為一個電腦控制的 LCD 鏡面板。一般而言，係一個具有位址記憶的 LCD 光學閥陣列，用來控制光線的開與關。

使用 LCD 來當作特殊的光線調變器與 UV 光線並不能一起搭配使用，因此可見光源在投影式 MSL 變得很重要，同時光感樹脂也必須選擇與可見光適用的材料。第一個作此實驗的研究團隊使用氬離子雷射，波長 515 nm，而雷射光為點光源，因此配合一個光學架設平臺使投射光重新分布成一高斯平面 (Gaussian top-flat profile)<sup>(241)</sup>。到了 1998 年 Loubere 等人發表另一個技術<sup>(242)</sup>，該技術不再使用雷射作為光源，而以鹵素燈泡取代之，如此不但價錢比雷射便宜，而且可降低斑點效應。

### (3) 數位微鏡面元件圖形產生器

另一種組成圖形產生器為德州儀器生產的數位微鏡面元件 (digital micromirror device, DMD)，它是一種靜電式微鏡面致動器，是以微機電製程做成的光學開關<sup>(243)</sup>。

DMD 是由類 CMOS (CMOS-like) 製程完成，並且批次做出  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  大小的鋁鏡面。鏡面的旋轉藉由靜電吸引力驅動，並結合 DMD、光源與光學系統，以及鏡面懸樑的操控技術，每一鏡面反射投影鏡面 (projection lens) 的入射光或者阻擋其前進。當鏡面旋轉正 10 度，相對應的影像畫素轉為明亮；相反地，鏡面旋轉負 10 度時，相對應的影像畫素轉為暗。當然，DMD 晶片可以迅速作光的開關，當 DMD 結合彩色旋轉盤時，其速度足夠形成灰階與彩色的影像，然而，在 MSL 機構中的圖形轉換器上，並未使用這個功能。

為了顯示此技術的可能性，以一個具有 VGA 解析度 ( $640 \times 480$ ) 陣列式微鏡面為例說明，此技術由 Bertsch 等人以可見光實現於第一個原型開發<sup>(244)</sup>。在此儀器中，光源為金屬鹵素燈泡，而波長則藉由多頻帶通濾波器 (broadband pass filter) 來得到。不同的光感應樹脂在此機構中被研發出來，首先第一步，高解析度的樹脂適用波長為 530 nm，它不但製造出許多的零件，而且還可以顯示重要的變形資訊；在第二步驟中，發展出 410 nm 適用樹脂，它



圖 4.203 由 EPFL 發展出的紫外光 DMD 微雷射光合高分子成形機器<sup>(245)</sup>。

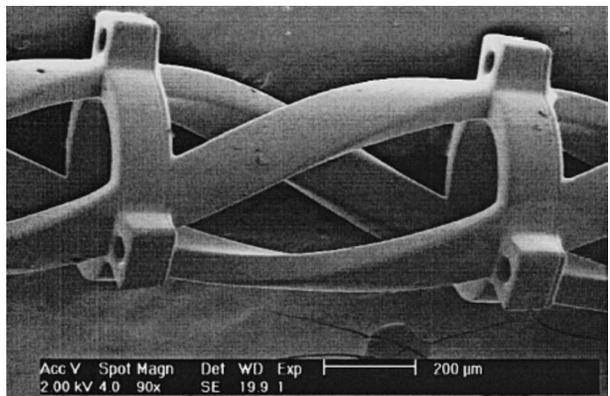


圖 4.204 微螺旋結構<sup>(247)</sup>。

有很多成分接近傳統的雷射光合高分子成形，事實上它對 UV 光並不反應，但卻可適用在可見光的藍光中，這樣的機器每小時可容許 200 到 300 層的製程速度。

第二種創造的 MSL 機器可用於 UV 光中，搭配解析度 XGA (1024 × 768) 的 DMD 晶片。如圖 4.203 所示為此機器外觀，是由瑞士聯邦政府技術中心 (Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne, EPFL) 所發展出，其光源是一個金屬鹵素燈泡結合多頻帶通濾波器 (broadband pass filter)，以得到可見光波長，並且使用 acrylate-based 樹脂，其具有對照射光線波長的高吸收性，而且有接近傳統雷射光合高分子成形樹脂的機械特性。

#### 4.8.1.4 應用

MSL 目前已是商品化的製程技術，隨著微小化產品的快速成長，高解析度的小尺寸原型元件需求也變多，傳統的快速成型機已經無法達到此微米等級。MSL 主要商業化的應用在於快速成型的產品上，最早開始販賣 microTEC 原型元件為德國的公司，而 MSL 最重要的發展應用如下文說明。

##### (1) 高複雜幾何物件

使用 MSL 發展出的元件皆是傳統微製程方法很難製作的物件，例如：微管道<sup>(246)</sup>、微齒輪<sup>(247)</sup>、微圓錐<sup>(246)</sup>、微渦卷彈簧結構<sup>(248)</sup>、微螺旋結構<sup>(247)</sup> (如圖 4.204 所示)、可轉動的自由元件<sup>(248)</sup>、3D 網狀結構<sup>(248)</sup> 等。

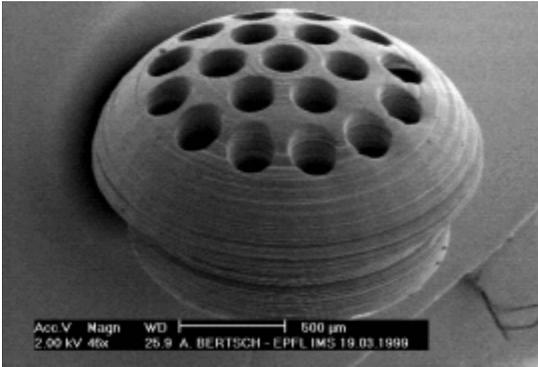
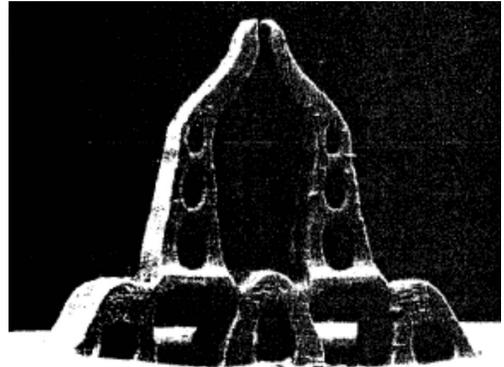
##### (2) 微機械元件

大部分研究單位已經對微系統、微流體等領域有許多研究，這是一個逐漸成長的領域，致力於高解析度原型物件，特別是醫療科學技術領域。當尺寸變小時，內科內視鏡用的光學、化學感測器在放入檢體中可減少排斥的產生<sup>(240)</sup>；人類用的助聽器製造業嘗試設計出質量輕的產品，體積小達到配戴舒服、外觀無法看出來的圓形外形，其自然幾何形狀可以完全貼近人耳的構造，如此需要製造出複雜且微小的結構，如圖 4.205 所示的助聽器結構。

##### (3) 微系統零件

當 MSL 由快速成型技術發展並且不需要晶圓等級的製程時，許多研究團隊致力於使 MSL 與傳統矽製程整合在一起，以致於發展出新的平面結構功能以及創造許多微系統零件。1994 年 Takagi 等人藉由 MSL 做出微爪形結構<sup>(249)</sup>，如圖 4.206 所示，並且藉由壓電致動器來驅動。

MSL 同時也結合厚膜光阻 UV 微影製程<sup>(247)</sup>，在 MSL 的後段製程中，3D 聚合物微結構可以藉由 SU-8 厚膜光阻製作出高深寬比的元件。如此，將 MSL 的平面曲線結構加上 SU-8 技術晶圓等級的製程，使兩者的優點結合，在微米精確度下做出平滑垂直壁。如圖 4.207 為

圖 4.205 助聽器結構<sup>(240)</sup>。圖 4.206 微爪形結構<sup>(249)</sup>。

MSL 所製的圓錐狀軸承附著在 SU-8 厚膜製成的齒輪上，而兩個結構要能夠結合在一起，須事先以微機電製成元件，再由傳統的微製造技術將 MSL 直接長在元件上，主要關鍵在於將 SU-8 製成的部分浸入光反應槽中，然後以 MSL 儀器上的光束進行對位。

另一種微系統元件型式為 MSL 所製的機械結構，結合形狀記憶合金 (shape memory alloy, SMA) 線來形成一多個自由度的 3D 致動器<sup>(250)</sup>，當機械結構設計好之後，夾型區域提供 SMA 線插入，接著 SMA 線以光聚合黏著劑固定在機械結構中，一旦固定在聚合物結構後，SMA 線便會因焦耳熱效應 (Joule effect) 傳遞機械應力，使得整個結構變形，微致動器便具有分布性的彈力或彈性樞紐特性。

#### (4) 微流體元件

許多研究者探討以 MSL 方法來製作微流體元件，而 MSL 確實可以做出管道、連接器等樣式，此為傳統微製程技術不可能達成的結果。不同的被動微流體元件目前已發展出來，例如彎管、微結構閥、微流管道及雙層單向連接器<sup>(240)</sup>，以及大尺寸工業靜態 3D 微混

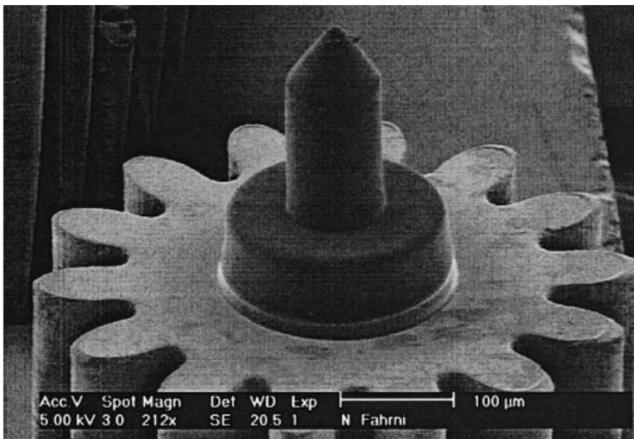


圖 4.207

MSL 所製的錐狀軸承附著在 SU-8 厚膜製成的齒輪上<sup>(247)</sup>。

合器<sup>(251)</sup>，如圖 4.208 所示為大尺寸工業靜態微混合器的剖面圖。更多複雜的被動微流體元件已經於文獻中發表，例如結合不同技術或者在 MSL 製造過程中插入薄膜結構。

一種螢光酵素 (luciferase) 接合的無細胞生物化學晶片 (cell-free biochemical chip)<sup>(252)</sup>，由 MSL 所製的透光反應區加上可以控制化學反應的光感應器結合在一起，如圖 4.209 所示。

另一種更強的設計是有關光蛋白質的接和反應器<sup>(253)</sup>，此反應器結合多種功能的反應槽在一起，分別具有閥、反應區、儲存槽及感應器等功能，圖 4.210 所示為各個元件圖形，而圖 4.211 為各部件的整合圖形。

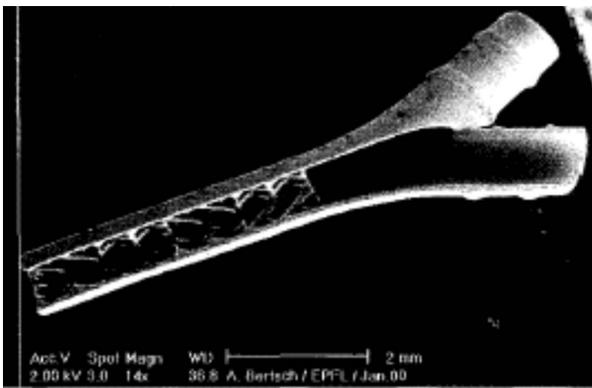


圖 4.208 大尺寸工業靜態微混合器的剖面圖<sup>(251)</sup>。

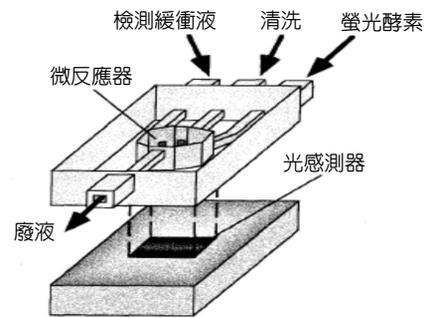


圖 4.209 無細胞生物化學晶片結構示意圖<sup>(252)</sup>。

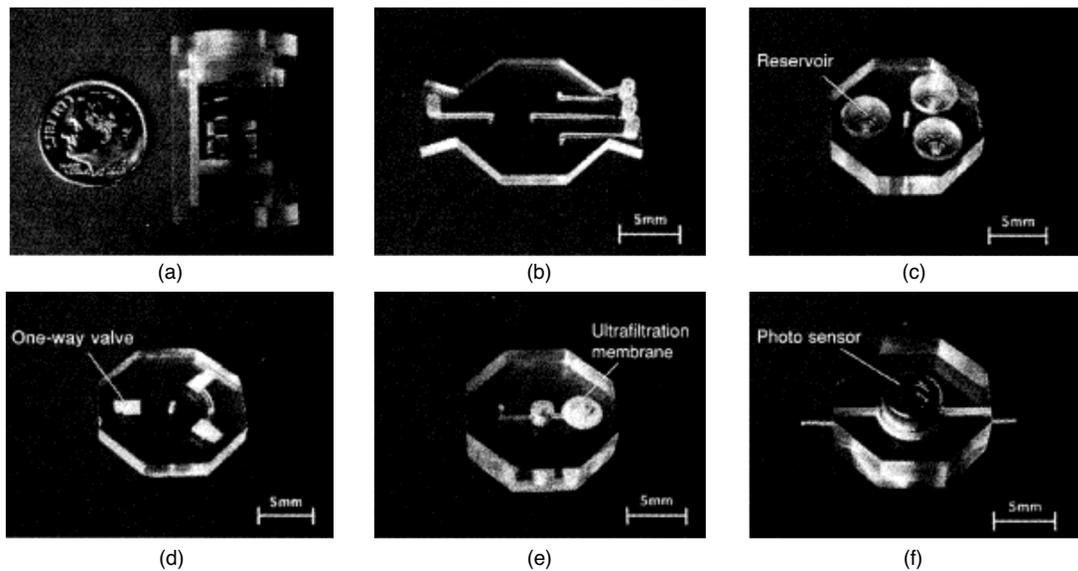


圖 4.210 光蛋白質之接合反應器的各個功能元件：閥、反應區、儲存槽及感應器<sup>(253)</sup>。

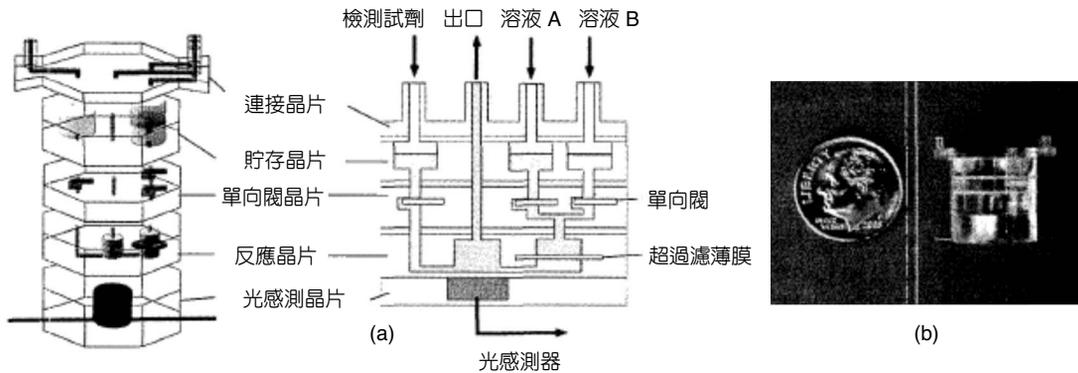


圖 4.211 光蛋白質之接合反應器各部件的整合圖形<sup>(253)</sup>。

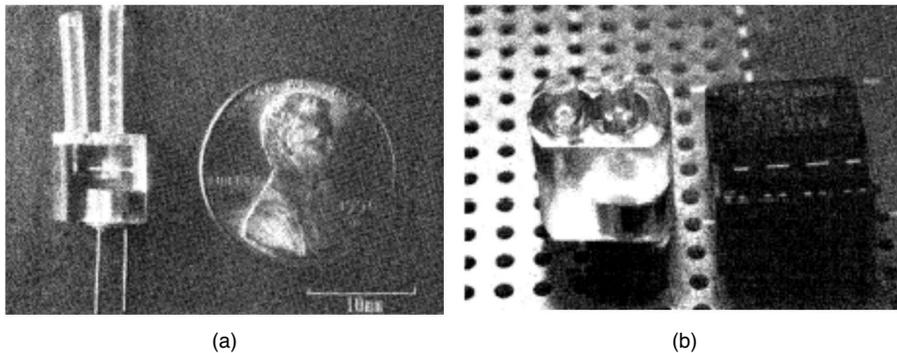


圖 4.212 濃縮晶片實體圖<sup>(254)</sup>。

圖 4.212 所示為一種濃縮用晶片的實體<sup>(254)</sup>，為 MSL 的元件，包含微流管道、微反應槽，其中微反應槽在製造過程中，以超過濾薄膜插入其中分成兩部分，且用二極體雷射來監控其濃度，此實驗以光學即時偵測反應區的蛋白質接合所發出的冷光生化反應作為監控。

#### 4.8.1.5 結語

微雷射光合高分子成形 (MSL) 是一個新發展的技術，分為向量掃描式與投影式整合性的微雷射光合高分子成形製程，可以創造出相當小尺寸、複雜的 3D 實體元件，尤其對於生物醫學領域，可以製作出微製程領域不容易達到的解析度與微小化結構，未來對生醫的應用具有相當貢獻。然而 MSL 至今尚未商品化，即使一些快速成型機器可以用來建立微小物體，卻不可能以傳統或微小光束的 SL 來完成，即使大部分的研究團隊已發展出自己的微製造技術，然而此技術的第一個應用領域在於快速成型。目前快速成型技術正面臨著微小尺寸、高解析度元件的製作，MSL 可以和傳統的微製造技術並存，但是 MSL 仍受限於微系

統領域，例如結合厚膜光阻作微齒輪、結合壓電材料作微爪結構等，而非晶圓等級可以批次製造。MSL 所製造的元件具有 3D 實體的特徵，且大部分所做的皆為複雜的物體，這意味著在某些應用上，MSL 不是原型的技術，而是一種微製程的技術。

## 4.8.2 軟式微影技術

### 4.8.2.1 技術背景

微機電系統 (MEMS) 在短短數年快速的發展下，儼然已成為本世紀與生化技術並行的主流科技。從各種研究文獻也看到，MEMS 在製程設計上不斷地突破創新、趨向成熟。然而在研發與商品化的路途上，MEMS 所面對高額的製作成本，卻是一道高大的門檻，讓許多研究者望之怯步，這也是每個 MEMS 研究單位的沈重負擔。為了因應這個問題，許多極富創意的想法便隨之產生，而軟式微影 (soft lithography) 即是個重要的例子<sup>(255,256)</sup>。

軟式微影是由哈佛大學生物化學教授 George M. Whitesides 在 1997 年所提出，而這套製程方法原先是要克服光學微影解析度的極限，並利用翻模、轉移的方式製作更細微尺寸 (約 30 nm) 的奈米結構 (nanostructures)，然而，後來這套方法廣受應用卻是因其製程快速並且成本低廉。軟式微影有別於傳統微機電技術中的光罩微影技術 (photolithography)，它代表了一種非光微影 (non-photolithographic) 的技術，其主要是藉由自我組成及複製成形的特性，以達到製造出極微小元件之目的。它的原理主要是利用高分子材料化學反應產生自組裝 (self-assembly)，與多次翻模技術製作微米或奈米的結構，具有便利性佳、高製程效率與低成本的優點，利用具有彈性體的母模或形狀，將原料翻印或轉印在結構上，製程尺寸的範圍從 30 nm 到 100 nm，應用的範圍包括光學導線、感測器、致動器、微型幫浦、生醫晶片、微流結構與奈米表面處理等。藉由表 4.26 的比較，更可以說明此類技術與光罩微影技術的不同點<sup>(256)</sup>，如不需耗時費事的蝕刻過程、雙面加工容易與材料選擇多樣等。

在整個軟式微影的製程中，主要是利用一種透明的彈性高分子聚合物材料二甲基矽氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS)，作為翻模用的彈性印章 (stamp)，利用印章圖形轉移的方式，並搭配不同的後處理 (如蝕刻、灌模等)，來完成各種不同的微結構。其中，因各種製程技術的差異，常用的軟式微影主要可區分成以下四種：(1) 微接觸印刷 (microcontact printing,  $\mu$ CP)、(2) 毛細管微成形 (micromolding in capillaries, MIMIC)、(3) 微轉印成形 (microtransfer molding,  $\mu$ TM) 及 (4) 複製成形 (replica molding, REM)<sup>(255)</sup>。

在說明各項軟式微影技術之前，此處先對自組裝膜的概念及常用的高分子材料聚二甲基矽氧烷之特性做簡單的介紹。

#### (1) 自組裝單層膜 (Self-Assembled Monolayer, SAM)

自組裝作為製造有機超薄膜的一種新型分子組裝技術，越來越引起人們的興趣。自組

表 4.26 光罩微影技術與軟式微影之比較表。

	光罩微影	軟式微影
如何定義圖案	硬體光罩 (利用 Cr 在石英板上定義圖形)	利用模具和壓印的方式 (利用模造技術將圖案轉到 PDMS 上)
可以直接定義圖案的材料	光阻 (添加光感的高分子材料)	光阻 <sup>a,e</sup>
	自組裝於 Au 和 SiO <sub>2</sub>	自組裝於 Au、Ag、Cu、GaAs、Al、Pd 及 SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup> 不感光之高分子材料 <sup>b,e</sup> (epoxy、PU、PMMA、ABS、CA、PC、PE、PVC) 高分子材料前身 <sup>c,d</sup> (至碳及陶瓷) 珠狀聚合物 <sup>d</sup> 導體聚合物 <sup>d</sup> 膠狀材料 <sup>a,d</sup> 燒結材料 <sup>c,d</sup> 有機和無機鹽類 <sup>d</sup> 生物巨分子 <sup>d</sup>
轉印上去可以形成的表面和結構	平坦面和 2D 結構	平坦面、非平坦面、2D 結構、3D 結構
目前解析度的極限	~250 nm (投影) ~100 nm (實驗室)	~30 nm <sup>a,b</sup> , ~60 nm <sup>c</sup> , ~1 μm <sup>d,e</sup> (laboratory)
最小可形成的特徵大小	~100 nm (?)	10(?)–100 nm

a :  $\mu$ CP, b : REM, c :  $\mu$ TM, d : MIMIC, e : SAMIM。

PU : polyurethane ; PMMA : poly (methyl methacrylate) ; ABS : poly (acrylonitrile-butadiene-styrene) ;

CA : cellulose acetate ; 聚苯乙烯 (PS) : polystyrene ; 聚氯乙烯 (PVC) : poly (vinyl chloride)。

裝膜的成膜原理是通過固液界面間的化學吸附，在基體上形成化學鍵連接、取向排列及緊密的二維有序單分子層，此為奈米級的超薄膜。活性分子的頭基與基體之間的化學反應，使活性分子佔據基體表面上每個可以鍵接的位置，並通過分子間的力使吸附分子緊密排列。如果活性分子的尾基也具有某種反應活性，則又可繼續與別的物质反應，形成多層膜。由於需通過化學反應形成化學鍵，因此成膜具有選擇性，一定的活性分子只能在與之相應的基體上成膜。

自組裝單層膜由於具有製造簡單、性能穩定、厚度小與基體結合性能好等特點，得到了人們的重視。分子自組裝單層膜的特徵與優點在於可在任意形狀的表面成膜、被破壞的膜可原位生成，通過控制分子組成，分子自組裝單層膜的性質可隨柔性發生變化，少量的

成膜材料即可使大面積表面包裹一層有序分子膜，以及有較高的堆積密度和較低的缺陷濃度等。這種超薄膜在非線性光學、材料科學、生物學及光化學等領域極具重要價值。在微機械技術過程中加入製備矽烷自組裝膜的程序，減小了微機械中的黏著和靜摩擦。帶氟原子端點的矽烷自組裝膜比同種材料的 LB 膜排列更緊密，很少有空洞。以摩擦力顯微鏡分別測得在矽片上製備矽烷自組裝膜可以將摩擦係數由 0.5 左右降至 0.1。矽烷在自然氧化的矽表面上(單晶矽、玻璃、雲母)，鏈烷酸在自然氧化的鋁、銅和銀上，烷基硫醇在 Au、Ag、Cu、GaAs 表面等。由於聚矽氧烷的網狀結構，矽烷在 SiO<sub>2</sub> 表面上通過共價鍵形成的單分子膜穩定而牢固；而硫醇-金屬的極性鍵使得硫醇在 Au、Ag 表面形成穩定的單分子膜。在微矽馬達上製備矽烷自組裝膜，可以降低磨損，減小摩擦力/力矩，達到旋轉平穩。自組裝膜同時也是一種極有前景的分子極超薄潤滑膜。

SAM 主要的成膜種類可分為：① 有機硫醇 (alkanethiol) 在銀、金、銅表面；② 有機矽衍生物在含羥基表面，如矽表面的二氧化矽，鋁表面的氧化鋁；③ 醇、胺在白金表面；④ 羧酸在氧化鋁、銀表面。

## (2) 聚二甲基矽氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS)

PDMS 之分子鏈極為柔軟，分子轉動能障低而且矽氧鍵能高，具有下列諸多特點：良好的熱穩定性與氧化穩定性、表面張力低、良好的透氣性及電絕緣性，低溫下仍具有柔軟性、彈性及流動性，耐候性佳，生物相容性佳等特點，在高分子材料的改質中，一般多以摻混或共聚合的方式在塑膠中添加小量的橡膠以改進之。聚矽氧烷由於其優良柔軟性與熱穩定性，常作為酚醛樹脂、壓克力樹脂與環氧樹脂的改質劑，但由於聚矽氧烷與其他高分子之相容性較差，加上聚合反應的差異性，而造成改質上的困難。歸納以往的研究結果，以矽氧烷改質一般塑膠的途徑有：互穿網型結構、團聯共聚合物及接枝共聚合物等三種，在微機電領域中它是極佳的高分子製程材料。

PDMS 常用來搭配 LIGA、類 LIGA 與 DRIE (deep reactive ion etching) 的製作過程，其深寬比高達 100，以 PDMS 為主的複製技術大都應用於微流體設計，它具有堅固、光學特性佳與價格低廉等優點。PDMS 可在室溫下操作，在 65 °C 時會發生固化，本身為一種疏水性矽膠類的材質，具有相當好的電絕緣性，並且能夠吸收震動、減少應力的衝擊；其功能不受環境溫度或溼度影響，容忍的範圍相當大。材料本身可以抵抗臭氧及紫外光的作用，具有相當好的化學穩定性；對於矽晶圓、玻璃或 PMMA 有相當不錯的附著力，可以貼附在一般光滑的基板表面。在製造的過程中，可以以翻模方式大量生產特殊的立體結構，或是藉由塗佈的方式覆蓋表面。PDMS 固化前，成黏稠態流體 (黏度約 3900 mPa·s)，容易定義形狀；固化後具有彈性，彈力模數 1.4 MPa，使用上並沒有溶劑揮發的問題；操作的溫度範圍相當廣，可以長時間在 -45 到 200 °C 正常作用<sup>(257,258)</sup>。

### 4.8.2.2 微接觸印刷術

微接觸印刷術 (microcontact printing,  $\mu\text{CP}$ ) 是一種奈米元件製程的新方法，能在金、銀、矽片、陶瓷等基材表面印刷出奈米—微米量級的精細結構，印製導電高分子微電路，以及製作三維結構微製品。該方法精確重複、工藝簡單，對實驗室條件要求也不高，在微電子學、超微機械加工等超微元件製程中有很好的應用前景。簡便、可精確重複的印刷術曾為人類文明作出重大的貢獻，隨著時代發展，製造技術進入微米乃至奈米微觀範疇，類似的微觀圖紋印刷在微電子學、超微機械加工、微觀化學反應和生物等研究領域仍有很大的吸引力。傳統的光刻方法適用於製作微米量級的結構，要製作更微細的圖紋，就要採用紫外光、電子束、X 射線等更短波長的光來蝕刻，若要製作  $0.5 \mu\text{m}$  以下的圖紋難度就很大了，然而  $\mu\text{CP}$  經過一定的技術處理，能很容易地製造出小至  $100 \text{ nm}$  的精細結構， $\mu\text{CP}$  可說是以美國哈佛大學 Whitesides 教授研究群為主的多個研究小組集體開創的技術<sup>(259)</sup>。

#### (1) 微接觸印刷原理

微接觸印刷術是一種使用高分子彈性「印章」和自組裝單層膜 (SAM) 技術，在基片膜 (通常是金膜) 上印刷奈米—微米量級圖紋的新技術。在蝕刻有精細圖紋的矽片表面淺鑄，加熱固化後剝離，矽片上的精細圖紋就傳遞到 PDMS 表面上，這就是所謂彈性印章。其以烷基硫醇為「墨水」，用 PDMS「印章」在基片的鍍金表面上「蓋印」，精細圖紋就由彈性印章傳遞到了金基片表面。「墨水」中的硫醇基與金反應，形成自組裝單層膜 (SAM)，單分子層對化學腐蝕液有阻隔作用，用蝕刻劑進行腐蝕，就在基片上得到與原蝕刻圖紋完全一樣的精細圖紋 (圖 4.213)。

圖 4.214 顯示某些印章的圖案結構會在轉印過程中造成失真的影響，如果印章深度太淺，則在轉印的過程中，可能會把不想要的部分也一併轉印過去，或是深度過深，也可能會造成印章圖案的變形。微接觸印刷過程可能的失真情形包括成對 (pairing)、下陷 (sagging) 及縮減 (shrinking)<sup>(255)</sup>。

#### (2) 微接觸印刷優點

與目前在微製造領域廣泛使用的光刻技術相比，微接觸印刷 ( $\mu\text{CP}$ ) 有如下幾個優點：

1. 過程簡單， $\mu\text{CP}$  是一種印刷過程，效率較高，而光刻要先在基材的表面上塗上光阻，用帶有圖案的光罩遮光，然後用紫外光或電子束照射、顯影、蝕刻。其問題在於每個製品都要經過這樣的步驟，較為繁雜。
2. 彈性印章可重複 100 多次，它的複製也很容易，而進一步提高效率。
3. 對實驗要求不高，適於沒有光刻設備的實驗室使用。
4. 光刻法能夠在曲面上蝕刻圖案，而高分子彈性印章有優良的彈性，能用於三維尺度結構的複製。

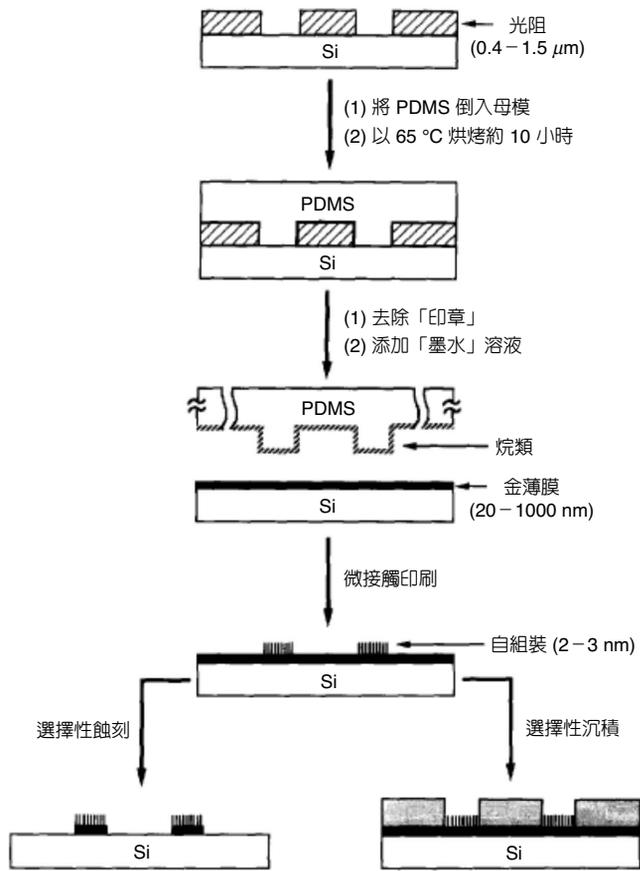


圖 4.213 微接觸印刷<sup>(260)</sup>。

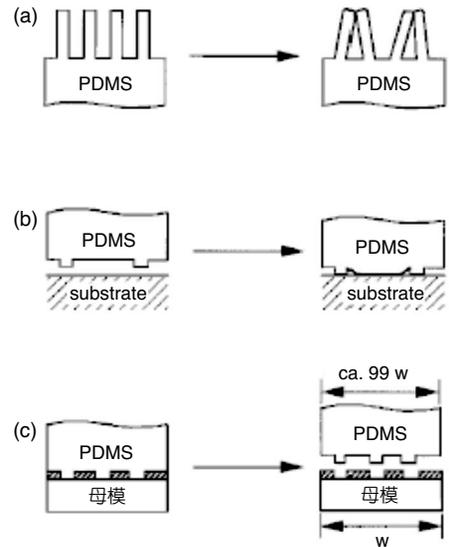


圖 4.214 微接觸印刷過程可能的失真情形：(a) 成對，(b) 下陷，(c) 縮減<sup>(255)</sup>。

$\mu$ CP 適用於微米至奈米級精細圖紋的印刷，最小可印刷幾十奈米大小的圖紋，清晰度優於 50 nm，能用於電路芯片、微型機械結構等超微元件的製造，也可以作為進行生物、微觀化學反應等方面研究的工具，如用以微接觸印刷方法印刷抗體光柵成為生物感測器，能選擇性固定抗原檢測大腸桿菌，及製作微化學反應器和毛細電泳系統等。

### 4.8.2.3 毛細管微成形 (MIMIC)

#### (1) MIMIC 原理

MIMIC 之方法是先將 PDMS 的模子放置在基質的表面上，在介於基質表面和 PDMS 模子間的中空通道會形成網狀系統，然後將低黏度的預聚合高分子 (prepolymer) 液體放置於通道的開口端，而此液體會因為毛細現象的作用自動地進入並填滿通道。經由烘烤固化

(curing) 後，預聚合高分子會變成固體，然後將 PDMS 移開後，就可以形成如圖案所示的微小聚合體結構。其簡單之示意圖如圖 4.215。

與光微影 (photolithography) 比較起來，MIMIC 所能使用的材料範圍更為廣泛，包括有可紫外光光固化 (UV-curable，或可熱固化 (thermal curable)) 的高分子材料等，圖 4.216 為 MIMIC 所形成結構之類型。

## (2) MIMIC 技術之限制

MIMIC 是一種能容納多種材料的微製造方法。目前使用此方法而製造出的平行線剖面積值最小為  $0.1 \times 2 \mu\text{m}^2$ ，但這並不代表是此技術的極限值了。目前 MIMIC 發展階段有以下之限制：

1. MIMIC 需要一個由毛細管組成的流體連接網狀系統。
2. 毛細管填充之動作在短距離 ( $\sim 1 \text{ cm}$ ) 是快速且完全的。可是在長距離時，填充速度會由於在毛細管中的流體黏性阻力和流體必須運送的距離而明顯地下降。如果流體阻力夠大的話，那麼毛細管前端處可能會無法完全地填滿。

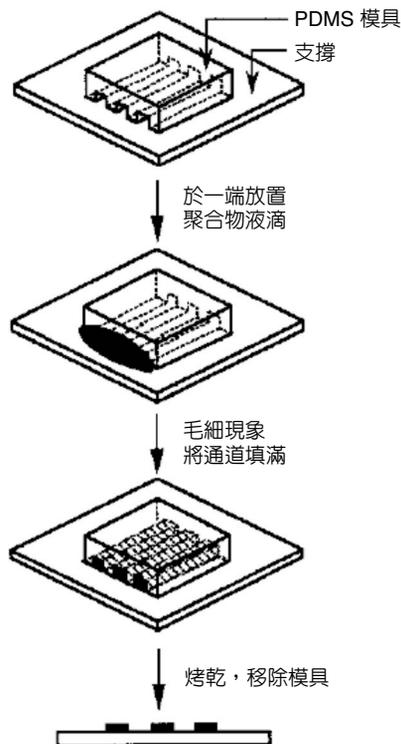


圖 4.215 MIMIC 程序示意圖<sup>(255)</sup>。

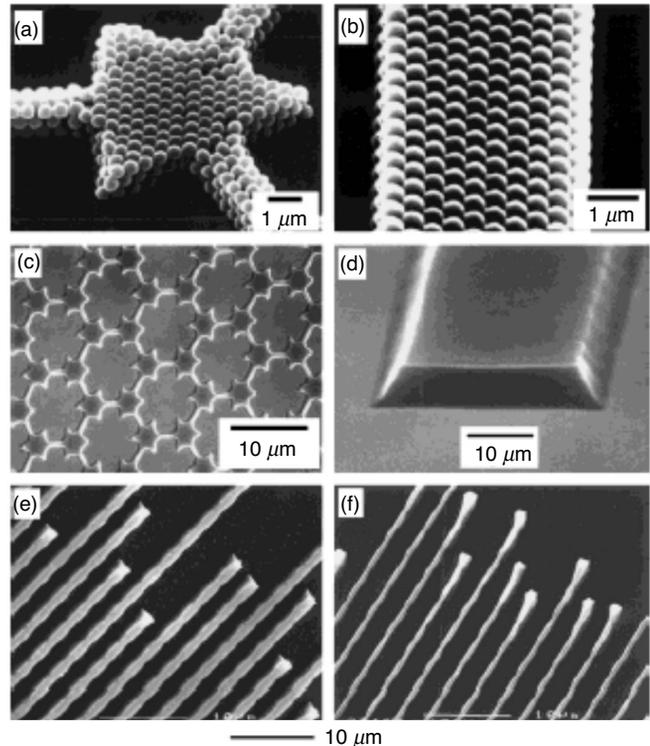


圖 4.216 MIMIC 製程技術可形成之結構<sup>(255)</sup>。

3. 當毛細管橫斷面面積減小，且當介於兩個表面間的自由能減少時，填充速率也會減小。雖然在實驗上已有好幾種適用於微尺寸 (直徑  $< 50 \text{ nm}$ ) 的流體，然而也只是對短距離而言。對於微製造中的小毛細管而言，其非常慢的填充速率會限制 MIMIC 的益處，除非有新的流體輸送方法發展出來。

### (3) MIMIC 技術之優點及缺點

以上的方法不需要特別的設備，不像光微影 (photolithography) 製程必須在避免有灰塵和髒污的清淨空間內，並且在應用上，其提供了快速的優點。此外，此方法可以運用許多的材料來製造極微結構物，包括生物研究所需的複合有機分子，並且可以在彎曲面上印刷或形成圖案 (或結構)。但是此方法在複雜的極微電子之製造上卻不是非常理想的，因為此技術在二維結構物的製造上雖有很好的再現性，但是在電子元件的適用性及三維複雜結構物的製造仍然有些應用的困難待克服。

### (4) MIMIC 之實際應用

#### ① 3D MIMIC

首先利用製作出之三維 PDMS 模 (如圖 4.217)，然後利用此 PDMS 模來達到在平面上印刷出所要圖案的目的。整個過程中最難的是在於如何正確地製作出此三維的 PDMS 模，而其也關係了整個實驗之成敗。

#### ② 半波整流器 (half-wave rectifier)

在製造過程中 (見圖 4.218)，其分別在過程 (a) 和 (d) 中應用了 MIMIC 的製作方法，並在過程 (g) 中結合了  $\mu\text{CP}$  的技術，以達到製作出此電子元件之目的。

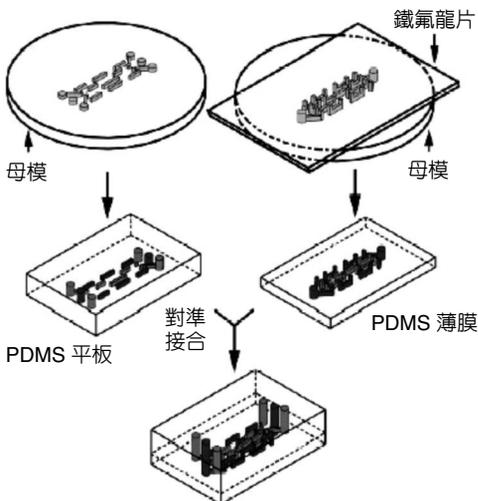


圖 4.217

三維微流體印章 (3D microfluidic stamp) 製程示意圖

(261)。

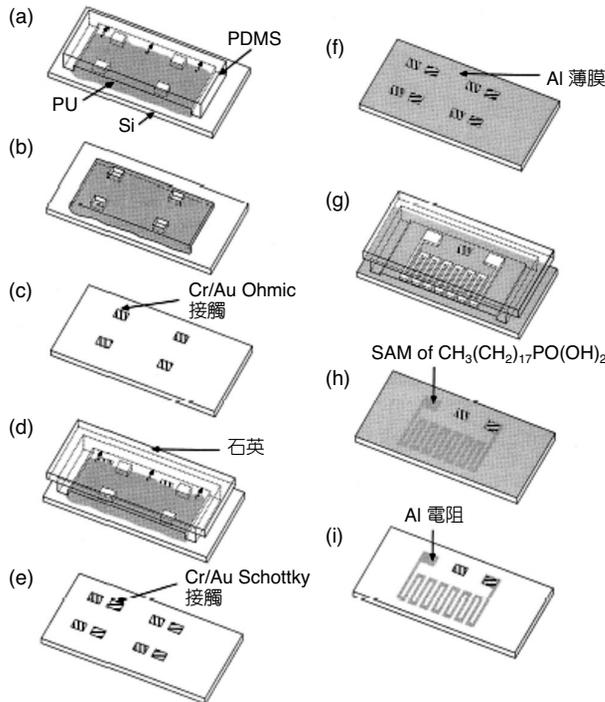


圖 4.218

利用軟式微影製作半波整流器之步驟  
(262)。

### ③ GaAs/AlGaAs 場效電晶體 (field effect transistor, FET)

如圖 4.219，分別在過程 (a)、(d)、(g) 中運用了 MIMIC 之技術，類似此種在多層板之電子元件技術，在未來的應用上被賦予極大之期望，但並不是非常看好。

#### 4.8.2.4 微轉印成形 ( $\mu\text{TM}$ )

微轉印成形 (microtransfer molding,  $\mu\text{TM}$ ) 是在 1995 年由哈佛大學所發展出來的技術，利用具有良好光學特性與彈性極佳的 PDMS 作為母模，利用 UV-PU 型材料經紫外光照射會加強之負光阻特性進行快速 3D 結構堆積製程，達成面積廣與高深寬比的微結構，更由於可產生良好的塑性變形，可打破一般微型感測器只具有單一方向偵測的限制，增加三維型式傳遞轉換光學性質，大幅提升微機電應用的範圍與減低其製程限制。

##### (1) $\mu\text{TM}$ 原理介紹

$\mu\text{TM}$  的原理其實就是來自於大型鑄模與翻模技術的構想，但是微小化以後有些困難便必須設法解決，如脫模的部分由於質量減少與表面積增加，容易造成黏著現象，因此需要藉由材料本身化學性質的光學固化作用來達成目的。

$\mu\text{TM}$  製程的第一步是母模製作，採用 PDMS 作為基材，利用準分子雷射直接加工，或利用厚膜光阻如 SU-8 與 AZ 等進行間接加工製程，達到所需要的形狀後，置於平坦的平台

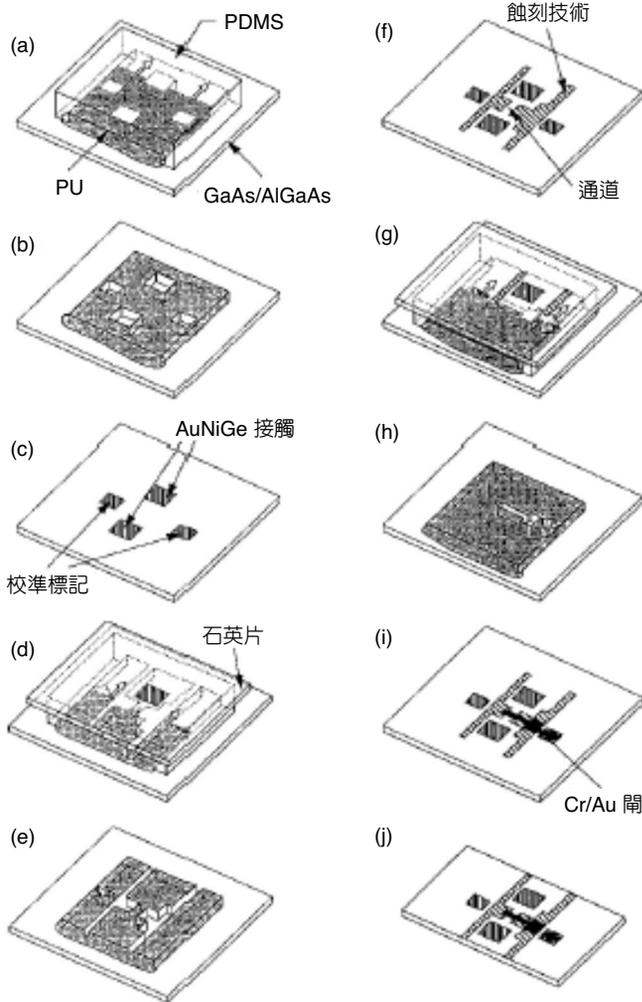


圖 4.219 利用軟式微影製作 FET 之步驟<sup>(263)</sup>。

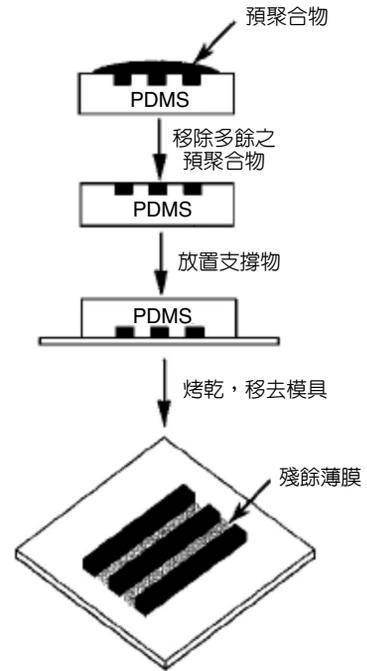


圖 4.220 單層  $\mu$ TM 製作流程圖<sup>(255)</sup>。

表面便可以進入製模的程序。第二步驟是將 UV-PU 高分子材料倒入模具中，液態的 prepolymer 充滿模具後，多餘的部分可以利用平坦的 PDMS 塊狀當作刮刀或以氮氣噴離法加以去除，但是也可以留下一層大約為 100 nm 薄膜狀的 PDMS，作為熔融接合的材料，或供定位、防止形變之用，之後再以紫外光照射法或加熱加以固化。以條狀結構為例，邊緣常會有殘留的 PDMS，可以利用氧氣電漿離子蝕刻 ( $O_2$ -RIE) 將多餘的部分去除，藉以提高精度。第三個步驟就是將固化好的形體，將模具翻轉 180 度使其附著在指定的基材上，去除母模即可。如果想要反覆堆疊製作三維形狀則只需要重複上述步驟，以轉換角度的方式便能夠成網狀結構，完成的部分可利用加熱的方式使上下層加以接合，製作方法如圖 4.220 所示，這種方法製作出來的結構解析度約為 10 nm<sup>(264)</sup>，圖 4.221 為本製程開發之各種微結構形狀。

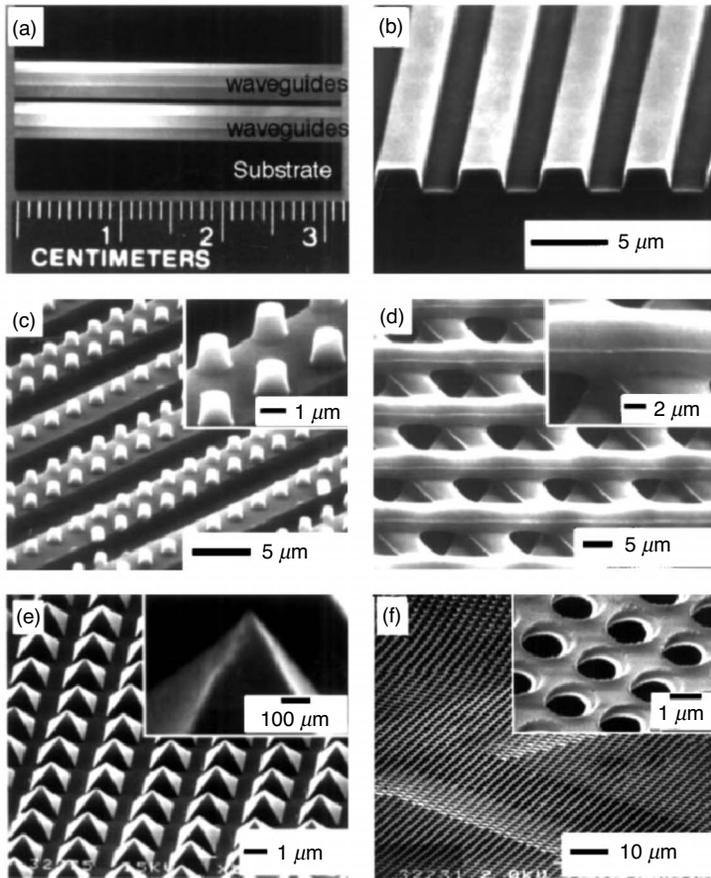


圖 4.221  
利用  $\mu\text{TM}$  製作之結構<sup>(264)</sup>。

## (2) $\mu\text{TM}$ 的應用與限制

### ① 微型光波導元件開發

光學訊號的處理是微機電領域的一項重要研究，2000 年 Yang 等人在科學期刊 (Science) 發表一篇文章<sup>(265)</sup>，利用  $\mu\text{TM}$  與 MIMIC 技術製作出寬  $1-3\ \mu\text{m}$ 、高  $1-2\ \mu\text{m}$ 、間隔  $8\ \mu\text{m}$  的陣列光波導 (如圖 4.222)。

### ② 微型結構立體結構

材料若只有  $x$  方向受拉力，則除了  $x$  方向會伸長外，其餘二方向亦會隨之變形 (縮短)，而  $y$ 、 $z$  方向應變與  $x$  方向應變的比值即為波松比 (Poisson's ratio)，而波松比的上限值以 0.5 為最佳，彈性材料所做成的立體結構也必須注意應力與應變的問題。研究中曾有人以  $\mu\text{TM}$  以及 MIMIC 的技術做一些深寬比為  $1:14$ 、最厚處為  $600\ \mu\text{m}$  的微結構，探討它所具有物性，結果其波松比最大為 0.53，如圖 4.223 所示。

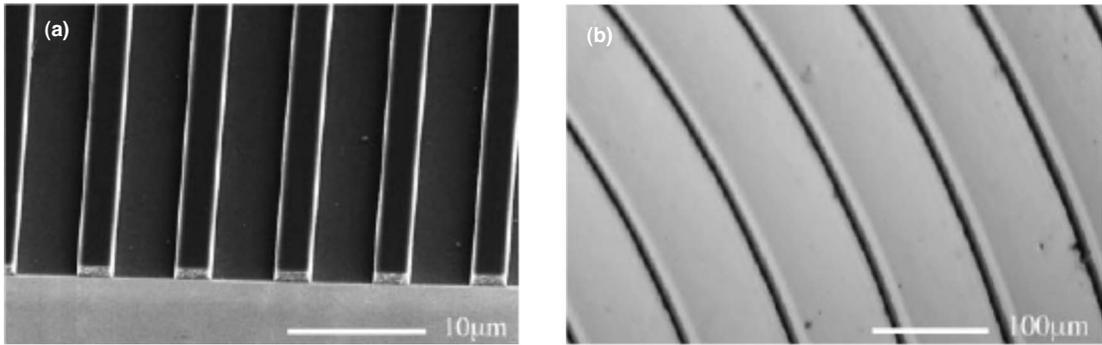


圖 4.222 光波導結構 SEM 照片：(a) 線陣列，以 MIMIC 技術製作、(b) 圓形結構，以  $\mu$ TM 技術製作。

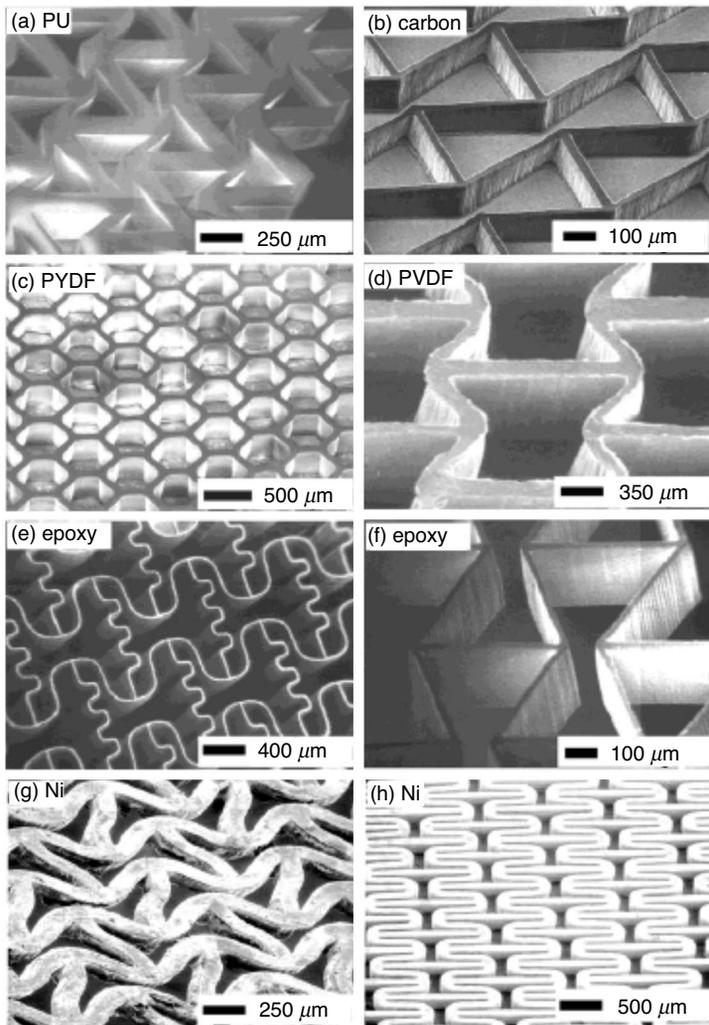


圖 4.223  
不同材料製成之 NPR (negative Poisson's ratio) 微結構<sup>(266)</sup>。

### 4.8.2.5 複製成形 (REM)

#### (1) REM 製程原理

在 REM 製程中，主要是將液態的預聚合高分子 (prepolymer) 直接灌注在母模上，等到預聚合物固化 (curing) 反應完成後，移去母模，即得到固化的聚合物 (polymer)，此時母模上的微結構也因此轉移到其表面上，此即是所謂的彈性印章 (elastomeric stamp) 技術，如圖 4.224(a) 所示。根據文獻指出，轉移完成的彈性印章與母模的解析度要達成 30 nm 以上範圍的微結構是相當容易。此外，根據 Whitesides 的定義，REM 乃是利用轉移完成的彈性印章，一般材料為 PDMS，再次作為母模，然後灌注其他的預聚合高分子如 PU 等，如此二次

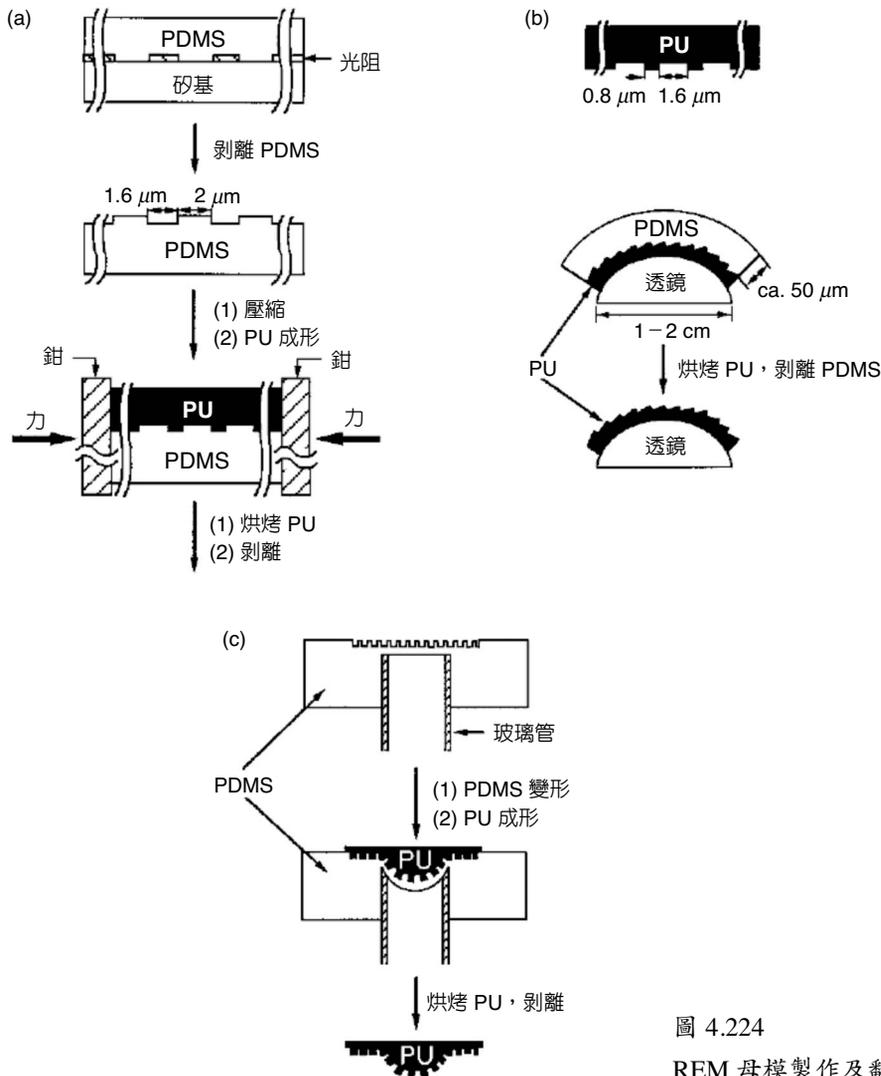


圖 4.224 REM 母模製作及翻模示意圖<sup>(255)</sup>。

翻模，得到與原先母模凸紋一致的聚合物微結構，如圖 4.224 所示。但由於 PDMS 母模具有軟性材料可彎曲的特性，第二次翻模出的聚合物將可隨母模的彎曲而固化成具有曲度的表面，如此將能作為光學上的應用。這個方法所完成的曲面，在曲率控制上雖非精準，但可謂是一創新的設計了。

## (2) REM 技術應用

### ① 製作高深寬比的微結構

1997 年 Whitesides 所發表的文獻中<sup>(267)</sup>，則結合反應離子蝕刻 (RIE) 與可收縮性 (shrinkable) 材料聚苯乙烯薄膜 (PS)，製作高深寬比的微結構。在經過收縮之後，微結構的尺寸可減少 4 至 5 倍，而高度則可增加至大約 20 倍之高。文獻中，完成之微結構高度可達  $126\ \mu\text{m}$ ，而深寬比 (aspect ratio) 則大約是 9.5，其中最小的矩形凹槽 (pits) 尺寸為  $1.4\ \mu\text{m} \times 1.7\ \mu\text{m}$ 。圖 4.225 為此製程的概略說明：首先，在 PS 薄膜上定義一層蝕刻遮罩，其材料可以是金或是其他光阻，然後以反應離子蝕刻除掉露出的 PS 部分，圖中蝕刻深度為  $6.4\ \mu\text{m}$ 、開口直徑為  $65\ \mu\text{m}$ 。移走、洗掉蝕刻遮罩後，將 PS 薄膜加熱至  $110\ ^\circ\text{C}$ ，使薄膜產生收縮反應，最後整個薄膜將被擠壓成為高深寬比的微結構，圖中開口直徑收縮至  $13\ \mu\text{m}$ ，深度則幾乎增加 20 倍，達到了  $126\ \mu\text{m}$ 。在接下來 REM 的製程中，凸模能較輕易地完成翻模的動作，而凹模則因為液態預聚合高分子不易流入孔洞之內，故需小心的將預聚合高分子滴入，且在固化之後，必須將 PU 母模溶解，才能取下所需的聚合物。

### ② 微熱交換器

Whitesides 使用 REM 的方式<sup>(268)</sup>，以 PDMS 負模複製模造出 PU、PMMA 等不同材料的正模，而這些聚合體在此製程中，扮演的是犧牲層的結構，因此藉由 REM 的方式，使得犧牲層材料的選擇性變得寬裕許多。

在這個製程中，先用 SU-8 厚膜光阻來定義母模的形狀，如圖 4.226(a)，而使用 SU-8 作微影後的母模，厚  $100\ \mu\text{m}$ 。待母模完成後，在其內灌注 PDMS 預聚合高分子，熱固成形即可撕下 PDMS 翻模下來的結構。為了製作同樣形狀的 PU 與 PMMA 結構，便將此 PDMS 作另一次的 PDMS 翻模，而翻模後的 PDMS 再以 REM 的方式，即可輕易的完成 PU 與 PMMA 的鑄造，如圖 4.226(b)(c)。

待整個聚合物結構表面沉積好金屬，接下來的步驟便是電鍍，而電鍍的目的即是要構成最後流道外部的金屬薄殼，以及中央柱狀金屬導熱結構。最後，將內部的聚合物本體犧牲去除，便僅留下整個金屬的微流通道結構。在最後把聚合物材料作為犧牲層的步驟中。值得一提的是，PDMS 是用溶劑 TBAF/THF 將之溶解去除；而 PU、PMMA 等環氧化物 (epoxy) 則是將之加熱至  $400\ ^\circ\text{C}$  去除 (burn out)，因此當製作上選擇聚合物作為犧牲層時，必須考慮後段製程的熱處理，並選擇適當的聚合物材料。

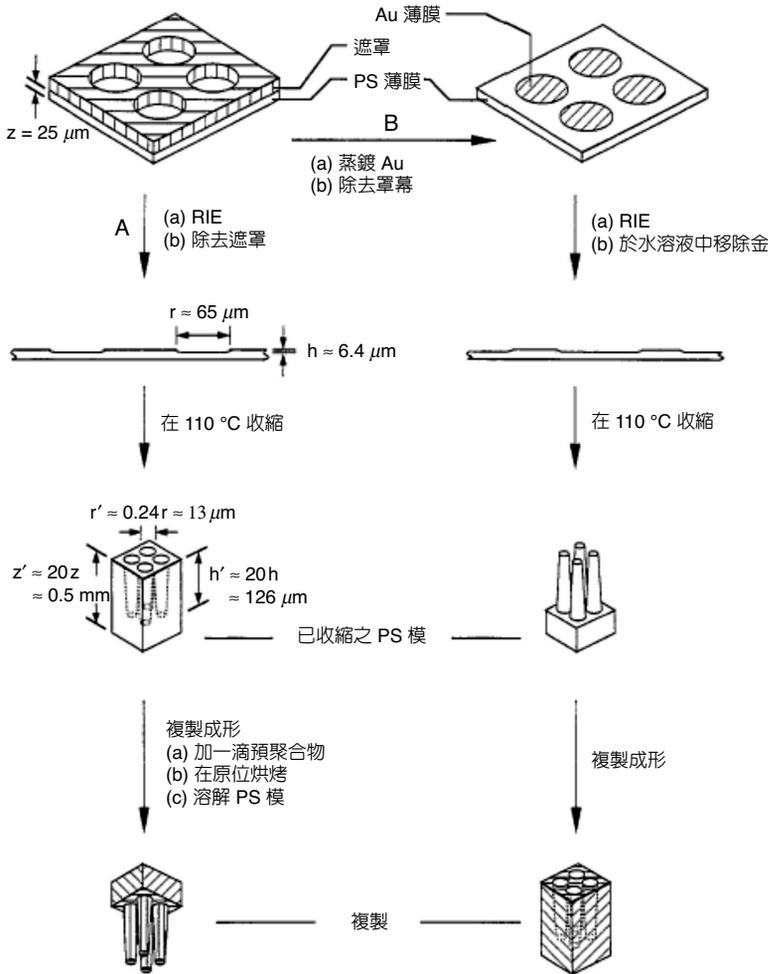


圖 4.225 高深寬比微結構製作流程圖。

③ 微流體元件

軟式微影的技術也被廣泛應用於不同的製程目的之中，例如製作出幫浦 (pump) 與閥 (valve) 的結構<sup>(269)</sup>。

如圖 4.227 所示，其整體結構是由兩片 PDMS 組合而成，而這兩片 PDMS 則分別由兩組母模作 REM 翻模而得。很明顯地，翻模而成的結構都是做為流體的微通道，但由於上下兩片 PDMS 所需的厚度不同，因此灌模方式便有差異，例如這裡下板部分希望做薄一點，以利流體驅動，便以塗佈的方式旋塗一層薄的 PDMS，再做熱固脫模。

流體驅動的機制如圖 4.228 所示，其下層微流道乃實際流體所流通的管道，而上層的微通道則通以操作之氣體。由於 PDMS 為軟性材料，因此在通氣之後會造成管徑受壓力而膨脹，進而壓迫下層的微通道，而阻塞流體的行進，如同作為閥的功能。同時，若循序的控

制上層管徑的脹縮，則進而能推動下層微流道內的流體往固定方向流動，此時則作為幫浦的功能。

為了使下層流道更易受上層流道的膨脹而受到擠壓，因此在製程上要求下層 PDMS 要薄而上層 PDMS 要厚。至於測試方面，由於軟性材料的頻率響應不是很快，因此流體驅動在頻率超過 300 Hz 時，其效率便往下降了。

**(3) REM 技術特性**

由於許多聚合物為軟性材料，具有容易變形的特性，因此藉由收縮 (shrink) 的作用，能將原先製作的微結構再一次縮小其尺寸，甚至擠壓出高深寬比的微結構。而軟性材料易變形的特性，若應用在微流道的組合之中，亦能用最簡易的方式，製作出不同型式的微幫浦 (micropump) 與微閥 (microvalve)，使得流體控制也能整合至整個微流體晶片之中。

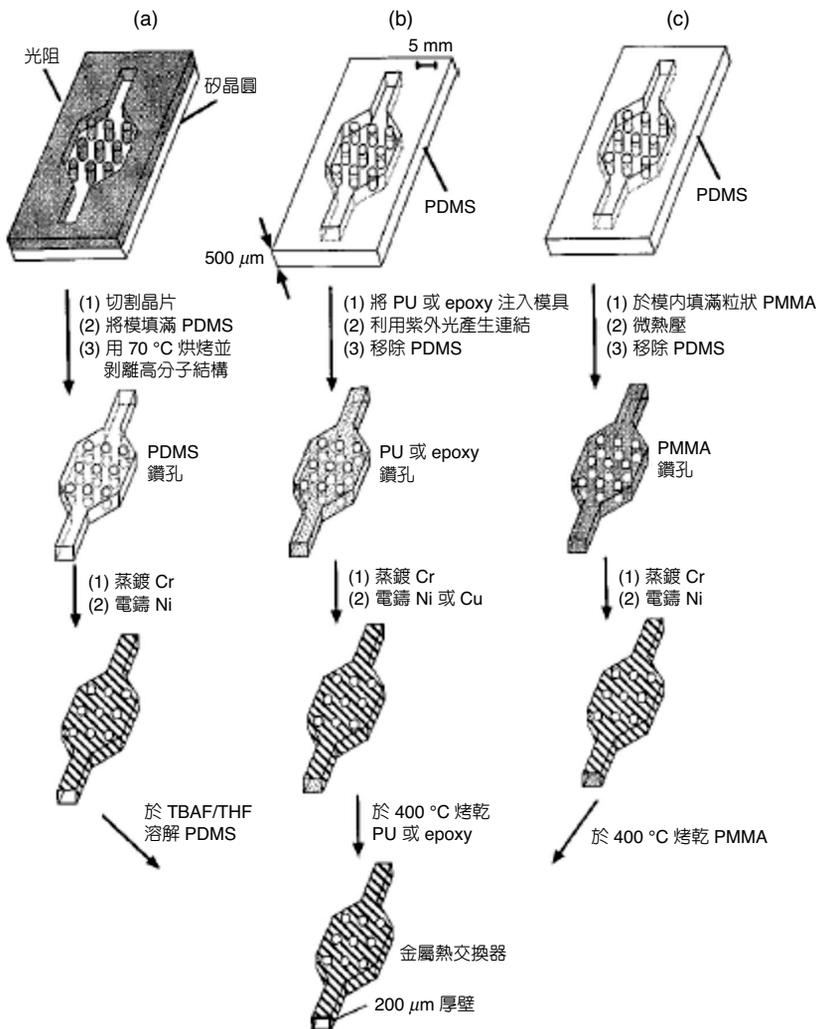


圖 4.226 微熱交換器製程<sup>(268)</sup>。

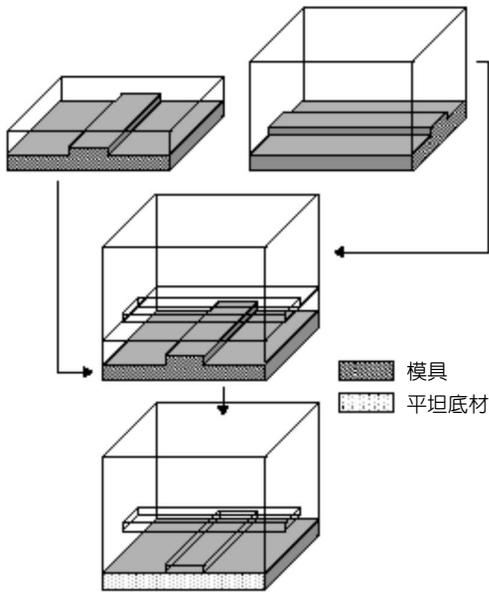
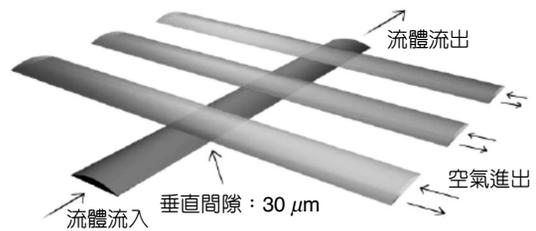
圖 4.227 多層流道製程示意圖<sup>(269)</sup>。

圖 4.228 流體控制示意圖。

綜觀 REM 製程技術的優點，首先它降低整個製程的成本與時間，使得更多的研究者能輕易地將自己的新想法付諸於實際的實驗之中；此外，REM 二次翻模的方式，亦使得實驗者不僅能選擇 PDMS 做為結構主體，也能選擇適合所需的聚合物來製作微結構。另外，若配合軟性材料的特性，REM 亦使得曲面的製作變得十分容易，而這也是剛性 (rigid) 母模所無法突破的一點。

## 參考文獻

1. E. Spliller, R. Feder, J. Topalian, E. Castellani, L. Romankiw, and M. Heritage, *Solid State Tech.*, April, 62 (1976).
2. E. Becker, W., W. Ehrfeld, D. Munchmeyer, H. Betz, A. Heuberger, S. Pongratz, W. Glashauser, H. J. Michel, and V. R. Siemens, *Naturwissenschaften*, **69**, 520 (1982).
3. <http://www.shi.co.jp/quantum/eng/product/accelerator/aurora2d.html>
4. E. E. Koch, *Handbook on Synchrotron Radiation*, New York, North-Holland: Publishing Company, chap.1 (1983).
5. M. Madou, *Fundamentals of Microfabrication*, chap. 6, New York: CRC Press (1997).
6. W. Schnabel and H. Sotobayashi, *Prog. Polym. Sci.*, **9**, S.297 (1983).
7. O. Wollersheim, H. Zumaque, J. Hormes, J. Langen, P. Hoessel, L. Haussling, and G. Hoffman, *J. Micromech. Microeng.*, **4**, 84 (1994).
8. N. LaBianca, J. Gelorme, K. Lee, E. Sullivan, and J. Shaw, in *Proc. 4th Int. Symp. on Magnetic Materials, Processes, and Devices*, 386 (1995).

9. A. L. Bogdanov and S. S. Peredkov, *Microelectronic Eng.*, **53**, 493 (2000).
10. L. Singleton, A. L. Bogdanova, S. S. Peredkova, O. Wilhelmia, A. Schneider, C. Cremers, S. Megtert, and A. Schmidt, *IMM internal report*.
11. B. Y. Shew, H. J. Wang, and M. C. Chou, *The 5th Nano Engineering and Micro System Technology Workshop*, Hsinchu, Taiwan, 125 (2001).
12. J. M. Shaw, J. D. Gelorme, N. C. LaBianca, W. E. Conley, and S. J. Holmes, *IBM Journal of Research and Development*, **41**, 81 (1997).
13. H. Guckel, J. Uglow, M. Lin, D. Denton, J. Tobin, K. Euch, and M. Juda, *1988 Solid State Sensors and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, 9 (1988).
14. J. Mohr, W. Ehrfeld, and D. Munchmeyer, *J. Vac. Sci. Tech.*, **B6**, 2264 (1988).
15. W. Ehrfeld, W. Glashauer, D. Munchmeyer, and W. Schelb, *Microelectro. Eng.*, **5**, 463 (1986).
16. Y. Vladimirovsky, V. Saile, K. Morris, and J. Klopff, *Proc. of the SPIE*, Santa Clara, 391 (1995).
17. G. Feiertag, W. Ehrfeld, H. Lehr, A. Schmidt, and M. Schmidt, *Microelectro. Eng.*, **35**, 557 (1997).
18. W. P. Menz, *Mikrosystemtechnik fur Ingenieure*, Germany: VCH Publishers (1993).
19. F. J. Pantenburg, J. Chlebek, A. El-Kholi, H. L. Huber, J. Mohr, H. K. Oertel, and J. Schulz, *Microelectro. Eng.*, **23**, 223 (1994).
20. Y. Cheng, B. Y. Shew, C. Y. Lin, D. H. Wei, and M. K. Chyu, *Ultra-deep LIGA process*, *J. Micromech. Microeng.*, **9**, 58 (1999).
21. W. K. Schomburg, H. J. Baving, and P. Bley, *Microelectro. Eng.*, **13**, 323 (1991).
22. U.S. Patent 4,654,581.
23. A. Schmidt, W. Ehrfeld, H. Lehr, L. Muller, F. Reuther, M. Schmidt, and Th. Zetterer, *Microelectro. Eng.*, **30**, 235 (1996).
24. J. Mohr, W. Ehrfeld, D. Munchmeyer, and A. Stutz, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **24**, 231 (1989).
25. A. El-Kholi, J. Mohr, and R. Stransky, *Microelectro. Eng.*, **23**, 219 (1994).
26. E. E. Koch, *Handbook on Synchrotron Radiation*, chap. 13, New York, North-Holland: Publishing Company (1983).
27. <http://www.nanotech.wisc.edu/toolset/xray.bk.html>
28. <http://www.nanotech.wisc.edu/shadow/shadow.html>
29. W. Bacher, P. Bley, and H. O. Moser, *Optoelectronic Interconnects and Packaging*, 442-459.
30. G. Kiriakidis and N. Katsarakis, *Mater.Phys.Mech.*, **1**, 20 (2000).
31. R.K. Kupka, F. Bouamrane, C. Cremers, and S. Megtert, *Applied Surface Science*, **164**, 97 (2000).
32. Takanori Katoh, Nobuyoshi Nishi, Masafumi Fukagawa, Hiroshi Ueno, and Susumu Sugiyama, *Sensors and Actuators A*, **89**, 10 (2001).
33. H. Guckel, K. J. Skrobis, T. R. Christenson, J. Klein, S. Han, B. Choi, E. G. Lovell, and T. W. Chappma, *J. Micromech. Microeng.*, **4**, 40 (1991).
34. R. Rapp, W. K. Schomburg, D. Maas, J. Schulz, and W. Stark, *Sensors and Actuators A*, **40**, 57

- (1994).
35. W. K. Schomburg, J. Fahrenberg, D. Maas, and R. Rapp, *J. Micromech. Microeng.*, **3**, 216 (1993).
  36. W. Bier, W. Keller, G. Linder, and D. Seidel, *Sensors and Actuators*, 19 (1990).
  37. S. Valette, *Journal of Micromech. and Microeng.*, **5**, 74 (1995).
  38. J. A. Cox, D. C. Dobson, T. Ohnstein, and J. D. Zook, *Optical Eng.*, **37** (11), 2878 (1998).
  39. T. R. Ohnstein, *Proc. of Transducer '95*, Stockholm, Sweden, June, 324 (1995).
  40. H. D. Bauer, W. Ehrfeld, and T. Paatzsch, *Proc. of MOEMS'97*, Nara, Japan, 215 (1997).
  41. J. Sochtig and H. Schiff, *Microsystem Tech.*, **4** (3), 132 (1998).
  42. J. Mohr, B. Anderer, and W. Ehrfeld, *Sensors and Actuators A*, **27**, 571(1991).
  43. H. Staerk, A. Wiessner, C. Muller, and J. Mohr, *Review of Scientific Instruments*, **67** (7), 2490 (1996).
  44. <http://www.axsun.com/technology/home.htm>
  45. J. J. Song, S. Bajikar, F. Decarlo, Y. W. Kang, R. L. Kustom, D. C. Mancini, A. Nassiri, B. Lai, A. D. Feinerman, and V. White, *Microsystem Technologies*, **4**, 193 (1998).
  46. A. Nassiri, R. L. Kustom, Y. W. Kang, and J. Song, *Nuclear, Instruments & Methods in Physical Research A*, **375**, 1, ABS46-ABS47 (1996).
  47. R. Apel, H. Henke, R. Merte, and M. Peikert, Technische Universitaet Berlin, inner report (1999).
  48. G. Scheitrum, B. Arfin, B. G. James, P. Borchard, L. Song, Y. Cheng, G. Garyotakis, A. Haase, B. Stockwell, N. Luhmann, and B. Y. Shew, *International Vacuum Electronics Conference*, UA, 2-4 May (2000).
  49. J. Hermanowski, *SUSS report*, **10**, 5 (1996).
  50. <http://www.microchem.com/>
  51. U. S. Patent No. 4882245 (1989).
  52. H. Lorenz, M. Despont, P. Vettiger, and P. Renaud, *Microsystem Technologies*, **4**, 143 (1998) .
  53. 楊啟榮, SU-8 厚膜光阻於微系統 UV-LIGA 製程的應用, *科儀新知*, **20** (5), 45 (1999).
  54. 林郁欣, 可動微結構之單光罩製程技術, *精儀中心簡訊*, **47**, 5 (2001).
  55. L. J. Guerin, M. Bossel, M. Demierre, S. Calmes, and Ph. Renaud, *Transducers '97*, 1419 (1997).
  56. Y. J. Chuang, F. G. Tseng, and W. K. Lin, "A Novel Fabrication Method of Embedded Micro Channels by Using SU-8 Thick-Film Photoresist," *Proc. of 5th Nano Engineering and Micro System Technology Workshop*, 103 (2001).
  57. A. Bertsch, H. Lorenz, and P. Renaud, *IEEE MEMS*, 18 (1998).
  58. <http://www.microbeams.co.uk>
  59. D. W. Johnson, MCC Technical Report, *Advance Pckage Seminar*, Taiwan (1998).
  60. F. G. Tseng and C. S. Yu, "Fabrication Of Ultrathick Micromolds Using JSR THB-430N Negative UV Photoresist", *IEEE Tranducers '01*, Munich, Germany, 1620 (2001).
  61. F. G. Tseng and C. S. Yu, "Improvement Of Developing Process On Ultrathick Micro Structuresof Jsr THB-430N Negative UV Photoresist By Adjusted Ultrasonic Agitation," *HARMST'01*, Munich, Germany, 85 (2001).

62. F. G. Tseng and C. S. Yu, "High Aspect Ratio Ultrathick Microstencils By JSR THB-430N Negative UV Photoresist," paper submitted to *Sensors and Actuators A*.
63. <http://www.hoechst.com>
64. V. Conedera, B. L. Goff, and N. Fabre, *J. Micromech. Microeng.*, **9**, 173 (1999).
65. H. S. Alhokail, "Fabrication of photoresist microlens arrays," *ICM '98. Proc. of the Tenth International Conference*, 49 (1998).
66. 丁勝懋, 雷射工程導論, 中央圖書出版社 (1986).
67. R. C. Crafer and P. J. Oakley, *Laser Processing in Manufacturing*, London: Chapman & Hall (1993).
68. G. H. Pettit, *Laser Ablation*, 453 (1995).
69. 馬偉中, 清華大學化工所碩士論文 (1999).
70. K. Jain, *Excimer Laser Lithography*, SPIE (1990).
71. 強玲英, 中華大學電機所碩士論文 (2000).
72. T. A. Znotins, D. Poulin, and J. Reid, *The Industrial Laser Annual Handbook*, 47 (1988).
73. *The Technical Data of Exitech Limited Company*, Long Hanborough, Oxford, UK.
74. E. C. Harvey, P. T. Rumsby, M. C. Gower, and J. L. Remnant, *SPIE*, **2639**, 266 (1995).
75. H. H. G. Jellinek and R. Srinivasan, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3048 (1984).
76. R. Srinivasan, B. Braren, and R. W. Dreyfus, *J. Appl. Phys.*, **61** (1), 372 (1986).
77. V. Srinivasan, M. A. Smrtic, and S. V. Babu, *J. Appl. Phys.*, **59** (11), 3861 (1986).
78. 黃光宇, 清華大學化工所碩士論文 (2000).
79. 謝佑聖, 清華大學化工所博士論文 (2001).
80. N. Rizvi, J. Greuters, J. Dallimore, K. Hamilton, R. Clabburn, and B. Ebsworth, *Photonics West*, San Jose, (2000).
81. *The Technical Data of Micro Lab*, Lambda Physik GmbH, Germany.
82. E. C. Harvey and P. T. Rumsby, *SPIE*, **3223**, 27 (1997).
83. C. R. Yang, Frank H. H. Lin, H. Y. Chou, C. H. Lee, Bruce C. S. Chou, W. K. Kuo, Roger, K. S. Luo, J. W. Chang, C. J. Chen, and W. H. Huang, *Proc. of the 15th CSME Conference*, Tainan, Taiwan, 7 (1998).
84. 楊啟榮, 謝佑聖, 黃光宇, 李育德, 第十七屆機械工程研討會, 高雄, 361 (2000).
85. S. Kuper and M. Stuke, *Appl. Phys. A*, **49**, 211 (1989).
86. R. Srinivasan, *Appl. Phys. A.*, **56**, 417 (1993).
87. R. Srinivasan, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4881 (1995).
88. J. H. Noggle, *Physical Chemistry*, 849 (1989).
89. J. H. Brannon, J. R. Lankard, A. I. Baise, F. Burns, and J. Kaufman, *J. Appl. Phys.*, **58**, 2036 (1985).
90. C. Paterson, A. S. Holmes, and R. W. Smith, *J. Appl. Phys.*, **86**, 6538 (1999).
91. 楊啟榮, 謝佑聖, 馬偉中, 李育德, 陳建人, 黃文雄, 第十六屆機械工程研討會, 新竹, 13 (1999).
92. 楊啟榮, 謝佑聖, 強玲英, 林瑞青, 何鍵宏, 李育德, 第四屆奈米工程暨微系統技術研討會, 新竹, 4 (2000).

93. 林暉雄, 黃榮錫, 科儀新知, **19** (6), 77 (1998).
94. 楊啟榮, 強玲英, 郭文凱, 林郁欣, 林暉雄, 張哲瑋, 趙俊傑, 科儀新知, **22** (4), 33 (2001).
95. 魏茂國, 微/奈米機電學理論與應用研討會, 台灣大學工學院, 台北 (1999).
96. <http://www.lambdaphysik.com/>
97. 黃錦賢, 陳鴻隆, 光訊, **83**, 16 (2000).
98. 郭文凱, 雷射及其應用技術研習班, 國科會精儀中心, 新竹 (2001).
99. [http://optics.org/articles/ole/7/4/4/1#oleart2\\_94-02](http://optics.org/articles/ole/7/4/4/1#oleart2_94-02)
100. A. Othonos and K. Kalli, Artech House, Inc., Boston (1999).
101. 陳學禮, 準分子雷射與微奈米應用研討會, 成功大學, 台南 (2002).
102. 鄭世裕, 中美近代工程技術討論會, 中美工商界聯合會議, 台北 (2002).
103. T. A. Savas, M. L. Schattenburg, J. M. Carter, and H. I. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14** (6), 4167 (1996).
104. M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication*, New York: CRC Press (1997).
105. 真空技術與應用, 行政院國家科學委員會精密儀器發展中心 (2001).
106. A. M. Hynes, H. Ashraf, J. K. Bhardwaj, and J. Hopkins, I. Johnston, and J. N. Shepherd, *Sensors and Actuators A*, **74**, 13 (1999).
107. F. Larmer, A. Schilp, *Method of Anisotropically Etching Silicon*, German Patent DE4241045C1, USA patents 4855017 and 4784720.
108. I. W. Rangelow, *Surface and Coatings Technology*, 140 (1997).
109. H. Jansen, M. de Boer, R. Legtenberg, and M. Elwenspoek, The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control, 1995 IOP Publishing Ltd., (1995).
110. C. K. Chung, H. C. Lu, and T. H. Jaw, *Microsystem Technologies*, **6**, 106 (2000).
111. 鍾震桂, 盧慧娟, 趙天行, 感應耦合電漿的矽非均向蝕刻技術, 第三屆奈米工程暨微系統技術研討會 (1999).
112. 楊啟榮, 強玲英, 郭文凱, 林郁欣, 林暉雄, 張哲瑋, 趙俊傑, 科儀新知, **22** (4), 33 (2001).
113. 林郁欣, 徐永裕, 劉祥麒, 郭文凱, 周正三, 感應耦合電漿 (ICP) 深矽蝕刻技術, 第七屆微系統科技協會年會暨微機電研討會, 172 (2001).
114. H. C. Liu, Y. H. Lin, B. C. S. Chou, Y. Y. Hsu, and W. Y. Hsu, "Parameters Study to Improve Sidewall Roughness in Advanced Silicon Etch Process", *SPIE* (2001)
115. Y.-H. Lin, H.-L. Yin, Y.-Y. Hsu, Y.-C. Hu, H.-Y. Chou, and T.-H. Yang, "SCREAM for Multi-Level Movable Structures by Inductively Coupled Plasma Process", *ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition* (2002).
116. N. Rajan, M. Mehregany, C. A. Zorman, and S. Stefanescu, *J. Microelectromechanical Systems*, **8** (3), 251 (1999).
117. 吳憲明, 精密電鑄技術市場應用, 雷射加工暨精密電鑄技術研討會, 台大慶齡工業中心, 52 (1997).

118. *The Technical Report of Institut fur Mikrotechnik Mainz (IMM)*, Mainz, Germany.
119. 楊啟榮, 微系統 LIGA 製程技術, 科儀新知, **19** (4), 4 (1998).
120. 陳建仁, 精密電鑄製程之應用介紹, 鑄造科技, **154**, 4 (2002).
121. 楊啟榮, 強玲英, 黃奇聲, 科儀新知, **22** (1), 15 (2000).
122. <http://www.fzk.de/imt/eimt.htm>
123. 周敏傑, 呂春福, 王紀雯, 何淑鈴, 葉信宏, 機械工業雜誌, **8**, 150 (1998).
124. E. W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, and D. Munchmeyer, *Microelectronic Engineering*, **4**, 35 (1986).
125. A. Maner, S. Harsch, and W. Ehrfeld, *Plating and Surface Finishing*, March, 60 (1988).
126. J. L. Vossen and W. Kern, *Thin Film Process*, New York: Academic Press (1978).
127. N. Masuko, T. Osaka, and Y. Ito, *Electrochemical Technology Innovation and New Technologies*, Gordon & Breach, Newark (1996).
128. P. R. Choudhury, *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication*, Vol. 2, SPIE Press (1997).
129. S. K. Griffiths, R. H. Nilson, R. W. Bradshaw, A. Ting, W. D. Bonivert, J. T. Hachman, and J. M. Hruby, *SPIE*, **3511**, 364 (1998).
130. L. T. Romankiw, *Electrochimica Acta*, **42**, 2985 (1997).
131. H. Yang and S. W. Kang, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, **40**, 1065 (2000).
132. 劉道奇, LIGA Process 電鑄鎳鐵合金之研究, 清華大學化工所碩士論文 (2000).
133. S. Hessami and C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (12), 3611 (1989)
134. 屠振密, 電鍍合金原理與工藝, 國防工業出版社 (1995).
135. A. B. Frazier and M. G. Allen, *J. of Microelectromechanical System*, **2** (2), 89 (1993).
136. M. C. Chou, H. Yang, and S. H. Yeh, *Microsystem Technologies*, **7**, 36 (2001).
137. 李仁智, 電鑄鎳鎢合金在 UV-LIGA 製程之研究, 國防大學中正理工學院兵器系統工程研究所碩士論文 (2002).
138. <http://www.imm-mainz.de/techno/apparat.html>
139. H. Becker and U. Heim, *Sensors and Actuators A*, **83**, 130 (2002).
140. R. Ruprecht, W. Bacher, J. H. Haußelt, and V. Piottter, *SPIE*, **2639**, 146 (1995).
141. M. T. Gale, *Microelectronic Eng.*, **34**, 321(1997).
142. L. Weber, W. Ehrfeld, H. Freimuth, M. Lacher, H. Lehr, and B. Pech, *SPIE*, **2879**, 156(1996).
143. H. Freimuth, V. Hessel, H. Kolle, M. Lacher, and W. Ehrfeld, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (6), 1457(1996).
144. H. Hosokawa *et al.*, *SPIE*, **1559**, 229 (1991).
145. V. Piottter, W. Bauer, T. Benzler, and A. Emde, *Microsystem Technologies*, **7**, 99 (2001).
146. R. H. Chen and C. L. Lan, *J. Microelectromechanical Systems*, **10**, 62 (2001).
147. 佐藤, 日本精密工學會誌, **61** (10), 1369 (1995).
148. 和井, 日本精密工學會誌, **61** (10), 1365 (1995).

149. 宮本, 日本精密工學會誌, **61** (10), 1377 (1995).
150. 佐藤, 日本精密工學會誌, **61** (10), 1373 (1995).
151. E. H. Klaassen, K. Petersen, J. M. Noworlski, J. Longan, N. I. Maluf, J. Brown, C. Storment, W. W. McCulley, and G. T. A. Kovacs, *Tech. Digest of Tranducers '95*, Stockhjolm, 556 (1995).
152. 宁野, 日本精密工學會誌, **61** (10), 1389 (1995).
153. 渡邊, 日本精密工學會誌, **61** (10), 1381 (1995).
154. 山口, 日本精密工學會誌, **61** (10), 1385 (1995).
155. 黒崎, 日本機械學會論文集 (C 編), **55** (516), 2206 (1989-8).
156. 平成 5 年 LIGA プロセスに関する調査研究報告 (1993).
157. J. Mohr. C. Burbaum. P. Bley, W. Menz, and U. Walrabe, *Proc. of Micro System Technologies 90*, 529.
158. Kokano, T. Waida, T. Suto, J. Mizuno, and T. Kobayashi, *Proc. of Int. ABTEC (Abrasiue Tecchnology) Conf.*, Seoul, 100 (1993).
159. 須藤徹也, マイクロマツソニソダ技術の動向, マイクロマツソニソダ技術に関する研究協力分科會研究成果報告書, 9 (1995).
160. T. Masuzawa *et al.*, *Ann, CIRP*, **34** (1), 431 (1985).
161. 増沢隆久, 放電マイクロ加工の研究—走行ワイヤによる微細軸加工, 昭和 61 年度科學研究費補助金研究報告 (1986).
162. 増沢隆久, 生産研究, **40** (10), 44 (1988).
163. 稻恆, 機械技術, **33** (7), 70 (1985).
164. 日本松下技研公司微細放電加工機目錄.
165. 郭佳儻, 嚴天聰, 多功能微小綜合加工機的開發及微細加工的研究, 國科會專題研究計畫成果報告, NSC 83-0618-E-224-004.
166. 李東山, 臥式微小放電加工機之開發與 10  $\mu\text{m}$  以下微細加工電極的研究, 國立雲林科技大學碩士論文 (1999).
167. 津坡, ツールエンジニア, 119 (1993).
168. T. Masuzawa, *et al.*, *Proc. of Int'l Symposium for Electromachining (ISEM-9)*, 86 (1989).
169. C. L. Kuo, T. Masuzawa, and T. Fujino, *Proc. IEEE Micro Electro Mechanical Systems Workshop*, 116 (1991).
170. 増沢, Langen, 藤野, 第 2 回電氣加工學會全國大會講演論文集, 45 (1992).
171. 中村, 1992 年日本精密工學會秋季大會學術講演會講演論文集, 679 (1992).
172. Takahada, 電氣加工技術, **9** (62), 13 (1995).
173. 河田, 電氣加工學會誌, **28** (59), (1995).
174. 余正賢等, 電化學放電法玻璃微細加工研究, 第二屆奈米工程暨微系統技術研討會論文集, 3 (1998).
175. 郭佳儻, 黃俊德, 梁輝源, 機械月刊, **320** (3), 84 (2002).
176. 郭佳儻, 機械月刊, **312** (8), 84 (2001).

177. 蔡興正, 郭佳儷, Pin-Plate 微小元件之機械式緊配技術流程之研究, 中國機械工程學會第 17 屆學術研討會論文集, E006 (200).
178. 陳順同, 郭佳儷, 吳尚德, CNC 微放電加工機之設計製造與 2.5D/3D 之微放電加工技術的研究, 中國機械工程學會第 14 屆學術研討會論文集, 180 (1997).
179. 郭佳儷, 微細電極之鏡面拋光加工的研究, 第 9 屆全國技術及職業教育研討會, 127 (1994).
180. C.-L. Kuo, S.-T. Chen, and Y.-J.-E. Wu, *Smart Materials Structures and MEMS*, **12**, 3242 (1997).
181. 鄭國丞, 郭佳儷, 高轉速旋轉電極之放電加工的研究, 中國機械工程學會第 17 屆學術研討會論文集, E033 (2000).
182. 鄭國丞, 郭佳儷, 微細電極放電被覆 TiC 之研究, 2001年精密機械製造學術研討會論文集, 166 (2001).
183. 吳偉堯, 郭佳儷, 李季龍, 游智翔, 黃俊德, 解安國, 電解微針狀成形及氣中放電製作微球狀電極之研究, 中國機械工程學會第 19 屆學術研討會論文集, D-6 非傳統加工技術 (2002).
184. 黃玉龍, 郭佳儷, 微放電加工製作微圓盤刀具進行銑削和研削微溝槽之研究, 中國機械工程學會第 19 屆學術研討會論文集, D-6 非傳統加工技術 (2002).
185. 郭佳儷, 科儀新知, **18** (3), 59 (1996).
186. R. T. Howe, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6** (6), 1809 (1989).
187. L. J. Yang, *et al.*, *Sensors and Actuators A*, **90** (1-2), 148 (2000).
188. H. M. Tong, *et al.*, *IEEE Trans. Electron Devices*, **37** (3), 345 (1990).
189. E. M. Charlson, *et al.*, *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, **39** (2), 202 (1992).
190. R. Olson, *et al.*, "Relative Compatibility of Parylene Conformal Coatings with No-Clean Flux Residues", *Electronics Manufacturing Technology Symposium*, 157 (1993).
191. G. R. Yang, *et al.*, *Journal of Crystal Growth*, **183**, 385 (1998).
192. X. Yang, *et al.*, *Sensor and Actuators A*, **73**, 184 (1999).
193. X.-Q. Wang, *et al.*, "A Normally Closed in-Channel Micro Check Valve", *Proc. of IEEE MEMS-2000*, 68 (2000).
194. M. Bera, *et al.*, *European Polymer Journal*, **36**, 1765 (2000).
195. T.-J. Yao, *et al.*, "Dielectric Charging Effects on Parylene Electrostatic Actuators", *Proc. of IEEE MEMS-2002*, 614 (2002).
196. J. Noordegraaf, *et al.*, "C-shield Parylene Allows Major Weight Saving for EM shielding of Microelectronic", *The First IEEE International Symposium on Polymeric Packaging*, 190 (1997).
197. <http://www.scsalpha.com/indexus.htm>
198. <http://www.paryleneengineering.com/>
199. K. Walsh, *et al.*, "Photoresist as a Sacrificial Layer by Dissolution in Acetone", *Proc. of IEEE MEMS-2001*, 114 (2001).
200. L. J. Yang, *et al.*, "Marching Velocities of Capillary Menisci in Microchannels", *Proc. of IEEE MEMS-2002*, **93** (2002).
201. T. J. Yao, *et al.*, *Sensors and Actuators A*, **97-98**, 771 (2002).

202. K. Minami, H. Morishita, M. Esashi, *Sensors and Actuators A*, **72** (3), 269 (1999).
203. K. Yoo, C. Gibbons, Q. T. Su, R. N. Miles, and N. C. Tien, *Sensors and Actuators A*, **97-98**, 448 (2002).
204. C. Y. Xu, W. Lemon, and C. Liu, *Sensors and Actuators A*, **96** (1), 78 (2002).
205. G. Ward, and A. Courts Ed., *The Science and Technology of Gelatin*, R. Hinterwaldner, (1978).
206. J. Burroughs, *et al.*, "Gelatin Solution", *The Manufacturing Confectioner*, 35 (1996).
207. <http://www.gelatin.com/>
208. J. L. Yung, *et al.*, *Chemical Engineering Inf.*, **33**, 33 (1992).
209. 江晃榮, 食品資訊, No. 150, 19 (1998).
210. J. E. Jolley, *et al.*, *Photographic Science and Engineering*, **14** (3), 169 (1970).
211. J. B. Park, *et al.*, *Biomaterials Science and Engineering*, **3**, 236 (1984).
212. D. W. Jopling, *Journal of Applied Chemistry*, **6**, 79 (1956).
213. 連成東, 檔案學通訊, No. 4, 46 (1999).
214. A. Bigi, *et al.*, *Biomaterial*, **19**, 739 (1998).
215. A. Bigi, *et al.*, *Biomaterial*, **19**, 2335 (1998).
216. 查良駿, 重鉻酸鉍明膠膜的製備, 碩士論文, 元智工學院化學工程研究所 (1996).
217. J. Oksar, *Light Sensitive System*, Chap. 2, New York: John Wiley and Sons, 74 (1965)
218. W. A. Little, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **55** (5), 661 (1984).
219. J. C. Angus, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (6), 1152 (1998).
220. E. Ermantraut, *et al.*, *Ultramicroscopy*, **74** (6), 75 (1998).
221. H.-K. Lu, *et al.*, *Chin. Dent. J.*, **17** (1), 15 (1998).
222. 林峰垸, 豬皮膠原蛋白膜之生物毒性與酶分解速率之研究, 碩士論文, 台北醫學院牙醫學系 (1998).
223. H.-W. Sung, *et al.*, *Chemistry*, **52** (2), 219 (1998).
224. P. Ritter, *Biochemistry: A Foundation*, ITPA, in Chapter 5, 157 (1999).
225. 劉心琦, 酵素完成不可能的任務, 食品資訊, 18 (1999).
226. 王全祿, 生物技術, **2** (1), 8 (2000).
227. <http://www.sigma-aldrich.com>
228. 林韋至, 明膠材料於面型微細加工之應用, 淡江大學機械工程研究所碩士論文 (2002).
229. L.-J. Yang, *et al.*, "Photo-patternable Gelatin as Protection Layers in Surface Micromachining", *Proc. of IEEE MEMS-2002*, 471 (2002).
230. M. Madou, *Fundamentals of Microfabrication*, 1st ed., 75.
231. W. Hsieh, *et al.*, "A Micromachined Thin-Film Teflon Electret Microphone", *Proc. of Transducer '97*, Chicago, **1**, 425 (1997).
232. G. T. A. Kovacs, *Micromachined Transducers Handbook*, 717.
233. C. M. Ho, X. Yang, C. Grosjean, and Y. C. Tai, *A MEMS Thermo-Pneumatic Silicone Rubber Membrane Valve*, **64** (1), 101 (1998).
234. E. Meng, *et al.*, "A Check-Valved Silicone Diaphragm Pump" and T. Yao, *et al.*, "Micromachined

- Rubber O-ring Micro-Fluidic Couplers”, *Proc. of IEEE MEMS 2000*, Mizayaki, Japan (2000).
235. T. Takagi and N. Nakajima, “Photoforming Applied to Fine Machining,” in *Proc. of the 4th International Symposium on Micro Machine and Human Science (MHS '93)*, 173 (1993).
236. K. Ikuta and K. Hirowatari, “Real Three Dimensional Micro Fabrication Using Stereo Lithography and Metal Molding,” in *Proc. of the 6th IEEE Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '93)*, 42 (1993).
237. S. Zissi, A. Bertsch, S. Ballandras, S. Corbel, J. Y. Jezequel, C. Belin, D. J. Lougnot, and J. C. André, “Limites de la Stereolithographie Pour des Applications Microtechniques,” in *Proc. of the 3e Assises Europeennes du Prototypage Rapide*, Paris, France, 19 (1994).
238. X. Zhang, X. N. Jiang, and C. Sun, *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) ASME*, **66**, 3 (1998).
239. K. Ikuta, T. Ogota, M. Tsubio, and S. Kojima, “Development of Mass Productive Microstereolithography,” in *Proc. of the 8th IEEE Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS'96)*, 301 (1996).
240. A. Bertsch, P. Bernhard, C. Vogt, and P. Renaud, *Rapid Prototyping Journal*, **6**, 259 (2000).
241. A. Bertsch, S. Zissi, J. Y. Jèzèquel, S. Corbel, and J. C. André, *Micro. Tech.*, **3**, 42 (1997).
242. V. Loubere, S. Monneret, and S. Corbel, “Microstereolithography Using a Mask-Generator Display,” in *Proc. of the 4th Japan-France Congress and 2nd Asia-Europe Congress on Mechatronics*, Kitakyushu, Japan, 160 (1998).
243. L. J. Hornbeck, “Digital Light Processing (TM) for High-Brightness Hi-Resolution Applications,” in *Proc. of the Electronic Imaging (EI '97) - Projection displays III*, San Jose, CA, USA, 1 (1997).
244. A. Bertsch, H. Lorenz, and P. Renaud, “Combining Micro-Stereolithography and Thick Resist UV Lithography for 3D Microfabrication,” in *Proc. of the 11th IEEE Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '98)*, Heidelberg, Germany, 18 (1998).
245. <http://dmtwww.epfl.ch/~abertsch/fpage.html>
246. K. Ikuta, T. Hasegawa, T. Adachi, and S. Maruo, “Fluid Drive Chips Containing Multiple Pumps and Switching Valves for Biochemical IC Family,” in *Proc. of the 13th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '00)*, 739 (2000).
247. A. Bertsch, H. Lorenz, and P. Renaud, *Sensors and Actuators A*, **73**, 14 (1999).
248. V. K. Varadan, X. Jiang, and V. V. Varadan, *Microstereolithography and Other Fabrication Techniques for 3D MEMS*, Wiley (2001).
249. T. Takagi and N. Nakajima, “Architecture Combination by Micro Photoforming Process,” in *Proc. of the 7th IEEE Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS'94)*, Oiso, Japan, 211 (1994).
250. S. Ballandras, D. Hauden, M. Calin, S. Zissi, A. Bertsch, and J. C. André, *Sensors and actuators A*, **62**, 741 (1997).
251. A. Bertsch, S. Heimgartner, P. Cousseau, and P. Renaud, “3D Micromixers-Downscaling Large Scale Industrial Static Mixers,” in *Proc. of the 14th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS2001)*, Interlaken, Switzerland, 507 (2001).

252. K. Ikuta, S. Maruo, Y. Fukaya, and T. Fujisawa, "Biochemical IC Chip toward Cell Free DNA Protein Synthesis," in *Proc. of the 11th IEEE Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '98)*, Heidelberg, Germany, 131 (1998).
253. K. Ikuta, A. Takahashi, and S. Maruo, "In-chip Cell-free Protein Synthesis from DNA by Using Biochemical IC Chips," in *Proc. of the 14th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '01)*, Interlaken, Switzerland, 455 (2001).
254. K. Ikuta, S. Maruo, T. Fujisawa, and A. Yamada, "Micro Concentrator with Opto-Sense Micro Reactor for Biochemical IC Chip Family. 3D Composite Structure and Experimental Verification," in *Proc. of the 12th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '99)*, Orlando, Florida, 376 (1999).
255. Y. Xia and G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 550 (1998).
256. Y. Xia and G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **28**, 153 (1998).
257. S. W. Park, K. S. Kim, and J. B. Lee, *Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomer for Polymer and Metallic High Aspect Ratio Microstructures*, University of Texas (2001).
258. B. H. Jo, L. M. Van Lerberghe, K. M. Motsegood, and D. J. Beebe, *Journal of Microelectromechanical Systems*, **9** (1), 76 (2000).
259. A. Kumar and G. M. Whitesides, *Applied Physics Letters*, **63** (14), 2002 (1993).
260. Y. Xia, X. M. Zhao, and G. M. Whitesides, *Microelectronic Engineering*, **32**, 255 (1996).
261. D. T. Chiu, N. L. Jeon, S. Huang, R. S. Kane, C. J. Wargo, I. S. Choi, D. E. Ingber, and G. M. Whitesides, "Patterned Deposition of Cells and Proteins Onto Surfaces by Using Three-Dimensional Microfluidic Systems," *PNAS* **97**, 2408 (2000).
262. T. Deng, L. B. Goetting, J. Hu, and G. M. Whitesides, *Sensors and Actuators A*, **75**, 60 (1999).
263. J. Hu, R. G. Beck, T. Deng, R. M. Westervelt, K. D. Maranowski, A. C. Gossard, and G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.*, **71** (14), 2020 (1997).
264. X. M. Zhao, Y. N. Xia, and G. M. Whitesides, *Advanced Materials*, **8** (10), 837 (1996).
265. P. Yang, G. Wirnsberger, H. C. Huang, S. R. Cordero, M. D. McGehee, B. Scott, T. Deng, G. M. Whitesides, B. F. Chmelka, S. K. Buratto, and G. D. Stucky, *Science*, **287**, 465 (2000).
266. B. Xu, F. Arias, S. T. Brittain, X. M. Zhao, B. Grzybowski, S. Torquato, and G. M. Whitesides, *Advanced Materials*, **11** (14), 1186 (1999).
267. X. M. Zhao, Y. Xia, O. J. A. Schueller, D. Qin, and G. M. Whitesides, *Sensors and Actuators A*, **65**, 209 (1998).
268. F. Arias, S. R. J. Oliver, B. Xu, R. E. Holmlin, and G. M. Whitesides, *Journal of Microelectromechanical Systems*, **10** (1), 107 (2001).
269. M. A. Unger, H. P. Chou, T. Thorsen, and A. Scherer, *Science*, **288** (7), 113 (2000).