



光刻与光刻胶的研究与发展

洪啸吟

(清华大学化学系, 北京, 100084)

摘要 本文介绍用于超大规模集成电路的光刻技术及其光刻胶, 包括化学增值型光刻胶和无显影气相光刻胶等的研究进展和发展趋势。

关键词 光刻, 光刻胶, 光敏聚合物

微电子工业发展非常迅速, 集成度不断增加, 现已进入了特超大规模集成电路(ULSI)的发展阶段, 每个芯片要求集成几千万到十亿个元件, 图形最小线条在 $0.5\mu\text{m}$ 以下, 现在 64 兆位存储器已经问世, 人们正瞄准开发 256 兆位存储器, 这意味着最小的线条要求在 $0.2\mu\text{m}$ 左右。

集成电路是靠一套精细加工技术完成的, 其中关键一步是光刻, 所谓光刻基本是一种照相蚀刻技术, 现以 SiO_2 膜的光刻为例来说明传统光刻工艺的过程, 如图 1 所示, 首先在硅片上氧化或沉积一层 SiO_2 (1), 然后涂布一层光敏聚合物即光刻胶或称光致抗蚀剂 (2), 烘干后加上一块有所需图形的掩膜, 用紫外光进行曝光 (3), 由于光化学作用, 曝光区上的光刻胶溶解度发生变化, 利用溶剂溶去可溶部分, 得到一光刻胶膜的图形, 此步骤称显影 (4), 烘干后再用氢氟酸除去裸露的 SiO_2 (5), 最后再除去残留的光刻胶膜 (6), 便得一与掩膜图形一致或相反的图形, 前者称正图形, 后者称负图形, 相应的光刻胶分别称正性光刻胶或负性光刻胶。此时硅片上的 SiO_2 成为保护膜, 通过在裸露硅面进行离子注入, 扩散掺杂或金属化等后续步骤, 便可在硅片上制出晶体管、电阻、电容和导线。集成电路就是通过反复地进行光刻而得到的。

由于上述的传统光刻工艺受到光的衍射、光刻胶膜的溶胀变形、化学腐蚀反应的各向同

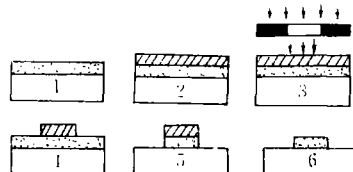
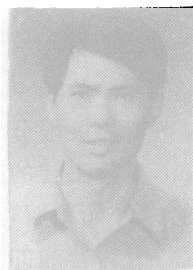


图 1 光刻示意图

性、以及硅片表面的台阶和不均一性等问题影响, 光刻的精细水平亦即分辨率受到很大限制, 一般认为 $2\sim 3\mu\text{m}$ 是其极限分辨率, 因此难以用于超大规模集成电路的制备。为了克服这种限制, 进行了一系列光刻工艺和光刻胶的研究, 其中包括用短波长的深紫外光、电子束、X 射线和离子束来进行光刻, 用分步重复投影曝光代替传统的接触(或接近)式曝光, 用等离子体显影和腐蚀代替湿法(溶剂)显影和湿法(溶液)腐蚀, 并用多层光刻胶系统来代替单层光刻胶以及反差增强, 图形反转等一系列工艺, 使光刻的精度大大提高, 现在即使使用紫外光源, 也可满足超大规模集成电路的要求, 特别是最近



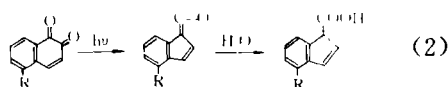
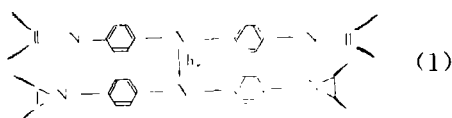
洪啸吟 1938 年 9 月生, 安徽歙县人。1966 年北京大学化学系高分子专业研究生毕业, 现任清华大学化学系教授, 有机教研室主任, 兼任“Progress in Organic Coatings”中国编委。研究领域主要为功能高分子材料包括光刻胶、涂料、粘合剂与感光材料; 聚合反应引发体系及聚合方法等。

出现的相位移技术,更使光刻的精度得到大幅度的提高,原来认为需要用 X 光光刻的 256 兆位存储器,已可由 248nm 准分子激光光刻完成。

很明显,不论使用哪种光刻工艺,都需要有相应的光刻胶与之配合,光刻胶的化学和物理性能直接影响光刻的分辨率和效率。研制满意的光刻胶是一项非常重要的课题,一种好的光刻胶应满足(1)高分辨率;(2)高反差;(3)高灵敏度;(4)高纯度;(5)抗干法或抗湿法腐蚀;(6)符合工艺中其它要求。以下我们将讨论有关新的光刻工艺和相应光刻胶的研究^[1,2]。

1 紫外光刻与紫外光刻胶^[1~5]

普通紫外光刻所用的光刻胶主要有两大类,一是环化橡胶与双叠氮化合物组成的负性光刻胶。二是线性酚醛树脂与邻醌偶氮化合物组成的正性光刻胶。前者双叠氮化合物光照时分解生成双氮卡宾,并随之与橡胶反应生成交联的不溶物(式 1);后者邻醌偶氮化合物是酚醛树脂的阻溶剂,光解后生成茛菪酸而起助溶作用(式 2),而促使酚醛树脂溶于碱性水溶液。



邻醌偶氮型正性光刻胶有较高的分辨率,较好的耐干性腐蚀性,但光敏性较差。橡胶系负性光刻胶光敏性提高,但分辨率和耐干法腐蚀性差,由于这个原因,在高精度的光刻中,主要采用邻醌偶氮正性光刻胶。

当用 G 线(436nm)和 I 线(365nm)分步重投影曝光代替接触法曝光时,光刻的极限分辨率可以提高到 0.7 μ m 和 0.5 μ m,尽管上述的 G 线和 I 线光刻胶仍可用原有的紫外光刻胶,但对它们的光敏性要求大大提高,因为普通的光刻可以用光源发出的较宽波长范围内的紫外

光,但 G 线和 I 线光刻只能用波长范围很窄的紫外光,改进光敏组份的结构使其吸收峰与所用波长相吻合是提高光敏性途径之一,另一个重要途径是通过化学增值的方法来提高光敏性,即发展化学增值型光刻胶,关于化学增值型光刻胶将在稍后进行介绍。

光刻技术的最新发展是采用相位移技术,采用相位移技术相当于缩短波长 30%,因此用 I 线投影机和相位移技术,其分辨率可达 0.3 μ m。所谓相位移技术是利用掩膜上的一层透明膜(称相位移膜)来改变透过光的位相,利用相邻的不同位相的光的干涉来提高反差和分辨率的方法。它的优点是不需改变原有光学系统,只是改变掩膜,便可大大提高分辨率。相位移技术的难点之一在于掩膜的制备,它需要用光刻的方法在掩膜上制备相位移膜图形。相位移膜通常是透明的聚合膜,高精度的负性光刻胶最适合于相位移膜的制备。

为了适应各种光刻工艺的要求,特别是相位移技术的要求,发展具有高分辨率,抗干法腐蚀和水显影的负性光刻胶是光刻胶研究的重要课题,化学增值抗蚀胶的出现,为负性光刻胶的研究开辟了新路。

2 深紫外与激光光刻胶^[3~6]

深紫外(250nm 左右)光刻的分辨率可达 0.3 μ m,加上相位移技术可达 0.25 μ m,但这时对光刻胶的光敏性要求更高,用一般中压或高压汞灯,深紫外区的光强要比近紫外低两个数量级,因此提高光刻胶的光敏度(要求 20mJ/cm²)是深紫外光刻胶是否能够实际应用的关键。在设计深紫外光刻胶时,碰到另外一个困难是许多聚合物本身在深紫外区有吸收,虽然可以利用聚合物吸光后本身的光解或交联反应来设计深紫外光刻胶,但灵敏度都太低。例如邻醌偶氮型正性光刻胶尽管也可用于深紫外光刻,但由于酚醛树脂在深紫外有吸收而降低了光敏化合物的光敏性。为了制备满意的深紫外光刻胶,进行了大量的研究工作,其中比较成功的有

由碱溶性的丙烯酸树脂与胆酸硝基苯甲酯组成的正性光刻胶,但都不理想,丙烯酸树脂耐干法腐蚀性差,酚醛树脂在深紫外有吸收,目前深紫外光刻胶的研究已集中在化学增值型光刻胶的研究上。

激光具有单色性和光强强特点,特别是 KrF 激基体激光(248nm)为深紫外光刻提供了新的手段。激基体激光对其光刻胶的灵敏度只需 50~150mJ/cm²。制备 KrF 激基体激光光刻胶是得到高灵敏度和高分辨率的主要途径。KrF 激基体激光光刻是继 I 线光刻之后最有应用前途的光刻方法,相应的光刻胶研究也受到了重视。另外,由于深紫外激光的高能量可使某些聚合物在光照时被烧蚀,是实现直接写出图形即自显影光刻的一条途径。

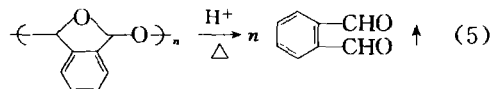
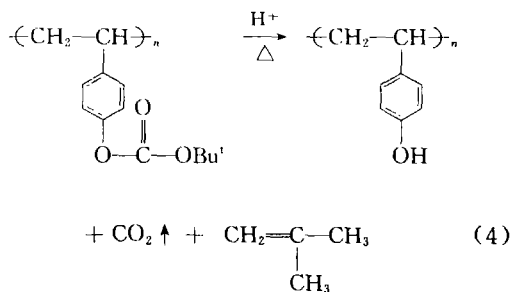
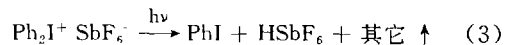
3 射线光刻胶^[6~9]

用 X 射线电子束和离子束光刻可使光刻分辨率进一步提高。这些高分辨率的光刻方法有各自的优缺点,还在发展阶段。目前只有电子束光刻比较成熟,但因效率较低,主要用于掩膜的制备上。限制射线光刻应用的因素除了光刻设备昂贵的问题外,主要是光刻胶的灵敏度问题。用于各种射线光刻胶的聚合物基本相似。正性光刻胶主要是聚甲基丙烯酸甲酯及其改性物,它们在射线作用下解聚。聚甲基丙烯酸甲酯是目前分辨率最高的电子束光刻胶,但灵敏度太差(约 100μC/cm²),改进的方法包括用电负性更强的 -Cl, -CN 等取代 α 位甲基或在侧链上引入氟原子和预交联等。丁烯-砜(PB)共聚物是另一类重要的正性射线光刻胶,它作为电子束光刻胶灵敏度较高(1.6μC/cm²),但分辨率稍差。主要的负性射线光刻胶是含烯基和环氧基的聚合物,它们在射线照射下,交联成不溶物,例如甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸乙酯的共聚物(DOP);另一类是氯甲基苯乙烯的聚合物,射线可使 C-Cl 键断裂生成游离基而交联。尽管射线光刻胶已有大量的研究,但至今还没有满意的光刻胶可将射线光刻推向生产线使用。

现在由于紫外光刻技术的发展,已达到射线光刻的精度,射线光刻技术及其光刻胶的研究已不象 10 年前那样紧迫。

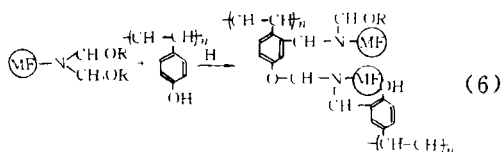
4 化学增值型光刻胶^[6,7,10]

化学增值作用是 1982 年由 IBM 公司的威尔逊(Willson)和伊藤(Ito)提出的概念,是光刻胶研究的一个新里程碑。旧有的各种光刻胶在光或射线照射下发生的反应都是化学计量式的,因此效率很低。化学增值型光刻胶在受照射时产生的是催化剂,聚合物的交联、降解、分解、转换等反应可在催化剂作用下迅速完成。由于催化剂在反应中不被消耗,可反复起作用,因此量子效率可大大提高。化学增值型光刻胶一般由光敏产酸物和酸敏聚合物组成。光敏产酸物主要有二芳基碘鎓盐、三芳基硫鎓盐和邻硝基苯甲醇的磺酸酯等。例如由二芳基碘六氟锑酸盐与聚叔丁氧羰基氧苯乙烯(PBOCST)和聚邻苯二甲醛(PPA)组成的两种正性深紫外光刻胶可发生如下反应:



上述鎓盐在深紫外有强吸收,而且有光褪色效应,光解时产生强酸(式 3)。PBOCST 在深紫外透明,它在酸存在下受热可脱保护基 BOC,生成的聚对羟基苯乙烯可以溶于碱水,并具有抗干法腐蚀性,因此是理想的正性光刻胶。PPA 在酸存在下受热可分解成挥发物,因此是一种自显

影光刻胶。如前面几节所述,负性光刻胶的研究愈来愈受到重视,化学增值法为发展高质量的负性光刻胶开阔了道路,一种化学增值型负性光刻胶是由光敏产酸物、聚对羟基苯乙烯(或线性酚醛树脂)和三聚氰胺甲醛树脂(MF)组成,在酸作用下,聚对羟基苯乙烯可和 MF 树脂发生交联反应(式 6)。



化学增值作用不仅用于深紫外光刻胶,也可用于 I 线和 G 线光刻胶,但这需要改进光敏产酸物的结构或使用增感剂使光敏体系的吸收与 I 线和 G 线相匹配。同样化学增值作用也被用于激基体激光和各种射线光刻胶。化学增值型光刻胶作为新一代的光刻胶问世时间尽管不长,但已经成为光刻胶的热点,新的光敏产酸(或产碱)物和酸敏树脂不断增多,有关研究报告也层出不穷。

5 多层光刻胶系统和有机硅光刻胶^[8,9]

为了得到高分辨率的直墙式的图形,要求光刻胶尽量薄而均匀。但是芯片上经常有 $1\mu\text{m}$ 左右厚度的氧化层或金属台阶,为了掩盖这些台阶,光刻胶厚度至少要高出 $1\mu\text{m}$ 。硅片表面不平坦,材质的不均匀严重地影响图形的分辨率。为克服这种困难,现在广泛使用多层抗蚀剂系统。多层光刻胶系统一般为两层,下层又称平坦化层,一般很厚,它应高出台阶并且应形成很好的平面。顶层应很薄并且均匀,经曝光,显影形成分辨率很高的图形后,用 O_2 反应性离子(O_2RIE)刻蚀下层,可得到一图形,如图 2 所示。因此顶层要求有很好的抗 O_2RIE 性。有机硅光刻胶在 O_2RIE 作用下可转变为 SiO_x , SiO_x 膜可防止下层被 O_2RIE 刻蚀,所以有机硅光刻胶的研究对于多层光刻胶有特别的意义。多层光

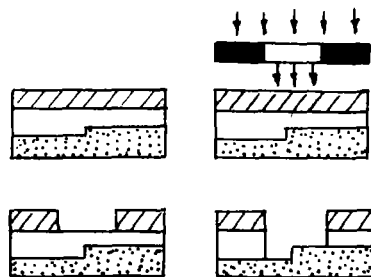


图 2 多层光刻工艺示意图

刻胶系统另一个有意义的方法是在顶层显影后,用气相功能化的方法将顶层留下来的光刻胶转化为含金属的光刻胶层,从而保护下层不被 O_2RIE 刻蚀。例如用氯硅烷处理某些光刻胶使其转换为含硅聚合物。另一个新的发展是用所谓表面影象法,它通过表面曝光的方法改变光刻胶对硅烷化试剂的反应能力,使在表面形成硅烷化影象,当用 O_2RIE 显影时,硅烷化部分转化为 SiO_2 ,成为真正的抗蚀剂膜,这种方法将多层光刻胶又统一为单层光刻胶,但却保持了多层的作用。为了发展包括多层光刻胶系统在内的新技术,必需有相应的聚合物研究与之配合,这是一个应用性很强的领域,值得重视。

6 无显影气相光刻技术与诱蚀剂的研究^[6,7,11]

光刻技术一直是以光刻胶作为抗蚀剂为基础的,即光刻胶作为下层薄膜(SiO_2 或其它介质)的保护层。这个技术一直独占精细加工领域。但我国发展的无显影气相光刻第一次对这种方法进行了挑战。无显影气相光刻的步骤只有涂胶,曝光和腐蚀 3 步(图 3)。

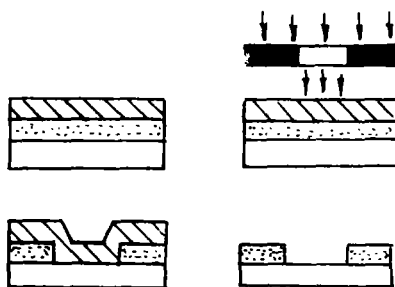
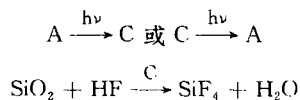


图 3 无显影气相光刻过程

这种方法不仅省去了显影及有关步骤,而且有很高的分辨率和高纵横比,它可同时克服光衍射,腐蚀反应的各向同性以及由湿法显影等带来的问题。即使用接触曝光也可以刻蚀出 $0.4\mu\text{m}$ 的线条。这是一个建立在新的刻蚀机理上的独树一帜的新工艺,光刻胶在这里不是抗蚀剂而是诱蚀剂,在 SiO_2 上形成的图形是曝光区和非曝光区的聚合物膜中诱蚀剂的浓度不同造成的。诱蚀剂是可使 HF 形成高活性氟离子的物质, SiO_2 在较高温度下与 HF 或氢氟酸蒸气反应需要有诱蚀剂存在。有几个办法可以制造出曝光区和非曝光区的浓度差:(1)玻璃化温度差法,如果聚合物中含有可挥发的诱蚀剂,当聚合物在低温下用光辐射交联后, T_g 大大升高,于是曝光区可以防止诱蚀剂的挥发,而非曝光区的诱蚀剂可以在高温下逃逸,于是形成诱蚀剂浓度差;(2)利用光化学反应使聚合物或它所含的化合物转变为诱蚀剂或相反,这样也可以形成很大的浓度差,用式表示如下:



也可通过光化学反应使易挥发的诱蚀剂转变为新的不易挥发的诱蚀剂或相反。无显影气相光刻技术是一个新方法,作为新的微细加工技术仍有相当研究工作要进行;如何提高诱蚀剂的诱蚀效率;如何更有效地创造高的诱蚀剂浓度差;以及设计和制备新的光敏聚合物使薄膜有最佳的机械性能和热性能等。

7 表面成膜聚合与LB膜技术

减少抗蚀剂的涂层厚度可以大大减少光的衍射和电子束散射的影响,从而提高图形分辨率。但是目前的涂布方法(如旋转涂布法)和抗蚀剂的纯净度很难得到 $1\mu\text{m}$ 以下均匀而无针孔的涂层。如何得到理想的超薄的抗蚀层是很有意义的工作。通过气相等离子体聚合,X光诱导聚合等可以在表面得到超薄的均匀聚合物膜,而且有可能直接在芯片上沉积成图形,但最

令人注目的是利用LB膜技术在芯片表面形成超薄均匀、无针孔、纳米级的超薄膜方法。所谓LB膜是由一端亲油的二嗜性分子铺展在净水面形成的单分子膜,这层膜可以转移到固体表面上,而且可经多次转移而形成多层膜。已经有利用可聚合单体形成的LB膜作为正或负性抗蚀剂的报道。由于LB膜的超薄性,容易实现用直接书写方式使LB单体聚合,也容易用直接书写方式使已聚合的LB膜挥发分解实现自显影。

8 关于光刻胶的基础研究

光刻是通过聚合物的光化学或辐射化学反应来转移图形的。因此高分子科学的发展,特别是聚合物光化学和辐射化学的研究进展是光刻胶发展的重要基础,但光刻胶的研究又具有自身的特点,光刻中聚合物是以超薄和超细形式出现的,原来聚合物本体中无关宏旨的问题都有可能在这里造成很大影响。另一方面光刻胶的反应主要是在超薄层内或界面上进行的受分子的扩散和分子运动的控制。固体反应有不均匀性并受微环境影响和玻璃化温度等影响很大。这和聚合物在溶液中或本体中反应有很大不同。因此发展高质量的光刻胶要特别注意高分子科学中如下几项基础研究:(1)有关光化学和辐射化学机理的深入研究;(2)聚合物薄膜固体中的反应研究;(3)高分子纯化和鉴定,特别是精密分离技术的研究;(4)精细高分子合成方法的研究,特别是能控制分子量,分子量分布和组成的裁剪式聚合方法的研究。

9 参考文献

- 1 Reichmanis E. Thompson L F. Chem. Rev. 1989, 89: 1273
- 2 Willson C G. Bowden M. J. ChemTech, 1989, 5: 102
- 3 Okazaki Shinji. J. of photopolymer Sci. & Technol, 1991, 4: 291
- 4 Nalamasu Omdaram, Cheng May, Timdo, Allen G. ibid, 1991, 4: 299
- 5 Takigawa, Tadahiho. ibid, 1992, 5: 1

(下转第185页)



复旦大学高分子科学系(所)成立

在原复旦大学高分子教研室基础上发展起来的“高分子科学系”与“高分子科学研究所”已于日前成立。名誉所长于同隐教授,系主任杨玉良教授,所长江明教授,副系主任府寿宽教授、黄骏廉教授。

高分子教研室建于1958年,是上海市最早从事高分子教学与研究的机构,也是全国第一批建立高分子专业的单位之一。

新成立的高分子科学系(所)教学体系完整。除承担本科生教学以外,还是国内首批硕士、博士学位授予点,有配套的学位课和多门选修课。同时,也是国内首批“博士后”流动研究站。

高分子科学系(所)在科研上坚持“基础”与“应用”并重的方针。既承担攀登计划、大基金、重点基金、面上基金、青年基金等等基础研究项目,又承担国家各部委、上海市科委、各企业的众多应用攻关课题。平均每位高级职称的教师承担项目(课题)在两项以上。

(府寿宽)

(上接第133页)

- | | |
|---|--|
| 6 Ito Hiroshi, Peckerar, Martin, Pol Victor, et al. SPIE proceedings, Vol. 1463, 1465, 1466, 1991, Sanjose, USA | 9 Miller R V. Chem. Rev, 1989, 6: 1400 |
| 7 Tabata Y, ed. Polymers for Microelectronics, Proceedings of PME'89, Kodansha Ltd, Tokyo, 1990 | 10 Ito Hiroshi, England W P, Veda Mitsuru. J. of Photopolymer, Sci. & Technol 1990, 3: 219 |
| 8 Willson C G, Bowden M J. ChemTech, 1989, 6: 102 | 11 Hong Xiao Yin Pei Pong Xiang. Proceedings of RadTech Asia'91, Osaka, Japan, 316 |

Progress and Development Trend of Photolithography and Photoresist

Hong Xiaoyin

(Chemistry Department, Tsinghua University, Beijing 100084)

Summary This Paper reviews the recent progress and development trend of photolithography and photoresist for ULSI, including Chemical amplified Resists, Development-free vapor photolithography, Phase shift method and so on.

Key words Photolithography, Photoresist, Photopolymer.

* 本文的编写得到国家自然科学基金委员会胡汉杰同志和中国化学会方智同志的帮助,谨致谢忱。

(上接第177页)

route, i. e., the selective hydrogenation of benzene to cyclohexene, the reaction technology, the preparatixene have also been discussed and analysed concerning with its history, present status and future prospect.

Key words Benzene, Partial hydrogenation, Ru catalyst, Cyclohexene, Polyamide