

专 论

无显影气相光刻(DFVP)研究的进展^{*}

洪啸吟, 李钟哲, 刘 丹, 吴 兵, 卢建平, 段生权, 陈 明, 王培清
(清华大学化学系, 北京 100084)

摘要:无显影气相光刻技术是我国在 1980 年发明的一种独特的光刻技术, 具有不需要显影, 分辨率高等优点。但它的机理并不清楚。本文介绍十多年来在无显影气相光刻机理研究方面的成果。实验证明, 无显影气相光刻是以光致光刻胶膜内的诱蚀剂浓度差为基础的方法; 而传统的光刻方法是基于光致光刻胶膜溶解度差的方法。由于两者的光刻原理不同, 导致了他们间光刻效果和应用范围之区别。所得机理研究之结果可以解释无显影气相光刻中的各种独特的现象并可指导无显影气相光刻技术的发展, 克服技术中存在的问题。

关键词:光刻; 光刻胶; 显影; 二氧化硅; 氢氟酸

光刻技术是微电子和微机械等的关键技术, 光刻胶则是光刻技术的关键材料。光刻胶或称光致抗蚀剂是一种可发生光交联或光降解的光敏聚合物, 最早的一种光刻胶是由聚乙烯醇肉桂酸酯配制的, 光照时它发生 2+2 环化反应而形成交联结构, 5-硝基-2-萘酚是其增感剂。传统的光刻技术可以用下例说明。在表面有 SiO_2 的硅片上涂上光刻胶, 如聚乙烯醇肉桂酸酯, 然后加掩模(底片)曝光, 曝光后的胶膜因发生交联反应而形成不溶的部分, 通过溶剂将非曝光区的可溶胶膜溶去(显影), 便在硅片上得一光刻胶膜的浮雕负像, 然后用氢氟酸溶液处理, 裸露的 SiO_2 被反应除去, 在交联胶膜下的 SiO_2 得以保留, 除去残余的光刻胶膜后, 得到一 SiO_2 的浮雕负像(图 1a)。因此在传统的光刻方法中交联光刻胶膜是起保护作用的, 这是为什么将其称为光致抗蚀剂的原因。传统的光刻由于受光的衍射、胶膜在溶液中的变形、氢氟酸腐蚀反应的各向同性等因素的影响, 其最高分辨率在 $2\sim 3\mu\text{m}$ 左右, 因此不能满足超大规模集成电路的需要, 发达国家为此投入大量的人力、财力发展了一系列新的高分辨率光刻工艺和相应的光刻胶。1980 年裴荣祥、洪啸吟、金维新等提出了一种新的光刻技术, 即无显影气相光刻技术(DFVP)(图 1b)。这种技术采用简单的设备(图 2)进行高温气相氢氟酸腐蚀, 代替氢氟酸溶液的液相腐蚀, 并省去了显影这一关键步骤, 而所得图形有很高的分辨率($0.7\mu\text{m}$)和纵宽比(12:1)。更为奇特的是, 所用的光刻胶虽仍然是聚乙烯醇肉桂酸酯, 但其光照区胶膜在 120°C 气相氢氟酸作用下不再起保护作用, 反而促使其下层的 SiO_2 被腐蚀, 而非光照区的胶膜下部的 SiO_2 却不和气相氢氟酸反应, 因而可保留下来。这样, 用同一种光刻胶,

基金项目:国家自然科学基金委的资助(20074021, 59633110, 59473031 等); 也曾得到北京市自然科学基金委以及其他单位的支持;

作者简介:洪啸吟, 安徽歙县人, 清华大学化学系教授, 博士生导师, 有机化学研究所所长。兼任亚洲辐射技术学会(RadTech Asia)副主席, 中国辐射固化分会副理事长, Progress in Organic Coatings, 高分子学报, 中国涂料, 涂料工业, 现代涂料与涂装, 热固性树脂等杂志的编委。

传统光刻方法得到的是负像,而用 DFVP 法得到的是正像。这似乎是不可思议的。因此当这一新技术提出时,不少人怀疑其真实性,因为有 3 个问题无法解释。(1)为什么原来作为抗蚀剂的光刻胶保护膜,在 DFVP 中变成了导致腐蚀反应发生的诱蚀剂?(2)为什么光的衍射不明显影响 DFVP 的分辨率?(3)为什么各相同性的气相反应,不明显影响图形的纵宽比?曾企图用已有的理论来解释,但都未成功。

国外 Richard L. Bersin 等曾发展了一种进行胶膜下刻蚀的 Dryox 光刻方法,此方法需用等离子体二次处理 SiO_2 表面,并要进行显影。他们认为聚合物膜下的 SiO_2 之所以能发生反应是因为无氧的,仅由碳氢组成的聚合物活化了 SiO_2 ,后来 Weston 认为是增感剂对 HF 作用的结果,又认为水也是催化剂,后者与事实不符。国内除发明人的初步 DFVP 机理研究外,刘济民发现 5-硝基萘对刻蚀反应起重要作用,他们以及后来的韩洁平等认为其原因是 5-硝基萘发生了光化学反应的缘故。事实证明,在正常曝光条件下,5-硝基萘是稳定的,上述工作未见有深入研究。

从 1988 年开始,清华大学开始对 DFVP 进行了系统的理论研究,对 DFVP 有了一个很好的理论解释,本文对有关研究结果进行简介。

1 二氧化硅与气相 HF 反应的研究^[1~3,20]

二氧化硅与氢氟酸蒸气(含水)的反应是大家所熟知的。但是在高温下他们并不发生反应,其原因在于当 SiO_2 和 HF 气体低温反应时,首先被 SiO_2 表面吸附的水

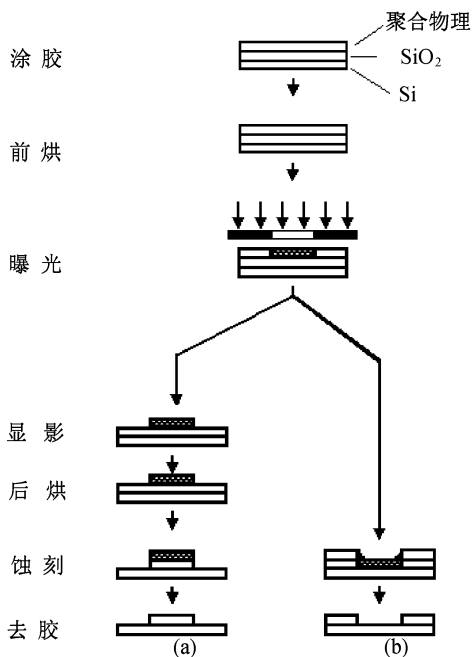


图 1 光刻过程示意图
(a)传统光刻;(b)无显影气相光刻

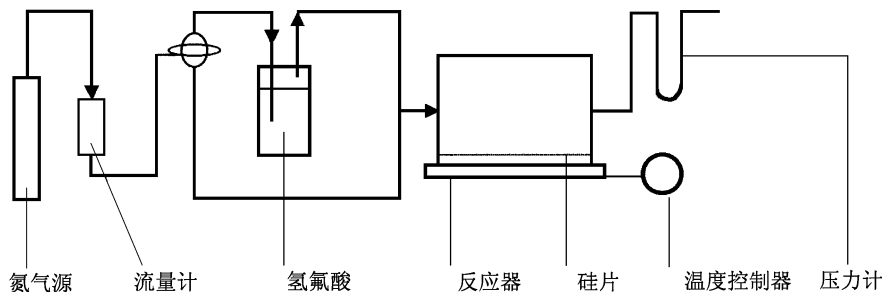


图 2 DFVP 的腐蚀装置

层所吸收,形成 HF 溶液,当 SiO_2 表面温度高于 100°C 时,水层消失,蒸汽中的气相水不能离解 HF,反应也就不能进行。但当 SiO_2 表面附有一些不易挥发的极性物质时,高温下 HF 便可以 and SiO_2 发生反应,生成 H_2O 和 SiF_4 。这些极性物质我们称之为诱蚀剂。

2 诱蚀剂及诱蚀机理的研究^[2]

三级胺和具有偶极非质子结构的碱性物质均有诱蚀剂的性质,例如作为光刻胶增感剂的5-硝基二氢苡便是一种碱性诱蚀剂。诱蚀剂在 SiO_2 表面可吸收 HF ,生成具有高活性的氟负离子,只有它才能有效的进攻 SiO_2 ,发生刻蚀反应。 H_2O 、羧酸和醇都不是诱蚀剂,它们虽然可以离解 HF ,但生成的氟负离子由于溶剂化作用,活性不高(低温下,由于表面形成高浓度的含氟负离子的氢氟酸溶液,因此反应可以发生)。

3 DFVP 中光刻胶膜的作用^[4~7,20]

光刻胶膜是小分子诱蚀剂的成膜物,也是阻止诱蚀剂逃逸的栅栏。光照后,曝光区发生了交联反应,使 T_g 升高,自由体积变小,从而使栅栏作用大大加强。

4 DFVP 的机理^[4~11,20]

光刻胶中的增感剂5-硝基二氢苡是一种易升华的诱蚀剂,在光刻胶成膜过程中,它被固定在 SiO_2 表面。非光照区5-硝基二氢苡在高温下可逃逸殆尽, SiO_2 表面没有诱蚀剂存在而不能发生刻蚀反应或反应速度极慢。曝光区由于聚合物发生了交联。 T_g 升高,自由体积减小,体积较小的 HF 、 H_2O 和 SiF_4 可以自由出入,但分子体积大的5-硝基二氢苡不易逃逸,被留在 SiO_2 表面,因此刻蚀反应可以进行(图2)。简而言之,DFVP是建立在光致诱蚀剂浓度差基础上的光刻方法,而传统光刻技术是建立在光致抗蚀剂溶解度差基础上的光刻方法。

5 DFVP 光刻的分辨率的研究^[12]

光的衍射现象可引起衍射区的胶膜微微交联,而聚合物的微微交联便可引起溶解度的巨大变化,但却不能引起 T_g 的巨大变化。因此,光衍射对以溶解度差为基础的传统光刻分辨率影响极大,而对DFVP却影响不大。作者用 $0.4\mu\text{m}$ 的分辨率板,采用紫外光为光源,得到了 $0.4\mu\text{m}$ 的分辨率,说明了DFVP的分辨率可远远超过传统光刻,甚至深紫外光刻。

6 DFVP 的刻蚀反应的高纵宽比^[20]

DFVP中,胶膜的曝光区由于高度交联而呈刚性,不易变形。它在腐蚀过程中,紧贴 SiO_2 表面,逐步纵向下移,但它却不易向横向扩展,横向 SiO_2 将无高度交联的胶膜与之接触,腐蚀反应自动停止或减缓。因此,尽管气相反应是各向同性的反应,但仍可得到直墙式的图形。

7 高曝光量和刻蚀深度^[11]

DFVP采用了肉桂酸酯型光刻胶,其诱蚀剂浓度差的形成依赖于曝光区与非曝光区的 T_g 之差,为了使曝光区的 T_g 足够高,以防止诱蚀剂的逃逸,必然需要高的交联度,从而要求高曝光量。高曝光量达到临界值后,进一步曝光并不能增加 T_g ,5-硝基二氢苡的逃逸也不能完全阻止,因此随着时间的延长,曝光区的诱蚀剂浓度逐渐下降,腐蚀速度逐渐降低,最后终止,这是刻蚀深度不高的

原因之一。为了减少曝光量,提高刻蚀深度,可采用新的诱蚀剂,方法之一是在成膜物中加入含胺基的单体,它们通过光聚合反应连结到聚合物光刻胶膜上,可形成不挥发的高分子诱蚀剂。用这种方法大大提高了光刻胶的感光灵敏度和光刻深度。

8 超强酸型 DFVP 光刻胶的研究^[8,15~17]

根据对 SiO_2 和 HF 的动力学研究结果,证明该反应为亲核取代反应,而亲核取代反应不仅可以活化进攻 F^- 离子来加速反应,也可用超强酸活化离去基团来加速。为此,研制了多种光致产酸物(PGA)如二苯碘𩶛和三苯碘𩶛盐,及以 PGA 为基础的 DFVP 光刻胶,PGA 在光照区产生超强酸,可以大大促进刻蚀反应速度。而非曝光区无超强酸产生,因此不发生刻蚀反应。

9 DFVP 应用领域^[18,19]

研究结果表明,凡与 HF 或反应性气体能形成气体反应物的介质膜均有可能推广使用 DFVP 技术。为此,进一步研究了氮化硅膜的光刻,取得了很好的效果。

参考文献:

- [1] 洪啸吟,李钟哲,郭永宁,董桂荣. 硅酸盐学报,1992,20(5):489.
- [2] 洪啸吟,刘丹,李钟哲,刘密新. 感光化学与光化学,1992,10(4):332.
- [3] Xiaoyin Hong,Zhongzhe Li,Yongning Guo,Guirong Dong,Chinese Science Bulletin,1993,37(3):259.
- [4] Jianping Lu,Xiaoyin Hong,Dan Liu,Peiqing Wang,Yongqi Chen,J Vac Sci Technol,1996,B 14(5):3327~3331.
- [5] Xiaoyin Hong,Shengquan Duan,Jianping Lu,Peiping Wang,J Photopolymer Sci & Technol,1998,11(1):173~180.
- [6] Xiaoyin Hong,Jianping Lu,Peiqing Wang,Yongqi Chen.Chemtech,1996,26(9):45~48.
- [7] 洪啸吟,刘丹,李钟哲,董桂荣. 高分子学报,1994,2:162.
- [8] Xiaoyin Hong,Dan Liu,Jianping Lu.Applied Surface Sci,1994,78:41.
- [9] Xiaoying Hong,Jianping Lu,Shengquan Duan,Qidao Chen,Peiqing Wang,J Vac Sci Technol,1999,B 17(5):2090~2096.
- [10] 洪啸吟,段生权,卢建平,王培清. 高分子学报,1998,2:219~226.
- [11] 段生权,卢建平,洪啸吟,化工进展,1998,17(1):36~40.
- [12] Xiaoyin Hong,Jianping Lu,Yongyuan Yang,Liming Dai,Albert W. Mau,J. Vac. Sci. Technol,1997,B 15(3):724~728.
- [13] 王培清,卢建平,洪啸吟,陈永麒,电子电力技术,1995,29(2):28.
- [14] 王培清,卢建平,陈永麒,张斌,洪啸吟,半导体技术,1995,2:13.
- [15] Jianping Lu,Xiaoyin Hong,Bing Wu,Peiqing Wang,Yongqi Chen,J Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry,1997,110:313~316.
- [16] Qidao Chen,Bing Wu,Xiaoying Hong,Chinese J Poly Sci,1999,17(1):43~48.
- [17] 洪啸吟,S P Pappas. 感光科学与光化学,1993,11(3):256.
- [18] Xiaoyin Hong,Shengquan Duan,Jianping Lu,Peiqing Wang,Yongqi Chen,J Vac Sci Technol,1999,B 17(5):2084~2089.
- [19] 洪啸吟,段生权,陈明,张斌,王培清,清华大学学报,1999,39(12):19~22.
- [20] Xiaoying Hong,Zhongzhe Li,Jiquang Xiao,Guirong Dong,Polymers for Microelectronics, Science and Technology, ed. by Kodasha, Japan, 27: 1990.

(下转第 18 页)

Supramolecular Liquid Crystalline Polymers: Molecular Self-Assembly for Dynamically Functional Materials

CHEN Dong-zhong^{1*}, WAN Lei¹, FANG Jiang-Lin², YU Xue-Hai¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University;

2. Center for Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Supramolecular liquid crystalline polymers (SLCPs) prepared by self-assembly processes through the formation of intermolecular interactions such as charge transfer, ionic interaction and hydrogen bonding are reviewed, and the progress on device and application of SLCPs as dynamically functional materials is summarized. The future developing directions of SLCPs are also anticipated.

Key words: Liquid crystalline polymer; Supramolecular chemistry; Self-assembly; Dynamically functional materials; Noncovalent bond

(上接第 4 页)

Progress in Development-free Vapor Photolithography

HONG Xiao-yin, LI Zhong-zhe, LIU Dan, WU Bing, LU Jian-ping,

DUAN Sheng-quan, CHEN Ming, WANG Pei-qing

(Chemistry Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Development-free vapor Photolithography, which was discovered in 1980, is a very unique technology, however, its mechanism was not clearly understood. A series of researches on mechanism was carried out by Xiaoyin Hong et al. In this paper the results of the mechanism researches are given. It was proved that the DFVP is based on the photo-induced difference of concentration of etching accelerators in the polymer film, while the traditional photolithography is based on photo-induced difference of solubility of the polymer film. Based on the proposed mechanism some phenomenon involved in DFVC are explained and some improvements have been made.

Key words: Photolithography; Photoresist; Development; Silicon dioxide; Hydrofluoric acid