

## 氯化氢与涂有聚合物膜下二氧化硅的反应研究\*

洪啸吟 段生权 卢建平 王培清

(清华大学化学系 北京 100084)

**摘 要** HF 与  $\text{SiO}_2$  的反应是一种亲核取代反应,但高温下此反应不能发生.当涂覆在  $\text{SiO}_2$  表面的聚合物膜中含有某些特殊的有机化合物或超强酸时,可以促进该反应的发生,这些化合物被称为诱蚀剂.诱蚀剂分三类:(1) 三级胺与 HF 形成季铵盐得到浓度很高的氟阴离子使该反应很容易发生;(2) 强的偶极非质子官能团化合物与 HF 中的氢形成氢键使氟的亲核活性增加,有助于该反应发生;(3) 超强酸因其质子对  $\text{SiO}_2$  骨架中氧的牢固结合能力活化了反应的离去基团,对 HF 与  $\text{SiO}_2$  的亲核反应起到催化作用.聚合物膜对添加在其中的小分子诱蚀剂起到阻止逃逸的栅栏作用,而本身带有诱蚀官能团的聚合物可以同时充当成膜物及诱蚀剂的作用.通过光化学反应可以选择性地实现聚合物膜下 HF 与  $\text{SiO}_2$  的刻蚀反应.

**关键词** 诱蚀剂,亲核反应,聚合物膜,光刻

HF 与  $\text{SiO}_2$  的反应是制备电子器件和集成电路中关键技术——光刻工艺的基础.常规的湿法光刻工艺如图 1(a),它是在生长了  $\text{SiO}_2$  的硅片表面涂布一层聚合物膜,通过光反应选择性地改变聚合物膜的溶解性能,然后将要裸露的  $\text{SiO}_2$  表面的聚合物膜显影掉,用氢氟酸溶液对其进行腐蚀,从而加工出光刻图形.在此过程中,保持在  $\text{SiO}_2$  上的聚合物膜对氢氟酸溶液的腐蚀起到抗蚀刻的保护作用,因而被称为“光致抗蚀剂”<sup>[1]</sup>.为了克服湿法刻蚀的很多缺点,得到分辨率更高的图形,用气相氟化氢代替氢氟酸的研究受到重视.1980 年裴荣祥等利用氢氟酸气体与  $\text{SiO}_2$  的反应发展了一种无显影气相光刻技术<sup>[2]</sup>.如图 1(b),它是在生长了  $\text{SiO}_2$  的硅片表面涂布一层光敏聚合物,加图形(掩膜)曝光后,将其置于由  $\text{N}_2$  携带的 HF、 $\text{H}_2\text{O}$  气氛中,在高温下反应一定时间后可得到与掩膜一致的

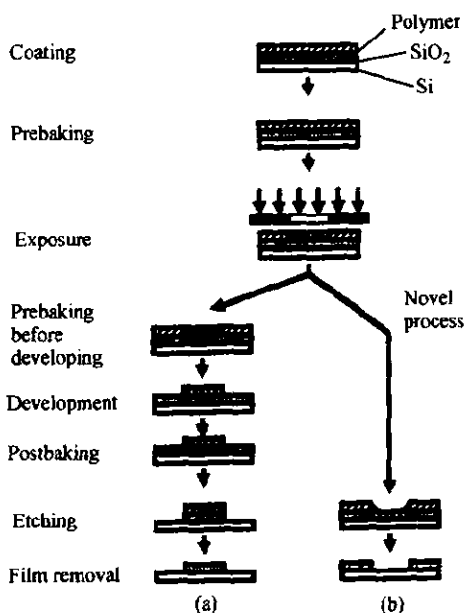


Fig. 1 (a) Procedure of conventional photolithography  
(b) Procedure of development-free vapor photolithography (DFVP) with crowther on etched thickness of  $\text{SiO}_2$

图形。

这种聚合物膜下气相氢氟酸与  $\text{SiO}_2$  的反应与常规条件下氢氟酸溶液与  $\text{SiO}_2$  的反应有所不同,主要表现在(1)反应温度高于  $100^\circ\text{C}$ ; (2)没有聚合物膜的情况下反应不能发生; (3)添加在聚合物膜中的不同化合物对反应的影响不同. 聚合物膜在无显影光刻工艺中的作用已经进行了初步讨论<sup>[3]</sup>, 但是对聚合物膜下这种特殊刻蚀反应的机理研究仍然非常必要。

## 1 诱蚀剂的作用

用 XPS 对反应过程中的  $\text{SiO}_2$  进行跟踪研究发现  $\text{Si-F}$  键生成(如图 2 所示), 用气相色谱检测反应产物中有  $\text{SiF}_4$  存在, 因此这种干法刻蚀与湿法刻蚀的反应仍是一致的, 即

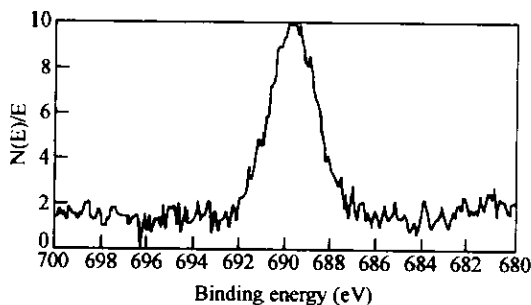
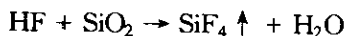
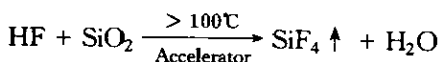
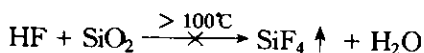


Fig. 2 XPS of the etched  $\text{SiO}_2$ , showing the existence of  $\text{Si-F}$  bonds

这个反应可以认为是一个亲核取代反应. 在常温下用氢氟酸溶液腐蚀  $\text{SiO}_2$  时, 氢氟酸电离出的氟阴离子很容易对硅进行亲核进攻, 因此反应很容易发生. 但是在高温下氢氟酸以气体形式存在时,  $\text{SiO}_2$  表面没有凝聚态水的存在, 分子  $\text{HF}$  发生亲核进攻的活性不够, 反应不能发生。

最初的实验发现, 在  $\text{SiO}_2$  表面涂布一层添加有增感剂 5-硝基二氢萘的聚乙烯醇肉桂酸酯, 曝光后放在高温下的  $\text{HF}$  气氛中, 曝光胶膜下的  $\text{SiO}_2$  可与  $\text{HF}$  发生反应, 若没有 5-硝基二氢萘反应就不会发生. 因此韩阶平等认为 5-硝基二氢萘的光反应产物——5-硝基二氢萘酮是促进反应发生的主要原因<sup>[4]</sup>. 通过对 5-硝基二氢萘及其光化学反应产物的研究, 发现 5-硝基二氢萘酮虽然可以促进  $\text{HF}$  与  $\text{SiO}_2$  的反应, 但是在 30s~1min 的曝光时间内 5-硝基二氢萘基本上不能转化为 5-硝基二氢萘酮, 而 5-硝基二氢萘本身才是促进反应发生的主要原因<sup>[5]</sup>.

通过在聚合物膜中添加其它多种化合物的研究<sup>[6~8]</sup>, 发现带有某些官能团的化合物以及超强酸都可以促进该反应的发生. 这些化合物的共同特点是它们都能活化  $\text{HF}$  与  $\text{SiO}_2$  的亲核反应, 洪啸吟等因此得出结论:  $\text{HF}$  中氟对  $\text{SiO}_2$  中  $\text{Si}$  的有效亲核进攻是  $\text{HF}$  与  $\text{SiO}_2$  反应发生的关键; 反应进行的程度不仅与氟的亲核活性有关, 还与亲核反应中离去基团离去的难易程度有关; 那些促进  $\text{HF}$  与  $\text{SiO}_2$  反应的物质被称为诱蚀剂<sup>[9,10]</sup>. 即:



诱蚀剂分三类,不同的诱蚀基团对反应的促进作用不同。

(1) 三级胺能与 HF 中的氢形成季铵盐得到浓度很高的活性氟阴离子,因此对反应有很强的促进作用.表 1 的结果可以很好地证明这一机理.二苯并 18-冠-6 或 KF 单独存在并不能促进 HF 气体与  $\text{SiO}_2$  的反应;但二者同时存在时,由于  $\text{K}^+$  被冠醚络合,减弱了它与  $\text{F}^-$  之间的相互作用,使  $\text{F}^-$  易于与  $\text{SiO}_2$  反应<sup>[11]</sup>.

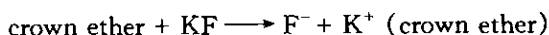


**Table 1** The effect of active fluorine anion with crown ether on etched thickness of  $\text{SiO}_2$  (The crown ether is dibenzo-18-crown-6)

| Compounds on $\text{SiO}_2$ surface     | Crown ether + KF | Crown ether | KF |
|-----------------------------------------|------------------|-------------|----|
| Etched thickness of $\text{SiO}_2$ (nm) | 370              | 0           | 0  |

(2) 含有硝基、羰基、氨基甲酰基等官能团的化合物可与 HF 中的 H 形成很强的氢键从而提高了 HF 中氟的亲核进攻活性(羰基的诱蚀作用如下图 3 所示).象 DMF、DMSO 这样的偶极非质子溶剂对  $\text{SiO}_2$  与 HF 的反应也有促进作用,这也证实了这一结论.而羟基和羧基虽然也能与 HF 中的 H 形成氢键,但它们酸性质子的存在降低了  $\text{F}^-$  的活性,所以诱蚀作用不明显.

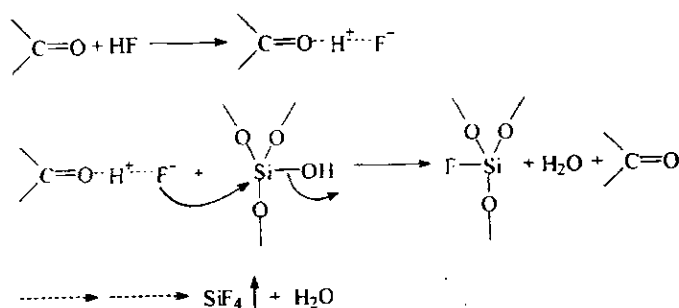


**Fig. 3** The accelerating effect of carbonyl group

(3) 实验中发现,在聚合物膜中加入二苯基碘鎓盐或三苯基硫鎓盐作为光敏产酸物,曝光后放在高温下的 HF 气氛中,曝光区因为超强酸的存在聚合物膜下的  $\text{SiO}_2$  被反应掉,而非曝光区因为没有超强酸,  $\text{SiO}_2$  不与 HF 反应.通过进一步的研究得出结论:超强酸 ( $\text{HBF}_4$ 、 $\text{HAsF}_6$ 、 $\text{HPF}_6$ ) 也可以作为诱蚀剂促进 HF 对  $\text{SiO}_2$  的反应.这种超强酸的诱蚀作用与上述两种诱蚀剂的诱蚀作用不同,它的催化机理是:超强酸的质子与  $\text{SiO}_2$  四面体结构中的氧结合很强,  $\text{Si}-\text{O}$  键被削弱, HF 与  $\text{SiO}_2$  骨架中的 Si 原子进行亲核进攻时,离去基团的离去变得很容易,  $\text{Si}-\text{O}$  键断裂而形成新的  $\text{Si}-\text{F}$  键<sup>[12]</sup>(如图 4 所示).

实验表明,当在掺杂的硅片表面氧化一层  $\text{SiO}_2$  掩膜时,掺杂元素如 B、Ga、P 等在  $\text{SiO}_2$  中以  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  分布,这些微量的杂质可以影响  $\text{SiO}_2$  的性质,使得 HF 与

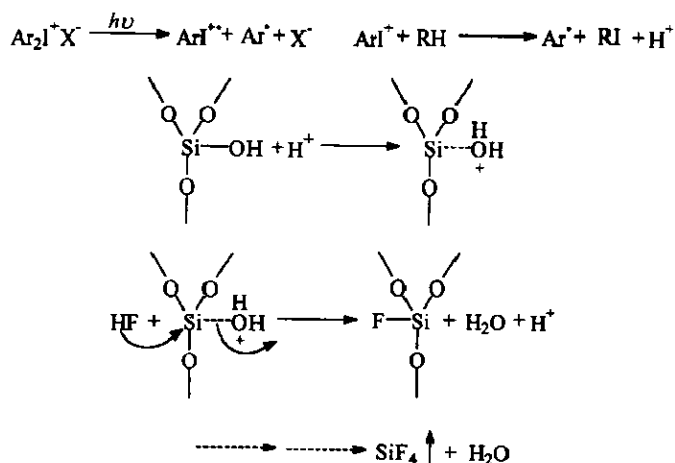


Fig. 4 The accelerating effect of superacids

$\text{SiO}_2$  的反应速度发生差别. 掺 B、掺 Ga 的  $\text{SiO}_2$  反应速度减慢, 而掺 P 的  $\text{SiO}_2$  反应速度加快. 这一实验结果也可从氟阴离子对硅原子亲核进攻的机理中得到说明. 掺杂元素 B、P 等因为原子半径与 Si 相似, 取代的是  $\text{SiO}_2$  骨架中的 Si 原子, 由于它们本身的富电子和缺电子的性质, 改变了同时与掺杂元素和 Si 相连的氧原子上的电荷密度, 从而改变了亲核反应中离去基团离去的难易程度. 所以用 P 掺杂时, 由于 P 的富电子, 它使与之相连的氧电荷密度增加, 易和 HF 中的氢结合, 在 HF 进行亲核进攻时成为容易离去的离去基团, 增加了亲核反应的速度; 而用 B 掺杂时恰恰相反, 由于 B 的加入使离去基团的离去变得更困难, 反应速度减慢.

## 2 聚合物膜的作用

高温下, 小分子诱蚀剂及超强酸诱蚀剂都很难保持在  $\text{SiO}_2$  表面, 诱蚀剂一旦挥发完全, HF 与  $\text{SiO}_2$  的反应即停止进行. 为了使反应长时间进行, 常规光刻中作为抗蚀剂的聚合物膜可以用来使诱蚀剂在  $\text{SiO}_2$  表面保持一定的浓度和时间.

### 2.1 聚合物膜的栅栏作用

高温下, 小分子诱蚀剂很容易挥发, 若将它们添加在聚合物膜中再涂布到  $\text{SiO}_2$  表面, 聚合物膜就成为诱蚀剂分子的载体, 对诱蚀剂分子的挥发起到栅栏作用. 在聚合物膜中的诱蚀剂分子的挥发速度与聚合物膜的玻璃化温度 ( $T_g$ ) 及交联密度有关.  $T_g$  越高, 在高温下聚合物仍处于玻璃态, 自由体积很小, 小分子诱蚀剂就越不容易逃逸. 交联密度越大, 小分子诱蚀剂在聚合物膜中的移动越困难, 它的挥发速度自然越慢. 图 5 图示了交联后的聚肉桂叉基丙二酸乙二醇酯对 5-硝基二氢萘分子的栅栏作用<sup>[13]</sup>.

聚合物膜的交联程度对 HF 与  $\text{SiO}_2$  反应的影响可用紫外光谱作跟踪研究. 如图 6, 聚合物膜为聚肉桂叉基丙二酸乙二醇酯, 328nm 处的吸收峰是高度共轭的聚酯骨架的吸收

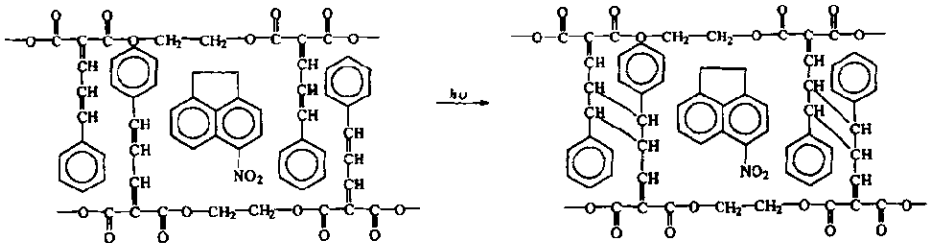


Fig. 5 The barrier effect of photocrosslinked polymer film

峰,当用 351nm 准分子激光照射聚合物膜时,随着曝光量的不断增加,328nm 处的峰强度逐渐减小,说明交联度越来越高.实验发现,只有当曝光量 $>250\text{mJ}/\text{cm}^2$  时(此时交联度超过 60%),聚合物膜下的 HF 与  $\text{SiO}_2$  的反应方可发生,也就是说只有高度交联才能有效地阻止诱蚀剂分子的逃逸<sup>[8]</sup>.

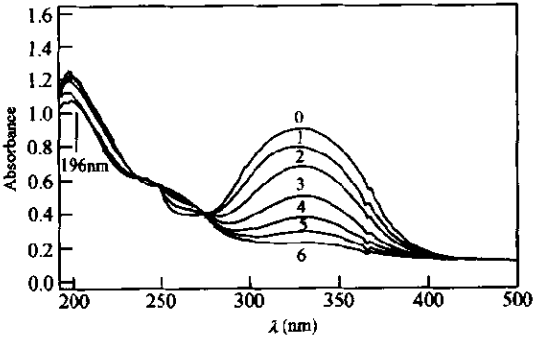


Fig. 6 The change in the UV-vis spectrum with exposure time for the poly (glycol cinnamalmalonate) and 5-nitroacenaphthene film indicates the increase of crosslinking in the polymer

|                                            |   |      |       |       |       |       |        |
|--------------------------------------------|---|------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Exposure energy( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) | 0 | 46.3 | 125.7 | 262.3 | 526.6 | 802.3 | 1726.3 |
| Crosslinking increase(%)                   | 0 | 15   | 32    | 65    | 83    | 87    | 95     |

2.2 高分子诱蚀剂

在 $>100^\circ\text{C}$ 的高温下,聚合物膜的栅栏作用虽能减缓诱蚀剂的挥发速度,但诱蚀剂分子最终会挥发完全.若将带有诱蚀官能团的小分子高分子化,就可以使诱蚀剂长时间保持在  $\text{SiO}_2$  表面.实验发现<sup>[13]</sup>,当聚合物侧链上连有羰基、硝基、氨基等基团时,聚合物膜对 HF 与  $\text{SiO}_2$  的反应同样能起到促进作用.而且,聚合物侧链上诱蚀基团的取代程度越高, HF 与  $\text{SiO}_2$  反应的速度越快(如图 7(a)、(b)所示).这种同时充当成膜物与诱蚀剂的聚合物被称为高分子诱蚀剂<sup>[14]</sup>.高分子诱蚀剂是促进 HF 与  $\text{SiO}_2$  反应最大程度地进行的一种较好的方法.

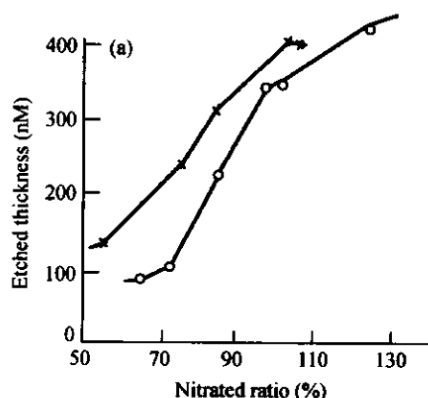


Fig. 7 (a) Nitration ratio of the polymer vs etched thickness of  $\text{SiO}_2$

× nitrated PST; ○ nitrated PACN

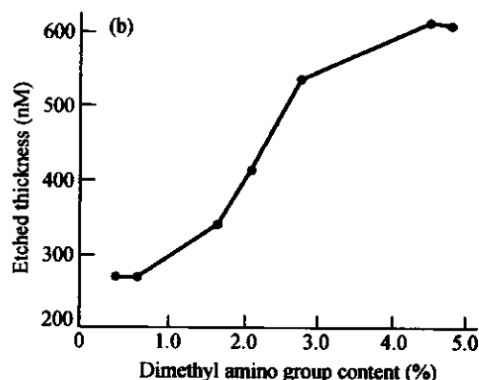


Fig. 7 (b) Dimethyl amino group content of poly (DMAEMA/St/BA) vs etched thickness of  $\text{SiO}_2$

### 3 光选择反应

由于诱蚀剂和聚合物膜的性质决定了 HF 与  $\text{SiO}_2$  反应发生的可能性,在光刻工艺中就可以通过光化学反应的方法选择性地实现聚合物膜下 HF 与  $\text{SiO}_2$  的反应。

#### 3.1 通过光反应使添加有诱蚀剂的成膜物就地交联

若在已涂布了成膜物的硅片上加图形(掩膜)曝光,曝光区成膜物的交联使诱蚀剂分子的挥发速度减慢,非曝光区的诱蚀剂分子很快挥发完全,在两区就形成了诱蚀剂浓度差,得到图形(见图 8(a))。

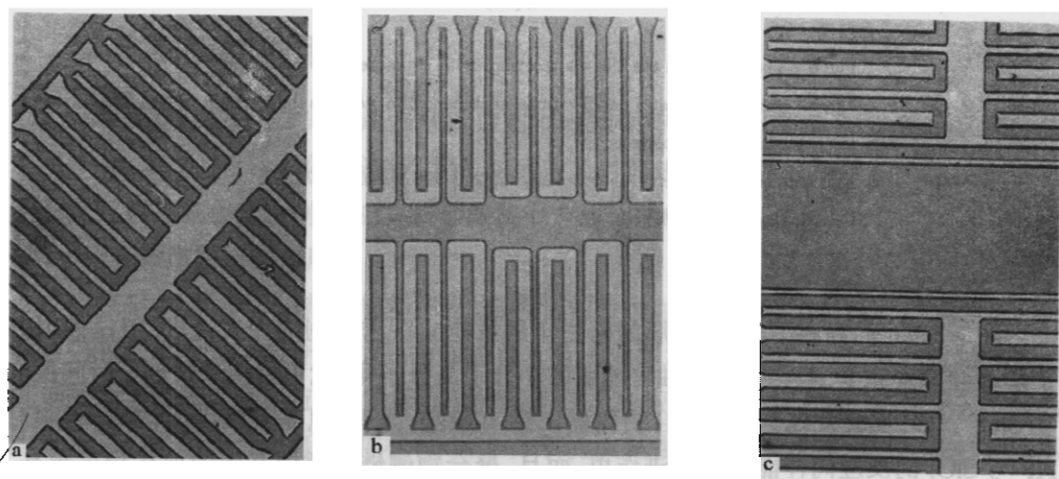


Fig. 8 The photographs of the photolithographic pattern through different approaches

#### 3.2 通过光反应就地生成诱蚀剂

将镧盐作为潜酸催化剂添加在成膜物中,曝光后曝光区镧盐发生光化反应产生超强

酸,非曝光区锡盐不发生反应从而得以选择性地实现 HF 与  $\text{SiO}_2$  的反应(见图 8(b)).

### 3.3 通过光反应在成膜物链段上连接侵蚀性官能团

在曝光时使添加在成膜物中的小分子诱蚀剂与成膜物发生光反应,使曝光区的聚合物成为高分子诱蚀剂,非曝光区的诱蚀剂仍然很快挥发掉.例如,在成膜物聚肉桂叉丙二酸乙二醇酯中除加入光敏剂二苯甲酮外,另加入甲基丙烯酸 N,N-二甲胺基乙酯,曝光后,甲基丙烯酸 N,N-二甲胺基乙酯就会和聚酯的侧链共聚或交联(如图 9 所示),在腐蚀过程中诱蚀剂一直保持在  $\text{SiO}_2$  表面,这种方法 25min 内在曝光区与非曝光区形成了 1100nm 的反差(见图 8(c)).

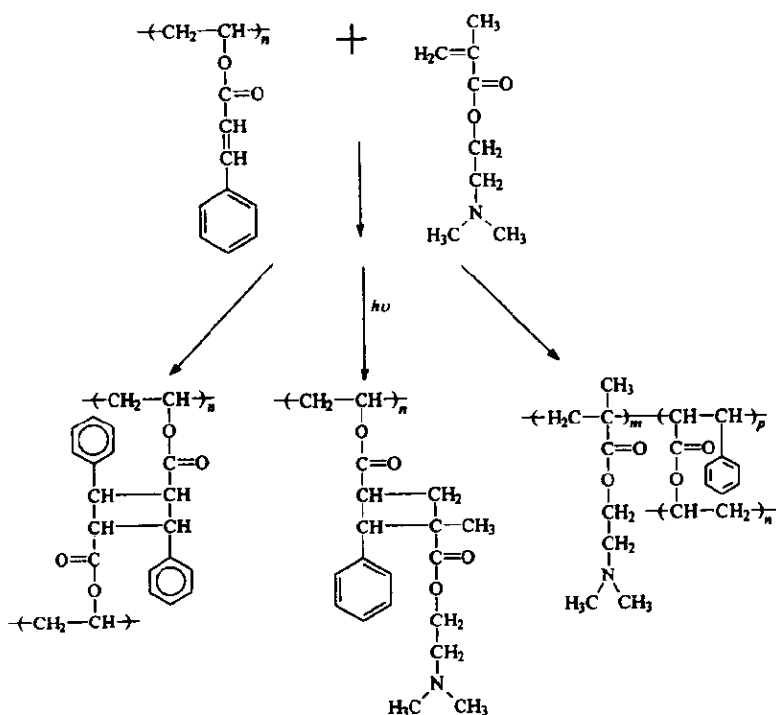


Fig. 9 Polymerization of accelerator N, N-dimethyl amino ethyl methacrylate

通过对这种聚合物膜下 HF 与  $\text{SiO}_2$  反应的研究,无显影气相光刻的各种现象基本得到了解释,无显影气相光刻的工艺也进一步得到了发展.目前利用无显影气相光刻的工艺可以腐蚀 1400nm 的  $\text{SiO}_2$  膜,可以得到分辨率为  $0.4\mu\text{m}$ ,纵宽比为 12:1 的图形,为微电子器件的生产开辟了一条新的途径.

### REFERENCES

- 1 Chemical Institute of Academia Sinica, Photoresist(光致抗蚀剂), Beijing: Science Press, 1977
- 2 Pei Rongxiang(裴荣祥), Hong Xiaoyin(洪啸吟), et al. Chinese Science Bulletin(科学通报), 1980, 25(8): 712
- 3 Hong Xiaoyin(洪啸吟), Liu Dan(刘丹), et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1994, (2): 162~167

- 4 Han J P(韩阶平), et al. *Acta Electronica Sinica*, 1985, 13(3):36~41
- 5 Li Z Z(李宗哲). Thesis for Master's degree of Tsinghua University, Beijing, 1989
- 6 Hong X Y, Xiao J Q, Zhou Z, et al. *J Polym Sci, Chem Ed*, 1984, 22(15):3289~3294
- 7 Hong X Y, Li Z Z, Dong G R. *Proc SPIE-Int Soc Opt Eng*, 1991, 1466:546~47
- 8 Hong X Y(洪啸吟), Li Z Z(李宗哲), et al. *J Chin Ceram Soc*, 1992, 20(5):489~492
- 9 Hong X Y, Lu J P, Wang P Q, et al. *CHEMTECH*, 1996, 26(9):45~48
- 10 J P Lu, X Y Hong, et al. *J Vac Sci Technol B*, 1996, 14(5):3327~3331
- 11 Lu J P. Thesis for Bachelor's degree of Tsinghua Univ, 1992
- 12 Lu J P, Hong X Y. *Proc of the Asian Photochemistry Conference. Hongkong*: 1996, 75
- 13 Hong X Y, et al. *Polymer for Microelectronics Sci & Technol, Japan: Kodansha*, 1990, 343~351
- 14 Hong X Y, Liu D, Lu J P. *Appl Surf Sci*, 1994. 78(1):41~46

## STUDIES ON THE REACTION OF VAPOR HF WITH SILICON DIOXIDE UNDER POLYMER FILM

HONG Xiaoyin, DUAN Shengquan, LU Jianping, WANG Peiqing

(*Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084*)

**Abstract** Vapor HF can't react with  $\text{SiO}_2$  at temperature of above  $100^\circ\text{C}$ . With the help of some polar compounds or superacids, which are called etching accelerators, the etching reaction may occur at the interface between  $\text{SiO}_2$  layer and photocrosslinked polymer film. The accelerators can be categorized into three groups: (1) tertiary amine compounds, which can form ammonium with HF to generate a high concentration of active fluorine anions. (2) organic compounds containing carbonyl, nitro, amino formacyl. These dipolar aprotic accelerators can activate HF to become an active nucleophilic attacking reagent and make the etching reaction possible. (3) superacids, such as  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HPF}_6$  and  $\text{HAsF}_6$ , which can be generated through the photolysis of photosensitive acid generators. Superacids can activate the leaving group and act as catalyst of the reaction. Polymer film can prevent the small molecular accelerator added in it from escaping. And the polymer carrying accelerating groups itself, which is called polymer accelerator, can act as film former and accelerator simultaneously. By using photochemical reaction, the area-selective etching reaction under polymer can be realized.

**Key words** Accelerator, Nucleophilic reaction, Polymer film, Photolithography