

聚合物在无显影气相光刻工艺中的作用 *

洪啸吟 刘 丹 李钟哲 董桂荣 **

(清华大学化学系, 北京, 100084)

摘 要

研究了聚合物在无显影气相光刻过程中的作用, 由此解释了无显影气相光刻过程中曝光区和非曝光区高腐蚀速度差, 高分辨率和高腐蚀纵宽比的原因.

关键词 无显影气相光刻、诱蚀剂、栅栏作用、分辨率、纵宽比

无显影气相光刻是制作微电子器件的一项新技术^[1], 它具有分辨率高, 纵宽比高和无需显影的特点, 克服了传统光刻的主要弊病. 在一般的光刻工艺中, 作为光刻胶的肉桂酸酯型光敏聚合物是一种抗蚀剂, 它经过曝光, 显影除去未曝光的胶膜后, 剩下的交联聚合物可保护其下层的 SiO_2 或其它介质膜不被 HF 或其它腐蚀液所腐蚀. 而在无显影气相光刻技术中, 经曝光交联的肉桂酸酯型聚合物膜成为诱蚀剂膜, 在它下面的 SiO_2 可被气相 HF 反应除去, 而非交联区的胶膜下的 SiO_2 反可保留下来, 这一现象后来被称为光致诱蚀现象. 同一种聚合物膜, 在类似的反应中竟起着完全不同的作用, 这引起了国内外学者的极大兴趣. 由于无显影气相光刻技术是一种特殊的光刻技术, 因此了解聚合物在无显影气相光刻中的作用有着重要的意义.

最早我们提出一种假设认为交联的聚合物膜之所以能诱蚀下层的 SiO_2 是因为它能吸收 HF 气体, 成为类似氢氟酸的聚合物—— HF 溶液^[2]. 但后来我们发现, 无显影气相光刻过程中的光致诱蚀现象不限于肉桂酸酯型光刻胶, 是一个很普遍的现象, 其中的光敏剂起重要作用, 聚合物只起成膜剂的作用^[3]. 后来刘济民等又发现了光敏剂 5-硝基二氢萘可在紫外光照射下发生光氧化反应形成不易升华的氧化物, 该物质在腐蚀温度下能部分保留在聚合物膜内, 起着诱蚀剂的作用, 因此光照区域有着强的刻蚀能力^[4]. 以上的研究结果虽能在某些方面解释无显影气相光刻过程中的光致诱蚀现象, 但都没有说明为什么其它具有诱蚀作用的化合物如萘醌、硝基苯胺等也可以在曝光区和非曝光区形成腐蚀速度差, 同样也没有解释为什么这种光致诱蚀反应可导致高分辨率和高腐蚀纵宽比. 我们在以上研究的基础上, 对聚合物在光刻过程中的作用进行了进一步的探讨, 较好地回答了上述问题.

* 1991年12月2日收到; 国家自然科学基金和北京市重点自然科学基金资助项目;

** 北京市化工研究院

实 验 部 分

原料

5- 硝基二氢萘、各种溶剂，试剂为北京化工厂提供。聚酯型光刻胶和其它聚合物由本实验室合成。硅片由清华大学电子工程系提供。

光刻步骤

旋转涂胶的转速为 70 转 / 秒，胶膜厚度为 300nm 左右。前烘温度为 80 ℃。前烘时间为 15 分钟。曝光采用 125W 高压汞灯为光源，时间为 45 秒。腐蚀温度为 120 ℃，时间为 20 — 40 分钟。

实验装置

常规的旋转涂胶台和曝光装置。腐蚀装置如图 1 所示，由 HF 气体供气系统组成，氮气通过 40% 的 HF 溶液后将含有 HF 的混合气体带入腐蚀炉中。SiO₂ 被腐蚀的深度采用比色法测定。

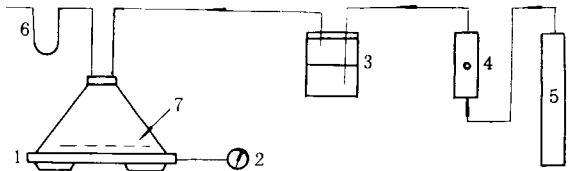


Fig. 1 Schematic illustration of etching system
1. Hot plate 2. temperature controller 3. Hydrofluoric acid 4. Flowmeter 5. Nitrogen source 6. Pressure meter
7. Silicon wafer

实 验 结 果

1. 不同聚合物本身的诱蚀作用

将一系列的聚合物配制成溶液，然后在硅片上涂布成膜，将已经涂胶的硅片放入真空烘箱在 80 ℃，小于 2.6kPa 的压力下长时间烘烤，以排除胶膜中残留溶剂的影响，实验结果列于表 1。实验证明在所试验的几种聚合物中，除含有氨基的聚合物外，其余都没有明显的诱蚀作用。在选择性曝光后，也未见有选择性腐蚀情况发生。

Tab.1 Polymer vs etching thickness of SiO₂

Polymer	Cyclized rubber	Polyvinyl cinnamate	PMMA	P(MMA/ BA)	PSt	P(St/ BA)	PVA	PDMAEMA*
Etching thickness in Unexposed area (nm)	0	0	0	0	0	0	60	1000
Etching thickness in exposed area (nm)	0	0	0	0	0	0	60	1000

* 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate polymer

2. 溶剂对诱蚀作用的影响

按常规方法，用表 2 所列聚合物进行同样的实验。前烘温度为 70 ℃，在常压下烘烤 10 分钟使胶膜不发粘，同时又保存部分溶剂不挥发，实验结果见表 2。可以发现，当以环己酮为溶剂时，在聚肉桂叉丙二酸乙二醇酯光照区的腐蚀速度最大，聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯有一定的腐蚀，但不能形成腐蚀速度差，环化橡胶未见有诱蚀作用。

Tab. 2 Solvents vs etching thickness of SiO₂

Polymer Solvent	Cyclized rubber	Polyvinyl cinnamate	PSt	PMMA
Cyclohexanone	0 (0) *	240 (0)	40 (40)	40 (40)
Chlorobenzene	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Butyl acetate	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
T _g (℃)	<20	82	100	105

* Etching thickness in exposed area (etching thickness in unexposed area), nm

3. 添加剂的影响

我们采用聚肉桂叉丙二酸乙二醇酯为成膜剂，氯代苯为溶剂，在所配制的胶液中分别加入各种添加剂，考察它们对诱蚀作用的影响，其结果列于表 3。从表中可以看到，当以 5- 硝基二氢萘为添加剂时，在曝光区与非曝光区具有明显的腐蚀反差。其它含有羟基

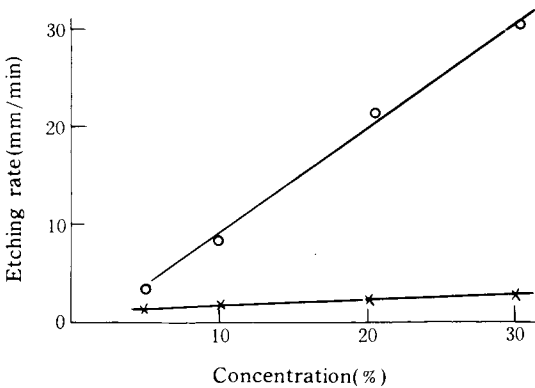


Fig. 2 Concentration of 5-nitroacenaphthene vs etching rate

—○— Exposed area; —×— Unexposed area

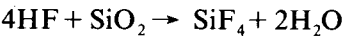
或羰基的添加剂也能形成腐蚀反差，但是不如 5- 硝基二氢萘大。当以含有氨基的物质为添加剂时，在曝光区与非曝光区只能形成很低的腐蚀速度差，而且两区均有较强的腐蚀。鉴于 5- 硝基二氢萘做为添加剂时，在聚酯的曝光区和非曝光区能形成明显的腐蚀速度反差，我们对其在胶中的浓度对腐蚀速度的影响进行了试验，其结果见图 2，可以看出，5- 硝基二氢萘有利于在曝光区形成很高的腐蚀速度，而在非曝光区，几乎没有腐蚀发生。

Tab. 3 Additive vs etching thickness of SiO₂

Additive Etching thickness (nm)	5-Nitroacenaph- thene	m-Nitrobenza- ldehyde	P-Hydroxylbe- nzaldehyde	Fluorenone	N-Phenyl-1,4- Phenylenediamine
Unexposed area	0	0	0	0	450
Exposed area	630	170	250	220	800

讨 论

在室温下，HF 气体对 SiO₂ 的腐蚀反应可按下式进行^[6]：



但是在较高的温度下，该反应只有在诱蚀剂的存在下才能进行，诱蚀剂是一些含有

氨基、硝基、羰基等官能团的碱性物质或氢键接受体, 它们能吸收 HF 气体并促使其形成 F^- 离子, 从而促使对 SiO_2 的腐蚀。

表 1 的结果表明, 单独使用不含有诱蚀基团的聚合物作成膜剂时, 它不具有诱蚀作用。当聚合物本身含有强的诱蚀基团氨基时, 聚合物下面的 SiO_2 很快被 HF 所腐蚀, 但在光照区与非光照区没有腐蚀速度差。

表 2 中分别采用了环己酮、氯代苯和乙酸丁酯作为光刻胶的溶剂, 其中只有环己酮含有诱蚀基团羰基。以光敏性的聚肉桂叉丙二酸乙二醇酯为成膜物时, 由于曝光区的聚合物发生交联, 玻璃化温度升高, 自由体积减小, 能部分阻止溶剂环己酮的挥发, 因此在曝光区部分有诱蚀剂环己酮存在, 其下面的 SiO_2 可被 HF 气体腐蚀。而非曝光区的聚合物是线性结构, 玻璃化温度低, 自由体积大, 环己酮很易从聚合物膜中逃逸出, 因此在这里没有腐蚀反应发生。聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯是线性的聚合物, 但其玻璃化温度高于不交联的聚酯和环化橡胶, 能对环己酮的挥发起一定的阻碍作用, 所以在曝光区和非曝光区均有轻微的腐蚀发生。环化橡胶玻璃化温度很低, 自由体积大, 在曝光区和非曝光区均不能形成腐蚀。氯代苯和乙酸丁酯均不具有诱蚀性, 所以它们做溶剂时均没有腐蚀发生。

在实验结果表 3 中, 采用光敏性的聚肉桂叉丙二酸乙二醇酯为成膜物观测了各种添加剂的诱蚀性能。这几种添加剂均含有氨基、硝基、羰基等诱蚀基团。曝光区的聚酯交联后, 玻璃化温度升高, 自由体积减小, 对这些诱蚀剂的逃逸能起很好的栅栏作用, 因此曝光区有腐蚀发生。联苯胺是一个熔点高, 较难挥发的物质, 并且少量的联苯胺就有很强的诱蚀性, 所以在非曝光区部分仍有联苯胺存在, 这里也发生了腐蚀。图 2 以诱蚀剂 5-硝基二氢苊为例进行了光刻实验, 从图中可以看出, 5-硝基二氢苊浓度升高有利于腐蚀的进行, 这说明了诱蚀剂浓度差是引起腐蚀速度差的主要原因。5-硝基二氢苊在这里既是增感剂又是诱蚀剂^[6]。

从以上的讨论可知, 在较高温度下, 气体 HF 对 SiO_2 的腐蚀只有在含有氨基、硝基、羰基等碱性物质或氢键接受体存在下才发生, 这些物质被称为诱蚀剂。在无显影气相光刻过程中, 聚合物是诱蚀剂的成膜物和防止它逃逸的栅栏。曝光可使光敏性聚合物发生交联, 提高其玻璃化温度和减小自由体积, 增强其对小分子诱蚀剂的栅栏作用, 造成诱蚀剂在曝光区和非曝光区的浓度差, 从而形成 HF 对 SiO_2 的腐蚀速度差。从这个观点出发可以较好地说明为什么采用肉桂酸酯型光刻胶的无显影气相光刻工艺具有很高的分辨率和高的纵宽比。

分辨率

在一般的光刻技术中, 光刻胶通过曝光的方法形成两区聚合物的溶解度差, 负性光刻胶曝光后生成不溶的交联状聚合物。交联对溶解度的影响很大, 很少的交联都可使聚合物不能溶解。由于存在光的衍射, 不应该曝光的地方也因光的衍射而发生微弱交联, 与曝光区一样失去溶解性能, 显影后这部分胶膜不能除去, 从而造成曝光区的线条加宽, 分辨率降低。但在无显影气相光刻技术中, 曝光是为了提高聚合物的玻璃化温度, 聚合物膜经过曝光后, 图形的边沿也因光的衍射而微微交联, 一般来说微微的交联并不能使聚合物的玻璃化温度有明显的提高, 因此这部分聚合物膜对诱蚀剂的栅栏作用比直接

曝光部分弱得多，在以后的腐蚀过程中，图形仍能较好地保持原来的尺寸，得到分辨率高的图形。

纵宽比

不管是气体还是液体腐蚀剂，对 SiO_2 的腐蚀各方向速率是相同的。在一般的光刻技术中(图 3)，因为反应物直接和 SiO_2 接触，腐蚀反应的各向同性造成纵宽比很低，得不到直墙式的图，但在无显影气相光刻技术中(图 4)， SiO_2 必须要有诱蚀剂的存在才可被 HF 腐蚀。当反应进行时， SiO_2 由于厚度变薄，上层高度交联的膜，可因外压而下陷但依然紧贴 SiO_2 面，使得腐蚀在纵向能继续进行(图 4-a)。侧面的情况下同于纵向，一旦发生腐蚀就有空隙产生，反应即终止。当纵向腐蚀继续时，随着交联聚合物膜的下陷，覆盖在侧面的是微弱交联的或未交联的聚合物膜，这里诱蚀剂很少，因此横向的腐蚀反应不能发生(图 4-b)。纵向反应继续深入，随着交联胶膜的下陷，覆盖在墙面上的胶膜可能会因为强度低而断裂，这就使 SiO_2 外露，直接与 HF 气体接触，但没有诱蚀剂存在，仍不能发生腐蚀反应(图 4-c)。因此通过无显影气相光刻工艺可得到近似于直墙的图形，图形的纵宽比较普通光刻工艺高。

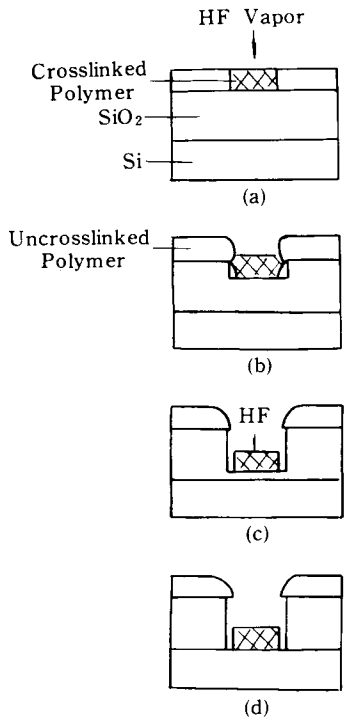


Fig. 3 Schematic illustration in wet etching process

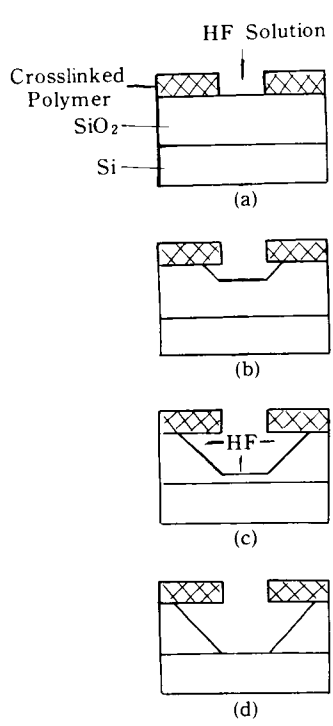


Fig. 4 Schematic illustration in Vapor etching process

参 考 文 献

- [1] 裴荣祥, 电子学报, 1978, 6(1), 102
- [2] 洪啸吟、裴荣祥、金维新、周 琦, 高分子通讯, 1981, 1, 47
- [3] Hong Xiao-Ying, Polymer for microelectronics Soc & Tech., Kadamsha, Japan, 1990, 343
- [4] 刘济民、郭增权、李大虹, 电子学报, 1984, 2, 63
- [5] Bersin, R. L. Reichdlderfer, R. F., *Solid State Technol.*, 1977, 20 (4), 70
- [6] 韩阶平、钟慧莉、马俊如、王守武, 电子学报, 1985, 13(3), 36

EFFECTS OF POLYMERS UPON THE DEVELOPMENT FREE VAPOR PHOTOLITHOGRAPHY

HONG Xiaoyin , LIU Dan , LI Zhongzhe , DONG Guirong

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

ABSTRACT

The effects of several polymers upon the development free vapor photolithography (DFVP) have been studied. Explanations of the difference in etching rates between unirradiated and irradiated areas, high resolution and high aspect ratio in DFVP were suggested.

Key words Development free vapor photolithography, Eroding accelerator, Barrier effect, Resolution, Aspect ratio