

肉桂酸酯系光敏聚合物的光致诱蚀作用机理研究*

洪 啸 吟 裴 荣 祥

(北京市化工研究院) (南京市电力自动化设备厂)

金维新 周 琦 符卫平

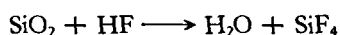
(中国科学院半导体研究所)

摘 要

光致诱蚀作用或无显影气相光刻作用是一个非常有趣的现象。为了探讨肉桂酸酯系光敏聚合物的光致诱蚀作用机理,观察了各种因素的相互影响,提出了下述理论假设:当肉桂酸酯光敏聚合物薄膜受紫外光照射时,发生光化学反应并使其结构性质发生变化,从而使得薄膜可以从腐蚀气体中吸收 H_2O 和 HF 气体,形成一个氢氟酸-聚合物溶液,此溶液与 HF 和 H_2O 的混和气体不同,可以与其下部的 SiO_2 迅速反应。但未受光照射的区域不易同时吸收 H_2O 和 HF ,其下部 SiO_2 的反应速度很慢,于是在两个区域间形成了很大的腐蚀速度差,从而形成一个清晰的光刻图象。这个假设可以解释现有的全部实验结果。

如果硅片的表面生长一层氧化硅。然后涂一层肉桂酸酯系光敏聚合物,加图形(掩膜)经紫外光曝光后,将其置于含有 N_2 、 HF 和 H_2O 的气氛中,经一定时间,在曝光区胶膜下的 SiO_2 被腐蚀尽,而非曝光区胶膜下的 SiO_2 保留下来,即得一图形,我们将此现象称为无显影气相光刻或光致诱蚀作用。

通常用肉桂酸酯系光敏聚合物作光刻胶时,曝光部分是防止 SiO_2 被氢氟酸腐蚀的保护膜。但在无显影气相光刻中,光敏聚合物的作用完全相反,经曝光的胶膜不仅不能保护下部的 SiO_2 ,反而成了促进 SiO_2 与 $\text{HF-H}_2\text{O}$ 气体反应的诱蚀剂。这一现象发现后,我们成功地发展了无显影气相光刻的新工艺^[1],并对机理进行了探讨,提出了下述理论假设: SiO_2 表面上的肉桂酸酯光敏聚合物胶膜,曝光与非曝光区结构是不同的,曝光后的胶膜部分肉桂酸酯二聚成为吐昔酸酯的交联结构,未曝光的胶膜则不然,由于结构上细微的变化,使曝光区的胶膜能同时吸收 H_2O 和 HF ,形成了聚合物-氢氟酸溶液,可以与 SiO_2 反应:



SiF_4 可通过胶膜排出。而非曝光区的胶膜虽然可能吸收水,但吸收 HF 的能力很差,所以与 SiO_2 的反应速度极慢,因此当曝光区的 SiO_2 膜完全被腐蚀掉时,非曝光区几乎无明显

* 曾在中国化学会 1980 年高分子学术会议上宣读,本刊于 1980 年 2 月 27 日收到。

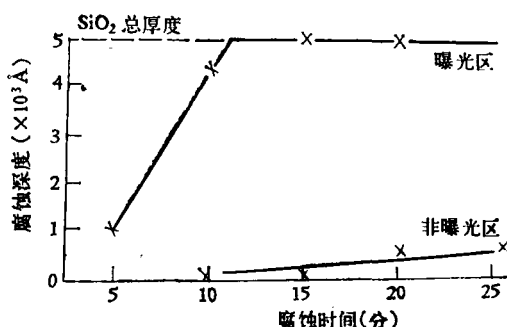


图1 曝光区与非曝光区腐蚀速度的比较

的腐蚀现象(见图1)。我们这个假设可以解释现有的全部实验结果。

实 验 部 分

原料

光敏聚合物: 聚乙烯醇肉桂酸酯(TPR型光刻胶, 酯化度 $\sim 75\%$; KPR型光刻胶酯化度 $\sim 95\%$); 聚肉桂叉丙二酸乙二醇酯(聚合度 ~ 10); 聚乙烯氧基肉桂酸乙酯(OSR光刻胶, 按文献[2]合成)。溶剂均为环己酮。增感剂为5-硝基苄。

测试方法

紫外光谱、红外光谱、气相色谱、元素分析等按常规方法进行。纸层分析按文献[3]方法进行。接触角用显微镜直接测定。腐蚀深度用干涉显微镜或用 SiO_2 比色法测定。

结 果 与 讨 论

1. 腐蚀时间和腐蚀深度的关系

腐蚀在基本稳定的条件下进行, 所得曝光区腐蚀深度和时间的关系基本上是直线关系, 如图2。

2. 温度和腐蚀气体压力对腐蚀速度的影响

腐蚀速度(用一定时间的腐蚀深度表示)开始时随温度的升高而较快地增加, 经一最

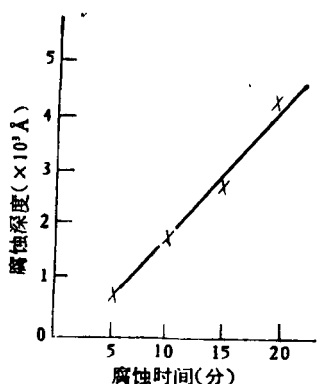


图2 腐蚀深度与腐蚀时间关系图

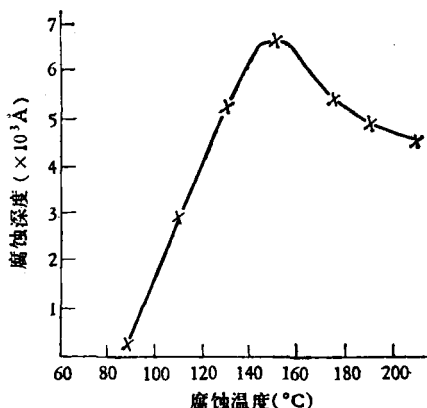


图3 腐蚀深度与腐蚀温度的关系

大值后,随温度升高而降低(见图3)。一般说来温度升高反应速度大,但气体在聚合物中的溶解度要下降,因此可出现最大值。倘若温度低于 100°C , 则得不到清晰的图象。这是因为温度较高,聚合物处于玻璃化温度以上,有利于分子在聚合物中的扩散和聚合物链段的运动使膜紧贴 SiO_2 表面。

气压对腐蚀速度的影响如图4所示,腐蚀速度随压力的升高而增加。根据亨利定律: $C = SP$ 。气体在聚合物中的溶解度(C)随压力(P)的升高而升高,因此气压增加,氢氟酸在聚合物中的溶解量增加,腐蚀速度增加。生成的 SiF_4 可被随时排走。

3. 曝光时间与腐蚀速度

湿法光刻是利用曝光后两个区域对溶剂溶解度的差异,因此只需胶膜轻度交联,曝光量很低即可。但是无显影气相光刻则需要造成大量吸收氢氟酸的结构,所以一般需较湿法光刻高得多的曝光量,有人曾一度认为曝光量愈大对腐蚀愈有利。但曝光量增加虽然可以增加吸收 HF 的结构,但是小分子在聚合物中的溶解能力也和聚合物的交联度有关,交联度愈大,溶解能力愈小。这两个因素同时随曝光量的变化而变化。因此在曲线上应该出现最大值,我们在加大曝光量后,果然发现这一分析和实验结果是相符的。如图5所示。另外曝光量过度,胶膜过脆,对腐蚀是不利的。

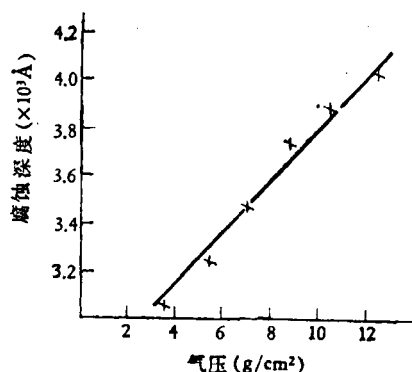


图4 腐蚀深度与气压的关系

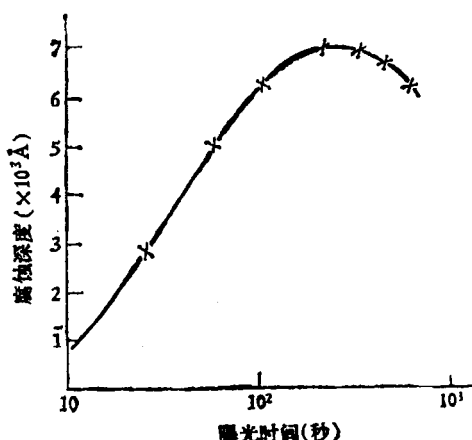


图5 曝光时间与腐蚀深度的关系

4. 胶膜厚度与腐蚀速度的关系

在一定的曝光量下,胶膜厚度有一最佳值,如图6所示。在固定曝光量的条件下,它为某一胶膜厚度的最佳曝光量,但对于比其厚者则为曝光量不足,对于比其薄者则为曝光量过度。

5. 光刻胶与腐蚀速度

曾用一系列肉桂酸酯系光刻胶(KPR、TPR、聚酯胶和OSR)进行无显影气相光刻实验,发现TPR型光刻胶最适用,它的腐蚀速度快,速度差大。TPR和KPR胶的聚合物均为聚乙烯醇的肉桂酸酯,不同之处仅在TPR的酯化度一般为75%左右,KPR则为95%左右,即羟基含量不同。但在一定条件下,两者在曝光胶膜下的腐蚀速度相差可达5倍。但当我们采用聚乙烯醇为胶膜时,其腐蚀速度较TPR曝光区明显下降。聚酯胶的聚合物链

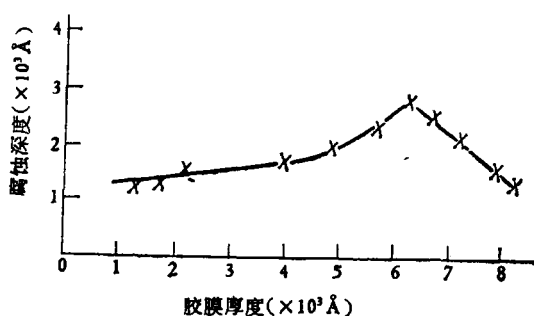


图 6 薄膜厚度与腐蚀深度的关系

中不含羟基,但其末端基为羟基,OSR 聚合物由阳离子聚合制备,则完全不含羟基,但也都可得到光刻图象,我们推测,羟基虽有亲水性,容易吸收 H_2O 对反应有促进作用,但它不易吸收 HF 。而曝光后的交联结构却可以同时吸收 HF 和 H_2O 。

6. SiO_2 表面结构对腐蚀的影响

裸露的 SiO_2 并不与腐蚀气体作用(或作用很慢)只有当复盖有曝光的聚合物膜后才有作用,因为气相 HF 和 SiO_2 不作用,只有氢氟酸溶液才能与 SiO_2 作用。

SiO_2 生成方法不同,掺有的杂质不同,它和氢氟酸作用的速度是不同的。例如掺磷的 SiO_2 腐蚀快,掺硼的 SiO_2 腐蚀慢。这些现象在无显影光刻中得到再现。

若用普通玻璃进行无显影气相光刻,也可得到图象。这说明了 SiO_2 的形态在无显影气相光刻中的行为与氢氟酸和 SiO_2 反应相比,并无特异现象。

7. 腐蚀气体分析

腐蚀气体中只含少量的氟化氢,另外还含有 H_2O 和 N_2 ,若用浓硫酸除去 H_2O ,可能因胶膜不能吸收到 H_2O ,不能形成氢氟酸溶液,因此腐蚀不能进行。由气相色谱分析可知腐蚀气体中还含有反应产物 SiF_4 。气体中的 N_2 并不参与反应。

8. 曝光区与非曝光区的聚合物膜的结构

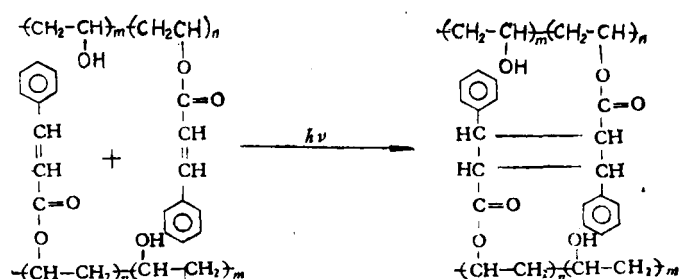
以 TPR 型光刻胶,进行了下述测定。红外光谱: 曝光区与非曝光区的胶膜无论经腐蚀气体作用的或是未曾与腐蚀气体作用的,在红外光谱上都有 1640 cm^{-1} 的双键峰, 1718 cm^{-1} 的羰基峰和 3500 cm^{-1} 的羟基吸收峰,其主要差别仅在于双键的吸收峰在曝光后有所减弱,羰基峰的移动不明显,如果曝光时间短至湿法要求,则双键无明显变化。经过腐蚀气体作用的薄膜未发现新峰。紫外光谱: 胶膜的紫外光谱在 274 nm 处有吸收峰,曝光前后的紫外吸收表明,曝光时间很短,双键峰的减弱很不明显,曝光时间延长至无显影气相光刻要求时,双键峰的减弱才有明显表现。元素分析: 胶膜的 C、H 元素的含量在腐蚀前后并无明显变化。但含氟量则有明显不同,经腐蚀后曝光区胶膜的含量有 0.2% 的氟,而非曝光区则几乎不含氟,我们将经腐蚀后的曝光区胶膜用水浸泡一昼夜后,含氟量明显减少 ($\sim 0.1\%$),所以可以认为这种氟并非反应而是吸收的结果,另外如果在硅片表面,而不是在氧化硅表面涂布光刻胶后,曝光区胶膜经腐蚀气体作用后,其含氟量类似于氧化硅表面者,经抽提后含氟量也下降,因此这种氟也不是反应生成物(如 SiF_4)中的氟(见表 1),纸层分析: 将经腐蚀后的曝光与非曝光区胶膜进行抽提,并将抽提液浓缩后进行纸层

表 1 胶膜元素分析结果

编 号	类 别	元 素 分 析 结 果 (%)		
		C	H	F
(1)	SiO ₂ 上胶膜未曝光经腐蚀	73.6	6.0	0.01
(2)	SiO ₂ 上胶膜曝光经腐蚀	73.1	6.0	0.24
(3)	(2) 经水提取 24 小时			0.13
(4)	硅片上胶膜经腐蚀			0.33
(5)	(4) 经水抽提 24 小时			0.20
(6)	未曝光光刻胶膜	73.6	6.1	

析, 没有发现新的小分子产物。表面接触角分析: 四种聚合物膜(曝光和非曝光胶膜及经腐蚀后的胶膜)和水的接触角测定结果表明, 光照后薄膜, 特别是经腐蚀气体作用者, 接触角稍小, 可以认为在光照后, 薄膜由于交联, 极性稍有增加。

上述分析结果表明, 除已知反应, 即一部分肉桂酸酯二聚变成吐昔酸酯结构外, 并无其它明显化学变化。光二聚反应式如下:

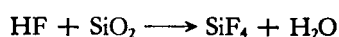


这里的变化, 主要在于由一个共轭体系变成一个非共轭体系结构, 并引起聚合物交联。这种变化将使其化学物理性质如极性 etc 发生很大变化。我们认为正是由于共轭体系变成非共轭体系交联结构, 使胶膜具有了吸收 HF 和 H₂O 的能力。

结 语

从上述的讨论中, 归纳起来可以认为:

(1) 无显影气相光刻与湿法光刻为具有同一化学反应:



(2) 曝光区与未曝光区经气体腐蚀后, 除光二聚反应引起的结构差异外, 并无其它明显的化学变化。

(3) 在曝光区的肉桂酸酯系光敏聚合物胶膜, 起到了光致诱蚀剂的作用。聚合物-氢氟酸溶液的假设可以解释现有的全部实验结果。

致谢: 本工作曾得到冯新德、钱人元、王守武、马俊如等教授的支持和指导, 含氟量分析由中国科学院化工冶金研究所周家驹同志测定, 特致谢忱。

参 考 文 献

- [1] 裴荣祥、洪啸吟、韩洁平、金维新, 半导体学报, 1(2), 126(1980)。
- [2] Kato, M., Ichijo, T., Ishii, K., Hasagawa, M., *J. Polym. Sci., A-1*, 9(8), 2109(1971).
- [3] Sonntag, F. I., *J. Chromatog.*, 26(2), 544(1967).

STUDIES ON THE MECHANISM OF THE PHOTO-INDUCED ETCHING EFFECT OF CINNAMATE-TYPE PHOTOPOLYMERS

Hong Xiaoyin

(*Beijing Municipal Institute of Chemical Industries*)

Pei Rongxiang

(*Nanjing Plant of Electro-automatic Equipments*)

Jin Weixin, Zhou Qi, Fu Weiping

(*Institute of Semiconductor, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The photo-induced etching effect, or development-free vapor photolithography is a very interesting phenomenon. For determining the mechanism of this phenomenon of cinnamate-type photopolymers, the effects of some factors on etching rate have been observed and other experiments have also been made. The results obtained lead to the following hypothesis: When the film of a cinnamate-type photopolymer is irradiated by UV light, a photochemical reaction occurs and the properties of the film are changed. This change enables the film to absorb both HF and H₂O from the etching vapor, and a "polymer-hydrofluoric acid solution" can be formed. The solution, which is very different from the mixed gas of HF and H₂O, can react with SiO₂ rapidly, but the unirradiated film can not absorb the mixed gas easily, hence the rate of etching SiO₂ of unirradiated areas is much slower than that of irradiated areas. It is the difference of etching rate between two areas that makes a pattern. The results of our experiments are explained by this hypothesis.