

光致抗蚀剂

光刻胶

中国科学院化学研究所
《光致抗蚀剂组》编著

科学出版社

光致抗蚀剂

光刻胶

中国科学院化学研究所
《光致抗蚀剂组》编著

科学出版社

1977

DN57/130
内 容 简 介

本书综述了光致抗蚀剂(简称光刻胶)使用、生产与研究的现状.重点论述了光致抗蚀剂的类型、感光机理、感光度 and 光刻工艺,并详细地介绍了几种光致抗蚀剂的合成方法,对光致抗蚀剂的发展趋向也作了简要的分析和讨论.

本书作为技术参考书,可供从事半导体电子器件研究与生产单位的工人、干部与技术人员阅读,也可供从事生产与研究光致抗蚀剂的化工生产与研究单位的工人、干部与技术人员参考.并可作为有关学校学生和教师参考用书.

光 致 抗 蚀 剂

光 刻 胶

中国科学院化学研究所
《光致抗蚀剂组》编 著

*

科学出版社出版
北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1977年10月第一版	开本: 787×1092 1/32
1977年10月第一次印刷	印张: 5 3/4 插页: 6
印数: 0001—6,160	字数: 138,000

统一书号: 13031·600

本社书号: 877·13—4

定 价: 0.72 元

第一章 光致抗蚀剂简介	1
一、光刻工艺与光致抗蚀剂	1
二、光致抗蚀剂的种类	5
第二章 光致抗蚀剂的类型、感光机理和感光度	8
一、光致抗蚀剂的类型及其感光机理	8
二、光致抗蚀剂的感光度	47
第三章 光刻工艺	62
一、粘附	62
二、光刻胶的光谱特性与最佳曝光条件	71
三、涂胶与涂层厚度	86
四、前烘焙与后烘焙	89
五、腐蚀	92
六、去胶	101
七、清洁	107
第四章 几种光致抗蚀剂的制备	115
一、聚乙烯醇肉桂酸酯光致抗蚀剂	115
二、PCDA-053 光致抗蚀剂	120
三、环化橡胶型光致抗蚀剂	129
四、聚酯型光致抗蚀剂	141
五、701 正性光致抗蚀剂	153
第五章 光致抗蚀剂的某些新发展与展望	161
一、用于电子束曝光的光致抗蚀剂	161
二、由聚合物涂层曝光直接腐蚀薄膜	166

三、耐高温的光致抗蚀剂	168
四、由表面光聚合形成光致抗蚀剂	169
五、由单体直接聚合成感光性树脂	171
六、光致抗蚀剂“胶卷”	174
七、光敏化电荷转移聚合	175
八、感光性树脂增感的研究	176

第一章 光致抗蚀剂简介

一、光刻工艺与光致抗蚀剂

光刻工艺是一种表面加工技术，即在表面实现选择性的腐蚀。光刻工艺在半导体电子器件和集成电路的制造中占有重要的地位。目前，半导体器件和集成电路取得这样迅速的发展，是和光刻工艺的广泛应用分不开的。

在表面实现选择性腐蚀一般采用保护腐蚀，即将表面用适当的抗腐蚀材料保护起来，而只裸露出待腐蚀的区域，然后进行化学或电化学腐蚀，当腐蚀到一定深度后，去除保护层，就在表面上得到所需的加工。因此，重要的是如何在表面得到所需几何形状的保护层。例如，在光学玻璃仪器的加工中，将玻璃表面整个涂以抗蚀层（如蜡）后，以精细的刻刀进行刻划，将露出的玻璃表面进行腐蚀（用氢氟酸），除去抗蚀层，即可得到所需图案、标尺直至比较精细的光栅，这种用机械控制的刻蚀方法称为“机械腐蚀”法。

和上述的用机械的方法得到所需几何图形的保护层不同，光刻工艺则是利用一类感光性树脂材料作为抗蚀涂层。这类感光性树脂材料在光照（主要是紫外光）时，在短时间内，即能发生光化学反应，使得这类材料的溶解性、熔融性或亲合性在曝光后发生明显的变化，利用这些性能在曝光前后发生的明显差别，我们只要控制光照的区域就可得到所需几何图形的保护层。这种方法称为“光化学腐蚀”法，即光刻法。这种作为抗蚀涂层用的感光性树脂材料称为“光致抗蚀剂”。

光刻工艺很早以来,就已经广泛用于印刷业的制版工艺中,可以说,光刻工艺是伴随着印刷工业的发展而逐步地发展起来的。例如凸版印刷用的铜或锌的腐蚀版,就是用蛋白、骨胶或聚乙烯醇等物质和重铬酸盐配制感光性的抗蚀保护层,利用光刻法制得的。随着电子工业的发展,这种光刻工艺也被应用到了电子器件的制造方面,例如所谓“印刷电路板”(即用光刻法腐蚀在绝缘衬底上的金属薄膜制得的电路板),顾名思义,也可看出光刻法由印刷业向电子业的这种引伸了。

在半导体器件和集成电路的制造中,利用光刻工艺制作金属蒸发掩模来控制蒸发的区域,早就被用于台式管的电极蒸发和台面控制;在薄膜电路的制备中,也普遍地应用这种蒸发薄膜。但是,光刻工艺得到了更广泛、更充分利用和发展是在硅平面工艺建立之后。当然,用于半导体器件及集成电路制造的光刻工艺要比印刷工业中精细得多和复杂得多,这是因为半导体器件及集成电路的图形的尺寸精细度高、图形的密集度也非常高的缘故。由于十几年来,适用于电子器件光刻工艺的各种新型的光致抗蚀剂的研制成功与不断发展,加上光学技术的发达和照相底版的改进,光刻工艺已成功地成为半导体器件及集成电路制造过程中不可缺少的关键的一环。

目前最普遍应用的光刻工艺过程,如图1所示,称为“接触曝光”的光刻工艺,因为它是通过挡光的掩模和感光抗蚀层直接紧密接触来控制曝光区域的。光刻过程一般经过涂敷抗蚀剂—曝光—显影—腐蚀—除去抗蚀剂等步骤。即首先将待加工的表面(如硅片的氧化表面层)涂上感光性的光致抗蚀剂,经适当烘干后,用一具有所需图案的挡光物质做成的掩模(通常用照相底版或其复制品)紧密接触抗蚀剂层,然后进行曝光,和掩模透光区域相对应的抗蚀剂涂层发生光化学反应,而被掩模不透光区域所遮住的部分则未起变化。利用光致抗

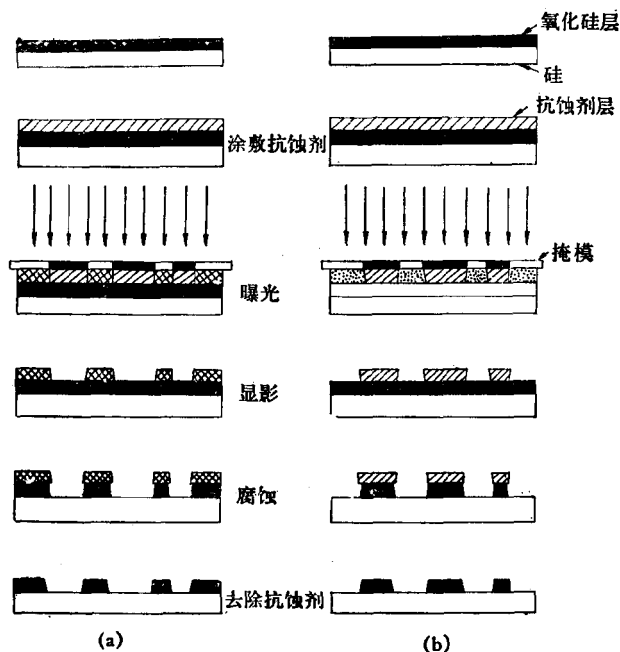


图 1 光刻工艺的一般过程。

蚀剂层感光部分与未感光部分所产生的溶解性能的明显的差别,根据所采用的光致抗蚀剂各自的光化学反应特性,用适当的溶液,或者可以把未感光的部分溶除[如图 1(a)],或者相反,可以把感光的部分溶除[如图 1(b)],因为后者得到和掩模上挡光图案相同的抗蚀涂层,所以称这一类光致抗蚀剂为“正性光致抗蚀剂”,而将未感光部分可以溶除的一类光致抗蚀剂称为“负性光致抗蚀剂”。将显影后所得到的具有一定图形的抗蚀剂涂层进行适当的加热固化,即可进行保护腐蚀。

图 2 给出的是最简单的平面晶体管的制造过程。在此过程中,前后就采用了四次光刻,而高性能的晶体管和集成电路,

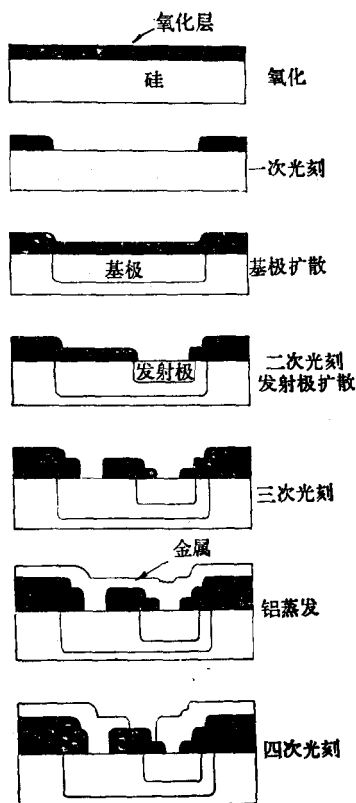


图 2 平面晶体管制造工艺过程。

则需要更多次的光刻才能完成。可以看到，如果把硅片的外延、氧化、扩散、蒸发等看做器件结构的纵向控制的话，那么，结构的横向控制就几乎全部由光刻来实现了。正因为光刻工艺具有能进行非常精细的控制和在几何图形上有极大的灵活性等一系列优点，才使得图形尺寸十分微细、几何形状极为复杂、图形的尺寸小而密集度非常高的集成电路的制备成为

可能。即使是对于图形简单的平面器件,由于采用平面光刻工艺,在同一个基片上,通过相同的工序同时制作几百甚至上千个器件,也使工作效率大大提高了。

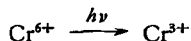
二、光致抗蚀剂的种类

光刻工艺的过程虽然牵涉到各个方面(如掩模制备、光学系统等),但是选择合适的光致抗蚀剂却是光刻工艺的基础,不断地改进光致抗蚀剂的性能、研制新型的光致抗蚀剂则是保证光刻工艺不断提高的必不可少的条件之一。

作为一个合用的光致抗蚀剂必须满足下列条件:

1. 必须能方便地涂敷以形成连续的均匀的薄膜,应尽量避免针孔及其它堆积物产生;
2. 对所需光刻的表面必须有良好的粘附能力;
3. 具有足够的感光度,即能达到合适的感光速度;
4. 要有良好的分辨率,即所得的图形线宽和线间距离能满足高精密度的要求;
5. 对所用的腐蚀液有良好的抗蚀性;
6. 腐蚀后要易于除去胶膜;
7. 暗反应小;贮存稳定性高。

最早应用的光致抗蚀剂是由一类天然的水溶性高分子(如蛋白、酪素、阿拉伯树胶、虫胶等)和重铬酸盐所组成。重铬酸盐的正六价的铬离子,在紫外光作用下还原成三价:



生成的三价铬离子和高分子物质中的 >C=O , >NH 等基团的孤立电子对形成配位结合而成为不溶的产物。

后来由于合成高分子的发展,逐渐地用聚乙烯醇、聚醋酸

乙烯等合成高分子化合物来取代上述的天然高分子原料,使得光致抗蚀剂具有更好的稳定性及抗蚀能力。这一类光致抗蚀剂也广泛应用于印刷电路、集成电路的引线架、彩色电视的孔板等方面。

但是由于电子器件不断向微型化与高密度方面发展,尤其是硅半导体器件的迅速发展(二极管、三极管、集成电路、大规模集成电路),硅平面工艺把光刻和扩散结合起来,尺寸达到了微米数量级,这就必然需要一系列新型的高质量的光致抗蚀剂。这一类光致抗蚀剂的出现是从十几年前聚乙烯醇肉桂酸酯型抗蚀剂(美国商品名 KPR)开始的,其后,光致抗蚀剂的研究有了很大的发展。有不少品种已经在电子器件的制造中得到了广泛的应用。我国从六十年代初开始试制聚乙烯醇肉桂酸酯型的光致抗蚀剂以来,尤其在近几年,也陆续研制出一些新的光致抗蚀剂产品,正在电子器件的制备中逐步得到应用,现将国内外光致抗蚀剂的主要品种及其化学结构列入表 1。

表 1 中列出的是一些主要的品种,近年来还不断有一些新的品种出现(如 Waycoat IC, GAF Microline-102 等)。光致抗蚀剂按正性、负性可以分成两大类,但同属于一类的(如负性),由于它们的化学结构不同、感光液配制的组分不同,因此在性质上(如感光液的粘度、相应的感光波长范围、分辨率、溶解性等)也有很大的差别,所以在光刻过程中所采用的工艺也必须加以适当的改变,对不同的光致抗蚀剂必须通过实验摸索各自最合适的使用条件,如甩胶速度、烘膜温度、曝光时间、不同的显影液的配制、显影时间等等,决不可对不同种类的抗蚀剂都采用一律的工艺操作。此外,值得注意的是由于各种抗蚀剂的性能不同,因此各种抗蚀剂光刻的对象(各种金属薄膜、二氧化硅层等)也不尽相同。鉴于以上的原因,在这本册子

表 1 国内外主要的光致抗蚀剂种类

商 品 名	类型	主要化学结构	产 地
聚乙烯醇肉桂酸酯 053 抗蚀剂 金属抗蚀剂	负性 负性 负性	同商品名 聚乙烯醇肉桂酸酯型 改性天然橡胶——双叠氮化合物	我国
聚酯型抗蚀剂 701 正性抗蚀剂 204 正性抗蚀剂	负性 正性 正性	肉桂叉丙二酸酯型 邻叠氮醌型化合物 邻叠氮醌型化合物	
KPR(KPR-2, KPR-3) KMER KMNR KTRR KOR KPL KAR-3	负性 负性 负性 负性 负性 负性 正性	聚乙烯醇肉桂酸酯 改性聚异戊二烯——双叠氮化合物 改性聚异戊二烯——双叠氮化合物 改性聚异戊二烯——双叠氮化合物 — — 邻叠氮醌型化合物	美国柯达公司
AZ-111 AZ-1350	正性 正性	邻叠氮醌型化合物 邻叠氮醌型化合物	美国希伯来公司
TFR OSR OMR-81	负性 负性 负性	聚乙烯醇肉桂酸酯型 聚乙烯醇肉桂酸酯型 改性聚异戊二烯——双叠氮化合物	日本应化公司
FSR FUR FPPR	负性 负性 正性	— — —	日本富士药品公司

里，我们将首先介绍一些主要类型的光致抗蚀剂的化学结构及其感光与增感机理(第二章)，然后介绍光刻工艺及光刻工艺的一些问题与发展(第三章)，以及几种光致抗蚀剂的合成方法(第四章)，最后简要地叙述一下近年来光致抗蚀剂的某些新的发展与展望(第五章)。

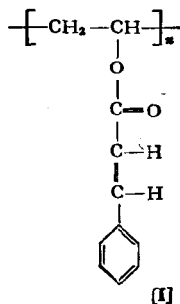
第二章 光致抗蚀剂的类型、 感光机理和感光度

一、光致抗蚀剂的类型及其感光机理

光致抗蚀剂的主要成分是感光性树脂。因此，光致抗蚀剂的性质，例如曝光后发生的光化学反应和溶解特性的变化等，是和光致抗蚀剂组成中感光性树脂的性质密切相关的。而感光性树脂的化学结构对它的性质起着重要的、甚至是决定性的影响。本章按照感光性树脂的化学结构，将光致抗蚀剂分类进行介绍。

(一) 聚肉桂酸酯类

这类光致抗蚀剂的特点，是在感光性树脂分子的侧链上带有肉桂酸基感光性官能团。例如聚乙烯醇肉桂酸酯、肉桂酸纤维素、间苯二甲酸-甘油缩聚物肉桂酸酯，以及其它含有肉桂酸基官能团的高分子化合物等。在光致抗蚀剂领域里，聚乙烯醇肉桂酸酯是研究得较早的感光性树脂品种之一。它的结构式如式 [I]。



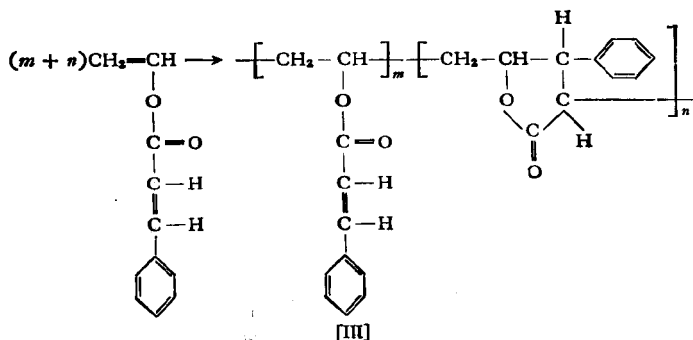
关于聚乙烯醇肉桂酸酯感光性树脂,近年来在国内外书刊上,也有人采用聚肉桂酸乙烯和聚肉桂酸乙烯酯等名称,较为混淆.从这种感光性树脂的制备来看,它是以聚乙烯醇为原料,经与肉桂酰氯进行反应而制得的^[1-3].在感光性树脂的分子里,含有聚肉桂酸乙烯和聚乙烯醇两个组成部分,如式[II].



• 9 •

化度小于 100%。因而，以称作聚乙烯醇肉桂酸酯较为适宜。本书采用这个名称。

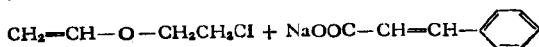
有人^[4-5]曾合成了单体肉桂酸乙烯酯，在各种反应条件下，研究它的聚合过程。在反应过程中发生环化聚合作用，产生含有内丁酯环链节的共聚物，如式 [III]。

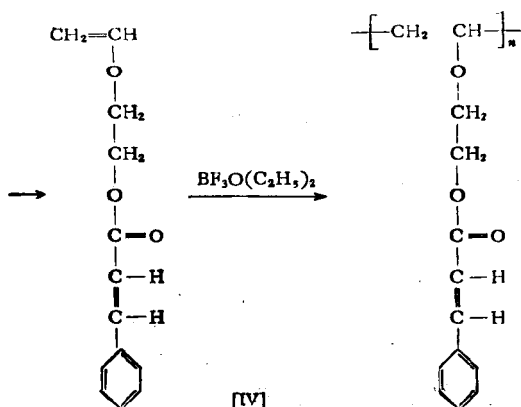


在文献报告的反应条件下，环化聚合产物占着较大的比例。如上式所示，有人报告 $n/m \geq 4$ 。由于在反应产物中，感光性官能团肉桂酰基含量甚少，所以，用这种方法制得的产物的感光活性很低^[6]。

从肉桂酸乙烯酯出发，通过自由基聚合反应，直接合成聚肉桂酸乙烯酯感光性树脂的尝试，到目前为止，都没有获得成功。

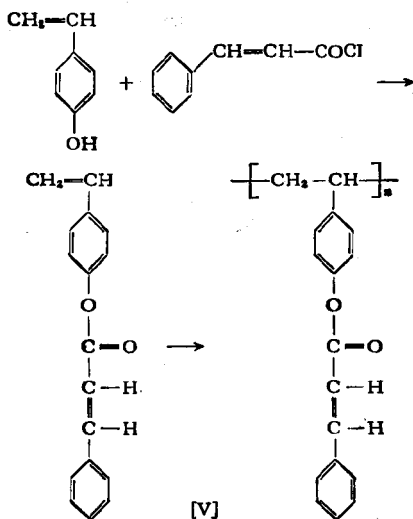
1969 年以来，加藤等连续报道，合成了一系列含有肉桂酰及其类似感光性官能团的化合物。通过离子型聚合反应，或与别种单体的共聚合反应，制得许多种感光活性较高的树脂^[6-9]。一个典型的例子，是由氯乙基乙烯醚与肉桂酸钠反应，制成肉桂酸乙烯氧基乙酯单体。用阳离子型催化剂引发聚合，制得聚肉桂酸乙烯氧基乙酯，如式 [IV]。





在相同的条件下,聚肉桂酸乙烯氧基乙酯的感光活性,比聚乙烯醇肉桂酸酯高 4—5 倍。

又如,由对-乙烯苯酚与肉桂酰氯反应制成肉桂酸对-乙烯基苯酯单体,再经离子型聚合,制得聚肉桂酸对-乙烯基苯酯,如式 [V]。它的感光活性也较高。



用上述方法合成的感光性树脂，具有与聚乙烯醇肉桂酸酯相似的化学结构。关于它们的增感和光化学交联等性质的研究，以及它们在光致抗蚀剂方面的应用情况，尚未见到详细报道。

1. 聚肉桂酸酯的增感。当光线照射到感光性树脂薄膜上面的时候，一部分光线透射过去，一部分反射回来，一部分被感光性树脂吸收。只有被感光性树脂吸收的光，才能有效地引起化学反应。至于某种波长的光线被吸收，是因为它的振动频率产生适合的能量，恰好使被照射的感光性树脂分子里的电子从低能级移至高能级。换句话说，就是使被照射的感光性树脂分子，从它的基态上升到激发状态，而引起化学反应。

在光致抗蚀剂的光化学反应过程中，有一些感光性树脂不能直接吸收适当波长的光，进行化学反应。但是，如果添加适宜的助剂，当它吸收这样的辐射以后，能够把能量转移给感光性树脂的分子，使它被激发到激发状态。因此，光化学反应能够顺利进行。这样的助剂叫做增感剂。这种作用叫做增感作用。

聚乙烯醇肉桂酸酯和其它含有肉桂酰官能团的感光性树脂，它们的特性光谱吸收在 230—340 毫微米范围之内。最大吸收出现在 320 毫微米左右。在一般电子元件和线路制造工作实际使用的光源下，这些感光性树脂不能直接使用。因此，必须添加适当的增感剂，使感光波长范围向长波方面扩展，例如，达到 450 毫微米左右，才能够在实际工作中使用。具有这种增感作用的增感剂，从化学结构上区分，主要有如下几类：硝基有机化合物；芳香族酮类；和醌类等。有机过氧化合物，例如过氧化苯甲酰等，是熟知的光致聚合的引发剂。但是，它们却只能使聚乙烯醇肉桂酸酯进行低程度的交联，因而不能用作增感剂。以未添加增感剂的聚乙烯醇肉桂酸酯的感光度为