

译文专辑

半导体制版工艺

上海市仪表电讯技术情报所

目 录

国外制版工艺概况	(1)
无机光致抗蚀剂与掩模材料—氧化铁	(14)
无机电子抗蚀剂材料— Fe_2O_3	(18)
用聚乙烯二茂铁转化为适用于硬质半透明光刻掩模的氧化铁	(22)
低温化学汽相淀积	(27)
采用稀土正铁酸盐制造掩模	(32)
化学汽相淀积法制备氧化铁透明光刻掩模	(36)
溅射氧化膜薄膜在透明掩模中的应用	(43)
掩模自对准装置	(49)
掩模图形制作的改进	(51)
计算机辅助设计掩模版—以实际的集成电路为起点	(56)
用于制版的计算机辅助设计	(66)
微型电路制造工艺	(71)
微型电路掩模及其制造方法	(85)
化学去胶及其使用方法	(92)
短文:	
去胶工艺	(12)
用于正光刻胶的抗减薄聚合物	(13)
光刻胶增附剂	(91)

国外制版工艺概况

制版在半导体器件的研制和生产中所处的重要地位是不言而喻的。由于半导体器件,其中特别是大规模集成电路的飞速发展,使得对制版工艺的要求越来越高,制版的工作量也越来越大。反过来,制版工艺也越来越更显著地影响到产品性能及成品率。如果说前几年里对半导体器件的注意点较多地集中在器件的可靠性方面的话,那么近年来,矛盾似乎又较多地集中到制版(自然也包括光刻)方面来了。制版工艺所具有的特点是成本高,工时费,关系大。与此相应,生产的发展对制版的要求却是数量大,品种多和质量高。这是矛盾的,但正是这对矛盾推动了制版技术不断发展。

随着集成电路日趋复杂,集成度不断提高,使得从版面设计到掩模制备的进程旷日持久,化费越来越多的人力物力。从目前手工制版情况看,制版周期要比管芯周期长好几倍以至十几倍,因而一套版子的成本是很高的。据国外分析,平均要占成本的70%左右。集成度越高,设计越繁,版子也越复杂,工时更长,制版成品率也更低,成本就更高。同时,版面设计得是否合理,又是牵涉到产品性能及成品率的关键。显然,通过多次改版试验来定型合理的版子,已不能适应生产发展的需要,因而要求尽可能通过一次设计达到最佳化。此外,集成度高了,往往产品的通用性就差,使品种增多,这更大大增加了设计上的繁复劳动及掩模制备的工作量。这是一个方面。另一个方面,如何制备分辨率高、缺陷低和使用寿命长的工作掩模,也是必需随之解决的问题。第一,这是微米与亚微米技术的基础之一。第二,在光刻过程中,各块掩模版上的缺陷(这些缺陷是随机分布的)都将最终累加在芯片上,因而对成品率及可靠性有极大的影响。第三,掩模使用寿命的延长必将降低其成本。并大大减轻制版工序的压力。

针对上述矛盾,当前制版的主要改进就是围绕这两方面,即掩模设计与母版制备方面和工作掩模方面。前者着重采用CAD技术,后者着重采用新型的透明掩模,俗称彩色版。本文主要略述这两方面的情况。由于CAD部分内容庞杂,这里仅只能对其轮廓略提一二。

制版的计算机辅助设计

计算机辅助设计(以下简称CAD)是一个包罗万象的课题,几乎涉及到所有工业领域和大多数科研范围。在国外,近十几年来已成为一门专门的大课题。集成电路的CAD技术仅仅是一个小小分支而已。尽管如此,这小小的分支仍是一个大题目。大规模集成电路的CAD包括整机设计所涉及到的逻辑单元的逻辑设计与简化,使之包括尽可能多的功能;对单元电路进行CAD线路设计;CAD制版;还包括后工序的计算机辅助测试。从发展情况来看,往往是先搞CAD制版,因为这是从生产与研制上最迫切解决的问题。而在CAD制版中又往往是先解决后一半的自动制版部分,然后再解决前一半的CAD版面设计。不论国内国外,作为生产的厂家基本上都如此。

制版采用CAD,国外在66年就开始,如美国联邦航空公司当时就采用计算机结合阴极

射线管显示与光笔修改来设计集成电路，但直到69年为止还只局限于一些大公司或实验室，如IBM公司，贝尔实验室等使用。71年起才较普遍地用于中大规模集成电路的制版。

一、版面设计

所谓计算机辅助设计，就是帮助担任设计工作中大量繁复劳动，而并不是指代替人直接把线路设计成版面。特别是版面设计中涉及到大量工艺上的相容或权衡，性能与参数的考虑，基本方案及版面草图等，目前主要还是由设计人员来做的。版面草图并不是最终的版面，最终版面的最佳化及确定则是通过CAD决定，而在这过程中仍然需要人参加，即在设计人员的操纵下通过计算机加以反复修正与检验后才确定正式的版图。采用CAD后所省去的仅仅是人工的反复改版，正式总图的绘制，手工刻制版图(分图)等费时而繁琐的工作。计算机能把最终版面的基本数据存入磁带机或纸带穿孔机；或者控制自动刻图机刻划出红色版图，按通常制版程序进行下去；或者根本不用刻划出版图而直接控制各种图形发生器制备出实际尺寸10倍的中缩版(如自动光栏法与积木法)，甚至直接得到1:1的精缩版(如采用为激光扫描或电子束扫描的图形发生器)。

采用CAD设计版面的过程是多种多样的。一般是采用带有磁盘的微型计算机在控制台的掌握下，通过数字化仪即XY读出装置把草图(相当于初稿)上的坐标输入计算机，经处理后将单元电路按需要的倍率通过阴极射线管显示器(CRT)显示出来进行人机“对话”，最后结果记在磁带或纸带上。在具备集成电路线路分析及逻辑模拟的CAD设备的地方，这些结果还应经过这套软件系统加以检验，以保证性能上合乎要求。对于由整机单位提供的现成线路的大规模集成电路或一些逻辑功能简单的大规模集成电路(如存储器等)则可省去这一步，这种情况下，输出结果可直接用于自动制版。

微型计算机是中心设备，一般内存容量8~32千字，为保证精度，字长应有16位。如国产的JS-10A或TQ-15等微型机都能胜任。

数字化仪就是XY坐标数字输入装置，由操作人员运用读出头，可把草图上的各种图案的坐标输入计算机。分机电动跟踪方式或全电子跟踪方式两类。前者是采用电学方式使放草图的台面下面的一个XY移动台跟踪操作者控制的读出头，XY移动台的机械位置(即相当图案的X,Y坐标)由传感器通过计数器后显示出来，供操作者监视，并随时输入计算机。全电子方式没有机械移动台，读出头的坐标移动是通过电磁感应方式在台面板中间的网状线路中产生电脉冲来计数。为了使草图尺寸的误差以及操作人员读出操作时的读出头位置与图形位置之间的误差不影响精度，在读数进入计算机前还得经过一番化整的修正，即按照离读出头最靠近的坐标整数化整。当略去的另数超过最小整数位的四分之一时，计算机将拒绝该坐标，让操作者重读。

磁盘是计算机的外存贮部分，除记录软件程序及从数字化仪输入的草图坐标数据外，还记录有图案库。图案库里存有各种标准的元器件以至单元电路的版面设计，这些标准图案都是在事先通过数字化仪输入的，在设计时可供随时调用。

CRT显示器可以将设计中的单元版面或局部版面进行显示。CRT显示器有两种，一种是记忆式，是靠记忆式阴极射线管进行经常显示，但不能进行人机对话修改。较理想的是另一种刷新式，能反复更换象面，通过人员进行修改。人机对话修改的方式可用光笔或数字化仪读出头，总之都是将版面上要增减或修改的地方的位置坐标数字化后输入计算机。

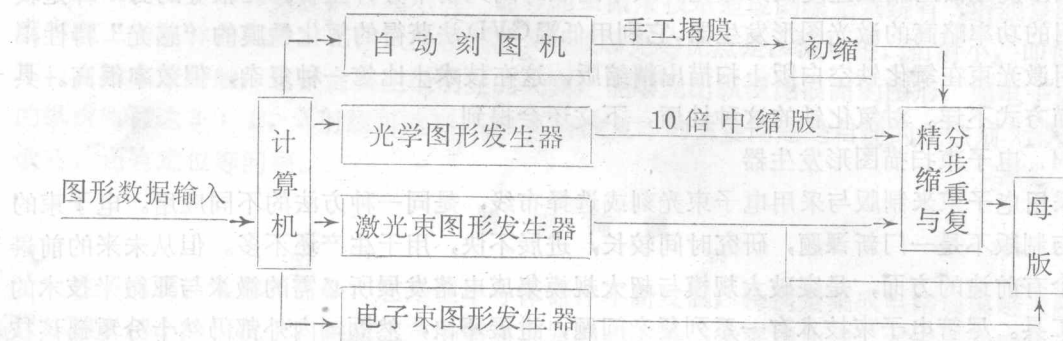
最后结果通过磁带机或纸带穿孔机把最后定型的版面数据记录下来，以控制自动制版系统。另外，必要时可将总图用自动绘图仪画下来，但这仅仅是留作参考，并不用它来制版，

因而自动绘图仪并不是关键的设备。

上述的CAD版面设计部分，一般说并不一定每个厂家都需要备一套。一般厂里，有一套自动制版设备（它当然也要用计算机）就够了。前面版面设计部份可由制版中心代做，取回磁带或纸带就行。

二、自动制版

对于计算机辅助设计所得到的最终结果，都被记录在磁带或纸带上。如果是设计人员直接设计和绘制的总图，也可通过坐标数字化装置记录在磁带或纸带上。然后通过计算机去控制图形发生器。大致有如下的几种方法：



1. 自动刻图机，从某种意义上讲它也可以说是一种机械式的大图形发生器。它在计算机控制下在红色胶膜上刻出各个分版图（几百倍），经人工揭膜后得到一套原图，接下去就按常规方法制备下去。这种方法的优点是：制版图形不受限止，有利于采用原设备。缺点是揭膜仍要手工，费时而易出差错。版面，亦即原图大小受到初缩照相机的限制。制版的分辨率与精度也得不到显著改进。

2. 光学图形发生器：这比上述方法已先进得多。国外较通用的是可变光栏式图形发生器以及标准图案积木式图形发生器，制备出 $\times 10$ 的照相中缩版，而精缩（缩10倍）与分步重复仍沿用老的一套。这两种图形发生器的光学原理完全一样，是一种投影照相缩小系统，将处于物距位置的由计算机控制的各种可变矩形或图形投影在象距位置的照相干版上，用多次曝光迭加出中缩版，缩小倍率一般为10倍，若精缩也是10倍，则可变光栏或标准图案是按实际尺寸的100倍进行变化的。

可变光栏式图形发生器的原理是：在照相干版上进行许多次曝光，每次曝光都是一个尺寸可变，位置可变的矩形，它是由计算机控制改变光栏的四片可动挡光板的相对位置而得到的，光栏所栏出的矩形（物）为象的10倍。集成电路版面上的各种图形，如引线孔，基区，电阻，隔离槽等等，都可以分解为许多矩形的组合。可变光栏系统的位置是固定的，它只控制矩形尺寸，而矩形的曝光位置（中心位置）则由承放干版的X-Y移动台来控制。这种方式制备的中缩版精度很高，制版速度比自动刻图机快得多，但比图形积木式要慢。可变光栏不能制作曲线图案，象线性电路中有时采用的圆形引线孔和发射区则不能用光栏法做出来。

另一种光学图象发生器，是采用一系列标准图案，以元件的整体形式逐次拼出来，积木式也就是拼凑的意思。对应版面上某一位置所选择的标准图案由计算机控制。这些标准图案都事先制作在一块处于物距处的图形板上。这种方法比光栏法快，但精度要求较高，使得图

形拼合处不出现拼缝。图案位置也是通过承放照相干版的XY移动台来完成的。

3. 激光扫描图形发生器：从报导看来，国外主要有两种类型。一种是采用很小功率的激光束（约几十微瓦），由计算机控制，在感光干版上扫描出版面。这种感光的干版对于高度单色（即光谱分布高度集中于一定波长）的激光应具有相应的高度单色的感光灵敏度，这样，既可保证激光束高速扫过时有足够的曝光，又可以在操作时不受其他光的影响。如贝尔实验室是采用波长为5145埃的氩激光器作光源，通过旋转的十角棱镜与扫描透镜获得扫描的激光束。成像过程很象电视显象管，在扫描场范围内xy方向各有许多位置，如 26000×32000 个位置，若每个曝点位置的大小为 7μ ，则整个中缩版面积可达 200×250 平方毫米。激光扫描图形发生器的制版速度快，曝光一块中缩版时间只要十分钟左右。见报导的另一种是较新采用的功率略高的激光图形发生器，它利用低温CVD法获得的氧化铁膜的“感光”特性，直接用激光束在氧化铁空白版上扫描出精缩版，这在技术上比第一种复杂，但效率很高。具体扫描方式不详。对氧化铁的这种性质，下文还会提到。

4. 电子束扫描图形发生器

采用电子束来制版与采用电子束光刻或选择布线，是同一种方法的不同应用。电子束的光刻与制版不是一门新课题，研究时间较长，进展不快，用于生产还不多。但从未来的前景看是个有前途的方面，是突破大规模与超大规模集成电路发展所必需的微米与亚微米技术的重要工具。尽管电子束技术有一系列复杂问题，进展不快，然而国内外都仍然十分重视该技术的发展。

实现超精细尺寸的主要障碍是光线的衍射，它使分辨率受到限制。物理光学指出，波长越短，遇到障碍物时光的衍射越少（这象征着波性），而散射越强（这象征着粒子性）。由于电子束的（德布洛依）波长只有零点几个埃，比紫外光（四千多埃）短几个数量级，所以衍射问题可忽略不计，其散射也仍然比紫外光的衍射小几个数量级，只影响到几百埃的范围。电子束的极限成像分辨率约为500埃（ 0.05μ ）左右，其主要限制就是散射。如果说用照相光学制版方法可获得与光学显微镜分辨率相当的尺寸，那么电子束成像就由于此原因而远远达不到电子显微镜的分辨率尺寸（零点几个埃）。

电子束扫描图形发生器与显象管的扫描相仿，不同的是按图逐点进行的，即仅在需要曝光的位置上才发出电子束。在所谓的矢量扫描法中，电子束可直接越过不需曝光的部分。效率很高。曝光后直接得到精缩版。

电子束扫描图形发生器的制版方式一般有两类，一种是采用大面积扫描，如IBM公司采用的。一种是小面积扫描，如贝尔实验室所采用的。IBM公司采用的扫描装置能一下子把整个图形扫出来。版面图形的最小尺寸一般掌握在电子束直径的4~5倍，在扫描场范围内，xy方向上都有8000个电子束位置，整个扫描场有 8000×8000 个电子束位置。电子束直径为 0.25μ ，因而整个扫描场为 2×2 毫米²，相当2000个线条宽度的见方。为了获得较小失真和良好的偏转线性度，电子光学系统采用的焦距比电子显微镜的长。这种系统的特点是把复杂工作都做在扫描系统上，而感光版（也可以是涂了光刻胶的硅片）的平台只要作分步重复的简单动作而不必象光学积木式那样要有精密同步的XY移动台。缺点是，要获得大范围的扫描场，电子束装置要有十分复杂的补偿机构。而且，要把扫描场范围扩大到目前最大的大规模集成电路的尺寸（ 5×5 毫米²），同时又保持亚微米的分辨率，将是十分困难，失真会很大。另一个缺点是曝光较慢。

贝尔实验室所搞的电子束扫描系统比较实用，用来制版快而经济。其扫场宽度仅 128μ ，

只包括256个 0.5μ 尺寸的电子束位置,失真很小,并省去了大面积扫描中需要的复杂的补偿机构,扫描速度很快。为了达到大面积扫描的目的,采用了激光干涉控制的连续移动台,与光学积木式曝光有些相似。这种扫描方式不受版面限制,可达100毫米见方,特别对图形重复性高的版面更适用。

电子束扫描同样可用于光刻,但由于系统昂贵,以用于制版更有前途。贝尔实验室利用电子束曝光系统,用于对电子束具有良好感光性的聚乙烯二茂铁曝光,省去光刻而直接制备了氧化铁透明掩模。

电子束制版目前没有应用到生产上的原因之一是,目前的光刻线条还远不能到达亚微米。这阻止主要来自紫外线曝光系统。能够同亚微米技术适应的曝光系统有X射线复印,以麻省理工学院林肯实验室工作做得较多。X射线曝光的优点是:波长短,衍射小,即使掩模不与光敏底层接触,也不会发生很明显的失真;能曝光出纵横比很高的图形,如电子束曝光的纵横比可达3:1,X射线可达15比1。X射线复印的主要问题是目前的抗蚀剂对X光不敏感,还有定位等问题。

透 明 掩 膜

透明掩膜通常称彩色版,它是在半导体器件不断发展,特别是集成电路规模越来越大,尺寸越来越小的情况下,适应工艺的需要而发展起来的一类新型掩模,正逐步在取代铬版与明胶版。

对透明掩模的性能大致要求如下:析象率高,应达到 1μ 左右;无针孔;反光低;边缘锐度高;耐用。从光谱特性讲,应在抗蚀剂所敏感的范围内有足够的光吸收,具体讲在3600~4000埃之间的透射率小于1%;在可见光(典型的钠D线5890埃)范围内应有足够的透射率,不低于30%,以保证一定的透明度,使操作者能透过掩模看清硅片上图案。

近年来,随着半导体器件特别是大规模集成电路的发展,对光刻掩模版的质量与数量的要求越来越高。从数量上看,版子耗费量的大幅度增长不仅是由于器件产量与品种的增加,也由于复杂的电路工艺中所需要的光刻次数的增加(目前,复杂的集成电路,最多要用到12块掩模版),还由于大面积的复杂掩模的使用寿命大大缩短的缘故。以美国西电公司为列,其半导体器件生产线在七〇年仅耗费二万块光刻版子,到七四年竟耗费四十五万块之多。加之复杂掩模版的制版合格率也低,可见制版工序的工作量是十分可观的。因而解决掩模版耐磨与长寿命问题及简化制版工艺以节约人力物力,成为已提到日程上的问题了。从这个角度看,铬版(更不用说明胶版)是不够理想的。

从质量上看,铬版还有一系列固有缺点以至不能适应高分辨与低缺陷的要求。首先,铬作为一种金属,反光很强,在接触曝光过程中,由于铬与硅片表面之间(中间夹着一层光刻胶)的多次反射而产生的光晕现象,将严重影响图形分辨率。其次,蒸铬工艺不易控制,往往针孔很多。其主要原因是由于金属铬是以结晶形式在玻璃表面形成薄膜的,结晶型的薄膜比起无定型薄膜来针孔要多。因而,以无定型结构为主的透明掩模版在结构致密、针孔少方面比铬版要优越。有时制备高精度细线条的器件也用超微粒明胶版,但是在批量生产中,由于明胶版的易损,易沾污而又难去污,这些外界引起的缺陷往往比铬版有过之而无不及,而且其使用寿命与铬版无法相比(更不用说彩色版了)。明胶对湿度十分敏感,干缩湿涨很明显,在没有恒温恒湿的条件下使用,往往因气候而影响精度或引起套准困难。

重要的一点是,铬版与明胶版有一个共同缺点:不透明。掩模在套准时很费力,也影响套

刻精度，特别是采用分辨率较高的正掩模版时，将无法套准，只有采用透明掩模时才能采用正版。这里，在说明正版的优越性之前，有必要把正版与负版的概念明确一下。目前我国国内各厂都按自己的习惯称工作掩模为正版。实际上，目前光刻所使用的版子（即复印出来的）基本上仍以负版为主，如目前采用负性胶的双极型集成电路，从隐埋到反刻六块版子都是负版。本文所提到的正版或负版是以版子本身的特性划分的，凡版子上的图案与光刻后腐蚀出来的硅片上的图案一致，即在二氧化硅（或铝，氮化硅，PSG 等等）上开“窗孔”的地方，相应的版子上也是一个（透光的）“窗孔”，这样的掩模版称正版；与硅片上图案相反，即互补的版子，称为负版。正版只能专门配用正光刻胶，负版只能专用负胶。显然若把铬版作成正版（特别如引线孔），则漆黑一片，无从对准。然而，正版却比负版具有许多优越之处：

（1）从曝光后的效果看，正版比负版精度高，特别在尺寸小的更明显。由于光线的衍射、光晕等现象，使负版的图形缩小，而正版则没这个问题。

（2）正光刻胶的分辨率比负胶好，目前一些高精度的光刻都是用正胶。用正胶，则只能用正版才行，而正版则要求用透明掩模。

（3）采用正版以后，将大大减少光刻过程中因尘埃而引起的针孔。光刻的分辨率越高，灰尘的危害就越大。通常用负版时，如光刻隔离岛时，灰尘往往造成纵向管道、导致 b-s 穿透；在光刻引线孔时，影响更严重。如果采用正版，则灰尘的影响可基本上忽略，当灰尘落在窗口里（这几率比落在窗口外小得多），也不过使窗口缩小一些，特别对扩散窗口影响更小。若灰尘落在窗口外不透光区域（这是大片区域），则毫无影响。以 TTL 系列版子（隔离槽宽 10 微米，引线孔宽 8 微米）为例粗略估计，隔离版子的正版透光区域（窗口）约 15%，不透光区域 85%，负版则反之。引线孔版子的正版透光区域（窗口）约 13%，不透光区域约 87%。可见采用正版使灰尘的影响大大减小。

既然从各方面看正版有很大优点，而铬版又是不适于做正版，因而透明彩色版必然将取代铬版，成为掩模版的新一代。

早在 1965 年，国外就有人研究彩色版，其中较早是染色乳胶版。如美国得克萨斯仪器公司采用染料耦合显影法制成“染色乳胶掩模”，它能透过可见光而挡住紫外光，但不耐用，分辨率不高，因此未引起重视。以后又有人制得硫化镉版，分辨率还可以，但不耐用。

七十年代以后由于器件发展的需要，透明掩模的发展受到了重视，目前国外有不少厂家在研究，品种也有十几种。

透明掩模大致可包括下列几类：（1）染色乳胶掩模，（2）扩散染色透明掩模，（3）硅或氧化硅透明掩模，（4）金属氧化物透明掩模，如氧化铁，氧化钒，氧化铬，氧化镍，氧化铁-氧化钒，氧化铁-氧化镍等等。

目前较有前途的是第四种，即金属氧化物（彩色）掩模版，而其中又以掺少量五氧化二钒的氧化铁版性能最好。已进入实用的主要是氧化铁版及氧化铬版。国内还有少数单位仍用扩散染色版，但国外已不搞。美国以氧化铁为主，而日本较多采用氧化铬版，最近也开始用氧化铁版。目前国外已有大量商品（空白版）出售。

1. 扩散染色版

染色版是较早出现的彩色版，工艺简单而成熟。玻璃染色法在玻璃器皿的刻字上早有应用，后来被应用到制版中来。由于分辨率不高，且适用于大尺寸粗线条，所以国外已不搞了。但由于耐磨，针孔少，透明度高，所以对大尺寸器件还有一定价值，在这里仍提一下。

扩散染色法是将贵金属盐的调和物涂敷在玻璃表面，烘干后，在低于玻璃软化点的温度

(约550℃)下进行扩散染色处理,涂敷物中的金属离子在高温下热扩散到玻璃表面薄层内形成一层几微米厚的彩色玻璃薄层,作光刻掩模用的彩色版要采用选择扩散,其方法是在玻璃基片上先制出与彩色版正负相反的铬版,上面的金属铬膜就直接作为染色扩散的掩蔽阻挡层。染色扩散以后除去涂敷层,腐蚀掉铬层,就获得透明的彩色版。

扩散染色法很容易上马。由于染色层是渗入玻璃表层内,所以它耐磨而又针孔少,使用寿命约为铬版的近十倍,也容易清洁去污。如果对分辨率要求不高,则使用起来还是比较满意的。分辨率不高的原因是因为它的尺寸完全取决于铬阴版,加之以染色中的横向扩散(要达3微米左右),使分辨率及精确度都不如铬版,当然更无法与氧化铬和氧化铁版相比。另外,扩散染色方法所得到的图案边缘的锐度也差,不适用于高精度的器件。

2. 氧化铬掩模版

氧化铬版国外已有厂家用于大量生产,主要在日本。从光谱特性、致密、低反射、耐磨及分辨率等方面,氧化铬版不如氧化铁版。从未来发展趋势看,以氧化铁为理想,氧化铁将是主要的彩色版而取代其它的彩色版。日本目前采用氧化铬版取代明胶版和铬版有几个原因。首先,日本在半导体器件方面是以生产为主,较关心的是生产上的实用性,工艺的成熟程度等。氧化铬彩色版的工艺基本上是沿用铬版的真空蒸发方法,一般是把蒸发源由铬粉改为三氧化二铬粉。因而从工艺上讲比较成熟。大规模集成电路的发展需要高精度的透明掩模,要求能复印出线宽为1~2微米的图形,针孔与划痕要求比普通器件的掩模低几分数量级,否则大规模集成电路的生产是不现实的。在七十年代年初,氧化铁版的工艺还不成熟,因而当时上氧化铬版也就很自然。其次,从目前生产的角度看,氧化铬版在光刻套准上也有方便之处。尽管它透明度不如氧化铁好,反光比氧化铁强些但反光稍强些也有好的一面,使操作者在显微镜下能较清楚地看到图案的边缘。因为从光刻操作角度看来,希望掩模正面(对硅片的一面)的反光越小越好,以减少光晕,提高分辨率,同时又希望掩模与玻璃的界面(反面,正对显微镜)的反光强一些,使操作者能在尺寸极小的情况下看清图案的边缘。从这点看,氧化铬版有其实用之处。氧化铬在蒸膜过程中实际是形成一层铬—三氧化二铬的混合物,通过工艺严格控制,可以在玻璃基板上蒸镀一层几百埃的铬层以提高反光,然后再蒸上2,000~4,000埃的三氧化二铬,以满足上述要求。由于氧化铬版在这一点上有优越之处,所以在生产中仍受到应用,这可能是它在日本广泛使用的另一个原因。另外,日本的半导体掩模版基本上已专业化生产,一家制版厂就可满足大多数厂家对版子的需要量,所以一个制版厂的方向往往影响到许多厂家所用掩模的方向。目前日本搞氧化铬版的专业厂是日本真空技术公司,该公司已有成熟的离子蒸发技术,搞三氧化二铬是对口径的,显然不会选择技术不对口的氧化铁版,这可能是某些日本厂家采用氧化铬版的又一个原因。

氧化铬掩模的反射率约为15~20%,比铬版的60%小得多,因而光刻的精度比铬版高得多。耐磨性比铬提高1.5倍,按日本的情况,规定铬版用40~50次就不再用了,氧化铬版能用70~80次。氧化铬版的最高分辨率按日本报导可达到0.5微米,实际上大概是1~2微米。在复印中,由于它与抗蚀剂有良好的附着性,因而不存在铬版腐蚀时的钻蚀现象。

氧化铬版的工艺与铬版基本一样,蒸发过程大概介绍如下:

玻璃基板由电阻加热到 $400^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ 。蒸发源是纯度为99.9%的三氧化二铬,用钨舟(或钼舟)存放7—8克三氧化二铬,源度温约780℃,温度太高蒸得快,在蒸发中三氧化二铬分解得多,所得到的膜含铬多,反光强。反之则蒸得慢,则含铬少,反光大。开始抽真空到 5×10^{-5} ,然后通过微型针型阀放入微量氧气使真空度维持 5×10^{-4} ,整个镀膜过程中由

氧气控制真空度在 5×10^{-4} 这一点也许是较关键的，通氧气的目的是减少三氧化二铬的分解，保证获得以三氧化二铬为主要成份的氧化版铬，所获得的薄膜中铬与三氧化二铬的成份比例尚无资料报道，但如果含铬成份过少则腐蚀起来比较困难。

如果复印时采用负胶，如KPR，则可与铬版的复印方法相同。如果需要高分辨率的线条，则用正胶为好，如AZ1350，腐蚀液用酸性的，日本采用配方为：

硝酸铈胺	100克	
高氯酸(70%)	26毫升	腐蚀时间20℃时约1分钟
蒸馏水	440毫升	

在制备氧化铬版时，一般在刚开始蒸发时源温高些，适当提高含铬量，然后再温度低些，蒸发到所需要的厚度，目的是使正面反光小，背面反光大。

这种透明掩模的光谱性质是在5,500埃波长时，反射光约为6%，透射光约为30%。对5,000埃以上的光透明，对4,000埃以下光谱则不透明。成本比铬版略高。

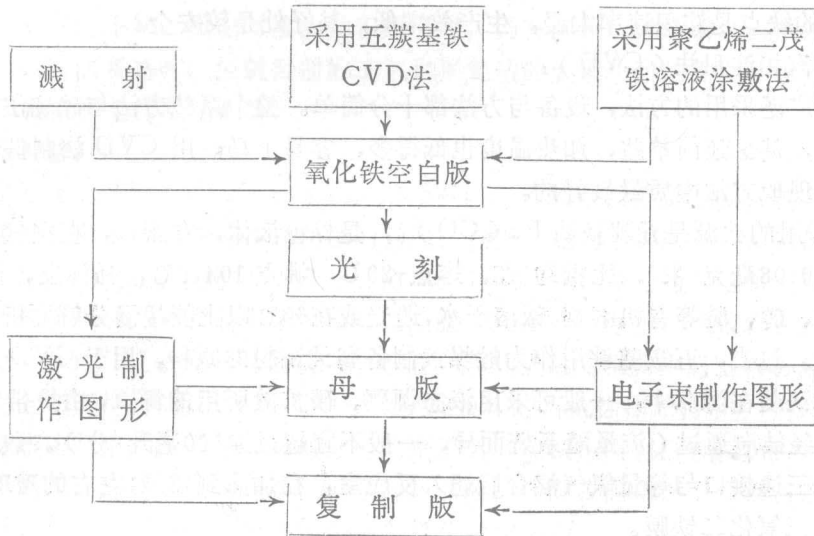
3. 氧化铁掩模版

一般认为氧化铁掩模是金属氧化物掩模中较为理想的掩模，以美国贝尔电话实验室研究得较早，在1970年就发表了这种金属氧化物掩模，它解决了乳胶版的不耐用问题，又解决铬版的不透明及针孔问题。到了1973年工艺基本定型，并进入应用，其中仍以美国贝尔电话实验室的工作较多。氧化铁从光学特性、致密、针孔少、耐腐蚀、透明度高、反光低等多方面都优于氧化铬版，这里多介绍一些。

氧化铁在较低的温度(160℃)下淀积可以获得部分无定型的棕色透明薄膜，它对可见光的透明比度氧化铬好。由于是无定型，其针孔比氧化铬版少得多。氧化铁致密，其典型光学密度为 2.15 ± 0.15 ，1,500埃的厚度就能起掩蔽作用，因而淀积2,000埃的厚度就足以挡住紫外光。它耐磨性好，用不锈钢镊子刻划几乎不留下痕迹。它没有金属的反光，克服了在接触曝光的光晕，使分辨率提高。在光刻制作图案时，它与光刻胶粘着良好，没有钻蚀，图形边缘锐度高。与正性胶配合能获得0.5~1微米的条宽。值得注意的是，美国着重搞氧化铁版还在于氧化铁有令人鼓舞的潜在特性，为制版工艺的根本变革——取消光刻——提供了切实前景。在160℃以下淀积的氧化铁，它基本上是无定形与晶粒较小的结晶的混合物，采用CVD法或溅射法制备的氧化铁中还包含了相当(约20%以上)量的碳酸亚铁 $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$ ，这样的膜极易“溶解”在酸溶液中(这个“溶解”是指化学反应)，如6N的HCl或HI溶液，后者钻蚀更小。如果这层膜经电子束(不太敏感)或激光束(效果较快)照射以后，由于局部的热效应，使被照射区域的氧化铁的一部分从无定型转化为结晶型($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)，使原有小晶粒的尺寸增加，同时使 $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$ 分解为 Fe_2O_3 ，从而使这部分的膜在酸中的“溶解”速率大大降低(据分析表明，影响溶解速率的，主要是碳酸盐含量及晶粒尺寸)。把大规模集成电路的设计编成程序，直接控制电子束或激光束图象发生器，就能在氧化铁膜上直接制备出掩模。氧化铁对电子束的感“光”(这个“光”应理解为热效应，下同)很迟纯，效率很低，“曝光”一块掩模要几小时。较为有效的是激光束扫描成象。低能量的激光使氧化铁自曝光从易“溶”到难“溶”在酸溶液中腐蚀(同时也就是显影)出负版，呈现出负性的自抗蚀作用。高能量的激光束将照射到的氧化铁挥发掉直接形成正版。激光的扫版速度约2,000厘米/秒，1微米的激光束，在5分钟内可复盖1厘米²面积。由于电子束控制比激光束控制来得成熟，因而如何提高氧化铁对电子束的感“光”灵敏度的工作被重视起来。采用聚乙烯二茂铁来制备氧化铁版是一种一举二得的新办法，它既解决了用五羰基铁CVD法的毒害及

面积有限问题，又解决了对电子束的感光灵敏度问题，使电子束成象可直接用于掩模制备。这在下图另有详述。美国贝尔电话实验室用电子束曝光已获得了0.5微米条宽的氧化铁版。

氧化铁版的制备方法主要有三种方法：反应溅射法，CVD法以及最新出现的涂敷法。目前最广泛应用的是CVD法，下图是这种方法的比较，现分别介绍一下。



(1) 反应溅射法:

其设备与方法都比较成熟。例如，用于低温淀积软氮化硅的溅射系统基本上可直接用来制备氧化铁，只要阳极换成铁或氧化铁，气氛采用 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 系统或 $\text{Ar}-\text{CO}_2-\text{O}_2$ 系统就行。采用溅射方法主要有以下一些实用上的方便：

第一。可以克服CVD方法的毒害问题，第二，CVD方法制备大面积的版面时（尺寸大于 $50 \times 50 \text{mm}$ 时），均匀性及重复性不好，而溅射法刚好能克服这个缺点。第三，从现成设备考虑。如美国已有溅射自动化生产的现有设备，因而目前市售的氧化铁版中较多厂家是采用溅射法，溅射法的缺点是：氧化铁膜在致密、耐磨上不如CVD的好，溅射时玻璃基版的温度不易控制，所制备的氧化铁较难腐蚀。对我们国内讲溅射设备还不普及，且溅射法生产周期较长，生产效率不高。因而从国内特点看还是CVD法与涂敷有法有前途。

溅射电极可由热压制的氧化铁或冷轧钢板构成，采用自下朝上溅射较好，这样可减少尘埃的影响。为了防止玻璃板温度太高（不能超过 160°C ，以 100°C 为好），最好采用冷却，为提高冷却效率，铜底盘应高度平整，与玻璃充分接触，以保证散热。采用的气体系统可有 $\text{CO}-\text{CO}_2$ ， $\text{Ar}-\text{CO}_2$ ， $\text{Ar}-\text{O}_2$ ，可以用射频溅射，也可用直流溅射。以冷轧钢为电极在50% CO 与50% CO_2 中射频溅射的沉积速率约50埃/分，当 CO 增至80%时，速率可增至110埃/分。

直流溅射可以冷轧钢为电极，采用80% CO 与20% CO_2 ，或较安全的方法采用50% Ar 与50% CO_2 ，电压3~4千伏，约 10^{-2} 托下进行。在溅射以前可对玻璃板采用短时间的反溅射腐蚀，使玻璃表面能对氧化铁有良好的粘附。用 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 系统溅射速度一般约55埃/分。用上述三种气体电离系统所得到的氧化铁膜都有良好的光谱特性，但采用 $\text{Ar}-\text{O}_2$ 系统所生成的氧化铁在酸中极难溶解，应用价值不大，这主要是由于缺少碳酸盐成份的缘故。如前面已讲

到的，在酸中的溶解速率主要取决于氧化铁晶粒大小及碳酸铁的含量。采用含CO或CO₂的气体系统则能形成碳酸盐使腐蚀性能大大改善。晶粒尺寸主要取决于形成氧化铁过程中的表面温度，温度高则晶粒大，难溶解。采用80%CO-20%CO₂系统，淀积速率较快，生产效率较高，氧化铁颗粒尺寸约5,000埃，膜也很容易溶解。在淀积时，排气系统出口处应放一块加热的镍铬片以使得反应中形成的有毒的五羰基铁分解。这是一个比较理想的系统。采用A_r-CO₂系统的缺点是淀积速率太慢，生产效率低，其好处是较安全。

(2) 化学汽相淀积法 (CVD)：

这是目前广泛采用的方法，设备与方法都十分简单。整个系统方法与硅烷法低温淀积二氧化硅很相似，甚至还简单些，加热温度也低得多，容易上马；用CVD法制备的氧化铁膜十分致密，是现成方法中质量最好的。

CVD法采用的铁源是五羰基铁Fe(CO)₅，是棕色液体，有剧毒，在空气中的极限中毒量不得超过0.08毫克/米³，比重约1.5，熔点-20℃，沸点104.6℃，易挥发，能溶于苯、环己烷、丙酮、醇、醚等有机溶剂，微溶于水，遇光或在60℃以上能缓慢分解而析出铁，因而源瓶最好避光。过去，五羰基铁用作作为触媒或制备高纯铁粉的原料。用于CVD法制备氧化铁版的五羰基铁装在源瓶中，一般可采用液态源硼、磷扩散所用的源瓶，由携带气体(A_r，N₂或CO₂)经鼓泡通过(流量随系统而异，一般不宜超过通100毫升/分)，载有五羰基铁的气体接着过三通接口与等量氧气混合后通入反应室，在加热到120℃左右的玻璃版板表面遇热分解形成三氧化二铁膜。

该方法中玻璃板的温度十分重要。温度的均匀性直接影响到成膜的均匀性，五羰基铁热分解速率温度变化十分灵敏，温度高处，淀积快。所以加热器除本身要有足够热容量外，与玻璃接触面应十分平整以保证传热良好而均匀。普遍认为160℃是一个临界温度，超过160℃所淀积的氧化铁膜基本上是较大颗粒的α-Fe₂O₃晶粒，含碳酸铁也很少，因而在不加热的酸中极难溶解，析象力也很低，对激光或电子束也不再具有感“光”性。比较合适的温度是120~130℃，能获得部分无定形的氧化铁膜，其中所含的晶粒尺寸也比较小。据分析，在100℃所获得的膜中，热分解能脱出约10%重量的CO₂，因而可以推出，膜中含碳酸铁的成份在20%以上。如果淀积温度再低，则碳酸盐含量还要高，无定形成份也更多，所含晶粒成份也少，晶粒尺寸也更小，因而腐蚀更易，所获得膜的分辨率也高，在最低淀积温度(80℃)下得到的分辨率最好。不过，温度低又有很大的缺点，不仅淀积率大大减慢，而且获得一定量光谱吸收(按规定透射小于1%)所需要的厚度会显著增加，这无疑是膜的成份有明显变化，特别是碳酸盐含量增高之故。如140℃淀积的膜只要1,600埃就可以挡住紫外光，而100℃下形成的膜则需2,600埃厚才够。

对低温下生长的氧化铁膜，特别是碳酸盐含量较高的(如采用CO₂为携带气体)，在制作图案以后对成品版子进行热处理能增加掩模的抗磨性，大大延长使用寿命。一般采用200℃左右处理1小时即可。温度高，处理时间要缩短。特别对N₂、A_r携带所形成的版子，温度太高，时间太长，将导致氧化铁膜晶粒增大，甚至使图案变形而报废。热处理条件要按氧化铁形成的方法而异，如下面将介绍聚乙烯二茂铁法形成的氧化铁版，热处理温度要提高到450℃。由于热处理使碳酸盐分解，膜的光谱吸收特性也将明显改善，对紫外光吸收更强，而对可见的光透明度更好。

采用五羰基铁CVD法的基本气氛是氧气，作为携带气体的“惰性”气体可采用A_r、CO₂和N₂，以采用N₂较多。氩气是早期工作中所采用的，其淀积速率很慢，所获得的氧化

铁膜在酸中的溶解速度也很慢，现在采用得较少。用二氧化碳携带时淀积速率比用氩气时高，但以氮气淀积速度最高。

CVD 法的缺点是：五碳基铁对人体有毒害，制备时排风装置要良好。然而，五碳基铁的饱和蒸汽压不高，淀积系统的流量很小，所以应注意排风量对淀积均匀性的影响。由于过大的流量反而使淀积速率下降，因而反应室体积不能太大，所以用 CVD 法淀积的面积不能太大，否则均匀性不好，所以对搞大面积版子时，仍有问题。总的讲，五碳基铁 CVD 法的生产效率比溅射法要高些，但就目前的工艺水平要适应大量生产的需要，仍不是最理想的。从生产效率看似乎是涂敷法最高。

(3) 涂敷法：

采用聚乙烯二茂铁 (PVFc) 为原料用涂敷法制备氧化铁版是美国贝尔实验室最近搞出来的新方法。采用该新方法可达到双重的目的：首先，是为了解决五碳基铁的毒害问题以及解决大面积制版的问题，为扩大生产开辟道路。其次，采用聚乙烯二茂铁可解决电子束直接曝光以代替激光扫描，因为电子束扫描毕竟比激光扫描成熟得多，比较现实。聚乙烯二茂铁对电子束的“感光”灵敏度比氧化铁高一千倍，用电子束图象发生器直接对聚乙烯二茂铁薄膜曝光是完全切实可行的，PVFc 对电子束呈现负性的自抗蚀作用，经电子束曝光后的 PVFc 不再溶于显影溶剂中，显影而得到高分子的聚乙烯二茂铁掩膜，经热解氧化 ($300^{\circ}\sim 400^{\circ}\text{C}$) 而获得氧化铁版。这可以认为是制版工序的好课题，值得我们重视。即使目前暂时没条件搞电子束制版，那么也可以采用该方法来制备氧化铁空白版。

聚乙烯二茂铁分子式可表示为 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{-Fe-C}_5\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5]_n$ ，在 380°C 氧气条件下能热解成氧化铁，这层氧化铁膜是由 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 及 $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$ 的混合物组成。另一个方法是用室温下氧的等离子体放电法将 PVFc 转化为氧化铁。但等离子法效率很低，所以从应用上讲还是 380°C 热解法比较好。采用聚乙烯二茂铁热解所获得的氧化铁膜的物理化学特性与五碳基铁热解所得的很相似，在光谱特性与耐磨等方面也能与之媲美。

采用 PVFc 而不直接用二茂铁来制备氧化铁版，根据我们初步分析是由于：①二茂铁升华温度很低，除非用液相法热分解，否则在远低于热解温度时就从玻璃基版上升华掉了，无法形成氧化铁膜，②二茂铁在固态时呈结晶状，很难与获得均匀无缺陷的薄膜，③PVFc 能克服上述二个问题，它不升华，也不结晶，且它的溶液本身就能直接涂敷而形成均匀的薄膜。

PVFc 是将乙烯二茂铁在 80°C 下进行自由基聚合而获得的，单体的乙烯二茂铁在美国是有市售的。用升华法将单体乙烯基二茂铁提纯 (熔点 $50\sim 50.5^{\circ}\text{C}$)。所采用的聚合触媒是偶氮二异丁腈 (AIBN)，它应在甲醇中再结晶以提高纯度。将提纯后的乙烯基二茂铁与触媒 AIBN 以 100 : 0.08 的重量比混合，在氮气保护下密封于玻璃管内。将密封玻璃管水浴加温至 80°C ，单体乙烯基二茂铁即熔化，使 AIBN 溶解在其中，保持水浴温度，聚合进行 72 小时 (12 小时后已开始固化)，聚合后将玻璃管浸入冰水冷却，然后打碎取出 PVFc，将其溶解在氯苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) 中。再将溶解了 PVFc 的氯苯注入冷的甲醇中，PVFc 就沉淀出来，过滤后在真空中干燥 24 小时，使用前还要经溶解过滤，溶剂也用氯苯，调节合适的粘度后即可待用。涂敷方法与光刻涂胶完全一样。经 72 小时聚合的 PVFc 中约有 70% 是聚合体，其平均分子量约 8 万左右，采用氯苯作溶剂进行涂敷可获得均匀而无缺陷的聚乙烯二茂铁薄膜。这样的空白版或者可以用电子束直接曝光后在有机溶剂 (是否也用氯苯，国外未报道) 中显影出聚乙烯二茂铁掩模版 (有图案)，再转化为氧化铁版，或者直接转化为氧化铁空白版。等

离子体放电法因不太实用,这里不多介绍。采用在 $380^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 炉中通氧气(5升/分左右,不必很严格)20~30分钟,则PVFc膜热解为一层稳定的氧化铁,热解过程中,从PVFc过渡到氧化铁膜,厚度约减少50~60%。PVFc在分解中要放出二氧化碳与水。采用 $308^{\circ}\sim 400^{\circ}$ 的较高温,目的正是要驱除吸附在氧化铁中的水与碳酸盐。

值得注意的是热分解焙烘的方法:如果炉子预先就升温到 $380^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$,然后把涂好PVFc的玻璃板直接放进去,则结果很差,将得到皱褶与有裂纹的膜。如果在室温时将版放入炉内,然后缓慢升温(不超过 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$)到 400°C ,则上述破坏性的皱裂可避免而获得均匀的氧化铁(空白的或成图案的)版。这种氧化铁(虽经 400°C 处理)很容易“溶”于不加热的酸溶液中,如6N HCl。如果在6N的HCl中加3%二氯化锡,则溶解速率还能加快。热解温度若超过 450°C ,所得的氧化铁膜开始不易溶解,温度再高上去,则将难溶解于酸,这时,即使加 SnCl_2 也无济于事。在光刻成掩模以后最好再放到 450°C 以上老化一下以彻底除去水与碳酸铁以提高其化学稳定性。对于电子束直接成象的PVFc(有图案)版,则热解的最高温度可直接提高到 450°C 以上,因为它已省去光刻腐蚀这一工序。贝尔实验室已用电子束对聚乙烯二茂铁曝光的方法获得了0.5微米的线条。

(4) 其他方法:制备氧化铁版的方法还有许多报导:

一种是采用三乙酰丙酮铁的气溶胶(将其溶于丁醇或甲苯后喷成雾状)经气体携带到加热的玻璃基板上进行化学汽相淀积,能获得性能优良的氧化铁膜。该方法无毒,工效快。但要有高效的致雾系统。三乙酰丙酮铁国内也有现成产品,价格也不高。

又一种采用铁的有机金属化合物制备氧化铁的方法是将铁的脂肪酸盐,如月桂酸铁(即十二酸铁),豆蔻酸铁(即十四酸铁)溶解在矿物油精一类溶剂中,采用光刻工艺的涂敷法在玻璃表面形成均匀的薄膜,然后在高温下,(约 500°C)通氧气而获得氧化铁的空白版。这个方法比较方便,但对玻璃的要求较高,在 $500^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 处理几十分钟后不应出现形变。

也有报导采用醋酸铁溶液制备氧化铁版的,方法报导不详,看来不很普遍。

还有报导研制聚乙烯醇肉桂酸铁,即铁盐形式的KPR光刻胶来制备氧化铁膜,从而可以将制备氧化铁膜与复印图案并起来,而省去光刻腐蚀这一道工序。将配好的聚乙烯醇肉桂酸铁光刻胶(它本身又是铁源)涂在玻璃板上,按制版要求用母版复印后进行显影,显影后等干,就可以采用高温氧化方法获得氧化铁掩模版。这是较吸引人的方法。与PVFc有可以媲美之处,它不需要复杂的电子束系统,效易推广。

7. 其他透明掩模:其他见报导的还有美国TS公司搞的硅透明掩模;日本印刷公司的DN掩模及氧化硅——氧化锆掩模;采用反应溅射制备的氧化钽,氧化镍或氧化铁——氧化镍掩模;还有氧化铜,氧化亚铜等。但具体方法均不详,看来都不是发展的主要方向。

制版是一个大题目,本文所写到的只是些一鳞半爪的局部内容,其他还有许多方面,如超微粒版制备问题,光刻胶问题,精缩定位问题,平板玻璃问题等等,都有大量工作要做,远非本文所能概括。即使上述内容,也只是个皮毛轮廓。文中错处,望予指正。

参 考 文 献

- [1] 《B. S. T. J》Vol 49 No9. p1997
- [2] 《SST》Vol 18 No6. p40~45
- [3] 《Science》Vol 189 25.8
- [4] 《IEEE Spectrum》Vol 8 No9 71. pp65~76
- [5] 《J. of Electrochem. Soc.》Vol 122 No4. pp 585~588
- [6] 《J. Electrochem. Soc.》，Vol. 121, No. 7, p. 925, 1974. 7.
- [7] 《无线电技术》，1975. 4.
- [8] 《J. Electrochem. Soc.》，Vol. 121, No. 7, p. 925, 1974.
- [9] 《Bell. Lab. Rec.》，Vol. 52, No. 11, p. 338, 1974. 12
- [10] 《微电子学》，1975年第1期增刊1975年日展资料
- [11] 《J. Electrochem. Soc.》，Vol. 118, No. 5, p. 776, 1975. 5.
- [12] 《Proc. of The Kodak Microelectronic Symposium》，Oct. 《A Laser Retical Generator》
- [13] 《J. Electrochem. Soc.》，Vol. 122, No. 1, p. 108, 75. 1
- [14] 《SST》，Vol. 16, No. 6, p. 33, 73. 6
- [15] 《J. Electrochem. Soc.》Vol. 119, No. 3, p. 305, 72. 3
- [16] 《ibid》，Vol. 120, No. 4, p. 545, 73. 4
- [17] 《SST》，Vol 14. No6. p. 7. 1971
- [18] 《Electronics》，Vol. 46. No4. p. 39. 73. 2
- [19] 《Electrochem. Technol.》Vol. 5 p.303 1967,

去 胶 工 艺

在基片处理中经硬化的光刻胶层，如经高功率离子注入后的基板上的光刻胶层，可以通过连续加热和化学工艺去除掉。

经离子束轰击后硬化的光刻胶层，比如涂敷在基板上的酚甲醛酚醛清漆树脂和重氮酮敏化剂，首先在温度为 250°—500℃ 的空气或纯氧中加热历时 0.5—2 小时。然后即用酸溶液 (9 : 1 H₂SO₄/HNO₃) 在 100℃ 温度下将基板上的光刻胶层去除掉。

IBM Technical Disclosure Bulletin Vol. 17 No. 11 April p. 3283, 1975. 木译.

用于正光刻胶的抗减薄聚合物

在诸如磷硅玻璃表面上预涂烷基-2-氰酸丙烯脂就能改善光刻层与表面的粘附。

将二甲苯溶液中50%重量的甲基-2-氰酸丙烯脂溶液涂敷在半导体基片表面的磷硅玻璃表面上。然后以 2000RPM 的转速将基板自旋 5 秒钟，接着再以 6000RPM 的转速自旋 5 秒钟，过后又以 8000RPM 的转速自旋 50 秒钟。

涂敷后，以温度 65℃，历时 15 分钟烘干，接着就可涂上一层聚甲基丙烯酸甲脂薄层作为光刻胶。12000 埃厚的聚甲基丙烯酸甲脂薄膜在曝光。显影和腐蚀后无出现粘附失效。

IBM Technical Disclosule Bulletin Vol. 17 No. 11 April p. 3284, 1975. 木译.

无机光致抗蚀剂与掩模材料—氧化铁*

最近发现,氧化铁薄膜可用作集成电路制造的透明掩模。这种薄膜是用 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 通过化学汽相淀积法制成[1],也可以在 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 气氛中通过 Fe 或 Fe_2O_3 电极以高频溅射法制得[2]。化学分析表明,[3,4]这个薄膜是 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$ 的混合物,它的基本特点是在 6NHCl 中能快速溶解。本文将研究用连续波激光束作热源改变这些膜腐薄蚀速率的可能性。

显然,在用氧化铁制掩模材料时,氧化铁的腐蚀速率以及改变它的方法特别重要。文献[1]特别指出,化学汽相淀积氧化铁薄膜在 6NHCl 中的腐蚀率与淀积时的基板温度密切相关,200℃制备的薄膜在 6NHCl 中溶解很慢,而160℃以下制备的薄膜不到1分钟即可溶解。文献[3]也指出,通过热处理“可溶性”薄膜可转变为“不可溶”薄膜。这一结果表明,可通过局部加热使可溶性氧化铁薄膜中产生不可溶性氧化铁图形。对氧化铁薄膜的电子束加热进行了研究并在文献[5]中作了讨论。有些文献曾谈到,用电子束照射可改变无机材料的腐蚀速率[6,7],同时用电子束照射和紫外辐射曝光也可改变氧化铁薄膜的溶解速率[8]。在本研究中发现,通过对入射激光光束强度的控制,能使制成的薄膜具有正或负抗蚀剂性质。现在已能用高达2000厘米/秒的激光扫描速度制得1微米的线条宽度。

实 验

本研究采用两种2500埃厚的氧化铁薄膜。一种是在80% $\text{CO}-20\%\text{CO}_2$ 等离子体中通过铁电极溅射制得的,另一种是采用普通的化学相淀积制作的。这两种样品都以53型相干辐射氩离子激光器照射,一般用5145埃的输出。有些是在4880埃进行照射的,但从氧化铁薄膜的变化来看差异并不大。波长为5145埃,聚焦到1.5微米的激光束的输出功率恒定为1.5或2.5瓦。

我们进行了两组实验。第一组实验确定了通过不同曝光时间减小氧化铁薄膜溶度所需的平均功率临界值。测量用的是恒定功率激光器,并通过光束的聚焦和改变样品在光锥中的位置控制薄膜上的功率密度,如图1所示。样品经恒定时间照射10秒至5分钟。透镜焦距为5—9厘米。功率临界值是由横切面上的平均功率密度的正确计算确定的。在这些实验中,通过化学汽相淀积的薄膜可看出相当一致的结果,这些薄膜厚度非常均匀。

在第二组实验中,是将氧化铁样品放置在直径为6吋的转台上,如图1b所示。同步电动机的转速为0.1—2000转/分,所产生的样品速度为0.1—2000厘米/秒。该电动机按装在本台上,平台可作横向运动,因而激光束与基板的相互作用区呈一系列准平行弧。样品放在焦距为6毫米的透镜焦点上,可插入中性密度滤光片使光束强度衰减。采用这个系统可以测定最小线宽并可进行高速记录。在这类实验中只对溅射薄膜进行研究(1000与2500埃厚)。下面单讨论2500埃薄膜的结果。至于较薄的薄膜,除线宽一般较细外,其他性质类同。

尽管大多数试验是对玻璃或熔融石英基板样品进行的,但对兰宝石基板上的薄膜也作了研究,以便考查导热率的作用,从而可以断言基板对溶解度的变化并不那么敏感。照射薄膜

* Robert Sinclair et al., "Iron Oxide Fe_2O_3 . An Inorganic photor Resist and Mask Material,"
—Electrochemical Society Vol. 121, No. 7, pp. 929—932, 1974. 谢官木译,高明辉校

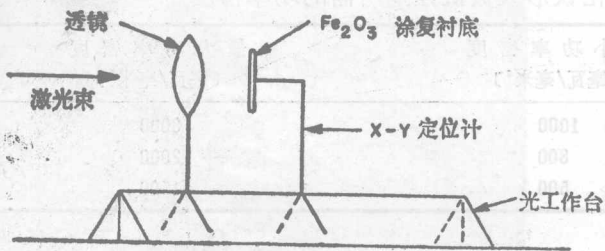


图 1(a) 样品照射静态实验装置示意图

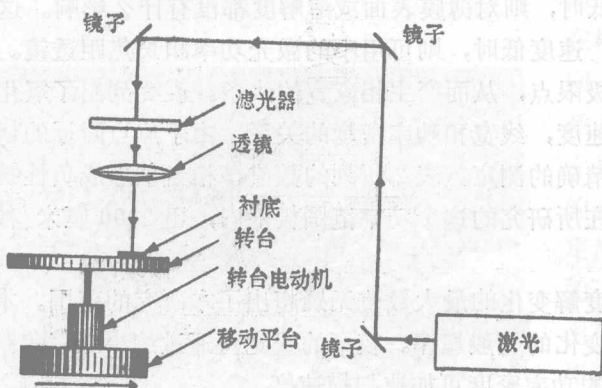


图 1(b) 样品照射转动实验装置示意图

经显微镜观察后，用 6NHCl 处理两分钟，看是否会产生任何不可溶材料。留在 6NHCl 槽中的任何不溶材料在 1 小时以内不会发生显著变化，通过这样的确定表明，薄膜照射前后的腐蚀率之比大于 25。这种经曝光后不溶于 6NHCl 的样品只有把它还原成铁粉末后才能被腐蚀掉。

结果和讨论

激光照射对溶解氧化铁的影响与激光功率密度及曝光时间有密切关系。曝光不足的部份在 6NHCl 中的溶解时间与未曝光薄膜一样，而没有呈现显著变化。强曝光的薄膜不可溶解，薄膜上曝光的地方明显变暗。图 2 示了曝光薄膜与未曝光薄膜的吸收光谱比。这些结果与 475℃ 热处理的氧化铁薄膜所获得的结果相同[10]。因为这不可溶薄膜能强烈吸收 589 埃的

光。因此，如果想用受照射区域的薄膜留在基板上作透明掩模，最好采用波长比通用钠 d 线更长的光源。应当指出，图 2 所示光谱的二个极限之间的中间部份可用稍低的激光功率取得。在这些实验中，激光光束照射到样品上的时间为 10 秒—5 分钟。通过这些实验确定了薄膜在 6NHCl 中的腐蚀率足以获得不可溶残余物的极限光通量。曝光时间极限列于表 1。从表可知，可使溶解度减少的功率密度范围很大，但是要在某些条件范围内确定精确的极限却还存在许多困难。在功率密度低时会出现边缘模糊，因为横向导热变得更为突出。

此外，腐蚀率最后不断在变化，变化的程度接近于低功率时的辐射情况下的未腐蚀腐蚀率。在大功率密度时，薄膜会破裂或起泡，致使玻璃片裂开。随着功率的增大，玻璃片的氧化铁完全被除去，使之有效地转变为正性自抗蚀作用。淀积在兰宝石上的氧化铁也有类似的结果，但临界值略高于 50%。

为了详细研究通过激光辐射溶解度所需的曝光及确定可获得的线宽，样品应置在一个转台上，并通过光束焦点。而在静态实验时，根据入射光的强度可分辨薄膜各不同厚

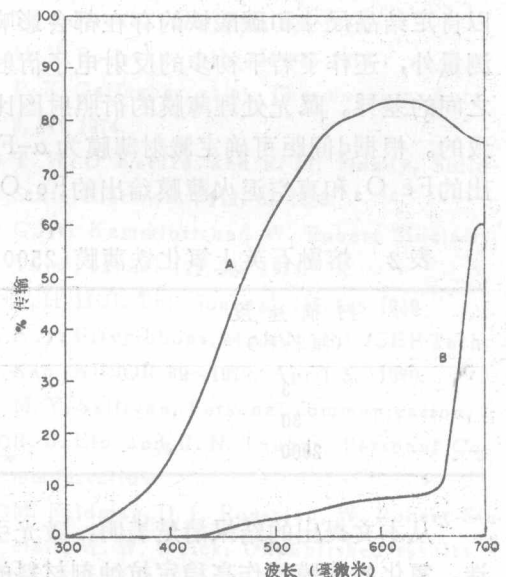


图 2 曝光薄膜与未曝光薄膜的吸收光谱对比，A 未经曝光照射，B 经曝光照射