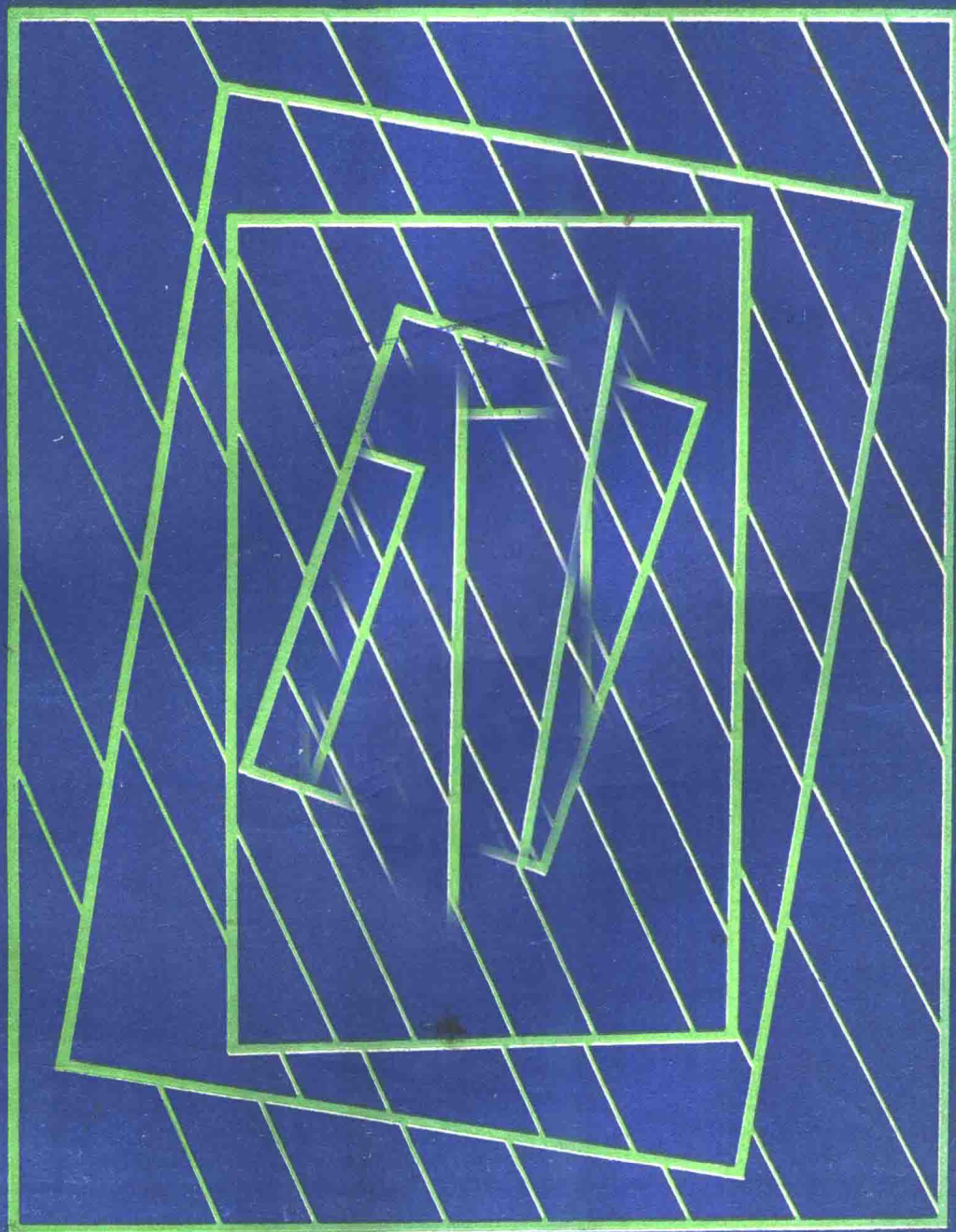


顾振军 孙猛 主编

抗蚀剂及其 微细加工技术



上海交通大学出版社

抗蚀剂及其微细加工技术

顾振军 孙猛 主编

上海交通大学出版社

内 容 简 介

本书以作为微电子器件制造时的核心的抗蚀剂及其微细加工技术为对象,就其定义、沿革、工艺、反应理论、配套技术、各类抗蚀剂、分析测试及应用、展望等进行了全面评述。本书可供从事微细加工技术工艺和抗蚀剂研究的科技工作者、教育工作者、工人和学生的参考,也可作为高等学校和各种技术培训班的教材。

抗蚀剂及其微细加工技术

出版: 上海交通大学出版社
(淮海中路1984弄19号)

发行: 新华书店上海发行所

印刷: 常熟文化印刷厂

开本: 787×1092 (毫米) 1/16

印张: 15.25

字数: 374000

版次: 1989年3月 第一版

印次: 1989年3月 第一次

印数: 1—1160

科目: 211—313

ISBN7—313—00617—9/TQ

定价: 6.50元

序 言

自从1947年发明晶体管和1959年采用平面技术生产了第一批晶体管以来,60年代初就制成第一批集成电路。接着便迅速地发展到中规模、大规模和超大规模集成电路,终于使微电子工业蓬勃发展成为世界范畴的大工业体系。30年来,随着微电子工业发展而开发的微电子技术,更引起了科学、技术、生产、国际和社会生活各个方面的深刻变化,成为当前新技术革命的核心。这个核心的核心是微处理机,即芯片计算机。它以很小的一块硅片作为计算机或电脑的计算、存储和逻辑心脏。但是它使人脑扩大所起的作用,甚至于可以与当年工业革命使人的体力扩大所起的作用相匹敌。使得人们普遍认为,当前的新技术革命实际上是第二次工业革命,并把当年的工业革命称为第一次工业革命。

当前以集成电路为核心的微电子器件,正不断地向高集成度化和超高频方向发展,这就要求不断地开发先进的微细加工技术,以精确控制微细加工技术所得的图形的分辨率和临界尺寸,于是作为微细加工技术的工艺支柱的抗蚀剂,便面临着为顺应微细加工技术的要求所提出的挑战。必须发挥抗蚀剂固有性能的作用,如分辨率、灵敏度、反差、抗蚀性、针孔密度等,再为微电子工业向超高频、高可靠性、高集成度、微型化等方面发展作出进一步的贡献。

60年代在国外主要生产中小规模集成电路,微细加工尺寸是几百微米。70年代生产1~16K位的存储器的大规模集成电路,微细加工线宽要求12~5 μm 左右。80年代64K存储器(微细加工线宽要求3 μm 左右)和256K存储器(微细加工线宽要求1~1.5 μm)相继批量生产。1984年在美国旧金山召开的国际电路会议上展出的1M位存储器,微细加工最小线宽为0.8~1.2 μm ,现今也已开始批量生产。预计80年代末和90年代初出现的4M和16M存储器,微细加工最小线宽将为0.75~0.5 μm 。到2000年存储器的集成度可达1000M(即1G)位,微细加工的最小线宽将再减小。由于微电子器件尺寸不断缩小,这就要求不断地开发各种先进的微细加工技术以及与之相适应的各类抗蚀剂。

本书便是为适应上述情况和配合国内外微电子技术发展而编写的。第1章先就抗蚀剂和微细加工技术的定义和沿革进行了概述。第2章和第3章便分别叙述了一般工艺以及抗蚀剂的分类和所进行的化学反应的理论基础。由于近年来针对着抗蚀剂和微细加工技术发展出一系列配套新技术,在分别介绍各类抗蚀剂之前,便在第4章介绍了这些新技术,重点在于这些新技术将怎样地影响抗蚀剂及其微细加工技术的发展。接着从第5章至第7章依次地叙述了紫外抗蚀剂、深紫外抗蚀剂、电子束抗蚀剂、X射线抗蚀剂和离子束抗蚀剂。第8章叙述了有关这些抗蚀剂的分析测试手段和评价方法,除应用性能指标外,还包括了物化性能指标。第9章报道了抗蚀剂的其他应用技术。第10章则对抗蚀剂及其微细加工技术的未来进行了展望。因此本书可供从事微细加工技术工艺和抗蚀剂研究和生产的科技工作者、教育工作者、工人和学生参考。在某些情况下还可作为专业训练班或短训班的教材。

本书编者都是从事于微细加工技术和各类抗蚀剂研究工作多年的同志,他们是:序言和第1章王正方,第2章和第8章孙猛、陆家昌,第3章顾振军,第4章、第9章和第10章余尚先,

章周国芳、顾江楠和马存恕,第6章和第7章慎微。为了我国微电子工业的腾飞,以及为了我国信息革命的加速,我们愿将此书奉献给各条战线上的同仁们。但限于编者的知识面有限,以及时间匆促,此书有不到之处,恭请读者批评指正。

编 者

1989年5月

目 录

第1章 概论	(1)
1.1 什么是抗蚀剂和微细加工技术	(1)
1.2 抗蚀剂与微细加工技术的历史	(5)
第2章 抗蚀剂及微细加工技术的一般工艺	(10)
2.1 微细加工技术工艺流程和对抗蚀剂的性能要求	(10)
2.2 基片预处理和表面改性	(12)
2.3 抗蚀剂的涂布特性和涂胶	(14)
2.4 抗蚀剂的前烘	(16)
2.5 曝光方式的分类和曝光工艺原理	(19)
2.6 显影的工艺原理和特点	(23)
2.7 后烘及其工艺原理	(28)
2.8 蚀刻方式及工艺原理	(29)
2.9 去胶方式及其原理和特点	(32)
第3章 抗蚀剂的分类及其化学反应基础	(37)
3.1 抗蚀剂的分类	(37)
3.2 抗蚀剂的化学反应原理	(39)
3.3 有机分子的光物理过程	(42)
3.4 抗蚀剂中的光化学反应	(53)
3.5 抗蚀剂中的辐射化学反应	(57)
第4章 抗蚀剂的配套新技术	(62)
4.1 反差增强层技术	(62)
4.2 三层抗蚀剂技术	(71)
4.3 二层抗蚀剂技术	(73)
4.4 便携式整体密着掩模技术	(76)
4.5 防反射涂层技术	(77)
4.6 双重曝光技术	(79)
4.7 激基体激光技术	(80)
4.8 其他新发展起来的技术	(84)
第5章 紫外抗蚀剂	(87)
5.1 概述	(87)
5.2 光二聚交联型抗蚀剂	(88)
5.3 环化橡胶抗蚀剂	(97)
5.4 其他负性光致抗蚀剂	(119)
5.5 邻重氮萘醌正性光致抗蚀剂	(127)

5.6	其他正性光致抗蚀剂	(136)
5.7	紫外正负性光致抗蚀剂	(138)
第6章	深紫外光刻及其抗蚀剂	(144)
6.1	曝光的波长与分辨率	(144)
6.2	深紫外曝光的原理与特征	(144)
6.3	深紫外曝光装置、光源与掩模	(146)
6.4	深紫外抗蚀剂	(148)
第7章	辐射线抗蚀剂	(153)
7.1	概述	(153)
7.2	电子束抗蚀剂	(155)
7.3	X射线抗蚀剂	(163)
7.4	离子束抗蚀剂	(168)
第8章	抗蚀剂的分析测试手段和评价方法	(173)
8.1	分子量与分子量分布	(173)
8.2	聚合物结构分析	(176)
8.3	玻璃化温度、粘度和固含量	(185)
8.4	水份、灰份和金属离子含量	(189)
8.5	其他物化性能测试	(193)
8.6	感光灵敏度	(194)
8.7	精度和分辨率	(197)
8.8	涂布特性	(199)
8.9	粘附性和抗蚀性	(200)
8.10	颗粒含量、气氛影响和稳定性	(202)
第9章	抗蚀剂的其他应用技术	(204)
9.1	抗蚀剂在印刷电路板方面的应用	(204)
9.2	显像管制造用光致抗蚀剂	(224)
9.3	彩色滤色器用光致抗蚀剂技术	(226)
第10章	抗蚀剂及微细加工技术的未来	(233)
10.1	用抗蚀剂的微细加工技术的未来	(233)
10.2	不用抗蚀剂的微细加工技术	(236)

第1章 概 论

1.1 什么是抗蚀剂和微细加工技术

所谓抗蚀剂,就是由于紫外光、X射线、电子束、离子束等辐射的照射,其溶解度发生变化的耐蚀刻薄膜材料^[1]。

在集成电路光刻工艺中,光敏的聚合物薄膜被涂敷到硅片上烘干,通过掩模对其曝光,然后将硅片浸泡到显影液中显影,使光敏材料显出图形。根据所用聚合物的类型,分别将曝光或未曝光区域的薄膜在显影工艺中被除去,然后把硅片放在蚀刻的气氛中,刻去未被聚合物图形保护的表面部分。因为聚合物具有抗蚀刻作用,所以称它们为抗蚀剂^[2]。这一工艺就是微细加工。

一般说来,抗蚀剂是对紫外等辐射敏感的物质。利用光化学反应或辐射化学反应,使其分子量发生变化或组分改变极性,或造成其分子组成间的相互作用而产生感光性。经曝光和显影而溶解度增加的是“正性”抗蚀剂,溶解度减小的是“负性”抗蚀剂。这是利用溶解度的不同而将抗蚀剂进行分类^[3]。按其所用曝光光源和辐射源的不同,又可分为紫外、深紫外、X射线、电子束、离子束等抗蚀剂。

1.1.1 紫外光致抗蚀剂

光致抗蚀剂是进行微细图形加工、制造微电子器件和印刷电路板的一种关键化学品。目前在集成电路(IC)生产中用量最大和使用范围最广的是聚乙烯醇肉桂酸酯负性光致抗蚀剂(KPR)和环化橡胶负性光致抗蚀剂。有代表性的品种是美国柯达公司的KMNR。日本东京应化公司的OMR-83、OMR-85等。它具有抗蚀性强、粘附性好、针孔少、成本低等优点。但由于在显影时薄膜会溶胀,从而限制了负性光致抗蚀剂的分辨率。一个理想的经验公式是,最小可分辨的图形尺寸约是抗蚀剂薄膜厚度的两倍^[2]。而正性光致抗蚀剂就不存在薄膜溶胀的问题,所以分辨率较高和抗干法蚀刻性较强,能满足大规模集成电路(LSI)、超大规模集成电路(VLSI)光刻工艺的要求。因此其用量比例逐年提高。1980年已占40%。国际市场较有影响的品种是美国Shipley公司的AZ-1350、1450、2400, Microposit23, 东京应化公司的OFPR-800、1000, ODUR-1010等^[4]。

1.1.2 电子束抗蚀剂

紫外光的极限分辨率在生产线上仅能达到 $2\mu\text{m}$ 左右,而电子束抗蚀剂却可制出比 $1\mu\text{m}$ 还小的几何图形,片子可以不用掩模直接制作,这种技术还可实现高度自动化。电子束抗蚀剂主要由具有线型链的聚合物组成。对电子束辐照导致两种类型的相互作用:化学键断裂和辐射诱发的大分子链交联。在化学键断裂或链被切断时,辐照区域的聚合物分子量便减小。若平均分子量被减小到足够小,被辐照的区域就能在溶剂中被溶解,而对高分子量区域并不发生作用。能发生断链的聚合物称为正性电子束抗蚀剂。其代表性的品种是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚1-3丁烯酮(PBS)。典型的显影剂是甲基异丁基甲酮(MIBK)和异丙醇的1:1混合物。聚合物与电子束之间的第二种相互作用是辐射诱发的大分子链交联。交联作用是使邻

近的链间产生分子间新键，从而产生随机的三维结构，其分子量高出于未被辐照的区域。交联现象处于支配地位的聚合物称为负性电子束抗蚀剂。显影同样地也是将低分子量区域溶解。丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸乙酯的共聚物(COP)是一种常见的负性电子束抗蚀剂。由于显影时产生溶胀，负性电子束抗蚀剂的分辨率一般是 $1\text{ }\mu\text{m}$ ，而正性电子束抗蚀剂的分辨率则小于 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 。

1.1.3 X射线抗蚀剂

波长介于 $0.1\sim 5\text{ nm}$ 的X射线(光子能量介于 $10\sim 0.2\text{ keV}$)穿透抗蚀剂时可忽略散射效应。一个X射线光子在它被原子俘获前作直线运动，一旦被俘获，那个原子释放出一个光电子。光电子最大几率的运动方向是垂直于X射线的光子方向，亦即在抗蚀剂平面中。所以X射线光子之被原子所俘获，都是以发射光电子或二次电子而告终的。于是X射线之在抗蚀剂中被吸收，可以认为是释放了大批的二次电子。这些二次电子再对抗蚀剂起作用以诱发断链或交联反应。因而所有的电子束抗蚀剂如 PMMA、PBS、COP 等，也是X射线抗蚀剂。

但是由于X射线曝光装置一般的点光源入射在抗蚀剂上的通量仅在 $1\sim 10\text{ mJ/cm}^2$ 之间，因此必须尽可能提高X射线抗蚀剂的灵敏度。其方法之一是往其组成中引进吸收极限与曝光波长相接近的元素。如氯的K层吸收极限是 0.440 nm ，它能大量吸收波长 0.431 nm 的PdLa X射线。于是将氯原子引进到抗蚀剂聚合物中，就可制得灵敏度在 10 mJ/cm^2 以下的X射线抗蚀剂^[5]，例如可用含硅有机单体与氯代聚合物结合成负性X射线抗蚀剂。这种抗蚀剂的整个曝光时间约 1 min ，并能在氧气等离子体中显影，分辨率小于 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 。X射线光刻不存在光衍射和电子束散射所引起的图像失真。显影不受尘埃的影响，因而可用于微米级的超微细加工。

表 1-1 几种X射线抗蚀剂的性能

抗蚀剂	性	主要吸收元素	波 长	灵 敏 度 mJ/cm^2	分辨率 μm
COP	(-)	O	0.437 nm PdLa	176	1.0
PBS	(+)	S	0.437 nm PdLa	94	0.5

1.1.4 深紫外抗蚀剂

标准的紫外光刻一般在 $310\sim 450\text{ nm}$ 波长范围内进行。深紫外的波长为 $200\sim 300\text{ nm}$ ，由于波长短可减少衍射效应，深紫外光刻的分辨率可达 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 。但它的实际分辨率约为 $1\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 。至于深紫外光刻是否具有实际的应用价值，则主要取决于是否有合适的抗蚀剂以及曝光设备和光源输出之间的匹配程度。总的来说，利用辐射化学原理的电子束或X射线抗蚀剂均可用来作为深紫外抗蚀剂。此外，还可利用能在深紫外波长下吸收感光而起光化学反应的聚合物作为深紫外抗蚀剂。如能提供深紫外曝光设备和更为灵敏的抗蚀剂，则深紫外光刻技术会很快成为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 设计规则范围内的超大规模集成电路生产的重要技术。

1.1.5 离子束抗蚀剂

由于聚焦的离子束可以进行扫描诱发辐射化学反应，在固体内的散射范围因质量大要比电子束的小两个数量级以上因而无邻近效应，所以离子束抗蚀剂可达到高于电子束抗蚀剂的分辨率($0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下)，并也可说是进行 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下图像加工的重要技术。由于离子束的能

量较大,普通的一些辐射线抗蚀剂如 PMMA、PS 等均可被用作离子束抗蚀剂。此外,还可设计高效的正性抗蚀剂,使得被辐照区域全部气化掉;以及开发出成本非常低廉的负性离子束抗蚀剂。

1.1.6 多层抗蚀剂

为了制造出直壁和高分辨率的抗蚀剂图形,抗蚀剂必须在整个抗蚀剂层的所有深度内接收到相同的曝光量,并要求抗蚀剂层很薄。而另一方面集成电路工艺又要求要有一定的抗蚀剂厚度,这就导致了多层抗蚀剂系统的产生。这种系统又可分为两类:第一类是至少有两层起作用的抗蚀剂,两层都要曝光和显影;第二类是只有顶上一层抗蚀剂起作用,其他各层则用顶层的抗蚀剂作为掩模而被蚀刻掉。在这两类中,底层都很厚,一般是集成电路器件台阶高度最大值的 2~3 倍。若这一层能足够的厚,就不但可覆盖所有器件的台阶,并且能形成一个平面,使得在该平面上只要覆盖很薄一层抗蚀剂来形成图形。

多层抗蚀剂的另一作用是可消除光刻工艺中的驻波作用效应。在电子束微细加工工艺中的衬底背散射也被降至极小。当然多层抗蚀剂系统的工艺过程要比单层图像转移的为复杂得多,但分辨率和图形尺寸的控制则要比单层抗蚀剂为优越得多。

1.1.7 无机抗蚀剂

硒化锗(GeSe)玻璃薄膜可作为抗蚀剂。这种玻璃易溶于碱性溶液,但掺杂进银后就变成几乎不溶解。将硒化锗玻璃层涂上银,然后用紫外曝光,于是在曝光区域产生了由紫外诱发的银的迁移,这便是光掺杂。在未曝光区域没有掺入的银可用 $\text{HNO}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 溶液除去,而硒化锗层中没有光掺杂的可溶部分则可放到 NH_4OH 、 KOH 或 NaOH 碱性水溶液中蚀刻掉。

大多数聚合物抗蚀剂要求反差相当于约 0.6 的调制传递函数 (MTF) 才能形成有用的图像。而硒化锗无机抗蚀剂则仅要求 MTF 为 0.2。由于降低了 MTF 的阈值,因而能分辨较大的空间频率。使用分步重复的曝光机,在硒化锗上已能制出 $0.5\mu\text{m}$ 的线条和间隔。但无机抗蚀剂在进入实际使用之前,还有一系列实际问题有待克服。

1.1.8 抗蚀剂筛选的步骤^{[61][71][8]}

1. 选择适当的溶剂,要求其蒸发速度低,涂胶后能均匀成膜,以及对抗蚀剂有良好的溶解度。
2. 经过有选择的光照后再通过显影处理,要使仅有曝光部分或未曝光部分残留,并粘附在固体表面上。
3. 抗蚀剂要能经受得住对固体表面的各种处理(蚀刻、电镀等),而且在处理完毕后,能以不给固体表面带来不良影响的工艺,剥离不需要的抗蚀剂层。
4. 抗蚀剂要有足够的感光度,良好的分辨率和曝光前后溶解度的高反差,才能满足高精密度的要求。
5. 暗反应小,贮存稳定性高。
6. 一般来说,抗蚀剂无论是正性或负性,其灵敏度、反差、分辨率都有赖于聚合度或分子量以及分子量分布。总的情况是,分子量分布越窄,抗蚀剂的反差越大,分辨率越细,感光灵敏度也越好。

1.1.9 微细加工技术

光刻技术之应用到集成电路,就是将掩模上的几何图形转移到硅片表面的工艺过程。这些几何图形组成了电路的元件,如栅电极、接触窗口、金属连线等。这种工艺方法远在 1798

年就已发明。当时将有图像形成的这种工艺技术称为石印术(或蚀刻术)。现今所谓的微细加工技术实际上与石印术并无明显的区别,只是已发展到用于 $1\mu\text{m}$ 或 $1\mu\text{m}$ 以下的超微细图像的形成技术,从而成为半导体微细加工的特定用语^[4]。

在半导体器件工业中,器件的复杂程度从早期的独立元件发展至集成电路(IC)、再至大规模集成电路(LSI)和超大规模集成电路(VLSI)。同时成像尺寸已由数年前的 $5\mu\text{m}$ 线宽降至目前流行的 $2.5\sim 3\mu\text{m}$,并且正走向 $1.5\mu\text{m}$ ~亚微米的要求。随着器件的复杂程度增加,线宽的降低是必然的,随之而来的是所容忍的硅片上的缺陷密度必须大幅度降低。不仅是密度,而且每个缺陷的尺寸规格亦从 $2\mu\text{m}$ 减至 $1\mu\text{m}$ 。在设备方面投资越来越大。数年前一般的接触式曝光设备约在2~4万美元之间,而现今已为价值25~45万美元的扫描投影设备或分步重复成像设备所代替。少数公司更已使用价值达150万美元的电子束辐照设备。

由经验得知,凡电路所储存的信息越多,其信息储存成本便越便宜。如 $2\mu\text{m}$ 线宽光刻下每BIT(信息容量单位)的成本是3200美微分,而 $1\mu\text{m}$ 线宽光刻下每BIT的成本约为1000美微分,降低成本 $2/3$ 。因此为了达到更佳的经济指标,完全可以肯定未来的发展趋势就是亚微米线宽的微细加工技术。

在目前批量生产技术中,不少高分辨率的成像系统均利用 $365\sim 436\text{nm}$ 的紫外波长,进行接触曝光、接近曝光、投影曝光或分步重复曝光。与上述曝光技术相辅相成的是蚀刻技术。例如湿法蚀刻、等离子体蚀刻、反应活性离子蚀刻和离子研磨。

所有主要的微细加工技术(紫外、深紫外、X射线、电子束、离子束)都有能力生产当前技术水平的大规模集成电路器件所要求的 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的图形线条。但每一种技术都有其局限性,即紫外光刻的衍射效应、电子束微细加工的邻近效应,X射线微细加工中掩模的制造^[2]。

判断用于生产的微细加工技术是否具有生命力共有三个标准:分辨率,定位能力(套准精度)和产出率。分辨率的定义为,在大于 $1\mu\text{m}$ 厚的抗蚀剂上,经过反复曝光和显影而得到的最小线条尺寸^[9]。套准精度是各层掩模之间重叠的精度。产出率是每小时曝光的硅片片数。集成电路生产中应用的大多数超大规模集成电路曝光机,具有起作用的紫外化学系统,其分辨率约 $1\mu\text{m}$,套准精度 $\pm 0.5\mu\text{m}$ (3σ),产出率每小时100片。电子束辐照系统生产的集成电路图形具有更高的分辨率和套准精度,分别为 $<0.5\mu\text{m}$ 和 $\pm 0.2\mu\text{m}$ 。除少数电子束辐照系统用来对硅片直接辐照外,它主要是用来生产光刻的掩模。X射线辐照系统分辨率约 $0.5\mu\text{m}$ 和套准精度约 $\pm 0.5\mu\text{m}$ 。但至今尚未被用到集成电路的批量生产上。

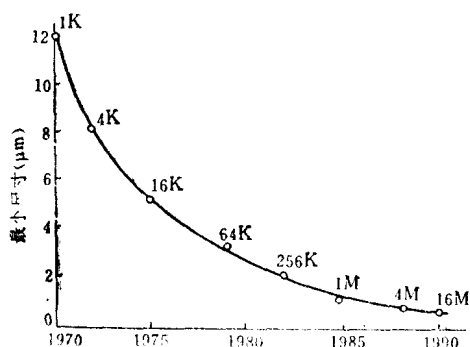


图 1-1 存储器(DRAM)容量的最小尺寸的变化

一个典型的微细加工过程是,先将抗蚀剂涂敷到经过处理的基板上,如铬片、硅片、玻璃片、砷化镓片等。前烘后用紫外或辐射线曝光或辐照。再经显影、清洗、后烘、湿法或干法蚀刻、剥离(去胶)等加工后而得到与掩模一致的微米级或亚微米级的特定几何图形。这些工艺过程就是微细加工技术。

近十年来半导体和集成电路发展很快(图1-1)。计算机的大量使用,牵动了产业革命和家庭

社会结构的变革,如卡通时代的到来、机器人的普及、大规模工厂自动化系统的CAD的普及等。目前以IC为核心的微电子器件正在不断地向高

密度、高集成化、高超频方向发展。随着 LSI 集成度的提高,分辨率也由 $2\mu\text{m}$ 、 $1.2\mu\text{m}$ 至 $0.8\mu\text{m}$ 逐渐微细化,这就要求不断地开发先进的微细加工技术,精确控制加工图形的分辨率和临界尺寸,以及与此相对应的抗蚀剂。

1.2 抗蚀剂与微细加工技术的历史

抗蚀剂的发展历史如图 1-2 所示。

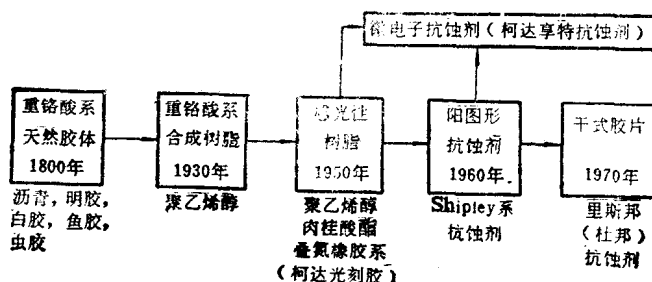


图 1-2 抗蚀剂发展历史

1813 年法国人 J. N. Niepce 利用沥青的曝光固化性,制成印刷用凸印版得到照相图像,这就是抗蚀剂的最初模型。

1832 年 G. Suekow 发明了感光性比沥青强得多的重铬酸盐,从而照相制版术得以迅速的发展。1852 年 F. Talbot 将重铬酸和明胶的混合液使之曝光固化,制成照相凹版。

19 世纪 20 年代,法国人 L. J. M. Daguerre 以银盐作为感光材料,发明被称作为今日照相模型的银版照相法。

二次大战以后,Eastman-Kodak 公司的 Minsk 等人研究成功的聚乙烯醇肉桂酸酯(KPR)为代表的新型感光高分子用于照相制版,从而开创了微电子工业用的抗蚀剂历史。

1948 年美国贝尔实验室的 W. Shockley 等发明了晶体管,结合上 1942 年英国 Eisler 发明的印刷电路板,使元件小型化和高集成化得以迅速发展。这就是今日大规模集成电路时代的起点。

在 1944 年德国 Kalle 公司的 O. Süss 发表的重氮萘醌的光重排反应的基础上,1949 年将上述材料与线性酚醛树脂配合开发了感光材料,即紫外正性光致抗蚀剂,成为今日超大规模集成电路用光致抗蚀剂的主流。

1954 年 Eastman-Kodak 公司将聚乙烯醇肉桂酸酯开发成负性光致抗蚀剂。该抗蚀剂直到 60 年代后期仍占统治地位,取代它的是环化橡胶光致抗蚀剂。它是 1958 年同一公司的 M. Hepler 和 J. J. Sagura 等开发的。直至今日它仍为负性光致抗蚀剂的主流。

1957 年后光刻技术被广泛地应用于半导体的制造。1960 年多层布线技术和 MOS 型晶体管先后发明,于是 IC 和 LSI 得以迅速发展。进入 60 年代很快地超越了光刻技术的界限,发现了电子束微细加工的萌芽。60 年代中期日电总所和日电所试制了初级电子束曝光装置,直到 1977 年这种技术才在掩模版制作领域正式实用化。

1965 年以后美国开始研究大规模集成电路。1970 年 Intel 公司出售 1 kbit 存储器,揭开了大规模集成电路时代的序幕。1971 年该公司又出售了 4kbit 微型计算机。

进入70年代,由于LSI的发展,形成了微细加工技术研究开发的高潮。在光刻领域,反射式投影曝光仪的出现,形成了投影型高分辨率曝光方式的先驱。有关电子束、X射线、深紫外光微细加工技术的研究论文大量出现。

1975年IBM公司发表了 $1.2\mu\text{m}$ 图形尺寸的8kbit存储器,并制备了1和 $1.2\mu\text{m}$ 图形的存储器。

1977年缩小投影型曝光装置(即步进机)开发应用加速了图形线宽的微细化。1979年开发了64KDRAM,1982年开发了256KDRAM,1985年有数家公司发表了1MDRAM,1988年更有数家公司发展了4MDRAM。估计到1990或1991年可能出现16MDRAM,到那时的线宽水平将达 $0.5\mu\text{m}$ (见图1-1)。

表 1-2 半导体微细加工技术的发展史^[4]

年代	半 导 体	微 细 加 工 技 术
1940年 以前		• Niepce 将沥青的感光固化用于印刷制版(1815) • Talbot 将重铬酸加明胶用于制版(1852)
40年代	• 晶体管的发明(1948)	• Eisler 发明了印刷电路板(1942) • Kalle 公司 Süss 开发了线性酚醛树脂感光材料(1949)
50年代	• 晶体管收音机的发明(1955)	• Kodak 公司 Minsk 开发了聚乙烯醇肉桂酸酯(1955) • Kodak 公司 Hepler 开发了环化橡胶抗蚀剂(1958) • 电子束微细加工的提倡(1958)
60年代	• Hocrni 发表多层布线技术(1960) • 贝尔实验室发表 MOS型晶体管(1960) • 集成电路实用化(1963~1964) • LSI 研究开发(1965 起)	• 光刻技术的普及 • 电子束微细加工实验(1961) • 电子束辐照装置出现(1967) • IBM 发表了电子束抗蚀剂 PMMA(1968)
70年代	• Intel 出售 1 kbit 存储器(1970) • Intel 出售 4 kbit 微型计算机(1971) • IBM 发展 8 kbit 存储器(1975) • VLSI 共同研究协会成立(日本)(1976)	• 等离子体蚀刻技术(1972 前后) • 开发 X 射线微细加工(1972) • 开发深紫外微细加工(1975) • 开发 RIE(1974~1976 前后) • 开发同步机照相(1976) • 电子束微细加工实用化(1977 前后) • GCA 公司发表步进机(1977) • 开发离子束微细加工
80年代	• VHSIC 计划成立(美国)(1980) • 开发 256 KDRAM(1982) • 开发 1 MDRAM(1985) • 开发 4 MDRAM(1988) • 开发 16 MDRAM(1990)	• 步进机普及 • 1 线(365 nm)步进机开发

大容量存贮器的开发竞争日本在世界上处于领先地位。1976年以后日本研究超大规模集成电路的成就刺激了欧美各国。其中美国的 VHSIC(超高速集成电路)计划从1980年开始开发军用的高性能半导体,1984年已达线宽 $1.25\mu\text{m}$,估计1989年可达线宽 $0.5\mu\text{m}$ 。

1970年前后,干法蚀刻即等离子体蚀刻开始应用,80年代迅速地实用化。

电子束微细加工的扫描速度在不断提高。最初是 $10\sim 20\text{MHz}$,1980年前后是 40MHz ,1985年前后是 $80\sim 160\text{MHz}$,并以实验机的面貌实现了 3000MHz 装置。扫描时间 40MHz 是1小时, 160MHz 是15分钟。由于步进机的出现,电子束直接扫描技术已不突出,因为它只限于掩模制作工艺。

X射线微细加工是1973前后开发出的。由于图像精度的均一性不好,掩模制作困难,产率差,层间位置重合困难,尽管优越性很大,至今尚很少实际应用。1980年美国出售了X射线辐照装置。深紫外和离子束微细加工,以及同步加速器辐射线源也均在深入地发展中。

近20多年来集成电路的研究和生产取得了惊人的成就,其规模以每年1~2倍的速度发展。在过去15年中,线宽相对于16K的 $4\sim 5\mu\text{m}$ 、相对于64K的 $2\sim 3\mu\text{m}$ 、相对于256K的 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的微细加工技术相继成熟,并分别地实现了试生产和工业生产。亚微米级微细加工的时代即将到来。

由于微细加工技术的进步,控制晶片大型缺陷的技术的完善,电路的不断创新,再加上高分辨率、高反差、高灵敏度、耐干法蚀刻的抗蚀剂的研究和开发,促进了LSI和VLSI的发展。表1-2总结了上述的半导体微细加工技术的发展史。

我国微电子工业起步较迟,但发展速度很快。60年代开始研究肉桂酸系列负性光致抗蚀剂。70年代起掀起LSI会战热潮。80年代对环化橡胶系的负性光致抗蚀剂和重氮萘醌系的正性光致抗蚀剂进行了深入的研究和开发。辐射线(电子束、X射线、离子束)抗蚀剂和深紫外抗蚀剂的研究也有了可喜的进展。目前聚乙烯醇肉桂酸酯系列已批量生产,环化橡胶系已有北京化学试剂所的BN-302,303,上海试剂厂的上试2~5号。类似于美国Shipley的AZ-1350正性抗蚀剂的产品,已有北京化学试剂所的207和208,以及上海试剂一厂的702和703在进行试生产。表1-3~1-5列出了国内外抗蚀剂的水平对比。

表 1-3 环化橡胶负性光致抗蚀剂国内外水平对比

指 标	型 号				
	日 OMR-83	美 KMER	美 KTFR	北试 302	上试 2号
固体含量(%)	13.5~14.5	24.7~27.3	14 ± 0.7	10 ± 0.7	14 ± 0.7
感光波长(nm)	250~475	360~480	260~450		260~450
相对密度(25°C)	0.882 ± 0.05	0.901	0.897	0.875	$0.88\sim 0.99$
折光率	1.502	1.509	1.506		$1.505\sim 1.510$
分辨率(μm)	2	2	2	2	2
粘度($\text{Pa}\cdot\text{s}\times 10^{-3}$)	60 ± 1	396~504	485~555	60 ± 5	60 ± 5
金属杂质含量(ppm)	<1	<1	<1	<1	<1

表 1-4 正性光致抗蚀剂国内外水平对比

指 标	型 号			
	美 AZ-1350 J	日 OFPR	北试 207, 208	上试 F2-703
粘度(Pa·s×10 ⁻³)	30.5±2.0	4.5	6.5±1.0	4.5±1
固体含量(%)	31		19±1.5	13~20
折光率	1.502		1.43±0.01	
相对密度	1.04±0.01		0.99±0.01	
金属杂质含量(ppm)	<1	<1	<1	
分辨率(μm)	<1	<1	≤1	<1.5
宽容度	大	大	小	小

表 1-5 辐射线抗蚀剂国内外水平对比

指 标	型 号					
	深紫外抗蚀剂		电子束正性抗蚀剂		X射线负性抗蚀剂	
	日 ODUR-1013	无锡 PM1K	美 P(MMA-MAA)	无锡 P(MMA-MAA)	美 1, 3DCPA	无锡 1, 3DCPA
灵敏度	30mJ/cm ²	90~150 mJ/cm ²	2×10 ⁻⁴ C/cm ²	2~4×10 ⁻⁵ C/cm ²	17~39 mJ/cm ²	<30mJ/cm ²
分辨率(μm)	0.5/1μm	0.5/0.7μm	0.3/1.2μm	0.45/0.3μm	1/0.7~1.1	1.5~2.2
抗蚀性	膜厚	膜厚	膜厚	膜厚	反差	0.8~1反差
	耐干湿蚀(中强)	耐干湿蚀(中强)	耐干湿蚀(中等)	耐干湿蚀(中等)	耐干湿蚀(中等)	耐干湿蚀(中等)

除表列数据之外,国内抗蚀剂与国外同类型抗蚀剂相比,还存在着批量稳定性差、清洁度不够、系列品种少等问题。故目前国内一些半导体元器件厂和中、小规模集成电路厂虽大部分已使用国产 KPR 抗蚀剂,但不少引进的器件和集成电路生产线仍大量使用进口的 AZ(美)和 OMR(日)产品。而国内对辐射线抗蚀剂的需求只限于一些科研单位。

现今我国高等院校、科研单位及有关生产工厂正在通力合作,努力实现电子产品国有化,以推进大规模和超大规模集成电路的蓬勃发展。

参 考 文 献

- [1] 野野恒三郎, 高分子, 33, 111 号(1984)
- [2] 史常忻等译, 《超大规模集成电路工艺学》, 185, 205 页, 上海交通大学出版社(1988)
- [3] H. Steppan, G. Buhr & H. Vollmann, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21(7), 455~469(1982)
- [4] 山岡亚夫等, 《超微細加工とレジスト材料》, CNC社, 1~8, 187 页(1985)
- [5] G. N. Taylor, Solid State Technology, No. 5, 73(1980)
- [6] M. Hatzakis, 《上海交大光刻胶讲座》(1985)
- [7] 永松元太郎和乾英夫, 《感光性高分子》, 13, 22 页(1984)

- [8] 中科院化学研究所,《光致抗蚀剂》,5页,北京,科学出版社(1977)
- [9] M.Hatzakis, "Proc.of Scanning Electron Microscopy Meeting", 275~284(Part1), Washington D.C.(1979)
- [10] W.S.Deferest, "Photoresist", 16, McGraw-Hill(1975)

第2章 抗蚀剂及微细加工技术的一般工艺

本章将以目前微细加工技术工艺中较常用的紫外光致抗蚀剂或光刻胶(包括正性和负性)为例,介绍微细加工技术的工艺过程和基本原理,并对工艺过程中,光刻胶的主要性能和应用条件,蚀刻中可能产生的一些问题及处理方法进行分析和讨论。此外,还简单介绍新的微细加工技术。对于目前日趋重要的深紫外、电子束、离子束和X射线抗蚀剂及其微细加工技术,将留待本书第6和第7章叙述。

2.1 微细加工技术工艺流程和对抗蚀剂的性能要求

在半导体器件和集成电路制造过程中,为了进行定域扩散形成电极,或为了获得深沟槽的台面,或为了获得金属薄膜在元器件间的布线,制作管芯的硅片需要经过多次微细加工。例如

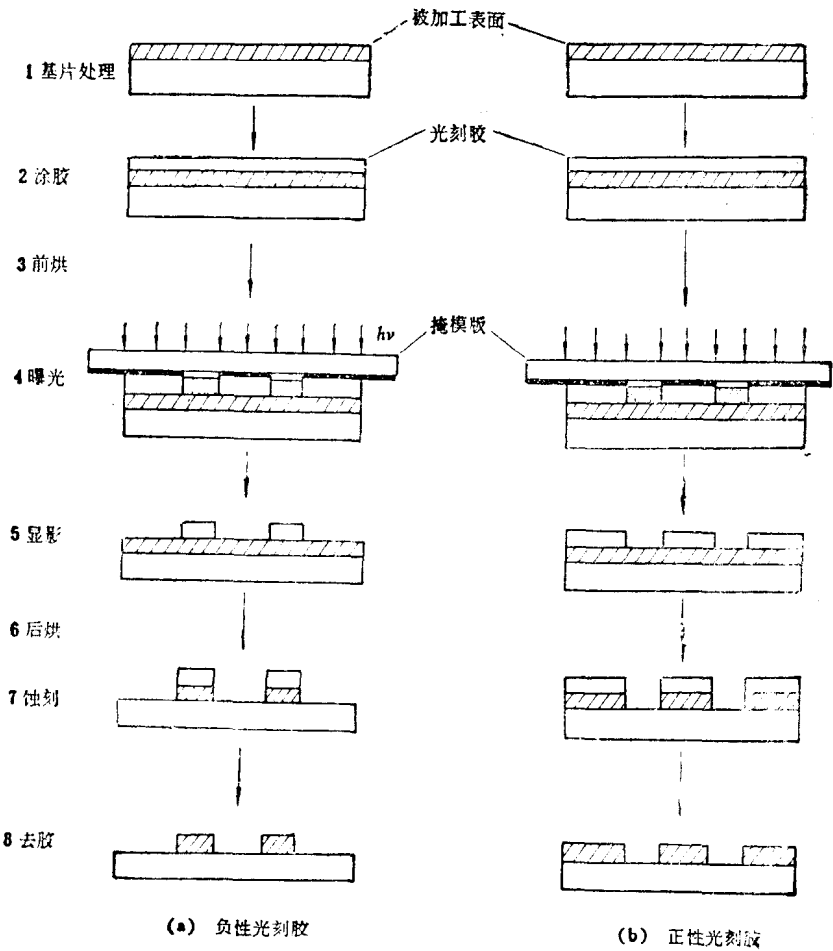


图 2-1 典型的微细加工技术工艺过程