一种耐高温紫外正型光刻胶及光刻工艺

艾骏, 曾晓雁, 刘建国*

华中科技大学光学与电子信息学院, 武汉光电国家实验室, 武汉 430074

* 联系人, E-mail: liujg@mail.hust.edu.cn

2015-09-10 收稿, 2015-11-06 修回, 2015-11-24 接受, 2016-01-07 网络版发表

国家自然科学基金(51172081, 51473058 和 51135005)资助

摘要 光刻胶作为光刻技术中的关键性基础材料, 其配方组成和光刻工艺对光刻胶的分辨率等性能有重要影响. 以自制的酰胺-酰亚胺聚合物作为成膜树脂, 与感光剂2,1,5-磺酰氯的衍生物等其他成分按一定比例配制成光刻胶, 通过研究不同配比、不同光刻工艺条件下的光刻性能, 得到了该光刻胶的最佳配方组成及最佳光刻工艺条件. 该光刻胶的成像反差可达到约3.35; 在最佳配方组成和最佳光刻工艺条件下, 采用接触式曝光, 可以获得最大约1 μm 的线宽分辨率, 同时该光刻胶具有良好的耐热性, 270 $^{\circ}\text{C}$ 高温下坚膜30 min, 光刻图形未发现明显塌边现象.

关键词 紫外正型光刻胶, 酰胺-酰亚胺树脂, 光刻工艺

近年来, 随着微电子技术的快速发展, 图形的分辨率要求越来越高, 因此对光刻胶的要求也越来越高. 国外对光刻胶的研究已经相当成熟, 投入商用的紫外正型光刻胶最高分辨率可达亚微米级别, 如日本JSR公司的PFR系列、美国安智公司的AZ系列等. 国内从事光刻胶研制工作并已经商业化生产的主要是北京科华微电子材料有限公司和苏州瑞红电子化学品公司, 其生产的紫外正型光刻胶虽然与国外有一定差距, 但仍有不少产品可达到亚微米级别的分辨率. 但是以上光刻胶耐热性不高, 在150 $^{\circ}\text{C}$ 以上的环境中使用时, 光刻图形就开始严重变形. 而微电子加工工艺中的一些高温环境, 如多层光刻胶系统、离子注入技术等, 要求光刻图形在200 $^{\circ}\text{C}$ 甚至更高的温度下不变形, 这就需要光刻胶有更好的耐热性.

光刻技术是微电子加工技术领域最为关键和应用最频繁的技术之一. 光刻过程就是将掩膜板上的图形转移至衬底表面光刻胶上的过程. 光刻工艺是光刻胶研制过程中的重要环节, 是不可或缺的, 光刻胶必须通过光刻过程来验证, 以找到其最佳配方组

成和最适合该光刻胶的光刻工艺. 完整的光刻工艺通常包括: 基片预处理、涂胶、前烘、曝光、中烘、显影、清洗、后烘、蚀刻、去胶等. 实验表明, 曝光时间、曝光剂量、显影液浓度和显影时间等都会对光刻工艺产生显著影响, 进而影响光刻胶的分辨率及光刻线条的质量. 因此光刻工艺步骤繁多, 工艺要求十分精细^[1-8].

本研究组^[9]曾报道过2种耐高温紫外正型光刻胶的成膜树脂, 即聚*N*-(*p*-羟基苯基)甲基丙烯酸酰胺共*N*-苯基马来酰亚胺(poly(HPMA-co-PMI))和聚*N*-苯基甲基丙烯酸酰胺共*N*-(*p*-羟基苯基)马来酰亚胺(poly(MPA-co-HPMI)), 结构式如图S1所示. 它们具有良好的溶解性和成膜性, 与感光剂2,1,5-磺酰氯的衍生物和溶剂组成光刻胶, 初步的光刻实验结果表明, 采用接触式曝光, 其最细线条分辨率可达1 μm 左右, 并且可耐270 $^{\circ}\text{C}$ 的高温. 本文在此基础上, 详细研究了该光刻胶的配方组成和关键的光刻工艺, 以获得其最佳的配方组成和最大光刻分辨率, 为进一步的生产使用打下基础.

引用格式: 艾骏, 曾晓雁, 刘建国. 一种耐高温紫外正型光刻胶及光刻工艺. 科学通报, 2016, 61: 610-615

Ai J, Zeng X Y, Liu J G. The composition and photolithographic process of high-thermostability ultraviolet positive photoresist (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 610-615, doi: 10.1360/N972015-01028

1 实验

(i) 仪器. 光刻过程使用MA6双面光刻机(德国Karl Suss)和KW-4A匀胶机(中国科学院微电子研究所). 光刻图案采用AE2000Met型光学显微镜(美国Motic)观察, JSM5510LV型扫描电子显微镜(日本JEOL)测试光刻图案的微观形貌, 光刻胶膜厚度采用DEKTAK II型表面轮廓仪(美国Veeco)测量, 光刻胶黏度由R/S-SST PLUS流变仪(美国Brookfield)测量.

(ii) 试剂. 2,1,5-磺酰氯的衍生物作为感光剂(PS), 成膜树脂poly(HPMA-co-PMI)或poly(MPA-co-HPMI)按文献[9]中的方法制备, 乙二醇甲醚乙酸酯和乳酸乙酯(体积比1:1)混合物作为溶剂, 氢氧化四甲基胺(TMAH)的水溶液作为显影剂.

(iii) 紫外光刻胶配置. 将成膜树脂与感光剂、溶剂按一定比例混合, 磁力搅拌3 h以上, 充分溶解. 然后用0.25 μm 的Teflon超滤膜过滤, 即得紫外正型光刻胶, 密封避光保存于棕色瓶中.

(iv) 光刻工艺. 在匀胶机上采用静态旋涂的方法, 先将上述配置的紫外正型光刻胶滴加适量到静态的单晶硅片中心, 然后低速旋涂让光刻胶铺满硅片, 再高速旋转甩掉多余光刻胶. 随着溶剂的挥发与离心作用, 光刻胶在硅片基材上铺展成膜, 接着在110℃热板上烘1 min以除去剩余的溶剂, 然后在MA6光刻机上采用接触式曝光一定时间, 再浸入TMAH水溶液中显影一定时间, 120℃烘板上烘5 min以增强胶膜的黏合强度. 最后在光学显微镜下观察得到光刻图案.

本光刻胶中感光剂的分解温度约为120℃, 成膜树脂的分解温度约为330℃, 前烘温度要求不能超过感光剂的分解温度, 否则其光敏性显著降低, 同时也不能过低, 否则溶剂烘干过慢, 影响生产效率, 因此, 前烘温度初步定在110℃左右. 后烘是使曝光显影后的胶膜硬化, 以提高其在后续工艺中的掩蔽性, 温度与时间一般稍高于前烘温度与时间即可; 本光刻胶具有较高的耐热性, 可以适当提高后烘温度与延长后烘时间, 工艺宽容度较大.

2 结果与讨论

2.1 光刻胶配方

初步实验结果表明, 本文的光刻胶中, 固体物质的含量占光刻胶总重量的1/3时, 黏度较合适; 因此,

实验中保持该固体含量不变, 但改变PS, 成膜树脂(Resin)和溶剂(S)的比例, 以4500 r/min的速度进行旋涂, 在110℃的热板上烘1 min, 然后分别测其膜层厚度 T_1 ; 再将其浸入1.0%TMAH中25 s, 再次测其膜层厚度 T_2 , 两者的比值 T_2/T_1 即为留膜率. 结果如表S1所示.

由于感光剂不溶于碱性显影液, 而成膜树脂溶于显影液, 因此感光剂含量较多时, 会抑制成膜树脂的溶解, 多余的感光剂也不会溶于显影液中, 留膜率较高, 感光剂与成膜树脂质量比为1:2时, 留膜率达95%以上. 而当成膜树脂含量较多时, 多余成膜树脂未能形成六元环稳定结构(图S2), 溶解抑制作用较弱, 在未曝光的情况下易溶解于显影液中, 留膜率显著降低, 如两者质量比为1:6时, 留膜率仅为79.67%. 较低的留膜率使光刻图形容易在显影液中溶解失真, 同时对后期刻蚀也有较大影响.

以上述工艺对各配比光刻胶进行实验, 在MA6光刻机上以接触式曝光30 s, 然后在1.0% TMAH溶液中显影25 s, 最后在光学显微镜下观察光刻图形. 结果如图1所示.

图1(a)中曝光部分在显影后, 仍有大量光刻胶残留, 因感光剂含量较高时, 在一定的曝光时间内, 受感光的分子相对比例较小, 表现出较强的抑制作用, 使曝光区域与未曝光区域在显影液中溶解速率相差不大, 导致对比度不高. 图1(c)中虽然曝光区域显影完全, 但未曝光区域图形也有部分溶解, 图形有部分失真; 而图1(b)图形曝光区域显影完全, 未曝光部分的图形也保留较好, 具有较好的效果. 因此, PS与成膜树脂质量比在1:4时效果较好.

本光刻胶体系可归属为重氮萘醌-酚醛树脂类, 该类光刻胶可能的溶解抑制机理相关文献^[10]已有较详细的报道. 在未曝光区, 感光剂中的重氮基团通过氢键与成膜树脂中的羟基基团可形成稳定的六元环结构, 从而可有效地抑制成膜树脂在显影液中的溶解; 而在曝光区, 感光剂失去重氮基, 释放出氮气分子, 之后发生Wolf重排, 上述六元环结构被破坏, 显影时, 相应的基团转变为茛羧酸, 茛羧酸易溶解于碱性显影液中, 酚醛树脂本身也可溶于碱性显影液中, 因而曝光区溶解加速, 造成了曝光区与未曝光区的溶解速率差异(图S2).

2.2 光刻工艺优化

以下均选用PS, 成膜树脂和溶剂的比例为1:4:

图1 (网络版彩色)不同配比(PS:Resin)光刻胶的光刻图形. (a) 1:2; (b) 1:4; (c) 1:6

Figure 1 (Color online) Photolithographic patterns of photoresist samples. (a) 1:2; (b) 1:4; (c) 1:6

10的光刻胶为研究对象,研究光刻工艺对光刻胶光刻性能的影响.

(i) 曝光时间(曝光剂量). 因使用同一光刻机,且光刻机光场内光强分布基本均匀,因此曝光时间与曝光剂量成线性关系. 以4500 r/min的转速进行旋涂,在110℃热板上烘1 min,在MA6光刻机上以接触式分别曝光20, 30和40 s,最后在1.0%的TMAH显影液中显影25 s,得到的光刻图形的光学显微镜照片如图2所示.

曝光时间为20 s时,曝光区域显影后仍有部分光刻胶残留,说明曝光时间短,曝光不充分,导致底层部分感光剂未感光,未发生光化学反应,对成膜树脂的溶解抑制作用仍然存在,曝光区域与未曝光区域对比度不大;而曝光时间为40 s时,在相同的显影时间内,光刻图形线宽变窄. 图2(c)中线宽缩短为5.3 μm(掩模板上此处线宽为7 μm),说明曝光过度,导致未曝光区域因光的衍射效应等也得到了一定程度的曝光,使该区域的光刻胶膜在显影液中部分被溶解掉. 曝光30 s时,曝光区域与未曝光区域有较高的对比度,且光刻图形能保持完整. 因此,曝光30 s是较为合适的曝光时间.

(ii) 显影液浓度. 在光刻工艺中,显影过程对最终的光刻性能也很重要,显影液浓度如果选用不当也会导致整个光刻过程的失败. 以上述优化光刻工艺参数为基础,保持其余参数不变,改变显影液浓度分别为0.5%和1.5%,得到的光刻图形光学显微镜

照片如图3所示.

曝光前膜厚均为 $T_1=2.45\text{ }\mu\text{m}$,分别测量其曝光区域和未曝光区域的剩余膜层厚度 T_2 , T_3 ,显影时间 $t=25\text{ s}$,曝光区域溶解速率 $R_p=(T_1-T_2)/t$,未曝光区域溶解速率 $R_o=(T_1-T_3)/t$,结果如表S2所示.

当显影液浓度为0.5%时, R_o 与 R_p 均较低,相差不大,一定时间内无法显影完全,图形对比度不高,曝光区有光刻胶残留(图3(a));而当显影浓度较高为1.5%时, R_o 与 R_p 均较高,容易过显影,导致图形部分失真溶解(图3(c)). 综上所述,显影液浓度为1.0%是较为合适的, R_o 与 R_p 有较大差距,同时也保证 R_o 在合适的范围内,不会较快地溶解未曝光区域的图形.

(iii) 显影时间. 在光刻工艺中,显影时间对最终的光刻效果也有较大影响,显影过度或不足均会导致光刻过程的失败. 以上述优化的光刻工艺参数为基础,保持其余参数不变,改变显影时间,得到的光刻图形的光学显微镜照片如图4所示. 显影15 s时,曝光区域部分未能显影完全,显影不足;而显影35 s时,图形线宽变窄(图4(c)),线宽缩短为5.3 μm,显影时间过长,导致未曝光部分也开始逐渐溶解在显影液中,在制作较细线条时,容易有图形缺失. 因此,显影25 s是较为合适的显影时间.

由PS,成膜树脂和溶剂的比例为1:4:10(质量比)配置而成的光刻胶,4500 r/min的匀胶转速,在110℃前烘1 min,曝光30 s,在1.0%的TMAH溶液中显影

图2 (网络版彩色)不同曝光时间下的光刻图形. (a) 20 s; (b) 30 s; (c) 40 s

Figure 2 (Color online) Photolithographic patterns with different exposure times. (a) 20 s; (b) 30 s; (c) 40 s

图3 (网络版彩色)不同显影液浓度显影后的光刻图形. (a) 0.5%; (b) 1.0%; (c) 1.5%

Figure 3 (Color online) Photolithographic patterns after exposure with different concentrations of development solutions. (a) 0.5%; (b) 1.0%; (c) 1.5%

25 s, 在120℃烘板上后烘5 min, 可获得最佳光刻图形效果. 在此条件下, 按文献[11]的方法测试该光刻胶的感光灵敏度曲线如图5所示, 结果表明, 使所有光刻胶完全去掉所需的最低能量 $E_{100}=30$ s(用曝光时间表征曝光能量), 经过外推得到刚引发感光反应的曝光时间 $E_0=15.1$ s^[11]. 由式(1)可计算出该光刻胶的对比度 $\gamma=3.35$, 具有较高的对比度.

$$\gamma = [\log_{10}(E_{100}/E_0)]^{-1}. \quad (1)$$

经过上述光刻工艺的优化, 本文所用的紫外正型光刻胶, 在最佳配方组成和光刻工艺下, 采用接触式曝光, 得到的光刻图形如图S3(a), 其分辨率可达1 μm左右, 具有较高的图形分辨率, 并且光刻图案在270℃下烘烤30 min, 未出现明显的塌边现象(图S3(b)), 说明该光刻胶有较高的耐热性, 能适应高温环境下的光刻需求.

3 结论

以自制的酰胺-酰亚胺聚合物作为成膜树脂, 将其与感光剂、溶剂等复配, 获得一种耐高温的紫外正型光刻胶. 通过实验, 得到最佳配方比例为4:1:10(质量比), 最佳光刻工艺参数为: 匀胶转速4500 r/min, 110℃前烘1 min, 曝光30 s, 1.0%的TMAH溶液中显影25 s, 120℃烘板上后烘5 min. 该光刻胶具有较大的成像反差, 对比度可以达到3.35, 图形分辨率可达1 μm左右, 并且可以耐270℃高温, 满足一些高温环境下的光刻需求, 将为今后光刻技术在复杂环境下的应用和发展打下一定的基础.

图4 (网络版彩色)不同显影时间下的光刻图形. (a) 15 s; (b) 25 s; (c) 35 s

Figure 4 (Color online) Photolithographic patterns after development with different development time. (a) 15 s; (b) 25 s; (c) 35 s

图5 光刻胶的感光灵敏度曲线

Figure 5 Photolithographic sensitivity curve of photoresist

参考文献

- Xu J, Chen L, Tian K J, et al. Molecular structure of advanced photoresists (in Chinese). Imaging Sci Photochem, 2011, 29: 417–429 [许箭, 陈力, 田凯军, 等. 先进光刻胶材料的研究进展. 影像科学与光化学, 2011, 29: 417–429]
- Liu J G, Li P, Liu H P, et al. A novel amide-imide copolymer as a matrix resin for ultraviolet photoresists: Preparation, properties, and application. J Appl Polym Sci, 2010, 117: 3715–3721

- 3 Su X, Su Y, Liu Y, et al. Thickness optimization for lithography process on silicon substrate. *Proc SPIE*, 2015, 9425: 94251Z
- 4 Huang W S, Kwong R W, Ahmad D K, et al. Evaluation of a new environmentally stable positive tone chemically amplified deep-UV resist. *Proc SPIE*, 1994, 2195: 37–46
- 5 Houliman F M, Wallow T I, Nalamasu O, et al. Synthesis of cycloolefin-maleic anhydride alternating copolymers for 193 nm imaging. *Macromolecules*, 1997, 30: 6517–6524
- 6 Fan L, Han J, Wang Y. Lithography process of micropore array pattern in Si microchannel plates. *Proc SPIE*, 2015, 9449: 94493R
- 7 Kometani J M, Nalamasu O, Reichmanis E, et al. Synthesis and lithographic characterization of poly(4-*t*-butoxycarbonyloxystyrene-sulfone). *J Vac Sci Technol B*, 1990, 8: 1428–1431
- 8 Nalamasu O, Cheng M, Kometani J M, et al. Development of a chemically amplified positive (CAMP) resist material for single layer deep-UV lithography. *Proc SPIE*, 1990, 1262: 32–48
- 9 Liu J G. Preparation and properties of two high-thermostability matrix resins for UV positive photoresist (in Chinese). *Imaging Sci Photochem*, 2012, 30: 330–337 [刘建国. 两种耐高温紫外正型光刻胶成膜树脂的制备及性能. *影像科学与光化学*, 2012, 30: 330–337]
- 10 Koshiba M, Murata M, Matsui M, et al. Thermally induced and base catalyzed reactions of naphthoquinone diazides. *Proc SPIE Inter Soc Opt Eng*, 1988, 920: 364–371
- 11 Wake R W, Flanigan M C. A review of contrast in positive photoresists. *Proc SPIE*, 1985, 539: 291–298

补充材料

图 S1 Poly(HMPA-*co*-PMI)和 poly(PMA-*co*-HPMI)的结构式

图 S2 重氮萘醌-酚醛树脂类光刻胶的溶解抑制机理

图 S3 光刻图案在 270℃下烘烤 30 min 前后的 SEM 照片

表 S1 各配比光刻胶的留膜率

表 S2 曝光区域与未曝光区域的溶解速率

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

The composition and photolithographic process of high-thermostability ultraviolet positive photoresist

AI Jun, ZENG XiaoYan & LIU JianGuo

Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, College of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

Photoresist is a crucial and fundamental material for photolithographic technology, which plays a vital role in microelectronic technique. The rapid development of lithography drives the microelectronic technique moving forward. With high-level and multifunctional photoresist, it can make finer patterns and meet the demand under harsh working environment such as high temperature. To evaluate the performance of the photoresist, one of the most important indicators is line/space resolution, while the composition of the photoresist and photolithographic process have a very significant influence on the resolution performance. Different composition may result in different photosensitivity and solubility of the photoresist, which have a significant impact on the performance. Moreover, the photolithographic processes include exposure dose (exposure time), developing time, the concentration of developer and so on. They all have severely affected the lithography pattern quality and lithography performance. Thus, the related research in detail is very necessary and it is conducive to maximize the performance of the photoresist and guide lithography process to be carried out smoothly as well. In this work, a high thermal-stability ultraviolet (UV) positive photoresist was obtained from the formulation of a self-made amide-imide copolymer as matrix resin, a 2,1,5-diazonaphthoquinone sulfonyl chloride derivative as photosensitizer, and solvent. The optimal composition and photolithographic process parameters was studied by simple variable method. It was found that the optimal composition was with the 1:4:10 (mass ratio) proportion of photosensitizer, resin and solvent, and the optimal photolithographic process parameters were about 4500 r/min spin-coating, prebake 1 min at 110°C hot plate, 30 s exposure time, 25 s development time in 1.0% tetramethylamine hydroxide (TMAH) aqueous solution, and post bake 5 min at 120°C hot plate. The imaging contrast of this photoresist was about 3.35, which indicated that the positive part and negative part of the pattern had obvious boundary. In the condition of contact exposure the lithography process above, the optimal line/space resolution was about 1 μm . In addition, the photoresist had high thermal-stability. After hard baking 30 min at 270°C, the photoresist had no obvious collapse of the photolithography pattern. This is because the self-made amide-imide copolymer has high thermal-stability and it acts as matrix resin in the photoresist. With the high thermal-stability property, the photoresist can meet the requirements of some used under high temperature environment and lays a foundation for the lithography technology being applied and developed under complex circumstance.

UV positive photoresist, amide-imide resin, photolithographic process

doi: 10.1360/N972015-01028