

微制造光刻工艺中光刻胶性能的比较

来五星, 轩建平, 史铁林, 杨叔子

(华中科技大学微系统中心, 武汉 430074)

摘要: 在 MEMS 微加工和实验过程中, 出于制造成本、光刻胶性能的考虑, 需要选用合适的光刻胶。本文介绍了常用的正性胶和负性胶及其曝光、显影的过程, 正性胶和负性胶曝光过程漫射的图形缺陷。比较了正性胶和负性胶的各种性能以及各种光刻方式下选用的正负性胶及它们的光刻灵敏度, 为微加工过程和实验操作提供指导。

关键词: MEMS; 微制造; 光刻胶; 工艺

中图分类号: TN305.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-353X(2004)11-0022-04

Comparison of Characteristics of Photoresists in Photoithography Process on Micromachining

LAI Wu-xing, XUAN Jian-ping, SHI Tie-lin, YANG Shu-zi

(Institute of Micro-Systems, Huazhong Univ. of Sci. & Tech. Wuhan 430074, China)

Abstract: In process of micromachining and experiment, because of conclusion of cost and characteristic, it needs to select appropriate photoresists. Commonly used positive resists and negative resists and their exposure, development and edge-scattered radiation are introduced, their characteristics are compared, some common positive and negative resists employed in various lithography strategies as practical guide for selection of a resist tone in micromachining and experiment process are listed.

Key words: MEMS; micromachining; resist; process

1 引言

光刻加工过程中为了图形转移, 辐照必须作用在光刻胶上, 通过改变光刻胶材料的性质, 使得在完成光刻工艺后, 光刻版图形被复制在圆片的表面^[1]。而加工前, 如何选用光刻胶在很大程度上已经决定了光刻的精度。尽管正性胶的分辨力是最好的, 但实际应用中由于加工类型、加工要求、加工成本的考虑, 需要对光刻胶进行合理的选择。本文通过对正性胶和负性胶的性能比较, 为加工过程、实验操作中如何合理选用光刻胶提供了依据。

2 光刻胶及其主要性能

划分光刻胶的一个基本的类别是它的极性。光

刻胶在曝光之后, 被浸入显影溶液中。在显影过程中, 正性光刻胶曝过光的区域溶解得要快得多。理想情况下, 未曝光的区域保持不变。负性光刻胶正好相反, 在显影剂中未曝光的区域将溶解, 而曝光的区域被保留。正性胶的分辨力往往是最好的, 因此在 IC 制造中的应用更为普及, 但 MEMS 系统中, 由于加工要求相对较低, 光刻胶需求量大, 负性胶仍有应用市场。

光刻胶必须满足几个硬性指标要求: 高灵敏度, 高对比度, 好的蚀刻阻抗性, 高分辨力, 易于处理, 高纯度, 长寿命周期, 低溶解度, 低成本和比较高的玻璃化转换温度 (T_g)^[2]。主要的两个性能是灵敏度和分辨力。大多数光刻胶是无定向的聚合物。当温度高于玻璃化转换温度, 聚合物中

相当多的链条片以分子运动形式出现, 因此呈粘性流动。当温度低于玻璃化转换温度, 链条片段的分子运动停止, 聚合体表现为玻璃而不是橡胶。当 T_g 低于室温, 胶视为橡胶。当 T_g 高于室温, 胶被视为玻璃。由于温度高于 T_g 时, 聚合体流动容易, 于是加热胶至它的玻璃转化温度一段时间进行退火处理, 可达到更稳定的能量状态。在橡胶状态, 溶剂可以容易从聚合体中去除, 如软烘培胶工艺。但此时胶的工作环境需要格外关注, 当软化胶温度大于 T_g 时, 它容易除去溶剂, 但也容易混入各种杂质。一般来说, 结晶的聚合体不会用来作为胶, 因为结晶片的构成阻止均一的各向同性的薄膜的形成。

感光胶的主要成分是树脂或基体材料、感光化合物以及可控制光刻胶机械性能并使其保持液体状态的溶剂。树脂在曝光过程中改变分子结构。感光化合物控制树脂定相的化学反应速度。溶剂使得胶能在圆片上旋转擦敷并形成薄膜。没有感光化合物的光刻胶称为单成分胶或单成分系统, 有一种感光剂的情形下, 称为二成分系统。因为溶剂和其他添

加物不与胶的感光反应发生直接关系, 它们不计入胶的成分。

在曝光过程中, 正性胶通过感光化学反应, 切断树脂聚合体主链和从链之间的联系, 达到削弱聚合体的目的, 所以曝光后的光刻胶在随后显影处理中溶解度升高。曝光后的光刻胶溶解速度几乎是未曝光的光刻胶溶解速度的 10 倍。而负性胶, 在感光反应过程中主链的随机十字链接更为紧密, 并且从链下坠物增长, 所以聚合体的溶解度降低。正性胶和负性胶的曝光和显影过程和边界漫射如图 1 所示^[3]。由图 1 (a) 可见正性胶在曝光区间显影, 负性胶则相反。图 1 (b) 是负性胶和正性胶边界漫射光形成的轮廓, 负性胶由于曝光区间得到保留, 漫射形成的轮廓使显影后的图像为上宽下窄的图像, 而正性胶相反, 为下宽上窄的图像。

3 正性胶和负性胶比较

目前最常用的两种正性光刻胶为 PMMA 和 DQN, 其中 PMMA 为单成分胶; DQN 为二成分胶, DQ 为感光化合物, N 为基体材料。

PMMA 在深紫外光照下, 聚合体结合链断开, 变得易溶解。PMMA 对波长 220nm 的光最为敏感, 而对波长高于 240nm 的光完全不敏感。PMMA 要求曝光剂量大于 250mJ/cm², 初期的深紫外曝光时间要求 10min^[4]。通过添加光敏剂, 如 t-丁基苯酸, PMMA 的紫外光谱吸收率增加, 可获得 150mJ/cm² 的灵敏度。PMMA 常用于电子束光刻, 也用于离子束光刻和 X 射线光刻。

DQN 是一种典型的近紫外、二成分光刻胶。其光化学反应转换极性, 属于基体材料可溶产品。亲水基体材料 N 是碱性可溶物, 当添加重量比为 20%~50% 的 DQ 后, 与苯酸形成的混合物变得不可溶。感光剂 DQ 经过光化学反应后, 胶重新变得可溶。基体脂是苯酸和甲醛的共聚物。基体脂吸收 300nm 以下的光, DQ 添加物使光吸收区间在 400nm 周围。365, 405, 435nm 波长的曝光采用 DQN。

大多数正性胶溶于强碱, 显影剂采用中型碱溶液。典型工业用显影剂为 KOH, TMAH, 酮或乙酰唑胺。辐射感应反应改变曝光后的胶为灰水性和亲水性区域。溶液经常作为缓冲剂以提供一个操作窗口和比较长的生命周期。可溶性和 pH

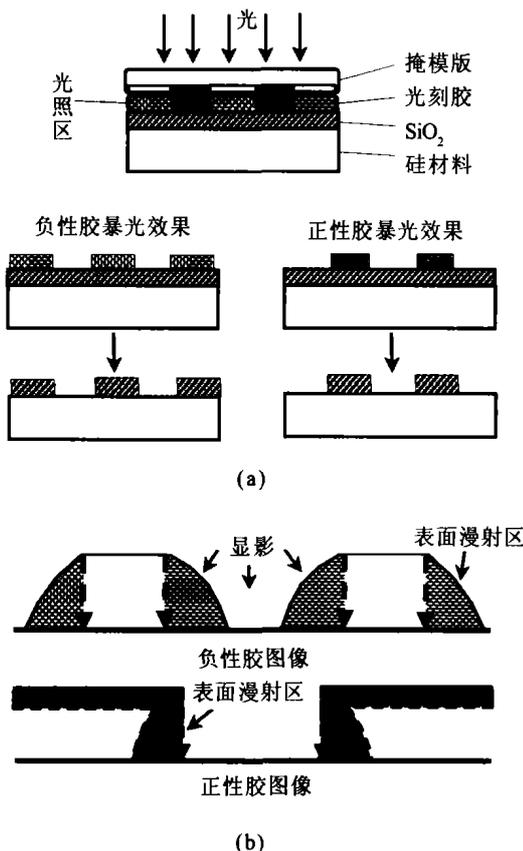


图 1 正性胶和负性胶曝光、显影和边界漫射影响

都取决于加工时的温度，其变化控制精度要求为 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ [5]。正性胶典型的浇铸溶液是乙烯基乙二醇脂醋酸盐，甲基乙二醇脂，芳(族)烃。出于环境保护考虑，半导体工业和MEMS制造努力不采用有机溶液。因此水性正性胶越来越流行。

常用的负性胶都是基于主链和下垂的从链之间的十字链接加强使曝光后胶不可溶的原理。使用最广泛的二成分负性胶是b-橡胶阻剂，主要基体是环化多体橡胶基，一种人工合成橡胶，感光剂损失氮并在光解后产生硝酸。硝酸立即参与以加强树脂的十字链接的一系列反应。与周围环境中或溶于聚合物中的氧气发生的氧化反应是聚合过程中的竞争反应。因此提取聚合过程中的氧气可阻止这种反应。这揭示了负性胶的一个缺点：曝光必须在氮气环境中进行；负性胶的另一缺点是胶膜厚度受到限制，因为十字链接反应过程发生在光最先到达的薄膜表面。需要“过曝光”以保证基体表面的胶不可溶，胶要求的厚度越厚，完成聚合反应需要的剂量就越多，发生散射的机会就越大。散射反过来又降低可获得的分辨力。实际应用中，负性胶的分辨力由于显影过程中的膨胀，限制在 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ ，而正性胶的分辨力优于 $0.5\ \mu\text{m}$ 。改善负性胶的分辨力的一个方法是采用更薄的胶层厚度。然而，当采用更薄的负性胶，针孔问题又出现了。

商业上用的比较多的二成分负性胶是柯达KTFR，其光刻灵敏度是 $75\sim 125\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，一般来说，负性胶和圆片材料的粘合性很好，很多合成物可轻易获得。负性胶对酸、碱、有机物都有很高的抗蚀能力；而且，同样厚度的负性胶比正性胶有更高的抗蚀能力。这种化学抗蚀能力能在长时间持续的湿法刻蚀中确保胶特性保持力不变。负性胶比正性胶更容易感光，但表现比较低的对比度。最近，分辨力比较好的负性胶被开发出来，它采用的非膨胀的聚合物[6]。

二甲苯是用来溶解负性胶最多的溶液，尽管多数有机溶液可被采用。因为负性胶的线宽限制在 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ ，并且，工业界从有机溶液中转移，倾向采用低毒、水溶液显影剂，正性胶获得流行。然而，负性胶在低成本、大容量芯片生产继续使用，因为它们仅要求少量的感光剂，所以比正性胶便宜。

表1是负性胶与正性胶性能特征比较，该表并不完备，仅作为光刻胶选用时的实际指南。实际选用时考虑的因素还很多，如成本、速度、分辨力等。胶的选用还取决于特定的几何模式（光学接近效应），例如：用负性胶可轻易获得孤立的单根线，而正性胶可轻易获得孤立的洞和槽。

表1 正性胶和负性胶性能特征比较

性能特征	类型	
	正性胶	负性胶
黏附性能(硅)	一般	优秀
可取的成分	多	很多
对比度	高	低
成本	很昂贵	便宜
显影剂	水性溶剂	有机溶剂
显影处理窗口	小	非常宽
图像宽度与胶厚度比	1:1	3:1
有氧影响	没有影响	有影响
剥落处理	采用	不采用
最小特征	$0.3\ \mu\text{m}$ 和更低	$\pm 2\ \mu\text{m}$
掩模板不透明	敏感度低	易引起针孔
脏物影响		
感光速度	比较慢	很快
针孔数量	高	低
掩模板上针孔数量	易引起针孔	敏感度低
等离子蚀刻抗阻性	很好	不好
易达到效果	易获得孤立的洞或槽	易获得孤立的线
显影后残留	$<1\ \mu\text{m}$	是一个问题
感光剂与产出比 ϕ	0.2~0.3	0.5~1
步调重复性	好	差
氧化物上胶剥离剂	酸性溶液	酸性溶液
金属物上胶剥离剂	简单溶液	含氯溶液
显影剂中是否膨胀	否	是
热稳定性	好	一般
湿化学抗阻性	一般	优秀

表2列出在一些光刻策略中应用的正负性胶及它们的光刻灵敏度。对于带电粒子（电子束或离子束光刻）灵敏度以 C/cm^2 单位，对于光子（光或X射线）灵敏度单位以 mJ/cm^2 表示。理想情况下，带电粒子光刻选用胶的灵敏度在 $10^{-5}\sim 10^{-7}\text{C}/\text{cm}^2$ ，而光子在 $10\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以减少曝光时间。

现实生产中，胶的复杂化学性能和简单的图形转换形成了鲜明的对照。在胶中加入添加物如可塑

表2 不同曝光方式的正负性胶及光刻灵敏度

曝光方式	胶名称	极性	光刻灵敏度
光	Kadak 747	负性胶	9 mJ/cm ²
	AX-1350	正性胶	90 mJ/cm ²
	Kodak KTFR	负性胶	9 mJ/cm ²
	PR 102	正性胶	140 mJ/cm ²
电子束	COP	负性胶	0.3 μ C/cm ²
	GeSe	负性胶	80 μ C/cm ²
	PBS	正性胶	1 μ C/cm ²
	PMMA	正性胶	50 μ C/cm ²
X 射线	COP	负性胶	175 mJ/cm ²
	DCOPA	负性胶	10 mJ/cm ²
	PBS	正性胶	95 mJ/cm ²
	PMMA	正性胶	1000mJ/cm ²

剂, 胶的黏附性能就能得到改善, 而提高速度, 非离子化牺牲技术可进一步改善胶的性能。当湿度很高或基片曾经浸入水中, 胶与基片的黏附力会削弱。基片涂胶前, 湿度最好控制在 40%, 还需要进行退火处理。如果基片材料是硅, 在氧化反应后, 旋转涂胶前, 可通过硅管蒸发改善胶的黏附性能。典型的黏附改善剂为 HMDS, 烘培二氧化硅表面至 250℃, 加热 30min 去掉硅表面硅胶吸收的水分, 硅表面与 HMDS 蒸发剂的氨基反应可很好增强基片与胶的黏附力。在增强表面黏附力的工艺处理中, 溅射是比蒸发清洁处理方法更具吸引力的替代方法。

4 结论

本文对负性胶与正性胶性能特征进行了比较, 结论概括如下:

(1) 曝光显影过程不同, 正性胶在曝光区间显影, 负性胶则相反;

(2) 负性胶和正性胶边界漫射光形成的轮廓不同。负性胶由于曝光区间得到保留, 漫射形成的轮廓使显影后的图象为上宽下窄的图像; 而正性胶相反, 为下宽上窄的图像;

(3) 胶溶于强碱, 显影剂采用中型碱溶液, 而是负性胶多采用有机溶液, 如二甲苯溶液;

(4) 加工中可获得的特定几何图形不同, 用负性胶可轻易获得孤立的单根线, 而正性胶可轻易获得孤立的洞和槽;

(5) 负性胶成本低, 正性胶昂贵;

(6) 负性胶采用有机溶液处理, 对生态环境不利, 而正性胶采用水溶液, 受环保人士欢迎;

(7) 负性胶相对于正性胶分辨率较低。

参考文献:

- [1] CAMPBELL S A. The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication[M]. 北京: 电子工业出版社, 2003.199-220.
- [2] MARC M. Fundamentals of Microfabrication[M]. CRC Press, Florida, USA, 2000.43-63.
- [3] BRODIE I, MURAY J.J. The Physics of Microfabrication [M]. Plenum Press, New York, USA, 1982. 52-79.
- [4] MOREAU W M. Semiconductor Lithography[M]. Plenum Press, New York, USA, 1988.66-97.
- [5] THOMPSON L F. Resist Processing: Introduction to Microlithography[M]. Washington, DC, 1994.1-17.
- [6] O' RIEN M.J, SOANE D S. Resists in Microlithography: Microelectronics Processing[M]. Washington, DC, 1989.325-376

(收稿日期: 20031210)

作者简介:

来五星, (1972-), 男, 湖北赤壁人, 博士, 讲师, 2002年毕业于华中科技大学机械制造及自动化专业, 主要研究方向为设备状态监测与智能故障诊断, 动态信号测试分析, 微机电系统等。

征稿启事

本刊 2005 年专题和技术专栏已经在 10 期刊公布, 诚征专题和技术专栏文章以及围绕集成电路制造产业链的各栏目: “集成电路制造技术”、“封装测试技术”以及包括设备材料领域的“支撑技术”等, 欢迎专家学者及生产一线工程技术人员的稿件。

