

耐热光敏聚酰亚胺胶的研究

韩阶平 侯豪情 徐卫东

(中国科学院微电子中心, 北京, 100010)

1990年12月13日收到, 1991年7月16日修改定稿

本文重点研究了耐热光敏聚酰亚胺胶的配制, 探索到了最佳溶剂和添加剂(即增感剂和交联剂等)、研究了添加剂的用量与感光特性关系。

PACC: 4270G, 8250

一、前 言

聚酰亚胺树脂具有抗500℃以上高温的热稳定性, 高的绝缘性和低的透气性以及优良的机械强度等^[1]。将它用于集成电路的钝化层、绝缘层、封装材料、多层布线工艺中的平坦化材料及作为离子注入和反应离子刻蚀的保护层等, 可谓是理想的材料。

以往的工艺中是通过一般的光刻胶(如AZ1350等)显影后的图形做掩膜, 然后用一定的溶剂(如四甲基氢氧化铵和联氨的混合液^[2])做腐蚀剂, 刻蚀出聚酰亚胺图形。其工艺程序是: 涂聚酰亚胺→前烘→涂光刻胶→前烘→曝光→显影光刻胶→腐蚀聚酰亚胺→后烘→去掉光刻胶→亚胺化。共10步

如果采用光敏聚酰亚胺则可使工艺简化, 其工艺程序如下:

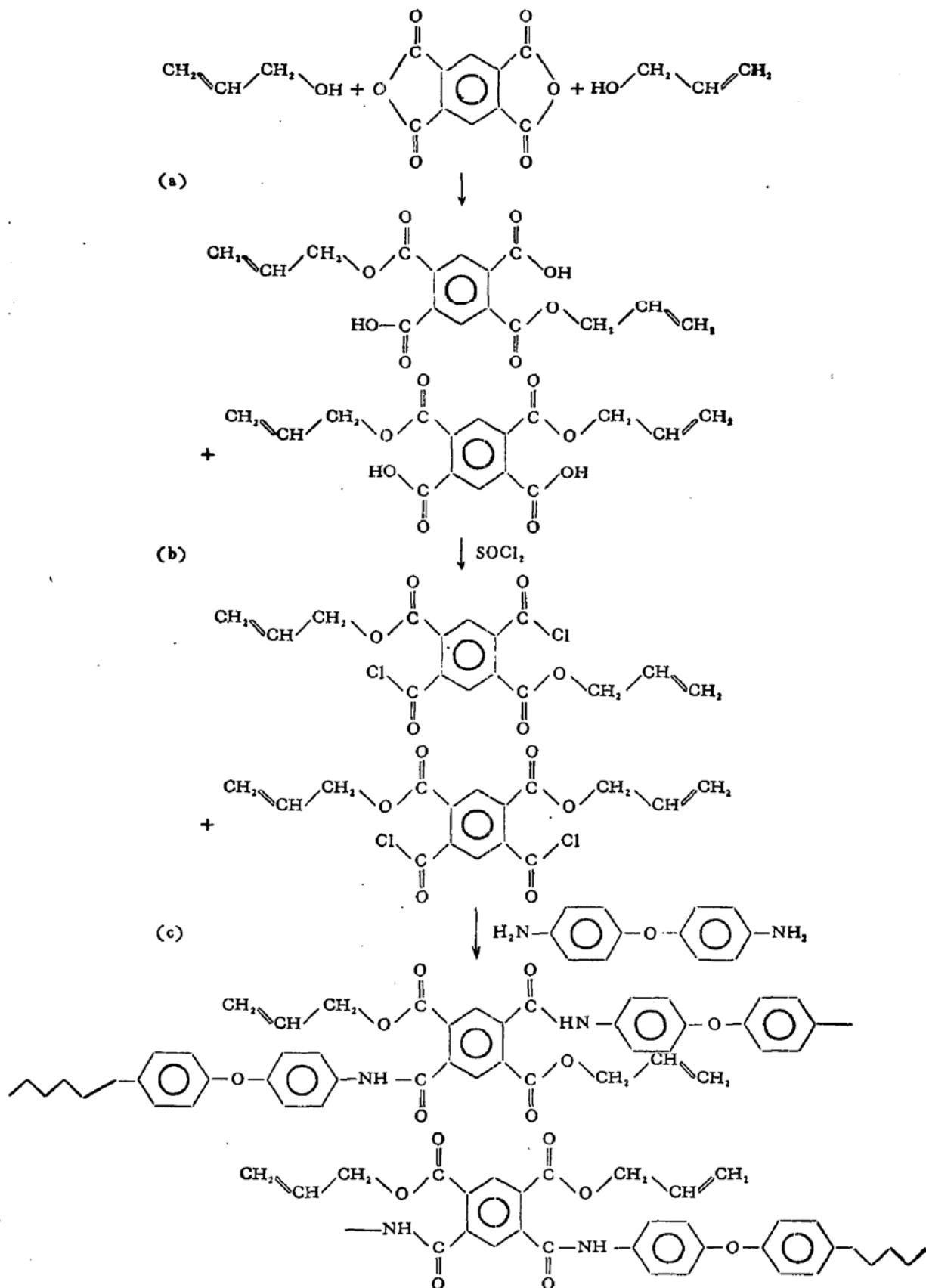
涂光敏聚酰亚胺→前烘→曝光→显影→亚胺化。共5步。不仅工艺步骤简化了, 而且制作出的图形质量大大优于非光敏聚酰亚胺。由于种种原因, 现在在一些发达国家, 普遍采用光敏性聚酰亚胺预聚体直接刻蚀出预聚体的图形, 然后经高温(约300℃)亚胺化后得聚酰亚胺图形。工艺简洁方便, 从而提高了生产效率和减少了很多工序中带来的污染。

自1971年以来, 美国的R. E. Kerwin等发表了第一篇直接形成聚酰亚胺图形的研究文章^[3]。光敏聚酰亚胺的研究和应用已走过20年的路程, 目前已达到70—80mJ/cm²以上的灵敏度^[4](也有个别报道8—10mJ/cm²), 分辨率已达2—2.5μm以上。

国内在这方面的工作开展较晚, 1983年才有人开始了这方面的研究工作, 但未成功, 其主要原因恐怕是采用丙烯酸酯中的双键作为光敏基团(受原料限制所致), 这种光敏基团对普通光刻机上的光源不敏感, 致使灵敏度很低。另一方面, 研究者只注意了光敏树脂的合成, 没有在胶的配制和光刻上下功夫。近几年来我们与河北工学院共同合作研制成了光敏聚酰亚胺(简称PSPI)。

光敏聚酰亚胺的合成方法很多, 但就合成的路线上有两大类: ①先光敏后聚合; ②先聚合后光敏。河北工学院所合成的PSPI-A是采用前一种路线, 即以均苯四酸二酐和丙

烯酸乙二醇酯为原料, 在一定温度下, 于 DMF 中先合成光敏性的均苯四酸二酯, 后者经酰氯化后与二胺缩合而成 PSPI-A 树脂, 合成步骤如下:



该树脂具有一定的灵敏度和分辨率，但都不高。本工作就是以河北工学院合成的 PSPI-A 树脂为原料进行 PSPI-A 胶的调配和光刻研究的。经过大量实验，在 PSPI-A 中配以适当的交联剂、增感剂和一定的溶剂，使 PSPI-A 胶的灵敏度和分辨率达到了国际先进水平，并填补了国家空白。

二、实验和结果

1. 材料和设备

光敏树脂——河北工学院合成的 PSPI-A

交联剂——进口，称 ST

增感剂——国产，称 KM

溶剂——北京化工厂生产的 N-甲基吡咯烷酮等

显影液——NECP-6#（自配）

漂洗液——北京化工厂生产的无水乙醇

涂胶设备——KW-1 型匀胶机（中国科学院微电子中心）

曝光装置——JKG-2A 型光刻机（上海光机厂）

测厚设备—— α -step-200 测厚仪（美国）

2. 胶的配制

取适量的 PSPI-A 树脂和交联剂 ST 及增感剂 KM 溶于 N-甲基吡咯烷酮和乙二醇独甲醚等混合溶剂中。待固体充分溶解后，在特制的不锈钢压力过滤器中加压过滤。滤液装入黑色瓶中，置于冰箱中备用，此胶的保存期较长。

3. 光刻实验

将配好的 PSPI-A 胶从冰箱中取出，在室温下放置 1 小时。用 KW-1 型匀胶机涂布在 SiO_2 衬底上（或其它衬底），于前烘后测厚度约为：30—40 $\text{K}\text{\AA}$ 。在 JKG-2A 型光刻机上曝光，然后在自配显影液 NECP-6# 中显影，无水乙醇中漂洗数秒，测显影后的膜厚。其感光特性曲线如图 1 所示：其分辨能力

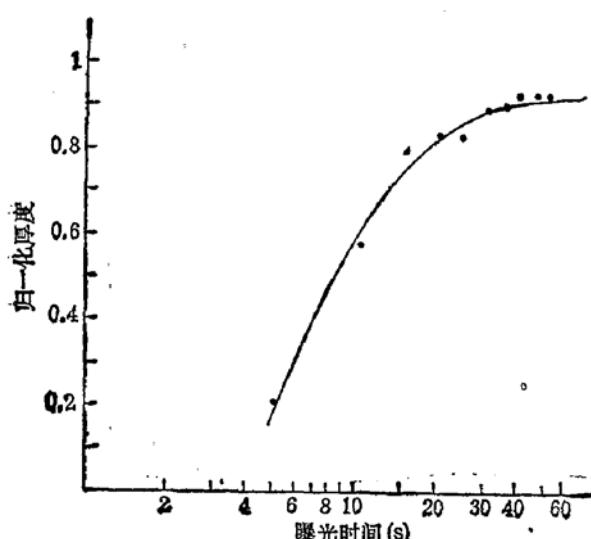


图 1 耐热光敏 PI 胶的感光特性

见图 2(见图版 I)扫描电镜照片。

三、讨 论

1. 溶剂的作用

涂胶转速，胶液的浓度和溶剂的溶解性能等都对胶厚有影响。传统的光刻工艺中，一

般要求胶厚 $1\mu\text{m}$ 左右, 通过调节胶液浓度, 就能达到此要求。而 PI 型胶用途甚广, 对胶厚的要求有很大的不同, 有时竟要求几十 μm 厚(如做剥离、抗辐射性涂层等), 只通过浓度来调节比较困难。PI 型胶, 一般分子量都比较低, 有时将浓度配到 50% 以上, 才能满足要求, 这样高浓度的胶液, 即不稳定、又很浪费树脂。

河北工学院合成的 PSPI-A, 其分子量在 2—3 万单位, 用 DMF 做溶剂时, 重量浓度高达 35% 时, 才能涂成 $1.6\mu\text{m}$ 厚的胶膜。另一方面, DMF 的吸湿性很大, 如果湿度稍大一点, 涂胶时, 胶面极易吸收大气中的水分, 呈现“灰蒙蒙”的“雾状”, 进而使胶面凹凸不平, 工序难以继续进行。

利用溶度参数相近原则, 通过大量实验, 调节混合溶剂的溶度参数 δ_m (计算方法见参考文献[5]), 能使 PI-A 胶在较低浓度下达到较高的涂胶厚度, 图 3 表明了重量浓度 20% 的 PI-A 胶随混合溶剂溶度参数 δ_m 的变化情况。这说明使用溶度参数与 PI-A 树脂溶度参数 $\delta_{\text{PI-A}}$ ($26.2-27.55 \text{J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$)。估算方法见参考文献[6])相差较大的混合溶剂, 能在不改变胶液浓度的情况下, 提高涂胶厚度。

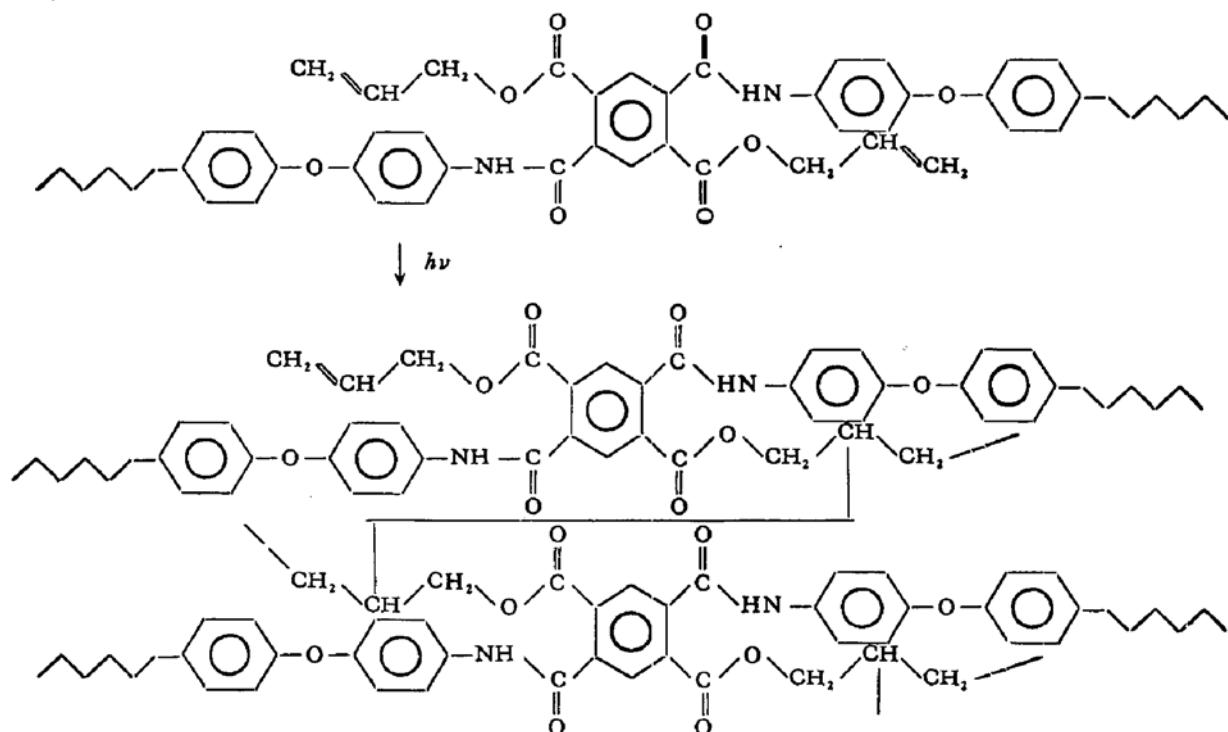
另一方面, N-甲基吡咯烷酮, 乙二醇独甲醚等溶剂吸湿性较小, 由它们组成的具有合适的 δ_m 混合溶剂, 能避免涂胶时“起雾”的现象。

然而, 溶度参数不能相差太大。虽然 $|\delta_{\text{PI-A}} - \delta_m|$ 大些(在许可范围内), 可以提高涂胶厚度, 但涂胶质量则不高, 胶面会呈现出凹凸不平的沟纹, 对微细加工不利。

2. 感光度与交联剂

PSPI 与常规光刻胶一样, 也有正性和负性胶之分。

本文所研究的 PSPI-A 属负性型胶, 即曝光后发生交联反应, 反应式如下:



如何加速这一反应, 即提高该树脂的感光度, 这是它能否达到实用化的重要环节。为了提高 PSPI-A 的灵敏度, 我们做了大量理论和实验的研究, 并获得了良好的结果。

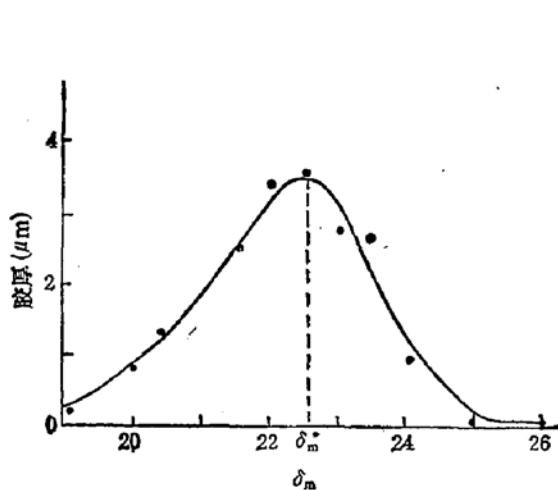
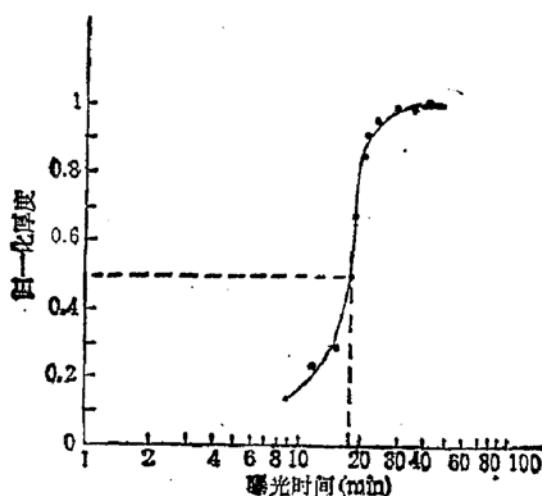
图 3 涂胶厚度随混合溶剂浓度参数 δ_m 的变化

图 4 PI-A 胶在 JKG-2A 型光刻机上的感光特性

感光度亦称灵敏度,它是表示光刻胶对光辐射敏感程度的性能指标,通常定义为:

$$S = k/D$$

k 是常数, D 是归一化厚度为 0.5 时所需曝光剂量,单位为 mJ/cm^2 .



由于 PSPI-A 树脂使用 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 作为光敏集团, 对普通光刻机上的超高压汞灯光源感度低, 且光量子效率只有 10%^①. 所以, 按常规将 PSPI-A 混合一定量的增感剂配成的胶, 在普通光刻机需曝光很长时间, 才能获得 50% 以上的留膜率, 如图 4 所示.

如果要获得 90% 的留膜率, 至少要曝光 20 分钟以上, 这样长的曝光时间在生产中是不实用的.

为了提高 PSPI-A 的灵敏度, 我们尝试了在其中加入交联剂的方法, 经过多次实验, 发现 ST 交联剂比较适合.

加入 ST 后, PSPI-A 胶在 365mm 左右有一较强的吸收, 使该胶对超高压汞灯光源有较高的感光特性, 从而使曝光时间缩短到生产中能适用的水平(见图 5).

3. 交联剂与增感剂之比对留膜率的影响

加入 ST (交联剂)后, 能提高光敏 PI-A 胶的感度, 但同时增感剂 KM 也不能少. 在实验中我们发现 KM 的用量对留膜率的影响很重要. 用量少了, 留膜率上不去, 用量多了, 留膜率大为下降, 如图 6 所示. 大约在增感剂与交联剂的摩尔比为 0.8 左右时, 留膜率达到最大值. 对这条曲线左半部分, 较易理解, 增感剂用量少, 浓度则低, 在胶膜中分布就稀疏, 致使很多光敏基团或交联剂分子与增感剂分子相距较远, 曝光时, 就有很多感光基团或交联剂分子没能接受到从增感剂分子上转移来的能量, 难以发生光交联反应, 结果曝光区溶解性能没有大的改变, 致使留膜率低. 至于曲线的右半部分, 很可能是因为增感剂是可溶性小分子, 其溶解性质在曝光前后又没什么变化, 它的用量大, 使得曝光区可溶性成分的比例增大, 导致了低的留膜率. 同时, 迅速溶解的大量小分子, 在曝光区胶膜中留下了很多“空穴”, 致使溶剂与曝光区胶膜的接触面积大大增加, 以及溶剂分子能通过

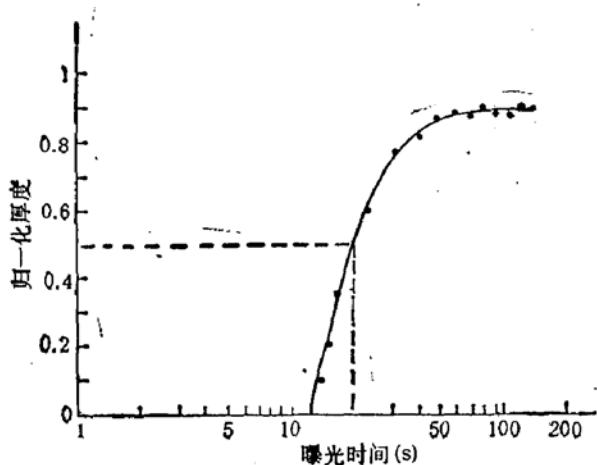


图5 加ST后光敏PI-A胶在JKG-2A型光刻机上的感光特性

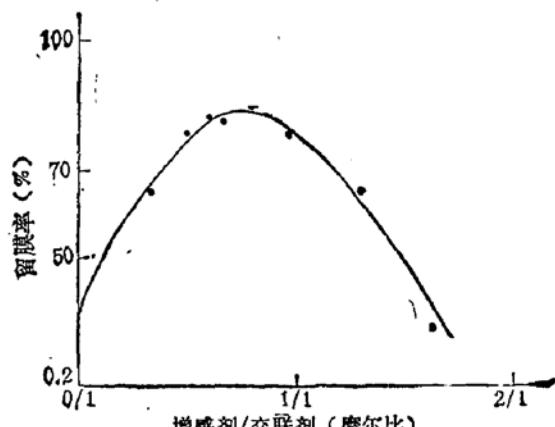


图6 增感剂/交联剂与留膜率的关系

“空穴”而深入到曝光不足的曝光区下层,从而加速了曝光区的溶解,致使留膜率降低。所以,增感剂的用量不宜多,也不宜少。

四、结 束 语

从光敏树脂到配制成为实用价值的光刻胶,其中的学问很深,研究光刻胶的配制是很复杂和繁琐的工作。国内从事这方面工作的人员不多,且都把研究的重点放在光敏树脂的合成上,几乎没有见到有关光刻胶配制的文章报道。通过大量实践,我们认为,在光刻胶的研究中,光敏树脂的合成非常重要,但胶的配制也是不可忽略的重要环节。尤其是在耐热光敏聚酰亚胺化度不高的情况下(光敏PI-A树脂只有约 500mJ/cm^2 的灵敏度),如何选择较好的添加剂使之达到生产上能实用的灵敏度、分辨率和留膜率,就更显出胶的调配研究的重要性。通过胶的配制,可以弥补许多光敏树脂在生产应用中的不足,提高光刻胶的多项性能指标,本文工作的重点就在于此。

参 考 文 献

- [1] Naoya Yoda and H. Hiramoto, *J. Micromol. Sci.-Chem.*, A21 (13&14), 37 (1984).
- [2] 刘文平等,第三届全国半导体集成电路硅材料学术会议论文集, P246 呼和浩特,1985,8.
- [3] Robert E. Kerwin et al., *Polymer engineering and Science* 11, 5 (1971).
- [4] Joachim Bargon, Methode Mater, Microelectron Technol [Proc. Int. Symp] 1982(Pub. 1984).
- [5] Ahne, H. et. al., Proc. Ins Int Conf on Polyimides, New York (1982) PP130—150.
- [6] 侯豪情,中国科技大学研究生毕业论文 1989,9.
- [7] (日)角田隆弘,感光性树脂, P45,科学出版社, 1978.

Study of Thermally Stable Photosensitive Polyimide

Han Jieping, Hou Haoqing and Xu Weidong

(Microelectronics R&D Centre, Academia Sinica, Beijing, 100010)

Abstract

The preparation of thermally stable photosensitive polyimide is studied. The optimum dissolvent and additive (sensitizer and cross-linking reagent) have been found. The relation between the photosensitivity and the quantity of additive is also atudied.

PACC: 4270G, 8250