

研究简报

正性光刻胶使用的一种新方法—— 低温显影技术

张 太 平

(北京大学)

1983年9月20日收到

本文论述了不使用粘附剂进行光刻某些材料的新方法——正胶低温显影技术。应用低温显影技术可以相对地增加正胶的粘附性,并刻出了 $1-2\mu\text{m}$ 的 SiO_2 、 Si_3N_4 细线条。文内还给出了一些材料的光刻条件及结果。

一、正性光刻胶的特点

正胶有很高的分辨率,它可以应用于许多科研和生产的微细加工技术当中,但也有一个突出的缺点,就是粘附性较差。表现在显影时很容易脱落、湿法腐蚀时容易钻蚀。在光刻小图形时,这一问题表现得尤为突出。正性胶对不少材料的粘附性远不如负性胶,对 SiO_2 的表面粘附性更差。对于沉积的 Si_3N_4 、 Fe_2O_3 及玻璃粘附性也不太好。显影时很容易出现浮胶现象。要获得完整的电路图形是比较困难的。正胶的这一缺点给它的推广使用带来了很大的不便。为了增加正胶的粘附性,使用正胶时普遍配合使用表面粘合促进剂。粘合剂一般使用六甲基二硅氨烷(HMDS)。这样就增加了一道工艺过程。

正胶还有一特点,在曝光前后都易溶于丙酮。这一特点为“剥离光刻”的进行提供了十分有利的条件。

正胶的显影是用无毒无味的弱碱性溶液。而负胶显影需要不同种类的酮、烷、酯、醚等,这些有机溶剂都有很大的气味。把用负胶改为用正胶,不但可以提高微细加工的精度和质量、而且可以节约化学试剂,改善工作环境。

配合粘附剂使用只是解决问题的一个途径。能否通过改变工艺条件使正胶的粘附性得到改善呢?加强处理材料表面;提高烘烤基片温度; N_2 气吹冷;提高正胶前烘温度等。这些措施能改善正胶对一部分材料的粘附力。对于 SiO_2 、 Si_3N_4 、玻璃等仍不能解决粘附力差的问题。

二、低温显影

通常的显影是在室温下进行的。可是正胶在室温下显影粘附性却很差,湿法腐蚀时

会钻蚀, 就不会获得完整的图形. 即便是比较大的图形, 边沿处也会有严重的钻蚀. Shipley 公司的 AZ1350 正胶, 其粘附性比较好一些, 用此胶要在 SiO_2 、 Si_3N_4 和玻璃等表面上作出较小的完整图形, 仍然是很困难的.

低温显影就是在比室温低的环境中显影, 显影液要保持液态. 在低温下显影, 对光刻胶在显影液中的溶解速度有些影响. 只要适当增加曝光量、显影速度仍然可以很快. 曝光量增加 2—5 倍已足够.

低温显影不仅可以保证细线条的质量, 而且使正胶的使用条件更加放宽. 在适当低的温度下显影, 曝光量可以允许有比较大的差别. 采用 JKG-1 型光刻机在比较大的面积内仍然可做出 $2\mu\text{m}$ 的细线条.

由于低温显影相对地增加了正性光刻胶的粘附性、在坚膜后胶的抗蚀性也很好. 湿法腐蚀后的图形边沿也很陡直, 无钻蚀现象. 图 1 为 HF 缓冲液腐蚀后的约 $1\mu\text{m}$ 的 SiO_2 线条. SiO_2 厚度为 2700Å , 照片放大 2744 倍.

三、实验和结果

实验用的正胶是美国 Shipley 公司的 AZ1350J. 使用前经过稀释, 以便 6000—8000 rpm 甩胶获得 $0.3\text{—}0.9\mu\text{m}$ 厚的均匀胶膜. 因正胶和 SiO_2 的粘附性最差, 所以实验就以高温生长的 SiO_2 为主, 同时也做了一些其他材料的实验.

SiO_2 片子经过常规的清洗、甩胶、前烘 (80°C 、30 分钟), 曝光 $4'\text{—}4'30''$ (JKG-1 型光刻机) 显影温度 2°C 以下. 显影液为 $\text{AZD124}:\text{H}_2\text{O} = 1:2$, 显影时间为 30 秒左右.

如果室温比较高, 显影前要把片子预冷、放在较冷的去离子水中 2 分钟左右. 显影后再用冷去离子水冲洗掉碱性显影液. 目的是让胶膜始终处于低温状态. 清洗后要用干

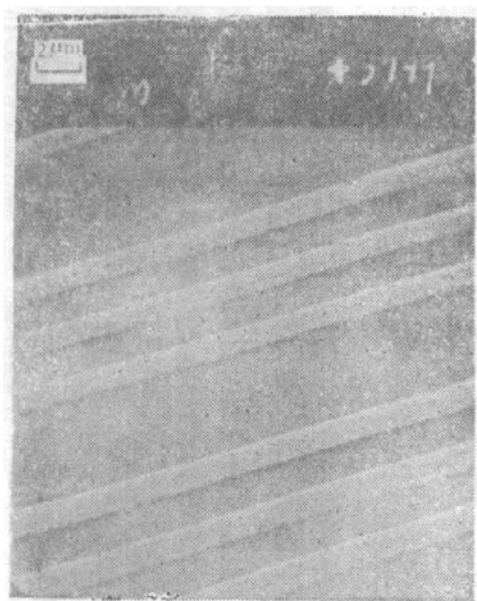


图 1 低温显影湿法腐蚀的 SiO_2 线条



图 2 在玻璃基片上的 $0.5\mu\text{m}$ 间距的 Nb 超导微桥

净气体尽快吹干。

为了获得局部的低温环境,实验用了三个杜瓦瓶,内装适当的冷水,把盛有冷水、显影液、清洗水的烧杯放入杜瓦瓶的冷水中。

选择最佳的曝光和显影时间,可获得满意的效果。

坚膜: 130—160℃、30 分钟。坚膜温度高些抗蚀性好些。坚膜温度过高图形发生严重形变,而且不易去胶。

SiO_2 的腐蚀液为 $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}:\text{H}_2\text{O} = 3:6:10$, 温度 35℃, 腐蚀速率为 $20 \text{ \AA}/\text{s}$ 。这种湿法腐蚀因为各向同性,有一定的侧向腐蚀,腐蚀因子 $F \geq 1$, $F = \frac{\text{腐蚀深度}}{\text{侧向腐蚀}}$ 。

从图 1 可以看出图形边沿比较整齐,没有钻蚀现象。照片为 40° 倾角,侧向腐蚀很小。

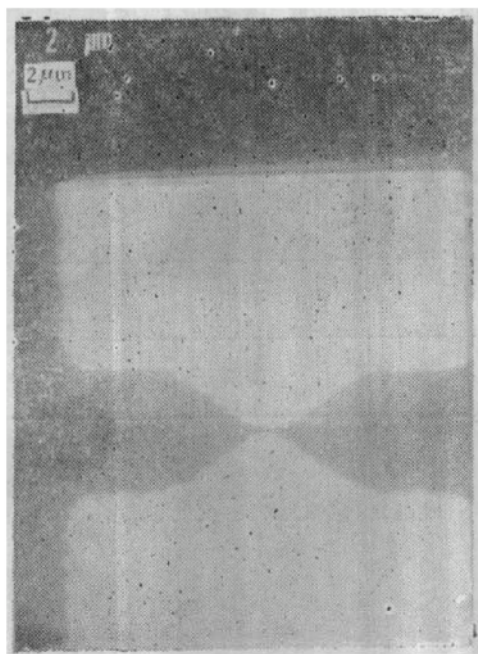


图 3 低温显影的光刻胶微桥图形

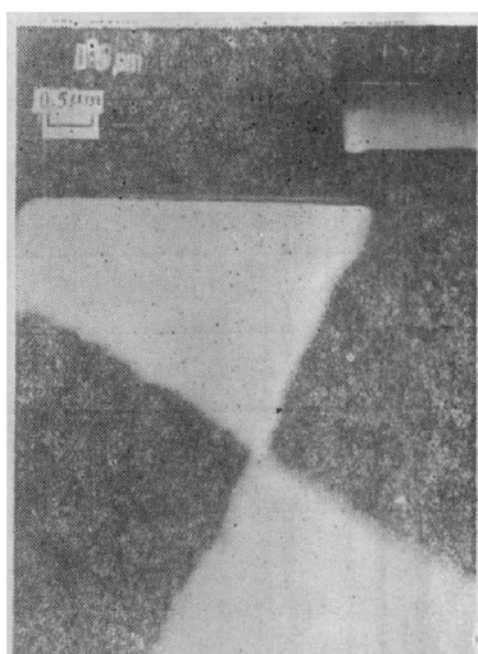


图 4 低温显影、等离子蚀刻后的 RF SQUID 微桥桥区约 $0.2 \mu\text{m}$ 、照片放大 5264 倍

利用低温显影技术在玻璃基片上,用剥离方法做出了间距为 $0.5 \mu\text{m}$ 的厚差 NbN 超导微桥。见图 2。图 3 为低温显影后光刻胶微桥图形,桥约为 $0.2 \mu\text{m}$ 。采用低温显影和等离子刻蚀技术已做出了双孔 RF SQUID。图 4 为超导 Nb 微桥桥区的电镜照片,桥区约为 $0.2 \mu\text{m}$ 。

由于正胶的粘附性差,对于 SiO_2 、 Si_3N_4 和玻璃曾做过多实验。为增强正胶对这些材料的粘附性,采用过很多措施^[1-3]: 高温烘烤基片(高达 350°C); 氮气吹冷; 甩胶时尽量减小环境湿度(小于 10%); 提高胶的前烘温度(高达 120°C); 变化曝光量; 改变显影液的类型及浓度。对于玻璃衬底的处理: 用 2% 的 HF 和 1% 的 NaHCO_3 分别煮 10 分钟; 异丙基乙醇蒸气干燥。尽管这样,在室温条件下显影,始终也没有获得任何满意的效果。

CVD 法生长的 Fe_2O_3 彩色版,在室温条件下显影,湿法腐蚀也没有获得小于 $2 \mu\text{m}$ 的细线条。要获得小于 $2 \mu\text{m}$ 图形的 Al 线条也不是很容易的。

下表是一些材料在不同温度下显影的实验情况

材料	温度	室 温(显影)				
		低 温 (情况)				
		曝光时间	显影温度	显影时间	蚀刻方法	制出线宽(μm)
玻璃	没有做出完整图形	2'15"	8℃	60"	HF 缓冲液	20 (只做了宽的)
SiO_2		4'30"	2℃	30"	HF 缓冲液	1
Si_3N_4		2'	10℃	50"	等离子	1
Fe_2O_3	没有获得 $2\mu\text{m}$ 图形	2'	12℃	1'30"	75% H_3PO_4	2
Al	不易获得细小图形	1'30"	15℃	1'30"	H_3PO_4	2
Nb	可获得 $3\mu\text{m}$ 图形	2'	8℃	2'	等离子	0.2(局部)
NbN	可获得 $3\mu\text{m}$ 图形	2'	8℃	2'	等离子	0.2(局部)
Pb	可获得 $3\mu\text{m}$ 图形	2'	15℃	1'30"	等离子	2
PolySi	容易得到 $2\mu\text{m}$ 图形	2'	20℃	1'30"	等离子	2

注: 室温显影条件变化较多, 未一一列举, 表中只写出了结果。

有些材料如铬、硅和正胶有较好的粘附性, 不用低温显影也能获得较好图形。

四、结 论 和 讨 论

1. 正胶的粘附性在显影时可以看出是随温度而变化的。温度越低粘附性越好。在不使用粘附剂时可以通过低温显影来获得满意的图形。用湿法腐蚀也不钻蚀。

正胶对不同材料的表面粘附性有所不同。光刻不同材料时可选取适当低的温度显影。

低温显影技术并不很困难, 工艺也不复杂, 适用于生产。

2. 低温显影技术能够解决 SiO_2 、 Si_3N_4 等半导体工艺材料的粘附性问题, 并可光刻出 $1\mu\text{m}$ 的 SiO_2 、 Si_3N_4 细线条。这对于实现超大规模集成电路是有意义的。

3. 在研究正胶与 SiO_2 的粘附性时^[1,2,4], 一般认为 SiO_2 的表面很容易吸附水汽。使用 HMDS 后在二氧化硅的表面形成硅氧烷键, 生成有机成分 ($-\text{NH}_2-\text{CH}_3$) 的转变机构。 $-\text{CH}_3$ 的活性较弱, 具有疏水性, 从而阻止和减弱了显影液和腐蚀液沿界面的渗透。也就提高了粘附力和抗蚀性。

SiO_2 片子即使不加任何干燥处理, 且在湿度较大时甩胶, 用低温法显影仍然有较好的粘附性。多次实验表明: 在一定的低温下显影和腐蚀, 液体沿界面的渗透已经很小了, 这

样相对地增加了正胶的粘附性,从而达到和使用粘附剂一样的效果。低温显影增强粘附性机理有待进一步研究。

在实验中,科学院半导体所陈宝钦同志提供了很好的光刻胶版,北大吴修文、张利春同志给予了不少指导和帮助,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] K. I. Mittal, *Solid State Technology*, 22, 89 (1979).
- [2] Donald B. Novotny, *Solid State Tech*, 24, 83 (1981).
- [3] Cheryl A. Deckert, Debra A. Peters, *Solid State Tech.*, 23, 76 (1980).
- [4] [日]财团法人,半导体研究振兴会编,超大规模集成电路微细加工技术,高存贞等译,国防工业出版社,1981年4月。

New Technology for Using Positive Photoresist—— Low Temperature Development

Zhang Taiping

(Department of Computer Sciences and Technology, Peking University)

Abstract

A new method—low temperature development (LTD)—without extra adhesive is reported. LTD increases the relative adhesion of positive photoresist. Patterns of 1—2 μm on SiO_2 and Si_3N_4 are made by this new technology. Some experimental conditions and results are suggested.