

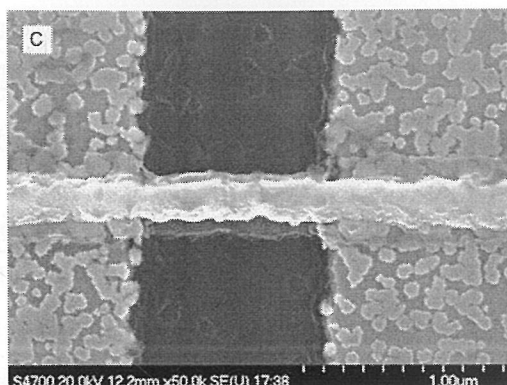


图 3.9 底层 PMGI 不同涂胶转速 lift-off 后的结果
(a 3000rpm, b 2500 rpm, c 1500 rpm)

3.3 负性抗蚀剂工艺研究

在相变存储器的研究中常常进行高分辨率的图形转移，通常用的电子束抗蚀剂是 PMMA，它具有极高的分辨率，但是灵敏度却很低（其典型值是 $350 \sim 500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）。Su-8 是一种负性化学放大胶，最初由 IBM 公司开发成功^[79]。SU8 胶现在有着广泛的应用。如：微流体^[80]，生物芯片，集成微系统等^[81-82]。近年来对 SU8 胶的电子束曝光研究比较热，在 $1.5 \mu\text{m}$ 厚的胶上利用 20kV 的加速电压和 $0.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的剂量得到了 500nm 宽的线条^[83]。

SU8 胶是一种较为廉价的电子束抗蚀剂，对于一些新的工艺处理过程，使用 SU8 可以变得相对容易些。由于 SU8 可以用于紫外曝光，这样便于将电子束曝光和紫外曝光结合来优化工艺处理过程，对于大面积大尺寸的曝光用紫外进行，而对于纳米尺寸的结构则可以利用电子束曝光进行。

3.3.1 工艺过程

本文中所用的负性抗蚀剂是由 MicroChem 公司生产的 SU8-2035 系列，在使用前需将其稀释到一定的浓度，以获得合适的抗蚀剂厚度。在本文中我们用环戊酮将其稀释，按 SU8:环戊酮=1:50 的比例进行稀释，充分搅拌，然后静置 72 小时，即可使用。清洗硅片（同前述），利用磁控溅射沉积 100nm 厚的 GST 薄膜，具体工艺参数见表 3.2。曝光及前处理具体工艺如下：

- A. 旋涂 su8 胶：2000rpm, 30sec; 4000rpm, 30sec, 胶的厚度为 650nm 和 300nm
- B. 前烘：热板 95°C , 2min
- C. 曝光：加速电压 30kV , 束流 3pA , 剂量 $2 \sim 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
- D. 后烘：热板 90°C , 5min
- E. 显影：MicroChem Corp 公司的显影液 PGMEA, 2min
- F. 定影：IPA, 10sec
- G. 用氮气吹干样品

3.3.2 曝光结果及分析

图 3.10 和图 3.11 是利用电子束曝光在 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 衬底上将 SU8 胶曝光显影后的 SEM 图。图 3.10(a) 是间距为 $1.5\mu\text{m}$ ，直径为 300nm ，壁厚为 150nm ，高为 650nm 的 SU8 胶环；图 3.10(b) 是间距为 $1.2\mu\text{m}$ 和 $0.8\mu\text{m}$ 的直线，线宽为 300nm ，长为 $2\mu\text{m}$ ，高为 450nm 。在 30kV 的加速电压下 SU8 胶曝光灵敏度在 $2.6\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。由于 SU8 胶具有较高的机械强度，图 3.10 所得到的结构可以直接用于生物芯片的微流体通道以及用于纳米压印技术。

本节中主要研究 SU8 在 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 上的曝光工艺以及 SU8 和 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的结合性。由图 3.10 可知，在 SU8 胶的厚度为 700nm 的情况下，可以得到理想的结果，图形畸变很小，没有发现 SU8 胶和 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜有脱落的现象，这也说明它们的结合性较好。在图 3.10.b(1) 中的直线开始的一端有一个顿点出现，原因是多方面的，首先由于曝光系统的束闸反应速度较慢，不能适应高灵敏度的负胶曝光的要求，在束闸通断的瞬间，在图形开始曝光的地方会有极短暂的停顿，造成该点的剂量比其他部分稍高，但是此点的区域大小理论上应该是电子束束斑的大小即几个纳米的圆斑；其次是由于 SU8 胶的灵敏度很高，在 40kV 的加速电压下其值为 $0.03\text{nC}/\text{cm}^2$ [84]。

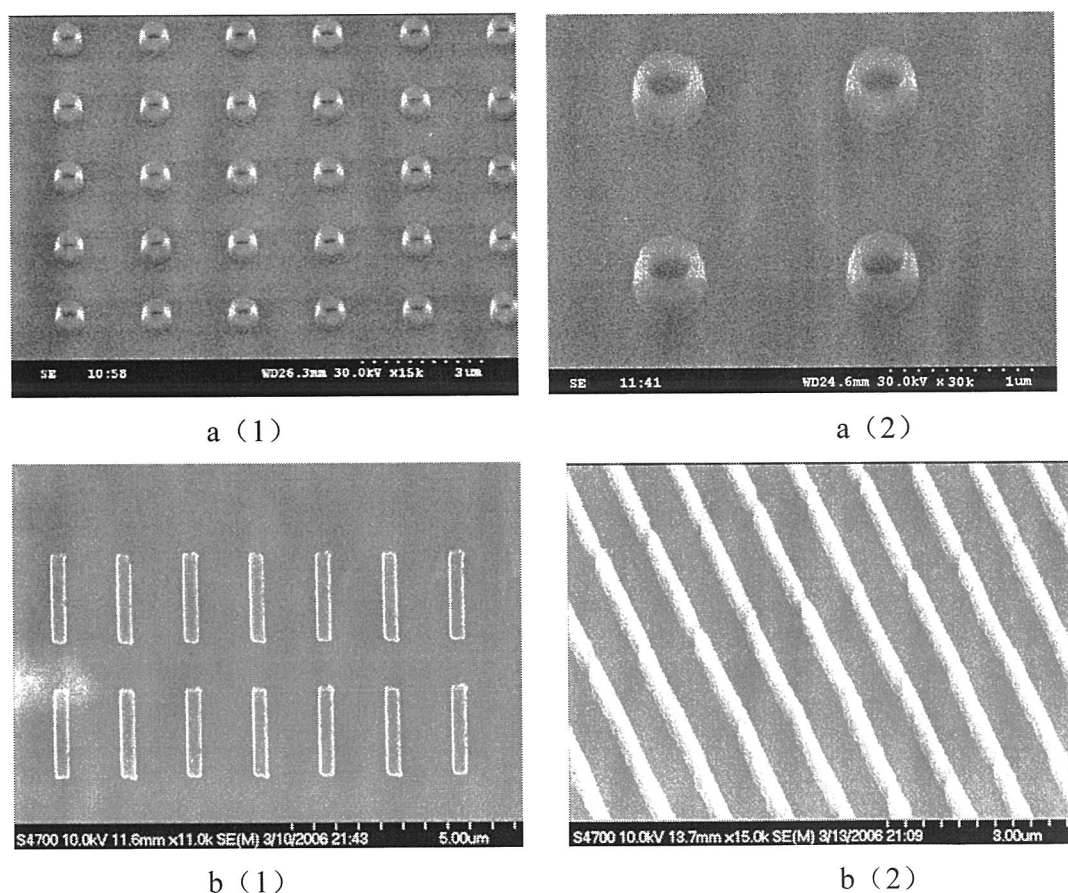


图 3.10 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 上 su8 曝光显影后的 SEM 图

- (a: 间距为 $1.5\mu\text{m}$ ，直径为 300nm ，壁厚为 150nm ，高为 650nm 的 su8 胶环
b: 间距为 $1.2\mu\text{m}$ 和 $0.8\mu\text{m}$ 的直线，线宽为 300nm ，长为 $2\mu\text{m}$ ，高为 300nm)

图 3.11 a 是间距为 $1.3\mu\text{m}$ ，线宽为 100nm ，长为 $2\mu\text{m}$ ，高为 300nm 的直线，同样是在 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜上曝光。对于高深宽比的图形（深宽比大于 4），su8 胶的机械稳定性会有一些的问题，如图 3.11 b(2) 中所示，图形会有一些的倾斜，严重的会有坍塌甚至和基底发生脱离，尤其是在氮气吹干的过程中，如果氮气压力较大，则图形脱离的现象将很严重。这说明，在转移纳米尺寸的图形时，需要将 SU8 稀释到很低的浓度，对于 200nm 厚的 SU8 膜其重量百分比应为 6.8%。在显影后，留存的 SU8 胶的厚度和曝光剂量存在一定关系，曝光剂量越高则显影后 SU8 胶的厚度也越大，随着后烘时间的延长（在 15 分钟内）残留的胶的厚度也会增加。有文献报道利用超声显影可以增加图形的垂直度，但是在 200nm 图形的范围内如果超声显影，则抗蚀剂层会和基底发生极严重的脱离。

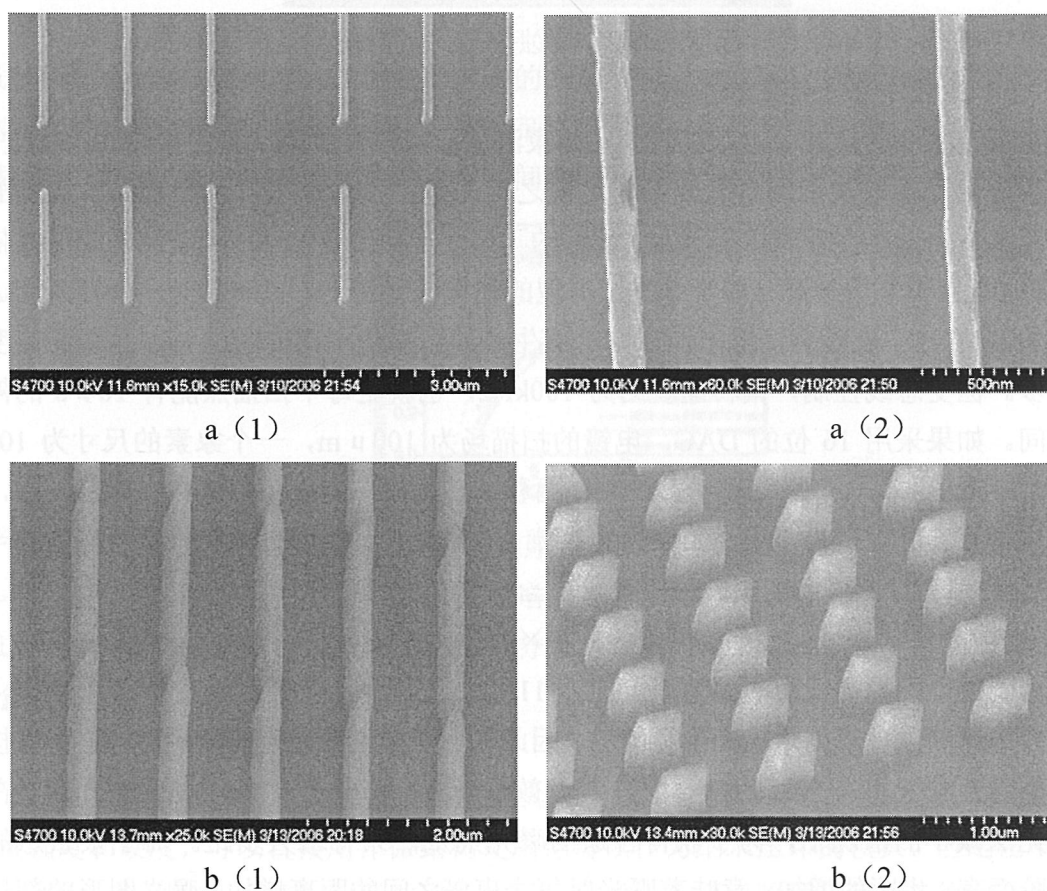


图 3.11 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 上 SU8 曝光显影后的 SEM 图

(a: 间距为 $1.3\mu\text{m}$ ，线宽为 100nm ，长为 $2\mu\text{m}$ ，高为 300nm 的直线

B(1): 间距为 $1.3\mu\text{m}$ ，线宽为 200nm ，长为 $2\mu\text{m}$ ，高为 300nm 的直线；

B(2): 间距为 500nm ，线宽为 100nm ，长为 400nm ，高为 300nm 的胶墙；)

3.3.3 涂胶前样品处理的影响

由于 SU8 胶在显影的过程中会产生一定的溶胀，在涂胶前需要将样品彻底清洗干净，并且在 150°C 以上的环境中烘烤一个小时以上，保证样品中的水分清除干净，这

样才能使得 SU8 胶与衬底有较好的粘附性, 否则会使得显影后的 SU8 胶开裂脱离衬底, 如图 3.12 所示。

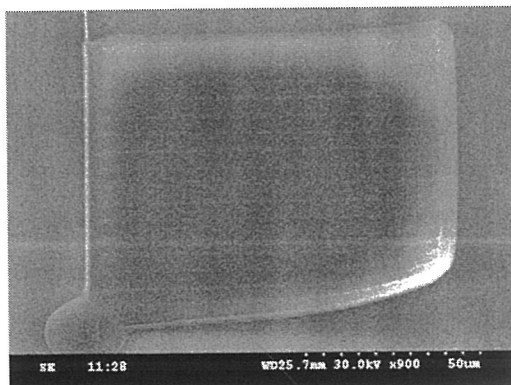


图 3.12 SU8 抗蚀剂与衬底开裂

3.3.4 束流对曝光结果的影响

在曝光系统的设置中, 剂量的大小由束流、区域停顿步距以及停顿时间来决定。停顿时间的长短取决于图形发生器与电镜之间的数据传输速度以及扫描偏转线圈的偏转速度。由于小型计算机和 DAC 技术的飞速发展, 现在的 SEM 改装系统能够依靠 CPU 直接生成数据进行图形曝光。典型的配置是使用 PC 机和具有一块插入 ISA 总线的 DAC 卡。在这种情况下, CPU 能够生成的数据速度比传输过 ISA 总线的速度快得多。但受总线控制, 偏转速度约为 100kHz, 也就是每个扫描点能有 $10\mu\text{s}$ 的停留时间。如果采用 16 位的 DAC, 电镜的扫描场为 $100\mu\text{m}$, 一个像素的尺寸为 $100\mu\text{m}/2^{16}=1.5\text{nm}$, 这个尺寸的平方为像素面积 A , 如果 I 为电子束流, 在时间 t 内, 到达这个像素的电荷为 $I\times t$ 。如果给定束流 I 为 50pA , 抗蚀剂要求的曝光剂量 $D=200\text{C}/\text{cm}^2$ (PMMA 抗蚀剂) 时, 可计算出一个像素的停留时间为:

$$t=DA/I=9\times 10^{-8}\text{s} \quad (3-1)$$

这就是说, 扫描线圈的偏转速度应为 11MHz。对于采用 ISA 总线的系统来说, 以这样的速度进行数据传输是不可能的。因此, 需要加大曝光点的间隔。当曝光点按每 n 个像素进行间隔扩大时 (也就是 2^{16} 有效曝光点被降低了 n 倍)。这也就是说, 在束流无法减小的情况下, 为了获得合适的曝光剂量, 只有增大步距。对于极敏感的 SU8 胶而言, 步距的增加, 意味着曝光时每个束斑之间的距离增加, 曝光图形的剂量变得不均匀, 显影后图形边沿将不平整, 如图 3.13 所示。

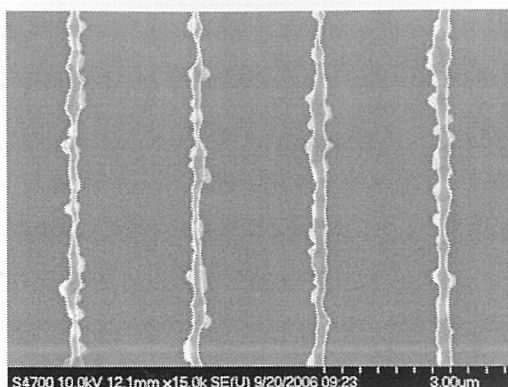
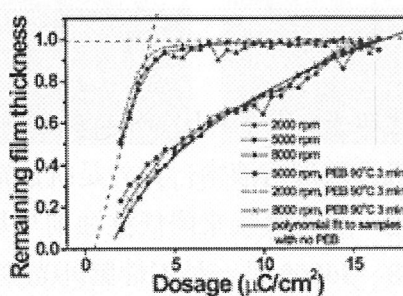


图 3.13 束流对曝光结果得影响

3.3.5 曝光剂量与后烘时间对抗蚀剂层厚度的影响

在存储器制备的工艺中,曝光结束后还需要其他的处理过程,如刻蚀以及抛光等。这需要合适的抗蚀剂层来保证图形结构的顺利转移。同时为了获得更小的图形结构需要更薄的抗蚀剂层,故确定合适的抗蚀剂层的厚度也是比较重要的。图 3.14 给出了显影后抗蚀剂厚度与曝光剂量及后烘时间的关系^[83]。

图 3.14 抗蚀剂厚度与剂量的关系^[83]

由图中可以看出,随着后烘时间的增加,显影后残留抗蚀剂的厚度也随着增加,这是由于烘烤时间的延长加剧了抗蚀剂分子的交联程度。随着曝光剂量的增加,同样会使得残留抗蚀剂层的厚度增加。

3.3.6 负性抗蚀剂的去除

SU8 负性抗蚀剂在薄膜工艺应用中具有极好的分辨率,同时由于其具有较高的机械强度和硬度,可以直接用作微结构使用也可以作为纳米压印的模具。但是在半导体工艺中,光刻胶在行使完图形转移的作用之后通常是要去除的,而且必须完全去除以免成为后续工艺的污染源。由于 SU8 显影后的残留物是高度交联的环氧树脂,在不影响底层结构的情况下,很难将其去除。SU8 常用的去除法是氧气等离子或反应离子去除。

一. 氧气等离子或反应离子去除法

表 3.9 是氧气等离子去除工艺的相关参数^[85]。

Pressure	20 mTorr
Power	20 W
Gas	O ₂ /N ₂
Gas flow	2 sccm/20 sccm

由表 3.9 可知, SU8 的去除速率约为 100nm/min, 但是在去除的过程中会对底部材料造成一定的氧化, 尤其是在相变存储器的工艺中, SU8 主要用来刻蚀底层相变材料, 在 SU8 去除的过程中会使相变材料氧化造成损伤。反应离子的刻蚀去除, 主要使用 CF₄/O₂ 的混合气体^[85-87], 其气体比例为 1: 1, 去除速率为 1 μ m/min, 最高可以达到 4 μ m/min。虽然去除速率较高, 但是也存在一些严重的不足。在相变存储器制备工艺中, 电极材料主要是 W, Ti, TiN 等, CF₄/O₂ 对这些电极的刻蚀速率也比较快, 在去除抗蚀剂的同时也会对电极材料的结构造成损伤。因此, 需要寻求一种新的方法来去除抗蚀剂层。

二. 双层抗蚀剂法

SU8 抗蚀剂层的难以去除性, 有多种因素。首先是抗蚀剂固化后形成的环氧树脂强度高, 不溶于常见的有机及酸碱溶液中; 另外是抗蚀剂与基底材料的粘附性极强。为有效去除抗蚀剂可以使用一种过渡层来降低抗蚀剂与基底的粘附性。为此我们使用双层抗蚀剂: S6809 与 SU8。S6809 是一种正性紫外光刻胶, 可溶于丙酮。使用双层抗蚀剂对过渡层有一定的要求, 首先是与衬底有较好的粘附性, 并且自身容易去除且对衬底没有损伤; 其次过渡层的加入不能影响上层抗蚀剂的化学性质及光刻分辨率。为此我们首先研究了 S6809 与 SU8 抗蚀剂的曝光工艺。具体过程如下:

- A. 使用 1# 液、2# 液清洗硅片 (同前述);
- B. 将硅片在 150℃ 以上的烘箱中烘 1 个小时去除表面水分;
- C. 旋涂 S6809 过渡层: 转速 3000rpm, 旋涂时间 30sec;
- D. S6809 前烘: 热板, 温度 110℃, 时间 3min, 随后将之冷却;
- E. 旋涂 SU8: 转速 3000rpm, 旋涂时间 30sec;
- F. SU8 前烘: 热板, 温度 95℃, 时间 2min;
- G. 曝光工艺参数如表 3.10;

表 3.10 双层抗蚀剂曝光工艺参数

样品编号	剂量 (μ C/cm ²)	加速电压 (kV)	束流 (pA)	灯丝电流 (μ A)	工作距离 (mm)
1	3	30	2	76	5
2	5	30	2	76	5