

聚甲基丙烯酸甲酯 LB 膜用作高分辨率 电子束抗蚀层的研究

鲁武 顾宁 韦钰

(东南大学 南京 210018)

沈浩瀛 张岚

(南京电子器件研究所 南京 210016)

摘要 应用 LB 技术制备了厚度为 20—100nm 的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 超薄高分辨率电子束抗蚀层。应用改装的日立 S-450 扫描电子显微镜 (SEM), 研究了 PMMA LB 膜的曝光特性和刻蚀条件。结果得到线宽 0.15 μm 的铝掩模光栅图形, 表明此种超薄膜具有良好的分辨率和足够的抗蚀性。

关键词 LB 膜, 电子束刻蚀, 抗蚀剂

1 引言

为了制备高集成度的电子器件, 人们发展了许多高分辨率刻蚀技术, 如电子束、X-射线和远紫外技术等^[1]。由于目前电子束束斑最小已可聚焦至 5 \AA , 使得它在纳米尺寸结构的制备方面有着巨大的潜力, 并且它无需掩模板而可在计算机的控制下直接产生图形。电子束刻蚀的主要局限性在于由于电子束在胶层和衬底中的散射导致曝光区域吸收剂量不均匀而引起的邻近效应。这种效应通常会随着抗蚀层厚度的增加而变得更加严重, 因而超薄抗蚀层可用于减少电子在胶层中的散射以便校正邻近效应。所以为了改善电子束刻蚀的分辨率, 应采用厚度薄于 300nm 的超薄抗蚀层。然而传统的旋转涂布法难于满足制备高质量的超薄抗蚀膜的要求, 因厚度薄于 300nm 时, 这种抗蚀膜常常具有很高的缺陷密度和渗透性以及较差的抗蚀性。为了克服这些旋涂抗蚀膜的不足, 近年来, Langmuir-Blodgett (LB) 膜技术被用来制备高质量的超薄抗蚀层^[2-5]。但是仍存在一些问題, 如较低的热稳定性和机械稳定性以及相对较差的抗蚀性。本文报道了我们采用 LB 膜技术成功地制备了具有良好抗蚀性、热稳定性和机械稳定性的超薄抗蚀膜, 并且利用经我们自己改装的日立 S-450 扫描电子显微镜 (SEM) 电子束曝光, 采用湿法腐蚀的方法, 获得了 0.15 μm 的刻蚀分辨率。

1993-06-07 收到, 1994-02-14 定稿

鲁武 男, 1966 年生, 博士研究生, 主要从事纳米刻蚀技术及量子器件的研究。

顾宁 男, 1964 年生, 副教授, 主要从事分子电子器件的研究。

沈浩瀛 男, 1943 年生, 高级工程师, 主要从事半导体器件的显微分析及微波器件的研究。

2 实验

抗蚀剂为无规的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) (见图 1), 由无锡化工研究院提供, 其重均分子量为 8 万。实验中采用的衬底为真空蒸镀 20nm 铝膜的 $\langle 111 \rangle$ 单晶硅片。

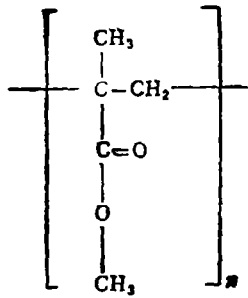


图 1 PMMA 分子结构

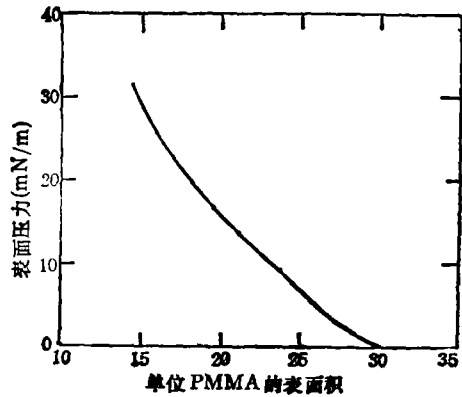


图 2 18°C 下 PMMA 表面积-表面压等温线

PMMA LB 膜沉积是在装配有应变式膜天平的日产 Face Langmuir 槽上完成的。亚相为经纯玻璃器皿中二次蒸馏的去离子水, 用微量注射器每次滴入 150 μ l 经氯仿稀释的 PMMA 使其在液面铺开, 其浓度为 PMMA:氯仿=0.52mg/ml。由于 C=O 集团的亲水性使其指向亚相表面, 经过慢速压膜后, 得到 PMMA 的表面积-表面压等温曲线, 如图 2 所示, 其测量温度为 18°C。

整个过程采用垂直提拉法提膜, 提膜条件为: 表面压 15mN/m, 在该表面压下, 聚合链被认为是与亚相表面平行的^[6,7]; 提膜速度为 8mm/min, 向上提拉和向下提拉的转移比为 1.0, 这样转移至基片的 LB 膜为 Y 型膜。当第一层膜转移至基片后, 样品在烘箱中 100°C 下放置 4min, 在以后的提膜过程中, 分别在转移 16 层和 30 层以后在 100°C 下焙烘 3min 以增加层间及膜与衬底之间的粘附性。转移 50 层后, 样品在 100°C 下前烘 30 min。该前烘温度低于 PMMA 的玻璃化温度, 其目的是为了保持 LB 膜形成的有序结构。R. F. W. Pease 等人^[7]用椭圆偏振测厚仪测得单层 PMMA 厚度为 0.85nm, 因而 50 层 PMMA LB 膜的厚度为 42.5nm。整个拉膜过程在 1000 级超净间进行, 温度为 18 \pm 1°C。

实验中用的电子束曝光设备为经改造的由计算机控制曝光的日立 S-450 扫描电子显微镜^[8]。对于 PMMA LB 膜, 曝光条件为点扫描方式, 放大倍数 2000 倍, 30kV 加速电压, 20nm 束径, 1.8 \times 10⁻¹⁰A 束流, 剂量范围为 0.06—1.56 μ C/m。

曝光后, 样品在甲基异丁基酮:异丙醇=1:3 的显影液中 23°C 温度下显影 15s。然后将样品放在光学显微镜下观察图形是否被刻透。抗蚀膜的后烘条件为 80°C 温度下后烘 40min。

后烘以后, 将样品置入去离子水:磷酸=4:1 的腐蚀液中腐蚀 90s, 从而将显影图形转移到铝膜上, 然后用丙酮将胶去掉, 并用原子力显微镜观测铝膜的缺陷情况, 用扫描电子显微镜测量刻蚀图形的线宽。

3 结果和讨论

图 3 给出了采用上述刻蚀技术得到的光栅图形。它是 SEM 在 15kV 加速电压、放大倍数 1 万倍下测得的, 其曝光条件为 30kV 加速电压、20nm 束径、 1.8×10^{-10} A 束流。对图中线条电子束采用一次扫描方式刻画曝光。图中的亮线为刻蚀的线条, 其中细线的曝光剂量为 $0.06 \mu\text{C}/\text{m}$, 粗线的线扫描曝光时间为细线的两倍, 因而其曝光剂量为 $0.13 \mu\text{C}/\text{m}$ 。图中细线条的线宽为 $0.15 \mu\text{m}$, 粗线条的线宽为 $0.25 \mu\text{m}$, 说明 LB 超薄抗蚀层具有小于 $0.5 \mu\text{m}$ 的高刻蚀分辨率。实验中, 对显影过的样品用显微镜观测结果表明, 在上述曝光条件下, 曝光线条已被完全刻透。经湿法腐蚀后, 用原子力显微镜观测没有发现直径大于 15nm 的针孔, 表明用 LB 技术制备的 PMMA 抗蚀膜质量高、耐酸性腐蚀液性能好。这种抗蚀膜还克服了传统的旋涂 PMMA 抗蚀层经后烘以后容易出现“塌胶”的缺点。另外, 相对于其它对电子束敏感的两性分子, 如硬脂酸锰、聚丙烯酰胺、 ω -23 碳烯酸等, PMMA 没有长的疏水链, 因而 PMMA LB 膜具有更好的坚挺性。通过比较不同的样品, 我们发现在提膜间歇的预烘过程非常重要, 它能够增强膜与衬底间的粘附性从而提高其抗蚀性。在曝光过程中, 如图 4 所示, 随着曝光剂量的变化, 刻蚀图形的线宽亦随之在 0.45 — $0.15 \mu\text{m}$ 间变化, 说明选取合适的曝光条件对提高刻蚀的分辨率亦是十分重要的。然而, 由于受曝光设备的限制, 未能肯定我们采用的曝光条件是最好的。

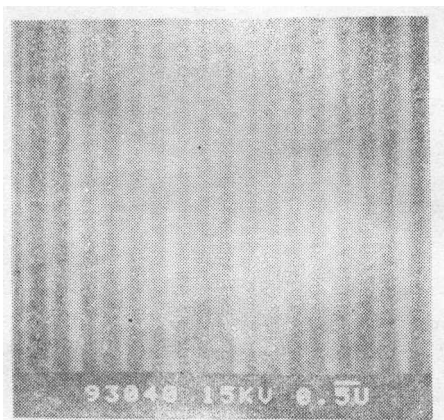


图 3 采用改装的日立 SEM 曝光在蒸有 20nm 铝膜的硅片上 50 层 PMMA LB 膜作为抗蚀层刻蚀得到曝光条件为 30kV 加速电压、20nm 束径、 1.8×10^{-10} A 束流、细线和粗线的曝光剂量分别为 $0.06 \mu\text{C}/\text{m}$ 和 $0.13 \mu\text{C}/\text{m}$ 的光栅图形

之在 0.45 — $0.15 \mu\text{m}$ 间变化, 说明选取合适的曝光条件对提高刻蚀的分辨率亦是十分重要的。然而, 由于受曝光设备的限制, 未能肯定我们采用的曝光条件是最好的。

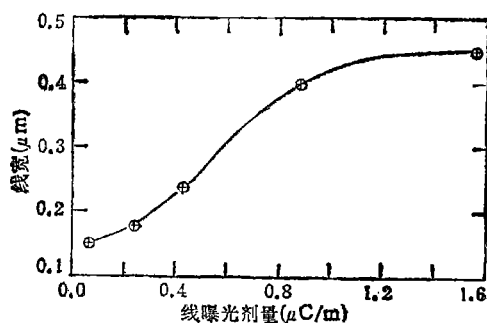


图 4 曝光剂量与刻蚀线宽关系曲线

4 结论

运用 LB 技术, 我们制备了高质量的具有好的坚挺性、低的缺陷密度和好的热稳定性的超薄抗蚀层, 且具有很好的抗酸腐蚀性。利用改装的 SEM 电子束曝光, 用酸性腐蚀液对铝膜腐蚀, 结果得到 $0.15 \mu\text{m}$ 的刻蚀线宽, 表明该曝光系统可在实验室内用作掩模版制作或特种器件的研究。

参 考 文 献

- [1] Bowden M J. Solid State Technol., 1981, 24(1): 73—79.
- [2] Barraud A. Thin Solid Films, 1983, 99(2): 317—321.

- [3] Broers A B, Pomerantz M. *Thin Solid Films*, 1983, 99(2): 323—329.
[4] Kuan S W J, Frank C W, Yenlee Y H, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1989, 7(6): 1745—1750.
[5] Miyashita T, Matsuda M. *Thin Solid Films*, 1989, 168(1): L47—L49.
[6] Stroeve P, Srinivasan M P, Higgins B G, *et al.* *Thin Solid Films*, 1987, 146(1): 209—220.
[7] Kuan S W J, Frank C W, Fu C C, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1988, 6(6): 2274—2279.
[8] 鲁武, 顾宁, 沈浩瀛, 等. 东南大学学报, 1994, 24(1): 117—119.

POLYMETHYLMETHACRYLATE LANGMUIR-BLODGETT FILMS FOR HIGH RESOLUTION ELECTRON BEAM RESIST

Lu Wu Gu Ning Wei Yu

(*Southeast University, Nanjing 210018*)

Shen Haoying Zhang Lan

(*Nanjing Electronic Devices Institute, Nanjing 210016*)

Abstract Ultra-thin (20—100nm) polymethylmethacrylate (PMMA) films prepared by Langmuir-Blodgett techniques have been explored as high resolution electron beam resists. A Hitachi S-450 scanning electron microscope (SEM) has been refitted for a high resolution electron beam exposure system. The lithographic properties and exposure conditions of LB PMMA films were investigated. 0.15 μm lines-and-spaces patterns were achieved by using the SEM as the exposure tool. The results demonstrate that the etch resistance of such films is sufficiently good to allow patterning of a 20-nm aluminum film suitable for mask fabrication.

Key words Langmuir-Blodgett films, Electron beam lithography, Resists