

“十四五”时期国家重点出版物出版专项规划·重大出版工程规划项目



变革性光科学与技术丛书

Laser Thermo-Sensitive Lithography:
Principle and Method

激光热敏光刻： 原理与方法

魏劲松 著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书首先对目前各种光刻技术的原理、方法和特点进行描述与分析比较,由此引出本书的主题——激光热敏光刻;然后详细阐述激光热敏光刻的物理过程、仪器系统、光刻策略、用于超越光斑尺寸的纳米光刻、跨尺度光刻、宽波段光刻、分辨率极限光刻、灰度图形光刻,以及图形转移的方法和相应的实验结果及应用事例。希望本书阐述的内容能从另一个角度分析和理解光刻,从而给目前的光刻技术带来变革性影响,以满足未来个性化和智能化的微电子芯片与微纳结构光电子器件的需求。

本书适合从事激光光刻与加工的工程技术人员、光刻胶研发人员、光刻工艺开发人员,以及高等院校和科研院所的光学工程、材料学、微纳加工、光学仪器等专业的研究生和本科生阅读使用。

版权所有,侵权必究。举报:010-62782989, beiqinquan@tup.tsinghua.edu.cn。

图书在版编目(CIP)数据

激光热敏光刻:原理与方法/魏劲松著. —北京:清华大学出版社,2022.7
(变革性光科学与技术丛书)
ISBN 978-7-302-60745-8

I. ①激… II. ①魏… III. ①激光技术—应用—光刻设备—研究 IV. ①TN305.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2022)第 075917 号

责任编辑:鲁永芳

封面设计:意匠文化·丁奔亮

责任校对:赵丽敏

责任印制:杨 艳

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-83470000 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:小森印刷(北京)有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:170mm×240mm 印 张:14.75 字 数:277 千字

版 次:2022 年 8 月第 1 版 印 次:2022 年 8 月第 1 次印刷

定 价:129.00 元

产品编号:096088-01

丛书编委会

主 编

罗先刚 中国工程院院士,中国科学院光电技术研究所

编 委

周炳琨 中国科学院院士,清华大学

许祖彦 中国工程院院士,中国科学院理化技术研究所

杨国桢 中国科学院院士,中国科学院物理研究所

吕跃广 中国工程院院士,中国北方电子设备研究所

顾 敏 澳大利亚科学院院士、澳大利亚技术科学与工程院院士、
中国工程院外籍院士,皇家墨尔本理工大学

洪明辉 新加坡工程院院士,新加坡国立大学

谭小地 教授,北京理工大学、福建师范大学

段宣明 研究员,中国科学院重庆绿色智能技术研究院

蒲明博 研究员,中国科学院光电技术研究所

丛书序

光是生命能量的重要来源,也是现代信息社会的基础。早在几千年前人类便已开始了对光的研究,然而,真正的光学技术直到 400 年前才诞生,斯涅耳、牛顿、费马、惠更斯、菲涅耳、麦克斯韦、爱因斯坦等学者相继从不同角度研究了光的本性。从基础理论的角度看,光学经历了几何光学、波动光学、电磁光学、量子光学等阶段,每一阶段的变革都极大地促进了科学和技术的发展。例如,波动光学的出现使得调制光的手段不再限于折射和反射,利用光栅、菲涅耳波带片等简单的衍射型微结构即可实现分光、聚焦等功能;电磁光学的出现,促进了微波和光波技术的融合,催生了微波光子学等新的学科;量子光学则为新型光源和探测器的出现奠定了基础。

伴随着理论突破,20 世纪见证了诸多变革性光学技术的诞生和发展,它们在一定程度上使得过去 100 年成为人类历史长河中发展最为迅速、变革最为剧烈的一个阶段。典型的变革性光学技术包括激光技术、光纤通信技术、CCD 成像技术、LED 照明技术、全息显示技术等。激光作为美国 20 世纪的四大发明之一(另外三项为原子能、计算机和半导体),是光学技术上的重大里程碑。由于其极高的亮度、相干性和单色性,激光在光通信、先进制造、生物医疗、精密测量、激光武器乃至激光核聚变等技术中均发挥了至关重要的作用。

光通信技术是近年来另一项快速发展的光学技术,与微波无线通信一起极大地改变了世界的格局,使“地球村”成为现实。光学通信的变革起源于 20 世纪 60 年代,高琨提出用光代替电流,用玻璃纤维代替金属导线实现信号传输的设想。1970 年,美国康宁公司研制出损耗为 20 dB/km 的光纤,使光纤中的远距离光传输成为可能,高琨也因此获得了 2009 年的诺贝尔物理学奖。

除了激光和光纤之外,光学技术还改变了沿用数百年的照明、成像等技术。以最常见的照明技术为例,自 1879 年爱迪生发明白炽灯以来,钨丝的热辐射一直是最常见的照明光源。然而,受制于其极低的能量转化效率,替代性的照明技术一直是人们不断追求的目标。从水银灯的发明到荧光灯的广泛使用,再到获得 2014 年诺贝尔物理学奖的蓝光 LED,新型节能光源已经使得地球上的夜晚不再黑暗。另外,CCD 的出现为便携式相机的推广打通了最后一个障碍,使得信息社会更加丰

富多彩。

20 世纪末以来,光学技术虽然仍在快速发展,但其速度已经大幅减慢,以至于很多学者认为光学技术已经发展到瓶颈期。以大口径望远镜为例,虽然早在 1993 年美国就建造出 10 m 口径的“凯克望远镜”,但迄今为止望远镜的口径仍然没有得到大幅增加。美国的 30 m 望远镜仍在规划之中,而欧洲的 OWL 百米望远镜则由于经费不足而取消。在光学光刻方面,受到衍射极限的限制,光刻分辨率取决于波长和数值孔径,导致传统 i 线(波长为 365 nm)光刻机单次曝光分辨率在 200 nm 以上,而每台高精度的 193 光刻机成本达到数亿元人民币,且单次曝光分辨率也仅为 38 nm。

在上述所有光学技术中,光波调制的物理基础都在于光与物质(包括增益介质、透镜、反射镜、光刻胶等)的相互作用。随着光学技术从宏观走向微观,近年来的研究表明:在小于波长的尺度上(即亚波长尺度),规则排列的微结构可作为人造“原子”和“分子”,分别对入射光波的电场和磁场产生响应。在这些微观结构中,光与物质的相互作用变得比传统理论中预言的更强,从而突破了诸多理论上的瓶颈难题,包括折反射定律、衍射极限、吸收厚度-带宽极限等,在大口径望远镜、超分辨成像、太阳能、隐身和反隐身等技术中具有重要应用前景。譬如,基于梯度渐变的表面微结构,人们研制了多种平面的光学透镜,能够将几乎全部入射光波聚集到焦点,且焦斑的尺寸可突破经典的瑞利衍射极限,这一技术为新型大口径、多功能成像透镜的研制奠定了基础。

此外,具有潜在变革性的光学技术还包括量子保密通信、太赫兹技术、涡旋光束、纳米激光器、单光子和单像元成像技术、超快成像、多维度光学存储、柔性光学、三维彩色显示技术等。它们从时间、空间、量子态等不同维度对光波进行操控,形成了覆盖光源、传输模式、探测器的全链条创新技术格局。

值此技术变革的肇始期,清华大学出版社组织出版“变革性光科学与技术丛书”,是本领域的一大幸事。本丛书的作者均为长期活跃在科研第一线,对相关科学和技术的历史、现状和发展趋势具有深刻理解的国内外知名学者。相信通过本丛书的出版,将会更为系统地梳理本领域的技术发展脉络,促进相关技术的更快速发展,为高校教师、学生以及科学爱好者提供沟通和交流平台。

是为序。

罗先刚

2018 年 7 月

前 言

光刻已经广泛应用于微电子芯片和微纳结构光电子器件(如集成光学与衍射光学器件)的制造。随着技术的发展,人们对光刻也提出了更高的要求,如更小的特征尺寸、更大的光刻面积、更高的光刻速度、更简化的工艺流程,以及满足更加个性化的需求。在光刻的发展历程中,研究人员提出了各种各样的光刻方法,大致可以分为以下几类:①高能束(如电子束、软 X 射线、聚焦粒子束)光刻,优点是能实现高分辨率的图形结构,缺点是设备昂贵,需真空操作,光刻速度慢和光刻面积小;②探针(如热探针、近场探针、扫描隧道探针)光刻,优点是可在大气环境中操作,可得到任意高分辨率的图形结构,缺点是光刻速度极慢,难以大面积光刻;③模板(如掩模曝光、纳米压印、模板自组装等)光刻是一种低成本、高效率的微纳结构刻写加工方法,但昂贵的纳米结构模板使得其难以在个性化、小批量的微纳结构器件中得到应用。

激光直写也是应用非常广泛的一种光刻方法,其基本过程是激光束斑作用于有机光刻胶薄膜上,有机光刻胶薄膜吸收光子能量后发生光化学反应(即曝光),然后进一步显影刻蚀得到图形结构。激光直写由于能在大气环境中进行大面积任意图形结构的快速加工等特点,使得其在微电子光刻掩模板、集成光学和衍射光学器件的制造中得到了较为广泛的应用。传统的激光光刻曝光过程是一种光化学反应,是激光光敏模式的光刻,称为激光光敏(photon-mode)光刻,即激光束作用于光刻胶薄膜(光刻胶薄膜一般为有机材料),光刻胶薄膜吸收光子能量后直接导致化学键等结构变化,完成曝光。曝光后再进行一系列的后烘和湿刻等过程,将图形转移到所需要的硅片或其他基片上,完成整个光刻过程。

尽管光敏光刻已被广泛应用,然而仍具有如下一些不足。

(1) 光刻特征尺寸受制于光学衍射极限,难以获得分辨率低于光学衍射极限的光刻图形。

(2) 难以进行跨尺度光刻。对于一台光刻机,由于激光波长和透镜的数值孔径已经固化,因此特征线宽也随之固定,难以进行跨尺度(光刻特征尺寸任意可调)光刻。

(3) 光刻工艺流程复杂。由于采用有机光刻胶,其含有光酸剂等物质,导致光刻前要进行预烘处理,光刻后要进行后烘及图形固化处理等,整个光刻工艺流程复

杂,难以满足特殊化和个性化需求。

(4) 光刻分辨率受制于分子结构尺寸,导致光刻图形的分辨率和边缘粗糙度难以达到亚纳米甚至原子级。

(5) 光刻胶薄膜的选择性和单一性。光敏光刻采用有机材料作为光刻胶,有机薄膜对光波的吸收具有波长选择性,导致光刻胶薄膜的单一性,即一种波长的光刻仪器需要研制合成相应的光刻胶。

(6) 难以实现宽波段光刻。光刻胶薄膜对光波的选择性吸收决定了一种光刻胶只能采用相对应波长的光刻机,不能实现一种光刻胶既能用于可见光光刻,又能用于深紫外/极紫外(DUV/EUV)光刻。

(7) 图形结构高度由仪器的景深决定。对于短波长光刻仪器,难以达到高度大于 100 nm 的图形。

激光热敏(heat-mode)光刻从物理本质上就不同于光敏光刻,是一种光致热物理反应(包括光致热相变、热非线性、热扩散等),尽管它们都采用激光作为能量源(热敏光刻也可以采用电子束或焦耳热等来提供能量源)。激光热敏光刻的基本原理:激光束斑作用于热敏光刻胶薄膜,热敏光刻胶吸收光子,光子不会直接破坏热敏光刻胶的价键和晶体结构,而是将吸收的光子能量进一步转化成晶格振动,导致热敏光刻胶的温度升高,温度升至某种阈值(如结构相变和晶化)后,热敏光刻胶的价键结构或晶体结构才会发生变化,从而实现曝光。曝光后再利用其选择刻蚀特性进行湿刻,从而完成整个光刻流程。

激光热敏光刻具有以下特点。

(1) 宽波段光刻。热敏光刻的光刻胶一般采用无机非金属薄膜材料,这类材料的吸收光谱一般覆盖从近红外到极紫外的整个光刻曝光波段,可以称为宽波段光刻胶,满足宽波段光刻要求。

(2) 突破衍射极限的光刻。光刻特征尺寸不再受制于光学衍射极限,而是取决于热致结构变化区域的尺寸,而该区域的尺寸不仅受到光斑约束,而且会进一步受到热致相变阈值、热致非线性以及热扩散等多重约束。

(3) 跨尺度光刻。光刻中激光光斑的强度一般呈高斯分布,光斑中心的温度高,向四周扩散并逐渐降低,通过调控热扩散通道和曝光策略,能实现跨尺度光刻。

(4) 亚纳米甚至原子级的图形分辨率。热敏光刻胶一般是无机非金属薄膜,其基本的组成单元是原子,这也决定了热敏光刻的图形结构分辨率和边缘粗糙度能达到亚纳米甚至原子级。

(5) 光刻工艺流程大为简化。热敏光刻胶采用无机非金属薄膜材料,没有交联剂和光酸剂等中间物质,光刻无需固化、预烘和后烘等处理,光刻过程也不会产生气泡等副产物,光刻流程只有涂胶、曝光、湿刻、清洗,因此光刻工艺大为简化。

目 录

第 1 章 光刻技术研究现状	1
1.1 引言	1
1.2 光刻方法	1
1.2.1 掩模曝光技术	1
1.2.2 无掩模光刻	7
1.2.3 光刻技术优缺点	13
1.3 光敏光刻胶材料	14
1.3.1 有机光刻胶薄膜	14
1.3.2 S/Se 基硫系薄膜	17
1.4 本章小结	20
参考文献	21
第 2 章 激光热敏光刻原理	24
2.1 引言	24
2.2 光学光敏光刻	24
2.3 激光热敏光刻	26
2.3.1 原子尺度的线边缘粗糙度	28
2.3.2 无衍射极限光刻	29
2.3.3 跨尺度光刻	31
2.3.4 宽波段光刻	32
2.3.5 正性光刻胶与负性光刻胶的相互转化	34
2.4 硫系化合物快速相变机理	36
2.4.1 伞滑跃模型	36
2.4.2 多元环模型	37

2.5	激光热敏光刻与光学光敏光刻比较	39
2.6	本章小结	40
	参考文献	40
第 3 章	高速旋转型激光热敏光刻系统	42
3.1	引言	42
3.2	系统基本架构	42
3.3	伺服跟踪模块	45
3.3.1	基于双柱面镜的像散法原理	45
3.3.2	聚焦误差信号理论分析	45
3.3.3	计算与仿真结果	47
3.3.4	伺服跟踪模块测试	48
3.3.5	伺服跟踪模块实验结果	52
3.4	样品运动误差测试模块	54
3.4.1	基于单柱面镜的像散法	54
3.4.2	小孔寻焦法的理论分析	57
3.4.3	样品运动台的平面度测试系统	58
3.4.4	样品台的运动平面度测试	61
3.5	极坐标系统图形发生器	62
3.6	任意图形刻写的实验结果	64
3.7	本章小结	67
	参考文献	68
第 4 章	激光热敏光刻中的热扩散调控	69
4.1	引言	69
4.2	激光热敏光刻中的热扩散效应	69
4.3	改变热敏光刻胶的热物特性调控热扩散通道	71
4.3.1	热扩散系数	71
4.3.2	薄膜厚度	74
4.4	通过热传导层调控热扩散通道	76
4.4.1	下 Si 层对热斑的影响	76
4.4.2	上 Si 层对热斑的影响	79

4.4.3	上 Si 层与下 Si 层共同调控热斑	83
4.5	曝光时间的影响	86
4.5.1	高速刻写	86
4.5.2	短脉冲曝光刻写	90
4.5.3	激光热敏光刻方案的优化	93
4.6	本章小结	94
	参考文献	94
第 5 章	硫化物热敏光刻胶薄膜与激光热敏光刻	96
5.1	引言	96
5.2	Te 基硫化物热敏光刻胶	96
5.2.1	AgInSbTe 热敏光刻胶	97
5.2.2	Ge-Sb-Te 光刻胶	100
5.2.3	TeO _x 光刻胶	101
5.3	高速激光热敏纳米光刻	102
5.3.1	光热局域化分析	103
5.3.2	基于高速旋转缩短曝光时间	107
5.3.3	激光热敏纳米光刻	108
5.4	激光热敏光刻的任意特征尺寸调整	109
5.4.1	仿真和分析	110
5.4.2	跨尺度图形结构制造	116
5.4.3	复杂图形结构制造	119
5.5	本章小结	120
	参考文献	121
第 6 章	基于有机薄膜的激光热敏光刻	123
6.1	引言	123
6.2	基于热汽化与变形的热敏光刻	124
6.2.1	分子结构分析	124
6.2.2	热学性质	125
6.2.3	光学性质	126
6.2.4	光热局域化响应的理论分析	127

6.2.5	光刻的物理图像	129
6.2.6	光刻图形结构	130
6.3	热汽化诱导的一次性光刻	132
6.4	基于热交联效应的光刻	135
6.4.1	聚焦光斑诱导局域曝光后烘技术	135
6.4.2	不同曝光功率诱导的光敏光刻与热敏光刻转变	137
6.5	本章小结	140
	参考文献	140
第 7 章	透明薄膜的激光热敏光刻	142
7.1	引言	142
7.2	透明薄膜的激光热敏光刻原理	142
7.3	透明薄膜的光热性质	144
7.4	ZnS-SiO ₂ 薄膜的选择性湿刻机理	145
7.4.1	键合模型	145
7.4.2	包层模型	149
7.5	光吸收层辅助的微纳光刻	151
7.5.1	AgInSbTe 作为光吸收层	151
7.5.2	Ge 作为光吸收层	161
7.5.3	无定形 Si 作为光吸收层	163
7.5.4	AlNiGd 金属玻璃作为光吸收层	163
7.6	AgO _x 作为光吸收层直接图形化	164
7.7	本章小结	167
	参考文献	167
第 8 章	激光热敏灰度光刻与彩色打印	169
8.1	引言	169
8.2	基于微纳结构的激光灰度光刻	169
8.2.1	马兰戈尼效应实现微纳图形化	169
8.2.2	内部汽化膨胀形成鼓包图形	171
8.2.3	利用激光诱导微纳结构进行灰度光刻	174
8.3	基于结晶效应的激光灰度光刻	178

8.3.1	激光能量诱导的反射率变化	178
8.3.2	基于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的灰度光刻	180
8.3.3	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜灰度光刻的应用	181
8.4	基于 TeO_x 结构演化的灰度光刻	183
8.4.1	结构演化特性	183
8.4.2	结构演化诱导灰度图形	184
8.5	其他灰度光刻方法	185
8.5.1	表面氧化	185
8.5.2	晶粒细化	186
8.6	激光热敏彩色打印	188
8.6.1	基于 Sb_2Te_3 薄膜的彩色打印	188
8.6.2	基于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的彩色打印	190
8.7	本章小结	192
	参考文献	192
第 9 章	激光热敏光刻胶的图形转移	194
9.1	引言	194
9.2	基于 ICP/RIE 的图形转移	194
9.2.1	无机热敏光刻胶的图形转移	194
9.2.2	有机热敏光刻胶的图形转移	208
9.3	基于刻蚀技术的 GaAs 图形转移	211
9.4	基于光存储技术的图形转移	212
9.4.1	电镀	212
9.4.2	直接模板压印	213
9.4.3	RIE 转移	214
	参考文献	215
索引	218

第 1 章

光刻技术研究现状

1.1 引言

光刻是制备微电子芯片和微纳结构光电子器件的关键技术之一。通常在光刻胶薄膜上采用曝光和刻蚀技术获得图形结构,随后进一步转移到衬底上。当前光刻技术中,所用光刻胶为光敏光刻胶,曝光一般基于光刻胶吸收光能量,产生光化学反应,即光敏光刻。为满足不同的制备需求,科研人员提出了不同的光刻方法,包括模板法光刻、真空法光刻和探针法光刻等。

1.2 光刻方法

1.2.1 掩模曝光技术

模板法光刻中,首先利用无掩模光刻方法,如激光直写和电子束直写,制备出具有微纳结构的模板或掩模版,随后通过投影光刻或纳米压印技术,将模板或掩模版上的微纳结构转移到硅晶圆上^[1-2]。模板法光刻适合大批量生产应用,如生产超大规模集成电路芯片(integrated circuit, IC)等。

1. 深紫外/极紫外投影曝光

投影光刻已被用于超大规模集成电路芯片的批量生产中。根据技术的发展和各自的生产方式,投影光刻可分为折射式投影光刻和反射式投影光刻。

1) 折射式投影光刻

集成电路制造过程中,最早采用的是接触式光刻技术。在接触模式中,掩模版与光刻胶薄膜的接触方式为直接接触或接近接触,掩模版上的结构按照 1 : 1 比例映射到光刻胶上^[3]。为了提高分辨率、减小掩模损伤及污染问题,科研人员提出了投影光刻,该方法可将掩模版上的结构以 5 : 1 或者 10 : 1 的比例缩微到光刻胶上^[4]。目前主要采用投影光刻技术进行亚微米结构制造,图 1.1 给出了投影光刻技术的基本原理,其中光源发出的光被准直为平行光束照射到掩模版上,最终透过掩模版聚焦在光刻胶上。投影光刻系统的分辨率极限(R)可表示为

$$R = k_1 \frac{\lambda}{NA} \quad (1.1)$$

式中: λ 为光源的波长; NA 为投影物镜的数值孔径; k_1 为光刻工艺因子。从式(1.1)可以看到,为提高光刻系统的分辨率,需要增加 NA 并减小光源波长。

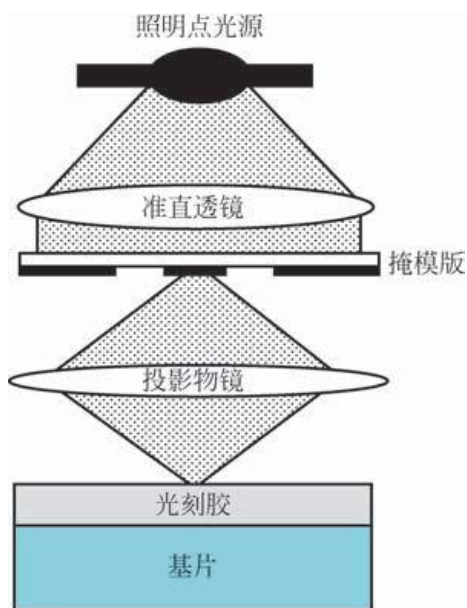


图 1.1 折射式投影光刻系统^[4]

早期,波长为 436 nm 的汞灯被用作曝光光源。然而随着掩模版特征尺寸的减小,波长更短的 365 nm 光源被用于曝光系统。然而,随着芯片制程的逐步减小,额外的加工需求使得在更小特征尺寸的掩模版上进行成像曝光变得更加困难,难以满足 IC 芯片的大批量生产,这是由于汞灯产生的光子能量较小造成的。准分子激光具有高光子能量和更短的波长,通常被选为集成电路中光刻机的曝光光源。准分子激光器主要基于脉冲气体放电,可产生紫外波段的激光。在集成电路制造中,准分子激光器产生的波长主要为 193 nm,位于深紫外(DUV)区域,目前基于该波长制备的芯片最小特征尺寸已减小到 10 nm 量级。然而,采用该波段的激光光源进行光刻曝光,由于

复杂的制造工艺及日益增加的生产成本,进一步减小特征尺寸面临着巨大的挑战。

2) 反射式投影光刻

目前,研发人员提出采用极紫外(EUV)光刻技术,将结构的特征尺寸进一步减小到 3~7 nm,同时降低生产成本^[5]。EUV 严格意义上已不再是一种光学辐射,其曝光波长约为 13.6 nm,被称为软 X 射线。几乎所有材料在该波段都产生强烈的吸收,一般的折射光学系统将不再适用,因此提出了一种反射式光学系统用于极紫外光刻,其基本原理如图 1.2 所示。极紫外光源产生的光束被一组反射镜收

集,并投影到 EUV 掩模上,再被反射到另一组反射镜,反射的 EUV 光束聚焦到极紫外光刻胶上。极紫外光刻过程需要在真空环境下进行,以减小空气对极紫外光的吸收^[6]。

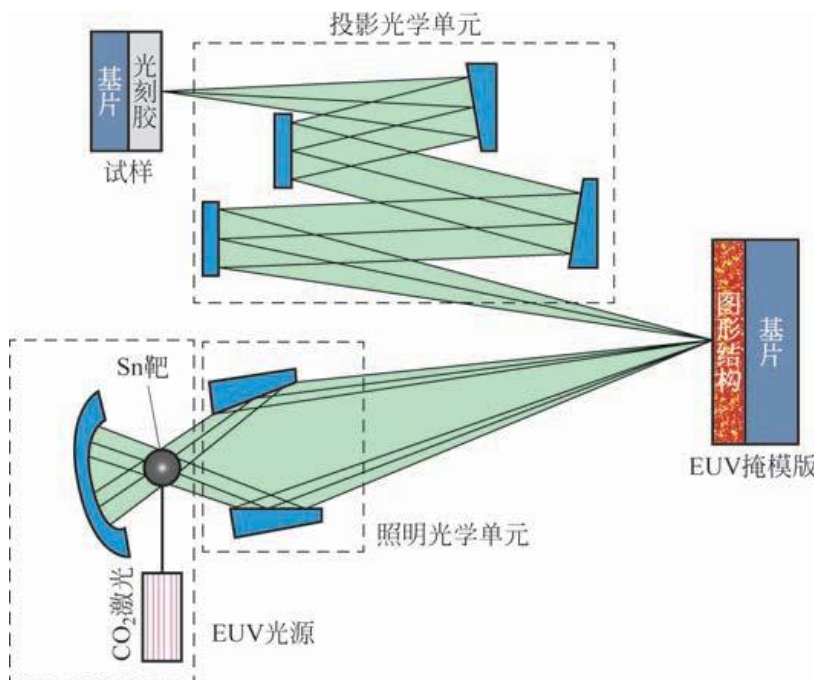


图 1.2 极紫外光刻系统^[6-7]

基于 EUV 光刻技术,芯片特征尺寸可进一步减小到 7 nm 节点及以下^[8-9]。相较于深紫外光刻,EUV 光刻的工艺复杂度低,同时 EUV 光刻增加了设计的灵活性,缩短了生产周期,降低了制造成本。

尽管投影光刻可实现大批量生产且生产效率高,但其昂贵的光刻系统及掩模版成本,使得投影光刻不适合个性化和小批量制造。

2. 纳米压印光刻

纳米压印光刻(nanoimprint lithography, NIL)具有不同类型,主流的纳米压印光刻包括热压印光刻、室温纳米压印光刻、紫外固化纳米压印光刻和反向纳米压印光刻等。

1) 热压印光刻

热压印光刻的基本工艺步骤如图 1.3 所示^[10],工艺流程如下。

(1) 衬底上旋涂聚合物薄膜:在平整衬底基片上沉积厚度为 100~200 nm 的聚合物薄膜,将其加热至 50~100℃ 的玻璃转变温度后进行退火。

(2) 压印:根据聚合物薄膜的黏性,将载有表面微凹凸结构的压印模板压在聚合物薄膜上,压力大小为 50~100 Pa。为了防止压印模板接触到衬底材料,压印

深度应略小于薄膜厚度。

(3) 移除模板：当温度降低到 50℃ 附近时，压印模板和聚合物薄膜自动分离，压印模板的图形被转移到聚合物薄膜上。

(4) 通过反应离子束刻蚀 (reactive ion etching, RIE) 去除压印区域的残胶，露出衬底表面。

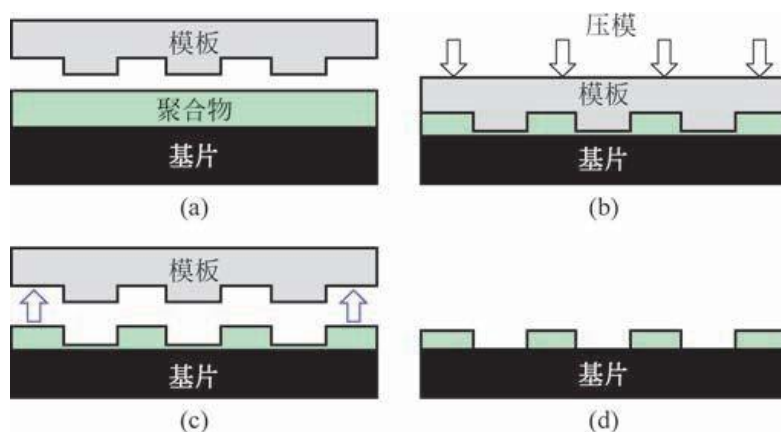


图 1.3 热压印光刻机理^[10]

(a) 基本构造；(b) 压印模板；(c) 移除模板；(d) 反应离子束刻蚀去除残留光刻胶

2) 室温纳米压印光刻

室温纳米压印光刻 (room temperature nanoimprint lithography, RT-NIL) 包括单层和双层两种模式^[3]。图 1.4 给出了双层模式的室温纳米压印光刻过程，采用氢倍半硅氧烷聚合物/聚甲基丙烯酸甲酯 (HSQ/PMMA) 双层结构，压印图形通过反应离子刻蚀被进一步转移到底层。设计的样品结构为“HSQ(40 nm)/PMMA(150 nm)/硅基板”，加热到较高温度时，HSQ 材料具有类似于 SiO₂ 的性质。

室温纳米压印光刻基本流程如下：

- (1) 硅基板上沉积 PMMA 薄膜；
- (2) 180℃ 的环境下，烘烤 PMMA 薄膜 1 h；
- (3) PMMA 薄膜上沉积 HSQ 薄膜；
- (4) 以 150℃ 烘烤样品 2 min，随后在烘箱中以 180℃ 的温度烘烤样品 20 min；
- (5) 采用 Si 压印模板在样品表面压印图形结构，压力大小为 440 bar^{*}；
- (6) 利用氧反应离子束刻蚀，将 HSQ 上的图形转移到 PMMA 薄膜上；
- (7) 利用反应离子刻蚀去除残胶。

与热压印光刻和单层室温纳米压印光刻相比，双层室温纳米压印光刻技术呈现出以下特点：

* 1 bar=100 kPa。

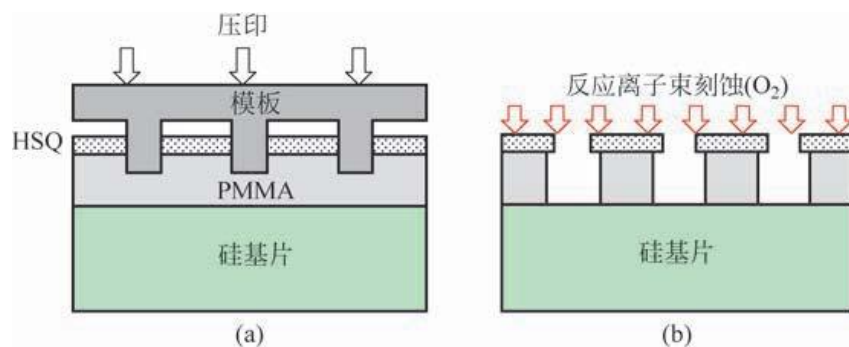


图 1.4 基于室温纳米压印及氧离子刻蚀的 HSQ/PMMA 双层光刻机理^[3]

- (1) 采用反应离子束刻蚀技术,可在 PMMA 薄膜上得到高深宽比的图形;
- (2) 由于 HSQ 材料对氧离子的高抗刻蚀性,HSQ 薄膜的厚度仅为 40 nm;
- (3) PMMA 薄膜可作为缓冲层,为硅基板提供软着陆,避免损坏模板;
- (4) 压印模板可重复利用,无需额外清洗。

3) 紫外固化纳米压印光刻

纳米压印光刻可在室温环境下操作,但压印过程需要高压环境。紫外固化纳米压印光刻(UV-NIL)兼顾低压和室温两个优点^[3]。图 1.5 描述了紫外固化纳米压印光刻的流程,类似于热压印光刻。二者的主要差异在于使用透明的压印模板(如石英玻璃)和紫外固化聚合物。室温下,紫外固化聚合物的黏度在 50~200 mPa·s,将模板压在液体聚合物薄膜上所需压力较小(小于 1 bar),紫外光辐射透明的压印模板,从而使液态聚合物固化,形成图形结构。

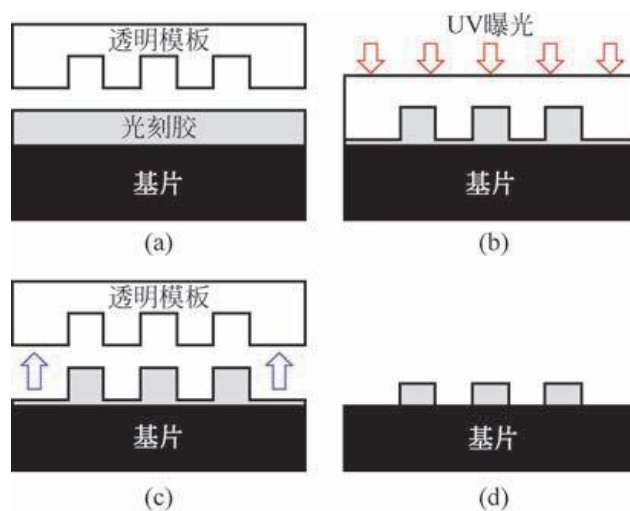


图 1.5 紫外固化纳米压印光刻机理^[3]

(a) 基本构造; (b) 紫外曝光导致聚合物固化; (c) 去模; (d) RIE 移除剩余聚合物

4) 反向纳米压印光刻

图 1.6 为反向纳米压印光刻过程示意图^[3]。旋涂在模板上的聚合物填充在模

板的结构凹槽中(图 1.6(a))。通过软烘法使聚合物中的溶剂蒸发,如果聚合物为聚苯乙烯(PS)或 PMMA 材料,可通过热压印法将聚合物模板结构转移到平坦的衬底上(图 1.6(b1));若聚合物为紫外固化材料,如负性光敏光刻胶或透明模板,可通过紫外固化法转移图形结构到聚合物上(图 1.6(b2))。若基底透明而模板不透明,紫外固化也可在基底端进行。为了使聚合物和基底之间接触更紧密,需要施加一定的压力。脱模之后,聚合物结构被进一步转移到衬底上(图 1.6(c)),这与传统纳米压印光刻得到的结果一致。

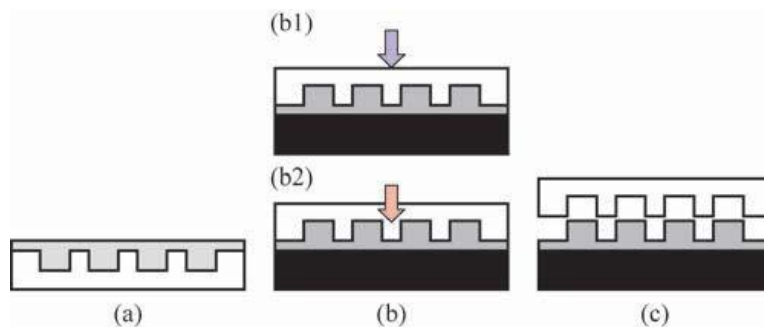


图 1.6 反向纳米压印光刻工艺^[3]

(a) 旋涂聚合物模板; (b1) 反向热压印; (b2) 反向紫外固化压印; (c) 去模

纳米压印光刻可制造高分辨率的纳米结构,且具有低成本、高效率 and 批量生产等优点。然而,由于压印模板和光刻胶材料为直接接触方式,因此压印模板容易被污染。此外,高分辨纳米压印模板通常利用电子束光刻制备,当模板结构在纳米尺度时,制造大尺寸压印模板成本昂贵。

3. 化学自组装

化学自组装可自发形成图形结构而无需人为干预^[11]。自组装过程发生在分子级别,通过非共价键或弱共价键组装,例如,范德瓦耳斯键、静电作用、疏水作用或界面氢键等。基于重力、毛细作用、外部电磁作用,自组装过程同样可发生在宏观尺度。自组装过程中,各部分以特定顺序移动与排列。因此该过程必须发生在液相中或者光滑的表面上,这样各部分才能相互作用和影响。

在真实的自组装过程中,图形结构的形成受多种因素影响,如发生环境、外界能量输入和几何边限定等,最终获得的图形结构是一个平衡状态,其各部分保持相等的距离而不是随机地聚合。一旦分子相互作用达到平衡状态,图形结构就会呈现长程有序的规则排列。

基于化学自组装的纳米结构制备过程如图 1.7 所示^[12]。聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)由于在可见波段透明被选作柔性衬底。首先,采用电子束蒸发技术在衬底上沉积一层 Si 薄膜。其次,在 Si 薄膜表面自组装单层聚苯乙烯球,呈现六方

晶格排列。再通过等离子体刻蚀技术将图形结构转移到 Si 薄膜表面,图形转移过程中,PS 球起到掩模作用。最后,将样品浸泡在三氯甲烷溶液中去掉聚乙烯材料,在柔性衬底上形成 Si 纳米结构。

化学自组装技术仅可制造周期性的微纳结构,如纳米孔和纳米盘等,而一些具有复杂非周期的结构制备比较困难。

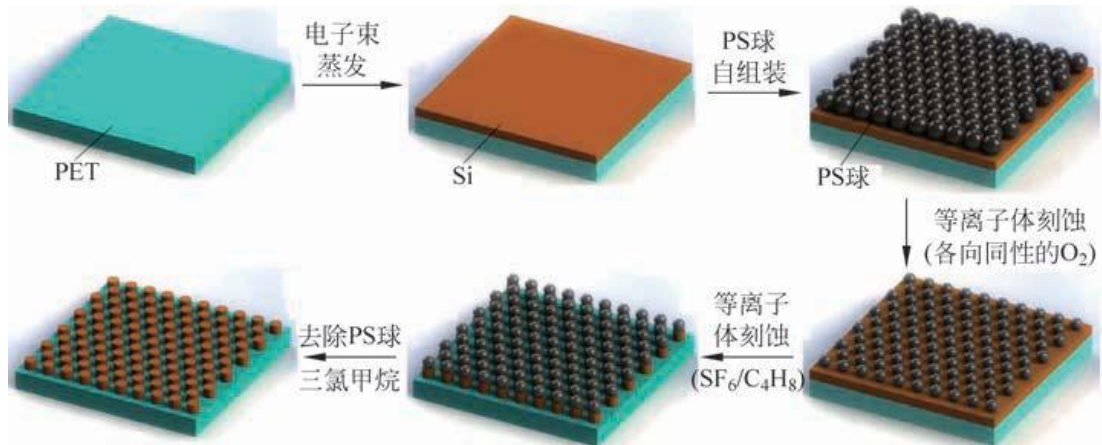


图 1.7 化学自组装制备工艺流程^[12]

1.2.2 无掩模光刻

无掩模光刻技术适合进行个性化和小批量的微纳结构制造^[13]。为满足不同需求,科研人员近年来提出了多种无掩模光刻方法,包括高能量束直写、扫描探针光刻和激光直写光刻等。

1. 高能量束光刻

高能量束一般包括电子束、聚焦离子束、X 射线等。高能量束光刻具有高分辨率的优点,可用于个性化制造及任意纳米结构制备。高能量束光刻一般在高真空环境下进行,因此加工速度慢且成本较高。

1) 电子束光刻

电子束光刻(EBL)起源于 20 世纪 60 年代,与光学光刻的起源时间一致^[14]。电子束光刻采用高斯电子束或可变形电子束来实现高分辨率和高吞吐量需求,分辨率和吞吐量之间的权衡取决于电子束流和光刻胶灵敏度。一般来讲,高电流和高灵敏度会降低光刻分辨率,提高吞吐量。

事实上,由于发现了一种名为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的电子束敏感聚合物材料,电子束光刻开始从扫描电子显微镜演化而来^[15]。由于电子光学能产生精细电子束,使用 PMMA 光刻胶的电子束光刻具有比光学光刻更高的分辨率。到目前为止,电子束光刻结合特殊的电子束光刻胶和工艺,可以制备特征尺寸为 5 nm

的微结构^[16]。目前最先进的电子束光刻已广泛应用于介观结构的制造,其独特的优点在于分辨率高、加工可靠性高、定位与对准精度高,以及图形加工灵活性强。

2) 聚焦离子束光刻

与电子相比,离子具有更大的质量。例如,一个氢离子的质量是一个电子质量的 1840 倍。高质量的离子使其无需通过光刻胶曝光,可直接在材料表面制造微纳结构。随着液态金属离子源(LMIS)的引入,聚焦离子束真正成为一种纳米结构制造工具^[17]。镓是最常用的液态金属材料,其熔点为 29.8℃。高电压产生的静电力作用在液态金属上,把液态金属拉成一个极小的尖端,液态尖端处的电场强度可达 10^{10} V/m。在极高的电场下,液体尖端的金属原子被电离,以场蒸发的形式从液态金属表面逸出,从而产生离子发射。尽管总发射电流仅为微安量级,但由于液体尖端的发射面积积极小,电流密度可高达 10^6 A/cm² 量级。LMIS 使离子束聚焦到 5 nm 以下成为可能。聚焦离子束是一种精细的束流且离子质量大,在某些化学气体的辅助下,以极高的精度直接从表面去除材料,也可直接沉积材料。聚焦离子束成为一种真正灵活且通用的纳米制造工具^[18]。

2. 扫描探针光刻

扫描探针光刻技术起源于扫描探针显微镜。扫描探针显微镜可在纳米和原子尺度上成像、修饰和操纵表面。基于在材料表面进行原子尺度的操纵和修饰特点而提出的扫描探针光刻(SPL)方法,具有纳米级分辨率、操作简单等优点,具有加工有机分子、蛋白质和聚合物的能力,该方法通常用于学术研究。

事实上,SPL 的产生主要包括如下两个原因:

(1) 光刻过程包括机械、热、静电、化学相互作用或它们的不同组合,尖锐的探针通过接触样品表面或接近样品表面纳米级区域进行控制;

(2) 通过不同的方法来控制扫描探针相对于下表面的位置,如探针和导电表面的量子隧穿(对应于扫描隧穿显微镜)及控制探针和表面之间的作用力(对应于原子力显微镜)。

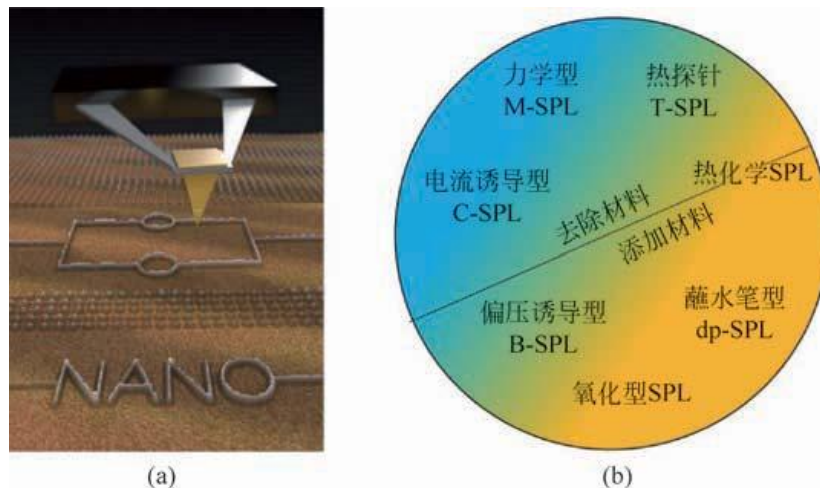
SPL 示意图如图 1.8(a)所示,其中探针用于修饰材料表面^[19]。SPL 可根据光刻过程中使用的驱动机制(如热、电、机械和扩散等)进行分类,如图 1.8(b)所示。这些方法具有一个共同的特点,即使用扫描探针尖端在材料表面进行局部修饰。

相比于电子束光刻等其他技术,SPL 具有如下优点:

(1) SPL 为单步工艺,无需后续的湿法显影;

(2) SPL 兼具成像和光刻功能,成像过程既不影响结构制备,也不涉及光刻操作。

SPL 具有纳米级的制备能力,但探针尖端的寿命较短,刻写速率慢,图形制备效率低。

图 1.8 基于扫描探针光刻的图形化应用^[19]

(a) 探针光刻机理；(b) 基于针尖-表面相互作用的扫描探针光刻分类

3. 激光直写光刻

激光直写(LDW)光刻以其刻写速率快、图形面积大、操作方便等优点,在微纳结构的制备中获得了广泛的应用。激光直写光刻可分为激光干涉光刻、数字显微镜光刻、波带片阵列光刻和聚焦激光直写光刻等。

1) 激光干涉光刻

激光干涉光刻(LIL)是一种光学光刻技术,可在 $1\ \mu\text{m}$ 以下的高分辨率下快速制备大面积周期性微纳结构^[20-21]。光的干涉是指光波的相互作用,产生周期性的最大和最小光强分布。由于来自相同的光源或具有相同的波长,这些光波彼此相干。干涉图案包含周期性极大值和极小值的强度分布,辐射到二维(薄)或三维(厚)光刻胶上,可形成周期性的微纳结构。

LIL 原理如图 1.9 所示,激光束通过针孔聚焦(用于提高相干性),并通过准直镜准直,分成两束,由两个反射镜反射到旋涂有光敏光刻胶的基片上,形成干涉图案。基于光致曝光效应,干涉图形被进一步记录到光敏光刻胶上。

LIL 系统结构简单,无需掩模辅助,可直接在光敏光刻胶上制备大面积的图形结构。然而,LIL 只能制备周期性的点阵或线光栅结构,难以制备任意非周期性结构。

2) 数字显微镜光刻

数字显微镜(DMD)光刻是高速无掩模光刻技术之一^[22-23]。DMD 光刻系统的原理如图 1.10 所示,该系统采用波长为 $430\ \text{nm}$ 的发光二极管(LED)作为光源。为了使光强均匀分布,采用科勒照明和光强均匀化单元。图形分辨率和单次曝光面积取决于光源的波长及物镜的数值孔径(NA)和物镜放大能力。例如,放大倍数

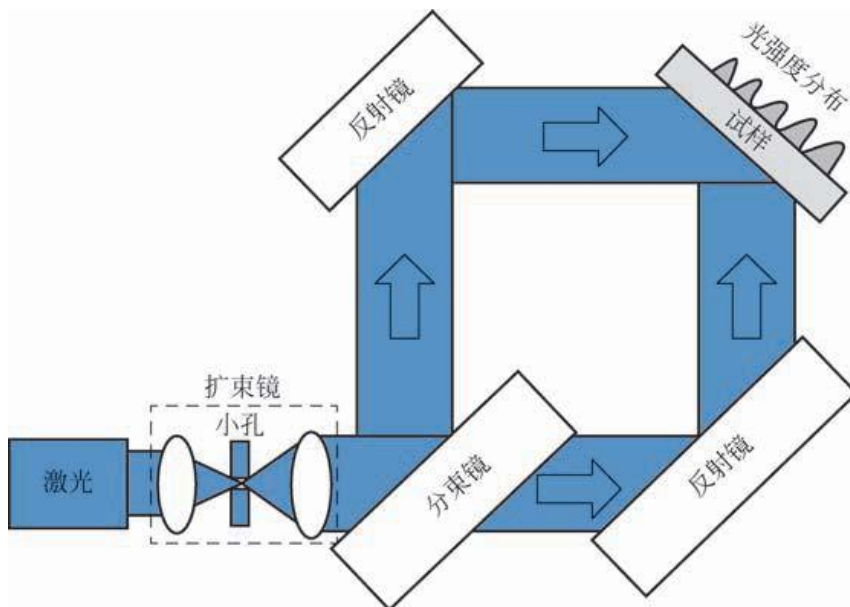


图 1.9 激光干涉光刻原理^[20]

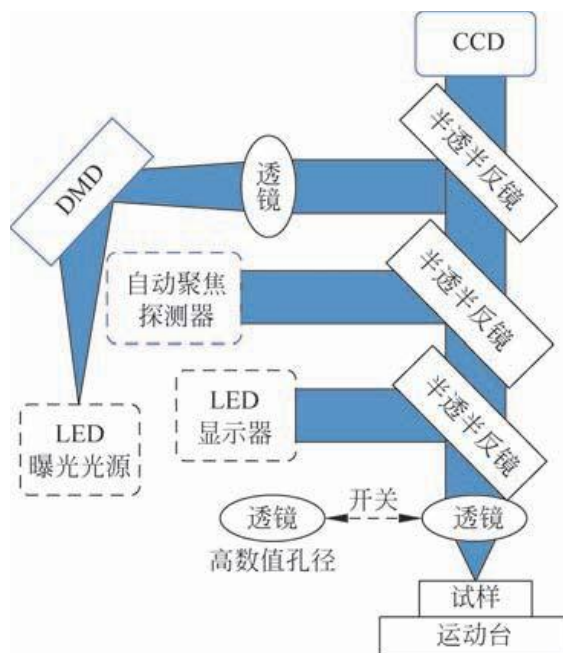


图 1.10 DMD 光刻原理^[23]

为 10 和 100 的物镜分辨率分别为 $1\ \mu\text{m}$ 和 $300\ \text{nm}$ 。低数值孔径和高数值孔径的物镜一次曝光刻写面积分别为 $768\ \mu\text{m} \times 1024\ \mu\text{m}$ 和 $76.8\ \mu\text{m} \times 102.4\ \mu\text{m}$ 。为了进行大面积图形拼接,还需具备高精度位移平台,其 x - y 方向精度需达到 $20\ \text{nm}$ 。

具体的光刻流程如下。

- (1) 准备 BMP、GDSII 或 DXF 格式的曝光图像文件。

(2) 将图像分割成更小的子图像,每个子图像必须小于 DMD 单元尺寸(768 像素 \times 1024 像素)。

(3) 通过自动对焦(AF)系统将来自 DMD 的图像光束聚焦在硅表面。

(4) 将样品台移动到下一个曝光位置,开始自动对焦并曝光。重复上述步骤直到所有图像被曝光。

使用 DMD 光刻技术,无需任何类型的掩模,可快速曝光大面积图像。然而,大面积或高精度的图形拼接较困难,影响光刻的吞吐量。

3) 波带片阵列光刻

波带片阵列光刻(ZPAL)是一种较为新颖的无掩模光刻技术,为芯片的创新设计提供了内在的灵活性和快速的生产周期^[24]。ZPAL 原理如图 1.11 所示,其中波带片阵列实际上类似于衍射透镜阵列,光源采用波长为 405 nm 的 GaN 半导体激光器。衍射透镜将入射光聚焦成光斑阵列辐射到晶圆基底上。衍射极限光斑的大小由透镜的数值孔径决定。使用微机电系统独立控制每束入射光,可实现任意图形的制备。

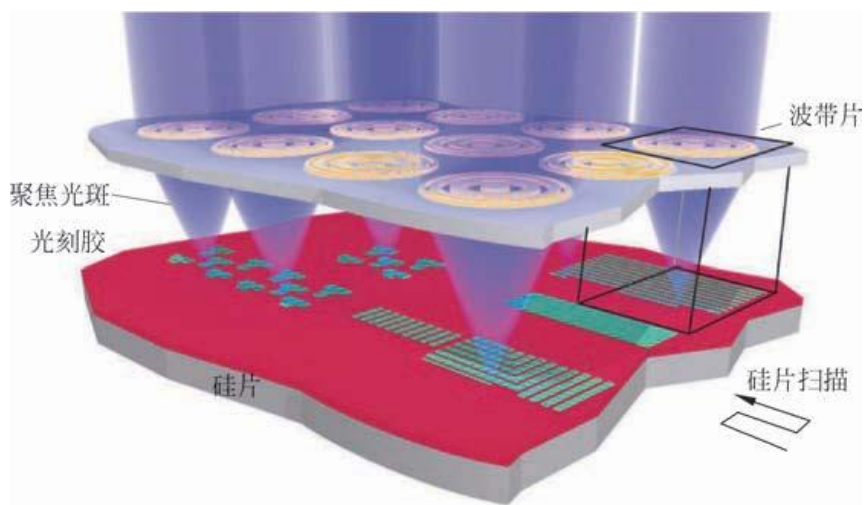


图 1.11 菲涅耳波带片阵列光刻原理^[24]

光刻过程中,工作台采用蛇形运动方式对波带片下方的晶圆进行高精度扫描。控制软件与多路复用器同步,以便在基片上产生所需的图案。图形上的地址网格小于最小特征尺寸,这使得线条平滑、线宽均匀且边缘位置控制精确。然而,由于衍射透镜可以聚焦任何波长的光,因此,ZPAL 技术提供了一种可以将光刻波长扩展到较短波长的解决方案,而无需对原有系统进行较大改动。由于衍射元件具有很大的色差,光源的波长带宽必须足够小。

在 ZPAL 中,波带片由彼此相位差为 π 的同心环组成。焦平面上这些环的一阶衍射相互干涉而形成类似的聚焦光斑。波带片聚焦效率约为 40%。波带片阵

列由许多波带片组成,通常以熔融石英玻璃作为基底材料,采用激光直写和电子束直写在熔融石英玻璃上制备,其数值孔径为 0.70~0.95。

ZPAL 虽然结合了无掩模光刻和并行光束刻写系统的优势,但依然存在部分问题亟待解决:

- (1) 图形分辨率仍受限于激光波长;
- (2) 光刻系统效率受运动台速度和激光功率的影响;
- (3) 多路复用器拼接速度亟待提高,以满足系统大批量生产需求。

4) 聚焦激光直写

聚焦激光直写是一种常见的光刻方法^[25-26]。聚焦激光直写系统的原理如图 1.12 所示。蓝紫激光器发射出波长为 405 nm 的激光束,经滤波和扩束后,反射到物镜,聚焦成衍射极限光斑投射到样品表面。样品放置在移动平台上,如二维压电陶瓷。蓝紫激光器的高频 TTL 调制端口连接到信号发生器,激光可调制成任意脉冲光。激光直写过程中,采用伺服跟踪方式使样品保持在物镜的焦平面上,物镜被安装在 z 方向的压电陶瓷上,可以进行上下伺服运动。

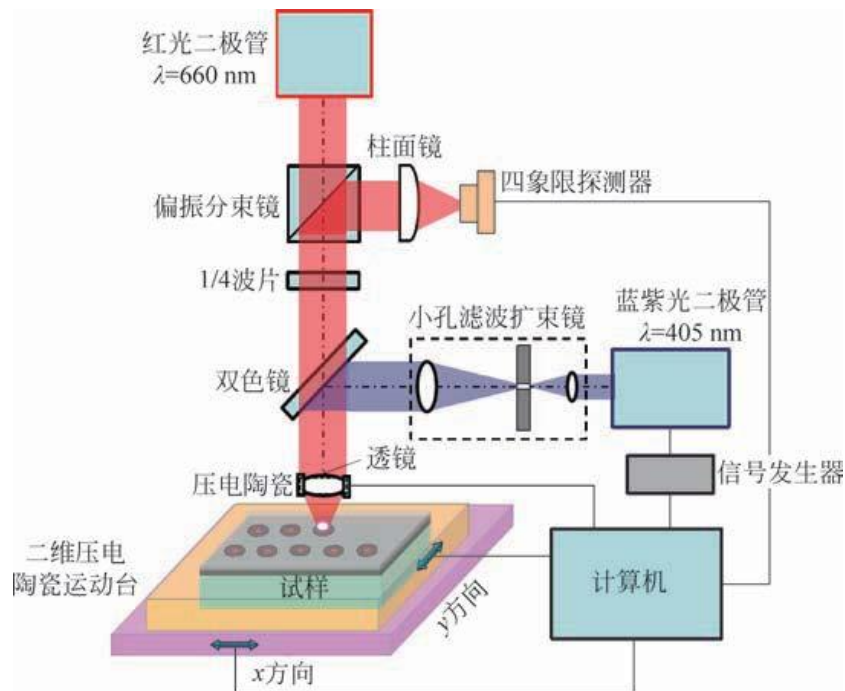


图 1.12 聚焦激光直写光刻原理^[25]

伺服跟踪采用像散法,其中 p 偏振的红光激光束通过偏振分束器和 1/4 波片进入物镜,聚焦于样品表面,经样品反射后,红光再次通过 1/4 波片,成为 s 偏振光, s 偏振光通过柱透镜在四象限探测器上形成焦斑。根据像散法原理,通过柱透镜的焦斑形状可根据物镜焦平面上的样品位置进行调节,包括圆斑,一、三象限椭

圆斑及二、四象限椭圆斑。根据四象限探测器的信号, PZT 将带动物镜沿 z 方向上下移动。结合运动台、图形发生器和激光脉冲信号发生器可实现任意图形刻写。

激光直写光刻可在大气环境下操作, 可实现大面积、高产量结构制备。然而, 激光直写难以克服光学衍射极限, 难以实现从微米到纳米跨尺度结构制备。

1.2.3 光刻技术优缺点

不同光刻技术对比见表 1.1, 由表可知模板基光刻具有效率高、可批量生产等优点, 但是不适宜个性化和小批量制造。激光干涉光刻可实现无掩模制造且产量较高, 但干涉光刻仅可制备周期性的点阵或线光栅结构, 难以制造任意非周期图形结构。另外, 扫描探针光刻的刻写速率一般在微米每秒量级, 相比传统激光光刻, 其刻写速率仍存在数量级的差距。另外, 扫描探针光刻工作面积较小, 只适用于目标表面较小的图形制备。激光直写技术可实现大气环境操作, 可进行大面积结构制备且产量高。然而, 由于存在光学衍射极限制约, 在从微米到纳米的跨尺度结构制备等方面依然面临诸多挑战。

表 1.1 不同光刻方法比较

光刻方法		特征尺寸 (< 200 nm)	高速	大面积	低成本	易操作	任意图形	大气环境
激光直写		否	是	是	是	是	是	是
扫描 探针 光刻	热探针	是	否	否	否	否	是	是
	蘸笔光刻							
	光学探针							
真空 基光 刻	聚焦离子束	是	否	否	否	否	是	否
	电子束							
	极紫外							
	X 射线							
模板 基光 刻	纳米压印	是	是	是	是	是	是	是
	投影曝光							
	化学自组装							

光刻一般在有机光敏光刻胶上进行, 由于涉及软烘、后烘 (PEB) 和硬烘等步骤, 光刻工艺程序复杂。此外, 光刻分辨率受限于有机分子结构, 其中有机光敏光刻胶内部存在较大的分子基团, 因此某些情况下, 具有大分子结构的光敏光刻胶存在图形分辨率低和线边缘粗糙度大等问题。

1.3 光敏光刻胶材料

光刻中的曝光一般基于光刻胶薄膜吸收光子后的光化学反应。这些光刻胶称为光敏光刻胶材料。到目前为止,光敏光刻胶材料主要包括有机光刻胶和 S/Se 基硫系薄膜。

1.3.1 有机光刻胶薄膜

迄今为止,光敏光刻胶已广泛应用于集成电路和其他微纳结构制造。光刻工艺流程如图 1.13(a)所示,包括基片清洗、旋涂光刻胶、预烘、曝光、后烘、显影、硬烘等^[27],主要工艺流程如下。

- (1) 光敏光刻胶溶液制备: 光敏光刻胶材料溶于溶剂形成光刻胶溶液。
- (2) 光敏光刻胶薄膜制备: 光敏光刻胶溶液旋涂在晶圆上形成光敏光刻胶薄膜。

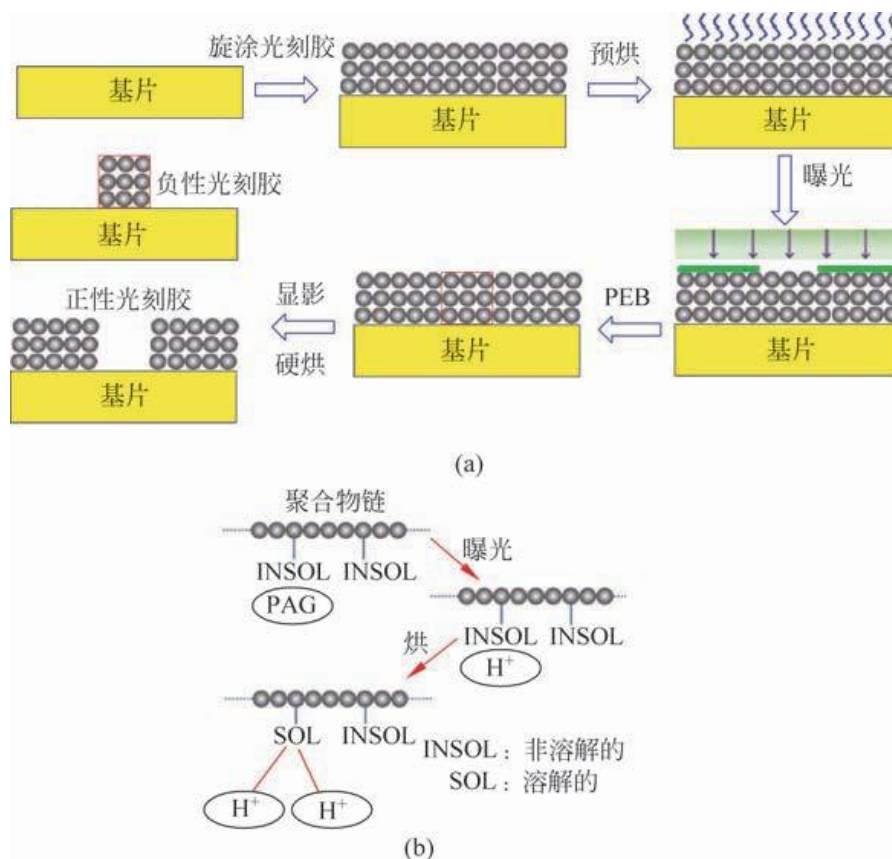


图 1.13 光敏光刻胶与曝光机理^[5]

(a) 光刻流程; (b) 后烘机理

(3) 预烘：去除残留溶剂。

(4) 曝光：光敏光刻胶被曝光后，光刻胶中的光致产酸剂(PAG)会吸收一个光子，并产生一个 H^+ 。

(5) 后烘：后烘可进一步使 H^+ 与不溶基团相互作用，从而提高曝光部分在显影液中的溶解度。同时，后烘过程会释放额外的 H^+ ，使曝光区的不溶性基团完全转变为可溶性基团，如图 1.13(b)所示。

(6) 显影：在溶剂中显影后，需要对光敏光刻胶薄膜进行硬烘，从而提高其机械性能和抗蚀性。显影剂分为有机溶剂(丙酮)和有机碱性溶液(四甲基氢氧化铵)。有机碱性溶液中，光敏光刻胶被认为是正性光刻胶，即曝光区被完全去除，而非曝光区保持不变。若有机溶剂完全去除未曝光区，而保留曝光区，则光敏光刻胶可作为负性光刻胶。此外，整个曝光过程需在黄光室进行。

1. 深紫外光敏光刻胶

目前，193 nm 波长的深紫外(DUV)浸没式光刻技术已应用于半导体工业 10 nm 节点集成电路的工艺制造^[28]。这种情况下，DUV 光敏光刻胶本质上是一种化学放大胶。为了使 DUV 波长保持足够的透过率，DUV 光敏光刻胶的发展也一直沿用原有的非浸没式光刻用的光刻胶的基本结构框架，只是将聚合物骨架结构从聚羟基苯乙烯转变为丙烯酸酯。另外，相比 248 nm 光敏光刻胶，DUV 光敏光刻胶要求更复杂，要求可嫁接到聚合物骨架上并满足所有光刻指标。例如，骨架结构中需引入脂环单元，如降硼烷和金刚烷，以便于实现较高 C:H 并保持足够的耐蚀性(图 1.14)^[29]。由于 DUV 光敏光刻胶中聚合物化学反应复杂性增加，聚合物组成和单体排列的控制对最终的光刻性能(尤其是线边缘粗糙度)起着重要作用。

对于 DUV 光敏光刻胶，骨架聚合物的玻璃转变温度范围是 150~170℃。因此，DUV 化学放大光刻胶大部分处于非退火状态，后烘过程使一些残留活性物质，如光致产酸剂或外部污染物扩散，对光刻过程的稳定性产生一定影响。

2. 极紫外光敏光刻胶

随着 IC 器件制程和特征尺寸的进一步减小，极紫外光(EUV)(波长约 13.6 nm)光刻胶的开发越来越引起科研人员的重视。EUV 光敏光刻胶也是一种化学放大胶，主要由聚合物树脂和光致产酸剂组成^[5]。DUV 和 EUV 光敏光刻胶的差异在于光致产酸剂的敏化机理不同^[30]。DUV 光敏光刻胶中，一些酸的产生是通过聚合物增敏实现(被激发的聚合物中能量或电子转移到光致产酸剂)，而 EUV 光刻胶中聚合物树脂的吸收通常会干扰酸的产生^[31]。从侧壁退化的角度来看，KrF 和 ArF 光刻胶的主体树脂被认为适用于 EUV 光刻胶。开发初期，由于芳香化合物的

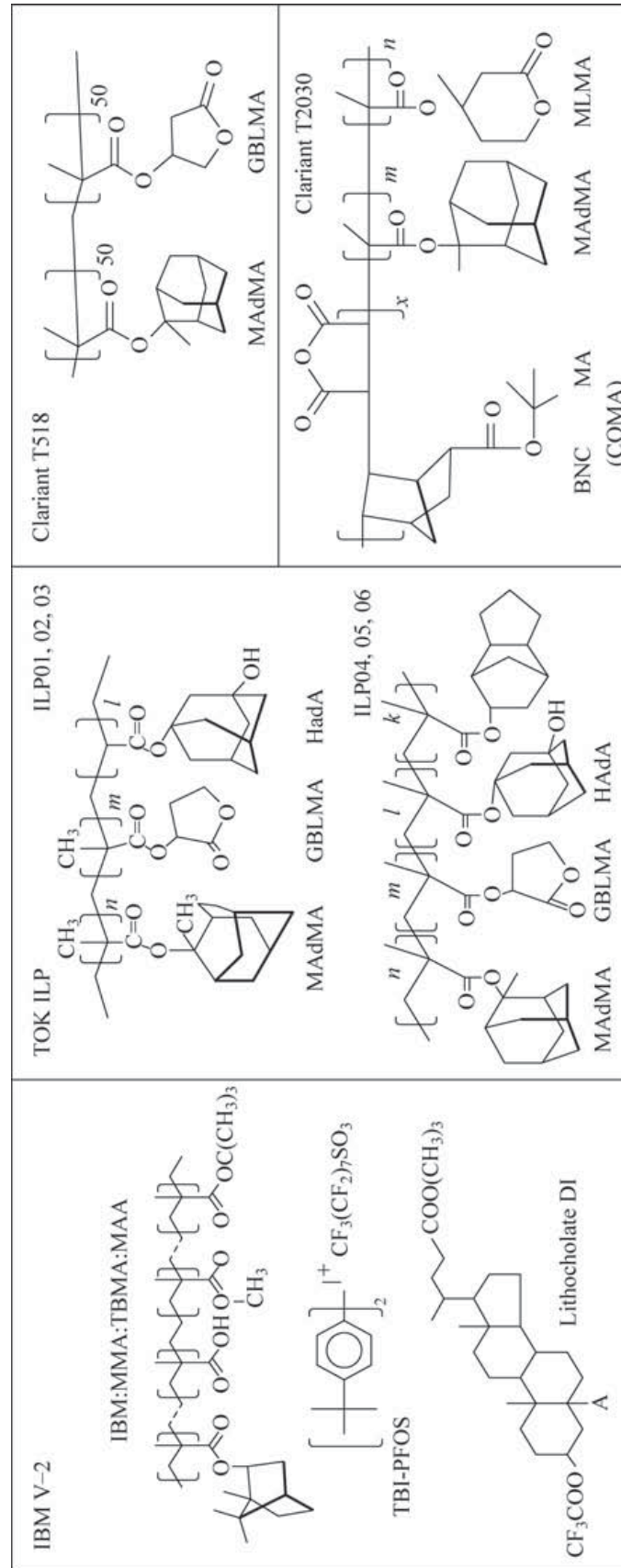


图 1.14 不同正性 DUV 光刻用的化学放大光刻胶^[29]