

国内外光刻胶发展及应用探讨

■ 文 / 崔 杰 翟博涛

阳煤集团纳谷(山西)气凝胶科创城管理有限责任公司研发中心

光刻胶是由感光树脂、增感剂和溶剂为主要成分的一种对光特别敏感的混合液体,别名为“光致抗蚀剂”。光刻胶对光非常敏感,透过光线,其化学特性就会发生变化,因此把光刻胶涂敷在硅基片上,再经过曝光、显影、刻蚀等工艺,就可以将设计好的图形复制到硅基片上,因此光刻胶成为了光电子信息产业中图形复制加工技术中的关键性材料,在其行业内得到了广泛的应用。

随着电子工业中集成电路技术的不断发展,芯片器件的特征尺寸在不断的减小,芯片的集成度越来越高,同时体积也越来越小。作为我国科技界的龙头企业——华为,其自研的麒麟系列芯片现在已经达到了5nm的制程,芯片上集成了150多亿个晶体管。光刻胶的质量和性能对于芯片的光刻工艺有着重要的影响,从最初一块芯片上集成2000个晶体管到现在能集成150亿个晶体管,实现这种爆炸式的性能突破最关键的就

是光刻胶材料也在同步发展,只有光刻胶的性能达标,下游产业链才能有更好的发展。

众所周知,光刻胶在半导体芯片领域有着无法替代的重要性,故在光刻胶发明之后,首先进入了军事领域,运用到国防高科技设备的加工制作,因此在20世纪90年代时,发达国家一直将光刻胶作为战略物资进行控制,对光刻胶的制作工艺进行技术封锁,甚至将光刻胶列为禁运品。到目前为止,高端的光刻胶仍然是发达国家的管控对象。

1 光刻胶的发展

自1925年,美国柯达公司首次将聚乙烯醇和肉桂酸酯用于光学玻璃的光栅蚀刻,即光刻胶的先驱,随后经过数百年的发展,光刻胶的精度也越来越高。有G线和I线传统紫外光刻胶、深紫外光刻胶(248nm和193nm)和极紫外光刻胶(EUV,13.5nm)等。

1.1 G线和I线传统紫外光刻胶

G线和I线光刻胶最早诞生于20世纪80年代,由近代德国科学家约瑟夫·弗劳恩霍夫命名。这2种光刻胶都采用了线性酚醛树脂做膜树脂,重氮萘醌型酯化物作感光剂,唯一的区别就是做成的膜树脂和感光剂在物理结构上有所不同,但在化学性能上就表现出明显的差异,尤其是在分辨率上,这也就导致他们的用途不一样。在制作0.5~0.6 μm 的集成电路时使用G线紫外光刻胶,在制作0.35~0.5 μm 的集成电路时使用I线紫外光刻胶。到90年代中期,I线逐渐取代了G线的地位,因为I线光刻胶可用于6寸和8寸2种晶圆片,所以目前市场需求依然旺盛,仍是应用最广泛的光刻胶。但也存在感光速度慢、黏附性和机械强度低等问题。

1.2 深紫外光刻胶

20世纪90年代末期,IBM的研发人员开发了深紫外光刻胶,G线、I线光刻胶与之有质的区别,它

们均为化学放大性光刻胶。因其曝光波长短,衍射作用小,具有分辨率高、灵敏度高、透过性好、与基片的粘附性好、耐化学腐蚀及耐干法蚀刻性好等优点。目前已经被广泛用于22nm~0.25 μ m集成电路及微细线路的图形加工制作工艺中。

1.2.1 248nm KrF 光刻胶

20世纪90年代末到21世纪初,氟化氪(KrF)光刻胶一直是半导体制程领域内最稳定可靠的光刻胶,其采用新型树脂解决了248nm下的透光性,又引入了光制酸剂,在光照下生成酸,作为催化剂分解树脂,成功通过化学方法将光信号进行放大,解决了传统光刻胶感光速率慢的问题,在21世纪以后,在浸没光刻、多重光刻等新技术的辅助下,KrF光刻系统突破了此前100nm分辨率的瓶颈,在小于100nm的半导体制程工艺中,KrF光刻技术仍然得到最广泛的应用。

1.2.2 193nm ArF 光刻胶

由于248nm ArF光刻胶的主体树脂含有苯环结构,在193nm制程下的透光性太差而无法使用,随后,1992年IBM使用甲基丙烯酸异丁酯的聚合物作为193nm光刻胶材料,但甲基丙烯酸酯呈线型结构,抗干法腐蚀性差,无法实用化。一个重要的转折是发现含2个或3个脂环结构的聚合物能像芳香族聚合物一样经受等离子蚀刻,因此带有酸敏脂环侧挂基团的聚甲基丙烯酸酯就成了193nm光刻胶的基础材料,其具有较好的透光性,机理仍然采用上一阶段的光放大原理。193nm单层光刻胶的分辨率可达150nm左右,随后科研人员通过提高

光刻机的曝光度以及优化了相应的配套技术,光刻胶的分辨率可以提高到100nm左右。目前已成熟地应用于130~100nm的4G的制程工艺,在2002年时,湿浸刻技术的发明使氟化氪(ArF)光刻胶开始用于90nm的制程工艺,后来逐渐延伸到65nm、45nm工艺,甚至32nm、22nm工艺^[2]。

1.3 极紫外光刻胶

由于极紫外光刻光源波长极短,只有13.5nm,单光子的能量为91.48eV,光源功率有限,亟待解决光刻胶的感光速率,出现了2条路径,一条是在传统化学放大型光刻胶的基础上改进,在聚合物中加入新型的基色基团,提高EUV对光子的吸收;另一条是金属氧化物类型,通过引入金属氧化物,提高吸光度,增强感光效率,而且金属氧化物耐刻蚀,可以降低光刻胶的旋转厚度,提高分辨率。当前,台积电已经使用EUV光刻胶量产了5nm芯片,并启动了2nm工艺的研发。

2 光刻胶的应用

光刻胶最终应用于半导体集成电路、平板显示器、印刷电路板(PCB)等领域中,生产难度依次减弱。PCB光刻胶壁垒相对较低,而半导体光刻胶代表着光刻胶技术最先进水平。

2.1 光刻胶在半导体集成电路领域的应用

在半导体集成电路制造中所用光刻胶通常有3种成分:树脂或基体材料、感光化合物(PAC)或者光致产酸剂(PAG)以及可控制光刻胶机械性能(基体粘滞性)并使其保持液体状态的溶剂。要生产这种高技术性的半导体光刻胶,就需要极纯的生产原料,复

杂的生产工艺,更需要长期的研发投入。全球半导体光刻胶市场基本被国外巨头垄断。日本合成橡胶(JSR)、东京应化等一些日本厂商已经有能力供应面向10nm以下半导体制程的EUV极紫外光刻胶。中国在半导体光刻胶市场仅占极少的份额。

2.2 光刻胶在平板显示领域的应用

在平板显示行业,主要使用的光刻胶有彩色及黑色光刻胶、液晶显示器(LCD)触摸屏用光刻胶、薄膜晶体管—液晶显示器(TFT—LCD)正性光刻胶等。LCD(液晶显示器)光刻胶的全球供应集中在日本、韩国、中国台湾等地区,海外企业市场占有率超过90%。彩色光刻胶和黑色光刻胶的核心技术基本被日本和韩国企业垄断。

2.3 光刻胶在PCB领域的应用

在PCB领域内,主要使用的光刻胶有干膜光刻胶、湿膜光刻胶和光成像阻焊油墨。技术壁垒相对较低,中国在全球PCB光刻胶市场中占据主导地位,市场份额约为93.5%。

2.4 光刻胶在其他领域内的应用

光刻胶行业发展方向基本由下游需求决定,光刻胶还在消费电子、家用电器和汽车通讯等方面得到广泛的应用,例如日常生活中经常拍照用的相机、智能电器以及汽车电子多媒体和3D激光切割加工等都是采用光刻技术完成的。

3 国内外光刻胶的现状

3.1 国外光刻胶的现状

光刻胶的生产销售起步于20世纪50年代。根据国际半导体产业协会(SEMI)关于光刻胶发展数据的统计结果显示,在2002—2007年这一区间

内光刻胶的发展速度非常快。其快速发展的主要原因是市场对248nm和193nm光刻胶的需求量持续增长。受2008年金融危机的影响,全球的经济都遭受到了巨大的危机,光刻胶的发展在这段时间内也不可避免地减缓。但金融危机之后,2010年11.38亿美元和2013年15亿美元的销售额,无不昭示着光刻胶又迎来了美好的发展。2016—2019年,全球半导体光刻胶的市场规模从15亿美元增长至2019年的18亿美元,年复合增速达6.3%。2020年,全球半导体光刻胶市场规模约为19亿美元。全球半导体光刻胶领域主要被日本合成橡胶株式会社(JSR)、日本东京应化工业株式会社(东京应化TOK)、日本信越化学工业株式会社(信越化学)、富士胶片集团和罗门哈斯材料有限公司等头部厂商垄断,尤其是高端EUV和ArF光刻胶几乎完全被美国和日本控制。截至2019年,JSR全球占比28%,居第1。东京应化占21%,美国罗门哈斯占15%,日美合资企业占比87%;KrF光刻胶世界前3,东京应化占34%,信越化学占22%,JSR占18%;ArF光刻胶世界前3,JSR占24%,信越化学占23%,东京应化占20%;JSR、信越化学、东京应化是全球仅有能生产EUV光刻胶的3家企业。

3.2 国内光刻胶的现状

在1970年左右,我国开始着力研究光刻胶,最初和国外产品的质

量、性能基本无差别,后来由于日本和欧美国家率先完成了工业革命,使其在研发技术上有了很大突破,近年来随着国内半导体产业的迅猛发展,光刻胶市场又呈现出一片欣欣向荣的景象。但90%以上仍然依赖进口光刻胶,特别是在先进芯片的制程工艺上,国内光刻胶还无法自给。

国内生产光刻胶的企业主要有苏州晶瑞化学股份有限公司、江苏南大光电材料股份有限公司、上海新阳半导体材料股份有限公司等。国产光刻胶的分量仅占10%,而且集中在技术含量低的传统光刻胶上,G线和I线传统紫外光刻胶已实现量产国产化替代,深紫外的ArF和KrF光刻胶处于企业研发阶段,已经可以少量替代,在EUV的高端光刻胶上,中科院化学所和清华大学等科研院校已经提前布局。值得一提的是在02国家重大专项光刻胶项目的支持下,苏州晶瑞和南大光电已经完成深紫外KrF光刻胶生产线的建设,ArF光刻胶进入小批量使用和产品系列化开发阶段。2020年苏州晶瑞花费1100万美元购买了1台二手ASML公司生产的DUV光刻机,全面启动ArF光刻胶的研发工作,用来满足28nm制程的芯片制造,公司已获授权发明专利43项,其中有17项光刻胶相关的发明专利已获授权,公司先后承担国家“85”攻关

和“863”重大专项、科技部创新基金等科技项目。2020年底,江苏南大光电材料股份有限公司宣布自主研发的ArF光刻胶产品成功通过客户的使用认证,成为第一款国产ArF光刻胶,可应用于14nm制程的芯片制造,随着国产ArF光刻胶的突破,半导体材料的国产化替代已经推进到14nm及以下,国内光刻胶还有很大的提升空间,一方面国内光刻胶的市场需求空间巨大,严重依赖进口,另一方面,西方国家还不断实施技术封锁,这就逼的我国半导体材料发展必须要自主可控。

4 结语

伴随全球半导体产业东移,加上我国持续增长的下需求度和政策支持力度。同时,国内晶圆厂进入投产高峰期,由于半导体光刻胶与下游晶圆厂具有伴生性特点,国内光刻胶厂商将直接受益于晶圆厂制造产能的大幅扩张。当前我国高端光刻胶与全球先进水平有近40年的差距,半导体国产化的大趋势下,国内企业有望逐步突破与国内集成电路制造工艺相匹配的光刻胶,所以我们必须要对光刻胶足够的重视,不断向日本和欧美等发达国家学习,努力开发出性能优异的国产光刻胶,使我国在未来的市场中占据一席之地。

10.19599/j.issn.1008-892x.2021.05.008

参考文献

- [1] 庞玉莲,邹应全.光刻材料的发展及应用[J].信息记录材料,2015,16(1):36—51.
- [2] 郑金红.北京化学试剂研究所,北京.光刻胶的发展及应用[C]//全国电子化学品发展研讨会.中国精细化工协会,2006.