

焦点论坛

集成电路制造用光刻胶发展现状及挑战

李冰

(北京科华微电子材料有限公司, 北京 101312)

摘要: 简要介绍了光刻技术的发展和得到更小线宽的途径。详细介绍了不同光刻技术下光刻胶的发展。基于中国光刻胶的发展现状, 提出了加快光刻胶开发与应用的建议。

关键词: 光刻胶; 极紫外光刻; 丙烯酸树脂; 金刚烷

中图分类号: TQ577

文献标志码: A

文章编号: 1008-1100 (2021) 02-0001-05

DOI: 10.19482/j.cn11-3237.2021.02.01

Development status and challenges of photoresist for integrated circuit manufacturing

LI Bing

(Kempur Microelectronics Inc., Beijing 101312, China)

Abstract: The development of lithography and the way to get smaller linewidth were briefly introduced. The development of photoresist under different lithography technologies was introduced in detail. Based on the development status of photoresist in China, some suggestions were put forward to speed up the development and applications of photoresist.

Key words: photoresist; extreme ultraviolet lithography; acrylic resin; adamantane

自 1959 年贝尔实验室的 Robert Noyce 发明首个集成电路以来, 集成电路技术发生了翻天覆地的变化, 集成电路的集成度以每 18 个月翻 1 番的速度发展, 芯片的最小线宽从最初的几十微米进入了 5nm 工艺节点。从智能手机到超级计算机, 从汽车导航到航空航天, 集成电路的应用已深入到生活中的方方面面。在集成电路制造中光刻工艺决定了芯片的最小线宽, 是整个制造中的核心技术, 而光刻胶则是这一核心技术中用到的关键材料。本文从光刻技术的发展入手, 回顾了与之对应的光刻胶的发展现状, 并就光刻胶国产化的进展及挑战进行了总结与展望。

1 集成电路与光刻技术的发展

在集成电路技术的发展过程中, 有两个定律与之息息相关: 一是摩尔定律, 由 Gordon Moore 于 1965 年提出^[1], 即在单位面积制造成本不变的前提下, 单个集成电路芯片上晶体管数量每 1 年翻 1

番, 这一定律在 1975 年被 Moore 修正为每 2 年翻 1 番^[2], 进一步在 1995 年的回顾中定义为每 18 个月翻 1 番^[3]; 另一个是登纳德定律, 是由 Robert Dennard 于 1974 年研究发现的^[4], 其主旨是晶体管尺寸的缩小使得其所消耗的电压以及电流以类似的比例缩小, 即在性能提升的同时功耗降低。摩尔定律从经济学的角度为集成电路的发展提供了方向, 登纳德定律则从物理学的角度为集成电路的发展提供了支撑。推动集成电路小型化发展的核心集中在光刻技术上, 而光刻技术的发展则可以借助瑞利公式 (式 1) 来分析。

$$R = k_1(\lambda/NA) \quad (1)$$

式中, R 为系统可实现的最小线宽; λ 为曝光波长; NA 为曝光系统的数值孔径; k_1 为工艺相关的常数。

从式 (1) 可以看出, 为了得到更小的线宽, 可以从 3 个方面入手: ①降低曝光波长, 光刻技术的发展已经历了宽度、G 线 (436nm)、I 线 (365nm)、

收稿日期: 2021-01-16

作者简介: 李冰 (1983-), 男, 北京科华微电子材料有限公司技术副总, 主要从事光刻胶及配套试剂相关的研发工作。

KrF (248nm)、ArF (193nm) 和极紫外光刻 (EUV) (13.5nm)。②提高曝光系统的数值孔径, 通常 I 线曝光系统的 NA 在 0.57 左右, KrF 系统的 NA 在 0.75 左右, ArF 系统的 NA 在 0.9 左右^[5]。为了进一步提高系统的 NA, 光刻工艺引入了浸没式曝光, 即在光刻胶与镜头间的空气用水替代。以 193nm 为例, 在水中的折射率为 1.44, 相当于空气中波长缩小了 1.44 倍, 提高了系统的分辨率。水的引入使得采用更高折射率的透镜成为现实, 解决了折射率提高焦深 (DoF) 损失的问题^[6]。③降低 k_1 , 主要是通过优化光刻工艺来实现, 主要是分辨率增强技术 (RET, Resolution Enhancement Techniques)^[7], 如离轴照明 (OAI)、相移排膜 (PSM) 及光学临近效应修正 (OPC) 等。

上述 3 方面的技术发展在提高系统分辨率的同时, 也为光刻胶的开发提出了不同的挑战。下面重点分析针对光刻技术的发展和光刻胶技术的发展历程。

2 光刻胶技术发展历程

光刻胶是一种感光材料, 其主要作用是将芯片设计图形从掩模板转移到基片上。在这一过程中, 光刻胶在光的照射下发生化学反应, 引起溶解速率的变化。随着光刻工艺中曝光波长的不断变小, 与之配套的光刻胶材料也随之变化。根据感光波长不同, 光刻胶可以分为 G 线光刻胶、I 线光刻胶、248nm 光刻胶、193nm 光刻胶和 EUV 光刻胶。

2.1 G/I 线光刻胶

G/I 线光刻胶也被称为传统光刻胶, 它基于酚醛树脂-重氮萘醌 (Novolac-DNQ) 体系。其中酚醛树脂为主体树脂, 为光刻胶提供成膜性、耐热性及抗蚀性能; 重氮萘醌为感光材料, 为光刻胶提供感光性能。它的作用机理一方面是酚醛树脂与重氮萘醌之间的溶解抑制效应, 即重氮萘醌上的重氮键与酚醛树脂树脂形成氢键, 降低酚醛树脂在显影液中的溶解速率, 溶解抑制效应的强弱与树脂的结构 (间甲酚/对甲酚的比例, 甲酚间亚叉基的连接方式, 树脂的分子量及分子量分布)、感光剂的结构 (骨架结构、酯化度等) 和感光剂的含量相关; 另一方面是溶解促进, 即重氮萘醌中的 α -重氮酮在曝光后发生沃尔夫重排反应形成烯酮, 烯酮进一步与水发生反应形成羧酸, 羧酸的形成使得整个体系在显影液中的溶解速率大幅度提高^[8]。重氮萘醌光

解反应机理见图 1。

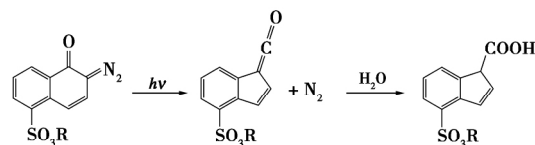


图 1 重氮萘醌光解反应机理

2.2 248nm 光刻胶

在 20 世纪 90 年代, 光刻技术由 I 线转入 248nm 时对光刻胶有了新的挑战, 这一挑战主要体现在 2 个方面, 一是传统光刻胶所用的酚醛树脂在 248nm 处吸光度太强, 无法形成陡直的形貌; 二是光源由高压汞灯变为等离子激光器后, 其强度大幅降低, 需要光刻胶有较好的感光速率。针对这 2 个挑战, 国际商业机器公司 (IBM) 的科学家开发出了化学放大型光刻胶^[9~10], 在体系中采用聚对羟基苯乙烯树脂解决了 248nm 波长下的透光性问题; 引入光致产酸剂 (PAG, Photo Acid Generator), 在光的照射下 PAG 生成酸, 酸作为催化剂催化树脂的反应, 成功通过化学的方法将光学信号进行了放大, 解决了光刻胶的感光速率问题。248nm 光刻胶脱保护反应机理见图 2。

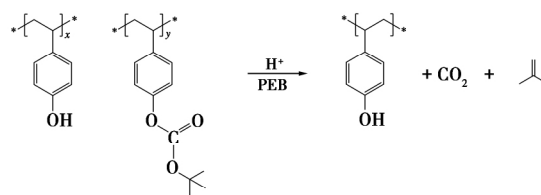


图 2 248nm 光刻胶脱保护反应机理

2.3 193nm 光刻胶

光刻技术从 248nm 转变为 193nm 时, 对光刻胶的挑战主要集中在树脂的透光性上。由于苯环在 193nm 具有本征吸收, 不能用于 193nm 光刻胶中。为了提高树脂的透光性, 193nm 光刻胶通常选用丙烯酸类树脂, 机理上则沿用了 248nm 光刻胶中的化学放大机理^[11]。丙烯酸树脂的引入在解决了透光性问题的同时也带来了新的问题, 即光刻胶的抗蚀能力, 根据日本电气股份有限公司 (NEC) 工程师 Ohnishi 提出的理论^[12], 光刻胶的抗蚀能力与树脂中的碳氢比有关, 碳氢比越高, 抗蚀能力越强。传统光刻胶及 248nm 光刻胶的树脂均是以苯环为主体, 具有较高的碳氢比, 但是丙烯酸树脂的碳氢比相对较低, 在光刻后的刻蚀工艺中无法提供足够的抗蚀能力, 因此 193nm 光刻胶的研究主要集中在如何提高树脂的碳氢比上。较常用

的有将金刚烷、多环内酯等基团作为保护基引入丙烯酸酯体系^[8]中或将稠环烯作为共聚单元引入高分子链中^[13~14]以提高其抗刻蚀能力。193nm 光刻胶树脂单体示例见图 3。

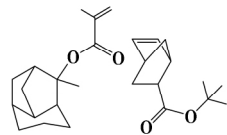


图 3 193nm 光刻胶树脂单体示例

2.4 EUV 刻胶

随着光刻技术从 193nm 浸没式光刻进入到 EUV，光刻胶的设计思路发生了巨大的变化。以往关注的树脂的透光性不再是关注的要点，取而代之的是与 EUV 光刻技术相关的感光速度、曝光产气控制及随机过程效应（Stochastic effects）^[15]。一般 EUV 光刻胶的类型分为以下几种：①金属氧化物类型，其特点是金属氧化物的引入可以提高体系的吸光度，进而提高光刻胶的感光速度；另一方面金属氧化物可以提高体系的抗刻蚀能力，降低光刻胶的膜厚，进一步提高分辨率^[16]；②化学放大型光刻胶改进型，即在传统化学放大型光刻胶的基

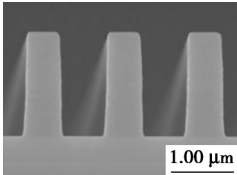
础上进行性能改进，如采用聚合物键合光致产酸剂（PBP，Polymer Bond PAG）改善线条边缘粗糙度（LER，line edge roughness）^[17]；在聚合物中加入吸色基团提高对 EUV 的光子的吸收；③分子玻璃型光刻胶，将小分子作为光刻胶的主体，通过对小分子进行功能化修饰，使其在具备溶解抑制与溶解促进的同时实现优异的涂布性能，小分子为主体可以消除因聚合物分子量分布引起的线条边缘粗糙度问题^[18]。

3 我国光刻胶现状及发展建议

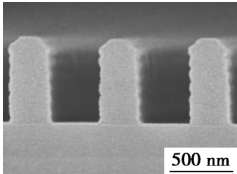
以中芯国际、长江存储为代表的国内集成电路制造企业的技术水平不断提高，国产逻辑电路进入 14nm 工艺节点，闪存（Flash）芯片也进入 128 层工艺制程，与国际先进水平的差距逐步缩小。但国内集成电路制造用的光刻胶还是依赖进口，特别是 8"和 12"产线用的先进光刻胶有 90%以上依赖进口。近年来，先进工艺制程用光刻胶国产化发展迅速，一批本土的光刻胶公司相继推出新产品并取得了良好的市场反馈。不同类型光刻胶的国产化情况见表 1。

表 1 不同类型光刻胶的国产化情况

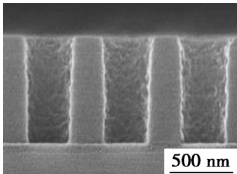
光刻胶类型	应用领域	国产化进程	代表性企业	代表性产品
G 线光刻胶	6"	全面替代	北京科华、苏州瑞红、深圳容大	KMP C5315
I 线光刻胶	6"	大部分替代	北京科华、苏州瑞红、深圳容大	KMP C7500
	8"	少量替代	北京科华、苏州瑞红	KMP C7500， KMP C6000
	12"	少量替代	北京科华	KMP C7600
	248nm 光刻胶	少量替代	北京科华	KMP DK1080， KMP DK1087



0. 75μm L/S



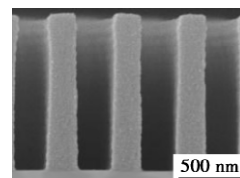
0. 35μm L/S



0. 3μm C/H

续表 1

光刻胶类型	应用领域	国产化进程	代表性企业	代表性产品
	12"	少量替代	北京科华	KMP DK1089 KMP DK2060
193nm 光刻胶	12"	企业研发阶段	南大光电、上海新阳	
EUV 光刻胶	12"	院校研发阶段	中科院化学所、清华大学	

0.25 μm L/S

从表 1 可以看出, I 线光刻胶和 248nm 光刻胶中 8" 和 12" 用产品已经出现少量替代产品, 而先进工艺制程的 193nm 光刻胶和 EUV 光刻胶的 12" 用产品仍在研发阶段, 国产化产品还是空白的。先进工艺制程用光刻胶的国产化替代速度急需加快。

为了加快国产光刻胶的开发与应用, 需要重点提升以下几个方面:

(1) 产学研结合。光刻胶是一个复杂的系统, 既需要对客户需求的明确了解, 也需要对基础化学机理深入研究。单靠企业的力量, 往往不能对技术进行持续深入的投入与突破, 需要与学校、研究院所合作进行光刻胶反应机理的研究, 并以此为基础进行材料的创新。

(2) 建立光刻胶验证的公共平台。光刻胶开发的一大门槛是配方的验证成本太高, 特别是对 193nm 光刻胶与 EUV 光刻胶的开发, 仅曝光机的价格就达数亿元, 这是单个企业或科研院所无法承担的, 需要产业合作建立共同的验证平台以降低研发成本。

(3) 加强光刻胶的工程化技术研究。集成电路制造是复杂而精细的制造业, 作为关键原材料的光刻胶的性能要求也越来越高, 特别是对痕量金属离子杂质 (由十亿分比 (ppb) 级进入万亿分比 (ppt) 级别) 和微小颗粒 (由 0.5 μm 进入 0.15 μm) 的要求越来越高, 需要有相应的工程化技术对光刻胶的质量进行精细的控制。

4 结论

光刻胶作为集成电路制造的关键原材料, 随着光刻技术的发展经历了 G/I 线光刻胶、248nm 光刻胶、193nm 光刻胶, 进入了 EUV 光刻胶时代。光刻胶所用的材料也由传统的酚醛树脂-重氮萘醌,

发展为聚对羟基苯乙烯改性树脂与聚甲基丙烯酸酯体系, 及最新金属氧化物体系。光刻技术的发展与光刻材料的不断创新共同推动 Moore 定律向前延伸, 使得芯片的集成度不断提高。在国内集成电路制造技术飞速发展的同时, 光刻胶的国产化进程却不容乐观, 特别是用于 8" 及 12" 集成电路制造的光刻胶, 国产化率不足 10%, 光刻胶的国产替代迫在眉睫, 需要整个产业密切合作, 以产学研为基础进行技术突破, 与集成电路制造企业协同配合推进产品的应用。

参考文献

- [1] Moore G E. Cramming more components onto integrated circuits[J]. Electronics, 1965, 38: 114.
- [2] Moore G E. Progress in digital integrated electronics[C]. International Electron Devices Meeting, IEEE, 1975.
- [3] Moore G E. Lithography and the future of Moore's law[J]. Proceedings of SPIE, 1995, 2438: 2-17.
- [4] Dennard R H, Gaensslen F H, Yu H N, et al. Design of ion-implanted MOSFET's with very small physical dimensions[J]. IEEE Journal of Solid-State Circuits, 1974, 9: 256-268.
- [5] Matsuyama T, Ohmura Y, Williamson D M. The lithographic lens: its history and evolution[A]. In: 31st International Symposium on Advanced Lithography[C]. Washington: SPIE, 2006.
- [6] Lin B J. The k_3 coefficient in non-paraxial (λ)/NA scaling equations for resolution, depth of focus, and immersion lithography[J]. J of Micro/Nanolithography, MEMS and MOEMS, 2002, 1: 7-12.
- [7] Wong A K K. Resolution enhancement techniques in optical lithography[M]. Cardiff, Wales: SPIE Press, 2001.
- [8] Shih H Y, Reiser A. Dissolution Promotion in novolac-diazoquinone resist[C]. Advances in Resist Technology and Processing XIV. International Society for Optics and Photonics, 1997.
- [9] Ito H, Willson C G, Frechet J M J. Positive- and negative-working resist compositions with acid generating photoinitiator and polymer with acid labile groups pendant from polymer backbone

- [P]. US4491628, 1985-01-01.
- [10] Willson C G, Dammel R R, Reiser A. Photoresist materials; a historical perspective[A]. In: International Society for Optics and Photonics. Advances in Resist Technology & Processing XIV[C]. Santa Clara, CA, United States: International Society for Optics and Photonics, 1997.
- [11] Allen R D, Wallraff G M, Hinsberg W D, *et al.* Designing high performance KrF and ArF single layer resists with methacrylate polymers[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 1993, 6: 575-591.
- [12] Gokan H, Esho S, Ohnishi Y. Dry etch resistance of organic materials[J]. J Electrochem Soc, 1983, 130: 143-146.
- [13] Kim H W, Jung D W, Lee S, *et al.* Design and performance of photoresist materials for ArF lithography[J]. Proceedings of SPIE, 2001, 4345: 776-783.
- [14] Li W J, Varanasi R, Margaret C, *et al.* Rational design in cyclic olefin resists for sub-100-nm lithography[J]. Proceedings of SPIE, 2003, 5039: 61-69.
- [15] Silva A D, Meli L, Goldfarb D L, *et al.* Fundamentals of resist stochastic effect for single-expose EUV patterning[A]. In: Goldberg K A. Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography X [C]. Washington: SPIE, 2019.
- [16] Xu H, Yang K, Sakai K, *et al.* EUV metal oxide hybrid photoresists: ultra-small structures for high-resolution patterning [A]. In: Goldberg K A. Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography IX [C]. Washington: SPIE, 2018.
- [17] Thackeray J, Jain V, Coley S, *et al.* Optimization of polymer-bound PAG (PBP) for 20nm EUV lithography[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2011, 24: 179-183.
- [18] Peng X, Wang Y, Xu J, *et al.* Molecular glass photoresists with high resolution, Low LER, and high sensitivity for EUV lithography[J]. Macromol Mater Eng, 2018, 303: 1700654.

2020 年中国汽车工业经济运行情况

据工业和信息化部网站信息, 2020 年, 我国汽车销量达到 2531.1 万辆, 连续 12 年蝉联全球第一位, 其中新能源汽车销量达到 136.7 万辆, 创历史新高。

2020 年, 我国汽车产销分别完成 2522.5 万辆和 2531.1 万辆, 同比分别下降 2% 和 1.9%。乘用车产销分别完成 1999.4 万辆和 2017.8 万辆, 同比分别下降 6.5% 和 6%。分车型看, 轿车产销分别完成 918.9 万辆和 927.5 万辆, 同比分别下降 10% 和 9.9%; 运动型多用途汽车 (SUV) 产销分别完成 939.8 万辆和 946.1 万辆, 同比分别增长 0.1% 和 0.7%; 多用途汽车 (MPV) 产销分别完成 101.1 万辆和 105.4 万辆, 同比分别下降 26.8% 和 23.8%; 交叉型乘用车产销分别完成 39.5 万辆和 38.8 万辆, 同比分别下降 1.7% 和 2.9%。

2020 年, 中国品牌乘用车累计销售 774.9 万辆, 同比下降 8.1%, 占乘用车销售总量的 38.4%, 占有率同比下降 0.8 个百分点。其中, 轿车销量 195.2 万辆, 同比下降 3.9%, 市场份额为 21%; SUV 销量 468.7 万辆, 同比下降 5.4%, 市场份额为 49.5%; MPV 销量 72.2 万辆, 同比下降 30.6%, 市场份额为 68.5%。

2020 年, 我国商用车产销分别完成 523.1 万辆和 513.3 万辆, 同比分别增长 20% 和 18.7%。分车型看, 货车产销分别完成 477.8 万辆和 468.5 万辆, 同比分别增长 22.9% 和 21.7%; 客车产销分别完成 45.3 万辆和 44.8 万辆, 同比分别下降 4.2% 和 5.6%。

2020 年, 新能源汽车产销分别完成 136.6 万辆和 136.7 万辆, 同比分别增长 7.5% 和 10.9%。分车型看, 纯电动汽车产销分别完成 110.5 万辆和 111.5 万辆, 同比分别增长 5.4% 和 11.6%; 插电式混合动力汽车产销分别完成 26 万辆和 25.1 万辆, 同比分别增长 18.5% 和 8.4%; 燃料电池汽车产销均完成 0.1 万辆, 同比分别下降 57.5% 和 56.8%。

2020 年, 汽车整车出口 99.5 万辆, 同比下降 2.9%。分车型看, 乘用车出口 76 万辆, 同比增长 4.8%; 商用车出口 23.5 万辆, 同比下降 21.4%。2020 年 1~11 月, 汽车工业重点企业 (集团) 累计实现主营业务收入 3.7 万亿元, 同比增长 4.8%; 累计实现利税总额 4733.5 亿元, 同比下降 0.4%。

(申桂英)