

# 在半导体光掩模制备工艺中

## 超微粒干版的使用条件

八七一厂 王志刚

随着半导体中、大规模集成电路的飞速发展，光刻掩模的制备手段和使用材料都发生了巨大变革，乳胶掩模版几乎已全为金属掩模、表面激有防止反射膜的掩模以及橙色透明金属氧化物的掩模所取代。但是在初缩、精缩的过程中母版的制作及在通常的光学照相系统中，暂时还找不到更理想的替代物。所以，如何提高乳胶干版的质量，找出最佳的使用工艺成为从事制版工作的人们不断探讨的课题。本文仅对乳胶掩模版的制备工艺提出一些方法和意见。

### 一、超微粒干版优缺点的简单分析

目前，国内各半导体厂所使用的超微粒干版大致有国产的、本单位自制的、美国的柯达版及日本的樱花版。这些干版虽然在干净程度、光敏度、分辨率等性能上各有差异，但成份、结构都差不多。超微粒乳胶干版是以超平优选制版玻璃作为片基，玻璃厚度在1~2.5毫米之间。作为感光物质的卤化银的载体是乳胶。卤化银均匀地分布在厚度为4~8微米的乳胶层中。当然在乳胶层里还分布着各种增感、固着、防灰雾等化学试剂，在制版玻璃的背面涂有防光晕层，有的超微粒干版在乳胶层与玻璃之间还涂一底层，但基本上是乳胶层、玻璃、防光晕层三层结构。

超微粒干版是在李普曼干版的基础上逐步发展起来的一种乳剂颗粒极细、分辨率极高、各种技术条件要求很苛刻的一种感光材料。它的感光范围在6000埃以下，特别对 $e$ 谱线（5461埃）波长的光波最敏感，因而在以 $e$ 谱线为光源照相时，干版的分辨率最高。这种干版内的卤化银颗粒直径平均在0.02~0.09微米，解相力达1000线/毫米。清洁度高达每平方厘米不多于1个灰尘点（灰尘点直径在3微米以下），表面平整度在1~3微米/厘米<sup>2</sup>以下。表面反射率在5%左右，反差系数也非常高。这种干版由于采用了特殊的增感物质，所以尽管卤化银颗粒很细，光敏性能依然很好，完全可以满足半导体掩模生产设备中光学系统对各项性能指标的工艺要求。

综上所述，可以将超微粒干版的优缺点归纳于下。

优点：高分辨率、高感光度、高清洁度、高平整度。

缺点：寿命短；表面缺陷在使用前不易查出；表面易污染且不易去除；由于乳胶层

较厚，光渗现象及漫反射不易消除，影响了解相力、反差系数和图形边缘的陡直性。

## 二、必须采用最佳工艺设计

为既充分发挥超微粒干版的长处，又努力避免和减少其固有缺陷，我们做了如下工作：

1. 在对涤纶喷漆红膜进行刻图时，将其刻成阴版红膜，也就是撕去的红膜应是电路的图形部分，而透明部分正是无电路图形的空白区。

2. 按正方向贴刻图红膜于装图架上进行曝光照相，用反转显影的工艺处理初缩底版，用这种方法所获得的母版仍然是阴版。

3. 将母版正面向下按规定的要求置于分步重复精缩机上进行拍照。在显微镜观察下用正常的化学显影方法来处理精缩版，这时得到的精缩原版是与实际要求相差 $180^\circ$ 的正版。

4. 直接用精缩版做为原版，在接触式复印机上，以正性光刻胶为掩蔽膜复印光刻工作版，提供生产线使用。这时的光刻工作版恰与精缩版相差 $180^\circ$ ，因而正合于生产的要求。

这样的工艺设计是基于超微粒干版的特点而进行的，有以下优点：

a. 充分利用了超微粒干版的高光敏度、高分辨率和足够的反差。在做精缩，尤其是做初缩版时，其它各种光敏物质（如光刻胶），虽然有的在干净程度和分辨率上比超微粒干版更好，但光敏度差，在一般精缩机上尤其是初缩机上几乎无法使用，于是只好使用在干净程度和分辨率上不十分理想但尚能满足现阶段制版工艺要求的超微粒乳胶干版。

b. 这种工艺设计尽量减少超微粒干版乳胶面的接触磨擦次数。对初缩版的质量要求是最高的，因而在整个制版过程中，绝对避免初缩版面与任何其它物体磨擦，这就保证了初缩版面不被擦伤和沾污。同时，采用精缩版直接翻光刻工作版，减去了翻负版的工序，大大提高了工作版图形完全率的百分比，最高可达99%以上。

c. 刻图红膜上被撕去的仅是极小的电路图形部位，这样做有许多好处。一方面减少了工作量，一方面将其蒙在坐标图纸上可以清晰的检查出刻漏、刻错的地方。少刻的图形可以立即补刻，刻多的地方再用废红膜补上，因为用胶粘补在红膜上，所以非常牢固。另外，还因为大面积红膜之间是一个整体，只是开了些图形窗口，所以韧性很强，小块红膜不易因摩擦而脱落，这就保证了图形的完整性。而局部透明部分落上多余物时在光线透射下极易发现并去除，这就很利于刻图红膜的保管，确保照相时图形的正确与完整。

d. 上述工艺中，在照大相版时我们将红膜刻成阴图，在化学处理底片时运用反转显影工艺。此工艺的采取原因之一是因为红膜刻成了阴图，为了不再翻一次大相版的负版，只好采用反显工艺。二是省掉了十分麻烦而困难的手工版这道工序。根据反转显影的原理与特点，我们不难想像，做出来的初缩版由于第二次充分曝光所显示出的图形反差可以很高，几乎很少有小岛与针孔。由于版图透明部位的银元素已全部被去除，所以

在第二次显影时不会出现灰雾，边缘陡直，若因反差不够，还可以直接进行物理显影以加厚。但是，目前社会上以及国外提出的反转显影工艺确无法保证图形的精确尺寸，也就是说易变形，不好掌握。我们经过六、七年的摸索和改进，找出了一个新的反转工艺和配方，可以精确地控制尺寸，保持反转显影的优点，成品率高，使用方便，具体工艺在后面介绍。

### 三、在显微镜观察下直接进行正常的化学显影处理

装置如图 1 所示。

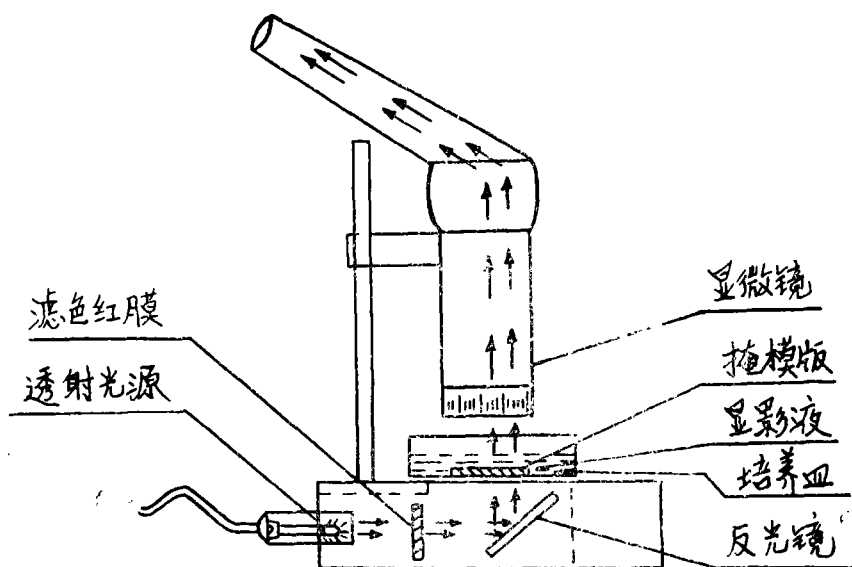


图 1

注：若使用瑞士进口的WIMD型显微镜则只需加上几层滤色用的红膜即可投入使用

我们先给出正常的化学显影的工艺流程，然后再加以重点说明。

- |        |  |
|--------|--|
| 1 水浸   | ( 1 分钟 )                                   |
| 2 显影   | ( D8观察下进行 )                                |
| 3 停显   | ( 醋酸：水=15:85 )                             |
| 4 定影   | ( F <sub>5</sub> 浸渍 5 ~10分钟 )              |
| 5 水洗   | ( 流水冲洗 )                                   |
| 6 清除残胶 | ( NaOH:H <sub>2</sub> O= 2 克:1000毫升中浸30秒 ) |
| 7 水洗   | ( 流水，浸渍 )                                  |
| 8 脱水 1 | ( 浸渍50%甲醇15秒 )                             |
| 9 脱水 2 | ( 浸渍75%甲醇15秒 )                             |
| 10脱水 3 | ( 浸渍100%甲醇15秒 )                            |
| 11干燥   | ( 超净干燥10分钟以上 )                             |

几点说明：

a. 在显微镜直接观察下对已具有潜影的乳胶干版进行化学显影处理（但绝不可进行物理显影），效果是非常理想的。它不再需要多次试验数据，即排除了因温度、显影液的老化程度，照相时电源电压的不稳定等各方面的因素对乳胶版图形的反差、边缘所造成的显影效果一致性的影响。因为可以直接观察和鉴定显影处理的全过程，所以就不会出现显影过度或显影不足的问题。

b. 清除残胶、即去除乳胶表面因在显、定影的处理过程中粘附的胶粒。这些胶粒在复印时若继续存在则对工作版的影响非常大。氢氧化钠溶液不仅可除去表面残胶，且可使干版表面光洁滑腻，不易沾染灰尘。但氢氧化钠的浓度及处理时间应严加控制。

c. 甲醇是一种挥发性不很强的脱水剂，在这里使用的甲醇纯度要求很高。用不同浓度的甲醇脱水可使乳胶表里均匀的脱水，以保证乳胶干版在干燥过程中不变形，不出现龟裂状花纹，达到快速干燥的目的。

实践证明，上述化学显影前后处理的工艺比较理想，它对于图形反差、边缘陡直、杂质残胶的去除、乳胶干版的快速均匀干燥都是一种行之有效的手段。国外76年文献已有部分报导。

#### 四、新型的反转显影工艺及其它化学处理方法

##### 1. 关于反转显影工艺

应用反转显影工艺做精、初缩版的厂所是十分罕见的，因为用这种工艺做出的版图形尺寸不易精确控制。但对于如何改进这种工艺，国内外还是有很多人做了这方面的工作。

日本1976年7月号《精密机械》刊物上的反转显影工艺流程如下：

- 1) 第一次显影 (D<sub>8</sub>, 2:1, 3分钟)
- 2) 水洗 (流水, 2分钟)
- 3) 漂白 (R<sub>0</sub>, 2分钟)
- 4) 水洗 (流水 30秒)
- 5) 净化 (CB<sub>0</sub>, 3分钟)
- 6) 第二次曝光 (流水中, 4分钟)
- 7) 第二次显影 (HRP显影液, 4分钟)
- 8) 定影 (F<sub>5</sub>定影液, 2分钟)
- 9) 水洗 (流水, 5分钟)
- 10) 干燥 (脱水超净干燥)

由英文原书《摄影手册》可查出各配方如下：

R<sub>0</sub>——水:重铬酸钾:浓硫酸=1升:9.5克:12毫升

HRP——为一般高分辨率显影液

CB<sub>1</sub>——无水亚硫酸钠:水=90克:1000毫升

CB<sub>2</sub>——无水亚硫酸钠:水=210克:1000毫升

CB<sub>3</sub>——无水亚硫酸钠:水=10克:1000毫升

CB<sub>6</sub>配方未查到。

国内通用反转显影工艺及配方为：

- 1) 第一次显影 (D8, 一般显影时间)
- 2) 停显 (5%醋酸水溶液)
- 3) 水洗 (流水冲洗3分钟)
- 4) 漂白 (1分钟, 配方为  
浓硫酸:水:重铬酸钾=5毫升:1000毫升:5克)
- 5) 水洗 (流水洗3分钟)
- 6) 清洁 (浸渍3分, 配方为  
水:无水亚硫酸钠:氢氧化钠=1000毫升:5克:1克)
- 7) 水洗 (流水3分钟)
- 8) 第二次曝光 (流水中30分钟)
- 9) 第二次显影 (D8, 显至反差足够高)
- 10) 定影 (20%大苏打定影液中5分钟)
- 11) 干燥 (水洗后干燥)

我们自己搞的反转显影工艺流程为：

- 1) 第一次曝光 (较通常时间多0.5倍)
- 2) 第一次显影 (陈化后D8, 4~7分钟)
- 3) 停显 (醋酸:水=15:85, 10秒)
- 4) 水洗 (流水中10秒)
- 5) 去银 (银全部去除后再加15秒, 配方为  
 $H_2O:CrO_3:H_2SO_4=1000\text{毫升}:4\text{克}:5\text{毫升}$ )
- 6) 净化 (常温下无水亚硫酸钠的饱和水溶液, 30秒)
- 7) 水洗 (流水, 10秒)
- 8) 中和 (停显液中浸渍30秒)
- 9) 第二次曝光 (在100瓦灯光下水浴曝光30秒以上)
- 10) 第二次显影 (D8新鲜显影液, 开灯显影至反差足够高)
- 11) 定影 ( $F_5$ , 浸渍1~5分钟)
- 12) 清洗、脱水、干燥

几点说明：

a. 本工艺主要特点是第一次显影用陈化的显影液长时间的弱显。去银液、净化液不同于其它反显工艺的配方。第一次曝光时间过量, 去银后充分水洗及净化工序后的中和。

b. 第一次显影用的显影液以及长时间的弱显是本工艺关键所在。陈化显影液就是用过多次长时间暴露在空气中的“瘦”显影液。这种显影液内含有大量抑制显影进行的苯醌, 但还具有一定的显影能力以及几乎没有变化的碱性。这些都是我们在反显工艺中对第一次显影使用的显影液所希望具备的条件。因为超微粒干版的乳胶层很厚(4~8微米), 若用其它显影液, 既要使版曝光部位全部显透, 又要使未曝光部位或因光渗现象

见光微弱地方的银离子不被还原是相当困难的，几乎不可能做到。长时间显影的目的是让乳胶被 $NaOH$ 作用而疏松使4~8微米厚的乳胶层里的被感光的卤化银全部有被还原成银原子的机会（第一次曝光时间比正常多0.5倍原因也在于此）。陈化显影液里所含大量苯醌虽然对感光卤化银有一定的抑制作用，能减慢其还原成金属银的速度，但是对于未感光的卤化银抑制能力更强，几乎使它没有被还原成金属银的机会，同时第一次曝光时时间很长，这样虽然漫反射、光渗现象增加，可是应曝光的地方感光与其相比不知要多多少倍，因而他们就更能被陈化的显影液全部还原成银原子。虽然因光渗和漫反射而感弱光的部分也将被还原，但不可能在4~8微米厚的层里全部或大部被还原，所以在第二次曝光和显影后最多只能引起这部分的反差减小。而应被曝光的地方显影充分，整个版没有灰雾，反差很高，尺寸准确。这也是本工艺为什么既能提高乳胶版的反差又能精密控制图形尺寸的主要原因。

c. 去银和净化液配方比较理想。去银液的去银效果快速且干净。净化液除去了对乳胶会起不好作用的 $NaOH$ 。因为反转显影时要将乳胶版长时间在试剂和水中浸渍，所以尽量减少氢氧化钠的作用，从反面提高了乳胶版的牢固程度和寿命。本工艺特别强调去银、净化后的水洗工艺，这是因为本工艺大都进行的是化学反应，生成的无用物质几乎全是水溶性的，可以用水洗去除。若每道工序后处理不净势必影响版的质量及下道工序的进行。

d. 中和不宜使版面发黄。为使反差系数更高，还可在中和以前再由第一次显影开始将上面所有工序重复进行一次，但每道工序时间严格控制在15秒以内，然后再中和并继续进行下道工序。

e. 第二次曝光量一定要强，甚至可以放在光刻机的曝光灯下进行，这时并不怕曝光过量。因为一方面透明部位的银离子已全部在去银时去除，黑暗区的乳胶层里不仅失去部分银，更主要的是许多增感物质在前道工序损失很多，所以需要增大曝光量。第二次显影可以在显微镜观察下显影，也可以将装显影液的培养皿放在白瓷砖上，在白光灯下观察显影，总之要显到足够反差为止，如果显的时间过长版面会变黄。所以若反差实在不够还可以进行物理显影以增加反差。

## 2. 消除针孔、小岛的方法

用我们的反显工艺做大相版，基本上没有针孔产生，如果超微粒干版本身缺陷太多，例灰尘沾附则在版上会出现小岛；有严重缺陷例部分区域无卤化银，则版上会出现针孔。消除办法除在使用前对超微粒干版进行认真挑选外，版上已出现的针孔与小岛也是完全可以消除的。一般针孔的消除是在显微镜观察下以零号毛笔沾以绘图墨汁加以涂补。去除小岛最好的办法是按照涂补针孔的方法加以解决，只不过笔上沾的不是绘图墨汁而是平时配好用以反转显影用的去银液，即让原子态银变成溶解于水的离子态银并用水溶去。若去银后部位发黄则将版浸渍于净化液中而后再清洗之。

## 3. 灰雾、污染、残胶的去除

在显、定影时粘附在疏松状态乳胶表面上的残胶，若不去除，在复印工作版时，就会出现针孔或小岛（由正、负光刻胶而异）。因而不不管是初缩还是精缩版在经过化学处理后均应去以去残胶剂加以处理（除胶剂配方已在三中给出）。经过处理后乳胶表面呈光

滑洁净，虽再放置一段时间表面仍不会受到沾污。

在一般正常显影和物理显影中，常常会发现版面灰雾很大，出现一种像拉丝杯上那样的彩色花纹。这是由于显影液已十分陈旧，曝光量严重不足。解决方法除应及时克服上述原因外，用化学试剂亦可除去版表面的花纹。试剂配方为：

甲液——水：铁氰化钾=500毫升：37.5克

乙液——水：无亚硫酸钠=2000毫升：480克

使用时配成水：甲液：乙液=1000毫升：3毫升：12毫升的试剂（即法梅氏减薄液），用脱脂棉饱蘸此剂轻轻擦拭乳胶表面，然后迅速以水冲洗即可。

#### 4. 快速鉴定反转显影中图形尺寸的准确性

在反转显影工艺中我们给出了第一次显影时间的变化范围，这主要是因为未感光的卤化银并不是绝对不能还原成金属银，尤其是照大相时对光渗透漫反射现象不易采取措施完全消除的情况下更是如此。这就要求我们找出最合适的第一次显影时间。如何在显微镜或投影仪下面一眼可得结论，这里有一简单且具有多种用途的方法。即在做掩模初缩版时都必须有定位线去拉不同光刻版次的水平角度，在刻红膜图时如果将定位线刻成对顶角为直角的两个三角形（如图2）即可解决问题。

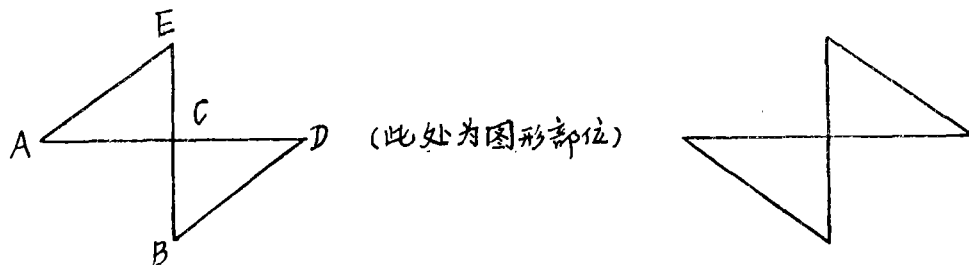


图 2

判断方法为将AD边或EB边重合于投影仪荧光屏上的十字线上，若AC与CD在同一直线上重合，则C必是连点，显影恰到好处；若AC与CD分离，则C点即不是AD也不是BE的交点，说明第一次显影时间太长，应加以缩减；若AC与CD<sub>1</sub>不仅重合，且C点是很大的点，则灰雾必大，说明第一次显影时间短，应适当延长。

另外通过对定位线图形的观察还可以发现和鉴定其它几个较为难以鉴定的技术问题：

①初缩机镜头是否与装图框架保持高度的垂直，也就是通过镜头所成图像是否与红膜图纸保持高度的平行。

②镜头的有效视场能否满足所要拍摄图形尺寸的要求。

③可以直观的通过投影仪鉴定精缩分步重复照相机的分步重复精度。

## 五、建 议

1. 超微粒干版的感光范围在6000埃以下，尤其对e谱线波长的光最敏感，以此光为光源拍照图形分辨率最高。因而我们建议生产照相设备（主要指精缩机）的单位在入

射光源系统中，尤其是在滤色片上下功夫，采用多层镀膜的滤色片，将入射光波长尽量压缩在 $e$ 谱线附近狭窄的波段内。这样虽使光强受到一些损失，但是可以用提高闪光灯的功率或增长曝光的时间加以弥补。另外使用单位在滤色片不十分理想情况下，自己可以在大相版入射方向加上一层至几层滤色片，用以提高精缩原版的质量。

2. 希望有关单位能集中人力、物力迅速研制和生产出一种制版用投影式或接近式曝光机，这种曝光机不需对套装置，但要考虑到光强、视场、分辨能力。如果这个问题解决了的话，那么超微粒干版的寿命就可以增加几个数量级。这不仅可以大大减轻制版人员的工作量，而且可使一台高级精缩机发挥更大作用，而不至于重复往返只能做几种大量生产的光刻版了。

### 《 半导体技术 》

#### 一九八〇年征订启事

四机部半导体专业情报网编辑出版的《 半导体技术 》从一九八〇年起交邮局限国内发行。

本刊报导内容仍为半导体技术方面的科研生产成果。交流科研和生产实践中的经验，技术革新以及综合国外发展动态。

读者对象主要是从事半导体专业的科研和生产的工人、技术员、教师、学生以及技术管理人员、领导干部参考。

本刊为双月刊（逢单月出版），每期90页码，定价每本0.50元，全年为3.00元。需要者请到所在邮局办理预订手续，编辑部不办理订阅手续。

《 半导体技术 》编辑部

一九七九年十一月