

# 應用於奈米微影光阻之奈米複合材料

\*田運宜 \*\*李宗銘 \*李巡天 \*\*\*黃淑禎 \*\*\*陳凱琪  
工研院工業材料研究所 電子有機材料組  
奈米混成有機材料計畫  
\*研究員 \*\*經理 \*\*\*副研究員

## 摘要

「微小化」是21世紀科技發展中的一項重要課題，而在微小化過程中奈米微影技術為用於製作奈米導線、奈米元件或是奈米感測器等細小機構之重要手段，惟此項技術的發展受到光阻性質影響甚巨，為了達到奈米微影嚴苛之規格，傳統單一成份光阻已不敷使用，因此本文將簡單說明目前有機/有機與有機/無機奈米複合材料光阻之發展現況。

## 關鍵詞

奈米微影(Nano-lithography)；奈米複合材料(Nano-composites)；奈米混成物(Nano-hybrid)；有機/有機(Organic/Organic)；有機/無機(Organic/Inorganic)

## 前言

隨著科技進步，各項電子產品在輕、薄、短、小的規格下要求高記憶容量、處理速度與低能源損耗，因此其元件線寬越做越窄、密度越來越高，目前半導體線寬已經達到0.13 $\mu\text{m}$ 。微影製程為半導體工業關鍵技術，而依據美國半導體工業協會(SIA)的推測，超大型積體電路(ULSI)之線寬將於2006年前進入100 nm的尺度範圍，然因傳統微影技術之極限介於微米尺寸，所以目前發展出以X-ray、E-beam、Ion-beam或Extreme Ultraviolet等為

光源之奈米微影製程(Nanolithography)；再則基於光源的變化與工作條件嚴苛等原因，光阻選用得較以往更為嚴謹。

傳統微影光阻主要可分為電子束(E-beam)用之鏈分解型(Chain-scission)光阻及深度紫外光(Deep UV)用的化學增幅型(Chemically Amplified)光阻；就鏈分解型光阻而言，以PMMA使用得最多，一般來說藉電子束照射引起高分子斷鏈後，導致其與未曝光區域溶解度差異而顯影；至於化學增幅型光阻則是由高分子、光酸發生劑(PAG)及溶劑所組成，於紫外光激發下產生路易士酸(Lewis Acid)或布朗士特

酸(Bronsted Acid)等光酸發生劑後，加熱反覆催化鄰近之酸敏感性官能基（增幅效應）造成高分子溶解度變化，於顯影過程中顯出所需的圖案。不過此兩類有機光阻之抗蝕刻、熱穩定等物性普遍不佳，且時常發生圖案坍塌(Pattern Collapse)與平整度(Roughness)不良的現象，因而無法滿足奈米微影所要求之超高解析度與對比性，儘管使用無機光阻可以改善部分問題，但是複雜耗時的製程與昂貴的成本卻大大侷限著其實用性。

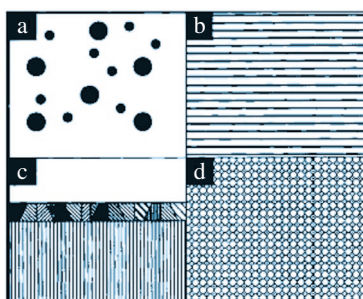
基於單一材料無法達到奈米微影光阻之規格，結合兩種成分以上的複合材料光阻應運而生；原本目的是為了有效加成各組成之優點，但往往因為其分散形態、界面性質不佳或微粒尺度過大而結果不如預期。不過自1990年代奈米複合材料開始發展以來，其特殊的分散形態讓許多問題迎刃而解；奈米複合材料之定義為當固態相大於一（兩相以上）時，至少有一相是以奈米尺度分散的複合材料，分散形態大致如圖一所分類；而可應用於奈米微影光阻之高分子奈米複合材料，依添加物的不同，可分為金屬/高分子、無機陶瓷粉末/高分子、碳化物/高分子與段式高分子奈米複合材料，設計原理與分子結構示於圖二。本文將文獻中的研究結果分為 $C_{60}$ /高分子、POSS/高分子與奈米粉體/高分子三種體系來說明。

## 應用於奈米微影光阻之奈米複合材料

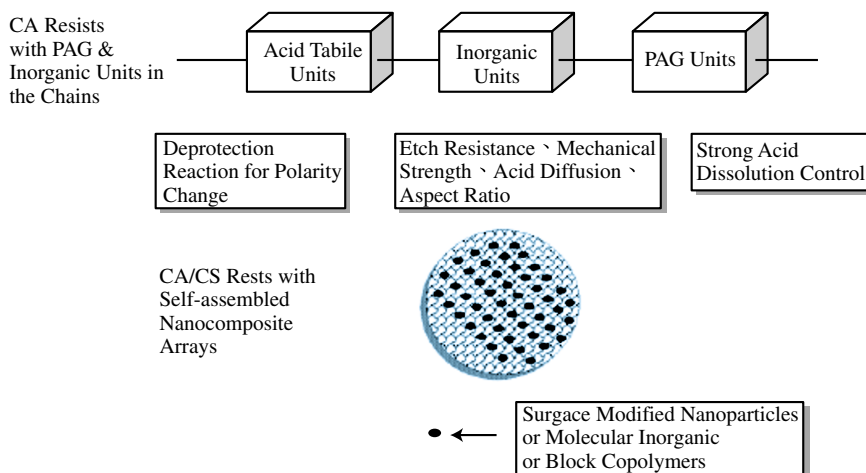
### 一、 $C_{60}$ /高分子奈米複合材料

自 $C_{60}$ 被發現以來，基於其奈米尺度之粒徑和本身結構的可變性，應用範圍相當廣泛；Tada和Kanaya等人曾利用 $C_{60}$ 作為負型光阻，藉由照光聚合反應後結構變化所導致之溶解度差異予以顯影，可得到20 nm的解析度；至於Robinson則使用電子束曝光造成 $C_{60}$ 斷鏈，來改變其溶解度以達到顯影目的。惟 $C_{60}$ 價格昂貴且加工性差，大幅減低了應用空間，因此 $C_{60}$ /高分子奈米複合材料隨之產生。

Ishii等人將 $C_{60}$ 摻入電子束型光阻ZEP520（分子結構示於圖三）；以芳香



◀圖一 奈米複合材料分散形態種類：(a) Cluster；(b) Multilayer；(c) Nano-grained Coating；(d) Nano-phase



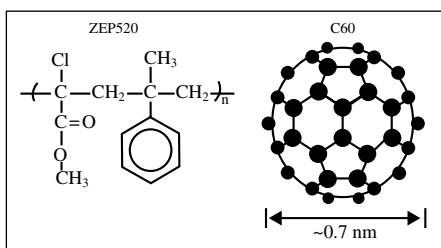
◀圖二 奈米複合材料光阻設計原理

族溶劑溶解 $C_{60}$ 後與ZEP520進行攪拌，形成圖四(a)般之分散形態。傳統光阻的分子結構較為脆弱，儘管其中含有抗蝕刻基團，而旋轉塗佈上基材的薄膜，表面上看起來雖然平貼緊密，但內部仍有許多空間如圖四(b)般未被填滿，以致蝕刻分子可藉該自由空間擴散而產生側蝕，並於顯影過程中引起圖案坍塌之現象，示於圖五(a)。就 $C_{60}$ /高分子奈米複合材料而言，因 $C_{60}$ （尺寸僅0.7 nm）可填補原

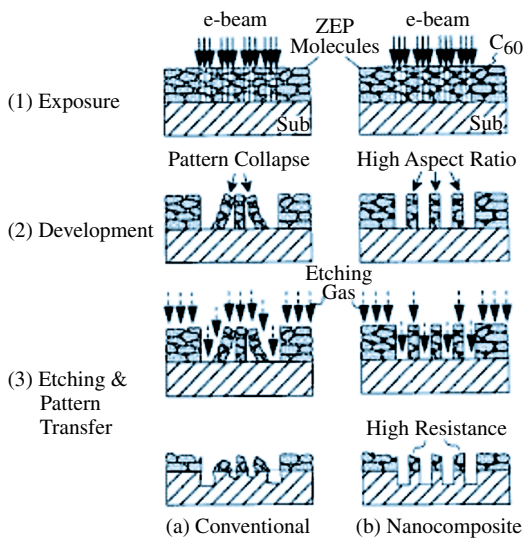
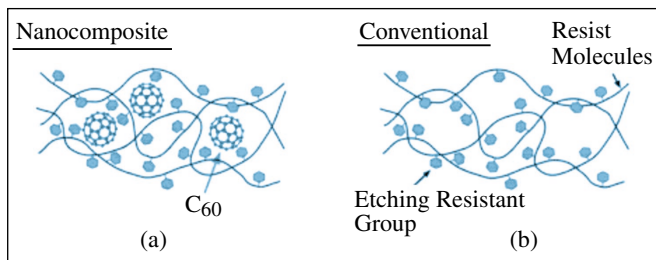
本光阻內之自由空間形成如圖四(a)的分散形態，所以能有效增加機械特性、抗蝕刻性並減少側蝕效應。此外 $C_{60}$ 熔點將近 $700^{\circ}C$ ，則在高溫下其可限制分子鏈運動而增加尺寸熱穩定性；結合上述各項添加 $C_{60}$ 之正面效應，經顯影過程後則可解決圖案坍塌等問題，而得到高解析度、軸向比(Aspect Ratio)的奈米圖案，如圖五(b)所示。

至於 $C_{60}$ 之抗蝕刻效應則從圖六中發現，添加10 wt %的 $C_{60}$ 至ZEP520時，蝕刻速率較純ZEP520下降15%，當 $C_{60}$ 含量增加至30 wt%時蝕刻速率更減低25%，不過在此組成中基於分散性變差之緣故，其解析度與對比性皆不佳。此種 $C_{60}$ /高分子奈米複合材料光阻的解析度和熱穩定

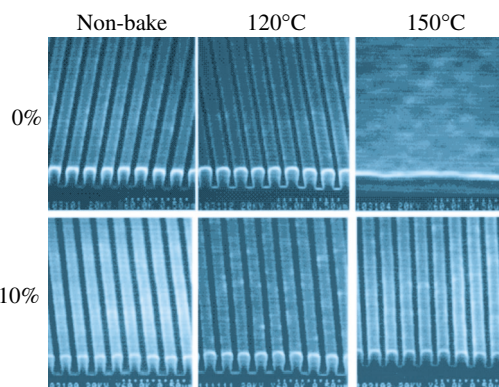
▶圖三 ZEP520光阻與 $C_{60}$ 之分子結構



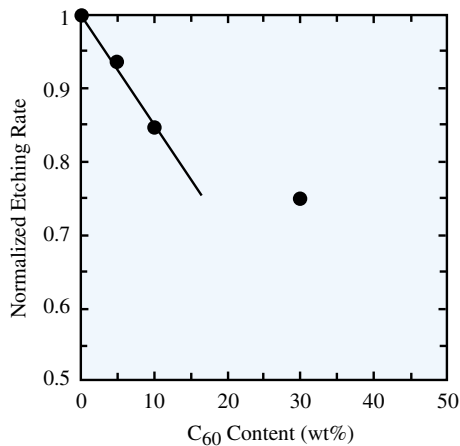
▼圖四 (a) $C_{60}$ /ZEP520奈米複合材料與(b)ZEP520之內部形態



▲圖五 (a)ZEP520與(b) $C_{60}$ /ZEP520奈米複合材料微影結果之比較



▲圖七 ZEP520與10wt% $C_{60}$ /ZEP520奈米複合材料微影圖案之熱穩定性



◀圖六  $C_{60}$ /ZEP520奈米複合材料對 $O_2$ 電漿之蝕刻速率

性，可由圖七中的比較得知，當純ZEP520加熱至120°C時顯影圖案變得模糊，而至150°C時則完全消失；不過添加10 wt%的C<sub>60</sub>至ZEP520時，其顯影圖案一直都維持得非常清楚(R. T.~150°C)，由此可知C<sub>60</sub>的確可限制ZEP520之運動來增加光阻的熱尺寸安定性；另外，從圖八中發現該奈米複合材料光阻圖案線寬從45 nm至25 nm時都相當清晰。惟純C<sub>60</sub>成本較高，因此為了降低成本提高此材料之實用性，目前已有入改用C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>的混合物添入ZEP520中，且發現結果特性與C<sub>60</sub>/ZEP520相去不遠。

## 二、POSS/高分子奈米複合材料

POSS(Polyhedral Oligosilsesquioxane)大小約為1.5 nm，依據Gonsalves等人研究發現，若在光阻高分子的主鏈接上POSS時，其材料之對比性可以在不犧牲感光度的情況下獲得改善。一般來說此種光阻高分子是由POSS、MMA(Methyl Methacrylate)與TBA(Tert-butylacrylate)在溶液中聚合而成，分子結構示於圖九(a)。經X-ray曝光測試後得知，當MMA/POSS比例為85.7/14.3時，感光度變化不大，但是對比度卻大幅增加，因此當無機POSS以奈米尺寸分散在高分子光阻中時，並不會破壞材料之感光性，且基於無機物的穩定性，進而可有效增加對比度滿足奈米微影之規格。此外，這樣的分子結構設計觀念同樣得以應用於化學增幅型光阻中；以Wu等人研究結果為例，利用TBMA(Tertbutyl Methacrylate)當作耦合劑，將POSS接上化學增幅型光阻高分子上，以波長193 nm的光源曝光，所得之圖案有不錯的感光性與解析度，而且藉著無機材POSS阻

擋，也可提升其對O<sub>2</sub>電漿RIE的抵抗能力，不過因為POSS本身較為疏水，所以和PAG之相容性不佳；為了改善這樣的情形，則將PAG以共聚合方式反應形成圖九(b)之結構來增加彼此的相容性。

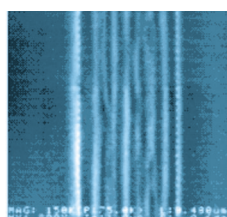
## 三、奈米粉體/高分子奈米複合材料

### 1. 直接分散法

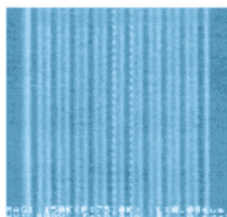
直接將表面改質後的奈米粉體添入高分子光阻中，期待藉無機奈米粉體來增加光阻之尺寸安定性、抗蝕刻性、對比性與解析度等。Merhari等人將經Silane改質過後的SiO<sub>2</sub>奈米粉體（尺寸1 nm~2 nm）直接加入ZEP520中摻混，發現此奈米材料抗蝕刻能力顯著增加，隨之側蝕效應減低。這個現象主要歸功於SiO<sub>2</sub>的原子序大於有機高分子，具有較大之能力阻擋電子行進，所以當SiO<sub>2</sub>奈米粉體均勻分散在基材中時，可有效限制電子運動

▶圖九 含POSS之高分子奈米複合材料光阻

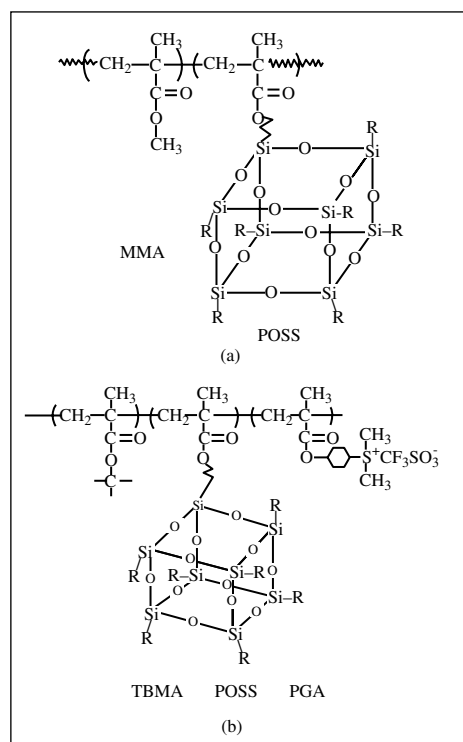
▼圖八 C<sub>60</sub>/ZEP520奈米複合材料微影過後之奈米圖案



25nm L&S (50nm Pitch)



45nm L&S (90nm Pitch)



造成屏障效應(Blocking Effect)，將電子侷限於曝光區而避免和未曝光區域作用；再則，因為SiO<sub>2</sub>本身擁有較佳的抗蝕刻性，使得此種SiO<sub>2</sub>粉體/ZEP520奈米複材光阻對O<sub>2</sub>電漿RIE之對抗力也大幅上揚，其中以添加4wt % SiO<sub>2</sub>奈米粉體的組成表現最顯著，從圖十(a)中發現，當40 nm大小之電子束於純ZEP520上寫下線路時，得到線寬約為131 nm，但是在同樣條件下以電子束與SiO<sub>2</sub>粉體/ZEP520奈米複材作用時，卻可得到47 nm的線寬，由此證明微影特性之改善，不過基於分散性變化的緣故，使得該奈米複材光阻在膜厚300 nm~400 nm間表現最出色；至於高SiO<sub>2</sub>組成(7 wt %、15 wt %)則因相容性不佳而有相分離現象，導致微影解析度下滑。

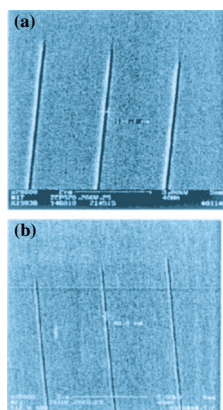
2. 即成(In-situ)分散法

本法重點在於“即成反應”之觀念；在微影過程中同時形成奈米粉體/高分子中的奈米粉體或是高分子。接下來分為“即成高分子”與“即成奈米粉體”兩體系來說明。

在奈米粉體/即成高分子製程中，首先將奈米粉體表面予以改質，藉耦合劑作為高分子單體和奈米粉體間之橋樑，

於曝光中引發曝光區奈米粉體表面的高分子單體進行聚合反應，溶解度產生變化得以在顯影過程中與未曝光區做出區隔；Fedynshyn等人將8 nm~10 nm的SiO<sub>2</sub>奈米粉體利用MPS(3-trimethoxysilyl Propylmethacrylate)予以表面處理後，讓大量的TBA單體吸附在表面並使之聚合，發現聚合前後的粉體溶液對鹼性顯影液之溶解度差異極大；再則經由測試得知此奈米粉體/高分子光阻的感光性並不遜於純高分子光阻，且其對O<sub>2</sub>或Cl<sub>2</sub>電漿RIE之抵抗能力顯著增強；由上述種種優點驗證該奈米複材在光阻上的可應用性。

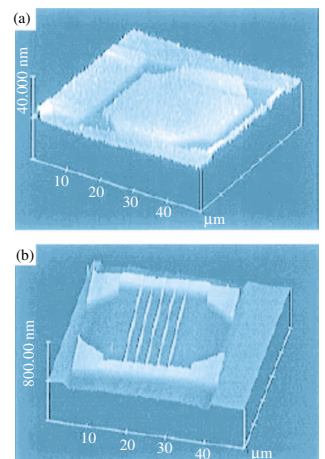
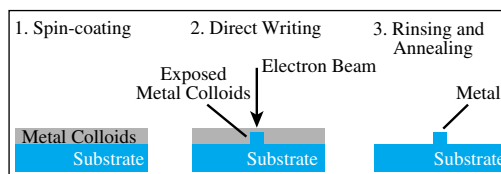
即成奈米粉體/高分子主要用於導線成形，並將微影和沈積金屬導線兩段製程簡化為一步；製備方式為將高分子或其他改質劑被覆在金屬離子（如Pd、Pt、Au、Cu離子…等）周圍，以微胞的形式均勻分散在低沸點溶劑中，之後把該溶液塗佈於基材表面，並利用電子束照射欲沈積金屬導線的位置，藉裂化金屬離子周圍之改質劑或高分子，讓金屬原子在基材上沈積為導線，至於未曝光區的金屬離子則在顯影過程中除去，製程簡單示於圖十一。Reetz等人在THF中利用



◀ 圖十 (a)ZEP520與(b)SiO<sub>2</sub>奈米粉體/ZEP520經電子束微影後之奈米線路

▶ 圖十二 (a)即成奈米粉體(Pd)/高分子光阻系曝光後之表面形態；(b)即成奈米粉體(Pd)/高分子光阻系顯影後之導線形態

▼ 圖十一 以即成奈米粉體/高分子光阻系沈積導線示意圖



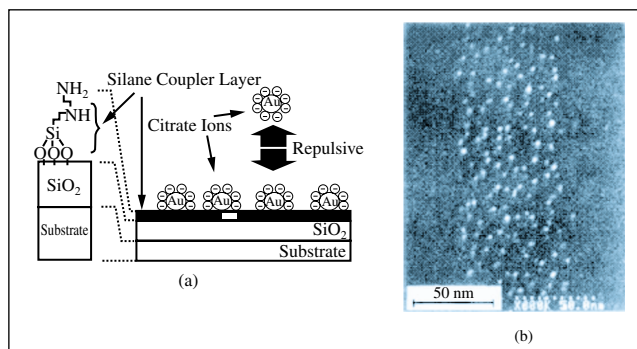
( $C_8H_{17}$ ) $_4N^+Br^-$ 改質2 nm大小之Pd後，旋轉塗佈於GaAs上成一薄膜，經電子束曝光寫下如圖十二(a)般的結果，並經顯影得到線寬50 nm之Pd導線，如圖十二(b)所示。另外此製程導線粗細可藉電子束密度高低或曝光時間長短來控制。

另外一種即成沈積金屬法，則是將欲顯出的圖案以PMMA為遮罩覆蓋在基材上，再將經檸檬酸處理過的金奈米粉體塗佈於表面附有APTS(3-(2-aminoethyl-amino) Propyltrimethoxysilane)之基材，負電荷分佈在金顆粒表面導致所沈積之金導線為單一分子層，結構示於圖十三(a)，而沈積結果則如圖十三(b)所示。

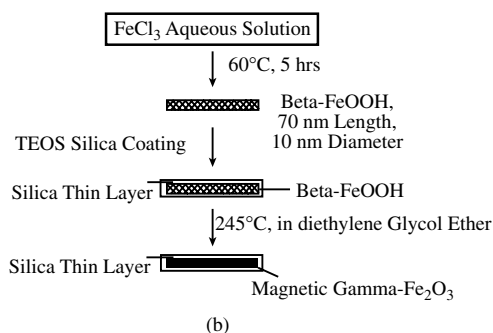
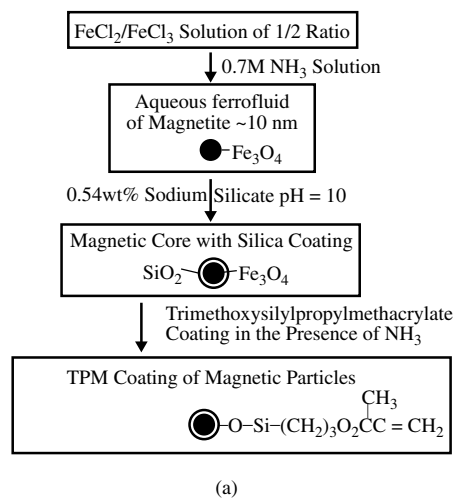
### 3. 自我組裝法

就電子束微影系統而言，電子在高分子光阻中會發生散射，藉著彈性或非彈性碰撞方式破壞未曝光區，導致相鄰之曝光圖案會互相影響，此現象稱為鄰近效應(Proximity Effect)。早期藉著改變電子束密度和光阻膜厚來減低該效應，而最近Merhari等人則提供一種具有固定方向性的奈米粉體、奈米桿(Nanorod)/高分子光阻，嘗試以奈米粉體自我組裝(Self-assembly)成規則排列之電子束通道，希望高原子序的奈米粉體能阻絕電子側面散射，讓電子束與光阻間只有垂直方向之作用；此材料是經具有自我組裝能力的奈米粉體或奈米桿分散在高分子光阻後，利用特定作用力(如磁力、分子間作用力等)促成奈米粉體或奈米桿排列成電子束通道。以 $Fe_3O_4$ 、 $Fe_2O_3$ /PMMA系統為例，製備流程示於圖十四；首先將 $FeCl_2$ 與 $FeCl_3$ 之混合液(或單一溶液)以加熱或反應的方式形成 $Fe_3O_4$ 奈米粉體或 $Fe_2O_3$ 奈米桿，當表面被覆上Silane後，和MMA單體連接隨之進行聚合，使得奈米粉體或奈米桿混亂地

分散在PMMA中，之後將該奈米複材光阻塗上基板，在除溶劑的過程中外加磁場，利用磁力引發 $Fe_3O_4$ 奈米粉體或 $Fe_2O_3$ 奈米桿朝固定方向排列，於自我組裝完畢之同時，除去所有溶劑而固定了奈米



▲圖十三 (a)即成奈米粉體(Au)/高分子光阻系統結構；(b)即成奈米粉體(Au)/高分子光阻系統顯影後之Au導線形態

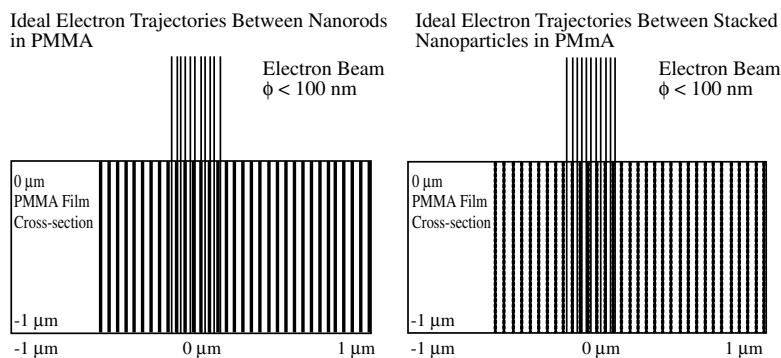


▲圖十四 (a) $Fe_3O_4$ 奈米粉體製備(b) $Fe_2O_3$ 奈米桿製備

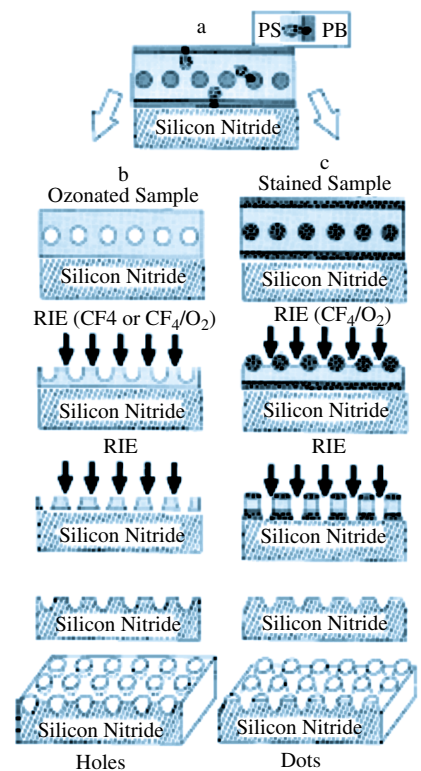
粉體或奈米桿的分散形態，形成如圖十五所示之電子束通道，藉Fe原子來限制電子束的作用範圍；不過磁化後之奈米粉體或奈米桿有可能產生磁場改變電子束原本的行進路徑。

除了可用自我組裝奈米粉體/高分子系統所形成之特殊結構來改善微影特性外，如欲轉移有序規則的奈米圖案時，高分子之自我組裝單分子層(Self-assembled Monolayer, SAMS)可充當高解析度光阻而得到極佳平整度、對比性；一般說來該單分子層高分子光阻屬於兩段式共聚合體(Diblock Copolymer)且擁有以下特性：(1)自我規則排列週期介於奈米範疇；(2)適用大面積塗佈；(3)分子結構對蝕刻效應具選擇性且能搭配無機層沈積。Moller等人合成了被Polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine)和Polystyrene-block-poly(ethylene oxide)所被覆的微胞，此微胞內含適量之HAuCl<sub>4</sub>或LiAuCl<sub>4</sub>當作奈米級反應器，當微胞中Au<sup>III</sup>被還原成金粒子後，將該溶液塗在GaAs基板上，金粒子組裝成六角形的2D結構，最後以O<sub>2</sub>電漿去除高分子及金屬簇(Metal Cluster)得到金粒子(尺寸1 nm~15 nm)以間距10 nm~200 nm排列之圖案(如圖十六)。

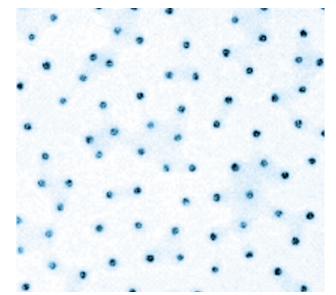
▼圖十五 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>奈米桿或Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>奈米粉體經磁場處理後於PMMA中所形成之電子束通道



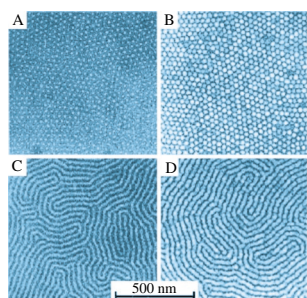
另外Park等人也利用此單一分子層作為光阻，經不同方式處理後再以蝕刻分別得到正型或負型的效果，製程示於圖十七；將分子量33,000之共聚合體Polystyrene-polybutadiene(PS-PB)溶於THF後滴在SiN表面，待溶劑揮發形成50 nm薄膜(圖十七(a))，接著在高於玻璃轉移溫度之真空環境下持溫24小時，形成如圖十



▲圖十七 應用自我組裝式光阻於SiN坑洞或凸塊製作流程

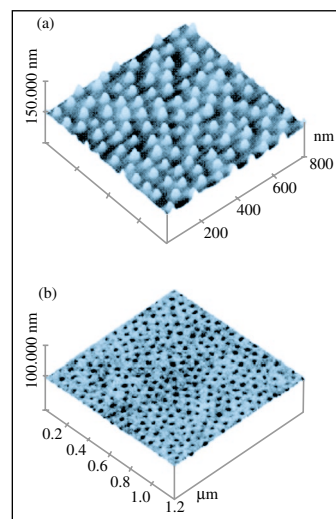


▲圖十六 Au於GaAs基板之上分佈示意圖



◀ 圖十八 (a)自我組裝式光阻經 $O_3$ 處理後之光罩形態；(b)經 $CF_4$ 或 $CF_4/O_2$ 蝕刻後所得之坑洞；(c)自我組裝式光阻經 $OSO_4$ 處理後之光罩形態；(d)經 $CF_4/O_2$ 蝕刻後所得之指紋狀凸塊

▶ 圖十九 (a)高分子-金屬(Au)微胞溶液於GaAs上所成的凸塊；(b)高分子-金屬(Au)微胞溶液於GaAs上所成的坑洞



八(a)之規則結構，再以臭氧破壞試片內PB的C-C鍵結，經水洗滌除去PB，並讓PS留在SiN表面成為光罩，隨之利用 $CF_4$ 或 $CF_4/O_2$ 進行蝕刻，基於RIE對PS和SiN的選擇性相同，待蝕刻完PS後於SiN表面也如圖十八(b)般留下許多坑洞，作用類似正型光阻，製備流程示於圖十七(b)；至於具負型光阻效應的單分子層光阻，同樣由PS-PB共聚合體組成，製作過程詳示於圖十七(c)，在SiN表面塗佈PS-PB薄膜後，以 $OSO_4$ 處理試片促使OS與PB鍵結成圖十八(c)之形態，再利用RIE蝕刻試片，基於 $CF_4/O_2$ 蝕刻PS的能力較OS-PB來得強，因而最後形成如圖十八(c)所示高於SiN表面15 nm之指紋凸狀結構。這樣的觀念同樣能應用於其他基材，如在GaAs上用高分子-金屬微胞溶液得到圖十九所示之金屬柱狀(a)或凹洞(b)形態。不過此單分子層光罩基於其週期性的有序排列，只能製造具特定規律之奈米圖案，因此如何開發多樣化組裝的單分子層為目前相當熱門之課題。

### 結語

奈米技術已成為21世紀的一股洪流，引領著科技的發展，而奈米微影技術為製造半導體內奈米線寬或微機電之重要製程；如何選用適當光源與光阻為奈米微影目前亟待解決的問題，隨著光源波長從193 nm改變至157nm，就奈米微

影光阻而言，單一成分光阻之性質已不敷使用，為了達到優異的微影解析度、對比性、抗蝕刻能力，有機/有機或是有機/無機奈米複合材料都是極具競爭力之選擇，最近甚至有人將DNA以Dip Pen處理來作為奈米微影光阻。此外，自我組裝式光阻與奈米壓印技術(Nanoimprint)也正蓬勃發展，因此相信在不久的將來導線奈米化或其他如微機電、分子元件之製作皆是指日可待。

### 參考資料

1. T. Ishii, H. Nozawa, T. Tamamura, Appl. Phys. Lett. 1997, 70, 1110.
2. K. E. Gonsalves, J. Wang, H. Wu, J. Vac. Sci. Technol. B 2000, 18,325.
3. I. Sondi, T. H. Fedynyshyn, R. Sinta, E. Matijevic, Langmuir. 2000, 16, 9031.
4. T. Tada, T. Kanayama, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 1996, 35, 63.
5. M. T. Reetz, M. Winter, G. Dumpich, J. Lohau, S. Friedrichowski, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 4539.
6. T. Sato, D. G. Harsco, H. Ahmed, J. Vac. Sci. Technol. B 1997, 15, 45.
7. W. J. Dressick, J. M. Calvert, Jpn. J. Appl. Phys. 1993, 32, 5829.
8. J. M. Calvert, J. Vac. Sci. Technol. B 1993, 11, 2155.
9. F. K. Perkins, E. A. Dobisz, S. L. Brandow, T. S. Koloski, J. M. Calvert, K. W. Rhee, J. E. Koskowski, C. R. K. Marrian, Appl. Phys. Lett. 1996, 68, 550.
10. P. Mansky, C. K. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, N. Yao, Appl. Phys. Lett. 1996, 68, 2586. M. Park, C. K. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, Science 1997, 276, 1401.