

文章编号:1007-2780(2017)03-0190-06

LTPS 工艺中光刻胶与膜层粘附力的研究

剧永波¹, 陈建军¹, 张宸铭¹, 简月圆¹, 熊正平¹,
张龙泉¹, 赵东升¹, 罗少先¹, 刘昊², 孙宏伟², 白贺鹏²
(1.鄂尔多斯市源盛光电有限责任公司, 内蒙古 鄂尔多斯 017000;
2.京东方科技集团股份有限公司, 北京 100176)

摘要:本文对影响 LTPS 工艺中光刻胶和衬底间粘附力的 4 个因素进行了实验及理论分析。经实验发现:衬底的材质和粗糙度以及光刻胶中分子量的分布是影响光刻胶和衬底粘附力的最重要的两个因素。在改善粘附力方面 HMDS 对于电负性较强的金属衬底和光刻胶的粘附力有较好的改善效果,对于 SiN_x 、A-Si 及 P-Si 衬底改善效果明显,且无差异,对于 ITO 没有改善。光刻胶涂布后适当延长烘烤时间也可以有效改善光刻胶和衬底的粘附力。

关键词:粘附力;光刻胶;钼;钛;氧化铟锡;多晶硅;非晶硅;氮化硅

中图分类号:TP394.1;TH691.9 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20173203.0190

Photoresist and film adhesive force in LTPS process

JU Yong-bo^{1*}, CHEN Jian-jun¹, ZHANG Chen-ming¹, JIAN Yue-yuan¹,
XIONG Zheng-ping¹, ZHANG Long-quan¹, ZHAO Dong-sheng¹, LUO Shao-xian¹,
LIU Hao², SUN Hong-wei², BAI He-peng²

(1. *Ordos Yuansheng Optoelectronics Co., LTD, Ordos 017000, China*;
2. *BOE Technology Group Co., LTD, Beijing 100176, China*)

Abstract: In this paper, four factors have been experimented and analyzed theoretically, which will influence the adhesion between photoresist and the substrate in LTPS process. It is found that the substrate material and roughness and the molecular weight distribution in the photoresist are the two most important factors that affect the adhesion between photoresist and the substrate. In terms of improving adhesion, HMDS makes better performance in improving the adhesion between strong electronegativity metal substrate and photoresist, while has obvious improvement effect in SiN_x , A-Si and P-Si substrate, and without any difference among them. But there is no improvement in ITO. Properly extending the baking time can also effectively improve the adhesion between photoresist and the substrate after the photoresist has been coated.

Key words: adhesive force; photoresist; Mo; Ti; ITO; Poly-Si; A-Si; SiN_x

收稿日期:2016-09-22; 修订日期:2016-10-11.

* 通信联系人, E-mail: juyongbo@boe.com.cn

1 引言

光刻胶的粘附力是指光刻胶附着于衬底上的能力。在LTPS工艺中光刻胶和衬底的粘附力主要面对四个挑战:(1)产品高精细化导致图形尺寸设计的更小,光刻胶和衬底接触面积更小,粘附力减弱,容易发生掉胶不良。(2)由于LTPS工艺结构复杂导致衬底材质多样化,一次光刻需要对应数层衬底材质,且衬底段差较大,导致光刻胶和衬底的粘附力差异较大。(3)新的光刻胶材料导入时如何预防其与衬底粘附力差导致的不良。(4)平坦层使用的有机膜材料由于其成分的特殊性,导致其和衬底粘附力较差,如何选择工艺条件来平衡良率和产能也是我们面临的一个难题。

光刻胶和衬底粘附力差会导致掉胶、过显、钻刻等不良,尤其是在进行线图形和岛图形时,光刻胶的粘附力差更容易导致不可修复的不良。综上对光刻胶和衬底粘附力的研究非常有必要,但是目前还没有文章系统地对显示制造业中光刻胶和衬底的粘附力进行过研究。所以,在新产线检测期间对于材料的选择、工艺条件的确定只能通过经验来判断,遇到新的材料和工艺时无法预防性的做出判断。而生产中遇到由于粘附力差导致的缺胶不良时只能通过经验来解决,并不能明确对不良给出解释,并提出最合理的解决方案。

本文通过对影响粘附力的4个因素进行理论分析,并通过实验对理论分析的结果进行验证,最后提出可供实际生产中用来参考的结论。

2 实验

2.1 实验用样品制作

在样品的制作中,本实验采用了离子增强化学气相沉积设备在0.5 mm厚玻璃上分别沉积A-Si、SiN_x,之后通过激光退火机将部分A-Si样品转化为P-Si样品。又使用磁控溅射镀膜机制作了Mo、Ti、ITO样品。随后使用布鲁克公司型号为Dimension® Edge™的原子力显微镜(AFM)对6种样品的膜层粗糙度进行测试。测试结果如表1。图1到图6为AFM测试过程拍摄的照片。

表1 各膜层粗糙度

Tab.1 Substrates roughness

粗糙度	均值/nm	方均根值
MO	2.04	2.51
Ti	3.53	4.71
ITO	1.71	2.23
SiN _x	2.31	3.91
A-Si	1.07	1.25
P-Si	1.72	2.08

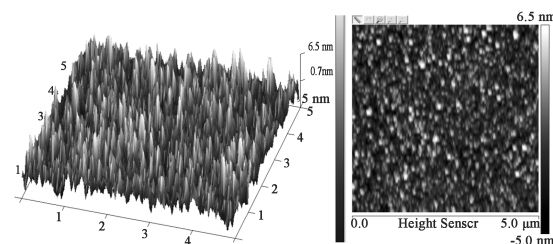


图1 AFM测得MO表面图片

Fig.1 Test result of MO surface by AFM

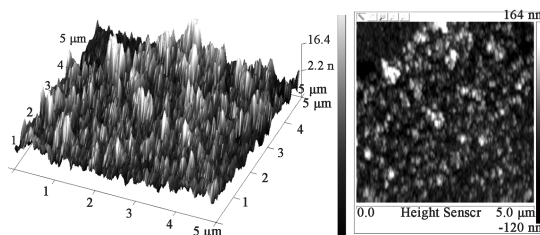


图2 AFM测得Ti表面图片

Fig.2 Test result of Ti surface by AFM

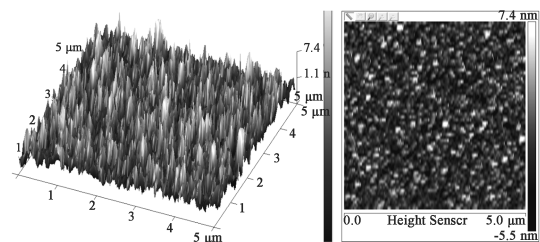


图3 AFM测得ITO表面图片

Fig.3 Test result of ITO surface by AFM

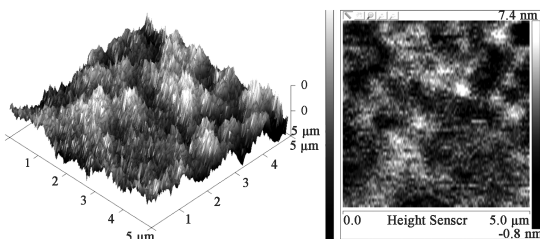


图4 AFM测得A-Si表面图片

Fig.4 Test result of A-Si surface by AFM

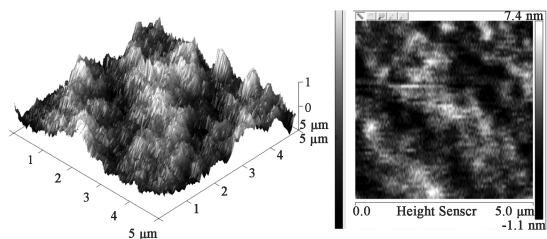


图 5 AFM 测得 P-Si 表面图片

Fig.5 Test result of P-Si surface by AFM

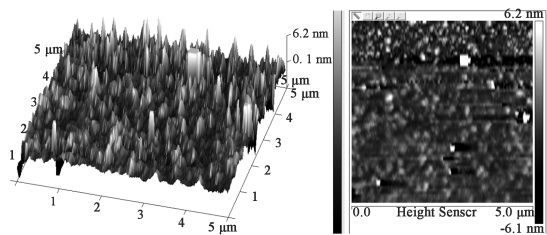


图 6 AFM 测得 SiNx 表面图片

Fig.6 Test result of SiNx surface by AFM

2.2 实验条件

在光刻工序中衬底经过清洗、烘烤之后使用线性涂布机进行光刻胶涂布。光刻胶涂布后先通过低压干燥设备抽真空到 26 Pa 进行初步干燥,再用热板在距离玻璃背面 0.3 mm 位置 110 °C 条件下烘烤 150 s,形成光刻胶膜的厚度为 2.0 μm。曝光使用 60 的剂量制作出 3 μm 宽的线图形。显影过程使用浓度为 2.38% 的四甲基氢氧化铵 (TMAH),浸淋 60 s,显影后生成的图样如图 7。



图 7 经过光刻工艺后形成的光刻胶图样

Fig.7 Pattern formed by lithography process

在显影图样生成后不进行干燥,直接用可调节压力的高压水进行冲洗,压力可调范围从 0 MPa 到 3.5 MPa。如图 8 为高压水冲洗时光刻胶图样剖面的受力示意图。

高压水压力设为 ϕ ,光刻胶和衬底粘附力为 φ 。图形自身重力 G ,线宽 L ,高度 H ,轮廓 α 。当图样发生缺失时即高压水的压力在图样上产生的力矩和粘附力及图样重力产生的力矩相等,则有:

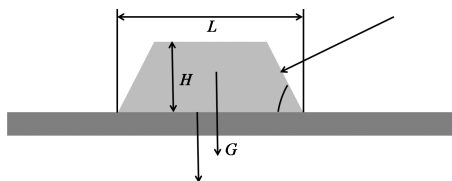


图 8 高压水冲洗光刻胶图样剖面的受力示意图

Fig.8 Schematic diagram of the force when high pressure water washing photoresist pattern

$$\phi H \sin \alpha = (G + \varphi) . \quad (1)$$

此时,在保证图样外形完全一致的情况下,高压水压力 ϕ 和粘附力 φ 成正相关,所以在后续的测试中用高压水压力 ϕ 作为粘附力 φ 的表征值。

在测试过程中对相同衬底或者同一工艺条件下制作的光刻胶图样进行高压水压力从低到高(间隔 0.1 MP)的测试,之后用奥宝公司的 SV676 型自动光学检测设备(AOI)对结果进行检测。我们认为第一次出现图样缺失时的压力值近似是可以表征光刻胶和衬底粘附力的值。如图 9 为图样缺失时自动光学检测设备拍摄的图片。

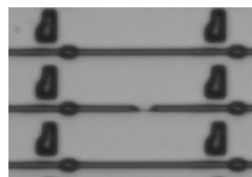


图 9 自动光学检测设备拍摄的图样缺失时的图片

Fig.9 Peeling image grabbed by AOI

3 实验结果及分析

3.1 衬底对粘附力影响的测试

测试的衬底有: Mo、Ti、ITO、A-Si、P-Si、SiNx。表 2 为测试结果。

表 2 各衬底首次发生图样缺失时高压水的压力

Tab.2 Pressure of high pressure water when the first occurrence of peeling

衬底	压力/MPa
Mo	0.6
Ti	0.5
ITO	0.9
SiNx	0.8
A-Si	0.6
P-Si	0.3

由于金属及氧化物膜层和非金属膜层的制造工艺不同,所以在此分开进行分析。金属及氧化物衬底中粘附力为 $Ti < Mo < ITO$, 粗糙度 $Ti > Mo > ITO$ 。以上3种衬底是通过磁控溅射制作的。金属膜层在成膜过程中直接形成晶体结构,成膜后膜层表面暴露于空气,很快会与空气中的水分及氧气反应生成数纳米厚的氧化物膜层。由于氧化钼和氧化钛都是亲水的极性分子,所以表面粗糙度越大在与光刻胶接触时接触面积越小,导致衬底与光刻胶粘附性变差^[1]。由于氧化钢锡成膜后表面粗糙度最小所以和光刻胶的粘附力最强。

非金属衬底中粘附力 $SiN_x > A-Si > P-Si$, 这3种衬底是通过等离子体增强化学气相沉积(PECVD)制作的。其中A-Si经过准分子激光照射产生1400℃瞬间高温,从而达到重新结晶的目的,生成P-Si。由于准分子激光照射过程氛围中对氧气浓度的控制在4%~6%,加上瞬间超高温,所以膜层表面氧化程度会更高,虽然后续使用氟化氢清洗可以去除一部分氧化硅膜层,但是氟化氢清洗后的臭氧水溶液清洗仍然会加深最终表面的氧化程度,并且P-Si粗糙度较A-Si大,所以P-Si的粘附力要比A-Si弱很多。氮化硅成膜后以原子晶体的形态存在,所以化学特性较稳定,不容易被氧化,所以其与光刻胶粘附力较强。

3.2 预处理对粘附力影响的测试

为了增加光刻胶和衬底的粘附力在进行光刻胶涂布前可以对衬底进行表面改性处理,本文使用六甲基二硅胺(HMDS)。本文针对HMDS改善效果进行了使用和不使用HMDS的对比测试。其中HMDS处理流程是在去离子水清洗后先经过110℃45s烘烤,之后使用HMDS挥发气体对基板表面喷涂25s, N_2 清腔25s。表3为测试结果。

表3 各膜层使用HMDS和不使用HMDS时首次发生图样缺失时高压水的压力

Tab.3 Pressure when the first occurrence of peeling by useing and not using HMDS

条件	正常/MPa	HMDS/MPa
Mo	0.6	0.7
Ti	0.5	0.6
ITO	0.9	0.9

续表

条件	正常/MPa	HMDS/MPa
SiN_x	0.8	1
A-Si	0.6	0.8
P-Si	0.1	0.3

表3中显示HMDS对Mo、Ti和光刻胶间的粘附力有一定改善作用,但是对于ITO衬底没有改善,HMDS对非金属衬底改善作用明显,且效果一致。

光刻胶中溶剂以及树脂成分主要是非极性分子,而衬底表面吸附空气中的水分子会导致衬底表面形成-OH,最终形成极性分子,所以其与光刻胶的粘附性会变差。HMDS化学分子式为 $(CH_3)_3SiNH_2Si(CH_3)_3$, 其在改善衬底粘附力过程中一方面作用是和衬底表面吸附的-OH发生反应生成 $-OSi(CH_3)_3$, 将原来强极性的-OH改性为非极性表面,增强衬底和光刻胶粘附力。另一方面作用是HMDS和空气中的水结合会生成 NH_3 , 部分金属氧化物会与 NH_3 、水发生反应生成易于升华的某酸铵,降低衬底表面氧化程度,及降低衬底表面的极性。例如,HMDS和Mo膜层表面的 MoO_3 反应生成钼酸铵 $((NH_4)_6Mo_7O_{24})$ 。所以HMDS对部分金属衬底的粘附力改善也有效果^[2]。在ITO膜层中钢和锡的电负性都较Mo更强,也就是更容易和HMDS反应,但是由于膜层整体就是金属氧化物所以使用HMDS后对膜层表面的氧化程度没有太大改善,所以HMDS对于ITO和光刻胶的粘附力没有改善作用。

由于 SiN_x 、A-Si及P-Si衬底表面都会吸附空气中的水分生成-OH,在经过和HMDS反应后生成物都是疏水基 $-OSi(CH_3)_3$, 其次反应只发生在衬底表面,所以HMDS对以上3中非金属衬底和光刻胶的粘附力改善没有差异。

3.3 光刻胶中树脂分子量的分布对粘附性影响的测试

光刻胶内树脂的分子量分布对其与衬底粘附力有很大影响。本文通过测试树脂平均分子量为5020 Da的A胶和平均分子量为10800 Da的B胶进行粘附力的对比。结果如表4。

表 4 不同光刻胶的图样抗高压水清洗能力对比

Tab.4 Contrast of different photoresist patterns against high pressure water

光刻胶类型	分子量/Da	暗蚀率/ μm	压力/MPa
光刻胶 A	5 020	120	0.5
光刻胶 B	10 800	2 260	1.0

根据实验结果显示,树脂平均分子量较大的 B 胶和衬底的粘附力相对 A 胶强。由于受实验条件限制,并且分子量分布属于光刻胶厂商的机密,所以本文未能提供两款光刻胶分子量分布的量化结果。本文通过光刻胶在工艺中表现出的特性对两款光刻胶的分子量分布进行了对比,其中平均分子量较大的 B 胶膜减较 A 胶大,说明 B 胶中小分子树脂的含量较 A 胶更多,所以 B 胶内树脂分子量的分布更接近于分子量分布较分散的 Tandem 型树脂分布^[3],Tandem 型树脂分子量分布示意图如图 10。

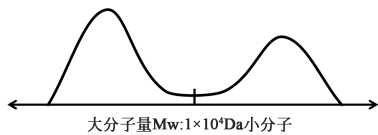


图 10 Tandem 型树脂分子量分布示意图

Fig.10 Molecular weight distribution schematic diagram of Tandem resin

光刻胶的组成成分包括,溶剂、树脂、感光剂、添加剂。其中树脂分子量的分布对光刻胶和衬底间的粘附力有很大影响。树脂分子量小的光刻胶和衬底的湿润效果好,并且在相同条件下的烘烤过程中通过热布朗运动树脂分子可以和衬底分子达到紧密接触,所以其与衬底粘附力强。但是树脂分子量小的光刻胶内聚力弱,在高压冲洗过程容易出现图样缺失,并且其耐腐蚀性较差,经过显影液溶解后会导致过显和暗蚀率高的问题,最终也表现为图样缺失。树脂分子量大的光刻胶成膜后内聚力强,抗冲洗能力和抗腐蚀能力强,但是由于在相同条件下的烘烤过程中热布朗运动不能使分子量较大的树脂分子与衬底很好接触,范德华力较弱,所以膜层和衬底间粘附力较差。

为了达到强的粘附力,光刻胶厂商会通过去除中间分子量的树脂,达到只剩余大分子量树脂和小分子量树脂目的,及形成 Tandem 型树脂的光刻胶。另外为了保证光刻胶的其他特性不受影响,添加粘附增强剂来改善光刻胶膜层的粘附力也是常用的手段。

3.4 不同烘烤时间对粘附力影响的测试

本文测试中使用接近式烘烤方式,具体:在热板上装有 0.3 mm 高的接触销,基板背面和接触销接触,通过热辐射达到干燥光刻胶的目的。热板烘烤时的温度选择根据不同光刻胶而不同,本文测试用的温度是 110 $^{\circ}\text{C}$,即在距离热板 0.3 mm 位置用热敏电阻测得温度为 110 $^{\circ}\text{C}$ 。本文对光刻胶薄膜使用不同的烘烤时间进行测试,对比各个时间条件下发生图样缺失时高压水的压力值。测试条件及结果如表 5。

表 5 经过不同烘烤时间后形成的图样耐冲洗压力

Tab.5 Pressure when the first occurrence of peeling by different baking time

烘烤时间/s	压力/MPa
100	0.6
150	0.6
200	0.8

测试结果显示涂胶后经过 200 s 烘烤比经过 150 s 烘烤图形耐高压水冲洗能力多了 0.2 MPa。而烘烤 150 s 和烘烤 100 s 图形耐高压水冲洗能力没有太大差异。这是因为在烘烤初期光刻胶中溶剂蒸发速度较快,虽然光刻胶和衬底粘附力逐渐增加,但是光刻胶形成图形的重量也随着溶剂蒸发在变小,所以短时间烘烤后高压水冲洗的耐受力并没有太大变化。而随着时间延长溶剂含量基本不变,光刻胶中树脂分子通过布朗热运动和衬底分子紧密接触,光刻胶和衬底粘附力逐渐加强。但是随着烘烤时间继续延长,光刻胶中的感光剂(DNQ)逐渐分解,其抑制树脂溶解的作用减弱,在显影过程中未曝光区域光刻胶溶解速度变快,最终形成图样残膜率低^[4-5],图形分辨率降低。所以适当延长烘烤时间可以有效提升光刻胶和衬底的粘附力。

4 结 论

本文对影响光刻胶和衬底粘附力的4个因素分别进行高压水冲洗实验,并对量化后的实验结果参考其他文献进行了理论分析,并提出了为了

达到最佳粘附效果应该采用的工艺条件:衬底材质表面氧化程度低,成膜后表面粗糙度小,使用HMDS对衬底表面进行改性,挑选树脂分子量趋于Tandem型的光刻胶,在不影响图形分辨率的前提下尽量延长烘烤时间。

参 考 文 献:

- [1] 钱良存,邵陆寿,王川.材料表面减粘自洁的研究与进展[J].昆明理工大学学报:理工版,2008,33(3):30-34.
QIAN L C, SHAO L S, WANG C. Research and progress of stickiness-proof and self-cleaning on surface materials [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology: Science and Technology*, 2008, 33(3): 30-34.
- [2] 庞克俭.HMDS预处理系统[J].电子工业专用设备,2006,35(10):70-72.
PANG K J. HMDS pre-process system [J]. *Equipment for Electronic Products Manufacturing*, 2006, 35(10): 70-72.
- [3] 薛永薰,邬兰,王鹏.成膜树脂对重氮萘醌体系正性光致抗蚀材料性能的影响[J].影像科学与光化学,2000,18(1):85-94.
XUE Y X, WU L, WANG P. Effect of resin film on the performance of positive photoresist in the DNQ system [J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 2000, 18(1): 85-94.
- [4] PARK J M, KIM E J, HONG J Y, *et al.* Photoresist adhesion effect of resist reflow process [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, 46(9A): 5738-5741.
- [5] 李淑红,杜春雷,董小春.光刻胶烘培特性研究[J].光电工程,2005,32(3):17-19,24.
LI S H, DU C L, DONG X C. Study on the properties of photoresist baking process [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2005, 32(3): 17-19, 24.

作者简介:剧永波(1984—),男,山西朔州人,工程师,主要从事LTPS产品生产及工艺技术的研究工作。E-mail: juyongbo@boe.com.cn