

TMAH 浓度对光刻过程与晶圆良率的影响

摘要：四甲基氢氧化铵（TMAH）浓度是决定光刻显影质量及晶圆良率的核心工艺参数。传统 2.38 wt% 浓度窗口虽经长期验证，但随光刻节点向 193 nm 及 EUV 演进，不同光刻胶体系对该窗口提出了差异化要求。本文分析了 TMAH 浓度对显影动力学、临界尺寸、线宽粗糙度及显影缺陷的影响机理，并以 Entegris 旗下 SemiChem 为代表的在线湿化学监测系统，凭借 $\pm 0.2\%$ 的电位测量精度、小于 5 分钟的分析周期及超过 8500 小时的平均无故障工作时间，为 TMAH 浓度的精密闭环控制提供了高可靠性技术支撑，已成为半导体制造中稳定工艺、提升良率的关键设备。

关键词：TMAH 显影液；临界尺寸；显影缺陷；光刻工艺；在线湿化学监测

引言

显影是光刻工艺中将掩模版图形转移至晶圆表面的关键步骤，其质量直接决定了芯片的线宽精度和成品良率。在这一过程中，显影液通过选择性溶解曝光区域（正胶）或未曝光区域（负胶）的光刻胶，将光刻胶中不可见的潜影转化为可见的电路图案。TMAH 显影液浓度是控制显影过程最为关键的工艺参数之一。在传统 G 线、I 线光刻中，2.38 wt% 被确立为标准浓度，这一浓度下显影液对曝光区和未曝光区的溶解速率差异最大，能够在保证显影彻底的同时最大限度地减少侧向刻蚀。

在显影液浓度管控体系中，监测精度直接影响工艺窗口的维持能力。以 Entegris SemiChem APM 200 为例的在线湿化学监测系统，采用电位测定法和标准添加法相结合的分析架构，其电位测量的相对误差可控制在显示值的 $\pm 0.2\%$ 以内。这类设备将传统依赖于实验室离线抽检的显影液浓度分析转化为在线、实时、自动化的监测流程，为显影工

艺的浓度控制提供了关键的技术支撑。

1 TMAH 显影液浓度对光刻过程的影响

1.1 浓度对显影速率的调控机制

TMAH 的浓度直接影响光刻胶在显影液中的溶解速率。对于正性化学放大光刻胶，曝光区域的光刻胶在光酸作用下发生反应，生成羧酸基团，从而变得易溶于 TMAH 碱性溶液。在显影过程中光刻胶溶解的两阶段行为，Kyoda 等[1]人在对 TMAH 显影过程中光刻胶溶解行为的系统研究中指出，显影过程可区分为两个阶段：在初期阶段，均匀分布在晶圆表面的显影液侵蚀成坑，实现对光刻胶表面的均匀润湿；进入后期阶段后，溶解的光刻胶副产物开始扩散进入 TMAH 水坑，副产物与显影液发生部分混合，导致晶圆内部的临界尺寸产生差异。这一后期行为对 CD

均匀性构成关键挑战，而副产物在图案周边的积累量对这种现象具有显著影响。

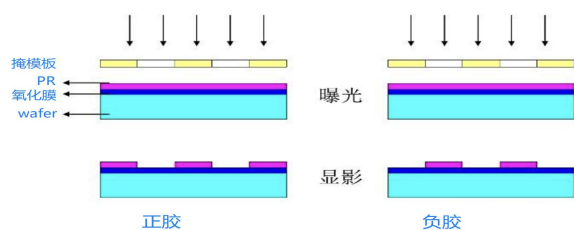


图 1.1 光刻胶工作过程

1.2 浓度对临界尺寸（CD）的控制效应

临界尺寸（Critical Dimension, CD）控制是光刻工艺的核心指标，而 TMAH 显影液浓度是影响 CD 精度的关键变量之一。浓度偏离最优窗口对 CD 的影响可从两个维度加以理解：CD 平均值的偏移和均匀性的劣化。

当 TMAH 浓度偏高时，显影速率增加导致过度显影，表现为 CD 值的系统增加（对于正胶而言，显影越充分，线条越细）。在曝光面积比例（Exposed Area Ratio, EAR）较小的掩模版上，这一问题更为突出：较小的曝光面积导致显影过程中 TMAH 浓度的局部快速变化，这种浓度变化会减缓显影剂的反应速率，从而对 CD 均匀性产生不利影响。

另一方面，浓度控制精度的不足也会导致 CD 在晶圆内和晶圆间的不可控漂移。有研究报道，采用在线显影液现场配制系统时，TMAH 浓度在 3σ 水平下可以实现优于 $\pm 0.2\%$ 的相对误差控制，这一精度对于稳定 CD 具有重要意义。若浓度控制精度下降，CD 变异将直接增加。

在极紫外光刻 (Extreme Ultraviolet

Lithography, EUV) 光刻中，CD 控制面临更为严苛的要求。对于 PHS（Polyhydroxystyrene）型光刻胶，当显影液浓度升高至 0.44 mol/L 时，失效自由 CD 窗口会显著缩小。高浓度下，封闭和开放的接触孔缺陷在特定的曝光剂量范围内会同时出现，表明浓度窗口已不适合当前的化学体系。因此，EUV 光刻中 TMAH 浓度可能需要调整至更低的水平——有文献提及 1.5% 至 2.0% 的范围以平衡显影速率和线宽粗糙度（Line Width Roughness, LWR）。

1.3 浓度对显影缺陷与线宽粗糙度的影响

显影缺陷是影响光刻良率的重要因素，TMAH 浓度带来的缺陷主要产生于曝光区和未曝光区边界附近的区域，当边界处的脱保护反应因曝光剂量差异而完成程度不同时，就容易产生缺陷。在 193 nm ArF（Argon Fluoride）光刻工艺中， $2.38 \text{ wt}\%$ 浓度对于丙烯酸酯型光刻胶而言并非最优值，甚至可能劣化工艺窗口。稀释显影液（DDS）工艺被证明能够同时改善 CD 均匀性、图案缺陷表现和光刻胶在显影液中的溶解机理。在 EUV 光刻中，将 0.26N 标准 TMAH 显影液稀释至更低浓度可以有效改善缺陷容限，表现为缺陷敏感曝光宽容度和 CD 容限指标的提升。

LER 同样是浓度敏感的参数。高浓度 TMAH 会导致更大的线边缘粗糙度，这是因为过快的显影速率使得光刻胶边界的溶解前沿变得不够平整。对于光刻图案而言，LER 的增大会直接导致晶体管沟道长度的不均匀性，进而影响器件电性能的一致性。

2 TMAH 浓度对晶圆良率的综合影响

2.1 浓度偏差导致良率损失的直接机制

显影完成后图案质量的任何劣化都会传导至后续工艺，最终反映为晶圆良率的下降。因 TMAH 浓度偏差导致的 CD 偏离目标设计值时，若偏差过大，晶体管沟道长度变化将引起驱动电流偏离设计规格，在最坏情况下造成器件功能失效。在 DRAM 和 NAND 闪存制造中，CD 的微小漂移可能导致存储单元之间特性不一致，进而影响存储阵列的工作裕度。除此之外，TMAH 浓度过低导致的显影不完全会在本应被清除的区域残留光刻胶，这些残留物在后续刻蚀或离子注入工序中充当硬掩模，导致本不应被刻蚀的区域被刻蚀，造成图案间的非预期桥接，引发短路故障。TMAH 浓度过高导致过度显影时，细小的线条或接触孔图案可能在显影阶段就已完全溶解消失，形成断路缺陷。

除了显影步骤本身的直接影响外，TMAH 还广泛用于硅片湿法清洗和刻蚀工艺，浓度控制不当同样会引入良率损失风险。例如，在硅刻蚀工艺中，TMAH 刻蚀残留物若未被有效清除，会在后续选择性硅锗（SiGe）外延过程中充当成核中心，外延硅原子在这些残留物上原位生长，最终形成微小颗粒缺陷，使得良率下降。

2.2 浓度控制与良率的相关性

TMAH 浓度控制精度与晶圆良率之间呈

现显著的正相关关系。在现代 12 英寸晶圆厂中，TMAH 浓度波动需要被控制在 $\pm 0.05\%$ 以内才能满足严格的光刻质量要求。为实现这一目标，需要采用高精度在线浓度计、浓度反馈控制回路及供液系统设计。在浓度监测装备层面，Entegris SemiChem APM 系列在线浓度监测仪为显影液的精准管控提供了关键的技术支撑。该系统集自动取样、分析、数据传输于一体，将实验室级别的精准分析技术运用于在线监测场景，能够实时校正化学液成分，从而稳定控制工艺条件、保持产品的一致性。其核心原理基于电化学滴定中利用氧化还原的滴定反应来计算 TMAH 的浓度，已知滴定液体积、浓度和被测样品体积即可依据化学计量关系反推待测组分浓度。针对 TMAH 显影液这一特定应用场景，SemiChem 通过 ORP 电极实时监测滴定过程中溶液的浓度变化，以判定滴定终点并自动完成浓度计算，测量精度可达显示值的 $\pm 0.2\%$ 。设备单次分析时间平均小于 5 分钟，样品消耗量少于 5 mL，在保证分析精度的同时最大程度地降低了对工艺产线的物料扰动。

从工程可靠性角度审视，SemiChem APM 200 的平均无故障工作时间超过 8500 小时，能够在半导体制造环境中经受严峻考验、保障连续生产的稳定性。该技术方案已在全球头部晶圆厂得到广泛验证，全球装机量已近 3000 套，在台积电、三星、SK 海力士等头部晶圆厂的多工艺环节中均有应用，对于显影液浓度的在线监控而言，该设备通过实时检测化学物质的浓度变化和工艺偏差，确保在产品质量受损前及时纠正异常，这种“主动过程控制”思路从根本上提升了浓度管理从被动响应到主动预防的工程能力。

在 3D NAND 闪存制造中，梯度显影技术通过动态调节 TMAH 浓度（0.2-0.3 当量实时调控），实现了 $\pm 3\%$ 的显影均匀性，使 192 层堆叠结构的良率提升至 99.99%。这一实例充分说明了浓度精准调控对大规模量产良率的关键作用。



图 2.1 SemiChem APMi 200

3 结论与展望

TMAH 显影液浓度对光刻工艺的 CD、缺陷和良率具有决定性影响，其最优值因光刻胶体系而异：传统 2.38% 适用于 PHS 基胶和长波长，而在 193 nm 丙烯酸酯胶和 EUV 中更低浓度往往窗口更宽、缺陷更少，需与剂量、烘烤等协同优化；浓度偏差呈非线性影响，过高导致过度显影、CD 偏大和 LER 上升，过低则显影不全、产生桥连缺陷，均致良率损失。为此，先进制程依赖在线闭环监控（如 Entegris 系统，精度 $\pm 0.2\%$ 、单次 < 5 分钟、MTBF > 8500 小时，全球近 3000 套装机）实现实时反馈控制，将离线抽检升级为主动控制，并为湿化学品管理提供可复制范式。面向未来，稀释显影液、梯度显影已在 3D NAND 和 EUV 中验证，TEAH 等替代品有改善缺陷潜力；随着向埃米节点演进，需实现原子级精确调控，并构建从分子设计、在线闭环监控到废液回收的全生命周期体系，这依赖光刻胶、配方、传感和 AI 的深度融合，也对在线监测系统的精度、速度和可靠性提出更高要求。